Магнитные свойства упорядоченных нанопроволок квазидвумерного антиферромагнетика $SpFeMn(C_2O_4)_3$

© Ф.Б. Мушенок, А.И. Дмитриев, М.В. Кирман, С.М. Алдошин, Н.А. Санина, Р.Б. Моргунов

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2009 г.
В окончательной редакции 22 марта 2010 г.)

Созданы упорядоченные массивы нанопроволок фотохромного антиферромагнетика $SpFeMn(C_2O_4)_3$ (Sp — 1-{(1′, 3′, 3′-триметил-6-нитро-5′-хлорспиро[2H-1-бензопиран-2, 2′-индолин]-8-ил)метил}пиридиний) в порах анодизированного оксида алюминия диаметрами 20 и 200 nm. Обнаружено, что в нанопроволоках подавляется рост спин-стекольной фазы с неколлинеарным упорядочением спинов в пользу фазы одноосного антиферромагнетика. Установлено, что уменьшение диаметра нанопроволок ведет к росту анизотропии спектров магнитного резонанса. Это обусловлено магнитокристаллической анизотропией, значительно превышающей анизотропию формы нанопроволок.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

1. Введение

Практическое применение нанообъектов полифункциональных соединений возможно в случае их организации в упроядоченные структуры. Поэтому цель настоящей работы заключалась в создании упорядоченных массивов наноструктур, в которых элементарными ячейками являются нанопроволоки фотохромного материала, обладающего магнитным упорядочением. В массивных образцах фотохромных кристаллов наблюдаются многообразные фотомагнитные эффекты, связанные с влиянием света на коэрцитивную силу [1–3], изменение термоиндуцированного магнетизма фотохромных спиропирановых молекул [1], перераспределение электронов между органической фотохромной и неорганической магнитной подсистемами [2–4]. Использование каждого из этих явлений в двумерном ансамбле фотомагнитных наноэлементов позволило бы создать магнитооптический аналог элемента памяти, в котором магнитная информация, хранящаяся в отдельных фотохромных наноструктурах, могла бы считываться/записываться с помощью света.

Интерес к упорядоченным ансамблям нанопроволок обусловлен необходимостью создания структур, удовлетворяющих следующим минимальным техническим требованиям: известная архитектура массивов наночастиц, контроль над их взаимодействием, синергизм магнетизма и фотохромизма, позволяющий светом записывать и стирать биты магнитной информации в отдельных наноячейках, высокое быстродействие, обеспеченное оптическим переключением магнитных состояний наноструктур, возможность достигать новых физических качеств фотомагнетиков при ограничении их размеров до величин, меньших характерных параметров физических процессов в них (длин спиновой корреляции, глубины проникновения света и т. п.). Первые результаты, свидетельствующие о возможности заполнения наноматриц фотохромными молекулами спиропиранов, были получены ранее авторами [5,6], которые обнаружили также несколько специфических эффектов, вызванных наноструктурированием (оптически переключаемую люминесценцию, фотоуправляемые наноклапаны, регулирующие прохождение молекул растворителя через нанопоры, а также фотопереключение электрической проводимости).

В ходе нашей работы для создания массива фотомагнитных наноструктур, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, было синтезировано соединение $SpFeMn(C_2O_4)_3$ со спиропирановым катионом Sp^+ — 1-{(1′, 3′, 3′-триметил-6-нитро-5′-хлорспиро[2H-1-бензопиран-2,2′-индолин]-8-ил)метил}пиридинием — и анионом — (трис)оксалатом марганца (II) и железа (III). Этот класс фотомагнетиков с фотохромными катионами спиропиранов индолинового ряда был впервые синтезирован и аттестован ранее [7,8]. Кристаллическая структура и магнитные свойства биметаллических молекулярных магнетиков типа $A^+M^{II}M^{III}(C_2O_4)_3$, где A^+ — катион, M^{II} и M^{III} — ионы переходных металлов, хорошо известны для объемных образцов [9,10]. Их кристаллическая решетка состоит из чередующихся слоев анионной оксалатной сетки переходных металлов $M^{II}M^{III}(C_2O_4)_3$ и катионов A^+. Между чередующимися слоями оксалатной сетки имеются катионные слои спиропиранов. Было надежно установлено, что в подобных соединениях магнитное упорядочение имеет квазидвумерный характер и реализуется в плоскости оксалатных сеток металлов. Обменное взаимодействие между соседними слоями отсутствует [9–15].

В нейтронографических исследованиях [11,12] было установлено, что в зависимости от кристаллической структуры и типа ионов металлов M^{II}, M^{III} при низких температурах ($T < 50$ K) наблюдается ферромагнитное [10] или ферримагнитное [13] упорядочение спинов либо состояние неколлинеарного антиферромагнетика [14]. В соединениях на основе ионов Fe

и Mn, как правило, наблюдается антиферромагнетизм, или „скошенный“ антиферромагнетизм, поскольку спины ионов магнитных подрешеток Mn и Fe одинаковы и равны 5/2 [14,15]. Часто фазы чистого и скошенного антиферромагнетика в образце неразделимы [15], и их сосуществование представляет собой проблему для исследования структуры полученных соединений и понимания физики магнитных взаимодействий. Кроме того, обычно выращивание крупных монокристаллов, допускающих исследование их физических свойств, весьма затруднительно. „Порошковые“ образцы не позволяют получить однозначно интерпретируемую информацию о кристаллической структуре и магнитных свойствах. На преодоление этих проблем направлена настоящая работа, результаты которой представляют собой новую методику создания массивов магнитоупорядоченных фотохромных монокристаллов размерами 20–200 nm, допускающих исследование магнитной анизотропии.

2. Методика

Нанопроволоки $SpFeMn(C_2O_4)_3$ синтезированы в порах мембраны анодизированного оксида алюминия (AAO — anodized aluminium oxide) фирмы Whatman (Great Britain) толщиной 60 μm со сквозными паралельными друг другу отверстиями диаметром 20 или 200 nm. Для выращивания нанопроволок мембрану AAO с нанопорами закрепляли таким образом, чтобы реакционная смесь находилась только с одной стороны мембраны (рис. 1). В результате проведенных химических реакций на другой стороне мембраны были обнаружены следы синтезированного вещества, проникшего через нанопоры мембраны AAO. Для верификации заполненности пор в мембране AAO и аттестации материала, прошедшего сквозь мембрану, использовали ее „нерабочую“ поверхность, которая пребывала вне зоны синтеза в процессе выращивания нанопроволок. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии было установлено, что доля нанопор мембраны AAO, заполненных нанопроволоками, составляет $\sim 50\%$. Условия химического синтеза и аттестации нанопроволок $SpFeMn(C_2O_4)_3$ описаны в [16].

Магнитный момент M образцов был исследован с помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL, Quantum Design. Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ была измерена в интервале температур 2–300 K при постоянном магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. Полученные значения магнитного момента для каждой точки температурной зависимости $M(T)$ пересчитывались в эффективный магнитный момент μ_{eff} по формуле

$$\mu_{\text{eff}} = (8MT/\nu H)^{1/2}\mu_{\text{B}}, \qquad (1)$$

где μ_{B} — магнетон Бора, T — температура, ν — количество вещества, величина $M/\nu H$ характеризует статическую молярную магнитную восприимчивость. Зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля $M(H)$ была измерена в интервале полей 0–50 kOe при температуре $T = 2$ K.

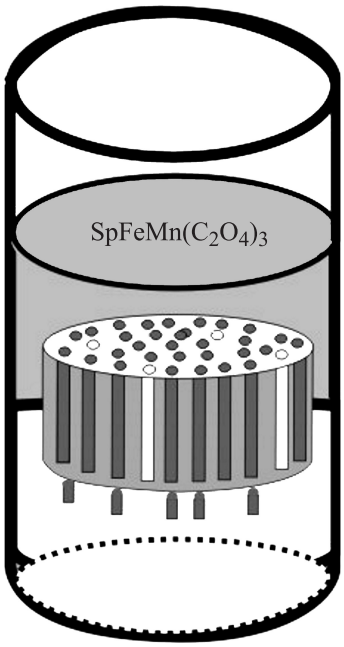

Рис. 1. Схема выращивания нанопроволок $SpFeMn(C_2O_4)_3$ в порах мембраны анодизированного оксида алюминия.

Спектры электронного спинового резонанса получены на спектрометре Bruker EMX, оснащенном гелиевым криостатом Oxford Instruments ESR-900. Спектры электронного спинового резонанса были получены в виде зависимостей первой производной поглощенной в образце микроволновой мощности dP/dH от магнитного поля H. Эксперименты проводились при частоте микроволнового поля 9.4 GHz и частоте модуляции 100 kHz в температурном диапазоне 4–300 K. Образцы располагали в пучности магнитной составляющей микроволнового поля H_{102} в прямоугольном резонаторе. Угол между постоянным магнитным полем и осью нанопроволок регулировался с помощью автоматического гониометра с относительной точностью 0.1°.

3. Результаты и их обсуждение

Для установления типа магнитного состояния в образцах были получены зависимости магнитного момента M от напряженности магнитного поля H при температуре 2 K (рис. 2, a). Как в объемном, так и в наноструктурированном образце $SpFeMn(C_2O_4)_3$ зависимости $M(H)$ при 2 K не описываются функцией Бриллюэна, которая должна была бы наблюдаться при этой температуре в случае парамагнитного состояния образца (рис. 2, a). Установленная ранее кристаллическая структура исследуемых соединений не допускает возможности существования отдельных металлических фаз и включений и не позволяет объяснить наблюдаемые зависимости суперпарамагнитным состоянием материалов. Таким образом, полученные полевые зависимости (особенно квазилинейная полевая зависимость для

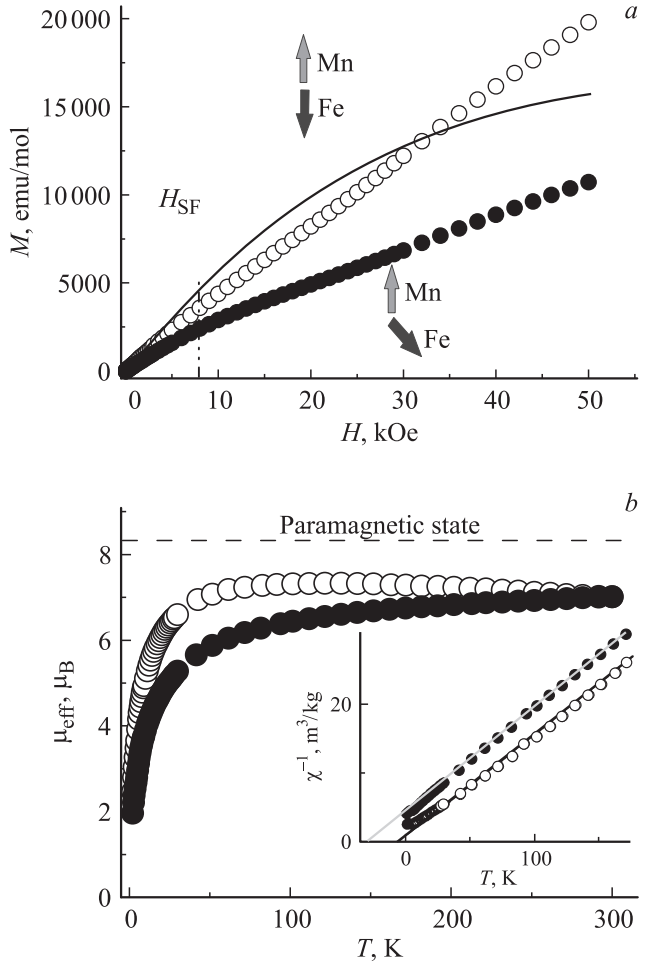

Рис. 2. *a*) Зависимости магнитного момента M от внешнего поля H при температуре $T = 2$ K для нанопроволок $SpFeMn(C_2O_4)_3$ диаметром 20 nm (светлые символы) и для объемного образца $SpFeMn(C_2O_4)_3$ (темные символы). Показана взаимная ориентация спинов ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в коллинеарном и неколлинеарном антиферромагнетиках. Сплошная линия — функция Бриллюэна для парамагнетика со спином 5/2 при 2 K. *b*) Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} для нанопроволок $SpFeMn(C_2O_4)_3$ диаметром 20 nm (светлые символы) и для объемного образца $SpFeMn(C_2O_4)_3$ (темные символы). Горизонтальной штриховой линией показано расчетное значение μ_{eff} для невзаимодействующих спинов. На вставке — зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для тех же соединений.

наноструктурированного образца) не могут быть объяснены парамагнетизмом или суперпарамагнетизмом. Учтем также, что абсолютная величина эффективного магнитного момента μ_{eff} в 4 раза меньше значения, которое должно было бы наблюдаться для парамагнетика (рис. 2, *b*). Так как магнитный момент парамагнитного образца должен быть прямо пропорционален квадрату эффективного магнитного момента, это соответствует тому, что эффективное количество спинов, дающих вклад в магнитный момент образца M, в 16 раз меньше ожидаемого для парамагнетика (рис. 2, *b*). Эти факты, а также многочисленные работы других авторов, в которых многократно воспроизводилось антиферромагнитеное состояние в точно таких же, как в нашей работе, квазидвумерных оксалатных сетках переходных металлов [14,15], свидетельствуют о том, что в образцах наблюдается антиферромагнитное состояние исследуемого соединения.

На зависимости $M(H)$ для объемного материала в районе $H_{SF} = 8$ kOe наблюдается перегиб, характерный для неколлинеарных антиферромагнетиков (рис. 2, *a*). Можно предполагать, что поле H_{SF} отвечает спин-флоп-переходу из фазы с неколлинеарным упорядочением спинов (spin-canted) к антиферромагнитной фазе под действием магнитного поля. В [9] было показано, что взаимодействие Дзялошинского–Мория приводит к существованию дополнительной намагниченности в неколлинеарной фазе. Обычно спин-флоп-переход изучается в монокристаллических образцах, где он наблюдается в виде резкого скачка при достижении определенного магнитного поля. К сожалению, монокристаллические образцы достаточно большой массы в наших опытах вырастить не удавалось. Поэтому порошкообразные образцы, которыми мы располагали, содержали разнообразные ориентации микрокристаллов, проявляющих спин-флоп-переход в разных полях. Мы предполагаем, что размытость перехода на рис. 2, *a* обусловлена именно этим обстоятельством и далее попытаемся количественно оценить принципиальную возможность наблюдения спин-флоп-перехода в данной области полей. Разумеется, сам по себе вид кривой $M(H)$ для объемных образцов в общем случае не является доказательством спин-флоп-перехода. Однако эту версию приходится принять во внимание, потому что спин-флоп-переход уже в небольших полях до 5 T наблюдался в большом количестве материалов на основе оксалатных сеток переходных металлов.

В нанопроволоках $SpFeMn(C_2O_4)_3$ спин-флоп-переход не наблюдается, а зависимость $M(H)$ практически линейна (рис. 2, *a*), что обычно наблюдается в антиферромагнетиках в отсутствие spin-canted-фазы [17–19]. Известно, что приложение высоких магнитных полей ($g\mu_B H > JS$, здесь μ_B — магнетон Бора, g — g-фактор, J — обменный интеграл, S — спин) может приводить в антиферромагнетиках к фазовому переходу антиферромагнетик–ферромагнетик. Мы экстраполировали линейную зависимость $M(H)$ для нанопроволок в область высоких полей до значения $M = 10\mu_B$, соответствующего ферромагнитному упорядочению спинов. Магнитное поле H_s (поле схлопывания), в котором наблюдалось бы такое значение M, составляет 280 kOe. Поле схлопывания позволяет получить обменное поле: $H_E \approx H_s/2$ [20,21]. Обменное поле в свою очередь позволяет вычислить поле спин-флоп-перехода $H_{SF}^2 = 4H_E H_A$, где $H_A = 90$ Oe — поле анизотропии, определенное из спектров антиферромагнитного резонанса. Рассчитанное значение поля спин-флоп-перехода $H_{SF} = 7$ kOe, что приблизительно согласуется с положением размытой области перегиба на зависимости $M(H)$.

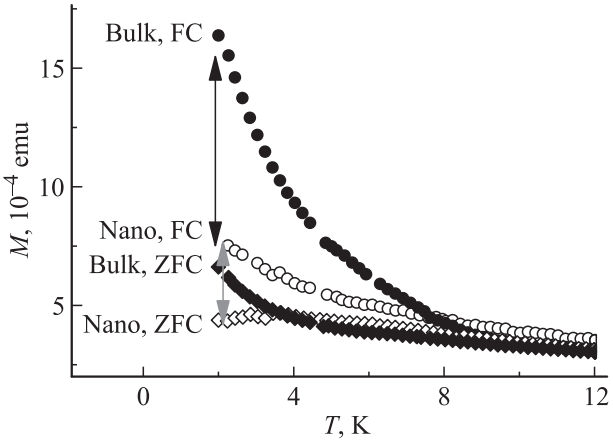

Рис. 3. Температурные зависимости магнитных моментов M объемного образца (темные символы) и нанопроволок диаметром 20 nm (светлые символы), охлажденных в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 10 kOe (FC). Стрелками отмечены разности магнитных моментов M_{ZFC} и M_{FC} в объемном образце и нанопроволоках.

Из температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ была определена парамагнитная температура Вейсса T_0 (см. вставку на рис. 2, b). Для объемного образца $\mathrm{SpFeMn(C_2O_4)_3}$ $T_0 = -27$ K, а для нанопроволок диаметром 20 nm $T_0 = -5$ K. Отрицательный знак парамагнитной температуры Вейсса указывает на антиферромагнитное взаимодействие ионов Mn^{2+} и Fe^{3+}, что согласуется с данными полевой зависимости магнитного момента.

Сравнение массы мембраны до и после заполнения нанопроволоками позволило определить количество вещества ν в нанопорах, необходимое для расчета эффективного момента μ_{eff} (1). При высоких температурах $T = 100-300$ K в объемном образце и нанопроволоках значение μ_{eff} приближается к теоретической оценке для невзаимодействующих спинов (парамагнитного состояния): $\mu_{\mathrm{eff}} = g\left(S_{\mathrm{Fe}}(S_{\mathrm{Fe}}+1) + S_{\mathrm{Mn}}(S_{\mathrm{Mn}}+1)\right)^{1/2} \approx 8.37\,\mu_{\mathrm{B}}$ (здесь $g = 2$ — g-фактор, $S_{\mathrm{Fe}} = S_{\mathrm{Mn}} = 5/2$ — спин ионов Fe^{3+} и Mn^{2+}) (рис. 2, b). При понижении температуры T до значений ниже 30 K для объемного образца и нанопроволок наблюдается резкое уменьшение μ_{eff}, которое, как было установлено выше, соответствует уменьшению эффективного количества спинов в 16 раз. Это подтверждает вывод о переходе $\mathrm{SpFeMn(C_2O_4)_3}$ в антиферромагнитное состояние при $T \sim 30$ K (рис. 2, b).

Различающиеся зависимости $\mu_{\mathrm{eff}(T)}$ и $M(H)$ объемных образцов и нанопроволок не могут быть совмещены друг с другом умножением на постоянное число. Поэтому наблюдаемые результаты не могут объясняться артефактами, связанными с неправильным определением масс образцов или добавочным вкладом мембраны. Исчезновение спин-флоп-перехода в нанопроволоках указывает на то, что могло произойти подавление роста spin-canted-фазы в нанопроволоках и искусственное задание главной оси антиферромагнетика вдоль длины нанопроволок. В пользу этой точки зрения свидетельствует более резкий переход в антиферромагнитное состояние вблизи 30 K в нанопроволоках по сравнению с размытым переходом в объемных образцах (рис. 2, b). Предположение о подавлении роста spin-canted-фазы подтверждается также температурными зависимостями магнитного момента M объемных образцов и нанопроволок, охлажденных в магнитном поле 10 kOe (FC) и нулевом магнитном поле (ZFC) (рис. 3). Различие M_{FC} и M_{ZFC} обусловлено присутствием spin-canted-фазы, приводящей к спин-стекольному состоянию [22]. Можно ожидать, что чем меньше доля spin-canted-фазы, тем ближе образцы к антиферромагнитному состоянию и тем меньше различие между M_{FC} и M_{ZFC}. В наших опытах наблюдалось уменьшение разницы между M_{FC} и M_{ZFC} при переходе от объемных образцов к нанопроволокам (рис. 3). Это согласуется с результатами других наших экспериментов, в которых наблюдается подавление spin-canted-фазы в нанопроволоках. Ранее методом мессбауэровской спектроскопии в сходных соединениях с оксалатными сетками железа и маргаца наблюдали аналогичную закономерность: при уменьшении размеров сферических частиц вклад неколлинеарной spin-canted-фазы в намагниченность образца уменьшался [15].

В следующей серии опытов исследовали спектры магнитного резонанса, их анизотропию и зависимость от диаметра нанопроволок, сравнивая с результатами, полученными для объемных образцов (рис. 4). Спектр магнитного резонанса объемного образца состоял из одиночной широкой линии лоренцевой формы с интегральной амплитудой, в 20 раз меньшей, чем можно было бы ожидать для парамагнитного образца (рис. 4, a). В спектре магнитного резонанса нанопроволок диаметром 20 nm наблюдаются две линии *1* и *2* (рис. 4, b). Для установления ширины ΔH, резонансного поля H_{res} и амплитуды резонансной линии спектров магнитного резонанса последние были аппроксимированы функцией Лоренца. При переходе от объемных образцов к нанопроволокам происходит изменение температурной зависимости резонансного поля H_{res} линии спектра магнитного резонанса (рис. 5, a). Значение резонансного поля для объемного образца остается приблизительно постоянным в диапазоне температур 4–300 K. В нанопроволоках диаметром 20 nm величина H_{res} резко уменьшается при охлаждении ниже 30 K (рис. 5, a). Еще более заметные изменения видны на ориентационных зависимостях при переходе от объемных образцов к нанопроволокам.

В нанопроволоках выше температуры Нееля (в парамагнитном состоянии) резонансное поле не зависит от температуры и остается постоянным, как и следовало ожидать для парамагнетика. При высоких температурах ($T > T_N$) резонансное поле примерно отвечает g-фактору, равному 2. Ниже температуры Нееля наблюдается резкое отклонение резонансного поля от его значения в парамагнитном состоянии. Это свидетельствует о том, что в материале возникает внутреннее эффективное поле и резонансное поле начинает определяться суммой внешнего магнитного поля и поля анизотропии.

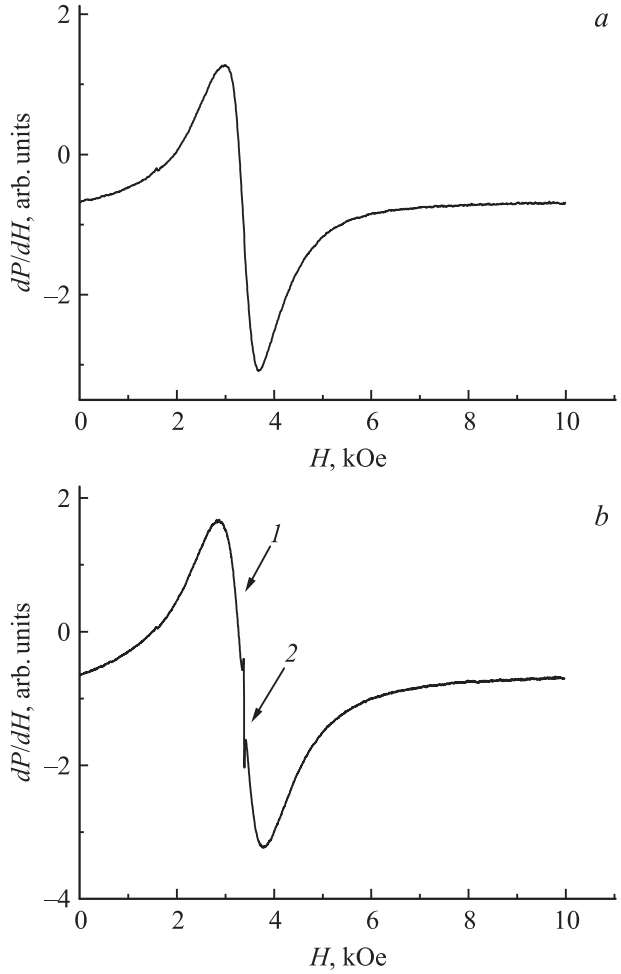

Рис. 4. Спектры антиферромагнитного резонанса в объемном образце $SpFeMn(C_2O_4)_3$ (*a*) и в нанопроволоках $SpFeMn(C_2O_4)_3$ диаметром 20 nm (*b*) при $T = 4$ K.

Знак этой добавки обычно зависит от симметрии поля анизотропии и направления внешнего магнитного поля. В металлоорганических антиферромагнетиках часто наблюдаются сходные зависимости $H_{res}(T)$ с резким уменьшением H_{res} при $T < T_N$ (см., например, [23]). В объемных образцах имеется совокупность микрокристаллов, в которых поле анизотропии ориентировано в разных направлениях по отношению к внешнему магнитному полю. Можно предполагать, что положительное и отрицательное отклонения резонансного поля от высокотемпературного значения в разных кристаллитах компенсируют друг друга.

На рис. 5, *b* представлены ориентационные зависимости резонансного поля H_{res} линии спектров магнитного резонанса в объемном образце и нанопроволоках. В объемном порошковом образце анизотропия резонансного поля H_{res} линии спектров магнитного резонанса отсутствует (рис. 5, *b*). Это указывает на то, что эффекты магнитного текстурирования (переориентации микрокристаллитов порошкового образца под действием магнитного поля) в используемом диапазоне магнитных полей отсутствуют. В нанопроволоках с диаметром 20 nm наблюдается анизотропия H_{res}, которая усиливается при уменьшении диаметра до 20 nm (рис. 5, *b*). При значениях угла между направлением постоянного магнитного поля **H** спектрометра и осью нанопроволок $\theta = 90°$ резонансное поле принимает минимальное значение, а при углах $\theta = 0$ и 180° имеют место максимумы H_{res} (рис. 5, *b*). Таким образом, с уменьшением диаметра нанопроволок магнитная анизотропия возрастает.

Анизотропия резонансного поля нанопроволок может быть объяснена как анизотропией их формы, так и кристаллической анизотропией. Для разделения этих возможностей нами была выполнена оценка „сверху“

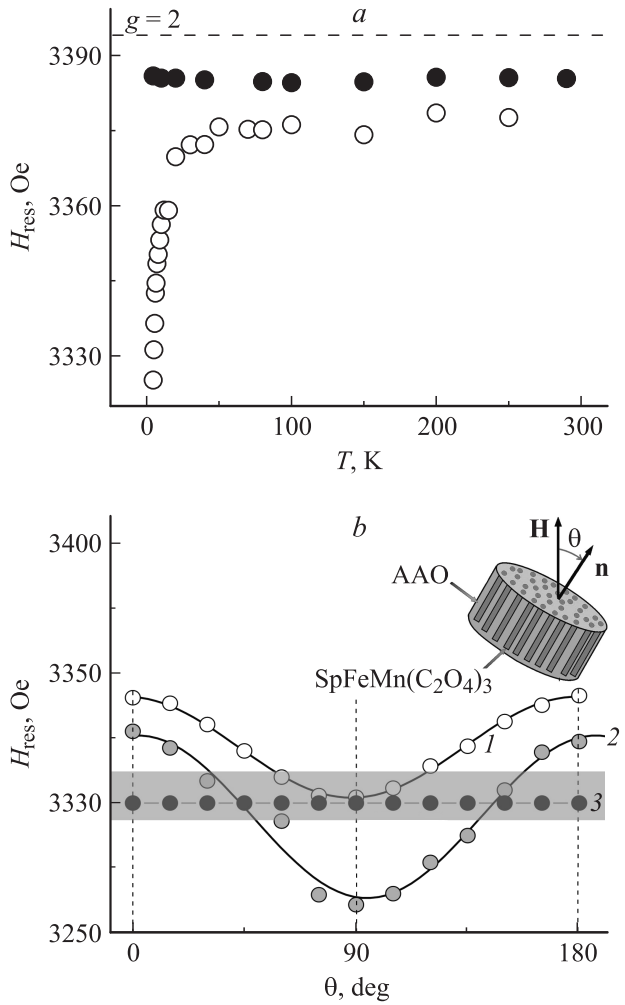

Рис. 5. *a*) Температурные зависимости резонансного поля линии спектра антиферромагнитного резонанса в нанопроволоках (светлые символы) и объемных образцах (темные символы). Горизонтальная штриховая линия показывает резонансное поле, соответствующее *g*-фактору, равному 2. *b*) Зависимости резонансного поля H_{res} линии спектра антиферромагнитного резонанса от угла θ между направлением постоянного магнитного поля **H** и осью нанопроволок при температуре 4 K для нанопроволок диаметром 200 (*1*) и 20 nm (*2*) и объемного образца (*3*). Серая полоса в окрестности 3.3 kOe показывает расчетную анизотропию формы образца (см. текст).

для анизотропии формы и ее влияния на угловые зависимости линии спектров магнитного резонанса. Для оценки анизотропии формы сначала необходимо было оценить величину диполь-дипольного взаимодействия H_d нанопроволок. Если оно велико ($H_d \sim H_{\text{res}}$), то мы имеем случай тонкой магнитной пленки с неразличимыми нанопроволоками; если же мало ($H_d \ll H_{\text{res}}$), то имеет место случай отдельных нанопроволок. Поле H_d вычисляется по формуле: $H_d = -4\pi M_s f$, где M_s — намагниченность насыщения, $f = 2\pi r^2/(3^{1/2}d^2)$ — фактор заполнения мембраны нанопроволоками (здесь r — радиус нанопроволок, d — расстояние между ними). Если использовать вместо намагниченности насыщения M_s значение намагниченности нанопроволок в резонансном магнитном поле ~ 3.3 kOe, взятом из спектров магнитного резонанса (рис. 4), то для нанопроволок диаметром 20 nm (фактор заполнения $f = 0.01$) $H_d = -0.2$ Oe. Таким образом, диполь-дипольным взаимодействием нанопроволок можно пренебрегать и относить измеряемые магнитные характеристики к отдельным нанопроволокам.

С учетом присутствия неколлинеарной фазы с нескомпенсированным магнитным моментом расчет проводился по формулам Киттеля [24] для бесконечно длинного цилиндра, намагниченного вдоль и поперек оси. Подобный расчет применим к исследуемым образцам, поскольку, как показано в [25], формулы Киттеля описывают анизотропию формы в пара- и антиферромагнетиках. Оценка отклонения резонансных полей от теоретического значения, соответствующего $g = 2$, при параллельной $(\Delta H_{\text{res}})_{\parallel}$ и перпендикулярной $(\Delta H_{\text{res}})_{\perp}$ ориентациях образца относительно магнитного поля приводит к следующим значениям: $(\Delta H_{\text{res}})_{\parallel} = -\pi M_s = -8$ Oe, $(\Delta H_{\text{res}})_{\perp} = H_0 - \big(H_0(H_0 - 2\pi M_s)\big)^{1/2} = 5$ Oe, если использовать вместо намагниченности насыщения M_s значение намагниченности образца в резонансном магнитном поле ~ 3.3 kOe, взятом из спектров магнитного резонанса (рис. 4). Здесь H_0 — резонансное поле в отсутствие магнитной анизотропии. Таким образом, разность резонансных полей при направлении магнитного поля вдоль и поперек проволок не должна превышать $(\Delta H_{\text{res}})_{\parallel} - (\Delta H_{\text{res}})_{\perp} = 13$ Oe, что в несколько раз меньше наблюдаемой разности резонансных полей: $(\Delta H_{\text{res}})_{\parallel} - (\Delta H_{\text{res}})_{\perp} = 30$ Oe для нанопроволок диаметром 200 nm и $(\Delta H_{\text{res}})_{\parallel} - (\Delta H_{\text{res}})_{\perp} = 50$ Oe для нанопроволок диаметром 20 nm (рис. 5, *b*). Для сравнения с экспериментом ожидаемая величина анизотропии формы $(\Delta H_{\text{res}})_{\parallel} - (\Delta H_{\text{res}})_{\perp}$ на рис. 5, *b* показана серой полосой. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наблюдаемая анизотропия линии спектров магнитного резонанса обусловлена магнитокристаллической анизотропией нанопроволок, а не анизотропией их формы. Заметим, что наблюдаемая в нанопроволоках анизотропия не может быть связана с магнитоупругой анизотропией, так как в этом случае ориентационная зависимость H_{res} должна быть сдвинута по фазе на 90° [26]. Согласно [15], в двумерном антиферромагнетике наблюдается анизотропия намагниченности во внешнем магнитном поле, и ее наличие связано с полем анизотропии, отражающим взаимодействие между двумя подрешетками. На наш взгляд, этим и обусловлена анизотропия резонансного поля, наблюдаемая в наших опытах. Перечисленные факты дают основания предполагать, что наблюдаемый магнитный резонанс может соответствовать антиферромагнитному резонансу.

Таким образом, выращивание нанопроволок в порах мембраны AAO позволило избавиться от сосуществования двух магнитных фаз в $SpFeMn(C_2O_4)_3$. Кроме того, в нанопорах происходит рост либо монокристаллов, либо поликристаллов, состоящих из ориентированных зерен (образуется кристаллографическая текстура) $Sp[FeMn(C_2O_4)_3]$. Это открывает возможности для систематического изучения физических характеристик квазидвумерного антиферромагнетика, свободного от коллинеарной фазы и эквивалентного монокристаллу. Как известно, синтез больших монокристаллов затруднен. Нами предложен способ выращивания ансамблей монокристаллов, который позволяет избежать необходимости выращивания монокристаллов.

4. Выводы

Созданы объемные образцы и упорядоченные массивы нанопроволок в порах мембраны анодизированного оксида алюминия фотохромного антиферромагнетика $SpFeMn(C_2O_4)_3$. В объемных образцах имеет место неколлинеарный антиферромагнетизм в подрешетке $FeMn(C_2O_4)_3$, который проявляется на полевой зависимости магнитного момента образца в виде размытой особенности при 8 kOe, которая по теоретическим оценкам соответствует спин-флоп-переходу. В нанопроволоках наблюдается подавление роста фазы с неколлинеарным упорядочением спинов и преобладание коллинеарной антиферромагнитной фазы двумерных сеток $FeMn(C_2O_4)_3$. Спектры магнитного резонанса нанопроволок в отличие от объемных образцов анизотропны. Это обусловлено магнитокристаллической анизотропией, значительно превышающей анизотропию формы нанопроволок, что свидетельствует о монокристалличности нанопроволок. Уменьшение диаметра нанопроволок ведет к росту анизотропии спектров магнитного резонанса.

Список литературы

[1] S.M. Aldoshin. J. Photochem. Photobiol. **200**, 19 (2008).

[2] R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, S.A. Aldoshin, N.A. Sanina, E.A. Yur'eva, G.V. Shilov, V.V. Tkachev. New J. Chem. **33**, 1374 (2009).

[3] Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева, Г.В. Шилов. ФТТ **51**, 1568 (2009).

[4] R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, S.A. Aldoshin, E.A. Yur'eva, G.V. Shilov, V.J. Tanimoto. Solid State Chem. **182**, 1424 (2009).

[5] M. Zhu, L. Zhu, J.J. Han, W. Wuwei, J.K. Hurst, A.D.Q. Li. J. Am. Chem. Soc. **128**, 4303 (2006).

[6] I. Vlassiouk, Ch. Park, S.A. Vail, D. Gust, S. Smirnov. Nano Lett. **6**, 1013 (2006).
[7] S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, V.I. Minkin, N.A. Voloshin, V.N. Ikorskii, V.I. Ovcharenko, V.A. Smirnov, N.K. Nagaeva. J. Mol. Struct. **826**, 69 (2007).
[8] С.М. Алдошин, Н.А. Санина, В.А. Надточенко, Е.А. Юрьева, В.И. Минкин, Н.А. Волошин, В.Н. Икорский, В.И. Овчаренко. Изв. АН. Сер. хим. **6**, 1055 (2007).
[9] E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-Garsía, J. Ensling, P. Gutlich. Chem. Eur. J. **3**, 6 (2000).
[10] H. Tamaki, Z.-J. Zhong, N. Matsuto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa. J. Am. Chem. Soc. **114**, 6974 (1992).
[11] R. Pellaux, H.W. Schmalle, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf, S. Decurtins. Inorg. Chem. **36**, 2301 (1997).
[12] J.S. Miller, M. Drillon. Magnetism: molecules to materials. Wiley–VCH-Verlag, GmBH, Weinheim (2002). V. 2. 503 p.
[13] H. Tamaki, M. Mitsumi, K. Nakamura, N. Matsumoto, S. Kida, H. Okawa, S. Iijima. Chem. Lett. **21**, 1975 (1992).
[14] C. Mathoniere, J. Nutall, S.-G. Carling, P. Day. Inorg. Chem. **35**, 1201 (1996).
[15] Л.О. Атовмян, Г.В. Шилов, Р.Н. Любовская, Н.С. Ованесян, Ю.Г. Морозов, С.И. Пирумова, Е.И. Жиляева, И.Г. Гусаковская. Письма в ЖЭТФ **58**, 818 (1993).
[16] С.М. Алдошин, Н.А. Санина, Ф.Б. Мушенок, М.В. Кирман, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. Рос. нанотехнологии **4**, 828 (2009).
[17] Y.-G. Huang, D.-Q. Yuan, L. Pan, F.-L. Jiang, M.-Y. Wu, X.-D. Zhang, W. Wei, Q. Gao, J.Y. Lee, J. Li, M.-C. Hong. Inorg. Chem. **46**, 9606 (2007).
[18] M.-H. Zeng, W.-X. Zhang, X.-Z. Sun, X.-M. Chen. Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 3079 (2005).
[19] S.-H. Park, C.E. Lee. Bull. Korean Chem. Soc. **27**, 1587 (2006).
[20] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Н.В. Волков. ФТТ **42**, 93 (2000).
[21] E. Chappel, M.D. Nunez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie, A. Sulpice. Eur. Phys. J. B **17**, 609 (2000).
[22] M.A. Gırtu, C.M. Wynn, W. Fujita, K. Awaga, A.J. Epstein. J. Appl. Phys. **83**, 7378 (1998).
[23] A. Alberola, C.M. Pask, J.M. Rawson, E.J.L. McInnes, J. Wolowska, H. El Mkami, G. Smith. J. Phys. Chem. B **107**, 14 158 (2003).
[24] C. Kittel. Phys. Rev. **73**, 155 (1948).
[25] J.-L. Stanger, J.-J. Andre, P. Turek. Phys. Rev. B **55**, 8398 (1997).
[26] A. Kumar, S. Fahler, H. Schlorb, K. Leistner, L. Schultz. Phys. Rev. B **73**, 064 421 (2006).