

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ  
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФИЦ ПХФ И МХ РАН)**

*На правах рукописи*

*Дворецкая Е.*

**ДВОРЕЦКАЯ ЕЛИЗАВЕТА ВИТАЛЬЕВНА**

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МОНО-ИОННЫХ МАГНИТОВ С  
ПОМОЩЬЮ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОСТРУКТУР**

03.06.01 – Физика и астрономия

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального  
состояния вещества

**Научный доклад  
об основных результатах научно-квалификационной практики  
(диссертации)**

Научный руководитель *Черняк* / канд. хим. наук, зав. АЦКП  
Черняк Александр Владимирович

Рецензент *Лысков* / канд. хим. наук, зав. отделом  
Лысков Николай Викторович

Рецензент *Иванов* / канд. хим. наук, старший научный сотрудник  
Иванов Андрей Владимирович

**Черноголовка, 2023**

## **Актуальность и степень разработанности темы**

Мономолекулярные магниты (Single Molecular Magnets (SMM)) представляют собой координационные или металлоорганические комплексы обменносвязанных парамагнитных ионов, проявляющие медленную релаксацию электронных спинов [1,2]. SMM являются перспективными объектами для разработки новых типов устройств магнитной памяти и спиновых кубитов [2]. В SMM медленная релаксация обусловлена наличием сильной магнитной анизотропии типа «легкая ось», которая приводит к появлению эффективного барьера, разделяющего состояния с разной ориентацией спина. Величина этого барьера зависит от значений параметров спин-гамильтониана (кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия). Скорость спин-решеточной релаксации определяется величиной барьера и силой спин-фононного взаимодействия, индуцирующего переходы между спиновыми уровнями, формирующими барьер.

Одним из факторов, ухудшающих свойства SMM, является квантовое туннелирование намагниченности (Quantum Tunneling of Magnetization (QTM)), которое возникает при отклонении симметрии системы от аксиальной, приводящей к появлению низкосимметричных компонент кристаллического поля. В этом случае скорость туннелирования может значительно превысить скорости термоактивационных процессов с участием фононов, что в значительной степени уменьшает роль барьера как фактора, мешающего переориентации спинов. В некоторых случаях QTM удается полностью подавить с помощью молекулярного дизайна [2], но чаще в качестве фактора, подавляющего QTM, используется постоянное внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси анизотропии монокристаллического образца. Молекулярные системы, которые ведут себя как SMM только в присутствии постоянного внешнего магнитного поля, называют индуцируемыми полем SMM (field induced). В этих соединениях в отсутствие поля релаксация посредством QTM оказывается настолько быстрой, что она полностью подавляет более медленную релаксацию, происходящую с участием фононов. Приложенное поле выводит спиновые уровни системы из резонанса, блокируя туннелирование, что при температурах 2-5 К приводит к уменьшению релаксационных частот спинов до значений  $1 \cdot 10^3$  Гц, позволяя использовать для исследования релаксации «низкочастотные» измерения магнитной восприимчивости в СКВИД магнитометре [2]. В экспериментах это проявляется в виде пиков на частотной (или температурной) зависимости мнимой части магнитной восприимчивости  $\chi''$ , которые наблюдаются при

совпадении частоты внешнего переменного магнитного поля с частотами термоактивированных попыток переориентации магнитного момента комплекса.

Наряду с SMM в последнее время широко исследуются комплексы, содержащие единственный парамагнитный ион – моно-ионные магниты (Single Ion Magnets (SIM)). В отличие от SMM, в которых определяющий вклад в спин-решеточную релаксацию вносит процесс Орбаха, в SIM определяющими являются прямые однофононные и рамановские процессы. Большинство SIM комплексов проявляют медленную магнитную релаксацию только в присутствии внешнего магнитного поля [3]. Необходимость использовать внешнее поле напряженностью  $\sim 1-10$  кЭ ограничивает их использование в качестве элементов локальной памяти с низким энергопотреблением. Поэтому может сложиться впечатление, что такие системы имеют меньший технологический потенциал по сравнению с комплексами, проявляющими свойства SMM или SIM в нулевом поле. Возможным способом решения этой проблемы могла бы стать замена внешнего магнитного поля внутренним полем подходящей напряженности, создаваемым ферромагнитными нано- или микрочастицами, комбинируемыми с SMM или SIM комплексами в единый композитный материал. При этом на первый план выступают вопросы о химическом взаимодействии металла с комплексами, а также о величине остаточного магнитного поля и способах намагничивания микроструктур, которые должны быть оптимизированы для получения наиболее эффективного влияния на магнитную релаксацию в комплексах, внедренных в композит.

**Цель исследования** заключалась в достижении «медленной» магнитной релаксации мономолекулярных магнитов при их добавлении в ферромагнитную матрицу в отсутствие внешнего поля, а также в разработке магнитного пинцета для позиционирования нано- и микрочастиц композитов, содержащих мономолекулярные магниты.

**Задачами** исследования являлись:

1. Изготовление композитных материалов на основе микромагнитов PrDyFeCoV и одно-ионных магнитов двух типов  $[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (L = продукт конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидин) и  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})_4]\text{CHCl}_3\text{H}_2\text{O}$  (L = DAPBH = 2,6-бис(фенилгидразон)пиримидин) с помощью прессования и сравнение свойств композитов со свойствами исходных материалов.

2. Установление химического и фазового состава, кристаллической структуры и первичных магнитных свойств полученных композитов с различными долями ферромагнитных микрочастиц и одно-ионных

комплексов. Подбор оптимальной концентрации составляющих композита для получения «медленной» релаксации в нулевом поле.

3. Измерение действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости композитов и их исходных компонент, а также установление той части восприимчивости, которая обусловлена Зеемановским взаимодействием компонент в композите. Измерение  $\chi'$  и  $\chi''$ , как функций температуры, частоты переменного магнитного поля и индукции внешнего постоянного магнитного поля.

4. Разделение вкладов разных видов магнитной релаксации в чистых исходных комплексах SIM и в композитном материале с различным содержанием этих комплексов. Получение параметров, характеризующих эффективность квантового туннелирования, прямой релаксации и релаксации Орбаха и Рамана.

5. Создание условий для обнаружения и исследования эффекта предварительного магнитного поля, который бы заключался в намагничивании ферромагнитной матрицы композита и влиянии ее остаточного поля на магнитную релаксацию в SIM. Исследование параметров «медленной» магнитной релаксации ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в условиях Зеемановского взаимодействия с ферромагнитной матрицей композита в отсутствие внешнего поля.

6. Получение данных об ангармонизме магнитной релаксации путем анализа второй и третьей гармоники магнитной восприимчивости в исходных комплексах SIM.

7. Установление структуры, химического состава и магнитных свойств микромагнитов  $\text{PrDyFeCoV}$  различной морфологии и оценка перспектив их использования в качестве подмагничивающей среды моно-ионных комплексов в композитных материалах и в качестве микропинцета для позиционирования композитов с комплексами.

#### **Методология и методы исследования**

Компактирование композита осуществлялось методом ручного прессования с контролируемым давлением, не превышающим 0.3 МПа. Морфология, химический и элементный состав, структура композита определялись методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионного анализа (EDX), оптической спектроскопии высокого разрешения, атомной и магнитной силовой микроскопии (АСМ/МСМ).

Магнитная релаксация микромагнитов  $\text{PrDyFeCoV}$  и одно-ионных магнитов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , а также композитных материалов на их основе была исследована методом СКВИД-магнитометрии, имеющим опцию измерения

действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. При этом была возможность одновременного включения постоянного магнитного поля.

Анализ локального распределения градиента магнитных сил у поверхности композита проведен методом магнитно-силовой микроскопии. Аналитические расчеты и аппроксимация полученных данных проведены с использованием современных программных пакетов обработки данных.

### **Научная новизна**

1. Остаточное поле, создаваемое ансамблем закрепленных и незакрепленных микрочастиц высококоэрцитивного редкоземельного сплава  $\sim 1-4$  кЭ достаточно для замедления спиновой релаксации в одноионных комплексах  $\text{Co}^{2+}$  до частот  $\sim 0.1-1400$  Гц, позволяющих обнаружить эту релаксацию в СКВИД магнетометре. В отсутствие внешнего магнитного поля в композитном материале на основе микрочастиц и порошка SIM при относительных объемных долях 90:10, обеспечивающих равномерность распределения порошка по поверхности микрочастиц, обнаруживаются характерные пики магнитной спиновой релаксации, которые в отсутствие микрочастиц обнаруживаются только во внешнем поле 3.2 кЭ.

2. В комплексах переходных металлов на основе  $\text{Co}^{2+}$  и в комплексах лантанидов  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})](\text{solv})$  в ферромагнитной матрице в отсутствие внешнего магнитного поля внутреннее магнитное поле массивов микрочастиц обеспечивает медленную магнитную релаксацию комплексов при температурах 2-5 К. Магнитная восприимчивость SIM, измеренная на фиксированной частоте и характеризующая долю комплексов с измененной спиновой релаксацией, зависит от поля ферромагнитных микрочастиц и насыщается вместе с намагничиванием ферромагнитной среды.

3. Внутреннее магнитное поле композитов подавляет доминирующее квантовое туннелирование и прямую однофононную релаксацию, уменьшая вклад этих процессов в частоту релаксации в комплексах  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})](\text{solv})$  в 2 и 1.5 раза, соответственно. Скорости магнитной релаксации по двухфотонным механизмам Рамана и Орбаха остаются неизменными в полученных композитах.

4. Внутреннее магнитное поле массива микрочастиц  $\text{PrDyFeCoV}$  зависит от их намагниченности, которое можно изменять в диапазоне 0–7 кЭ предварительным импульсом внешнего поля так, чтобы поддерживать медленную магнитную релаксацию в комплексах, помещенных между микрочастицами в заданном частотном диапазоне. Частота магнитной релаксации в комплексах, нанесенных на поверхность микрочастиц,

позволяет определить внутреннее магнитное поле в композите, так что комплексы являются эффективными магнитными метками, характеризующими внутреннее поле.

5. Ферромагнитное окружение комплексов  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})](\text{solv})$  обеспечивает стабильную релаксацию в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в нулевом магнитном поле в функционализированном химическом соединении с точно подобранной концентрацией и гомогенным распределением комплексов. Магнитная релаксация управляется предварительно приложенным внешним магнитным полем, заранее создавая остаточное внутреннее поле желаемой величины.

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

7. В моно-ионных комплексах на основе ионов  $\text{Co}^{2+}$  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  $\sim 1$  Гц, при которой наблюдается максимум первой гармоники в поле 3.2 кЭ. 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-стекольное состояние в соединении с ионом  $\text{Co}^{2+}$  с высокой магнитной анизотропией необычно тем, что обменное взаимодействие значительно меньше энергии одно-ионной анизотропии.

8. Селективное растворение микропроводов  $\text{PrDyFeCoV}$  в смеси кислот приводит к заострению их вершины до радиуса менее 1 мкм. Это обеспечивает возможность создания такого локального магнитного поля до 1 Тл в микрообъемах одно-ионных магнитов, которое способно менять магнитную релаксацию и придавать им свойства молекулярных магнитов. Термообработка меняет фазовый состав микропровода, приводя к кристаллизации аморфного состояния и резкому увеличению коэрцитивной

силы до 2 Тл, что достаточно для создания источника локального поля, меняющего частоту релаксации комплексов SIM в широких пределах.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Создан композитный материал, обеспечивающий проявление SIM свойств в отсутствие внешнего поля. Возможность регулировки остаточной намагниченности микрочастиц внешним полем универсальна и может быть использована для управления спиновой релаксацией в наноконструкциях различного происхождения.

2. Предложена методика создания композитов, в которых время декогеренции спина в однокубитных устройствах на основе комплексов SIM достаточно велико и сравнимо с одно-молекулярными магнитами, пригодными для квантовых вычислений.

3. Комплексы SIM играют роль наноконцентра, обнаруживающего локальные остаточные поля в стохастическом ансамбле микрочастиц, решая проблему измерения внутреннего магнитного поля в ферромагнитных композитах.

4. Разработаны эффективный метод заострения микропроводов PrDyFeCoV с помощью селективного травления в подобранной по концентрации смеси кислот. Это увеличивает локальное магнитное поле микромагнита и дает инструмент для управления магнитной релаксацией в микрообъемах комплексов SIM и SMM, а также предоставляют возможность для перемещения микрочастиц композита и их позиционирования с помощью магнитного пинцета.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Метод зондирования внутреннего остаточного поля композита по частотному отклику комплексов молекулярных магнитов.

2. Обнаружение неаддитивных изменений действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости, индуцированных помещением комплексов  $\text{Er}^{3+}$  в ферромагнитную матрицу PrDyFeCoV и вызванных Зеемановским взаимодействием комплексов с матрицей. Получение и анализ температурных и полевых зависимостей отклонений действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости от их референсных значений в чистом комплексе.

3. Подавление квантового туннелирования и прямой однофононной релаксации, протекающей по двухфононным механизмам Орбаха и Рамана, во внутреннем магнитном поле, создаваемом намагниченной ферромагнитной матрицей PrDyFeCoV в композитах на основе  $\text{Co}^{2+}$  в отсутствие внешнего поля при температурах 2-5 К на частотах 1–1400 Гц.

4. Замедление магнитной релаксации в отсутствие внешнего магнитного поля в композите, состоящем из ферромагнитных микросфер PrDyFeCoB и комплексов моно-ионных магнитов на основе  $\text{Er}^{3+}$  при температурах 2-5 К на частотах 1–1400 Гц во внешнем поле.

5. Существует оптимальное отношение объемных долей ферромагнетика и комплекса SIM 90:10, которое обеспечивает минимальное искажение частотных зависимостей компонент магнитной восприимчивости в композите по сравнению с чистым комплексом.

6. В одно-ионном магните на основе  $\text{Co}^{2+}$  наблюдаемые нелинейность и гармоники магнитной восприимчивости свидетельствуют о наличии в комплексе  $\text{Co}^{2+}$  кластеров спинов в состоянии спинового стекла типа Изинга при температурах, немного превышающих температуру Нееля.

7. Установлен химический и фазовый состав, атомная и магнитная структура микромагнитов. Метод заострения (травление) микромагнитов и метод переключения намагниченности двухфазных ферромагнитных микропроводов PrDyFeCoB обеспечивают управляемую высокую локальную напряженность и градиент магнитного поля, необходимые для контроля релаксации спинов в микрообъемах моно-ионных магнитов и позиционирования нано- и микрочастиц композита.

**Достоверность и обоснованность** полученных результатов обеспечивается сопоставимостью полученных в работе данных о параметрах магнитной релаксации в комплексах с ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  с данными работ других авторов для аналогичных систем, а также воспроизводимостью результатов, независимой экспертизой и рецензированием статей в международных журналах.

#### **Апробация работы**

Материалы работы докладывались на семинарах Отделов ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а так же на 15 международных и российских конференциях, среди которых: VIII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 2020 (диплом за лучшую работу); Международная конференция «Современная химическая физика - на стыке физики, химии и биологии» 2021 (Лауреат конкурса молодых ученых); Е.В. Дворецкая поддержана Грантом РФФИ №20-33-90256 для аспирантов.

#### **Публикации автора по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК для опубликования результатов работ, в том числе индексируемых в Scopus и Web of Science, и принято в печать 3

статьи, получено 2 патента на изобретение, а также опубликовано 15 тезисов докладов на конференциях.

### **Личный вклад автора**

Автором диссертационной работы были созданы композитные материалы, установлена их структура, химический состав, а также проведены измерения, обработка и анализ магнитных характеристик образцов. Микромагниты PrDyFeCoV предоставлены лабораторией №5 (ВИАМ), мономолекулярные комплексы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  предоставлены лабораториями ФИЦ ПХФ и МХ. Постановка задач, проведение экспериментов, интерпретация экспериментальных данных, формулировка выводов и написание статей осуществлялись совместно с научным руководителем.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цель работы и задачи исследования, отмечены основные положения, выносимые на защиту.

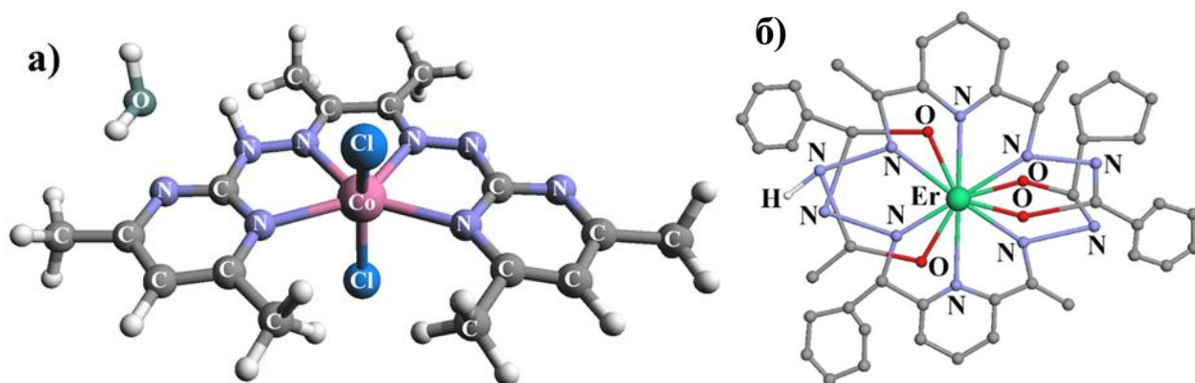
**В первой главе** приведён обзор литературы современного состояния в области создания и исследования SMM и SIM комплексов, проблем и перспектив их возможных применений в квантовом компьютеринге. Особенное внимание уделено возможностям управления магнитной релаксацией в SIM комплексах. Рассмотрены потенциальные области применения микромагнитов различной формы в виде источника постоянного магнитного поля  $H$ .

**Во второй главе** описаны образцы и обоснованы используемые экспериментальные методы. В качестве одно-ионных магнитов выбраны комплексы SIM двухвалентного кобальта  $\text{Co}^{2+}$  [4] и трехвалентного  $\text{Er}^{3+}$  [5] (**Рис.1**), которые демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в приложенных полях  $H = 1$  кЭ и 3.2 кЭ (комплекс  $\text{Co}^{2+}$ ) и 1.5 кЭ (для  $\text{Er}^{3+}$ ).

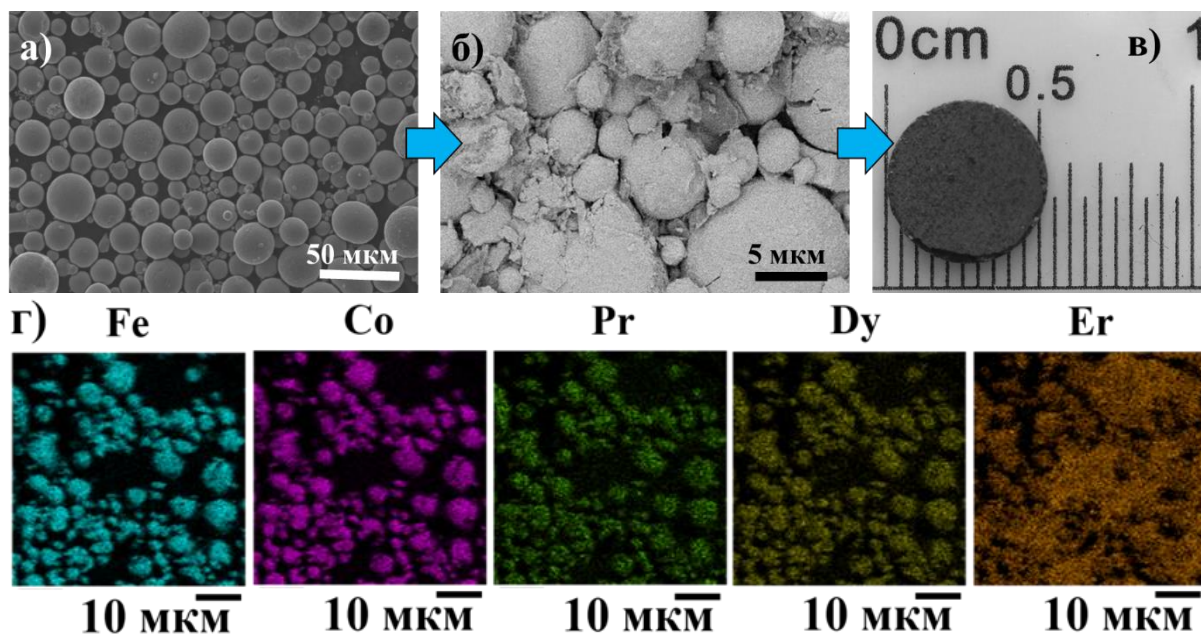
Приведены детали создания композита на основе SIM и микромагнитов PrDyFeCoV, условия оптимизации состава и исследования морфологии, элементного состава и структуры методами АСМ/МСМ, EDX, СЭМ и оптической микроскопии (**Рис.2а-в**).

Определен точный химический состав микрочастиц  $\text{Pr}_{16}\text{Dy}_{17}\text{Fe}_{42}\text{Co}_{24}\text{V}$ , входящих в состав композита. Установлена однородность распределения комплексов  $\text{Er}^{3+}$  в межзеренных пространствах (**Рис.2г**), что подтвердило выводы о необходимости

нанесения тонкого слоя комплекса для поддержания одинакового внутреннего магнитного поля во всех точках, где находятся ионы  $\text{Er}^{3+}$ .



**Рис.1.** Атомная структура: (а) комплекс  $[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}$  = продукт конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидин) [4], (б) комплекс  $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})]_4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}$  = DAPBH = 2,6-бис(фенилгидразон)пиримидин) [5].



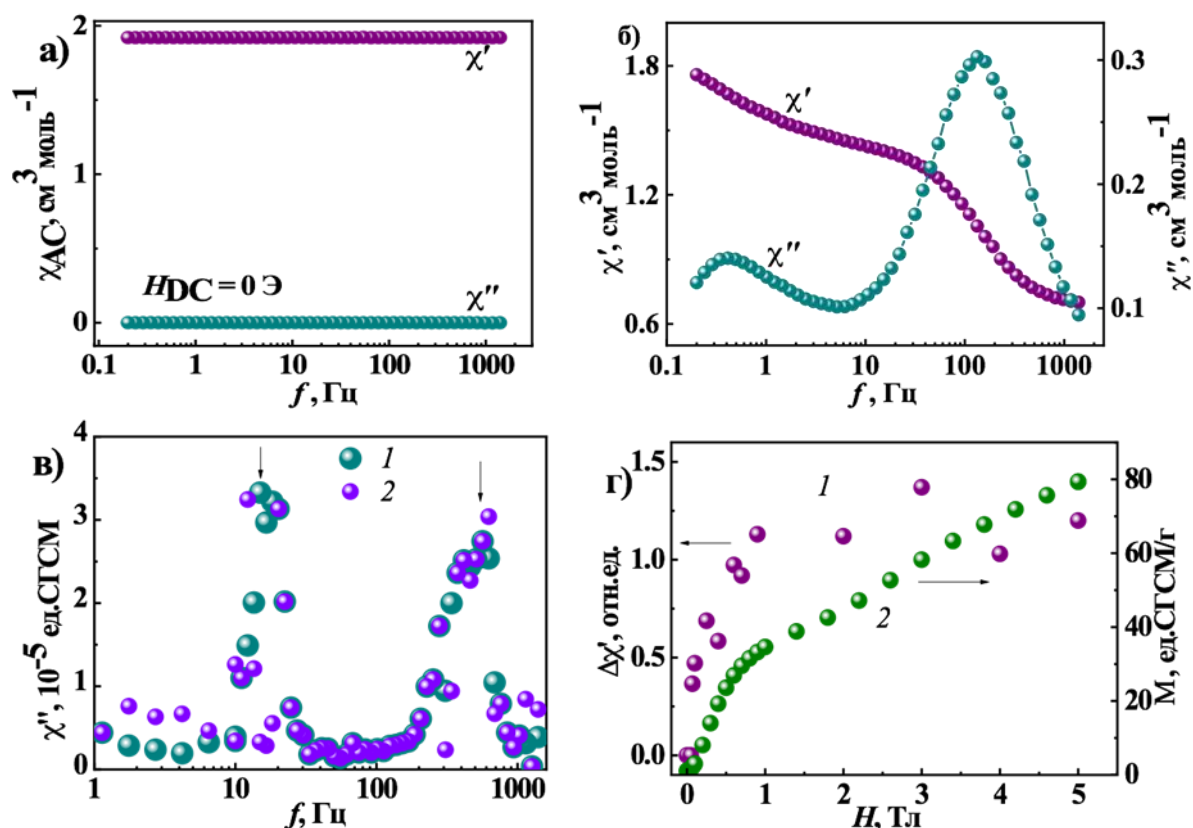
**Рис.2.** Изображения СЭМ при последовательном компактировании композита из ферромагнитных микрочастиц с комплексом  $\text{Er}^{3+}$ : (а) исходные микрочастицы; (б) микрочастицы с комплексом  $\text{Er}^{3+}$ ; (в) оптическое изображение прессованного композита. (г) Картирование Fe, Co, Pr, Dy, Er элементов в композите.

Описан метод магнитооптических индикаторных пленок (МОИП), измерения полевых и температурных зависимостей магнитного момента  $M$ , действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости методом СКВИД-магнитометрии, а также детали использования.

**В третьей главе** представлены экспериментальные данные о спиновой релаксации в композитах на основе  $\text{Co}^{2+}$  SIM и микрочастиц

PrDyFeCoB, а также данные об ангармонизме магнитной восприимчивости комплекса  $\text{Co}^{2+}$ .

В чистом комплексе  $\text{Co}^{2+}$  при  $H = 0$  и  $T = 2$  К в диапазоне частот 0.1-1400 Гц не наблюдается признаков магнитной релаксации (Рис.3а). Однако включение внешнего поля  $H = 3.2$  кЭ приводит к тому, что каналы быстрой туннельной и прямой релаксации подавляются, так как они зависят от поля, а каналы релаксации Рамана и Орбаха становятся процессами, лимитирующими магнитную релаксацию. Поэтому при  $H \neq 0$  на зависимости  $\chi''(f)$  появляются максимумы, соответствующие двум релаксационным процессам при  $f = 0.25$  Гц и  $f = 200$  Гц (Рис.3б).



**Рис.3.** Зависимости  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  комплекса  $\text{Co}^{2+}$  без микрочастиц: (а) при  $H = 0$  Э, (б) при  $H = 3.2$  кЭ. (в) Зависимости  $\chi''(f)$  для смеси SIM и незакрепленных микрочастиц при  $H = 0$  Э, после предварительного намагничивания при  $H = 50$  кЭ в течение 5 мин. Независимые повторения 1, 2 приведены для демонстрации воспроизводимости на разных образцах; (г) Зависимость амплитуды  $\Delta\chi'$  при 1400 Гц от  $H$ , предварительно приложенного к смеси SIM с закрепленными микрочастицами и выключенного перед измерением (1) и зависимость  $M$  композита от  $H$  (2).  $T = 2$  К.

Для композита было обнаружено наличие хорошо воспроизводимых двух пиков на зависимости  $\chi''(f)$  при  $H = 0$  и  $T = 2$  К (Рис.3в), после предварительного намагничивания импульсом поля 50 кЭ длительностью 5 минут. Замена внешнего поля на внутреннее остаточное поле

ферромагнитной матрицы композита привела к тому, что положение пиков закономерно сместилось по частоте на 17 Гц и 300 Гц по сравнению с исходным комплексом  $\text{Co}^{2+}$ . Насыщение кривой  $\Delta\chi'(H)$  при  $\sim 10$  кЭ совпадает с изменением наклона кривой намагничивания  $M(H)$  (Рис.3г). При этом было установлено, что условия компактирования комплекса  $\text{Co}^{2+}$  в композит с закрепленными и незакрепленными микрочастицами оказывают сильное влияние на измерение магнитной восприимчивости.

С целью получения дополнительной информации о процессе релаксации комплекса  $\text{Co}^{2+}$  проведен анализ нелинейной восприимчивости. Обнаружено наличие 2-й и 3-й гармоник магнитной восприимчивости при температурах 2–5 К, превышающих температуру Нееля (Рис.4).

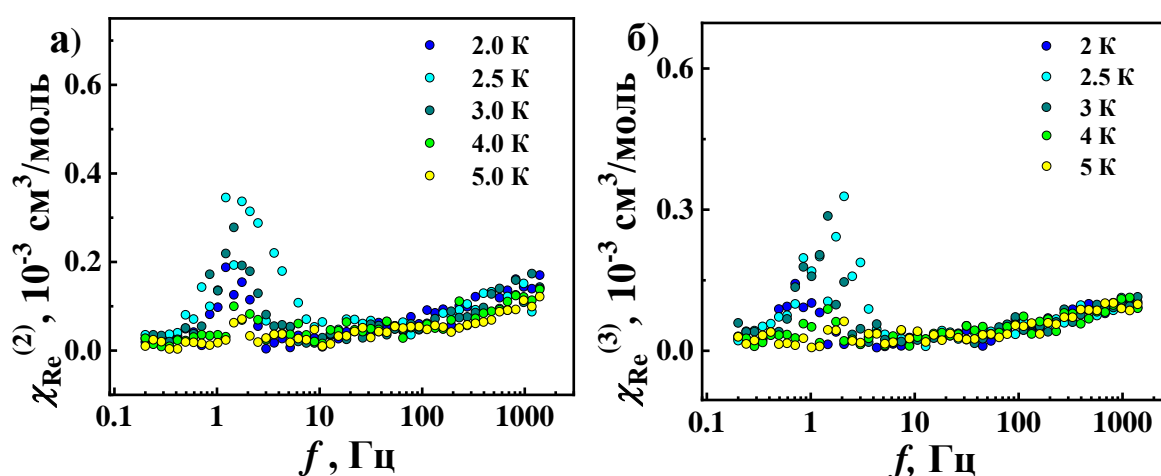


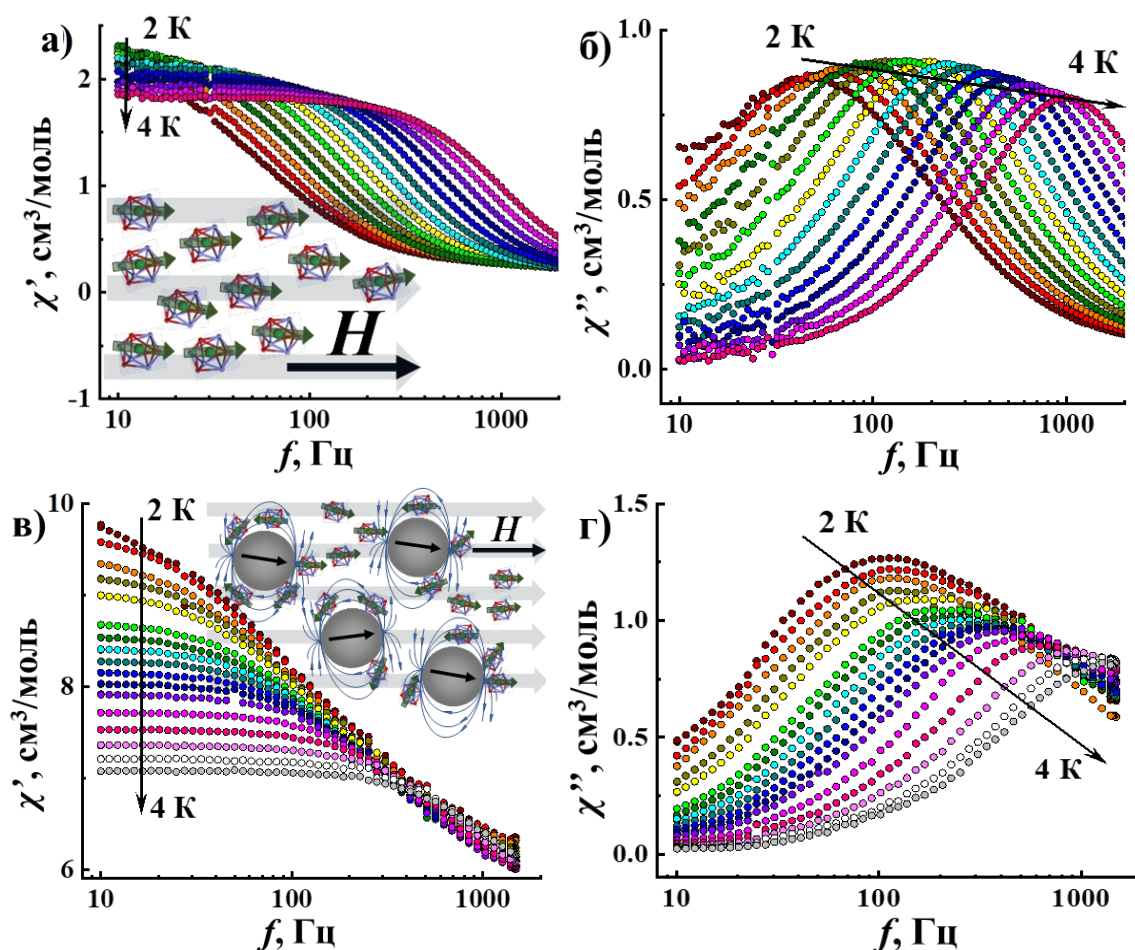
Рис.4. Частотные зависимости действительных частей магнитной восприимчивости второй  $\chi_{\text{Re}}^{(2)}$  (а) и третьей  $\chi_{\text{Re}}^{(3)}$  (б) гармоник комплекса на основе  $\text{Co}^{2+}$  в  $H=1000$  Э при  $T=2-5$  К.

Анализ зависимостей 2-й и 3-й гармоник магнитной восприимчивости от поля и температуры показал, что нелинейность возникает в результате образования состояния спинового стекла и 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 четвёртой главе** проанализирована магнитная релаксация в SIM на основе  $\text{Er}^{3+}$  в присутствии ферромагнитного окружения. В чистом комплексе  $\text{Er}^{3+}$  обнаружены частотно-зависимые сигналы  $\chi'$  и  $\chi''$  в  $H=1.5$  кЭ, которые с увеличением температуры от 1.8 К до 4 К смещаются в область высоких частот (Рис.5а,б), что подтверждается работой [5].

Для композита на основе  $\text{Er}^{3+}$  зависимости  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  в  $H=1.5$  кЭ регистрировались при более низких частотах (Рис.5в,г), поскольку

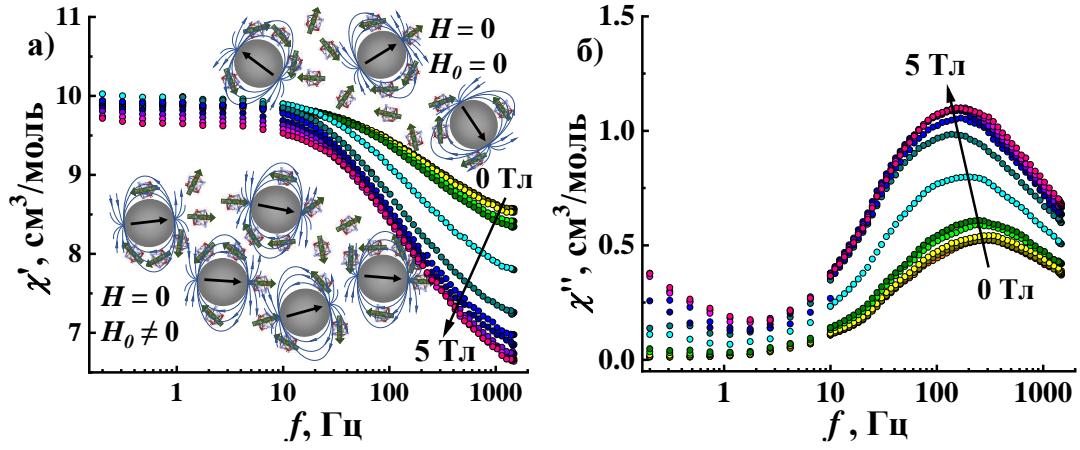
результатирующее  $H$ , воздействующее на комплексы  $\text{Er}^{3+}$ , выше по сравнению с чистым комплексом.



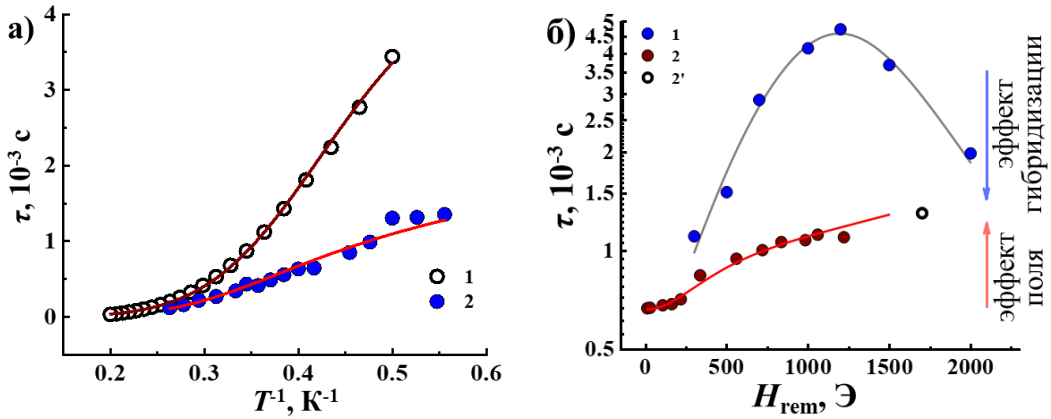
**Рис.5.** Зависимости  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$ : в чистом комплексе  $\text{Er}^{3+}$  (а,б); в композите, содержащем комплекс  $\text{Er}^{3+}$  и микрочастицы  $\text{PrDyFeCoB}$  (в,г). Внешнее поле  $H = 1.5$  кЭ. Стрелками указано направление изменения температуры 2–4 К с шагом  $\sim 0.1$  К. На вставках схематично показаны направления  $H$  и  $M$  комплексов и микрочастиц.

Наличие перегиба на зависимости  $\chi'(f)$  и максимум на зависимости  $\chi''(f)$  (**Рис.6б**) для композита в нулевом внешнем поле свидетельствуют о влиянии локальных полей рассеяния микрочастиц на расщепление спиновых уровней в ионах  $\text{Er}^{3+}$ . Наличие четкого пика на **Рис.6б** такой же ширины, как и на **Рис.5а**, указывает на очень узкое распределение локальных магнитных полей.

Установлена постоянная времени магнитной релаксации  $\tau$ . Различие зависимостей  $\tau(T^{-1})$  для чистого комплекса  $\text{Er}^{3+}$  и композита (**Рис.7а**) увеличивается с понижением температуры и достигает одного порядка при 2 К, т.к. ферромагнитная среда уменьшает значения  $\tau$ . При 4 К разница между кривыми 1 и 2 исчезает.



**Рис.6.** Зависимости  $\chi'(f)$  (а) и  $\chi''(f)$  (б) в композите, при  $H = 0$  и  $T = 2$  К. Предварительно композит намагничивался в  $H_0 = 0-5$  Тл, стрелками указано направление увеличения  $H_0$ . На вставках схематично показаны направления  $H$  и  $M$  комплексов и микрочастиц.



**Рис.7.** (а) Зависимости  $\tau(T^{-1})$  в чистом комплексе  $\text{Er}^{3+}$  (1) и в композите (2) при  $H = 1.5$  кЭ. (б) Зависимость  $\tau$  в чистом комплексе  $\text{Er}^{3+}$  (1) в поле  $H = 300-2000$  Э; (2) – в композите в  $H = 0$ , на остаточном поле  $H_{\text{rem}}$ , созданном предварительным намагничиванием образца; 2' – время релаксации в композите, измеренное при  $H = 1500$  Э и скорректированное внутренним полем микрочастиц.  $T = 2$  К. Сплошные линии — аппроксимации уравнениями (1) и (2).

Приведены детальные расчеты параметров релаксации туннелированием, прямого однофононного процесса и вкладов релаксаций Рамана и Орбаха. Температурные зависимости времени релаксации 1 и 2 (**Рис.7а**) аппроксимированы формулой:

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}(H)^{-1} + AH^4T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}} / kT), \quad (1)$$

где  $U_{\text{eff}}$  — эффективный энергетический барьер, возникающий из-за одно-ионной магнитной анизотропии и разделяющий противоположные направления спина,  $k$  — постоянная Больцмана. Член  $\tau_{QTM}^{-1}$  в (1) зависит от поля, но этот член не зависит от температуры, так как эта релаксация связана

с квантовым туннелированием намагниченности. Второй член описывает прямую релаксацию, зависящую от поля, а третий член  $CT^n$  соответствует независимому от поля процессу Рамана с  $n = 6$  для ионов Крамерса. Экспоненциальный член  $\tau_0^{-1}\exp(-U_{\text{eff}}/kT)$  описывает независимую от термически активируемого поля спин-решеточную релаксацию Орбаха. В одно-ионных магнитах (SIM) член  $\tau_{\text{QTM}}(H)^{-1}$  обычно доминирует, скрывая остальные виды более медленных типов релаксации. Увеличение внешнего магнитного поля вызывает значительное уменьшение релаксации быстрого туннельного канала при  $H \sim 1$  кЭ. В этих условиях остальные члены в (1) играют роль в магнитной релаксации, и свойства SMM могут быть восстановлены даже в изначально непригодных для квантовых операций комплексах SIM.

Зависимости  $\tau(H)$  (**Рис.7б**) были аппроксимированы уравнением:

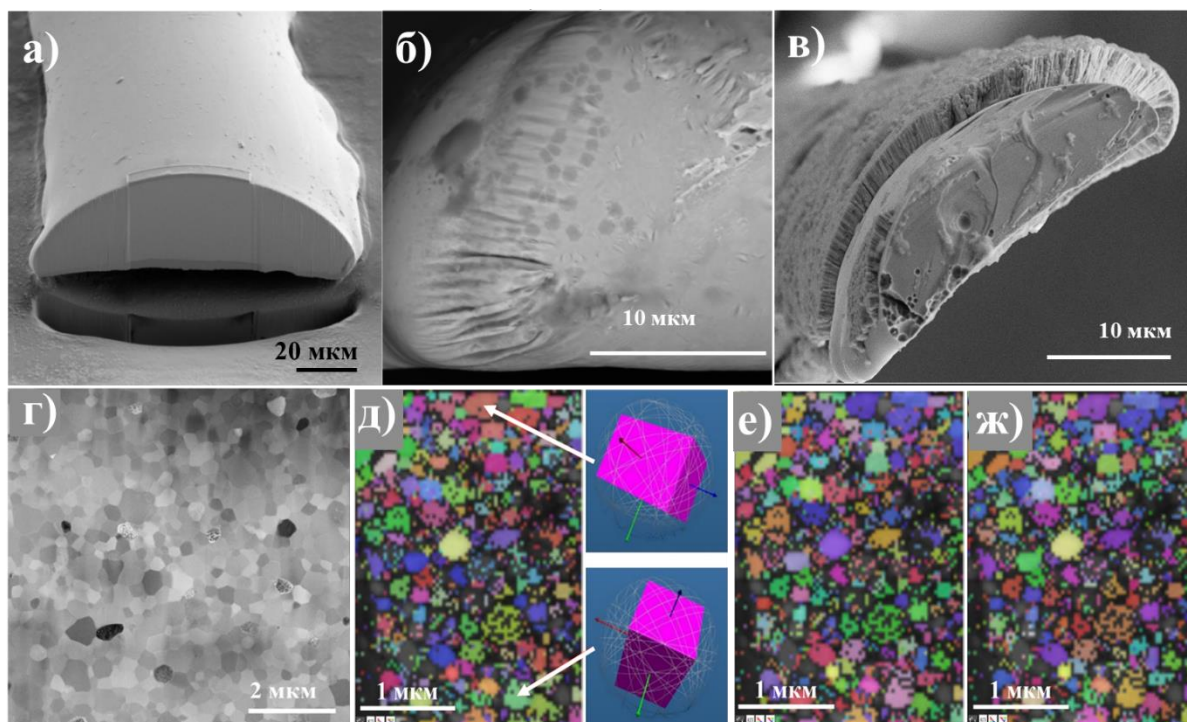
$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2 H_{\text{rem}}^2} + A_1 H_{\text{rem}}^4 T + Z, \quad (2)$$

где первый член соответствует полевой зависимости 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.

Наиболее сильное различие проявилось в параметре  $Z$ , соответствующем независимым от поля магнитным релаксациям Рамана и Орбаха и эффекту гибридизации. Отрицательный эффект (смещение вниз кривой 2 относительно кривой 1 на **Рис.7а**) обусловлен процессами, не зависящими от магнитного поля. Кривая 1 на **Рис.7б** для чистого комплекса  $\text{Er}^{3+}$  лежит выше, чем кривая 2 для комплекса  $\text{Er}^{3+}$  в составе композита. Немонотонная зависимость  $\tau(H)$  для чистого  $\text{Er}^{3+}$  указывает на конкуренцию двух различных процессов противоположного знака, влияющих на время релаксации. Один процесс уменьшает время релаксации, а другой увеличивает  $\tau$ . Процесс увеличения  $\tau$  (положительный эффект) зависит от поля, тогда как процесс уменьшения  $\tau$  (отрицательный эффект) является результатом покрытия комплекса  $\text{Er}^{3+}$  металлической матрицы. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено наличие орбитальной гибридизации ионов  $\text{Er}^{3+}$  с атомами O, присутствующими на поверхности микрочастиц.

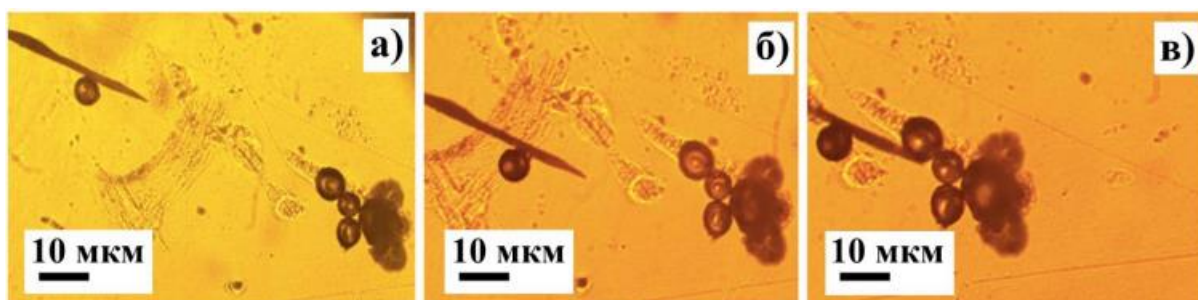
**В пятой главе** основное внимание уделено функционализации микромагнитов (микропроводов)  $\text{PrDyFeCoV}$  и возможности получения

высоких значений локального магнитного поля. Вариации охлаждения в процессе получения микропроводов позволяют контролировать степень аморфности в них, наличие микровключений или расслоения на ядро и оболочку (**Рис.8**), последнее также создано с помощью магнетронного напыления. По данным картин Кикучи установлено, что отжиг микропроводов приводит к появлению зерен объемно-центрированной фазы железа и включений с тетрагональной структурой  $(\text{DyPr})_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$  (**Рис.8**), что приводит к увеличению коэрцитивной силы от  $\leq 150$  Э до 20 кЭ.



**Рис.8.** СЭМ изображение микропровода: аморфного (а), с микровключениями (б), с напыленным слоем Fe (в), отожженного (г). Ориентационные карты в цветах обратных полюсных фигур для микропровода. Цвет указывает на ориентацию кристаллической решетки по X (д), Y (е), Z (ж).

Задача усиления градиента магнитного поля у вершины микропинцета для управления магнитной релаксацией в микрообъемах SIM решалась путем селективного травления образца в смеси кислот. Оптимизированы форма и радиус дальнего действия микропинцета, при которых сильно возрастает эффективность притяжения массива микрочастиц  $\text{PrDyFeCoB}$  (**Рис.9**). Получены данные о локальной намагниченности у вершины микропровода.



**Рис.9.** Оптическое изображение микропинцета и массива PrDyFeCo микрочастиц в процессе взаимодействия.

Показана возможность использования PrDyFeCo микропинцета для создания локального магнитного поля в микрообъемах комплексов молекулярных магнитов.

### **Основные выводы**

1. Изготовлены новые композитные материалы, которые улучшают свойства комплексов на основе  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , позволяя наблюдать в них медленную магнитную релаксацию в заданном частотном и температурном диапазоне, свойственном для практически применимых комплексов SMM, в отсутствие внешнего магнитного поля. Обнаружена возможность для исследования свойств комплексов SIM в доступном температурном и частотном диапазоне.

2. Установлен химический и фазовый состав, кристаллическая структура и магнитные свойства полученных композитов с различными долями ферромагнитных микрочастиц и одно-ионных комплексов. Подобрана оптимальная концентрация составляющих намагниченного композита и условия его намагничивания для получения наибольшего замедления магнитной релаксации в них в нулевом поле.

3. Установлено, что действительной  $\chi'$  и мнимая  $\chi''$  части магнитной восприимчивости композита не являются аддитивной суммой соответствующих частей магнитных восприимчивостей исходных компонент. Доминирующим механизмом изменения магнитной релаксации комплексов является их Зеемановское взаимодействие с ферромагнитным окружением.

4. Разделены вклады следующих каналов влияния ферромагнитной матрицы на магнитную релаксацию комплексов на основе  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ : подавление квантового туннелирования намагниченности и прямой однофотонной релаксации под действием остаточного магнитного поля ферромагнитной матрицы, химическое взаимодействие комплексов с металлической поверхностью микрочастиц и соответствующая орбитальная

гибридизация, ускоряющая магнитную релаксацию. Определены параметры, характеризующие эффективность квантового туннелирования, прямой релаксации и релаксации Орбаха и Рамана в композите и чистом комплексе  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ .

5. Обнаружен и исследован эффект последствия магнитного поля, который заключается в намагничивании ферромагнитной матрицы композита и влиянии ее остаточного поля на магнитную релаксацию в комплексах. Определены параметры «медленной» магнитной релаксации ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в условиях Зеемановского взаимодействия с ферромагнитной матрицей композита в отсутствие внешнего поля.

6. Обнаружен ангармонизм магнитной релаксации в комплексах на основе  $\text{Co}^{2+}$ , который проявляется в виде ненулевой интенсивности второй и третьей гармоник магнитной восприимчивости. Показано, что амплитуда второй и третьей гармоник следует за величиной мнимой части магнитной восприимчивости при вариациях внешнего постоянного магнитного поля или температуры. Ангармонизм возникает в результате образования состояния спинового стекла в комплексе на основе  $\text{Co}^{2+}$  при температурах, немного превышающих температуру Нееля. Спин-стекольное состояние в соединении с ионом  $\text{Co}^{2+}$  с высокой магнитной анизотропией необычно тем, что обменное взаимодействие значительно меньше энергии одно-ионной анизотропии.

7. Установлена структура, химический и фазовый состав, а также магнитные свойства микромагнитов  $\text{PrDyFeCoB}$  в виде сфер, их прессованного композита, а также микропроводов и заостренных микропроводов. Показано, что заостренные микропровода (микропинцеты) могут быть использованы в качестве концентраторов магнитного потока для создания локального магнитного поля в микрообъемах комплексов молекулярных магнитов. Кроме того, микропровода могут быть использованы в качестве микропинцетов для позиционирования микро- и наночастиц созданного композитного материала.

#### **Публикации по теме диссертации**

1. Koplak O., Dvoretzkaya E., Kunitsyna E., Korolev D., Palii A., Morgunov R. Spin relaxation in single-ion magnets under the slowing down effect produced by the stray field of ferromagnetic microparticles // JETP Letters. 2021. V. 113. P. 794.

2. Dvoretzkaya E., Palii A., Koplak O., Morgunov R. Single ion magnets as magnetic probes of internal field in microparticle array // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 157 № 110210.

3. Koplak O., **Dvoretskaya E.**, Sidorov V., Dremova N., Shashkov I., Korolev D., Valeev R., Piskorski V., Morgunov R. Chemical Design of DyPrFeCoB Alloy Based Microtweezers // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synch. Neutron Tech. 2021. V. 15 № 2. P. 292.

4. **Дворецкая Е.**, Королев Д., Коплак О., Моргунов Р. Анализ приближения к намагниченности насыщения и динамики размагничивания аморфного спинового стекла PrDyFeCoB // ФТТ. 2021. Т. 63 № 11. С. 1874.

5. **Дворецкая Е.**, Королев Д., Пискорский В., Валеев Р., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Магнетронное напыление оболочки железа и микровключения в микропроводах PrDyFeCoB // АМИТ. 2022. Т. 2 (67). С. 08.

6. Коплак О., **Дворецкая Е.**, Куницына Е., Моргунов Р. Нелинейность и гармоники магнитной восприимчивости моно-ионного магнита  $Co^{2+}$  в парамагнитной области выше температуры магнитного упорядочения // ФТТ. 2022. *Принята в печать*

7. Коплак О., **Дворецкая Е.**, Куницына Е., Моргунов Р. Взаимодействие комплексов одно-ионных магнитов  $[Er(HL)(L)] \cdot 4CHCl_3 \cdot H_2O$  с ферромагнитными микрочастицами // ЖЭТФ. 2022. *Принята в печать*

8. **Dvoretskaya E.**, Kunitsyna E., Koplak O., Bazhenova T., Yagubskii E., Morgunov R. Magnetic relaxation in  $Er^{3+}$  single-ion magnet affected by ferromagnetic matrix // ACS Appl. Mat. & Interf. 2022. *Принята в печать*

#### *Патенты*

1. **Дворецкая Е.**, Коплак О., Моргунов Р., Королева Н. «Химический способ изготовления заостренных микропроводов на основе редкоземельных и переходных металлов для захвата, удержания, манипулирования, анализа и адресного позиционирования магнитных микро- и наночастиц, а также меченных ими биообъектов» Номер регистрации заявки на патент № 2021133364, номер 070399, дата приоритета от 16.11.2021.

2. **Дворецкая Е.**, Коплак О., Куницына Е., Моргунов Р. «Способ функционализации моно-ионных магнитов, композитный материал и магнитная платформа на его основе для разработки платформ для квантовых вычислений, хранилищ данных сверхвысокой плотности и спиновых кубитов». Номер регистрации заявки на патент № 202116701/20, номер 035222, дата приоритета от 13.07.2022.

*Тезисы докладов*

1. Koplak O., Morgunov R., **Dvoretzkaya E.**, Palii A. Functionalization of monomolecular magnets using rare earth microparticles. IX International conference "High-spin molecules and molecular magnets". 2021, 54.
2. Koplak O., **Dvoretzkaya E.**, Kunitsyna E., Bazhenova T., Yagubskii E., Calloni A., Goto F., Bussetti G., Morgunov R. Hybridization of orbital moment and spin relaxation of  $\text{Er}^{3+}$  single-ion magnet in ferromagnetic matrix. 3NANO-22. 2022. ID-075.
3. **Dvoretzkaya E.**, Sidorov V., Morgunov R., Koplak O. Designed and magnetic properties of rare-earth microwires for magnetic tweezers. International conference NANO-2020. 2020, 337.
4. **Дворецкая Е.**, Коплак О. Композитный материал на основе микрочастиц  $\text{PrDyCoFeB}$  и металлоорганического комплекса  $\text{Co(II)}$ . Международная конференция «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии». 2021, 142.
5. Koplak O. **Dvoretzkaya E.** Kunitsyna E, Bazhenova T., Yagubskii E., Calloni A., Goto F., Bussetti G., Morgunov R. Slowed magnetic relaxation in the  $\text{Er}^{3+}$  single ion magnet in the absence of external magnetic field. International conference NANO-2022. 2022, 496.
6. **Дворецкая Е.**, Коплак О., Куницына Е., Моргунов Р. Функционализации моно-ионных комплексов  $\text{Er}$  и ферромагнитной матрицы  $\text{PrDyFeCoB}$ . XXIX Российская конференция «RCEM 2022». 2022, 340.
7. **Дворецкая Е.**, Коплак О., Моргунов Р. Функционализация моноионных магнитов в массиве  $\text{PrDyFeCoB}$  микрочастиц. XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов—2022». 2022, 514.
8. **Дворецкая Е.**, **Коплак О.**, Моргунов Р. Композитная платформа на основе моно-ионного комплекса  $\text{Er}^{3+}$  и магнитных микрочастиц  $\text{PrDyFeCoB}$ , XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика». 2022, 69.
9. **Дворецкая Е.**, Дремова Н., Королева Н., Моргунов Р., Коплак О.В., Магнитные пинцеты на основе микропроводов  $\alpha\text{-Fe/FeCoBDyPr}$ . XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии. 2020, 208.
10. **Дворецкая Е.**, Коплак О. Вариации морфологии и химический дизайн микропроводов  $\text{PrDy-FeCoB}$ . XXXII Симпозиум «Современная химическая физика». 2020, 29.
11. Сидоров В., Коплак О., Шашков И., **Дворецкая Е.**, Моргунов Р.Б. Перемагничивание ферромагнитных микропроводов  $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ .

VIII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 2020, 367.

12. Коплак О., Дворецкая Е., Шашков И., Сидоров В., Моргунов Р. Лазерная и механическая модуляция обменного смещения и магнитного поля рассеяния в микропроводах на основе 3d и 4f металлов. XIX Всероссийская конференция «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». 2020, 107.

13. Коплак О., Дворецкая Е., Погорелец Ю., Дремова Н., Моргунов Р. Формирование обменного смещения в микропроводах PrDyCoFeV. Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». 2021, 98.

14. Дворецкая Е., Коплак О. Химический дизайн микроигл на основе редкоземельных и переходных металлов для магнитного манипулятора. II Научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии». 2020, 39.

15. Коплак О., Дворецкая Е., Моргунов Р. Заострение микроиглы FeCoBDyPr с четырьмя переключаемыми магнитными состояниями для магнитных пинцетов. 6-й междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 2020, 591.

#### **Список цитируемых источников**

1. Sessoli R., et al. // Nature. 1993. V. 365. P. 141.
2. Leuenberger M., Loss D. // Nature. 2001. V. 410. P. 789.
3. Craig G., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 2135.
4. Tupolova Yu., et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 6960.
5. Bazhenova T., et al. // Magnetochemistry. 2020. V. 6 (4). P. 60.