

# Индукцированная магнитным полем спиновая переориентация в сильно анизотропном антиферромагнитном кристалле $\text{LiCoPO}_4$

Н.Ф. Харченко, В.М. Хрусталеv, В.Н. Савицкий

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины*

*пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: kharchenko@ilt.kharkov.ua

khrustalyov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 18 марта 2010 г.

Экспериментально обнаружено, что в сильно анизотропном орторомбическом антиферромагнитном кристалле  $\text{LiCoPO}_4$  ( $T_N = 21,7$  К) разрушение антиферромагнитного упорядочения магнитным полем, направленным вдоль оси антиферромагнетизма  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , происходит поэтапно, путем трех фазовых переходов: двух переходов первого рода в полях  $H_1 = 118$  кЭ,  $H_2 = 224$  кЭ и одного фазового перехода второго рода в поле  $H_3 = 283$  кЭ ( $T = 1,7$  К). Выявлен участок магнитных полей ( $H_2, H_3$ ), на котором происходят плавные, почти линейные по полю изменения намагниченности кристалла. Обсуждаются возможные магнитные структуры, образующиеся в магнитном поле. Сделаны оценки величин обменных параметров.

Експериментально виявлено, що у сильно анізотропному орторомбічному антиферромагнітному кристалі  $\text{LiCoPO}_4$  ( $T_N = 21,7$  К) руйнування антиферромагнітного впорядкування магнітним полем, спрямованим вздовж антиферромагнітної осі  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , відбувається поетапно, шляхом трьох фазових переходів: двох переходів I роду у полях  $H_1 = 118$  кЕ,  $H_2 = 224$  кЕ та одного фазового переходу II роду у полі  $H_3 = 283$  кЕ ( $T = 1,7$  К). Виявлено інтервал магнітних полів ( $H_2, H_3$ ), у якому відбувається плавна, майже лінійна по полю зміна намагніченості кристалу. Обговорюються можливі магнітні структури, що утворюються в магнітному полі. Зроблено оцінки величин обмінних параметрів.

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнитные материалы;  
75.30.Kz Магнитные фазовые переходы;  
75.60.Ej Намагниченность магнитных материалов.

Ключевые слова:  $\text{LiCoPO}_4$ , сильно анизотропный антиферромагнетик, магнитные фазовые переходы, импульсное магнитное поле.

## Введение

Антиферромагнитный магнитоэлектрик  $\text{LiCoPO}_4$  привлекает к себе внимание рядом особенностей магнитных и магнитоэлектрических свойств, которые еще не нашли объяснения [1–3]. Ионная структура этого кристалла описывается орторомбической пространственной группой  $Pnma = D_{2h}^{16}$  [4]. Элементарная ячейка его решетки содержит 4 формульных единицы  $\text{LiCoPO}_4$ . Ионы  $\text{Co}^{2+}$  расположены в  $c$ -позициях, имеющих симметрию  $m$  и попарно связанных центром инверсии. При магнитном упорядочении число формульных единиц в ячейке сохраняется, но операция пространственной инверсии теряется, благодаря чему снимается запрет на линейный магнитоэлектрический эффект. Экспериментально определенные константы линейного магни-

тоэлектрического эффекта в этом кристалле достигают значения, близкого к рекордному для соединений  $3d$ -элементов [5,6].

Результаты первых и последующих магнитных и нейтронодифракционных исследований антиферромагнитного  $\text{LiCoPO}_4$  представлены в работах [4–8]. В [4] была предложена коллинеарная четырех-подрешеточная сильно анизотропная антиферромагнитная структура с вектором антиферромагнетизма  $\mathbf{L}_2 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ , направленным вдоль кристаллографической оси  $b$ . При таком упорядочении магнитная симметрия кристалла описывается нецентросимметричной шубниковской группой  $Pnma'(Sh_{62}^{445})$ . Модель хорошо согласуется с анизотропией магнитной восприимчивости и ее температурным поведением. Симметрия магнитоэлектрических свойств кристалла также удовлетворяет этой

модели, но для получения однородного антиферромагнитного состояния образца достаточно охладить его в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , не прикладывая электрического поля [6]. Это свойство указывало на существование спонтанного магнитного момента и более низкую магнитную симметрию кристалла, так как магнитная точечная группа  $mmm'$ , содержащая операцию антиинверсии  $\bar{1}$ , запрещает существование слабого ферромагнетизма. Однако при магнитных измерениях спонтанный момент не обнаружен.

Измерения величины двупреломления линейно поляризованного света, распространяющегося вдоль направления АФМ вектора, выявили сильное влияние продольного магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{L}_2$  на двупреломляющие свойства кристалла [9]. Кроме того, наблюдался магнитный гистерезис индуцированных полем двупреломляющих свойств кристалла, носящий глобальный характер. Для объяснения этих свойств в [9] сделаны предположения о наличии в кристалле модулированной слабо неколлинеарной магнитной структуры. Модель с модулированной структурой, допускающей наличие слабого ферромагнетизма, использовалась и для объяснения монодоменизации антиферромагнитного  $\text{LiCoPO}_4$  в магнитном поле [8]. Исследования намагниченности  $\text{LiCoPO}_4$  с помощью SQUID-магнитометрии [10] привели к обнаружению продольного (параллельного вектору антиферромагнетизма  $\mathbf{L}_2$ ) очень слабого ферромагнитного момента, имеющего немонотонную температурную зависимость. Наличие слабого ферромагнетизма однозначно свидетельствует о более низкой магнитной симметрии кристалла  $\text{LiCoPO}_4$ . Новые нейтронодифракционные исследования [11] выявили небольшое отклонение магнитных моментов ионов от кристаллографической оси  $b$ , но модуляции структуры и неколлинеарности моментов подрешеток, которые могли бы отвечать за слабый ферромагнетизм, не обнаружены. Недавние исследования антиферромагнитного  $\text{LiCoPO}_4$  с помощью методов нелинейной оптики выявили в кристалле домены с поперечными компонентами подрешеточных магнитных моментов [12]. Сделано предположение об образовании и упорядочении в кристалле тороидальных моментов, но соответствующие структурные изменения, которые должны сопровождать тороидизацию магнитной структуры [2,13], не обнаружены. Поиски ожидаемой слабой спонтанной электрической поляризации, которую допускают новые возможные группы магнитной симметрии антиферромагнитного  $\text{LiCoPO}_4$ , не увенчались успехом [12].

В сильном магнитном поле кристалл впервые исследован в [14]. Обнаружены перестройка спиновой структуры  $\text{LiCoPO}_4$  от антиферромагнитной к ферримагнитной в продольном магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{L}_2$  напряженностью около 120 кЭ и быстрое увеличение намагниченности в поле, близком к 200 кЭ. Поведение

намагниченности отличалось от поведения классического метамагнетика [15]. Сделан вывод о наличии двух магнитных фазовых переходов. Как оказалось, ограничение экспериментальных исследований максимальной напряженностью магнитного поля до 200 кЭ не позволило автору [14] получить всю кривую намагниченности и выявить более сложную картину магнитных превращений. Задача настоящей работы — измерения намагниченности монокристалла  $\text{LiCoPO}_4$  в импульсных полях напряженностью до 300 кЭ, которая, как ожидается, достаточна для полного разрушения в нем антиферромагнитного порядка.

### Особенности методики экспериментов

Импульсное магнитное поле создавалось разрядом батареи конденсаторов емкостью  $16 \cdot 10^{-3}$  Ф через многовитковый соленоид, охлаждаемый жидким азотом. Обмотка соленоида выполнена медной шиной с поперечным сечением  $1,1 \times 2,4$  мм и при длине 100 мм имела рабочий диаметр 26 мм. При этом неоднородность магнитного поля  $\Delta H/H$  в объеме образца не превышала 1%. Время между импульсами составляло около 15 мин, что достаточно для охлаждения обмотки соленоида до азотной температуры после разряда максимально заряженной батареи конденсаторов. Длительность импульса магнитного поля составляла около  $36 \cdot 10^{-3}$  с, а его амплитуда достигала 300 кЭ.

Изменения магнитного момента образца регистрировались индукционным методом [16,17]. Измерительный датчик состоял из регистрирующей и компенсирующей катушек. Катушки были намотаны на каркасы из плексигласа разного диаметра и располагались коаксиально. При этом регистрирующая катушка находилась внутри компенсирующей, что позволяло обеспечить уровень компенсации порядка  $10^{-4}$ . Конструкция измерительного датчика позволяла извлекать образец из регистрирующей катушки и записывать сигнал без образца (фоновый сигнал). Последующее цифровое вычитание фонового сигнала из сигнала, полученного при наличии образца в регистрирующей катушке, позволяло дополнительно улучшить компенсацию.

Величина напряженности магнитного поля в импульсе определялась путем регистрации падения напряжения на малоиндуктивном резисторе [18], который был включен в электрическую цепь последовательно с соленоидом. Калибровка напряжения, снимаемого с резистора, проводилась по полю спин-фlop перехода в образце  $\text{MnF}_2$  (92,4 кЭ при 4,2 К) при ориентации магнитного поля параллельно тетрагональной оси кристалла с точностью до 1 угловой минуты [19]. Возможная ошибка в измерении поля максимальной напряженности, используемого в наших экспериментах, по нашим оценкам, не более 2 кЭ.

Эксперименты проведены на монокристаллическом образце  $\text{LiCoPO}_4$  с естественной огранкой [6]. Масса образца 59,6 мг. Модельный размагничивающий фактор образца ( $N$ ), аппроксимированного трехосным эллипсоидом, близок к 3,56. Для определения величины магнитного момента образца калибровка сигнала с измерительного датчика проводилась путем измерения магнитного момента АФМ  $\text{FeCO}_3$ , намагниченность которого ранее измерялась в сильных импульсных и стационарных полях [20,21]. Калибровочный образец имел форму и размеры, близкие к исследуемому образцу  $\text{LiCoPO}_4$ . Относительная погрешность измерения магнитного момента образца при максимальной напряженности магнитного поля 290 кЭ составляла около 5%.

Все эксперименты, результаты которых представлены в работе, проведены при ориентации магнитного поля вдоль направления, близкого к кристаллографической оси  $b$ . Оцененный нами угол возможного отклонения оси  $b$  от направления поля не превышал  $2^\circ$ . Дополнительные эксперименты, проведенные в поле, отклоненном от первоначального направления на угол  $\pm 3^\circ$  в плоскостях  $bc$  и  $ab$ , не выявили изменений зависимости  $dM/dH$  от  $H$ . Исследования проводились в диапазоне температур 1,7–4,2 К.

### Экспериментальные результаты

Эксперименты выявили сложный характер намагничивания кристалла  $\text{LiCoPO}_4$ . Разрушение антиферромагнитного порядка в нем происходит в довольно большом интервале полей от 120 до 280 кЭ. На рис. 1 приведена полевая зависимость сигнала, пропорционального дифференциальной магнитной восприимчивости  $dM/dH$ , при  $T = 4,2$  К. Чтобы не загромождать рисунок, показана зависимость, соответствующая переднему фронту импульса. На кривой отчетливо видны три ярко выраженные особенности — два всплеска в

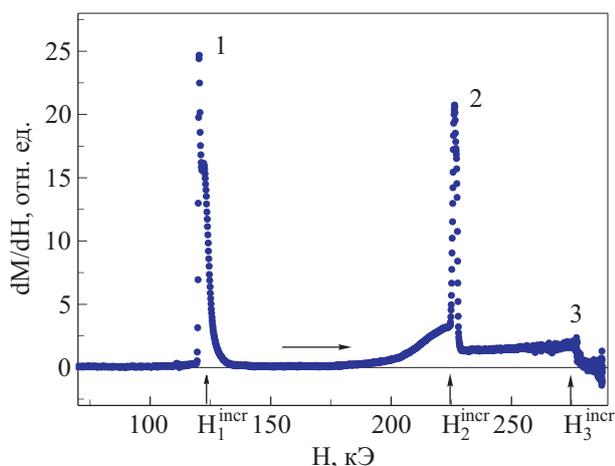


Рис. 1. Дифференциальная магнитная восприимчивость антиферромагнитного кристалла  $\text{LiCoPO}_4$ , полученная при импульсном намагничивании.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , длительность импульса до максимума составляет  $18 \cdot 10^{-3}$  с.  $H_{\text{amp}} = 288$  кЭ,  $T = 4,2$  К.

окрестностях полей  $H_1^{\text{incr}} = 121$  кЭ и  $H_2^{\text{incr}} = 226$  кЭ и ступенька в поле  $H_3^{\text{incr}} = 276$  кЭ. На обратном фронте импульса (в спадающем поле) всплески смещаются в сторону меньших полей, образуя магнитный гистерезис. Наибольшая ширина гистерезиса составляет около 8 кЭ. Всплески на кривой  $dM/dH$  и гистерезис свидетельствуют о том, что в полях  $H_1$  и  $H_2$  происходят магнитные фазовые переходы I рода. Всплески в полях  $H_1$  и  $H_2$  (см. рис. 2) различаются формой и поведением при варьировании скорости изменения поля.

Наблюдающийся в нарастающем поле всплеск при  $H_1$  имеет ярко выраженную структуру. Хорошо различимы два максимума, которые более отчетливо проявляются при понижении температуры образца от 4,2 до 1,7 К (рис. 2,а). Соответствующий всплеску скачок намагниченности при первом переходе  $\Delta M_1$  составляет около 142 Гс. Форма первого всплеска изменяется при изменении скорости нарастания поля. Наибольшая его ширина  $\Delta H_1$  составляет около 4 кЭ, что заметно больше интервала  $N\Delta M_1 \approx 510$  Э, который можно ожидать при термодинамически равновесной перестройке двухфазной магнитной доменной структуры в процессе фазового перехода I рода. Второй всплеск несколько уже, и его форма ближе к прямоугольной. Наблюдаемая

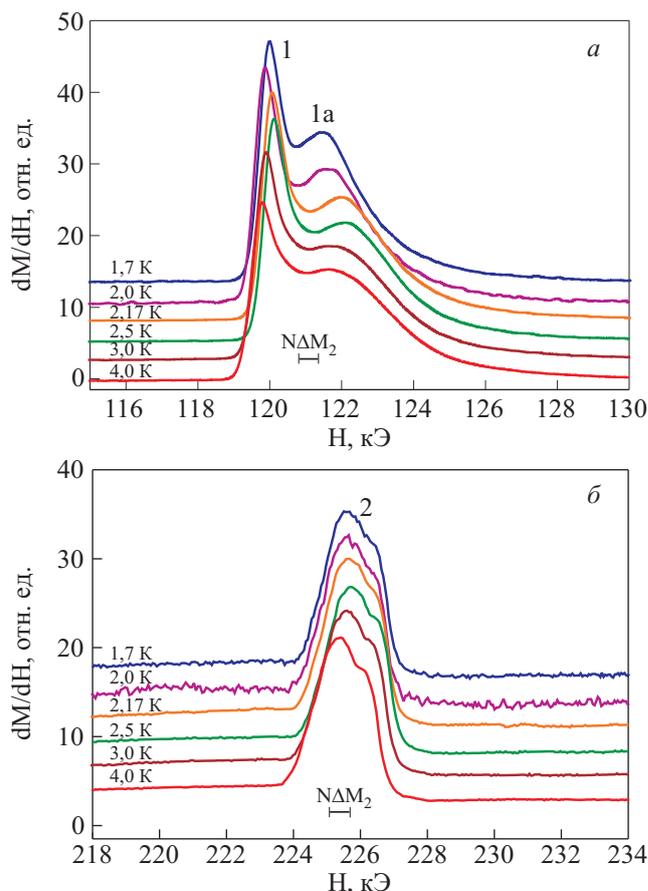


Рис. 2. Всплески дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$  при первом (а) и при втором (б) магнитных переходах (передний фронт импульса поля). Заметна сложная структура всплесков.

слабо выраженная структура всплеска почти не изменяется от импульса к импульсу и мало изменяется при понижении температуры (рис. 2,б). Величина скачка намагниченности при втором переходе составляет  $\Delta M_2 = 160$  Гс. Ширина второго всплеска  $\Delta H_2 \sim 2$  кЭ также существенно превышает интервал  $N\Delta M_2 \approx 570$  Э.

Наличие двух максимумов всплеска  $dM/dH$  при первом переходе, на первый взгляд, могло бы свидетельствовать о двухступенчатом фазовом превращении. Однако при уменьшении скорости нарастания поля структура всплеска размывается, а на заднем фронте импульса (в спадающем поле) она отсутствует (см. рис. 3). На рис. 3 видно, что дополнительный максимум появляется с увеличением скорости изменения магнитного поля, при этом всплеск смещается в сторону более сильных полей. Площадь под всплесками сохраняется. Такое поведение свидетельствует о том, что форма кривых  $dM/dH$  обусловлена особенностями кинетики перехода. Появление и смещение двух максимумов может быть связано с задержкой образования новой фазы и коллапсом доменов старой фазы при фазовом переходе I рода. Большая ширина всплесков по сравнению с  $N\Delta M$  говорит о термодинамической неравновесности образующихся при обоих переходах двухфазных доменных структур. Примечательная особенность полевой зависимости  $dM/dH$  заключается в том, что после второго всплеска (поле  $H_2$ ) восприимчивость не падает до нуля и при дальнейшем увеличении поля остается почти неизменной вплоть до поля  $H_3 = 276$  кЭ (4,2 К) и 283 кЭ (1,7 К) (см. рис. 4), в кото-

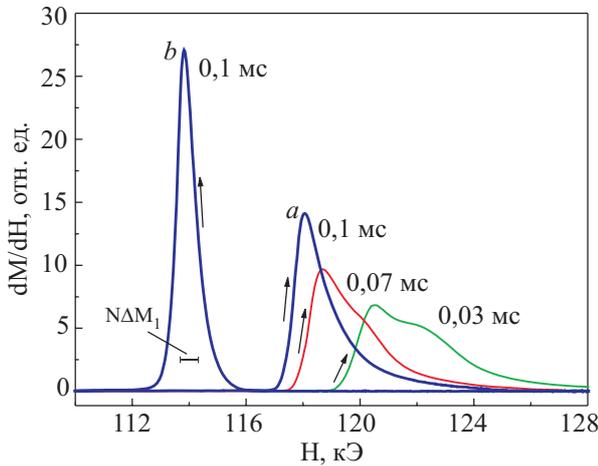


Рис. 3. Положения и формы всплесков при первом магнитном переходе (поле  $H_1$ ) при разных скоростях нарастания магнитного поля,  $T = 4,2$  К. Жирной кривой показаны всплески  $dM/dH$  на переднем (а) и заднем (b) фронтах одного импульса поля. Отрезок  $N\Delta M_1$  определяет ширину области полей, которая соответствует равновесному процессу намагничивания. Указано время, за которое напряженность внешнего магнитного поля изменяется на величину  $N\Delta M_1$  при переходе.

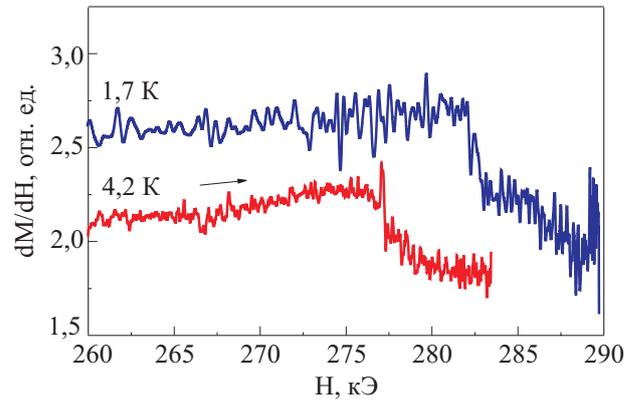


Рис. 4. Излом на полевой зависимости дифференциальной восприимчивости, соответствующий третьему магнитному переходу.

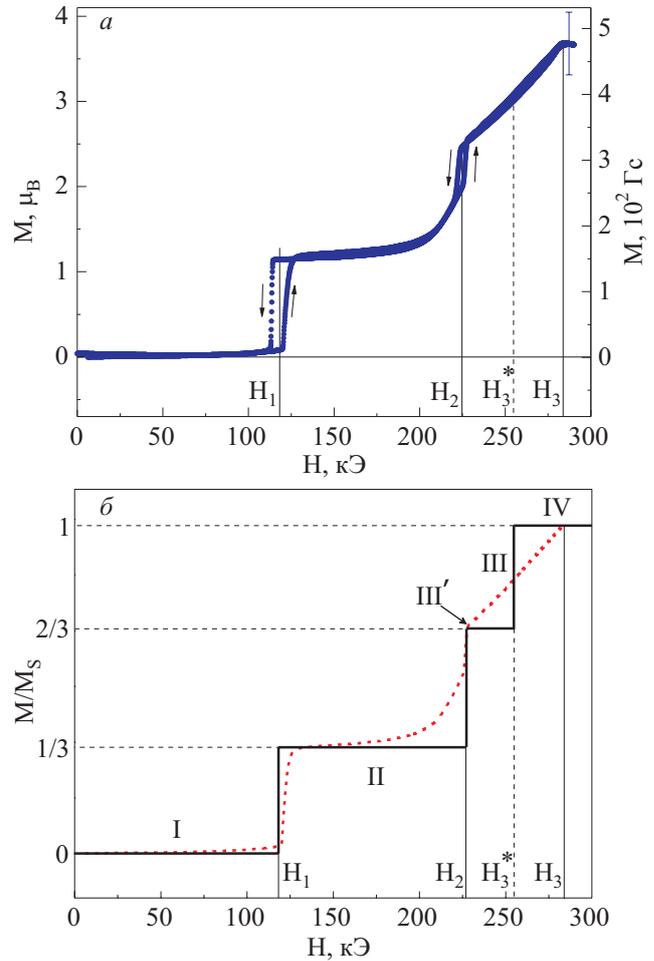


Рис. 5. а — Зависимость намагниченности LiCoPO<sub>4</sub> в импульсном магнитном поле, исходная температура образца  $T = 1,7$  К. Величина момента (слева) приведена в расчете на один магнитный ион. Ус показывает максимальную ошибку определения величины магнитного момента в насыщении. б — Схематическое изменение намагниченности от магнитного поля для рассмотренной модели при  $T = 0$  К. Пунктиром показана экспериментальная кривая. Цифрами отмечены фазы с намагниченностью  $M_I = 0$ ,  $M_{II} = \frac{1}{3}M_S$ ,  $M_{III'} = \frac{2}{3}M_S$  и  $M_{IV} = M_S$  (см. рис. 6).

ром наблюдается характерное для переходов II рода ступенчатое уменьшение восприимчивости.

Зависимость магнитного момента образца, охлажденного до 1,7 К, от напряженности магнитного поля представлена на рис. 5. На кривой намагничивания, кроме двух скачков при  $H_1$  и  $H_2$ , отчетливо видно линейное изменение намагниченности в интервале полей ( $H_2, H_3$ ), а также излом в поле  $H_3$ . Кроме того, существенным является и плавное нелинейное нарастание намагниченности при приближении к полю  $H_2$ . Величина намагниченности  $\text{LiCoPO}_4$  в полях  $H > 283$  кЭ составляет 478 Гс, что соответствует  $3,6 \mu_B$  на один магнитный ион кобальта.

### Обсуждение

Зависимость намагниченности  $\text{LiCoPO}_4$  от напряженности поля имеет вид, который не характерен для сильно анизотропных антиферромагнетиков. Магнитная анизотропия антиферромагнитного  $\text{LiCoPO}_4$  имеет одноионную природу, и ее величина определяется энергетическим расщеплением низкосимметричным кристаллическим полем орбитально вырожденного в кубическом поле нижайшего электронного состояния иона  $\text{Co}^{2+}$ . Расстояние между основным и первым возбужденным уровнями иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiCoPO}_4$ , согласно данным, полученным из спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния света [22,23], может превышать  $150 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина больше обменного расщепления нижайшего крамерсового дублета, составляющего около  $60 \text{ см}^{-1}$ , и, следовательно, модель Изинга может быть хорошей моделью для описания свойств антиферромагнитного  $\text{LiCoPO}_4$  [11]. Наблюдаемое разрушение антиферромагнитного порядка путем последовательности магнитных переходов вместо одного спин-флип перехода свидетельствует о том, что обменное взаимодействие между ближайшими ионами  $\text{Co}^{2+}$  с одинаково направленными моментами является антиферромагнитным.

Известно [8,11,24], что в магнитном отношении кристалл является слоистым со слоями, параллельными кристаллографической плоскости  $bc$ . Наиболее сильная обменная связь — связь  $\text{Co-O-Co}$  между ионами из одного слоя. Взаимодействие между ионами из соседних слоев должно быть слабее, так как оно обеспечивается более сложными связями  $\text{Co-O-P-O-Co}$ . На температурной зависимости магнитной восприимчивости [10] заметен горб при  $T_{\text{max}} = 25$  К, предшествующий температуре Нееля  $T_N = 21,6$  К, который характерен для квазидвумерных антиферромагнетиков [25]. Температурная зависимость подрешеточных магнитных моментов также отличается от зависимости  $3d$ -антиферромагнетиков [11]. Как следует из [11,23,24], межслоевое взаимодействие скорее ферромагнитное, чем антиферромагнитное, а его величина может составлять

сотые или десятые доли от величины взаимодействия между ближайшими соседями. Здесь предпринята попытка качественно описать магнитное превращение «антиферромагнетик → насыщенный парамагнетик» упрощенной плоской моделью [26], в которой предполагается, что слабое взаимодействие между ионами из соседних слоев способствует одинаковым изменениям магнитной структуры во всех слоях кристалла.

Обращает на себя внимание тот экспериментальный факт, что намагниченность кристалла на всех трех этапах спиновой переориентации изменяется на величину, близкую к  $\frac{1}{3} M_S$ . При первом переходе в поле  $H_1$  магнитный момент на одну формульную единицу (или на один ион  $\text{Co}^{2+}$ ) изменяется на величину, равную  $\Delta M_1 \approx 1,1 \mu_B$ , суммарное изменение магнитного момента в интервале полей ( $H_1, H_2$ ) составляет  $\Delta M_2 \approx 1,3 \mu_B$ , наконец, в интервале полей ( $H_2, H_3$ ) магнитный момент изменяется на величину  $\Delta M_3 \approx 1,2 \mu_B$ . Это обстоятельство дает возможность при поиске магнитных конфигураций ферромагнитных структур, образующихся в магнитных полях  $H_1$  и  $H_2$ , ограничиться рассмотрением различных вариантов плоских магнитных структур, намагниченность которых равна  $M_{II} = \frac{1}{3} M_S$  и  $M_{III'} = \frac{2}{3} M_S$ . Отметим, что состояние III' существует только при одном значении напряженности магнитного поля  $H_2$ . Магнитные состояния I и IV — соответственно исходная антиферромагнитная ( $M_I = 0$ ) и насыщенная парамагнитная ( $M_{IV} = M_S$ ) фазы (см. рис. 6,а,з).

Другой существенной особенностью экспериментальной зависимости  $M(H)$  (рис. 5,а) является то, что в интервале полей ( $H_2, H_3$ ) образуется не состояние с неизменной намагниченностью, а состояние, которому свойственно почти линейное увеличение намагниченности в увеличивающемся магнитном поле. В рамках модели Изинга такому состоянию может соответствовать только модулированная ферромагнитная структура, период и намагниченность которой изменяются квазинепрерывно. Это состояние подобно тому, которое образуется в изинговском антиферромагнитном кристалле  $\text{FeCO}_3$  в сильном магнитном поле [20,21,27,28]. Причиной появления модулированной фазы может быть конкуренция обменных взаимодействий, которые проявляются в сильном магнитном поле, ослабляющем действие основного антиферромагнитного взаимодействия. Фазовые диаграммы аксиальных изинговских антиферромагнетиков с конкурирующими взаимодействиями изучались многими авторами, например, в [29–32]. В таких антиферромагнетиках возможно образование множества как соразмерных, так и несоизмерных, стабильных и метастабильных длиннопериодических модулированных структур. Конкурирующие взаимодействия расширяют интервал полей магнитных фазовых преобразований. Так, в нашем случае, если бы в состоянии III' обменное взаимодействие между ионами со

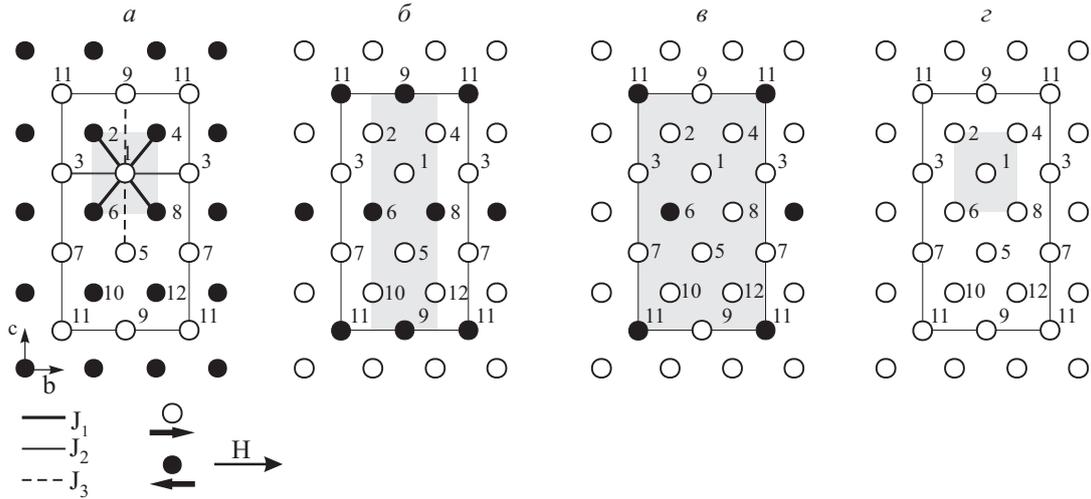


Рис. 6. Ожидаемые магнитные структуры, образующиеся в LiCoPO<sub>4</sub> под влиянием магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ :  $H < H_1$  (а), ферромагнитная фаза в интервалах полей ( $H_1, H_2$ ) (б) и ( $H_2, H_3$ ) (в), соответственно, насыщенный парамагнетик ( $H > H_3$ ) (г).  $J_1$  — обмен между ближайшими соседями,  $J_2, J_3$  — обмен между более далекими соседями вдоль осей  $b$  и  $c$ . Магнитное поле направлено вдоль оси  $b$ .

спинами, направленными против поля, было бы ферромагнитным, то состояние III' сохранилось бы до поля  $H_3^*$ , при котором произошел бы третий спин-флип переход III'  $\rightarrow$  IV. Но если это взаимодействие антиферромагнитное, то переориентация удаленных спинов произойдет в поле с меньшей напряженностью  $H_3' = H_3^* - H_{nnn}^{\text{exch}}$ . Здесь  $H_{nnn}^{\text{exch}}$  — эффективное обменное поле, действующее на магнитный момент иона  $\mu$  со стороны соответствующих далеких соседей. Оно же увеличивает поле переориентации последних, еще не переориентированных удаленных друг от друга спинов на такую же величину:  $H_3'' = H_3^* + H_{nnn}^{\text{exch}}$ .

Изменение намагниченности кристалла при  $T = 0$  К, обусловленное переориентацией магнитных моментов ионов кобальта в согласии с этой схемой, представлено на рис. 5, б. Сплошными линиями показаны изменения намагниченности при условии  $H_{nnn}^{\text{exch}} = 0$ . В соответствии с моделью полагаем, что экспериментально наблюдаемые поля переходов  $H_2$  и  $H_3$  равны полям модели  $H_3'$  и  $H_3''$ . Поле виртуального фазового перехода  $H_3^*$  определяется как  $H_3^* = H_2 + \frac{1}{2}(H_3 - H_2)$ .

Исходя из этой модели определим величины обменного взаимодействия между ближайшими соседями и между соседями, расположенными вдоль кристаллографических осей  $b$  и  $c$ . Обозначив константы обменных взаимодействий между ближайшими соседями, между соседями в направлении оси  $b$  и между соседями в направлении оси  $c$  соответственно  $J_1, J_2$  и  $J_3$  (рис. 6, а), энергию элементарной ячейки каждого из магнитных состояний в рамках приближения при  $T = 0$  К можно записать в виде

$$E_\alpha = -\frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} [2J_1(S_{zi}S_{zk}) + 2J_2(S_{zi}S_{zl}) + 2J_3(S_{zi}S_{zm})] - \mu_{zi}H_z. \quad (1)$$

Здесь  $S_z = \pm S$  — проекции спинов на ось  $b \parallel Z$ . Суммирование ведется по всем ионам кобальта магнитной ячейки ( $i$ ), по ближайшим соседям ( $k$ ), а также по первым соседям вдоль оси  $b$  ( $l$ ) и вдоль оси  $c$  ( $m$ ). Индекс  $\alpha = 1, 2, 3, 4$  обозначает состояния I, II, III' и IV с намагниченностью  $M_I = 0$ ,  $M_{II} = \frac{1}{2}M_S$ ,  $M_{III'} = \frac{2}{3}M_S$  и  $M_{IV} = M_S$ , которым соответствуют энергии  $E_1, E_2, E_3$  и  $E_4$ . Из условия равенства энергий соседних фаз  $E_\alpha(J_1, J_2, J_3, H_j^{\text{tr}}) = E_{\alpha+1}(J_1, J_2, J_3, H_j^{\text{tr}})$  определялись выражения для критических полей  $H_j^{\text{tr}}$ . Значения констант обменного взаимодействия  $J_1, J_2$  и  $J_3$  находились как корни систем из трех уравнений вида  $H_j^{\text{tr}} = f_j(J_1, J_2, J_3)$ , где  $H_j^{\text{tr}}$  — экспериментально определенные поля магнитных переходов  $H_1, H_2$  и поле виртуального перехода  $H_3^*$  из состояния III' в IV (рис. 5, а). Из большого числа вариантов магнитных структур выбиралась та структура, энергия которой в нулевом поле при найденных значениях  $J_1, J_2$  и  $J_3$  была наименьшей. Так как число ближайших соседей вдоль осей  $b$  и  $c$  одинаково, полученные обменные константы допускают взаимную замену  $J_2$  на  $J_3$ . Полученная таким образом последовательность магнитных структур показана на рис. 6. Серым цветом на рис. 6 выделены элементарные магнитные ячейки. Разделение ионов на магнитные подрешетки проводилось так, чтобы исключить взаимодействие ионов из одной и той же подрешетки [33]. При расчетах величины энер-

гий нормированы на ячейку, состоящую из максимального ( $n = 12$ ) числа подрешеток, и нумерация подрешеток сохранена для всех структур.

Энергии четырех состояний, показанных на рис. 6, равны

$$\begin{aligned} E_1 &= 12S^2(J_1z_1 - J_2z_2 - J_3z_3), \\ E_2 &= 4S^2(J_1z_1 - 3J_2z_2 + J_3z_3) - 4\mu H, \\ E_3 &= 4S^2(-J_1z_1 - J_2z_2 - J_3z_3) - 8\mu H, \\ E_4 &= 12S^2(-J_1z_1 - J_2z_2 - J_3z_3) - 12\mu H, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $z_1 = 4$  — число ближайших соседей;  $z_2 = 2, z_3 = 2$  — число соседей вдоль направлений  $b$  и  $c$ ;  $\mu$  — максимальная проекция магнитного момента иона  $\text{Co}^{2+}$ .

Пороговые поля  $H_1, H_2$  и  $H_3^*$  определяются из условий  $E_1 = E_2, E_2 = E_3, E_3 = E_4$ :

$$\begin{aligned} H_1 &= -2S^2 \frac{(J_1z_1 - 2J_3z_3)}{\mu}, \\ H_2 &= -2S^2 \frac{(J_1z_1 - J_2z_2 + J_3z_3)}{\mu}, \\ H_3^* &= -2S^2 \frac{(J_1z_1 + J_2z_2 + J_3z_3)}{\mu}, \end{aligned} \quad (3)$$

а обменные константы, выраженные через значения пороговых полей, имеют вид

$$\begin{aligned} J_1 &= -\frac{1}{6} \frac{\mu(H_1 + H_2 + H_3^*)}{S^2z_1}, \\ J_2 &= -\frac{1}{4} \frac{\mu(H_3^* - H_2)}{S^2z_2}, \\ J_3 &= -\frac{1}{12} \frac{\mu(H_3^* + H_2 - 2H_1)}{S^2z_3}. \end{aligned} \quad (4)$$

Подстановка значений экспериментально определенных полей переходов  $H_1 = 118$  кЭ,  $H_2 = 224$  кЭ и  $H_3^* = H_2 + \frac{1}{2}(H_3 - H_2) = 253,5$  кЭ (здесь  $H_3 = 283$  кЭ) дает численное значение энергии обменного взаимодействия с ближайшим соседним ионом:  $2J_1S^2 = -1,656 \cdot 10^{-15}$  эрг (12 К), с соседом вдоль оси  $b$ :  $2J_2S^2 = -0,25 \cdot 10^{-15}$  эрг (1,8 К) и с соседом вдоль оси  $c$ :  $2J_3S^2 = -0,67 \cdot 10^{-15}$  эрг (4,9 К). Все взаимодействия антиферромагнитные.

На зависимости  $M(H)$  (рис. 5) обращает на себя внимание плавное нелинейное, близкое к экспоненциальному, изменение намагниченности при приближении напряженности поля к значению  $H_2$ . Наблюдаемое поведение может быть обусловлено термической переориентацией магнитных моментов отдельных ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Если предположить, что происходит переориен-

тация магнитных моментов только достаточно удаленных друг от друга ионов, то можно ожидать, что поведение намагниченности на этом участке будет описываться зависимостью

$$\Delta M_z(H) = n_{\downarrow} \frac{\mu_{z\downarrow} + \mu_{z\uparrow} e^{-(\Delta_0 - (\mu_{z\uparrow} - \mu_{z\downarrow})H_z)/kT}}{1 + e^{-(\Delta_0 - (\mu_{z\uparrow} - \mu_{z\downarrow})H_z)/kT}}. \quad (5)$$

Энергия активации переворота спина в отсутствие поля, в согласии со структурой состояния II (рис. 6,б), равна  $\Delta_0 = -4S^2(J_1z_1 - J_2z_2 + J_3z_3)$ ,  $\mu_{z\uparrow} = \mu$ ,  $\mu_{z\downarrow} = -\mu$ . Учитывая, что в расчете на 12-подрешеточную ячейку в состоянии II имеется 8 спинов, ориентированных по полю ( $n_{\uparrow} = 8$ ), и 4 спина, ориентированных против поля ( $n_{\downarrow} = 4$ ), и принимая во внимание небольшое линейное нарастание намагниченности, обусловленное, по-видимому, наличием ван-Флековской восприимчивости, можно ожидать, что нормированная на формульную единицу намагниченность  $M(H)$  почти во всем интервале полей ( $H_1, H_2$ ) будет изменяться в соответствии с выражением

$$M(H) = \chi_{VV}H + \frac{1}{12} \left( 8\mu + 4 \frac{-\mu + \mu e^{-(\Delta_0 - 2\mu H)/kT}}{1 + e^{-(\Delta_0 - 2\mu H)/kT}} \right). \quad (6)$$

Результат аппроксимации экспериментальной зависимости, полученной на заднем фронте импульса, этим выражением представлен на рис. 7. Здесь сплошная линия 2 соответствует выражению (6) со значениями подгоночных параметров  $\mu = 3,59 \mu_B$ ,  $\Delta_0 = 111,9$  К,  $T = 4,95$  К,  $\chi_{VV} = 0,00104 \mu_B/\text{кЭ}$ , кроме того, добавлена

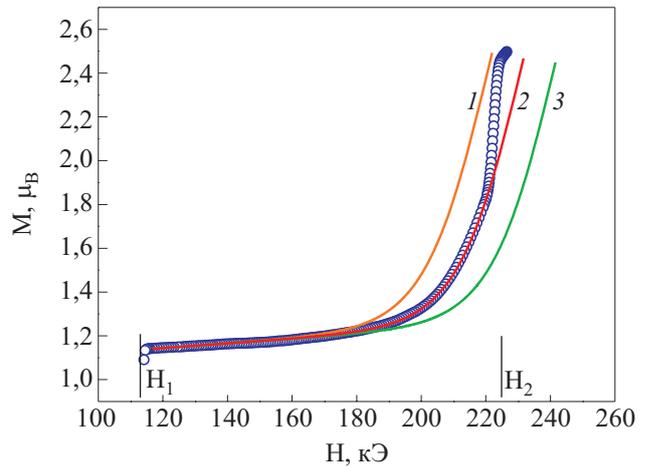


Рис. 7. Нелинейное увеличение намагниченности образца  $\text{LiCoPO}_4$  при подходе ко второму фазовому переходу (задний фронт импульса). Кривые 1, 2 и 3, получены из выражения (5), описывающего процесс намагничивания с учетом тепловых флуктуаций при значениях параметра  $\Delta = 107, 112$  и  $117$  К соответственно. Кружками показана кривая намагничивания, полученная в эксперименте. Подгоночные параметры:  $T = 4,8$  К,  $\mu = 3,6 \mu_B$ .

постоянная поправка ( $-0,180 \mu_B$ ), корректирующая систематическую экспериментальную погрешность.

Поскольку процесс импульсного намагничивания адиабатический, естественно ожидать увеличения температуры, так как переходы в полях  $H_1$  и  $H_2$  термодинамически неравновесны, о чем свидетельствуют наблюдаемые гистерезисы, и отличие температуры образца  $T=4,95$  К от исходной температуры  $1,7$  К представляется естественным. Оценить возможное изменение температуры при импульсном намагничивании затруднительно, так как нет экспериментальных данных о теплоемкости кристалла. Замечательно, что подгоночная величина для магнитного момента иона  $\mu_{\text{approx}} = 3,594 \mu_B$  совпадает с величиной  $3,6 \mu_B$ , полученной из намагниченности насыщения в сильных полях  $H > H_3$ , а также то, что обменные параметры, полученные выше в модели спиновой переориентации, дают для энергии активации  $\Delta_0 = -4S^2(J_1z_1 - J_2z_2 + J_3z_3)$  значение  $108$  К, близкое к полученным при аппроксимации  $\Delta_{0\text{approx}} = 112$  К. Хорошее соответствие энергий  $\Delta_{0\text{model}}$  и  $\Delta_{0\text{approx}}$  говорит о том, что рассмотренная модель спиновой переориентации и полученные значения обменных параметров могут соответствовать действительности.

Таким образом, экспериментально обнаружено, что в сильно анизотропном АФМ кристалле LiCoPO<sub>4</sub> разрушение АФМ упорядочения магнитным полем происходит поэтапно, путем трех фазовых переходов: двух переходов I рода и одного II рода. Выявлен участок магнитных полей, на котором намагниченность образца изменяется почти линейно. Предполагается, что соответствующее ему магнитное состояние имеет модулированную длиннопериодическую коллинеарную структуру, период которой изменяется квазинепрерывно в магнитном поле. Сделаны оценки величин обменных параметров:  $2J_1S^2/k = -12$  К,  $2J_2S^2/k = -1,8$  К,  $2J_3S^2/k = -4,9$  К.

Авторы благодарны проф. M. Mersier (Технологический университет Montluçon, Франция) и проф. H. Schmid (Женевский университет, Швейцария) за предоставленные монокристаллы LiCoPO<sub>4</sub>, а также выражают искреннюю благодарность проф. H. Schmid, В.В. Еременко и В.И. Фомину за проявленный интерес к работе и полезные обсуждения. Выражаем особую признательность В.Л. Файнгольду и А.В. Бибику за их неоценимый вклад в обеспечение функционирования системы регистрации экспериментальных данных.

1. H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 1 (1994).
2. H. Schmid, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434201 (2008).
3. J.-P. Rivera, *Eur. Phys. J.* **B71**, 299 (2009).
4. R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
5. M. Mersier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut, *C.R. Acad. Sci. Paris* **B264**, 979 (1967); M. Mersier, *Rev. Gen. Electr.* **80**, 143 (1971).
6. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
7. J.G. Creer and G.J. Troup, *Phys. Lett.* **32A**, 439 (1970).
8. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev.* **B62**, 12247 (2000).
9. M. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.M. Kharchenko, H. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Opt.* **1**, 16 (2000).
10. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 895 (2001)]; Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **28**, 896 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 646 (2002)].
11. D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L. Miller, J.-P. Rivera, H. Schmid, *Phys. Rev.* **B65**, 224414 (2002).
12. B.B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, *Nature* **449**, 702 (2007).
13. C. Ederer and N.A. Spaldin, *Phys. Rev.* **B76**, 214404 (2007); N.A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434203 (2008); T. Arima, J.-H. Jung, M. Matsubara, M. Kubota, J.-P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1419 (2005).
14. H. Wiegelman, *Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields*, PhD Thesis, University of Konstanz, Konstanzer Dissertationen, Bd. 461, Hartung-Gorre, Konstanz (1995).
15. E. Strykowski and N. Giordano, *Adv. Phys.* **26**, 478 (1977).
16. J.S. Jacobs and P.E. Lawrence, *Rev. Sci. Instr.* **29**, 713 (1958).
17. А.С. Лагутин, В.И. Ожогин, *Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте*, Изд-во Энергоатомиздат, Москва (1988).
18. Ф. Фрюнгель, *Импульсная техника. Генерирование и применение разрядов конденсаторов*, Изд-во Энергия, Москва–Ленинград (1965).
19. V.N. Savitsky, K.L. Dudko, N.V. Gapon, and V.V. Soloviev, *Czech. J. Phys.* **46**, suppl. S4 2117 (1996).
20. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ЖЭТФ* **68**, 659 (1975); *ЖЭТФ* **68**, 2315 (1975).
21. В.В. Еременко, Н.Ф. Харченко, Л.И. Белый, М. Гийо, А. Маршан, П. Фельдман, *ЖЭТФ* **89**, 1712 (1985).
22. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, and V.V. Eremenko, *ФНТ* **25**, 1107 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 829 (1999)].
23. I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A.G.M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, and P. Wyder, *Physica* **B270**, 82 (1999).
24. J.M. Mays, *Phys. Rev.* **131**, 38 (1963).
25. L.J. de Jongh and A.R. Miedema, *Adv. Phys.* **50**, 947 (2001).
26. A. Narath, *Phys. Rev.* **139**, A1221 (1965); Yoichi Kuramitsu, Kiichi Amaya, and Taiichiro Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 83 (1972); J.P.M. Smeets, E. Frikkee, W.J.M. de Jonge, and K. Kopinga, *Phys. Rev.* **B31**, 7323 (1985).
27. А.И. Бугрий, В.М. Локтев, *ФНТ* **13**, 407 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 232 (1987)].
28. В.М. Локтев, В.С. Островский, *ФНТ* **20**, 983 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 775 (1994)].
29. S. Katsura and S. Fujimori, *J. Phys.* **C7**, 2506 (1974).

30. K. Binder and D.P. Landau, *Phys. Rev.* **B21**, 1941 (1980).
31. M.H. Jansen and P. Bak, *Phys. Rev.* **B27**, 6853 (1983).
32. K. Zhang and P. Charbonneau, *arXiv: cond-mat/0911.3846v1*.
33. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).

Induced by magnetic field spin reorientation  
in strongly anisotropic antiferromagnetic crystal  
 $\text{LiCoPO}_4$

M.F. Kharchenko, V.M. Khrustalyov, and  
V.N. Savitsky

It was experimentally found that destroying of anti-ferromagnetic order by magnetic field applied along the antiferromagnetic axis ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ) in strong-anisotropic

orthorhombic antiferromagnetic crystal  $\text{LiCoPO}_4$  ( $T_N = 21.7$  K) occurs by three phase transitions — two transitions of the first order at  $H_1 = 118$  kOe and  $H_2 = 224$  kOe, and the second order one at  $H_3 = 283$  kOe ( $T = 1.7$  K). In the field range  $H_2 < H < H_3$  linear change of magnetization of crystal was found. The possible magnetic structures, formed in magnetic field, were discussed. The values of exchange interaction parameters were estimated.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetic materials;  
75.30.Kz Magnetic phase transitions;  
75.60.Ej Magnetization of magnetic materials.

Keywords:  $\text{LiCoPO}_4$ , high anisotropic antiferromagnet, magnetic phase transitions, pulse magnetic field.