

# Аномалии магнитного поведения резко охлажденного мезогена хрома

© Н.Е. Домрачева, И.В. Овчинников, А. Туранов, Г. Латтерманн\*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

\* Universität Bayreuth,  
D-95440 Bayreuth, Germany

E-mail: domracheva@mail.knc.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2002 г.)

Для соединения, обладающего жидкокристаллической колончатой фазой  $\text{LCrCl}_3$  (где L — азациклононанный лиганд), обнаружен эффект постоянства величины магнитной восприимчивости в температурном интервале от 4.2 до 10 К. Эффект проявляется при резком охлаждении образца из мезофазы и имеет релаксационный характер. Многозначность потенциала системы и термически неравновесное ориентационное распределение электрических дипольных моментов связей Cr–Cl являются, вероятно, причиной наблюдаемого релаксационного магнитоэлектрического эффекта.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-03-32179).

Создание металломезогенов — соединений, содержащих атомы переходных металлов и способных образовывать жидкокристаллическую фазу, — заметно обогатило физику жидких кристаллов за счет исследования оптических, электрических и магнитных свойств [1,2]. Жидкокристаллическая фаза многих металломезогенов при охлаждении стеклуется. При этом сохраняется надмолекулярная организация, возникающая в мезофазе, что позволяет формировать упорядоченные низкоразмерные (low-dimensional) молекулярные структуры и исследовать их свойства при низких температурах. В работе [3] методами ЭПР и диэлектрической спектроскопии выявлены особенности магнитных и электрических свойств мезогена хрома  $\text{LCrCl}_3$  (рис. 1) в колончатых фазах. Эти особенности, возникающие при  $T = 328$  К в колончатой ( $\text{Col}_{hd}$ ) фазе, связаны с конденсацией мягкой моды и свидетельствуют о возможном переходе системы из параэлектрического в дипольно-упорядоченное состояние. Локальное дипольное упорядочение в колонке из молекул  $\text{LCrCl}_3$  может возникать вследствие наличия коррелированных вдоль колонки искажений связей Cr–Cl и за счет смещений ионов  $\text{Cr}^{3+}$  из центрально-симметричных позиций. В результате электрический дипольный момент связи Cr–Cl будет иметь несколько дискретных ориентаций, каждой из которых соответствует потенциальная яма.

Наличие одновременно магнитных (парамагнитных) и электрических дипольных свойств у мезогена хрома в условиях многозначного потенциала позволяет рассматривать его в качестве объекта, потенциально обладающего магнитоэлектрическими эффектами, подобными рассмотренным в работах [4–9], в которых в качестве внешнего воздействия использовалось нестационарное электрическое поле. Другая возможность создания нестационарного (термически неравновесного) состояния дипольной системы может быть реализована резким охлаждением. В проведении такого исследования и состояла цель данной работы.

## 1. Экспериментальная часть

Исследования магнитного резонанса проводились на радиоспектрометре ЭПР фирмы „Tomson“ с рабочей частотой 9 GHz. Магнитные измерения были выполнены на SQUID-магнитометре, точность стабилизации температуры была лучше 0.1 К. В обоих методах использовался мезоген хрома  $\text{LCrCl}_3$  из той же партии, для которой ранее были проведены измерения [3]. Однако в данных экспериментах исследовался образец, находящийся в застеклованном жидкокристаллическом состоянии, которое получалось резким (в течение  $\sim 1$  min) охлаждением образца из локально дипольно-упорядоченной  $\text{Col}_{hd}$ -мезофазы. Наблюдаемое магнитное поведение сильно зависело от предыстории образца, т.е. от того, как низкотемпературная фаза была получена. При прямом температурном ходе (нагрев образца) все измерения выполнялись в интервале от 4.2 до 300 К. Проводились также измерения при обратном температурном ходе (режим охлаждения). На рис. 2 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости застеклованного (из дипольно-упорядоченной фазы) жидкокристаллического образца при нагреве и охлаждении. В режиме нагрева (для предварительно быстро охлажденного из мезофазы образца) наблюдалось постоянство величины магнитной восприимчивости в области температур 4.2–10 К с последующим ее резким спадом. В режиме охлаждения образца величина магнитной восприимчивости монотонно росла с понижением температуры по закону Кюри–Вейса  $\chi_{CW} = C/(T - \Theta) + \chi_{dia}$  с константой  $C$ , соответствующей значению спина  $S = 3/2$ , и  $\Theta = 0.65$  К [3]. Заметим, что прямой и обратный температурный ход не совпадал ниже  $T = 11$  К, где фиксировался гистерезис с эффектом памяти — с возвратом при обратном температурном ходе в ту же точку, с которой начинались изменения магнитной восприимчивости при прямом ходе.

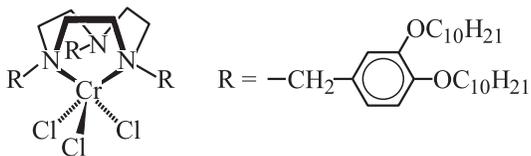


Рис. 1. Структурная формула металлomesогена  $\text{LCrCl}_3$ .

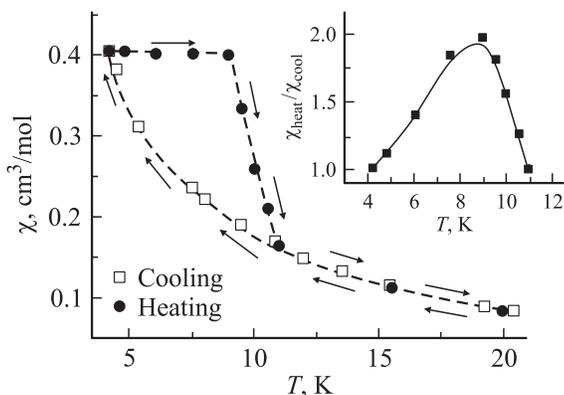


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при нагревании и охлаждении комплекса  $\text{LCrCl}_3$ .

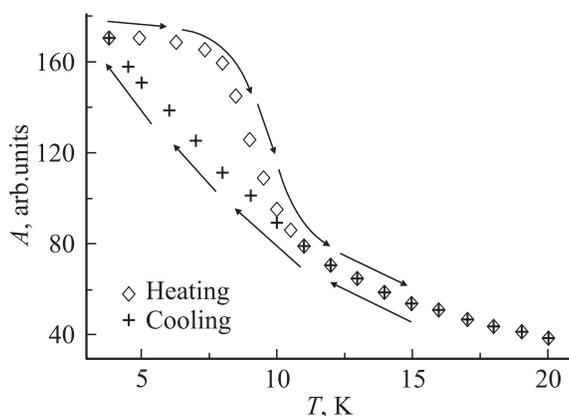


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности ( $A$ ) линии ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  при нагревании и охлаждении образца.

Если образец после двух циклов перевести вновь в упорядоченную  $\text{Co}_{1-x}\text{d}$ -мезофазу и застекловать, все аномалии поведения магнитной восприимчивости проявятся вновь.

Дополнительно были проведены эксперименты по изучению релаксационного характера наблюдаемого эффекта. Если система (режим нагрева после быстрого охлаждения) выдерживалась при  $T = 7$  К, равновесное значение  $\chi_{\text{CW}}$  достигалось в течение 7 min; при  $T = 7.6$  К — за 3.5 min.

Методом ЭПР фиксировалось похожее поведение температурной зависимости интегральной интенсивности  $A = I\Delta H^2$  (где  $I$  — пиковая высота первой производной,  $\Delta H$  — ширина линии между пиками) линии ЭПР, которая пропорциональна величине магнитной

восприимчивости. Регистрируемые изменения для режимов нагрева и охлаждения приведены на рис. 3. Спектр ЭПР застеклованного из  $\text{Co}_{1-x}\text{d}$ -мезофазы образца представлял собой одну слабо асимметричную линию с шириной  $\Delta H$  порядка 500 Г, практически не меняющуюся в исследуемом температурном интервале. Как видно из рис. 2, 3, аномалии магнитного поведения в образце, выявленные методом ЭПР, выражены заметно слабее по сравнению с полученными при измерениях на SQUID-магнитометре. Это связано с тем, что для регистрации эффекта требуется быстрый метод измерения интенсивности линий ЭПР, а в используемой методике сигнал ЭПР регистрировался на самописце.

## 2. Обсуждение результатов

Формально наблюдаемое температурное поведение магнитной восприимчивости — постоянство величины  $\chi$  в интервале температур 4.2–10 К и крутой (почти в 2.7 раза) спад восприимчивости вблизи  $T_c \approx 9$  К (см. рис. 2, прямой ход) — напоминает фазовый переход в образце из ферромагнитного в неупорядоченное состояние с ферромагнитной температурой Кюри  $T_c \approx 9$  К. Аналогично ведут себя квазидвумерные гейзенберговские слоистые ферромагнетики (см., например, [10]). Константу обмена ( $J/k$ ) в этом случае можно оценить двумя способами: для неупорядоченного ( $T/T_c > 1$ ) [3] и магнитоупорядоченного ( $T/T_c < 1$ ) [10] состояний вещества. Оценки показывают, что значения констант  $(J/k)_1 = 0.13$  К (выше  $T_c$ ) и  $(J/k)_2 = 19$  К (ниже  $T_c$ ) кардинально различаются. Это несоответствие и явно релаксационный характер эффекта позволяют не рассматривать этот вариант, а обсудить возможность существования в застеклованном образце релаксационного магнитоэлектрического эффекта.

Релаксационный магнитоэлектрический эффект в парамагнетиках заключается в заметном увеличении намагниченности образца (спиновой поляризации) при включении (выключении) внешнего электрического поля или наложении переменного поля. Насколько нам известно, он наблюдается на двух монокристаллических образцах: на примесных ионах  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{SrO}$  [4,5] и в плеохроичном кварце на  $\text{Al}^{3+}\text{-O}^-$ -центрах, образующихся при изоморфном замещении  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  в тетраэдре  $\text{SiO}_4$  [6–9]. Эффект наблюдался в диэлектриках, содержащих парамагнитные центры, с которыми кроме магнитного связан и электрический дипольный момент, имеющий несколько дискретных ориентаций. В первом случае ( $\text{Co}^{2+}$ ) нецентральный примесный ион туннелирует между отдельными потенциальными ямами, во втором случае электронная дырка (на  $\text{O}^-$ ) может также туннелировать между двумя ближайшими ионами кислорода, что (в обоих случаях) соответствует реориентации электрического диполя.

После включения (выключения) электрического поля система реориентирующихся электрических диполей будет находиться в неравновесном состоянии, и при достаточно медленном выключении поля  $E$  возможны (при

наличии связи между электрическими и магнитными дipoлями) кратковременные отклонения намагниченности („всплески“ сигнала ЭПР) от ее равновесных значений, обусловленные возрастанием спиновой поляризации парамагнитных ионов. Возможные модели, объясняющие увеличение спиновой поляризации, предложены в работах [4–9].

Изменение величины внешнего электрического поля в этих исследованиях приводит к изменению величин штарковских зазоров (расстояний между минимумами отдельных потенциальных ям), скорости туннельного движения частиц между структурными позициями и величины связи между системами электрических и магнитных диполей.

Существенное отличие нашего эксперимента от проведенных ранее (см. выше) состоит в отсутствии внешнего электрического поля и использовании не монокристаллического, а застеклованного из жидкокристаллической фазы молекулярного образца.

Если одна из связанных подсистем — электрическая дипольная или спиновая — выведена из состояния равновесия, то в результате взаимодействия вторая подсистема также должна выйти из состояния равновесия. В соединении  $LCrCl_3$  электрическая подсистема диполей переводится в неравновесное состояние быстрым, резким охлаждением из дипольно-упорядоченной фазы. Релаксация этой подсистемы к равновесному состоянию может сопровождаться перераспределением заселенности зеемановских подуровней [6–9] и движением потенциальных ям [4,5] за счет изменения величины внутреннего электрического поля (т.е. штарковских расщеплений). В обоих случаях включение или выключение внешнего электрического поля в работах [4–9] сопровождалось возрастанием спиновой поляризации.

Наблюдаемый нами эффект по внешнему проявлению весьма напоминает температурную зависимость эффекта увеличения относительной намагниченности переменным электрическим полем [6,11]. Увеличение неравновесной магнитной восприимчивости относительно ее равновесных значений (описываемых законом Кюри–Вейса) достигает приблизительно двух раз ( $\chi_{heat}/\chi_{cool}$ ) (см. вставку на рис. 2).

Проводилась также проверка альтернативного „спин-стекольного“ качественного объяснения наблюдаемого эффекта.

Известно, что такие системы, как спиновые стекла [12], обладают долговременной релаксацией, отражающей неэргодичность стеклообразной фазы и проявляющейся в постоянстве магнитной восприимчивости  $\chi_{FC}$  (FC — field-cooled) ниже температуры „замерзания“  $T_g$  ориентационных состояний магнитных моментов. При этом система охлаждается в присутствии внешнего магнитного поля. Результат, приведенный на рис. 2, также соответствует условию наличия внешнего магнитного поля. Если бы магнитное поведение исследуемого мезогена описывалось чисто „спин-стекольным“ механизмом, то ниже  $T_g$  наблюдалось бы резкое уменьшение магнитной восприимчивости  $\chi_{ZFC}$  (ZFC — zero field-cooled),

измеренной на образце, охлажденном в отсутствие внешнего поля. Однако проведенный нами эксперимент зафиксировал постоянство  $\chi_{ZFC}$  в интервале температур 4.2–6.5 К при охлаждении в нулевом магнитном поле и ее последующий резкий спад к равновесному ( $\chi_{sw}$ ) значению.

Обнаружение релаксационного эффекта магнитоэлектрического типа в застеклованном жидкокристаллическом образце представляет интерес в связи с поиском новых низкоразмерных материалов, проявляющих магнитоэлектрические свойства. Можно надеяться также, что найдена молекулярная система, которая позволит наблюдать релаксационный магнитоэлектрический эффект во внешних электрических полях; в частности, наибольший интерес представляют изучение эффекта квазистационарного увеличения намагниченности парамагнетика переменным электрическим полем [6,7,9] и возможность получения мазер-эффекта [5].

Авторы выражают благодарность Н.Н. Гарифьянову за помощь в проведении измерений на SQUID-магнитометре.

## Список литературы

- [1] Metallomesogens: synthesis, properties, and applications/ Ed. J.L. Serrano. VCH, Weinheim–N. Y.–Basel–Cambridge–Tokyo (1996).
- [2] И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Рос. хим. журн. **45**, 3, 74 (2001).
- [3] Н.Е. Домрачева, И.В. Овчинников, А. Туранов, Г. Латгерманн, А. Фачер. ФТТ **43**, 6, 1145 (2001).
- [4] В.С. Вихнин, Л.С. Сочава, В.А. Крылов, Ю.Н. Толпаров. Письма в ЖЭТФ **40**, 10, 426 (1984).
- [5] В.Э. Бурсиан, В.С. Вихнин, Л.С. Сочава. Изв. АН СССР. Сер. физ. **52**, 3, 477 (1988).
- [6] И.В. Матяш, А.Б. Брик, А.П. Заяц, В.В. Мазыкин. Радиоспектроскопия кварца. Наук. думка, Киев (1987). 165 с.
- [7] А.Б. Брик. В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела, Наук. думка, Киев (1992). С. 202.
- [8] А.Б. Брик, И.В. Матяш, С.С. Ищенко. ЖЭТФ **79**, 5, 1902 (1980).
- [9] А.Б. Брик. ФТТ **24**, 2, 500 (1982).
- [10] W.E. Estes, D.B. Losee, W.E. Hatfield. J. Chem. Phys. **72**, 1, 630 (1980).
- [11] А.Б. Брик. ФТТ **27**, 12, 3687 (1985).
- [12] С.Л. Гинзбург. Необратимые явления в спиновых стеклах. Наука, М. (1989). 152 с.