

Слабый ферромагнетизм и промежуточная несоразмерная антиферромагнитная фаза в LiNiPO_4

Ю.Н. Харченко¹, М. Баран², Н.Ф. Харченко¹, Р. Шимчак²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: ykharchenko@ilt.kharkov.ua

²Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, PL-02-668 Warsaw, Poland

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2002 г., после переработки 24 февраля 2003 г.

Измерены температурные зависимости намагниченности монокристалла LiNiPO_4 при ориентации магнитного поля вдоль кристаллографических осей a , b и c . Обнаружено, что величина намагниченности зависит от магнитной предыстории образца. Магнитное поведение антиферромагнитного образца объяснено наличием в LiNiPO_4 слабого ферромагнетизма. При температуре 5 К величина спонтанного магнитного момента вдоль оси c составляет около 0,005 Гс. При нагревании образца до температуры 20,8 К магнитный момент монотонно уменьшается до нуля. На всех зависимостях магнитной восприимчивости $M(T)/H$ выявлены две особенности: скачок и излом при температурах T_1 и T_2 соответственно. При напряженности магнитного поля 10 кЭ эти температуры близки к 20,84 и 21,86 К. Наблюдавшиеся особенности свидетельствуют о том, что при установлении основного антиферромагнитного порядка в кристалле LiNiPO_4 в интервале температур от $T_{N1} = 20,8(5)$ К до $T_{N2} = 21,8(5)$ К спонтанно образуется промежуточная антиферромагнитная фаза. Последовательность непрерывного и резкого переходов на границах температурной области ее существования указывает на то, что промежуточная фаза является, скорее всего, несоразмерным антиферромагнитным состоянием.

Поміряно температурні залежності намагніченості монокристалу LiNiPO_4 при орієнтації магнітного поля вздовж кристаллографічних осей a , b та c . Виявлено, що величина намагніченості залежить від магнітної передісторії зразка. Магнітна поведінка антиферромагнітного зразка пояснена наявністю в LiNiPO_4 слабого ферромагнетизму. При температурі 5 К величина спонтанного магнітного моменту вздовж осі c складає біля 0,005 Гс. При нагріванні зразка до температури 20,8 К магнітний момент монотонно зменшується до нуля. На всіх залежностях магнітної сприйнятливості $M(T)/H$ виявлено дві особливості: стрибок і злам при температурах T_1 та T_2 відповідно. При напруженості магнітного поля 10 кЕ ці температури близькі до 20,84 і 21,86 К. Особливості, що спостерігаються, свідчать про те, що при встановленні головного антиферромагнітного порядку в кристалі в інтервалі температур від $T_{N1} = 20,8(5)$ К до $T_{N2} = 21,8(5)$ К спонтанно створюється проміжна антиферромагнітна фаза. Послідовність безперервного та різкого переходів на межах температурної області її існування вказує на те, що проміжна фаза є, скоріше за все, неспівмірним антиферромагнітним станом.

PACS: 75.30.-m, 75.40.Cx, 75.50.Ee, 78.80.+q

1. Введение

Интерес к нецентросимметричным антиферромагнитным кристаллам за последние годы заметно возрос (см., например, [1–10]). Одна из причин состоит в том, что в кристаллах нецентросимметричных классов и в искусственных магнитных системах без центра ин-

версии возможно образование неоднородных магнитных структур, за которые ответственны неоднородные взаимодействия Дзялошинского, описываемые инвариантами Лифшица [11]. Несоразмерные структуры, обусловленные этими «градиентными взаимодействиями», отличаются от модулированных структур, образующихся в результате конкуренции

обменных взаимодействий. В частности, они могут стабилизировать магнитные вихревые структуры [8–10] и приводить к сосуществованию пространственно модулированного антиферромагнетизма и слабого ферромагнетизма [10]. Кроме того, отдельная группа нецентросимметричных антиферромагнетиков — магнитоэлектрики — привлекают к себе внимание и тем, что в них симметрия разрешает существование тороидных магнитных структур [4].

Особый интерес вызывают представители магнитоэлектрических кристаллов двойных фосфатов из кристаллографического семейства оливинов [12–28]. Эти антиферромагнитные кристаллы имеют общую химическую формулу LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) и описываются орторомбической федоровской группой $Pnma = D_{2h}^{16}$ [29–31]. Их элементарные ячейки содержат 4 формульных единицы. Четыре $3d$ -иона занимают все четыре кристаллографически эквивалентные c -узлы. Магнитные ионы окружены шестью ионами кислорода, которые составляют довольно сильно искаженный октаэдр с симметрией $C_s = m$. Объем элементарной ячейки при магнитном упорядочении сохраняется [13,20,22]. Обменные связи в кристаллах этого семейства проанализированы в работе [12]. Наиболее сильно связаны между собой ионы, находящиеся в гофрированных слоях, которые ориентированы перпендикулярно оси $a \parallel X$. Обменное взаимодействие между ионами из соседних слоев заметно слабее, и для описания магнитных свойств LiMPO_4 используют модель квази- $2D$ антиферромагнетика [20,26]. Среди антиферромагнитных фосфатов наиболее интенсивно изучаются кристаллы LiCoPO_4 и LiNiPO_4 [15–28]. В них выявлены особенности магнитоэлектрических, магнитных и магнитооптических свойств, которые пока не удается согласовать между собой и с результатами нейтронографических исследований.

Физические свойства кристалла LiNiPO_4 были исследованы в работах [15,19–22,27,28]. Неоднократно определяли его ионную и магнитную структуру [13,20,22,29–31]. Исследован спектр оптического поглощения [15]. Были измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости порошков [20]. С помощью комбинационного рассеяния света выявлены почти все частоты активных колебательных мод кристалла и обнаружено двухмагнонное рассеяние света [28]. Изучено поведение магнитоэлектрического эффекта в широком диапазоне магнитных полей и температур [14,21]. При циклическом изменении магнитного поля в LiNiPO_4 , как и в кристалле LiCoPO_4 , наблюдается гистерезис магнитоэлектрических свойств типа «бабочка», характерный для магнитоэлектриков при их намагничивании в присутствии магнитного и электрического полей. Гисте-

резис такого типа может появиться, если в кристалле имеется слабый ферромагнитный момент или же существен вклад квадратичной по полю намагниченности. Он указывает на отсутствие операции антиинверсии среди операций симметрии магнитной группы этого кристалла. Но группа симметрии, установленная при нейтронографических исследованиях [13,20], соответствовала полностью скомпенсированной антиферромагнитной структуре, симметричной относительно операции антиинверсии. В [27] магнитный гистерезис магнитоэлектрического эффекта в LiNiPO_4 связывали с рассмотренной в этой работе перестройкой слабой неколлинеарной структуры типа «косой крест», описываемой инвариантом $L_{2x}L_{3x}$. Наличие этого инварианта в термодинамическом потенциале допускается симметрией кристалла.

В настоящей работе проведены исследования магнитных свойств монокристаллического LiNiPO_4 , в результате которых обнаружен ультраслабый ферромагнитный момент, величина которого при температуре 5 К не превышает 0,005 Гс, и выявлены новые температурные особенности магнитного поведения кристалла. Эти особенности свидетельствуют о том, что переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние происходит в два этапа с образованием промежуточной магнитной фазы.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристалл LiNiPO_4 для исследований был предоставлен профессором Г. Шмидом из Женевского университета. Вырезанный из монокристалла исследуемый образец весил 45,5 мг и имел форму неправильной усеченной пирамиды с основанием около 4×4 мм. Эксперименты проводили на магнитометре MPMS-5 (Quantum Design). Ошибка стабилизации температуры не превышала $\pm 0,015$ К.

Для измерений в геометрии $H \parallel c$ образец приклеивали к кварцевому стержню так, что ошибка ориентации не превышала 1° . Исследования в геометрии $H \perp c$ проводили при использовании медного ротатора, поворотная ось которого перпендикулярна магнитному полю. Образец приклеивали к столику ротатора так, что отклонение оси a от направления поля не превышало 2° . Для того чтобы сориентировать кристаллографические оси вдоль H , измеряли угловую зависимость намагниченности при напряженности поля 10 кЭ. Принималось, что магнитное поле параллельно оси a или b при тех положениях ротатора, при которых величина намагниченности на ее угловой зависимости достигает экстремальных значений. Перед каждым измерением температурной зависимости об-

разец нагревали до температуры не менее $3T_N$, а затем охлаждали до 5 К в присутствии магнитного поля H_{FC} . Направление поля H_{FC} или совпадало с направлением поля измерения (H_{+FC}), или было ему противоположно (H_{-FC}).

1. На рис. 1,а представлены результаты измерений температурных зависимостей намагниченности кристалла LiNiPO_4 в магнитном поле $H = 1$ кЭ, ориентированном вдоль оси c . Видно, что зависимости $M(T)_{+FC}$ и $M(T)_{-FC}$ при низких температурах не совпадают. Возможные ошибки измерений не превышают размеры точек на рисунке.

Допуская наличие спонтанной намагниченности, выражение для зависимости намагниченности от температуры и напряженности магнитного поля можно записать в виде

$$M(T, H) = M_s(T) + \chi(T)H + \chi^{(2)}(T)H^2 + \chi^{(3)}(T)H^3.$$

Здесь $M_s(T)$ и квадратичный по полю вклад в намагниченность $\chi^{(2)}(T)H^2$ имеют разные знаки для антиферромагнитных состояний с противоположно направленными магнитными подрешеточными моментами. Из зависимостей намагниченности от напряженности магнитного поля, полученных в поле $\mathbf{H} \parallel c$ для различных температур в диапазоне полей от +50 кЭ до -50 кЭ, был выделен кубический вклад $\chi^{(3)}(T)H^3$. Наибольшее значение $\chi^{(3)}$ составляет около $5 \cdot 10^{-6}$ Гс/кЭ³. Квадратичный же вклад $\chi^{(2)}H^2$, если он и есть, весьма мал, так что $\chi^{(2)}$ не превышает величины 10^{-5} Гс/кЭ². Отметим, что обычная восприимчивость вблизи температуры Нееля составляет около 0,3 Гс/кЭ. Приняв $\chi^{(2)}(T) = 0$ и полагая, что коэрцитивное поле существенно больше поля, при котором проводились измерения, для температурной зависимости спонтанной намагниченности можем записать

$$M_s(T) = [M(T)_{+FC} - M(T)_{-FC}] / 2.$$

Полученная из экспериментальных данных зависимость $M_s(T)$ представлена на рис. 1,б. Видно, что кристалл в направлении оси c , вдоль которой ориентирован вектор антиферромагнетизма, обладает очень слабым ферромагнетизмом. Спонтанный момент монотонно уменьшается при нагреве образца и при температуре близкой к 20,8 К исчезает. Отсутствие ступенчатых изменений указывает на то, что образец остается моноклинным во всем температурном интервале — от 5 К до температуры, почти равной T_N . Его величина при 5 К составляет 0,0048 Гс ($\sim 0,2$ СГСМ/моль или $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ μ_B /моль, где μ_B — магнетон Бора). Столь слабый ферромагнетизм уместно назвать ультраслабым.

Если допустить, что слабый ферромагнетизм в LiNiPO_4 является свойством стехиометрического кристалла, то его можно описать только инвариантами не ниже четвертого порядка, так как обычные инварианты типа инвариантов Дзялошинского запрещены наличием в федоровской группе $Pnma$ нечетного центра инверсии по отношению к антиферромагнитному вектору основной моды упорядочения $\mathbf{L}_2 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$. Нумерация магнитных узлов такая же, как и в [21,25,27], и отличается от нумерации в [5]. Воспользовавшись таблицей преобразований для операций симметрии магнитных векторов \mathbf{M} , \mathbf{L}_2 , $\mathbf{L}_1 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$ и $\mathbf{L}_3 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$, приведенной, например, в [5,25], можно определить инварианты, которые разрешают появления слабого ферромагнетизма вдоль оси c . Такими инвариантами могут быть $M_z L_{2z} L_{1y} L_{3y}$ и $M_z L_{2z} L_{1x} L_{3x}$. Поскольку груп-

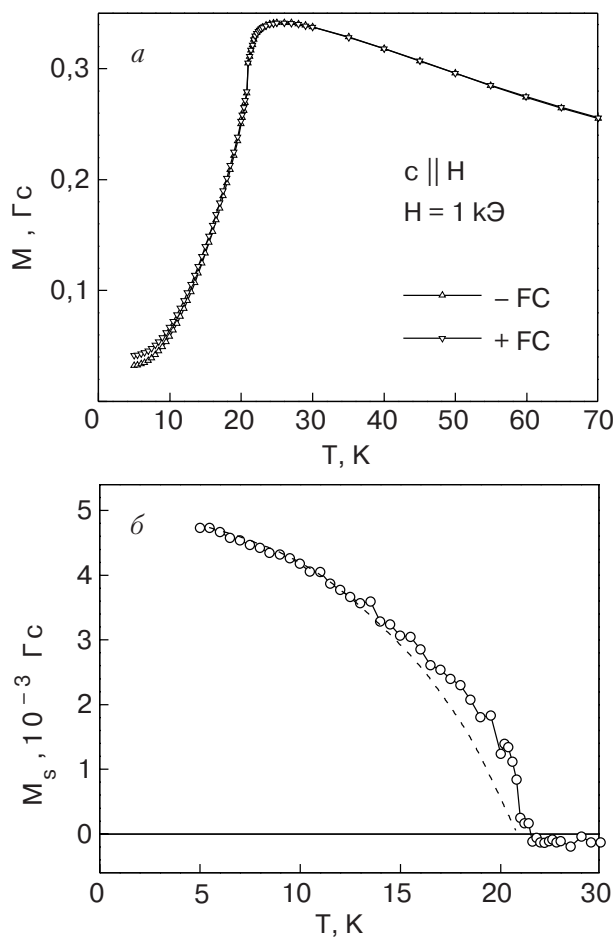


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образца LiNiPO_4 , охлажденного в полях $H_{+FC} = +15$ кЭ и $H_{-FC} = -15$ кЭ, (а) и спонтанной намагниченности $M_s = (M_{+FC} - M_{-FC}) / 2$ (б). Пунктирная линия — зависимость куба параметра антиферромагнитного порядка, взятого из работы [20], нормированная на величину M_s при $T = 5$ К.

па $Pnma$ разрешает в LiNiPO_4 также инвариант второго порядка $L_{2z}L_{3x}$, следует отдать предпочтение инварианту $M_zL_{2z}L_{1x}L_{3x}$. Кроме того, в термодинамическом потенциале разрешены и магнитоэлектрические инварианты $M_zP_xL_{2z}$, $L_{2z}L_{1x}P_x$, связывающие проекции тех же магнитных векторов с электрической поляризацией. Поэтому наряду со спонтанным ферромагнетизмом в LiNiPO_4 может существовать и спонтанная электрическая поляризация вдоль оси a , а одним из механизмов появления столь слабого ферромагнетизма может быть и магнитоэлектрический.

Представим проекции векторов L_{1x} и L_{3x} как результат малых отклонений спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ от ориентаций, описываемых L_{2z} . Соответствующие эффективные поля, обуславливающие появление антиферромагнитных мод L_{1x} и L_{3x} , перпендикулярны вектору основной антиферромагнитной моды L_{2z} . Поэтому их температурные зависимости будут определяться в большей степени температурной зависимостью L_{2z} . Следовательно, можно ожидать, что температурная зависимость спонтанного магнитного момента будет определяться зависимостью $L_{2z}^3(T)$. На рис. 1,б пунктирной линией показана нормированная температурная зависимость куба антиферромагнитного параметра порядка, определенного в нейтронодифракционных экспериментах (см. рис. 8 из работы [20]). При $T < 0,75T_N$ наблюдается качественное согласие кривой $L_{2z}^3(T)$ с экспериментально определенной зависимостью $M_s(T)$.

Появление столь малой величины спонтанного магнитного момента может быть связано и с наличием в образце различного рода дефектов и примесей. В работах [19,20,22] при исследовании влияния примесей ионов железа на магнитные свойства LiNiPO_4 было обнаружено, что ионы Fe^{3+} очень сильно изменяют магнитные свойства кристалла. Ионы Fe^{3+} располагаются между антиферромагнитными слоями, замещают ионы Li^+ и образуют цепочечные антиферромагнитные кластеры, обладающие слабым магнитным моментом. В результате кристалл $\text{LiNiPO}_4:\text{Fe}^{3+}$ приобретает свойства слабого ферромагнетика. При концентрации 0,033 ионов Fe^{3+} на молекулу магнитный момент составлял около 4,9 СГСМ/моль [22]. Если предположить, что в образце имеются малые неконтролируемые примеси Fe^{3+} и слабый ферромагнетизм обусловлен кластерами всего из двух ионов железа, то концентрация примесных ионов Fe^{3+} для появления наблюдаемого момента $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ Гс} \approx 0,2 \text{ СГСМ/моль}$, определяемая выражением $(x^2/2) \cdot 10^4 \text{ СГСМ/моль}$, должна составлять не менее $x \sim 0,006$ ионов Fe^{3+} на молекулу. Но такой большой концентрации ионов железа в номинально чистом кристалле не могло быть.

Правомерен также вопрос: не связан ли наблюдаемый спонтанный момент с топологическими магнитными неоднородностями и с фрустрацией обменных связей в несовершенных участках кристалла? Двумерный характер обменных связей благоприятствует образованию неоднородных локальных структур в окрестности различных дефектов кристаллической решетки. Магнитная структура LiNiPO_4 содержит слои ионов Ni^{2+} с параллельно направленными спинами. Слои параллельны плоскости ac . При переходе от слоя к слою ориентация спинов изменяется на противоположную. Поэтому особенно существенным может быть удельный вклад дефектов упаковки, образующих частичные дислокации, вектор Бюргера которых параллелен оси b . Такая дислокация образуется при удалении одного слоя, что при полном обрыве связей приведет к образованию нескомпенсированного ферромагнитного слоя с магнитным моментом, параллельным оси c . Суммарная площадь таких идеализированных ферромагнитных слоев, которые могли бы привести к наблюдаемому спонтанному магнитному моменту в образце, должна составлять не менее $0,5 \text{ см}^2$. Эта площадь может быть увеличена на порядки, так как магнитный момент нескомпенсированного слоя может быть существенно уменьшен благодаря образованию при «залечивании» дефекта новых антиферромагнитных обменных связей. Возможность образования при выращивании кристалла такой плотности частичных дислокаций (более 10^3 см^{-2}), которые бы обеспечили требуемую общую площадь нескомпенсированных слоев в образце, представляется сомнительной.

Другой причиной появления слабого ферромагнетизма могло быть возникновение неоднородных магнитных образований с фрустрированными обменными связями в окрестности других протяженных и точечных дефектов упаковки [32–34]. Оценить действительность такого механизма затруднительно. Если же допустить, что один дефектный узел приводит к образованию в прилегающей к нему области кристалла магнитного момента, равного $0,1 \mu_{\text{Ni}^{2+}}$, то требуемое число соответствующих дефектных узлов составит не менее 10^{18} см^{-3} , которое также представляется чрезмерно большим. Но если магнитный момент фрустрированного участка на два порядка больше, то такой механизм возникновения слабого ферромагнетизма исключить нельзя. Мы не можем исключить и возможность того, что слабый ферромагнетизм в LiNiPO_4 есть собственное свойство его магнитной структуры. Во всяком случае наблюдаемая пропорциональность $M_s(T) \sim L_{2z}^3(T)$ указывает на то, что спонтанный магнитный момент связан с антиферромагнитным упорядочением в кристалле и обусловлен

взаимодействиями высокого порядка по спину. Безусловно, чтобы выяснить природу появления слабого ферромагнитного момента, необходимы дополнительные исследования.

2. На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/H$ и ее температурной производной $\Delta(M(T)/H)/\Delta T$, полученные вблизи температуры Нееля при ориентациях поля $\mathbf{H}\parallel\mathbf{a}$, $\mathbf{H}\parallel\mathbf{b}$ и $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$. На всех трех зависимостях можно видеть две особенности: скачок при T_1 и излом при T_2 . Скачкообразное изменение восприимчивости происходит в интервале температур не больше 0,06 К. Скорость ее изменения в этом интервале в 5–9 раз больше, чем в непосредственной близости к нему. Максимум производной при напряженности поля измерений $H = 10$ кЭ достигается при температуре $T_1 = 20,84$ К. С увеличением поля

до $H = 20$ кЭ температура скачка смещается до 20,79 К. Наблюдаемый скачок не может быть обусловлен появлением при нагревании или исчезновением при охлаждении 180-градусных антиферромагнитных доменов. Такие домены могут привести к полной компенсации и исчезновению магнитоэлектрического эффекта и спонтанного магнитного момента, но не могут как-либо проявиться на температурной зависимости магнитной восприимчивости. Скачкообразное изменение восприимчивости $M(T)/H$ может быть связано только со скачком величины антиферромагнитного параметра порядка. Таким образом, при температуре $T = T_1$ происходит фазовый переход первого рода. Отметим, что скачки магнитоэлектрического эффекта в LiNiPO_4 вблизи T_N наблюдали в [21].

Вторая особенность, излом, обнаружена для всех трех направлений магнитного поля. В поле $H = 10$ кЭ излом температурной зависимости наблюдается при температуре близкой к $T_2 = 21,86$ К, а в

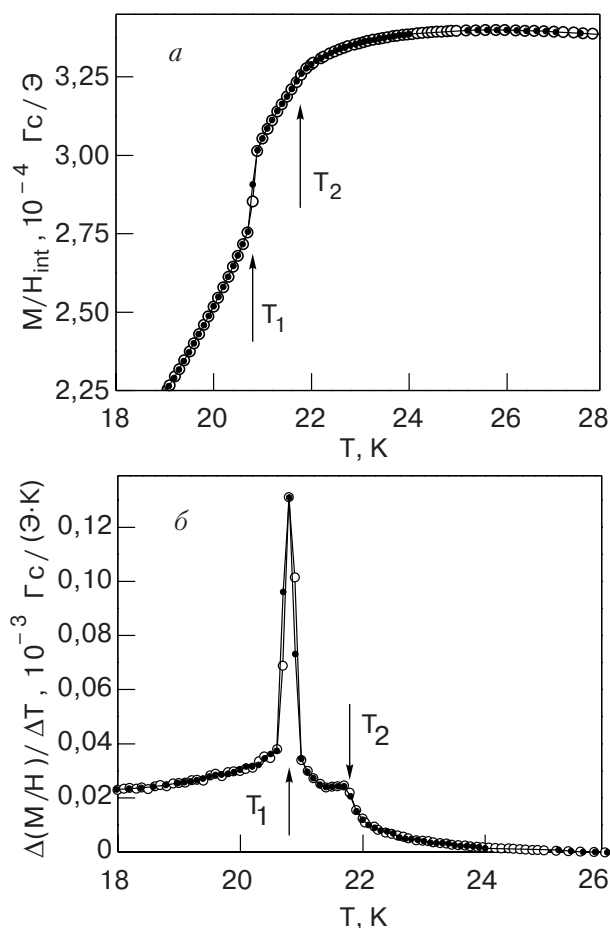


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/H$ кристалла LiNiPO_4 (а) и ее производной $\Delta(M/H)/\Delta T$ (б) при $\mathbf{H}\parallel\mathbf{c}$ в окрестности температуры антиферромагнитного упорядочения при нагревании (○) и охлаждении (●) образца; $H = 20$ кЭ, $T_1 = 20,79$ К и $T_2 = 21,77$ К. H_{int} — величина напряженности внутреннего магнитного поля образца.

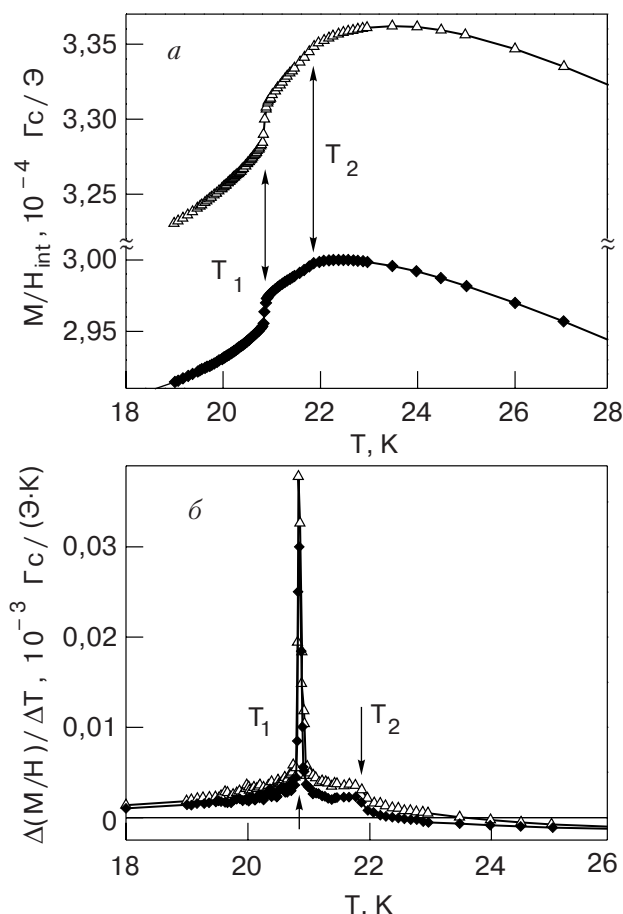


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/H$ кристалла LiNiPO_4 (а) и ее производной $\Delta(M/H)/\Delta T$ (б) при $\mathbf{H}\parallel\mathbf{a}$ (△) и $\mathbf{H}\parallel\mathbf{b}$ (◆) в окрестности температуры антиферромагнитного упорядочения, $H = 10$ кЭ, $T_1 = 20,84$ К и $T_2 = 21,86$ К.

поле $H = 20$ кЭ — при 21,77 К. Как видно на рис. 2,б и 3,б, на температурных зависимостях производной $\Delta(M(T)/H)/\Delta T$ излому соответствуют отчетливые ступеньки. Естественно предположить, что при температуре T_2 происходит фазовый переход второго рода, а магнитное состояние образца в интервале температур от T_1 до T_2 представляет собой термодинамически равновесную промежуточную фазу. В отсутствие магнитного поля температуры этих переходов близки к $T_{N1} = 20,8(5)$ К и $T_{N2} = 21,8(5)$ К. Обращает на себя внимание тот факт, что плавный переход в промежуточную фазу происходит со стороны высоких температур, а со стороны низких температур этот переход резкий. Такая последовательность переходов первого и второго рода характерна для переходов в несоизмерную фазу [35,36]. Это обстоятельство позволило сделать предположение, что промежуточная фаза в LiNiPO_4 — несоизмерная антиферромагнитная фаза. В термодинамическом потенциале для антиферромагнитного LiNiPO_4 имеются инварианты, которые могут способствовать образованию неколлинеарных антиферромагнитных модулированных структур с вектором модуляции, направленным вдоль оси a (инварианты $L_{1x}dL_{2z}/dx$, $L_{2z}dL_{1x}/dx$) или вдоль оси b (инварианты $L_{1y}dL_{2z}/dy$, $L_{2z}dL_{1y}/dy$). Разрешены также неоднородные структуры с модулированным слабым ферромагнетизмом. Их вектор модуляции может быть параллельным или оси a (инварианты M_zdL_{2z}/dx , $L_{2z}dM_z/dx$), или оси c (инварианты M_xdL_{2z}/dz , $L_{2z}dM_x/dz$).

Образованию модулированной фазы в LiNiPO_4 при температурах близких к T_N может благоприятствовать слабое обменное взаимодействие между антиферромагнитными слоями и слабая магнитная анизотропия в плоскости ac при этих температурах. О малой величине одноионной магнитной анизотропии парамагнитного LiNiPO_4 в плоскости ac свидетельствует близость соответствующих температурных зависимостей магнитной восприимчивости в парамагнитной области (см. рис. 2 и 3). В таких условиях энергии квазиакустической и одной из квазиобменных ветвей спиновых волн при малых волновых векторах k могут быть сопоставимы. Резонансное взаимодействие между ними при $k \neq 0$ может приводить к смягчению одной из смешанных мод. При структурных превращениях образование промежуточной несоизмерной фазы — обычное явление, и механизм резонансного взаимодействия фононных мод часто оказывается действенным [35,37]. При температурах близких к T_N о спин-волновых модах говорить можно только условно, как о модах возбуждений флуктуационно-упорядоченных областей. Эти возбуждения имеют существенно нелинейный ха-

рактер. Возможно, в этих условиях в LiNiPO_4 происходит процесс, аналогичный рассмотренному в работе [38], где изучена возможность спонтанного образования вихревой фазы при ферромагнитном упорядочении в гейзенберговском $2D$ ферромагнетике, симметрия которого допускает градиентные инварианты Дзялошинского. Здесь же речь может идти о возможности образования неоднородной, скорее полосовой, чем вихревой, антиферромагнитной структуры.

Заключение

При исследовании температурных зависимостей намагниченности монокристаллического LiNiPO_4 в магнитном поле обнаружен очень слабый ферромагнитный момент, величина которого вдоль кристаллографической оси c при $T = 5$ К составляет около 0,005 Гс. Слабый ферромагнитный момент в LiNiPO_4 изменяется с температурой монотонно, и его температурная зависимость при $T < 0,75T_N$ близка к зависимости куба параметра антиферромагнитного упорядочения. Инвариантами в термодинамическом потенциале, которые могли бы описать появление слабого ферромагнитного момента в LiNiPO_4 , должны быть инварианты не ниже четвертого порядка по спину.

На температурных зависимостях магнитной восприимчивости $M(T)/H$ выявлены аномалии в виде скачка при температуре $T_{N1} \approx 20,8$ К и излома при $T_{N2} \approx 21,8$ К, которые свидетельствуют о том, что переход LiNiPO_4 из парамагнитного в антиферромагнитное состояние происходит в два этапа. Низкотемпературному антиферромагнитному упорядочению предшествует промежуточная фаза, существующая в узком температурном интервале шириной 1 К. Характер изменения восприимчивости на границах температурной области его существования указывает на то, что промежуточная фаза является, скорее всего, термодинамически устойчивым несоизмерным антиферромагнитным состоянием.

Часть описанных результатов магнитных измерений согласуются с результатами еще не опубликованных нейтронографических исследований [39], при которых наблюдались дифракционные пики, соответствующие модулированной несоизмерной структуре с вектором модуляции, направленным вдоль оси b .

Авторы выражают благодарность проф. Г. Шмиду (Geneva University, Switzerland) за предоставление монокристалла LiNiPO_4 и интерес к работе, а также доктору Д. Вакнину (Ames Laboratory, USA) за предоставленную возможность ознакомиться с неопубликованными результатами нейтронодифракционных исследований LiNiPO_4 .

1. A.N. Bogdanov and A.A. Schestakov, *ФТТ* **40**, 1350 (1998).
2. A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, I. Tsukuda, T. Masuda, K. Uchinokura, I. Zaliznyak, R. Erwin, and L.P. Regnault, *Phys. Rev.* **B59**, 11432 (1999).
3. A.V. Zalesky, A.A. Frolov, T.A. Khimich, A.A. Bush, V.S. Pokatilov, and A.K. Zvezdin, *Europhys. Lett.* **50**, 547 (2000).
4. H. Schmid, *Ferroelectrics* **252**, 41 (2001).
5. Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшинин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, изд-во Физматлит, Москва (2001).
6. S. Maruyama, H. Tanaka, Y. Narumi, K. Kindo, H. Nojiri, M. Motokawa, and K. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 859 (2001).
7. B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, B. Oulladiat, M. Boehm, U. Staub, A. Vorontinov, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1885 (2001).
8. A.N. Bogdanov and U.K. Rossler, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 037203 (2001).
9. J. Chovan, N. Papanicolaou, and S. Komineas, *Phys. Rev.* **B65**, 064433 (2002).
10. A.N. Bogdanov, U.K. Rossler, M. Wolf, and K.-H. Muller, *Phys. Rev.* **B66**, 214410 (2002).
11. И.Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **46**, 1420 (1964); *там же* **47**, 992 (1964).
12. J.M. Mays, *Phys. Rev.* **131**, 38 (1963).
13. R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
14. M. Mercier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci. Paris* **B264**, 979 (1967).
15. A. Belletti, R. Borreomei, R. Cammi, and E. Cavalli, *Phys. Status Solidi* **B163**, 281 (1991).
16. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
17. J.-P. Rivera, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 1855 (1998).
18. I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, S. Gentil, A.G.M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, and P. Wider, *Physica* **B270**, 82 (1999).
19. A. Goñi, L. Lezama, G.E. Barberis, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, and T. Rojo, *J. Magn. Magn. Mater.* **164**, 251 (1996).
20. D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.E. Ostenson, B.C. Chacoumakos, A. Goñi, P. Pagliuso, T. Rojo, and G.E. Barberis, *Phys. Rev.* **B60**, 1100 (1999).
21. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev.* **B62**, 12247 (2000-II).
22. A. Goñi, L. Lezama, M.I. Arriortua, G.E. Barberis, and T. Rojo, *J. Mater. Chem.* **10**, 423 (2000).
23. М. F. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.M. Kharchenko, H. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Opt.* **1**, 16 (2000).
24. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001).
25. Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **28**, 896 (2002).
26. D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev.* **B65**, 224414 (2002).
27. И.Е. Чупис, *ФНТ* **26**, 574 (2000).
28. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, and A.V. Eremenko, *ФНТ* **28**, 288 (2002).
29. S. Geller and J.L. Easson, *Acta Crystallogr.* **18**, 258 (1960).
30. I. Abrahams and K.S. Easson, *Acta Crystallogr.* **C49**, 925, (1993).
31. F. Kubel, *Z. Kristallogr.* **209**, 755 (1994).
32. М.М. Богдан, А.С. Ковалев, А.А. Степанов, *ФНТ* **18**, 838 (1992).
33. О.К. Дудко, А.С. Ковалев, *ФНТ* **26**, 821 (2000).
34. E.C. Marino, *Phys. Rev.* **B65**, 054418 (2002).
35. H.Z. Cummins, *Phys. Rep.* **185**, 211 (1990).
36. P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 687 (1982).
37. J. Mitchell and J.K. Burdett, *J. Chem. Phys.* **102**, 6762 (1995).
38. А.Е. Филиппов, *ЖЭТФ* **111**, 1775 (1997).
39. D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, to be published.

Weak ferromagnetism and intermediate
incommensurate antiferromagnetic phase
in LiNiPO₄

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

The temperature dependence of magnetization of the LiNiPO₄ single crystal is measured at orientation of a magnetic field along the crystallographic axes *a*, *b* and *c*. The magnetization value is found to depend on the sample magnetic history. The magnetic behavior of the antiferromagnetic sample is accounted for by a weak ferromagnetism in LiNiPO₄. At temperature 5 K spontaneous magnetic moment along the axis *c* equals about 0.005 Gs. As the sample is heated up to 20.8 K, the spontaneous magnetic moment monotonously decreases to zero. All dependences of magnetic susceptibility $M(T)/H$ exhibit two features: a jump at T_1 and a kink at T_2 . These temperatures equal 20.84 and 21.86 K at a magnetic field strength of 10 kOe. The observed features testify that at establishing the basic antiferromagnetic order in LiNiPO₄ within the temperature interval from $T_{N1} = 20.8(5)$ K to $T_{N2} = 21.8(5)$ K an intermediate antiferromagnetic phase is formed. The sequence of continuous and sharp transitions at the temperature boundaries of the intermediate phase existence signifies that the intermediate phase is most likely an incommensurate antiferromagnetic state.