

Слабый ферромагнетизм в кристалле антиферромагнитного магнитоэлектрика LiCoPO_4 .

Н. Ф. Харченко, Ю. Н. Харченко

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

Р. Шимчак, М. Баран

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, PL-02-668 Warszawa, Poland

Г. Шмид

*University of Geneva, Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry
CH-1211 Geneva 4, Switzerland*

Статья поступила в редакцию 3 августа 2001 г.

При исследовании намагниченности кристалла антиферромагнитного магнитоэлектрика LiCoPO_4 в зависимости от температуры и напряженности магнитного поля, ориентированного вдоль антиферромагнитного вектора, обнаружены особенности, обусловленные наличием слабого ферромагнитного момента. Величина составляющей магнитного момента вдоль оси \mathbf{b} при 15 К приблизительно равна 0,12 Гс. Существование ферромагнитного момента позволяет объяснить аномальное поведение магнитоэлектрического эффекта, наблюдавшееся ранее в этом кристалле.

При дослідженнях намагніченості кристала антиферромагнітного магнітоелектрика LiCoPO_4 в залежності від температури і напруженості магнітного поля, що було орієнтовано вздовж антиферромагнітного вектора, виявлено особливості, які вказують на присутність слабого ферромагнітного моменту. Величина складової спонтанного магнітного моменту вздовж осі \mathbf{b} складає при 15 К близько 0,12 Гс. Існування ферромагнітного моменту дає можливість пояснити аномальну магнітну поведінку магнітоелектричного ефекту, що спостерігалась раніше в цьому кристалі.

PACS: 75.50.Ee, **75.60-d**, **75.80+q**

Кристалл литиевого ортофосфата кобальта — хорошо известный магнитоэлектрик из семейства орторомбических антиферромагнетиков со структурой оливина, имеющих общую формулу LiMPO_4 (где $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). Он привлекает к себе внимание большими значениями констант линейного магнитоэлектрического эффекта α_{xy} и α_{yx} [1,2] и необычным, еще не объясненным поведением магнитоэлектрического эффекта в магнитном поле [2–4]. Величина магнитоэлектрического эффекта в этом кристалле максимальна среди соединений $3d$ -элементов. Кристаллическая структура LiCoPO_4 , как и других литиевых фосфатов переходных элементов семейства оливинов, описывается пространственной группой симметрии $Pnma$ (D_{2h}^{16}) [5,6]. В этой

структуре элементарная ячейка ($a = 10,20 \text{ \AA}$, $b = 5,92 \text{ \AA}$, $c = 4,70 \text{ \AA}$) содержит четыре формульные единицы, а магнитные ионы кристаллографически эквивалентны и занимают четыре c -позиции. Согласно результатам нейтронодифракционных исследований [7], выполненных на поликристаллических образцах LiCoPO_4 , при антиферромагнитном упорядочении ($T_N = 21,9 \text{ К}$ [2]) число формульных единиц в элементарной ячейке не изменяется ($z = 4$), а магнитные моменты ионов Co^{2+} коллинеарны и направлены вдоль оси \mathbf{b} , полностью компенсируя друг друга. Магнитная структура кристалла описана с помощью коллинеарной четырехподрешеточной модели с шубниковской группой симметрии Sh_{62}^{445} ($Pnma'$) [7].

При исследовании магнитоэлектрического эффекта в LiCoPO_4 было обнаружено, что для приготовления однородного (монокристаллического) антиферромагнитного состояния кристалла, которое необходимо для измерения магнитоэлектрического эффекта, достаточно в магнитном поле \mathbf{H} , ориентированном вдоль оси \mathbf{b} , понизить температуру образца от значения $T > T_N$ до $T < T_N$ или же при температурах $T < T_N$ приложить достаточно сильное магнитное поле вдоль оси \mathbf{b} [2,3]. Это нехарактерно для всех изученных скомпенсированных антиферромагнитных магнитоэлектрических кристаллов, в которых для приготовления монокристаллического состояния необходимо одновременно прикладывать магнитное и электрическое поле. Наблюдаемое авторами работ [1–3] поведение магнитоэлектрического эффекта, возможно, могло быть обусловлено существованием слабого ферромагнитного момента в кристалле. Однако до настоящего времени при исследованиях магнитных свойств как поликристаллов [7,8], так и монокристаллов [9] LiCoPO_4 слабый ферромагнетизм не был обнаружен.

Причиной создания однородного магнитного состояния в скомпенсированном антиферромагнетике при наличии только магнитного поля может также являться эффект квадратичного по полю намагничивания [10]. При этом магнитное поле индуцирует в кристалле четный относительно напряженности поля магнитный момент. В антиферромагнитных (АФМ) состояниях с противоположно направленными подрешеточными моментами индуцируются противоположно направленные магнитные моменты. Поэтому в магнитном поле, направленном определенным образом, энергия коллинеарных антиферромагнитных доменов будет различной. Когда разность энергий антиферромагнитных доменов, изменяющаяся пропорционально H^3 , достигнет порогового значения, определяемого коэрцитивностью антиферромагнитной доменной стенки, произойдет монокристаллизация кристалла или перемагничивание его антиферромагнитного состояния [11]. Эффект квадратичного намагничивания симметрично разрешен только в АФМ кристаллах, несимметричных относительно операции антиинверсии (или полной инверсии): $\bar{1}' = \bar{1} \cdot 1'$. Однако группа mmm' , установленная для LiCoPO_4 , хотя и не содержит операции пространственной инверсии, но имеет центр антиинверсии. Следовательно, квадратичное намагничивание и слабый ферромагнитный момент (СФМ) должны быть запрещены в LiCoPO_4 .

Магнитооптические исследования LiCoPO_4 [12] выявили новые особенности поведения этого антиферромагнитного кристалла в магнитном поле. Оказалось, что индуцированное магнитным полем двулучепреломление линейно поляризованного света при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ сопоставимо со спонтанным магнитным линейным двулучепреломлением при величине напряженности внешнего поля, много меньшей напряженности эффективного обменного поля. Это свойство позволило предположить наличие в кристалле поперечных проекций магнитных моментов и, следовательно, неколлинеарной магнитной структуры в нем.

В сложившейся ситуации целесообразно было провести высокочувствительные измерения намагниченности кристалла LiCoPO_4 . В настоящей работе приводятся результаты измерений намагниченности M в зависимости от температуры и напряженности магнитного поля. Все измерения проведены с помощью SQUID-магнетометра (Quantum Design, MPMS-5). Исследуемый образец весом 7,46 мг имел форму параллелепипеда размерами 0,96×1,22×1,76 мм.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1–3. На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности, полученные при напряженности магнитного поля H равной 1,0 и 0,05 Тл. Поведение намагниченности в поле, равном 1,0 Тл, аналогично тому, которое наблюдалось ранее в [9] при $H = 1,2$ Тл. Температурная зависимость M подобна зависимости, характерной для 2D антиферромагнетиков, у которых взаимодействие между магнитными ионами в плоскости преобладает над взаимодействием между ионами, принадлежащими соседним плоскостям [13]. Для $M(T)$ характерен широкий горб, вершина которого расположена выше T_N (при $T \sim 25$ К).

При напряженности поля 0,05 Тл наблюдаемая зависимость $M(T)$ качественно отличается от рассмотренной выше кривой. На ней отчетливо видны следующие особенности.

а) В интервале температур 5–10,5 К проекция магнитного момента образца на направление магнитного поля отрицательна. С повышением температуры ее абсолютная величина сначала возрастает, а при $T > 8$ К уменьшается до нуля, изменяет знак и монотонно возрастает до окрестностей температуры T_t (см. рис. 1,б и 1,в).

б) При температуре $T_t = 20,9$ К происходит скачок намагниченности (соответствующий одному интервалу между экспериментальными точками, который на этом участке зависимости составляет 0,1 К).

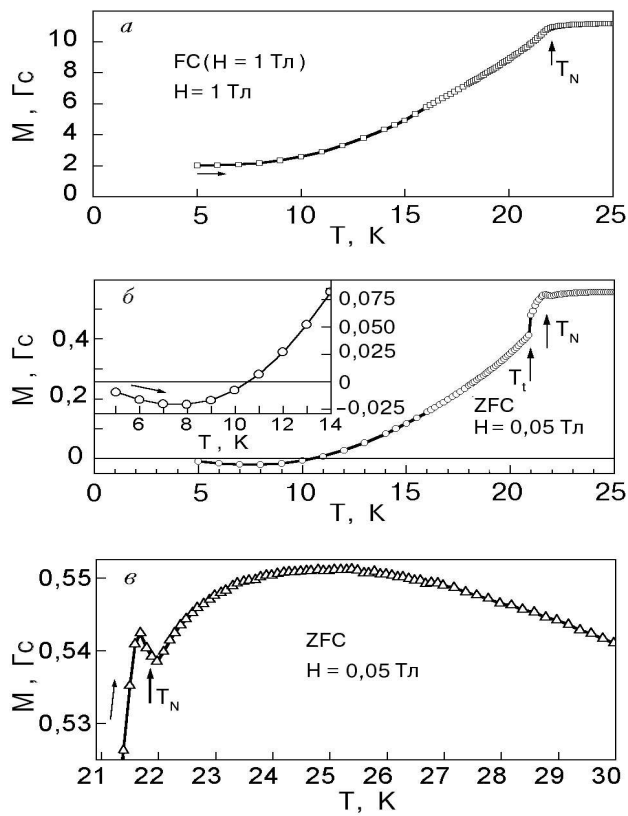


Рис. 1. Зависимость намагниченности кристалла LiCoPO_4 от температуры во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при напряженностях поля 1 Тл (а) и 0,05 Тл (б); зависимости $M(T)$ вблизи температуры Нееля при $H = 0,05$ Тл (в). FC ($H = 1$ Тл) — величина магнитного поля, в котором охлаждался образец.

в) Вблизи температуры Нееля при 21,6 К (см. рис. 1, в) наблюдается слабый, но отчетливо регистрируемый пик. Увеличение намагниченности при дальнейшем повышении температуры начинается только при $T > T_N$.

Все аномалии могут найти объяснение, если предположить, что образец в исходном состоянии имел ферромагнитный момент, направленный противоположно напряженности приложенного магнитного поля. Так, сначала образец охлаждался в «нулевом» поле (режим ZFC), затем вводилось поле $H = 0,05$ Тл, при котором и проводились измерения. Величина остаточного поля сверхпроводящего соленоида может составлять до 0,002 Тл. Направление этого поля могло случайным образом оказаться противоположным направлению приложенного магнитного поля при измерении $M(T)$. Из хода кривой $M(T)$ следует, что ориентация спонтанного момента, направленного против поля, сохранялась вплоть до температуры T_t , при которой происходило «переключение» антиферромагнитного состояния образца. В

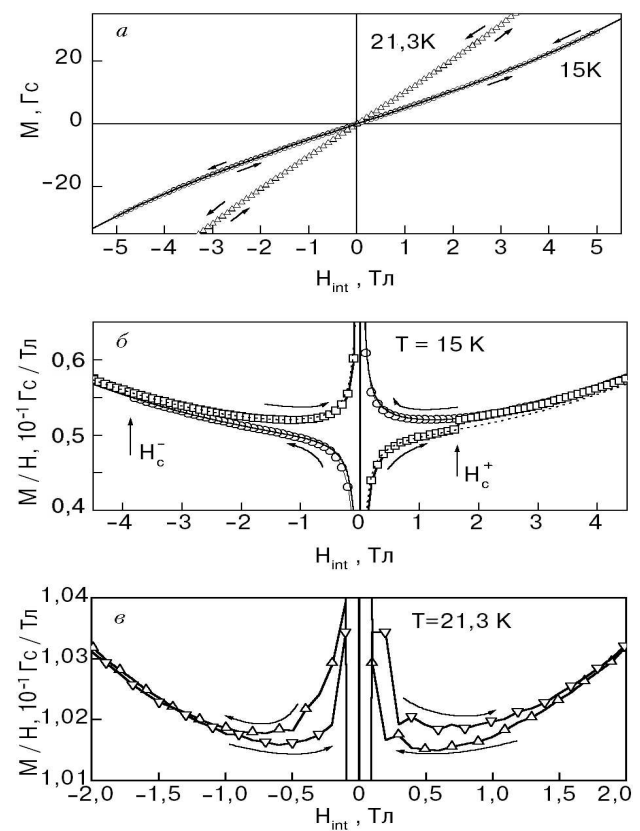


Рис. 2. Зависимость намагниченности кристалла LiCoPO_4 от величины напряженности внутреннего магнитного поля H_{int} во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ (а); зависимости $M(H)/H$ при температуре кристалла 15 К (б) и 21,3 К (в).

узком температурном интервале 21–21,9 К спонтанный момент направлен по полю. При приближении к температуре T_N он быстро уменьшается до нуля и на зависимости $M(T)$ наблюдается пик (см. рис. 1, в).

Дальнейшее подтверждение наличия слабого ферромагнитного момента в кристалле LiCoPO_4 было получено при исследовании полевых зависимостей намагниченности при различных температурах. На рис. 2 приведены зависимости $M(T)$, полученные при 15 и 21,3 К. Температура 21,3 К была выбрана для того, чтобы попасть в узкий интервал температур между скачком и пиком на кривой $M(T)$ при $H = 0,05$ Тл (см. рис. 1).

На рис. 2, а приведены полевые зависимости намагниченности, полученные при полном цикле изменения поля от +5 до -5 Тл и снова до +5 Тл. Зависимости $M(H)$ хорошо аппроксимируются функцией $M(H) = \chi H + \beta H^3 + M_s$. Такая функция представлена на рис. 2, а для $T = 15$ К сплошной линией. Наличие отличного от нуля спонтанного момента M_s демонстрируют зависимости

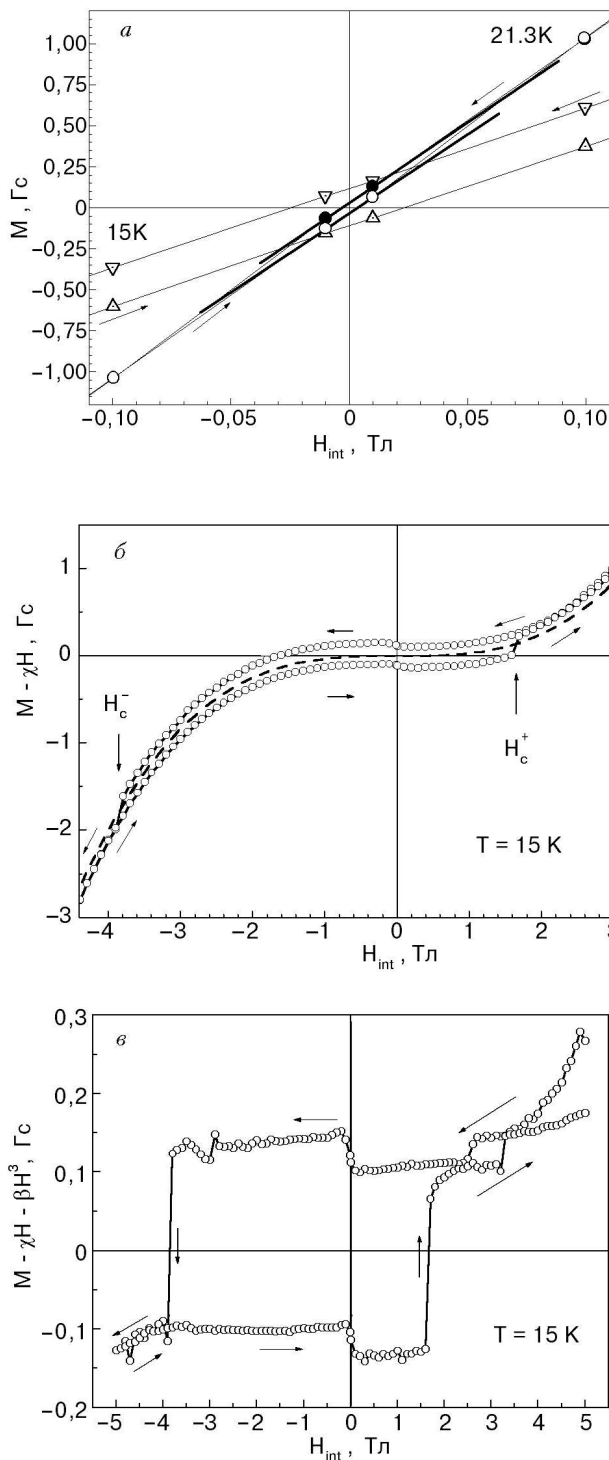


Рис. 3. Гистерезис намагничивания в кристалле LiCoPO_4 : зависимость $M(H)$ в окрестности нулевого поля при температурах 15 и 21,3 К (а); из зависимости $M(H)$ вычтен линейный вклад в намагниченность χH , пунктирной линией показана зависимость типа βH^3 (б); из зависимости $M(H)$ вычтены линейный и кубический вклады: $M(H) - (\chi H + \beta H^3)$ (в).

$M(H)/H$ на рис. 2,б,в. Положения экспериментальных точек, полученных при $T = 15$ К, хорошо описываются зависимостями $\chi + \beta H^2 + M_s/H$, где $M_s = \pm 0,12$ Гс, $\chi = 5,06$ Гс/Тл, $\beta = 3,2 \cdot 10^{-2}$ Гс/Тл³. Они приведены на рис. 2 сплошной и пунктирной линиями.

Благодаря отличному от нуля M_s величина $M(H)/H = \chi + \beta H^2 + M_s/H$ при приближении напряженности поля H к нулю увеличивается по гиперболическому закону, M_s/H изменяет свой знак при переключении направления напряженности поля и затем уменьшается по величине по тому же закону. Можно видеть, что при достижении полем определенных пороговых значений ($H_c^+ = +1,7$ Тл и $H_c^- = -3,8$ Тл) происходит скачкообразный переход экспериментальных точек с одной ветви зависимости $M(H)/H$ на другую. Зависимость $M(H)/H$, полученная при 21,3 К, отличается от описанной выше тем, что знак $M(H)/H$ в интервале полей от 5 до 0,1 Тл всегда положителен. Только в интервале полей от -0,1 до 0,1 Тл поведение $M(H)/H$ при 21,3 К знакопеременно и подобно тому, которое наблюдается при 15 К в более широком интервале полей. Это означает, что при этой температуре спонтанный момент M_s может быть направлен против поля только в узком интервале полей.

Гистерезис намагничивания образца более наглядно демонстрирует рис. 3. На рис. 3,а в интервале полей от -0,1 до +0,1 Тл в увеличенном виде показан участок зависимости, представленной на рис. 2,а. Видно, что линейная экстраполяция $M(H)$ к $H = 0$ вблизи нуля дает отличные от нуля спонтанные намагниченности для обеих температур. Полевая зависимость той доли магнитного момента образца ($M(H) - \chi(H)$), которая не связана с простой восприимчивостью, не зависящей от поля, представлена на рис. 3,б. Гистерезисная петля видна на фоне кубической зависимости. Еще более отчетливо она проявляется после вычета и кубического вклада (βH^3) (рис. 3,в). Выявленный гистерезис намагничивания убедительно свидетельствует о наличии в образце слабого спонтанного магнитного момента. Его величина, определенная как $M_s = (M_s^+ - M_s^-)/2$, при 15 К составляет 0,12 Гс и при 21,3 К около 0,015 Гс.

На рис. 3,в видны и другие особенности. Наиболее интригующими из них является изменение намагниченности в интервале полей от -0,1 Тл до +0,1 Тл, которое имеет диамагнитный характер. Такое поведение образца необычно. Оно наводит на мысль о «супердиамагнетизме» [14,15], который симметрично разрешен в этом антиферромагнитном магнитоэлектрическом кристалле, где

симметрия ведущего магнитного упорядочения допускает существование тороидального момента [4]. При наличии градиента плотности тороидального момента (например, вблизи дефектов кристалла) возможен диамагнитный отклик системы на магнитное поле [15]. Однако прежде чем делать какие-либо выводы о причинах наблюдаемой особенности, необходимо провести специальные эксперименты и исключить возможные артефакты.

Что касается причин появления слабого ферромагнетизма (точнее, слабого ферримагнетизма), то возможно несколько механизмов его возникновения в кристалле LiCoPO_4 . Используя известные методы построения инвариантов термодинамического потенциала [16], можно увидеть, что хотя обычные слабоферромагнитные инварианты второго порядка типа $M_i L_{2y}$ в LiCoPO_4 запрещены, однако симметрия кристалла $Pnma$ разрешает инварианты четвертого порядка, содержащие произведение $M_y L_{2y}$.

Эти инварианты следующие: $M_y L_{2y} L_{1y} L_{3y}$, $M_y L_{2y} L_{1x} L_{3x}$, $M_y L_{2y} L_{1z} L_{3z}$, $M_y L_{2y} L_{1x} L_{2z}$, $M_y L_{2y} L_{1z} L_{2x}$, $M_y M_z L_{2y} L_{2z}$, $M_y M_z L_{2y} L_{3x}$, $M_y M_x L_{2y} L_{2x}$ и $M_y M_z L_{2y} L_{3z}$. Кроме того, разрешены «градиентные» инварианты, которые могут привести к образованию модулированной магнитной структуры. Среди них отметим инвариант второго порядка ($M_y dL_{2y}/dx - L_{2y} dM_y/dx$) [4]. Поскольку проекция антиферромагнитного вектора L_{2y} преобразуется так же, как и проекция тороидального момента T_z [4], возможны и соответствующие однородные и неоднородные инварианты с тороидальным моментом. Ответить на вопрос, какой механизм приводит к слабому ферромагнетизму в LiCoPO_4 в настоящее время не представляется возможным. Можно только отметить, что немонокотное поведение спонтанного магнитного момента при нагревании образца, о котором свидетельствует поведение намагниченности кристалла в поле 0,05 Тл, указывает на наличие конкурирующих механизмов. Подобная зависимость слабоферромагнитного момента наблюдалась в кристаллах антиферромагнитных ванадатов, в частности в ванадате иттрия [17]. Необходимо также отметить, что особенности поведения магнитного линейного двулучепреломления в циклически изменяющемся магнитном поле [12] говорят о том, что в LiCoPO_4 должна существовать если не спонтанная, то индуцируемая магнитным полем, несовершенная модулированная структура. В зависимости от механизма возникновения слабого ферромагнетизма магнитной точечной группой кристалла может быть одна из следующих нецент-

роантисимметричных групп: $m(\perp y)$ (группа допускает «продольную» слабоферромагнитную структуру $M_y L_{2y} L_{1y} L_{3y}$); $2'(\parallel x)$ (группа допускает структуру $M_y L_{2y} L_{1x} L_{2z}$, $M_y L_{2y} L_{1x} L_{3x}$, $M_y M_z L_{2y} L_{2z}$, $M_y M_z L_{2y} L_{3x}$), $m'(\perp z)$ (группа допускает структуры $M_y L_{2y} L_{1z} L_{3z}$, $M_y L_{2y} L_{1z} L_{2x}$, $M_y M_x L_{2y} L_{2x}$ и $M_y M_z L_{2y} L_{3z}$).

Вопрос о наличии в кристалле LiCoPO_4 эффекта квадратичного намагничивания при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ остается открытым. Хотя аппроксимация зависимостей $M(H)$ полиномами третьего порядка и дает квадратичные по H добавки, которые имеют разные знаки для двух антиферромагнитных состояний, они слишком малы. Их малая величина и существенное различие не дают возможности быть уверенными в том, что они соответствуют физическому явлению, а не являются результатом малой систематической ошибки и разброса экспериментальных данных.

Авторы выражают благодарность В. И. Фоминой и В. И. Кутько за полезное обсуждение результатов и дискуссии.

1. M. Marcier, J. Gareyte, and E. F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris* **B264**, 979 (1967).
2. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
3. H. Wiegelmann, *Magnetolectric Effects in Strong Magnetic Fields*, PhD Thesis, University of Konstanz, Konstanzer Dissertationen, Bd. 461, Hartung-Gorre, Konstanz (1995).
4. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev.* **B62**, 12247 (2000-II).
5. R. E. Newsham and M. J. Redman, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 547 (1965).
6. F. Kubel, *Z. Kristallogr.* **209**, 755 (1994).
7. R. P. Santoro, D. J. Segal and R. E. Newsham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
8. A. Goni, L. Lezama, G. E. Barberis, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *J. Magn. Magn. Mater.* **164**, 251 (1996).
9. J.-P. Rivera and J. Korean, *Phys. Soc.* **32**, S1855 (1998).
10. G. Gorodetsky and D. Treves, *Phys. Rev.* **A135**, 97 (1964); G. Gorodetsky, B. Sharon, and S. Shtrikman, *Solid State Commun.* **5**, 739 (1967).
11. А. В. Бибик, Н. Ф. Харченко, С. В. Петров, *ФНТ* **15**, 1280 (1989); N. F. Kharchenko, R. Szymczak, M. Baran, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 161 (1995).
12. M. F. Kharchenko, O. V. Miloslavskaya, Yu. M. Kharchenko, H. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Opt.* **1**, 16 (2000).
13. M. F. Sykes and M. E. Fisher, *Physica* **28**, 919 (1962).
14. V. L. Ginzburg, A. A. Gorbatsevich, Yu. V. Kopayev, and B. A. Volkov, *Solid State Commun.* **50**, 339 (1984).
15. A. A. Gorbatsevich and Yu. V. Kopayev, *Ferroelectrics* **161**, 321 (1994).
16. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, Изд-во АН СССР, Москва (1963).
17. Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatsky, *Phys. Rev.* **B62**, 6577 (2000-II).

Weak ferromagnetism in the antiferromagnetic
magnetoelectric LiCoPO_4 crystal

N. F. Kharchenko, Yu. N. Kharchenko,
R. Szymczak, M. Baran, and H. Schmid

The magnetization of the antiferromagnetic magnetoelectric LiCoPO_4 crystal as a function of tem-

perature and intensity of a magnetic field directed along the antiferromagnetic vector is studied. The dependences exhibit some features caused by the presence of a weak ferromagnetic moment. The magnetic moment component along axis \mathbf{b} at 15 K is approximately equal to 0.12 Gs. The existence of the ferromagnetic moment is suggested to be responsible for the anomalous behavior of the magnetoelectric effect observed earlier in this crystal.