

(H, T_i)-диаграмма индуцированных импульсным магнитным полем магнитных превращений в антиферромагнитном LiCoPO_4

В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: kharchenko@ilt.kharkov.ua, khrustalyov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 19 июля 2017 г., опубликована онлайн 25 сентября 2017 г.

Исследована дифференциальная магнитная восприимчивость и электрическая поляризация антиферромагнитного кристалла LiCoPO_4 в импульсном магнитном поле напряженностью до 290 кЭ, направленном вдоль вектора антиферромагнетизма основной моды спинового упорядочения ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$), в диапазоне начальных температур образца от 1,6 до 20,8 К. Построена адиабатическая (H, T_i)-диаграмма магнитных фазовых переходов. Кроме трех переходов, обнаруженных ранее при гелиевых температурах, при более высоких температурах выявлены особенности, указывающие на существование в высокополевой фазе II линии фазовых переходов 1-го рода, которая заканчивается критической точкой. Определены также координаты критической точки, в которой сходятся линии фазовых переходов, ограничивающие область существования высокополевой фазы III, с линией фазовых переходов из фазы II в насыщенную парамагнитную фазу.

Досліджено диференційну магнітну сприйнятливість та електричну поляризацію антиферромагнітного кристалла LiCoPO_4 в імпульсному магнітному полі напруженістю до 290 кЕ, що спрямовано вздовж вектора антиферромагнетизму основної моди спінового впорядкування ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$), в діапазоні початкових температур зразка від 1,6 до 20,8 К. Побудовано адиабатичну (H, T_i)-діаграму магнітних фазових переходів. Крім трьох переходів, що виявлені раніше при гелієвих температурах, при більш високих температурах виявлено особливості, що вказують на існування у високопольовій фазі II лінії фазових переходів 1-го роду, яка закінчується критичною точкою. Визначено також координати критичної точки, в якій сходяться лінії фазових переходів, що обмежують область існування високопольової фазы III, з лінією фазових переходів із фазы II в насичену парамагнітну фазу.

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнитные материалы;
75.30.Kz Магнитные фазовые переходы;
75.60.Ej Намагниченность магнитных материалов.

Ключевые слова: LiCoPO_4 , антиферромагнетик, магнитные фазовые переходы, импульсное магнитное поле, магнитная фазовая диаграмма, магнитоэлектрический эффект.

Исследованный в работе литиевый ортофосфат кобальта принадлежит к семейству антиферромагнитных кристаллов LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$) [1,2], которые обладают магнитоэлектрическими свойствами [1,3,4]. Экспериментально определенные константы линейного магнитоэлектрического эффекта в кристалле LiCoPO_4 достигают больших величин, близких к рекордному значению для соединений $3d$ -элементов [5]. Хотя ионная и магнитная структуры LiCoPO_4 неоднократно исследовались, некоторые его свойства до настоящего времени не

нашли своего объяснения. Так, обнаруженное при нейтронографических исследованиях небольшое (менее пяти градусов) когерентное отклонение подрешеточных магнитных моментов от кристаллографической оси b [6] не согласуется с орторомбической группой кристалла $Pnma = D_{2h}^{16}$, которая была установлена в результате рентгеновских [2] и нейтронодифракционных исследований [7–9]. Кроме того, найденный в антиферромагнитном LiCoPO_4 очень слабый ферромагнетизм (величина СФМ момента составляет менее 0,1 Гс) [10,11] может

быть описан однородными или неоднородными инвариантами не ниже 4-го порядка и требует существования неколлинеарной спиновой структуры. Магнитооптические исследования выявили глобальный гистерезис индуцированного магнитным полем двупреломления линейно поляризованного света, указывающий на возможность существования в кристалле слабомодулированной магнитной структуры [12]. Такая структура не была выявлена при нейтронодифракционных исследованиях. При исследовании теплоемкости антиферромагнитного LiCoPO_4 в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ [13] был выявлен новый магнитный фазовый переход, который пока не обнаружен при измерениях намагниченности и электрической поляризации.

Исследования поведения намагниченности LiCoPO_4 в магнитном поле были проведены в сильных постоянных (до 180 кЭ) [14] и импульсных (до 290 кЭ) полях [15,16]. Было выявлено, что разрушение антиферромагнитного упорядочения происходит путем не менее трех последовательных фазовых переходов с образованием второй высокополевой фазы, намагниченность которой изменяется почти линейно с полем [15] и которая обладает электрической поляризацией [16].

В настоящей работе ставилась задача построить магнитную фазовую ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, T_i)-диаграмму LiCoPO_4 путем исследований его дифференциальной магнитной восприимчивости и магнитоэлектрической поляризации в импульсном магнитном поле в диапазоне исходных температур образца T_i от 1,6 до 20,8 К.

Во время работы над рукописью в ArXiv появилась работа [17], в которой представлены результаты нейтронодифракционных исследований магнитной структуры LiCoPO_4 , проведенных в постоянных магнитных полях. В ней приводится информация о спиновой структуре высокополевых фаз. Топология полученной нами адиабатической фазовой (H, T_i)-диаграммы, кроме линии фазовых переходов с конечной точкой, согласуется с видом изотермической (H, T)-диаграммы, приведенной в [17].

Образцы и методика экспериментов

В работе исследовались образцы LiCoPO_4 , приготовленные из монокристаллов, предоставленных проф. Г. Шмидом из Женевского университета. Методика получения кристаллов изложена в работах [13,18,19]. Большинство измерений были выполнены на двух образцах. Одним из них был монокристалл, который имел хорошо выраженные ростовые грани, соответствующие кристаллографическим плоскостям (100), (210), (011) и (101) [4]. Это позволяло нам ориентировать его относительно направления внешнего магнитного поля $[010] \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{H}$ с погрешностью не более $\pm 2^\circ$. Второй образец был вырезан из другого монокристалла и имел форму параллелепипеда с размерами ребер 1,3×2,4×2,25 мм, которые были параллельны кристаллографическим осям a , b и c соответственно.

Эксперименты проводились в импульсном магнитном поле амплитудой до 290 кЭ. Поле создавалось разрядом батареи конденсаторов через соленоид, охлаждаемый жидким азотом. Длительность импульса составляла $36 \cdot 10^{-3}$ с. Напряженность магнитного поля в импульсе определялась по величине тока, измеряемого с помощью малоиндуктивного резистора [20] с сопротивлением 0,001 Ом и индуктивностью около 100 нГн. Градуировка соленоида проводилась по известным значениям полей магнитных фазовых переходов в кристаллах MnF_2 [21] и FeCO_3 [22].

Все измерения были проведены в температурном интервале 1,6–20,8 К. Образец находился в криогенной жидкости или в ее парах. Изменение температуры достигалось откачкой паров над жидким гелием (диапазон 1,6–4,2 К) или водородом (диапазон 14–20,4 К), а для работы в диапазоне температур 20,4–20,8 К создавалось повышенное давление паров над жидким водородом. В интервале 4,2–14 К образец охлаждался парами гелия. В зависимости от температурного диапазона температура образца определялась по давлению насыщенных паров или медь-константановой термопарой.

Изменение магнитного момента образца регистрировалось индукционным методом. Величины полей магнитных переходов определялись по положению максимумов всплесков магнитной восприимчивости на зависимости $dM(H)/dH$ (фазовые переходы 1-го рода) и по положению точек перегиба при ступенчатоподобном изменении восприимчивости (фазовые переходы 2-го рода).

Индукцированная магнитным полем электрическая поляризация вдоль оси $a \parallel x$ определялась методом, который использовался в работе [16]. В основе этого метода лежит измерение электрического потенциала, возникающего на поверхности образца при его поляризации. В качестве проводящего покрытия использовалась серебряная паста, которая наносилась на естественную грань (100) образца или на полированную плоскость (100) второго образца. Сигнал с проводящего покрытия, пропорциональный поляризации образца, поступал на электрометрический усилитель. Исследования магнитоэлектрического эффекта проводились в двух температурных диапазонах: 1,6–4,2 и 14–20,4 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Магнитные измерения

Проведенные ранее измерения намагниченности LiCoPO_4 в сильных магнитных полях при гелиевых температурах выявили трехступенчатый характер разрушения антиферромагнитного упорядочения [15]. При повышении температуры образца изменяется не только форма всплесков восприимчивости и величин полей переходов, но и их число. На рис. 1 показана полевая зависимость дифференциальной магнитной

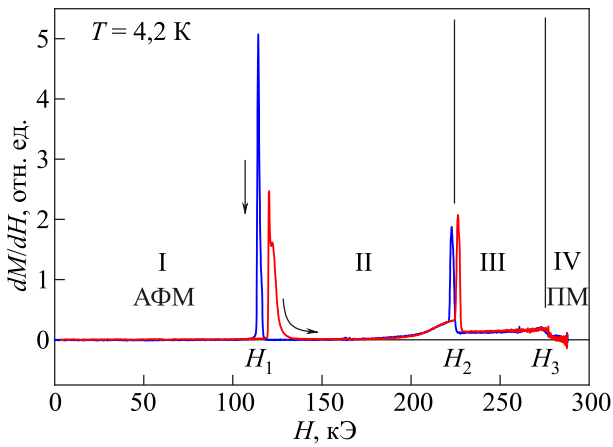


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости LiCoPO_4 от напряженности импульсного магнитного поля, исходная температура образца $T = 4,2$ К.

восприимчивости dM/dH , полученная при исходной температуре $T_i = 4,2$ К. На кривой отчетливо видны всплески в окрестностях полей $H_1 = 121$ кЭ и $H_2 = 226$ кЭ и ступенчатое изменение в поле $H_3 = 276$ кЭ. Зависимости $M(H)$, полученные в возрастающем и убывающем полях при гелиевых температурах, мало отличаются между собой, но при повышении температуры вследствие диссипативных процессов и необратимого нагрева образца различия бывают более существенными. В дальнейшем представлены только зависимости $dM(H)/dH$, полученные на переднем фронте импульса, в возрастающем поле.

Изменения полевых зависимостей магнитной восприимчивости в окрестности переходов в полях H_1 и H_2 во всем диапазоне температур T_i от 1,6 до 20,8 К иллюстрируются на рис. 2 и 3. В интервале 1,6–4,2 К температура заметно не влияет на величину поля перехода H_1 и двойную структуру всплеска восприимчивости, но при повышении температуры структура всплеска изменяется: обе его компоненты расширяются и становятся неразрешимыми. Всплеск становится отчетливо асимметричным, а затем сильно расширяется и приобретает слабо выраженную структуру ($T_i = 10$ –13 К). Вблизи температуры $T_i = 8,5$ К в области существования фазы II в поле $H^* \approx 140$ кЭ появляется новая особенность — ступенчато-подобное изменение восприимчивости (рис. 2(a)), которое с ростом температуры принимает форму всплеска. При дальнейшем увеличении температуры ($T_i > 12$ К) всплески H_1 и H^* сближаются. При этом интенсивность всплеска в H_1 заметно уменьшается, а второго (H^*) возрастает. Вблизи 17 К первый всплеск становится неразрешимым, и далее регистрируется только один всплеск.

Такая сложная картина поведения магнитной восприимчивости говорит о появлении в высокополевой фазе II при температурах выше 8,5 К еще одной линии фазовых переходов. Эта линия заканчивается конечной критиче-

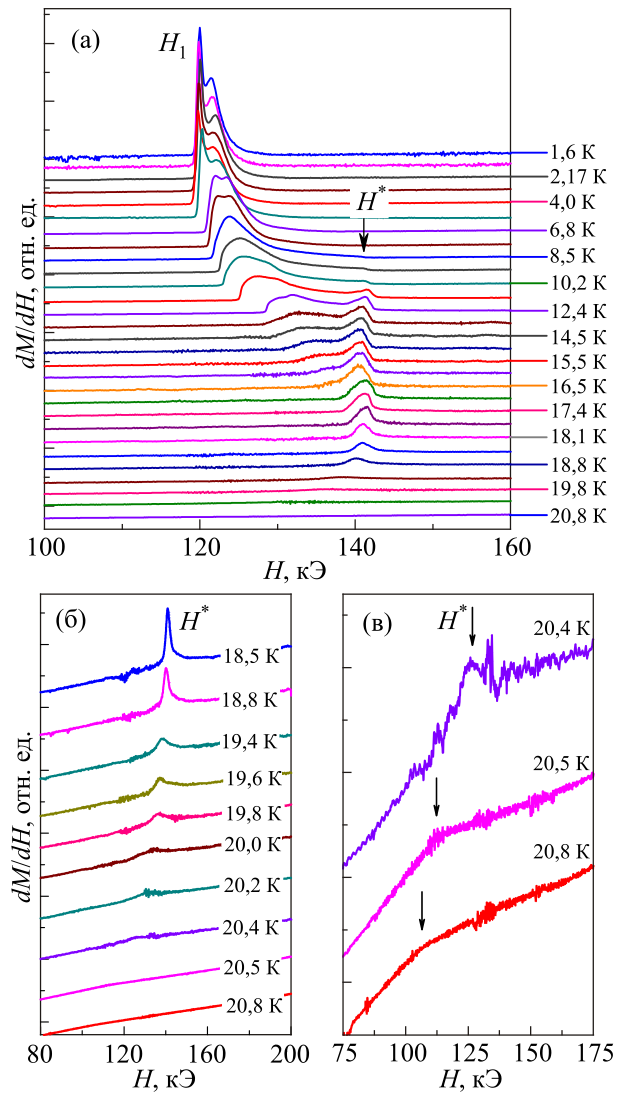


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурная эволюция дифференциальной магнитной восприимчивости в окрестности поля первого фазового перехода (H_1) (возрастающее поле): в диапазоне начальных температур образца 1,6–20,8 К (а), в отдельных температурных диапазонах при увеличенном масштабе (б), (в). Кривые разнесены по вертикали.

ской точкой, координаты которой соответствуют начальной температуре образца $T_{cr1,i} \approx 8,5$ К и напряженности магнитного поля $H_{cr1} \approx 140$ кЭ. Линия переходов $H^*(T)$ сходится с линией переходов $H_1(T)$ в критической точке при $T_{cr2,i} \approx 16,5$ К (см. рис. 2(a) и рис. 7). Заметим, что линия $H^*(T)$, как линия переходов первого рода, имеющая конечную точку, должна разделять магнитные фазы, имеющие одинаковую симметрию. Фазы не должны отличаться симметрией параметра дальнего порядка, но отличаются значениями его величины и степенью ближнего спинового упорядочения. В окрестности температуры Нееля положение особенностей на зависимостях $dM(H)/dH$ можно проследить (как это видно на рис. 2(б) и (в)) до температур около 20,8 К. Стрелками отмечены положения перегибов на зависимостях.

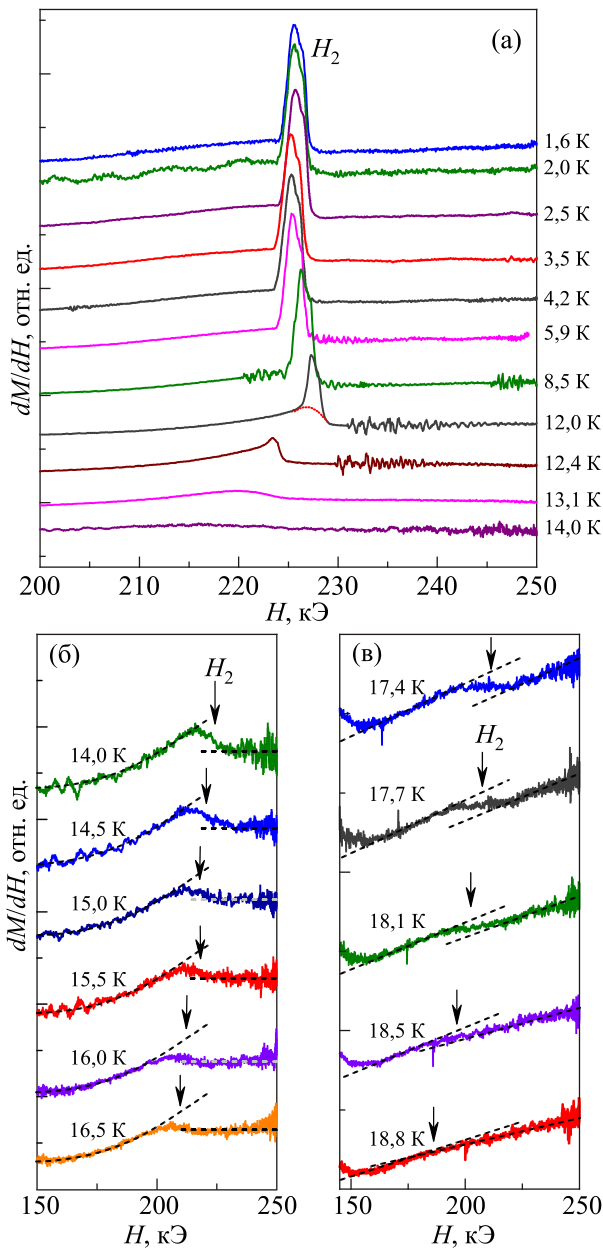


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурная эволюция дифференциальной магнитной восприимчивости LiCoPO_4 в окрестности поля второго фазового перехода (H_2) (возрастающее поле): (а) уменьшение амплитуды всплеска восприимчивости вплоть до его исчезновения, пунктирная линия (кривая при 12,0 К ограничивает область интегрирования под всплеском); (б) и (в) ступенчато-подобные изменения восприимчивости при $T_i \geq 14$ К, стрелками указаны поля, интерпретируемые нами как поля фазовых переходов 2-го рода.

Температурная зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости в окрестности фазового перехода в магнитное состояние III со значением намагниченности, близким к $2/3 M_S$, и последующим линейным ее увеличением представлена на рис. 3(а)–(в). Обращает на себя внимание область перед всплеском в поле H_2 (см. также рис. 1), где наблюдается плавное увеличение восприимчивости, близкое на начальном

участке к экспоненциальному [15]. Такое поведение восприимчивости может быть обусловлено тепловыми флуктуациями — индуцированными температурой случайными переориентациями магнитных моментов удаленных друг от друга ионов Co^{2+} . Благодаря этим процессам образуются кластеры, структура которых близка к структуре фазы III в поле H_2^+ , при которой намагниченность кристалла близка к $2/3 M_S$. Энергия активации такого процесса линейно уменьшается с увеличением напряженности магнитного поля. При достижении критического значения числа таких кластеров происходит самоорганизация спиновой структуры всего образца, скачок намагниченности и всплеск восприимчивости. Заметим, что величина намагниченности образца непосредственно перед скачком в поле H_2 , равная $0,55 M_S$, близка к величине $M_I(1 - \rho_{\text{per}}) + M_{\text{II}}\rho_{\text{per}} = 0,53 M_S$, где $M_I = 1/3 M_S$, $M_{\text{II}} = 2/3 M_S$, а $\rho_{\text{per}} = 0,59$ — порог перколяции для задачи узлов на квадратной решетке.

Полуширина всплеска в поле H_2 составляет около 2 кЭ и существенно превышает интервал существования (около 200 Э) термодинамически равновесной двухфазной доменной структуры, которая может образоваться при фазовом переходе первого рода со скачком намагниченности $\Delta M = 55$ Гс. Существование заметной структуры всплеска может говорить об образовании промежуточных магнитных структур в узком интервале полей при переходе из фазы II в фазу III.

С ростом температуры амплитуда всплеска в поле H_2 уменьшается, и при температуре около 12,4 К на кривой $dM(H)/dH$ уже наблюдается ступенчатое изменение восприимчивости, что свидетельствует об изменении рода фазового перехода (рис. 3(а)). Температурные изменения формы кривой и значения полей переходов можно проследить на рис. 3(б) и (в), где кривые представлены в увеличенном масштабе. Нами была предпринята попытка определить координаты точки изменения рода фазового перехода. Экспериментальным критерием идентификации фазового перехода 1-го рода является наличие всплеска на зависимостях $dM(H)/dH$. Температурная зависимость площади под всплеском восприимчивости (или величины скачка магнитного момента) $S(T)$ приведена на рис. 4. Экстраполяция $S(T)$ к нулевому значению дает температурное положение точки смены рода фазового перехода на диаграмме. Естественно предположить, что линия переходов III \rightarrow IV заканчивается в этой точке ($T_{i,\text{cr}3} = 12,6$ К, $H_{\text{cr}3} = 225$ кЭ). В ней при движении со стороны высоких температур по линии фазовых переходов, разграничивающей упорядоченное состояние и парамагнитную фазу IV, происходит расщепление этой линии на линию переходов первого рода ($H_2(T)$) и линию переходов второго рода ($H_3(T)$), которые ограничивают область существования фазы III. Таким образом, при температурах T_i выше 12,6 К может существ-

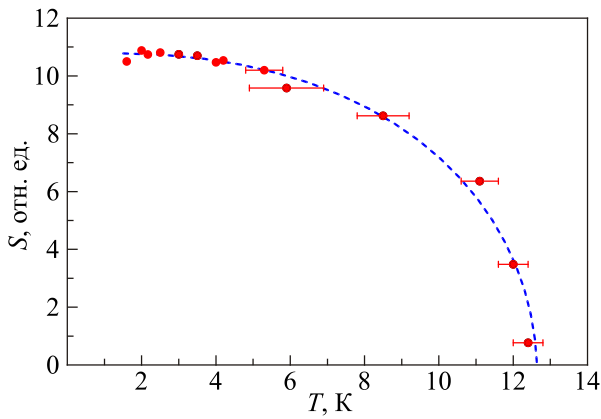


Рис. 4. Зависимость площади под всплеском дифференциальной восприимчивости $dM(H)/dH$, наблюдающимся при втором фазовом переходе, от температуры.

водить только один переход второго рода, разделяющий высокополевою фазу II и парамагнитную фазу. Отметим, что отсутствие при $T_i > 12,4$ К высокополеовой фазы III подтверждается также тем, что электрическая поляризация в полях $H > H_1$ при $T_i > 14$ К в экспериментах не наблюдается (см. рис. 6(б)).

Переход LiCoPO_4 в насыщенное парамагнитное состояние происходит в поле $H_3 \sim 282$ кЭ (при $T = 1,7$ К) и характеризуется типичной ступенчато-подобной особенностью на зависимости $dM(H)/dH$ (рис. 5). С ростом температуры поле перехода уменьшается и при 4,2 К составляет 276 кЭ. Наблюдаемое ступенчатое изменение восприимчивости свидетельствует, что переход из фазы III в насыщенное парамагнитное состояние представляет собой переход второго рода. С дальнейшим увеличением температуры особенность размывается, и определить поля переходов H_3 при более высоких температурах не удается.

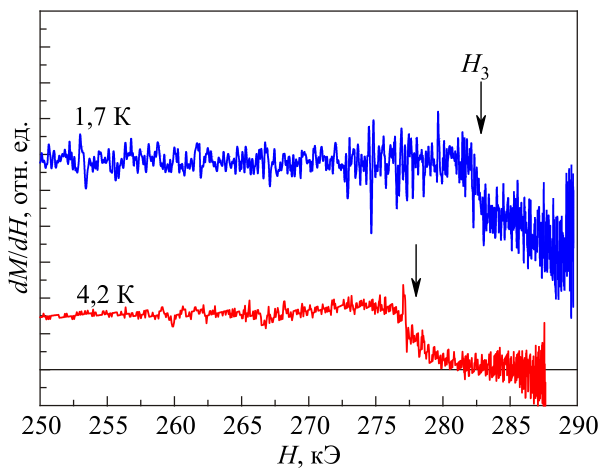


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Излом на зависимости $dM(H)/dH$ при переходе кристалла в состояние близкое к насыщенному парамагнитному.

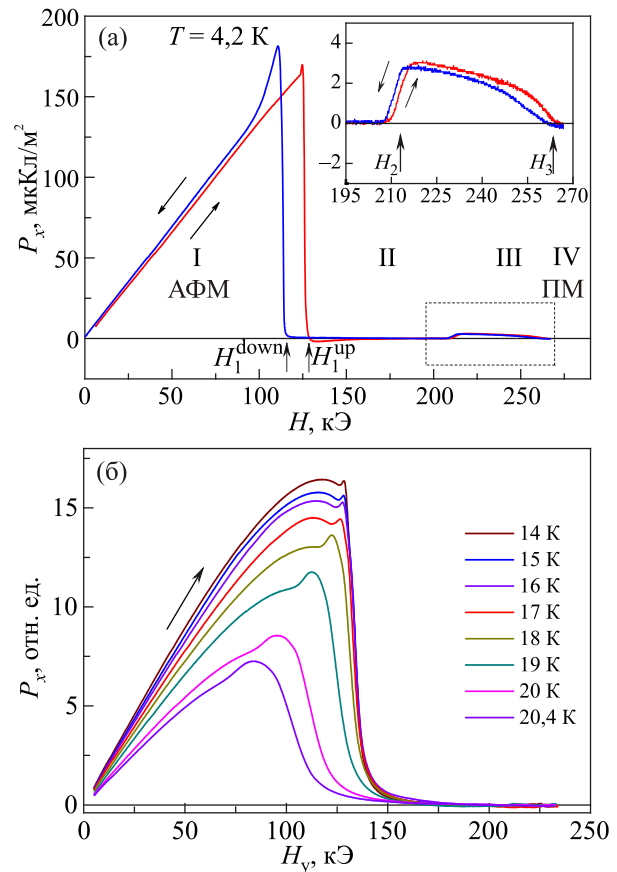


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Электрическая поляризация LiCoPO_4 : при $T_i = 4,2$ К (а) и в интервале температур 14–20,4 К (б).

Магнитоэлектрические измерения

Результаты измерений индуцированной полем $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ электрической поляризации кристалла LiCoPO_4 в направлении оси a приведены на рис. 6. При температурах 1,6–4,2 К хорошо видны три фазовых перехода в полях H_1 , H_2 и H_3 (рис. 6(а)). Кроме линейного по полю изменения поляризации в полях $H < H_1$ (антиферромагнитная фаза I) и ее исчезновения при переходе в H_2 наблюдается повторное появление электрической поляризации при переходе в фазу III. Скачкообразное изменение поляризации в полях H_1 , H_2 и плавное ее уменьшение до нуля в поле H_3 хорошо согласуется с поведением дифференциальной магнитной восприимчивости и с интерпретацией переходов в полях H_1 , H_2 и H_3 как двух переходов 1-го и одного перехода 2-го рода, соответственно. При $T_i > 14$ К электрическая поляризация в полях больших H_1 не наблюдалась вплоть до максимального 240 кЭ. С ростом температуры наблюдается уширение области изменений поляризации и уменьшение ее величины при первом фазовом переходе (H_1) (рис. 6(б)). Уширение области перехода не дает возможности определить пороговые поля при исходных водородных температурах. Отметим, что полученные из магнитоэлектрических измерений значения

полей переходов при гелиевых температурах немного отличаются от значений, полученных из измерений магнитной восприимчивости. Нельзя исключить, что это различие связано с погрешностью ориентации магнитного поля вдоль оси b , так как магнитные и магнитоэлектрические измерения проводились при различных установках образцов.

Наблюдавшиеся особенности магнитной восприимчивости дали возможность построить адиабатическую диаграмму магнитных превращений LiCoPO_4 в координатах магнитное поле–исходная температура образца. Она представлена на рис. 7. Все поля переходов определялись на переднем фронте импульса, в возрастающем поле. Поэтому из-за наличия гистерезисов намагничивания приведенные на диаграмме значения пороговых полей для фазовых переходов 1-го рода H_1 и H_2 не точно соответствуют полям термодинамического равновесия фаз и немного завышены (не более чем на 4 кЭ).

Для восстановления изотермической фазовой диаграммы в координатах магнитное поле – температура образца необходимо учесть изменения температуры, обусловленные магнитокалорическим эффектом и диссипативными процессами. Влияние магнитокалорического эффекта можно оценить до полей первого перехода, воспользовавшись результатами измерений намагниченности, сделанными в стационарных полях при изотермических условиях и приведенными в работах [13,14]. Сопоставляя температуры полей фазовых переходов H_1 , полученных нами в импульсных полях, с полями переходов, полученных в [13,14,] и показанных на рис. 7 пунктирной линией, можно видеть, что охлаждение антиферромагнитного образца в импульсных полях до $H_1(T)$ может составлять 5–6 К при его исходной температуре около 20 К. Отсюда следует, что

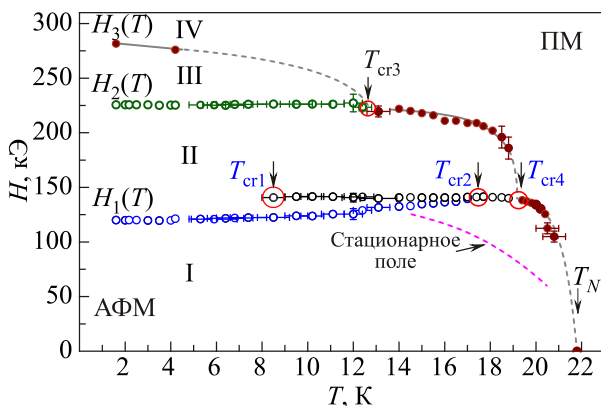


Рис. 7. (Онлайн в цвете) (H, T_i) -диаграмма магнитных фазовых переходов в кристалле LiCoPO_4 , индуцируемых импульсным магнитным полем. T_i — исходная температура образца перед включением импульса поля. Кружками обозначены области существования критических точек. Пунктирной линией показана зависимость $H_1(T)$, полученная в стационарном магнитном поле [12,13].

критической точке T_{cr4} на изотермической диаграмме может соответствовать температура 13 К, а точке T_{cr2} — около 11 К. Учитывая то, что кристалл в фазе II также должен охлаждаться при адиабатическом намагничивании, температура критической точки T_{cr3} на изотермической диаграмме может быть меньше 6–7 К. Отметим, что эти оценки не противоречат результатам работы [17].

Что касается структуры высокополевых фаз, то сложная картина диаграммы последовательных переходов, ведущих к полному разрушению антиферромагнитной структуры в LiCoPO_4 , указывает на существенную роль конкуренции обменных взаимодействий и на влияние различия ориентаций осей локальной магнитной анизотропии. В LiCoPO_4 оси локальной анизотропии в узлах Co^{2+} не совпадают с осью b , оставаясь попарно коллинеарными [24]. Модель изинговского антиферромагнетика с одинаково направленными вдоль b локальными осями анизотропии удовлетворительно объясняет переход в H_1 , плато и величину намагниченности в фазе II, равную $1/3 M_S$, а также переход в состояние с намагниченностью $2/3 M_S$ в поле H_2 . Фаза II с намагниченностью, равной $1/3 M_S$, имеет утроенную магнитную ячейку, как и в коллинеарной модели Изинга, но, как выявлено в [17], является слабо неколлинеарной и модулированной вдоль другой оси. На наш взгляд, обнаруженная в этой фазе линия фазовых переходов 1-го рода с концевой критической точкой может быть связана с изменениями меры ближней упорядоченности поперечных спиновых компонент. Что касается фазы III, то ее структура не соответствует сменяющим друг друга многоподрешеточным коллинеарным состояниям модели Изинга [15], а подобна, согласно [17], близкой к насыщению спин-флоп фазе обычного одноосного антиферромагнетика.

Заключение

Исследования дифференциальной магнитной восприимчивости и электрической поляризации LiCoPO_4 в сильных магнитных полях выявили, что в низкотемпературной области, при $T < 8$ К, разрушение спонтанного антиферромагнитного упорядочения в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ происходит путем трех магнитных фазовых превращений. Первые два из них являются фазовыми переходами 1-го рода, которые, возможно, являются усложненными и двойными, а третий является фазовым переходом 2-го рода. При более высоких температурах в области существования второй высокополевой магнитной фазы II выявлены особенности, которые свидетельствуют о существовании линии фазовых переходов, при которых магнитная симметрия кристалла не изменяется. Они указывают на то, что в этой фазе может отсутствовать дальний порядок для поперечных спиновых компонент.

Построена адиабатическая магнитная (H, T_i) фазовая диаграмма в координатах магнитное поле $\mathbf{H}||\mathbf{b}$ — исходная температура образца T_i. Диаграмма содержит линию фазовых переходов H*(T), которая имеет конечную критическую точку с координатами H_{cr1} = 131 кЭ, T_{cr1,i}^{adiabat} = 8,5 К, и точку слияния трех линий фазовых переходов при H_{cr2} = 141 кЭ, T_{cr2,i}^{adiabat} = 17,4 К (T_{cr2}^{isoterm} ~ 11 К).

Сделан вывод о существовании критической точки, в которой сходятся линия переходов H₂(T) между высокополевыми фазами с линией переходов H₃(T) из фазы II в насыщенное парамагнитное состояние, и в которой сосуществуют парамагнитная и обе высокополевые магнитные фазы II и III. Определены ее координаты на адиабатической фазовой диаграмме H_{cr3} = 225 кЭ T_{cr3,i}^{adiabat} = 12,6 К.

1. M. Mercier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut, *C.R. Acad. Sci. Paris B* **264**, 979 (1967).
2. F. Kubel, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **209**, 755 (1994).
3. M. Mercier, *Rev. Gen. Electr.* **80**, 143 (1971).
4. J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 147 (1994).
5. Hans Schmid, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434201 (2008).
6. D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. B* **65**, 224414 (2002).
7. R.P. Santoro, R.E. Newnham, and S. Nomura, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 655 (1966).
8. P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
9. R.P. Santoro and R.E. Newnham, *Acta Crystallogr.* **22**, 344 (1967).
10. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид, *ФНТ* **27**, 1208 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 895 (2001)].
11. Н.Ф. Харченко, В.А. Десненко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **28**, 896 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 646 (2002)].
12. M. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.M. Kharchenko, H. Schmid, and J.-P. Rivera, *Ukr. J. Phys. Opt.* **1**, 16 (2000).
13. A. Szewczyk, M.U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Diduszko, Yu. Kharchenko, and M.F. Kharchenko, and H. Schmid, *Phys. Rev. B* **84**, 104419 (2011).
14. H. Wiegelman, *PhD Thesis*, University of Konstanz, Konstanz (1995).
15. Н.Ф. Харченко, В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, *ФНТ* **36**, 605 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 558 (2010)].
16. В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко, *ФНТ* **42**, 362 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 280 (2016)].
17. Ellen Fogh et al., eprint arXiv:1706.05203 (2017).
18. M. Mercier, *Ph.D. Thesis*, Université de Grenoble (1969).
19. V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, A.V. Yeremenko, H. Schmid, J.-P. Rivera, and S. Gentil, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 288 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 203 (2002)].
20. Ф. Фрюнгель, *Импульсная техника. Генерирование и применение разрядов конденсаторов*, Энергия, Москва (1965).
21. A.R. King and D. Paquette, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 662 (1973).
22. K.L. Dudko, V.V. Eremenko, and V.M. Fridman, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **68**, 2315 (1975).
23. В.В. Еременко, Н.Ф. Харченко, Л.И. Белый, М. Гийо, А. Маршан, П. Фельдман, *ЖЭТФ* **89**, 1712 (1985).
24. Kunihiro Yamauchi and Silvia Picozzi, *Phys. Rev. B* **81**, 024110 (2010).

(H, T_i) diagram of magnetic transformations induced by pulse magnetic field in antiferromagnetic LiCoPO₄

V.M. Khrustalyov, V.M. Savytsky,
and M.F. Kharchenko

The differential magnetic susceptibility and electric polarization of an antiferromagnetic LiCoPO₄ crystal in a pulsed magnetic field up to 290 kOe applied along the antiferromagnetism vector of the spin-ordering main mode ($\mathbf{H}||\mathbf{b}$) are studied in the range of initial sample temperatures from 1.6 to 20.8 K. An adiabatic (H, T_i) diagram of magnetic phase transitions is constructed. In addition to the three transitions found earlier at helium temperatures, at higher temperatures, features were revealed that indicate the existence of a first-order phase transition line in the high-field phase II, which ends with the critical point. The coordinates of the critical point are also determined, in which the lines of phase transitions bordering the region of existence of the high-field phase III converge with the line of phase transitions from phase II to the saturated paramagnetic phase.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnetic materials;
75.30.Kz Magnetic phase transitions;
75.60.Ej Magnetization of magnetic materials.

Keywords: LiCoPO₄, antiferromagnet, magnetic phase transitions, pulse magnetic field, magnetic phase diagram, magnetoelectric effect.