

## 分子材料的磁有序研究

孙豪岭 高松

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学  
及应用国家重点实验室 北京 100871)

**摘要** 综合应用直流磁化率和交流磁化率等各种磁性测量技术和方法, 可以对材料的磁相态进行研究和表征。本文报道了我们在分子磁体方面的一些研究结果。

**关键词** 分子材料 磁测量 长程磁有序

20世纪80年代以来,分子基磁体的研究引起化学家、物理学家和材料科学家的广泛关注,在国内外重要的杂志上报道了很多相关的研究结果<sup>1</sup>。与传统的磁体相比,分子基磁体具有密度小、不导电、可透光、可塑性强和易加工、易复合等特点,使其在航天材料、微波材料、信息记录材料、光磁及电磁材料等领域有广阔的应用前景。但是已合成的分子磁体除了个别的化合物外,其有序温度都比较低,这也给研究和应用分子基磁体带来了一定的挑战。

目前,研究分子材料在低温下的磁行为的主要商品仪器有:(1)美国 Quantum Design 公司的 MPMS SQUID(磁性测量系统)<sup>2</sup> 和 PPMS(物理性质测量系统);(2)英国 Oxford Instruments 的 MagLab 2000 System(MagLab Exa)。MPMS 利用 SQUID 探测器(超导量子干涉组件)测量直流磁化率信号,灵敏度可达  $10^{-8}$  emu。它也可配备选项进行交流磁化率测量 ( $10^{-8}$  emu, 0.01 Hz to 1 kHz),但国内现有的 SQUID 仪器未包含该选项。Maglab 2000 System 的磁测量探头同时包含了提拉法直流磁矩的测量和交流磁化率 ( $10^{-8}$  emu, 10 to 10 kHz)的测量,但其直流测量信号的灵敏度较低,约  $5 \times 10^{-5}$  emu。使用该仪器的磁测量探头,既可以研究样品直流磁化率或磁化强度随温度的变化,或随外磁场的变化,又可以研究样品交流磁化率随温度、外磁场或随交变场频率的变化。下面就以我们研究的样品 1  $Mn(N_3)_2(pzdo)$ , ( $pzdo = \text{pyrazine dioxide}$ )<sup>3</sup> 和样品 2  $[NiL]_3[Cr(CN)_5NO]_2 \cdot 9H_2O$ , ( $L = 3, 10\text{-diethyl-1-}, 3, 5, 8, 10, 12\text{-hexaazacyclotadecane}$ )<sup>4</sup> 为例,说明如何进行磁有序相的表征。

样品 1 的直流磁化率-温度 ( $\chi_M-T$ ) 曲线如图 1 所示,从图 1 上可以看出随着温度的降低其磁化率逐渐的升高,在 63K 左右达到一个峰值,然后随着温度的降低而降低,  $\chi_M-T$  有峰存在表

明了样品中存在反铁磁相互作用。通过样品磁化率和温度乘积  $\chi_M T$  对温度求导的峰位可以求出其反铁磁有序温度  $T_N = 62K$  (见图 1 的插图)。

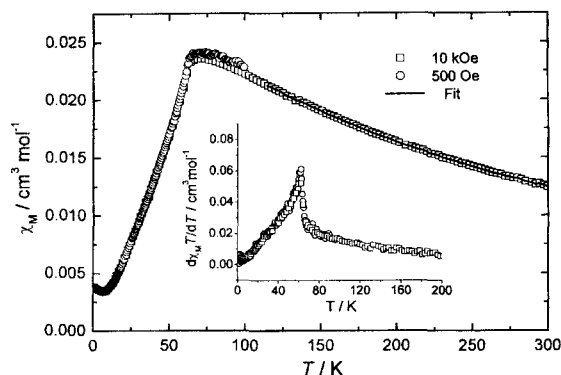


图 1 样品 1,  $Mn(N_3)_2(pzdo)$  的直流磁化率-温度曲线

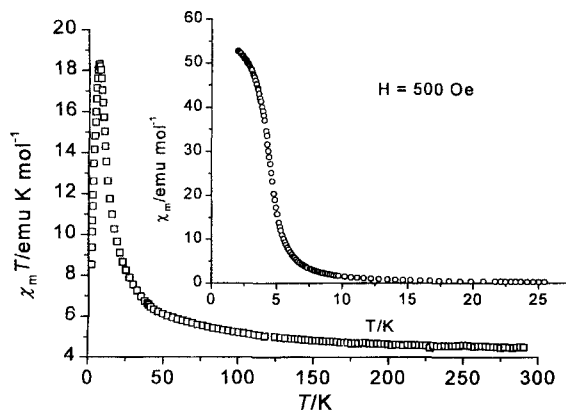


图 2 样品 2,  $[NiL]_3[Cr(CN)_5NO]_2 \cdot 9H_2O$  的直流磁化率-温度曲线

通过观察样品 2 的磁化率温度 ( $\chi_M T$ ) 对温度的曲线,我们可以发现随着温度的降低其  $\chi_M T$  值逐渐的增大,20K 以下急剧增加,6.6K 达到最大值,然后陡然下降(图 2)。  $\chi_M T$  的增加表明样品中存在铁磁相互作用,低温下的行为暗示可能存在磁有序。通过这种变温磁化率的测量我们可以定性地判断有什么样的作用存在,而不能精

确地给出是否有各种磁有序的存在。进一步地了解化合物的磁行为还需要进行其它磁测量。低场下的零场冷却 (ZFC) 和场冷 (FC) 磁化强度随温度的变化有助于判断是否存在自发磁化行为。图 2 的插图给出了化合物 2 在低场下的场冷曲线, 也建议化合物 2 在低温下存在磁有序。

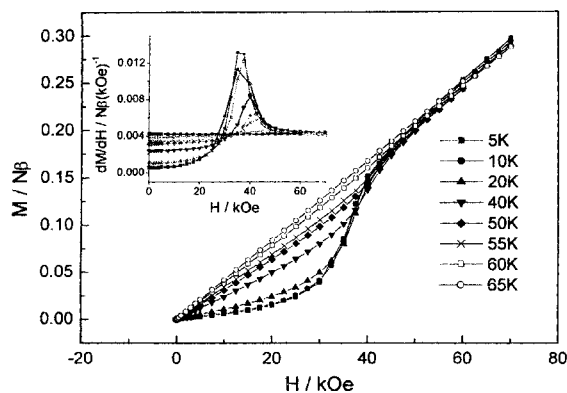


图 3 样品 1,  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{pzdo})$  的磁化曲线

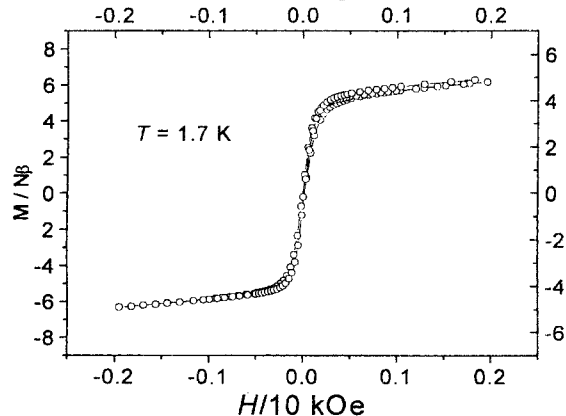


图 4 样品 2,  $[\text{NiL}_3][\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的磁滞回线

对于不同类型磁体和不同类型的磁现象他们的磁化曲线明显不同, 通过测量样品的磁化强度随磁场变化的曲线, 我们可以判断样品是什么类型的磁体和样品中存在什么样的磁现象。图 3 为样品 1 在不同温度下的磁化曲线, 从图上可以看出磁化强度随温度变化十分明显, 尤其是在有序温度附近, 该现象可以用来进一步确定样品的有序温度。从样品的磁化曲线我们可以判断该样品在低温下存在反铁磁有序, 因为磁化强度随磁场的增加而非常缓慢地增加, 在相当高的磁场 (70 kOe) 下其磁化强度 ( $0.3 \text{ N}\beta$ ) 还远小于其自旋值 ( $5\text{N}\beta$ )。此外, 在有序温度以下 (尤其是在较低的温度下) 样品存在一个与磁场有关的磁现象, 称之为 Spin-flop 转变。其磁化行为, 在较低的场下磁化强度随场呈缓慢地线性增加, 在临界

场附近快速增加, 然后又慢地线性增加, 表现出从反铁磁有序到 Spin-flop 态再到顺磁态的转变。临界场可以通过对磁化强度对磁场求导的峰值确定。样品 2 的磁化曲线为典型的铁磁体的磁化行为, 低场下随着场的增加其很快饱和 (图 4)。对于铁磁有序的物质我们可以测定它在一定温度下的磁滞回线, 从磁滞回线的形状上我们可以判断该材料是硬磁材料还是软磁材料。总之, 通过研究磁化强度随场的变化, 我们可以观察和证实不同形式的磁有序现象, 如: 铁磁、亚铁磁、变磁体 (metamagnet)、反铁磁和 Spin-flop 转变等, 详细的情况请参考相应的文献 5~8。

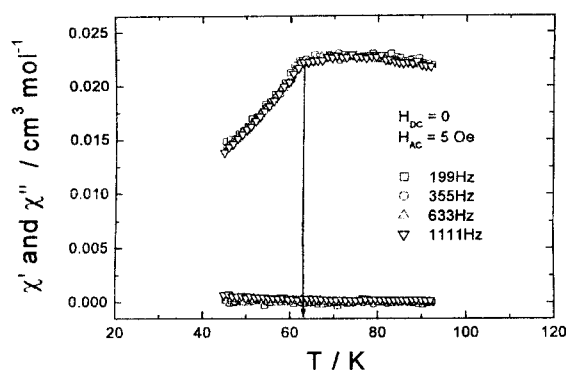


图 5 样品 1,  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{pzdo})$  的交流磁化率-温度曲线

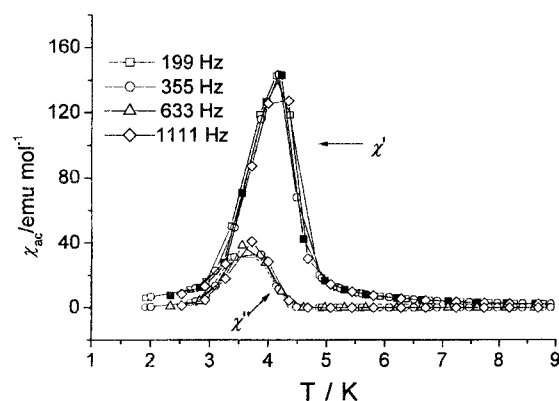


图 6 样品 2,  $[\text{NiL}_3][\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的交流磁化率-温度曲线

对样品交流磁化率的研究也具有广泛的意义, 通过对零场的交流磁化率实部和虚部的研究, 我们可以进一步确定样品中的磁有序行为, 并判断样品的磁有序温度。对于反铁磁体和顺磁物质, 交流磁化率的虚部都不会有非零的数值出现, 而对于反铁磁体其交流磁化率的实部会出现一个峰值, 峰值对应的温度也就是它的有序温度。对于铁磁有序样品来说, 其零场交流磁化

率的实部和虚部都会出现一个峰值, 峰值对应的温度为铁磁有序温度。从图 5 上我们可以看出样品 1 交流磁化率的实部开始随着温度的降低而缓慢增加, 在相变点附近(62K)突然下降, 而虚部没有明显的变化, 表明样品 1 在 62K 以下存在反铁磁有序。而样品 2 的交流磁化率随温度的变化和样品 1 有明显的区别, 在样品 2 的交流磁化曲线上无论实部还是虚部都有峰值的存在, 虚部有非零的数值也证明了样品 2 中铁磁有序的存在。从交流磁化曲线的峰值我们可以进一步地确定其铁磁有序温度( $T_c$ )(图 6)。此外, 交流磁化率可能随着交流频率的变化其峰值出现一定的移动, 这些频率依赖性与一些磁行为有关, 如: 自旋玻璃、超顺磁行为, 以及我们最近在一些磁分子材料中发现的场依赖的磁弛豫现象<sup>9</sup>。总之, 样品的交流磁化率研究可以帮助我们确认磁行为的性质、并进一步确定磁有序温度和发现新的磁现象。

当然, 样品的比热行为对于研究分子材料的磁有序是非常重要的手段。但目前研究的还比较少, 其原因主要是比热测量需要的时间长、费用高和所需样品比较多。因为样品的二级相变会伴随着其热容的变化, 这个变化不是十分明显并且受外部环境的影响比较大, 因而需要的设备也比较的特殊。在 MPMS 或 MagLab Exa 等测量系统中, 采用弛豫法比热测量探头, 可以对很少的样品准确地测量出其比热随温度的变化, 从而准确地测量出二级相变点。

总之, 对分子材料的磁相态进行研究和表征, 常常需要综合应用各种磁性测量技术和方法。

#### 参考文献

1 (a) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. Mclean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, 1991, 252: 1415; (b) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdagure, *Nature* 1995, 378: 701; (c) L. Thomas, F.

Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, 1996, 383: 145; (d) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, 1996, 272: 704; (e) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, 1996, 271: 49; (f) O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science*, 1998, 279: 44; (g) O. Kahn, *Nature*, 1999, 399: 21; (h) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, 2000, 408: 447; (i) A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *Science*, 2001, 294: 1503; (j) W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, 2002, 416: 406.

2 陈海英, 现代仪器 (2000) 6: 5~6.

3 B. Q. Ma, H. L. Sun, S. Gao, G. Su, *Chem. Mater.*, 2001, 13: 1946.

4 (a) H. Z. Kou, S. Gao, B. Q. Ma, D. Z. Liao, *Chem. Commun.*, 2000, 713; (b) H. Z. Kou, S. Gao, O. Bai, Z. M. Wang, *Inorg. Chem.*, 2001, 40: 6287.

5 (a) H. Z. Kou, S. Gao, J. Zhang, G. H. Wen, G. Su, R. K. Zheng, X. X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 11809; (b) W. F. Yeung, W. L. Man, W. T. Wong, T. C. Lau, S. Gao, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2001, 40: 3031; (c) Z. Shen, J. L. Zuo, S. Gao, Y. Song, C. M. Che, H. K. Fun, X. Z. You, *Angew. Chem-Int. Edit.*, 2000, 39: 3633.

6 H. J. Chen, Z. W. Mao, S. Gao, X. M. Chen, *Chem. Commun.*, 2001, 2320.

7 H. Z. Kou, S. Gao, B. W. Sun, J. Zhang, *Chem. Mater.*, 2001, 13: 5; P. Yin, L. M. Zheng, S. Gao, X. Q. Xin, *Chem. Commun.*, 2001, 2346.

8 H. L. Sun, S. Gao, B. Q. Ma, G. Su, *Chem. Commun.*, 2001, 2586.

9 (a) B. Q. Ma, S. Gao, G. Su, G. X. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 434; (b) S. Gao, G. Su, T. Yi, B. Q. Ma, *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 054431; (c) Q. D. Liu, J. R. Li, S. Gao, B. Q. Ma, Q. Z. Zhou, K. B. Yu, H. Liu, *Chem. Commun.*, 2000, 1685.

## Studies on the magnetic ordering in molecular materials

Sun Haoling Gao Song

(College of Chemistry and Molecular Engineering, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications Beijing 100871)

**Abstract** Applying the DC magnetization and AC magnetic susceptibility measurements, the magnetic ordering phases can be identified and studied. Some results done in our group on molecule-based magnets have been reported.

**Key words** Molecular materials Magnetic measurement Magnetic ordering