

05,11

Нелинейность и гармоники магнитной восприимчивости моно-ионного магнита Co^{2+} в парамагнитной области выше температуры магнитного упорядочения

© О.В. Коплак^{1,2}, Е.В. Дворецкая^{1,2}, Е.И. Куницына¹, Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: Spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 октября 2022 г.

В окончательной редакции 13 октября 2022 г.

Принята к публикации 19 октября 2022 г.

В моно-ионных комплексах на основе ионов Co^{2+} обнаружены вторая и третья гармоники магнитной восприимчивости при температурах 2–4 К, превышающих температуру Нееля. Максимумы второй и третьей гармоник магнитной восприимчивости наблюдаются при частоте ~ 1 Hz, при которой наблюдается максимум первой гармоники в поле 3.2 кОе. Анализ зависимостей второй и третьей гармоник магнитной восприимчивости от поля и температуры показал, что нелинейность возникает в результате образования состояния спинового стекла при температурах, немного превышающих температуру Нееля. В этом состоянии отсутствует дальний спиновый порядок, однако присутствуют кластеры спинов в состоянии спинового стекла. Спин-стекловое состояние в соединении с ионом Co^{2+} с высокой магнитной анизотропией необычно тем, что обменное взаимодействие значительно меньше энергии одно-ионной анизотропии.

Ключевые слова: молекулярные магнетики, нелинейная магнитная восприимчивость, наноструктуры, спиновая динамика, спиновое стекло.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53932.497

1. Введение

Множество сравнительно недавних работ было посвящено нелинейной магнитной восприимчивости в ферромагнетиках, где низкочастотная динамика доменных стенок приводит к резонансному отклику на внешнее переменное магнитное поле и дает возможность получать данные о подвижности доменных границ [1–5]. Наличие второй, третьей и гармоник более высокого порядка при исследовании ферромагнетиков не кажется необычным потому, что сами доменные стенки являются солитонами, а их динамика всегда существенно нелинейна.

Более интригующим кажется тот факт, что гармоники магнитной восприимчивости более высокого порядка наблюдаются также при температурах, превышающих температуру магнитного упорядочения. В [6] установлено, что в кубическом ферромагнетике CdCrSe , имеют место гармоники высшего порядка при $T > T_C$. Предполагается, что эти гармоники и нелинейность возникают потому, что выше температуры магнитного упорядочения (Кюри или Нееля) все еще сохраняются локальные корреляции спинов, группирующихся в кластеры с нелинейной восприимчивостью. При этом состояние такой среды может быть описано в рамках теории спиновых стекол [7,8]. Для случая редкоземельных ионов и ионов переходных металлов с высокими значениями одно-ионной анизотропии хорошо известны аномальные состояния спиновых стекол, в которых энергия обменного

взаимодействия между спинами E_{ex} значительно меньше энергии одно-ионной магнитной анизотропии E_{anis} . В таких магнитных состояниях хаотичность распределения спинов поддерживается случайной ориентацией главной оси намагничивания отдельных ионов, а не вариациями межспиновых расстояний. Поэтому состояние спинового стекла может быть реализовано в атомарно упорядоченных структурах, а не только в аморфных сплавах. Впервые теория таких спиновых стекол Изинга с высоким значением анизотропии была разработана в [9,10] и экспериментально подтверждена в работах Альмейды и Таулеса для сплавов DyFeB , PrFeB [11–14].

В последнее время появилась новая очень активная область исследований молекулярных или ионных металл-органических кристаллов, в которых используются ионы металлов с высокой спин-орбитальной энергией и, соответственно, с высокой одно-ионной анизотропией. Их называют одномолекулярными магнитами (SMM) при условно длительных временах релаксации, ограниченными барьером одно-ионной анизотропии, или моно-ионными магнитами (SIM) с более быстрой магнитной релаксацией, обеспечиваемой квантовым туннелированием спина и другими видами релаксации. Такие материалы представляют собой металл-органические комплексы, содержащие единственный парамагнитный ион, способный проявлять медленную спиновую релаксацию, обусловленную, как правило, наличием сильной магнитной анизотропии типа „легкая ось“ [1,15–18].

Эти ионы разделены значительным расстоянием в кристаллической решетке $\sim 1-2$ nm, что ослабляет обменное и магнитное дипольное взаимодействия между ними, приводя к выполнению упомянутого выше условия $E_{ex} \ll E_{anis}$. Частота магнитной релаксации в таких ионах иногда попадает в частотное окно $f = 0.1-1000$ Hz, которое доступно для исследований в СКВИД магнетометрах при низких температурах ~ 2 K. В этом случае состояния иона с разной проекцией магнитного момента разделены энергетическим барьером, что приводит к длительному сохранению спиновой когеренции и делает пригодными такие ионы для квантовых вычислений [19,20]. Перспектива хранения намагниченности внутри всего одной молекулы или одного иона вызывает широкий интерес к SMM и SIM, которые могут быть использованы в качестве платформ для квантовых вычислений.

Исследования SMM на примере многоспиновых комплексов SMM на основе ацетата марганца Mn_{12}Ac методом измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле интенсивно проводились и дали важные результаты, которые заключаются в появлении максимумов компонент магнитной восприимчивости при резонансных туннельных переходах в магнитных полях, определяемых разностью Зеемановских энергий спиновых состояний комплексов [21,22]. Хотя исследование линейной восприимчивости к переменному полю стало стандартным инструментом для определения того, обладает ли молекулярный кластер магнитной памятью, анализ нелинейной восприимчивости обеспечивает дополнительную информацию о процессе релаксации с небольшими затратами времени и сложностью эксперимента. Нелинейная динамика восприимчивости зависит не только от времени релаксации, как линейная восприимчивость, но и от того, насколько чувствительна релаксация к внешнему магнитному полю. В [22,23] было показано, что наличие спинового квантового туннелирования и его сильная зависимость от внешнего поля, которое расстраивает уровни туннелирования, дает очень большой вклад в нелинейный отклик кластеров Mn_{12} . Эта „квантовая нелинейность“ может „выключаться и включаться“, внешними магнитными полями.

С другой стороны, как будет показано в нашей работе, комплексы SIM способны проявлять необычные магнитные свойства при низких температурах, подобные тем, что наблюдаются в спиновых стеклах. Температуры Кюри (T_C) или Нееля (T_N) часто не достигаются в реальных экспериментах в таких соединениях потому, что обменное взаимодействие достаточно мало, а температурный диапазон общедоступных магнетометров ограничен температурами $1.6-1.8$ K. Однако при вполне доступных немного более высоких температурах ~ 2 K в них можно ожидать возникновения состояний спинового стекла Изинга, подобного тому, что наблюдается в работах [1,2,4,5]. Одним из способов обнаружения нелинейности магнитных свойств является регистрация гармоник 2-го и 3-го порядков при измерении магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле.

В недавних работах [15,16] была детально исследована первая гармоника магнитной восприимчивости в металл-органических кристаллах на основе комплексов $[\text{Co}(\text{LCl}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (L = продукт бис-конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидина), в котором ион $\text{Co}(\text{II})$ гексакоординирован [15,16]. Молекулярная и кристаллическая структура этого соединения представлены на рис. 1. Параметры кристаллического поля были установлены в [15,16] (параметр аксиального кристаллического поля $\Delta_{ax} = -1252.15 \text{ cm}^{-1}$, параметр ромбического кристаллического поля $|\Delta_{rh}| = 183.65 \text{ cm}^{-1}$, параметр спин-орбитальной связи $\lambda = -148.6 \text{ cm}^{-1}$, коэффициент уменьшения орбиты $\kappa = 0.775$, параметр межмолекулярного обменного взаимодействия $J = -0.085 \text{ cm}^{-1}$). Эти параметры, рассчитанные с помощью гамильтониана Гриффита, указывают на наличие сильной одно-ионной магнитной анизотропии типа легкая ось со слабыми ромбическими искажениями. Комплекс демонстрирует два релаксационных процесса, которые в магнитном поле 3.2 kOe регистрируются в виде максимумов на частотной зависимости первой гармоники мнимой части магнитной восприимчивости $\chi_{\text{Im}}^{(1)}(f)$, в то время как второй максимум наблюдался только при 3.2 kOe при низких частотах ($< 1 \text{ Hz}$) и температурах ($< 5 \text{ K}$) [15,16]. Эти комплексы демонстрируют антиферромагнитные корреляции между спинами ионов и температуру Весса -1.4 K , достаточно близкую к предельно низкой температуре, доступной в СКВИД магнетометре на основе гелия-2.

Цель этой работы заключалась в попытке экспериментального обнаружения спин-стекольного состояния магнитных моментов ионов Co^{2+} путем регистрации 2-ой и 3-ей гармоник, а также в установлении влияния температуры и магнитного поля на сигнал, соответствующий этим гармоникам.

2. Методика экспериментов и образцы

Магнитные свойства комплексов Co^{2+} были исследованы с помощью СКВИД-магнетометра MPMS XL (Quantum Design), имеющего опцию измерения действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Частотные зависимости действительной Re и мнимой Im частей магнитной восприимчивости комплекса Co^{2+} получены в диапазоне температур $2-5 \text{ K}$ и подмагничивающих DC полях 1 kOe и 3.2 kOe с амплитудой переменного AC поля 4 Oe . Образцы представляли собой порошок синтезированного соединения SIM (рис. 1), упакованный в желатиновую капсулу таким образом, что вклад капсулы в сигнал был пренебрежимо мал. Сигнал от SIM образца при 2 K в переменном магнитном поле представлен на рис. 2 (точки 1). Этот сигнал имеет искаженную форму и не может быть аппроксимирован чистой гармонической функцией (см. кривую 2 на рис. 2). Так как эти искажения, указывающие на присутствие гармоник более высокого порядка, были невелики, в отдельной серии

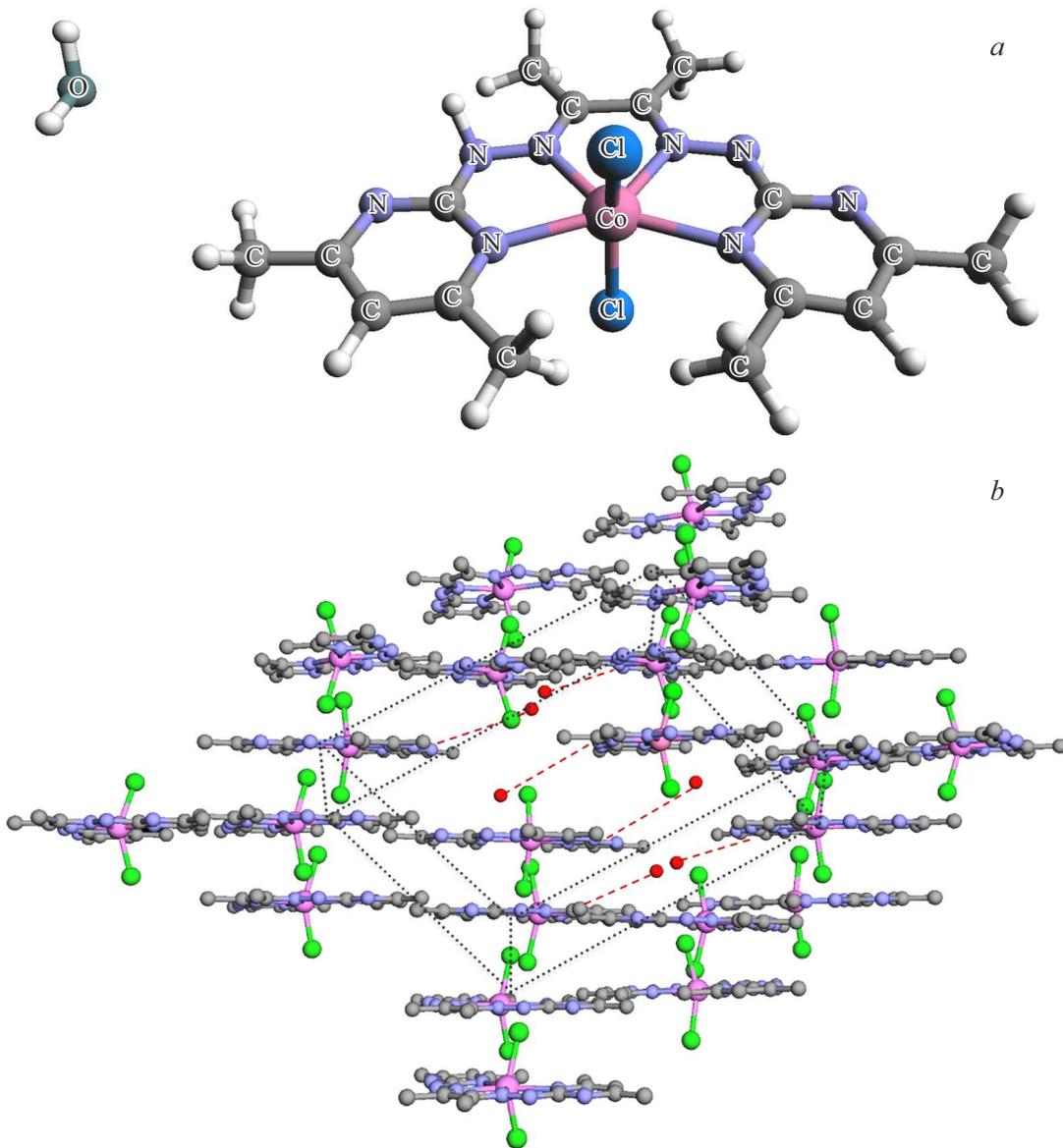


Рис. 1. Молекулярная структура (а) и проекция фрагмента кристаллической структуры (б) комплекса $[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L = продукт бис-конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидина), согласно [15,16].

экспериментов мы убедились, что в ионах, в которых отсутствует замедленная релаксация при 2 К, искажения синусоидального сигнала не наблюдаются.

Намагниченность M в переменном поле $H_{\text{AC}} = h \sin \omega t$ является функцией времени t , которую можно разложить следующим образом в гармонический ряд [1,2,7]:

$$M(t) = M_{1\omega} \sin(\omega t + \theta_{1\omega}) + M_{2\omega} \sin(2\omega t + \theta_{2\omega}) + M_{3\omega} \sin(3\omega t + \theta_{3\omega}) + \dots, \quad (1)$$

где ω — угловая частота внешнего поля ($\omega = 2\pi f$), $M_{n\omega}$ — n -ая гармоническая составляющая (где n — целое число), $\theta_{n\omega}$ — фазовая задержка гармоники $M_{n\omega}$ относительно внешнего поля H_{AC} . Мнимые и действительные действительной и мнимой компоненты магнит-

ного момента образца могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Re}}^{(1)} &= M_{1\omega} \cos \theta_{1\omega}, \\ \chi_{\text{Im}}^{(1)} &= -M_{1\omega} \sin \theta_{1\omega}, \\ \chi_{\text{Re}}^{(2)} &= M_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}, \\ \chi_{\text{Re}}^{(3)} &= M_{3\omega} \cos \theta_{3\omega}. \end{aligned} \quad (2)$$

Первая гармоника $\chi_{(1)}$ магнитного момента прямо пропорциональна внешнему магнитному полю. Вторая гармоника $\chi^{(2)}$ обычно применяется для анализа материалов, в которых есть спонтанная намагниченность [1,2]. Наконец третья гармоника $\chi^{(3)}$ является

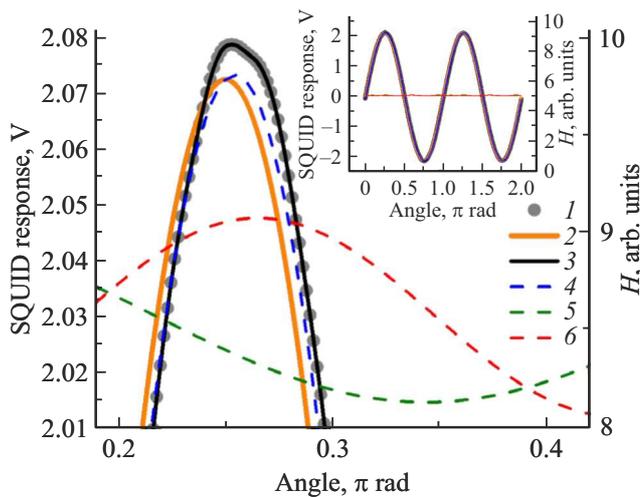


Рис. 2. (1) Сигнал образца, записываемый СКВИД-магнитометром, в переменном магнитном поле H_{AC} ; (2, 3) — аппроксимации чистой гармонической функции и выражением (1), соответственно; (4, 5, 6) — вклады первой, второй и третьей гармоник в сигнал, соответственно. На вставке зависимость сигнала АС намагнитченности образца от фазы переменного поля, измеренная в постоянном подмагничивающем DC поле $H_{DC} = 1000$ Ое. Амплитуда АС поля $h_{AC} = 4$ Ое.

сравнительно экзотической характеристикой, отличной от нуля в сравнительно редких случаях. Одним из примеров таких ситуаций являются спиновые стекла, где имеется локально кооперативное, но при этом разупорядоченное в среднем, направление спинов [5]. Таким образом, отличное от нуля значение $\chi^{(3)}$ обычно подтверждает наличие стекло-образного состояния вследствие фрустрации магнитных моментов магнитных доменов (без фазового перехода) или слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках [1,2,5]. Поэтому для поиска возможного спин-стеклового состояния мы использовали действительную и мнимую части третьей гармоники $\chi_{Re}^{(3)}(f)$ и $\chi_{Im}^{(3)}(f)$, помимо вторых $\chi_{Re}^{(2)}(f)$ и $\chi_{Im}^{(2)}(f)$ и первых $\chi_{Re}^{(1)}(f)$ и $\chi_{Im}^{(1)}(f)$ магнитной восприимчивости.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Магнитный момент комплексов в постоянном магнитном поле

Зависимости молярной намагнитченности M от поля H при температурах 2–10 К показаны на рис. 3, а. На этих зависимостях отсутствует гистерезис, что свидетельствует об отсутствии дальнего ферромагнитного порядка в образцах. Намагнитченность насыщения при 50 кОе соответствует эффективному магнитному моменту иона $\mu_{eff} = 4.2 \mu_B$, что хорошо согласуется с данными для Co^{2+} , полученными другими авторами и объясняется примешиванием орбитального момента

иона L к спиновому моменту $S = 1/2$. В результате общий угловой момент иона J выше, чем ожидалось бы для чисто спинового момента. Это примешивание возникает потому, что замораживание орбитального момента кристаллическим полем в таких ионах происходит лишь частично.

Температурные зависимости молярной намагнитченности M , умноженной на температуру T , во внешних полях $H = 1–4$ кОе показаны на рис. 3, б. Величина MT для парамагнетика удобна тем, что в высокотемпературной области должна быть независима от температуры, согласно закону Кюри $M \sim C/T$. В низкотемпературной области даже в парамагнетике с невзаимодействующими спинами эта величина уменьшается в результате перехода от классической к квантовой статистике заполнения Зеемановских уровней энергии. Зависимости сравниваются с предсказаниями теории для парамагнетика с невзаимодействующими моментами ионов и с учетом взаимодействия (сплошные линии на рис. 3, б). Подробно это будет обсуждено далее. В данной работе, в отличие от работы [15], где приведены полные температурные зависимости намагнитченности вплоть до 300 К, нас интересовала только низкотемпературная часть, отклонение которой от функции Бриллюэна дает информацию о взаимодействиях между магнитными моментами отдельных ионов.

Помимо динамической магнитной восприимчивости, в литературе часто используют статическую магнитную восприимчивость, которая вместо производной $\chi = dM/dH$ определяется, как отношение $\chi_s = M/H$. Эта величина равна динамической восприимчивости в той области температур, где намагнитченность прямо пропорциональна магнитному полю $M \sim H$, т.е. в тех условиях, когда отсутствуют нелинейные вклады различных взаимодействий в намагнитченность. На рис. 3, с точками представлена экспериментальная температурная зависимость $\chi_s(T)$ и ее сравнение с законом Кюри (сплошная линия). Видно, что ниже 10 К наблюдается существенное уменьшение величины χ_s по сравнению с ее значениями для идеального парамагнетика.

Представленные результаты исследований комплексов в постоянном магнитном поле свидетельствуют о том, что при низких температурах менее 5–10 К в образце возникают ионные магнитные взаимодействия между ионами, которые не могут быть объяснены магнитным дипольным взаимодействием, которое составляет ~ 0.1 К.

3.2. Нелинейная магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле

В [15] было обнаружено два релаксационных процесса, один из которых, низкочастотный) был обнаружен при 1 Hz, а другой (высокочастотный) — при 1000 Hz. Подробный анализ температурных зависимостей этих максимумов был представлен в [15]. В данной работе

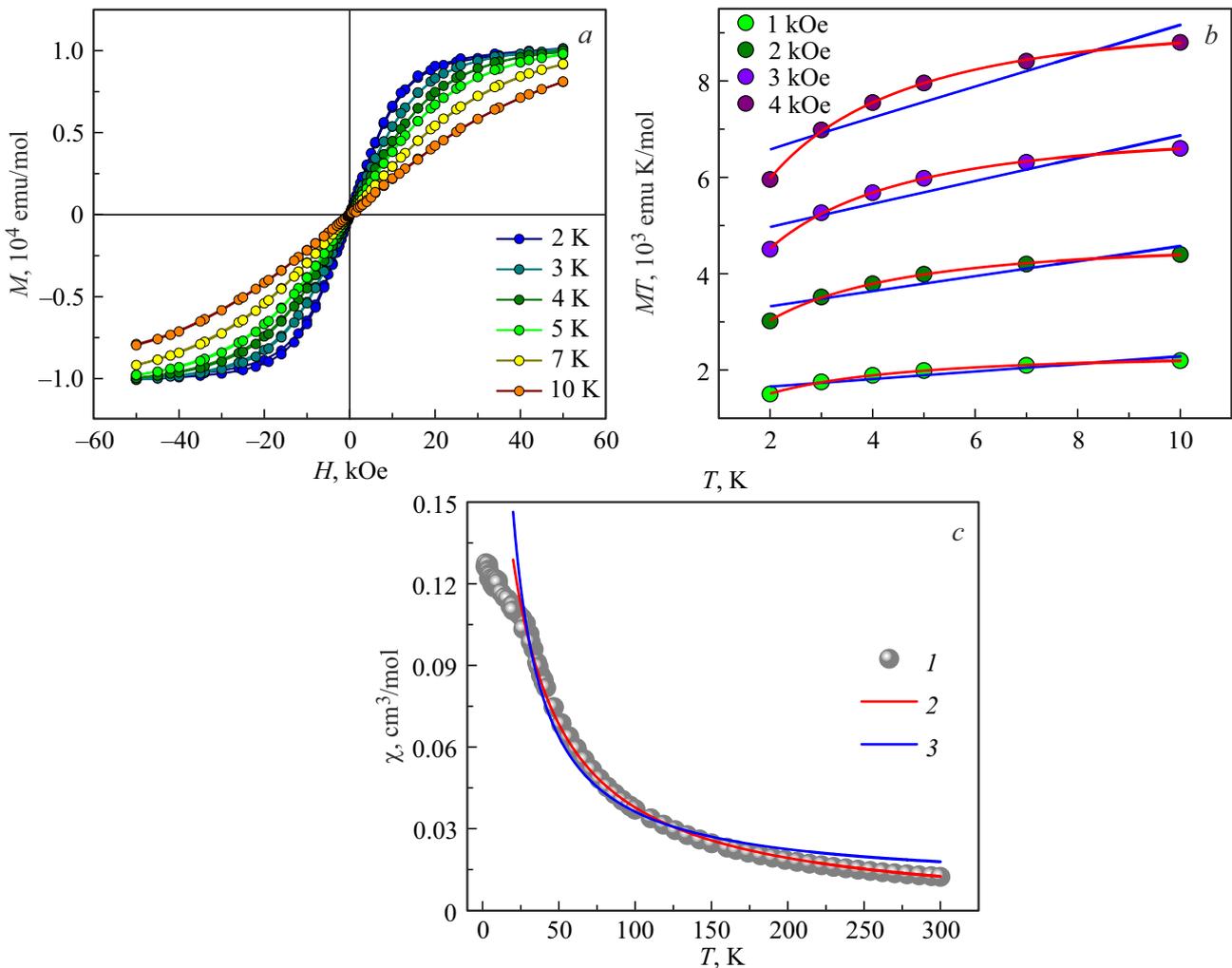


Рис. 3. (а) Зависимость намагниченности M от поля H при температурах 2–10 К для моно-ионного магнита Co(II). (b) Температурная зависимость магнитного момента M , умноженного на температуру T , во внешних полях $H = 0–4$ кОе для моно-ионного магнита Co(II). Зависимости $MT(T)$ аппроксимированы функцией Бриллюэна при постоянном поле: синие кривые соответствуют аппроксимации с параметром $T_0 = 0$, красные кривые соответствуют параметру $T_0 = 1.5$ К. (с) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для Co(II) (серые символы 1), аппроксимированная функцией Бриллюэна, деленной на H : синяя кривая 3 соответствуют аппроксимации с параметром $T_0 = 0$, красная кривая 2 соответствуют параметру $T_0 = 1.5$ К.

акцент сделан только на низкотемпературную область 2–5 К, где ожидаемы кооперативные спиновые явления. Поэтому в данной работе частотные зависимости различных гармоник магнитной восприимчивости, были получены в полях 1 кОе и 3.2 кОе в [15].

На рис. 4, *a–f* представлены частотные зависимости действительной Re и мнимой Im частей магнитной восприимчивости для первой гармоники $\chi_{\text{Re}}^{(1)}(f)$ и $\chi_{\text{Im}}^{(1)}(f)$ (*a, b*), для второй гармоники $\chi_{\text{Re}}^{(2)}(f)$ и $\chi_{\text{Im}}^{(2)}(f)$ (*c, d*) и для третьей гармоники $\chi_{\text{Re}}^{(3)}(f)$ и $\chi_{\text{Im}}^{(3)}(f)$ (*e, f*) при 2–5 К в постоянном магнитном поле $H_{\text{DC}} = 1$ кОе. Частотные зависимости действительной и мнимой частей первой гармоники $\chi_{\text{Re}}^{(1)}(f)$ и $\chi_{\text{Im}}^{(1)}(f)$ (*a, b*) сходны с зависимостями, полученными в [15]. Зависимость $\chi_{\text{Re}}^{(1)}(f)$ представляет собой ступеньку, а за-

висимость $\chi_{\text{Im}}^{(1)}(f)$ — максимум. Обе эти особенности смещаются при повышении температуры от 2 до 5 К в сторону больших частот.

Амплитуды второй и третьей гармоник ожидаемо малы, однако их частотные зависимости свидетельствуют о нелинейности магнитной восприимчивости. Действительная часть и мнимая части второй гармоники $\chi_{\text{Re}}^{(2)}(f)$ и $\chi_{\text{Im}}^{(2)}(f)$ демонстрируют максимумы вблизи 1 Hz при температуре 2 К в постоянном магнитном поле $H_{\text{DC}} = 1$ кОе (рис. 4, *c, d*). В этом же подмагничивающем поле вблизи 1 Hz наблюдаются максимумы и третьей гармоники $\chi_{\text{Re}}^{(3)}(f)$ и $\chi_{\text{Im}}^{(3)}(f)$ (рис. 4, *e, f*). Для всех гармоник имеется небольшой подъем в диапазоне частот 100–1000 Hz, т. е. при тех же частотах, где наблюдается максимум мнимой части первой гармоники.

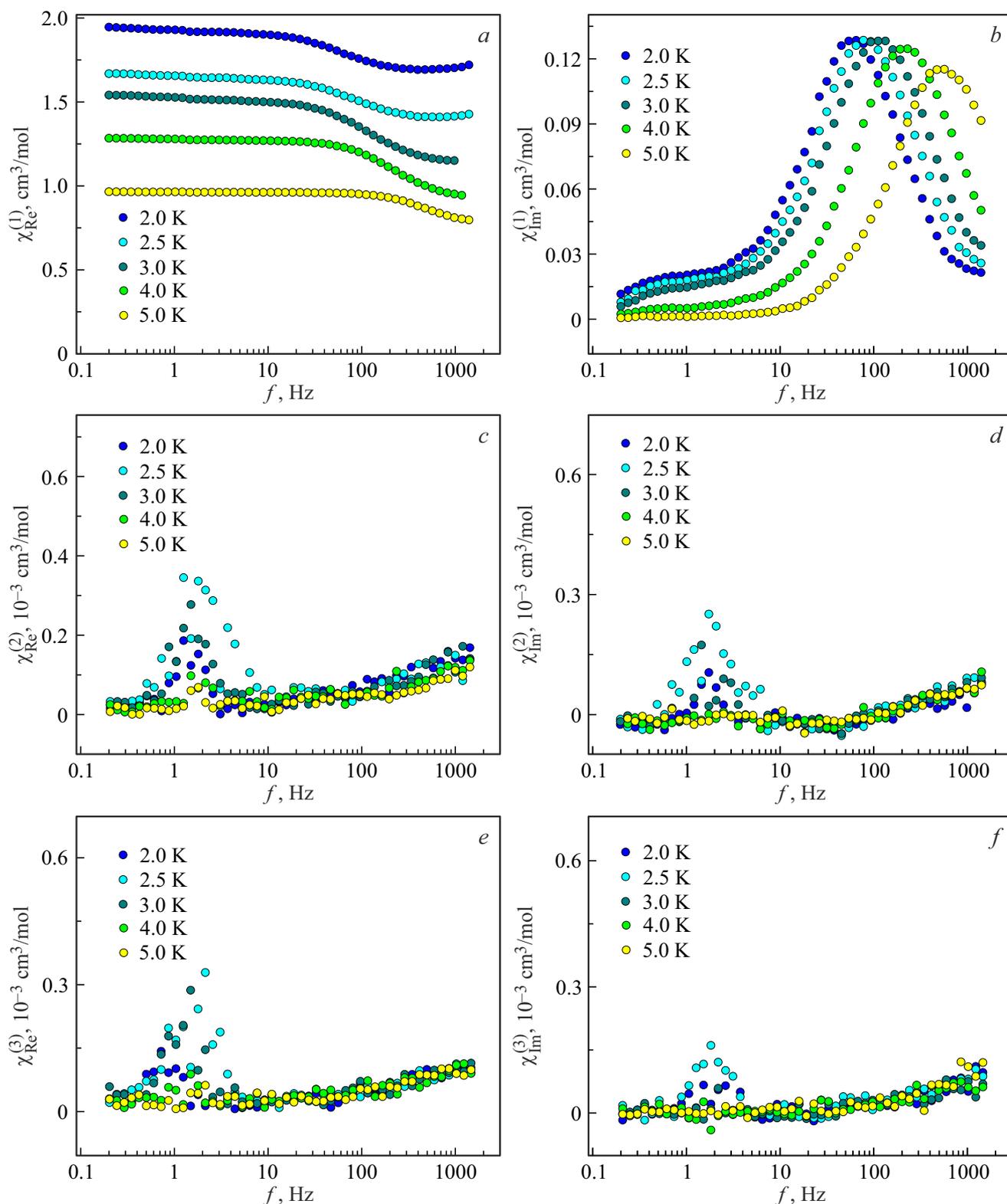


Рис. 4. Частотные зависимости действительных $\chi_{\text{Re}}^{(1)}$ (a), $\chi_{\text{Re}}^{(2)}$ (c), $\chi_{\text{Re}}^{(3)}$ (e) и мнимых $\chi_{\text{Im}}^{(1)}$ (b), $\chi_{\text{Im}}^{(2)}$ (d), $\chi_{\text{Im}}^{(3)}$ (f) частей магнитной восприимчивости образца в постоянном поле 1000 Oe для гармоник $n = 1, 2, 3$ при температуре в диапазоне 2–5 K.

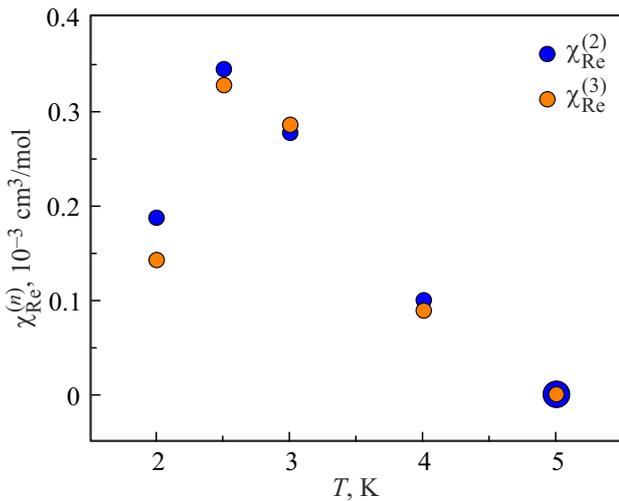


Рис. 5. Амплитуды максимумов действительных частей второй $\chi_{Re}^{(2)}$ и третьей $\chi_{Re}^{(3)}$ гармоник магнитной восприимчивости образца в постоянном поле 1 кОе.

С ростом температуры амплитуда максимумов второй и третьей гармоник быстро уменьшаются и приближаются к нулю уже при 5 К (рис. 5).

В поле $H_{DC} = 3200$ Ое первая гармоника демонстрирует ступеньку для действительной части магнитной восприимчивости $\chi_{Re}^{(1)}(f)$ и максимум для мнимой части $\chi_{Im}^{(1)}(f)$ при тех же частотах, что и компоненты полной магнитной восприимчивости в работе [15] (рис. 6, *a, b*). Вклады второй и третьей гармоник в этом поле при 1 Нз оказываются еще меньше по амплитуде и обнаруживаются лишь при самой низкой доступной температуре 2 К (рис. 6, *c-f*). Эти данные прямо свидетельствуют о возникновении нелинейности и наличии взаимодействия между магнитными моментами ионов при низких температурах 2–3 К.

4. Обсуждение

Сначала обсудим отклонения температурной зависимости магнитного момента образца от предсказаний теории для парамагнетика. В постоянном магнитном поле парамагнетик должен следовать функции Бриллюэна [24]:

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left[\frac{2S+1}{2S} x \right] - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left[\frac{1}{2S} x \right]. \quad (3)$$

$$x = \frac{g\mu_B B}{k(T+T_0)} S, \quad (4)$$

x — аргумент функции Бриллюэна, определяющий соотношение между Зеемановской энергией и тепловой энергией, $B = \mu_0 H$ — индукция магнитного поля; J — угловой момент иона металла; $g = 2$ — g -фактор; $\mu_B = 927.4 \cdot 10^{-23}$ эрг/Г — магнетон Бора; $\mu_0 = 1$ — абсолютная магнитная проницаемость;

$k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана; T — температура; T_0 — параметр, характеризующий энергию взаимодействий между ионами, приводящих к отклонению от функции Бриллюэна [24].

Зависимости $MT(T)$ на рис. 3, *a* аппроксимированы функцией Бриллюэна при постоянном поле 1 кОе. Синие сплошные линии соответствуют аппроксимации с параметром $T_0 = 0$ К, которая не дает совпадения с экспериментом. Красные сплошные линии соответствуют параметру $T_0 = 1.5$ К, введение которого приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом. Параметр $T_0 = 1.5$ К по крайней мере на порядок величины превышает межспиновое диполь-дипольное взаимодействие ~ 0.1 К. Он мог бы объясняться расщеплением энергетических уровней отдельного иона в кристаллическом поле, как это убедительно показано в [15]. Однако наличие 2-ой и 3-ей нелинейных гармоник магнитной восприимчивости (рис. 3) убедительно свидетельствует о межионных обменных взаимодействиях. Поэтому наиболее вероятная причина отклонения полевых зависимостей намагниченности от функции Бриллюэна при низких температурах — возникновение спиновых корреляций, которое не приводит к дальнему порядку вплоть до самой низкой температуры 2 К, используемой в наших экспериментах. Однако при этом возникают известные из литературы корреляции спинов в областях образца, приводящие к состоянию спинового стекла при температурах больших, чем температура магнитного упорядочения. Поскольку при $T < 5$ К намагниченность лежит ниже функции Бриллюэна, а температура Вейсса, определенная в [15], отрицательна, можно предполагать, что при $T < 2$ К должен возникнуть переход в антиферромагнитное состояние и точка Нееля $T_N < 2$ К. Наличие нелинейных гармоник магнитной восприимчивости говорит о том, что при 2 К система недалеко от точки магнитного перехода в антиферромагнитное состояние, и в ней есть магнитные корреляции. Эти условия, как известно из экспериментальных [25,26] и теоретических [27,28] исследований, достаточны для образования состояния спинового стекла.

Существует две модели спиновых стекол: Изинга и Гейзенберга. Эти модели различаются ограничениями, налагаемыми на ориентацию спинов: модель Изинга обусловлена ближним магнитным порядком, описывает вращения спина вверх или вниз, при этом величина случайной магнитной анизотропии $D \gg J$ (J — обменное взаимодействие), а в модели Гейзенберга ($D \ll J$) вращение спина может принимать различные направления, поскольку обусловлено дальним магнитным порядком [29].

К типичным свойствам спинового стекла можно отнести: наличие резкого излома на зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры T в малых магнитных полях (~ 1 Ое) и при низких частотах (~ 100 Нз). Излом обычно переходит в сглаженный максимум при увеличении поля до ~ 100 Ое, что и наблюдается в

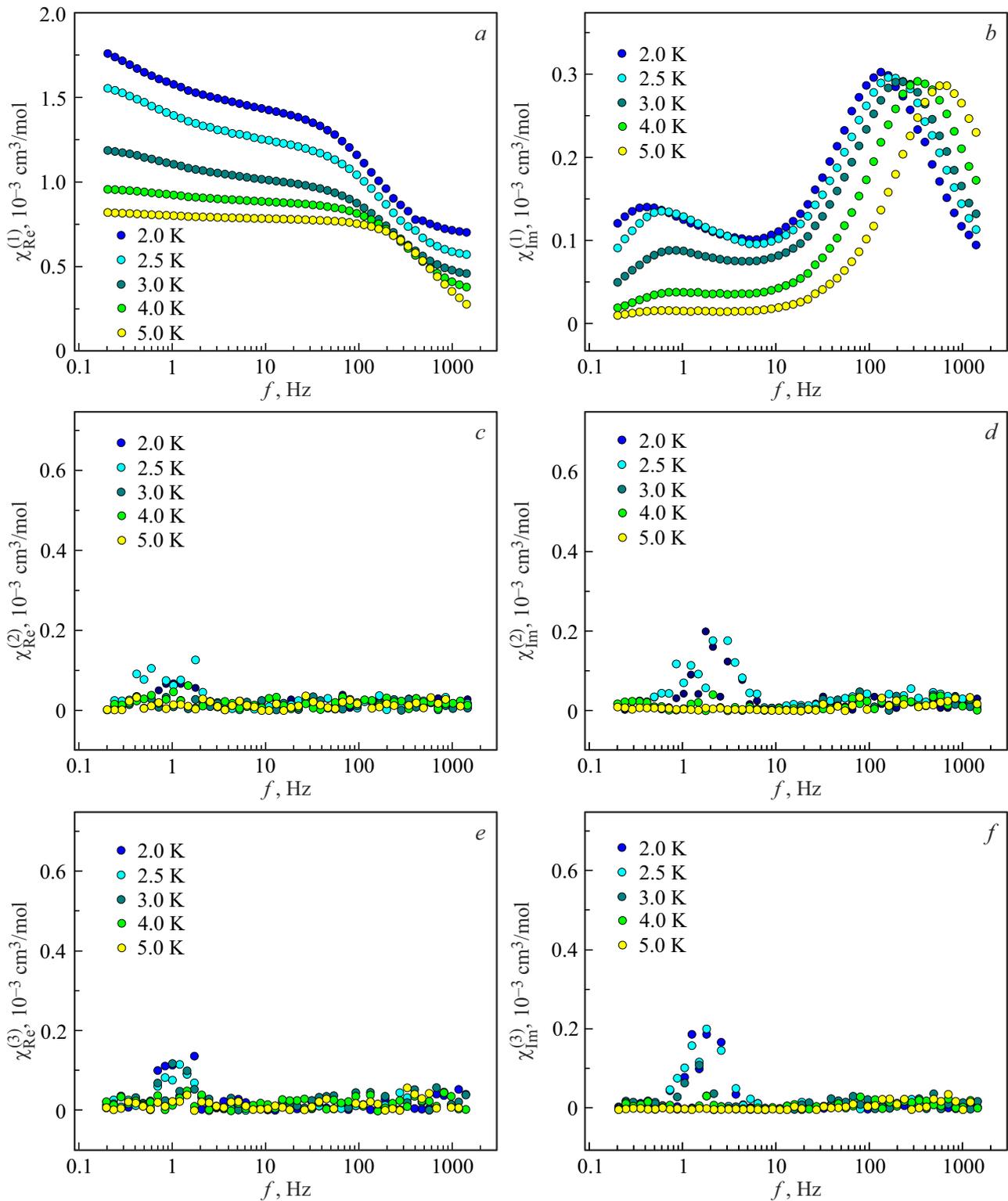


Рис. 6. Частотные зависимости действительных $\chi_{\text{Re}}^{(1)}$ (a), $\chi_{\text{Re}}^{(2)}$ (c), $\chi_{\text{Re}}^{(3)}$ (e) и мнимых $\chi_{\text{Im}}^{(1)}$ (b), $\chi_{\text{Im}}^{(2)}$ (d), $\chi_{\text{Im}}^{(3)}$ (f) частей магнитной восприимчивости образца в постоянном поле 3200 Oe для гармоник $n = 1, 2, 3$ при температуре в диапазоне 2–5 K.

нашей работе. Сильная зависимость χ от величины магнитного поля H имеет место, но зависимость от магнитной предыстории образца [7] не очевидна и требует дополнительных исследований. Наличие в спиновом

стекле большого числа вырожденных или метастабильных состояний, разделенных энергетическими барьерами, которые при достаточно низких температурах практически бесконечно высоки, обуславливает подобное по-

ведение намагниченности и магнитной восприимчивости и макроскопически большие времена релаксации [7].

Аналогичные ситуации известны из литературы. В парамагнитном состоянии $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ излом на температурной зависимости магнитного момента и зависимость намагниченности от магнитной предыстории образца при понижении температуры указывает на переход из парамагнитного состояния в спин-стекольное магнитное состояние с преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием в спиновой системе [30]. В [31] анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости позволил установить, что при низких температурах в поликристаллах $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ наблюдаются состояния спинового стекла с конкурирующими обменными взаимодействиями между ближайшими соседями, а также фрустрацией обменных взаимодействий при отсутствии дальнего магнитного порядка.

5. Выводы

В низкотемпературной области 2–5 К, где наблюдаются отклонения температурной зависимости от предсказаний функции Бриллюэна, обнаружены ненулевые частотно-зависимые компоненты второй и третьей гармоник магнитной восприимчивости. Эти компоненты указывают на нелинейность в системе спинов при наложении магнитного поля и могут быть связаны с межспиновым взаимодействием.

В исследуемом диапазоне температур наблюдаются антиферромагнитные корреляции спинов комплексов, однако температура Нееля не достигается при наименьшей доступной температуре 2 К. Образец находится в состоянии спинового стекла, в котором имеются спин-согласованные кластеры ионов, но отсутствует дальний магнитный порядок.

Высокая энергия одно-ионной анизотропии ионов Co^{2+} , превышающая обменное взаимодействие между ионами, позволяет предполагать, что спиновое стекло может быть описано в рамках теории Изинга, в которой даже при отсутствии аморфного разупорядоченного состояния кристаллической решетки, беспорядок в спиновой подсистеме обеспечивается локальной одно-ионной анизотропией, в отличие от модели Гейзенберга.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук АААА-А19-119111390022-2. Е.В. Дворецкая поддержана грантом РФФИ 20-33-90256.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Mito, M. Ogawa, H. Deguchi, M. Yamashita, H. Miyasaka. *J. Phys. Soc. Jpn* **81**, 064716 (2012).
- [2] M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, H. Deguchi, J. Kishine, K. Inoue, Y. Kousaka. *J. Phys. Soc. Jpn* **84**, 104707 (2015).
- [3] K. Tsuruta, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, Y. Yoshida, K. Inoue. *Polyhedron* **30**, 3262 (2011).
- [4] K. Tsuruta, M. Mito, H. Deguchi, J. Kishine, Y. Kousaka, J. Akimitsu, K. Inoue. *Phys. Rev. B* **97**, 094411 (2018).
- [5] Е.И. Головенчиц, В.А. Санин. *ФТТ* **41**, 8, 1437 (1999).
- [6] А.В. Лазута, И.И. Ларионов, В.А. Рыжов. *ЖЭТФ* **73**, 6, 1964 (1991).
- [7] M. Bałanda, H.-A.K. von Nidda, M. Heinrich, A. Loid. *Relaxation Phenomena*. Springer Berlin, Heidelberg. (2003). P. 89–135.
- [8] H. Sompolinsky, A. Zippelius, *Phys. Rev. B* **25**, 6860 (1982).
- [9] L. Onsager. *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [10] J.A. Mydosh. *Spin glasses: an experimental introduction*. Taylor & Francis, London, Washington (1993). 280 p.
- [11] B. Dieny, B. Barbara. *J. Phys.* **46**, 293 (1985).
- [12] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. *УФН* **160**, 9, 75 (1990).
- [13] J.R.L. de Almeida, D.J. Thouless. *J. Phys. A* **11**, 983 (1978).
- [14] Е.В. Дворецкая, Д.В. Королев, О.В. Коплак, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **63**, 11, 1874 (2021).
- [15] Y.P. Tupolova, I.N. Shcherbakov, L.D. Popov, V.E. Lebedev, V.V. Tkachev, K.V. Zakharov, A.N. Vasiliev, D.V. Korchagin, A.V. Palii, S.M. Aldoshin. *Dalton Trans.* **48**, 6960 (2019).
- [16] Y.P. Tupolova, I.N. Shcherbakov, L.D. Popov, R.B. Morgunov, D.V. Korchagin, V.E. Lebedev, A.V. Palii, S.M. Aldoshin. *Dalton Trans.* **49**, 15592 (2020).
- [17] О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, Е.И. Куницына, Д.В. Королев, А.В. Палий, Р.Б. Моргунов. *Письма в ЖЭТФ*, **113**, 12, 825 (2021).
- [18] E. Dvoretckaya, A. Palii, O. Koplak, R. Morgunov. *J. Phys. Chem. Solids* **157**, 110210 (2021).
- [19] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3336 (2011).
- [20] G.A. Timco, T.B. Faust, F. Tuna, R.E.P. Winpenny. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3067 (2011).
- [21] G. Serrano, L. Poggini, M. Briganti, A.L. Sorrentino, G. Cucinotta, L. Malavolti, B. Cortigiani, E. Otero, P. Saintavit, S. Loth, F. Parenti, A.-L. Barra, A. Vindigni, A. Cornia, F. Totti, M. Mannini, R. Sessoli. *Nature Mater.* **19**, 546 (2020).
- [22] F. Luis, J. Bartolome, J.F. Fernandez, J. Tejada, J.M. Hernandez, X.X. Zhang, R. Ziolo. *Phys. Rev. B* **55**, 17, 11448 (1997).
- [23] F. Luis, R. Lopez-Ruiz, A. Millan, J.L. Garcia-Palacios. *Comptes Rendus Chimie* **11**, 10, 1213 (2008).
- [24] Р.Б. Моргунов, Р.П. Шибяева, Э.Б. Ягубский, Т. Kato, Y. Tanimoto. *ЖЭТФ* **129**, 139 (2006).
- [25] H. Maletta, W. Felsch. *Z Physik B* **37**, 55 (1980).
- [27] I. Morgenstern, K. Binder. *Phys. Rev. B* **22**, 288 (1980).
- [28] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. *УФН* **157**, 267 (1989).
- [29] K.S. Burch, D. Mandrus, J.-G. Park. *Nature* **563**, 47 (2018).
- [30] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, М.С. Молокеев, Д.А. Великанов. *ФТТ* **60**, 3, 526 (2018).
- [31] Т.В. Дрокина, М.С. Молокеева, Д.А. Великанов, Г.А. Петраковский, О.А. Баюкова. *ФТТ* **62**, 3, 413 (2020).

Редактор Т.Н. Василевская