

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО - ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. Веркіна**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Хрустальов Володимир Михайлович

УДК 537.61, 537.62

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ LiCoPO_4 та LiNiPO_4
В СИЛЬНОМУ ІМПУЛЬСНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ**

01.04.11. – магнетизм

104 фізика і астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.М.Хрустальов (підпис здобувача)

**Науковий керівник: Харченко Микола Федорович,
академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор.**

Всі примірники дисертації ідентичні за змістом.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д64.175.02 _____ Богдан М.М.

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Хрустальов В.М. Особливості магнітних та магнетоелектричних властивостей кристалів LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в сильному імпульсному магнітному полі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.

Дисертація присвячена експериментальному виявленню нових індукованих сильним магнітним полем фазових переходів та змін електричної поляризації в антиферромагнітних кристалах літєвих ортофосфатів LiCoPO_4 і LiNiPO_4 з нецентросиметричною спонтанною спіновою структурою та з конкуренцією анізотропних і обмінних взаємодій.

Літєві ортофосфати кобальту та нікелю є антиферромагнітними магнітоелектриками, що належать до кристалів сімейства олівінів (LiMPO_4 , $M = \text{Co, Ni, Mn, Fe}$), що мають орторомбічну симетрію (просторова група D_{2h}^{16}). Антиферромагнітне впорядкування в них відбувається при температурі 21,8 К – в LiCoPO_4 та при 20,8 К – в LiNiPO_4 . При переході в магнетовпорядкований стан параметри елементарної магнітної комірки зберігаються, але втрачається симетрія відносно операції просторової інверсії. Магнітні іони разом з лігандним оточенням створюють гофровані шари, які перпендикулярні до кристалографічної осі a . Між собою шари з'єднані тетраедричними групами PO_4 . Шарувате розташування магнітних іонів та ієрархія обмінних зв'язків дозволяє віднести ці кристалічні сполуки до квазідвовимірних магнетиків, в яких важливу роль у формуванні магнітної структури можуть відігравати слабкі обмінні взаємодії. Особливо вони можуть виявити себе у сильному магнітному полі, яке компенсує дію основних обмінних зв'язків. Вони можуть призводити до створення неколінеарних і модульованих структур в магнітному полі і складної

поведінки намагніченості. Для цих сполук характерний сильний зв'язок між магнітною та електричною підсистемами.

Інформація щодо перебудови магнітної структури цих сполук та їх магнетоелектричних властивостей під впливом сильного магнітного поля є важливою для з'ясування механізмів виникнення в цих кристалах магнетоелектричної взаємодії.

В дисертаційній роботі було використано дві експериментальні методики: індукційний метод реєстрації змін магнітного моменту зразка при намагнічуванні в імпульсному магнітному полі (дослідженні польових та температурних залежностей диференційної магнітної сприйнятливості), та електрометричний метод реєстрації електричного потенціалу, що виникає на поверхні зразка під впливом магнітного поля (дослідження магнетоелектричного ефекту).

Поведінку диференціальної магнітної сприйнятливості LiCoPO_4 досліджено в сильному імпульсному магнітному полі, спрямованому вздовж вектора антиферромагнетизму L_{2y} , в діапазоні температур 1,6 – 20,8 К. Виявлено, що перехід LiCoPO_4 з антиферромагнітного в насичений парамагнітний стан під дією магнітного поля ($H \parallel L_{2y} \parallel b$) при $T = 4.2$ К, відбувається шляхом трьох магнітних фазових переходів. Два переходи першого роду відбуваються в полях $H_1 = 117$ кЕ, $H_2 = 224$ кЕ, та один перехід другого роду в полі $H_3 = 275$ кЕ. При цьому намагніченість при кожному фазовому переході змінюється на величину, близьку до $1/3$ від намагніченості насичення, яке визначено як $3,6 \pm 0,5 \mu_B$ на один магнітний іон Co^{2+} . Виявлено високопольову магнітну фазу в інтервалі полів ($H_2 - H_3$), зміна намагніченості в якій відбувається майже лінійно із зміною напруженості магнітного поля.

Запропоновано можливі магнітні структури, що утворюються в LiCoPO_4 у високопольових фазах ($H > H_1$), в межах спрощеної класичної двовимірної колінеарної моделі. Визначено тип та величини енергії

обмінних взаємодій між найближчими іонами Co^{2+} в площині (bc) , та вздовж напрямку осей b та c . Всі взаємодії виявилися антиферромагнітними.

Показано, що причиною лінійного по полю збільшення намагніченості в інтервалі полів $(H_2 - H_3)$ може бути утворення модульованої, довгоперіодичної, колінеарної структури з квазібезперервною зміною намагніченості. Припускається, що причиною появи такої структури може бути слабка антиферромагнітна обмінна взаємодія між віддаленими магнітними іонами. Вплив такої взаємодії стає відчутним в сильному магнітному полі, яке компенсує дію основного антиферромагнітного обміну між найближчими іонами кобальту.

Виявлено нелінійну поведінку намагніченості при підході до другого фазового переходу в полі H_2 . Пояснення такої поведінки ґрунтується на появі флуктуаційної термічної переорієнтації магнітних моментів окремих іонів Co^{2+} . Використовуючи експериментально отриману криву намагніченості, розраховано енергію активації Δ_0 такого процесу.

Дослідження індукованої магнітним полем електричної поляризації виявили окрім лінійного магнітоелектричного ефекту в антиферромагнітній фазі LiCoPO_4 , повторну появу електричної поляризації у високопольовій фазі кристала, яка існує в полях 210-275 кЕ, та передує стану магнітного насичення. Виходячи з поведінки електричної поляризації у високопольовій фазі зроблено висновок, що поляризація, властива цій фазі, а не індукується магнітним полем. Визначено величину компоненти тензора магнітоелектричного ефекту α_{xy} в антиферромагнітній фазі при імпульсному намагнічуванні. Виходячи з отриманих магнетоелектричних властивостей високопольових фаз запропоновано їх можливі магнітні структури та симетрію.

За результатами досліджень диференційної магнітної сприйнятливості при різних температурах побудовано близьку до адіабатичної магнітну фазову (H, T) діаграму LiCoPO_4 . У високопольовій магнітній фазі виявлено лінію магнітних фазових переходів першого роду,

що має прикінцеву критичну точку. Визначено також координати критичної точки, в якій з'єднуються лінія фазових переходів між двома високопольовими фазами та лінія переходів в насичений парамагнітний стан.

При дослідженні диференційної магнітної сприйнятливості антиферромагнітного LiNiPO_4 виявлено, що при гелієвих температурах, в імпульсному магнітному полі до 275 кЕ, спрямованому вздовж вектора антиферромагнетизму $\mathbf{H} \parallel L_{2z} \parallel z \parallel c$, відбувається перебудова його магнітної структури шляхом п'ятих магнітних фазових переходів у полях $H_1 = 125$ кЕ, $H_2 = 164$ кЕ, $H_3 = 192$ кЕ, $H_4 = 198$ кЕ та $H_5 = 213$ кЕ.

Дослідження індукованої магнітним полем електричної поляризації в LiNiPO_4 виявили, що при орієнтації магнітного поля $\mathbf{H} \parallel L_{2z} \parallel z \parallel c$ електрична поляризація $P_x(H_z)$ спостерігається як в антиферромагнітній (до 130 кЕ), так і в високопольовій фазі, в інтервалі полів від 200 до 215 кЕ. Тим самим встановлено що високо польова фаза V є нецентросиметрична. Зроблено аргументоване припущення, що у високопольовій фазі V, електрична поляризація є проявом лінійного магнетоелектричного ефекту. На це вказує лінійна по полю залежність $P_x(H_z)$, яка при екстраполяції до нульового значення поля дає величину поляризації, близьку до нуля. Ця обставина може вказувати на співмірність магнітної структури у фазі V.

Показано, що в антиферромагнітній фазі електрична поляризація має як лінійну, так і кубічну по полю складові. Причиною появи кубічної складової електричної поляризації може бути індукована магнітним полем зміна величини компоненти вектора антиферромагнетизму L_{3x} . Визначено величину компоненти тензора лінійного магнітоелектричного ефекту α_{xz} в антиферромагнітній фазі.

За результатами досліджень диференційної магнітної сприйнятливості в інтервалі температур 1,6 – 20,8 К побудовано фазову (H, T) діаграму магнітних станів для LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі до 285 кЕ. Виявлено температури, при яких спостерігається сходження ліній фазових

переходів і можливе існування критичних точок. Висока складність фазової діаграми вказує на значну конкуренцію взаємодій в антиферромагнітному LiNiPO_4 .

Ключові слова: літій кобальтовий ортофосфат, літій нікелевий ортофосфат, магнітний фазовий перехід, імпульсне магнітне поле, магнітоелектричний ефект, магнітна фазова діаграма.

ABSTRACT

V.M. Khrustalyov. Specifics of the magnetic and magnetoelectric properties of the crystals LiCoPO_4 and LiNiPO_4 in high pulse magnetic field. – Manuscript.

Thesis for a candidates degree in physics and mathematics by speciality 01.04.11 – magnetism. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkov, 2018.

The dissertation is devoted to the experimental revealing of new phase transitions and changes of electric polarization induced by a strong magnetic field in antiferromagnetic crystals of lithium orthophosphates LiCoPO_4 and LiNiPO_4 with a noncentrosymmetric spontaneous spin structure and with the competition of anisotropic and exchange interactions.

Lithium orthophosphates of cobalt and nickel are antiferromagnetic magnetoelectric crystals belong to the olivine family (LiMPO_4 , $M = \text{Co, Ni, Mn, Fe}$) with orthorhombic symmetry (space group is D_{2h}^{16}). At the temperatures below 21.8 K for LiCoPO_4 and 20.8 K for LiNiPO_4 these compounds undergoes an antiferromagnetic transition. Antiferromagnetic ordering takes place with preservation of the unit cell, which contains four formula units of LiMPO_4 , but the spatial inversion operation is lost. Magnetic ions with ligands environment make puckered planes which are perpendicular to the crystallographic axis a . The planes are connected by PO_4 tetrahedrons.

Layered arrangement of magnetic ions and hierarchy of exchange bonds allows attribute these crystalline compounds to quasi-two-dimensional magnets in which weak interactions can play the important role in formation of their magnetic structure. Such exchange interactions can show itself in a strong magnetic field, which compensate the main exchange bonds. These can lead to the formation of non-collinear and modulated structures, and complex magnetic behavior as well. In these compounds the coupling between magnetic and electrical subsystems is usually quite strong, because of existing the spatial

inversion center is fully determined by symmetry of magnetic ordering. The change in their magnetic structure have substantially affect on electric polarization behavior. The information concerning transformation of magnetic structure and magnetoelectric properties of these compounds under high magnetic field is important for understanding the mechanisms of formation magnetoelectric interaction in these crystals.

In this work there are two experimental methods were used: an induction method for magnetization measurements in pulsed magnetic field (for the study of differential magnetic susceptibility and its field and temperature dependences), and the electrometric measurements of electric potential induced on the sample surface under influence of a magnetic field (for study of the magnetoelectric effect).

The behavior of the differential magnetic susceptibility of LiCoPO_4 in a strong pulsed magnetic field applied along the antiferromagnetic vector \mathbf{L}_{2y} in the temperature range 1.6 – 20.8 K has been studied. It has been found that the transition from antiferromagnetic to saturated state in LiCoPO_4 in magnetic field ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2y} \parallel b$) at $T = 4.2$ K occurs through three phase transitions. There are two transitions of the first order in the fields $H_1 = 118$ kOe, $H_2 = 224$ kOe, and one phase transition of the second order in the field $H_3 = 283$ kOe has been found. The change in magnetization at each phase transition was about 1/3 of the saturated value, which has been found as 3.6 ± 0.5 μB per magnetic Co^{2+} ion. The high-field phase in the range (H_2, H_3) with almost linearly changes in magnetization when increasing magnetic field has been found.

Possible magnetic structures formed in LiCoPO_4 in high-field phases ($H > H_1$) are proposed within the framework of the simplified classical two-dimensional collinear model. The type of the exchange interactions and its energy values between nearest Co ions has been determined in the bc plane, and along b and c axes. All interactions are found antiferromagnetic.

It was shown that the linear changes in magnetization in the field interval (H_2, H_3) can be caused by a formation of a modulated, long-periodic,

collinear structure with quasicontinuous changes in magnetization. It is supposed that such structure can be formed due to a weak antiferromagnetic exchange interaction between distant magnetic ions. The effect of such interaction becomes appreciable in a strong magnetic field which compensates the main antiferromagnetic coupling between the closest Co ions.

The nonlinear behavior of magnetization LiCoPO_4 before the second phase transition at H_2 has been considered. Such magnetization behavior can be caused by fluctuation reorientations of separate magnetic moments under the influence of temperature. The activation energy Δ_0 has been calculated using the obtained magnetization data.

The study of the electric polarization in LiCoPO_4 induced by a magnetic field showed that in addition to the linear magnetoelectric effect in the antiferromagnetic phase, the reappearance of electric polarization is observed in the high-field phase within the field strength interval 210-275 kOe, precedes of the magnetic saturated state. On the assumption of behavior of electric polarization in the high-field phase it is concluded that electric polarization is inherent in this phase and is not induced by the magnetic field. The value of the magnetoelectric susceptibility tensor component α_{xy} in the low-field antiferromagnetic phase under pulsed magnetization has been estimated. The possible magnetic structures and its symmetry have been proposed for each high-field phase based on their magnetoelectric properties.

According to the results of differential magnetic susceptibility measurements a phase (H,T) -diagram of magnetic states for LiCoPO_4 . An additional line of the first order magnetic phase transitions with an endpoint has been found. The position of the critical point which connects transition lines between two high-field phases and the phase of magnetic saturation has been determined.

The differential magnetic susceptibility study of LiNiPO_4 showed that at the helium temperatures the applying pulsed magnetic field up to 275 kE, directed along the antiferromagnetic vector ($H//c$), leads to the transformation of magnetic structure through five phase transitions at $H_1 = 125$ kE, $H_2 = 164$ kE, $H_3 = 192$ kE, $H_4 = 198$ kE and $H_5 = 213$ kE.

The study of induced by magnetic field electric polarization in LiNiPO_4 has been revealed that at orientation $H//x//c$, the electric polarization $P_x(H_z)$ is observed both in the antiferromagnetic (below 130 kOe) and a high-field phase within the field strength interval 200 – 215 kOe. It follows that the high-field phase V is non-centrosymmetrical. Also the reasoned assumption has been made that the electric polarization in the high-field phase V connected with linear magnetoelectric effect. This follows from linear behavior of the dependence $P_x(H_z)$, which extrapolation to zero field gives value of electric polarization close to zero. Such a fact can denote to commensurate magnetic structure in the phase V.

It was shown that in the antiferromagnetic phase the electric polarization in addition to the linear component also contains the cubic one. The cause of appearing the cubic component of electric polarization can be induced by magnetic field changing of the value of antiferromagnetic vector \mathbf{L}_{3x} . The component α_{xz} of the magnetoelectric susceptibility tensor in the low-field antiferromagnetic phase under pulsed magnetization has been estimated.

According to the experimental results of differential magnetic susceptibility study a phase (H, T)-diagram of magnetic states for LiNiPO_4 in a pulsed magnetic field up to 285 kOe was constructed in the temperature range 1.6 – 20.8 K. The temperature interval, with a convergence of the phase transition lines and as a fact the possible existence of critical points within this region has been found. The high complexity of the phase diagram indicates a significant competition of interaction in antiferromagnetic LiNiPO_4 .

Keywords: lithium orthophosphate of cobalt, lithium orthophosphate of nickel, magnetic phase transition, pulsed magnetic field, magnetoelectric effect, magnetic phase diagram.

Список публікацій здобувача.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 15 наукових працях, серед яких 5 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах:

1. **Khrustalyov V.M.** Multi-step-like magnetization of LiNiPO_4 in a pulse magnetic field / **V.M. Khrustalyov**, V.N. Savitsky, N.F. Kharchenko // Czechoslovak Journal of Physics. Suppl. – 2004. – V.54, №4. – P. 27–30.
2. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в сильно анизотропном антиферромагнитном кристалле LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, **В.М. Хрусталев**, В.Н. Савицкий. // ФНТ. – 2010. – Т.36, №6. – С. 698 – 706.
3. **Khrustalyov V.M.** Magnetoelectric effect in antiferromagnetic LiCoPO_4 in pulsed magnetic fields / **V.M. Khrustalyov**, V.M. Savytsky, and M.F. Kharchenko. // Low Temp. Phys. – 2016. – V.42, №4. – P. 280 – 285.
4. **Хрусталёв В.М.** Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнитном LiNiPO_4 в импульсном магнитном поле / **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко. // ФНТ. – 2016. – Т.42, №12. – С. 1438 – 1442.
5. **Хрусталёв В.М.** (H,Ti)-диаграмма индуцированных импульсным магнитным полем магнитных превращений в антиферромагнитном LiCoPO_4 / **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко. // ФНТ. – 2017. – Т.43, №11. – С. 1669 – 1675.
6. **Khrustalyov V.M.** Field-induced magnetic phase transitions in LiNiPO_4 / **V.M. Khrustalyov**, N.F. Kharchenko, V.N. Savitsky // MEIPIC-5: Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals: NATO Advanced Research Workshop: book of proceedings – Sudak, 2004. – P. 235.
7. **Khrustalyov V.M.** Multi-step-like magnetization of LiNiPO_4 in a pulse magnetic field / **V.M. Khrustalyov**, V.N. Savitsky, N.F. Kharchenko // CSMAG`04: 12-th Czech and Slovak Conf. of Magnetism, July 12 – 15, 2004: book of abstracts – Kosice, 2004. – P. 42.

8. Харченко М.Ф. Індуковані магнітним полем спін-орієнтаційні переходи в антиферомагнітному LiCoPO_4 / М.Ф. Харченко, В.М. Савицький, **В.М. Хрустальов** // ІЕФ-2005: Конференція молодих учених і аспірантів Інституту електронної фізики НАН України, 18 – 20 травня, 2005 р.: тези доповідей – Ужгород, 2005. – С. 51.
9. **Khrustalyov V.** High-field magnetization of magnetoelectric antiferromagnet LiCoPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, N. Kharchenko // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, September 4 – 7, 2006: book of abstracts – Lviv, 2006. – P. 90.
10. **Хрустальов В.М.** Особливості переходу LiCoPO_4 з антиферомагнітного у насичений парамагнітний стан під впливом імпульсного магнітного поля / **В.М. Хрустальов**, В.М. Савицький, М.Ф. Харченко // СММТ-2008: Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології: всеукраїнська конференція молодих учених, 12 – 14 листопада, 2008 р.: тези доповідей – Київ, 2008. – С. 146.
11. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в антиферромагнитном LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий // НМММ-XXI: Новое в магнетизме и магнитных материалах: XXI Международная конференция, 28 июня – 4 июля, 2009 р.: материалы конференции – Москва, 2009. – С. 541.
12. **Хрустальов В.М.** Індукована магнітним полем спінова переорієнтація в антиферомагнітному магнітоелектрику LiCoPO_4 / **В.М. Хрустальов**, М.Ф. Харченко, В.М. Савицький // ЕВРИКА-2012: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців, 19 – 22 квітня, 2012 р.: тези доповідей – Львів, 2012. – С. D69.
13. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnet LiCoPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // FM&NT-2015: Functional Materials and Nanotechnologies, October 5 – 8, 2015: book of abstracts – Vilnius, 2015. – P. 150.

14. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnets LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics, September 5 – 9, 2016: book of abstracts – Palanga, 2016. – P. 57.
15. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnet LiNiPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // ICPYS LTP 2017: The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017: book of abstracts – Kharkiv, 2017. – P. 85.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1	
МАГНІТНІ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЄВИХ ОРТОФОСФАТІВ (ОГЛЯД).....	25
1.1 Магнетоелектричні мультифероїки та магнітні властивості сильно анізотропних антиферомагнетиків в сильному магнітному полі.....	25
1.2 Кристалічна та магнітна структура літєвих ортофосфатів 3-d перехідних елементів з сімейства олівінів.....	30
1.3 Магнітні та магнетоелектричні властивості літєвих ортофосфатів кобальту та нікелю.....	34
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	47
2.1 Одержання імпульсного магнітного поля до 300 кЕ.....	47
2.2 Методика магнітних вимірювань.....	52
2.3 Методика вимірювань індукованої магнітним полем електричної поляризації.....	57
2.4 Методика зміни та контролю температури зразка при вимірах температурних залежностей.....	59
2.5 Конструкція поворотного механізму для вимірювань кутових залежностей величин полів фазових перетворень.....	59
2.6 Досліджувані зразки та метод їх орієнтації відносно напрямку зовнішнього магнітного поля.....	62
Висновки.....	65
РОЗДІЛ 3	
МАГНІТНІ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ LiCoPO_4	66
3.1 Диференційна магнітна сприйнятливість та намагніченість LiCoPO_4	66
3.1.1 Магнітна сприйнятливість LiCoPO_4 при різних швидкостях зміни магнітного поля.....	69
3.1.2 Лінійне зростання намагніченості в інтервалі H_2 - H_3	71

3.1.3	Можливі магнітні структури у наближенні пласкої моделі Ізінга. Розрахунок констант обмінної взаємодії.....	73
3.1.4	Нелінійна зміна намагніченості що передує другому переходу	79
3.2	Індукована магнітним полем електрична поляризація в LiCoPO_4	83
3.2.1	Електрична поляризація у високопольовій фазі.....	83
3.2.2	Особливості електричної поляризації поблизу першого переходу	85
3.2.3	Можливі магнітні структури з урахуванням сусідніх шарів та їхня симетрія	88
3.3	Магнітна фазова Н-Т діаграма LiCoPO_4	92
3.3.1	Поведінка диференційної магнітної сприйнятливості при різних температурах.....	92
3.3.2	Індукована магнітним полем електрична поляризація при різних температурах.....	98
3.3.3	Фазова діаграма.....	100
	Висновки	103
РОЗДІЛ 4		
	МАГНІТНІ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ LiNiPO_4	104
4.1	Диференційна магнітна сприйнятливість та намагніченість LiNiPO_4	104
4.2	Індукована магнітним полем електрична поляризація в LiNiPO_4	106
4.3	Магнітна фазова Н-Т діаграма для LiNiPO_4	111
4.3.1	Поведінка диференційної магнітної сприйнятливості LiNiPO_4 при різних температурах	111
4.3.2	Фазова діаграма.....	114
	Висновки	116
	ВИСНОВКИ.....	117
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	120
	ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації	132
	ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації	135

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

M – намагніченість

H – напруженість магнітного поля

χ – магнітна сприйнятливість

T – температура

Z – кількість магнітних іонів в елементарній комірці

z – кількість найближчих сусідів магнітного іона

T_N – температура антиферомагнітного впорядкування

T_i – початкова температура зразка

μ_B – магнетон Бора

ТКО – температурний коефіцієнт опору

АФМ – антиферомагнетик, антиферомагнітний

ФМ – феромагнетик, феромагнітний

ПМ – парамагнетик, парамагнітний

ВСТУП

Актуальність теми. Взаємозв'язок електричної та магнітної підсистем в магнітовпорядкованих кристалах, що не є симетричними відносно дії операції просторової інверсії, призводить до появи магнітоелектричних ефектів, які проявляються у появі електричної поляризації, під впливом зовнішнього магнітного поля, або навпаки – появі намагніченості у електричному полі. В останні десятиріччя спостерігається підвищення інтересу до вивчення магнітоелектричних сполук, який стимулюється все більшою потребою у нових багатофункціональних матеріалах із заданими фізичними властивостями. Науковий інтерес до антиферомагнітних кристалів з сімейства літєвих олівінів (LiMPO_4 , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) зумовлений, перш за все, їх сильними магнітоелектричними властивостями. Зокрема, величина коефіцієнтів лінійного магнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 близька до рекордної серед сполук 3d-перехідних елементів. Іншим важливим аспектом є перспектива практичного використання літєвих ортофосфатів перехідних металів в якості електродного матеріалу в літій-іонних акумуляторах. Інформація щодо зміни електричних характеристик цих матеріалів під впливом зовнішнього магнітного поля і температури можуть бути корисною при пошуку способів оптимізації їхніх функціональних та фізико-хімічних властивостей. Хоча виявлені в LiCoPO_4 та LiNiPO_4 компоненти магнітоелектричного тензора і відповідають симетрії їх магнітної структури, встановленої нейтронографічними методами в перших експериментах, деякі інші властивості, зокрема надслабкий феромагнетизм, виявлений пізніше в цих антиферомагнетиках, не узгоджуються з ними. Повторні нейтронографічні дослідження літєвих олівінів кобальту і нікелю виявили незначну відмінність спінових структур обох кристалів від запропонованих у перших дослідженнях, але й вони не пояснюють існування слабого феромагнетизму. Питання щодо реальних магнітних структур літєвих олівінів нікелю та кобальту до цього часу

залишається відкритим. Складність задачі спричинена існуванням в елементарній комірці кристала чотирьох орієнтаційно нееквівалентних низько симетричних магнітних вузлів та конкуренцією обмінних взаємодій. Структура обмінних зв'язків в кристалах LiMPO_4 дозволяє віднести ці сполуки до квазідвовимірних магнетиків (J.Mays, 1964), і вирішальну роль у формуванні магнітної структури кристалів цього сімейства в магнітному полі можуть відігравати слабкі обмінні взаємодії. Їх роль має збільшуватись у сильному магнітному полі, яке при певній його орієнтації може скомпенсувати дію основних обмінних взаємодій. Кристалічні сполуки сімейства LiMPO_4 належать до магнетоелектриків II типу з сильним зв'язком між їх магнітною та електричною підсистемами, в яких зміна магнітної структури суттєво впливає на поведінку електричної поляризації. Ця обставина може сприяти з'ясуванню механізмів виникнення електричної поляризації кристалів олівінів, виходячи з експериментальних даних про їх магнітні і електричні властивості в сильному магнітному полі, що спричиняє спін-переорієнтаційні фазові переходи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, представлені у дисертаційній роботі виконано у відділі оптичних і магнітних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, та здійснено у рамках тематичного плану відповідно до відомчих тем:

«Низькотемпературні властивості магнітоконцентрованих фероїків та твердотільних систем» (шифр теми 1.4.10.4.10, державний реєстраційний номер 0104U003035, термін виконання 2004 – 2006 рр.).

«Низькотемпературні властивості мультифероїків та структурованих і металоорганічних магнетиків» (шифр теми 1.4.10.4.11, державний реєстраційний номер 0107U000940, термін виконання 2007 – 2011 рр.).

«Низькотемпературні магнітні та оптичні властивості фероїків» (шифр теми 1.4.10.4.12, державний реєстраційний номер 0112U002636, термін виконання 2012 – 2016 рр.).

«Фізичні властивості магнетоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (шифр теми 1.4.10.4.13, державний реєстраційний номер 0117U002288, термін виконання 2017 – 2021 рр.).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у виявленні нових індукованих сильним магнітним полем спін-переорієнтаційних фазових переходів та змін електричної поляризації в антиферомагнітних кристалах літєвих ортофосфатів LiCoPO_4 і LiNiPO_4 .

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- експериментально дослідити при різних температурах польові залежності диференційної магнітної сприйнятливості кристалів LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в сильному імпульсному магнітному полі, спрямованому вздовж основного вектора антиферомагнетизму;
- дослідити поведінку електричної поляризації кристалів LiCoPO_4 та LiNiPO_4 при зміні їх магнітної структури, спричиненої фазовими перетвореннями у сильних магнітних полях;
- запропонувати можливі моделі магнітних структур, що утворюються в цих кристалах внаслідок спінових переорієнтацій;
- побудувати магнітні фазові (H , T) діаграми для обох кристалів.

Об'єктом дослідження є процеси намагнічування та електричної поляризації в літєвих ортофосфатах LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в сильних магнітних полях.

Предметом дослідження є індуковані магнітним полем магнітні фазові переходи та магнетоелектричні властивості виявлених фаз LiCoPO_4 та LiNiPO_4 .

Методи дослідження. Для вирішення поставлених в роботі завдань використані наступні експериментальні методи досліджень: імпульсний метод генерації сильного магнітного поля, який дозволяє одержувати

магнітні поля до 300 кЕ, індукційну методику для вимірювань диференційної магнітної сприйнятливості та метод електрометричних вимірювань для дослідження індукованої магнітним полем електричної поляризації внаслідок магнітоелектричного ефекту.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше виявлено в кристалі LiCoPO_4 при гелієвих температурах, за умов орієнтації магнітного поля вздовж вектора антиферромагнетизму, додаткову високопольову магнітну фазу та встановлено, що перехід з антиферромагнітного в насичений парамагнітний стан відбувається шляхом трьох магнітних фазових переходів. Запропоновано теоретичну модель перебудови спінової структури кристала в магнітному полі.
2. Вперше побудовано магнітну фазову температурно-польову діаграму кристала LiCoPO_4 , і показано, що вона містить додаткову лінію магнітних фазових переходів першого роду з прикінцевою критичною точкою та дві потрійні критичні точки. Виявлено, що друга високопольова фаза не має центра симетрії і їй властива електрична поляризація.
3. Вперше експериментально встановлено, що в кристалі LiNiPO_4 при гелієвих температурах за умови орієнтації магнітного поля вздовж основного вектора антиферромагнетизму відбувається багатоступенева перебудова магнітної структури, та виявлено п'ять високопольових магнітних фаз, одній з яких властивий магнетоелектричний ефект.
4. Вперше побудовано магнітну фазову температурно-польову діаграму кристала LiNiPO_4 та виявлено на ній області збіжності ліній фазових переходів. Показано, що діаграма містить високопольову потрійну критичну точку.
5. Вперше показано, що низькопольовій антиферромагнітній фазі кристала LiNiPO_4 властивий як лінійний, так і кубічний по полю магнетоелектричні ефекти.

Практична цінність отриманих результатів. Отримані результати досліджень магнітних властивостей кристалів LiCoPO_4 та LiNiPO_4 розширюють існуючі знання про спін-переорієнтаційні фазові перетворення в антиферомагнетиках і є важливими для створення теоретичного опису магнітних перетворень в кристалах сильноанізотропних, багатопідграткових, низькосиметричних антиферомагнетиків з конкуренцією взаємодій. Отримана інформація щодо магнетоелектричних властивостей високопольових фаз кристалів LiCoPO_4 та LiNiPO_4 , що утворюються під дією зовнішнього магнітного поля, важлива для розкриття механізмів виникнення електричної поляризації в кристалах літєвих ортофосфатів з близькою до рекордної для 3d-сполук сталої лінійного магнетоелектричного ефекту, і може бути використана для створення високоефективних магнетоелектричних матеріалів. Дані щодо зміни електричних характеристик цих сполук під впливом зовнішнього магнітного поля і температури можуть бути корисними при пошуку способів оптимізації їхніх функціональних та фізико-хімічних властивостей як катодного матеріалу в літій-іонних джерелах живлення. Одержані знання про зміну спінової структури нецентросиметричних, багатопідграткових антиферомагнетиків в магнітному полі і їх магнетоелектричні властивості можуть бути використані в навчальних університетських курсах при підготовці магістрів за спеціальністю «магнетизм». Розроблена методика вимірювань електричної поляризації кристалів при низьких температурах розширила можливості існуючої імпульсної магнетометричної установки та дозволила проводити дослідження магнетоелектричних ефектів в сильних імпульсних магнітних полях. Створений електрометричний модуль та вдосконалені компоненти магнетометричної частини установки будуть використовуватись в подальшому для вивчення магнітних і електричних властивостей магнетиків в сильних полях.

Особистий внесок здобувача. У всіх роботах, що були виконані у співавторстві і увійшли до дисертації, автор брав активну участь на всіх етапах наукового дослідження. Він особисто виконав експериментальні виміри магнітних та магнетоелектричних властивостей кристалів літєвих ортофосфатів кобальту і нікелю, проаналізував температурні і польові залежності магнітної сприйнятливості та поляризації та побудував фазові температурно-польові діаграми. Дисертант провів симетрійний аналіз можливих спінових високопольових структур в літій кобальтовому ортофосфаті та виконав розрахунки величин обмінних взаємодій. Він брав активну участь в обговоренні результатів і в написанні статей. Автор суттєво вдосконалив пристрої для вимірів диференційної магнітної сприйнятливості зразків в імпульсних магнітних полях до 300 кЕ при гелієвих і водневих температурах та розробив і виготовив електрометричний блок для вимірювання електричної поляризації, індукованої в зразках імпульсним магнітним полем. Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені та доповідались автором на таких вітчизняних та міжнародних наукових конференціях:

- NATO Advanced Research Workshop "Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals" (MEIPIC-5), September 21 – 24, 2003, Sudak, Crimea;
- 12-th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG`04), July 12 – 15, 2004, Kosice, Slovakia;
- Конференція молодих вчених і аспірантів Інституту електронної фізики НАН України "ІЕФ-2005", 18 – 21 травня 2005 р., м. Ужгород, Україна;
- VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, September 4 – 7, 2006, Lviv, Ukraine;

- Всеукраїнська конференція молодих учених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (СММТ-2008), 12 – 14 листопада 2008 р., м. Київ, Україна;
- XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXI), 28 июня – 4 июля 2009 г., г. Москва, РФ;
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців ЄВРИКА-2012, 19 – 22 квітня 2012 р., Львів, Україна;
- Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015), October 5 – 8, 2015, Vilnius, Lithuania;
- IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics, September 5 – 9, 2016, Palanga, Lithuania;
- The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” – ICPYS LTP 2017, May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 15 наукових працях: 5 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-5] та 10 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [6-15].

РОЗДІЛ 1

МАГНІТНІ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЄВИХ ОРТОФОСФАТІВ (ОГЛЯД)

1.1 Магнетоелектричні мультифероїки та магнітні властивості сильно анізотропних антиферомагнетиків в сильному магнітному полі

Взаємозв'язок між магнітною та електричною підсистемами, що призводить до появи електричної поляризації матеріалу у зовнішньому магнітному полі, або до намагніченості під впливом електричного поля було вперше передбачено П'єром Кюрі ще у 1894 році [16]. В роботах Л.Д. Ландау та Є.М. Ліфшица [17] було проведено теоретичне обґрунтування існування магнітоелектричного ефекту в магнетовпорядкованих матеріалах виходячи з умов їх магнітної симетрії. А першою сполукою, в якій було передбачено [18], та невдовзі експериментально спостережено [19] існування лінійного магнітоелектричного ефекту був антиферомагнетик Cr_2O_3 . У цей же час Г.А. Смоленський та ін. [20,21] синтезували перший (на сьогодні встановилась назва – *феромагнетоелектрик*) – кристалічну сполуку, в якій співіснувало як магнітне, так і фероелектричне впорядкування. Зараз феромагнетоелектрики не рідко називають *мультифероїками*, скорочуючи більш коректну назву *магнетоелектричний мультифероїк*. Термін «мультифероїк» було впроваджено Г. Шмідом в 1994 році [22] для позначення великого класу кристалів, в яких одночасно співіснують два або більше типів впорядкування в одній фазі: магнітне (феромагнітне, феримагнітне чи антиферомагнітне впорядкування магнітних моментів), зарядове (фероелектрики, антифероелектрики) та дисторсійне (феро- та антифероеластики). Інтерес до цих сполук значно виріс в останні десятиріччя [23], що пов'язано з потребою у нових багатофункціональних матеріалах [24,25]. Вони стимулювали як наукові дослідження механізмів

взаємодії магнітної та зарядової підсистем в кристалах, так і розвиток технології синтезу та створення штучних магнетоелектричних структур з великими величинами магнітоелектричних коефіцієнтів [26] та ефектом гігантської магнетоємності [27-29].

У рамках феноменологічної теорії Ландау магнетоелектричні явища описують тензорами другого α_{ij} та третього рангу β_{ijk} , γ_{ijk} , що входять в термодинамічний потенціал магнітоелектричної системи:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (1.1)$$

$$P_i(H) = \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_j E_k, \quad (1.2)$$

$$M_i(E) = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k. \quad (1.3)$$

де: P_i та M_i – компоненти електричної поляризації та намагніченості, α_{ij} – компоненти тензора лінійного магнітоелектричного ефекту; компоненти тензорів третього рангу β_{ijk} та γ_{ijk} , що відповідають за квадратичні магнітоелектричний та електромагнітний ефекти.

Магнетоелектричні тензори α_{ij} і γ_{ijk} є непарними по відношенню до зміни інверсії часу, тому вони тотожно рівні нулю в тілах, в яких відсутнє магнітне впорядкування. Оскільки P – полярний, а H – аксіальний вектори, тензор α_{ij} також рівний нулю в кристалах, які симетричні відносно просторової інверсії. Для існування магнетоелектричного ефекту інверсія простору допустима лише у поєднанні з операцією інверсії часу $\bar{1}' = \bar{1} \cdot 1'$.

Що стосується нелінійних магнітоелектричних ефектів, що описуються тензором β_{ijk} , то вони можуть бути властивими лише

нецентросиметричним кристалам, як магнетовпорядкованим так і парамагнітним.

Механізми виникнення зарядового впорядкування у різних мультифероїків можуть суттєво відрізняються, і як наслідок, всі мультифероїки поділяють на два типи [30].

В мультифероїках I типу магнітна та електрична підсистеми впорядковуються незалежно одна від одної, при цьому температура магнітного впорядкування є зазвичай нижчою за температуру електричного впорядкування. Величини поляризації у таких сполуках доволі високі (~ 10 - 100 мкКл/см²), однак зв'язок між магнітною та електричною підсистемами дуже слабкий. Добре відомим представником цього класу мультифероїків є BiFeO_3 ($T_{FE} \sim 1100\text{K}$, $T_N = 643\text{ K}$, $P \sim 90$ мкКл/см²).

Мультифероїки II типу – відносно нещодавно відкриті матеріали [31,32], в яких зарядове впорядкування існує лише в магнетовпорядкованому стані. Для таких сполук характерні низькі температури впорядкування та сильний зв'язок магнітної та електричної підсистем. Однак величина поляризації доволі низька ($\sim 10^{-2}$ мкКл/см²). Прикладом мультифероїків II типу є TbMnO_3 .

Також в останні роки ведуться інтенсивні дослідження композитних матеріалів, що являють собою механічні суміші магнітних та сегнетоелектричних компонентів, які одержують за керамічною технологією, у вигляді багат шарових плівок або наноструктур [33]. Можливі симетрії структур, що дозволяють магнетоелектричний ефект, детально розглянуті в роботі [34].

Поведінка антиферомагнетиків у зовнішньому магнітному полі суттєво залежить від конкретного типу антиферомагнетика. При цьому важливу роль відіграє величина анізотропії та тип її (обмінна або одноіонна). Наявність феромагнітних взаємодій окрім антиферомагнітних, або їх конкуренція, може принципово змінити характер індукованих полем магнітних фазових переходів.

Антиферомагнітні сполуки можна поділити на два класи: (1) – з сильною магнітною анізотропією, в яких енергія анізотропії перевищує обмінну $H > H_{exch}$ (ізінгові магнетики), та (2) – ізотропні або слабо анізотропні (гейзенбергівські магнетики). Для класичних, двопідграткових слабо анізотропних антиферомагнетиків характерним є перекид спінів (створення спін-флоп фази) в полі, прикладеному вздовж легкої осі. В більшому полі, близькому до обмінного, відбувається захоплення спін-флоп фази шляхом фазового переходу 2-го роду. Як відомо ще з теоретичних робіт Ландау [35-37], Неєля [38] та Гортера [39] відсутність спін-флоп фази може забезпечити достатньо сильна анізотропія, яка орієнтує спіни обох підграток вздовж осі легкого намагнічування при всіх напруженостях магнітного поля. В них перехід в стан насиченого парамагнетика відбувається шляхом одного фазового переходу першого роду – перекидом магнітних моментів, спрямованих протилежно напрямку поля іншої підгратки, до напрямку вздовж поля. Цей перехід часто називають метамагнітним, а такі сильно анізотропні антиферомагнетики – мета магнетиками.

Однією з найпростіших моделей, яка демонструє ці властивості, є модель Ізінга, в якій спіни антипаралельні та спрямовані вздовж осі легкого намагнічування. Гамільтоніан для такої моделі має вигляд

$$H = J \sum_{i \neq j, \alpha=1, \beta=2} S_{\alpha, iz} S_{\beta, jz} + J' \sum_{i \neq j, k=\alpha, \beta} S_{k, iz} S_{k, jz} - \mu H \sum_i S_{iz}. \quad (1.4)$$

Перша сума описує антиферомагнітний обмін між іонами різних підграток, а друга – феромагнітний обмін між іонами однієї і тієї ж підгратки; S_{jz} – z -компонента j -го спину, яка може мати значення $\pm S$, μ – магнітний момент іона, та H – магнітне поле.

Намагніченість метамагнітних матеріалів у зовнішньому магнітному полі може мати різну поведінку в залежності від кількості магнітних

підґраток, характеру обмінних зв'язків та анізотропії. На рисунку 1.1 представлені фазові діаграми деяких метамагнітних сполук [40].

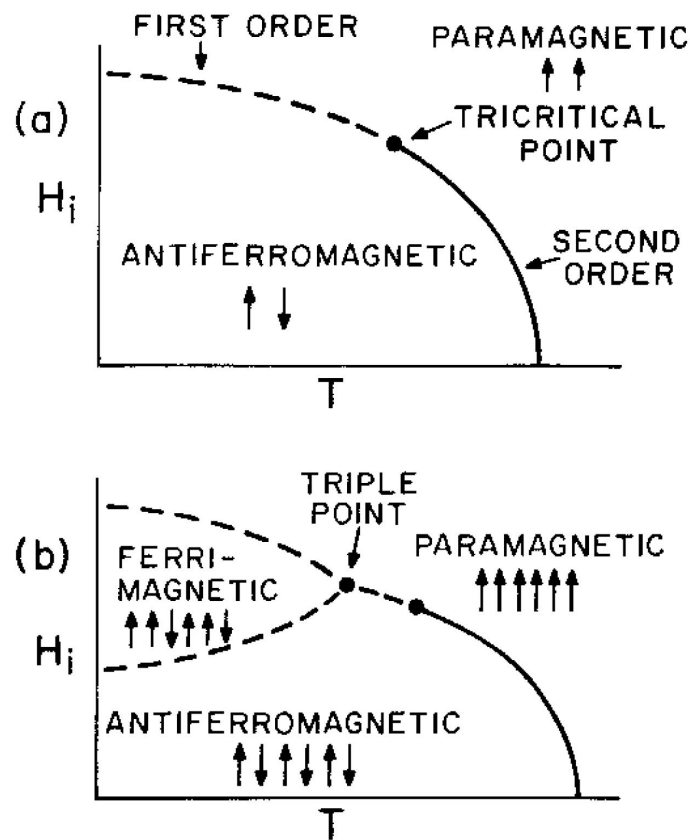


Рис.1.1. Схематичні фазові температурно-польові діаграми метамагнітних сполук $FeCl_2$ та $DyPO_4$ – (a), $CoCl_2 \cdot H_2O$ та $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ – (b). H_i – внутрішнє магнітне поле. Суцільною лінією та пунктиром позначено лінії фазових переходів 2-го та 1-го роду.

Найбільш відомими прикладами сильно анізотропних двошпідґраткових магнетиків є $FeCl_2$ та $DyPO_4$, фазова діаграма яких схематично показана на рис.1.1(a). Антиферромагнітне впорядкування цих сполук в нульовому полі є фазовим переходом 2-го роду [41], що відбувається при відповідних T_N . Але у зовнішньому магнітному полі при достатньо низькій температурі рід переходу в насичений парамагнітний стан змінюється на перший. Лінія фазових переходів другого роду при високих температурах та лінія переходів першого роду при низьких

температурах сходяться в точці, що відома як трикритична точка [42,43]. Магнітні сполуки з багатопідгратковою магнітною структурою, наприклад, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, схематична діаграма яких показана на рис.1.1(б), мають дещо іншу поведінку в магнітному полі. Нижче температури Нееля в цих сполуках утворюється шестипідграткова, колінеарна антиферромагнітна структура. В магнітному полі при високих температурах спостерігається один перехід 2-го роду з антиферромагнітної фази в насичену парамагнітну. Але при низьких температурах поведінка відрізняється. Спочатку відбувається фазовий перехід 1-го роду з антиферромагнітної в феримагнітну фазу, який супроводжується розворотом однієї підгратки у напрямку поля та стрибком намагніченості на $\frac{1}{3}$ від намагніченості насичення [44,45]. При збільшенні поля відбувається другий перехід 1-го роду з феримагнітної фази у фазу магнітного насичення. Лінії фазових переходів першого роду з'єднуються в потрійній точці, де починається лінія переходів антиферромагнетик-парамагнетик. Таким чином метамагнітні сполуки можуть мати більше одного магнітного фазового переходу при низьких температурах, і їх кількість може також змінюватися з температурою. Слід відзначити, що у антиферромагнітній, феромагнітній та насиченій парамагнітній фазах магнітні моменти орієнтовані вздовж осі легкого намагнічування, що зумовлено сильною магнітною анізотропією.

1.2 Кристалічна та магнітна структура літєвих ортофосфатів 3-d перехідних елементів з сімейства олівінів

Літєві ортофосфати із загальною формулою LiMPO_4 (де: $M = \text{Co}, \text{Li}, \text{Fe}, \text{Mn}$) належать до орторомбічної сингонії та ізоструктурні природному мінералу олівіну, який має просторову групу симетрії $Pnma = D_{2h}^{16}$ (просторова група №62 у [46]). В елементарній комірці міститься 4 формульних одиниці [47-50]. Магнітні іони займають кристалографічно еквівалентні 4(c)-позиції із симетрією m :

$$1: \left[\frac{1}{4} + \varepsilon, \frac{1}{4}, -\delta \right], 2: \left[\frac{1}{4} - \varepsilon, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} - \delta \right], 3: \left[\frac{3}{4} - \varepsilon, \frac{3}{4}, \delta \right], 4: \left[\frac{3}{4} + \varepsilon, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + \delta \right],$$

де: $\varepsilon = 0,0286$, $\delta = 0,0207$ [49] для LiCoPO_4 та $\varepsilon = 0,0256$, $\delta = 0,017$ [50] для LiNiPO_4 , та зв'язані центром інверсії. На рис.1.2 зображена кристалічна структура LiMPO_4 .

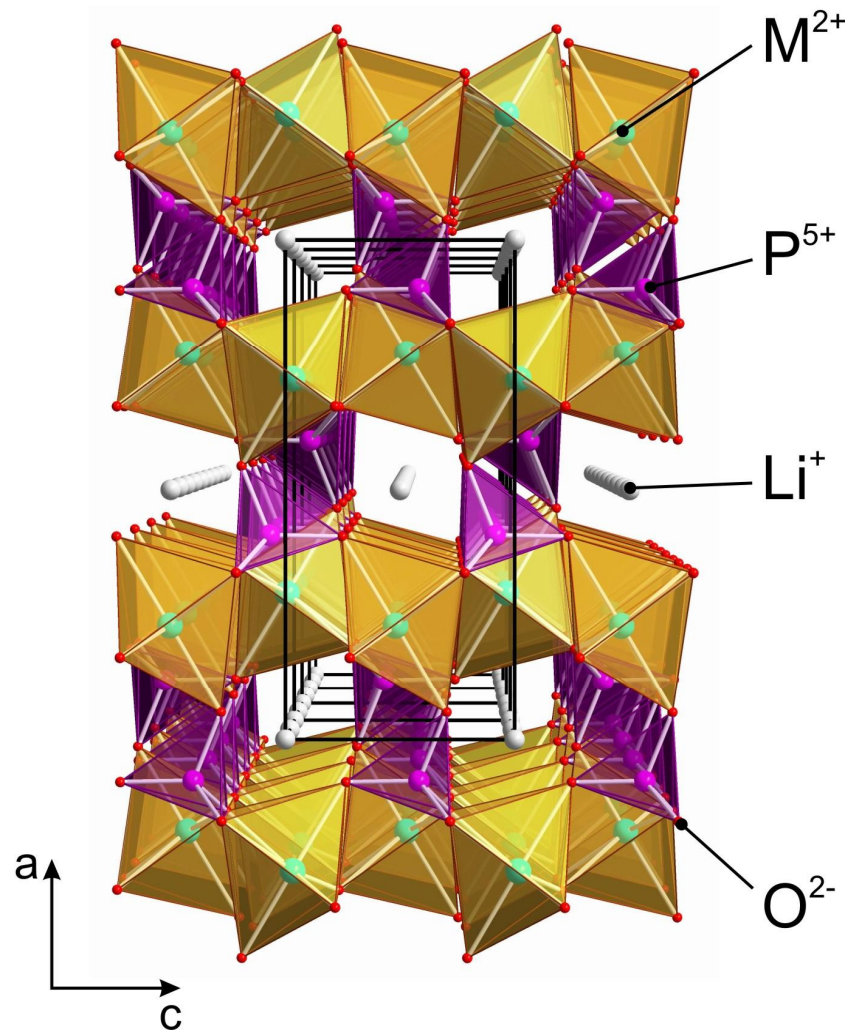


Рис.1.2. Кристалічна структура LiMPO_4 за даними [49,50].

Кисневе оточення іона M^{2+} формує сильно спотворені октаедри MO_6 , що створюють гофровані шари, перпендикулярні до осі a . Між собою шари з'єднуються тетраедрами PO_4 , які мають спільні s групами MO_6 іони кисню [51]. Завдяки низькій електронній провідності ($\sigma < 10^{-9}$ См/см при кімнатній температурі) літєві олівіни належать до класу діелектричних

сполук [52]. Кристалографічні параметри LiCoPO_4 та LiNiPO_4 , отримані з рентгеноструктурних досліджень, приведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Кристалографічні параметри для LiCoPO_4 [49] та LiNiPO_4 [48,50]

Сполука	a	b	c	T_N
LiCoPO_4	10.2001	5.9199	4.690	21.8 K
LiNiPO_4	10.032	5.855	4.681	20.8 K

На рис.1.3 приведено габітус кристалів групи LiMPO_4 , вказані індекси граней та орієнтація кристалографічних осей, а також приведено три ортогональні проекції та позначені найбільш важливі кути між площинами, що необхідно для орієнтації кристалів та приготування зразків.

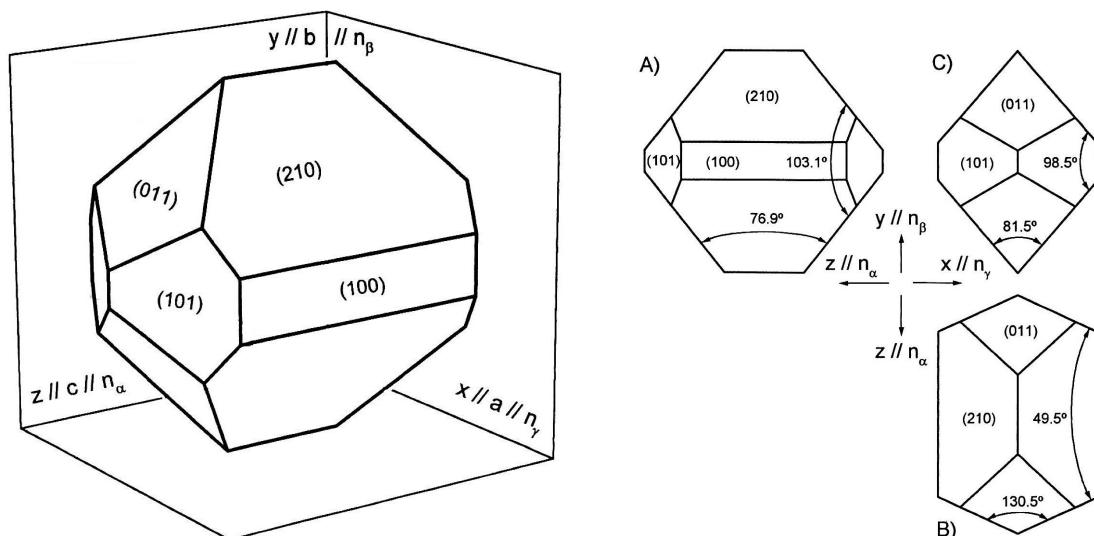


Рис.1.3. Габітус кристалів сімейства LiMPO_4 [53].

Рентгеноструктурні, магнітні та нейтронографічні дослідження LiCoPO_4 та LiNiPO_4 були вперше досліджені в роботах [54-56] на полікристалічних зразках. Згідно з результатами цих робіт магнітна структура олівінів LiMPO_4 являє собою колінеарну 4-підграткову сильно анізотропну, шарувату структуру з антиферомагнітною модою

$L_2 = C = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$. Магнітні моменти орієнтовані вздовж осі $b||y$ для LiCoPO_4 , та вздовж осі $c||z$ для LiNiPO_4 (рис.1.4).

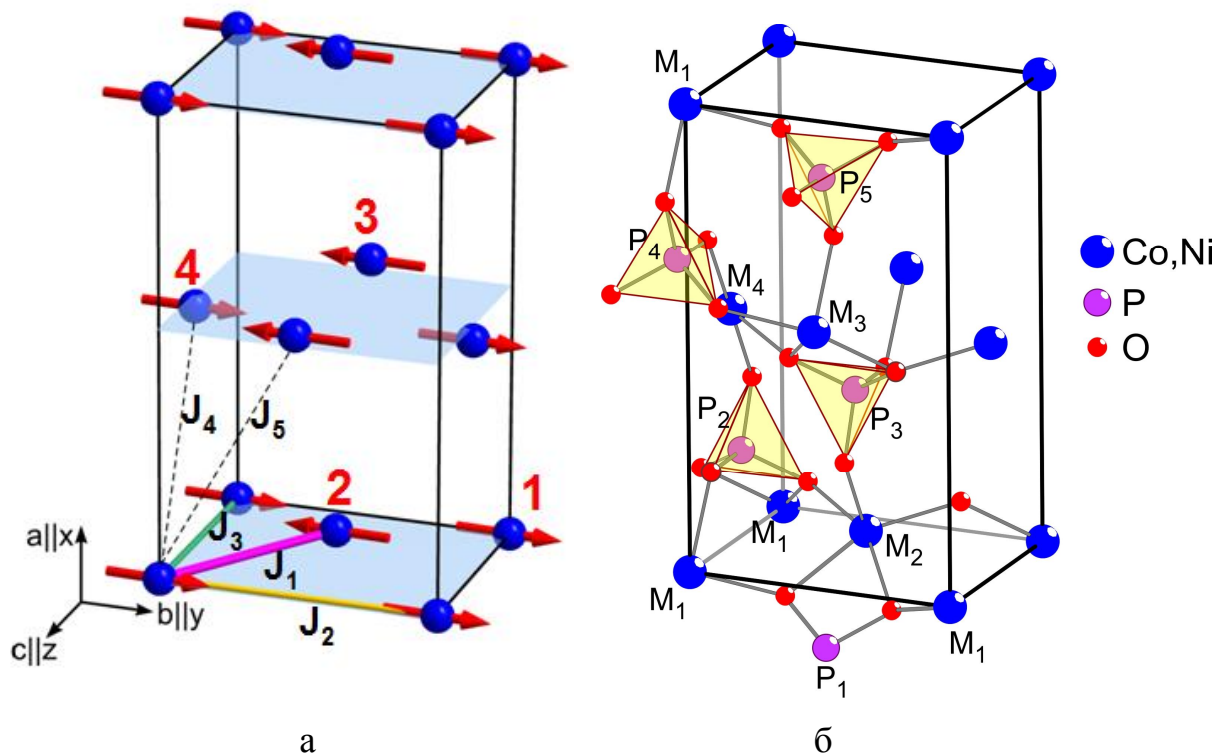


Рис.1.4. (а) – магнітна структура LiCoPO_4 згідно даних [54]. Через J_1 , J_2 та J_3 – схематично позначено обмінні зв'язки між магнітними іонами з одного шару, J_4 та J_5 – обмінні зв'язки між іонами з сусідніх шарів; (б) – фрагмент структури, який ілюструє формування обмінних зв'язків (за даними роботи [51]).

Антиферромагнітне впорядкування відбувається при температурі 20,8 К в LiCoPO_4 та при 21,8 К – в LiNiPO_4 зі збереженням елементарної комірки кристала. При магнітному впорядкуванні втрачається симетрія відносно операції просторової інверсії, при цьому операція симетрії антиінверсії $\bar{1}' = \bar{1} \cdot 1'$ залишається. Магнітна структура LiMPO_4 має орторомбічну симетрію та описується шубніковською групою $Pnma'(Sh_{62}^{445})$ [54,57,58] (точкова група mmm' для LiCoPO_4 та $mm't$ для LiNiPO_4). Шарувате розташування іонів та анізотропія обмінних зв'язків створюють в цих

сполуках квазідвовимірну спінову структуру [51,54,59], в якій вирішальну роль відіграє внутрішньосаровий обмін J_1 , J_2 та J_3 (див. рис.1.4(a)). Формування обмінних зв'язків проілюстровано на рис.1.4(б). Нумерація магнітних іонів М відповідає нумерації підґраток на рис.1.4(a). Нумерація іонів фосфору в групі (PO_4) є довільною і приведена для зручності. Іони кисню нумерації не мають щоб не захаращувати малюнок. Найсильніший обмінний зв'язок J_1 $\text{M}_1\text{-O-M}_2$ (або $\text{M}_3\text{-O-M}_4$) відбувається між «діагональними» іонами, що належать одному шару. Інші зв'язки між іонами в одному і тому ж шарі дещо слабкіші і формуються наступним чином: $\text{M}_1\text{-O-P}_1\text{-O-M}_1$ – вздовж напрямку $b//y$ (J_2), та $\text{M}_1\text{-O-P}_2\text{-O-M}_1$ вздовж напрямку $c//z$ (J_3). Обмінна взаємодія між іонами з сусідніх шарів (J_4 та J_5) суттєво слабкіша, бо формується за участю двох іонів кисню, що належать октаедру MO_6 і тетраедричній групі PO_4 при значно більшій відстані між магнітними іонами [51]. Міжсаровий зв'язок J_4 формується ланцюжком $\text{M}_1\text{-O-P}_2\text{-O-M}_4$, а J_5 – подвійним ланцюжком $\text{M}_1\text{-O-P}_4\text{-O-M}_3$ ($\text{M}_1\text{-O-P}_5\text{-O-M}_3$), але у напрямку, протилежно спрямованому відносно осі a (на малюнку не показано).

1.3 Магнітні та магнетоелектричні властивості літєвих ортофосфатів кобальту та нікелю

З точки зору симетрії всі магнітні іони займають еквівалентні позиції і, як наслідок, магнітна структура є повністю скомпенсованою, на що вказують перші нейтронні дослідження [54]. Така колінеарна магнітна структура добре підтверджується анізотропію магнітної сприйнятливості та її температурною поведінкою. Симетрія тензорів магнітоелектричних коефіцієнтів як LiCoPO_4 , так і LiNiPO_4 також задовольняє цій моделі. Однак подальші дослідження магнітних, оптичних та магнітоелектричних властивостей цих сполук виявили низку особливостей, які не узгоджуються між собою та із запропонованою моделлю їх магнітної структури.

Дослідження двозаломлення лінійно поляризованого світла в LiCoPO_4 , спрямованого вздовж напрямку вектора антиферромагнетизму, виявили сильний вплив повздовжнього магнітного поля $\mathbf{H} // \mathbf{b} // L_2$ на двозаломлюючі властивості кристалу [60]. Індуковане магнітним полем двозаломлення лінійно поляризованого світла виявилось порівнянним з спонтанним магнітним лінійним двозаломленням. При цьому напруженість зовнішнього магнітного поля була набагато меншою за ефективне обмінне поле. Крім того, спостерігались гістерезисні петлі індукованого полем двозаломлення лінійно поляризованого світла. Ці властивості можна пояснити, якщо допустити існування в кристалі слабо неколінеарної і, можливо, слабо модульованої, магнітної структури, яка може призвести до появи некомпенсованого магнітного моменту. Одна з таких гіпотетичних неспівмірних структур, яка дозволяє існування слабого феромагнітного моменту вздовж осі b , розглянута в роботі [61]. Прямого нейтронографічного підтвердження утворення таких структур в цьому антиферромагнетикі немає, але дослідження теплоємності LiCoPO_4 в магнітному полі виявили особливості, які не проявляють себе при магнітних вимірюваннях, і можуть бути наслідком слабкої перебудови магнітної структури [62]. Непрямою ознакою існування слабого феромагнетизму в LiCoPO_4 було утворення однорідного антиферомагнітного (монодоменного) стану в LiCoPO_4 під дією лише магнітного поля, спрямованого вздовж осі b [53,63]. Така поведінка не є характерною для скомпенсованих антиферомагнітних, магнетоелектричних сполук, в яких для одержання однодоменного стану необхідно прикласти як магнітне, так і електричне поля. При циклічному перемагнічуванні як в LiCoPO_4 [53,55,63], так і в LiNiPO_4 [61] виявлено гістерезис магнітоелектричних властивостей типу "метелик", який спостерігається поблизу T_N (рис.1.5). Таке явище спостерігається при намагнічуванні магнетоелектриків у присутності електричного та магнітного полів, та може бути проявом слабого феромагнітного моменту.

Можливі причини появи гістерезису магнітоелектричного ефекту, що спостерігається в LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в магнітному полі, обговорюється в роботах [61,54].

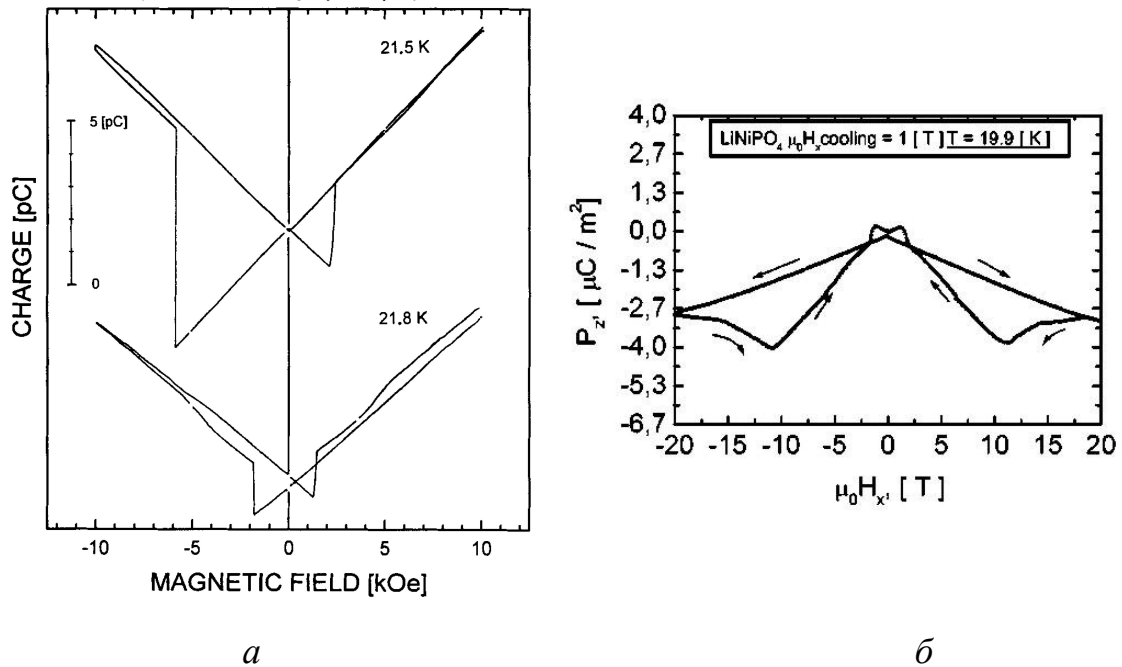


Рис.1.5. Залежність електричної поляризації від магнітного поля поблизу T_N для LiCoPO_4 , ($\mathbf{H}||\mathbf{y}$, $\mathbf{P}||\mathbf{x}$) – (а) [53], та LiNiPO_4 ($\mathbf{H}||\mathbf{x}$, $\mathbf{P}||\mathbf{z}$) – (б) [61].

Дослідження намагніченості LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в магнітному полі за допомогою SQUID-магнітометрії показали наявність слабкого феромагнітного моменту в обох сполуках. В LiCoPO_4 виявлено слабкий, повздовжній ($\mathbf{m}||\mathbf{L}_2$) феромагнітний момент (біля 0,12 Гс при 4,2 К) [65,66,68], який має немонотонну температурну залежність (рис.1.6).

Однією з причин утворення слабкого антиферомагнетизму можуть бути взаємодії, що описуються інваріантами в термодинамічному потенціалі не нижче четвертого порядку відносно магнітних векторів. При цьому магнітна структура має описуватися двома або трьома векторами антиферомагнетизму, один з яких відповідає за основну моду антиферомагнітного впорядкування з проекцією L_{2y} . Оскільки слабкий

феромагнітний момент в LiCoPO_4 орієнтований вздовж осі антиферомагнітного впорядкування b , то спонтанна магнітна структура може мати одну з наступних точкових груп магнітної симетрії: $m, 2', m'$ [65].

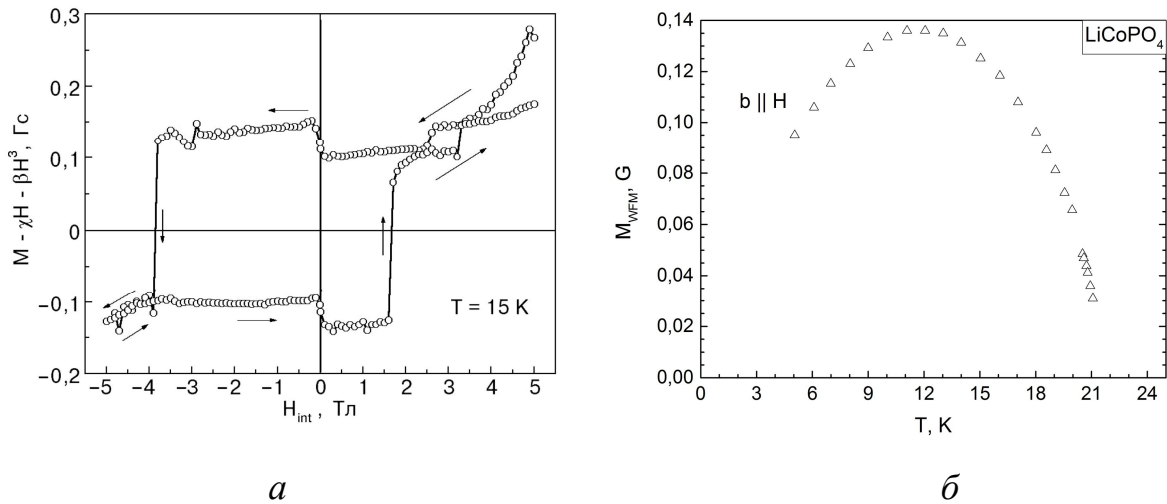


Рис.1.6. (а) – Гістерезис при намагнічуванні LiCoPO_4 . Із залежності $M(H)$ відняті лінійний та кубічний внески: $M(H) - (\chi H + \beta H^3)$; (б) – Температурна залежність спонтанної намагніченості в вздовж напрямку b [67].

Дослідження LiCoPO_4 за допомогою методів нелінійної оптики [68] показали, що у кристалі існують домени з поперечними компонентами підґраткових магнітних моментів. Автори зробили висновок про існування в LiCoPO_4 феротороїдального магнітного впорядкування в площині xz . Однак відповідних структурних змін, що супроводжують феротороїдизацію магнітної структури [34,69,70,71] не виявлено. Очікуваної слабкою спонтанної електричної поляризації в LiCoPO_4 , яку допускають нові можливі групи магнітної симетрії, також не знайдено [68].

Одночасно слабкий феромагнетизм був виявлений і в LiNiPO_4 [72]. Подібно до LiCoPO_4 , феромагнітний момент в LiNiPO_4 має напрямок вздовж вектора антиферомагнетизму L_{2z} , але його величина значно менша. При 5 K вона складає біля 0,005 Гс. Отримана температурна залежність

ферромагнітного моменту при $T < 15\text{K}$ може бути добре описана функцією, пропорційною кубу антиферромагнітного параметра порядку $M_s(T) \sim L_{2z}^3(T)$ (пунктирна лінія на рис.1.7) що вказує на зв'язок слабого ферромагнітного моменту з антиферромагнітним впорядкуванням в кристалі.

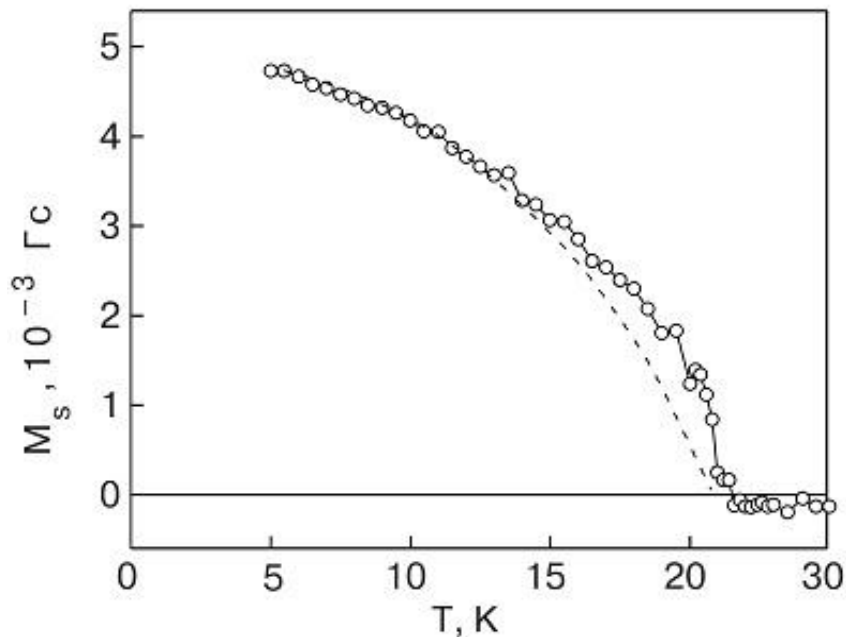


Рис.1.7. Температурна залежність спонтанної намагніченості в монокристалічному LiNiPO_4 вздовж напрямку осі c , в полі 1кЕ при $\mathbf{H}||c$ [72]. Пунктирною лінією позначено температурну залежність куба параметра порядку L_{2z}^3 , отриманого з роботи [73], та нормованого на максимальну величину спонтанного моменту.

Однією з цікавих особливостей LiNiPO_4 є те, що спонтанний перехід з парамагнітного в упорядкований антиферромагнітний стан відбувається через проміжну неспівмірну фазу, яка існує в інтервалі температур від $T_{\text{IC}} = 21.8\text{K}$ до $T_{\text{N}} = 20.8\text{K}$, на що вказує поведінка температурної залежності магнітної сприйнятливості $M(T)/H$ (рис.1.8(a)) [72]. Наявність неспівмірної фази також було підтверджено в експериментах з дифракції нейтронів (рис.1.8(б)) [74-76].

Більш детальні дослідження магнітної структури методом розсіяння нейтронів на монокристалічних LiCoPO_4 та LiNiPO_4 вказали на відхилення магнітних моментів іонів Co^{2+} в LiCoPO_4 від кристалографічної осі b на кут близько $\varphi = 4,6^\circ$ в площині bc [59], однак модуляції структури та неколінеарності моментів підґраток, які б відповідали за слабкий феромагнетизм, знайдено не було.

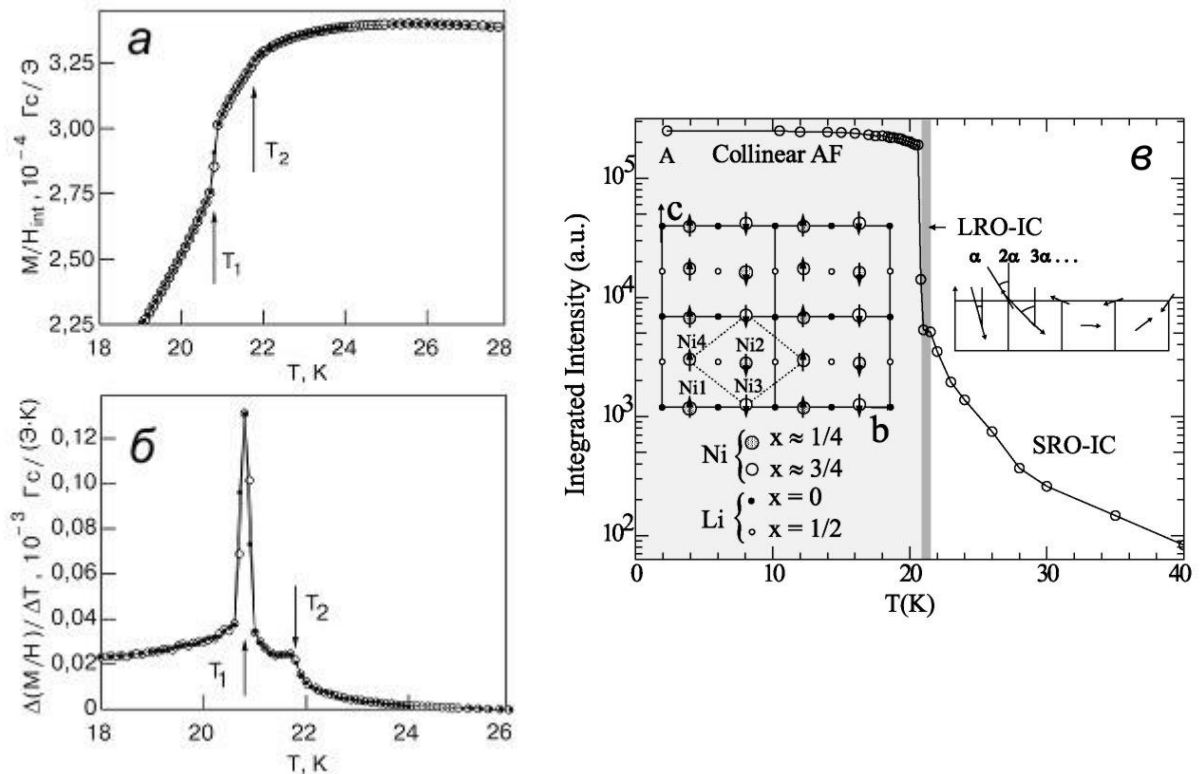


Рис.1.8. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $M(T)/H$ для LiNiPO_4 – (а), та її похідної – (б), в магнітному полі $\mathbf{H}||c$ ($H = 20$ кЕ). Білими та чорними кружками позначено експериментальні точки, отримані при нагріві та охолодженні зразка, відповідно [72]. (в) – залежність параметру порядку від температури для LiNiPO_4 (нейтронні дослідження) [74]. Темно-сірою смужкою показано інтервал існування проміжної неспіввимірної фази (20,8 К – 21,8 К).

Також авторами роботи [59] було запропоновано пониження симетрії магнітної структури до моноклінної з точковою групою $2'$ (просторова

група $P2'_211$), де віссю другого порядку є вісь x , або $P12'_21$, де віссю другого порядку є вісь b . В LiNiPO_4 виявлено слабкі, неколінеарні відхилення магнітних моментів Ni^{2+} від (осі c в площині (ac)), та наявність двох векторів антиферромагнетизму з проєкціями L_{2z} та L_{3x} [75,76]. Величини проєкцій магнітного моменту іона Ni^{2+} на осі c та a дорівнюють, відповідно, $m_c = 2,2 \mu_B$ та $m_a = 0,3 \mu_B$. Наявність m_a компоненти може бути пояснена впливом одноіонної анізотропії та взаємодіями Дзялошинського-Морія [75].

Результати дослідження намагніченості LiCoPO_4 в постійному магнітному полі до 200 кЕ показали, що при температурі 6,5 К та орієнтації магнітного поля $\mathbf{H} // \mathbf{b} // L_2$ відбуваються магнітні фазові переходи при $H_1 \approx 120$ кЕ та при H_2 поблизу 190 кЕ [63] (див. рис.1.9.).

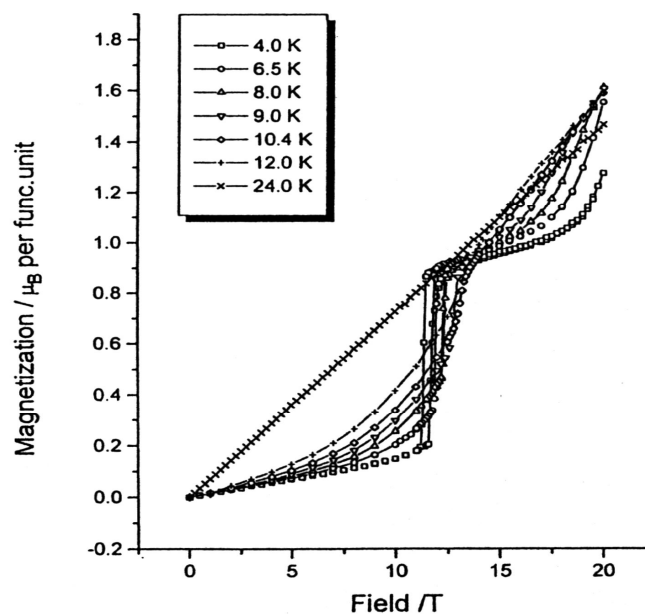


Рис.1.9. Ізотермічні криві намагнічування LiCoPO_4 , отримані в постійному магнітному полі $\mathbf{H} // \mathbf{c}$, при різних температурах зразка [63].

Така поведінка трактувалася автором як переходи в феримагнітну та парамагнітну фазу, відповідно. Як видно з експериментальної кривої намагнічування, навіть поля в 200 кЕ недостатньо, щоб перевести LiCoPO_4 у стан магнітного насичення.

Магнітне впорядкування кристалів LiMPO_4 супроводжується втратою центра симетрії, що знімає заборону на лінійний магнетоелектричний (ME) ефект, який було виявлено у всіх кристалах цього сімейства [77,78]. Виявлені ненульові компоненти тензора ME ефекту α_{xy} , α_{yx} для LiCoPO_4 та α_{xz} , α_{zx} LiNiPO_4 відповідають магнітним точковим групам симетрії mmm' та $mm'm$. Відмітимо, що слабкий феромагнетизм, виявлений в обох сполуках заборонений такою симетрією.

Найновіші дослідження індукованої магнітним полем електричної поляризації (ME_H ефект) монокристалічного LiCoPO_4 проведені в постійному магнітному полі до 10 кЕ (рис.1.10) [53].

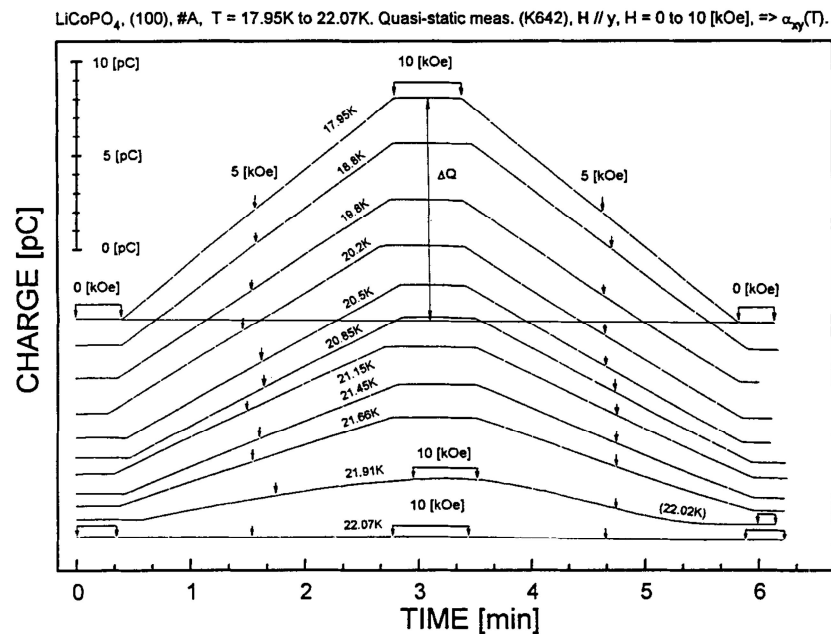


Рис.1.10. Результати квазістатичних вимірів лінійного ME ефекту в $\text{LiCoPO}_4 P_x(H_y)$ (компонента α_{xy}) при температурах, близьких до T_N [53].

Було здійснено виміри усіх дев'яти компонент магнетоелектричного тензора при $T = 4,2$ К, та ненульовими виявилися лише дві компоненти α_{xy} и α_{yx} , що добре узгоджується із запропонованою раніше орторомбічною групою магнітної симетрії $Pnma'(Sh_{62}^{445})$. Індукована магнітним полем електрична поляризація має лінійну залежність, а величини

магнітоелектричних коефіцієнтів виявились рівними: $\alpha_{xy}(4,2 \text{ K}) = 18,4 \text{ пс/м}$ та $\alpha_{yx}(4,2 \text{ K}) = 30,6 \text{ пс/м}$.

Дослідження магнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 в сильному постійному магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ показали майже лінійну залежність $P(H)$ до 120 кЕ, де спостерігалось стрибкоподібне зменшення поляризації до нуля, що відповідає переходу у "феримагнітну" фазу [63]. При подальшому збільшенні поля, аж до максимальної в експерименті величини в 150 кЕ, електричної поляризації не було виявлено.

Магнетоелектричний ефект в LiNiPO_4 досліджувався в роботах [77,78,61]. Тензор магнетоелектричної сприйнятливості складається з двох не нульових і не рівних між собою компонент α_{xz} та α_{zx} , які при $T = 4,2 \text{ K}$ дорівнюють 0,42 пс/м та 1,5 пс/м, відповідно. На рисунку 1.11 приведено результати вимірів електричної поляризації в постійному магнітному полі, спрямованому перпендикулярно до осі легкого намагнічування ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{x} \parallel \mathbf{a}$), при $T = 4,2 \text{ K}$.

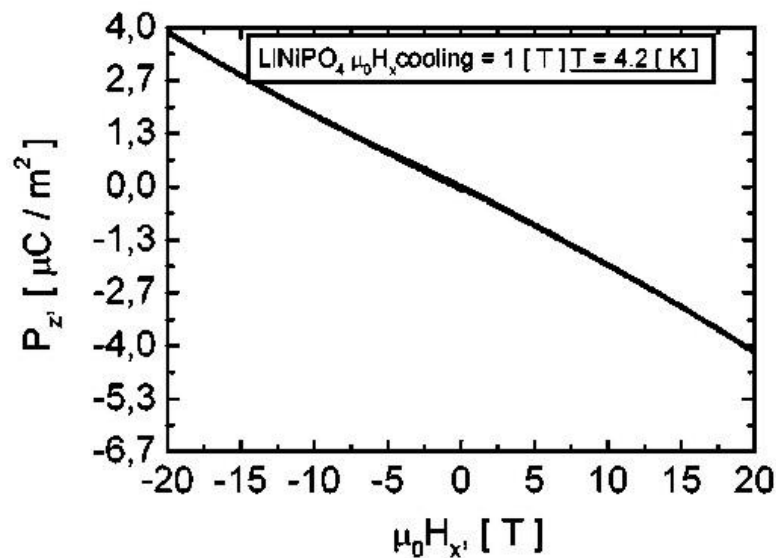


Рис.1.11. Залежність електричної поляризації P_z LiNiPO_4 від магнітного поля H_x [61].

Експерименти показали майже лінійну залежність $P_y(H_x)$, яка реєструвалась до максимальної в експерименті величини поля в 200 кЕ [61].

Температурна поведінка магнетоелектричної сприйнятливості LiNiPO_4 не є монотонною, та має максимум поблизу T_N (рис.1.12(б)) [79]. Ця особливість вказує на перший рід фазового переходу при утворенні антиферомагнітного впорядкування [78]. На відміну від LiNiPO_4 , температурна залежність магнетоелектричних коефіцієнтів для інших ізоструктурних сполук – LiCoPO_4 (рис.1.12(а)), LiFePO_4 та LiMnPO_4 має монотонну залежність та вказує на другий рід фазового переходу [77].

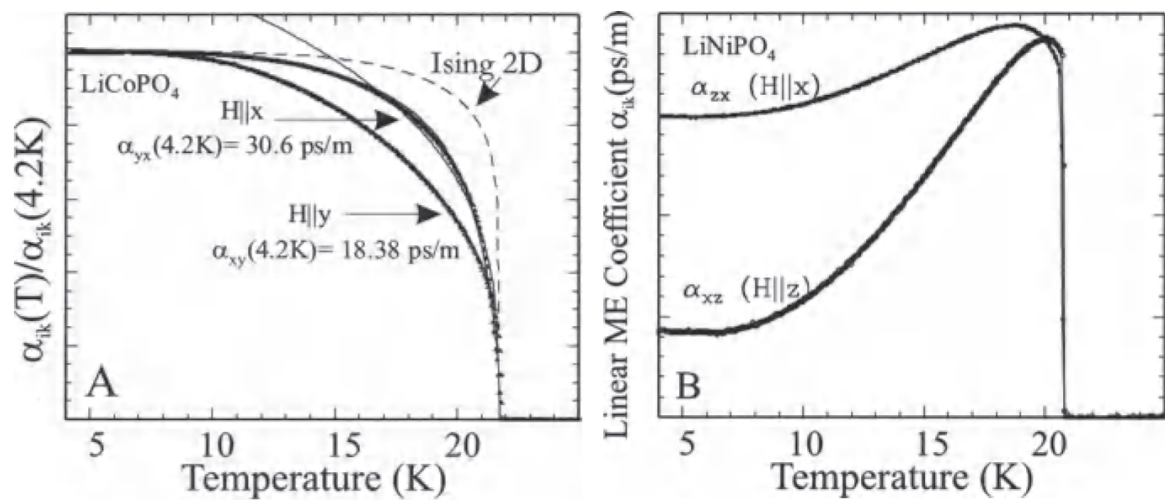


Рис.1.12. (а) температурна залежність магнетоелектричних коефіцієнтів для LiCoPO_4 нормована на величину при $T = 4,2 \text{ K}$. Поведінка компоненти α_{yx} поблизу T_N пропорційна $(T - T_N)^\beta$, де $\beta = 0,334$ (суцільна лінія), тоді як α_{xy} відхиляється від цієї залежності [53]. Пунктирною лінією показана поведінка, яка відповідає 2-D моделі Ізінга [80,81]. (б) температурні залежності магнетоелектричних коефіцієнтів для LiNiPO_4 , одержані в постійному магнітному полі 5 kE [74].

Один з можливих мікроскопічних механізмів, який пояснює температурну поведінку магнетоелектричної сприйнятливості LiNiPO_4 запропоновано в роботі [75]. Модель пов'язує появу електричної поляризації P_x , під впливом зовнішнього магнітного поля, із зсувом

октаедрів PO_4 на невеличку відстань X вздовж напрямку осі $a||x$, як це показано на рис.1.13.

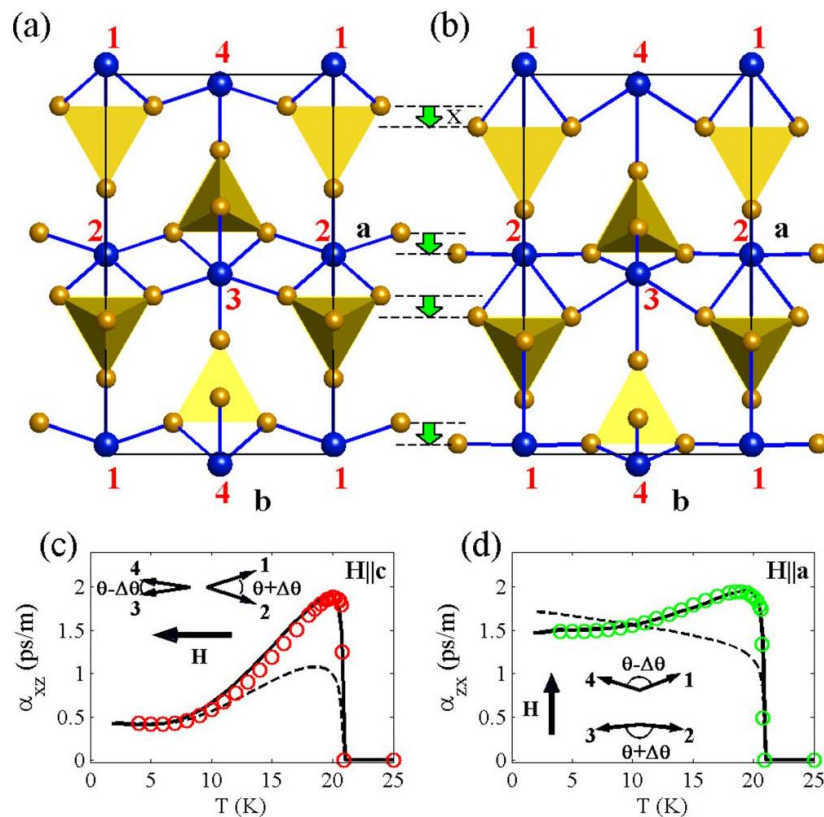


Рис.1.13. (a) – структура $LiNiPO_4$ в АФМ фазі при $H = 0$. (b) – те ж саме, що (a), але в полі $H||c$. Зсув тетраедрів PO_4 вздовж осі a призводить до появи електричної поляризації P_x . (c) та (d) – експериментальні залежності поляризації: суцільними та пунктирними лініями показано криві розрахунків виходячи з умов різних та однакових довжин спінів, відповідно.

Теоретичні розрахунки величини магнітної анізотропії в $LiCoPO_4$ та $LiNiPO_4$ показали, що електронні хмари $Co-d^7$ та $Ni-d^8$ мають різні орбітальні форми. Кожен іон Co^{2+} оточений сильно спотвореними октаедрами кисню, таким чином розподіл заряду частково заповненої оболонки t_{2g} має форму гантелі в напрямку зв'язків О-Со-О (рис.1.14) [82]. Локальні легкі площини для іонів Со показано на рисунку 1.14 прямокутниками з вектором нормалі n_i , напрямком якого співпадає з

напрямок локальної трудної вісі. Така форма розподілу заряду спричиняє сильну магнітну анізотропію завдяки спін-орбітальному зв'язку. Натомість у LiNiPO_4 орбіталь d^8 демонструє більш ізотропну сферо-подібну форму, в результаті чого спонтанна спінова структура є слабо не колінеарна типу "косий хрест". Локальною легкою площиною для LiNiPO_4 є площина ac .

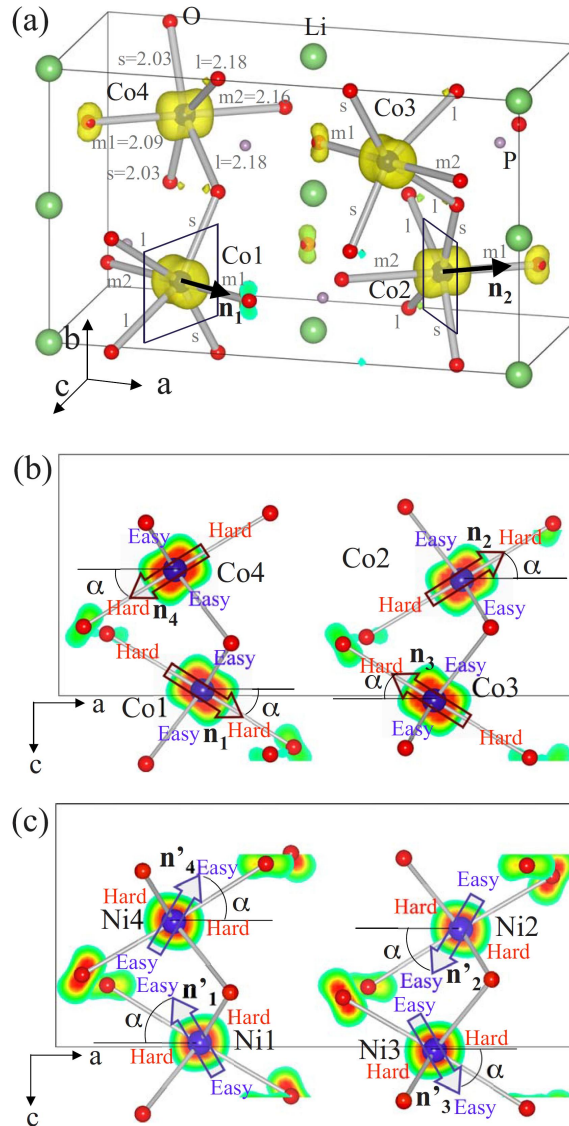


Рис.1.14. (a) – Ізоповерхні густини заряду t_{2g} оболонки Co^{2+} . Через l , $m1$, $m2$, s позначено зв'язки Co-O . Прямокутниками показано локальні легкі площини для спінів Co1 , Co2 та нормаль до них \mathbf{n}_i ; (b) – проекція густини заряду для t_{2g} оболонки Co в площині ac , та напрямки локальних трудних осей \mathbf{n}_i для LiCoPO_4 (позначено стрілками); (c) – теж саме але для іонів Ni [82].

Кут $\alpha = 35,48^\circ$ для LiCoPO_4 та $46,7^\circ$ для LiNiPO_4 (див. рис.1.14). Така спінова конфігурація грає значну роль в появі електричної поляризації у зовнішньому магнітному полі, яке спричиняє невеличке ($\sim 1^\circ$) відхилення магнітних моментів Ni від осі c .

На рис.1.15 приведено кутову залежність локальної та глобальної енергії магнітної анізотропії для спінів Co^{2+} та Ni^{+} в площині ac та ab . Хоча глобальною віссю анізотропії залишається вісь b для LiCoPO_4 (вісь c для LiNiPO_4) локальні вісі анізотропії різні для кожного з магнітних вузлів.

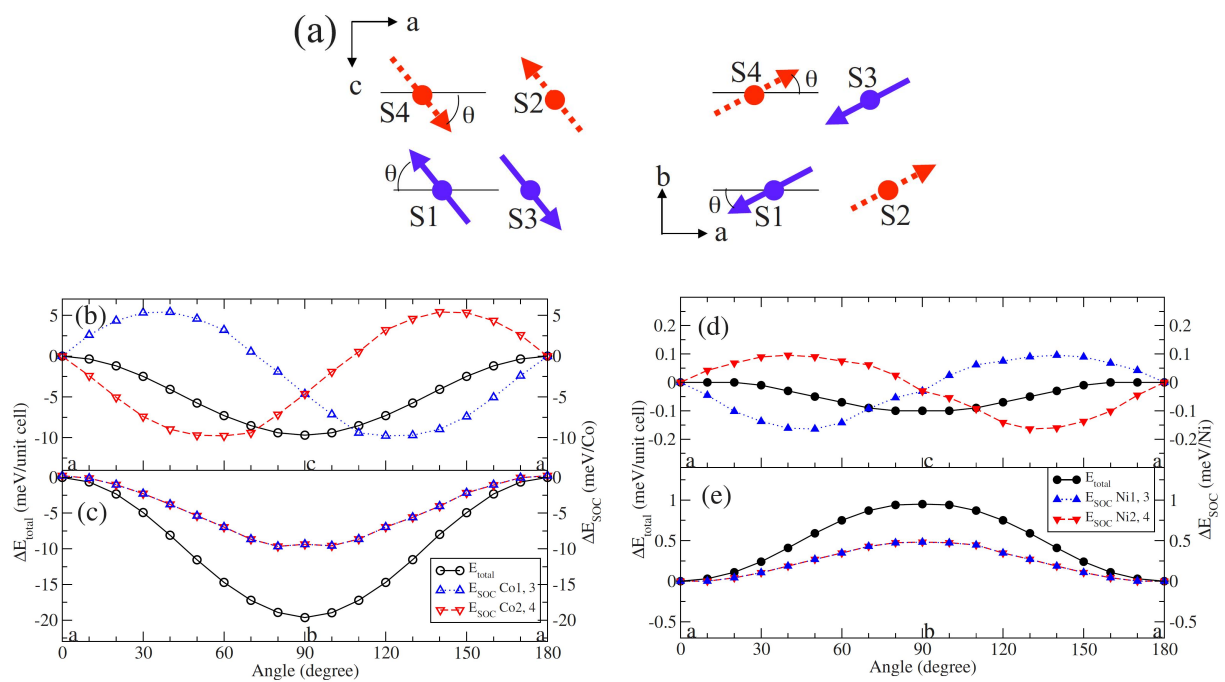


Рис.1.14. Залежність загальної енергії анізотропії ΔE_{total} (позначено кружками та суцільними лініями) та локальної енергії анізотропії ΔE_{Soc} (позначено трикутниками та пунктирними лініями) для кожного з вузлів Co від кута θ в площині ac – (b) та ab – (c). Відповідні криві для спінів Ni приведено на (d) та (e). Пари колінеарних спінів S1, S3 та S2 S4 позначено суцільними та пунктирними стрілками, відповідно – (a) [82].

Також у роботі [83] показано, що електронний внесок в магнетоелектричну сприйнятливність LiNiPO_4 не є нехтовно малий і може перевищувати іонний.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В цьому розділі описана експериментальна установка для отримання імпульсних магнітних полів. Розглянуто розроблені вставки для вимірів магнітних та магнітоелектричних властивостей, а також виготовлений пристрій для повертання зразка в процесі експерименту. В останньому розділі глави наведено опис досліджуваних зразків, методики їх вирощування та орієнтації.

2.1 Одержання імпульсного магнітного поля до 300 кЕ

Усі результати, представлені в дисертації, отримані в імпульсному магнітному полі, метод генерації якого ґрунтуються на розряді батареї конденсаторів через соленоїд. Блок-схема установки приведена на рис.2.1.

Змінний струм $U = 220$ В через автоматичний вимикач QF1 подається на трансформатор Т1, де напруга підвищується до 5 кВ. З трансформатора Т1 напруга подається на високовольтний випрямляч, зібраний на 20 діодах КД203Г по мостовій схемі (п'ять діодів увімкнених послідовно в кожному плечі моста).

Накопичувальна батарея загальною ємністю $16 \cdot 10^{-3}$ Ф складається зі 160 масляних конденсаторів К41И-7/100 увімкнених паралельно. Заряд батареї відбувається через блок струмообмежувальних резисторів (на схемі не приведено), які, в свою чергу, шунтують батарею, коли установка не використовується. Напруга на батареї контролюється за допомогою вольтметра, підключеного до конденсаторів.

Високовольтним комутатором в даній установці є ігнітронний розрядник ИРТ-6, принцип дії якого ґрунтується на створенні дугового розряду в парах ртуті. Для ініціювання розряду короткий імпульс високої

напруги, що формується блоком підпалу (T2, C_i, S1), подається на електрод підпалювача. Заряд батареї до необхідної напруги та наступний її розряд через соленоїд контролюється оператором у ручному режимі з пульта керування.

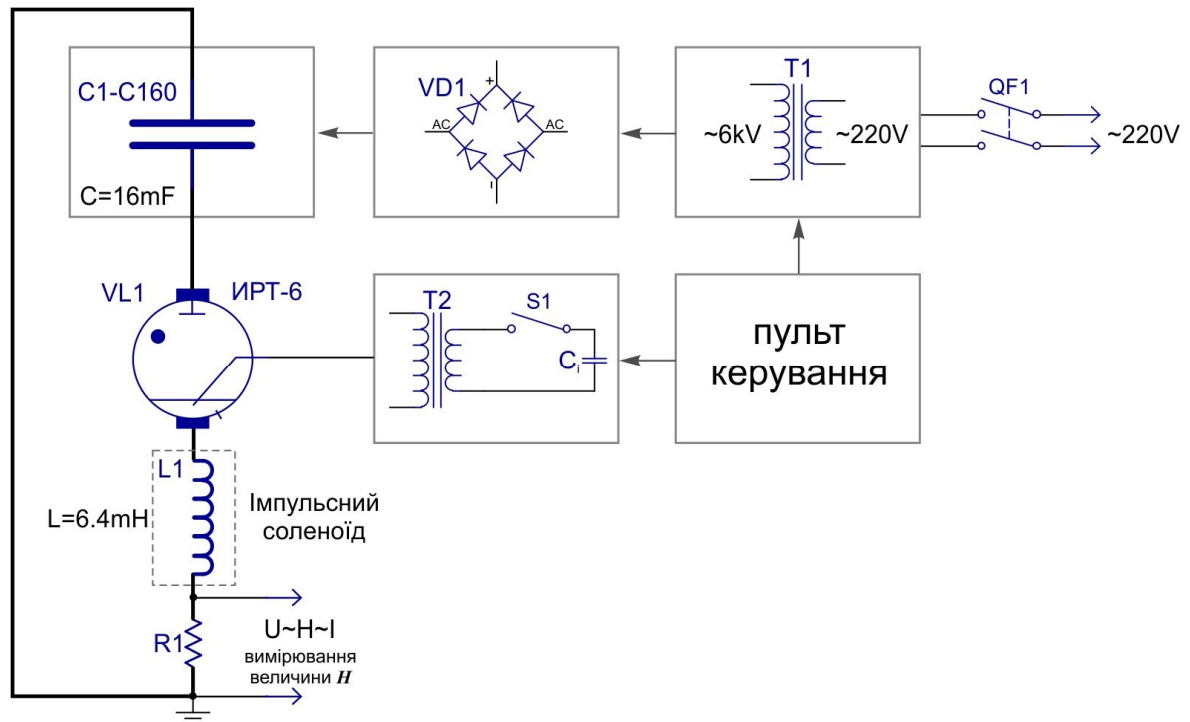


Рис.2.1. Блок-схема установки для отримання імпульсного магнітного поля.

Високовольтним комутатором в даній установці є ігнітронний розрядник ИРТ-6, принцип дії якого ґрунтується на створенні дугового розряду в парах ртуті. Для ініціювання розряду короткий імпульс високої напруги, що формується блоком підпалу (T2, C_i, S1), подається на електрод підпалювача. Заряд батареї до необхідної напруги та наступний її розряд через соленоїд контролюється оператором у ручному режимі з пульта керування.

Імпульсний соленоїд являє собою багат шарову котушку з індуктивністю $L = 6.4$ мГн. Така величина індуктивності у сукупності із

батареєю ємністю 16 мФ дає змогу отримати тривалість імпульсу магнітного поля, яка складає $t = T / 2 = \pi \sqrt{LC} \approx 32$ мс. Обмотка соленоїда містить 720 витків мідної шини у бавовняній ізоляції з поперечним перерізом 1.1×2.4 мм (1.4×2.7 мм в ізоляції) та за для збільшення механічної міцності розміщується всередині бандажу із нержавіючої сталі. При намотуванні, а також після розміщення в бандажі соленоїд просочувався епоксидним компаундом ЭД-5. Геометричні розміри обмотки складають: довжина – 100 мм, зовнішній діаметр – 80 мм, внутрішній діаметр (діаметр робочого отвору) – 26 мм. Для оцінки однорідності магнітного поля вздовж осі соленоїда у межах ± 5 мм від його центру $\Delta H/H_0$ використовувалося рівняння (2.1) для аксіального розподілу магнітного поля багатовиткового соленоїда [84]

$$H(x) = \pi I \frac{\omega_1 \omega_2}{c l D} \left[(l+x) \ln \left[\frac{R_2 + \sqrt{R_2^2 + (l+x)^2}}{R_1 + \sqrt{R_1^2 + (l-x)^2}} \right] + (l-x) \ln \left[\frac{R_2 + \sqrt{R_2^2 + (l+x)^2}}{R_1 + \sqrt{R_1^2 + (l-x)^2}} \right] \right], \quad (2.1)$$

де: $D = R_2 - R_1$, R_1 та R_2 – внутрішній та зовнішній радіус намотки (см), I – струм через котушку (А), l – напівдовжина намотки (см), ω_1 та ω_2 – кількість витків у шарі та кількість шарів, відповідно. Для соленоїду з вищевказаними геометричними розмірами неоднорідність поля $(H_0 - H_x)/H_0$ не перевищувала 0,25 %.

Під час роботи соленоїд охолоджувався рідким азотом. Час між імпульсами складав біля 15 хвилин. Для підтримування рівня азоту у ємності з соленоїдом не нижче номінального використовувалась система автоматичного підливу, електрична схема якої приведена на рис.2.2.

В якості датчика рівня азоту (R1) використовується терморезистор ММТ-12 з від'ємним ТКО номіналом 68 Ом. Нагрівачем (R2) є метало плівковий резистор МЛТ-2 з опором 7.5 кОм.

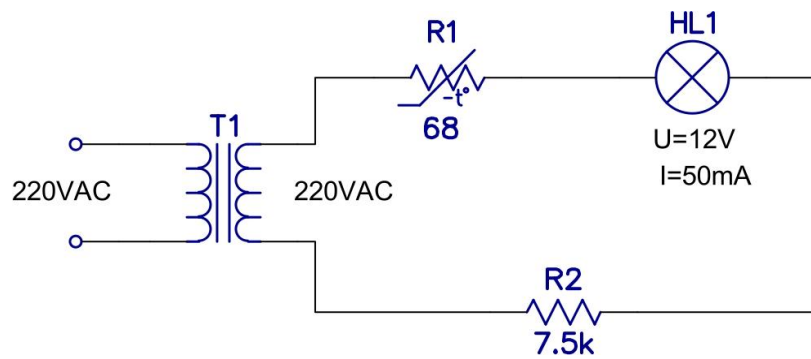


Рис.2.2. Електрична схема пристрою для автоматичної підтримки рівня азоту в ємності з імпульсним соленоїдом.

Живлення пристрою відбувається від електричної мережі ~ 220 вольт з гальванічною розв'язкою через трансформатор T1. Індикаторна лампа HL1 сигналізує перехід пристрою в режим нагрівання. Датчик рівня розміщується над поверхньою азоту безпосередньо в ємності із соленоїдом, а нагрівач – на дні транспортного д'юара (СК-16) з рідким азотом. При температурі рідкого азоту опір датчика складає близько 100 кОм і потужність нагрівача складає менше 0,1 Вт. Коли рівень азоту в ємності з соленоїдом знижується, температура датчика зростає і його опір стає близьким до номінального. Це призводить до збільшення потужності, що розсіюється нагрівачем, до $W \sim 5$ Вт, викликаючи тим самим інтенсивне випаровування азоту в д'юарі. Надлишковий тиск, який виникає при цьому, виштовхує азот у ємність із соленоїдом через спеціальну трубку з подвійними стінками.

Напруженість магнітного поля в імпульсі контролювалася шляхом виміру падіння напруги на малоіндуктивному резисторі R1 (см. рис.2.1.), який було включено в електричне коло послідовно з соленоїдом. Конструкція резистора описана в роботі [85]. Величину магнітного поля можна було визначити із залежності: $H(t) = kU(t)$, де $U(t)$ – падіння напруги на малоіндуктивному резисторі. Коефіцієнт пропорційності k визначався експериментально шляхом реєстрації спін-флор переходу в

антиферомагнетику MnF_2 (92.4 кЕ при температурі 4.2 К). Поле спрямовувалося паралельно тетрагональній осі кристала з точністю до 1 кутової хвилини [86]. Можлива похибка вимірів поля після калібрування не перевищує 2 кЕ. Таке калібрування проводилося регулярно, щоб виключити вплив різних факторів на точність вимірів магнітного поля, до яких можна віднести, наприклад, неминучу деформацію соленоїда в процесі його використання. Основні характеристики імпульсної установки приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

Основні характеристики установки для отримання імпульсного магнітного поля.

Величина	Умова	Символ	Значення	Одиниці
Ємність батареї		C	0.016	Ф
Індуктивність соленоїда		L	0.0064	Гн
Хвильовий опір		Z_0	0.65	Ом
Активний опір	T = 300 К T = 77.4 К	R	0.77 0.1	Ом
Тривалість імпульсу		t	0.032	с
Електричний заряд	U = 5 кВ	Q	80	Кл
Накопичувана енергія	U = 5 кВ	E	200	кДж
Струм в імпульсі	U = 3.2 кВ	I	4,5	кА
Напруженість поля	U = 3.2 кВ	H	300	кЕ
Постійна соленоїду		κ	67	Е/А

2.2 Методика магнітних вимірювань

Зміна магнітного моменту зразка реєструвалась індукційним методом [87,88]. В цьому методі використовується закон електромагнітної індукції Фарадея, тобто наведення е.р.с. у системі реєстрації при зміні магнітного потоку, при перемагнічуванні зразка. Вимірювальний датчик являв собою дві котушки, ввімкнені послідовно, а в магнітному відношенні – зустрічно (рис.2.3). При такому з'єднанні котушок е.р.с., індукована імпульсом магнітного поля, може бути скомпенсована. Якщо в одну з них – вимірювальну, розмістити зразок, то при його намагнічуванні компенсація схеми порушиться, а наведена е.р.с. буде пропорційна похідній по часу від намагніченості зразка:

$$\begin{aligned}
 |\varepsilon(t)| &= |\varepsilon_{reg}(t)| - |\varepsilon_{comp}(t)| = \left(\frac{d\Phi_H(t)}{dt} + \frac{d\Phi_{sample}(t)}{dt} \right) - \frac{d\Phi_H(t)}{dt} = \\
 &= \frac{d\Phi_{sample}(t)}{dt} \sim \frac{dM_{sample}(t)}{dt}
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

Електричні та намотувальні характеристики вимірювального датчика приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

Електричні та намотувальні дані індукційного вимірювального датчика.

Параметр	Котушка реєстрації (L2)	Котушка Компенсації (L1)
Діаметр дроту (мм)	0.032	0.032
Кількість витків	455	257
Кількість шарів	4	2
Активний опір (Ом)	151	180
Ємність (пФ)	32	22
Індуктивність (мкГн)	500	550

Електрична схема датчика представлена на рис.2.3. Підстроювання компенсації датчика відбувається змінними резисторами R1-R3.

Конструкція вимірювальної комірки дозволяла виймати зразок із котушки реєстрації та записувати фоновий сигнал. Послідує цифрове віднімання фонового сигналу з сигналу, отриманого при наявності зразка в котушці реєстрації, дозволило додатково покращити рівень компенсації схеми. Котушки намотувались на каркаси з органічного скла різного діаметру та розміщувалися коаксіально.

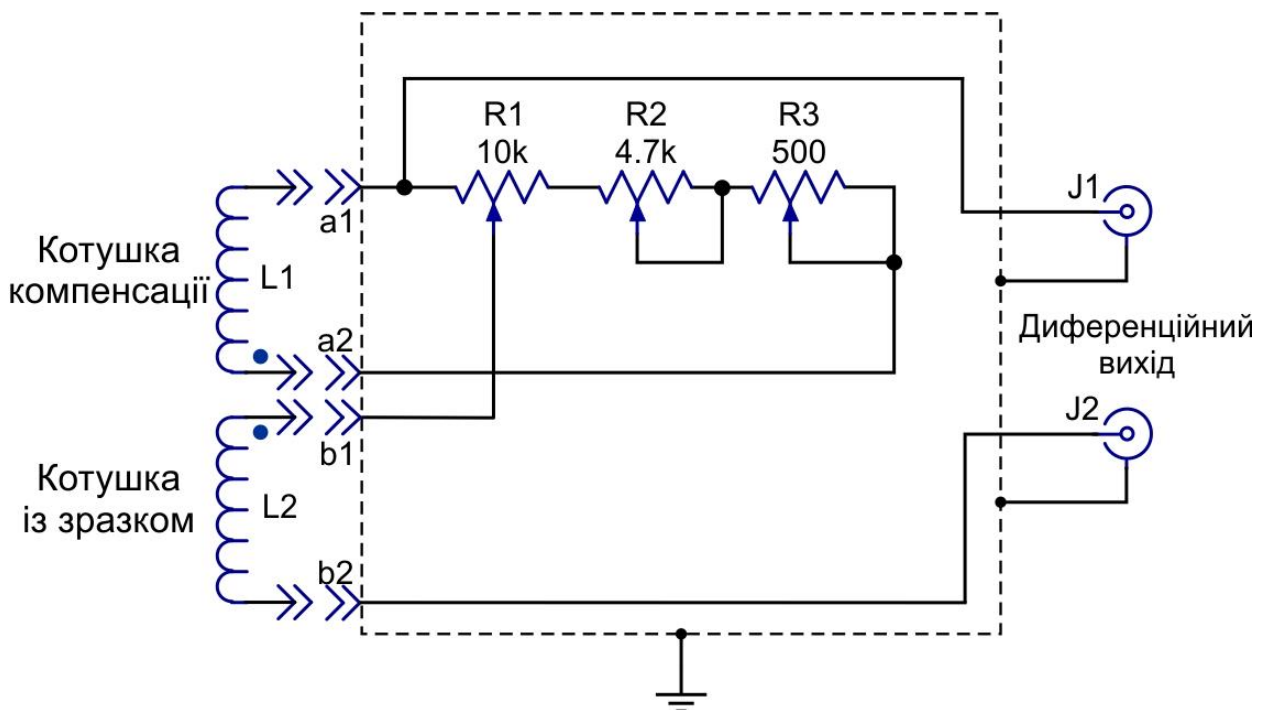


Рис.2.3. Індукційний датчик для вимірів диференційної магнітної сприйнятливості в імпульсному магнітному полі. Електрична схема.

При цьому котушка реєстрації була розташована всередині компенсуючої котушки, що забезпечувало рівень компенсації не гірше 10^{-4} .

Конструктивне виконання індукційного датчика представлено на рис.2.4.

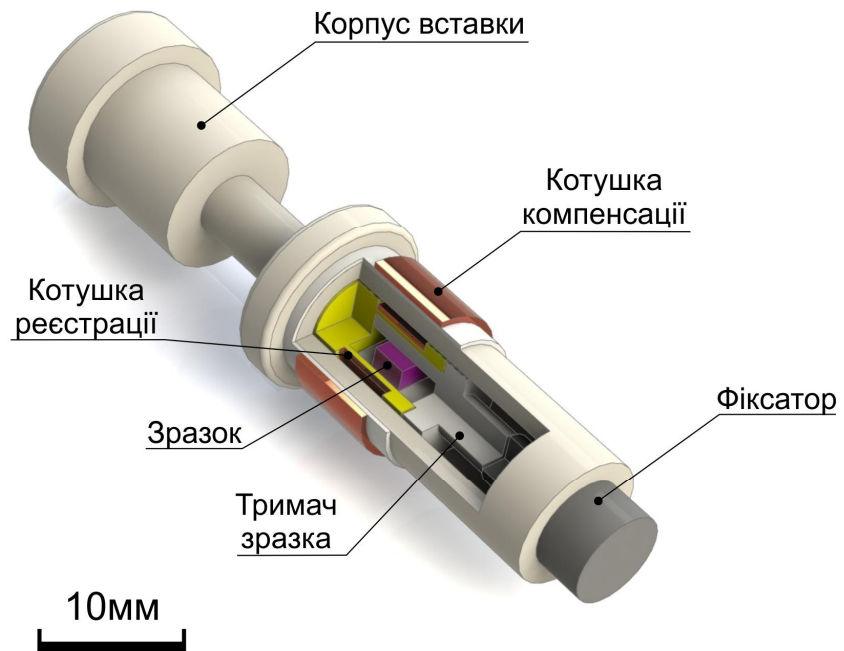


Рис.2.4. Вставка для вимірів диференційної магнітної сприйнятливості.

Реєстрація даних проводилася чотирьох-канальним цифровим осцилографом Nicolet 4094. Для подальшої обробки дані передавалися на комп'ютер через послідовний інтерфейс RS-232.

Обробка експериментальних даних включає в себе розрахунок величини диференційної магнітної сприйнятливості та намагніченості зразка.

Величина, що пропорційна диференційній магнітній сприйнятливості (у відносних одиницях) визначалась як:

$$\chi \sim \frac{dM_{sample}(t)}{dt} / \frac{dH(t)}{dt} \sim \frac{dM_{sample}}{dH}. \quad (2.3)$$

Зміна намагніченості зразка розраховувалась наступним чином: в системі СГСМ е.р.с., що наводиться у котушці реєстрації завдяки зміні магнітного моменту зразка, визначається за рівнянням:

$$|\varepsilon(t)| = \frac{1}{c} \frac{d\Phi(t)}{dt} = nS \frac{1}{c} \frac{dB(t)}{dt}, \quad (2.4)$$

де: n – число витків котушки реєстрації, $S = \pi(d_1^2 + d_2^2)/8$ – середня площа витків котушки реєстрації [см²], а d_1 та d_2 – відповідно її внутрішній та зовнішній діаметр [см], c – швидкість світла [см/с].

У свою чергу зміна магнітної індукції в котушці реєстрації буде дорівнювати

$$\frac{dB(t)}{dt} = \frac{dH(t)}{dt} + 4\pi \frac{dM_{smp}(t)}{dt}, \quad (2.5)$$

оскільки е.р.с., що наводиться імпульсом магнітного поля, скомпенсована, маємо

$$\frac{dB(t)}{dt} = 4\pi \frac{dM_{smp}(t)}{dt}. \quad (2.6)$$

Якщо врахувати коефіцієнт захоплення магнітного потоку λ , вираз (2.6) можна переписати у вигляді

$$\frac{dB(t)}{dt} = 4\pi\lambda \frac{dM_{smp}(t)}{dt}. \quad (2.7)$$

Підставляючи (2.7) у (2.4) отримаємо

$$|\varepsilon(t)| = 4\pi S n \lambda \frac{1}{c} \frac{dM_{\text{sample}}(t)}{dt} (1 - N) \quad (2.8)$$

Виразивши з (2.8) M_{sample} будемо мати рівняння, що дає зміну величини магнітного моменту зразка в етп

$$M_{\text{sample}}(t) = \frac{c \int \varepsilon(t) dt}{4\pi S n \lambda (1 - N)}. \quad (2.9)$$

Для отримання намагніченості в Гаусах необхідно поділити величину, отриману з рівняння (2.9) на об'єм зразка в см³.

Коефіцієнт захоплення магнітного потоку виражається через відношення об'ємів котушки реєстрації та зразка, що розміщується в ній $\lambda = V_{\text{sample}} / V_{\text{reg.}}$.

Розмагнічуючий фактор зразків вираховувався у наближенні трьохвісного еліпсоїда згідно рівнянню [89,90]

$$N_i = 2\pi abc \int_0^\infty \frac{1}{(i^2 + S)\sqrt{(a^2 + S)(b^2 + S)(c^2 + S)}} dS, \quad (2.10)$$

де за величини головних осей були взяті лінійні розміри зразка. У рівнянні (2.2.9) через a, b, c позначено головні осі еліпсоїду, $i = a, b, c$ – ось еліпсоїда вздовж якій визначається N . Додаткове калібрування індукційного датчика проводилося по відомій величині стрибка магнітного моменту в FeCO₃ при метамагнітному фазовому переході, що дорівнює 760 Гс [91-93] (див. рис.2.5).

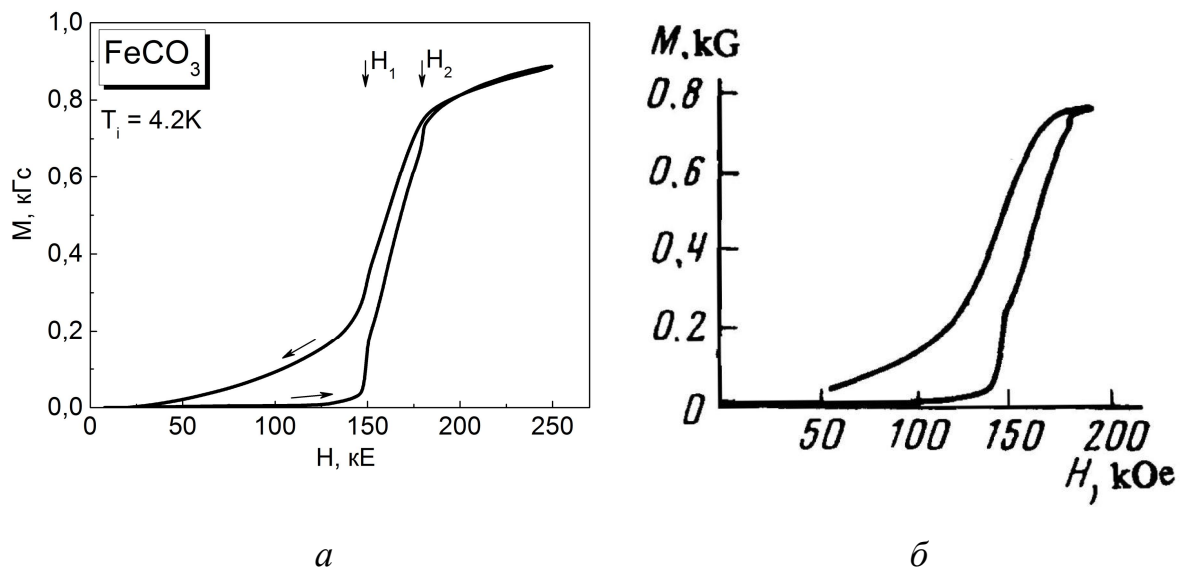


Рис.2.5. Залежність $M(H)$ для FeCO_3 при імпульсному намагнічуванні. (а) – отримана автором цієї роботи, (б) – отримана в роботі [93].

2.3 Методика вимірювань індукованої магнітним полем електричної поляризації

Основою метода є вимірювання електричного потенціалу, що виникає на поверхні зразка під дією зовнішнього магнітного поля. В якості електродів використовувалась струмопровідна срібна паста, яка наносилася на природну грань (100) (або відшліфовану площину) зразка, перпендикулярну до вектору вимірюваної електричної поляризації.

Електроді були під'єднанні за допомогою коаксіального кабелю до електрометра, зібраного на базі операційного підсилювача СА3140EZ. Ефективний вхідний опір електрометра R_{eff} визначався опором зразка та вхідним опором підсилювача, а його ефективна ємність C_{eff} – сумою ємностей зразка, з'єднуючого кабелю та вхідної ємності підсилювача. Для отримання неспотвореного сигналу $P(H)$ на виході електрометру необхідно виконання співвідношення $\tau = R_{eff}C_{eff} \gg t_{imp}$, де t_{imp} – тривалість імпульсу магнітного поля ($3 \cdot 10^{-2}$ с). Розрахункова величина постійної часу τ в

проведених експериментах була не менше 420 с. Після електрометра сигнал поступав на вхід цифрового осцилографа (Nicolet 4094). Поляризація зразка P [Кл/м²], пропорційна вимірюваному потенціалу на плоскій електроді (шар срібної пасти), визначалась із рівняння:

$$P = \frac{C_{eff} U}{S}, \quad (2.11)$$

де C_{eff} – ефективна вхідна ємність електрометричного блоку та підвідних кабелів у Фарадах, U – потенціал, що реєструється на електроді у Вольтах, S – площа ділянки грані зразка, яку покриває срібна паста у м².

Схематичне зображення установки для дослідження електричної поляризації приведена на рис.2.6.

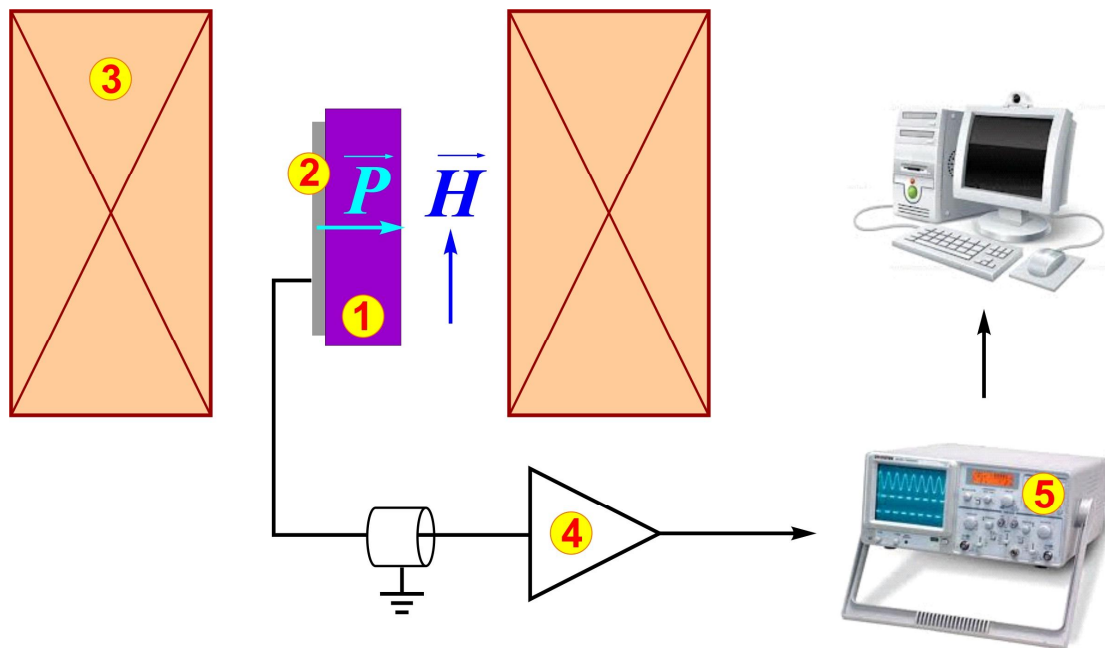


Рис.2.6. Схема установки для вимірів електричної поляризації в імпульсному магнітному полі: 1 – зразок, 2 – електрод (Ag-паста), 3 – імпульсний магніт, 4 – електрометричний підсилювач, 5 – цифровий осцилограф Nicolet 4094.

Вимірювальне обладнання пройшло випробування шляхом вимірів магнітоелектричного ефекту в кристалі антиферомагнітного Cr_2O_3 при температурі зразка 4.2 К. Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними [94,95]. Похибка вимірів електричної поляризації, по нашим оцінкам, не перевищувала 10%. В деяких випадках для отримання вихідного однодоменого стану зразок попередньо охолоджувався від температури $T > T_N$ до 4.2 К в постійному магнітному полі напруженістю біля 1.2 кЕ. Поле створювалося пропусканням постійного струму через імпульсний соленоїд.

2.4 Методика зміни та контролю температури зразка при вимірах температурних залежностей

Використовуване експериментальне обладнання дозволяло проводити дослідження магнітних та магнітоелектричних властивостей при різних температурах. Оскільки досліджуваний зразок знаходився у криогенній рідині, основні температурні інтервали були: 1.6 – 4.2 К (рідкий гелій) та 14 – 20.4 К (рідкий водень). Також, за необхідності, можна використовувати рідкий азот. Зміна температури проводилась завдяки відкачуванню парів криогенної рідини. Контроль тиску здійснювався за допомогою ртутно-масляного манометру. В інтервалі температур 4.2 – 14 К зразок охолоджувався парами гелію а виміри температури проводилися мідь-константановою термопарою. Для роботи в діапазоні температур 20.4 – 20.8 К створювався надлишковий тиск парів над рідким воднем.

2.5 Конструкція поворотного механізму для вимірювань кутових залежностей величин полів фазових перетворень

При дослідженні кутових залежностей полів фазових переходів важливим елементом експериментальної установки є система орієнтації

зразка відносно напрямку зовнішнього магнітного поля.

Установка для дослідження магнітних властивостей в імпульсному магнітному полі мала два пристрої орієнтації зразка. Перший з них дозволяв здійснювати безпосередньо нахил гелієвого кріостату завдяки спеціально сконструйованому підвісу, який утримував нижню частину кріостату що проходила крізь центр нерухомого соленоїду. Цей підвіс, карданного типу, дозволяв змінювати кут між віссю кріостата та напрямком магнітного поля соленоїду в межах $\pm 4^\circ$ у будь-якому напрямку. Рухомість кріостату забезпечували гнучкі гумові трубопроводи, які з'єднували його із газгольдерною лінією та системою відкачки.

Другий поворотний пристрій (рис.2.7.) було сконструйовано автором цієї роботи. Поворотний механізм являв собою черв'ячний редуктор з немагнітного та непровідного матеріалу (оргскло). Цей пристрій дозволяв здійснювати обертання зразка в площині, яка паралельна напрямку

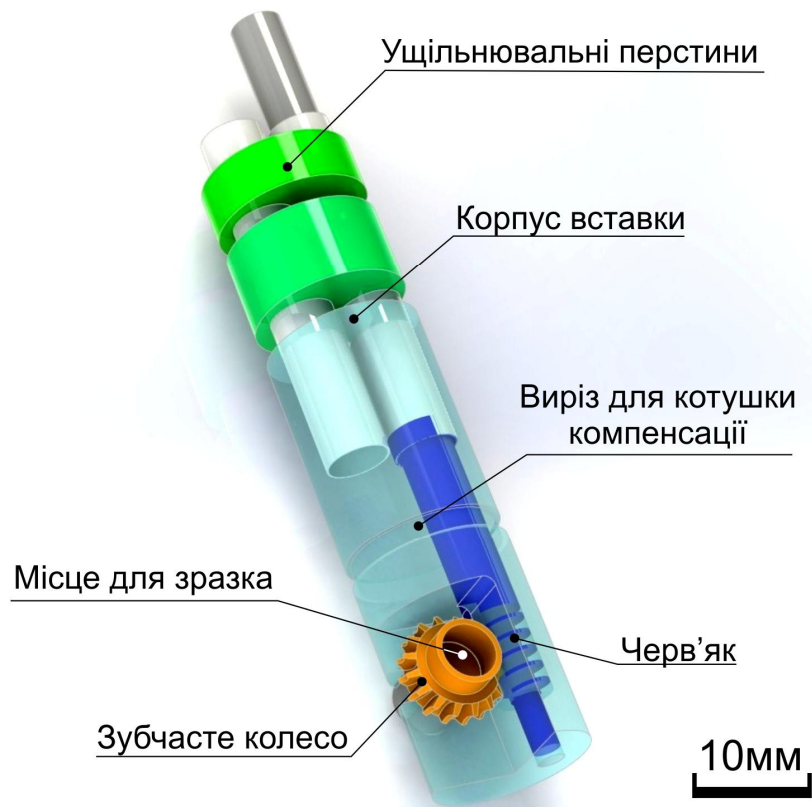


Рис.2.7. Пристрій для орієнтації зразків у полі імпульсного соленоїду.

вектора зовнішнього магнітного поля соленоїда, у рамках $\pm 360^\circ$ з точністю не гірше $\pm 0.5^\circ$. При цьому обертання зразка рекомендовано робити в одному напрямку, оскільки зміна напрямку може призвести до появи додаткової похибки у межах 1.5° через наявність невіправного люфту у черв'ячному механізмі. Характеристики поворотного пристрою приведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

Технічні характеристики поворотного механізму.

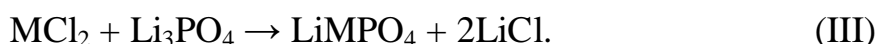
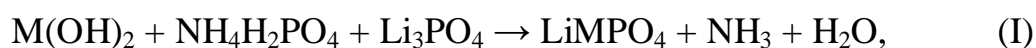
Параметр	Значення, мм
Модуль зачеплення, m	0,5
Коефіцієнт діаметра черв'яка, q	8
Передатне число, U	16
Число заходів, Z_1	1
Міжосьова відстань, a	6
Діаметр зовнішніх витків черв'яка, d_{a1}	5
Подільний діаметр черв'яка, d_1	4
Діаметр впадин черв'яка, d_{f1}	2,8
Довжина нарізаної частини черв'яка, b_1	$\geq 5,98$
Подільний кут підйому лінії витка, γ	$7,125^\circ$
Кількість зубів черв'ячного колеса, Z_2	16
Діаметр зовнішніх витків черв'ячного колеса, d_{a2}	9
Подільний діаметр черв'ячного колеса, d_2	8
Діаметр впадин в середньому перерізі, d_{f2}	6,8
Найбільший діаметр, d_{ae2}	≤ 10
Ширина вінця, b_2	$\leq 3,75$

Для реєстрації змін магнітного моменту зразка використовувалась описана вище індукційна методика, однак сам датчик мав дещо іншу конструкцію. Зразок з намотаною на нього (або на каркас, в якому він розміщувався) котушкою реєстрації закріплювався всередині зубчастого колеса. Котушка компенсації розміщувалась стаціонарно на корпусі поворотного механізму.

2.6 Досліджувані зразки та метод їх орієнтації відносно напрямку зовнішнього магнітного поля

В роботі досліджувались зразки LiCoPO_4 та LiNiPO_4 виготовлені з монокристалів, які були надані нам проф. Г.Шмідом з Женевського університету.

Монокристалічні зразки ортофосфатів нікелю та кобальту були отримані високотемпературним методом кристалізації з розплаву хлориду літію (LiCl). Існує декілька варіантів хімічних реакцій для отримання цільового продукту LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [96]:



Кожна з цих реакцій потребує дотримання стехіометричного молярного співвідношення вихідних реагентів. Реакція (II) вперше була використана для отримання кристалів LiMnPO_4 шляхом розчинення вихідних реагентів у LiCl , із наступним охолодженням [97]. Як було показано в роботах [57,77] цей метод також може бути використано для отримання монокристалів всього сімейства LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$).

Монокристали LiCoPO_4 та LiNiPO_4 , які були досліджені в цій роботі, були отримані відповідно реакції (III). Молярне співвідношення між

LiNiPO_4 (LiCoPO_4) та LiCl в вихідній суміші складало 1:3. Через високу летучість розчинника LiCl суміш нагрівалася у запаяних платинових тиглях об'ємом 30 мл. Для вирівнювання тиску накривка тиглю мала отвір біля 50 мкм в діаметрі. Параметри росту монокристалів, а також методи їх відділення від розплаву детально описано в роботі [96]. Отримані монокристали мали добре розвинені ростові грані, що відповідали кристалографічним площинам (100), (210), (011) и (101) [53]. Це дозволяло орієнтувати кристали відносно вектора зовнішнього магнітного поля не гірше $\pm 2^\circ$, а також робити орієнтовані зразки.

В роботі використовувалось декілька монокристалічних зразків LiCoPO_4 и LiNiPO_4 . Виміри диференційної магнітної сприйнятливості LiCoPO_4 були виконані на двох зразках. Зразок №1 та зразок №2, які мали масу 59.6мг та 32 мг відповідно, мали добре розвинуті ростові грані та не проходили будь-якої механічної обробки. Магнітоелектричний ефект досліджувався як на зразку №2 (рис.2.8 (а)), так и на зразку №3.

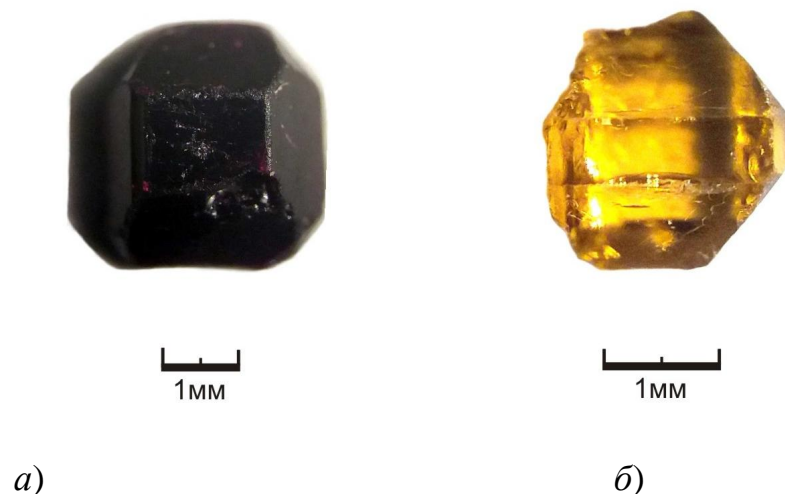


Рис.2.8. Зовнішній вигляд деяких монокристалів LiCoPO_4 (а) та LiNiPO_4 (б), що використовувались у цієї роботі.

Зразок №3 масою 15 мг виготовлено з монокристалу у формі паралелепіпеду, ребра якого були паралельні кристалографічним осям a , b , c та мали розміри $1,33 \times 2,40 \times 2,25$ мм відповідно.

Виміри диференційної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації LiNiPO_4 проведені на двох зразках. Зразки, які мали масу 22.17 мг (зразок №1) та 12 мг (зразок №2, фото на рис.2.8(б)) орієнтувалися за добре розвинутими ростовими гранями, і не зазнавали будь-якої механічної обробки.

Висновки.

1. Для дослідження високо польових магнітних та магнітоелектричних властивостей подвійних фосфатів кобальту та нікелю використовувалась імпульсна методика отримання сильного магнітного поля максимальною напруженістю до 300 кЕ.

2. Для вивчення магнітних властивостей в роботі використовувався індукційний метод реєстрації зміни магнітного моменту зразка.

3. Для вивчення індукованої магнітним полем електричної поляризації було виготовлено електрометричний підсилювач постійного струму з високим входним опором та компенсацією входної ємності, що дозволило проводити дослідження магнітоелектричного ефекту в імпульсному магнітному полі.

4. У процесі виконання роботи було розроблено та виготовлено механізм для обертання зразка, що дозволяє вивчати кутові залежності полів магнітних фазових переходів у широкому діапазоні кутів.

5. У розділі описано технологію вирощування монокристалів подвійних фосфатів, метод приготування зразків та спосіб їх орієнтації.

РОЗДІЛ 3

МАГНІТНІ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ LiCoPO_4

В даному розділі приведені результати досліджень диференційної магнітної сприйнятливості та індукованої магнітним полем електричної поляризації монокристалічних зразків LiCoPO_4 в імпульсному магнітному полі. Аналізуються виявлені особливості поведінки диференційної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації та розглядаються можливі варіанти магнітних структур, що утворюються в процесі спінової переорієнтації. Проведена кількісна оцінка величин констант обмінних взаємодій у наближенні пласкої моделі Ізінга. Визначено величину компоненти тензора лінійного магнітоелектричного ефекту α_{xy} при температурі 4,2 К.

3.1 Диференційна магнітна сприйнятливість та намагніченість LiCoPO_4

В роботі проведені виміри диференційної магнітної сприйнятливості в магнітному полі до 300 кЕ, яке було спрямоване вздовж основного вектора антиферромагнетизму ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_2 \parallel \mathbf{b}$). Експерименти виявили складний процес намагнічування LiCoPO_4 . Перехід з антиферромагнітного в насичений парамагнітний стан в ньому відбувається у досить великому інтервалі полів – від 120 до 280 кЕ. На рис.3.1 приведена польова залежність диференційної магнітної сприйнятливості dM/dH при $T = 4.2$ К. На кривій чітко видно три особливості – два сплески в полях $H_1^{incr} = 121$ кЕ та $H_2^{incr} = 226$ кЕ та стрибок у полі $H_3^{incr} = 276$ кЕ (усі величини критичних полів приведені для переднього фронту імпульсу магнітного поля). На зворотному фронті імпульсу (у спадаючому полі) сплески зміщуються в бік менших полів, утворюючи магнітний гістерезис. Найбільша ширина

гістерезису (при першому ФП) складає біля 8 кЕ. Сплески на кривій dM/dH та наявність гістерезису вказує на магнітні фазові переходи I роду, що відбуваються в полях H_1 та H_2 . Також виявлено деякі відмінності у сплесках, що отримані при різних швидкостях збільшення магнітного поля (див. рис.3.3).

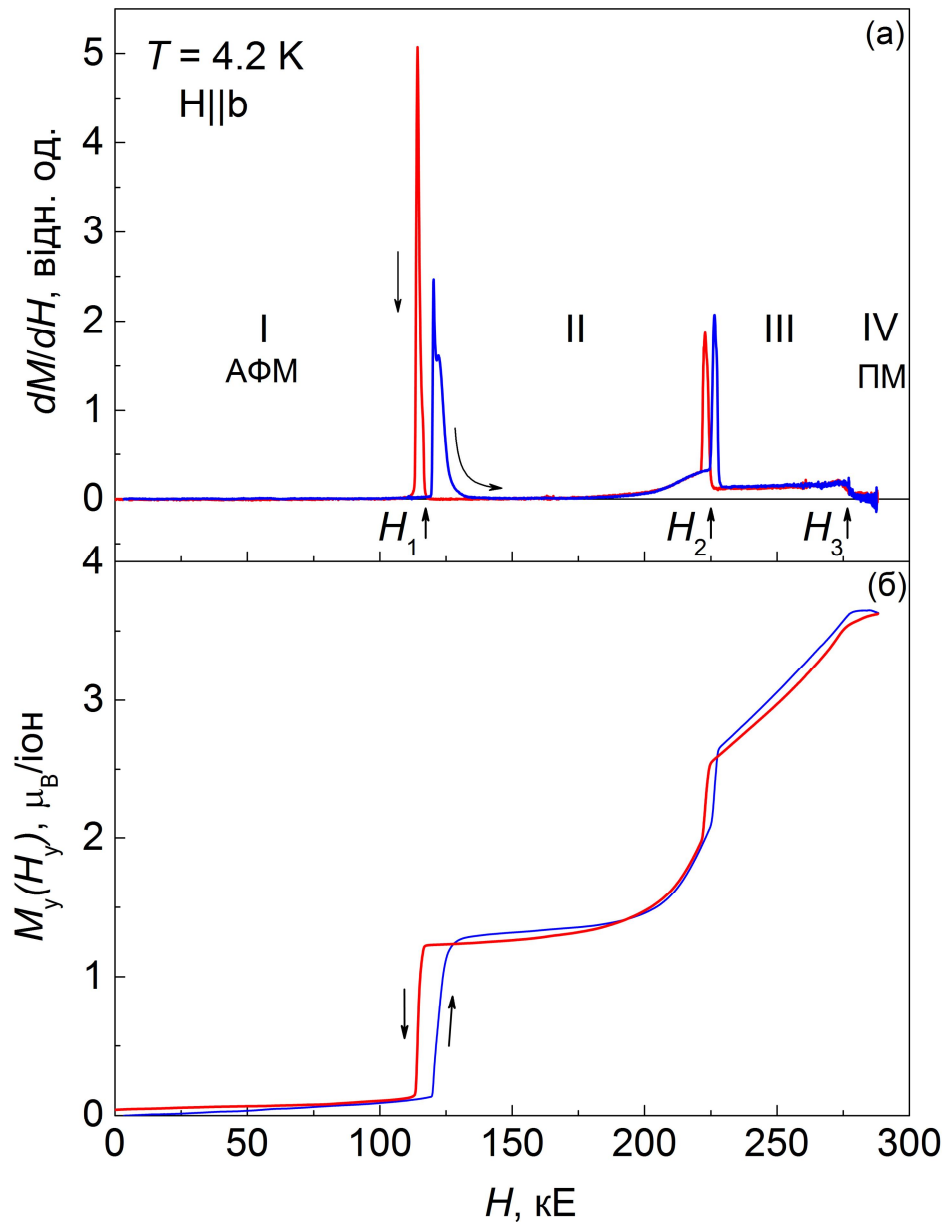


Рис.3.1. Імпульсне намагнічування LiCoPO_4 при $H \parallel b$. Диференційна магнітна сприйнятливність – (а) та намагніченість $M_y(H_y)$ – (б). Вихідна температура зразка $T = 4.2 \text{ K}$.

Крім цього слід звернути увагу на той факт, що після другого сплеску у полі H_2 сприйнятливості не зменшується до нуля і при подальшому збільшенні магнітного поля залишається постійною величиною аж до поля третього фазового переходу. Цей перехід спостерігається в полі $H_3^{incr} = 276$ кЕ (4.2 К) (див. рис.3.1(а)), де відбувається стрибкоподібне зменшення сприйнятливості, що характерно для переходів II роду.

Залежність магнітного моменту зразка, охолодженого до 4.2 К, від напруженості магнітного поля ілюструє рис.3.1(б). На кривій намагнічування, окрім двох стрибків при H_1 та H_2 , чітко видно лінійну зміну намагніченості в інтервалі полів (H_2, H_3), а також злам в полі H_3 . Крім того цікавою особливістю є плавне нелінійне збільшення намагніченості при наближенні до поля H_2 . Величина намагніченості LiCoPO_4 в полях $H > 276$ кЕ дорівнює 478 Гс, що відповідає $3.6 \mu_B$ на один магнітний іон кобальту. Максимальна похибка визначення намагніченості не перевищує 10%.

Вид експериментально отриманої кривої намагніченості LiCoPO_4 у зовнішньому магнітному полі не є характерним для сильно анізотропних антиферромагнетиків. Магнітна анізотропія антиферромагнітного LiCoPO_4 має одноіонну природу, а її величина визначається енергетичним розщепленням низькосиметричним кристалічним полем орбітально виродженого у кубічному полі найнижчого електронного стану іона Co^{2+} . Згідно даних, отриманих зі спектрів поглинання та спектрів комбінаційного розсіяння світла [98,99], вказують, що відстань між основним та першим збудженим рівнем іона Co^{2+} у кристалі LiCoPO_4 може перевищувати 150 cm^{-1} . Ця величина є більшою, ніж обмінне розщеплення найнижчого крамерсового дублета ($\approx 60 \text{ cm}^{-1}$), і, відповідно, модель Ізинга може бути досить вдалою моделлю для опису магнітних властивостей LiCoPO_4 [59]. Руйнація антиферромагнітного впорядкування шляхом декількох магнітних фазових переходів, замість одного спін-фліп переходу, говорить про

антиферромагнітний обмінний зв'язок між найближчими іонами Co^{2+} з однаково направленими магнітними моментами.

3.1.1 Магнітна сприйнятливість LiCoPO_4 при різних швидкостях зміни магнітного поля

Сплеск при H_1 в зростаючому полі має чітко виражену структуру. Добре розрізняються два максимуми, які стають чіткішими при пониженні температури зразка від 4.2 К до 1.7 К (рис.3.2(а)). Збільшення намагніченості при першому переході ΔM_1 складає близько 142 Гс. Також виявлено, що форма першого сплеску може змінюватися в залежності від швидкості зростання магнітного поля. Найбільша його ширина ΔH_1 складає близько 4 кЕ, що значно перевищує величину $N \cdot \Delta M_1 \approx 510$ Е, яку можна очікувати при термодинамічно рівноважному процесі перебудови двохфазної магнітної доменної структури при фазовому переході I роду. Другий сплеск трошки вужче, а його форма ближче до прямокутної. Структура сплеску слабо виражена та майже не змінюється від імпульсу до імпульсу, і мало змінюється при зниженні температури (рис.3.2(б)).

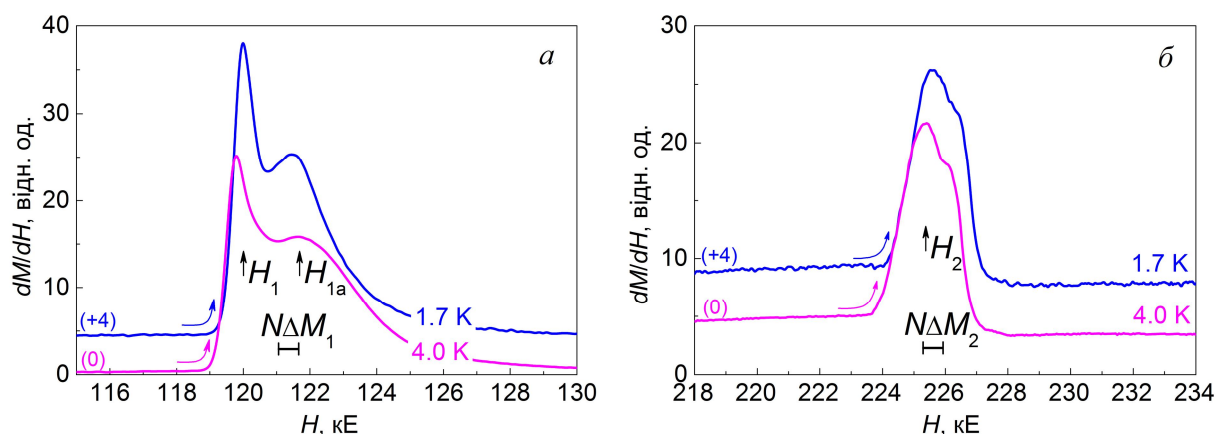


Рис.3.2. Сплески диференційної сприйнятливості dM/dH при першому – (а) та другому – (б) магнітних переходах для двох різних температур зразка (приведені сплески одержані у зростаючому полі).

Величина зміни намагніченості при другому переході складає $\Delta M_2 = 160$ Гс, при цьому ширина другого сплеску $\Delta H_2 \sim 2$ кЕ також суттєво перевищує інтервал $N \cdot \Delta M_2 \approx 570$ Е. Існування помітної структури сплеску може бути обумовлене створенням проміжних магнітних структур у вузькому інтервалі полів при переході з фази II у фазу III.

Наявність двох максимумів у сплеску dM/dH при першому переході, на перший погляд, могло б свідчити про двохступеневе фазове перетворення. Однак, при зменшенні швидкості наростання поля структура сплеску розмивається. На рисунку рис.3.3 приведені залежності $\frac{dM}{dH}(H)$ поблизу першого фазового переходу, які були отримані при різних швидкостях зміни магнітного поля.

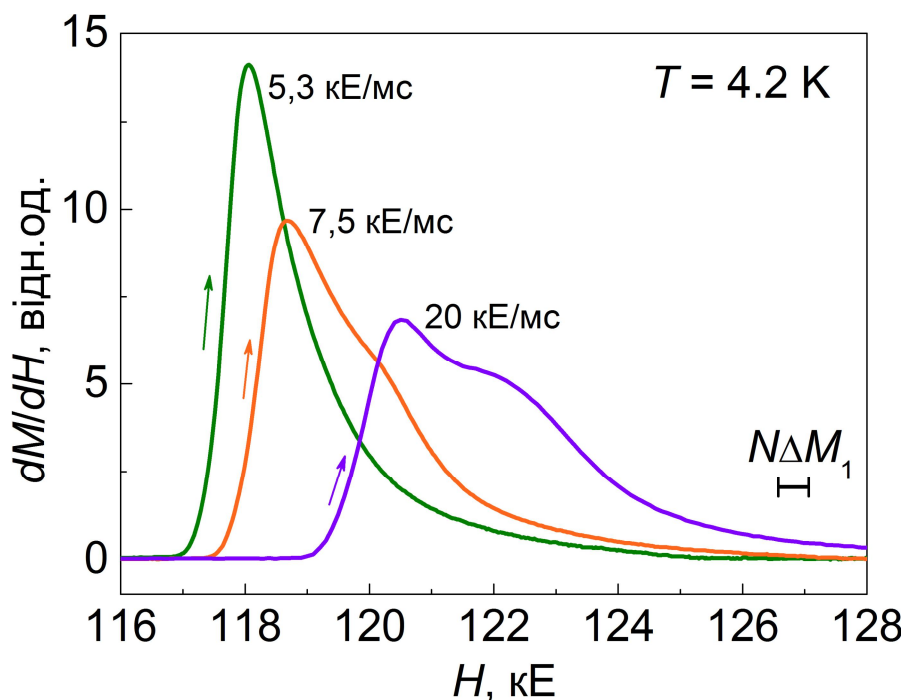


Рис.3.3. Вигляд форми сплесків, що відповідають першому магнітному переходу (поле H_1), при різних швидкостях зростання магнітного поля (передній фронт імпульсу). Масштабна лінія $N \cdot \Delta M_1$ визначає інтервал полів, який відповідає рівноважному процесу намагнічування.

Швидкість поля можна регулювати двома шляхами: а) – зменшенням ємності накопичуваної батареї, б) – зміною крутизни фронту імпульсу заряджаючи батарею до відповідної напруги. З рисунку випливає, що додатковий максимум з'являється при більш швидкій зміні магнітного поля. Також при цьому сплеск розширюється, зменшується по амплітуді та зміщується в бік більш високих полів, проте площа під сплесками зберігається. Така поведінка магнітної сприйнятливості скоріш за все обумовлена особливостями кінетики переходу. Поява та зміщення двох максимумів може бути пов'язано із затримкою утворення нової фази і колапсом доменів старої фази при фазовому переході I роду. На користь цього також може свідчити більша ширина сплесків порівняно з $N \cdot \Delta M$ при обох переходах, що характерно для термодинамічно нерівноважних процесів при утворенні двофазних доменних структур.

3.1.2 Лінійне зростання намагніченості в інтервалі H_2 - H_3

Другою суттєвою особливістю експериментальної залежності $M(H)$ (рис.3.1.(б)) є майже лінійне зростання намагніченості в інтервалі полів (H_2, H_3). В рамках моделі Ізінга такому стану може відповідати тільки модульована магнітна структура, період та намагніченість якої змінюються квазібезперервно. Цей стан схожий на той, що утворюється в ізінговому антиферромагнітному кристалі FeSO_3 в сильному магнітному полі [91,92,100,101]. Причиною появи модульованої фази може бути конкуренція обмінних взаємодій, які можуть проявити себе завдяки послабленню сильним магнітним полем основної антиферромагнітної взаємодії. Фазові діаграми аксіальних ізінгових антиферромагнетиків із конкуруючими взаємодіями вивчалися багатьма авторами [102-105]. В таких системах можливе утворення як співмірних, так і неспівмірних стабільних і метастабільних довгоперіодичних модульованих структур. Конкуренція обміну призводить до розширення інтервалу магнітних полів

у я кому відбуваються магнітні фазові переходи. Таким чином, якщо у стані III' (див. рис.3.4) обмінна взаємодія між іонами, спини яких спрямовані проти поля, була б феромагнітною то стан III' зберігався би доти, доки поле не досягло позначки H_m і не відбувся третій перехід в насичений парамагнітний стан (III' \rightarrow IV). Однак, якщо ця взаємодія антиферомагнітна, то переорієнтація віддалених спінів відбудеться в полі з меншою величиною $H' = H_m - \Delta H$. Тут $\Delta H = \frac{1}{2}(H_3 - H_2)$ – ефективне обмінне поле, яке діє на магнітний момент іона Co^{2+} з боку далеких сусідів.

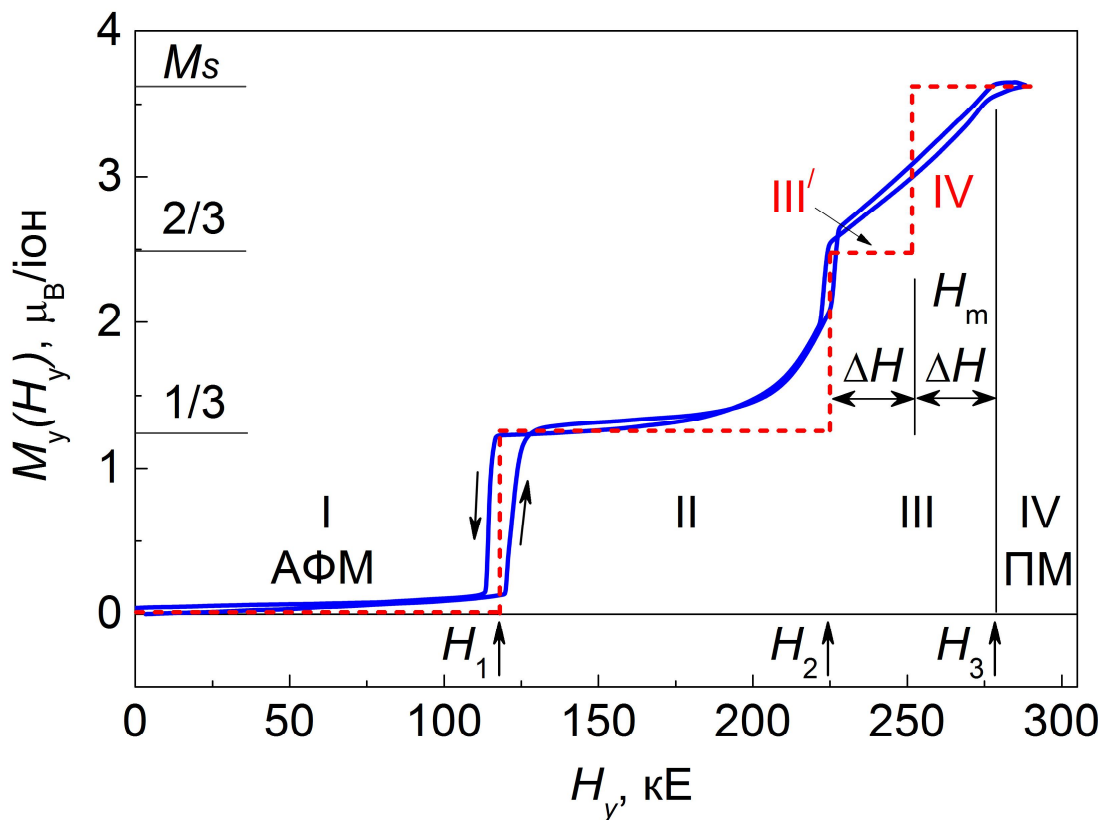


Рис.3.4. Схематичне зображення зміни намагніченості в залежності від магнітного поля для розглянутої моделі при $T = 0$ К. Пунктиром позначена експериментальна крива $M(H)$. Арабськими цифрами відмічено фази з намагніченістю $M_I = 0$, $M_{II} = 1/3M_S$, $M_{III'} = 2/3M_S$ та $M_{IV} = M_S$.

З іншого боку воно також збільшує величину поля переорієнтації віддалених один від одного спінів, що залишаються спрямованими проти поля, на таку ж саму величину: $H'' = H_m + \Delta H$. В даному випадку величини полів H' та H'' дорівнюють полям H_2 та H_3 , відповідно. Зміна намагніченості кристалу при $T = 0$ К, що відповідала б цієї схемі, представлено на рис.3.4, де пунктирною лінією позначено зміну намагніченості у випадку, коли відсутній обміну між далекими сусідами ($E_{exch}^{nnn} = 0$), а суцільною лінією – експериментальну залежність $M(H)$. У відповідності до цієї моделі визначимо поле H_m як поле "віртуального" фазового переходу, яке дорівнює: $H_m = H_2 + \frac{1}{2}(H_3 - H_2)$. Оцінка величини енергії обмінної взаємодії між більш далекими сусідами дає величину $E_{exch}^{nnn} = -0.85 \cdot 10^{-15}$ ерг/Гс (знак "–" позначає антиферомагнітний характер взаємодії). Тут мається на увазі сумарна енергія, оскільки кількість далеких сусідів не відома.

3.1.3 Можливі магнітні структури у наближенні пласкої моделі Ізінга. Розрахунок констант обмінної взаємодії

Як відомо, у магнітному відношенні LiCoPO_4 є шаруватою сполукою [51,59,61]. Магнітні шари, утворені кисневими октаедрами з центральним іоном Co^{2+} , розташовані паралельно кристалографічної площини (bc). Найбільш сильним обмінним зв'язком між магнітними іонами є внутрішньосаровий суперобмінний зв'язок Co-O-Co . Взаємодія між магнітними іонами з різних шарів формується більш складними зв'язками Co-O-P-O-Co , і тому має бути дещо слабкішою. На температурній залежності магнітної сприйнятливості [65,66] добре помітно горб при $T_{max} = 25$ К, що передує температурі Нееля $T_N = 21.6$ К. Така особливість не є притаманною для трьохвимірних антиферомагнітних сполук [106].

Температурна залежність підграткових магнітних моментів також відрізняється від характерної для 3d-антиферромагнетиків [59]. Як впливає із [51,59,99] міжшарова взаємодія, скоріш за всього, є ферромагнітною аніж антиферромагнітною, а її величина може становити десятки або навіть соті долі від величини обміну між найближчими сусідами.

Спираючись на експериментальні результати у цієї роботі була здійснена спроба якісно описати магнітне перетворення «антиферромагнетик → насичений парамагнетик» за допомогою спрощеної пласкої моделі Ізінга [45,107,108]. Ця модель передбачає, що слабка взаємодія між іонами з сусідніх шарів сприяє однаковим перебудовам магнітної структури в усіх шарах кристалу.

Аналізуючи експериментальну залежність $M(H)$ (див. рис.3.1.(б)) видно, що намагніченість зразка на кожному етапі спінової переорієнтації змінюється на величину близько до $1/3$ намагніченості насичення (M_S). При першому переході в полі H_1 магнітний момент, що припадає на один іон Co^{2+} , змінюється на величину $\Delta M_1 \approx 1.1 \mu_B$. В інтервалі полів (H_1, H_2) сумарна зміна магнітного моменту дорівнює $\Delta M_2 \approx 1.3 \mu_B$. І, нарешті, в інтервалі полів (H_2, H_3) різниця в намагніченості складає $\Delta M_3 \approx 1.2 \mu_B$. Опираючись на цей факт, при пошуку магнітних конфігурацій ферімагнітних структур, які утворюються в полях H_1 і H_2 , можна обмежитись розглядом пласких магнітних структур із намагніченістю $M_{II} = 1/3 M_S$ та $M_{III'} = 2/3 M_S$. Слід відмітити, що стан III' існує тільки при одному значенні напруженості магнітного поля H_2 . Магнітні стани I і IV – являють собою вихідну антиферромагнітну ($M_I = 0$) та насичену парамагнітну ($M_{IV} = M_S$) фази, відповідно (рис.3.5). Також слід зазначити, що збільшення магнітної комірки (у три рази) в стані II взято вздовж напрямку $c||z$. Але таке збільшення може відбуватися і вздовж $b||y$. Обмінна енергія такої комірки не зміниться але значення величин обміну $2J_2 S^2$ та $2J_3 S^2$ поміняються місцями.

Виходячи з цієї моделі можна зробити оцінку величин констант обмінної взаємодії між іонами Co^{2+} в шарі. Позначимо обмінні взаємодії між найближчими сусідами, а також сусідами, що розташовані вздовж кристалографічних осей b та c , відповідно, як J_1 , J_2 та J_3 (див. рис.3.5(a)). Енергію елементарної комірки для кожного магнітного стану, в наближенні $T = 0$ К, можна записати у вигляді:

$$E_\alpha = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n S_{iz} \left[\sum_{j=1}^{z_1} 2J_1 S_{jz} + \sum_{k=1}^{z_2} 2J_2 S_{kz} + \sum_{l=1}^{z_3} 2J_3 S_{lz} \right] - H_Z \sum_{i=1}^n \mu_{iz}. \quad (3.1)$$

Через $S_z = \pm S$ позначено проекції спінів на ось $b||Z$. Підсумовування проводиться по всім іонам кобальту магнітної комірки (i), по найближчим сусідам (j), а також по першим сусідам вздовж осі b (k) та вздовж осі c (l). Індекс $\alpha = 1, 2, 3, 4$ позначає стани I, II, III' та IV з намагніченістю $M_I = 0$, $M_{II} = \frac{1}{2} M_S$, $M_{III'} = \frac{2}{3} M_S$ и $M_{IV} = M_S$, яким відповідають енергії E_1, E_2, E_3 та E_4 . Виходячи з умови рівності енергії сусідніх фаз у полі фазового переходу $E_\alpha(J_1, J_2, J_3, H_j^{tr}) = E_{\alpha+1}(J_1, J_2, J_3, H_j^{tr})$, можна визначити вираз для критичних полів H_j^{tr} . Значення констант обмінної взаємодії J_1, J_2 та J_3 вираховувались як корені систем із трьох рівнянь виду $H_j^{tr} = f_j(J_1, J_2, J_3)$, де H_j^{tr} – експериментально визначені поля магнітних фазових переходів H_1 та H_2 . За величину поля третього фазового переходу в цих розрахунках було взято величину поля віртуального переходу H_m зі стану III' в стан магнітного насичення IV (рис.3.5), яка дорівнювала $H_m = H_2 + \frac{1}{2}(H_3 - H_2)$. З великої кількості варіантів магнітних структур вибиралась така структура, енергія якої в нульовому полі була найменшою при знайдених значеннях J_1, J_2 і J_3 . Так як кількість найближчих сусідів

вздовж осей b та c однаково, отримані обмінні константи допускають взаємну заміну J_2 на J_3 . Отримана таким чином послідовність магнітних структур показана на рис.3.5.

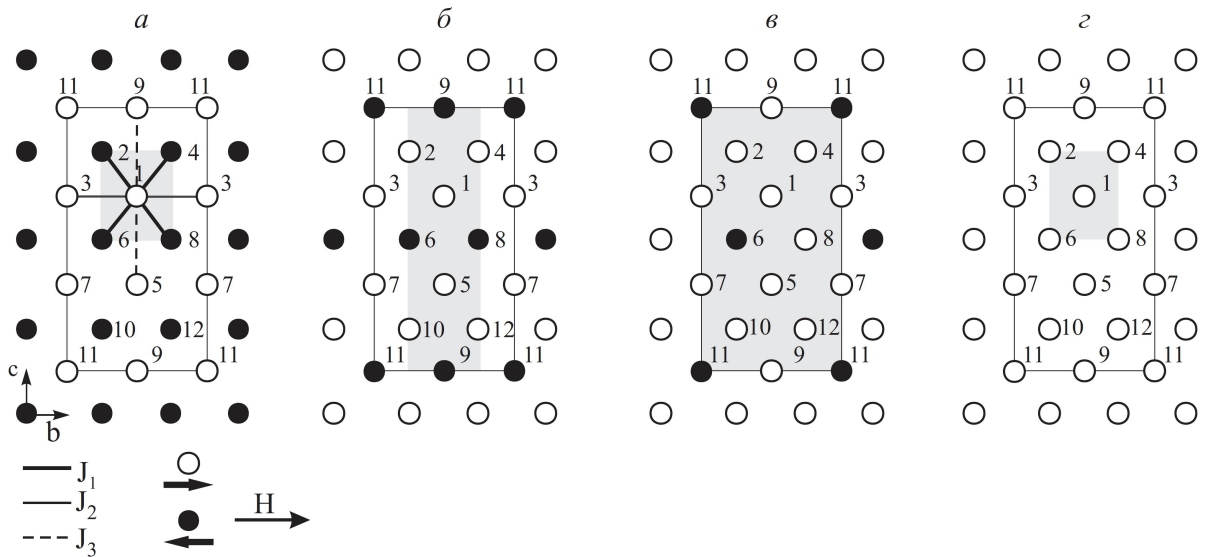


Рис.3.5. Можливі магнітні структури, що утворюються в LiCoPO_4 під впливом зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$: (а) – $H < H_1$, (б) и (в) – феримагнітна фаза в інтервалах полів (H_1, H_2) та (H_2, H_3) , відповідно, (з) – насичений парамагнетик ($H > H_3$). J_1 – обмін між найближчими сусідами, J_2, J_3 – обмін між більш далекими сусідами вздовж осей b та c . Магнітне поле спрямоване вздовж осі b . Сірим кольором позначена елементарна магнітна комірка.

Сірим кольором на рис.3.5 виділені елементарні магнітні комірки. Розділення іонів на магнітні підґратки проводилося так, щоб виключити взаємодію іонів з однієї і тієї ж підґратки [109]. При розрахунках енергії кожного стану проводилося нормування на елементарну комірку із максимальною кількістю підґраток ($n = 12$). Нумерація підґраток збережена для всіх структур.

Енергії елементарної комірки для кожного з чотирьох станів, які

проілюстровані на рис.3.5, дорівнюють:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= 12S^2(J_1z_1 - J_2z_2 - J_3z_3), \\
 E_2 &= 4S^2(J_1z_1 - 3J_2z_2 + J_3z_3) - 4\mu H, \\
 E_3 &= 4S^2(-J_1z_1 - J_2z_2 - J_3z_3) - 8\mu H, \\
 E_4 &= 12S^2(-J_1z_1 - J_2z_2 - J_3z_3) - 12\mu H,
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

де $z_1 = 4$ – число найближчих сусідів, $z_2 = 2$, $z_3 = 2$ – число сусідів вздовж напрямків b та c ; μ – максимальна проекція магнітного моменту іона Co^{2+} .

Залежності енергій всіх чотирьох магнітних станів від магнітного поля приведені на рис.3.6.

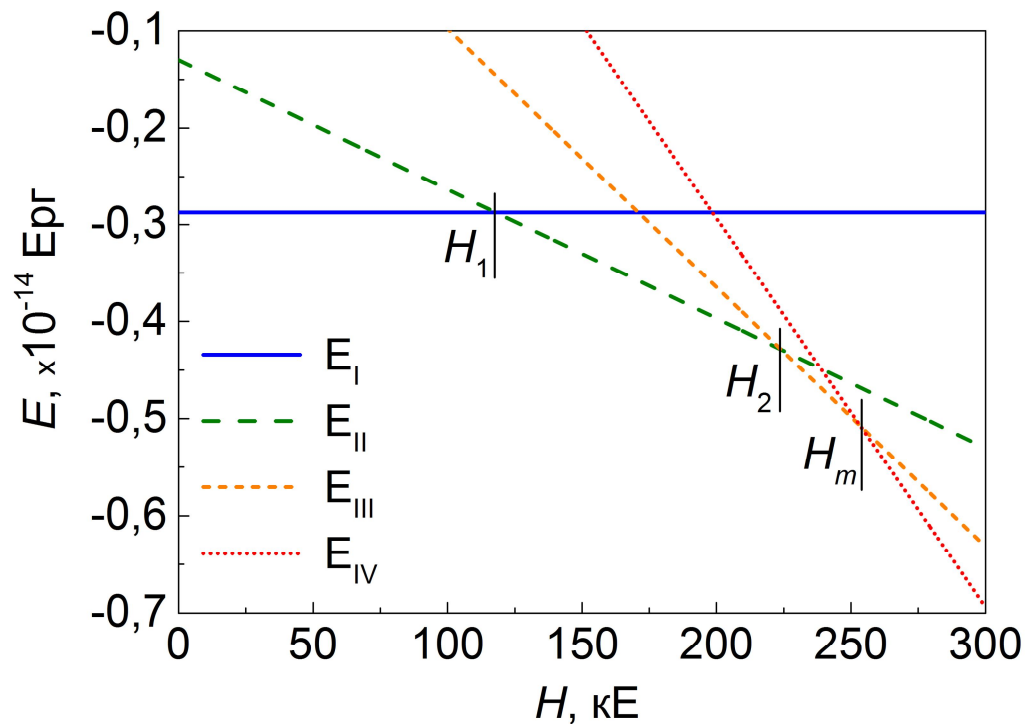


Рис.3.6. Енергії магнітних станів I–IV у зовнішньому магнітному полі (див. групу рівнянь (3.2)). Точки перетину ($E_i = E_{i+1}$) відповідають магнітним фазовим переходам.

Порогові поля H_1, H_2 та H_3^* визначалися з умов $E_1 = E_2$, $E_2 = E_3$, $E_3 = E_4$:

$$\begin{aligned} H_1 &= -2S^2 \frac{(J_1 z_1 - 2J_3 z_3)}{\mu}, \\ H_2 &= -2S^2 \frac{(J_1 z_1 - J_2 z_2 + J_3 z_3)}{\mu}, \\ H_3^* &= -2S^2 \frac{(J_1 z_1 + J_2 z_2 + J_3 z_3)}{\mu} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Обмінні константи можна виразити з рівнянь (3) через величини полів фазових переходів:

$$\begin{aligned} J_1 &= -\frac{1}{6} \frac{\mu(H_1 + H_2 + H_3^*)}{S^2 z_1}, \\ J_2 &= -\frac{1}{4} \frac{\mu(H_3^* - H_2)}{S^2 z_2}, \\ J_3 &= -\frac{1}{12} \frac{\mu(H_3^* + H_2 - 2H_1)}{S^2 z_3}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Підставляючи експериментально визначені значення полів переходів $H_1 = 118$ кЕ, $H_2 = 224$ кЕ та $H_3^* = H_2 + \frac{H_3 - H_2}{2} = 253.5$ кЕ ($H_3 = 283$ кЕ), і розв'язуючи систему рівнянь можна отримати кількісне значення енергії обмінної взаємодії з найближчим сусіднім іоном: $2J_1 S^2 = -1.656 \cdot 10^{-15}$ ерг (12 К), з сусідом вздовж осі b : $2J_2 S^2 = -0.25 \cdot 10^{-15}$ ерг (1.8 К) та з сусідом вздовж осі c : $2J_3 S^2 = -0.67 \cdot 10^{-15}$ ерг (4.9 К). Усі взаємодії є антиферромагнітними.

В таблиці 3.1 порівняно величин констант обмінних взаємодій для LiCoPO_4 , які на цей час відомі з літератури, з розрахованими в цій роботі.

Спін іона Co^{2+} взято $S = 3/2$. Величини обмінних констант приведено на один іон Co^{2+} .

Таблиця 3.1. Константи обмінних взаємодії для LiCoPO_4 . Жирним шрифтом позначено величини, які було одержано в цій роботі.

$J_1 (J_{bc})$		$J_2 (J_b)$		$J_3 (J_c)$		
$\times 10^{-15}$ ерг	К	$\times 10^{-15}$ ерг	К	$\times 10^{-15}$ ерг	К	
-1.241	9.16					[59]
-1.19	8.6	-0.168	1.2	-0.311	2.3	[110]
-1.235	8.94	-0.206	1.49	-0.333	2.41	[111]
-0.736	5.2	-0.11	0.8	-0.296	2.14	
-0.737	5.34	-0.368	2.67			[112]

3.1.4 Нелінійна зміна намагніченості що передує другому переходу

При дослідженні намагніченості LiCoPO_4 виявлено, що другому фазовому переходу в полі H_2 передує нелінійна, близька до експоненціальної, залежність намагніченості від магнітного поля (див. рис.3.1.(б)). Така поведінка може бути обумовлена термічною переорієнтацією магнітних моментів окремих іонів Co^{2+} . Завдяки таким процесам створюються кластери, структура яких близька до структури, що утворюється в фазі III в полі H_2^+ ($H_2^+ = H_2 + \delta H$, коли $\delta H \rightarrow 0$). Енергія активації такого процесу лінійно зменшується при збільшенні напруженості магнітного поля. По досягненню критичного значення числа таких кластерів відбувається самоорганізація спінової структури усього зразку, стрибок намагніченості та, відповідно, сплеск на залежності сприйнятливості від поля. Треба зауважити, що величина намагніченості зразка безпосередньо перед стрибком в полі H_2 , дорівнює $0.55 M_S$, тобто близька до $M_I(1 - \rho_{per}) + M_{II}\rho_{per} = 0.53M_S$, де $M_I = 1/3M_S$, $M_{II} = 2/3M_S$,

а $\rho_{per} = 0.59$ – поріг перколяції для задачі вузлів на квадратній решітці. Якщо припустити, що перед другим фазовим переходом відбувається переорієнтація тільки досить віддалених один від одного магнітних моментів, то поведінка намагніченості на цьому відрізку може бути описана використовуючи розподіл Максвелла-Больцмана:

$$\Delta M_z(H) = n_{\downarrow} \frac{\mu_{z\downarrow} + \mu_{z\uparrow} \cdot e^{-(\Delta_0 - (\mu_{z\uparrow} - \mu_{z\downarrow})H_z)/kT}}{1 + e^{-(\Delta_0 - (\mu_{z\uparrow} - \mu_{z\downarrow})H_z)/kT}}, \quad (3.5)$$

де Δ_0 – щілина, що відповідає енергії необхідної для перевероту спіну у відсутності магнітного поля, яка згідно структури стану II (рис.6(б)) дорівнює $\Delta_0 = E_2 - E_2^a = 4S^2(J_1z_1 - J_2z_2 + J_3z_3)$, де E_2 та E_2^a – енергії елементарної комірки у фазі II до перевероту та після перевероту термічно активованого магнітного моменту, відповідно (див. рис.3.8); $\mu_{z\uparrow} = \mu$ – магнітні моменти спрямовані по полю, $\mu_{z\downarrow} = -\mu$ – магнітні моменти спрямовані проти поля. Магнітна структура, що утворюється в стані II має 8 спінів, орієнтованих вздовж напрямку магнітного поля ($n_{\uparrow} = 8$), та 4 спіни орієнтованих проти поля ($n_{\downarrow} = 4$) (у розрахунку на 12-підграткову модель). Також беручи до уваги мале лінійне збільшення намагніченості (яке, вочевидь, обумовлене наявністю Ван-Флеківської сприйнятливості) можна очікувати, що майже у всьому інтервалі полів (H_1, H_2) зміна намагніченості може бути описана рівнянням:

$$M(H) = \chi_{VV}H + \frac{1}{12} \left(8\mu + 4 \frac{-\mu + \mu \cdot e^{-(\Delta_0 - 2\mu H)/kT}}{1 + e^{-(\Delta_0 - 2\mu H)/kT}} \right). \quad (3.6)$$

На рис.3.7 приведено результат апроксимації експериментальної залежності, отриманої на передньому фронті імпульсу, виразом (3.6) з наступними підгінними параметрами: $\mu = 3.36 \mu_B$ – магнітний момент на

один іон Co^{2+} , $\Delta_0 = 105 \text{ K}$ – енергія активації перевертоту магнітного моменту, $T = 4.4 \text{ K}$ – температура зразка та $\chi_{\text{VV}} = 0.0013 \text{ } \mu_{\text{B}}/\text{кЕ}$ – коефіцієнт, пов’язаний із Ван-Флеківською сприйнятливістю.

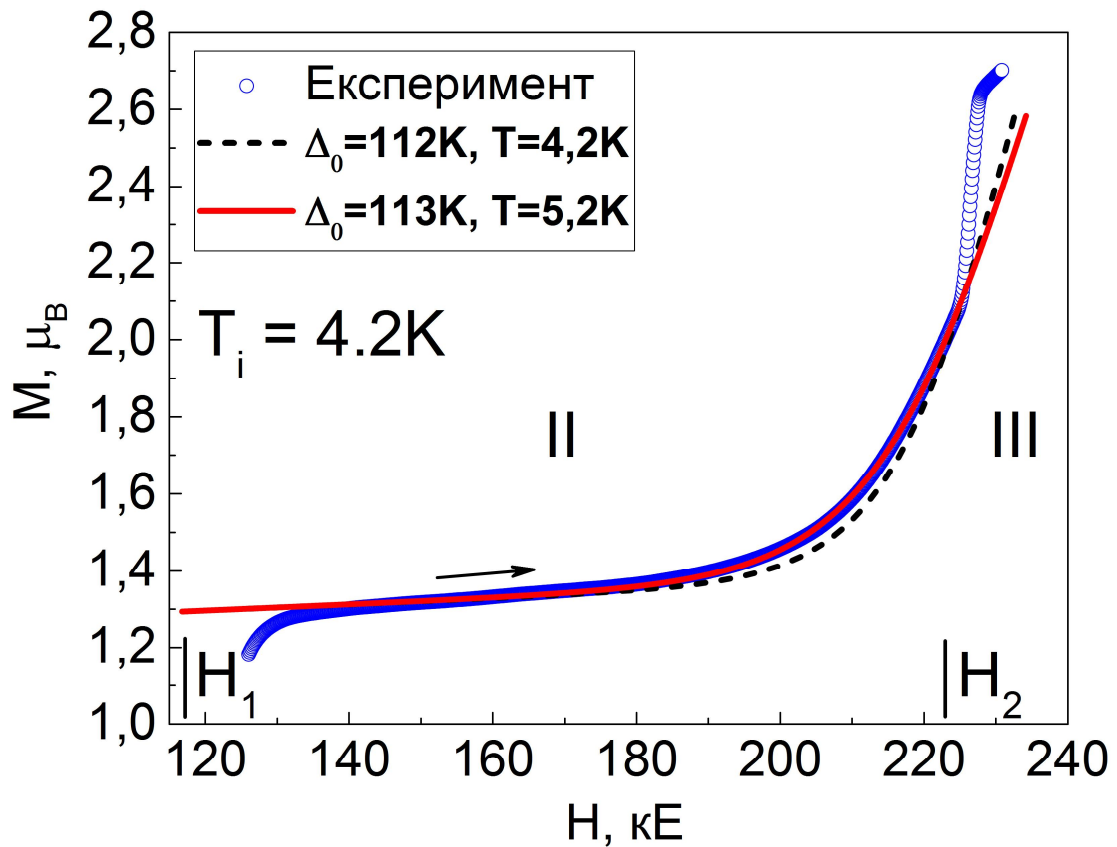


Рис.3.7. Нелінійне збільшення намагніченості LiCoPO_4 при підході до другого фазового переходу (у зростаючому полі). Початкова температура зразка 4.2 K . Суцільна крива отримана з рівняння (3.6), яке описує процес намагнічування з урахуванням теплових флуктуацій з підгінними параметрами: $\Delta_0 = 113 \text{ K}$, $T = 5.2 \text{ K}$. Пунктирна крива – з підгінним параметром $\Delta_0 = 113 \text{ K}$, а температура взята фіксованою $T = 4.2 \text{ K}$.

Оскільки процес імпульсного намагнічування є адіабатичним, то це може призвести до збільшення температури зразка. Так як переходи в полях H_1 та H_2 є термодинамічно нерівноважними, про що також говорить наявність гістерезису, тому температура зразка $T = 4.4 \text{ K}$ відносно вихідної

температури 4.2 К є цілком імовірною. Величина магнітного моменту іона, яка отримана при апроксимації експериментальної залежності ($3.36 \mu_B$), добре узгоджується з величиною ($3.6 \mu_B$), отриманою з намагніченості насичення в сильних полях $H > H_3$. Згідно структури стану II (рис.6(б)) енергія активації у відсутності магнітного поля дорівнює $\Delta_0 = E_2 - E_2^a = 4S^2(J_1z_1 - J_2z_2 + J_3z_3)$, де E_2 та E_2^a – енергії елементарної комірки у фазі II до перевертання та після перевертання термічно активованого магнітного моменту, відповідно (див. рис.3.9). Розрахунок енергії активації з використанням отриманих обмінних параметрів дає величину 108 К, що також близька до величини 105 К яка отримана при апроксимації експериментальної залежності. Добре узгодження цих величин говорить, що запропонована модель спінової переорієнтації та отримані з неї величини обмінних параметрів можуть відповідати дійсності.

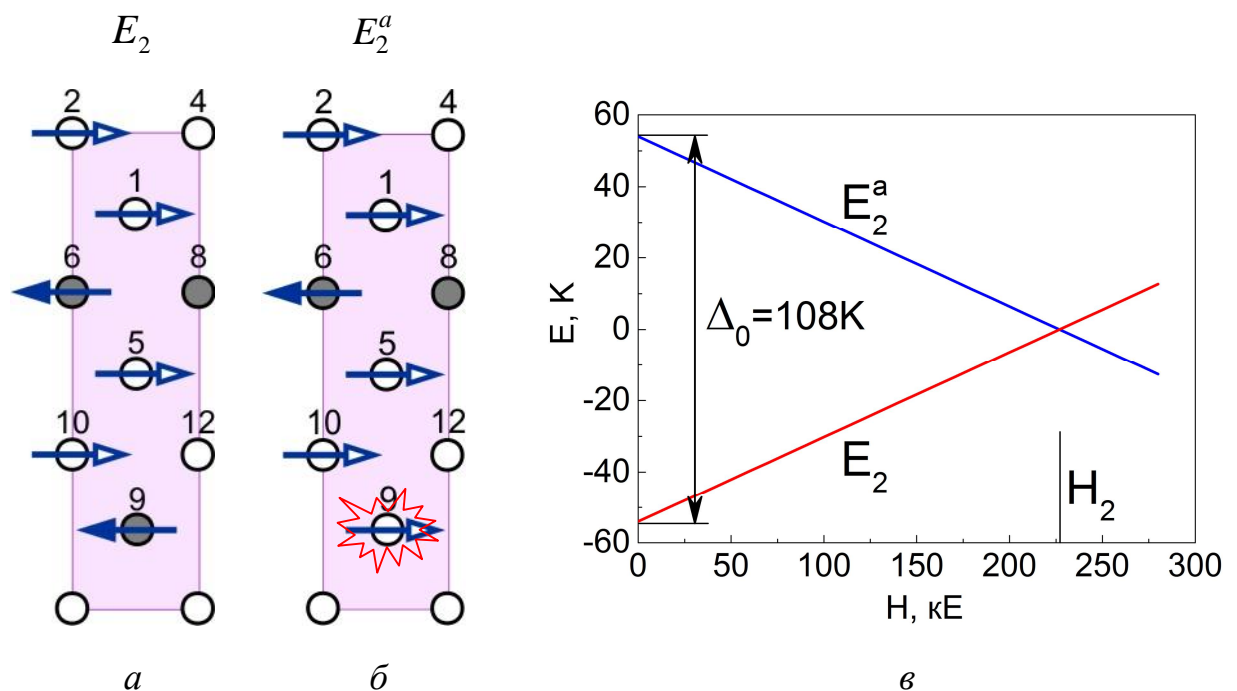


Рис.3.8. Магнітна структура у фазі II до перевертання – (а), та після перевертання – (б), термічно активованого магнітного моменту, та залежність їх енергій в магнітному полі – (в). Спалахом позначено магнітний момент, що змінив свій напрямок у разі теплової флуктуації.

3.2 Індукована магнітним полем електрична поляризація в LiCoPO_4

Величина магнітоелектричного ефекту зразка, як відомо, залежить від кількості антиферомагнітних доменів з протилежно спрямованими векторами антиферомагнетизму. Для приготування монодоменового зразка зазвичай використовується його охолодження нижче температури магнітного впорядкування в присутності як магнітного так і електричного полів. Завдяки наявності слабкого феромагнітного моменту для створення однорідного монодоменового стану в LiCoPO_4 достатньо його охолодити в присутності лише магнітного поля.

В експериментах, представлених в цій роботі, охолодження зразків проходилося як в присутності магнітного поля, так і без нього. Як з'ясувалося попередня монодоменізація зразка не створювала помітного впливу на його електричну поляризацію. На нижньому рисунку (див. рис.3.9) приведена величина електричної поляризації P_x в залежності від напруженості магнітного поля $H_{\parallel b}||y$. Для порівняння з поведінкою намагніченості у нижній частині рисунку приведена залежність $M_y(H_y)$, яка отримана при таких же умовах експерименту. Видно, що зміни поляризації відслідковують зміни намагніченості, що пов'язані з магнітними фазовими перетвореннями. На залежності $P_x(H_y)$ добре помітні три основних особливості: стрибкоподібне зникнення поляризації при першому переході (в околиці $H_1 = 123$ кЕ), повторна її поява при другому переході (в околиці $H_2 = 210$ кЕ) та плавне її зменшення поблизу поля переходу в насичений парамагнітний стан ($H_3 = 263$ кЕ) (вставка на рис.3.9).

3.2.1 Електрична поляризація у високопольовій фазі

Новим експериментальним результатом є виявлення повторної появи електричної поляризації при другому фазовому переході H_2 . Поляризація з'являється стрибкоподібно та має той самий знак, що і в низькопольовій

фазі ($H < H_1$). Величина стрибка дещо змінювалась при повторних вимірах, та для різних зразків. Найбільша величина P_x складала близько 5%

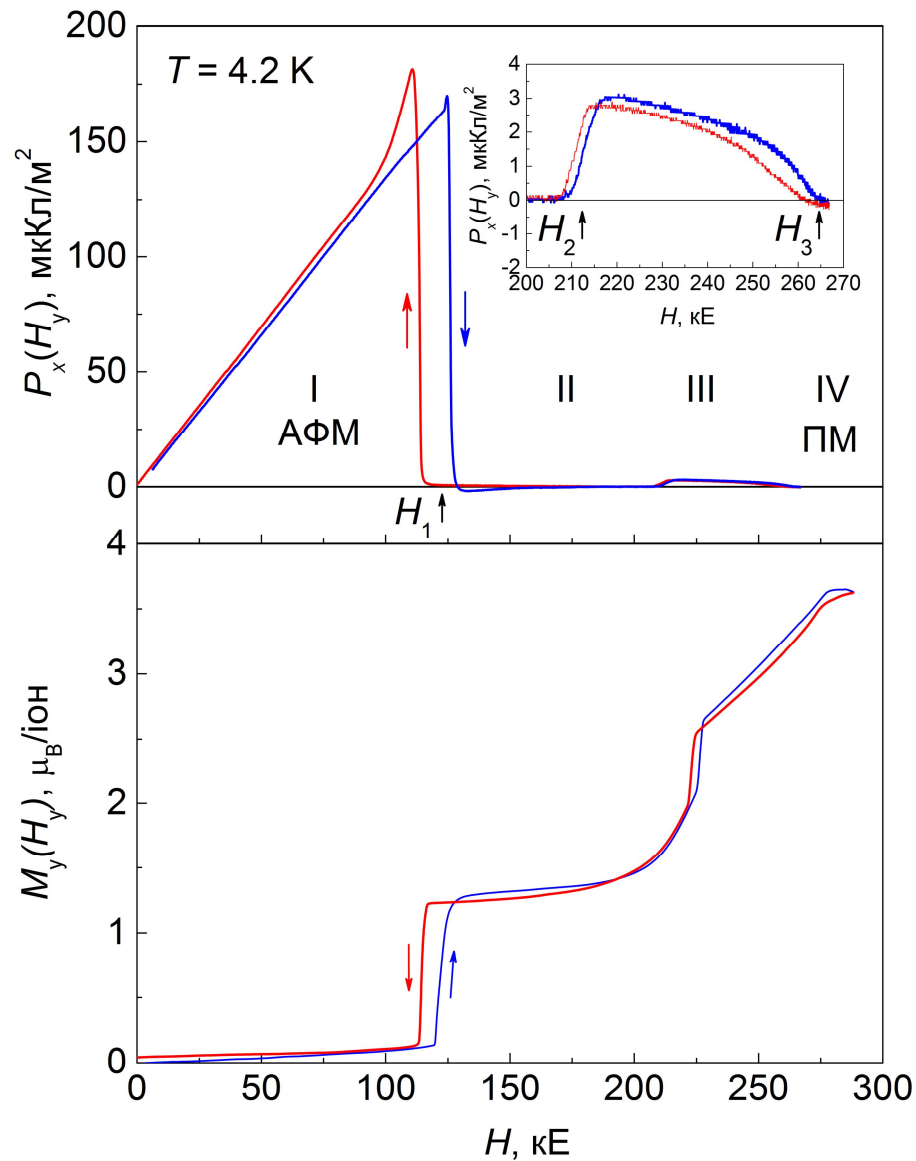


Рис.3.9. Зміна електричної поляризації $P_x(H_y)$ – (а), і відповідна зміна намагніченості $M_y(H_y)$ – (б) монокристалічного LiCoPO_4 в імпульсному магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Початкова температура зразка 4.2 К. Зразок було охолоджено в постійному магнітному полі 1.2 кЕ в орієнтації $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

від максимального значення поляризації зразка поблизу H_1 . При подальшому збільшенні магнітного поля поляризація поступово зменшується до нуля поблизу переходу кристалу у насичений

парамагнітний стан. (поле H_3). В спадаючому полі (на зворотному фронті імпульсу) форма і амплітуда імпульсу поляризації близькі до їх вигляду в наростаючому полі. Величини полів H_2 на прямому та зворотному фронтах імпульсу поля, при яких поляризація з'являється і, відповідно, зникає, дещо різняться між собою, тим самим підтверджуючи 1-й рід фазового переходу в полі H_2 .

3.2.2 Особливості електричної поляризації поблизу першого переходу

На рисунку 3.9 звертають на себе увагу деякі особливості поведінки поляризації поблизу першого фазового переходу. У зростаючому полі поляризація змінюється майже лінійно до напруженості поля $\approx 0.9H_1$. Потім темп зростання дещо сповільнюється, однак перед стрибкоподібним зменшенням поляризації в полі H_1^{up} спостерігається невеличкий сплеск. На зворотному фронті імпульсу поля поляризація з'являється при напруженості H_1^{down} і швидко досягає максимуму при меншій напруженості магнітного поля утворюючи гістерезис. Максимальна величина поляризації при цьому перевищує її найбільше значення в зростаючому полі. По мірі подальшого зменшення магнітного поля спостерігається повільний нелінійний спад, який потім виходить на лінійну польову залежність, добре співпадаючу із залежністю в зростаючому полі. Така сама поведінка електричної поляризації спостерігається при меншій амплітуді поля, коли нульове значення поляризації ще не досягнуто (рис.3.10). Гострий сплеск $P_x(H_y)$ у зростаючому полі поблизу H_1 також спостерігається і при більш високій температурі (див. рис.3.20). При 14 К також спостерігається сплеск поляризації, але, в порівнянні із поведінкою $P_x(H_y)$ при 4.2 К, він має менш гостру форму и меншу амплітуду. Можливо, що поява гострого сплеску у зростаючому полі пов'язана із завершенням процесу монодоменізації зразка.

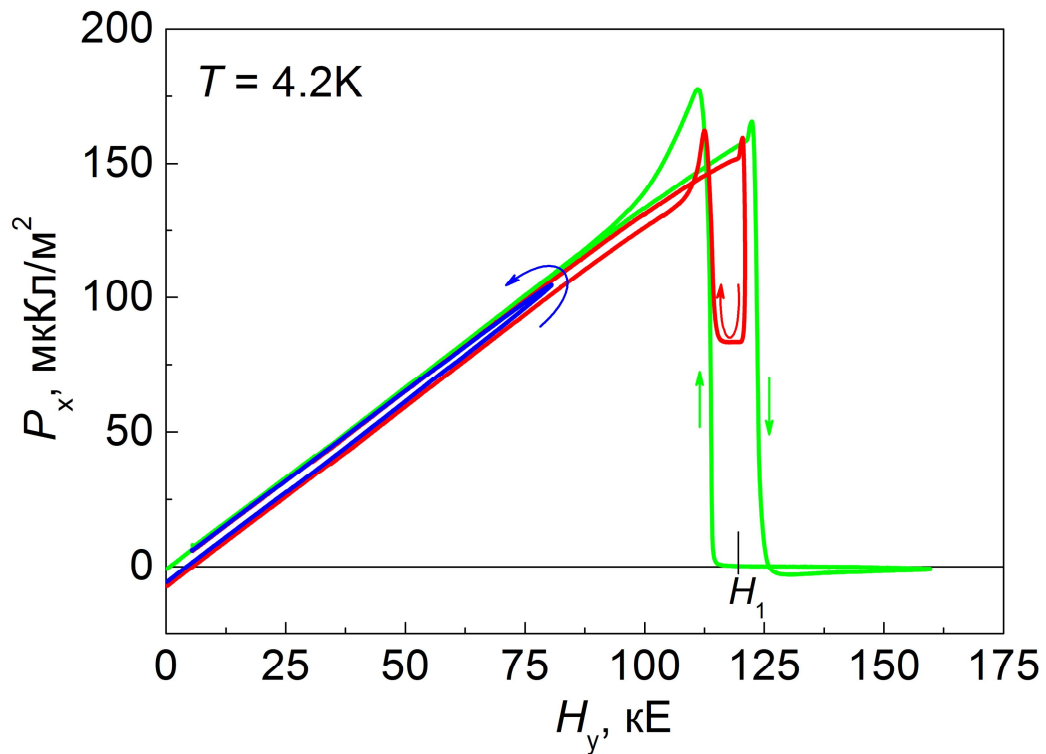


Рис.3.10. Залежність електричної поляризації $P_x(H_y)$ LiCoPO_4 при різних амплітудах імпульсу магнітного поля. Вихідна температура зразка 4.2 К. Охолодження зразка нижче T_N відбувалося в постійному магнітному полі.

Завдяки присутності дуже малого (близького до 0.1 Гс) спонтанного феромагнітного моменту може відбуватися утворення неоднорідностей магнітного стану зразка поблизу кристалічних дефектів, які залишаються аж до поля першого магнітного переходу. У таких неоднорідно-деформованих ділянках кристалу слабкий феромагнітний і наведений п'єземагнітний момент можуть бути спрямовані протилежно. Крім цього, останній може мати більшу величину. В таких умовах у деформованих певним чином малих ділянках кристалу енергетично вигідним у магнітному полі може виявитися стан, в якому магнітні моменти іонів кобальту спрямовані протилежно до магнітних моментів, розташованих в тих самих кристалографічних вузлах усієї іншої основної частини

кристалу. Крім того, взаємодія доменної стінки з механічними напруженнями поблизу дефектів може суттєво знизити її рухомість. Такі залишкові колінеарні антиферромагнітні домени (АФМ⁻) візуально спостерігалися при монодоменизації зразків антиферромагнітного CoF₂ в магнітному полі, яке значно перевищувало поле перемикання антиферромагнітного стану АФМ⁻ → АФМ⁺ основної частини кристалу [113]. Внутрішні напруження можуть бути зменшені дією лінійної магнітострикції, чутливої до напрямку вектора антиферромагнетизму, при переорієнтації магнітних моментів в достатньо сильному полі. Можливо, що наявність сплеску на залежності $P_x(H_y)$, безпосередньо перед фазовим переходом в полі H_1 , є наслідком подібних процесів, що призводять зразок до більш однорідного антиферромагнітного стану на останньому етапі переключення АФМ стану зразка.

На зворотному ході імпульсу поля також спостерігається сплеск поляризації, однак він має дещо іншу форму (рис.3.9 та рис.3.10). Крім того величина сплеску поляризація при зменшенні поля помітно більша ніж у зростаючому полі. Якщо цю різницю у величині поляризації можна пояснити тим, що у спадаючому полі зразок має більш однорідний антиферромагнітний стан, то наступне швидке її зменшення пояснити утворенням великої кількості доменів АФМ⁻ важко. Не виключено також, що сплески пов'язані з кінетикою утворення нової фази та міжфазних доменних стінок.

Використовуючи отримані експериментальні дані можна визначити величину компоненти тензора магнітоелектричного ефекту α_{xy} кристалу в низькопольовій антиферромагнітній фазі при $T = 4.2$ К. Якщо припустити, що зразок в полях $H < H_1 / 2$ вже знаходився в однорідному антиферромагнітному стані, отримуємо $\alpha_{xy}(4.2\text{К}) = (17.0 \pm 1.5)$ пс/м ($5.1 \cdot 10^{-3}$ Од.СГС). Якщо ж вважати, що монодомений стан утворюється тільки поблизу поля H_1 , коли досягається максимум сплеску на залежності $P_x(H_y)$, то отримуємо дещо більшу величину $\alpha_{xy}(4.2\text{К}) = (17.2 \pm 1.5)$ пс/м

($5.1 \cdot 10^{-3}$ Од.СГС). Як видно ці значення добре узгоджуються з отриманими раніше в постійних полях:

$\alpha_{xy}(4.2\text{K}) = 18.4$ пс/м ($5.5 \cdot 10^{-3}$ ОдСГС) – в поле до 10 кЕ [53] та

$\alpha_{xy}(5\text{K}) = 17.7$ пс/м ($5.3 \cdot 10^{-3}$ ОдСГС) – в полях до 100 кЕ [63].

3.2.3 Можливі магнітні структури з урахуванням сусідніх шарів та їхня симетрія

Аналізуючи експериментальні дані, отримані при дослідженні магнітоелектричного ефекту, можна зробити деякі висновки відносно симетрії магнітних структур, що утворюються під дією сильного магнітного поля. В параграфі 3.1.3 було розглянуто можливі високопольові магнітні структури в рамках пласкої моделі, де передбачалося, що переорієнтація спінів відбувається однакою у всіх шарах кристалу. Розглядаючи ці магнітні структури у багат шаровій конфігурації, можна також проаналізувати і їхню магнітну симетрію, оскільки центр інверсії, відсутність якого забезпечує існування магнітоелектричного ефекту, відновлюється на іонах літію, які знаходяться між магнітними шарами.

Схематичні зображення магнітних структур, що утворюються під дією магнітного поля, у наближенні колінеарної моделі [59], приведені на рис.3.11 – рис.3.13. Вихідній антиферромагнітній фазі при цьому наближенні відповідає група магнітної симетрії $Pnma'(Sh_{62}^{445})$ [54,57] з

набором елементів симетрії: $1, \bar{1}', \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \frac{\bar{2}_x}{\tau_1}, \frac{\bar{2}_y}{\tau_2}, \frac{\bar{2}_z}{\tau_3}$. Через

$\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + t_3)$, $\tau_2 = \frac{1}{2}t_2$, $\tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + t_3)$ позначено неповні трансляції з початком координат на іонах Li^+ . Проекцію цієї структури на площину bc ілюструє рис.3.11. Окрім елементів симетрії [46,114,115] на рисунку також вказано розташування іонів Co^{2+} для двох сусідніх магнітних шарів.

Намагніченість кристалі в фазі II, яка існує в інтервалі полів $H_1 < H < H_2$, дорівнює $1/3$ від намагніченості у насиченні M_S . Відповідно, фазовий перехід в полі H_1 супроводжується збільшенням

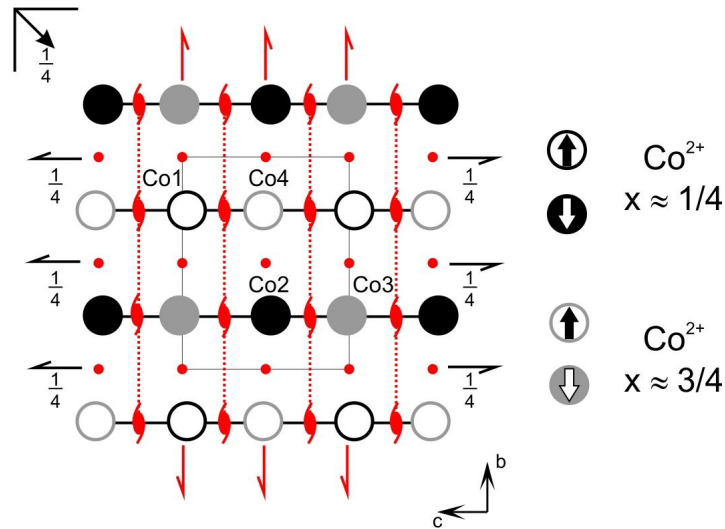


Рис.3.11. Проекція вихідної ($H = 0$) антиферомагнітної структури LiCoPO_4 на площину bc . Тонкою лінією позначено елементарну магнітну комірку. Великими заповненими і незаповненими кружками позначено напрямки магнітних моментів Co^{2+} . Чорним та сірим кольорами позначено магнітні іони, що належать сусіднім магнітним шарам. Нумерація вузлів вказана для магнітних іонів, що входять в елементарну комірку.

розмірів елементарної магнітної комірки не менш ніж у три рази. Можливі магнітні структури в цієї фазі приведені на рис.3.12, а їх група магнітної

симетрії – $Pn'ma'$ з набором елементів симетрії: $1, \bar{1}, \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \frac{\bar{2}'_x}{\tau_1}, \frac{\bar{2}'_y}{\tau_2}, \frac{\bar{2}'_z}{\tau_3}$,

де $\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + 3t_3)$, $\tau_2 = \frac{1}{2}t_2$, $\tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + 3t_3)$. Варто зазначити, що ця група центросиметрична, і, відповідно, забороняє наявність лінійного магнітоелектричного ефекту. Повторно електрична поляризація з'являється

в полі $H_2 = 210$ кЕ і реєструється аж до поля, близького к H_3 , в якому відбувається перехід в насичений парамагнітний стан.

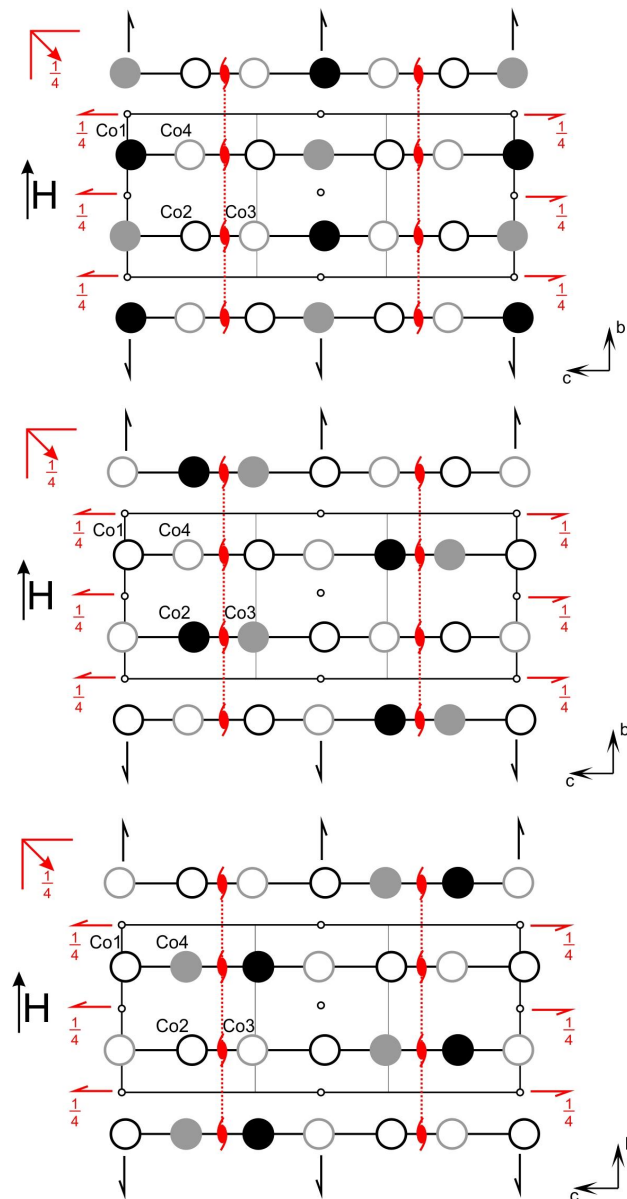


Рис.3.12. Можливі магнітні структури LiCoPO_4 в інтервалі полів $H_1 < H < H_2$. Прямокутник ілюструє потроєну магнітну комірку, тонкими лініями позначено магнітні комірки вихідної АФМ фази при $H = 0$.

В інтервалі полів $H_2 - H_3$ намагніченість має лінійну залежність від поля, чому в рамках моделі Ізінга може відповідати квазібезперервне збільшення

магнітної комірки. В такому випадку було б некоректно говорити про будь-яку незмінну структуру в цьому інтервалі полів. Можна лише припустити можливі варіанти магнітної структури, яка утворюється зразу ж після переходу в полі $H_2^{\text{уп}}$. Відповідно даним магнітним досліджень, величина намагніченості в полі H_2 дорівнює $2/3M_S$. Така величина намагніченості вказує на збільшення елементарної магнітної комірки в два рази відносно попереднього стану. На рис.3.13(a) приведено один з варіантів магнітних структур, що може утворитися в полі H_2 .

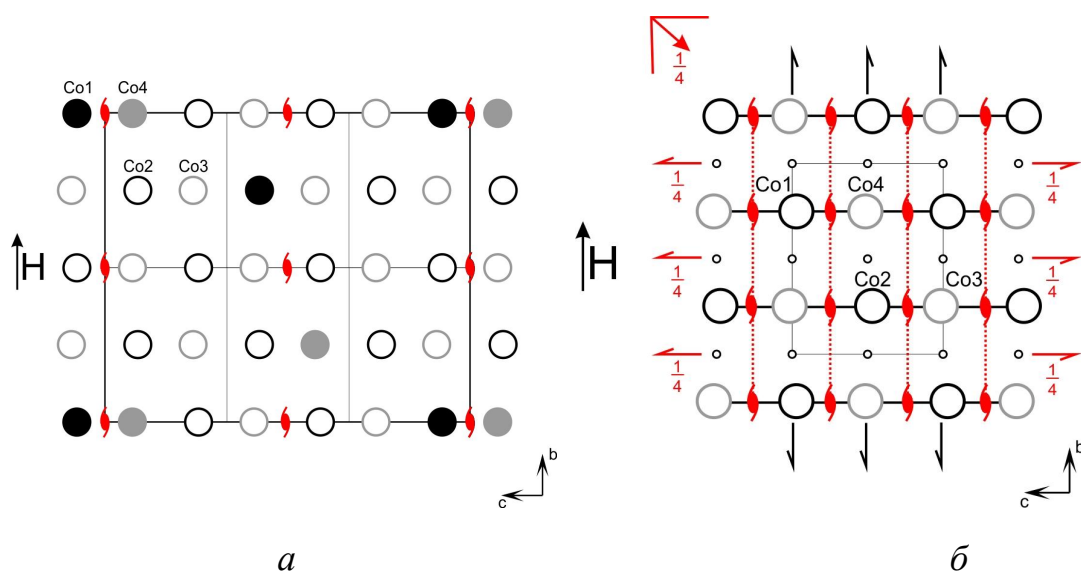


Рис.3.13. Один з варіантів магнітної структури LiCoPO_4 , яка утворюється в полі H_2 – (а), та магнітна структура LiCoPO_4 у насиченому парамагнітному стані – (б).

Симетрія такої структури включає в себе наступні елементи: $1, \frac{2'}{\tau_1}$, $\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1)$, утворюючи групу $P2_1'$. Ця група дозволяє спонтанну електричну поляризацію вздовж осі a . Можливо, що електрична поляризація в полях $H > H_2$ не є результатом лінійного магнітоелектричного ефекту, а притаманна високопольовій фазі III і має «спонтанне» походження. Плавне зменшення величини поляризації в цієї фазі при зростанні магнітного поля

природно зв'язати зі зменшенням числа пар іонів з протилежними магнітними моментами. У насиченому парамагнітному стані (в полях більше H_3) магнітна структура має центр симетрії (рис.3.13(б)), і, відповідно, існування в неї електричної поляризації заборонено. Група симетрії структури в насиченому стані ($Pn'ma'$) включає в себе наступні

елементи: $1, \bar{1}, \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \frac{\bar{2}'_x}{\tau_1}, \frac{\bar{2}'_y}{\tau_2}, \frac{\bar{2}'_z}{\tau_3}, \tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + t_3), \tau_2 = \frac{1}{2}t_2,$

$\tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + t_3)$. Треба відмітити, що розглянуті магнітні структури можуть бути тільки колінеарним наближенням реальних магнітних структур. Для побудови більш коректних моделей треба було б враховувати неколінеарність спінів магнітних іонів а також можливість існування очікуваної слабкої просторової модуляції структури.

3.3 Магнітна фазова Н-Т діаграма LiCoPO_4

3.3.1 Поведінка диференційної магнітної сприйнятливості при різних температурах

Проведені вимірювання намагніченості LiCoPO_4 в сильних магнітних полях при гелієвих температурах виявили триступеневий характер руйнування антиферромагнітного впорядкування магнітних моментів іонів Co^{2+} (див. рис.3.1(а)). При збільшенні температури зразка змінюється не тільки форма сплесків сприйнятливості і величини полів переходів, а також їх число. Залежності $M(H)$, отримані в зростаючому і спадаючому полі при гелієвих температурах мало відрізняються між собою, але при підвищенні температури внаслідок дисипативних процесів і незворотного нагріву зразка відмінності бувають більш істотними. В подальшому представлені тільки залежності $dM(H)/dH$, які отримані на передньому фронті імпульсу магнітного поля.

Польові залежності магнітної сприйнятливості в околиці полів фазових переходів H_1 та H_2 ілюструються на рис.3.14 та рис.3.15 для вихідних температур зразка T_i від 1.6 до 20.8 К. В інтервалі 1.6 К – 4.2 К температура не впливає на величину поля переходу H_1 та подвійну структуру сплеску сприйнятливості. Зі збільшенням температури структура сплеску змінюється – обидва його максимуми розширюються і розрізнити їх стає важче.

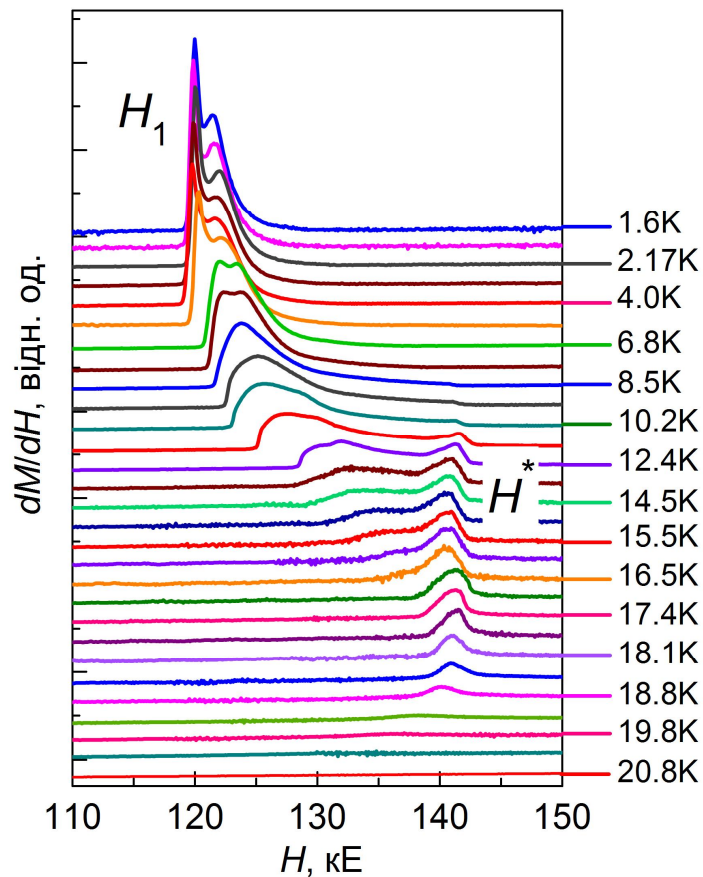


Рис. 3.14. Температурна еволюція диференційної магнітної сприйнятливості в околиці поля першого фазового переходу (H_1) (при збільшенні поля) в діапазоні початкових температур зразка 1.6 – 20.8 К. Для зручності розгляду криві рознесені по вертикалі.

Поблизу температури $T_i = 8.5$ К в області існування фази II в поле $H^* \approx 140$ кЕ з'являється нова особливість – сходинко-подібна зміна

сприйнятливості (рис.3.14), яка з ростом температури приймає форму сплеску. При подальшому збільшенні температури ($T_i > 12$ K) сплески H_1 и H^* зближуються. При цьому інтенсивність сплеску в H_1 помітно зменшується, а другого (H^*) – збільшується. Поблизу 17 K роздільна здатність експериментального устаткування не дає можливості зареєструвати перший сплеск, і в подальшому реєструється тільки один сплеск. На рис.3.15 приведено у збільшеному вигляді польові залежності, які отримані при $T > 18$ K.

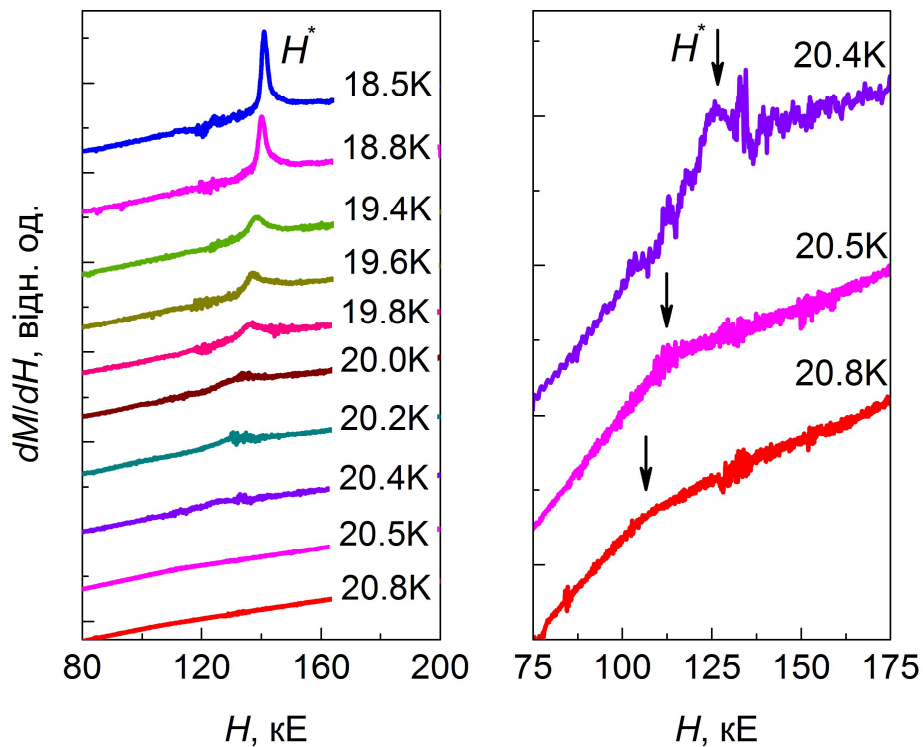


Рис. 3.15. Температурна еволюція диференційної магнітної сприйнятливості (при збільшенні поля) при $T > 18$ K в околиці поля першого фазового переходу (залежності $dM/dH(H)$ представлені у збільшеному масштабі).

Така поведінка магнітної сприйнятливості говорить про появу у високопольовій фазі II при температурах вище 8.5 K ще однієї лінії фазових переходів. Схоже, що ця лінія закінчується кінцевою критичною точкою,

координати якої відповідають початковій температурі зразка $T_{cr1,i} \approx 8.5$ К та величині магнітного поля $H_{cr1} \approx 140$ кЕ. Лінія переходів $H^*(T)$ з'єднується з лінією переходів $H_1(T)$ в критичній точці при $T_{cr2,i} \approx 16.5$ К (див. рис.3.14 та рис. 3.21). Треба звернути увагу, що лінія $H^*(T)$, як лінія переходів першого роду, яка має кінцеву точку, повинна розділяти магнітні фази, що мають однакову симетрію. Такі фази не повинні відрізнятися симетрією параметра далекого порядку, але мають відрізнятися значеннями його величини та мірою близького спінового впорядкування. В околиці температури Нееля положення особливостей на залежностях $dM(H)/dH$ можна простежити (як це видно з рис.3.15) до температури 20.8 К. Температурна залежність диференційної магнітної сприйнятливості в околиці другого фазового переходу в полі H_2 представлена на рис.3.16.

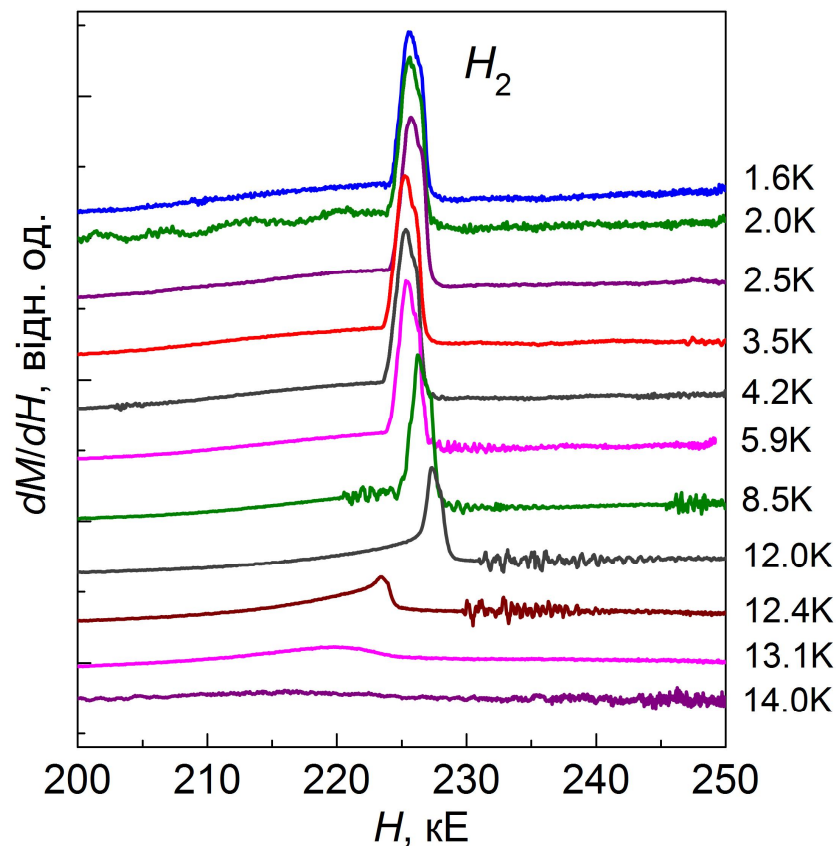


Рис. 3.16. Температурна еволюція диференційної магнітної сприйнятливості LiCoPO_4 в околі поля другого фазового переходу (H_2) (у зростаючому полі).

При збільшенні температури спостерігається зменшення амплітуди сплеску в полі H_2 . При $T \approx 12.4$ К на кривій $\frac{dM}{dH}(H)$ реєструється вже сходинко-подібна зміна сприйнятливості, що вказує на зміну роду фазового перетворення (рис.3.16). Температурні зміни форми кривій та величини полів переходів можна прослідкувати на рис.3.17(a) та (б), де криві представлені у збільшеному вигляді. Нами була зроблена спроба визначити координати точки зміни роду фазового переходу. Експериментальним критерієм ідентифікації фазового переходу I роду є наявність сплеску на залежності $dM(H)/dH$. Температурна залежність площі під сплеском сприйнятливості (або величини стрибка магнітного моменту) $S(T)$ приведена на рис.3.18.

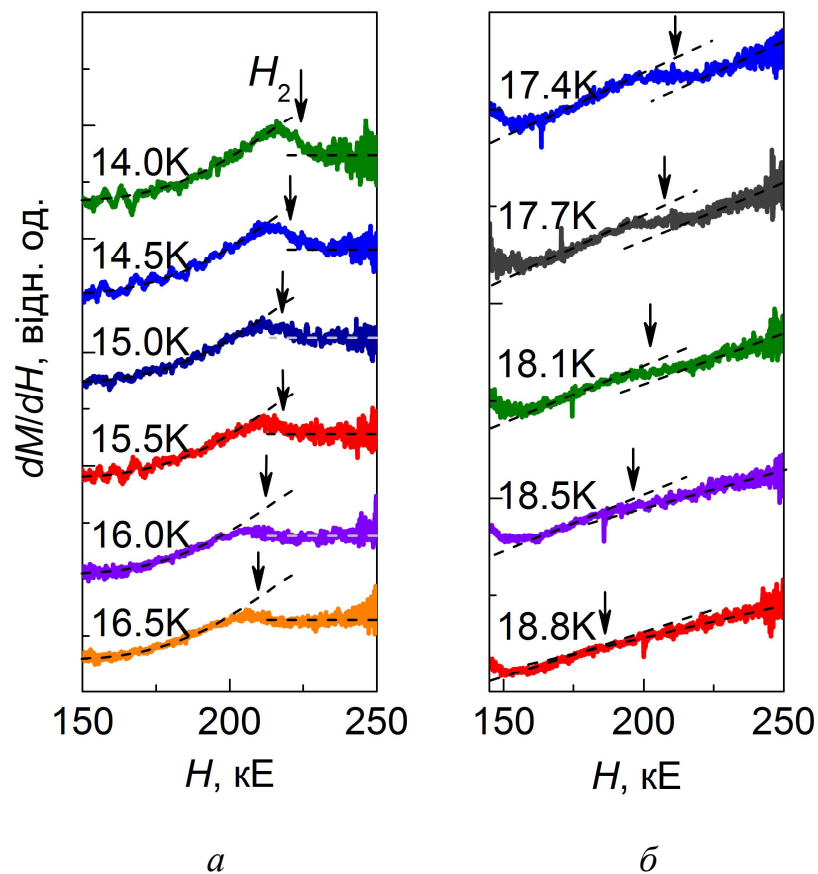


Рис. 3.17. Сходинко-подібні зміни сприйнятливості LiCoPO_4 в околиці поля другого фазового переходу при $T_i \geq 14$ К. Стрілочками вказано поля, які інтерпретуються як поля фазових переходів II роду.

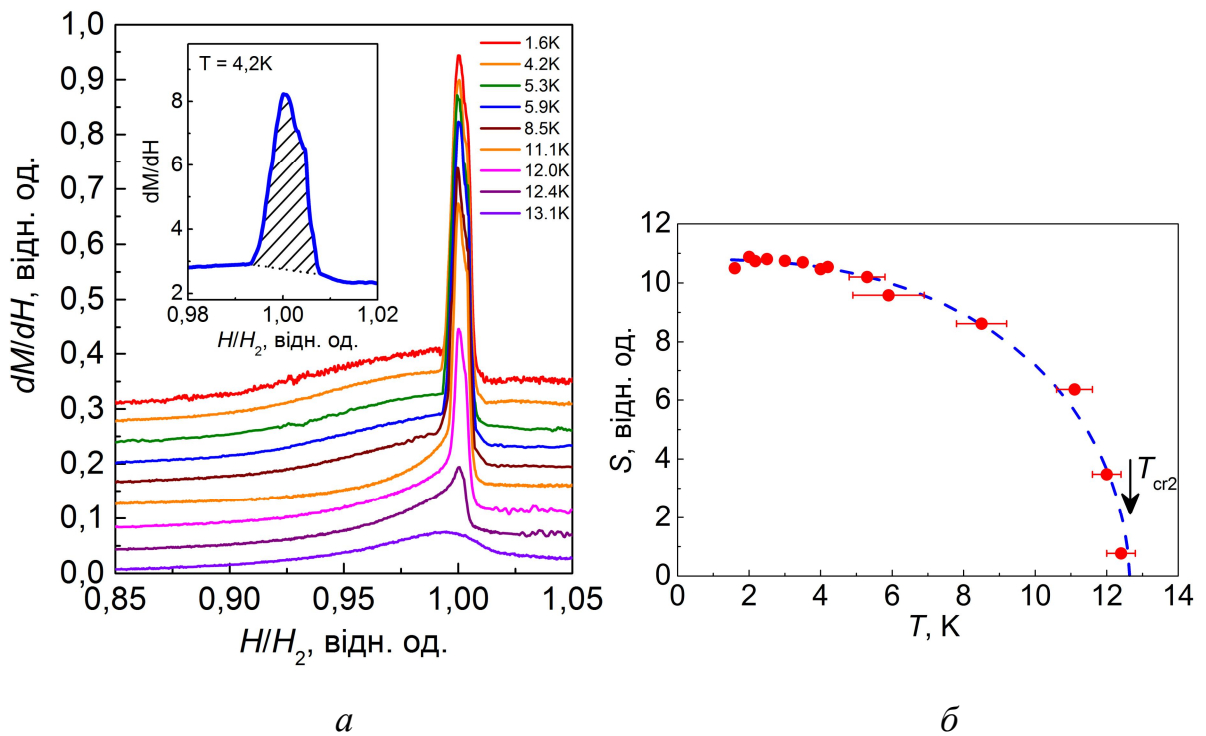


Рис. 3.18. Залежність стрибкоподібних змін намагніченості при фазовому переході в полі H_2 від температури: (а) – визначення величини стрибка намагніченості $\Delta M_2 = S = \int \frac{dM}{dH} dH$, (б) – визначення значення критичної температури. На вставці показано, як розраховувалась величина стрибка на прикладі залежності dM/dH , отриманої при 4,2 К.

Екстраполяція $S(T)$ до нульового значення дає температуру зміни роду фазового переходу. Можна припустити, що лінія переходів III \rightarrow IV закінчується в цій точці ($T_{i,cr3} = 12.6\text{ K}$, $H_{cr3} = 225\text{ кЕ}$). Якщо рухатись з боку високих температур по лінії фазових переходів, яка розмежує упорядкований стан та парамагнітну фазу IV, в цій точці відбувається її розщеплення на лінію переходів першого роду ($H_2(T)$) та лінію переходів другого роду ($H_3(T)$), які обмежують область існування фази III. Таким чином, при температурах T_i вище 12.6 К може існувати тільки один перехід другого роду, який розділяє високопольову фазу II та парамагнітну фазу. Зауважимо, що відсутність при $T_i > 12.4\text{ K}$ високопольової фази III підтверджується також відсутністю електричної поляризації в полях $H > H_1$

при $T_i > 14$ К (див. рис.3.20(a)).

Перехід LiCoPO_4 з фази III в насичений парамагнітний стан відбувається в полі $H_3 \sim 282$ кЕ (при $T = 1.7$ К) та характеризується типовою сходишко-подібною особливістю на залежності $dM(H)/dH$ (рис.3.19), що характерно для переходів II роду. З ростом температури величина поля переходу зменшується. При $T = 4.2$ К перехід спостерігається при $H_3 = 276$ кЕ. При подальшому збільшенні температури ця особливість розмивається, що утруднює визначення поля переходу при більш високих температурах.

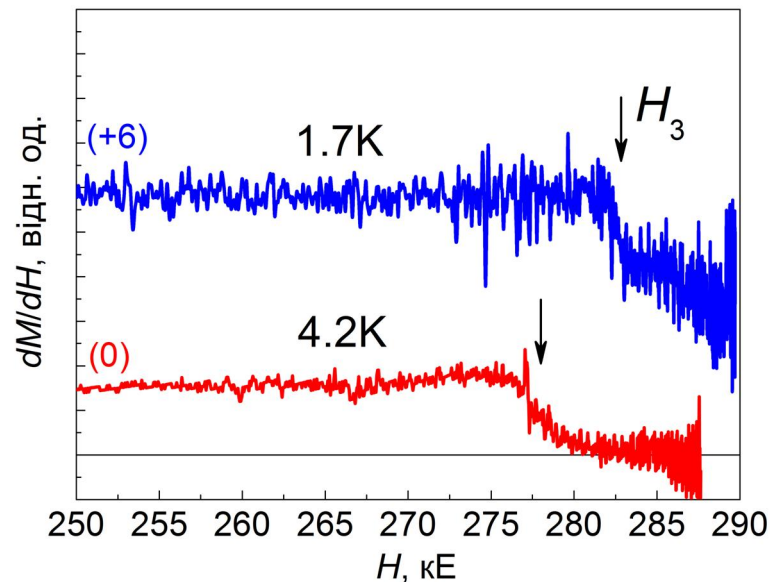


Рис. 3.19. Сходишко-подібні зміни $\frac{dM(H)}{dH}$ при переході кристалу у стан магнітного насичення.

3.3.2 Індукована магнітним полем електрична поляризація при різних температурах

Результати вимірів індукованої магнітним полем $H||b$ електричної поляризації LiCoPO_4 в напрямку осі a приведені на рис.3.20. При

температурах $T_i > 14$ К в полях більших за H_1 електрична поляризація не спостерігалася (вставка на рис.3.20(а)). З ростом температури ширина ділянки полів, де поляризація падає до нуля, збільшується. Виявити особливості, які б відповідали тим, що спостерігаються на залежностях $dM(H)/dH$ не вдається.

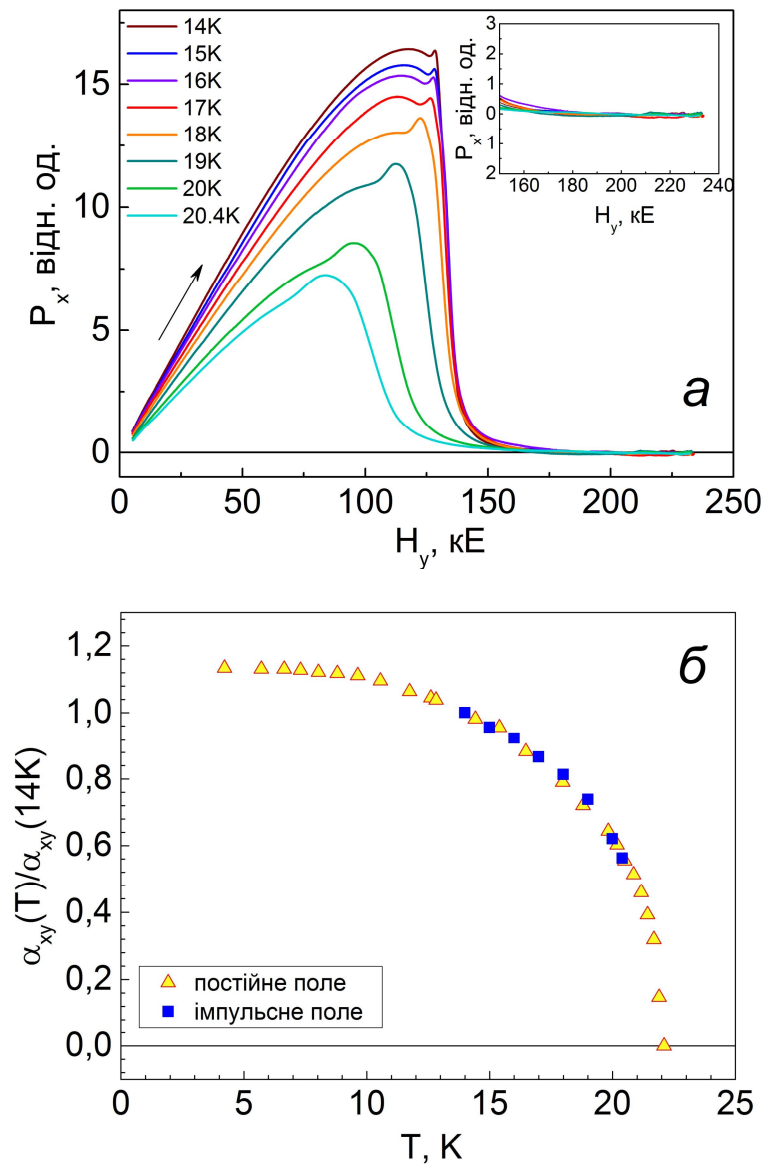


Рис.3.20. Залежності електричної поляризації LiCoPO_4 в інтервалі температур 14 – 20.4К від магнітного поля – (а); та одержана з них температурна залежність α_{xy} при імпульсному намагнічуванні у порівнянні з результатами, отриманими в постійному полі [53] – (б).

Температурні зміни сталої лінійного магнетоелектричного ефекту повторюють її зміни, одержані в квазістатичних полях (рис.3.20(б)), що говорить про малу величину магнетокалоричного ефекту в малому полі, як і очікувалось. Сильна анізотропія стримує флуктуаційні зміни магнітних моментів обох підґраток в полях до 40 - 50 кЕ. Сплеск поляризації перед спін-орієнтаційним переходом суттєво розширюється. Ця особливість може вказувати на більш складну спінову структуру кристала ніж проста колінеарна і на її специфічні зміни в полях близьких до поля переходу H_1 .

3.3.3 Фазова діаграма

Спираючись на отримані дані поведінки магнітної сприйнятливості була побудована близька до адіабатичної діаграма існування магнітних фаз LiCoPO_4 в координатах магнітне поле – початкова температура зразка (рис.3.21).

Всі поля переходів приведені для переднього фронту імпульсу, тобто при збільшенні магнітного поля. По цій причині, завдяки наявності гістерезису при фазових переходах 1-го роду в полях H_1 і H_2 , величини цих полів на фазовій діаграмі не точно відповідають полям термодинамічної рівноваги фаз. Вони дещо завищені, але не більш ніж на 4 кЕ. Зробити оцінку впливу магнітокалоричного ефекту можна до полів першого переходу, скориставшись результатами недавніх вимірів намагніченості в ізотермічних умовах [62,63]. Порівняння температур полів фазових переходів H_1 , визначених в наших експериментах (рис. 3.21), з полями переходів, одержаних в квазістатичних умовах (пунктирна лінія на рис.3.21), можна зробити висновок, що охолодження зразка в полі, близькому до H_1 , при імпульсному намагнічуванні може становити 5 – 6 К при його початковій температурі близько 20 К. Тому, критичній точці T_{cr4} на ізотермічній діаграмі може відповідати температура приблизно 13 К, а точці T_{cr2} – приблизно 11 К. Враховуючи, що в фазі II кристал також

повинен охолоджуватися при адіабатичному намагнічуванні, температура критичної точки T_{cr3} на ізотермічній діаграмі може бути менше 6 – 7 К. Зроблені оцінки не суперечать результатам роботи [112], в якій проведено дослідження дифракції нейтронів на монокристалічному LiCoPO_4 в постійному магнітному полі до 260 кЕ, та широкому інтервалі температур. Результати цієї роботи приведені на рис. 3.22.

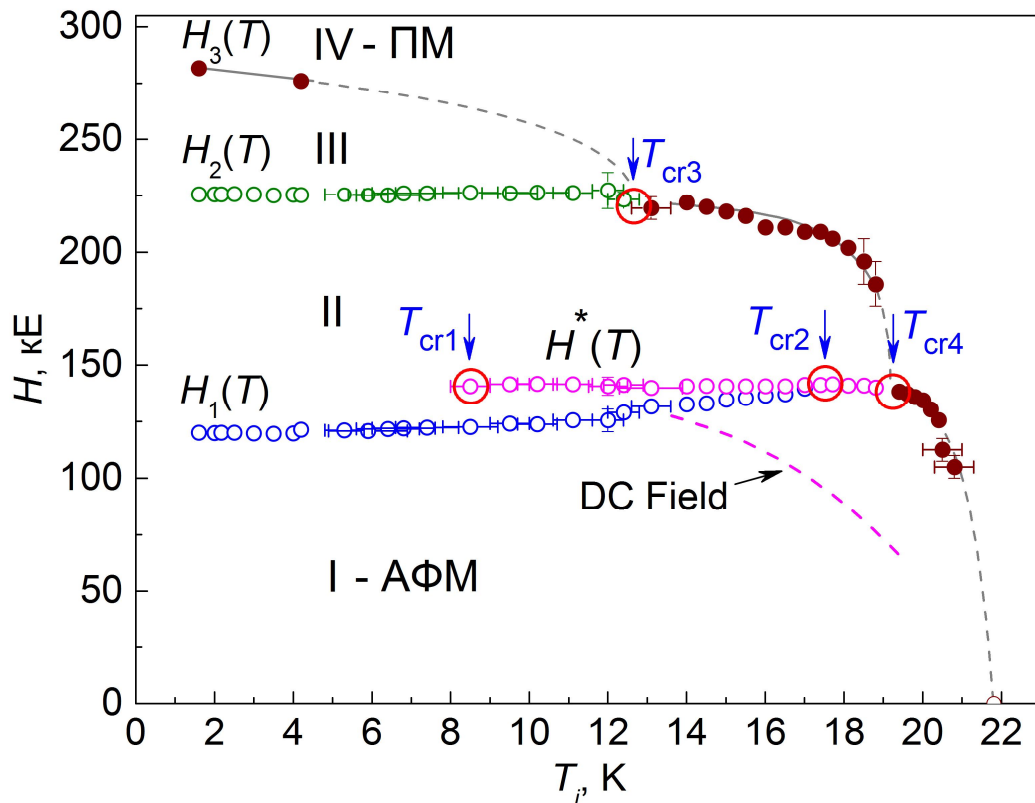


Рис.3.21. Близька до адіабатичної (H, T_i) -діаграма магнітних фазових переходів в LiCoPO_4 . T_i – початкова температура зразка. Кругами позначені області існування критичних точок.

Що стосується структури високопольових фаз, то складна картина діаграми послідовних фазових переходів, що призводять до повного руйнування антиферомагнітної структури в LiCoPO_4 , вказує на суттєву роль конкуренції обмінних взаємодій та вплив різної орієнтації осей локальної магнітної анізотропії. Як відомо з [82], осі локальної анізотропії

в LiCoPO_4 в вузлах Co^{2+} не співпадають з віссю b , залишаючись попарно колінеарними. Модель ізінгівського антиферромагнетика з однаково спрямованими вздовж b локальними осями анізотропії, добре пояснює перехід в H_1 , плато та величину намагніченості в фазі II, яка дорівнює $1/3 M_S$, а також перехід в стан з намагніченістю $2/3 M_S$ в полі H_2 . Фаза II з намагніченістю $1/3 M_S$ має потроєну магнітну комірку, як і в колінеарній моделі Ізинга, але, як виявлено в [112], є слабко неколінеарною та модульованою вздовж іншої осі. Виявлена в цій фазі лінія фазових переходів 1-го роду з кінцевою критичною точкою може бути зв'язана зі змінами близького впорядкування поперечних спінових компонент.

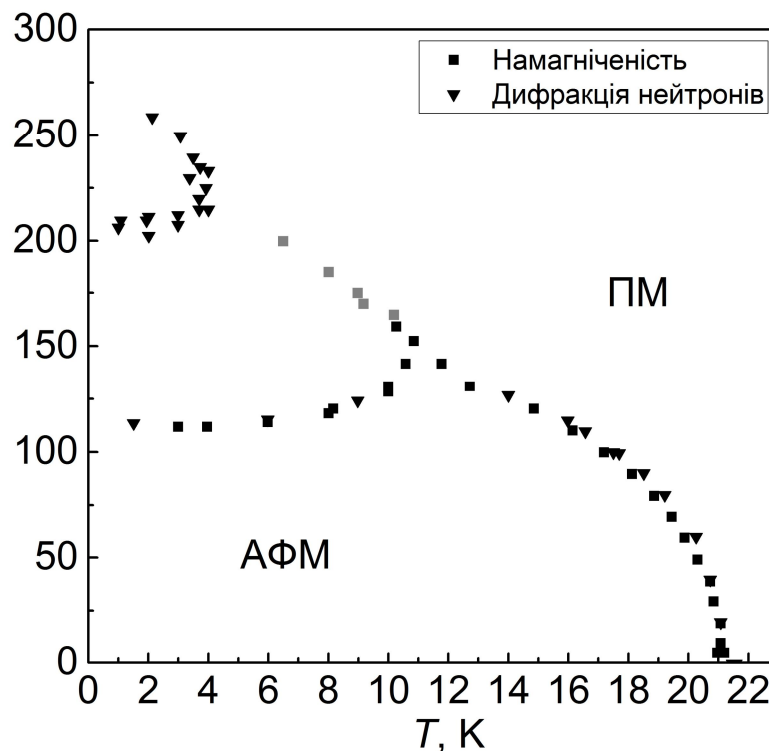


Рис.3.22. (H, T) -діаграма магнітних фазових переходів в LiCoPO_4 , яка отримана в постійному магнітному полі [112]. Сірим кольором позначено дані з роботи [63].

Висновки

1. Вперше експериментально виявлено, що в LiCoPO_4 руйнування АФМ впорядкування магнітним полем відбувається в декілька етапів. Зареєстровано три фазових переходи – два переходи I роду та один II роду.
2. Виявлено інтервал магнітних полів, де намагніченість змінюється майже лінійно у зовнішньому магнітному полі. В рамках моделі Ізінга зроблено припущення, що цьому інтервалу полів відповідає колінеарна, довгоперіодична, модульована магнітна структура, період якої змінюється квазібезперервно у магнітному полі.
3. Зроблено оцінку величин обмінних параметрів у наближенні пласкої магнітної моделі, які дорівнюють: $2J_1S^2/k = -12 \text{ К}$, $2J_2S^2/k = -1.8 \text{ К}$, $2J_3S^2/k = -4.9 \text{ К}$.
4. Вперше виявлено повторну появу електричної поляризації у високопольовій фазі з лінійною зміною намагніченості та поступове зменшення поляризації до нуля при наближенні поля до поля переходу у насичений парамагнітний стан.
5. Розглянуто можливі варіанти магнітних структур, що утворюються при індукованих магнітним полем спін-переорієнтаційних фазових переходах, і які узгоджуються з поведінкою намагніченості та електричної поляризації в магнітному полі, та їх можливу симетрію.
6. Зроблено припущення, що сплеск електричної поляризації у зростаючому полі поблизу поля першого магнітного переходу викликано переключенням залишкових колінеарних антиферомагнітних доменів АФМ⁻, розташованих в механічно напружених ділянках зразка поблизу кристалографічних дефектів.

РОЗДІЛ 4

МАГНІТНІ ТА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ LiNiPO_4

В розділі приведено результати досліджень диференційної магнітної сприйнятливості та магнітоелектричного ефекту в монокристалічному LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі до 280 кЕ. Проведено співставлення виявлених особливостей поведінки диференційної магнітної сприйнятливості з літературними даними щодо магнітних структур які утворюються в LiNiPO_4 , отриманих з нейтронних досліджень у сильних магнітних полях. Обговорюються особливості поведінки електричної поляризації, а саме, добре виражена нелінійна складова, виявлена у малих полях (до 120 кЕ), та повторна поява електричної поляризації у високопольовій фазі в інтервалі полів 200 – 215 кЕ. Зроблено спробу розділити лінійний та нелінійний вклади в електричну поляризацію та провести кількісну оцінку величини компоненти тензора лінійного магнітоелектричного ефекту α_{xy} при температурі 4.2 К.

4.1 Диференційна магнітна сприйнятливість та намагніченість LiNiPO_4

Виміри диференційної магнітної сприйнятливості монокристалічного зразка LiNiPO_4 проводилися в імпульсному полі до 250 кЕ, яке було спрямоване вздовж основного вектора антиферромагнетизму ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_2 \parallel \mathbf{c}$).

Диференційна магнітна сприйнятливість dM_z/dH_z як функція магнітного поля приведена на рис.4.1(а). На кривій чітко реєструються п'ять магнітних фазових переходів в полях $H_1 = 126$ кЕ, $H_2 = 165$ кЕ, $H_3 = 192$ кЕ, $H_4 = 198$ кЕ та $H_5 = 213$ кЕ, які мають відповідати п'ятьом магнітним фазовим переходам. У зростаючому та спадаючому полях величини критичних полів відрізняються утворюючи прямокутні гістерезисні петлі намагнічування, що вказує на перший рід всіх фазових

переходів. Залежність намагніченості від зовнішнього магнітного поля $M_z(H_z)$ приведена на рис.4.1(б).

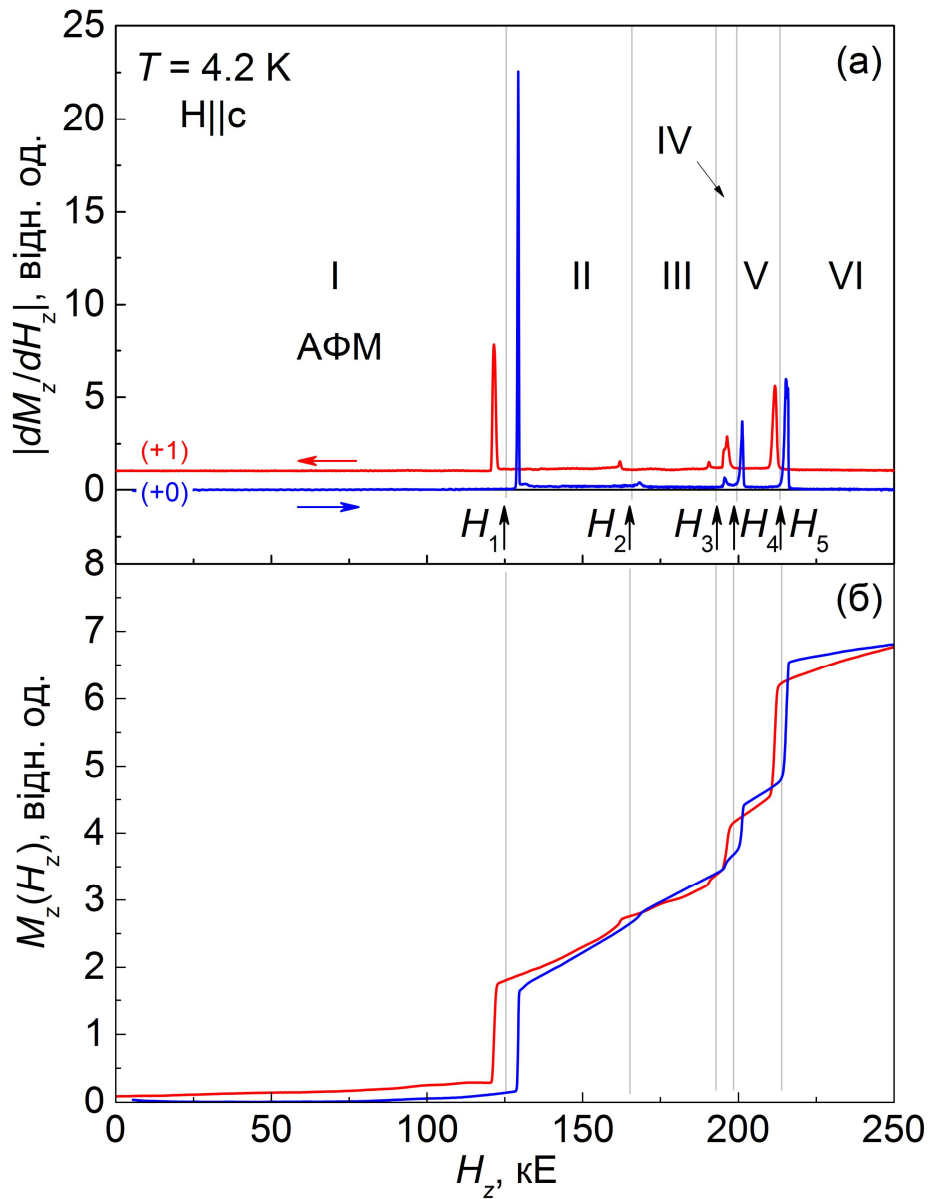


Рис.4.1. Імпульсне намагнічування LiNiPO_4 при $\mathbf{H}||\mathbf{c}$. Диференційна магнітна сприйнятливості – (а) та намагніченість $M_z(H_z)$ – (б). Вихідна температура зразка $T = 4.2$ К.

Багато-ступеневе руйнування антиферромагнітного впорядкування говорить про існування конкуренції взаємодій і про необхідність врахування обмінної взаємодії між далекими сусідами. Нейтронографічні дослідження магнітної структури LiNiPO_4 , що були проведені пізніше в постійному

магнітному полі до 173 кЕ, підтвердили існування переходів в полях H_1 і H_2 [76]. Згідно цим дослідженням сплеск, що спостерігається при 130 кЕ, відповідає переходу від спонтанної, слабо не колінеарної структури типу "хрест", в який існують дозволені симетрією $mm'm$ проекції антиферомагнітних векторів $L_{2z} = S_{1z} - S_{2z} - S_{3z} + S_{4z}$ та $L_{3x} = S_{1x} + S_{2x} - S_{3x} - S_{4x}$, до неспівмірної спіральної структури з вектором модуляції $k \parallel b$.

Найменш інтенсивний сплеск в полі 168 кЕ при переході з фази II у фазу III, обумовлений незначними змінами магнітної структури кристалу, який автори роботи [76] пов'язують з переходом у співмірну фазу (*lock-in transition*) зі збільшеною у п'ять разів магнітною коміркою вздовж напрямку $b \parallel x$. Для їх опису необхідно брати до уваги не тільки конкурентні обмінні взаємодії, а й конкуренцію обмінної взаємодії з одноіонною анізотропією, легкі осі якої спрямовані в низько симетричних c -вузлах кристала попарно в різних напрямках.

4.2 Індукована магнітним полем електрична поляризація в LiNiPO_4

Магнетоелектричний ефект раніше вимірювався в геометрії $H \parallel x \parallel a$, $P \parallel z \parallel c$. Нами вимірювалась електрична поляризація індукована полем, спрямованим вздовж основного антиферомагнітного вектора $H \parallel z \parallel c \parallel L_{2z}$. Магнетоелектрична сприйнятливість в цій геометрії, згідно даних [74,78], має меншу величину. На рис.4.3 приведено залежності електричної поляризації $P_x(H_z)$ в порівнянні з поведінкою намагніченості $M_z(H_z)$.

Цікавою є поведінка електричної поляризації в полях до першого фазового переходу (130 кЕ). Тут чітко реєструється нелінійна по полю залежність електричної поляризації. При переході кристала в фазу II, коли магнітне поле досягає величини ~ 130 кЕ електрична поляризація стрибкоподібно зникає, як це видно з рис.4.2(б).

Зникнення поляризації узгоджується з ідентифікацією фази II як

неспівмірної, з осцилюючими проекціями L_{2z} і L_{3x} [76].

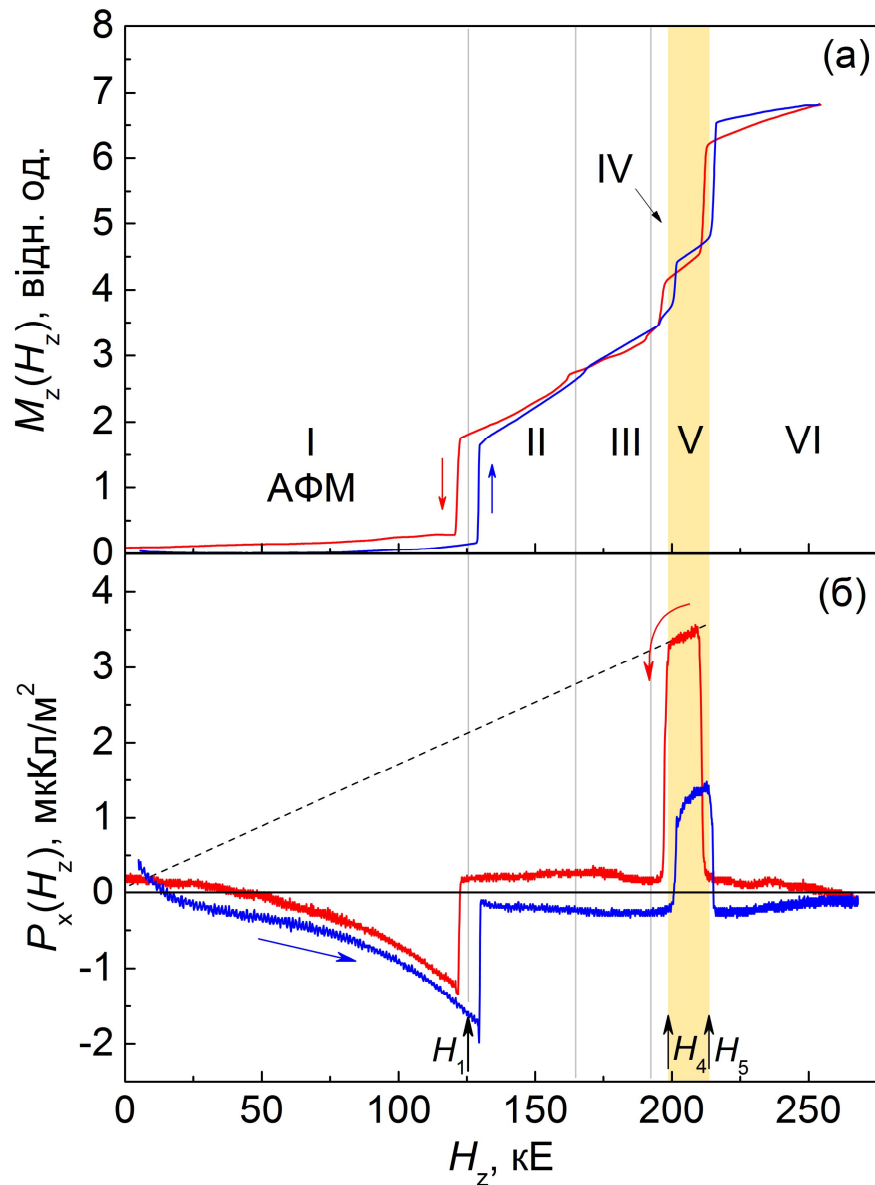


Рис.4.3. Намагніченість – (а), та електрична поляризація (б) монокристалічного LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі $H \parallel c$. Вихідна температура зразка $T = 4.2$ К.

В цій фазі вектор поляризації має періодично змінювати свій напрямок на протилежний, і сумарна величина поляризації буде дорівнювати нулю. Звертають на себе увагу сплески поляризації у вузької околиці переходу між фазами $I \leftrightarrow II$ як на передньому так і на зворотному фронті імпульсу

поля. Сплески можуть бути пов'язані із створенням міжфазових границь та їх магнітоелектричними властивостями. Також ці сплески можуть бути викликані зміною антиферромагнітною структурою поблизу поверхні зразка в умовах фазового переходу. Треба зазначити, що подібні сплески спостерігалися також і в LiCoPO_4 . В LiNiPO_4 ці сплески спостерігаються тільки в дуже вузькому інтервалі полів, який не перевищує 0.5 кЕ, перед переходом в фазу II. Вони можуть бути пов'язані із створенням міжфазових границь та їх магнітоелектричними властивостями. Можливо також, що вони спричинені зміною антиферромагнітної структури поблизу поверхні зразка в умовах фазового переходу.

Вдосконалена вимірювальна схема дозволила знизити рівень шумів та збільшити чутливість за рахунок компенсації вхідної ємності підсилювача (у порівнянні з результатами, приведеними на рис.4.2(б)). Додаткові дослідження в малих імпульсних полях показали, що залежність $P_x(H_z)$ в інтервалі полів ($0 < H < H_1$) може бути представлена як суперпозиція двох складових – лінійної та кубічної по полю:

$$P_x(H_z) = \alpha H_z + \eta H_z^3, \quad (4.1)$$

де α і η – коефіцієнти лінійного та кубічного МЕ ефектів відповідно.

Існування цих складових ілюструє рис.4.4(а), де приведена залежність

$\frac{P_x(H_z^2)}{H_z}$. Для порівняння на рис.4.4(б) приведена таж сама крива

поляризації, але в координатах $\frac{P_x(H_z)}{H_z}$. На рисунку видно, що в цьому

випадку поляризація залежить від поля нелінійно.

Поява кубічної складової може бути спричинена відхиленням спінових моментів іонів нікелю від осі c . В спонтанному антиферромагнітному стані спінова структура LiNiPO_4 має компоненту L_{3x} , яка перетворюється

операторами симетрії кристала так само як і L_{2z} (в термодинамічному потенціалі існує інваріант $L_{2z}L_{3x}$). В магнітному полі $\mathbf{H}||\mathbf{c}||z$ величина L_{3x} має збільшуватись пропорційно H_z^2 .

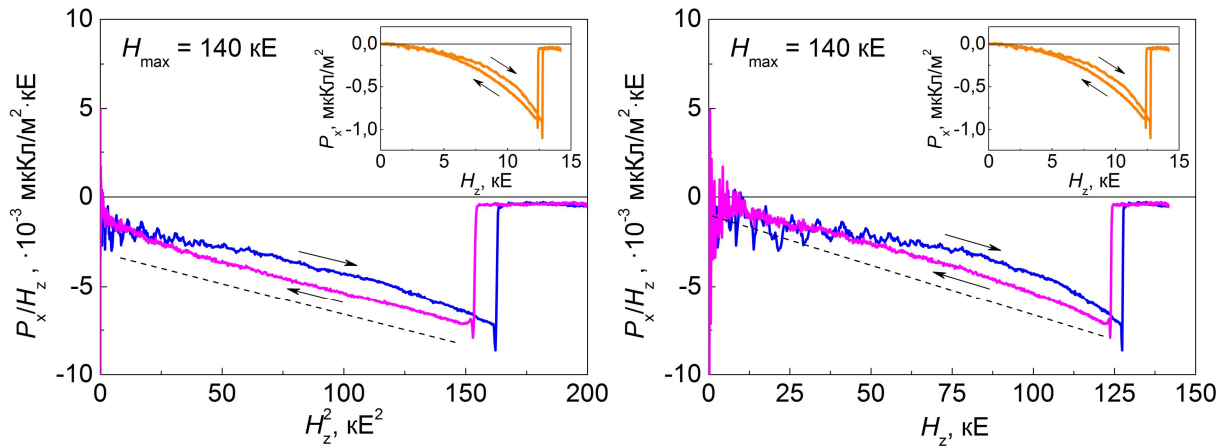


Рис.4.4. (а) – Залежності електричної поляризації LiNiPO_4 в координатах $\left(\frac{P_x}{H_z}, H_z^2\right)$, початкова температура зразка $T = 4,2 \text{ К}$. Ілюструється присутність як лінійного так і кубічного внесків. Коефіцієнти розраховано для залежностей, отриманих на передньому та зворотному фронтах імпульсу поля, та позначено відповідними стрілочками \uparrow та \downarrow . На вставці показано первинну експериментальну осцилограму $P_x(H_z)$; (б) – таж сама залежність але в координатах $\left(\frac{P_x}{H_z}, H_z\right)$. Пунктирна пряма приведена для демонстрації відхилення від лінійної залежності у порівнянні з лівим малюнком.

Виходячи з дозволеного симетрією зв'язку між індукованою магнітним полем поляризацією, компонентами векторів антиферромагнетизму L_{2z} та L_{3x} і напруженістю поля $\mathbf{H}||\mathbf{c}||z$, поляризацію P_x можна представити у вигляді

$$P_x = \Lambda_{xzz}^{(L_2)} L_{2z} H_z + \Lambda_{xxz}^{(L_3)} L_{3x} H_z, \quad (4.2)$$

де $\Lambda_{xzz}^{(L_2)}$ та $\Lambda_{xxz}^{(L_3)}$ – компоненти відповідних тензорів 3-го рангу, а L_{2z} і L_{3x} залежать від поля як

$$\begin{aligned} L_{2z} &= L_{2z0} - aH_z^2, \\ L_{3x} &= L_{3x0} + bH_z^2, \end{aligned} \quad (4.3)$$

де a та $b > 0$. Звідси випливає, що кубічну залежність може забезпечити збільшення компоненти L_{3x} , а однакова поляриність лінійної та нелінійної складових поляризації дозволяє припустити, що внесок компоненти L_{3x} є більш суттєвим, ніж компоненти L_{2z} .

Але треба відмітити, що величини коефіцієнта α , які мають відповідати компоненті α_{xz} тензора лінійного магнітоелектричного ефекту відрізняються від значення цієї компоненти, отриманої в стаціонарному магнітному полі 5 кЕ [74]. Величина $\alpha_{xz} = 0.4$ пс/м в роботі [74] на порядок більше отриманих нами значень. Більш того, експерименти з імпульсами різної протяжності показали, що при збільшенні швидкості наростання поля внесок лінійної складової зменшується, а кубічної збільшується. Така поведінка ефекту говорить, що питання природи магнітоелектричного ефекту в LiNiPO_4 більш складне і залишається бути відкритим. Можливо, що спінова структура кристалу неоднорідна навіть в слабких полях, а спостережені кінетичні ефекти пов'язані з її перебудовою в магнітному полі.

Малі зміни намагніченості при переходах в полях H_2 и H_3 (в фазу III та IV відповідно) не супроводжуються зміною поляризації – поляризація кристалу в магнітному полі відсутня. Ця властивість узгоджується з модульованими структурами в цьому інтервалі полів.

В фазі V (198 – 215 кЕ) електрична поляризація появляється повторно і зникає в фазі VI. Різка поява та зникнення поляризації і чіткий гістерезис

підтверджують перший рід фазових переходів в полях H_4 та H_5 . В інтервалі (H_4, H_5) її величина збільшується лінійно з полем. Якщо екстраполювати ці зміни до нульового поля, отримаємо величину поляризації також близьку до нуля. Враховуючи це можна припустити, що у високопольовій фазі електрична поляризація є результатом дії лінійного магнітоелектричного ефекту і вказує на співмірність спінової структури в цій фазі.

Треба відмітити, що поляризація в фазі V має різну величину та поведінку на прямому та зворотному фронтах імпульсу поля. Можливо, що менша величина поляризації на передньому фронті імпульсу поля має кінетичну природу та зв'язана з затримкою створення та руху доменів нової фази. Поведінка електричної поляризації в LiNiPO_4 в високопольовій фазі відрізняється від поведінки повторної поляризації в LiCoPO_4 . В LiCoPO_4 високопольова фаза, скоріш за все, має власну поляризацію, величина якої зменшується завдяки зміні структури та поступового руйнування антиферомагнітного стану.

4.3 Магнітна фазова Н-Т діаграма для LiNiPO_4

4.3.1 Поведінка диференційної магнітної сприйнятливості LiNiPO_4 при різних температурах

Вимірювання диференційної магнітної сприйнятливості LiNiPO_4 проводилися в магнітному полі до 250 кЕ при температурах від 1,6 К до 20,8 К. При гелієвих температурах виявлено п'ять магнітних фазових перетворень. Польові залежності магнітної сприйнятливості в околі всіх п'яти полів фазових переходів ілюструються на рис.4.4 для вихідних температур зразка T_i від 1,6 до 4,2 К. В цьому інтервалі температура не впливає на форму перших чотирьох сплесків, їх амплітуду та положення по полю.

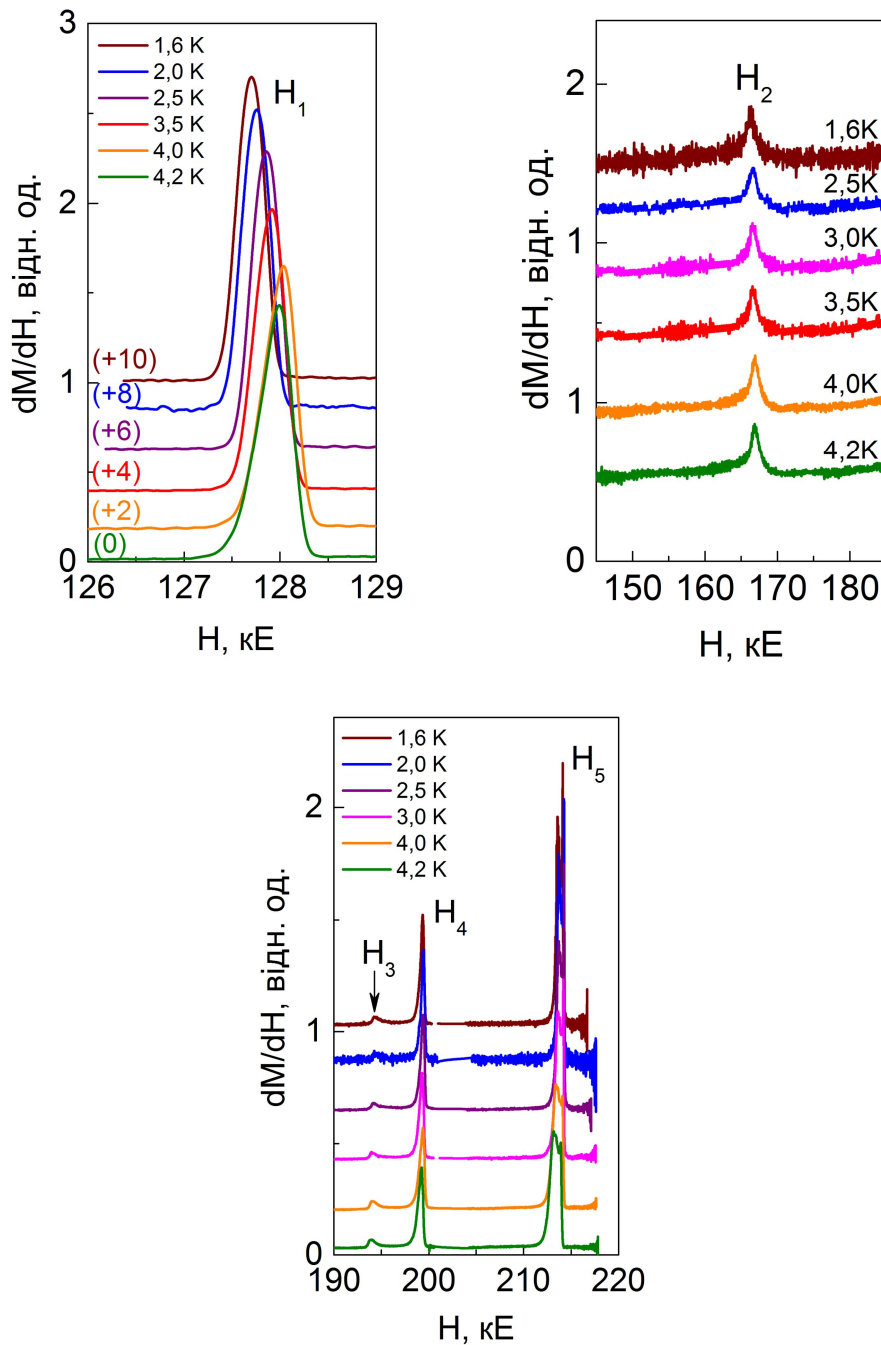


Рис.4.4. Температурна еволюція диференційної магнітної сприйнятливості LiNiPO_4 поблизу полів фазових переходів (при збільшенні поля) при імпульсному намагнічуванні в діапазоні початкових температур зразка 1,6 – 4,2 К. Для зручності розгляду криві рознесені по вертикалі.

Однак слід відмітити невеличке зростання амплітуди сплеску в полі H_5 при зменшенні температури.

При подальшому збільшенні температури сплески в полях H_3 , H_4 та H_5 зближуються, і при водневих температурах $T > 14$ К (рис.4.5) спостерігаються тільки три сплески, що відповідають фазовим переходам в полях H_1 , H_2 та H_5 .

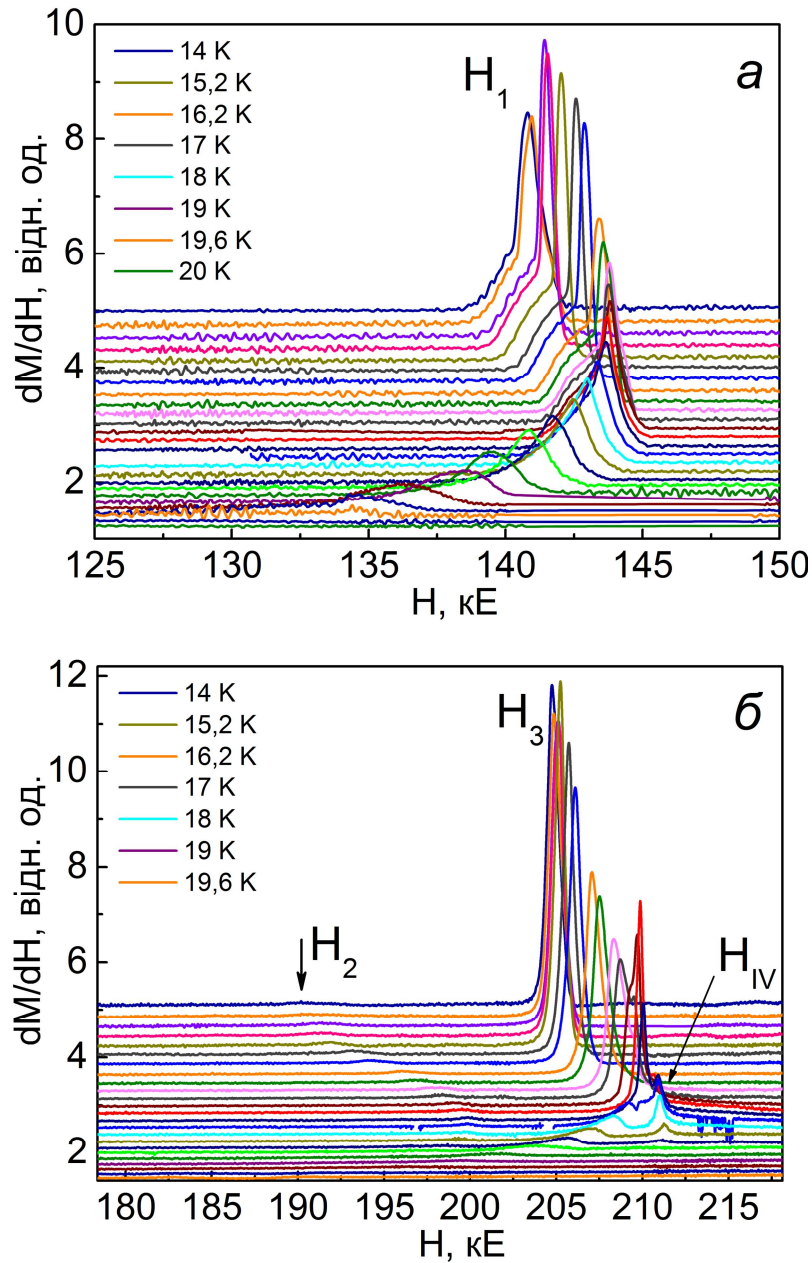


Рис.4.5. Температурна еволюція диференційної магнітної сприйнятливості LiNiPO_4 поблизу фазових переходів в полях H_1 , H_2 – (а), та H_5 – (б) (при збільшенні поля) в діапазоні початкових температур зразка 14 – 20,8 К.

4.3.2 Фазова діаграма

Спираючись на отримані дані поведінки магнітної сприйнятливості була побудована діаграма магнітних перетворень LiNiPO_4 в координатах магнітне поле – початкова температура зразка (рис.4.6). Всі поля переходів приведені для переднього фронту імпульсу.

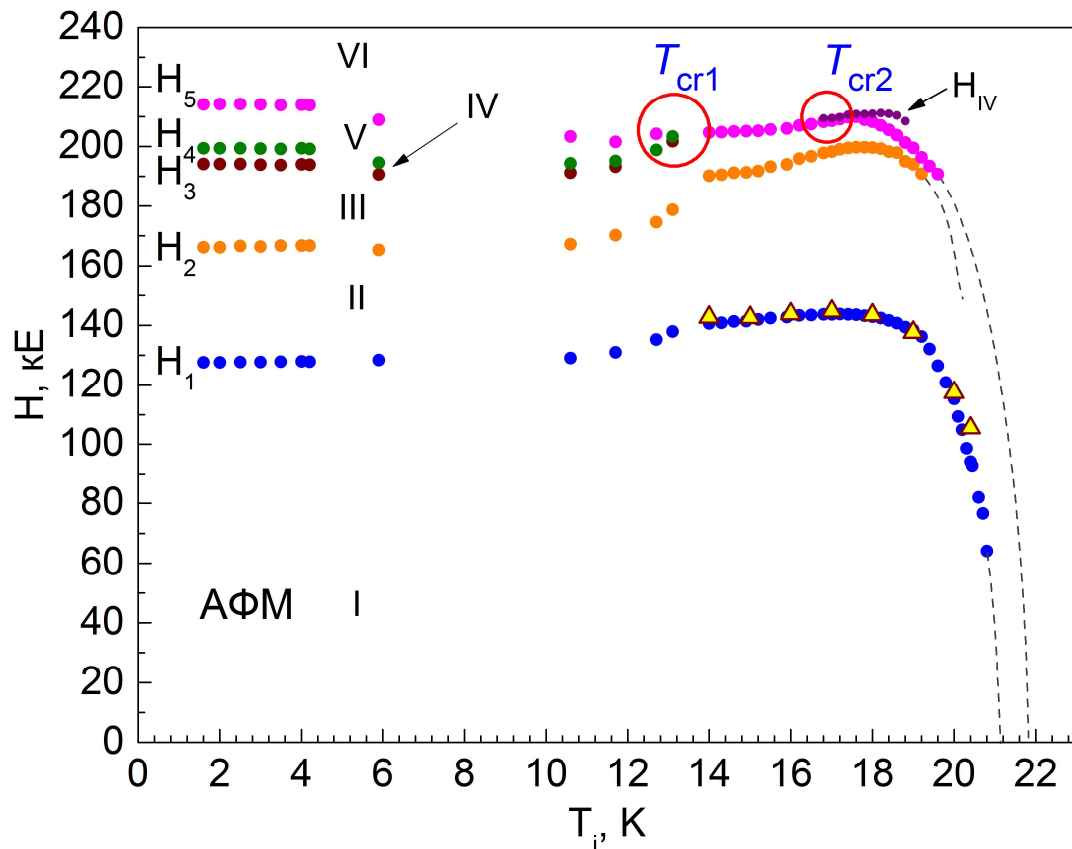


Рис.4.6. (H, T_i) -діаграма магнітних фазових переходів в LiNiPO_4 , що відбуваються під дією імпульсного магнітного поля. T_i – початкова температура зразка. Кругом позначено область існування критичних точок. Трикутниками позначено дані, отримані з магнетоелектричних вимірів.

Поблизу температури $T_i = 17,7$ К в області існування фази VI в поле $H \approx 200$ кЕ спостерігається розділення сплеску на два окремих з меншою

амплітудою (рис.4.5(б)). З ростом температури амплітуда сплесків вздовж лінії фазових переходів $H_{VI}(T)$ зменшується, і при $T > 18,8$ К в експерименті не реєструється. Лінії фазових переходів H_2 та H_5 при збільшенні температури зближуються, при цьому амплітуда сплеску в полі H_2 зменшується і при $T > 18,8$ К сплеск не вдається зареєструвати. Зближення ліній фазових переходів може свідчити про області існування критичних точок T_{cr1} та T_{cr2} в околиці температур 13 К та 18 К.

Представлені в [76] результати нейтронографічних досліджень показали, що фаза II є неспівмірна, фаза III співмірна, але має збільшену магнітну комірку. Спінові структури інших фаз обговорюються в роботі [116]. Фаза V не має центра інверсії, і їй властива індукована полем електрична поляризація. Досить висока складність фазової діаграми вказує на значну конкуренцію взаємодій в антиферомагнітному LiNiPO_4 .

Висновки

1. Виявлено, що в LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі амплітудою до 250 кЕ, спрямованому вздовж основного вектора антиферомагнетизму $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2z} \parallel c$, спостерігається п'ять магнітних фазових переходів першого роду в полях $H_1 = 126$ кЕ, $H_2 = 165$ кЕ, $H_3 = 192$ кЕ, $H_4 = 198$ кЕ та $H_5 = 213$ кЕ.

2. Виявлено високопольову магнітну фазу, що утворюється в інтервалі полів 198 – 213 кЕ, в якій спостерігається індукована магнітним полем електрична поляризація.

3. Показано, що в антиферомагнітній фазі електрична поляризація містить як лінійну так і кубічну по полю складові, натомість електрична поляризація високо польової фази змінюється майже лінійно від магнітного поля. Це може вказувати на існування в цій фазі лінійного магнітоелектричного ефекту.

4. Побудовано фазову (H,T)-діаграму, на якій виявлено інтервали температур, де спостерігається сходження ліній фазових переходів і можливе існування критичних точок.

ВИСНОВКИ

Серед фізичних результатів, отриманих у ході виконання роботи, найбільш суттєвими є такі:

1. Експериментально встановлено, що у сильноанізотропному орторомбічному антиферромагнітному кристалі LiCoPO_4 перехід в насичений парамагнітний стан під впливом імпульсного магнітного поля, спрямованого вздовж вектора антиферромагнетизму, відбувається шляхом трьох фазових переходів: двох переходів I роду у полях $H_1 = 118$ кЕ, $H_2 = 224$ кЕ та одного фазового переходу II роду у полі $H_3 = 283$ кЕ. Виявлено інтервал полів ($H_2 - H_3$) в якому відбувається лінійна по полю зміна намагніченості.

2. Показано, що в LiCoPO_4 нелінійна залежність намагніченості перед другим фазовим переходом є наслідком флуктуаційної переорієнтації термічно активованих магнітних моментів, та визначено енергію активації Δ_0 .

3. Окрім індукованого магнітним полем $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2y}$ лінійного магнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 в антиферромагнітній фазі ($H < 123$ кЕ) також виявлено повторну появу електричної поляризації в високопольовій фазі, яка існує в полях 210-275 кЕ, та передуює стану магнітного насичення. Отримано величину компоненти тензора лінійного магнітоелектричного ефекту в антиферромагнітній фазі (при $H = 25$ кЕ) при імпульсному намагнічуванні, яка складає: $\alpha_{xy}(4.2\text{K}) = (17.1 \pm 0,7)$ пс/м.

4. Розглянуто можливі варіанти магнітних структур, що утворюються в LiCoPO_4 під дією сильного магнітного поля, та їхню симетрію у наближенні колінеарної моделі без врахування міжшарового обміну. Розраховано константи обмінної взаємодії між іонами Co^{2+} в діагональному напрямку площини (bc) та вздовж напрямків \mathbf{b} та \mathbf{c} . Всі взаємодії виявились антиферромагнітними, їх величини дорівнюють,

відповідно: $2J_1S^2 = -1.656 \cdot 10^{-15}$ Ерґ, $2J_2S^2 = -0.25 \cdot 10^{-15}$ Ерґ та $2J_3S^2 = -0.67 \cdot 10^{-15}$ Ерґ.

5. Вперше експериментально виявлено що в антиферомагнітному LiNiPO_4 при $T = 4,2$ К перебудова магнітної структури, спричинена дією імпульсного магнітного поля з амплітудою 280 кЕ і спрямованого вздовж вектора антиферомагнетизму $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2z} \parallel c$, відбувається шляхом п'яťох магнітних фазових переходів у полях $H_1 = 125$ кЕ, $H_2 = 164$ кЕ, $H_3 = 192$ кЕ, $H_4 = 198$ кЕ та $H_5 = 213$ кЕ.

6. Виявлено електричну поляризацію $P_x(H_z)$ в LiNiPO_4 як в антиферомагнітній (до 130 кЕ), так і в високопольовій фазі, в інтервалі полів від 200 до 215 кЕ. Показано, що антиферомагнітній фазі окрім лінійної також властива кубічна по полю складова електричної поляризації. Визначено величину компоненти тензора лінійного магнітоелектричного ефекту α_{xz} в низькопольовій антиферомагнітній фазі (при $H = 25$ кЕ), яка дорівнює $\alpha_{xz}(4.2\text{К}) = (0.045 \pm 0,001)$ пс/м.

7. Досліджено температурну зміну магнітної сприйнятливості в інтервалі температур 1.6 – 20.8 К та побудовано фазову (H, T_i) -діаграму магнітних станів для обох сполук LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі до 285 кЕ. В LiCoPO_4 виявлено лінію магнітних фазових переходів першого роду з кінцевою критичною точкою. Визначено координати критичної точки, в якій з'єднуються лінії фазових переходів між двома високопольовими фазами та фазою магнітного насичення. В LiNiPO_4 виявлено інтервали температур, в яких спостерігається сходження ліній фазових переходів і можливе існування критичних точок.

Хочу висловити щирю вдячність своєму науковому керівнику академіку НАН України, доктору фізико-математичних наук, професору Миколі Федоровичу Харченко за вибір цікавого та водночас актуального напрямку досліджень, увагу, терпіння а також плідну співпрацю в процесі підготовки цієї роботи. Та, мабуть, найбільш неоціненним є досвід проведення наукових досліджень, який Микола Федорович передав мені.

Також хочу подякувати Володимиру Миколайовичу Савицькому за цінні поради та всебічну допомогу при проведенні експериментів. Я також вдячний всім моїм друзям і колегам, а також співробітникам відділу Оптичних та магнітних властивостей твердих тіл за тепле відношення, дружню атмосферу і підтримку в процесі роботи над дисертацією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. **Khrustalyov V.M.** Multi-step-like magnetization of LiNiPO_4 in a pulse magnetic field / **V.M. Khrustalyov**, V.N. Savitsky, N.F. Kharchenko // Czechoslovak Journal of Physics. Suppl. – 2004. – V.54, №4. – P. 27–30.
2. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в сильно анизотропном антиферромагнитном кристалле LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, **В.М. Хрусталеv**, В.Н. Савицкий // ФНТ. – 2010. – Т.36, №6. – С. 698–706.
3. **Khrustalyov V.M.** Magnetoelectric effect in antiferromagnetic LiCoPO_4 in pulsed magnetic fields / **V.M. Khrustalyov**, V.M. Savytsky, and M.F. Kharchenko // Low Temp. Phys. – 2016. – V.42, №4. – P. 280–285.
4. **Хрусталёв В.М.** Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнитном LiNiPO_4 в импульсном магнитном поле / **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко // ФНТ. – 2016. – Т.42, №12. – С. 1438–1442.
5. **Хрусталёв В.М.** (H,Ti)-диаграмма индуцированных импульсным магнитным полем магнитных превращений в антиферромагнитном LiCoPO_4 / **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко // ФНТ. – 2017. – Т.43, №11. – С. 1669–1675.
6. **Khrustalyov V.M.** Field-induced magnetic phase transitions in LiNiPO_4 / **V.M. Khrustalyov**, N.F. Kharchenko, V.N. Savitsky // MEIPIC-5: Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals: NATO Advanced Research Workshop: book of proceedings – Sudak, 2004. – P. 235.
7. **Khrustalyov V.M.** Multi-step-like magnetization of LiNiPO_4 in a pulse magnetic field / **V.M. Khrustalyov**, V.N. Savitsky, N.F. Kharchenko // CSMAG`04: 12-th Czech and Slovak Conf. of Magnetism, July 12 – 15, 2004: book of abstracts – Kosice, 2004. – P. 42.
8. Харченко М.Ф. Индуковані магнітним полем спін-орієнтаційні переходи в антиферромагнітному LiCoPO_4 / М.Ф. Харченко, В.М. Савицький, **В.М. Хрустальов** // ІЕФ-2005: Конференція молодих учених і аспірантів

Інституту електронної фізики НАН України, 18 – 20 травня, 2005 р.: тези доповідей – Ужгород, 2005. – С. 51.

9. **Khrustalyov V.** High-field magnetization of magnetoelectric antiferromagnet LiCoPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, N. Kharchenko // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, September 4 – 7, 2006: book of abstracts – Lviv, 2006. – P. 90.

10. 1. **Хрустальов В.М.** Особливості переходу LiCoPO_4 з антиферомагнітного у насичений парамагнітний стан під впливом імпульсного магнітного поля / **В.М. Хрустальов**, В.М. Савицький, М.Ф. Харченко // СММТ-2008: Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології: всеукраїнська конференція молодих учених, 12 – 14 листопада, 2008 р.: тези доповідей – Київ, 2008. – С. 146.

11. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в антиферромагнитном LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий // НМММ-XXI: Новое в магнетизме и магнитных материалах: XXI Международная конференция, 28 июня – 4 июля, 2009 р.: материалы конференции – Москва, 2009. – С. 541.

12. **Хрустальов В.М.** Індукована магнітним полем спінова переорієнтація в антиферомагнітному магнітоелектрику LiCoPO_4 / **В.М. Хрустальов**, М.Ф. Харченко, В.М. Савицький // ЕВРИКА-2012: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців, 19 – 22 квітня, 2012 р.: тези доповідей – Львів, 2012. – С. D69.

13. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnet LiCoPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // FM&NT-2015: Functional Materials and Nanotechnologies, October 5 – 8, 2015: book of abstracts – Vilnius, 2015. – P. 150.

14. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnets LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics, September 5 – 9, 2016: book of abstracts – Palanga, 2016. – P.57.

15. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnet LiNiPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // ICPYS LTP 2017: The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017: book of abstracts – Kharkiv, 2017. – P. 85.
16. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique / P. Curie // J. Phys. Theor. Appl. – 1894. – V.3, No.1. – P. 393 – 415.
17. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. [В 10 т.]. Т.8. Электродинамика сплошных сред: учебное пособие / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматгиз, 1959. – 532 с.
18. Дзялошинский И.Е. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / И.Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. – 1960. – Т.37, №3. – С. 881 – 882.
19. 1. Астров Д.Н. О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1960. – Т.38, №3. – С. 984 – 985.
20. Смоленский Г.А. К вопросу о сосуществовании сегнетоэлектрического и ферромагнитного состояний / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник [и др.] // Известия АН СССР. Сер. Физическая. – 1961. – Т. 25, №11. – С. 1333 – 1337.
21. Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // УФН. – 1982. – Т.137, №3. – С. 415 – 448.
22. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. - V.162, No.1. – P. 317 – 338.
23. Пятаков А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т.182, №6. – С. 593–620.
24. Wang Y. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: status, challenges and perspectives / Yaojin Wang, Jiefang Li, D.Viehland // Materials Today. – 2014. – V.17, No.6. – P. 269 – 275.

25. Kleemann W. Multiferroic and magnetoelectric materials – novel developments and perspectives / Wolfgang Kleemann, Pavel Borisov, Subhankar Bedanta [et al.] // IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2010. – V.57, No.10. – P. 2228
26. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, H. Zheng, V. Nagarajan [et al.] // Science. – 2003. – V.299. – P. 1719 – 1722.
27. Аплеснин С.С. Магнитоемкость тонких пленок Gd_xBi_{1-x}FeO₃ / С.С. Аплеснин, В.В. Кретинин, А.М. Панасевич [и др.] // ФТТ. – 2017. – Т.59, №4. – С. 653 – 659.
28. Xiang H.J. Charge Order and the Origin of Giant Magnetocapacitance in LuFe₂O₄ / H.J. Xiang, M.-H. Whangbo // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V.98, No.24. – P. 246403-1 – 246403-4 (2007)
29. Giant room-temperature magnetocapacitance in Co²⁺ doped SnO₂ dielectric films / Jian-guo Wan, Qi Lu, Bo Chen [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V.95, No.15. – P. 152901 – 152901-3.
30. Khomskii D. I. Trend: classifying multiferroics: mechanisms and effects / D. Khomskii // Physics. – 2009. – V.2, No.20. – P. 1 – 8.
31. Magnetic control of ferroelectric polarization. / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani [et al.] // Nature. – 2003. – V.426. – P. 55 – 58.
32. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P.A. Sharma [et al.] // Nature. – 2004. – V.429. – P. 392 – 395.
33. Ramesh R. Multiferroics: progress and prospects in thin films / R. Ramesh and Nicola A. Spaldin // Nature Materials. – 2007. – V.6. – P. 21 – 29.
34. Schmid H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics / Hans Schmid // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – V.20, No.43. – P. 434201-1 – 434201-24.
35. Ландау Л.Д. Собрание трудов. [В 2-х т.]. Т.1. / Л.Д. Ландау; под ред. Е.М. Лифшица. – М.: Наука, 1969. – 512 с.

36. Ландау Л. К теории фазовых переходов I / Л. Ландау // ЖЭТФ. – 1937. – Т.7. С. 19 – 32.
37. Ландау Л. К теории фазовых переходов. II / Л. Ландау // ЖЭТФ. – 1937. – Т.7. С. 627 – 631.
38. Neel L. Metamagnetisme et proprietes magnetiques de $MnAu_2$ / L. Neel // C.R. hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris. – 1956. – V.242. – P. 1549 – 1557.
39. Gorter C.J. Transitions and phase diagrams in an orthorhombic antiferromagnetic crystal / C.J. Gorter, and T. Van Peski-Tinbergen // Physica. – 1956. – V.22, No.1-5. – P. 273 – 287.
40. Stryjewski E. Metamagnetism / E. Stryjewski, N. Giordano // Advances in Physics. – 1977. – V.26, No.5. – P. 487 – 650.
41. Stanley H.E. Introduction to phase transitions and critical phenomena / H.E. Stanley. – Oxford: Oxford University Press, 1971. – 308 p.
42. Griffith R.B. Thermodynamics Near the Two-Fluid Critical Mixing Point in $He^3 - He^4$ / R.B. Griffith // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V.24, No.13. – P. 715 – 717.
43. Высочанский Ю.М. Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка // УФН. – 1992. – Т.162, №2. – С. 139 – 160.
44. Narath A. Proposed model for the metamagnetism of $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ and $CoBr_2 \cdot 2H_2O$ / A. Narath // Phys. Lett. – 1964. – V.13, No.1. – P. 12 – 13.
45. Narath A. Magnetic Properties of $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ / A. Narath // Phys. Rev. – 1965. – V.139, No.4A. – P. 1221 – 1227.
46. Hahn T. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-Group Symmetry / T. Hahn. – Dordrecht: Springer, 2005. – 912 p.
47. Geller S. Refinement of the structure of $LiMnPO_4$ / S. Geller, J.L. Durand // Acta. Cryst. – 1960. – V.13, No.4. – P. 325 – 331.
48. Abrahams I. Structure of Lithium Nickel Phosphate / I. Abrahams, K.S. Easson // Acta Cryst. C. – 1993. – V.49, No.5. – P. 925 – 926.

49. Kubel F. Crystal structure of lithium cobalt double orthophosphate LiCoPO_4 / F. Kubel // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials.* –1994. – V.209, No.9. – P. 755 – 755.
50. Warda S. A. Refinement of the crystal structure of lithium nickel phosphate LiNiPO_4 / S. A. Warda, S.-L. Lee // *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures.* – 1997. – V.212, No.1. – P. 319 – 319.
51. Mays J.M. Nuclear Magnetic Resonances and Mn-O-P-O-Mn Superexchange Linkages in Paramagnetic and Antiferromagnetic LiMnPO_4 / J.M. Mays // *Phys. Rev.* – 1963. – V.131, No.1. – P. 38 – 53.
52. Hole polaron formation and migration in olivine phosphate materials / M.D. Johannes, Khang Hoang, J.L. Allen [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2012. – V. 85, No.11. – P. 115106-1 – 115106-6.
53. Rivera J.-P. The linear magnetoelectric effect in LiCoPO_4 revisited / J.-P. Rivera // *Ferroelectrics.* – 1994. – V.161, No.1. – P. 147 – 164.
54. Santoro R.P. Magnetic properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / R.P. Santoro, D.J.Segal, R.E. Newnham // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – V.27, No6-7. – P. 1192 – 1193.
55. Mersier M. Une nouvelle famille de corps magnetoelectriques: LiMPO_4 (M = Mn, Co, Ni) / M. Mersier, J. Gareyte and E.F. Bertaut // *C.R. Acad. Sci. Paris B.* – 1967. – V.264. – P. 979 – 982.
56. Mercier M. Property of magnetic materials. Magnetoelectric effect / M. Mercier // *Rev. Gen. Electr.* – 1971. – V.80, No.2. – P. 143 – 152.
57. Newnham R.E. Neutron-diffraction study of LiMnPO_4 / R.E. Newnham, R.P. Santoro, M.J. Redman // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1965. – V.26, No2. – P. 445 – 447.
58. Santoro R.P. Antiferromagnetism in LiFePO_4 / R.P. Santoro and R.E. Newnham // *Acta. Cryst.* – 1967. – V.22, No.3. – P. 344 – 347.
59. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal LiCoPO_4 / D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L Miller [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V.65, No.22. – P. 224414-1 – 224414-10.

60. Field anomaly of magnetic linear birefringence in magnetoelectric LiCoPO_4 / M.F. Kharchenko, O.V. Myloslavska, Y.M. Kharchenko [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. – 2000. – V.1, No.1. – P. 16 – 18.
61. Magnetoelectric properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – V.62, No.18. – P. 12247 – 12253
62. Phase transitions in single-crystalline magnetoelectric LiCoPO_4 / A. Szewczyk, M.U. Gutowska, J. Wieckowski [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V.84, No.10. – P. 104419-1 – 104419-8.
63. Wiegelmann H. Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields: PhD Thesis / Herbert Wiegelmann. – Konstanz: Hartung-Gorre, 1995. – 131 p.
64. Чупис И.Е. О магнитоэлектрическом эффекте в LiNiPO_4 / И.Е. Чупис // ФНТ. – 2000. – Т.26, №6. – С. 574 – 578.
65. Слабый ферромагнетизм в кристалле антиферромагнитного магнитоэлектрика LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак [и др.] // ФНТ. – 2001. – Т.27, №9/10. – С. 1208 – 1213.
66. Немонотонная температурная зависимость спонтанной намагниченности антиферромагнитного кристалла LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Ю.Н. Харченко [и др.] // ФНТ. – 2002. – Т.28, №8/9. – С. 896 – 904.
67. Weak ferromagnetism in magnetoelectrics LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / Y. Kharchenko, N. Kharchenko, M. Baran [et al.] // Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals / M. Fiebig, V.V. Eremenko, I.E. Chupis (Eds.). – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. – (Nato Science Series II:). – P. 227–234.
68. Observation of ferrotoroidic domains / Bas B. Van Aken, Jean-Pierre Rivera, Hans Schmid [et al.] // Nature. – 2007. – V.449. – P. 702 – 705.
69. Ederer C. Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals / Claude Ederer and Nicola A. Spaldin // Phys. Rev. B. – 2007. – V.76, No.21. – P. 214404-1 – 214404-13.

70. Spaldin N.A. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect / N.A. Spaldin, M. Fiebig and M. Mostovoy // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V.20, No.43. – P. 434203-1 – 434203-15.
71. Resonant Magnetoelectric X-ray Scattering in GaFeO₃: Observation of Ordering of Toroidal Moments / T. Arima, J.-H. Jung, M. Matsubara [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2005. – V.74, No.5. – P. 1419 – 1422.
72. Слабый ферромагнетизм и промежуточная несоизмерная антиферромагнитная фаза в LiNiPO₄ / Ю.Н. Харченко, М. Баран, Н.Ф. Харченко [и др.] // *ФНТ.* – 2003. – Т.29, №7. – С. 774 – 780.
73. Weakly ($x = 0$) and randomly ($x = 0.033$) coupled Ising antiferromagnetic planes in (Li_{1-3x}Fe_x)NiPO₄ compounds / D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.E. Ostenson [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V.60, No.2. – P. 1100 – 1110.
74. Commensurate-Incommensurate Magnetic Phase Transition in Magnetoelectric Single Crystal LiNiPO₄ / D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.92, No.20. – P. 207201-1 – 207201-4.
75. Field-induced magnetic phases and electric polarization in LiNiPO₄ / Thomas Bagger Stibius Jensen, Niels Bech Christensen, Michel Kenzelmann [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.79, No.9. – P. 092412-1 – 092412-4.
76. High-field magnetic phase transitions and spin excitations in magnetoelectric LiNiPO₄ / Rasmus Toft-Petersen, Jens Jensen, Thomas Bagger Stibius Jensen [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V.84, No.5. – P. 054408-1 – 054408-10.
77. Mercier M. These de doctorat d'Etat, Faculte des Sciences, Universite de Grenoble / M. Mercier. – France, 1969.
78. Mercier M. L'effet magnetoelectrique dans LiNiPO₄ / M. Mercier and P. Bauer // *C. R. Acad. Sc. Paris.* – 1968. – V.267. – P. 465 – 468.
79. Antiferromagnetism in LiCoPO₄ and LiNiPO₄ / David Vaknin, Jerel L. Zarestky, Jean-Pierre Rivera [et al.] // *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* / M. Fiebig, V.V. Eremenko, I.E. Chupis (Eds.). – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. – (Nato Science Series II). – P. 203–217.

80. Onsager L. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition / Lars Onsager // *Phys. Rev.* – 1944. – V.65, No.3-4. – P. 117 – 149.
81. Yang C.N. The Spontaneous Magnetization of a Two-Dimensional Ising Model / C.N. Yang // *Phys. Rev.* – 1952. – V.85, No.5. – P. 808 – 816.
82. Yamauchi K. Magnetic anisotropy in Li-phosphates and origin of magnetoelectricity in LiNiPO_4 / Kunihiko Yamauchi and Silvia Picozzi // *Phys. Rev. B* – 2010. – V.81, No.2. – P.024110-1 – 024110-5.
83. Bousquet E. Unexpectedly Large Electronic Contribution to Linear Magnetoelectricity / Eric Bousquet, Nicola A. Spaldin, and Kris T. Delaney // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.106, No.10. – P. 107202-1 – 107202-4.
84. Яновский Б.М. Земной магнетизм, Т2 / Б.М. Яновский. – Л., Изд-во ЛГУ, 1963. – 463 с.
85. Фрюнгель Ф. Импульсная техника. Генерирование и применение разрядов конденсаторов / Ф. Фрюнгель. – М.; Л.: Энергия, 1965. – 488 с.
86. Coercivity of interphase boundaries at magnetization of antiferromagnetic MnF_2 in the intermediate state / V.N. Savitsky, K.L. Dudko, N.V. Gapon [et al.] // *Czechoslovak Journal of Physics.* – 1996. – Suppl. V.46, No.4. – P. 2117 – 2118.
87. Jacobs J.S. Measurement of magnetization curves in high pulsed magnetic fields / J.S. Jacobs and P.E. Lawrence // *Rev. Sci. Instr.* – 1958. – V.29, No8. – P. 713 – 714.
88. Лагутин А.С. Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте / А.С. Лагутин, В.И. Ожогин. – Москва: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
89. Osborn J.A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid / J.A. Osborn // *Phys. Rev.* – 1945. – V.67, No.11-12. – P. 351 – 357.
90. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 367 с.

91. Дудко К.Л. Исследование перехода FeCO_3 из антиферромагнитного в парамагнитное состояние под действием сильного магнитного поля / К.Л. Дудко, В.М. Фридман // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, № 2. – С. 659 – 671.
92. Дудко К.Л. Релаксация и гистерезис при намагничивании антиферромагнитного FeCO_3 / К.Л. Дудко, В.М. Фридман // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, № 6. – С. 2315 – 2322.
93. Магнитная фазовая диаграмма FeCO_3 – изинговского антиферромагнетика с антиферромагнитными между и внутриподрешеточными обменными связями / Н.Ф. Харченко, Л.И. Белый, М. Гийо [и др.] // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 89, № 5(11). – С. 1712 – 1733.
94. Magnetoelectric effect of Cr_2O_3 in strong static magnetic fields / Н. Wiegmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder [et al.] // Ferroelectrics. – 1994. – V.162, No.1. – P. 141 – 146.
95. Попов Ю.Ф. Линейный магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 в сильных магнитных полях / Ю.Ф. Попов, З.А. Казей, А.М. Кадомцева // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т.55, No.4. – С. 238 – 241.
96. Raman scattering in LiNiPO_4 single crystal / V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov [et al.] // ФНТ. – 2002. – Т.28, №3. – С. 288 – 296.
97. Zambonini F. Riproduzione artificiale della litiofilite / F. Zambonini, L. Malossi // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. – 1931. – V.80, No.1-6. – P. 442 – 454.
98. Light scattering in LiCoPO_4 single crystal: analysis of the vibrational spectrum / V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov [et al.] // ФНТ. – 1999. – Т.25, №10. – С. 1107 – 1111.
99. Optical absorption of Co^{2+} in LiCoPO_4 / I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil [et al.] // Physica B. – 1999. – V.270, No.1-2. – P. 82 – 87.
100. Бугрий А.И. К теории магнитных свойств изинговских антиферромагнетиков с антиферромагнитным внутриподрешеточным взаимодействием / А.И. Бугрий, В.М. Локтев // ФНТ. – 1987. – Т.13, №4. – С. 407 – 412.

101. Локтев В.М. Особенности статики и динамики магнитных диэлектриков с одноионной анизотропией (Обзор) / В.М. Локтев, В.С. Островский // ФНТ. – 1994. – Т.20, №10. – С. 983 – 1016.
102. Katsura S. Magnetization process and the critical field of the Ising model with first- and second-neighbour interactions / S. Katsura and S. Fujimori // J. Phys. C. – 1974. – V.7, No.14. – P. 2506 – 2520.
103. Binder K. Phase diagrams and critical behavior in Ising square lattices with nearest- and next-nearest-neighbor interactions / K. Binder and D.P. Landau // Phys. Rev. B. – 1980. – V.21, No.5. – P. 1941 – 1962.
104. Jansen M.H. Mean-field theory of the three-dimensional anisotropic Ising model as a four-dimensional mapping / M.H. Jansen and P. Bak // Phys. Rev. B. – 1983. – V.27, No.11. – P. 6853 – 6868.
105. Zhang K. Monte carlo study of the axial next-nearest-neighbor Ising model / K. Zhang and P. Charbonneau // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V.104, No.19. – P. 195703-1 – 195703-4.
106. de Jongh L.J. Experiments on simple magnetic model systems / L.J. de Jongh and A.R. Miedema // Adv. Phys. – 1974. – V.23, No.1. – P. 1 – 260.
107. Kuramitsu Y. Relaxation phenomena of metamagnetic transition in $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Yoichi Kuramitsu, Kiichi Amaya, Taiichiro Haseda // J. Phys. Soc. Jpn. – 1972. – V.33, No.1. – P. 83 – 87.
108. Magnetic ordering processes in the quasi-one-dimensional metamagnets $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{aq}$ and $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{aq}$ (aq = H_2O , D_2O) / J.P.M. Smeets, E. Frikkee, W.J.M. de Jonge [et al.] // Phys. Rev. B. – 1985. – V.31, No.11. – P. 7323 – 7334.
109. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт. – М.: Мир, 1968. – 271 с.
110. Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound LiCoPO_4 / Wei Tian, Jiying Li, Jeffrey W. Lynn [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – V.78, No.18, – P. 184429-1 – 184429-6.

111. Neutron Scattering Studies of LiCoPO_4 & LiMnPO_4 / Wei Tian, Jiying Li, Haifeng Li [et al.] // J. Phys: Conf. Ser. – 2010. – V.251, No.1. – P. 012005-1 – 012005-4.
112. Magnetic order, hysteresis, and phase coexistence in magnetoelectric LiCoPO_4 / Ellen Fogh, Rasmus Toft-Petersen, Eric Ressouche [et al.] // Phys. Rev. B. – 2017. – V.96, No.10. – P. 104420-1 – 104420-10.
113. Бибик А.В. Перемагничивание нецентроантисимметричных антиферромагнитных кристаллов фторидов кобальта и железа / А.В. Бибик, Н.Ф. Харченко, С.В. Петров // ФНТ. – 1989. – Т.15, №12. – С. 1280 – 1288.
114. Massa W. Crystal structure determination / Werner Massa and Robert O. Gould. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. – 212p.
115. Julian M. Foundations of crystallography with computer applications / Maureen M. Julian. – Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2008. – 368 p.
116. Field-induced reentrant magnetoelectric phase in LiNiPO_4 / Rasmus Toft-Petersen, Ellen Fogh, Takumi Kihara [et al.] // Phys. Rev. B. – 2017. – V.95, No.6, – P. 064421-1 – 064421-8.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Khrustalyov V.M.** Multi-step-like magnetization of LiNiPO_4 in a pulse magnetic field / **V.M. Khrustalyov**, V.N. Savitsky, N.F. Kharchenko // Czechoslovak Journal of Physics. Suppl. – 2004. – V.54, №4. – P. 27 – 30.
2. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в сильно анизотропном антиферромагнитном кристалле LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, **В.М. Хрусталеv**, В.Н. Савицкий // ФНТ. – 2010. – Т.36, №6. – С. 698 – 706.
3. **Khrustalyov V.M.** Magnetoelectric effect in antiferromagnetic LiCoPO_4 in pulsed magnetic fields / **V.M. Khrustalyov**, V.M. Savytsky, and M.F. Kharchenko // Low Temp. Phys. – 2016. – V.42, №4. – P. 280 – 285.
4. **Хрусталёв В.М.** Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнитном LiNiPO_4 в импульсном магнитном поле / **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко // ФНТ. – 2016. – Т.42, №12. – С. 1438 – 1442.
5. **Хрусталёв В.М.** (H,Ti)-диаграмма индуцированных импульсным магнитным полем магнитных превращений в антиферромагнитном LiCoPO_4 / В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко // ФНТ. – 2017. – Т.43, №11. – С. 1669 – 1675.
6. **Khrustalyov V.M.** Field-induced magnetic phase transitions in LiNiPO_4 / **V.M. Khrustalyov**, N.F. Kharchenko, V.N. Savitsky // MEIPIC-5: Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals: NATO Advanced Research Workshop: book of proceedings – Sudak, 2004. – P. 235.
7. **Khrustalyov V.M.** Multi-step-like magnetization of LiNiPO_4 in a pulse magnetic field / **V.M. Khrustalyov**, V.N. Savitsky, N.F. Kharchenko // CSMAG`04: 12-th Czech and Slovak Conf. of Magnetism, July 12 – 15, 2004: book of abstracts – Kosice, 2004. – P. 42.

8. Харченко М.Ф. Індуковані магнітним полем спін-орієнтаційні переходи в антиферомагнітному LiCoPO_4 / М.Ф. Харченко, В.М. Савицький, **В.М. Хрустальов** // ІЕФ-2005: Конференція молодих учених і аспірантів Інституту електронної фізики НАН України, 18 – 20 травня, 2005 р.: тези доповідей – Ужгород, 2005. – С. 51.
9. **Khrustalyov V.** High-field magnetization of magnetoelectric antiferromagnet LiCoPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, N. Kharchenko // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, September 4 – 7, 2006: book of abstracts – Lviv, 2006. – P. 90.
10. **Хрустальов В.М.** Особливості переходу LiCoPO_4 з антиферомагнітного у насичений парамагнітний стан під впливом імпульсного магнітного поля / **В.М. Хрустальов**, В.М. Савицький, М.Ф. Харченко // СММТ-2008: Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології: всеукраїнська конференція молодих учених, 12 – 14 листопада, 2008 р.: тези доповідей – Київ, 2008. – С. 146.
11. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в антиферромагнитном LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, **В.М. Хрусталёв**, В.Н. Савицкий // НМММ-XXI: Новое в магнетизме и магнитных материалах: XXI Международная конференция, 28 июня – 4 июля, 2009 р.: материалы конференции – Москва, 2009. – С. 541.
12. **Хрустальов В.М.** Індукована магнітним полем спінова переорієнтація в антиферомагнітному магнітоелектрику LiCoPO_4 / **В.М. Хрустальов**, М.Ф. Харченко, В.М. Савицький // ЕВРИКА-2012: Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців, 19 – 22 квітня, 2012 р.: тези доповідей – Львів, 2012. – С. D69.
13. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnet LiCoPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // FM&NT-2015: Functional Materials and Nanotechnologies, October 5 – 8, 2015: book of abstracts – Vilnius, 2015. – P. 150.

14. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnets LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics, September 5 – 9, 2016: book of abstracts – Palanga, 2016. – P. 57.
15. **Khrustalyov V.** High magnetic field induced electric polarization of antiferromagnet LiNiPO_4 / **V. Khrustalyov**, V. Savitsky, M. Kharchenko // ICPYS LTP 2017: The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017: book of abstracts – Kharkiv, 2017. – P. 85.

ДОДАТОК Б**ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. NATO Advanced Research Workshop "Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals" (MEIPIC-5), September 21 – 24, 2003, Sudak, Crimea;
2. 12-th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'04), July 12 – 15, 2004, Kosice, Slovakia;
3. Конференція молодих вчених і аспірантів Інституту електронної фізики НАН України "ІЕФ-2005", 18 – 21 травня 2005 р., м. Ужгород, Україна;
4. VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, September 4 – 7, 2006, Lviv, Ukraine;
5. Всеукраїнська конференція молодих учених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (СММТ-2008), 12 – 14 листопада 2008 р., м. Київ, Україна;
6. XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXI), 28 июня – 4 июля 2009 г., г. Москва, РФ;
7. Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців ЕВРИКА-2012, 19 – 22 квітня 2012 р., Львів, Україна;
8. Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015), October 5 – 8, 2015, Vilnius, Lithuania;
9. IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics, September 5 – 9, 2016, Palanga, Lithuania;
10. The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” – ICPYS LTP 2017, May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine.