

Конкуренция рельефа Пайерлса и дефектов структуры в торможении доменных стенок в ферримагнетике



А.Д. Таланцев¹, О.В. Коплак¹, М.В. Кирман¹, Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, Россия

²Московский государственный гуманитарный университет им. М.А. Шолохова

ул. Верхняя Радищевская, 16-18, г. Москва, 109240, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 18 августа 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

В молекулярном ферримагнетике $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ обнаружен обратный порядок смены режимов движения доменных стенок при увеличении температуры в переменном магнитном поле частотой 0,04–1400 Гц. Появление режима релаксации на фоне ползучести доменных стенок при нагревании кристаллов свидетельствует о том, что эти режимы относятся к двум различным типам препятствий. Наличие пороговой амплитуды переменного магнитного поля подтверждает вклад периодического рельефа Пайерлса в торможение доменных стенок наряду с традиционно рассматриваемым закреплением стенок на дефектах структуры.

В молекулярному феримагнетику $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ виявлено зворотний порядок зміни режимів руху доменних стінок при зростанні температури в змінному магнітному полі частотою 0,04–1400 Гц. Поява режиму релаксації на фоні повзучості доменних стінок при нагріванні кристалів свідчить про те, що ці режими відносяться до двох різних типів перешкод. Наявність порогової амплітуди змінного магнітного поля свідчить про внесок періодичного рельєфу Пайєрлса в гальмування доменних стінок поряд з традиційно розглянутим закріпленням стінок на дефектах структури.

PACS: 75.50.Xx Молекулярные магнетики;

75.60.Ch Доменные стенки и доменная структура.

Ключевые слова: доменные стенки, рельеф Пайерлса, динамика перемагничивания, молекулярные магнетики.

1. Введение

В течение длительного времени в качестве основного механизма торможения доменных стенок (ДС) в кристаллах рассматривали их взаимодействие с дефектами структуры. Такой подход справедлив для многих неорганических магнетиков, в которых ширина ДС значительно превышает период кристаллической решетки a , усредняя влияние периодического потенциала кристаллической решетки до нуля (рис. 1(а)). Однако в [1] на примере иттриевого граната $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ экспериментально показано, что периодический потенциальный рельеф (рельеф Пайерлса) может быть еще одним фактором торможения ДС, если ширина доменных стенок W достаточно мала, $W < (4\text{--}5)a$. Подобное соотношение редко выполняется в неорганических магнетиках, для которых период кристаллической

решетки мал ($a \sim 0,1$ нм), а сами доменные стенки широки ($W \sim 10$ нм), поскольку в них происходит достаточно сильное обменное взаимодействие. Однако существует класс ферромагнетиков, для которых соотношение $W \sim (4\text{--}5)a$ выполняется почти всегда — это металлогорганические кристаллы с большим периодом решетки (до 1–3 нм) и слабым обменным взаимодействием, обеспечивающим ширину доменных стенок на уровне 5–10 нм. В этой группе магнетиков, которые, как правило, не существуют в природе в естественной форме, а синтезируются искусственно, можно ожидать, что условия торможения ДС рельефом Пайерлса будут наблюдаться особенно отчетливо.

Для исследования низкочастотной динамики ДС мы остановили свой выбор на ферримагнитных кристаллах $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ потому, что период решетки в них достигает 2 нм, в то

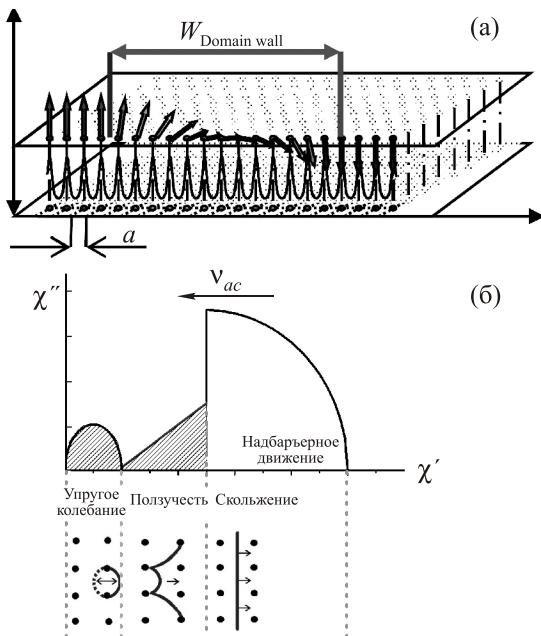


Рис. 1. Схематическое изображение доменной стенки, движущейся в рельефе Пайерлса (а). Диаграмма режимов движения доменных стенок: релаксация, ползучесть, скольжение, переключение (б).

время как температура Кюри $T_C = 53$ К соответствует не слишком сильным обменным взаимодействиям, оставаясь достаточной для работы в удобном температурном диапазоне. Кроме того, выбранные нами ферромагнетики — одни из наиболее известных в литературе [2–5]. Их кристаллическая структура и синтез, магнитные свойства в постоянном магнитном поле и возбуждение в них нелинейных высокочастотных спиновых квазичастиц в микроволновом поле были изучены детально [2–5]. Однако низкочастотная динамика перемагничивания не была исследована и проанализирована относительно движения доменных стенок. Отметим, что о динамике доменных стенок целого класса новых магнитных материалов (молекулярных магнетиков) в литературе практически не сообщалось, а кинетика их низкочастотного перемагничивания ранее не рассматривалась с этих позиций. Поэтому данная работа, вероятно, одна из первых и в этом вопросе. Интерес к подобным объектам обусловлен также интересующей аналогией динамики ДС в рельефе Пайерлса с широко известной и детально изученной динамикой дислокаций в периодическом потенциальном рельефе в режиме периодического механического нагружения кристаллов [6–9]. Эксперименты по движению доменных стенок в переменном магнитном поле аналогичны постановке опытов по изучению подвижности дислокаций в условиях синусоидального нагружения (внутреннее трение). В частности, в экспериментах по внутреннему трению широко известен пик Бордони, отве-

чающий ситуации, когда дислокации движутся в периодическом рельефе Пайерлса [10].

Цель настоящей работы заключалась в получении экспериментальных доказательств существования конкурирующих систем торможения ДС при низкочастотном перемагничивании кристаллов, а также в поиске таких особенностей динамики ДС, которые свидетельствуют о вкладе рельефа Пайерлса.

2. Образцы и методика экспериментов

[Mn^{II}{(R/S)-pn}]₂[Mn^{II}{(R/S)-pn}₂(H₂O)][Cr(CN)₆]₂ (кристаллы Yellow Needle) являются магнитохиральными с пространственной группой $P6_1$. Химический синтез кристаллов подробно описан в [2–5]. Для измерения динамической магнитной восприимчивости (ее действительной χ' и мнимой χ'' частей), а также магнитного момента M в постоянном магнитном поле использован SQUID магнитометр MPMS 5XL Quantum Design в режиме переменного магнитного поля с частотой $v = 0,04–1400$ Гц, амплитудой $h_{ac} = (0,05–4)$ Э в интервале температур 2–45 К. В процессе измерения переменное магнитное поле h_{ac} поддерживалось с точностью 0,01 Э, а температура образца — с точностью 0,1 К. До начала измерений образец был охлажден в нулевом магнитном поле.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Аномальный порядок следования режимов движения ДС

Построение диаграмм Коула–Коула при различных температурах является стандартной процедурой, применяемой для выявления смены режимов движения доменных стенок в условиях ограниченного диапазона измерительных частот. На рис. 1(б) представлены известные из литературы режимы движения доменных стенок и их соответствие схематической диаграмме Коула–Коула [11]. Для молекулярного 2D ферромагнетика [Mn^{II}((R/S)-pn)(H₂O)][Mn^{III}(CN)₆]·2H₂O, подобного тому, который изучается в настоящей работе, в [12] были установлены основные режимы движения доменных стенок: дебаевское упругое колебание между препятствиями (relaxation), ползучесть (creep), скольжение (slide) и надбарьерное движение (switching). Ранее было показано, что переходы между упомянутыми режимами возникают при увеличении амплитуды переменного магнитного поля, инициирующего движение доменных стенок, либо длительности его приложения в одном направлении (т.е. при уменьшении частоты переменного магнитного поля). Кроме того, с изменением температуры происходит сдвиг режимов в исследуемом интервале частот.

На рис. 2(а),(б) показаны зависимости $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ при температурах 2–45 К. При повышении температуры происходит изменение вида частотной зависимости

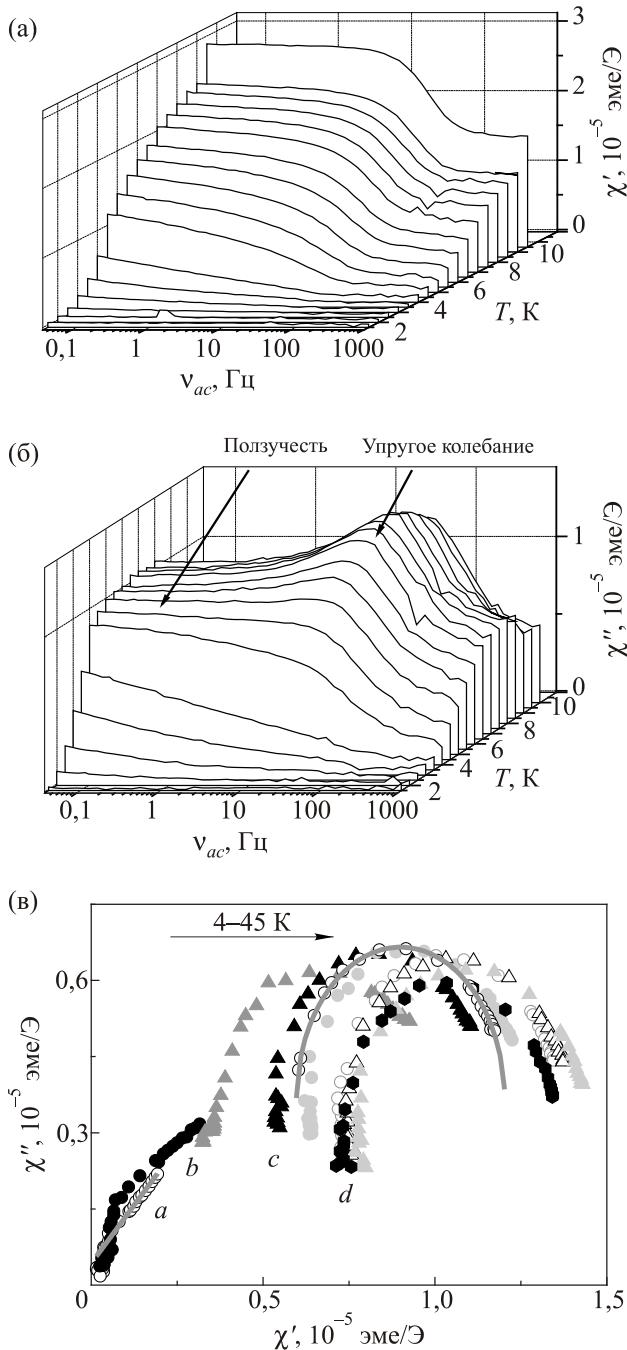


Рис. 2. Зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) составляющих магнитной восприимчивости образца от частоты переменного магнитного поля v_{ac} амплитудой 2 Э при различных температурах в интервале 2–45 К. Диаграммы Коула–Коула при частотах переменного магнитного поля $v_{ac} = 0,04\text{--}1400$ Гц, амплитуде $h_{ac} = 2$ Э и различных температурах T , К: 4,5 (а), 5 (б), 10 (с), 45 (д) (в).

мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(v)$ (рис. 2(б)). Значение $\chi''(v)$ при повышении температуры увеличивается и достигает максимума при 10 К, если используется амплитуда ас магнитного поля 2 Э. Можно предположить, что при 10 К происходит измене-

ние режима движения доменных стенок. Отметим, что при увеличении h_{ac} максимум сдвигается в область низких температур. При $h_{ac} = 4$ Э максимум на зависимости $\chi''(v)$ находится в области 6,5–7,5 К.

Для анализа режимов намагничивания образцов в переменном магнитном поле на основе полученных частотных зависимостей $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ нами были построены диаграммы Коула–Коула (рис. 2(в)). По мере изменения частоты переменного поля или его амплитуды можно ожидать последовательной смены режимов движения ДС, причем рост температуры должен вызывать последовательную смену режимов в цепочке «релаксация–ползучесть–скольжение–переключение». При амплитуде переменного магнитного поля $h_{ac} = 2$ Э мы наблюдаем линейную зависимость $\chi''(\chi')$, что может соответствовать режиму ползучести при температурах ниже 4,5 К (рис. 2(в)). При температурах выше 10 К зависимость $\chi''(\chi')$ наблюдается в виде полуокружности, что может соответствовать режиму дебаевской релаксации. При температурах $4,5 \text{ К} < T < 10$ К видно, что эти два режима (ползучести и релаксации) совмещаются. На рис. 2 отмечены диаграммы при четырех характерных температурах: $T = 45$ К — точка температурного максимума на зависимости действительной части $\chi'(v)$, $T = 10$ К — точка температурного максимума зависимости мнимой части $\chi''(v)$, $T = 5$ К — температура смещения режима релаксации в область высоких частот, а режима ползучести — в область низких частот. При $T = 4,5$ К наблюдается только режим ползучести ДС.

Представляется важной наблюдаемая нами обратная последовательность смены режимов ползучести и релаксации при повышении температуры. Релаксация наблюдается при более высоких температурах, чем ползучесть, в противоположность обычной температурной последовательности, наблюданной в большинстве материалов, где имеется единственный механизм торможения доменных стенок [11]. Из общих соображений и экспериментальных данных для тех материалов, в которых главным фактором торможения ДС служит случайный потенциал дефектов структуры, ясно, что по мере нагрева образца режим релаксации должен сменяться режимом ползучести. В условиях единственного механизма торможения дефектами последовательность смены режимов обусловлена тем, что при низких температурах термоактивационное преодоление барьеров заморожено и наблюдается дебаевская релаксация (т.е. колебания ДС между точками закрепления). При повышении температуры термоактивированные процессы преодоления препятствий доменными стенками становятся частыми («размораживаются»), и, в результате, ДС движутся в режиме ползучести.

В $[\text{Mn}\{\text{(R/S)-pn}\}]_2[\text{Mn}\{\text{(R/S)-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ наблюдается обратная последовательность смены ре-

жимов движения ДС. Режим ползучести обнаруживается при низких температурах, в то время как релаксация в основном проявляется при высоких температурах. Кроме того, из рис. 2 следует, что режим ползучести при уменьшении частоты магнитного поля наступает раньше, чем вырождается режим релаксации. Эти факты свидетельствуют о том, что режим релаксации и режим ползучести относятся к разным системам торможения ДС. Устранение одного из типов препятствий с ростом температуры оставляет возможность для наблюдения ползучести доменных стенок через другие препятствия.

3.2. Пороговая амплитуда переменного магнитного поля

Поскольку при движении дислокаций (одномерных нелинейных возбуждений, аналогичных доменным стенкам) в рельфе Пайерлса наблюдается пороговое значение амплитуды механического нагружения τ_c , после которого дислокации приходят в движение, а их скорость v_{DL} начинает расти (рис. 3(а)) [6], можно ожидать, что при наличии вклада от периодического потенциала в движение ДС также должна наблюдаться пороговая амплитуда h_c , выше которой намагничивается кристалл. Это предположение отвечает интуитивному представлению о том, что при низкой амплитуде переменного магнитного поля ДС колеблется между долинами потенциального рельефа, не преодолевая их, и поэтому, не давая вклада в намагниченность. При высокой амплитуде переменного магнитного поля происходит перемещение ДС в соседнюю долину рельфе Пайерлса и соответствующее скачкообразное (см. п. 3.3) намагничивание кристалла. Для проверки этого предположения нами получены зависимости мнимой части магнитного момента m'' от амплитуды h_{ac} в интервале 0–4 Э при частоте 40 Гц. Видно (рис. 3(а)), что существует пороговое значение h_c , при котором магнитный момент m'' начинает нелинейно расти с увеличением h_{ac} , выходя в дальнейшем на линейный участок. Поскольку, как известно, потенциальный барьер Пайерлса преодолевается термоактивационно, путем выброса кинков (перегибов) на линии ДС (или на линии дислокации), была получена серия зависимостей $m''(h_{ac})$ в интервале температур 2–20 К (рис. 3(б)). С ростом температуры пороговое значение h_c понижается, что свидетельствует о термоактивационном режиме движения ДС. Можно ожидать, что зависимость $h_c(T)$ будет подчиняться закону Аррениуса и позволит определить энергию активации выброса кинка. Для решения этого вопроса была построена зависимость $h_c(T)$ в полулогарифмических координатах, которая удовлетворительно аппроксимировалась прямой линией (рис. 3(в)). Величина энергии активации E , определенная таким способом, равна 7,8 К. Наличие

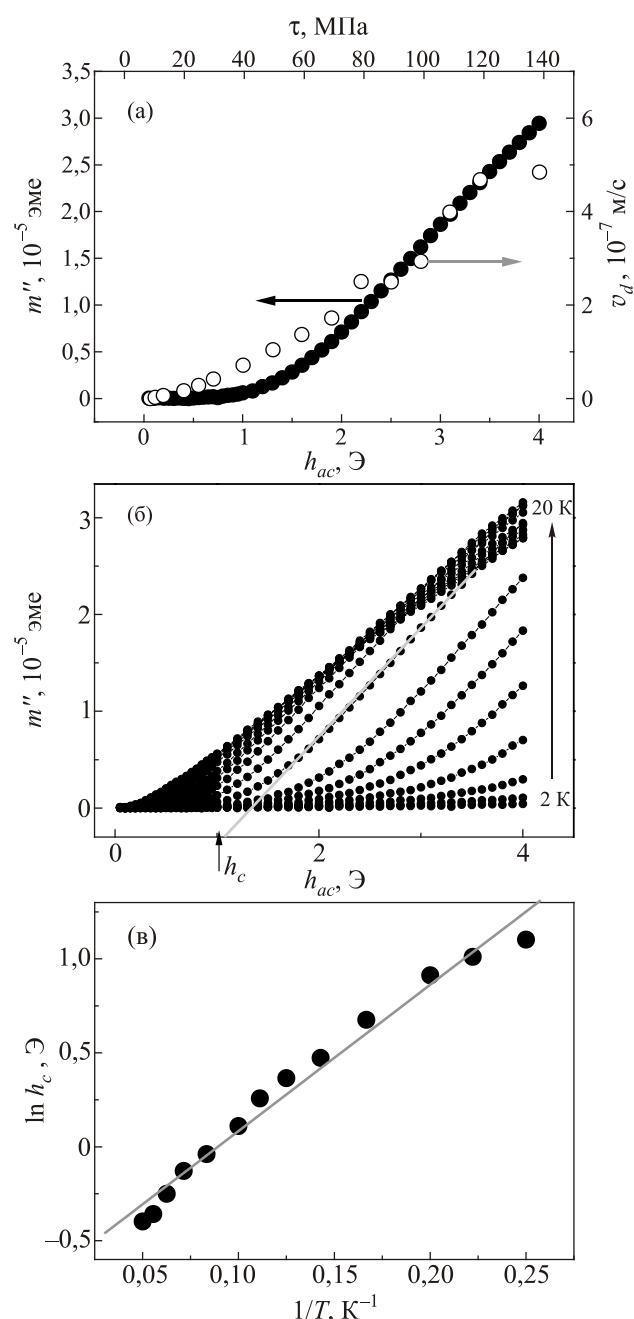


Рис. 3. (а) Сравнение зависимостей мнимой части магнитной восприимчивости (●) от амплитуды переменного магнитного поля с эквивалентной зависимостью для движения дислокаций в кремни в координатах $\tau - v_d$ (τ — механическая нагрузка; v_d — скорость дислокаций) (○) [6]. (б) Зависимости $m''(h_{ac})$ при температурах 2–20 К и частоте 40 Гц. (в) Температурная зависимость порогового значения поля h_c . Сплошной линией показана аппроксимация линейной формулой Аррениуса.

порогового поля, а также его следование закону Аррениуса указывает на качественное сходство в движении дислокаций и ДС в потенциале периодического рельефа Пайерлса.

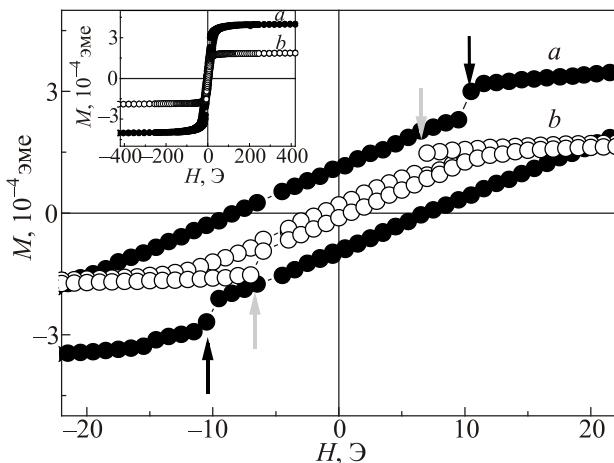


Рис. 4. Петля гистерезиса намагниченности при температурах 2 К (a), 45 К (b). Стрелками показаны скачки намагниченности.

3.3. Скачкообразное изменение намагниченности

Зависимости намагниченности образца от постоянного магнитного поля при температурах 2 и 45 К показаны на рис. 4. Магнитное поле было направлено вдоль легкой оси намагничивания. На врезке эти зависимости показаны полностью. Их фрагмент при низких магнитных полях (основной рисунок) содержит скачки намагниченности, показанные стрелками. Эти скачки хорошо воспроизводились при разных температурах и при различном шаге, используемом при намагничивании. Видно, что положение скачка намагниченности зависит от температуры — чем выше температура, тем ниже критическое поле, при котором возникает скачок намагниченности. Это дает основания связывать наблюденные скачки с тем критическим полем, которое обсуждается в п. 3.2 при наложении переменного магнитного поля (рис. 3). И хотя значения пороговых полей различны ($H_c = 10$ Э при $T = 2$ К, $h_c > 4$ Э), это может объясняться различием динамики ДС в постоянном и переменном магнитном полях. Разумеется, в отличие от результатов, представленных в [1], где наблюдали скачки намагниченности, отвечающие смещению одной доменной стенки в соседнюю долину Пайерлса, в наших экспериментах можно видеть только коллективное поведение ДС (из-за ограниченной чувствительности магнитометра). Величина скачка, по-видимому, не может объясняться смещением одной доменной стенки, однако можно предполагать, что коллектив доменных стенок одновременно преодолевает потенциал Пайерлса, «срываясь» в соседнюю долину при достижении критического поля.

4. Обсуждение

Таким образом, в исследованном нами образце $[\text{Mn}\{\text{(R/S)-pn}\}]_2[\text{Mn}\{\text{(R/S)-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ наблю-

дается несколько особенностей, указывающих на вклад рельефа Пайерлса в динамику ДС: 1) нестандартная последовательность смены режимов движения ДС при увеличении температуры; 2) наличие пороговой амплитуды переменного магнитного поля, температурная зависимость которой подчиняется закону Аррениуса; 3) наличие скачков намагниченности при ступенчатой развертке постоянного магнитного поля. Все эти признаки позволяют сделать вывод о том, что, помимо традиционного торможения ДС дефектами, значительную роль играет торможение ДС периодическим потенциальным рельефом. Идеальным экспериментом по верификации этого механизма торможения ДС могла бы служить зависимость критических магнитных полей от соотношения между шириной доменной стенки W и параметром кристаллической решетки a . Поскольку такой эксперимент невозможен, мы собрали имеющиеся в литературе данные по исследованию динамической намагниченности молекулярных магнетиков в переменном магнитном поле [12–16]. К сожалению, в этих работах критические поля h_c и H_c не были получены. Однако кристаллы в [12–17] были исследованы парами: хиральные и рацемические образцы. На наш взгляд, наличие таких пар позволяет при постоянных химическом составе, кристаллической структуре и концентрации дефектов менять в хиральном образце рельеф Пайерлса по сравнению с рацемическим образцом. В этом случае должны наблюдаться температурные сдвиги ΔT для переходов между режимами движения ДС тем большие, чем больший вклад дает рельеф Пайерлса. Поэтому для образцов из этих и наших работ мы построили температурный сдвиг ΔT максимума магнитной восприимчивости между хиральным и рацемическим образцом как функцию W/a (рис. 5). При

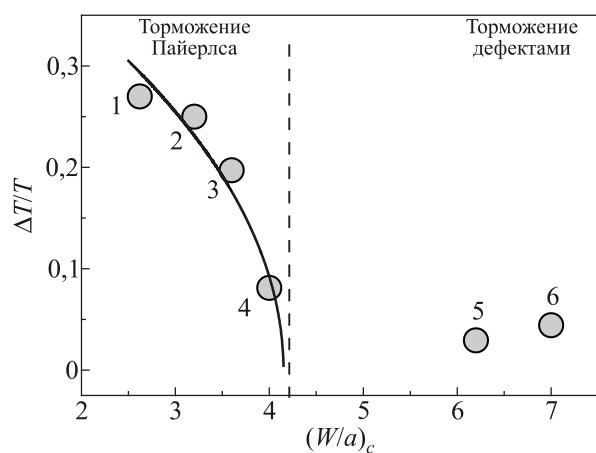


Рис. 5. Экспериментальная зависимость относительного смещения максимума температурной зависимости ас магнитной восприимчивости $\Delta T/T$ от отношения ширины доменной стенки к величине периода кристаллической решетки. Сплошной линией показана аппроксимация данной зависимости склейлинговой функцией.

$W/a < 4,2$ доминирующий вклад в динамику доменных стенок вносит рельеф Пайерлса, что подтверждается значительным увеличением $\Delta T/T$ при уменьшении W/a . При $W/a > 4,2$ влияние рельефа Пайерлса на динамику ДС становится малым по сравнению с влиянием дефектов кристаллической решетки, в результате при $W/a > 4,2$ отношение $\Delta T/T$ остается приблизительно постоянным и определяется дефектами кристаллической структуры в образце. Для точного определения положения границы раздела между режимами мы воспользовались аппроксимацией с помощью скейлинговой функции $(1 - \xi)^{0,5}$ ($\xi = (W/a)_c/(W/a)$), получив при этом $(W/a)_c = 4,2$. Это значение находится в хорошем соответствии с тем, которое обсуждалось в работе [1]. Таким образом, в серии парных кристаллов с различным периодом решетки и разным отношением W/a наблюдается критическое значение $(W/a)_c$, которое разделяет режимы торможения дефектами и рельефом Пайерлса.

5. Выводы

1. Динамика ДС в молекулярном ферримагнетике $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ определяется двумя конкурирующими типами препятствий, которые при повышении температуры проявляют обратную последовательность смены режимов (релаксации и ползучести) по сравнению с традиционно наблюдавшейся последовательностью при движении доменных стенок в случайному потенциале дефектов структуры.

2. Обнаружено, что существует пороговое значение переменного магнитного поля, выше которого кристалл начинает намагничиваться. Из термоактивационного анализа температурной зависимости пороговой амплитуды была получена высота потенциального барьера, равная 7,8 К.

3. Анализ разности в положении максимумов на температурных зависимостях в серии парных (хиральных и рацемических) соединений показал, что она становится существенной при отношении ширины доменной стенки к периоду кристаллической решетки $\sim 4,2$. Полученные данные указывают на существенный вклад периодического рельефа Пайерлса в торможение доменных стенок наряду со структурными дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-02-31022 мол_а.

- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Dubonos, E.W. Hill, and I.V. Grigorieva, *Nature* **426**, 812 (2003).
- K. Inoue, H. Imai, P.S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, and J.V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **113**, 4372 (2001).
- J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 82 (2005).

- J. Kishine and A.S. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **79**, 220405 (2009).
- R.B. Morgunov, M.V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A.S. Ovchinnikov, and O. Kazakova, *Phys. Rev. B* **77**, 184419 (2008).
- Yu.L. Iulin and V.I. Nikitenko, *Phys. Status Solidi A* **171**, 17 (1999).
- B.V. Petuhov and V.L. Pokrovskii, *JETP* **36**, 336 (1973).
- A.B. Kolton, A. Rosso, T. Giamarchi, and W. Krauth, *Phys. Rev. B* **79**, 184207 (2009).
- N. Mathew, C.R. Picu, and P.W. Chung, *J. Phys. Chem. A* **117** (25), 5326 (2013).
- P. Stadelmann and W. Benoit, *Helv. Phys. Acta* **52**, 637 (1979).
- W. Kleemann, *Ann. Rev. Mater. Res.* **37**, 415 (2007).
- F. Mushenok, O. Koplak, and R. Morgunov, *Eur. Phys. J. B* **84**, 219 (2011).
- J. Milon, M. Daniel, A. Kaiba, P. Guionneau, S. Brandes, and J. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13872 (2007).
- B. Zhang, Z. Wang, M. Kurmoo, S. Gao, K. Inoue, and H. Kobayashi, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 577 (2007).
- M. Clemente-León, E. Coronado, and M. López-Jordà, *Dalton Trans.* **42**, 5100 (2013).
- M. Mito, K. Iriguchi, and H. Deguchi, *Phys. Rev. B* **79**, 012406 (2009).
- E. Coronado, C.J. Gómez-García, and A. Nuez, *Chem. Mater.* **18**, 2670 (2006).

Competition of the Peierls relief and structural defects in damping the domain walls in $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ ferrimagnet

A.D. Talantcev, O.V. Koplak,
M.V. Kirman, and R.B. Morgunov

The $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ molecular ferrimagnet exhibits an inverse sequence of changes in the domain wall motion regimes with increasing temperature in alternative magnetic field of 0.04–1400 Hz frequency. Initiation of the relaxation regime on the background of creep indicates that there are two different systems of the domain walls damping. The threshold amplitude of the alternative magnetic field corresponds to the Peierls relief contribution to the domain wall dynamics as well as the defect contribution usually considered.

PACS: 75.50.Xx Molecular magnets;
75.60.Ch Domain walls and domain structure.

Keywords: domain walls, Peierls relief, dynamic of magnetic reversal, molecular magnets.