

Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнитном LiCoPO_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 18 января 2016 г., опубликована онлайн 24 февраля 2016 г.

Проведены исследования магнитоэлектрического эффекта в монокристаллическом LiCoPO_4 ($T_N = 21,8$ К) в сильном импульсном магнитном поле, разрушающем антиферромагнитную структуру спинового упорядочения кристалла. Измерена электрическая поляризация вдоль кристаллографической оси a , индуцируемая магнитным полем $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Выявлены новые особенности поведения электрической поляризации в магнитном поле — всплеск поляризации в окрестности поля первого магнитного перехода $H_1 = 123$ кЭ, возвратное появление электрической поляризации при втором магнитном переходе $H_2 = 210$ кЭ и ее плавное уменьшение до нуля при подходе к третьему переходу $H_3 = 263$ кЭ. Рассмотрены варианты возможных магнитных структур высокополевых фаз, согласующиеся с их намагниченностью и электрической поляризацией. Наблюдавшаяся линейная зависимость поляризации от напряженности поля в исходной антиферромагнитной фазе и исчезновение поляризации в первой высокополевой фазе хорошо согласуются с результатами более ранних исследований магнитоэлектрического эффекта в LiCoPO_4 [J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994); H. Wiegelman, *Magnetolectric Effects in Strong Magnetic Fields*, PhD Thesis, University of Konstanz, Konstanz (1995)].

Проведено дослідження магнітоелектричного ефекту в монокристалічному LiCoPO_4 ($T_N = 21,8$ К) у сильному імпульсному магнітному полі, що руйнує антиферомагнітну структуру спінового впорядкування кристала. Виміряно індуквану магнітним полем $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ електричну поляризацію вздовж кристаллографічної осі a . Виявлено нові особливості поведінки електричної поляризації в магнітному полі — сплеск поляризації поблизу поля першого магнітного фазового переходу $H_1 = 123$ кЕ, повторне виникнення електричної поляризації при другому фазовому переході $H_2 = 210$ кЕ та її плавне зменшення до нуля при підході до третього переходу $H_3 = 263$ кЕ. Розглянуто варіанти можливих магнітних структур високопольових фаз, що узгоджуються з їх намагніченістю і електричною поляризацією. Спостережена лінійна залежність поляризації від напруженості поля у вихідній антиферомагнітній фазі та зникнення поляризації в першій високопольовій фазі добре узгоджуються з результатами попередніх досліджень магнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 [J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994); H. Wiegelman, *Magnetolectric Effects in Strong Magnetic Fields*, PhD Thesis, University of Konstanz, Konstanz (1995)].

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнитные материалы;
75.30.Kz Магнитные фазовые переходы;
75.85.+t Магнитоэлектрический эффект, мультиферроики;
75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркхаузена и связанные эффекты.

Ключевые слова: LiCoPO_4 , сильно анизотропный антиферромагнетик, магнитоэлектрический эффект, импульсное магнитное поле.

Интерес к исследованиям магнитоэлектрических кристаллов обусловлен как перспективами практического использования их свойств, так и стремлением раскрыть механизмы возникновения электрической поля-

ризации и магнитоэлектрического эффекта в магнитоупорядоченных средах [1–7]. Исследуемый в настоящей работе литиевый ортофосфат кобальта относится к семейству орторомбических антиферромагнитных кри-

сталлов LiMPO_4 ($M = \text{Ni, Mn, Co, Fe}$) со структурой оливинов, описываемой кристаллографической группой $D_{2h}^{16}(\text{Pnma})$. Их элементарная ячейка содержит 4 магнитных иона [8–10]. Переход в магнитоупорядоченное состояние этих соединений сопровождается потерей центра симметрии [11–13], благодаря чему снимается запрет на линейный магнитоэлектрический эффект, который и был обнаружен во всех кристаллах этого семейства [14–16].

В LiCoPO_4 ($T_N = 21,8$ К) были выявлены лишь две ненулевые компоненты магнитоэлектрического тензора α_{xy} и α_{yx} [15], что хорошо согласовывалось с орторомбической магнитной группой симметрии $\text{Pnma}'(Sh_{62}^{445})$, предложенной при первых нейтронографических исследованиях поликристаллического LiCoPO_4 [12,13]. Из результатов этих исследований следовало, что магнитные моменты всех четырех ионов кобальта, принадлежащих одной элементарной ячейке кристалла, направлены вдоль оси b и образуют антиферромагнитный вектор $\mathbf{L}_2 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ (он же антиферромагнитный вектор \mathbf{C}). Однако характерное гистерезисное поведение магнитоэлектрического эффекта в магнитном поле [15,16] указывало на наличие в кристалле слабого ферромагнитного момента. Это обстоятельство поставило под сомнение простую коллинеарную модель магнитной структуры. Вскоре очень слабый ферромагнитный момент (около 0,12 Гс), направленный вдоль кристаллографической оси b , был обнаружен экспериментально [17–19]. Исходя из основного мотива антиферромагнитной ориентации спинов вдоль оси b и факта существования слабого ферромагнитного момента, ориентированного также вдоль оси b , были предложены структуры с неколлинеарным спиновым упорядочением, описываемые точечными группами магнитной симметрии m , $2'$, m' . Нейтронографические исследования магнитной структуры монокристаллов LiCoPO_4 выявили небольшое (около $4,5^\circ$) отклонение спиновых моментов ионов Co^{2+} от оси b [20]. Они подтвердили наличие у кристалла более низкой магнитной симметрии. С другой стороны, наблюдавшиеся в [21] гистерезисные особенности магнитооптических свойств в магнитном поле указывают на возможность существования в кристалле модулированной антиферромагнитной структуры с малой амплитудой модуляции. Одна из таких гипотетических несоизмеримых структур, разрешающая слабый ферромагнитный момент вдоль оси b , рассматривалась в работе [22]. Прямого нейтронографического подтверждения образования слабомодулированной структуры в этом антиферромагнетике еще не было, но при исследовании температурной зависимости теплоемкости антиферромагнитного LiCoPO_4 в магнитном поле были обнаружены особенности, не проявившие себя при магнитных измерениях, которые могут указывать на слабую перестройку структуры [23]. Таким обра-

зом, существенные особенности спонтанной магнитной структуры кристалла LiCoPO_4 остаются еще не выясненными.

В настоящей работе нами проведены исследования электрической поляризации антиферромагнитного LiCoPO_4 , обусловленной сильным магнитным полем, изменяющим исходную спиновую структуру кристалла. Ранее магнитоэлектрические свойства LiCoPO_4 были исследованы в магнитном поле с напряженностью, достигающей значения 200 кЭ [16]. Был обнаружен спин-переориентационный переход в состояние, в котором магнитное поле электрическую поляризацию не индуцировало. Магнитные измерения, проведенные в более сильных полях [24], выявили новый спин-переориентационный переход в состояние с почти линейным по полю изменением намагниченности, магнитоэлектрические свойства которого еще не исследовались. Целью настоящей работы было изучение электрической поляризации кристалла в сильных магнитных полях, вплоть до поля, полностью разрушающего его АФМ структуру.

Методика эксперимента

В работе измерялась электрическая поляризация кристалла LiCoPO_4 , индуцированная импульсным магнитным полем $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{L}_2$ напряженностью до 280 кЭ. Поле создавалось путем разряда конденсаторной батареи через соленоид. Некоторые особенности проведения импульсных экспериментов описаны нами ранее [24]. В этом эксперименте электрическая поляризация кристалла определялась путем измерения электрического потенциала на слое токопроводящей серебряной пасты, нанесенном на плоскую поверхность образца. Проводящий слой на кристалле был соединен с электрометрическим блоком, собранным на базе операционного усилителя CA3140EZ. Входное сопротивление блока было не меньше 1,5 ГОм, а его входная емкость C_{ent} равнялась 110 пФ. Емкость подводящих кабелей составляла $C_c = 170$ пФ. Расчетная постоянная времени цепи τ была не менее 420 с, что гораздо больше длительности импульса поля ($3 \cdot 10^{-2}$ с). С электрометрического блока сигнал поступал на вход цифрового осциллографа (Nicolet 4094). Поляризация образца P [$\text{Кл}/\text{м}^2$], пропорциональная измеряемому потенциалу на плоском электроде, определялась из выражения:

$$P = \frac{CU}{S(1-N)},$$

где $C[\text{Ф}] = C_{\text{ent}} + C_c$ — суммарная входная емкость электрометрического блока и подводящих кабелей, $U[\text{В}]$ — потенциал, регистрируемый на электроде, $S[\text{м}^2]$ — площадь участка грани образца, покрытого серебряной пастой, и N — деполаризующий фактор, определяемый формой образца. Методические особен-

ности магнитоэлектрических измерений в импульсных полях приведены разными авторами в работах [25–27].

Использованные монокристаллы LiCoPO_4 , были предоставлены нам проф. Г. Шмидом из Женевского университета. Методические особенности выращивания кристаллов изложены ранее в [14,23,28]. Кристаллы имели естественную огранку, детально описанную в [15]. Хорошо выраженные ростовые орторомбические грани (100), (210), (011) и (101) использовали для приготовления ориентированных образцов. Эксперименты проведены на двух образцах. Образец №1 имел естественную огранку и механически не обрабатывался. Образец №2 был вырезан из монокристалла и имел форму параллелепипеда, ребра которого параллельны кристаллографическим осям a , b , c и имели размеры $1,33 \times 2,40 \times 2,25$ мм соответственно. Слой токопроводящей серебряной пасты наносился на естественную грань (100) первого образца (площадь покрытия S составляла $(1,6 \pm 0,1)$ мм²) и на полированную поверхность, параллельную плоскости (100) второго образца ($S = 5,2$ мм²). Величина деполяризующего фактора образца №1 находилась как среднее от деполяризующих факторов описанного и вписанного в образец эллипсоидов вращения [29,30]. Полученное значение составило $N = 0,55 \pm 0,04$. Магнитное поле было направлено вдоль оси $b||y$ кристалла. Погрешность ориентации кристалла вдоль направления поля не превышала $\pm 3^\circ$.

Регистрирующая схема апробировалась измерениями магнитоэлектрического эффекта в кристалле антиферромагнитного Cr_2O_3 при температуре образца 4,2 К. Полученные результаты хорошо согласовывались с литературными данными [31,32]. Погрешность измерений электрической поляризации, по нашим оценкам, не превышала 10%. В некоторых случаях для получения исходного монокристаллического состояния образец перед включением импульсного поля предварительно охлаждался от температуры $T > T_N$ до 4,2 К в постоянном магнитном поле напряженностью около 1,2 кЭ, которое создавалось пропусканием через импульсный соленоид постоянного тока.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эксперименты проводились с образцами, охлаждаемыми как в магнитном поле, так и в его отсутствие. Предварительная монокристаллизация образца не оказывала заметного влияния на вид зависимости его электрической поляризации от напряженности поля $P_x(H)$. На рис. 1 и 2 полученная зависимость величины электрической поляризации P_x от напряженности поля $H||b||y$ при температуре 4,2 К сопоставляется с поведением намагниченности кристалла LiCoPO_4 при 1,7 К [24]. Видно, что изменения поляризации отслеживают связанные с магнитными фазовыми переходами изме-

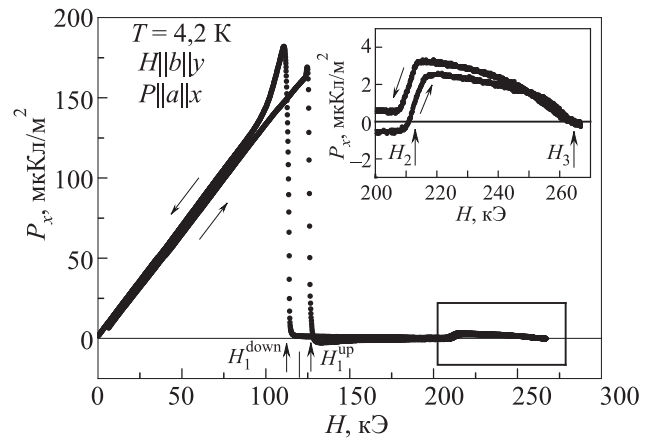


Рис. 1. Изменения компоненты электрической поляризации $P_x(H_y)$ монокристаллического образца LiCoPO_4 в импульсном магнитном поле $H||b$. Исходная температура образца 4,2 К. Образец был предварительно охлажден в постоянном магнитном поле $H||b$ напряженностью 1,2 кЭ.

нения намагниченности. Хорошо видны три основных особенности: скачкообразное исчезновение поляризации при первом переходе (в окрестности $H_1 = 123$ кЭ), повторное ее появление при втором переходе (в окрестности $H_2 = 210$ кЭ) и плавное исчезновение вблизи поля перехода в насыщенное парамагнитное состояние ($H_3 = 263$ кЭ) (вставка на рис. 1).

Обращают на себя внимание особенности поведения поляризации вблизи поля первого перехода. В возрастающем поле поляризация изменяется почти линейно до значений напряженности около $0,9 H_1$. Затем темп нарастания немного уменьшается, но перед резким уменьшением поляризации в поле H_1^{up} наблюдает-

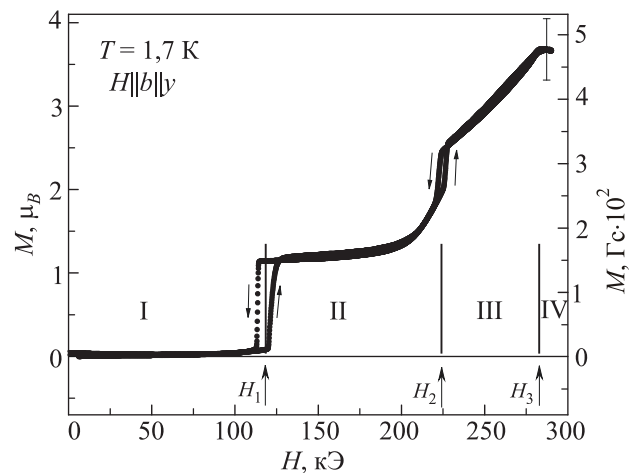


Рис. 2. Изменение намагниченности кристалла LiCoPO_4 в импульсном магнитном поле, исходная температура образца $T = 1,7$ К. Величина магнитного момента (слева) приведена в расчете на один ион Co^{2+} [24]. «Ус» показывает максимальную ошибку определения величины магнитного момента в насыщении.

ся небольшой, но очень острый всплеск. В спадающем поле поляризация возникает в поле H_1^{down} и быстро достигает максимума в чуть меньшем поле. При этом пиковая величина поляризации превышает ее наибольшее значение в нарастающем поле. По мере дальнейшего уменьшения магнитного поля наблюдается нелинейный плавный спад и затем выход на линейную полевую зависимость, почти совпадающую с зависимостью в возрастающем поле. Такое же поведение в нарастающем и спадающем поле наблюдается и при меньшей амплитуде поля, при которой еще не достигается нулевого значения поляризации (рис. 3). Острый всплеск на зависимости $P_x(H)$ в возрастающем поле вблизи H_1 наблюдается и при более высокой температуре. При 14 К он приводит к небольшой немонотонности на зависимости $P_x(H)$ (см. рис. 4). На заднем фронте импульса магнитного поля при 14 К также наблюдается всплеск поляризации, но, в отличие от поведения при 4,2 К, он имеет менее острую форму и меньшую амплитуду.

Возможно, что острый всплеск в возрастающем поле связан с завершением монодоменности образца в магнитном поле. Из-за очень малого (близкого к 0,1 Гс) значения спонтанного слабого ферромагнитного момента магнитное состояние образца в окрестности кристаллических дефектов может оставаться неоднородным вплоть до поля первого магнитного перехода. В неоднородно деформированных участках кристалла вблизи кристаллографических дефектов наведенный пьезомагнитный момент может быть направленным противоположно слабоферромагнитному моменту и, кроме того, превосходить его по величине. В таких условиях в деформированных определенным образом малых участках энергетически выгодным в магнитном поле может оказаться магнитное состояние АФМ⁻, в кото-

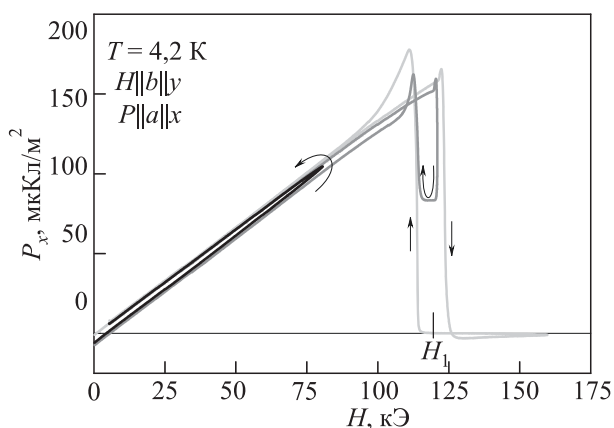


Рис. 3. Зависимости электрической поляризации $P_x(H_y)$ кристалла LiCoPO_4 , полученные при разной амплитуде импульса магнитного поля. Исходная температура образца 4,2 К. Образец охлаждался в присутствии постоянного магнитного поля.

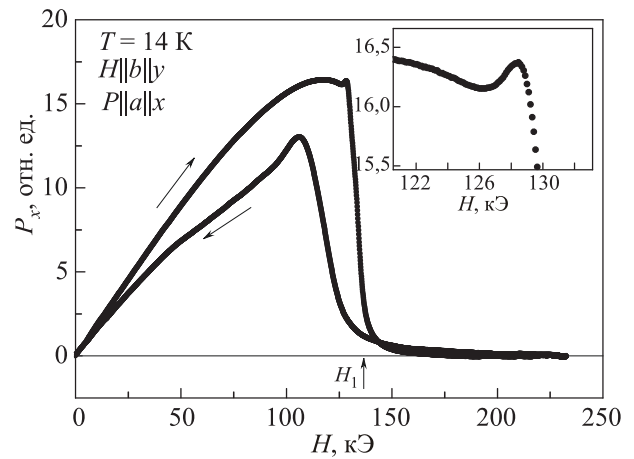


Рис. 4. Зависимость $P_x(H_y)$ монокристалла LiCoPO_4 , полученная при исходной температуре образца 14 К.

рых спиновые моменты ионов кобальта направлены противоположно моментам ионов в таких же кристаллографических узлах остальной основной части кристалла. Кроме того, взаимодействие доменной стенки с механическими напряжениями вблизи дефектов может существенно снизить ее подвижность. Такие остаточные коллинеарные антиферромагнитные домены АФМ⁻ визуально наблюдались при монодоменности образцов антиферромагнитного CoF_2 в магнитном поле, существенно превышающем поле переключения антиферромагнитного состояния АФМ⁻ → АФМ⁺ основной части кристалла [33]. Внутренние напряжения могут быть уменьшены действием линейной магнитоэлектрики, чувствительной к направлению вектора антиферромагнетизма, при переориентации направлений спиновых моментов в достаточно сильном поле. Возможно, что пик на зависимости $P_x(H)$ в непосредственной близости к фазовому переходу H_1 обусловлен подобными процессами, приводящими образец к более однородному антиферромагнитному состоянию на последнем этапе переключения АФМ состояния образца.

На обратном ходе импульса поля также наблюдается всплеск поляризации после уменьшения напряженности поля ниже H_1 , однако в этом случае форма всплеска иная (рис. 1, 3). Кроме того, поляризация в максимуме этого всплеска заметно превышает амплитуду всплеска, который наблюдается в возрастающем поле. Если для его объяснения предположить, что в убывающем поле образуется более однородное антиферромагнитное состояние образца, чем в возрастающем поле, то последующий быстрый спад поляризации объяснить образованием большего количества доменов АФМ⁻ затруднительно. Мы не можем исключить того, что большая величина всплеска на заднем фронте поля может быть обусловлена технологическими причинами, в частности недостаточной адгезией проводящего слоя к поверхности кристалла.

Новым существенным экспериментальным результатом стало обнаружение повторного появления электрической поляризации после достижения поля второго магнитного фазового перехода H_2 . Поляризация появляется скачкообразно и имеет тот же знак, что и поляризация в полях, меньших H_1 . Величина скачка немного варьировалась при повторных измерениях и была различной для двух исследованных образцов. Наибольшее наблюдавшееся значение P_x составляло около 5% от максимального значения поляризации образца вблизи H_1 . При дальнейшем увеличении магнитного поля поляризация постепенно убывает и обращается в нуль вблизи перехода кристалла в насыщенное парамагнитное состояние (поле H_3). В возрастающем и убывающем поле формы и амплитуды импульсов поляризации близки. Напряженности полей H_2^{up} и H_2^{down} , при которых появляется и исчезает поляризация на прямом и обратном фронтах импульса поля, различаются и тем самым подтверждают 1-й род фазового перехода в поле H_2 .

Используя полученные экспериментальные данные, можно определить значение компоненты тензора линейного магнитоэлектрического эффекта α_{xy} кристалла в исходном антиферромагнитном состоянии при $T = 4,2$ К. Допуская, что образец при напряженностях возрастающего поля $H < H_1/2$ уже находится в однородном антиферромагнитном состоянии, получаем $\alpha_{xy}(4,2 \text{ К}) = (17,0 \pm 1,5) \text{ пс/м}$ ($5,1 \cdot 10^{-3}$ Ед.СГС). Если же предположить, что моноклоновое антиферромагнитное состояние образца образуется только вблизи поля H_1 , когда достигается максимум всплеска на зависимости $P_x(H)$, то получим чуть большее значение $\alpha_{xy}(4,2 \text{ К}) = (17,2 \pm 1,5) \text{ пс/м}$ ($5,1 \cdot 10^{-3}$ Ед.СГС). Эти значения не сильно отличаются от значений, полученных ранее в постоянных полях:

$$\alpha_{xy}(4,2 \text{ К}) = 18,4 \text{ пс/м} (5,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ед.СГС}) —$$

в поле до 10 кЭ [15] и

$$\alpha_{xy}(5 \text{ К}) = 17,7 \text{ пс/м} (5,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ед.СГС}) —$$

в полях до 100 кЭ [16].

Влияние температуры на поведение магнитоэлектрического эффекта в больших полях иллюстрирует рис. 4. Как видно из зависимости $P_x(H)$, при 14 К повторная электрическая поляризация не возникает. Это обстоятельство может свидетельствовать о том, что существующая при гелиевых температурах высокополевая фаза III, обладающая электрической поляризацией, при температуре 14 К уже отсутствует.

Исходя из симметричных ограничений, накладываемых условием существования электрической поляризации $P||a$, индуцируемой магнитным полем, приложенным вдоль оси b , а также зная относительные намагниченности в каждой из фаз [24] и учитывая, что

обменные взаимодействия между ионами кобальта, находящимися в кристаллографически выделенных слоях, параллельных плоскости (010), сильнее, чем между ионами из разных слоев, можно сделать некоторые предположения о возможной магнитной симметрии фаз II и III. Схемы исходной и ожидаемых высокополевых структур в предположении сохранения коллинеарности спинов и без учета их отклонений от оси b показаны на рис. 4 и рис. 5. Магнитная группа симметрии исходной АФМ фазы в этом приближении — $Pnma'(Sh_{62}^{445})$ [12,13,20]. Эта группа включает в себя

следующие элементы: $1, \bar{1}', \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \frac{\bar{2}_x}{\tau_1}, \frac{\bar{2}_y}{\tau_2}, \frac{\bar{2}_z}{\tau_3}$, где

$$\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + t_3), \tau_2 = \frac{1}{2}t_2, \tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + t_3).$$

Магнитная структура с расположением ионов Co^{2+} и элементов симметрии, согласно [34–36], показана на рис. 5.

Намагниченность кристалла в фазе II, существующей в интервале полей $H_1 < H < H_2$, составляет 1/3 от намагниченности в насыщении M_S . Следовательно, после первого перехода происходит увеличение элементарной магнитной ячейки не менее чем в 3 раза. Возможные магнитные структуры, которые соответствуют этой фазе, показаны на рис. 6. Группа симметрии таких структур — $Pn'ma'$. Она centrosимметрична и включает в себя следующие элементы:

$$1, \bar{1}, \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \frac{\bar{2}_x}{\tau_1}, \frac{\bar{2}_y}{\tau_2}, \frac{\bar{2}_z}{\tau_3}, \quad \text{где} \quad \tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + 3t_3),$$

$$\tau_2 = \frac{1}{2}t_2, \tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + 3t_3).$$

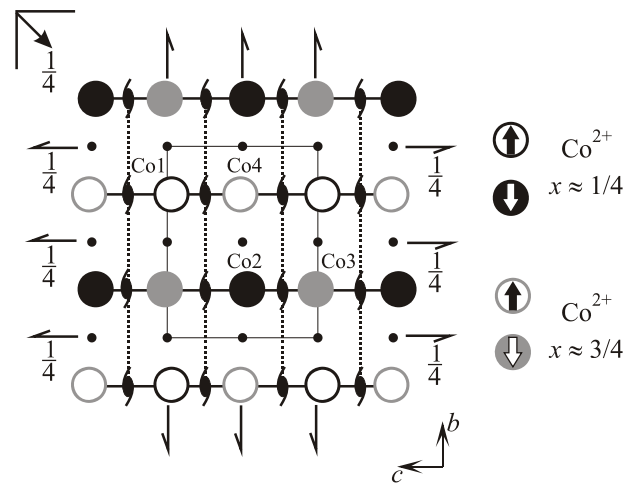


Рис. 5. Проекция исходной магнитной структуры LiCoPO_4 на bc плоскость. Тонкой линией показана элементарная магнитная ячейка. Большими заполненными и незаполненными кружками обозначено направление магнитных ионов, а черным и серым цветом обозначены ионы Co^{2+} , принадлежащие соседним магнитным слоям. Указаны номера узлов ионов кобальта, входящих в элементарную ячейку (выделена тонкими линиями). Приведены элементы магнитной симметрии (группа $Pnma'$).

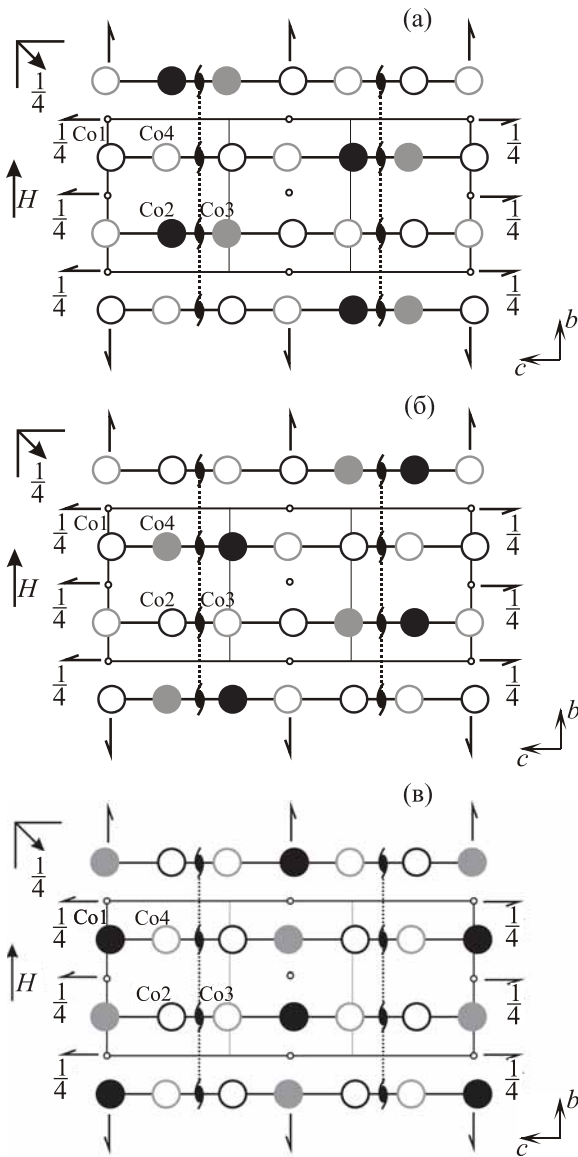


Рис. 6. Варианты возможных магнитных структур LiCoPO_4 в интервале полей $H_1 < H < H_2$. Прямоугольник выделяет элементарную магнитную ячейку, тонкими линиями показаны три элементарные магнитные ячейки при $H = 0$.

Повторно электрическая поляризация появляется в поле $H_2 = 210$ кЭ и регистрируется вплоть до поля, близкого к H_3 , в котором, как это видно из зависимости $M(H)$ на рис. 2, происходит переход в насыщенное парамагнитное состояние. Примечательно, что в интервале полей от H_2 до H_3 наблюдается линейное изменение магнитного момента образца [24] (см. рис. 2). В рамках модели Изинга такое поведение намагниченности может соответствовать квазинепрерывному увеличению магнитной ячейки. В таком случае говорить о какой-либо неизменной магнитной структуре в этом интервале полей некорректно. Можно лишь предложить возможные варианты магнитной структуры, образующейся сразу после перехода в поле $H_2^{\text{уп}}$. Согласно магнитным измерениям, намагниченность образца в

поле H_2 составляет $2/3M_S$. Такое значение намагниченности указывает на увеличение предыдущей элементарной магнитной ячейки в 2 раза. На рис. 7(a) приведен один из возможных вариантов магнитных структур, образующихся в поле H_2 . Симметрия такой структуры включает в себя следующие элементы:

$1, \frac{2}{x}$, где $\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1)$, создающие группу $P2_1'$. Эта груп-

па разрешает спонтанную электрическую поляризацию вдоль a . Возможно, что электрическая поляризация в полях $H > H_2$ не является результатом линейного магнитоэлектрического эффекта, а свойственна высокополевой фазе III и имеет «спонтанное» происхождение. Плавное уменьшение величины поляризации в этой фазе при увеличении поля естественно связать с уменьшением числа пар ионов с антипараллельными спиновыми моментами. В насыщенном парамагнитном состоянии (в полях выше H_3) магнитная структура (рис. 7(б)) центросимметрична, что исключает существование в ней электрической поляризации. Группа симметрии структуры в насыщенном состоянии

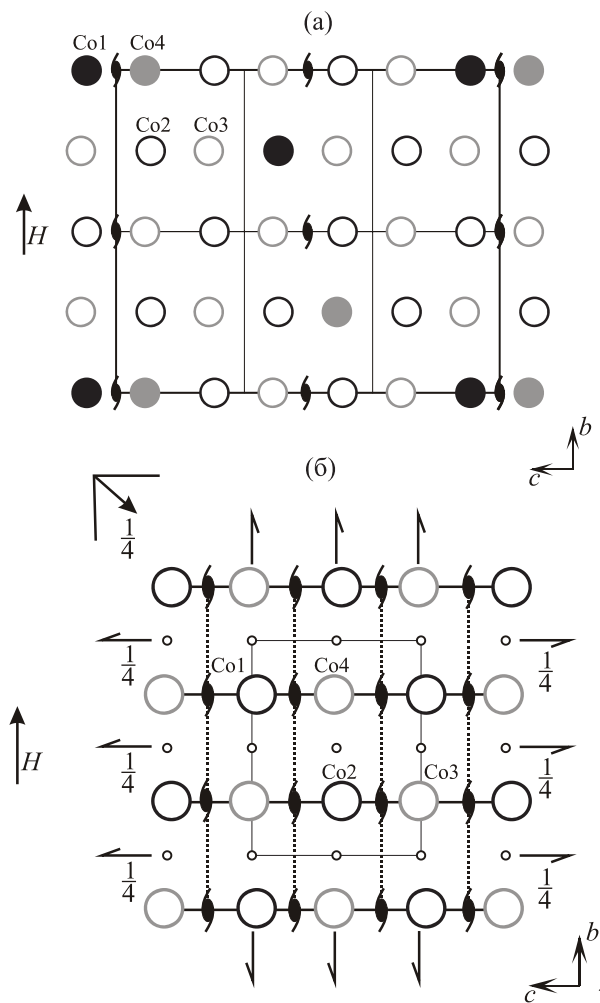


Рис. 7. Один из вариантов магнитной структуры LiCoPO_4 в поле $H_2^{\text{уп}}$ (а) и магнитная структура LiCoPO_4 в насыщенном парамагнитном состоянии (б).

($Pn'ma'$) включает в себя следующие элементы:

$$1, \bar{1}, \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \frac{\bar{2}'_x}{\tau_1}, \frac{\bar{2}'_y}{\tau_2}, \frac{\bar{2}'_z}{\tau_3},$$

где $\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + t_3)$, $\tau_2 = \frac{1}{2}t_2$, $\tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + t_3)$.

Отметим, что приведенные структуры могут быть только приближенными коллинеарными моделями истинных структур. Более корректные модели должны учесть неколлинеарность спинов ионов кобальта, а также возможность существования ожидаемой слабой модуляции их ориентации.

Выводы

Проведены исследования магнитоэлектрического эффекта в монокристаллическом LiCoPO_4 в широком диапазоне напряженностей магнитного поля вплоть до полного разрушения его антиферромагнитной структуры. Выявлено возвратное появление электрической поляризации при втором магнитном фазовом переходе и ее плавное уменьшение до нуля при подходе к переходу в насыщенное парамагнитное состояние. Рассмотрены возможные варианты магнитных структур, образующихся при индуцируемых магнитным полем спин-переориентационных фазовых переходах и согласующихся с наблюдаемыми изменениями намагниченности и электрической поляризации в магнитном поле. Высказано предположение, что наблюдавшийся в нарастающем поле всплеск электрической поляризации вблизи поля первого магнитного перехода обусловлен переключением остаточных коллинеарных антиферромагнитных доменов АФМ⁻ в механически напряженных участках образца вблизи кристаллических дефектов.

Авторы посвящают эту статью памяти профессора Женевского университета Ганса Шмида и сотрудника нашего института В.И. Фомина. Г. Шмид своим неустанным интересом к магнитоэлектрикам стимулировал их исследование во многих лабораториях мира. Благодаря Г. Шмиду и мы, и В.И. Фомин также начали экспериментальные исследования одного из наиболее интересных классов магнитоэлектриков — антиферромагнитных литиевых ортофосфатов $3d$ -переходных элементов со структурой оливинов. Обсуждения с проф. Г. Шмидом и В.И. Фоминим результатов наших исследований этих кристаллов всегда были конструктивными и плодотворными.

Мы искренне признательны В.С. Курносову за его полезные замечания при обсуждении результатов этой работы.

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982) [*Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (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. F. Kubel, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **209**, 755 (1994).
10. S.A. Warda and S.-L. Lee, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **212**, 319 (1997).
11. R.E. Newnham, R.P. Santoro, and M.J. Redman, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 445 (1965).
12. R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
13. R.P. Santoro and R.E. Newnham, *Acta Cryst.* **22**, 344 (1967).
14. M. Mercier, *Ph.D. Thesis*, Université de Grenoble (1969).
15. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
16. H. Wiegelman, *Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields*, *PhD Thesis*, University of Konstanz, Konstanz (1995).
17. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 895 (2001)].
18. Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **28**, 896 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 646 (2002)].
19. Yu. Kharchenko and N. Kharchenko, *Weak Ferromagnetism in Magnetoelectric LiCoPO₄ and LiNiPO₄*, *Proc. of the NATO Adv. Research Workshop*, M. Fiebig et al. (eds.), *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Kluwer Academic Publishers (2004), p. 227.
20. D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. B* **65**, 224414 (2002).
21. M.F. Kharchenko, O.V. Myloslavska, Y.M. Kharchenko, H. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Optics* **1**, 16 (2000).
22. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* **62**, 12247 (2000).
23. 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).
24. В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко, *ФНТ* **36**, 698 (2010). [*Low Temp. Phys.* **36**, 558 (2010)].
25. Dario Bueno-Baques, Roland Grossinger, Markus Schonhart, Giap V. Doung, Reiko Sato, Veronica Corral-Flores, and Jose Matutes-Aquino, *J. Appl. Phys.* **99**, 08D908 (2006).
26. Masashi Tokunaga, *Front. Phys.* **7**, 386 (2012).
27. Yunfang Jia, Xinjuan Chen, Qingshan Ni, Longhua Li, and Cheng Ju, *Sensors* **13**, 8669 (2013).
28. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, A.V. Yeremenko, H. Schmid, J.-P. Rivera, and S. Gentil, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 288 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 203 (2002)].
29. J.A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
30. Г.С. Кринчик, *Физика магнитных явлений*, МГУ, Москва (1976).

31. H. Wiegmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 141 (1994).
32. Ю.Ф. Попов, З.А. Казей, А.М. Кадомцева, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 258 (1992).
33. А.В. Бибик, Н.Ф. Харченко, С.В. Петров, *ФНТ* **15**, 1280 (1989) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **15**, 707 (1989)].
34. T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, vol. A: Space-Group Symmetry, Springer (2005).
35. Werner Massa and Robert O. Gould, *Crystal Structure Determination*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2004).
36. Maureen M. Julian, *Foundations of Crystallography with Computer Applications*, CRC Press, Boca Raton, London, New York (2008).

Magnetoelectric effect in antiferromagnetic LiCoPO_4 in pulsed magnetic field

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

The magnetoelectric effect in the LiCoPO_4 single crystal ($T_N = 21.8$ K) in a strong pulsed magnetic field that destroys the antiferromagnetic spin ordering of the crystal were investigated. The electric polarization along the crystallographic axis a induced by magnetic field $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ was measured. The new features of electric

polarization in magnetic field – peak of polarization near field of the first magnetic phase transition at $H_1 = 123$ kOe, the re-entrant electric polarization at the second phase transition $H_2 = 210$ kOe and its gradual reduction to zero with approaching the third phase transition at $H_3 = 263$ kOe were found. The possible spin structures of the high-field magnetic phases that are in accordance with their magnetization and electric polarization have been considered. Observations of the linear in magnetic field polarization in the initial antiferromagnetic phase and disappear of polarization in the first high-field phase are in good agreement with previous studies magnetoelectric effect in LiCoPO_4 [J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994); H. Wiegelman, *Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields*, PhD Thesis, University of Konstanz, Konstanz (1995)].

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetics;
75.30.Kz Magnetic phase boundaries;
75.85.+t Magnetoelectric effects,
multiferroics;
75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis,
Barkhausen and related effects.

Keywords: LiCoPO_4 , strongly anisotropic antiferromagnetic, magnetoelectric effect, pulsed magnetic field.