

СПИНОВЫЕ СОЛИТОНЫ И ВОЛНЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХИРАЛЬНЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

Р. Б. Моргунов^{a}, М. В. Курман^a, В. Л. Бердинский^b, К. Иное^{c**}, Ж. Кичине^{d**}*

^a *Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Оренбургский государственный университет
460018, Оренбург, Россия*

^c *Hiroshima University, Higashi Hiroshima, 739-8526, Japan*

^d *Kushu University of Technologies, Kushu, Faculty of Engineering, 804-8550, Japan*

Поступила в редакцию 17 июля 2007 г.

В спектрах электронного спинового резонанса в хиральных двумерных монокристаллах $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}-(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ с двумерным упорядочением спинов и в хиральных монокристаллах $[\text{Mn}\{(\text{R}/\text{S})\text{-pn}\}_2[\text{Mn}\{(\text{R}/\text{S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ с трехмерным магнитным порядком обнаружены резонансные моды, соответствующие спин-солитонному резонансу. Показано, что в кристаллах обоих типов наблюдается также спин-волновой резонанс, подобный возбуждению стоячих спиновых волн в тонких магнитных пленках. В рацемических кристаллах первого типа спин-солитонный резонанс отсутствует. Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о влиянии хиральности кристаллов на спиновые возбуждения (стоячие волны и солитоны) в кристаллах.

PACS: 75.30.Fv, 75.50.Xx

1. ВВЕДЕНИЕ

Спиновые волны и солитоны спиновой плотности были обнаружены в тонких ферромагнитных пленках и интенсивно исследовались в течение нескольких десятилетий [1–4]. В последнее время интерес к спин-волновым явлениям вновь повысился в связи с теоретическим предсказанием новых типов магнитных возбуждений в наноструктурах [5, 6] и молекулярных магнетиках [7, 8]. Эти новые классы магнитных сред открывают возможности для получения фундаментальной информации о природе спиновых волн, поскольку позволяют изменять обменное взаимодействие и магнитную анизотропию в желаемом направлении. В частности, в физике молекулярного магнетизма и в химическом спиновом дизайне существует направление исследований, которое заключается в синтезе хиральных магнетиков. К настоящему времени синтезировано множество металлоорга-

нических соединений [9–15], кристаллическая структура которых лишена центра инверсии, обменное взаимодействие Дзялошинского–Мория дает существенный вклад в магнитные свойства, а структурная хиральность индуцирует хиральность спиновой плотности, обнаруживаемую методами мюонной и нейтронной дифракции [15]. Поначалу главной причиной интереса к таким соединениям были их магнитооптическая активность и потребность в практическом использовании эффекта Фарадея в оптически прозрачных магнетиках с регулируемым распределением спиновой плотности [14]. Несмотря на многочисленные попытки обнаружения влияния хиральности кристаллов на их магнитный момент, до сих пор не существует ни одного свидетельства такого влияния. Причина в том, что в качестве характеристики магнитных свойств использовался магнитный момент образца, инвариантный по отношению к операции инверсии. В результате появилась распространенная точка зрения, согласно которой хиральность кристаллов не может влиять на магнитные свойства кристаллов. Очевидно, что такого запрета не суще-

*E-mail: morgunov20062006@yandex.ru

**К. Inoue, J. Kishine

ствует для спин-волновых явлений. Более того, имеются экспериментальные свидетельства о различиях ЭПР-спектров в рацемических и хиральных кристаллах даже в парамагнитной фазе [16, 17]. Причина, по которой можно ожидать влияния хиральности структуры на спектры магнитного резонанса в магнитоупорядоченной фазе, заключается в том, что, хотя полный магнитный момент не чувствителен к хиральности, от нее могут сильно зависеть генерация, подвижность и релаксация спин-волновых возбуждений (спиновых волн и солитонов спиновой плотности), если таковые будут обнаружены.

Кроме того, можно ожидать, что в хиральных кристаллах могут существовать спиновые возбуждения новых типов, запрещенные в centrosymmetric ахиральных кристаллах. В работе [8] были предсказаны пространственные (трехмерные) солитоны спиновой плотности в молекулярных магнетиках $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ с хиральной структурой, а также получены косвенные экспериментальные подтверждения их существования. Позднее в работе [18] были получены спектры спин-солитонного резонанса, возбуждаемого микроволновым магнитным полем в хиральных ферримагнетиках. Эти спектры и закономерности следования спин-солитонных резонансных мод прямо доказывают существование магнитных возбуждений нового типа. Ранее, до работы [18], солитоны спиновой плотности наблюдались только в тонких пленках и квазиодномерных структурах. В данной работе предпринято систематическое исследование спиновых возбуждений в хиральных и рацемических кристаллах двух типов, различающихся пространственной структурой и характером обменного взаимодействия в них. В слоистых двумерных кристаллах $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}-(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ наблюдается квазидвумерное упорядочение спинов в молекулярных плоскостях, образованных чередующимися ионами Mn^{2+} и Cr^{3+} (рис. 1а). Признаки двумерного ферримагнетизма в GN были установлены в работе [19], где были определены также и магнитные характеристики ферримагнитного состояния GN (поле анизотропии 2500 Э, температура Кюри $T_C = 37$ К и т. п.). Спиновая динамика в ферримагнитных кристаллах YN была исследована в работе [20], где было показано, что в них наблюдается трехмерное упорядочение спинов в отличие от GN. В работе [20] были также установлены основные параметры магнитного состояния кристаллов YN: температура перехода в ферримагнитное состояние $T_C = 53$ К, направление оси легкого намагничивания вдоль

оси с кристалла.

Цель нашей работы заключалась в проведении сравнительного анализа спектров электронного магнитного резонанса в хиральных и рацемических кристаллах GN с двумерным и YN с трехмерным типом магнитного порядка в ферримагнитной фазе, а также в разделении различных типов магнитных резонансов, обнаружении спин-волновых явлений и влияния хиральности на магнитно-резонансные спектры кристаллов.

2. МЕТОДИКА

Диэлектрические, оптически прозрачные монокристаллы $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ были получены в виде удлиненных плоских прямоугольных пластинок (игл) желтого цвета (Yellow Needle или далее YN). Такую же форму имели зеленоватые кристаллы $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}-(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (Green Needle или далее GN). Размеры кристаллов составляли около $2 \times 0.5 \times 0.02$ мм³. Подробно методика химического синтеза и выращивания кристаллов описана в работе [14]. Рентгеноструктурный анализ гексагонального кристалла YN выявил формирование трехмерной хиральной сетки (рис. 1б). Четыре цианидные группы $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ ионов координированы с ионами Mn^{2+} и формируют биметаллические геликоидальные петли с осью, параллельной кристаллографической оси с. Атомная структура GN показана на рис. 1а. Процедура получения этих кристаллов подробно описана в работе [13]. В наших экспериментах использовались как хиральные, так и рацемические кристаллы GN. При этом рацемичность обеспечивалась чередованием «правых» и «левых» хиральных форм лигандов в структуре кристалла, так что в наших экспериментах с длиной волны СВЧ-поля около 3 см, превышающей параметр решетки на много порядков величины, возможные различия вкладов от «левых» и «правых» элементарных ячеек усреднялись и были равны нулю.

В экспериментах использовали спектрометр ЭПР X-диапазона частоты микроволнового магнитного поля (около 9.5 ГГц) Bruker EMX с прямоугольным резонатором типа H₁₀₂, частотой модуляции 100 кГц и диапазоном развертки постоянного магнитного поля $B_0 = 0\text{--}1.5$ Тл. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчи-

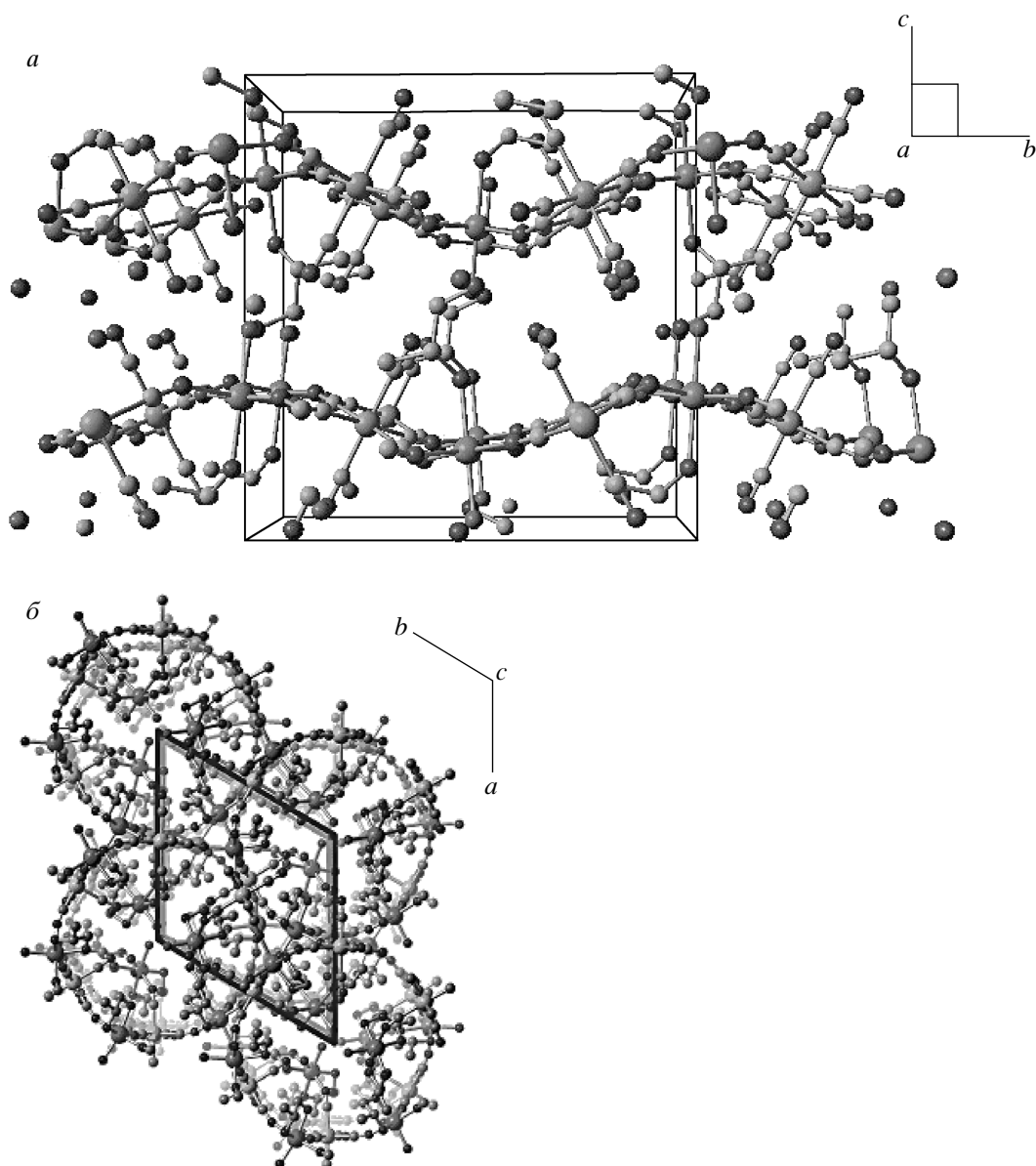


Рис. 1. Атомная структура хиральных кристаллов: *a* — GN, вид вдоль оси *a*; *b* — YN, вид вдоль оси *c*

вости кристалла $d\chi/dH$. Кристаллы помещались в пучность магнитной составляющей микроволнового поля в супразиловой трубке, наполненной аргоном. Нерастворимые образцы крепились с помощью специального низкотемпературного клея фирмы DIN, не дающего сигналов магнитного резонанса в спектре. Добротность резонатора $Q = 12000\text{--}13000$ оставалась постоянной в процессе измерений при $T = 4$ К. Температура варьировалась в диапазоне $T = 4\text{--}290$ К в криостате ESR 900 Oxford Instruments. В диапазоне 4–10 К температура в

процессе записи спектров поддерживалась с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-2}$. Мощность СВЧ в большинстве экспериментов составляла 10^{-4} Вт. Специальные меры предосторожности были предприняты для контроля частоты микроволнового поля, которая поддерживалась с помощью АПЧ постоянной, измерялась электронным частотомером с периодом 0.5 с, и в процессе измерений ее колебания не превышали 10^{-6} от основной частоты спектрометра, в том числе при попадании в условия резонанса. В качестве калибровочного образца использовался па-

рамагнитный образец ДФПГ (α' -дифенил- β -пикрил гидрозил), который, как известно, позволяет точно определить g -фактор исследуемого образца и частоту спектрометра. В работах [19, 20] были выполнены оценки размагничивающего фактора, влияющего на положение линий магнитного резонанса в плоской прямоугольной пластинке, и было показано, что его величиной можно пренебрегать при намагниченностях насыщения, полученных ранее для кристаллов YN и GN . Там же было показано, что ось легкого намагничивания направлена вдоль кристаллографической оси c в кристаллах YN и вдоль оси a в кристаллах GN .

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Спектры электронного магнитного резонанса в хиральных двумерных и трехмерных кристаллах

В парамагнитном состоянии при температурах выше 37 К для GN и 53 К для YN в спектрах ЭПР кристаллов обоих типов наблюдалась одиночная линия лоренцевой формы, температурные и угловые зависимости которой подробно исследованы нами в работах [19, 20]. Поэтому в данной статье основное внимание будет сфокусировано на исследовании коллективных спиновых возбуждений при температурах, меньших температур Кюри исследуемых кристаллов.

При температуре 4 К (и других температурах ниже $T_C = 53$ К) в хиральных кристаллах YN наблюдается сложный спектр магнитного резонанса (рис. 2а), который можно разделить на две убывающие последовательности максимумов: последовательность максимумов 1а, 2а, 3а, ..., убывающая в сторону слабых полей, и последовательность максимумов 1б, 2б, 3б, ..., убывающая в сторону сильных полей и содержащая в отдельных случаях до 30–40 линий (на рис. 2а пронумерованы лишь первые четыре из них). Каждый максимум имеет набор сателлитов или может быть охарактеризован тонкой структурой, которую, однако, не будем принимать во внимание в дальнейшем, сосредоточив внимание на пиках максимальной амплитуды. Рацемических кристаллов YN в нашем распоряжении не было.

В кристаллах GN спектры электронного спинового резонанса при произвольной ориентации образца также представляли собой (как минимум) две последовательности пиков, убывающих по амплитуде в сторону слабых и сильных магнитных полей (рис. 3).

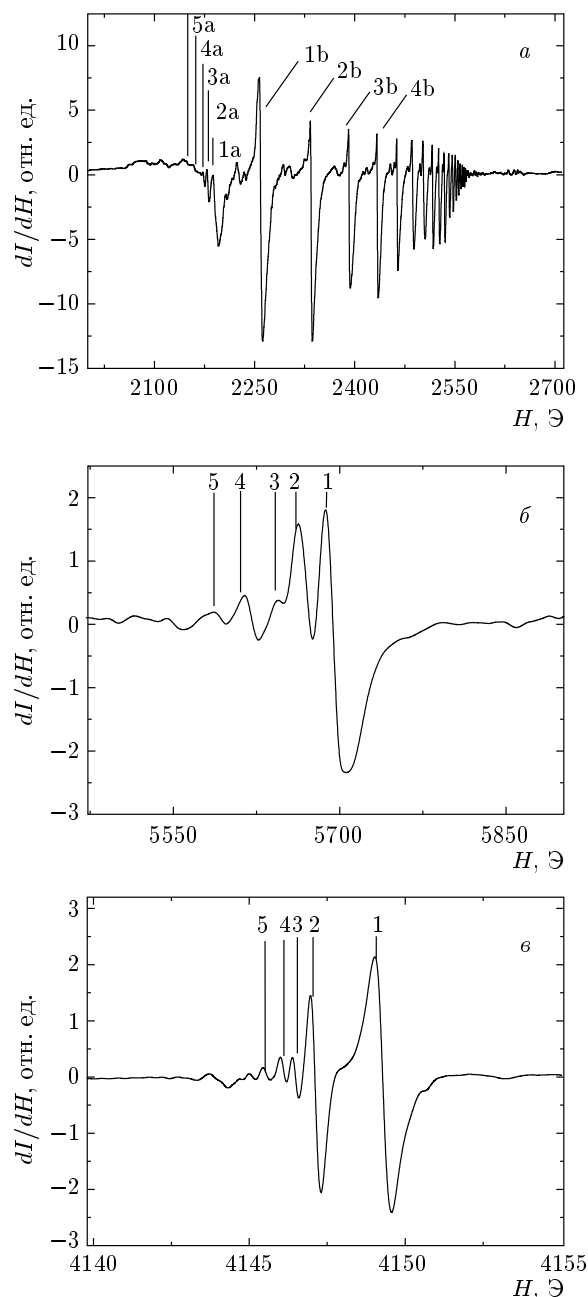


Рис. 2. Спектры электронного спинового резонанса при 4 К при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль оси c : а — в хиральных кристаллах YN ; б — в хиральных кристаллах GN ; в — в рацемических кристаллах GN

При этом спектры хиральных кристаллов (рис. 3а) заметно отличались от спектров рацемических кристаллов (рис. 3б). Например, «правые» последовательности пиков, ширина которых H_{pp} и интервал между кото-

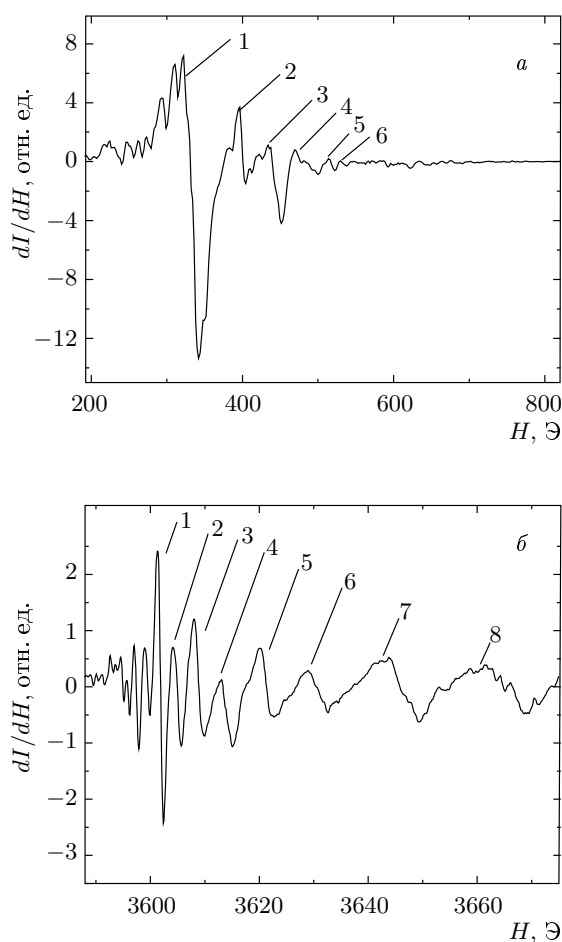


Рис. 3. Спектры электронного спинового резонанса при 4 К при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль кристаллографической оси *a*: *a* — в хиральных кристаллах GN; *б* — в рацемических кристаллах GN

рыми $\Delta H = H_{res,i+1} - H_{res,i}$ уменьшались по мере увеличения поля (рис. 3*а*). В рацемических кристаллах GN величины H_{pp} и ΔH увеличивались с ростом магнитного поля (рис. 3*б*).

При ориентации постоянного магнитного поля вдоль оси *c* в кристаллах GN наблюдались лишь «левые» последовательности пиков, убывающих по амплитуде в сторону уменьшения полей (рис. 2*б*, 2*в*). При этом они были аналогичны между собой в хиральных (рис. 2*б*) и рацемических (рис. 2*в*) образцах GN, а также имели много общего с «левыми» последовательностями в образцах YN (рис. 2*а*).

Были получены спектры электронного спинового резонанса в левохиральных и правохиральных кристаллах YN и GN (на рисунках не приводятся). Установлено, что эти спектры не отличаются друг от друга при прочих равных условиях. Одним из важных

условий воспроизводимости спектров является охлаждение кристаллов до низких температур в одинаковом магнитном поле, превышающем поле насыщения, составляющее примерно 1000 Э. Это стабилизирует распределение намагниченности в образцах и позволяет сравнивать между собой кристаллы различных типов.

Отметим, что разделение последовательностей резонансных пиков на «правые» и «левые» было возможным только при определенных ориентациях постоянного магнитного поля спектрометра. В произвольной ориентации образца наблюдалось наложение этих последовательностей друг на друга, анализ и сравнение спектров в разных кристаллах и при разных условиях были сильно затруднены. Однако, как будет показано далее, получение температурных зависимостей магнитных восприимчивостей (вторых интегралов спектра линии), характеризующих отдельные линии, позволяет разделять их на две группы: «левые» и «правые» даже для случаев наложения последовательностей и кажущейся хаотичности в распределении амплитуд пиков.

3.2. Спин-волновой резонанс

Поскольку в ферромагнитном состоянии могут возбуждаться магнитоупругие колебания кристаллов, которые приводят к появлению множественных резонансных линий (моды Уолкера [21, 22]), нами была исследована пара плоских кристаллов одного и того же типа с различной естественной огранкой. В этих проверочных экспериментах было установлено, что изменение формы и размеров кристаллов (при их постоянной толщине) не влияет на вид спектра магнитного резонанса в них (рис. 4).

Поэтому для интерпретации спектров необходимо привлекать представления о других типах коллективных спиновых возбуждений в магнитоупорядоченных твердых телах. Одним из наиболее известных типов резонансов, приводящих к наблюдению последовательности резонансных линий, убывающих по амплитуде в сторону уменьшения магнитного поля, является спин-волновой резонанс [1]. Этот вид резонансов наблюдается, как правило, в тонких пленках (обычно толщиной около 100 нм), поскольку его возбуждение связано с передачей энергии от микроволнового поля к стоячей спиновой волне. При этом длина волны должна быть сопоставима с толщиной пленки, чтобы неоднородность образца не приводила к смешиванию резонансов, отвечающих разным длинам волн. Одним из критериев идентификации спин-волнового резонанса является

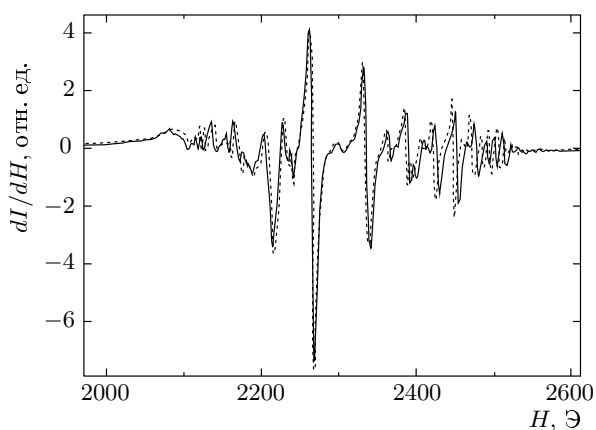


Рис. 4. Спектры электронного спигового резонанса при 9 К при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль кристаллографической оси *a* в хиральных кристаллах YN : для исходной пластинки длиной 1.1 мм с гладкими краями, для ее фрагмента той же толщины длиной 0.3 мм с отколотыми острыми краями

квадратичная зависимость H_{res} резонансного поля n -го пика от его номера n :

$$H_{res} = H_0 - D(\pi n/d)^2, \quad (1)$$

где H_0 — резонансное поле однородной моды, отвечающей ферромагнитному резонансу, D — обменная жесткость, d — толщина пленки. С точностью до постоянного слагаемого эта зависимость выполняется при самых различных условиях закрепления спинов на поверхностях пленки, в том числе, когда на одной из поверхностей ориентация спинов не зафиксирована, как это может быть у нас в случае большой толщины кристалла [22]. Характерной особенностью спин-волнового резонанса является убывание амплитуды резонансных линий в сторону слабых полей [4]. Насколько известно авторам, ни при каких граничных условиях «закрепления» спинов невозможно убывание последовательности в направлении сильного поля для этого типа резонансов. Поэтому для проверки гипотезы о возбуждении спин-волнового резонанса в наших кристаллах были использованы лишь левые части спектров, демонстрирующие внешнее сходство с предсказаниями спин-волновых уравнений. Зависимость $H_{res}(n^2)$ для левой части хиральных кристаллов YN с хорошей точностью (среднеквадратичное отклонение составляет около 1–3 %) описывалась прямой линией при всех температурах, меньших T_C , и при всех углах, образуемых магнитным полем по отношению к кристаллографическим осям кристаллов

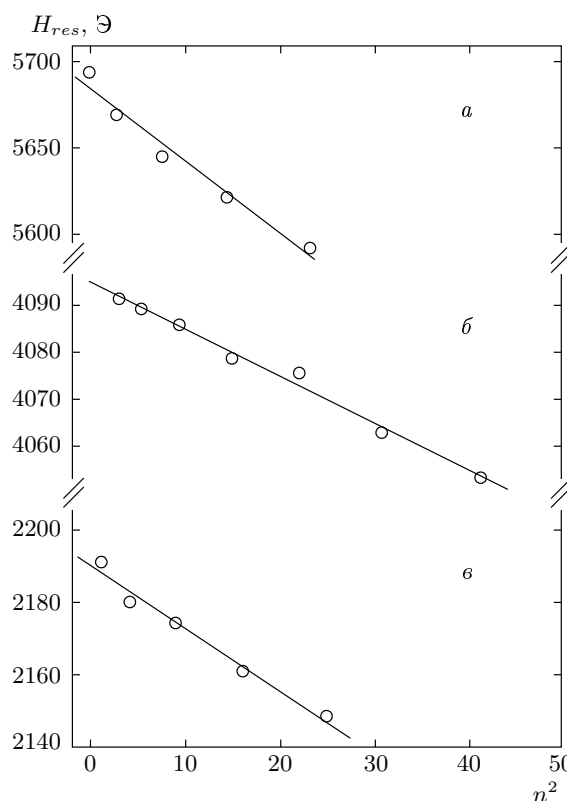


Рис. 5. Зависимости величины резонансного поля H_{res} от квадрата номера волновых мод n^2 в спектре при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль оси *c*: *a* — в хиральных кристаллах GN ; *b* — в рацемических кристаллах GN ; *v* — в хиральных кристаллах YN для линий, обозначенных индексом «*a*» на рис. 2*a*

(рис. 5). Правая часть спектра с амплитудой пиков, убывающих в сторону больших магнитных полей, как и следовало ожидать, не спрямлялась в координатах $H_{res}(n^2)$ и будет рассмотрена далее в рамках теоретических представлений о других видах коллективных спиновых возбуждений. В кристаллах GN последовательности пиков в левых частях спектров также спрямлялись в координатах $H_{res}(n^2)$ как для хиральных, так и для рацемических образцов (рис. 5).

Константа обменной жесткости $D = 2A_{eff}/M$, извлекаемая из уравнения (1) по наклону экспериментальных зависимостей $H_{res}(n^2)$, позволяет определить эффективное обменное взаимодействие A_{eff} , зная магнитный момент образца M [2, 4]. Величина A_{eff} характеризует параметр порядка. Поскольку резонанс наблюдается в магнитном поле 2–5 кЭ, в котором образец находится в насыще-

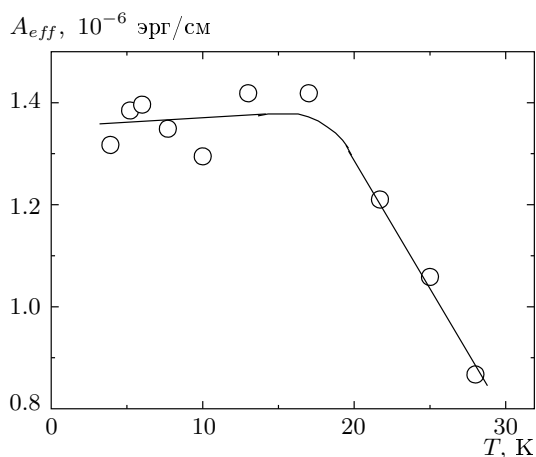


Рис. 6. Температурная зависимость величины эффективного обменного взаимодействия A_{eff} для рацемических кристаллов GN при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль кристаллографической оси c

нии, по данным СКВИД-магнитометрии [8] величина $M = 1500 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$ оказывается известной как для GN-, так и для YN-кристаллов. Подставляя толщину образца $d = 20000 \text{ нм}$ и пользуясь формулой

$$A_{eff} = \frac{\langle M \rangle}{2} \frac{H_{res,i} - H_{res,j}}{n_j^2 - n_i^2} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \quad (2)$$

для произвольных i - и j -пиков левой части резонанса, получим зависимости эффективного обменного взаимодействия A_{eff} от температуры T (рис. 6) и угла θ , образованного постоянным магнитным полем спектрометра и кристаллографической осью c кристалла GN при его вращении в плоскости ac (рис. 7). Такие же по порядку величины значения эффективного обменного взаимодействия на уровне 10^{-6} – 10^{-5} эрг/см получаются и для кристаллов YN. Эта величина оказывается на 1–2 порядка величины меньше по сравнению с магнитными пленками металлов [4], что вполне закономерно для более «рыхлых» металлорганических соединений GN и YN, в которых обменное взаимодействие является косвенным и осуществляется через связи $-\text{CN}-$.

Температурная зависимость $A_{eff}(T)$ в GN (рис. 5) указывает на резкое уменьшение параметра порядка при нагреве выше 20 К. По мере приближения к температуре Кюри $T_C = 37 \text{ К}$, как и следовало ожидать, величина A_{eff} уменьшается. Выше $T = 28 \text{ К}$ ее определение становится ненадежным, поскольку амплитуда и количество резонансных пиков резко уменьшаются.

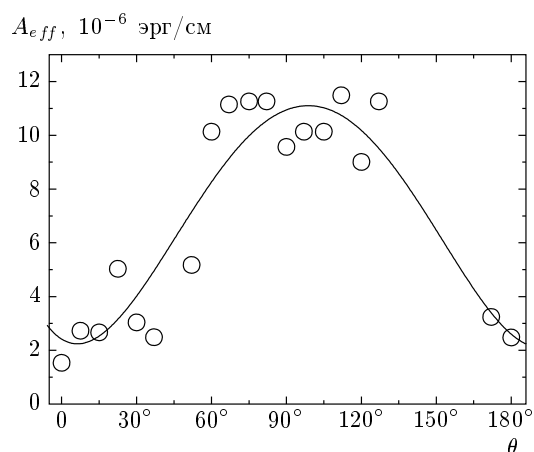


Рис. 7. Угловая зависимость величины эффективного обменного взаимодействия A_{eff} для рацемических кристаллов GN при 4 К, полученная при вращении образца в плоскости ac . Угол θ соответствует направлению магнитного поля спектрометра относительно кристаллографической оси c

Угловая зависимость $A_{eff}(\theta)$ показывает, что максимальное обменное взаимодействие наблюдается при направлении постоянного магнитного поля спектрометра, параллельном оси легкого намагничивания a и перпендикулярном оси трудного намагничивания c (рис. 7). Это свидетельствует о том, что в двумерном молекулярном слое обменное взаимодействие значительно превышает обмен между слоями, что согласуется с данными работы [17], в которой аналогичный вывод был получен из анализа спектров ЭПР кристаллов GN в парамагнитном состоянии. Угловая зависимость на рис. 7 свидетельствует о неоднородной дисперсии спиновых волн в зоне Бриллюэна, связанной с квазидвумерностью системы.

3.3. Спин-солитонный резонанс

В условиях ферромагнитного резонанса, когда вектор намагниченности всего образца прецессирует вокруг направления постоянного магнитного поля H_{ferro} , микроволновое поле способно резонансно изменять амплитуду прецессии при совпадении энергии квантов $\hbar\nu$ с энергией, требуемой для переворота одного спина, $\mu_B \mu_0 g H_{ferro}$. Этим определяется резонансное поле основной моды ферромагнитного резонанса H_{ferro} , обозначенной на спектрах 1b для YN (рис. 2a) и 1 для GN (рис. 3).

Перейдем к обсуждению «правых» последовательностей пиков, убывающих по амплитуде в сто-

рону увеличения постоянного магнитного поля спектрометра в кристаллах YN и GN. «Правые» последовательности линий не удовлетворяют условиям спин-волнового резонанса и им должны соответствовать иные типы коллективных спин-резонансных явлений. В теоретической работе [8] показано, что в магнитоупорядоченных хиральных кристаллах без центра инверсии при расчете распределения спиновой плотности необходимо принимать во внимание помимо изотропного симметричного обменного взаимодействия J между соседними спинами \mathbf{S}_n и \mathbf{S}_{n+1} , асимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского–Мория D_{ex} , которое стремится придать соседним спинам взаимно ортогональную конфигурацию, нарушая коллинеарность их направлений. В результате спин-гамильтониан такой системы может быть записан в виде суммы трех слагаемых:

$$\mathbf{H} = -\mathbf{J} \sum_n \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1} + D_{ex} \sum_n \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1} - 2\mu_B \mathbf{H} \sum_n S_n^x.$$

Первые два слагаемых описывают симметричную и асимметричную части обменного взаимодействия, а третье слагаемое отвечает зеемановскому взаимодействию спинов с эффективным магнитным полем H , складывающимся из внешнего поля и внутреннего магнитного поля в намагниченном кристалле. Взаимодействие Дзялошинского–Мория, характеризуемое вектором \mathbf{D}_{ex} , обычно весьма слабо по сравнению с симметричным обменным взаимодействием $D_{ex} \sim 0.01J$. Поэтому длина витка спиновой спирали оказывается порядка 100 параметров решетки. Однако роль антисимметричного взаимодействия проявляется, прежде всего, в том, что в постоянном магнитном поле упорядоченная спиралевидная конфигурация спинов может иметь возбуждения солитоноподобного типа. Минимизация энергии последовательности спинов в плоскости приводит к уравнению синус-Гордон для распределения ориентации спинов в кристаллической решетке [8]. Это означает, что под действием магнитного поля индуцируется вращение спинов с периодом $L \propto (JS/H)^{1/2}$, где S — значение эффективного спина. Как показано в работе [8], энергия солитона на единицу длины обратно пропорциональна L , т.е. $E \propto 1/L \propto (H/JS)^{1/2}$. Если предположить, что энергия солитона квантуется (т.е. способна изменяться на дискретную величину $\Delta E = \text{const}$ (как для большинства элементарных возбуждений), то в окрестности данного поля H расстояние между соседними резонансными максимумами запишется в виде $\Delta H \propto (JS/H)^{1/2} \Delta E$.

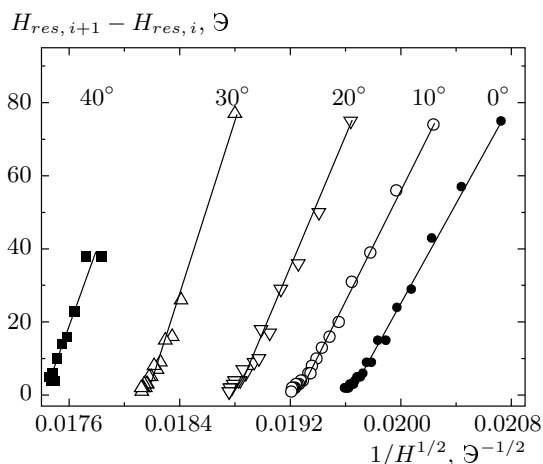


Рис. 8. Зависимость интервала между соседними резонансными максимумами $H_{res,i+1} - H_{res,i}$ от магнитного поля для резонансных пиков, обозначенных индексом «b» в спектре хиральных кристаллов YN рис. 2a, при различных углах между постоянным магнитным полем спектрометра и легкой осью намагничивания кристалла c

Это соотношение может выполняться при условии $\Delta H \ll H$ для любых соседних резонансных максимумов в наших экспериментах. Для проверки выполнимости условий спин-солитонного резонанса нами были построены зависимости расстояния между соседними резонансными максимумами в «правых» последовательностях $\Delta H = H_i - H_{i+1}$ от величины магнитного поля H в хиральных кристаллах YN и GN, а также в рацемических кристаллах GN. Обнаружено, что в хиральных кристаллах YN (рис. 8) и хиральных кристаллах GN (рис. 9) зависимость $\Delta H(1/H)^{1/2}$ для «правых» последовательностей пиков с амплитудами, уменьшающимися в сторону сильных полей, является прямой линией с положительным наклоном, т.е. соответствует предсказаниям условий спин-солитонного резонанса.

В рацемических кристаллах GN наклон зависимости $\Delta H(1/H)^{1/2}$ отрицательный (рис. 9). По-видимому, в рацемических кристаллах спин-солитонный резонанс отсутствует и наблюдается другой вид коллективных спиновых возбуждений, который не соответствует ни спин-волновому, ни спин-солитонному резонансам. Объяснить природу этих возбуждений в рацемических кристаллах в настоящее время весьма затруднительно. Однако сам факт различия спектров в хиральных и рацемических кристаллах позволяет предполагать, что наблюдаемые резонансные явления отвечают новым типам возбуждений и не сводятся к магнитоупругим резонансам.

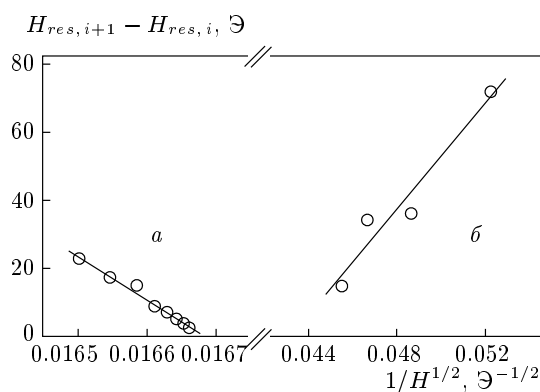


Рис. 9. Зависимость интервала между соседними резонансными максимумами $H_{res,i+1} - H_{res,i}$ от магнитного поля при 4 К при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль кристаллографической оси a : a — в хиральных кристаллах GN; b — в рацемических кристаллах GN

Возвращаясь к обсуждению спин-солитонного резонанса в хиральных кристаллах, отметим, что, как правило, возбуждение спиновых солитонов в тонких пленках с помощью микроволнового поля носит пороговый характер, т. е. солитоны возбуждаются, начиная с некоторого порогового значения микроволнового или постоянного значения магнитного поля [3]. О наличии такого порога для проекции постоянного магнитного поля на направление оси легкого намагничивания кристалла говорит угловая зависимость спин-солитонного резонанса в наших экспериментах. На рис. 8 показаны зависимости $\Delta H(1/H)^{1/2}$ при различных углах между осью c образца и полем спектрометра. По мере увеличения угла увеличивается наклон зависимости $\Delta H(1/H)^{1/2}$ к горизонтальной оси H . В узком диапазоне углов $45-50^\circ$, образуемых постоянным магнитным полем спектрометра с осью c хиральных кристаллов YN, наблюдается исчезновение всей «правой» последовательности, которая скачкообразно вырождается в одну линию, соответствующую основной моде ферромагнитного резонанса. При этом в спектре магнитного резонанса кристаллов остается только «левая» последовательность, отвечающая, как было показано выше, спин-волновому резонансу.

В заключение отметим, что для «правых» и «левых» последовательностей пиков различаются температурные зависимости параметров спектров. На рис. 10 показаны зависимости магнитных восприимчивостей, соответствующих линиям 1a и 1b на рис. 2a. Эти восприимчивости были рассчитаны как

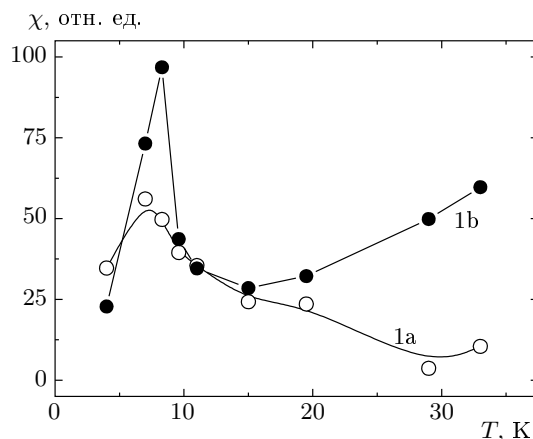


Рис. 10. Температурные зависимости магнитных восприимчивостей, соответствующих линиям 1a и 1b на рис. 2a в «левой» и «правой» последовательностях пиков в хиральных кристаллах YN при ориентации магнитного поля вдоль оси c кристалла

произведение квадрата ширины соответствующих линий на их амплитуды при каждой температуре. Различие в приведенных температурных зависимостях наблюдается только между пиками разных последовательностей («левой» и «правой»), а при сравнении в пределах одной и той же последовательности пики ведут себя одинаково с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что в кристаллах наблюдается несколько разных типов коллективных спиновых явлений. В образцах с накладывающимися последовательностями спин-волнового и спин-солитонного резонанса принадлежность линий может быть установлена по температурной зависимости соответствующих магнитных восприимчивостей.

Отметим, что магнитные солитоны, подробно описанные в работе [23] для тонких пленок, а также спиновые солитоны, обсуждавшиеся в работах [24, 25] для квазиодномерных систем, имеют другое происхождение и физическую природу по сравнению с явлениями, описываемыми в данной статье. Внешнее сходство наблюдаемых нами спектров с магнитостатическими волнами, описанными в работе [26], также не выдерживает экспериментальной проверки, указывающей на необходимость поиска дополнительных способов интерпретации обнаруженных в данной работе типов резонансов, чувствительных к хиральности кристаллов. Имеется несколько причин, по которым обнаруженные линии магнитного резонанса нельзя объяснить магнитоупругими колебаниями:

- 1) нечувствительность спектров к размерам и форме кристаллов;
- 2) влияние хиральности кристаллов на спектры магнитного резонанса;
- 3) различия в температурных зависимостях интегральных амплитуд пиков, отвечающих разным последовательностям;
- 4) наличие критического значения проекции внешнего магнитного поля, при которой исчезают «правые» последовательности резонансных максимумов.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в хиральных кристаллах GN и YN были обнаружены электронные спиновые резонансы двух новых типов. Они удовлетворяют условиям спин-волнового и спин-солитонного резонансов. Обнаружено пороговое значение проекции постоянного магнитного поля на ось легкого намагничивания хиральных кристаллов, около 1500 Э, при котором исчезают последовательности максимумов. Это может быть интерпретировано как прекращение генерации спиновых солитонов микроволновым полем. Установлено, что в рацемических кристаллах спин-солитонный резонанс не наблюдается при прочих равных условиях с хиральными образцами. Это свидетельствует о влиянии хиральности кристаллов на тип коллективных спиновых возбуждений, которые могут возбуждаться в кристаллах микроволновым магнитным полем. Анализ спектров спин-волнового резонанса позволяет определить эффективное обменное взаимодействие 10^{-6} – 10^{-5} эрг/см и его зависимости от ориентации и температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00370а).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, *Спиновые волны*, Наука, Москва (1967).
2. Н. М. Саланский, М. Ш. Ерухимов, *Физические свойства и применение тонких пленок*, Наука, Новосибирск (1975).
3. А. М. Kosevich, В. А. Ivanov, and A. S. Kovalev, *Phys. Rep.* **194**, 117 (1990).
4. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Наука, Москва (1994).
5. R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 841 (2003).
6. M. I. Chipara, R. Skomski, and D. J. Sellmyer, *J. Magn. Magn. Mat.* **249**, 246 (2002).
7. S. A. Zvyagin, A. K. Kolezhuk, J. Krzystek et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017207 (2005).
8. J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 82 (2005).
9. B. Roessli, J. Schefer, G. A. Petrakovskii et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1885 (2001).
10. A. Zheludev, S. Maslov, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **57**, 5 (1998).
11. A. Beghidja, G. Rogez, P. Rabu et al., *J. Mater. Chem.* **16**, 2715 (2006).
12. K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi et al., *Angew. Chem.* **113**, 4372 (2001).
13. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4810 (2003).
14. E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia et al., *Chem. Eur. J.* **12**, 3484 (2006).
15. K. Ohishi, W. Higemoto, A. Koda et al., *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **1**, 1 (2006).
16. V. K. Khlestkin, Y. I. Glasachev, A. I. Kokorin et al., *Mendeleev Commun.* **14**, 318 (2004).
17. T. Fujita, S. Mitsudo, M. Toda et al., *CP850, Low Temp. Phys.: 24 International Conference on Low Temperature Physics*, ed. by Y. Takano, S. P. Hershfield, S. O. Hill et al. (2006), p. 1055.
18. Р. Б. Моргунов, В. Л. Бердинский, М. В. Кирман и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 524 (2006).
19. И. В. Блохин, А. С. Маркосян, Р. Б. Моргунов и др., *ФТТ* **47**, 2019 (2005).
20. Р. Б. Моргунов, Y. Tanimoto, K. Inoue и др., *Хим. физ.* **26**, 84 (2007).
21. L. R. Walker, *Phys. Rev.* **105**, 390 (1957).
22. A. Layadi, J.-W. Lee, and J. O. Artman, *J. Appl. Phys.* **63**, 3808 (1988).
23. А. М. Косевич, Б. А. Иванов, А. С. Ковалев, *Нелинейные волны намагниченности: динамические и топологические солитоны*, Наукова думка, Киев (1988).
24. H.-J. Mikeska, *J. Phys. B: Condens. Matter* **78**, 57 (1990).
25. K. Sasaki and K. Maki, *Phys. Rev. B* **35**, 257 (1987).
26. R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Edition 3, Springer (2006), p. 240.