

Аномалия Шоттки линейного двулучепреломления света в антиферромагнитном кристалле LiCoPO_4

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

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

Статья поступила в редакцию 23 июля 2008 г., после переработки 6 августа 2008 г.

В антиферромагнитном магнитоэлектрическом кристалле LiCoPO_4 выявлено аномальное поведение двулучепреломления линейно поляризованного света при температурах, приближающихся к температуре Нееля. Приведены аргументы в пользу предположения о том, что наблюдаемые немономонные изменения двулучепреломления света обусловлены игрой двух аномалий — магнитной, связанной с усилением вклада коррелированных спиновых флуктуаций, и аномалии Шоттки, обусловленной изменяющимися заселенностями основного и нижайшего возбужденного электронных состояний ионов Co^{2+} . Оценка энергетического расстояния до возбужденного состояния (45–55 К) удовлетворительно согласуется с положением слабо диспергирующей ветви в энергетическом спектре этого кристалла, наблюдавшейся при исследовании неупругого рассеяния нейтронов, а также с энергиями низкоэнергетических полос в спектре комбинационного рассеяния света.

В антиферромагнитному магнитоелектричному кристалі LiCoPO_4 виявлено аномальну поведінку двозаломлення лінійно поляризованого світла при температурах, близьких до температури Нееля. Подано аргументи на користь думки про те, що спостережені немономонні зміни двозаломлення світла спричинено грою двох аномалій — магнітної, яка пов'язана із наростанням внеску корельованих спинових флуктуацій, та аномалії Шотткі, що зумовлена зміною заселення основного і найнижчого збудженого електронних станів іонів Co^{2+} . Оцінка енергетичної відстані до збудженого стану (45–55 К) задовільно узгоджується з розташуванням слабо диспергуючої вітки в енергетичному спектрі цього кристалу, що спостерігалась при дослідженні непружного розсіювання нейтронів, а також з енергіями низькоенергетичних смуг в спектрі комбінаційного розсіювання світла.

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнетики;
75.30.Kz Границы магнитных фаз;
78.20.Fm Двойное лучепреломление.

Ключевые слова: антиферромагнетик, линейное двулучепреломление, LiCoPO_4 , аномалия Шоттки.

Орторомбический кристалл LiCoPO_4 — хорошо известный магнитоэлектрик с близким к рекордному среди соединений $3d$ -элементов значением магнитоэлектрической константы. Кристалл LiCoPO_4 привлекает к себе внимание своими магнитными и магнитоэлектрическими свойствами, которые еще не нашли достаточно полного объяснения [1]. Кроме того, возрастает интерес к литиевому ортофосфату и другим соединениям этого семейства как к перспективным материалам для перезаряжаемых источников электрического тока [2]. Ионная структура кристалла описывается орторомбической пространственной группой $Pnma = D_{2h}^{16}$ [3–5]. Первые

нейтронодифракционные исследования антиферромагнитного LiCoPO_4 были проведены в 1966 году [3], а магнитоэлектрические свойства в нем были обнаружены в 1967 году [6]. Авторами работы [3] была предложена коллинеарная четырехподрешеточная антиферромагнитная структура, которая согласовывалась с анизотропией магнитной восприимчивости и ее температурным поведением [5,7], а также с симметричными свойствами магнитоэлектрического эффекта [6,8]. Но при исследованиях магнитоэлектрического эффекта было обнаружено, что монодоменное состояние антиферромагнитного образца LiCoPO_4 можно приготовить,

воздействуя на образец одним лишь магнитным полем [8,9]. Это свойство не согласовывалось с предложенной магнитной структурой кристалла. Измерения в LiCoPO_4 линейного двупреломления света в присутствии магнитного поля выявили сильное влияние поля на величину магнитного двупреломления при умеренных напряженностях поля [10]. В эксперименте свет распространялся вдоль оси антиферромагнетизма, поле также было направлено вдоль антиферромагнитного вектора. Кроме того, были замечены слабовыраженные и плохо повторяющиеся особенности на зависимостях двупреломления от напряженности поля и также небольшой магнитный гистерезис величины индуцированного магнитным полем двупреломления, который носил глобальный характер и не совпадал с гистерезисом магнитоэлектрических свойств. Для объяснения этих особенностей привлекалась возможность образования в LiCoPO_4 слабой модулированной неколлинеарной структуры. Магнитные измерения температурных зависимостей предварительно намагниченных образцов LiCoPO_4 привели к обнаружению в них ультраслабого ферромагнетизма [11]. Наличие слабого ферромагнетизма подтвердило предположение о более низкой симметрии магнитной структуры кристалла. Высказывались предположения о существовании в LiCoPO_4 слабой некопланарной модулированной структуры [11,12]. Кристалл также должен обладать слабой спонтанной электрической поляризацией. Новые, более точные нейтронодифракционные исследования [13] выявили отклонение вектора антиферромагнетизма от кристаллографической оси b на угол около 5 градусов. В недавних исследованиях антиферромагнитного LiCoPO_4 с помощью методов нелинейной оптики выявлено существование в кристалле двух типов доменных структур и сделан вывод об обнаружении доменов с различной ориентацией упорядоченных магнитных тороидальных моментов, существование которых разрешено симметрией кристалла [14–16].

Перечисленные результаты говорят о том, что магнитная структура LiCoPO_4 еще не установлена. Это обстоятельство, а также ожидание спонтанной электрической поляризации кристалла ставит вопрос о возможности последовательных спонтанных фазовых переходов при образовании низкотемпературного магнитно-упорядоченного состояния, подобно тому, как происходит упорядочение в LiNiPO_4 [17,18] — другом антиферромагнитном магнитоэлектрическом кристалле этой группы.

В настоящей работе сообщается о результатах температурных исследований вблизи температуры магнитного упорядочения спонтанного двупреломления линейно поляризованного света, которое, как известно [19], может быть чувствительным методом изучения превращений ионной и магнитной структуры. Погло-

щение видимого света в кристалле LiCoPO_4 большое, и исследовать двупреломление можно в окнах прозрачности в красной и сине-фиолетовой областях спектра [20]. Измерение двупреломления проводили при длине световой волны $\lambda = 580$ нм с помощью спектроскопической поляризационной установки и приемов, описанных в [21]. Использовалась модуляционная методика косвенного определения фазового сдвига между световыми модами, распространяющимися в образце. Для модуляции поляризации света использовали пьезооптический кварцевый модулятор фирмы «Jobin Yvon», с частотой модуляции 18кГц. Для калибровки сигнала измеряли амплитуду модуляции сигнала при фазовом сдвиге между световыми модами кратными π в окрестности выбранной рабочей длины световой волны. Световая волна распространялась вдоль кристаллографической оси b , параллельно которой ориентирован и ведущий вектор, характеризующий магнитное упорядочение, — антиферромагнитный вектор L_2 . Такая геометрия эксперимента наиболее чувствительна к малым поперечным проекциям спиновых моментов ионов кобальта.

Величина линейного двупреломления в зависимости от температуры, определенная из измеренной зависимости разности фаз между распространяющимися в кристалле линейно поляризованными световыми модами, представлена на рис. 1 и 2 в интервале температур 8–300 К. Общий вид зависимости $\Delta n(T)$ (слабые изменения при магнитном упорядочении в этой геометрии эксперимента) и значения величин двупреломления оказались близкими к полученным в работе [20] для света с немного отличающейся длиной волны $\lambda = 630$ нм (некоторые экспериментальные точки, взятые из этой работы

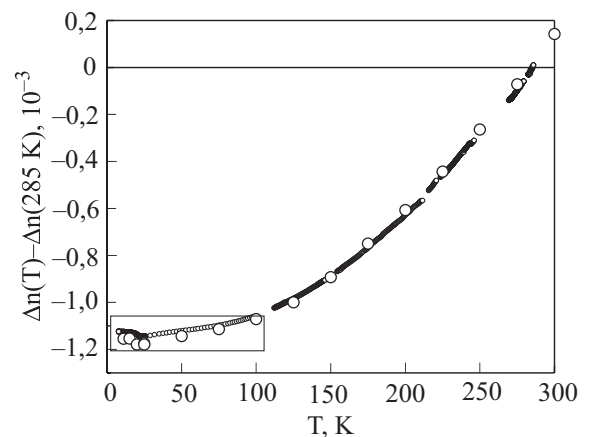


Рис. 1. Зависимость двупреломления в орторомбическом кристалле LiCoPO_4 для света, распространяющегося вдоль кристаллографической оси b , вдоль которой направлен и антиферромагнитный вектор L_2 . Маленькие кружки соответствуют данным, полученным в настоящей работе при толщине образца $t = 1$ мм и длине световой волны $\lambda = 618$ нм, большие — данным работы [20] ($t = 58$ мкм и $\lambda = 630$ нм). Участок в рамке в увеличенном масштабе показан на рис. 2.

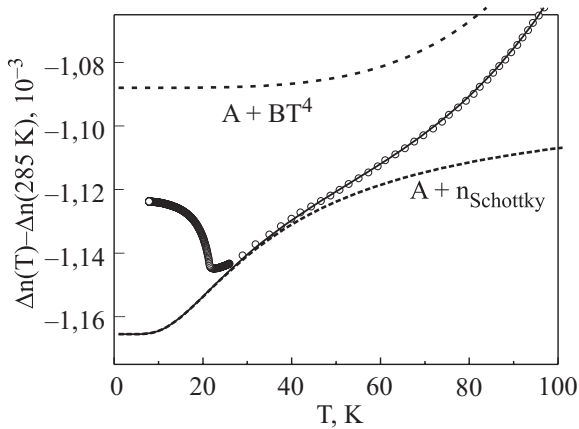


Рис. 2. Температурная зависимость величины двулучепреломления линейно поляризованного света в кристалле LiCoPO_4 в окрестности температуры магнитного упорядочения $T_N \approx 21,5$ К. Свет распространяется вдоль кристаллографической оси b , длина световой волны равна 618 нм. Сплошная линия соответствует аппроксимации экспериментальной зависимости при $T > T_N$ суммой вкладов немагнитного происхождения, температурная зависимость которых обусловлена анизотропией теплового расширения решетки ($A + BT^4$) и изменением заселенности нижайших состояний иона Co^{2+} ($\Delta n_{\text{Schottky}}$).

[20], показаны на рис. 1). Это обстоятельство позволяет нам быть уверенными в достоверности обнаруженных слабых особенностей поведения двулучепреломления вблизи температуры упорядочения. На зависимости $\Delta n(T)$ отчетливо видна особенность, обусловленная магнитным упорядочением вблизи 21,4 К. Нарушение монотонного хода зависимости $\Delta n(T)$, нередко встречающееся в антиферромагнитных кристаллах при установлении антиферромагнитного порядка [19], связано с противоположностью вкладов, обусловленных магнитным упорядочением и тепловыми изменениями решетки. Но в случае LiCoPO_4 , кроме магнитной аномалии, хорошо наблюдается, начиная с температуры, близкой к 50 К, иная аномалия, предвещающая основную магнитную. Здесь зависимость $\Delta n(T)$ отклоняется от ожидаемого поведения, обусловленного магнитным упорядочением при понижении температуры. Отклонения имеют знак, который противоположен знаку магнитных изменений, происходящих при температурах, более близких к температуре Нееля (рис. 2).

Можно предположить различные причины наблюдаемого поведения двулучепреломления. Магнитное упорядочение в этом кристалле должно быть более сложным, чем представлялось в работах [3,13]. Нейтронографические исследования [13] выявили отклонения магнитных моментов от оси b на угол около 5 градусов при сохранении установленного ранее типа структуры, в котором магнитные моменты образуют антиферромагнитный вектор $L_2 = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$. Предложенная в [11] новая модель спиновой структуры отличается от

первой [3] только направлением вектора антиферромагнетизма L_2 . Однако структура кристалла LiCoPO_4 такова, что симметрия решетки ($Pnma$) и расположения магнитных узлов в ней (узлы c , попарно связанные центром инверсии) допускают отклонения спинов Co^{2+} от оси b только при одновременном образовании других антиферромагнитных векторов $L_1 = S_1 + S_2 - S_3 - S_4$, $L_3 = S_1 - S_2 + S_3 - S_4$ и появлением неколлинеарной и некомпланарной структур [11,12,22]. Наличие слабого ферромагнетизма (он экспериментально регистрируется при температуре, отличающейся от температуры Нееля не более чем на 0,5 К) свидетельствует о более низкой магнитной симметрии упорядоченного кристалла, которая разрешает и ферроэлектрическое упорядочение. К тому же нельзя исключить и возможность так называемой спиновой тороидизации [14–16].

Все эти обстоятельства позволяют допустить возможность конкурирующего влияния различных корреляций первичного и вторичного параметров порядка фазового превращения в LiCoPO_4 на двулучепреломление. Так как геометрия обменных связей в кристалле сильно анизотропна [13,23] (обменные взаимодействия в слоях могут превышать взаимодействия между слоями на порядок), то относительные вклады в двулучепреломление корреляций параметров первичного и вторичного порядка могут изменяться с температурой. Температурное поведение двулучепреломления в этом случае может быть различным при температурах очень и не очень близких к температуре упорядочения.

Другой причиной особенности может быть аномалия типа Шоттки, наблюдавшаяся, в частности в [24]. Аномалия Шоттки в поляризационной оптике состоит в изменении двулучепреломляющих свойств кристалла, связанном с изменением заселенностей основного и ближайшего возбужденного электронных состояний ионов, вносящих заметный вклад в оптические свойства кристалла. Так как симметрия узла, в котором находятся ионы Co^{2+} , низкая, то орбитальное вырождение электронных состояний полностью снято. Первый возбужденный уровень может находиться на энергетическом расстоянии Δ , определяемом силой низкосимметричного кристаллического поля в несколько десятков [13,25] или даже больше сотни см^{-1} [26]. Так как ион кобальта дает существенный вклад в спектр поглощения, то при низких температурах можно ожидать влияние изменений заселенности энергетических уровней иона Co^{2+} на двулучепреломление. Полное изменение двулучепреломления света в этом случае можно представить в виде суммы вкладов, обусловленных тепловыми изменениями параметров решетки кристалла $\Delta n_{\text{lattice}}(T)$, установлением спиновых корреляций $\Delta n_{\text{magn}}(T)$ и заселением возбужденного состояния ионов кобальта $\Delta n_{\text{Schottky}}(T)$:

$$\Delta n(T) = \Delta n_{\text{lattice}}(T) + \Delta n_{\text{Schottky}}(T) + \Delta n_{\text{magn}}(T).$$

При температурах много больших температуры Нееля изменения двупреломления определяются почти полностью анизотропией теплового расширения решетки. При низких температурах изменения параметров решетки аппроксимируют степенной температурной зависимостью. По-видимому, при достаточно низких температурах, много меньших, чем температура Дебая, эта температурная зависимость будет близка к T^4 . В окрестности температуры $\Delta/2k$ можно ожидать особенно большого влияния аномалии Шоттки.

Вклад аномалии Шоттки мы аппроксимировали выражением

$$\Delta n_{\text{Schottky}} = A - \frac{(A-B)e^{-\Delta/kT}}{(1+e^{-\Delta/kT})},$$

а вклад решетки — степенной зависимостью $\Delta n_{\text{lattice}} = CT^4$. Результат аппроксимации показан на рис. 2. Видно, что экспериментальные данные можно описать этим выражением в достаточно широком интервале температур от 40 до 100 К при значении параметра Δ/k , близком к 50 К. Более надежно параметр Δ можно определить при рассмотрении температурной зависимости производной $d(\Delta n)/dT$. Сопоставление экспериментальной зависимости $d(\Delta n)/dT$ с производной от немагнитных вкладов в двупреломление

$$d(\Delta n_{\text{nonmag}})/dT = \frac{(A-B)e^{-\Delta/kT}}{\Delta^2(1+e^{-\Delta/kT})^2} + C_1 T^3$$

при различных значениях параметра Δ и оптимальных значениях других параметров показано на рис. 3.

Хорошее качественное согласование зависимостей, на наш взгляд, не вызывает сомнений в правильности объяснения аномалии как результат влияния аномалии Шоттки. Величина необходимого энергетического расстояния до первого возбужденного состояния иона Co^{2+} в парамагнитном состоянии кристалла $\Delta/k = (50 \pm 5)$ К удовлетворительно согласуется с результатами наблюдений вблизи 5 мэВ (58 К) пика неупругого рассеяния нейтронов, соответствующего слабо диспергирующей ветке в энергетическом спектре антиферромагнитного LiCoPO_4 и не исчезающего при повышении температуры выше T_N [13]. В спектрах комбинационного рассеяния света антиферромагнитным LiCoPO_4 наблюдались три полосы вблизи $35,5 \text{ см}^{-1}$ (51 К), 43 см^{-1} (62 К) и 63 см^{-1} (90 К) [25]. По-видимому, одна из двух полос ($35,5 \text{ см}^{-1}$ или 43 см^{-1}) обусловлена взаимодействием света с электронными оболочками ионов кобальта.

Экспериментально выявлено аномальное температурное поведение двупреломления линейно поляризованного света в кристалле LiCoPO_4 — немонотонный характер температурных изменений при приближении к температуре магнитного упорядочения. Показано, что аномалия может быть связана с конкуренцией

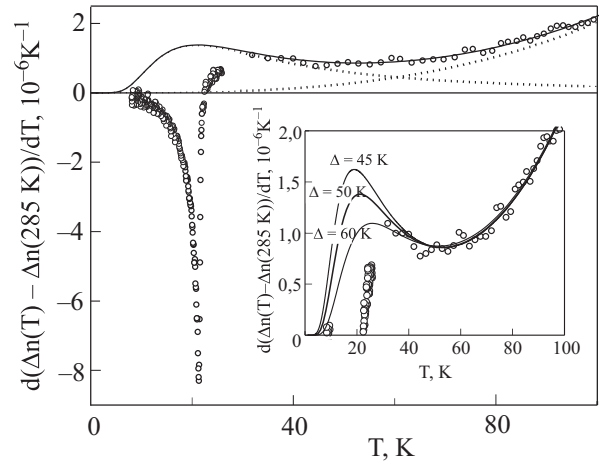


Рис. 3. Температурная зависимость производной величины двупреломления света в кристалле LiCoPO_4 по температуре ($k \parallel b$, $\lambda = 618 \text{ нм}$) при $T > T_N$. Сплошные линии — аппроксимации экспериментальной зависимости суммой вкладов, обусловленных расширением решетки и изменением заселенности энергетических уровней Co^{2+} . В увеличенном масштабе зависимости показаны на вставке. Расстояние до возбужденного уровня $\Delta = 50 \text{ К}$ (толстые линии), 45 и 60 К (тонкие линии). Пунктирными линиями показаны вклады $d(\Delta n_{\text{lattice}})/dT$ и $d(\Delta n_{\text{Schottky}})/dT$.

вклада, обусловленного изменяющейся заселенностью нижайшего и возбужденного электронных состояний ионов Co^{2+} , и вклада, связанного с нарастающими спиновыми корреляциями при приближении к температуре магнитного упорядочения. Оцененный интервал для энергии возбужденного состояния (50 ± 5) К удовлетворительно согласуется с известными данными о низкоэнергетическом спектре LiCoPO_4 , полученными при исследовании неупругого рассеяния нейтронов и света [13, 25].

Авторы благодарны профессору М. Mercier (Франция) и профессору Н. Schmid (Швейцария) за предоставление для исследований монокристаллов LiCoPO_4 , интерес к работе и полезные обсуждения.

1. Н. Schmid, in: *Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnets*, Werner S. Weiglhofer and Akhlesh Lakhtakia (eds.), SPIE Press, Bellingham, WA, USA (2003).
2. A. Goni, T.J. Bonagamba, M.A. Silva, H. Panepucci, T. Rojo, and G.E. Barberis, *J. Appl. Phys.* **84**, 416 (1998); Hyunjung Leea, Min Gyu Kimb, and Jaephil Choa, *Electrochem. Commun.* **9**, 149 (2007).
3. R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem.* **77**, 1192 (1966).
4. F. Kugel, *Z. Kristallogr.* **209**, 755 (1994); H.D. Megaw, *Crystal Structures—A Working Approach*, Saunders, Philadelphia (1973).
5. A. Goni, L. Lezama, G.E. Barberis, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, and T. Rojo, *J. Magn. Magn. Mater.* **164**, 251 (1996).

6. M. Mercier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris* **B264**, 979 (1967).
7. J.-P. Rivera and J. Korean, *Phys. Soc.* **32**, S1855 (1998).
8. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
9. H. Wiegelmann, *PhD Thesis*, University of Konstanz, Konstanzer Dissertationen, Bd. 461, Hartung-Gorre, Konstanz (1995).
10. M.F. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.M. Kharchenko, H. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Opt.* **1**, 16 (2000).
11. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001); Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **28**, 896 (2002).
12. I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, M. Bichurin, H. Schmid, A.G. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev.* **B62**, 12247 (2000).
13. D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev.* **B65**, 224414 (2002).
14. B.B. Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, *Nature* **449**, 702 (2007).
15. K.M. Rabe, *Nature* **449**, 674 (2007).
16. C. Ederer and N.A. Spaldin, *Phys. Rev.* **B76**, 214404 (2007); (*arXiv:0706.1974 (cond-mat.str-el)* 13 June (2007)).
17. Ю.Н. Харченко, М. Баран, Н.Ф. Харченко, Р. Шимчак, *ФНТ* **29**, 774 (2003).
18. D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207201 (2004); (*arXiv:cond-mat/0401441*).
19. J. Ferre and G.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 513 (1984).
20. J.-P. Rivera, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S1839 (1998).
21. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **24**, 915 (1998).
22. Е.А. Туров, А.И. Колчанов, В.В. Меньшинин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2001).
23. J.M. Mays, *Phys. Rev.* **131**, 38 (1963).
24. T. Mitsui and W. Kleemann, *J. Phys.* **C21**, L719-L723 (1988).
25. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peshchanski, V.V. Eremenko, S. Gentil, and J.-P. Rivera, *Fiz. Nizk. Temp.* **25**, 1107 (1999).
26. I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A. G. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, and P. Wyder, *Physica* **B270**, 82 (1999).

Schottky-type anomaly of linear optical birefringence of the antiferromagnetic LiCoPO₄ crystal

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

The anomalous behavior of the linearly polarized light birefringence was revealed in the antiferromagnetic magnetoelectric LiCoPO₄ crystal at temperatures close to the Néel temperature. We suppose that the observed non-monotonous changes of light birefringence result from the competition of two anomalies: (i) a magnetic anomaly connected with the enhancing contribution of correlated spin fluctuations and (ii) a Schottky-type anomaly caused by changing populations of the ground and the lowest excited electron states of Co²⁺ ions, these suppositions being supported by the arguments. The evaluated energy distance to the excited state (45–55 K) agrees sufficiently well both with the position of the weakly dispersed branch in the energy spectrum observed at the studies of inelastic scattering of this crystal, and with the position of low-energy bands in the Raman scattering spectrum.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetic materials;
75.30.Kz Magnetic phase boundaries;
78.20.Fm Birefringence.

Keywords: antiferromagnetic, linear birefringence, LiCoPO₄, Schottky-type anomaly.