

## О магнитоэлектрическом эффекте в $\text{LiNiPO}_4$

И. Е. Чупис

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: chupis@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 18 ноября 1999 г.

Показано, что магнитоэлектрическая гистерезисная петля «бабочка», обычно связываемая с наличием спонтанного магнитного момента в кристалле, может наблюдаться и в случае антиферромагнитного упорядочения спинов типа «косой крест». Наблюдаемый в  $\text{LiNiPO}_4$  магнитоэлектрический гистерезис объясняется крестообразным антиферромагнитным упорядочением спинов в этом соединении. Предполагается, что скачок электрической поляризации вблизи температуры Нееля в сильном магнитном поле является результатом фазового перехода первого рода из антиферромагнитного крестообразного в слабоферромагнитное состояние.

Доведено, що магнитоелектрична гістерезисна петля «метелик», що звичайно пов'язується з присутністю спонтанного магнітного моменту у кристалі, може бути спостережена і у випадку антиферомагнітного упорядкування спінів типу «косий хрест». Магнитоелектричний гістерезис, спостережений у  $\text{LiNiPO}_4$ , пов'язується з хрестоподібним антиферомагнітним упорядкуванням спінів в цьому сполученні. Припускається, що стрибок електричної поляризації поблизу температури Нееля у сильному магнітному полі є результатом фазового переходу першого роду з антиферомагнітного хрестоподібного у слабоферомагнітний стан.

PACS: 75.25.+z, 75.80.+q

Соединение  $\text{LiNiPO}_4$  принадлежит к семейству антиферромагнитных оливинов с общей формулой  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ), которые являются магнитоэлектриками [1], т.е. имеют линейный магнитоэлектрический эффект. Недавно измерения магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  показали наличие гистерезиса индуцируемой электрической поляризации в магнитном поле [2]. Существование МЭ гистерезиса, характерного для слабых ферромагнетиков, было неожиданным для оливинов, нейтронографические измерения которых с большой степенью вероятности свидетельствуют об их антиферромагнитной структуре [3]. Однако известно, что линейный МЭ эффект, существенно зависящий от равновесных спиновых конфигураций, может дать о ней более точную информацию.

Для объяснения магнитного гистерезиса электрической поляризации в  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  в работе [4] предположено существование модулированных вдоль оси  $Z$  спиновых структур с отличными от нуля малыми значениями спонтанных намагниченности ( $m_z$  для  $\text{LiNiPO}_4$  и  $m_y$  для  $\text{LiCoPO}_4$ ) и поляризации  $p_x$ .

В настоящей работе предлагается объяснение МЭ гистерезисной петли в  $\text{LiNiPO}_4$  в рамках однородных магнитных конфигураций, без предположений о пространственной модуляции спиновой структуры и наличия спонтанной намагниченности. Показано, что в  $\text{LiNiPO}_4$  разрешена антиферромагнитная конфигурация спинов типа «косой крест» (рис. 1). Это не противоречит нейтронографическим данным работы [3], в которой нет утверждения о коллинеарном антиферромагнетизме в  $\text{LiNiPO}_4$ , а лишь сказано, что магнитные моменты, возможно, коллинеарны оси  $c(Z)$  в  $\text{LiNiPO}_4$ , где магнитные интенсивности очень слабые. В указанной крестообразной антиферромагнитной структуре в магнитном поле порядка одного тесла, направленном вдоль оси  $X$ , возникает неустойчивость, которая сопровождается появлением МЭ гистерезисной петли. Предложено также объяснение скачка электрической поляризации, наблюдаемого вблизи температуры Нееля в достаточно сильных магнитных полях [2]. Предполагается, что этот скачок является результатом магнитного фазового перехода первого рода

из крестообразного (рис. 1) в слабоферромагнитное состояние (рис. 2).

$\text{LiNiPO}_4$  имеет орторомбическую симметрию  $D_{2h}$  и температуру Нееля  $T_N \approx 20,5$  К. Четыре кристаллографически эквивалентных магнитных иона расположены в позициях  $1(0,28; 0,25; 0,98)$ ,  $2(0,22; 0,75; 0,48)$ ,  $3(0,72; 0,75; 0,02)$ ,  $4(0,78; 0,25; 0,52)$ . Пары ионов (1,2) и (3,4) лежат в

соседних плоскостях, перпендикулярных оси  $a(X)$ . Обменное взаимодействие ионов между плоскостями косвенное и значительно меньше антиферромагнитного взаимодействия ионов в плоскостях.

Плотность свободной энергии кристалла запишем в виде

$$W = \sum_{j=1}^3 \left( \frac{1}{2} a_j l_j^2 + \frac{1}{2} a_{jx} l_{jx}^2 + \frac{1}{2} a_{jz} l_{jz}^2 + \frac{1}{4} B_j l_j^4 + \frac{1}{2} D_j m^2 l_j^2 \right) + \frac{b}{2} m^2 - \mathbf{mH} + d_1 m_x l_{1z} + d_2 m_z l_{1x} + \xi_1 l_{2x} l_{3z} + \xi_2 l_{3x} l_{2z} + \frac{1}{2\chi^e} P_z^2 + W_{ME}, \quad (1)$$

$$W_{ME} = P_z m_x (\gamma_1 l_{2z} + \gamma_2 l_{3x}) + P_z l_{1z} (\Gamma_1 l_{2z} + \Gamma_2 l_{3x}) + \dots$$

Здесь введены векторы антиферромагнетизма  $\mathbf{l}_j$ , связанные со спинами  $\mathbf{S}_i$  ионов соотношениями

$$\mathbf{l}_1 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \quad \mathbf{l}_2 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, \quad (2)$$

$\mathbf{l}_3 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$ ,  $\mathbf{m} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ ,  $\mathbf{m}$  — намагниченность;  $\mathbf{P}$  — электрическая поляризация;  $\chi^e$  — статическая диэлектрическая восприимчивость. В МЭ части свободной энергии  $W_{ME}$  с постоянными  $\gamma_1, \gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_2$  выписаны лишь слагаемые, необходимые для анализа результатов работы [2]. В этой работе измерялась электрическая поляризация вдоль оси  $Z$ , индуцируемая магнитным полем  $H_x$  до 20 Тл в интервале температур 4,2–25 К. Ниже  $T_N$  в зависимости  $P_z(H)$  в поле порядка 1 Тл наблюдалась гистерезисная петля, которая исчезала ниже температуры 8 К. Детальное исследование МЭ эффекта

вблизи  $T_N$  показало, что в значительно более сильном магнитном поле порядка 10 Тл электрическая поляризация терпит скачок, уменьшаясь фактически до нуля.

Для объяснения вышеупомянутых эффектов необходим анализ равновесных спиновых конфигураций в  $\text{LiNiPO}_4$ . При этом достаточно исходить из выражения (1) для свободной энергии, предполагая однородное распределение спинов, и, в отличие от работы [4], не учитывать инварианты, содержащие пространственные производные.

Кроме того, выражение (1) содержит слагаемые с коэффициентами  $d_1, d_2$ , не учтенные в работе [4]. Отметим, что, несмотря на различные нумерации магнитных ионов в настоящей работе и в работе [4], обозначения векторов антиферромагнетизма (2) в работах совпадают. Выражение

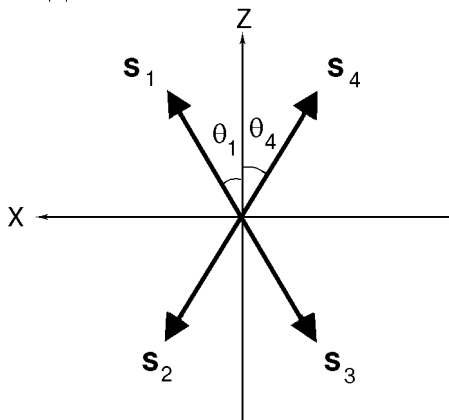


Рис. 1. Равновесная антиферромагнитная конфигурация спинов К типа «косой крест» с расположением спинов в плоскости  $XZ$  в поле  $H_x \leq H_n$ .

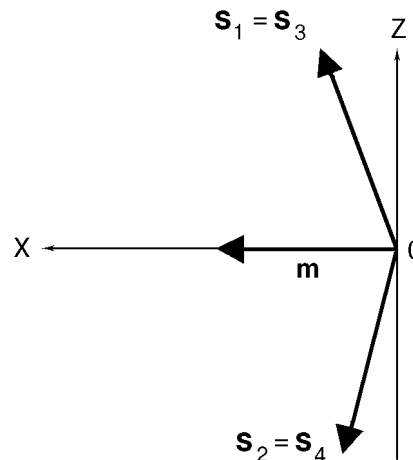


Рис. 2. Слабоферромагнитное состояние СФ.

(1) для свободной энергии является общим для всего семейства оливинов.

Равновесные спиновые конфигурации находятся минимизацией свободной энергии (1). Легко убедиться в том, что коллинеарный антиферромагнетизм возможен лишь вдоль оси  $Y$  (случай  $\text{LiCoPO}_4$ ). Коллинеарный антиферромагнетизм вдоль оси  $Z$  (состояние, когда  $\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_4 = -\mathbf{S}_3$ , т.е.  $\mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_3 = 0$ ,  $\mathbf{l}_2 \neq 0$ ) не возможен из-за наличия в (1) анизотропной энергии с коэффициентом  $\xi_2$ . В дальнейшем будем считать энергию анизотропии с коэффициентами  $d_i$ ,  $\xi_i$  много меньше обменной.

Минимуму энергии (1) с преимущественным направлением вектора антиферромагнетизма вдоль оси  $Z$  при  $H = 0$  соответствуют два состояния:

1. *Антиферромагнитное состояние К (С) типа «косой крест»* (рис. 1, магнитная симметрия  $tm'm'$ ). Спины лежат в плоскости  $XZ$  вблизи оси  $Z$ ,  $\mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_1$ ,  $\mathbf{S}_4 = -\mathbf{S}_2$ ,  $\mathbf{l}_1 = \mathbf{m} = 0$ . Параметром порядка является  $l_{2z} = 2(S_{1z} - S_{2z})$ ,

$$l_{2z}^2 \approx -\frac{\tilde{a}_2}{B_2}, \quad l_{3x} = \frac{\xi_2}{a_3 + a_{3x}} l_{2z}, \quad B_2 \geq 0, \quad (3)$$

$$\theta_4 = \theta_1 = \theta_0 \approx \frac{\xi_2}{\tilde{a}_2 - a_3}, \quad \tilde{a}_2 = a_2 + a_{2z} \leq 0.$$

2. *Слабоферромагнитное состояние СФ (WF)* (рис. 2, симметрия  $tm'm'$ ). Спины лежат в плоскости  $XZ$ ,

$$\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_1, \quad \mathbf{S}_4 = \mathbf{S}_2, \quad \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_3 = 0, \quad m_x \neq 0.$$

Параметром порядка является  $l_{1z}$ ,

$$l_{1z}^2 \approx -\frac{\tilde{a}_1}{B_1}, \quad m_x = -\frac{d_1}{b + D_1 l_{1z}^2} l_{1z}, \quad \tilde{a}_1 = a_1 + a_{1z} \leq 0. \quad (4)$$

В пренебрежении межплоскостными и внутриподрешеточными обменными взаимодействиями постоянные  $a_2 = a_1 = -b = -a_3 = -8J \leq 0$ , где  $J$  — обменный интеграл в энергии взаимодействия  $J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4)$

Как следует из (1), равновесная электрическая поляризация  $P_z$  равна

$$P_z = -\chi^e [m_x(\gamma_1 l_{2z} + \gamma_2 l_{3x}) + l_{1z}(\Gamma_1 l_{2z} + \Gamma_2 l_{3x})]. \quad (5)$$

Из (5) видно, что спонтанная поляризация в состояниях К и СФ отсутствует.

Линейный МЭ эффект с компонентой МЭ восприимчивости  $\alpha_{zx} = \partial P_z / \partial H_x$ , наблюдаемый в работе [2] при  $T \leq T_N$ , может существовать лишь в состоянии К. Следовательно, ниже температуры Нееля в слабых магнитных полях в  $\text{LiNiPO}_4$  реализуется антиферромагнитная крестообразная конфигурация спинов К.

Поведение такой антиферромагнитной структуры в магнитном поле, направленном вдоль оси  $X$ , подобно поведению слабого ферромагнетика, содержащего домены с противоположными направлениями слабого ферромагнитного момента.

Для анализа поведения конфигурации К в магнитном поле полагаем  $S_i^2 = S_0^2$  и в энергии (1) считаем переменными полярные  $\theta_i$  и азимутальные  $\varphi_i$  углы спинов. В отсутствие магнитного поля  $\theta_4 = \theta_1 = \theta_0$ ,  $\theta_2 = \theta_3 = \pi - \theta_0$ . В присутствии магнитного поля  $H_x \geq 0$  углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  увеличиваются, а  $\theta_4$  и  $\theta_3$  уменьшаются. В слабых магнитных полях из (1) получаем следующие равновесные значения углов:

$$\theta_1 = \theta_0 + \frac{H_x}{4S_0(b - \tilde{a}_2)}, \quad \theta_4 = \theta_0 - \frac{H_x}{4S_0(b - \tilde{a}_2)},$$

$$\theta_2 = \pi - \theta_1, \quad \theta_3 = \pi - \theta_4. \quad (6)$$

Будем считать  $\theta_0 \geq 0$ , т.е.  $\xi_2 \leq 0$ , хотя знак  $\xi_2$  не имеет принципиального значения. Для намагниченности и МЭ восприимчивости линейного МЭ эффекта из (5) и (6) получаем выражения

$$m_x = \chi_{\perp}^m H_x, \quad \chi_{\perp}^m = \frac{1}{b - \tilde{a}_2},$$

$$\alpha_{zx} = -\chi^e \chi_{\perp}^m l_{z0} \left[ \gamma_1 + \frac{\gamma_2 \xi_2}{a_3 + a_{3x}} \right], \quad l_{z0} = l_{2x}(H = 0). \quad (7)$$

Из формул (6) видно, что углы  $\theta_4$  и  $\theta_3$  с увеличением напряженности поля уменьшаются и при  $H_x = H_0 = 4S_0(b - \tilde{a}_2)\theta_0 = 4S_0|\xi_2|$  равны нулю. Однако состояние с антипараллельной ориентацией  $\mathbf{S}_3$  и  $\mathbf{S}_4$  неустойчиво, поскольку при этом вторые производные от энергии  $W$  по углам  $\varphi_3$  и  $\varphi_4$  равны нулю. В поле  $H_n \leq H_0$  азимутальный угол спинов  $\mathbf{S}_3$  и  $\mathbf{S}_4$  изменяется скачком от  $\pi$  до 0, спины перебрасываются в полуплоскость с  $\varphi = 0$  (рис. 3). Ситуация аналогична той, которая наблюдается при перемагничивании слабого ферромагнетика. Только в крестообразной антиферромагнитной конфигурации неустойчивость возникает в плоскостях, в которых скосу спинов соответствует направление магнитного момента,

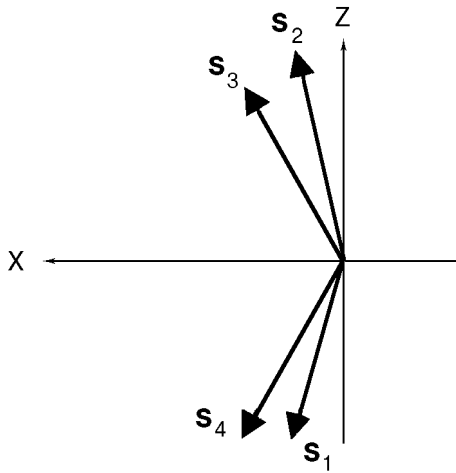


Рис. 3. Спиновая конфигурация К в поле  $H_x \geq H_n$ .

противоположное направлению поля. В рассматриваемом случае это плоскость, где находятся спины  $\mathbf{S}_3$  и  $\mathbf{S}_4$ . В поле  $H_n$  спины переориентируются, в системе происходит фазовый переход первого рода, в результате которого система переходит в устойчивое состояние, изображенное на рис. 3, где

$$\theta_3 = \theta_0 + \frac{H_x}{4S_0(b - \tilde{a}_2)}, \quad \theta_2 = \frac{H_x}{4S_0(b - \tilde{a}_2)} - \theta_0, \quad (8)$$

$$H_x \geq H_n.$$

В поле  $H_x = H_n$  энергии состояний (6) и (8) равны. Состояния (6) и (8) отличаются знаками  $l_{2z}$  и  $l_{3x}$ , поэтому  $\alpha_{zx}$ , т.е.  $P_z$ , меняет знак (участок 2 на рис. 4). Если теперь уменьшать величину поля и изменить его знак, то неустойчивость возникает у спинов  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$ , расположенных в другой атомной плоскости. Электрическая поляризация на рис. 4 перескакивает с участка 2 на участок 1, и знак МЭ эффекта снова изменяется на противоположный. Таким образом, МЭ петля типа «бабочка», наблюдаемая в слабых

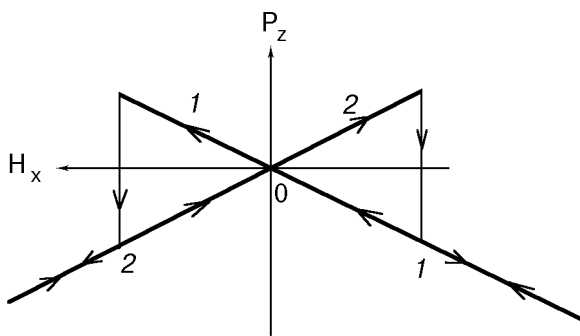


Рис. 4. Магнитоэлектрическая гистерезисная петля типа «бабочка».

ферромагнетиках, существует и в антиферромагнетике с крестообразной конфигурацией спинов. Величина поля переориентации  $H_n \approx 4S_0 |\xi_2|$  порядка поля анизотропии, что не противоречит экспериментально измеренным в [2] значениям поля порядка 1 Тл. Исчезновение гистерезисной петли ниже 8 К может быть следствием уменьшения величины  $\xi_2$  с понижением температуры и переходом спинов к коллинейрной антиферромагнитной ориентации.

Помимо рассмотренной МЭ петли в  $\text{LiNiPO}_4$  вблизи температуры Нееля в значительно более сильных полях порядка 10 Тл наблюдается скачок поляризации  $P_z$  до значения, близкого к нулю, сопровождаемый МЭ гистерезисом, т.е. имеет место фазовый переход первого рода в состояние, где линейный МЭ эффект отсутствует. Таким состоянием является слабоферромагнитное состояние СФ. В самом деле, легко получить выражения для свободных энергий состояний К и СФ вблизи  $T_N$  для случая слабых магнитных полей:

$$W_C = -\frac{\tilde{a}_2^2}{4B_2} - \frac{H^2}{2(b + D_2 l_{2z}^2)},$$

$$W_{WF} \approx -\frac{\tilde{a}_1^2}{4B_1} - \frac{H^2}{2(b + D_1 l_{1z}^2)} + \quad (9)$$

$$+ \frac{d_1}{(b + D_1 l_{1z}^2)} \left( -\frac{\tilde{a}_1}{B_1} \right)^{1/2} H - \frac{d_1^2}{4(b + D_1 l_{1z}^2)^2 |\tilde{a}_1|} H^2.$$

Присутствие в энергии  $W_{WF}$  линейного по  $H$  слагаемого и квадратичного по  $H$  слагаемого с коэффициентом, обратно пропорциональным  $|\tilde{a}_1|$ , т.е. квадрату параметра порядка  $l_{1z}^2$ , характерно для слабого ферромагнетика.

В  $\text{LiNiPO}_4$  в слабых магнитных полях реализуется состояние К, т.е.  $|\tilde{a}_1| \leq |\tilde{a}_2|$ . Заметим, что поскольку  $a_2 = a_1$ , вблизи  $T_N$ , при малых значениях  $|\tilde{a}_2|$ , величина  $|\tilde{a}_1|$  также мала. Вблизи  $T_N$  с увеличением магнитного поля последнее слагаемое в  $W_{WF}$ , уменьшающее энергию, возрастает, так что состояние СФ может стать более выгодным. То есть слабоферромагнитное состояние СФ может реализоваться вблизи  $T_N$  в достаточно сильных магнитных полях, что, по-видимому, и наблюдается экспериментально.

Благодарю В. И. Фомина и В. С. Курносова за интерес к работе и полезные обсуждения.

1. M. Mercier, J. Gareyte, and E. F. Bertaut, *C. R. Acad. Sc. (Paris)* **B264**, 979 (1967).
2. I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A. G. M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, and P. Wyder, *Phys. Rev. B*, to be published, Manuscript No BX6643.
3. R. P. Santoro, D. J. Segal, and R. E. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
4. I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A. G. M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, and P. Wyder, *Phys. Rev. B*, to be published, Manuscript No BX6645.

## About magnetoelectric effect in $\text{LiNiPO}_4$

I. E. Chupis

It is shown that the magnetoelectric hysteresis «butterfly» which was usually observed in a crystal with a spontaneous magnetic moment, may be also realized in an antiferromagnetic spin state «indirect cross». The magnetoelectric hysteresis in  $\text{LiNiPO}_4$  is explained by antiferromagnetic cross ordering of spins. It is supposed that the jump of electric polarization near the Neel temperature in a strong magnetic field is a result of the first kind phase transition from the cross antiferromagnetic state to a weak ferromagnetic one.