

Линейный магнитооптический эффект в несоизмерной фазе антиферромагнитного LiNiPO_4

Ю.Н. Харченко, О.В. Милославская, Н.Ф. Харченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: ykharченко@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 5 августа 2014 г., опубликована онлайн 22 сентября 2014 г.

Сообщается о наблюдении в магнитоэлектрическом кристалле ортофосфата LiNiPO_4 линейного магнитооптического эффекта, прямо пропорционального напряженности магнитного поля двулучепреломления линейно поляризованного света. Эффект особенно отчетливо наблюдается в несоизмерной антиферромагнитной фазе кристалла. Наличие линейного магнитооптического эффекта свидетельствует о том, что магнитные группы симметрии как несоизмерной, так и соизмерной фаз антиферромагнитного LiNiPO_4 не содержат операцию антиинверсии. Этот факт согласуется с существованием в кристалле ультраслабого ферромагнетизма и указывает на то, что магнитные структуры этого антиферромагнетика являются более сложными, чем те, которые определены в нейтронографических экспериментах.

Повідомляється про спостереження в магнітоелектричному кристалі ортофосфату LiNiPO_4 лінійного магнітооптичного ефекту, прямо пропорційного напруженості магнітного поля двозаломлення лінійно поляризованого світла. Ефект особливо чітко спостерігається в несумірній антиферомагнітній фазі кристалу. Наявність лінійного магнітооптичного ефекту свідчить про те, що магнітні групи симетрії як сумірної, так і несумірної фаз антиферомагнітного LiNiPO_4 не мають операції антиінверсії. Цей факт узгоджується з існуванням в кристалі ультраслабого феромагнетизму і вказує на те, що магнітні структури цього антиферомагнетика більш складні за ті, що визначені в нейтронографічних експериментах.

PACS: 78.20.Ls Магнитооптические явления;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
61.44.Fw Несоизмеримые кристаллы.

Ключевые слова: LiNiPO_4 , магнитное двулучепреломление, линейный магнитооптический эффект, несоизмерная антиферромагнитная структура.

Кристалл LiNiPO_4 — известный магнитоэлектрик из семейства антиферромагнитных (АФМ) орторомбических фосфатных соединений $3d$ -элементов LiMPO_4 , где $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, имеющих кристаллическую структуру оливина [1,2]. Литиевые ортофосфаты переходных элементов привлекают внимание своими интригующими свойствами. В магнитном отношении они близки к квазидвумерным АФМ без утраченного при магнитном упорядочении центра симметрии. Магнитная структура ортофосфатов кобальта и никеля до сих пор окончательно не установлена, так как модели их АФМ структур, принятые на основании последних нейтронодифракционных данных, не согласуются с их некоторыми магнитными свойствами, в частности с наличием слабого ферромагнетизма (СФМ). Не так давно

на литиевые ортофосфаты LiMPO_4 было обращено пристальное внимание как на перспективные высоковольтные катодные материалы, среди которых ортофосфат железа уже нашел успешное применение, а ортофосфат никеля является наиболее высоковольтным и перспективным [3,4].

Магнитные и нейтронодифракционные исследования АФМ LiNiPO_4 были впервые проведены еще в 1966 году [1] и повторялись неоднократно [5–9]. Магнитоэлектрические свойства в нем были обнаружены в 1967 году [2] и затем исследовались в сильном магнитном поле [10,11]. Магнитная фазовая HT -диаграмма кристалла LiNiPO_4 , несмотря на его сильную магнитную анизотропию, сложна и включает в себя несоизмерные структуры [5–9]. Обнаруженные свойства указывают на то,

что обменные взаимодействия между ионами Ni^{2+} из разных координационных сфер существенно конкурируют между собой. В результате выполненных к настоящему времени исследований установлено следующее.

1. Возможность описания основных спонтанных магнитных и магнитоэлектрических свойств кристалла при низких температурах в рамках соразмерной магнитной структуры, имеющей элементарную ячейку, совпадающую с элементарной ячейкой ионной структуры [1,6,8,10].

2. Существование модулированной несоразмерной АФМ фазы, образующейся при магнитном упорядочении в узком температурном интервале [5,6,8].

3. Присутствие ультраслабого ферромагнетизма [5], существование которого не согласуется с принятым представлением о структуре АФМ $LiNiPO_4$ при низких температурах [8]. Оно может быть объяснено в предположении существования гипотетической слабой модулированной структуры [10]. Однако такая структура не была обнаружена в недавних нейтронографических исследованиях [9].

4. Существование второго фазового перехода первого рода при «lock in» превращении несоразмерной АФМ структуры в соразмерную, обнаруженное при недавних исследованиях теплоемкости [12].

Обнаруженный СФМ, хотя и чрезвычайно слабый, указывал на то, что в АФМ состоянии отсутствует симметрия относительно операции антиинверсии. С другой стороны, очень малая величина СФМ момента оставляла сомнения в том, что наблюдавшийся магнитный момент является свойством стехиометрического кристалла, а не обусловлен примесями. Проведенные нейтронодифракционные исследования показали, что зарегистрированным мотивом спинового упорядочения в соразмерной фазе является слабо неколлинеарная плоская АФМ структура типа «плоский крест» [8,13].

Основной АФМ вектор $L_2 = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$ (или C — в других обозначениях [6,8,9]) ориентирован почти вдоль оси $c \parallel z$, а небольшие отклонения спинов от оси z образуют x -проекцию другого АФМ вектора, $L_3 = S_1 + S_2 - S_3 - S_4$ (A). Проекция L_{3x} (A_x) преобразуется операциями симметрии так же, как и z -проекция основного АФМ вектора L_{2z} (C_z). Здесь S_1, S_2, S_3, S_4 обозначают спиновые моменты в четырех кристаллографических позициях $4c$ решетки $LiNiPO_4$ $Pnma = D_{2h}^{16}$ с координатами 1 ($x, 1/4, z$), 2 ($1/2 - x, 3/4, 1/2 + z$), 3 ($-x, 3/4, -z$), 4 ($1/2 + x, 1/4, 1/2 - z$), где $x \approx 0,28$, а $z \approx 0,97$. Магнитной симметрии $Pnm'a$ такой спиновой конфигурации соответствует точечная группа $mm'm$, которая хорошо согласуется с магнитоэлектрическими свойствами, но, как содержащая операцию антиинверсии, запрещает СФМ.

Наведенное магнитным полем двулучепреломление света может быть чувствительным инструментом для

обнаружения пониженной магнитной симметрии кристалла. Если магнитная точечная группа не содержит центра антиинверсии $\bar{1}$, то в магнитоупорядоченном кристалле разрешен линейный магнитооптический эффект (ЛМОЭ) [14]. С его помощью можно выявить асимметрию структуры по отношению к операции антиинверсии, что не всегда удается выяснить традиционными методами. Таким образом, можно было ожидать, что магнитооптические эксперименты дадут новую информацию, полезную для выяснения магнитной структуры АФМ $LiNiPO_4$. В настоящей работе сообщается об обнаружении влияния магнитного поля на двулучепреломление линейно поляризованного света в АФМ $LiNiPO_4$, которое нечетно по абсолютному значению напряженности магнитного поля.

В эксперименте измерялся фазовый сдвиг между нормальными световыми модами, распространяющимися вдоль кристаллографической оси $c \parallel z$. Использовали стандартный модуляционный метод, в котором на образец падает световой пучок, эллиптичность поляризации которого изменяется с частотой Ω , а азимут оси эллипса сохраняется. После прохождения светового пучка через образец (двухосный кристалл) вдоль биссектрисы угла между оптическими осями (ось c) и анализатор интенсивность света изменяется с частотами Ω и 2Ω . Соотношение амплитуд гармоник зависит от создаваемой в кристалле разности фаз между нормальными световыми модами δ . Если величина δ кратна π , амплитуда гармоники с частотой Ω равна нулю, а гармоника с частотой 2Ω максимальна. В эксперименте подбирались такая длина световой волны, чтобы в отсутствие магнитного поля фазовый сдвиг между модами был кратным π и сигнал на одинарной частоте отсутствовал. В этом случае сигнал на частоте Ω , появляющийся в магнитном поле, пропорционален индуцируемому фазовому сдвигу δ_m и изменению величины двулучепреломления $\Delta n_H = \Delta n(H) - \Delta n(H=0)$. Необходимо отметить, что включение поля изменяет поляризацию нормальных мод и дает дополнительный фазовый сдвиг между ними, обусловленный появляющимися в поле антисимметричными компонентами диэлектрического тензора. Однако при наличии спонтанного линейного двулучепреломления, величина которого ($\Delta n_0 \sim 10^{-2}$) намного больше величины циркулярного двулучепреломления ($\Delta n_{\text{circular}} \sim 10^{-4}$), этот вклад в измеряемую величину пренебрежимо мал. Образец был помещен в капсулу, прикрепленную к хладопроводу, и находился в вакууме. Криостат не имел холодных окон. Температура образца варьировалась от 10 до 25 К. Магнитное поле было приложено параллельно кристаллографической оси c образца. Свет распространялся вдоль вектора поля $H \parallel k \parallel c$. Проекция напряженности магнитного поля могла изменяться от -65 до $+65$ кЭ. Измерения были выполнены для света с длинами световой волны, близкими к 600 нм.

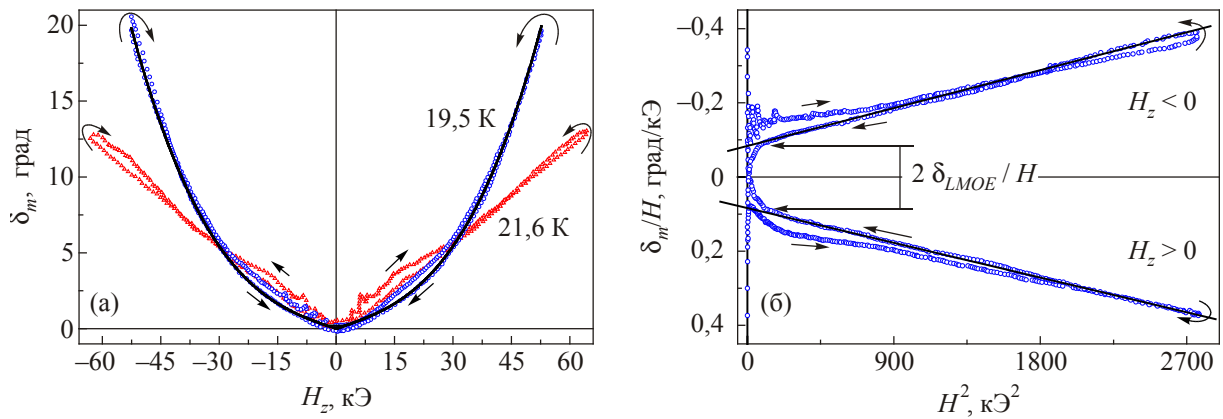


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Зависимость фазового сдвига δ_m , обусловленного магнитным линейным двулучепреломлением света ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$), от напряженности магнитного поля ($H_z \parallel \mathbf{c}$) в кристалле LiNiPO₄ при температурах, которые соответствуют разным АФМ состояниям: при $T = 21,64$ К (○) кристалл находится в АФМ модулированной фазе, а при $T = 19,5$ К (△) — в соразмерной АФМ фазе. Для $T = 19,5$ К черной линией показана зависимость $f(H) = a|H| + b|H|^3$ (а). На примере кривой $\delta_m(H)$ для $T = 19,5$ К, отложенной в координатах δ_m/H от квадрата напряженности магнитного поля, демонстрируется наличие в экспериментальной зависимости двух составляющих — кубической (прямые черные линии) и линейной (показана величина линейного магнитооптического эффекта $2\delta_{LMOE}/H$) (б).

На рис. 1(а) показаны зависимости измеренной разности фаз от напряженности магнитного поля при различных температурах образца. Прежде всего обращает на себя внимание отчетливо выраженная линейная зависимость δ_m от абсолютной величины напряженности поля при температуре $T = 21,6$ К, при которой LiNiPO₄ находится в несоизмерной фазе. Зависимость имеет гистерезис. Гистерезисная петля носит характер «обратного гистерезиса», который характерен для несоизмерных структур. Линейная зависимость наблюдается в узком температурном интервале существования несоизмерной фазы при всех доступных в эксперименте напряженностях поля до 65 кЭ.

После охлаждения образца на один градус и переходе его в соразмерное состояние появляется сильная нелинейная зависимость $\delta_m(H)$, имеющая заметный излом в нулевом поле. Излом свидетельствует о том, что линейная составляющая зависимости не исчезает. Такой характер зависимости сохраняется и при дальнейшем охлаждении. На рис. 1(а) приведена зависимость $\delta_m(H)$, полученная при температуре образца 19,5 К. Появившаяся нелинейная составляющая скорее кубическая, чем квадратичная. Такой вывод можно сделать, если отложить величину δ_m/H как функцию H^2 (рис. 1(б)). На рисунке видно, что экспериментальные точки, соответствующие обратному ходу развертки поля $H(t)$ для полей больших 11–14 кЭ, хорошо укладываются на прямые, соответствующие зависимости $\delta_m/H = a + bH^2$. При прямом ходе развертки наличие линейной составляющей в $\delta_m(H)$ (постоянство δ_m/H при $H \rightarrow 0$) также хорошо видно. Значения величин δ_m/H , полученных путем экстраполяции экспериментальных зависимостей $\delta_m/H = f(H^2)$ к полю $H = 0$, раз-

личны для прямого и обратного хода развертки поля: 0,14 и 0,075 град/кЭ.

Результат вычитания из экспериментальных зависимостей кубической составляющей, полученной для обратного хода развертки поля, представлен на рис. 2 для трех температур. Видно, что линейная по модулю напряженности магнитного поля составляющая имеется в зависимостях $\delta_m(H)$ при всех температурах. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллу АФМ

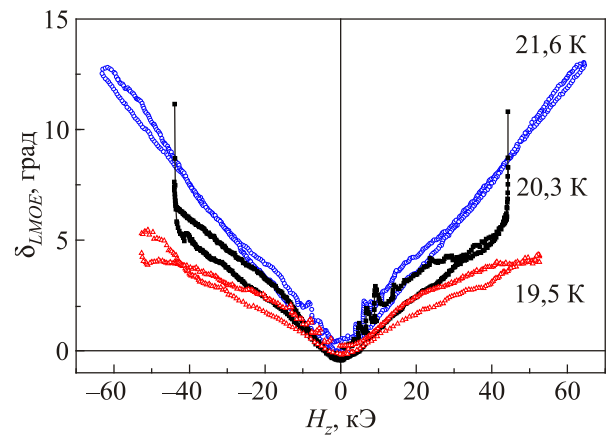


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Зависимость линейной составляющей δ_{LMOE} фазового сдвига (δ_m), обусловленного магнитным линейным двулучепреломлением света ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$), от напряженности магнитного поля ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c} \parallel \mathbf{z}$) в LiNiPO₄ при температурах вблизи температуры упорядочения T_N : при $T = 21,64$ К (○) — модулированное АФМ состояние, а при $T = 19,5$ К (△) и 20,3 К (■) — соразмерное АФМ состояние. Скачкообразное изменение $\delta_m(H)$ в поле около $H = 44$ кЭ обусловлено переходом АФМ соразмерная — АФМ модулированная фазы.

LiNiPO_4 , находящемуся как в несоизмерной, так и в соизмерной фазах, свойственен ЛМОЭ. Тот факт, что наведенное двулучепреломление не изменяет знак при изменении знака проекции H_z , можно объяснить тем, что переключение 180-градусных АФМ доменов при исследуемых температурах, близких к температуре несоизмерного упорядочения ($T_{NC} = 20,9 \text{ K}$, $T_{NIC} = 21,8 \text{ K}$), происходит в слабом магнитном поле.

ЛМОЭ разрешен только в тех магнитоупорядоченных кристаллах, симметрия которых не содержит операции антиинверсии. Его наблюдение при температурах, соответствующих соизмерной фазе, согласуется с наблюдениями в кристалле ультра СФМ. Выявленный ЛМОЭ дает возможность сделать некоторые заключения об особенностях слабой спиновой модуляции. В эксперименте свет распространяется вдоль биссектрисы угла между оптическими осями — вдоль одной из осей индикатрисы, и в этом случае изменение величины двулучепреломления прямо пропорционально изменениям диагональных компонент диэлектрического тензора, записанного в кристаллографической системе координат. Таким образом, наблюдение ЛМОЭ говорит о линейном по полю изменении диагональных компонент диэлектрического тензора $\Delta_m \epsilon_{xx}$ и $\Delta_m \epsilon_{yy}$. Следовательно, в матрице магнитооптического тензора q_{ija} , связывающего добавки к диагональным компонентам симметричной части диэлектрического тензора с проекциями напряженности магнитного поля, $\Delta \epsilon_{ij}^s = q_{ija} H_a$, имеются отличные от нуля компоненты q_{xxz} и q_{yyz} .

Из нейтронографических исследований установлено, что в несоизмерной фазе LiNiPO_4 основным мотивом модуляции является модуляция величины основного антиферромагнитного вектора $L_2(C)$ вдоль оси $b \parallel y$ при сохранении его ориентации вдоль оси $c \parallel z$, т.е. в модулированной фазе отлична от нуля величина dL_{2z}/dy (dC_z/dy). Такой структуре в приближении постоянства длин спинов в пределах элементарной ячейки соответствует точечная магнитная симметрия mmm . Группа разрешает ЛМОЭ, но соответствующая ему матрица магнитооптических коэффициентов имеет не равные тождественно нулю только компоненты q_{yzz} , q_{xzz} , q_{yxz} . Но они обуславливают только линейные по полю повороты осей диэлектрического тензора (и осей оптической индикатрисы). А связанное с этими поворотами изменение двулучепреломления света, распространяющегося вдоль оси $z \parallel c$, может быть только квадратичным по напряженности поля. Поэтому для объяснения наблюдаемого эффекта необходимо допустить существование в несоизмерной фазе, кроме основной моды dL_{2z}/dy , и других, слабых мод антиферромагнитной модуляции. Рассматривая разрешенные симметрией ионной решетки $Rnma$ одномерные модуляции компонент антиферромагнитных векторов, можно видеть, что среди них имеются такие, симметрия которых разрешает линейные по полю изменения дву-

лучепреломления света, распространяющегося вдоль оси c . Этим модулированным структурам соответствуют неоднородные инварианты в термодинамическом потенциале, содержащие линейно зависящую от магнитного поля проекцию L_{1x} , которая преобразуется так же, как и проекция магнитного вектора M_z :

$$L_{1x} dL_{2z}/dx - L_{2z} dL_{1x}/dx,$$

$$L_{1x} dL_{3x}/dx - L_{3x} dL_{1x}/dx,$$

$$L_{1x} dL_{2x}/dz - L_{2x} dL_{1x}/dz,$$

$$L_{1x} dL_{3z}/dz - L_{3z} dL_{1x}/dz,$$

$$L_{1x} dL_{3y}/dy - L_{3y} dL_{1x}/dy.$$

Чтобы остановиться на каком-либо из них, или искать другие причины появления эффекта, необходимы дополнительные исследования. Однако в любом случае обнаруженное линейное по полю изменение двулучепреломления линейно поляризованного света свидетельствует об отсутствии симметрии относительно операции антиинверсии как в соизмерной, так и в несоизмерной АФМ структурах. Оно также указывает на то, что обе магнитные структуры более сложные, чем те, которые обнаружены в нейтронодифракционных исследованиях соизмерной и несоизмерной фаз кристалла LiNiPO_4 .

Авторы выражают благодарность проф. М. Mercier (Технологический университет, Montlucon, Франция) и проф. Н. Schmid (Женевский университет, Швейцария) за предоставление монокристалла LiNiPO_4 и интерес к работе.

Авторы благодарны В.И. Фомину, В.Д. Филю и В.В. Еременко за неоднократные обсуждения экспериментальных результатов, которые способствовали написанию этой работы.

1. R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
2. M. Mercier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris B* **264**, 979 (1967).
3. C.V. Ramana, A. Ait-Salah, S. Utsunomiya, U. Becker, A. Mauger, F. Gendron, and C.M. Julien, *Chem. Mater.* **18**, 3788 (2006).
4. M. Prabu, S. Selvasekarapandian, A.R. Kalvarni, S. Karthikeyan, G. Hirankumar, and C. Sanjeeviraja, *Ionics* **17**, 201 (2011).
5. Yu.N. Kharchenko, M. Baran, N.F. Kharchenko, and R. Szymczak, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 774 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 579 (2003)].
6. D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207201 (2004).
7. V.M. Khrustalyov, V.N. Savitsky, and N.F. Kharchenco, *Czech. J. Phys.* **54**, D 27 (2004).
8. T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, H.M. Rønnow, C. Niedermayer, N.H. Andersen, K. Lefmann, J. Sche-

- fer, M.V. Zimmermann, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **79**, 092412 (2009).
9. R. Toft-Peterson, J. Jensen, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, N.B. Christensen, C. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoularos, M.D. Le, K. Lefmann, S.R. Hansen, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **84**, 054408 (2011).
 10. H. Wiegmann, *Ph.D. Thesis*, Konstanz University (1994).
 11. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* **62**, 12247 (2000).
 12. S. Lewinska, Yu. Kharchenko, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, M.F. Kharchenko, and R. Puzniak, *The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2014 (PM'14)*, June 23–27, *Book of Abstracts* (2014), p. 124.
 13. И.Е. Чупис, *ФНТ* **26**, 574 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 422 (2000)].
 14. N.F. Kharchenko, *Ferroelectrics* **162**, 173 (1994); В.В. Еременко, Н.Ф. Харченко, Ю.Г. Литвиненко, В.М. Науменко, *Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков*, Наукова Думка, Киев (1989); V.V. Eremenko, N.F. Kharchenko, Yu.G. Litvinenko, and V.M. Naumenko, *Magneto-optics and Spectroscopy of Antiferromagnets*, Springer-Verlag, New York (1992).

Linear magneto-optic effect in incommensurate phase of the antiferromagnetic LiNiPO₄

Yu.M. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya,
and M.F. Kharchenko

A linear magneto-optic effect directly proportional to the strength of magnetic field birefringence of linearly polarized light, has been observed in the well-known magnetoelectric crystal LiNiPO₄. The effect is especially pronounced in the incommensurate antiferromagnetic phase of the crystal. The existence of the linear magneto-optic effect indicates that the magnetic symmetry groups of both incommensurate, and commensurate phases of antiferromagnetic LiNiPO₄ have no anti-inversion operation. This fact is consistent with the existence of ultraweak ferromagnetism in the crystal and indicates that this antiferromagnetic has more complicated magnetic structures than those detected in neutron diffraction experiments.

PACS: 78.20.Ls Magneto-optical effects;
75.50.Ee Antiferromagnetics;
61.44.Fw Incommensurate crystals.

Keywords: LiNiPO₄, magnetic birefringence, linear magneto-optic effect, incommensurate antiferromagnetic structure.