

# Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнитном $\text{LiNiPO}_4$ в импульсном магнитном поле

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

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

пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: kharchenko@ilt.kharkov.ua,

khrustalyov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 10 августа 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Проведены исследования магнитоэлектрического эффекта в монокристаллическом антиферромагнетике  $\text{LiNiPO}_4$  ( $T_N = 20,8$  К) в импульсном магнитном поле до 28 Тл. Измерена электрическая поляризация вдоль кристаллографической оси  $a$ , индуцируемая магнитным полем  $\mathbf{H} \parallel c$ . Выявлено, что электрическая поляризация возникает в низкополевой фазе I (в полях от 0 до 13 Тл) и высокополевой фазе V (в интервале полей 20–21,5 Тл). В низкополевой фазе электрическая поляризация имеет как линейную по полю составляющую, так и ярко выраженную кубическую.

Проведено дослідження магнітоелектричного ефекту в монокристалічному антиферромагнетикі  $\text{LiNiPO}_4$  ( $T_N = 20,8$  К) в імпульсному магнітному полі до 28 Тл. Поміряно індуковану магнітним полем  $\mathbf{H} \parallel c$  електричну поляризацію вздовж кристаллографічної осі  $a$ . Виявлено, що електрична поляризація виникає в низькопольовій фазі I (в полях від 0 до 13 Тл) та високопольовій фазі V (в інтервалі полів 20–21,5 Тл). В низькопольовій фазі електрична поляризація має як лінійну по полю складову, так і добре виражену кубічну.

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнитные материалы;  
75.30.Kz Магнитные фазовые переходы;  
**75.85.+t** Магнитоэлектрический эффект, мультиферроики;  
75.60.Ej Намагниченность магнитных материалов.

Ключевые слова:  $\text{LiNiPO}_4$ , сильно анизотропный антиферромагнетик, магнитоэлектрический эффект, импульсное магнитное поле.

Интерес к исследованиям магнитоэлектрических кристаллов обусловлен как перспективами практического использования их свойств, так и стремлением понять механизмы возникновения электрической поляризации и магнитоэлектрического эффекта (МЭ) в магнитоупорядоченных средах [1–7]. Исследуемый в настоящей работе литиевый ортофосфат никеля относится к семейству орторомбических антиферромагнитных кристаллов  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) со структурой оливинов с кристаллографической группой  $D_{2h}^{16} (Pnma)$ . Их элементарная ячейка содержит четыре магнитных иона [8–11]. Переход в магнитоупорядоченное состоя-

ние этих соединений сопровождается потерей центра симметрии [12–14]. Благодаря этому снимается запрет на линейный магнитоэлектрический эффект, который и был обнаружен во всех кристаллах этого семейства [15–17].

В первых исследованиях дифракции нейтронов в  $\text{LiNiPO}_4$  было показано, что в низкотемпературной магнитоупорядоченной фазе магнитные моменты четырех ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , которые содержатся в элементарной ячейке, образуют антиферромагнитный (АФМ) вектор  $\mathbf{L}_2 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ , направленный вдоль кристаллографической оси  $c^*$ .

\* Здесь и далее используются обозначения для АФМ векторов, введенные в [18], которые соответствуют обозначениям в

$$[19]: \mathbf{L}_1 = \mathbf{G}, \mathbf{L}_2 = \mathbf{C}, \mathbf{L}_3 = \mathbf{A}, \text{ а магнитные ионы имеют следующую нумерацию: } \text{Ni1} \left[ \frac{1}{4} + \varepsilon, \frac{1}{4}, -\delta \right], \text{Ni2} \left[ \frac{1}{4} - \varepsilon, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - \delta \right],$$

$$\text{Ni} \left[ \frac{1}{4} - \varepsilon, \frac{1}{4}, \delta \right], \text{Ni4} \left[ \frac{1}{4} + \varepsilon, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + \delta \right], \text{ где } \varepsilon = 0,026, \delta = 0,018 [9,11].$$

Недавние исследования магнитной структуры обнаружили небольшие неколлинеарные отклонения магнитных моментов ионов Ni<sup>2+</sup> от оси *c* к оси *a*. Спонтанная низкотемпературная фаза LiNiPO<sub>4</sub> характеризуется наличием двух АФМ векторов  $\mathbf{L}_{2z}$  и  $\mathbf{L}_{3x}$  [20,21], а переход из парамагнитного в АФМ состояние происходит через промежуточную несоразмерную фазу, существующую в интервале температур от  $T_{IC} = 21,8$  К до  $T_N = 20,8$  К [22,23]. Исследования намагниченности показали наличие слабого ферромагнитного (СФМ) момента (около 0,005 Гс), направленного вдоль основного АФМ вектора  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{L}_2 \parallel \mathbf{c}$  [24]. Однако вопрос о микроскопической природе возникновения слабого ферромагнетизма в LiNiPO<sub>4</sub>, так же как и в LiCoPO<sub>4</sub>, остается открытым. Поведение намагниченности LiNiPO<sub>4</sub> в импульсном магнитном поле до 30 Тл исследовано в работе [25]: выявлен сложный, многоступенчатый процесс намагничивания, обнаружено пять магнитных фазовых переходов. Магнитная симметрия низкополевой фазы ( $H \ll H_1$ ) разрешает существование линейного магнитоэлектрического эффекта

$$P_i(L_{2z}) = \alpha_{ij} H_j = A_{ijz} H_j L_{2z}$$

с двумя ненулевыми компонентами тензора  $\alpha_{xz}$  и  $\alpha_{zx}$ . Их величины, а также температурные зависимости, приведены в работе [23]. Цель настоящей работы — изучение эволюции электрической поляризации LiNiPO<sub>4</sub> в процессе изменения магнитной структуры кристалла в сильных магнитных полях.

В работе измерялась электрическая поляризация LiNiPO<sub>4</sub>, индуцированная импульсным магнитным полем напряженностью до 28 Тл. Магнитное поле создавалось разрядом конденсаторной батареи через соленоид [26]. Длительность импульса составляла  $31 \cdot 10^{-3}$  с. В наших экспериментах использовался монокристаллический образец LiNiPO<sub>4</sub>, предоставленный проф. Г. Шмидом из Женевского университета. Образец получен методом, подробно изложенным в [15,27,28]. Слой токопроводящей серебряной пасты наносился на естественную грань (100) образца. Площадь покрытия *S* составляла  $(1,00 \pm 0,05)$  мм<sup>2</sup>. Магнитное поле направлено вдоль оси *c* ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_2 \parallel \mathbf{c}$ ). Погрешность ориентации кристалла вдоль направления магнитного поля не превышала  $\pm 3^\circ$ . Потенциал, индуцируемый в проводящем слое вследствие МЭ эффекта, регистрировался электрометрическим усилителем. Методика измерения МЭ эффекта подробно описана в работах [29–32]. Величина деполяризующего фактора определялась как среднее от деполяризующих факторов описанного и вписанного в образец эллипсоидов вращения [33]. Полученное значение составило  $0,46 \pm 0,05$ . Эксперименты проводились с образцами, охлаждаемыми как в магнитном поле (около 0,12 Тл), так и в его отсутствие. Поле создавалось пропусканием постоянного тока через импульсный соленоид. Ожидалось, что благодаря

наличию СФМ момента, жестко связанного с АФМ вектором, образец станет однодоменным при охлаждении его от температуры  $T \sim 100$  до 4,2 К в постоянном магнитном поле. Как оказалось, охлаждение образца в присутствии магнитного поля не оказывало заметного влияния на поведение его электрической поляризации.

На рис. 1 показаны зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости  $dM_z(H_z)/dH_z$ , намагниченности  $M_z(H_z)$  и электрической поляризации  $P_x(H_z)$  кристалла LiNiPO<sub>4</sub> от напряженности магнитного поля. На зависимостях хорошо видны всплески воспри-

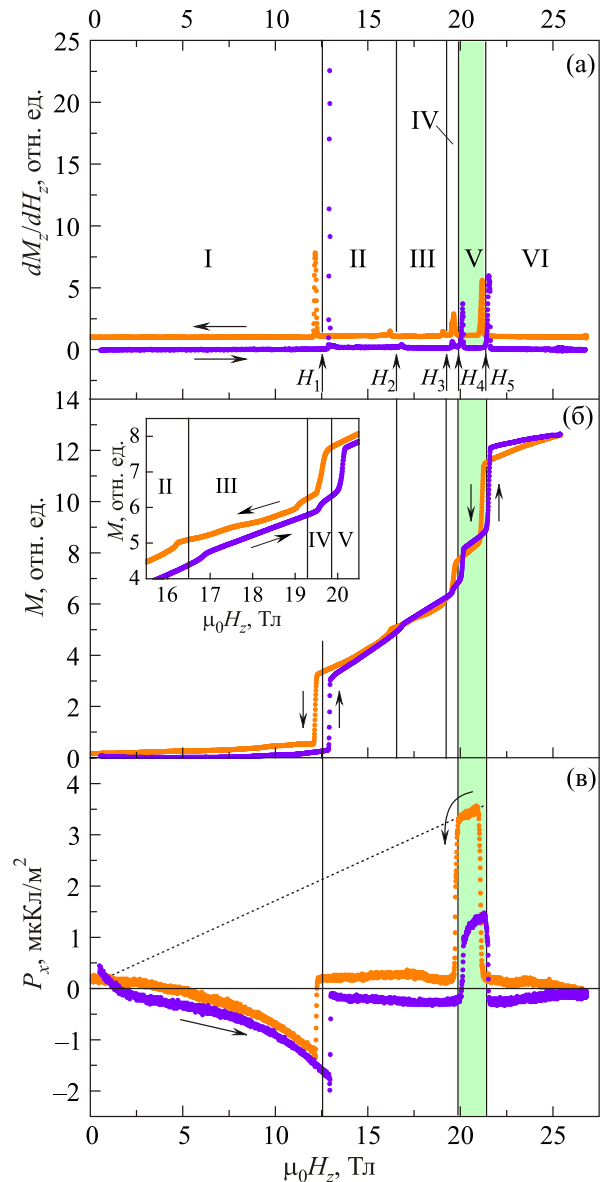


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Дифференциальная магнитная восприимчивость (а), намагниченность (б) и электрическая поляризация (в) монокристаллического LiNiPO<sub>4</sub> в импульсном магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Исходная температура образца  $T = 4,2$  К. Цветом указана область существования электрической поляризации в высокополевой фазе V. Кривые намагниченности на вставке рис. 1(б) в возрастающем и уменьшающемся поле для удобства разнесены по вертикали.

имчивости, скачки намагниченности и электрической поляризации, указывающие на происходящие магнитные фазовые переходы. Как видно на рис. 1(в), электрическая поляризация скачкообразно исчезает при переходе кристалла в фазу II, когда магнитное поле достигает величины  $\sim 13$  Тл. Исчезновение поляризации согласуется с идентификацией фазы II как несоизмерной, с осциллирующими проекциями  $\mathbf{L}_{2z}$  и  $\mathbf{L}_{3x}$  [21]. Несоизмерная фаза имеет спиральную структуру, в которой магнитные моменты ионов при изменении их координат вдоль оси  $b$  вращаются в плоскости  $ac$ . Вектор поляризации при этом будет периодически менять свое направление на противоположное, а суммарная величина поляризации станет равна нулю. Обращают на себя внимание острые всплески поляризации в узкой окрестности перехода  $I \leftrightarrow II$ , наблюдающиеся как в растущем, так и в убывающем поле. Они могут быть связаны с образованием межфазных границ и их магнитоэлектрическими свойствами. Но возможно также, что эти всплески могут быть вызваны изменениями антиферромагнитной структуры вблизи поверхности образца в условиях фазового перехода. Отметим, что подобные всплески наблюдались также и в  $\text{LiCoPO}_4$  [29].

Вызывает интерес поведение электрической поляризации в полях от 0 до поля первого фазового перехода (13 Тл). В этом интервале полей отчетливо регистрируется наличие нелинейного по полю вклада в электрическую поляризацию, величина которого изменяется в зависимости от скорости нарастания поля. Попытка выделить линейную и нелинейную составляющие зависимости  $P_x(H_z)$  иллюстрируется на рис. 2, где представлены зависимости  $P_x(H_z)/H_z$  как функции  $H_z^2$ , полученные при разных амплитудах импульса магнитного поля ( $H_{\max}$ ). Как видно на рис. 2, электрическую поляризацию  $P_x(H_z)$  на участке полевой зависимости ( $0 < H < H_1$ ) можно представить суперпозицией линейной и кубической по полю составляющих:

$$P_x(H_z) = \alpha H_z + \eta H_z^3,$$

где  $\alpha$  и  $\eta$  — коэффициенты линейного и кубического МЭ эффектов соответственно.

На вставках показаны анализируемые участки электрической поляризации, полученные на одном и том же образце с использованием малошумящего усилителя с компенсацией входной емкости. Новая измерительная цепь позволила снизить уровень шумов и повысить чувствительность измерений по сравнению с результатами, представленными на рис. 1(в). Как видно, при малой амплитуде импульса магнитного поля (рис. 2(а)) наблюдается только линейная составляющая. При увеличении амплитуды импульса отчетливо видно появление кубической составляющей электри-

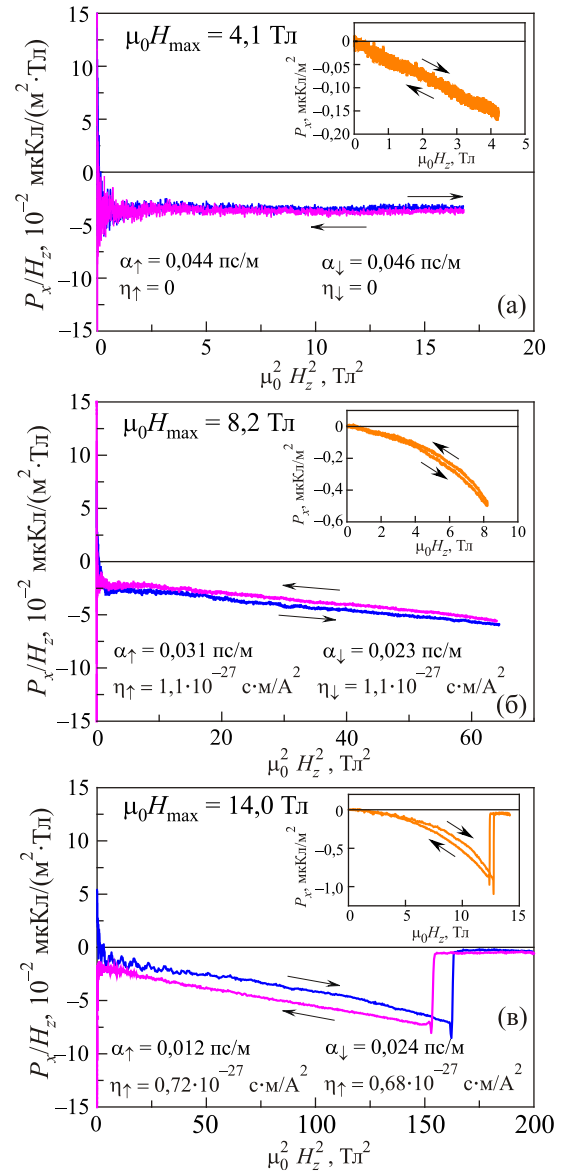


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Зависимости электрической поляризации  $\text{LiNiPO}_4$  при  $T = 4,2$  К, полученные для трех различных амплитуд импульса магнитного поля  $\mu_0 H_{\max}$ : 4,1 (а), 8,2 (б) и 14 (в) Тл. На вставках показаны экспериментальные осциллограммы  $P_x(H_z)$ . Зависимости, построенные в координатах  $(P_x/H_z, H_z^2)$ , показывают присутствие как линейного, так и кубического вкладов  $P_x(H_z) = \alpha H_z + \eta H_z^3$ , для возрастающего и уменьшающегося поля используются обозначения  $\uparrow$  и  $\downarrow$  соответственно.

ческой поляризации (рис. 2(б) и (в)). На рисунках приведены полученные значения коэффициентов линейного ( $\alpha$ ) и кубического ( $\eta$ ) МЭ эффектов. Величины коэффициента  $\alpha$  соответствуют компоненте  $\alpha_{xz}$  магнитоэлектрического тензора. Значение этой компоненты как функции температуры, измеренной в стационарном магнитном поле 0,5 Тл, приведено в работах [20,23]. Величина  $\alpha_{xz} = 0,4$  пс/м в [23] на порядок больше полученного нами значения  $\alpha_{xz} = 0,045$  пс/м при амплитуде импульса поля 4,1 Тл. По мере увели-

чения амплитуды импульса (и, соответственно, скорости нарастания) поля вклад линейной составляющей уменьшается, а кубической увеличивается. Таким образом, при амплитуде импульса 14 Тл кубическая составляющая сопоставима по величине с линейной уже при  $H \sim 4$  Тл. Причина возникновения кубической составляющей электрической поляризации  $P_x = P_x(L_{2z}) + P_x(L_{3x})$  связана с изменениями проекций  $\mathbf{L}_{2z}$  и  $\mathbf{L}_{3x}$  в магнитном поле. Экспериментальный факт, что нелинейная составляющая поляризации имеет тот же знак, что и линейная, позволяет предположить, что вклад компоненты  $\mathbf{L}_{3x}$  является более существенным, чем вклад  $\mathbf{L}_{2z}$ .

Небольшие изменения намагниченности при переходах в полях  $H_2$  и  $H_3$  (при переходах в фазы III и IV соответственно) не проявляются в поляризации кристалла — поляризация отсутствует. В интервале полей  $H_2$ – $H_3$  (фаза III), согласно [21], существует соразмерная спиральная магнитная структура с периодом, в пять раз превышающим период элементарной магнитной ячейки. Плоскость спирали лежит в плоскости  $ac$ . В такой структуре МЭ эффект также запрещен. Информации о магнитной структуре фазы IV отсутствует.

При переходе в фазу V ( $H_4 = 19,8$  Тл) электрическая поляризация появляется и снова исчезает при переходе в фазу VI ( $H_5 = 21,5$  Тл). Резкое появление и исчезновение поляризации при возрастании и убывании поля, а также наблюдающиеся гистерезисы, подтверждают первый род фазовых переходов в полях  $H_4$  и  $H_5$ . Отметим, что электрическая поляризация кристалла в фазе V имеет разную величину и несколько отличающееся поведение в возрастающем и убывающем полях. По-видимому, это различие имеет кинетическую природу и связано с особенностями образования и движения коллинеарных доменов в этой фазе. Линейная экстраполяция изменений поляризации в интервале  $H_4$ – $H_5$  (в убывающем поле) к нулевому значению поля дает величину поляризации, близкую к нулю. Учитывая это обстоятельство, можно предположить, что в высокополевой фазе электрическая поляризация — результат действия линейного магнитоэлектрического эффекта. Это же свойство может указывать на постоянство трансляционной симметрии фазы V и соразмерность ее магнитной структуры вплоть до потери ее лабильности в поле  $H_5$ . Поведение возвратной электрической поляризации в  $\text{LiNiPO}_4$  отличается от поведения подобной фазы в  $\text{LiCoPO}_4$ . В  $\text{LiCoPO}_4$  индуцируемая полем высокополевая фаза, скорее всего, имеет собственную поляризацию, величина которой уменьшается с ростом поля из-за изменения трансляционной симметрии и плавного разрушения антиферромагнитного состояния.

Следует заметить, что представленные в [34] результаты измерения магнитоэлектрического эффекта в  $\text{LiNiPO}_4$  также существенно нелинейные и близки к полученным нами. Однако обращает на себя внимание тот факт, что в наших измерениях возвратная электри-

ческая поляризация, наблюдающаяся в полях  $H_4$ – $H_5$ , имеет направление, противоположное направлению поляризации, индуцируемой магнитным полем в полях меньших  $H_1$ , в то время как в сообщении [34] в обоих случаях направления поляризации одинаковы. По-видимому, АФМ состояния (в сообщении [34] и в наших экспериментах) были различные — АФМ векторы имели противоположные направления. В связи с этим возникает вопрос о чувствительности коллинеарных состояний высокополевой фазы V с противоположно направленными антиферромагнитными векторами к малым поперечным компонентам внешнего магнитного поля. В наших экспериментах возможные небольшие отклонения магнитного поля от оси  $c$  (не более трех градусов) не контролировались, в сообщении [34] о них также ничего не говорится.

### Выводы

В результате проведенных исследований магнитоэлектрического эффекта в  $\text{LiNiPO}_4$  в импульсных магнитных полях выявлено нелинейное по напряженности поля поведение электрической поляризации, зависящее от скорости нарастания магнитного поля, а также появление возвратной электрической поляризации в высокополевой магнитной фазе. Сделано предположение, что нелинейное поведение поляризации связано с наведением магнитным полем  $H_z$  антиферромагнитного вектора  $\mathbf{L}_{3x}$ . Поведение возвратной электрической поляризации в высокополевой фазе позволило предположить, что она является не собственной, а следствием магнитоэлектрического эффекта. Выявлены резкие всплески поляризации в узкой окрестности поля первого фазового перехода.

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
2. Hans Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
3. W. Eerenstein, N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
4. Hans Schmid, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434201 (2008).
5. K.F. Wang, J.-M. Liu, and Z.F. Ren, *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
6. А.П. Пятаков, А.К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
7. Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
8. S. Geller and J.L. Durand, *Acta Cryst.* **13**, 325 (1960).
9. I. Abrahams and K.S. Easson, *Acta Cryst. C* **49**, 925 (1993).
10. F. Kubel, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **209**, 755 (1994).
11. S.A. Warda and S.-L. Lee, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **212**, 319 (1997).
12. R.E. Newnham, R.P. Santoro, and M.J. Redman, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 445 (1965).
13. R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).

14. R.P. Santoro and R.E. Newnham, *Acta. Cryst.* **22**, 344 (1967).
15. M. Mercier, *Ph. D. thesis*, Universite´ de Grenoble (1969).
16. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
17. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* **62**, 12247 (2000).
18. И.Е. Дзялошинский, В.И. Манько, *ЖЭТФ* **46**, 1352 (1964).
19. E.F. Bertaut, *Magnetism*, vol. III, G.T. Rado and H. Suhl (eds.), Academic Press, New York (1963), p. 149.
20. T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, H.M. Rønnow, Ch. Niedermayer, N.H. Andersen, K. Lefmann, J. Schefer, M. v. Zimmermann, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **79**, 092412 (2009).
21. R. Toft-Petersen, J. Jensen, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, N.B. Christensen, Ch. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoulatos, M. Duc Le, K. Lefmann, S.R. Hansen, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **84**, 054408 (2011).
22. Ю.Н. Харченко, М. Баран, Н.Ф. Харченко, Р. Шимчак, *ФНТ* **29**, 774 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 579 (2003)].
23. D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207201 (2004).
24. Yu. Kharchenko and N. Kharchenko, *Weak Ferromagnetism in Magnetoelectric LiCoPO<sub>4</sub> and LiNiPO<sub>4</sub>*, Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, M. Fiebig et al. (eds.), *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Kluwer Academic Publishers (2004), p. 227.
25. V. Khrustalyov, V. Savitsky, and N. Kharchenko, *Czech. J. Phys.* **54**, 27 (2004).
26. Н.Ф. Харченко, В.М. Хрусталев, В.Н. Савицкий, *ФНТ* **36**, 698 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 558 (2010)].
27. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, and A.V. Yeremenko, H. Schmid, J.-P. Rivera, and S. Gentil, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 288 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 203 (2002)].
28. A. Szewczyk, M.U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Diduszko, Yu. Kharchenko, M.F. Kharchenko, and H. Schmid, *Phys. Rev. B* **84**, 104419 (2011).
29. В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко, *ФНТ* **42**, 362 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 280 (2016)].
30. D. Bueno-Baques, R. Grössinger, M. Schonhart, G.V. Dzung, R. Sato, V. Corral-Flores, and J. Matutes-Aquino, *J. Appl. Phys.* **99**, 08D908 (2006).
31. Masashi Tokunaga, *Front. Phys.* **7**, 386 (2012).
32. Y. Jia, X. Chen, Q. Ni, L. Li, and C. Ju, *Sensors* **13**, 8669 (2013).
33. J.A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
34. E. Fogh, R. Toft-Petersen, H. Nojiri, G. Granroth, T. Kihara, and Niels Bech Christensen, *Magnetic High-Field Phases of Magnetoelectric LiNiPO<sub>4</sub>*, Abstract from “Neutron Scattering in Magnetic Fields Above 15 Tesla”, Berlin, Germany (2014).

### Magnetoelectric effect in antiferromagnetic LiNiPO<sub>4</sub> in pulsed magnetic field

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

The magnetoelectric effect in the antiferromagnet LiNiPO<sub>4</sub> single crystal ( $T_N = 20.8$  K) in a pulsed magnetic field up to 28 T was investigated. The electric polarization along the crystallographic axis  $a$  induced by magnetic field  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  was measured. The two phases where electric polarization were found — in the low-field phase I (from 0 up to 13 T) and high-field phase V (from 20 up to 21.5 T). In the low-field phase the dependence of the electric polarization have both the linear and pronounced cubic components.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetic materials;  
75.30.Kz Magnetic phase transitions;  
**75.85.+t** Magnetoelectric effect, multi-ferroics;  
75.60.Ej Magnetization of magnetic materials.

Keywords: LiNiPO<sub>4</sub>, high anisotropic antiferromagnet, magnetoelectric effect, pulse magnetic field.