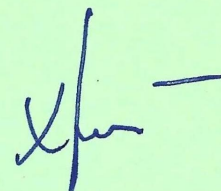


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО - ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. Веркіна

ХРУСТАЛЬОВ Володимир Михайлович



УДК 537.633, 537.622.5

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

01.04.11– магнетизм

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України.

Науковий керівник: академік НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Харченко Микола Федорович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
завідувач відділу оптичних і магнітних
властивостей твердих тіл.

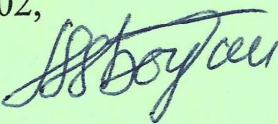
Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Голуб Володимир Олегович,
Інститут магнетизму НАН України
та МОН України, завідувач відділу
теорії магнітних явищ та магнітної
динаміки конденсованих середовищ;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Самофалов Володимир Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»
МОН України, провідний науковий співробітник
кафедри фізики металів
та напівпровідників.

Захист відбудеться «13» листопада 2018 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки 47.

Автореферат розісланий «11» жовтня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д.64.175.02,
доктор фізико-математичних наук  Богдан М.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Взаємозв'язок електричної та магнітної підсистем в магнетовпорядкованих кристалах, що не є симетричними відносно дії операції просторової інверсії, спричиняє появу магнетоелектричних ефектів – виникнення електричної поляризації під впливом зовнішнього магнітного поля, або навпаки – намагніченості в електричному полі. В останні десятиріччя спостерігається підвищення інтересу до вивчення магнетоелектричних сполук, що стимулюється все більшою потребою у нових багатофункціональних матеріалах із заданими фізичними властивостями. Науковий фундаментальний інтерес до антиферомагнітних кристалів з сімейства літієвих олівінів (LiMPO_4 , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) зумовлений, перш за все, їх сильними магнетоелектричними властивостями, існуванням нез'ясованих питань щодо їх спінової структури, а також виявленими особливостями магнітних і магнетооптичних властивостей. Важливим практичним аспектом є перспектива використання літієвих олівінів 3d-перехідних металів в якості електродного матеріалу в літій-іонних електричних акумуляторах.

Величина коефіцієнтів лінійного магнетоелектричного ефекту в LiCoPO_4 близька до рекордної серед сполук 3d-перехідних елементів. Хоча виявлені в LiCoPO_4 та LiNiPO_4 компоненти магнетоелектричного тензора і узгоджуються з орторомбічною симетрією їх магнітної структури, встановленої нейтронографічними методами, деякі магнітні і магнетооптичні властивості залишаються досі не поясненими. Подальші нейтронографічні дослідження літієвих ортофосфатів кобальту і нікелю виявили незначну відмінність спінових структур обох кристалів від запропонованих у перших дослідженнях, але й вони не пояснили існування надслабкого феромагнетизму, виявленого в цих антиферомагнетиках. Питання щодо реальних магнітних структур цих кристалів до цього часу залишається відкритим. Складність задачі спричинена існуванням в елементарній комірці кристалу чотирьох магнітних вузлів, що займають низькосиметричні позиції, та конкуренцією обмінних і анізотропних взаємодій. Структура обмінних зв'язків усього сімейства кристалів LiMPO_4 дозволяє віднести ці сполуки до квазідвовимірних магнетиків (J.Mays, 1964), і вирішальну роль у формуванні магнітної структури можуть відігравати слабкі обмінні взаємодії. Їх внесок має збільшуватись у сильному магнітному полі, яке може компенсувати дію основних обмінних взаємодій. Сполуки сімейства LiMPO_4 належать до мультифероїків II типу, яким властивий сильний зв'язок між їх магнітною та електричною підсистемами, і, як наслідок, суттєвий вплив зміни магнітної структури 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.

Таким чином, наявність приведених вище важливих невирішених питань зумовлює необхідність проведення дослідження магнітних та

магнітоелектричних властивостей літієвих ортофосфатів, чим і визначається **актуальність** теми дисертаційної роботи.

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 магнітоконцентрованих 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 спіно-переорієнтаційних фазових переходів та змін електричної поляризації в антиферомагнітних кристалах літієвих 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 літієвих ортофосфатах LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в сильних магнітних полях.

Предметом дослідження є індуковані магнітним полем магнітні фазові переходи та магнітоелектричні 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 методика 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 антиферромагнетиках і є важливими для створення теоретичного опису магнітних перетворень в кристалах сильноанізотропних, багатопідграткових, низькосиметричних антиферромагнетиків 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 літійєвих 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 антиферромагнетиків 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 літієвих 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. Результати, що представлені у дисертаційній роботі, опубліковано в 5 статтях у провідних вітчизняних та зарубіжних фахових журналах [1–5], та 10 тезах доповідей у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій [6–15].

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з анотацій, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 135 сторінок. Вона містить 51 рисунок, 5 таблиць та список використаних джерел з 116 найменувань на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В **анотаціях** державною і англійською мовами стисло викладено основний зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначенням наукової новизни та практичного значення. Сформульовано найсуттєвіші положення по кожному із розділів дисертації.

У **вступі** наведено коротку характеристику напрямку досліджень, розкрито суть і стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і завдання досліджень та методи їх проведення, сформульовано основні результати роботи, їх наукова новизна і практична значимість, наведено дані про особистий внесок дисертанта, представлено відомості про публікації здобувача, апробацію роботи та описано структуру дисертації.

Перший розділ дисертації «Магнітні та магнетоелектричні властивості літєвих ортофосфатів (огляд)» містить огляд літератури з досліджень магнітних і магнетоелектричних властивостей LiCoPO_4 та LiNiPO_4 . Приведено дані щодо їх кристалічної та магнітної структур.

Досліджувані сполуки мають кристалічну структуру мінералу олівіну (рис.1(а)), що описується орторомбічною просторовою групою D_{2h}^{16} . Антиферомагнітне впорядкування відбувається при температурі 21,8 К в LiCoPO_4 та при 20,8 К – в LiNiPO_4 . При магнітному впорядкуванні зберігається елементарна комірка кристала, що вміщує 4 формульні одиниці LiMPO_4 , втрачається симетрія відносно операції просторової інверсії, але операція симетрії антиінверсії $\bar{1}' = \bar{1} \cdot 1'$ залишається. Магнітні іони M розташовані в еквівалентних c позиціях з симетрією m . Кисневе оточення формує сильно спотворені октаедри MO_6 , що утворюють гофровані шари, перпендикулярні до осі a . Між собою шари з'єднуються тетраедрами PO_4 , які мають спільний s групою MO_6 іон кисню. Найсильніший обмінний зв'язок J_1 (М-О-М) відбувається між «діагональними» іонами, що належать одному шару (рис.1(б)). Інші внутрішньшарові зв'язки – J_2 та J_3 , що розташовані вздовж напрямків $a//x$ і $b//y$, відповідно, є дещо слабкішими. 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 (J. Mays, 1964).

Магнітна анізотропія цих сполук має переважно одноіонну природу та визначається розщепленням найнижчого електронного стану магнітного іона

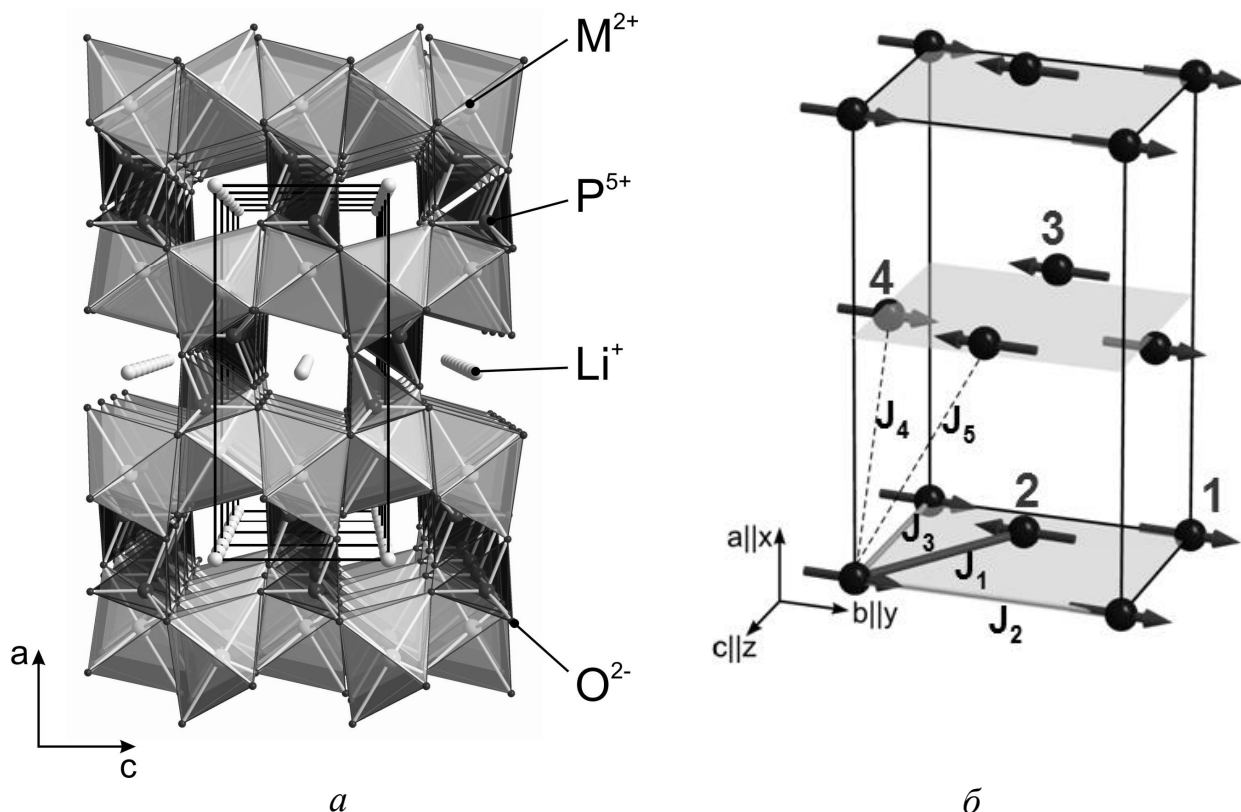


Рис.1. Кристалічна структура літєвих ортофосфатів 3d-перехідних елементів сімейства олівінів LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$) – (а), найсильніші обмінні зв'язки $J_1 > J_2 \sim J_3 > J_4 \sim J_5$ між іонами M^{2+} та напрямки магнітних моментів іонів Co^{2+} в кристалі LiCoPO_4 – (б).

низько симетричним кристалічним полем, створеним шістьма оточуючими його іонами O^{2-} . Для LiCoPO_4 відстань від основного до першого збудженого рівня складає близько 160 cm^{-1} , що в декілька разів перевищує величину обмінного розщеплення $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$.

Головний мотив орієнтації спінових моментів в обох кристалах відповідає вектору антиферомагнетизму $\mathbf{L}_2 = \mathbf{C} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$ при вказаній на рис.1б нумерації вузлів. Згідно нейтронографічних досліджень магнітна структура LiCoPO_4 є колінеарною з малим кутом відхилення спінових магнітних моментів від осі $b//y$ в площині bc . В LiNiPO_4 спіни орієнтовані в напрямку осі $c//z$ з відхиленням від осі в площині (ac) на кути в декілька градусів, утворюючи при цьому два вектори антиферомагнетизму $\mathbf{L}_2(0,0,L_{2z})$ та $\mathbf{L}_3(L_{3x},0,0)$, де $\mathbf{L}_3 = \mathbf{G} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4$. Шарувате розташування іонів та ієрархія обмінних зв'язків створюють в цих сполуках квазідвовимірну спінову структуру.

У другому розділі дисертації "Методика експерименту" дається опис експериментальної установки для отримання імпульсного магнітного поля та описи експериментальних методик і пристроїв, що використовувались під час досліджень магнітних та магнетоелектричних властивостей літєвих ортофосфатів. Дається характеристика досліджуваних зразків, методи їх

вирощування і орієнтації. Монокристали літєвих ортофосфатів були надані проф. Г. Шмідом з Женевського університету. Всі результати, представлені в дисертації, одержано в імпульсному магнітному полі, метод генерації якого базується на розряджанні батареї конденсаторів через багатовитковий соленоїд. Амплітуда магнітного поля досягала 300 кЕ з тривалістю імпульсу близько 30 мс. Дослідження магнітних та магнетоелектричних властивостей проводились у температурному діапазоні від 1,6 К до 20,8 К. В експериментах з рідким гелієм (1,6 – 4,2 К) або воднем (14 – 20,8 К) температура регулювалась шляхом відкачування насиченої пари відповідної рідини, або збільшенням її тиску (для отримання $T > 20,4$ К). При цьому зразок знаходився безпосередньо у криогенній рідині. В інтервалі температур 4,2 – 14 К зразок охолоджувався парою рідкого гелію, а його температура вимірювалась мідь-константановою термопарою. Реєстрація зміни магнітного моменту зразка проводилась індукційним датчиком з використанням двох котушок. Електрична поляризація визначалась шляхом вимірювання електричного потенціалу, що виникав на поверхні зразка під дією зовнішнього магнітного поля завдяки магнетоелектричному ефекту. В якості електродів використовувалась срібна паста, яка наносилась на природну грань або відшліфовану площину зразка. При розрахунках розмагнічуючого та деполяризуючого факторів зразки моделювалися трьохвісними еліпсоїдами. Монокристали ортофосфатів нікелю та кобальту були отримані методом кристалізації з розплаву хлориду літію. Кристали мали добре розвинені ростові грані, що відповідали кристалографічним площинам (100), (210), (011) і (101) (Rivera, 1994). Природна огранка дозволяла виготовляти орієнтовані зразки та орієнтувати кристали відносно вектора зовнішнього магнітного поля з похибкою, яка не перевищувала $\pm 2^\circ$.

Третій розділ дисертації «Магнітні та магнетоелектричні властивості LiCoPO_4 » містить результати досліджень диференційної магнітної сприйнятливості та індукованої магнітним полем електричної поляризації монокристалічних зразків LiCoPO_4 в імпульсному магнітному полі. Аналізуються виявлені особливості поведінки магнітної сприйнятливості та електричної поляризації, розглядаються можливі варіанти магнітних структур, що утворюються в процесі спінової переорієнтації, та їх магнітна симетрія. Виявлено, що перехід LiCoPO_4 з антиферромагнітного в насичений парамагнітний стан під дією магнітного поля, орієнтованого вздовж вектора антиферромагнетизму ($H \parallel L_{2y} \parallel b$, $L_2 = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$ див. рис.1), відбувається шляхом трьох магнітних фазових переходів. При температурі 4.2 К спостерігаються два переходи першого роду в полях $H_1 = 117$ кЕ, $H_2 = 224$ кЕ, та перехід другого роду в полі $H_3 = 275$ кЕ. При цьому зміна намагніченості при кожному фазовому переході відбувається на величину, близьку до 1/3 від намагніченості насичення, яке визначено як $3,6 \pm 0,5 \mu_B$ на формульну одиницю. Можливі магнітні структури, що утворюються в LiCoPO_4 у високопольових фазах ($H > H_1$), обговорено в рамках спрощеної двовимірної колінеарної моделі. Згідно з цією моделлю в полі H_1 та H_2 елементарна магнітна комірка збільшується, згідно експерименту, відповідно, в три та шість разів.

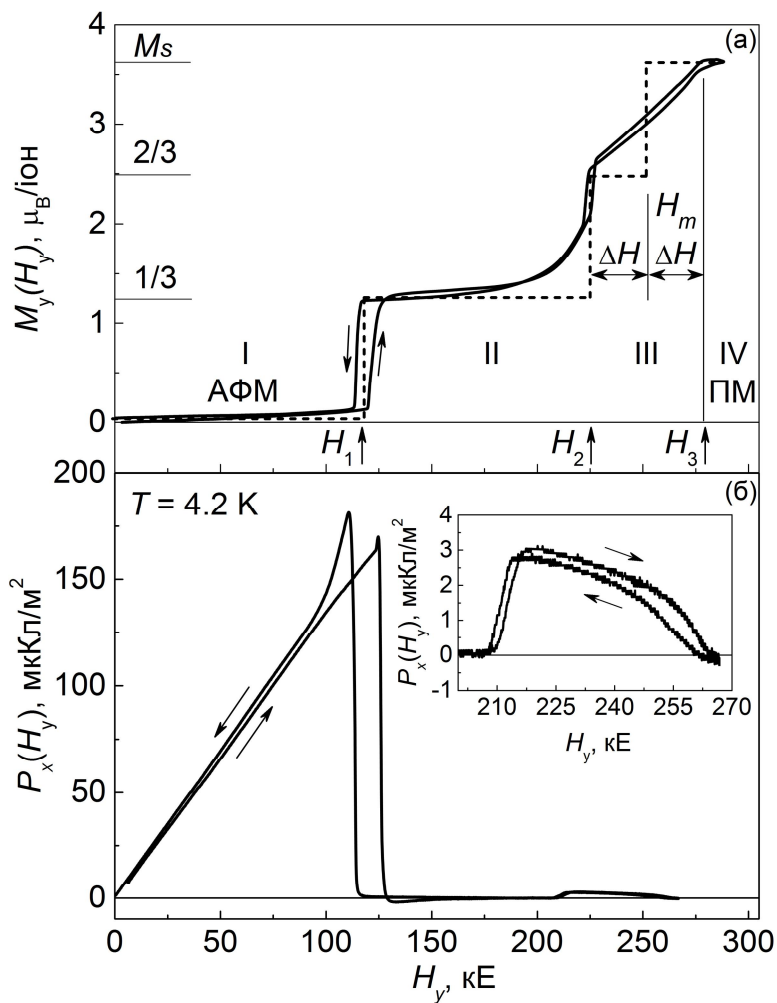


Рис.2. Польова залежність намагніченості – (а), та електричної поляризації – (б) антиферромагнітного LiCoPO_4 в полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2y} \parallel b$. Початкова температура зразка $T = 4,2$ К.

Припускається, що причиною появи такої структури може бути вплив обмінної взаємодії між віддаленими іонами Co^{2+} , яка стає відчутною в сильному магнітному полі, що компенсує дію основної АФМ обмінної взаємодії. Ефективне поле цієї взаємодії має дорівнювати $(H_3 - H_2)/2$. В залежності від знаку цього обміну перехід в насичену фазу буде відбуватися різко або ж плавно. При ферромагнітному обміні поле переходу в насичений парамагнітний стан має дорівнювати $H_m = H_2 + \frac{1}{2}(H_3 - H_2)$, а в разі антиферромагнітного обміну перехід почнеться в полі, меншому за H_m на величину $\Delta H = \frac{1}{2}(H_3 - H_2)$ та завершиться в більшому полі на ту ж саму величину (рис.2(а)). Подібна поведінка намагніченості спостерігалася в сильно анізотропному антиферромагнетикі FeCO_3 (K.L.Dudko, 1975).

Розглянуто можливий механізм нелінійної поведінки намагніченості при підході до другого фазового переходу в полі H_2 . Така поведінка може бути зумовлена термічною переорієнтацією магнітних моментів окремих іонів Co^{2+} . При цьому зміна намагніченості добре описується рівнянням:

Використовуючи таку модель розраховано значення енергій обмінних взаємодій в шарі, які дорівнюють: $2J_1S^2 = 12$ К ($1,656 \cdot 10^{-15}$ ерг) – в діагональному напрямку площини (bc) , та $2J_2S^2 = 1,8$ К ($0,25 \cdot 10^{-15}$ ерг) і $2J_3S^2 = 4,9$ К ($0,67 \cdot 10^{-15}$ ерг) – відповідно вздовж осей b та c . Взаємодії в усіх трьох напрямках є антиферромагнітними. Очікувана поведінка намагніченості згідно з цією моделлю проілюстрована на рис.2(а) пунктирною лінією. Зауважимо, що ця модель не пояснює плавних змін намагніченості в інтервалі полів від H_2 до H_3 .

Розглянуто можливість утворення в цьому інтервалі полів модульованої колінеарної структури з квазі-безперервною зміною періоду, яка б узгоджувалась з лінійними змінами намагніченості.

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

де: μ – магнітний момент іона кобальту, Δ_0 – енергія активації, χ_{VV} – ван-Флеківська сприйнятливості, що спричиняє слабе лінійне збільшення намагніченості в інтервалі полів (H_1, H_2). Екстраполяція цим рівнянням експериментальної залежності $M(H)$ приведена на рис.3.

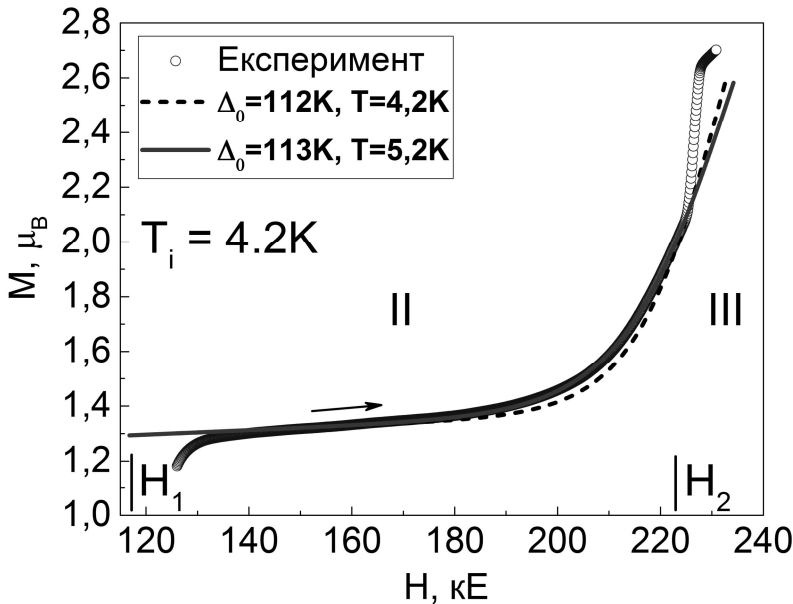


Рис.3. Нелінійне збільшення намагніченості LiCoPO_4 при підході до другого фазового переходу. Початкова температура зразка 4,2 К. Суцільна крива отримана з рівняння (1), з підгінними параметрами: $\Delta_0 = 113$ К, $T = 5,2$ К. Пунктирна крива – з підгінним параметром $\Delta_0 = 113$ К, а температура взята фіксованою $T = 4,2$ К.

У якості підгінних параметрів використовувались енергія активації та температура зразка. Отримана таким чином енергія активації Δ_0 в нульовому полі дорівнює 113 К. Розрахунок енергії активації з використанням обмінних параметрів, отриманих із запропонованої моделі спінової переорієнтації, дає величину $\Delta_{0m} = 108$ К. Можна вважати, що близькість значень Δ_{0m} і Δ_0 свідчить про відповідність дійсності запропонованої моделі спінової переорієнтації в цьому інтервалі магнітних полів.

Результати вимірів електричної поляризації кристала вздовж осі $a \parallel x$ представлено на рис.2б. Лінійна залежність $P_x(H_y)$ в полях $H < H_1$ добре узгоджується з результатами вимірів поляризації в квазістатичних полях. Величина компоненти тензора магнетоелектричного ефекту в низькопольовій антиферромагнітній фазі ($H < H_1$) при імпульсному намагнічуванні дорівнює $\alpha_{xy}(4,2\text{K}) = (17,2 \pm 0,7)$ пс/м. Виміри в стаціонарних полях дали величину $\alpha_{xy}(4,2\text{K}) = 18,4$ пс/м (J.-P. Rivera, 1994).

Новим суттєвим експериментальним результатом є поява повторної електричної поляризації при досягненні поля другого фазового переходу H_2 (вставка на рис.2(б)). Поляризація з'являється стрибкоподібно, має той самий знак, що і в низькопольовій фазі, та спадає до нуля при наближенні поля до H_3 . Така поведінка може свідчити про те, що поляризація, властива цій фазі, а не

індукується магнітним полем. Виходячи з отриманих властивостей високопольових фаз запропоновано їх можливі магнітні структури та симетрію. Вихідній антиферромагнітній фазі відповідає нецентросиметрична магнітна структура з групою симетрії $Pnma'(Sh_{62}^{445})$. В полі $H > H_1$ відновлюється втрачений при антиферромагнітному впорядкуванні центр симетрії, що забороняє магнетоелектричний ефект. Структура фази II з намагніченістю $1/3 M_S$ та потроєною магнітною коміркою приведена на рис.4(а).

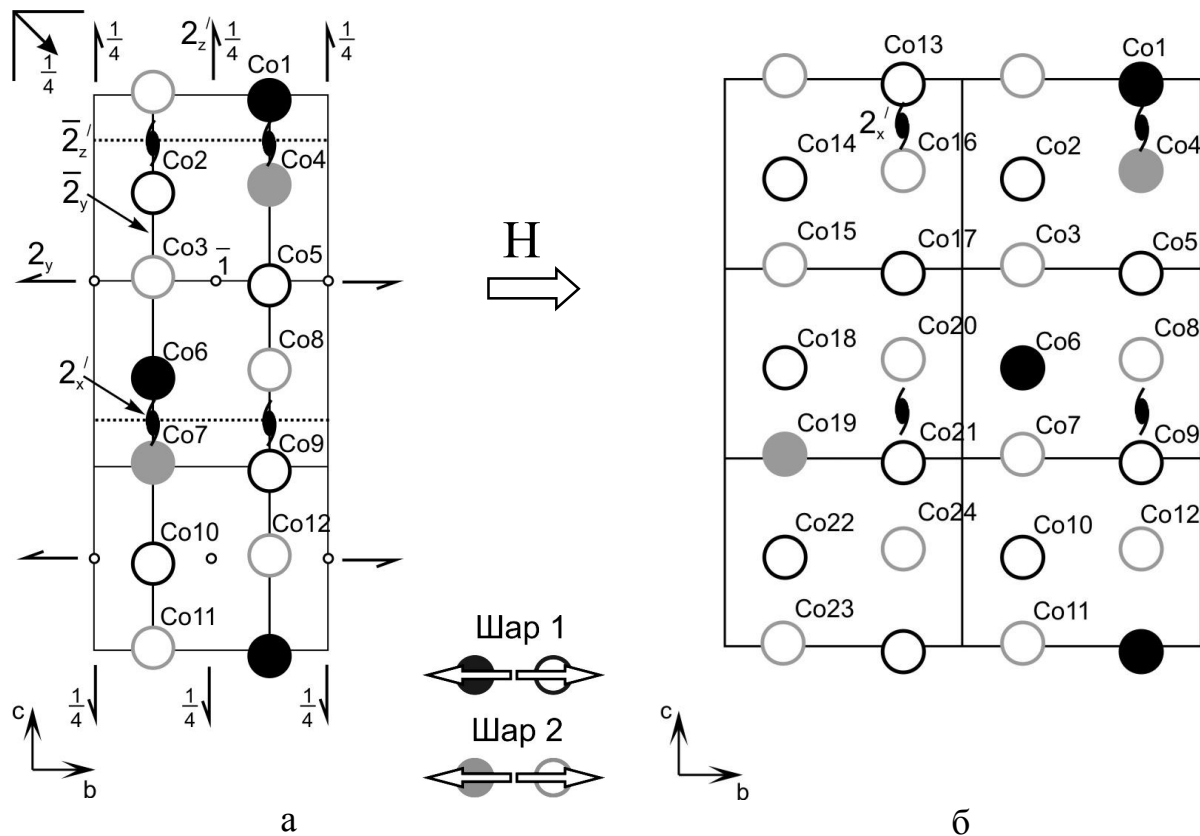


Рис.4. Магнітні структури, що утворюються у високопольових фазах. а) – в інтервалі полів 117-224 кЕ (фаза II); б) – в полі $H_2 = 210$ кЕ. Чорним та сірим кольорами позначено магнітні іони Co^{2+} , що належать сусіднім магнітним шарам; заповненими та незаповненими – іони з протилежним напрямком. Приведено елементи симетрії для кожної структури.

Її магнітна симетрія $Pn'ma'$, (елементи симетрії групи: $1, \bar{1}, \frac{2'_x}{\tau_1}, \frac{2'_y}{\tau_2}, \frac{2'_z}{\tau_3}, \bar{2}'_x, \bar{2}'_y, \bar{2}'_z$, де $\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1 + t_2 + 3t_3)$, $\tau_2 = \frac{1}{2}t_2$, $\tau_3 = \frac{1}{2}(t_1 + 3t_3)$).

Магнітна структура, яка може утворитися в полі H_2 (рис.4(б)) має групу симетрії $P2_1'$ з елементами симетрії $1, \frac{2'_x}{\tau_1}$, $\tau_1 = \frac{1}{2}(t_1)$, вона дозволяє спонтанну електричну поляризацію вздовж осі a . Така структура має існувати тільки в точці фазового переходу (H_2) оскільки подальше збільшення поля призводить

до перебудови магнітної структури, що має супроводжуватись квазілінійною зміною намагніченості. У насиченому парамагнітному стані ($H > H_3$) утворюється центросиметрична магнітна структура з симетрією $Pn'ma'$. Слід відзначити, що розглянуті магнітні структури можуть бути лише колінеарним наближенням до реальних слабо неколінеарних високопольових структур.

В цьому ж розділі приведено результати вимірювань диференційної магнітної сприйнятливості LiCoPO_4 в діапазоні температур зразка 1,6 - 20,8 К, та отримана виходячи з них фазова діаграма магнітних станів в координатах (H, T_i) , де T_i – початкова температура зразка.

При температурах вище 8 К в області існування магнітної фази з намагніченістю близько $1/3 M_S$ виявлено додаткову лінію магнітних фазових переходів першого роду $H^*(T)$ з кінцевою критичною точкою (T_{cr1}). Температурна еволюція магнітної сприйнятливості в цій області в діапазоні початкових температур зразка 1,6 – 20,8 К представлена на рис.5.

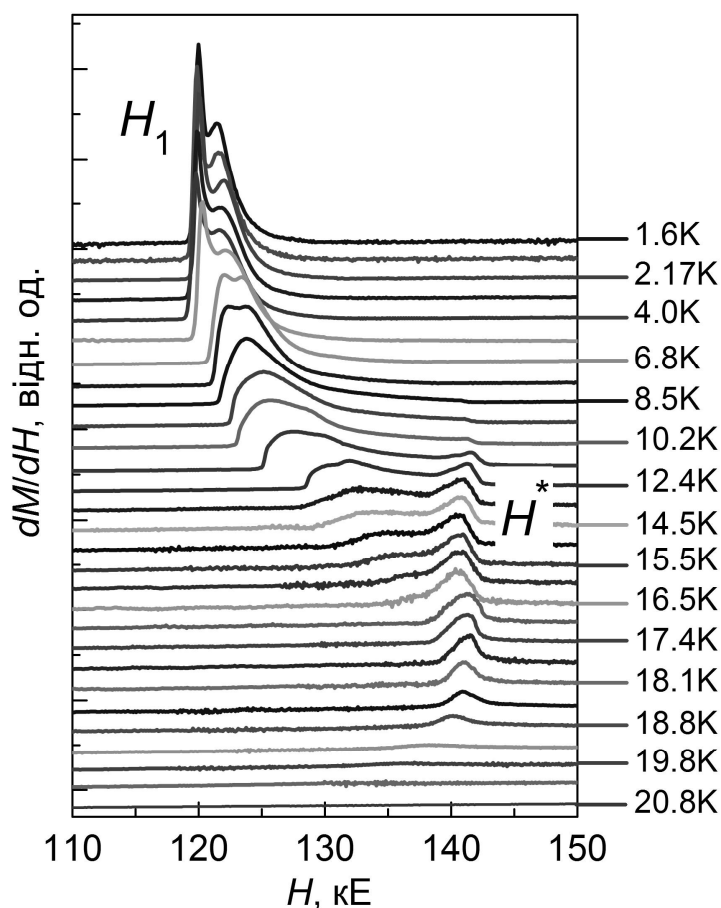


Рис.5. Температурна еволюція магнітної сприйнятливості в околі поля першого фазового переходу (H_1) в діапазоні початкових температур зразка 1,6 – 20,8 К. Для зручності криві рознесені по вертикалі.

Встановлено, що при температурах зразка $T_i > 14$ К фаза з лінійною залежністю $M(H)$ не спостерігається, а лінії переходів $H_2(T)$ та $H_3(T)$

з'єднуються в точці з координатами $H_{cr3} = 225$ кЕ, $T_{cr3,i}^{adiabat} = 12,6$ К (T_{cr3}). (H, T_i) діаграма магнітних фазових переходів в LiCoPO_4 представлена на рис.6.

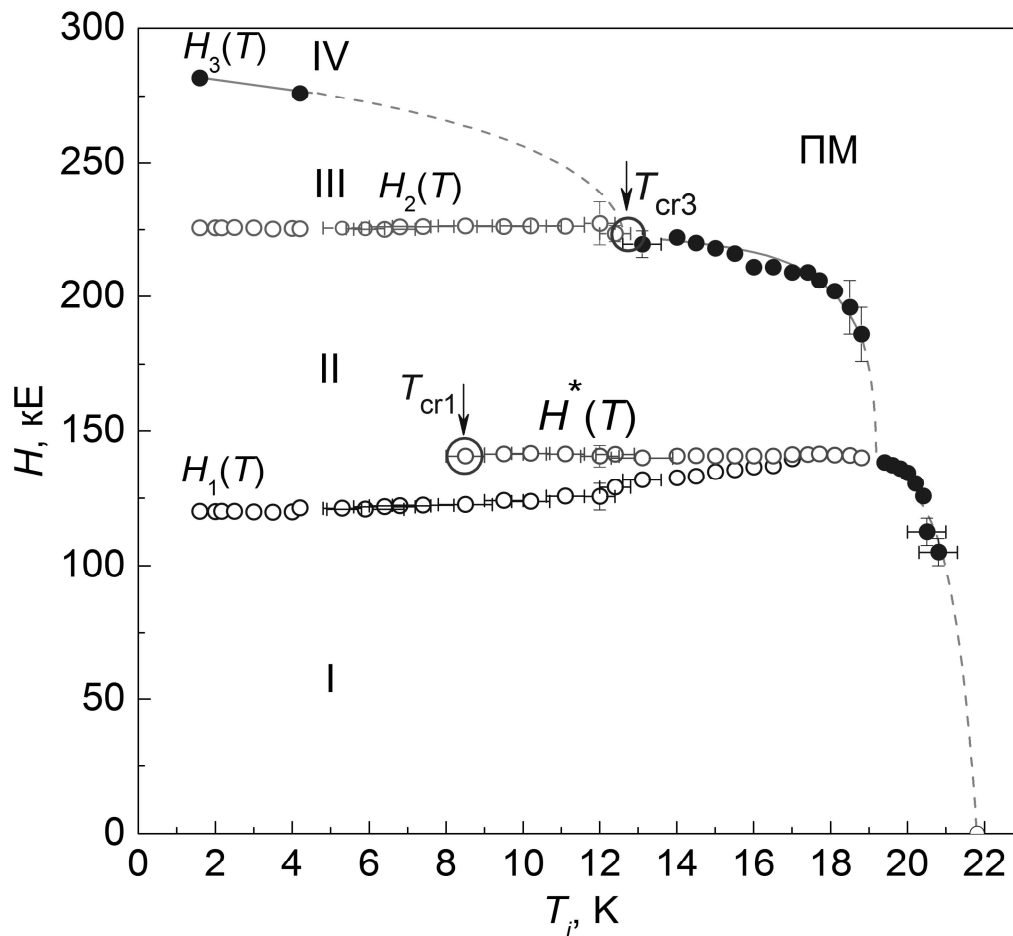
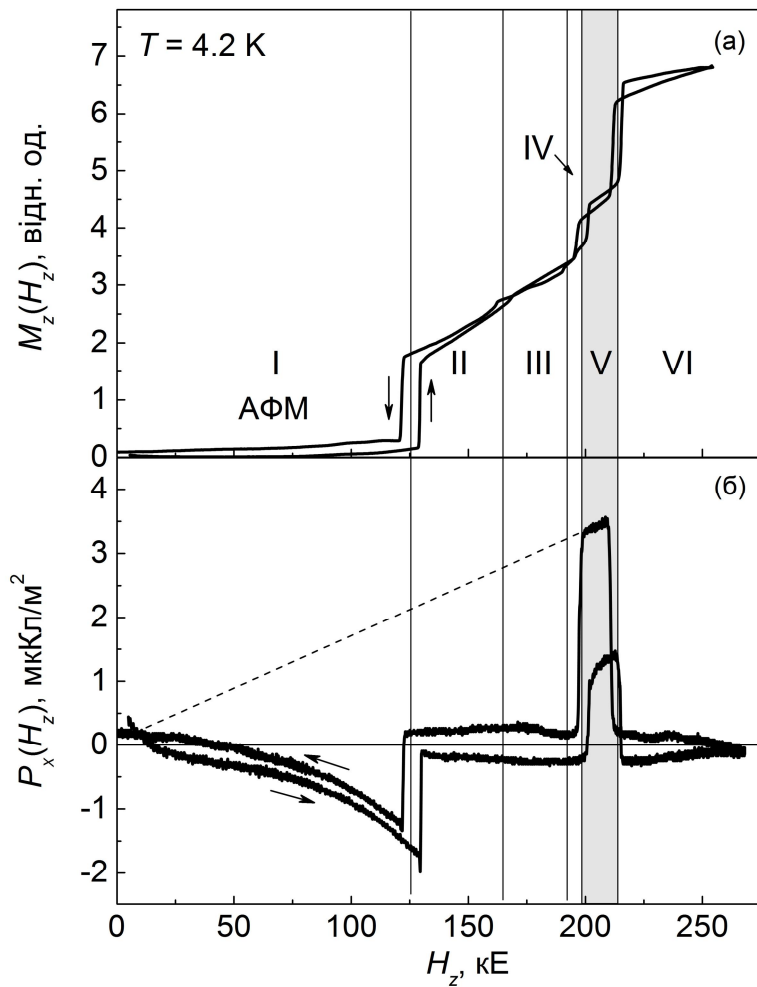


Рис.6. (H, T_i) діаграма магнітних фазових переходів в LiCoPO_4 , що індукуються імпульсним магнітним полем. T_i – початкова температура зразка. Кругами позначено області існування критичних точок.

У **четвертому розділі** дисертації «Магнітні та магнетоелектричні властивості LiNiPO_4 » приведені результати досліджень диференційної магнітної сприйнятливості та магнетоелектричного ефекту монокристалічного LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі до 280 кЕ. Обговорюються особливості поведінки електричної поляризації.

При дослідженні диференційної магнітної сприйнятливості LiNiPO_4 в полі з орієнтацією $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2z} \parallel \mathbf{c}$ і напруженістю до 280 кЕ виявлено, що перебудова магнітної структури відбувається шляхом п'яти фазових переходів в полях $H_1 = 125$ кЕ, $H_2 = 165$ кЕ, $H_3 = 193$ кЕ, $H_4 = 198$ кЕ, $H_5 = 214$ кЕ (рис.7(а)). Електрична поляризація реєструється в двох магнітних фазах: в вихідній антиферромагнітній ($H < H_1$), та високопольовій фазі, що існує в інтервалі полів (H_4, H_5) (рис.7(б)).

Виявлено, що в антиферромагнітній фазі електрична поляризація залежить від напруженості поля нелінійно, і може бути представлена як суперпозиція лінійної та кубічної по полю складових:



$$P_x(H_z) = \alpha H_z + \eta H_z^3, \quad (2)$$

де α та η – коефіцієнти лінійного та кубічного магнетоелектричного ефектів, відповідно (рис.8).

Причиною появи кубічної складової електричної поляризації може бути індукована магнітним полем зміна величини компоненти вектора антиферомагнетизму L_{3x} .

Рис.7. Польова залежність намагніченості – (а) та електричної поляризації – (б) антиферомагнітного $LiNiPO_4$ при імпульсному намагнічуванні в орієнтації $H||c$.

В антиферомагнітному стані спінова структура $LiNiPO_4$ має спонтанну компоненту L_{3x} , яка перетворюється операторами симетрії кристала так само як і L_{2z} , на що вказує інваріант $(L_{2z}L_{3x})$ в термодинамічному потенціалі.

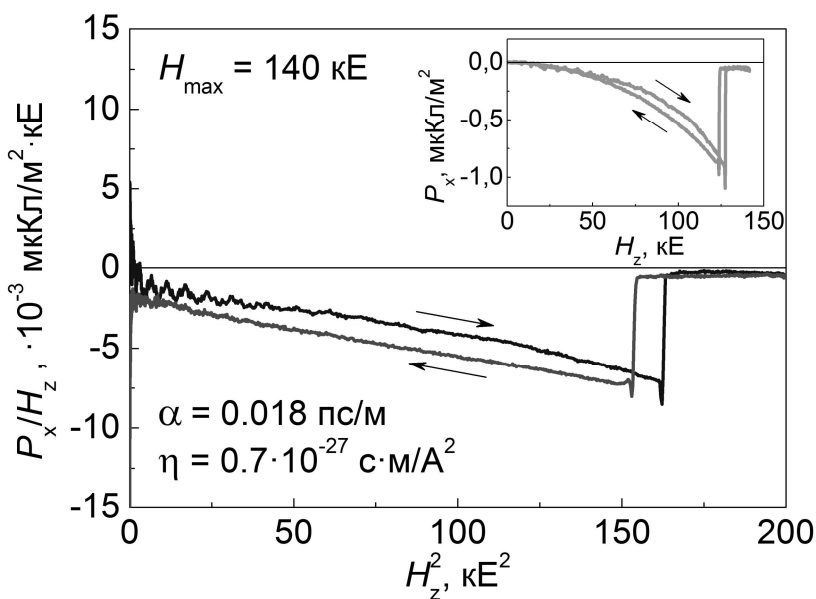


Рис.8. Залежність (P_x/H_z) від квадрата напруженості магнітного поля H_z^2 для $LiNiPO_4$ при $H||c$ і температурі $T_i = 4,2$ К. На вставці показана первинна експериментальна залежність $P_x(H_z)$.

В магнітному полі $H||c||z$ величина L_{3x} має збільшуватись пропорційно H_z^2 . Виходячи з дозволеного симетрією зв'язку між індукованою магнітним полем

поляризацією, компонентами векторів антиферромагнетизму L_{2z} та L_{3x} і напруженістю поля $H_{||c||z}$ поляризацію P_x можна представити у вигляді

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

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

$$\begin{aligned} L_{2z} &= L_{2z0} - aH_z^2, \\ L_{3x} &= L_{3x0} + bH_z^2, \end{aligned} \quad (4)$$

де a та $b > 0$. Звідси випливає, що кубічну залежність може забезпечити збільшення компоненти L_{3x} . Відсутність поляризації в фазах II і III (інтервал полів $H_1 \dots H_3$) узгоджується з ідентифікацією цих фаз як модульованих спіральних структур з осцилюючими проекціями L_{2z} та L_{3x} (D.Vaknin, 2011).

Зроблено 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 (див. рис.7(б)). Ця обставина може вказувати на співмірність магнітної структури у фазі V.

Проведені дослідження диференційної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації LiNiPO_4 в діапазоні температур зразка 1,6 – 20,8 К дали можливість побудувати фазову (H, T_i) діаграму (рис.9). Тут T_i – початкова температура зразка. На рис. 9 кружками показано області координат, де спостерігається сходження чотирьох ліній фазових переходів і можливе існування критичних точок, та область, де спостерігається роздвоєння ліній переходів в сильному полі і при високій температурі (215кЕ, 18 К).

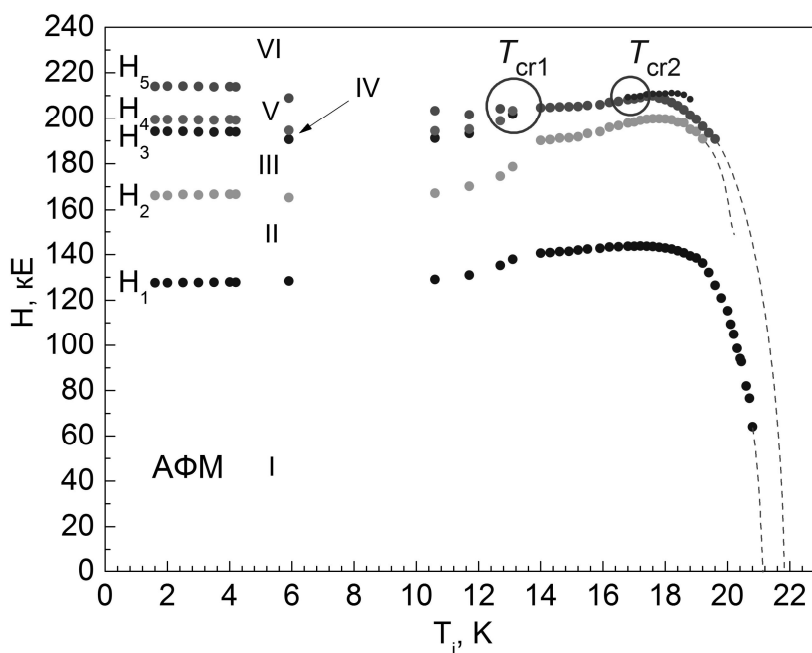


Рис.9. (H, T_i) діаграма магнітних фазових переходів в LiNiPO_4 , що індукуються імпульсним магнітним полем. T_i – початкова температура зразка. Кружками позначено область сходження 4 ліній фазових переходів та область існування потрійної критичної точки.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливе наукове завдання, яке має істотне значення для фізики магнетизму, а саме: виявлено нові магнітні фази та фазові переходи та встановлено особливості поведінки електричної поляризації антиферромагнітних магнетоелектриків LiCoPO_4 та LiNiPO_4 під впливом імпульсного магнітного поля.

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. Тут, і далі значення полів фазових переходів вказані для початкової температури кристала 4.2 К. Виявлено, що у інтервалі полів (H_2, H_3) 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 визначена енергія активації процесу Δ_0 .
3. Окрім індукованого магнітним полем лінійного магнетоелектричного ефекту в LiCoPO_4 в антиферромагнітній фазі ($H < 123$ кЕ), також виявлено повторну появу електричної поляризації у високопольовій фазі, що існує в полях 210-275 кЕ та передує стану магнітного насичення. Отримано величину компоненти тензора лінійного магнетоелектричного ефекту в антиферромагнітній фазі при імпульсному намагнічуванні, що дорівнює: $\alpha_{xy}(4,2\text{K}) = (17,2 \pm 0,7)$ 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 b та c . Всі взаємодії виявились антиферромагнітними, їх величини дорівнюють, відповідно: $2J_1S^2 = 12$ К ($1,656 \cdot 10^{-15}$ ерг), $2J_2S^2 = 1,8$ К ($0,25 \cdot 10^{-15}$ ерг) та $2J_3S^2 = 4,9$ К ($0,67 \cdot 10^{-15}$ ерг).
5. Експериментально виявлено, що в антиферромагнітному LiNiPO_4 при $T = 4,2$ К перебудова магнітної структури, яка спричинена дією імпульсного магнітного поля амплітудою 280 кЕ і спрямованого вздовж вектора антиферромагнетизму $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2z} \parallel c$, відбувається шляхом п'ятьох 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 одній з високопольових фаз (в інтервалі від 200 до 215 кЕ). Показано, що в антиферомагнітній фазі окрім лінійної присутня також кубічна по полю складова електричної поляризації. Визначено величину компоненти тензора лінійного магнетоелектричного ефекту α_{xz} в низькопольовій антиферомагнітній фазі (при $H = 25$ кЕ), яка дорівнює $\alpha_{xz}(4,2 \text{ K}) = (0,045 \pm 0,001)$ пс/м.
7. Досліджено температурну зміну магнітної сприйнятливості в інтервалі температур 1,6 – 20,8 К та побудовано фазові (H, T) діаграми магнітних станів для обох сполук LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в імпульсному магнітному полі до 285 кЕ. В LiCoPO_4 виявлено додаткову лінію магнітних фазових переходів першого роду. 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 потрійної критичної точки.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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. 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, T) -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 спіно-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.

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 імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.

Дисертація присвячена дослідженню нових індукованих сильним магнітним полем фазових переходів та змін електричної поляризації в антиферромагнетиках LiCoPO_4 та LiNiPO_4 . Встановлено, що перехід LiCoPO_4 з антиферромагнітного в насичений парамагнітний стан під впливом імпульсного магнітного поля, спрямованого вздовж легкої вісі, відбувається шляхом трьох фазових переходів. Виявлено високопольову фазу з лінійною зміною намагніченості, якій також властива електрична поляризація. У наближенні колінеарної моделі запропоновано варіанти магнітних структур у високопольових фазах, та розраховано константи обмінної взаємодії. Встановлено, що в LiNiPO_4 при $T = 4.2$ К в полі до 285 кЕ перебудова магнітної структури відбувається шляхом п'ятих магнітних фазових переходів. Виявлено електричну поляризацію в антиферромагнітній та в одній з високопольових фаз. В антиферромагнітній фазі присутня як лінійна, так і кубічна по полю складова електричної поляризації. Побудовано фазові (H, T) -діаграми для LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в інтервалі температур 1,6 – 20,8 К та магнітному полі до 285 кЕ.

Ключові слова: літєвий ортофосфат, магнітний фазовий перехід, імпульсне магнітне поле, магнетоелектричний ефект, фазова діаграма.

АННОТАЦИЯ

Хрусталеv В.М. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств кристаллов LiCoPO_4 и LiNiPO_4 в сильном импульсном магнитном поле – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – магнетизм. – Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2018.

Диссертация посвящена обнаружению новых индуцированных сильным магнитным полем фазовых переходов и изменений электрической поляризации в антиферромагнитных кристаллах литиевых ортофосфатов LiCoPO_4 и LiNiPO_4 с нецентросимметричной спонтанной спиновой структурой и с конкуренцией анизотропных и обменных взаимодействий.

В результате исследования дифференциальной магнитной восприимчивости монокристаллического LiCoPO_4 в импульсном магнитном поле до 280 кЭ обнаружено, что при температуре образца 4,2 К и ориентации магнитного поля $H \parallel b$ переход в насыщенное парамагнитное состояние происходит путем трех

магнитных фазовых переходов: двух переходов I рода ($H_1 = 118$ кЕ, $H_2 = 224$ кЕ), и одного фазового перехода II рода ($H_3 = 283$ кЭ). В интервале полей (H_2, H_3) обнаружена магнитная фаза, в которой наблюдается линейное по полю изменение намагниченности. Показано, что выявленное перед вторым фазовым переходом близкое к экспоненциальному изменение намагниченности, является следствием флуктуационной переориентации термически активированных магнитных моментов. Определена энергия активации процесса Δ_0 .

Исследования магнитоэлектрических свойств LiCoPO_4 показали, что кроме линейного магнитоэлектрического эффекта, наблюдаемого в антиферромагнитной фазе, электрическая поляризация присутствует также в высокополевой фазе, предшествующей состоянию магнитного насыщения.

Объяснение многоступенчатого перехода LiCoPO_4 в насыщенное состояние под воздействием сильного магнитного поля проведено в рамках сильно анизотропной коллинеарной модели магнитной структуры. Предложены возможные симметрии магнитных структур в высокополевых фазах. Рассчитаны константы обменного взаимодействия между ионами Co^{2+} в диагональном направлении плоскости (bc) а также в направлении кристаллографических осей b и c . Все взаимодействия антиферромагнитны, а их величины равны соответственно: $2J_1S^2 = 12$ К, $2J_2S^2 = 1,8$ К и $2J_3S^2 = 4,9$ К.

Исследования магнитных свойств монокристаллического LiNiPO_4 в импульсном магнитном поле с ориентацией $\mathbf{H} \parallel \mathbf{L}_{2z} \parallel c$ и амплитудой до 280 кЭ выявили, что при гелиевых температурах (1,6-4,2 К) в LiNiPO_4 , наблюдается пять магнитных фазовых переходов в полях: $H_1 = 125$ кЕ, $H_2 = 164$ кЕ, $H_3 = 192$ кЕ, $H_4 = 198$ кЕ та $H_5 = 213$ кЕ. Выявлено наличие электрической поляризации $P_x(H_z)$ как в антиферромагнитной (до 125 кЭ), так и в высокополевой фазе (в интервале от 198 до 213 кЭ). Показано, что в антиферромагнитной фазе кроме линейной присутствует также кубическая по полю составляющая электрической поляризации. Определена величина магнитоэлектрической восприимчивости α_{xz} в антиферромагнитной фазе: $\alpha_{xz}(4,2 \text{ К}) = 0,045 \pm 0,001$ пс/м.

Исследованы температурные изменения магнитной восприимчивости интервале от 1,6 до 20,8 К и построена фазовая (H, T)-диаграмма магнитных состояний для LiCoPO_4 и LiNiPO_4 в импульсном магнитном поле до 285 кЭ. В LiCoPO_4 выявлено дополнительную линию магнитных фазовых переходов первого рода. Определены координаты критической точки, в которой сходятся линии фазовых переходов разграничивающие две высокополевые фазы и фазу магнитного насыщения. В LiNiPO_4 выявлено интервалы температур, где сходятся линии фазовых переходов, а также выявлена температура, при которой возможно существование критической точки.

Ключевые слова: литиевый ортофосфат, магнитный фазовый переход, импульсное магнитное поле, магнитоэлектрический эффект, фазовая диаграмма.

ABSTRACT

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

Thesis for candidate's 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, Kharkiv, 2018.

The dissertation is devoted to the revealing of new phase transitions and changes in electric polarization induced by a strong magnetic field in antiferromagnets LiCoPO_4 and LiNiPO_4 . It has been found that transition of LiCoPO_4 from antiferromagnetic to saturated paramagnetic state under the pulse magnetic field, directed along the easy axis, occurs through three phase transitions. The high-field phase with electric polarization and the linear changes in magnetization have been revealed. Possible magnetic structures forming in LiCoPO_4 in high-field phases have been proposed within a collinear model approximation, and the values of exchange parameters have been estimated. It has been found that in the field up to 285 kOe and $T = 4.2$ K the transformation of magnetic structure of LiNiPO_4 occurs through the five phase transitions. The electric polarization has been revealed both in antiferromagnetic and in one of the high-field phases. In the antiferromagnetic phase the electric polarization in addition to the linear component also contains the cubic one. The phase (H, T) -diagrams of magnetic states for both compounds LiCoPO_4 and LiNiPO_4 under high magnetic field up to 285 kOe in the temperature range 1,6 – 20,8K has been constructed.

Keywords: lithium orthophosphate, magnetic phase transition, pulse magnetic field, magnetoelectric effect, phase diagram.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 487-18.
Підписано до друку 08.10.2018. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.