

Немонотонная температурная зависимость спонтанной намагниченности антиферромагнитного кристалла LiCoPO_4

Н. Ф. Харченко, В. А. Десненко, 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, Warszawa PL-02-668, Poland

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2002 г.

Измерена температурная зависимость величины слабого ферромагнитного момента кристалла многоподрешеточного антиферромагнитного магнитоэлектрика LiCoPO_4 . Зависимость оказалось немонотонной — при понижении температуры ниже температуры Нееля T_N ферромагнитный момент сначала растет, а затем заметно уменьшается. Наибольшего значения, близкого к 0,12 Гс, он достигает при температуре около $10,5 \text{ К} \sim T_N/2$. Обсуждаются возможные механизмы появления слабого ферромагнетизма в LiCoPO_4 и причины немонотонного температурного изменения спонтанного магнитного момента. Среди возможных механизмов отдается предпочтение механизму, в котором слабый ферромагнетизм обусловлен неоднородной антиферромагнитной структурой, которая предполагается в этом кристалле.

Поміряно температурну залежність величини слабого ферромагнітного моменту кристалла багатопідґраткового антиферромагнітного магнітоелектрика LiCoPO_4 . Залежність виявилася немонотонною — при охолодженні нижче за температуру Нееля T_N ферромагнітний момент спочатку наростає, а потім помітно зменшується. Найбільшого значення, близького до 0,12 Гс, він досягає при температурі в околі $10,5 \text{ К} \sim T_N/2$. Обговорюються можливі механізми виникнення слабого ферромагнетизму в LiCoPO_4 та причини немонотонної температурної зміни спонтанного магнітного моменту. Серед можливих механізмів віддається перевага механізму, в якому слабкий ферромагнетизм спричиняється неоднорідною антиферромагнітною структурою, яка очікується в цьому кристалі.

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

Введение

Эта статья является продолжением исследований магнитных свойств кристалла антиферромагнитного (АФМ) магнитоэлектрика LiCoPO_4 , хорошо известного своим высоким (рекордным среди соединений элементов $3d$ -группы) значением магнитоэлектрической постоянной $\alpha_{xy} = 9,2 \cdot 10^{-3}$ (30,6 пс/м) [1–7]. Антиферромагнитным кристаллам этого семейства в последнее время уделя-

ется особое внимание. Так, магнитоэлектрические и магнитные свойства никелевого и кобальтового фосфатов плохо согласуются с симметрией магнитной структуры этих АФМ кристаллов, определенной методами нейтронографии. Наличие только отличных от нуля недиагональных компонент магнитоэлектрического тензора α_{xy} и α_{yx} [1,4] подтверждает вывод о коллинеарной АФМ структуре LiCoPO_4 с шубниковской группой

симметрии $Sh_{62}^{445}(Pnma')$, сделанном на основании нейтронно-дифракционных измерений [8]. Однако гистерезисное поведение его магнитоэлектрических свойств в магнитном поле и наличие характерных магнитоэлектрических гистерезисных петель типа «бабочки», возможность перехода кристалла в моноклинное АФМ состояние и переключения коллинеарных АФМ состояний с противоположными направлениями АФМ векторов под действием только магнитного поля [4–6] не согласуются с магнитной группой симметрии $LiCoPO_4$, установленной в [8]. Эти свойства указывают на возможность существования в кристалле слабого ферромагнетизма (СФМ), который, однако, долгое время экспериментально не наблюдался при магнитных измерениях [8–10].

На более сложную магнитную структуру $LiCoPO_4$ также указывают особенности поведения магнитного двулучепреломления линейно поляризованного света в зависимости от напряженности магнитного поля и температуры — изменение величины двулучепреломления, равное спонтанному, во внешнем магнитном поле, почти на порядок меньшем эффективного обменного поля; ступенчатое изменение двулучепреломления в магнитном поле, намного меньшем поля магнитного фазового перехода; наличие линейного по полю вклада в двулучепреломление и хорошо выраженные гистерезисные явления в условиях, при которых образец должен находиться в моноклинном однородном АФМ состоянии [11]. Некоторые возможности образования такой структуры в кристаллах $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ обсуждались в [6].

Недавно при магнитных исследованиях с помощью СКВИД-магнитометра в $LiCoPO_4$ наблюдали особенности на кривой намагничивания [12], свидетельствующие, что антиферромагнетизм в $LiCoPO_4$ действительно не является скомпенсированным. И хотя обнаруженный спонтанный магнитный момент имеет величину всего порядка 0,12 Гс, его наличие объясняло причину моноклинности АФМ образца только в магнитном поле, без приложения электрического поля. В $LiCoPO_4$ обнаружен также необычный температурный ход зависимости намагниченности M в постоянном магнитном поле. При повышении температуры от гелиевой до 10 К магнитный момент образца, первоначально направленный противоположно приложенному магнитному полю, увеличивался по абсолютной величине при напряженности магнитного поля равной 500 Э. Такое «диамагнитное» поведение указывало на не

характерную для слабых ферромагнетиков немонотонную температурную зависимость их спонтанного момента [13–15]. Задача настоящей работы — экспериментальное определение температурной зависимости спонтанной намагниченности $LiCoPO_4$.

Эксперимент

Кристаллическая структура $LiCoPO_4$, как и других изоструктурных литиевых ортофосфатов переходных элементов $LiMPO_4$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$), принадлежащих к семейству оливинов, описывается пространственной группой симметрии $Pnma = D_{2h}^{16}$. Элементарная ячейка содержит 4 формульных единицы. При комнатной температуре ячейка имеет следующие размеры: $a = 10,206 \text{ \AA}$, $b = 5,922 \text{ \AA}$, $c = 4,701 \text{ \AA}$ [10,16]. Четыре иона кобальта находятся в четырех кристаллографически эквивалентных c -узлах ячейки, расположенных попарно в двух соседних плоскостях симметрии, нормаль к которым параллельна кристаллографической оси $\mathbf{b} \parallel \mathbf{Y}$. Наиболее близко расположенные ионы Co^{2+} находятся в гофрированных слоях, ориентированных перпендикулярно оси $\mathbf{a} \parallel \mathbf{X}$. Ионы Co^{2+} окружены ионами кислорода, которые составляют ориентационно неэквивалентные довольно сильно искаженные октаэдрические узлы с симметрией $m = C_s$. Обменные связи между ионами переходных элементов в кристаллах этого семейства анализировались в работе [17]. Наиболее сильно связаны пары ионов $Co1-Co2$ и $Co3-Co4$, находящихся в различных гофрированных слоях. Обменное взаимодействие между этими ионами осуществляется через 125-градусные АФМ связи $Co-O-Co$. Следующие за ближайшими ионы расположены в том же слое. Обменное взаимодействие между ними обеспечивается двумя парами связей типа $Co-O-P-O-Co$ с 130-градусными углами $Co-P-O$. Между гофрированными слоями находятся тетраэдры PO_4 и октаэдры LiO_6 , поэтому обменное взаимодействие между ионами кобальта в соседних слоях гораздо слабее, чем взаимодействие между ближайшими ионами в слое. Слабые связи между ионами из соседних слоев обеспечиваются парами цепочек ионов $Co-O-P-O-Co$, которые включают в себя 128-, 122- и 95-градусные звенья $Co-O-P$, и цепочками ионов $Co-O-Li-O-Co$. Связи, в которых участвуют ионы Li^+ , слабее связей, осуществляющихся через ионы P^{5+} [17].

Поскольку лигандное окружение Co^{2+} существенно отличается от октаэдрического, низкосимметричное кристаллическое поле обуславливает

существенную магнитную анизотропию как при низких, так и при высоких температурах [9] и сильную анизотропию g -фактора. В легированном кристалле $\text{LiMgPO}_4:\text{Co}$ главные значения g -фактора, полученные при исследованиях ЭПР, оказались равными 6,16, 4,14 и 2,53 [10]. При низких температурах, когда $T < D/k$, где D — энергетическое расстояние до ближайшего возбужденного состояния, магнитные узлы Co^{2+} в LiCoPO_4 близки к изинговским, и вследствие иерархии обменных связей поведение АФМ структуры LiCoPO_4 может быть описано квазидвумерной АФМ моделью Изинга. Зависимость намагниченности монокристалла LiCoPO_4 в магнитном поле, направленном вдоль оси антиферромагнетизма, имеет характерный для двумерных систем широкий горб с максимумом при $T_{\text{max}} = 25$ К [12], заметно превышающей температуру Нееля $T_N = 21,9$ К. Однако отношение T_{max}/T_N для него равно всего 1,14, что существенно меньше величины 1,537, полученной для квадратной изинговской решетки [18], но заметно больше, чем 1,025 для простой кубической АФМ изинговской решетки [19].

Измерения проведены на монокристаллическом образце LiCoPO_4 , который имел форму параллелепипеда размерами $0,96 \times 1,22 \times 1,76$ мм и весил 7,46 мг. Образец был предоставлен нам проф. М. Mercier (Технологический университет, Montlucop, Франция) и проф. Г. Шмидом из Женевского университета. Эксперименты проведены на одном и том же образце независимо на двух установках: на магнитометре MPMS-5 (Quantum Design) в Институте физики Польской АН и на СКВИД-магнитометре, разработанном во ФТИНТ НАН Украины.

Из магнитных измерений [12] следует, что поля коэрцитивности на гистерезисной кривой намагничивания исследуемого образца при температуре 15 К составляют 20–40 кЭ. Поэтому можно было ожидать, что вплоть до температур, близких к T_N , температурную зависимость спонтанного магнитного момента удастся выделить из температурных зависимостей намагниченности образца, предварительно охлажденного в магнитном поле, приложенном вдоль оси \mathbf{b} в двух противоположных направлениях. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля при температурах, меньших температуры Нееля, с высокой степенью точности описываются полиномом третьей степени. Вклад кубического члена в намагниченность становится существенным при температурах, больших 10 К [12]. Если при 5 К вклад пренебрежимо мал до полей

напряженностью 30 кЭ, то при температуре около 10 К он становится существенным уже в поле 20 кЭ. Поэтому при выделении спонтанной намагниченности из зависимостей $M(T)$ при $H > 10$ кЭ его учет обязателен. Перед измерениями образец охлаждали от температуры, близкой к 40 К, в два раза большей температуры Нееля, до гелиевой температуры в магнитном поле, направленном вдоль кристаллографической оси \mathbf{b} . Измерения температурной зависимости магнитного момента образца проводили при его нагревании в магнитном поле, приложенном в том же направлении, что и при охлаждении, а затем — при противоположном направлении поля. Точность установки температуры в процессе измерений была не хуже 0,02 К.

Результаты

Для выделения СФМ момента были использованы результаты измерений температурной зависимости намагниченности, полученные на магнитометре MPMS-5 при напряженностях магнитного поля 50, 10 и 0,5 кЭ. Температурные зависимости M/H представлены на рис. 1. Перед измерениями в поле $H = 0,5$ кЭ образец охлаждали в остаточном поле соленоида, величина которого не превышала 20 Э, а направление было противоположно направлению поля, в котором затем проводили измерения. Ориентация и величина поля при охлаждении образца перед измерениями в полях 10 и 50 кЭ были такие же, как и при измерениях.

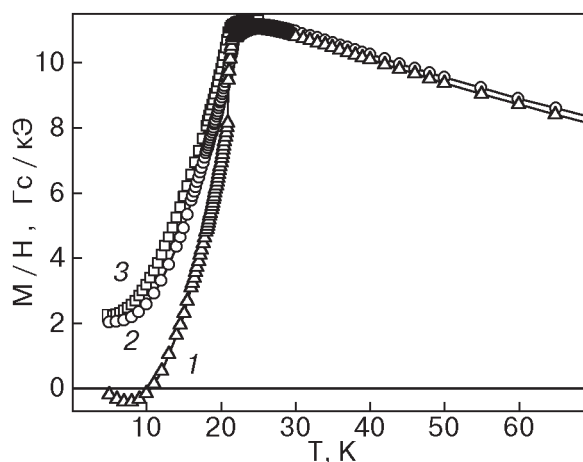


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности, приведенные к напряженности магнитного поля при различных полях H , кЭ: 0,5 (1), 10 (2) и 50 (3). Перед измерениями образец охлаждали до гелиевых температур в полях H_{FC} , кЭ: в остаточном поле соленоида около $-0,02$ (1), $+10$ (2) и $+50$ (3). $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

Экспериментально полученные значения намагниченности в различных полях подставляли в систему трех уравнений:

$$M(T)_i = M_0(T) + \chi_{\parallel}(T)H_i + \beta(T)H_i^3, \quad (1)$$

где $i=1, 2, 3$ и $H_1 = 0,5$ кЭ, $H_2 = 10$ кЭ, $H_3 = 50$ кЭ, которую решали относительно спонтанной намагниченности $M_0(T)$, магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}(T)$ и нелинейной восприимчивости $\beta(T)$ в предположении, что эти величины не зависят от напряженности поля. Полученная зависимость $M_0(T)$ представлена на рис. 2 (кривая 1). Здесь же показаны зависимости $M_0(T)$, полученные из этих же экспериментов решением уравнений (1) без учета кубической добавки для пар зависимостей $M(T)$ в полях 0,5 и 10 кЭ (кривая 2) и 0,5 и 50 кЭ (кривая 3). Видно, что влияние кубической по H добавки существенно при 50 кЭ и кривая 3 не может представлять зависимость $M_0(T)$. Заметим, что температурная зависимость спонтанной намагниченности, полученная из зависимостей M/H для $H=0,5$ кЭ и $H=10$ кЭ, претерпевает небольшой скачок при 15 К. Из этих же данных получены и отличные от нуля значения M_0 для температур $T > T_N$. Так как спонтанная намагниченность при этих температурах должна отсутствовать, то можно предположить, что ступенчатые изменения M_0 при 15 К были вызваны неконтролируемой помехой.

Для того чтобы убедиться в достоверности полученной температурной зависимости спонтанной намагниченности, были проведены измерения на-

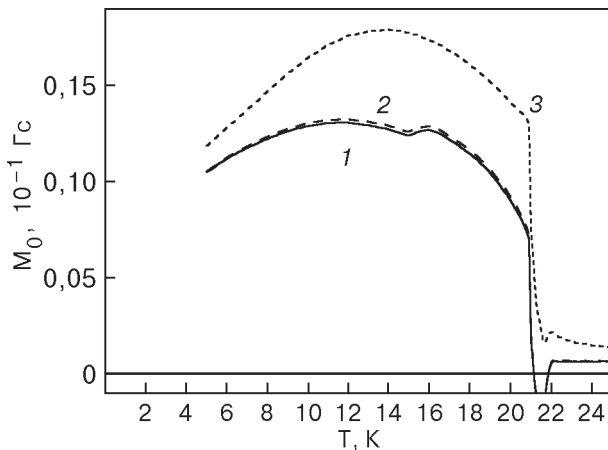


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной намагниченности, полученная из зависимостей M/H на рис. 1. M_0 найдено как решение системы трех уравнений типа (1) при $i=1, 2$ и 3 (кривая 1); $i=1, 2$ (кривая 2); $i=1, 3$ (кривая 3). При выделении спонтанной намагниченности для кривых 2, 3 кубический по H член в (1) не учитывался.

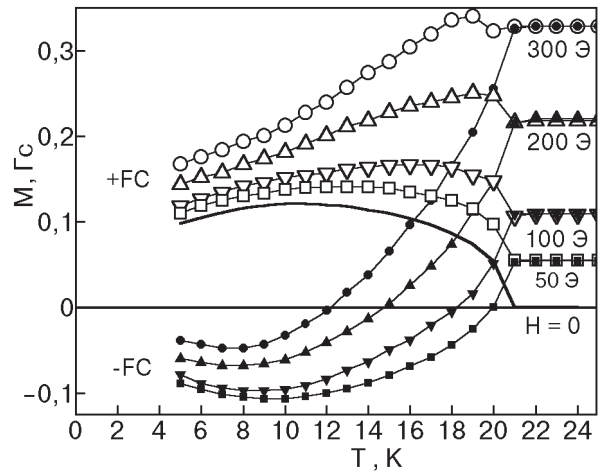


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности кристалла LiCoPO_4 в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, полученные после охлаждения образца в полях H_{-FC} и H_{+FC} . Сплошная кривая — охлаждение образца в поле Земли.

магниченности этого же образца LiCoPO_4 в зависимости от температуры в слабых магнитных полях на SQUID-магнитометре во ФТИНТ НАНУ. Напряженность поля составляла 300, 200, 100, 50 и 0 Э. Измерения $M(T)$ в этом случае, как и раньше, проводили в магнитном поле, ориентированном вдоль кристаллографической оси \mathbf{b} после предварительного охлаждения образца от температур, превышающих T_N , до температуры 4,2 К. Направления полей при охлаждении и измерении совпадали (+FC) или были противоположными (-FC). Последовательность операций была следующей. В магнитном поле $H_{-FC} = -50$ Э кристалл охлаждали от 30 до 4,2 К, затем поле уменьшали до нуля, вводили поле $H = +50$ Э и при нагревании измеряли зависимость $M_{-FC}(T)$. После достижения температуры 30 К образец снова охлаждали до 4,2 К в поле $H_{+FC} = +50$ Э, и в этом же поле проводили измерения намагниченности $M_{+FC}(T)$. Полученные температурные зависимости намагниченности кристалла LiCoPO_4 представлены на рис. 3.

Поскольку в поле $H \sim 300$ Э вклад кубической добавки может составить не более $1,5 \cdot 10^{-6}$ Гс ($2 \cdot 10^{-3}\%$ от максимального значения M_0), то при определении $M_0(T)$ этот вклад не учитывали. Температурную зависимость спонтанной намагниченности определяли как полуразность зависимостей $M_{+FC}(T)$ и $M_{-FC}(T)$, полученных при напряженностях магнитного поля H_i равных 50, 100, 200 и 300 Э:

$$M_0(T)_i = \frac{M_{+FC}(T)_i - M_{-FC}(T)_i}{2}. \quad (2)$$

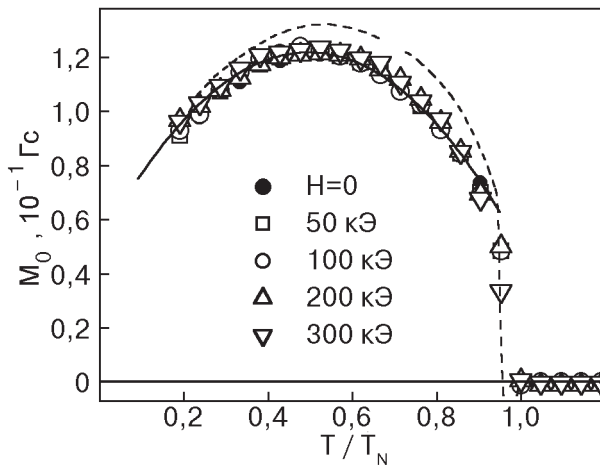


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной намагниченности, выделенная из приведенных на рис. 3 зависимостей $M(T)_H$. Пунктиром показана скорректированная зависимость $M_0(T)$, определенная из экспериментов в больших магнитных полях. Сплошная линия — парабола $f(T) = 0,122 - 6,5 \cdot 10^{-4}(T - 10,4)^2$.

Рассчитанные значения $M_0(T)$ представлены на рис. 4. Здесь же пунктиром приведена и скорректированная зависимость $M_0(T)$, полученная из серии экспериментов, проведенных в ИФ ПАН (из данных для $T > 16$ К вычтена постоянная величина, равная величине ступеньки, наблюдавшейся вблизи 15 К).

Сопоставляя результаты, полученные независимо в двух экспериментах, можно видеть, что значения спонтанного момента близки — их различие не превышает 10%; характер поведения кривых $M_0(T)$ одинаков — зависимость $M_0(T)$ немонотонна и имеет широкий максимум вблизи 11 К. Таким образом, эти эксперименты, дополняя друг друга, подтверждают вывод о том, что антиферромагнетизм литий-кобальтового фосфата не является скомпенсированным, а температурная зависимость спонтанного магнитного момента отличается от обычно наблюдаемой зависимости $M_0(T)$ в слабых ферромагнетиках. Зависимость $M_0(T)$ почти симметрична относительно максимума M_0^{\max} , который достигается при температуре, близкой к $\frac{1}{2}T_N$, и в широком интервале температур 5–18 К ($0,2 < T/T_N < 0,9$) имеет параболический характер. На рис. 4 сплошной линией показана зависимость $f(T) = 0,122 - 6,5 \cdot 10^{-4}(T - 10,4)^2$.

Обсуждение

Рассмотрим возможность появления спонтанного магнитного момента в орторомбическом

LiCoPO_4 с учетом симметрии кристалла. Возможными антиферромагнитными модами в кристаллах, описываемых группой $Pnma (D_{2h}^{16})$, могут быть структуры $\mathbf{L}_1 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$, $\mathbf{L}_2 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ и $\mathbf{L}_3 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$ или соответственно \mathbf{G} , \mathbf{A} и \mathbf{C} — в обозначениях, принятых в более ранних работах при описании антиферромагнетизма магнитных c -узлов в других кристаллах такой же симметрии [7,13]. В табл. 1 показана перестановка c -узлов операциями симметрии группы $Pnma$ и указана четность АФМ векторов относительно этих операций. При принятой в табл. 1 нумерации узлов, которая совпадает с нумерацией в [6] и отличается от таковой в [7,13], наиболее сильная АФМ обменная связь осуществляется в парах ближайших ионов Co_1, Co_2 и Co_3, Co_4 .

Таблица 1

Преобразование c -узлов и изменение направлений антиферромагнитных векторов в кристалле LiCoPO_4 при действии операциями симметрии группы $Pnma$

Номер узла Co	$\frac{2x}{\tau_1}$	$\frac{2y}{\tau_2}$	$\frac{2z}{\tau_3}$	$\bar{1}$	$\bar{2}_x$ τ_1	$\bar{2}_y$ τ_2	$\bar{2}_z$ τ_3
1	4	3	2	3	2	1	4
2	3	4	1	4	1	2	3
3	2	1	4	1	4	3	2
4	1	2	3	2	3	4	1
АФМ вектор							
\mathbf{L}_1	-	+	-	+	-	+	-
\mathbf{L}_2	+	-	-	-	-	+	+
\mathbf{L}_3	-	-	+	-	+	+	-

Методами нейтронографии в LiCoPO_4 установлено наличие АФМ упорядочения типа L_{2y} , при котором спины ионов кобальта ориентированы вдоль оси \mathbf{b} [8]. При таком упорядочении спинов операция пространственной инверсии в группе $Pnma$ становится нечетной — направление АФМ вектора L_{2y} при инверсии изменяется на противоположное. Потеря центра симметрии при переходе к магнитной группе $Pnma'$ обеспечивает возможность появления магнитоэлектрического эффекта, но приводит к запрету обычного слабого ферромагнетизма. Нечетность операции инверсии в группе кристаллохимической симметрии запрещает появление в термодинамическом потенциале обычных инвариантов вида $L_{2i}M_i$, которые соответствовали бы взаимодействиям Дзя-

Таблица 2

лошинского–Мория [13,21,22]. Обнаружение СФМ момента в магнитоэлектрическом кристалле LiCoPO_4 не противоречит отрицательному ответу на вопрос, вынесенный в название статьи [20]: могут ли сосуществовать СФМ и магнитоэлектрический эффект в АФМ кристалле. В работе [20] говорится о несовместимости этих явлений, однако в ней подразумевается случай только однородного одномодового (или одновекторного) АФМ упорядочения, когда операции кристаллохимической симметрии можно разделить на четные и нечетные по отношению к их действию на АФМ вектор. Наличие СФМ в LiCoPO_4 свидетельствует о его сложной АФМ структуре, которая может представлять собой суперпозицию одной или двух нечетных и одной четной АФМ мод. Центр инверсии кристаллохимической ячейки LiCoPO_4 является нечетным по отношению к АФМ векторам \mathbf{L}_2 и \mathbf{L}_3 , но четным по отношению к \mathbf{L}_1 . Поэтому мода \mathbf{L}_1 должна присутствовать в АФМ структуре LiCoPO_4 .

Появление СФМ момента $\mathbf{M}_0 \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{Y}$ ведет к потере магнитной группой кристалла операций симметрии $\overline{2}_x/\tau_1$ и $2_z/\tau_3$, которые связывают ионы из различных гофрированных слоев. Казалось бы, отсутствие симметричной связи магнитных моментов ионов из различных слабо связанных между собой слоев могло бы привести к слабому ферромагнетизму и разнообразию возможных вариантов температурного поведения результирующего спонтанного момента. Однако в LiCoPO_4 ионы кобальта занимают только кристаллографически эквивалентные узлы. При магнитном упорядочении структурных изменений кристалла не происходит и магнитные узлы сохраняют свою эквивалентность, следовательно, в LiCoPO_4 может возникнуть только слабый ферромагнетизм, но не ферримагнетизм.

Если предположить, что АФМ структура кристалла LiCoPO_4 однородна, а его слабый ферромагнетизм обусловлен неколлинеарностью векторов магнитных моментов подрешеток или слабым различием их длин, то слабоферромагнитный момент в нем можно описать только с помощью инвариантов четвертого порядка. В этом случае возникновение СФМ может быть связано с взаимодействиями не ниже четвертого порядка по спиnam — биквадратным и четырехспиновым [23]. При наличии основной моды антиферромагнитного упорядочения — антиферромагнитного вектора $S_{2y} = S_{1y} - S_{2y} - S_{3y} + S_{4y}$, появление СФМ момента вдоль оси \mathbf{b} можно описать несколькими инвариантами 4-го порядка. Их можно составить исходя из таблицы преобразований проекций

Преобразование проекций магнитных векторов и координатных ортов под действием генераторов группы $Pnma$

Проекция векторов	$\bar{1}$	$\frac{\bar{2}_y}{\tau_2}$	$\frac{2_z}{\tau_3}$	Проекция векторов	$\bar{1}$	$\frac{\bar{2}_y}{\tau_2}$	$\frac{2_z}{\tau_3}$
M_x, L_{1z}	+	-	-	L_{2x}, L_{3z}	-	-	+
M_y	+	+	-	L_{2y}	-	+	+
M_z, L_{1x}	+	-	+	L_{2z}, L_{3x}	-	-	-
L_{1y}	+	+	+	L_{3y}	-	+	-
x	-	+	-	P_x	-	+	-
y	-	-	-	P_y	-	-	-
z	-	+	+	P_z	-	+	+

магнитных векторов (см. табл. 2) и сгруппировать в три следующие группы:

1) инварианты трехмерных неколлинеарных двухвекторных АФМ структур с векторами \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2

$$L_{2y}M_yL_{1z}L_{2x}, L_{2y}M_yL_{1x}L_{2z}; \quad (3)$$

2) инварианты плоских неколлинеарных трехвекторных АФМ структур, в которых магнитные моменты ионов расположены в плоскости (001) или в плоскости (100), с отличными от нуля АФМ векторами $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$ и \mathbf{L}_3

$$L_{2y}M_yL_{1x}L_{3x}, L_{2y}M_yL_{1z}L_{3z}; \quad (4)$$

3) инвариант коллинеарной трехвекторной структуры

$$L_{2y}M_yL_{1y}L_{3y}. \quad (5)$$

Наблюдаемая немонотонная температурная зависимость СФМ момента указывает на конкуренцию различных механизмов, приводящих к СФМ в однородном АФМ кристалле. Если бы СФМ был обусловлен взаимодействиями, описываемыми инвариантами групп (3) и (4), то в отсутствие конкуренции механизмов трудно было бы ожидать немонотонную температурную зависимость СФМ момента. Эффективные поля, обуславливающие появление «поперечных» компонент АФМ векторов $\mathbf{L}_2, \mathbf{L}_1$ и \mathbf{L}_3 и приводящие к слабому ферромагнетизму, могут привести к появлению температурной зависимости СФМ момента, определяемой температурной зависимостью произведения $L_{2y}L_{\alpha i}L_{\beta j}$, которая может быть качест-

венно близкой к зависимости вида $M_\alpha(T)^3$, где $M_\alpha(T)$ — подрешеточная намагниченность. В этом случае можно было бы ожидать обычной зависимости величины СФМ момента, выходящей на насыщение при приближении температуры к абсолютному нулю. При наличии же конкурирующих механизмов можно ожидать немонотонную температурную зависимость M_0 , но с максимумом, расположенным вблизи температуры Нееля. Температурная зависимость СФМ момента в этом случае будет подобна зависимости, наблюдавшейся в кристаллах YVO_3 [14,15], где сильные температурные изменения СФМ момента, описываемого обычным инвариантом Дзялошинского второго порядка, обусловлены конкуренцией одноионной анизотропии и антисимметричного обменного взаимодействия.

Если же СФМ является продольным, сохраняющим коллинеарную АФМ структуру, и описывается единственным инвариантом третьей группы (5), то можно ожидать его очень сильную температурную зависимость, подобную зависимости $(\chi_{\parallel})^2 M(T)_i$ и качественно близкую к температурным зависимостям продольных компонент магнитоэлектрического тензора, например α_{33} в антиферромагнитном Cr_2O_3 [28]. Хотя такая зависимость и отражает основную особенность наблюдаемого температурного поведения спонтанного магнитного момента в $LiCoPO_4$ — существенное уменьшение его величины при охлаждении кристалла до температур, много меньших T_N , экспериментальную зависимость СФМ момента она полностью не описывает. При температурах, намного меньших T_N , нельзя ожидать существенных температурных изменений продольного СФМ момента. Максимальное значение СФМ момента должно достигаться при температуре также близкой к температуре Нееля. Для наблюдаемой же зависимости $M_0(T)$ характерны существенные температурные изменения и при $T/T_N < 0,25$. Поэтому необходимо рассмотреть и другие возможные причины появления СФМ момента.

Одна из таких возможных причин возникновения СФМ связана с предполагаемым наличием в $LiCoPO_4$ неоднородного регулярного или нерегулярного слабого антиферромагнитного порядка. Возможность появления в АФМ кристаллах, имеющих нечетный центр инверсии, модулированных СФМ структур, которые описываются инвариантами, линейными по первым пространственным производным от магнитных векторов, и подобны инвариантам Лифшица, рассмотрена во многих работах (см., например, [6,23–26]).

Симметрия кристалла $LiCoPO_4$ разрешает инвариант типа $M_y(dL_{2y}/dx) - L_{2y}(dM_y/dx)$ [6]. Отличный от нуля результирующий магнитный момент в этом случае мог бы появиться при наличии в образце неоднородностей модуляции антиферромагнитной структуры. Но как в первых [8], так и в недавних [29] нейтронографических исследованиях установлено, что в $LiCoPO_4$ основная мода антиферромагнитной структуры L_{2y} однородна. Если же предположить, что магнитные моменты подрешеток отклонены от направления \mathbf{b} на малые углы и, следовательно, магнитная структура кристалла характеризуется двумя или большим числом АФМ мод, а также допустить, что слабые АФМ моды модулированы в направлении оси \mathbf{a} , вдоль которой обменные связи особенно слабые, то, как видно из табл. 2, симметрично разрешены следующие СФМ инварианты:

$$\begin{aligned} & \frac{L_{2y}M_y dL_{2x}}{dx} \frac{dL_{1z}}{dx}, \quad \frac{L_{2y}M_y dL_{2z}}{dx} \frac{dL_{1x}}{dx}, \\ & \frac{L_{2y}M_y dL_{3z}}{dx} \frac{dL_{1z}}{dx}, \quad \frac{L_{2y}M_y dL_{3x}}{dx} \frac{dL_{1x}}{dx}. \end{aligned} \quad (6)$$

Они могут описать появление не равного нулю усредненного СФМ момента $\mathbf{M}_0 \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{Y}$. Основная АФМ мода L_{2y} при такой модуляции может быть существенно однородной, а полностью и синфазно модулированы только поперечные проекции АФМ векторов L_{1x} и L_{2z} или L_{1x} и L_{3x} , или L_{1z} и L_{2x} , или L_{1z} и L_{3z} . В этом случае при низких температурах можно ожидать более сильную температурную зависимость, связанную с обычной для модулированных структур температурной эволюцией характера модуляции от гармонического к солитоноподобному [27]. Поскольку СФМ момент при этом пропорционален объему тех участков кристалла, где происходят изменения антиферромагнитных векторов, то представляется естественным, что по мере понижения температуры после перехода гармонически модулированной структуры к солитонной (к так называемому «солитонному режиму» модуляции) СФМ момент будет уменьшаться из-за уменьшения как числа стенок между несоответствиями, так и их толщины. Увеличение градиента проекций dL_{ki}/dx в стенках не сможет скомпенсировать влияние уменьшения суммарного объема стенок. Симметрия кристалла и тип его антиферромагнитного упорядочения допускают и другие однородные и неоднородные инварианты, которые могли бы описать появление слабого ферромагнетизма. Среди них — однородные и градиентные инварианты, содержащие z -проекцию гипотетического тороидального момента, которая преобразуется

так же, как и y -проекция основного АФМ вектора L_{2y} [6].

Необходимо также рассмотреть возможность появления слабого спонтанного магнитного момента, обусловленного нерегулярными локальными магнитными неоднородностями с фрустрированными обменными связями, которые могут возникать в $2D$ -антиферромагнетиках [30,31]. При тепловом возбуждении таких неоднородностей зависимость спонтанной намагниченности от температуры должна быть особенно сильной. Определить истинный механизм возникновения слабого ферромагнетизма в LiCoPO_4 возможно только в результате проведения тонких экспериментальных исследований различных физических свойств, чувствительных к магнитной структуре кристалла. Среди них, кроме нейтронографических, изучение гистерезисных явлений, наблюдавшихся при магнитооптических исследованиях, поиск спонтанной электрической поляризации и нетрадиционных магнитных (квадратичное по полю намагничивание) и магнитооптических эффектов (линейный магнитооптический эффект и другие).

Заключение

Наличие слабого ферромагнетизма в LiCoPO_4 подтверждено двумя независимыми экспериментами. Если регулярные кристаллы LiCoPO_4 обладают спонтанным ферромагнитным моментом, то это свидетельствует о несоответствии магнитной группы $Pnma'$ ($Pnma/Pnm2_1$) = Sh_{62}^{445} (D_{2h}^{16} / C_{2v}^7), ранее определенной методом нейтронографии, его действительной магнитной симметрии. Так как центр симметрии кристаллохимической ячейки кристалла после АФМ упорядочения становится нечетным по отношению к АФМ вектору, то слабый ферромагнетизм не может быть обусловлен обычными взаимодействиями типа Дзялошинского–Мория — одноионной анизотропией и антисимметричным обменом. Причиной слабого ферромагнетизма в LiCoPO_4 могут быть взаимодействия не ниже четвертого порядка по спиnam. Наличие слабого ферромагнетизма указывает на то, что антиферромагнитная структура LiCoPO_4 является смешанной — она может быть описана не одним, а двумя или тремя антиферромагнитными векторами, один из которых описывает основную АФМ моду, а остальные — моды слабого антиферромагнетизма.

Обнаруженная температурная зависимость СФМ момента LiCoPO_4 не характерна для слабых ферромагнетиков. Принимая во внимание

сильную температурную зависимость спонтанного магнитного момента литий-кобальтового фосфата при низких температурах, среди возможных механизмов возникновения СФМ момента в LiCoPO_4 следует отдать предпочтение механизму, в котором за образование спонтанного магнитного момента ответственна регулярная или же нерегулярная неоднородная солитоноподобная АФМ структура.

Авторы выражают благодарность проф. М. Mercier (Технологический университет, Montlucan, Франция) и проф. Н. Schmid (Женевский университет, Швейцария) за предоставление монокристалла LiCoPO_4 . Авторы благодарны проф. Н. Schmid за интерес к работе и живое участие в ней с помощью электронной почты, доктору D. Vaknin (Ames Laboratory, США) за предоставление неопубликованных результатов исследований LiCoPO_4 методами дифракции нейтронов и доктору физ.-мат. наук М. М. Богдану (ФТИНТ НАН Украины) за полезные обсуждения результатов работы.

Выполнение настоящей работы было бы невозможным без помощи, оказанной ранее одному из авторов (Н.Ф.Х.) Международной Соросовской Программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант No SPU062067.

Эта статья подготовлена к юбилею В. В. Еременко. Мы благодарны ему за организацию многолетнего плодотворного сотрудничества между лабораториями ИФ ПАН и ФТИНТ НАНУ. Один из авторов (Н.Ф.Х.) особенно признателен В. В. Еременко за то, что тот много лет назад ввел его в большую науку.

1. M. Mercier, J. Gareyte, and E. F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris* **B264**, 979 (1967).
2. D. E. Cox, in: *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, A. J. Freeman and H. Schmid (eds.), London–New York–Paris (1975), p. 111.
3. H. Schmid, in: *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, A. J. Freeman and H. Schmid (eds.), London–New York–Paris (1975), p. 121.
4. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
5. H. Wiegmann, *Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields*, PhD Thesis, University of Konstanz, Konstanzer Dissertationen, Bd. 461, Hartung-Gorre, Konstanz (1995).
6. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev.* **B62**, 12247 (2000).
7. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин, И. Ф. Мирсаев, В. В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физ.-мат. лит., Москва (2001).

8. R. P. Santoro, D. J. Segal, and R. E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
9. J.-P. Rivera and J. Korean, *Phys. Soc.* **32**, S1855 (1998).
10. A. Goni, L. Lezama, G. E. Barberis, J. L. Pizzarro, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *J. Magn. Magn. Mater.* **164**, 251 (1996).
11. М. Ф. Харченко, О. В. Miloslavka, Ю. М. Харченко, Н. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Opt.* **1**, 16 (2000).
12. Н. Ф. Харченко, Ю. Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001).
13. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, Изд-во АН СССР, Москва (1963).
14. Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, E. Pellegrin, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, and G. A. Sawatsky, *Nature (London)* **396**, 441 (1998).
15. Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatsky, *Phys. Rev.* **62B**, 6577 (2000).
16. Kugel, *Z. Kristallogr.* **209**, 755 (1994).
17. J. M. Mays, *Phys. Rev.* **131**, 38 (1963).
18. M. F. Sykes and M. E. Fisher, *Physica* **28**, 919 (1962).
19. M. E. Fisher and M. F. Sykes, *Physica* **28**, 939 (1962).
20. Е. А. Туров, *УФН* **164**, 325 (1994).
21. I. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1259 (1957).
22. Т. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
23. В. Г. Барьяхтар, Е. П. Стефановский, Д. А. Яблонский, *ФТТ* **28**, 504 (1986).
24. И. Е. Чупис, *ФНТ* **12**, 330 (1986).
25. И. Е. Чупис, Н. Я. Александрова, *УФЖ* **32**, 111 (1987).
26. В. Г. Барьяхтар, Е. П. Стефановский, *ФНТ* **22**, 904 (1996).
27. Э. Л. Нагаев, *Магнетики со сложным обменным взаимодействием*, Наука, Москва (1988).
28. G. T. Rado, in: *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, A. J. Freeman and H. Schmid (eds.), London–New York–Paris (1975), p. 3.
29. Недавно при новых тщательных исследованиях дифракции нейтронов в LiCoPO_4 было обнаружено, что магнитные моменты ионов Co^{2+} отклонены от кристаллографической оси **b** на небольшой угол. D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, to be published in: *Phys. Rev.* **B65** (2002).
30. М. М. Богдан, А. С. Ковалев, А. А. Степанов, *ФНТ* **18**, 838 (1992).
31. Е. С. Marino, *Phys. Rev.* **B65**, 054418 (2002).

Nonmonotonous temperature dependence
of the spontaneous magnetic moment
of the antiferromagnetic crystal LiCoPO_4

N. F. Kharchenko, V. A. Desnenko,
Yu. N. Kharchenko, R. Szymczak, and M. Baran

The temperature dependence of the weak ferromagnetic moment of the many-sublattices antiferromagnetic magnetoelectric LiCoPO_4 is measured. The found dependence is nonmonotonous — as the temperature goes below T_N the ferromagnetic moment first grows, and then decreases appreciably. The moment achieves the greatest value 0.12 Gs near 10.5 K $\sim T_N/2$. The possible mechanisms of the weak ferromagnetism in the LiCoPO_4 crystal and the reasons for the non-monotonous temperature change of the spontaneous magnetic moment are discussed. Among possible mechanisms responsible for such dependence, the mechanism, in which weak ferromagnetism is caused by non-uniform antiferromagnetic structure is preferable.