

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ ОДНОИОННЫХ МАГНИТОВ $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{HCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ С ФЕРРОМАГНИТНЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ

*О. В. Коплак<sup>a,b</sup>, Е. В. Дворецкая<sup>a,b</sup>, Е. И. Куницына<sup>a</sup>, Р. Б. Моргунов<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 2022 г.,  
после переработки 10 сентября 2022 г.  
Принята к публикации 10 октября 2022 г.

Представлен новый метод управления спиновой релаксацией в одномолекулярных магнитах (SMM) с целью устранения спиновой декогеренции до уровня, приемлемого для квантовых вычислений с частотой релаксации порядка  $10^2$  Гц при температуре 2 К. Значительная часть SMM имеет быструю магнитную релаксацию, протекающую по нескольким параллельным каналам, чувствительным к наличию внешнего магнитного поля. Подавление части каналов релаксации в таких материалах (их также называют одноионные магниты, SIM) обычно достигается с помощью электромагнита в макроскопических объемах комплексов. Это неприемлемо для использования отдельных комплексов SIM в качестве кубитов и заставляет искать пути реализации локального магнитного поля и других типов взаимодействий комплексов в специально подобранной среде, обеспечивающей зеэмановское взаимодействие в отсутствие внешнего поля. В статье показано, что композит из комплексов SIM с ионами  $\text{Er}^{3+}$  и ферромагнитных микрочастиц проявляет остаточную намагниченность в объеме, достаточную для уменьшения частоты спиновой релаксации. По величине этот эффект конкурирует с известным эффектом гибридизации орбиталей комплекса при взаимодействии с поверхностью металла. Поэтому микроструктурирование массива комплексов в ферромагнитной матрице может быть использовано для создания локальных областей с регулируемой частотой магнитной релаксации.

DOI: 10.31857/S0044451023020086  
EDN: OQOMNH

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Очевидные успехи химического дизайна одномолекулярных магнитов (SMM) [1–4] пока не превратили их в готовый прибор и до сих пор не привели к получению кубитов, спиновых переключателей или других устройств, использующих квантовые состояния одиночных ионов металлов. Хотя физические модели внутриатомных электронных переходов, учитывающие энергию одноионной анизотропии и электронную структуру энергетических уровней в таких соединениях, разработаны на самом вы-

соком квантово-механическом уровне, и имеются работы, моделирующие квантовые операции в таких молекулах [5–7], реализация ячейки памяти или логического устройства на основе отдельных молекулярных комплексов сильно затруднена. Это связано с тем, что в результате сложной цепочки химических реакций, которые задают структуру комплекса SMM и соответствующее поле лигандов, симметрию окружения иона и другие требуемые характеристики, получается макроскопическое количество кристаллитов с размерами около 1–10 мкм. Получившийся порошок, как правило, диэлектрик, не позволяет селективно обращаться к отдельным комплексам, записывать и считывать информацию с них. Поэтому одной из задач реализации практического применения таких комплексов является организация массива комплексов внутри некоторой матри-

\* E-mail: spintronics2022@yandex.ru

цы, которая позволяет обходиться без внешнего поля. В такой матрице можно создавать микро- или нанодорожки с индивидуальными свойствами комплексов вокруг них и индивидуальной внутренней намагниченностью. Примером подобной инженерии может служить система, состоящая из сверхпроводника и молекулярного магнетика, в которой магнитное поле, создаваемое сверхпроводником на его поверхности, затормаживает спиновую релаксацию в комплексах [8]. Имеются и аналогичные работы с ферромагнетиками, в которых остаточное поле намагниченности ферромагнетика устраняет квантовое туннелирование спина в комплексах  $\text{Co}^{2+}$ , чем значительно уменьшает частоту спиновой релаксации [9].

Нужно отметить, что до работ [8,9] зеемановское взаимодействие внутри образца считалось пренебрежимо малым [10,11]. В качестве основного механизма влияния на спиновую релаксацию в комплексах металлов принималась спин-орбитальная гибридизация комплексов, вызванная установлением химической связи между органическими лигандами комплекса и кислородом на окисленной поверхности металлов [12,13]. Этот механизм влияния металлической поверхности на спиновую релаксацию комплексов, расположенных на этой поверхности, действительно существует во многих системах и должен приниматься в расчет при конструировании наноразмерных ячеек памяти на литографически созданной поверхности металла с отдельными наночайками. Поскольку в большинстве случаев в экспериментах использовались немагнитные переходные металлы Pt, Cu, Au, при расчете зеемановского взаимодействия принималось во внимание лишь диполь-дипольное взаимодействие между спинами комплексов [14]. Поскольку в кристаллической решетке молекулярного кристалла расстояния между ионами металлов велики, около 1–3 нм, магнитное диполь-дипольное взаимодействие между ними действительно имеет порядок 0.1 К и мало на что способно влиять.

Однако в работе [9] было показано, что введение намагниченных микрочастиц в микрокристаллический порошок молекулярных комплексов приводит к значительному влиянию зеемановского взаимодействия на скорость магнитной релаксации в SIM, блокируя квантовое туннелирование и затормаживая релаксацию спинов до желаемых частот порядка  $10^2$  Гц.

Отметим, что одноионные магнетики (SIM) отличаются от SMM только тем, что в таких комплексах спиновая релаксация протекает быстрее,

поэтому она недоступна для измерения СКВИД-магнитометром и не соответствует условиям квантовой декогеренции, необходимым для квантовых расчетов. Однако приложение магнитного поля частично блокирует спиновую релаксацию в SIM и сдвигает частоту релаксации до желаемого значения порядка  $1-10^3$  Гц.

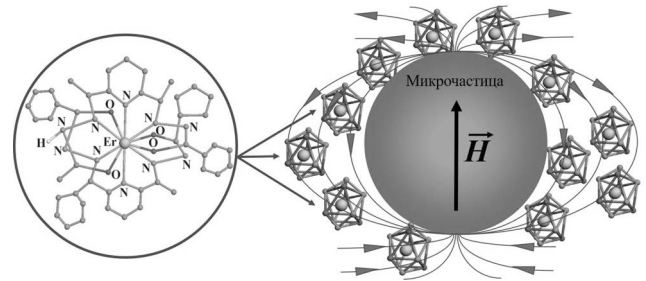


Рис. 1. Определенная в работе [15] атомная структура комплекса  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и микрочастица  $\text{PrDyFeCoB}$ , покрытая комплексами эрбия, находящимися в ее поле рассеяния

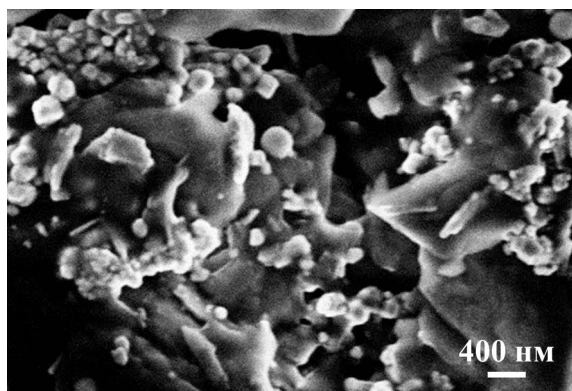
В этой работе мы создали композит, аналогичный тому, который был исследован в работе [9], однако рабочее тело композита (комплексы SIM) было создано на основе комплексов с ионом  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 1). Структура, химический состав, длины связей, магнитные свойства комплексов в отсутствие микрочастиц были детально исследованы в [15]. Измерение полевых зависимостей намагниченности при разных температурах позволило получить параметры спин-гамильтониана и параметры расщепления уровней в кристаллическом поле лигандов в комплексе [15]. Магнитные измерения в переменном поле выявили индуцированное полем поведение SIM-комплекса эрбия с потенциальным барьером  $U_{\text{eff}} = 87$  К при внешнем поле 1500 Э [15]. Магнитная релаксация в нулевом внешнем поле при  $T = 2$  К была столь быстрой в этом соединении, что ее частота была выше, чем частотный диапазон СКВИД-магнитометра (до 1400 Гц) и установки PPMS (до 10 кГц) [15]. Поскольку ионы  $\text{Er}^{3+}$  обладают уникальными оптическими свойствами и внутрионные переходы могут быть легко зарегистрированы по флуоресценции этих ионов [16,17], они кажутся весьма перспективными для разработки приборов квантовых вычислений.

Цель настоящей работы заключалась в установлении каналов спиновой релаксации в одноионных магнитах на основе  $\text{Er}^{3+}$ , а также в обнаружении и определении тех из каналов, которые ускоряют или замедляют магнитную релаксацию при взаимодействии комплексов с поверхностью ферромагнитных

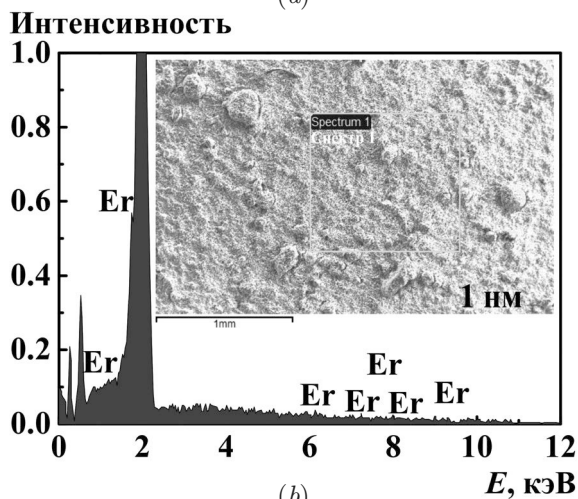
микрочастиц и в установлении физических механизмов изменения низкотемпературной спиновой динамики в комплексах, распределенных в ферромагнитной матрице. Кроме того, целью работы было создание условий для замедления магнитной релаксации комплексов до значений, доступных для измерения в СКВИД-магнитометре при 2 К.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В экспериментах использовался нейтральный комплекс лантанидов с химической формулой  $[Er(HL)(L)] \cdot 4CHCl_3 \cdot H_2O$ , в котором ион  $Er^{3+}$  был окружен кольцами ( $N_3O_2$ ) и лигандами L (2,6-бис(фенилгидразон)пиридин), обеспечивающими симметричную координацию с группами NO (рис. 1). Кристаллическая решетка молекулярного кристалла соответствует пространственной группе  $P2_12_12_1$  [15]. Полное описание химического синтеза, кристаллической структуры и атомной структуры индивидуального комплекса, включая межатомные длины, представлены в [15].



(a)



(b)

Рис. 2. СЭМ-изображения чистого комплекса Er (a) и элементный состав комплекса (b) с указанием области проведения анализа EDX на вставке

Локальный химический состав образца и картирование химических элементов определялись методом энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа (EDX) в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SUPRA 25 (Zeiss). Фазовый анализ выполнялся на Superprobe-733 (JEOL), оснащенном анализатором Inca Energy EDX. Площадь анализируемого участка составляла  $1 \mu m^2$ . Глубина проникновения рентгеновского излучения составляла около 1 мкм. На рис. 2 a показана морфология порошка комплекса. На рис. 2 b показан спектр EDX и соответствующий участок поверхности прессованного комплекса без микрочастиц (рис. 2 b, врезка), на котором был выполнен химический анализ прессованного материала.

Микрочастицы (МЧ)  $Pr_{16}Dy_{17}Fe_{42}Co_{24}B_1$  получались методом распыления расплава в потоке аргона. После кристаллизации капля средним размером 10 мкм получившиеся МЧ были использованы для создания композита. Композитный материал прессовался в таблетки под давлением при концентрациях 85 об.% микрочастиц и 15 об.% порошкового комплекса. Для проверки также был изготовлен образец с 20 об.% комплекса. Это соотношение было нами подобрано в результате оптимизации полезного сигнала магнитной восприимчивости комплексов эрбия в композите. Объемные концентрации комплексов SIM и МЧ должны быть подобраны таким образом, чтобы внутреннее магнитное поле было приблизительно одинаковым везде, где находятся комплексы, т. е. тонкий слой порошка SIM должен покрывать МЧ, а распределение МЧ по размерам должно быть узким. Аттестация химического состава таблетки позволяет оценить среднее расстояние между ферромагнитными МЧ — около 10 мкм, убедиться в целостности микрочастиц, подтвердить однородное распределение комплекса  $Er^{3+}$  между МЧ и оценить атомные доли элементов. Ряд изображений СЭМ и EDX, характеризующих прессованный композит МЧ с порошком SIM, представлены, соответственно, на рис. 3 и 4.

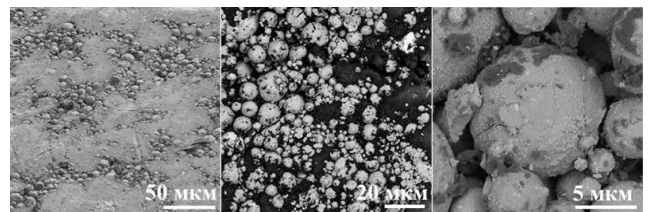


Рис. 3. СЭМ-изображения различных участков композитного материала на основе комплекса Er и микрочастиц  $PrDyFeCoB$ , полученные на микроскопе Tescan Solaris

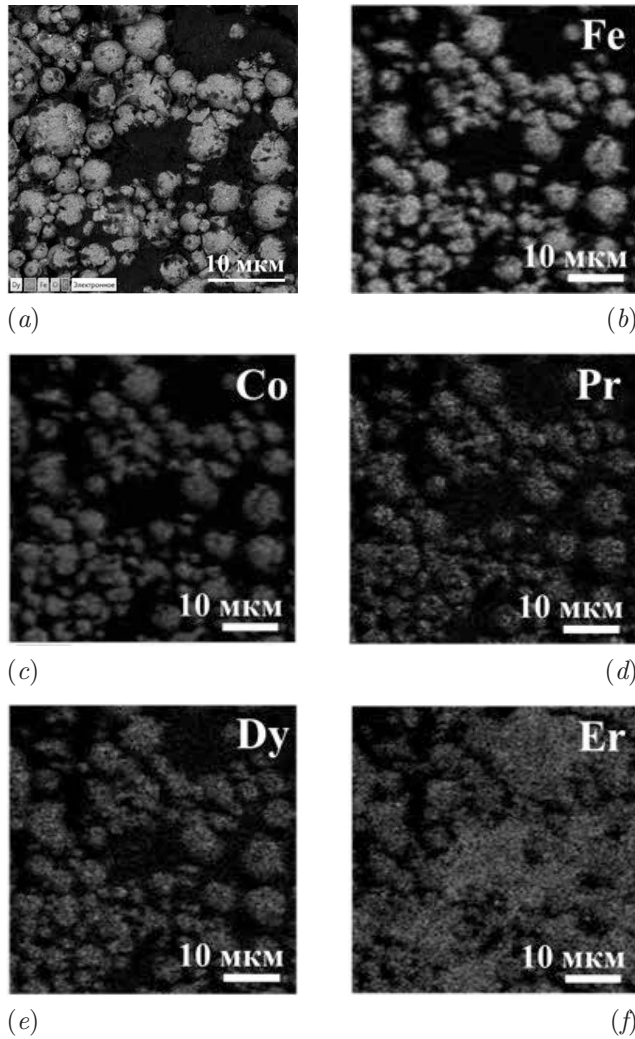


Рис. 4. СЭМ-изображение композитного материала на основе комплекса  $\text{Er}^{3+}$  и микрочастиц  $\text{PrDyFeCoB}$  с многослойным наложением элементного картирования (a); распределение химических элементов Fe, Co, Pr, Dy, Er на поверхности композитного материала (b-f)

Химические элементы, входящие в состав МЧ, были локализованы в областях, заполненных только МЧ (рис. 4 b-e), тогда как Er был распространен и в пространстве между МЧ (рис. 4 e). Атомный состав композитного образца, определенный по спектру EDX (рис. 5), был близок к ожидаемому составу, рассчитанному по исходным объемным долям: Fe (46.7 ат.%), Co (9.4 ат.%), Pr (8.8 ат.%), Dy (8.7 ат.%), Er (12.3 ат.%).

Мы анализировали три типа прессованных образцов: 1) образец 1 представляет собой чистый порошковый комплекс Er [15], спрессованный в наших экспериментах (рис. 2); 2) образец 2, который представляет собой спрессованную смесь комплекса Er с МЧ; 3) образец 3 — спрессованные МЧ, не содержащие комплексов Er.

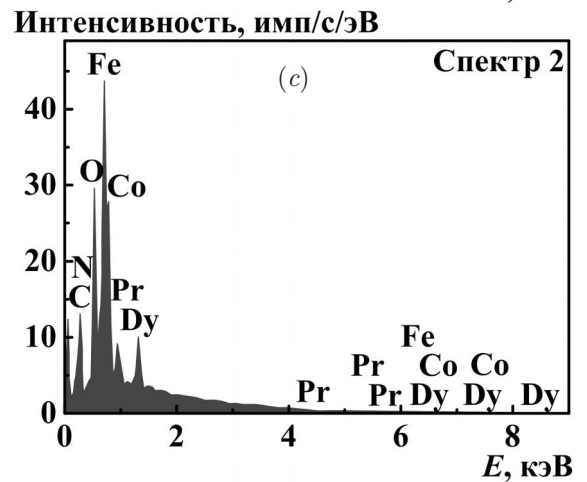
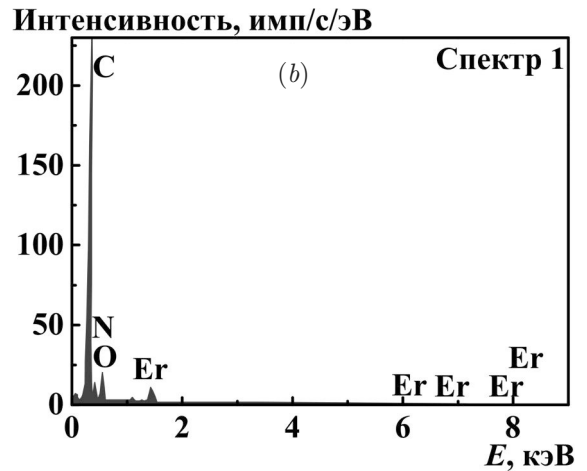
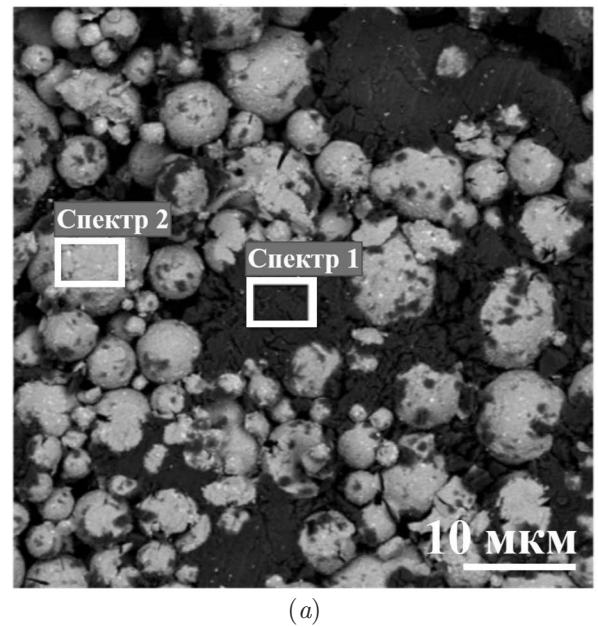


Рис. 5. a) СЭМ-изображение участка композитного материала на основе комплекса Er и микрочастиц  $\text{PrDyFeCoB}$  с указанием области проведения анализа EDX, b) элементный состав, определенный в области «Спектр 1» на рис. a, c) элементный состав, определенный в области «Спектр 2» на рис. a

Магнитные измерения проводились с помощью СКВИД-магнитометра (MPMS XL, Quantum Design). Измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле (АС) проводились при амплитуде переменного поля 4 Э в диапазоне температур 1.8–5 К на частотах 0.1–1400 Гц. Регистрировались действительная  $\chi'$  и мнимая  $\chi''$  составляющие магнитной восприимчивости  $\chi$ .

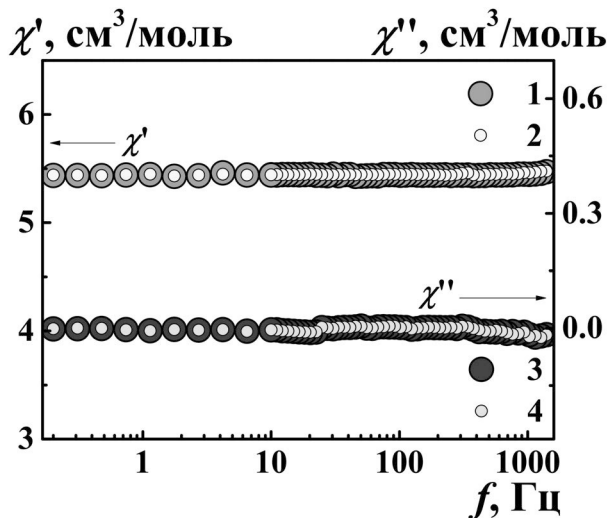


Рис. 6. Частотные зависимости действительной  $\chi'(1, 2)$  и мнимой  $\chi''(3, 4)$  частей магнитной восприимчивости, зарегистрированных при температуре 2 К в нулевом магнитном поле в образце 1 (чистый комплекс  $\text{Er}^{3+}$  без МЧ). Оранжевые (1) и синие (3) символы соответствуют комплексам без предварительного намагничивания, желтые (2) и голубые (4) символы соответствуют комплексам, подвергнутым предварительному воздействию в магнитном поле 1 Тл

Сначала мы убедились, что в отсутствие магнитного поля в образце 1 (без ферромагнитных микрочастиц) отсутствуют пики на частотных зависимостях действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости (рис. 6).

Перед прессованием композита нами были аттестованы магнитные свойства образца 3 (т. е. одних только ферромагнитных частиц, спрессованных без добавления комплекса эрбия (рис. 7d)). В диапазоне температур 2–5 К, в котором мы исследовали свойства композитного материала, коэрцитивная сила фиксированных МЧ составляла  $H_C = 21.6$  кЭ, а при комнатной температуре  $H_C = 0.60$  кЭ. Остаточный магнитный момент составлял  $M_{rem} = 0.6$  мкВ на формульную единицу, в то время как намагниченность насыщения составляла  $M_{sat} = 1.13$  мкВ на формульную единицу в поле 50 кЭ (рис. 7).

Температура блокировки МЧ, определённая в точке пересечения температурных зависимостей

магнитного момента при охлаждении в поле (FC) и при охлаждении в нулевом поле (ZFC), превышает 350 К (рис. 7b). Было проверено, что ниже температуры блокирования намагниченности МЧ не вносят вклада в частотные зависимости восприимчивости от переменного магнитного поля при 2–5 К. Магнитные параметры МЧ далее использовались для оценки остаточного магнитного поля в намагниченном композите. Свойства массивов МЧ  $\text{Pr}_{16}\text{Dy}_{17}\text{Fe}_{42}\text{Co}_{24}\text{V}_1$  описаны в работе [18]. Таким образом, все описанные далее максимумы магнитной восприимчивости принадлежат только комплексу  $\text{Er}^{3+}$ . В дальнейших экспериментах один и тот же протокол измерений был реализован для всех трех образцов. Магнитная восприимчивость в переменном поле (АС) использовалась для зондирования релаксационных процессов в комплексах по наличию сигналов действительной  $\chi'(f)$  и мнимой  $\chi''(f)$  частей магнитной восприимчивости.

Рельеф поверхности и распределение градиента магнитной силы вдоль поверхности прессованного образца были получены с помощью атомно-силового (режим АСМ) и магнитно-силового (режим МСМ) микроскопа «Интегра-Аура» (НТ-МДТ) при температуре 290 К (рис. 8). Двухпроходный алгоритм сканирования МСМ обеспечивает минимизацию влияния топографии на сканируемую магнитную карту поверхности. Для сканирования поверхности использовался кантилевер MFM LM на кремниевой основе, покрытый тонкой пленкой  $\text{CoCr}$  с коэрцитивной силой  $H_C = 400$  Э, что не превышает коэрцитивную силу МЧ,  $H_C = 600$  Э, при высоких температурах. Расстояние между кантилевером и частицей было близко к амплитуде колебаний кантилевера. Затем кантилевер располагался на расстоянии 50 нм от образца. Фаза колебаний кантилевера  $\varphi$  была прямо пропорциональна градиенту силы магнитного диполя между частицей и кантилевером. Отличие рельефа поверхности (рис. 8a) от магнитного рельефа (рис. 8b) говорит о правильной настройке сканирования, при которой можно независимо исследовать магнитные моменты микрочастиц в композите.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сначала приведем данные о магнитной восприимчивости чистого комплекса в отсутствие ферромагнитных микрочастиц, т. е. для образца 1, помещенного во внешнее магнитное поле. В чистом комплексе  $\text{Er}^{3+}$  (образец 1), как уже было отмечено, не наблюдается медленной магнитной релаксации

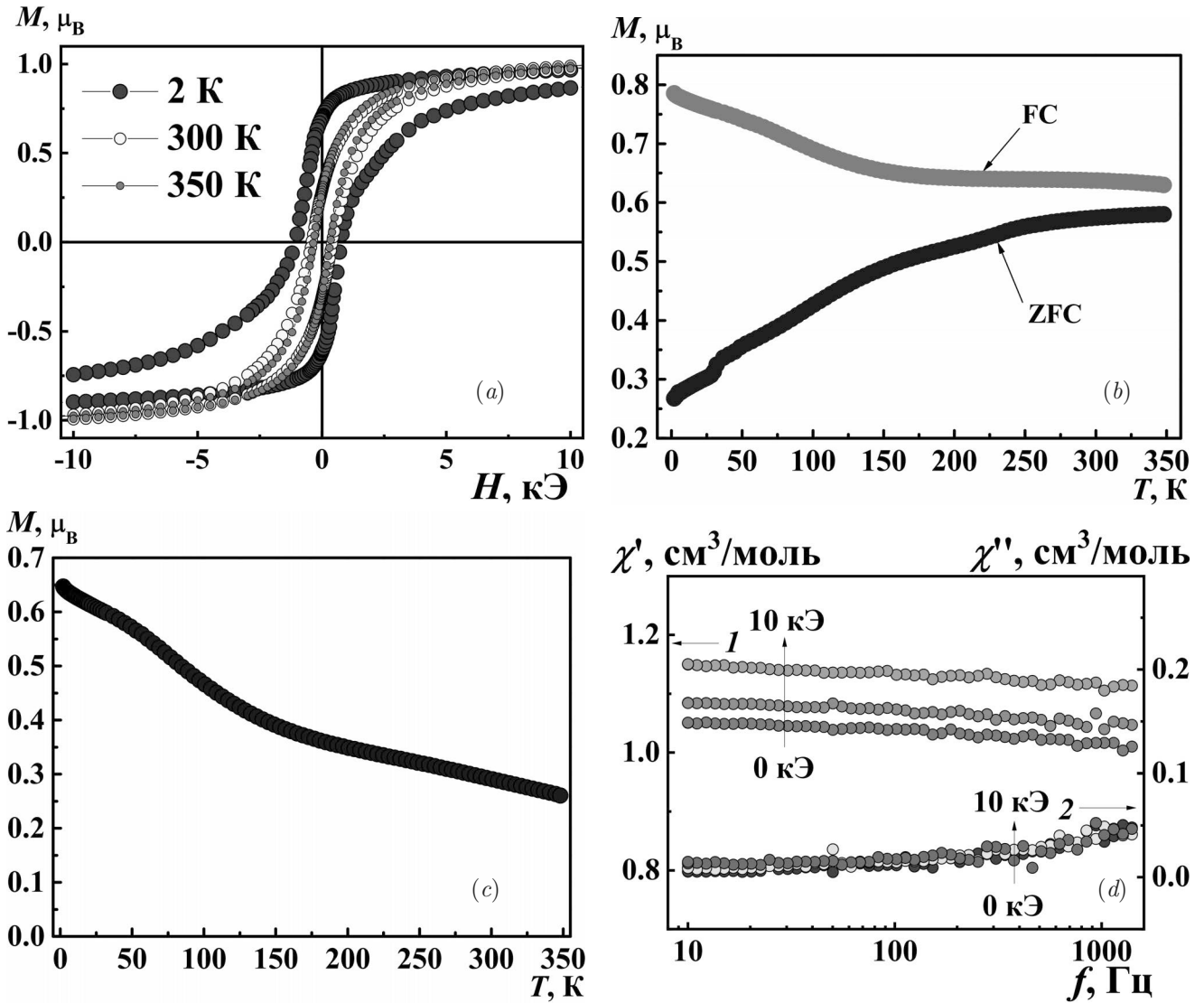


Рис. 7. *a*) Петли гистерезиса микрочастиц  $\text{Pr}_{16}\text{Dy}_{15}\text{Fe}_{42}\text{Co}_{24}\text{V}_1$  (образец 3) при температурах 2, 300 и 350 К, *b*) температурные зависимости магнитного момента одиночной микрочастицы среднего диаметра 10  $\mu\text{m}$ , записанные в режимах ZFC и FC, *c*) температурная зависимость остаточного магнитного момента одной формульной единицы ферромагнитной частицы, выраженного в магнетонах Бора (образец был намагничен перед записью температурной зависимости в поле 50 кЭ при 2 К), *d*) частотная зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей магнитной восприимчивости МЧ в магнитных полях 0, 1 и 10 кЭ при температуре 2 К

в нулевом магнитном поле при температурах 2–5 К в диапазоне частот 0.1–1400 Гц (рис. 6). Кроме того, не наблюдалось никаких пиков на зависимостях  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  для одних только МЧ без комплексов  $\text{Er}^{3+}$  в образце 3 (рис. 7*d*). Исходные компоненты композита не проявляют медленной релаксации намагниченности при температуре 2–5 К. Этот факт был подтвержден и многочисленными предыдущими измерениями для комплексов  $\text{Er}^{3+}$  с различной симметрией полей лигандов [19–26].

В постоянном магнитном поле 300–2000 Э образец 1 демонстрировал наличие частотно-зависимого сигнала действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости (рис. 9*a, b*). В работе [15] появление этого сигнала объяснялось подавлением туннельной магнитной релаксации в магнитном поле и уменьшением частоты спиновой релаксации до таких значений, которые доступны для регистрации в частотном окне СКВИД-магнитометра 0.1–1400 Гц. Поскольку главным параметром, характеризующим спиновую релаксацию, является частота спиновой

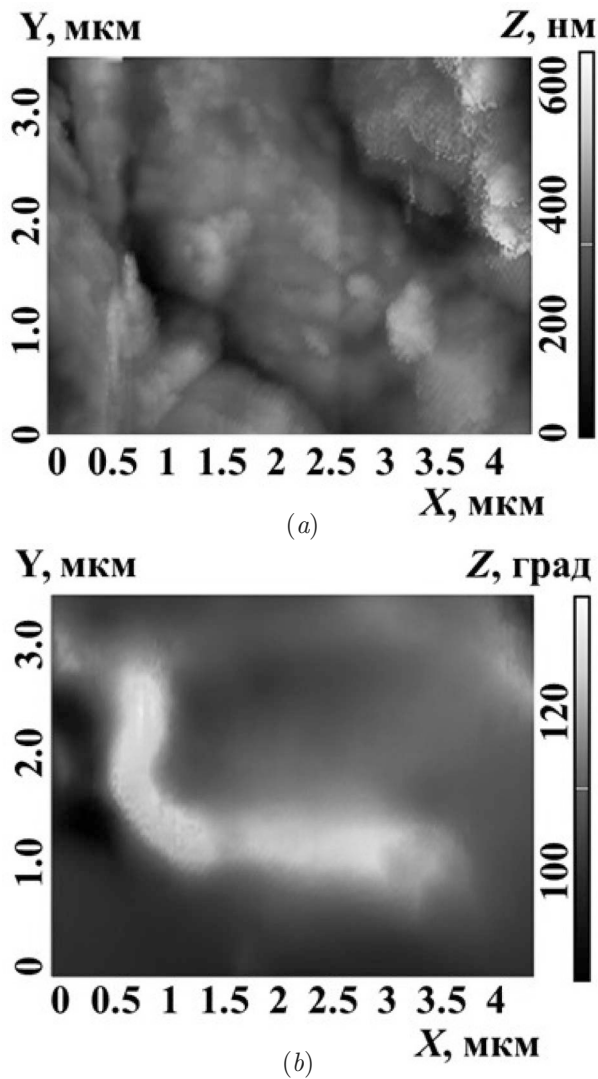


Рис. 8. АСМ-изображение (а) и соответствующее ему МСМ изображение (б) композитного материала на основе комплекса Ег и микрочастиц PrDyFeCoB

релаксации  $f_c$ , мы строили зависимости мнимой части магнитной восприимчивости от ее действительной части и извлекали  $f_c$  в результате аппроксимации формулами

$$\chi'(f) = \chi_S + \frac{(\chi_T + \chi_S) \left( 1 + (2\pi f/f_c)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) \right)}{1 + 2(2\pi f/f_c)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (2\pi f/f_c)^{2(1-\alpha)}}, \quad (1)$$

$$\chi''(f) = \frac{(\chi_T - \chi_S) (2\pi f/f_c)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(2\pi f/f_c)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (2\pi f/f_c)^{2(1-\alpha)}}. \quad (2)$$

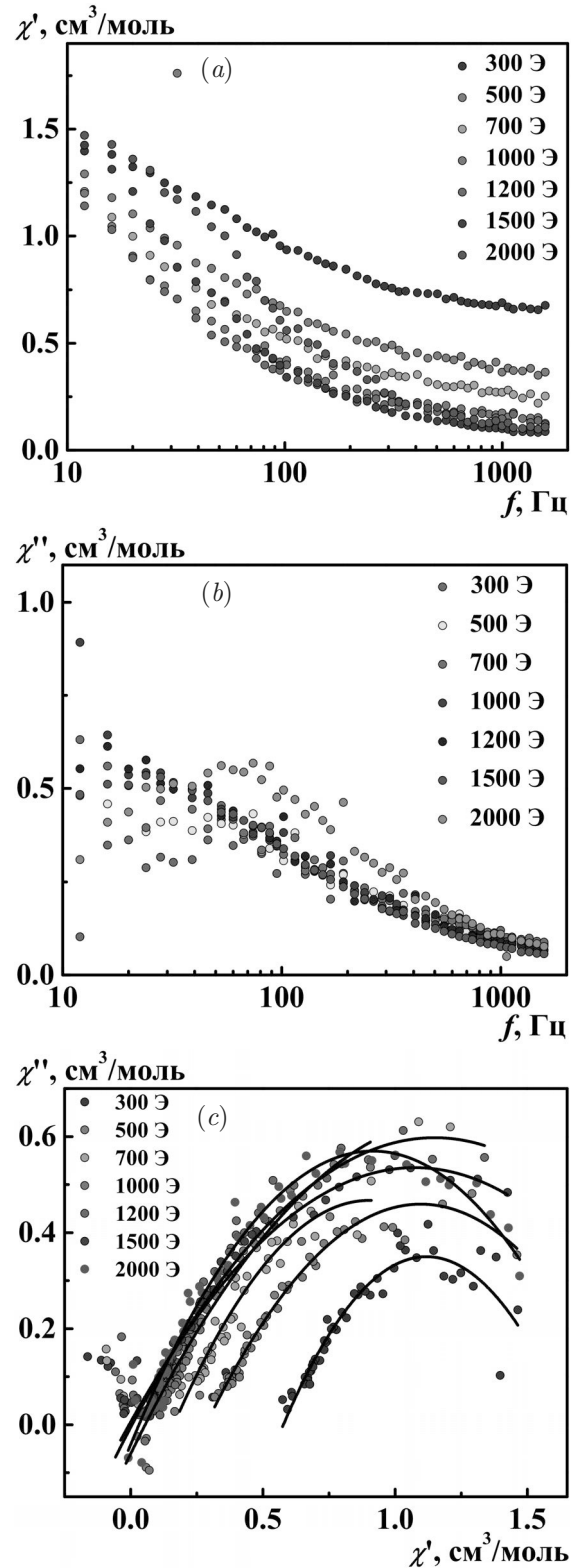


Рис. 9. Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) частей магнитной восприимчивости в образце 1 при температуре 2К в постоянных полях 300–2000 Э; графики Коула–Коула  $\chi'(\chi'')$  образца 1 при  $T = 2$  К и внешнем поле 300–2000 Э (с); сплошные линии — аппроксимации уравнениями Коула–Коула

Параметр  $\alpha$  характеризует ширину распределения  $f_c$ , обусловленную неоднородностью внутреннего магнитного поля в композите. Значения  $\chi_S$ ,  $\chi_T$  представляют собой соответственно адиабатическую и изотермическую восприимчивости [22, 25]. Диаграммы Коула–Коула  $\chi'(\chi'')$  анализировались после исключения частоты из выражений (1) и (2) при различных температурах и внешних полях (рис. 9с).

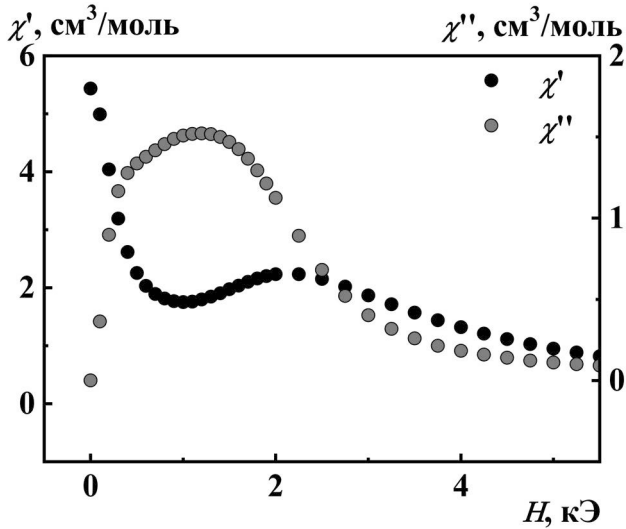


Рис. 10. Зависимость действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости образца 1 от величины подмагничивающего поля DC при температуре 2 К. Амплитуда поля AC  $h_{AC} = 4$  Э, частота  $f_{AC} = 100$  Гц

В образце 2 (комплекс с микрочастицами) перед измерениями зависимостей магнитной восприимчивости от частоты нужно было сначала оптимизировать внешнее поле, при котором проводятся измерения. Для этого на образце 1 были проведены измерения зависимостей  $\chi'(H)$  и  $\chi''(H)$  при постоянной частоте 100 Гц (рис. 10). Эти измерения позволили установить, что максимум мнимой части обнаруживается в магнитном поле около 1.5 кЭ при температуре 2 К.

Оптимальное поле 1.5 кЭ было использовано для дальнейших измерений композита (образца 2) в магнитном поле. На рис. 11 приведены графики Коула–Коула  $\chi'(\chi'')$  образца 2 при  $T = 2-4$  К во внешнем поле  $H = 1500$  Э (рис. 11а) и зависимость  $\chi'(\chi'')$  в нулевом внешнем поле  $H = 0$  после предварительного намагничивания образца 2 в поле  $H_0 = 0-5$  Тл при  $T = 2$  К (рис. 11б). Видно, что, в отличие от образца 1, сигнал магнитной релаксации присутствует как во внешнем поле 1500 Э (рис. 11а), так и в его отсутствии при предварительном намагничивании микрочастиц в композите (рис. 11б). Это говорит о том, что намагниченные микрочастицы влия-

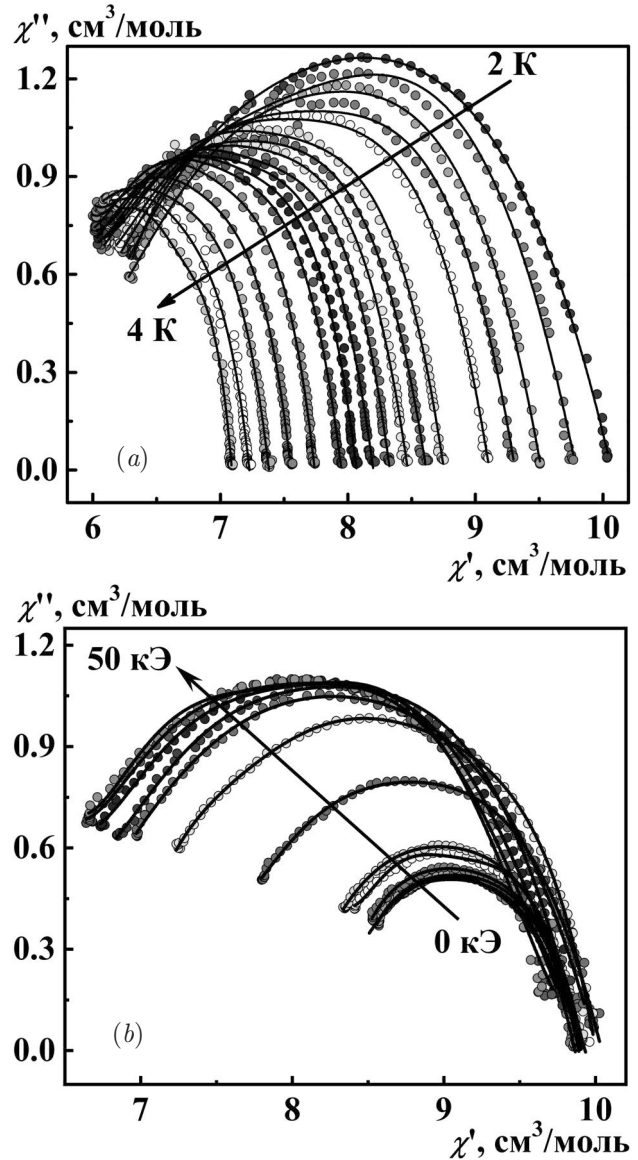


Рис. 11. а) Графики Коула–Коула  $\chi'(\chi'')$  образца 2 при  $T = 2-4$  К при внешнем поле  $H = 1500$  Э, б) зависимость  $\chi'(\chi'')$  в нулевом внешнем поле  $H = 0$  после предварительного намагничивания образца 2 в поле  $H_0 = 0-5$  кЭ при  $T = 2$  К. Направления роста температуры и поля предварительного намагничивания показаны стрелками. Сплошные линии представляют собой аппроксимации системой уравнений (1) и (2)

ют на расщепление спиновых уровней в ионах эрбия и сдвигают частоту магнитной релаксации в удобное для регистрации частотное окно.

На рис. 12 представлены немонотонные зависимости  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$ , полученные в отсутствие внешнего поля в образце 2 при 2 К. В отличие от образца 1, в образце 2 наблюдается магнитная релаксация даже в нулевом внешнем поле  $H = 0$ . Поскольку наличие ферромагнитных МЧ в образце 2 является его существенным отличием от образца 1, можно заклю-



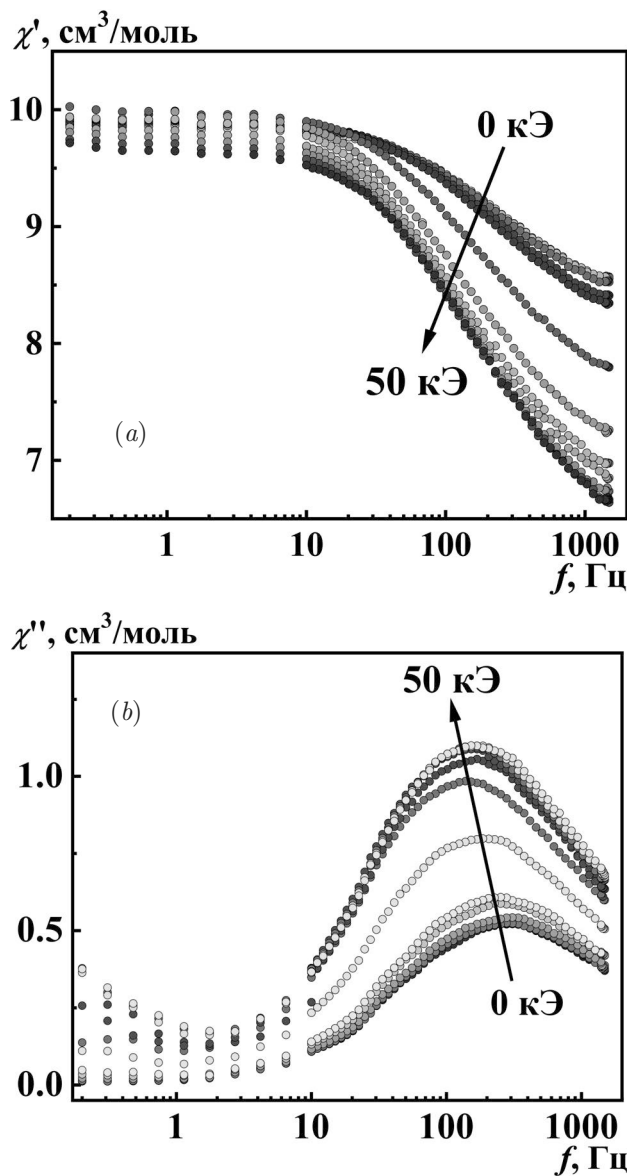


Рис. 12. Зависимости действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости в композитном образце 2, записанные в нулевом внешнем поле  $H = 0$  при  $T = 2$  К после их намагничивания в постоянном поле  $H_0 = 0-50$  кЭ. Стрелки указывают направление увеличения поля, используемого для предварительного намагничивания образца

чить, что появление излома на зависимости  $\chi'(f)$  и максимума на зависимости  $\chi''(f)$  на рис. 12 обусловлены наличием ферромагнитных МЧ, намагниченных в поле, приложенном перед экспериментами.

Если из представленных выше измерений извлечь методом Коула – Коула частоту магнитной релаксации  $f_c$  при разных температурах, для образцов 1 и 2 получатся температурные зависимости  $f_c(T^{-1})$  и  $f_c(T)$  в поле 1.5 кЭ (рис. 13).

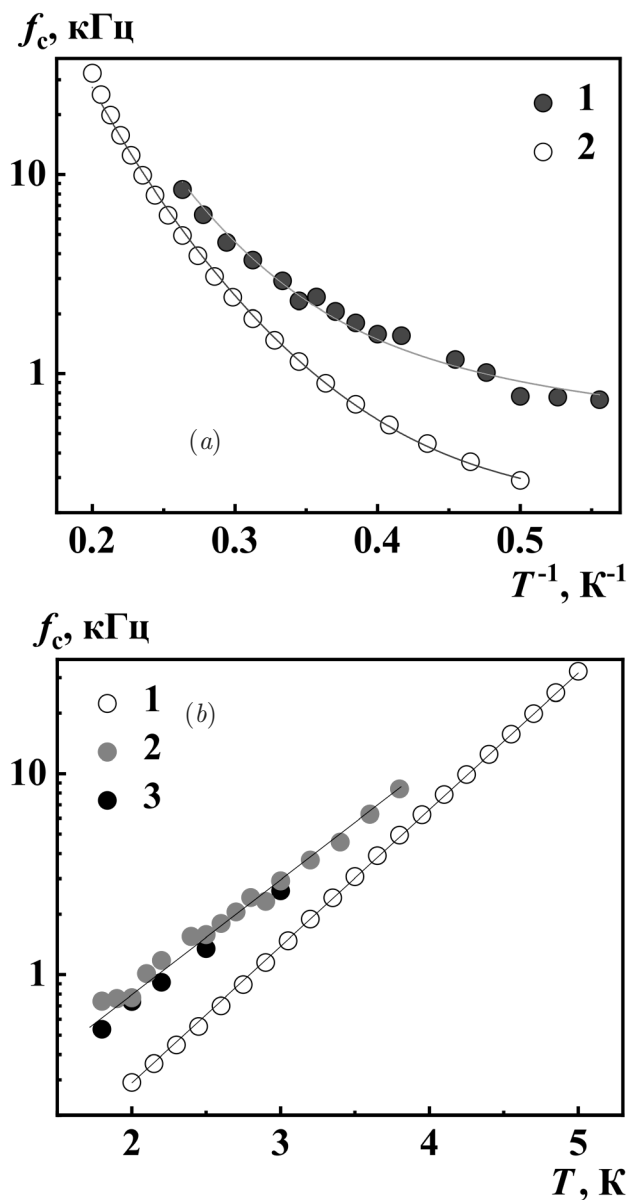


Рис. 13. Зависимость частоты релаксации  $f_c$  от обратной температуры  $T^{-1}$ , полученная в магнитном поле  $H = 1500$  Э в образце 1 (1) и образце 2 (2) при объемных концентрациях комплексов эрбия 15% (2) и 20% (3) в координатах  $f_c(T^{-1})$  (a) и в координатах  $f_c(T)$  (b). Сплошные линии на рис. a — аппроксимации уравнением (3)

Кривая 1 для образца 1 повторяет зависимость, полученную в [15]. Видно, что в образце 2 частота релаксации в поле 1.5 кЭ больше на порядок величины при температуре 2 К (кривая 2 на рис. 13). Таким образом, в присутствии внешнего поля частота магнитной релаксации эрбия в композите увеличивается по сравнению с чистым образцом эрбия. На рис. 13b показано, что зависимости  $f_c(T)$  спрямляются в полулогарифмических координатах. Далее будет показано, что этот факт не соответствует ни

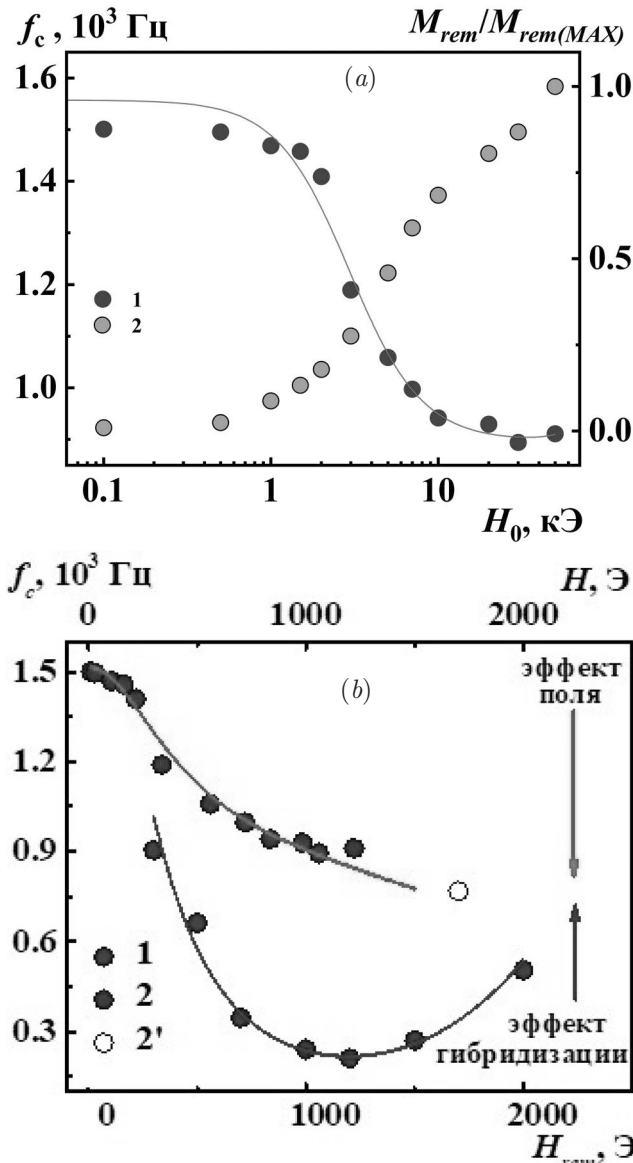


Рис. 14. а) Зависимость частоты релаксации  $f_c$  в образце 2, определенной в нулевом внешнем поле  $H = 0$  после предварительного намагничивания образца в различных полях  $H_0$ , от значения  $H_0$ , показанного на горизонтальной оси при  $T = 2$  К (1). Зависимость остаточного магнитного момента  $M_{rem}$  образца 3, нормированного на его максимальное значение  $M_{rem(MAX)}$  при  $T = 2$  К (2). б) Зависимость частоты релаксации  $f_c$  в образце 1 (1), измеренная во внешнем поле  $H$  при  $T = 2$  К; частота релаксации в образце 2 (2), измеренная в нулевом поле от остаточного поля  $H_{rem}$ , созданного предварительным намагничиванием образца; частота релаксации в образце 2 (2'), измеренная во внешнем поле 1500 Э и с представленной поправкой 200 Э, вызванной внутренним полем в композите. Сплошные линии — аппроксимации уравнением (4)

одному из известных механизмов магнитной релаксации ни в чистых комплексах, ни в их композициях с ферромагнитными микрочастицами. Возмож-

но, это указывает на существование неизвестного до сих пор механизма магнитной релаксации, которая подчиняется в комплексах  $Er^{3+}$  эмпирической зависимости  $f_c \sim \alpha + \beta \exp(\gamma T)$ , где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — параметры, не зависящие от температуры.

Поскольку некоторые каналы релаксации могут быть подавлены внешним магнитным полем, мы исследовали зависимость частоты релаксации, извлекаемой методом Коула–Коула от магнитного поля [27]. На рис. 14а показана зависимость  $f_c$  от поля  $H_0$ , используемого для предварительного намагничивания МЧ в нем, в условиях, когда магнитная восприимчивость измеряется в нулевом внешнем поле при температуре 2 К (кривая 1). Для сравнения показана зависимость нормированной остаточной намагниченности образца  $3M_{rem}/M_{rem(MAX)}$  от предварительно приложенного поля. Эта зависимость также была получена в нулевом внешнем поле в независимом измерении. Видно, что кривые  $f_c(H_0)$  и  $M_{rem}/M_{rem(MAX)}(H_0)$  обладают сходством, что говорит о том, что зеемановское взаимодействие ионов эрбия в комплексах с намагниченными МЧ влияет на частоту релаксации. На рис. 14б показана зависимость частоты релаксации  $f_c$  от остаточного магнитного поля  $H_{rem}$ , рассчитанного из измеренной намагниченности  $M_{rem}$  по формуле Киттеля для однородно намагниченного шара  $H_{rem} = 2/3\pi M_{rem}$ . При этом мы исходили из данных [9], где на примере композита с ионами  $Co^{2+}$  было установлено, что при используемой концентрации комплексов и тех же микрочастицах внутреннее остаточное поле близко к полю на поверхности одной микрочастицы.

Таким образом, хотя оценка внутреннего поля, создаваемого ансамблем хаотически распределенных микрочастиц затруднительна, мы воспользовались результатом предыдущей работы [9], где эквивалентное внутреннее поле  $H_{rem}$  измерялось путем определения положения пика на кривой  $\chi''(f)$  в композите комплекса Со с той же концентрацией МЧ, что и в композите комплекса эрбия и МЧ в данной работе.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Хотя на рис. 13б зависимости  $f_c(T)$  спрямляются в полулогарифмических координатах, мы аппроксимировали данные на рис. 13а общепринятым выражением, учитывающим несколько конкурирующих вкладов, определяющих скорость спиновой релаксации [3, 4, 19, 28, 29]:

**Таблица 1.** Параметры аппроксимации зависимостей  $f(T^{-1})$  уравнением (3) в образцах 1 и 2

	$f_{QTM}$ , Гц	$A$ , $\text{Э}^{-4}\text{с}^{-1}\text{К}^{-1}$	$C$ , $\text{с}^{-1}\text{К}^{-n}$	$n$	$f_0$ , с	$U_{eff}$ , К
Образец 1	200	$4.74 \cdot 10^{-13}$	1.40	6.14	$4.0 \cdot 10^{-12}$	87
Образец 2	98	$6.83 \cdot 10^{-11}$	1.47	6.42	$4.0 \cdot 10^{-12}$	87

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации зависимостей  $f_c(H_{rem})$  уравнением (4) в образцах 1 и 2

	$A_1$ , $\text{с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$	$B_1$ , $\text{с}^{-1}$	$B_2$ , $\text{Э}^{-2}$	$Z$ , $\text{с}^{-1}$
Образец 1	$1.431 \cdot 10^{-11}$	1815	$9.43 \cdot 10^{-6}$	34
Образец 2	$1.098 \cdot 10^{-12}$	644	$5.45 \cdot 10^{-6}$	872

$$f_c = f_{QTM}(H) + AH^4T + CT^n + f_0 \exp\left(\frac{-U_{eff}}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $U_{eff}$  — эффективный энергетический барьер, возникающий из-за одноионной магнитной анизотропии и разделяющий состояния иона с противоположными направлениями спина,  $k$  — постоянная Больцмана. Член  $f_{QTM}(H)$  в уравнении (3) зависит от поля, но не зависит от температуры, поскольку он связан с квантовым туннелированием намагниченности ( $QTM$ ). Слагаемое  $A(H)T$  описывает прямую релаксацию, зависящую от поля, тогда как слагаемое  $CT^n$  соответствует независимому от поля рамановскому процессу с  $n = 6$  для ионов Крамерса, каким является  $\text{Er}^{3+}$ . Экспоненциальный член  $f_0 \exp(-U_{eff}/kT)$  описывает частоту независимой от поля спин-решеточной релаксации Орбаха. Извлеченные параметры аппроксимации зависимости  $f_c(T^{-1})$  приведены в табл. 1

Изменение под действием микрочастиц в основном претерпевают два параметра,  $f_{QTM}$  и  $A$ , относящиеся соответственно к квантовому туннелированию и прямой магнитной релаксации. При добавлении МЧ параметр  $f_{QTM}$  уменьшается примерно в 2 раза, а параметр  $A$  увеличивается примерно в 100 раз. Остальные параметры,  $C$ ,  $n$ ,  $f_0$ ,  $U_{eff}$ , остаются постоянными и близки к значениям, выявленным в [15] для образца 1. При высоких температурах, более 4К, различие между значениями  $f_c$  на кривых 1 и 2 рис. 13а исчезает, поскольку доминирующими становятся магнитные релаксации Рамана и Орбаха, не зависящие от поля.

Далее мы анализировали зависимость расчетной частоты релаксации  $f_c$  от внешнего поля и от эффективного магнитного поля в композите, которое складывается из внешнего поля и магнитного поля, создаваемого предварительно намагниченными

микрочастицами. Поле, создаваемое такими микрочастицами, варьировалось в диапазоне 0–1.2 кЭ. На рис. 14b видно, что в образце 1 (черная кривая 1) во внешнем поле частота релаксации меньше по сравнению с композитным образцом 2 (красная кривая 2) в том же внутреннем остаточном поле. Это можно объяснить двумя способами: либо неверно рассчитано остаточное поле в композите, либо имеется дополнительный канал влияния контакта МЧ с комплексами, кроме их зеемановского взаимодействия.

На рис. 14b одиночный символ (2') соответствует частоте релаксации, определенной в образце 2 во внешнем магнитном поле, скорректированном с расчетным внутренним полем в образце 2, т. е. к внешнему полю мы добавили поле однородно намагниченного шара  $H_{rem} = 2/3\pi M_{rem} = 200 \text{ Э}$ . Этот эксперимент с образцом 2 в поле хорошо соответствует полевой зависимости, записанной в нулевом поле (красные символы). Это показывает, что оценка внутреннего остаточного поля верна. Немонотонная зависимость  $f_c(H)$  в эталонном образце 1 указывает на конкуренцию двух различных процессов противоположного знака, влияющих на частоту релаксации. Один процесс уменьшает частоту релаксации, а другой ее увеличивает (рис. 10). Процесс уменьшения  $f_c$  (положительный эффект) зависит от поля, тогда как процесс увеличения  $f_c$  (отрицательный эффект) является просто результатом покрытия комплекса  $\text{Er}^{3+}$  металлической матрицей.

Разумно предположить, что положительный эффект оказывает влияние внутреннего магнитного поля ферромагнитной матрицы на прямую и туннельную релаксацию, а отрицательный вклад, не зависящий от поля и целиком сдвигающий всю кривую вверх по оси частот, соответствует химической модификации комплексов за счет их контакта с ме-

таллическими МЧ. Модификация химических связей в комплексах SMM и SIM, нанесенных на металлическую поверхность, хорошо известна и описана в литературе [12, 13, 30]. Гибридизация орбитально-го момента комплексов, нанесенных на металлическую поверхность, является доминирующим движущим фактором, удобным для объяснения увеличения частоты релаксации (отрицательный эффект). Положительный эффект можно объяснить аналогично наблюдаемому в [8], где рассеивающее поле сверхпроводника влияло на спиновую динамику в молекулярных магнетиках, нанесенных на металлическую поверхность. В работе [8] под действием поля рассеяния сверхпроводника инициирован переход SMM из спинового состояния, заблокированного барьером анизотропии, в состояние, в котором происходит релаксация с помощью QTM. В наших экспериментах этот механизм обеспечивает зависимость частоты релаксации от поля.

Зависимости частоты релаксации от внешнего магнитного поля для квантового туннелирования и прямой релаксации хорошо известны для одноионных магнетиков  $\text{Er}^{3+}$  [19, 20, 31]. Для аппроксимации зависимости  $f_c(H_{rem})$  (рис. 14b) использовалось следующее выражение:

$$f_c = \frac{B_1}{1 + B_2 H_{rem}^2} + A_1 H_{rem}^4 T + Z. \quad (4)$$

Первый член в уравнении (4) соответствует левой зависимости частоты квантовой туннельной релаксации; второй член соответствует прямой релаксации, зависящей от поля, а третий член  $Z$  соответствует вкладам гибридизации и магнитных релаксаций Рамана и Орбаха, не зависящих от магнитного поля. Параметры, извлеченные из аппроксимации зависимости  $f_c(H_{rem})$ , представлены в табл. 2.

Коэффициент, соответствующий прямой релаксации  $A_1$ , лежит в диапазоне, характерном для других соединений  $\text{Er}^{3+}$  [20, 21, 32]. Значения параметров  $B_1$  и  $B_2$  также близки к опубликованным для ионов  $\text{Er}^{3+}$  в указанной литературе. Сравнение этих параметров в образце 1 и образце 2 в табл. 2 показывает, что наиболее сильное различие проявилось в параметре  $Z$ , который соответствует не зависящим от поля магнитным релаксациям Рамана и Орбаха и эффекту гибридизации. Этот факт подтверждает гипотезу о том, что отрицательный эффект (нисходящая часть кривой 1 на рис. 14b) обусловлен процессами, не зависящими от магнитного поля.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Магнитная релаксация в комплексах  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})](\text{solv})$  изменяется после их внедрения в ферромагнитные среды. Мы обнаружили две причины влияния матрицы  $\text{PrDyFeCoV}$  на магнитную релаксацию: (i) орбитальная гибридизация, вызванная химическим связыванием соединения с поверхностью металла, увеличивает частоту релаксации; (ii) магнитодипольное взаимодействие, обеспечиваемое остаточной намагниченностью матрицы, уменьшает частоту релаксации.

2. Комплексы  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})](\text{solv})$  с быстрой релаксацией в нулевом поле неудобны для квантовых операций. Введение комплексов в ферромагнитную среду приводит к частоте релаксации, доступной для обнаружения СКВИД-магнитометром даже в нулевом внешнем поле. Внутреннее магнитное поле подавляет прямую релаксацию и квантовую туннельную релаксацию, в то время как релаксации Рамана и Орбаха остаются неизменными.

3. Внутреннее остаточное магнитное поле массива микрочастиц  $\text{PrDyFeCoV}$  зависит от намагниченности микрочастиц. Это поле можно изменять в диапазоне 0–1.2 кЭ, ограниченном магнитным насыщением ферромагнитных зерен в микрочастицах. Этого диапазона достаточно, чтобы поддерживать медленную магнитную релаксацию в комплексах, помещенных между микрочастицами. Магнитной релаксацией можно управлять с помощью предварительно приложенного внешнего магнитного поля, обеспечивающего остаточное поле желаемой величины.

4. Предложен простой способ уменьшения частоты магнитной релаксации в тех соединениях, где экспериментальное наблюдение магнитной релаксации невозможно в нулевом внешнем поле. Облегчение измерения релаксации может включать множество новых соединений в круг потенциально удобных квантовых кубитов.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук АААА-А19-119092390079-8. Работа Д. Е. В. поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 20-33-90256).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit et al., *Nat. Mater.* **8**, 194 (2009).

2. R. Mitsuhashi, K.S. Pedersen, T. Ueda et al., *Chem. Commun.* **54**, 8869 (2018).
3. M. Brzozowska, G. Handzlik, M. Zychowicz et al., *Magnetochemistry* **7**, 125 (2021).
4. A. Zabala-Lekuona, J.M. Seco, and E. Colacio, *Coord. Chem. Rev.* **441**, 213984 (2021).
5. M.N. Leuenberger and D. Loss, *Nature* **410**, 789 (2001).
6. M.R. Wasielewski, M.D.E. Forbes, N.L. Frank et al., *Nat. Rev. Chem.* **4**, 490 (2020).
7. A. Gaita-Ari no, F. Luis, S. Hill et al., *Nat. Chem.* **11**, 301 (2019).
8. G. Serrano, L. Poggini, M. Briganti et al., *Nat. Mater.* **19**, 546 (2020).
9. E. Dvoretzkaya, A. Palii, O. Koplak et al., *J. Phys. Chem. Solids* **157**, 110210 (2021).
10. J.D. Rinehart and J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12558 (2009).
11. M. Ren, S.S. Bao, R.A.S. Ferreirac et al., *Chem. Commun.* **50**, 7621 (2014).
12. G. Albani, A. Calloni, M.S. Jagadeesh et al., *J. Appl. Phys.* **128**, 035501 (2020).
13. A. Lodi Rizzini, C. Krull, T. Balashov et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177205 (2011).
14. K. Kumar, O. Stefanczyk, S. Chorazy et al., *Inorg. Chem.* **58**, 5677 (2019).
15. T. A. Bazhenova, I. A. Yakushev, K. A. Lyssenko et al., *Magnetochemistry* **6**, 60 (2020).
16. J. T. Coutinho, L. C. J. Pereira, P. Martin-Ramos et al., *Mater. Chem. Phys.* **160**, 429 (2015).
17. H. Q. Ye, Z. Li, Y. Peng et al., *Nat. Mater.* **13**, 382 (2014).
18. R. Morgunov, A. Talantsev, E. Kunitsyna et al., *IEEE Trans. Magn.* **52**, 1 (2016).
19. E. Lucaccini, L. Sorace, M. Perfetti et al., *Chem. Commun.* **50**, 1648 (2014).
20. R. Jankowski, J.J. Zakrzewski, O. Surma et al., *Inorg. Chem. Front.* **6**, 2423 (2019).
21. L. Münzfeld, C. Schoo, S. Bestgen et al., *Nat. Commun.* **10**, 1 (2019).
22. D.C. Izuogu, T. Yoshida, G. Cosquer et al., *Chemistry A European J.* **26**, 6036 (2020).
23. I. A. Kühne, L. Ungur, K. Esien et al., *Dalt. Trans.* **48**, 15679 (2019).
24. P. Shukla, S. Roy, D. Dolui et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 823 (2020).
25. J. Mayans, Q. Saez, M. Font-Bardia et al., *Dalt. Trans.* **48**, 641 (2019).
26. Q. Zou, X. Da Huang, J. C. Liu et al., *Dalt. Trans.* **48**, 2735 (2019).
27. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
28. K. N. Shrivastava, *Phys. Status Solidi* **117**, 437 (1983).
29. Y. S. Ding, K. X. Yu, D. Reta et al., *Nat. Commun.* **9**, 1 (2018).
30. K. Diller, A. Singha, M. Pivetta et al., *RSC Adv.* **9**, 34421 (2019).
31. G. Handzlik, M. Magott, M. Arczynski et al., *Dalt. Trans.* **49**, 11942 (2020).
32. H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze et al., *Phys. Rev. B* **44**, 5465 (1991).