

УДК 538.1

©1995

## МАГНИТОУПРУГИЕ АНОМАЛИИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ВАНАДАТОВ $RVO_4$

*З.А.Казей, Н.П.Колмакова*

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова  
(Поступила в Редакцию 16 августа 1994 г.)

Проведены систематические экспериментальные и теоретические исследования теплового расширения редкоземельных (РЗ) ванадатов  $RVO_4$  ( $R = Gd-Tm$ ). Обнаружен значительный магнитоупругий вклад РЗ ионов в тепловое расширение исследованных ванадатов, а также существенное различие этого вклада для ванадатов и фосфатов. Показано, что аномалии теплового расширения  $RVO_4$  хорошо описываются температурными зависимостями квадрупольных моментов РЗ ионов, рассчитанных по известным параметрам кристаллического поля. Сделаны оценки полносимметричных магнитоупругих констант и проведено сравнение магнитоупругих аномалий теплового расширения РЗ ванадатов и РЗ фосфатов с учетом различия кристаллических полей этих двух групп цирконов.

Редкоземельные (РЗ) ванадаты относятся к классу интенсивно исследуемых ян-теллеровских эластиков с тетрагональной структурой циркона с общей формулой  $RXO_4$ , где  $R$  — РЗ ион, а  $X$  — ион  $V$ ,  $As$  или  $P$ . Известно, что в РЗ цирконах помимо сильного одноионного магнитоупругого взаимодействия часто присутствует также парное квадрупольное или ян-теллеровское взаимодействие [1]. Исследования одноионных магнитоупругих и парных квадрупольных констант взаимодействия различной симметрии в РЗ цирконах показывают, что все они, вообще говоря, сравнимы по величине и могут существенно влиять на магнитные и магнитоупругие свойства этих соединений.

Полное число констант взаимодействия для кристалла тетрагональной симметрии в общем случае достигает девяти, и они должны быть определены независимым образом, например, в рамках формализма восприимчивостей [2] с использованием экспериментальных данных по нелинейной восприимчивости, парастрикции и магнитоупругим аномалиям упругих констант. Магнитоупругие вклады в эти характеристики зависят как от индивидуальных свойств РЗ иона, определяемых его спектром и волновыми функциями, так и от магнитоупругих коэффициентов, определяемых главным образом свойствами матрицы. Хорошо апробированный формализм восприимчивостей, использующий реальный спектр и волновые функции РЗ иона, позволяет разделить эти два вклада. Наиболее простым и достоверным экспериментальным методом определения полносимметричных, т.е. не приводящих к понижению исходной тетрагональной симметрии, магнитоупругих констант (кубической  $B^{\alpha 1}$  и тетрагональной  $B^{\alpha 2}$ ) является, на наш взгляд, исследование магнитоупругих аномалий теплового расширения.

Систематические экспериментальные и теоретические исследования магнитоупругих и квадрупольных взаимодействий проведены для множества РЗ интерметаллических соединений с кубической структурой [3,4] и в гораздо меньшем объеме с тетрагональной [5]. Аналогичные исследования для окисных РЗ соединений не так многочисленны. Можно отметить работы, в которых исследованы магнитоупругие аномалии теплового расширения РЗ алюминатов- и галлатов-гранатов [6], а также РЗ фосфатов со структурой циркона [7].

Подчеркнем, что наиболее информативны и интересны систематические исследования магнитоупругих взаимодействий (так же как и кристаллического поля (КП)) по ряду РЗ соединений с данной структурой. При таком подходе имеется возможность проследить за изменением магнитоупругих констант по ряду РЗ соединений с данной структурой, сравнить магнитоупругие константы для различных структур и таким образом связать их с особенностями кристаллической структуры и структурными характеристиками. Это в свою очередь позволяет приблизиться к более глубокому пониманию магнитоупругих взаимодействий на микроскопическом уровне.

Целью настоящей работы являлось исследование вклада магнитоупругого взаимодействия в тепловое расширение РЗ ванадатов. Ранее аналогичные исследования были проведены для серии РЗ фосфатов со структурой циркона с тяжелыми РЗ ионами [7]. Параметры кристаллического поля для РЗ ванадатов и фосфатов заметно отличаются, причем наиболее существенное отличие состоит в том, что параметр второго порядка  $B_2^0$  имеет разные знаки для этих групп цирконов. По этой причине одни и те же РЗ ионы имеют сильно различные спектры и, следовательно, ведут себя совершенно по-разному в этих родственных структурах. Поэтому несомненный интерес представляет систематическое исследование магнитоупругих взаимодействий для серии РЗ ванадатов и последующее их сравнение с РЗ фосфатами с учетом различия кристаллических полей и структурных параметров.

## 1. Теоретическое рассмотрение

Для расчета вклада РЗ иона в тепловое расширение ванадатов мы используем гамильтониан, включающий в себя гамильтониан кристаллического поля  $H_1$  и магнитоупругий гамильтониан  $H_2$ . Поскольку вклад РЗ иона в тепловое расширение не зависит от парных квадрупольных взаимодействий низкой симметрии [7], в гамильтониане опущены члены, описывающие это взаимодействие.

Что касается полносимметричного парного квадрупольного взаимодействия, характеризуемого константой  $K^\alpha$ , оно в принципе может вносить вклад в тепловое расширение. Причем оба типа полносимметричных взаимодействий (одноионное магнитоупругое ( $B^{\alpha 1}$  и  $B^{\alpha 2}$ ) и парное квадрупольное ( $K^\alpha$ )) помимо прямого вклада в тепловое расширение дают дополнительный вклад через влияние на спектр РЗ иона. Действительно, результирующая константа полносимметричных взаимодействий  $G^\alpha$ , являющаяся функцией  $B^{\alpha 1}$ ,  $B^{\alpha 2}$  и  $K^\alpha$ , обуславливает некоторую добавку  $G^\alpha < O_2^0 > O_2^0$  к члену кристаллического поля второго порядка  $B_2^0 O_2^0$  и, таким образом, спонтанное изменение с

температурой спектра РЗ иона. Реальные величины одноионных и парных квадрупольных констант взаимодействия, однако, таковы, что максимальная величина этого вклада при низких температурах не превышает 5–7% от статического параметра кристаллического поля  $B_2^0$  и может оказывать заметное влияние только на квазивырожденные низколежащие уровни РЗ иона, как происходит, например, для иона ТЬ в структуре фосфата [8].

Для кристалла тетрагональной симметрии гамильтониан КП имеет известный вид

$$H_1 = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

где  $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$  — параметры Стевенса,  $B_n^m$  — параметры КП,  $O_n^m$  — эквивалентные операторы.

Магнитоупругий гамильтониан в квадрупольном приближении, линейный по компонентам тензора деформации  $\varepsilon^\mu$  [9] (гармоническое приближение), определяется пятью независимыми магнитоупругими коэффициентами  $B^\mu$ , из которых только полносимметричные константы  $B^{\alpha 1}$  и  $B^{\alpha 2}$  существенны для рассчитываемого магнитоупругого вклада

$$H_2 = -\alpha_J (B^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} \varepsilon^{\alpha 2}) O_2^0, \quad (2)$$

где  $O_2^0 = 3Q_{zz} = 3J_z^2 - J(J+1)$ .

Упругая энергия тетрагонального кристалла при учете только полносимметричных деформаций определяется через симметризованные компоненты тензора деформации следующим образом [9]:

$$E = \frac{1}{2} C_0^{\alpha 1} (\varepsilon^{\alpha 1})^2 + C_0^{\alpha 1 2} \varepsilon^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 2} + \frac{1}{2} C_0^{\alpha 2} (\varepsilon^{\alpha 2})^2, \quad (3)$$

где  $C_0^\mu$  — симметризованные упругие постоянные решетки без учета магнитных взаимодействий. Связь между  $\varepsilon^\mu, C^\mu$  и декартовыми компонентами  $\varepsilon_{ij}, C_{ij}$  приведена, например, в [2].

РЗ вклад в тепловое расширение решетки можно найти обычным образом из условия минимума свободной энергии, содержащей упругий и магнитоупругий члены. Для параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки получаем

$$\frac{\Delta c_{p3}(T)}{\sqrt{3}c_0} = \frac{B^{\alpha 1} (C_0^{\alpha 2} - \sqrt{2}C_0^{\alpha 1 2}) + B^{\alpha 2} (\sqrt{2}C_0^{\alpha 1} - C_0^{\alpha 1 2})}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 1 2})^2} Q_0(T), \quad (4)$$

$$\frac{\Delta a_{p3}(T)}{\sqrt{3}a_0} = \frac{B^{\alpha 1} (C_0^{\alpha 2} + C_0^{\alpha 1 2}/\sqrt{2}) - B^{\alpha 2} (C_0^{\alpha 1}/\sqrt{2} + C_0^{\alpha 1 2})}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 1 2})^2} Q_0(T), \quad (4a)$$

где  $Q_0(T) = \alpha_J \langle Q_{zz} \rangle = \frac{1}{3} \alpha_J \langle O_2^0 \rangle = \frac{1}{3} \alpha_J \frac{1}{2} \sum_n \langle n | O_2^0 | n \rangle \exp(-E_n/k_B T)$ ,  $E_n$  и  $|n\rangle$  — спектр и волновые функции РЗ иона, полученные для гамильтониана кристаллического поля  $H_1$ .

Таким образом, РЗ вклад в тепловое расширение кристалла определяется изменением с температурой квадрупольных моментов РЗ ионов  $Q_0$ , которые могут быть рассчитаны численно по известным параметрам КП.

## 2. Образцы и методика измерений

Измерения были проведены на монокристаллических образцах, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя расплава  $\text{PbO-PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-H}_3\text{BO}_3$ .

Рентгенографические исследования параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной элементарной ячейки проводились на дифрактометре «Гейгер-флекс» с проточным гелиевым криостатом CF-108 (Oxford Instruments). Температурные измерения были выполнены на монокристаллических пластинках с естественными кристаллическими гранями (100) по рефлексам (10.00) (излучение  $\text{CuK}\beta$ ,  $2\theta \sim 150\div 160^\circ$ ) и (008) (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $2\theta \sim 152\div 160^\circ$ ). Относительная ошибка измерения параметров  $a$  и  $c$  по температуре составляла  $\delta a/a \approx \delta c/c \approx \text{ctg}\theta\Delta\theta \approx 10^{-5}$  ( $\Delta\theta \approx 0.003^\circ$ ).

## 3. Экспериментальные результаты

Для большинства ванадатов с тяжелыми РЗ ионами было обнаружено похожее изменение параметров решетки с температурой, отличающееся лишь величинами магнитоупругих аномалий и характерных температур (рис. 1–3). Рассмотрим особенности теплового расширения РЗ ванадатов более подробно на примере  $\text{DyVO}_4$ . На рис. 1 приведены экспериментальные температурные зависимости параметров  $a$  и  $c$  (кривые 1 и 2) тетрагональной элементарной ячейки  $\text{DyVO}_4$ . Для удобства сравнения приведены относительные изменения этих параметров, нормированные на их значения при комнатной температуре,  $\Delta a/a = a(T)/a_0 - 1$ ,  $\Delta c/c = c(T)/c_0 - 1$ , где  $a_0 = a(290\text{ K})$ ,  $c_0 = c(290\text{ K})$ . Сплошными линиями на рис. 1 показаны аналогичные зависимости для  $\text{GdVO}_4$ , для которого магнитоупругий вклад  $S$  иона  $\text{Gd}$  в тепловое расширение должен быть мал. По этой причине зависимости  $\Delta a/a$  и  $\Delta c/c$

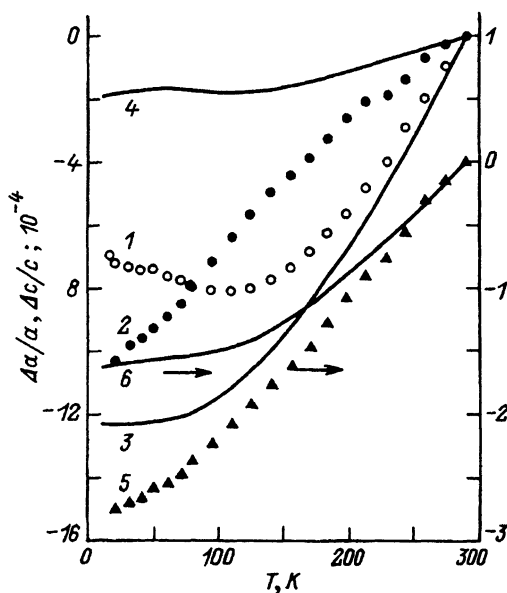


Рис. 1. Относительные изменения с температурой параметров  $\Delta a/a$  (1) и  $\Delta c/c$  (2) и объема  $\Delta V/V$  (5) тетрагональной элементарной ячейки  $\text{DyVO}_4$ .

Для сравнения показаны аналогичные зависимости  $\Delta a/a$  (3),  $\Delta c/c$  (4) и  $\Delta V/V$  (6) для  $\text{GdVO}_4$ .

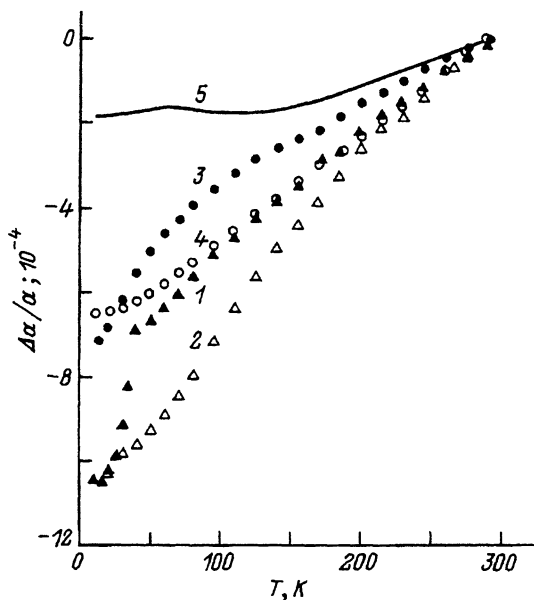


Рис. 2. Относительные изменения с температурой параметра  $\Delta a/a$  тетрагональной элементарной ячейки РЗ ванадатов.

1 —  $\text{TbVO}_4$  ( $a(290 \text{ K}) = 7.1789 \text{ \AA}$ ),  
 2 —  $\text{DyVO}_4$  ( $a(290 \text{ K}) = 7.1485 \text{ \AA}$ ), 3 —  
 $\text{HoVO}_4$  ( $a(290 \text{ K}) = 7.1244 \text{ \AA}$ ),  
 4 —  $\text{TmVO}_4$  ( $a(290 \text{ K}) = 7.0705 \text{ \AA}$ ),  
 5 —  $\text{GdVO}_4$  ( $a(290 \text{ K}) = 7.2148 \text{ \AA}$ ).

$\text{GdVO}_4$  могут использоваться для оценки теплового расширения матрицы (или фоновного вклада в тепловое расширение) других ванадатов  $\text{RVO}_4$ .

Отметим прежде всего значительную анизотропию теплового расширения решетки ванадатов: относительное изменение параметров элементарной ячейки  $\text{GdVO}_4$  вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси в интервале температур  $290 \div 10 \text{ K}$  достигает  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  и  $\sim 12.5 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Этим РЗ ванадаты  $\text{RVO}_4$  со структурой циркона отличаются от РЗ фосфатов  $\text{RPO}_4$ , для которых анизотропия теплового расширения решетки не превышает 10% [7]. Причина такого различия

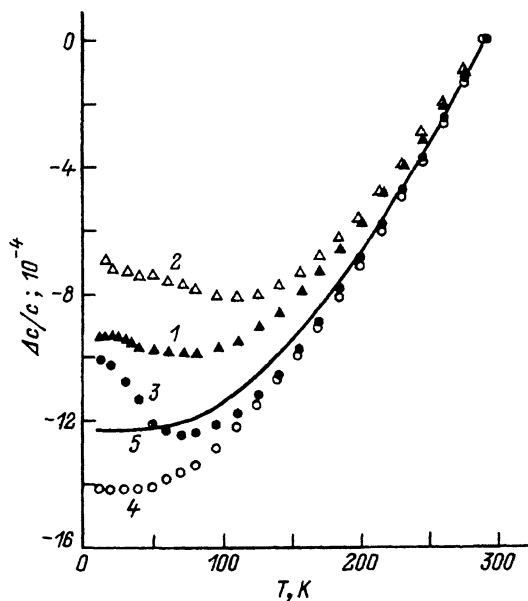


Рис. 3. Относительные изменения с температурой параметра  $\Delta c/c$  тетрагональной элементарной ячейки РЗ ванадатов.

1 —  $\text{TbVO}_4$  ( $c(290 \text{ K}) = 6.3254 \text{ \AA}$ ), 2 —  
 $\text{DyVO}_4$  ( $c(290 \text{ K}) = 6.307 \text{ \AA}$ ), 3 —  $\text{HoVO}_4$   
( $c(290 \text{ K}) = 6.2878 \text{ \AA}$ ), 4 —  $\text{TmVO}_4$   
( $c(290 \text{ K}) = 6.2573 \text{ \AA}$ ), 5 —  $\text{GdVO}_4$   
( $c(290 \text{ K}) = 6.3486 \text{ \AA}$ ).

теплового расширения решетки ванадатов и фосфатов не совсем понятна. Эта анизотропия, по-видимому, не связана прямо со степенью тетрагонального искажения структуры. Действительно, для РЗ ванадатов степень тетрагонального искажения решетки  $a/c - 1$  изменяется от 0.136 для Gd- до 0.128 для Lu-соединений, тогда как для РЗ фосфатов эта величина несколько больше и изменения происходят в интервале от 0.144 до 0.141. Отметим, однако, что РЗ фосфаты наиболее близки к порогу устойчивости структуры циркона: фосфаты с тяжелыми РЗ ионами, включая Tb, кристаллизуются в тетрагональной структуре циркона, тогда как с легкими РЗ ионами ( $R=Pr-Gd$ ) — в моноклинной структуре моноцита.

По сравнению с  $GdVO_4$  параметры  $a$  и  $c$  элементарной ячейки  $DyVO_4$  обнаруживают аномальное температурное поведение. Зависимость  $\Delta a(T)/a$  Dy-ванадата при всех температурах проходит ниже соответствующей зависимости  $GdVO_4$ . Эта зависимость отличается от дебаевской, и на ней наблюдается особенность типа точки перегиба, так что максимум коэффициента теплового расширения  $\alpha_a = (1/a)da/dT$  приходится на температуру  $\sim 100$  К.

Зависимость  $\Delta c(T)/c$  Dy-ванадата (кривая 2 на рис. 1) имеет немонотонный характер с минимумом в районе 100 К, и результирующее тепловое расширение  $DyVO_4$  в исследованной области температуры меньше, чем  $GdVO_4$  (кривая 4 на рис. 4). Коэффициент теплового расширения вдоль тетрагональной оси  $\alpha_c = (1/c)dc/dT$  меняет знак при температуре 100 К, совпадающей с максимумом коэффициента  $\alpha_a$ . Подчеркнем, что структурного фазового перехода в исследованной области температур в  $DyVO_4$  не наблюдается, решетка остается тетрагональной, но меняется степень ее тетрагональности. Аномалии на зависимостях  $\Delta a(T)/a$  и  $\Delta c(T)/c$   $DyVO_4$  обуславливают отрицательную объемную аномалию  $\Delta V(T)/V = 2\Delta a/a + \Delta c/c$  относительно  $GdVO_4$  (ср. кривые 5 и 6 на рис. 1).

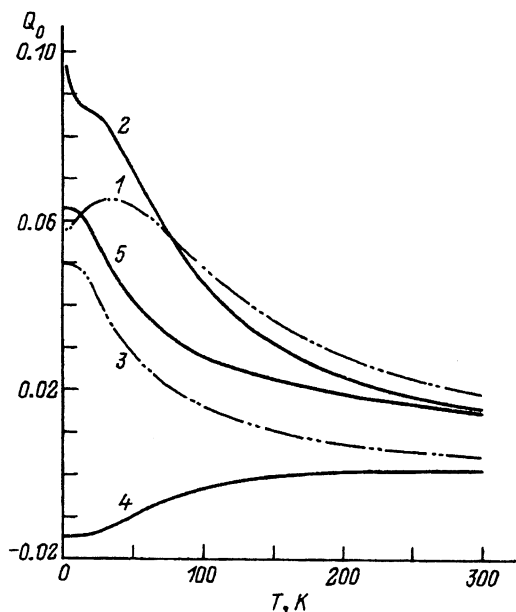


Рис. 4. Рассчитанные температурные зависимости квадрупольного момента  $Q_0$  РЗ ванадатов.

1 —  $TbVO_4$  [11], 2 —  $DyVO_4$  [11], 3 —  $HoVO_4$  [12], 4 —  $ErVO_4$  [13], 5 —  $TmVO_4$  [14]. Параметры КП взяты из цитируемых работ.

Систематических экспериментальных данных по тепловому расширению РЗ ванадатов в литературе нет, можно отметить только работу [10], в которой приведены температурные зависимости параметров  $a$  и  $c$  поликристаллического  $DyVO_4$ . Наши экспериментальные данные согласуются с результатами этой работы, в которой, однако, не обсуждается природа аномалий теплового расширения  $DyVO_4$ .

Для ванадатов  $TbVO_4$ ,  $HoVO_4$  и  $TmVO_4$  наблюдаются похожие аномалии параметров решетки (рис. 2 и 3), о величине которых можно судить по разнице между зависимостями  $\Delta a/a$  и  $\Delta c/c$  данного РЗ ванадата и  $GdVO_4$ . Видно, что для исследованных ванадатов магнитоупругий вклад положителен для параметра  $c$  при всех температурах, но отрицателен для параметра  $a$ . Из рис. 2 и 3 отчетливо видно, что магнитоупругий вклад максимален для  $Dy$ -ванадата и постепенно уменьшается для ванадатов  $Tb$ ,  $Tm$  и  $Ho$ . Для  $TbVO_4$  резкая аномалия на зависимости  $\Delta a/a$  (более точно на зависимости межплоскостного расстояния  $d_{100}$ ) при  $T \approx 35$  К обусловлена орторомбическим искажением кристаллической структуры за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера (КЭЯТ), и ее величина связана со степенью орторомбического искажения структуры. Вдоль тетрагональной оси для  $TbVO_4$  при  $T \approx 35$  К также имеется небольшая аномалия, хотя структурный фазовый переход за счет КЭЯТ, как правило, обуславливает деформацию решетки только в базисной плоскости и не сопровождается изменением объема. Можно предположить, что эта аномалия возникает из-за изменения магнитоупругого вклада вследствие изменения спектра иона  $Tb$  в орторомбической фазе.

Для  $HoVO_4$  магнитоупругий вклад незначителен при температурах выше 100 К, но резко возрастает при более низких температурах. Тепловое расширение  $HoVO_4$  вдоль оси  $c$  больше, чем  $GdVO_4$ , при высоких температурах, но соотношение меняется при низких температурах. Это, на наш взгляд, свидетельствует об отличии фоновного вклада ванадатов  $Ho$  и  $Gd$ . Для  $TmVO_4$  магнитоупругий вклад вдоль оси  $a$  значителен и сравним при низких температурах, например, с ванадатом  $Ho$ . Однако магнитоупругий вклад в тепловое расширение вдоль тетрагональной оси с учетом изменения фоновного вклада ванадатов  $Tm$  и  $Gd$  мал, и не исключено, что он имеет другой знак. Это несколько необычное поведение может быть обусловлено, на наш взгляд, некоторым отличием магнитоупругих констант  $B^{\alpha 1}$  и  $B^{\alpha 2}$  для  $TmVO_4$  по сравнению с другими ванадатами.

Чтобы выделить магнитоупругий вклад РЗ ионов в тепловое расширение, необходимо корректно учесть фоновный вклад. Рентгенографические исследования  $GdVO_4$  позволяют произвести только оценки этого вклада, поскольку он зависит от различных факторов, которые сложным образом меняются по ряду РЗ ионов. Изменение фоновного вклада при изменении молекулярного веса соединения легко учитывается в дебаевской модели теплового расширения. Гораздо сложнее учесть зависимость фоновного вклада от других параметров соединения: параметров решетки, степени тетрагональности, упругих свойств решетки и т.д.

Наибольшая неопределенность при выделении магнитоупругого вклада возникает для параметра  $c$ , когда фоновный вклад и его изменение по РЗ ряду существенны, а величина магнитоупругого вклада мала по сравнению с фоновным. Это ограничивает точное определение магнитоупругого вклада и, как следствие, магнитоупругих констант  $B^{\alpha 1}$  и  $B^{\alpha 2}$  и позволяет провести только оценки этих величин.

По сравнению с  $GdVO_4$  для РЗ ванадатов с  $R=Tb-Tm$  поправки к фоновому вкладу за счет изменения молекулярных весов  $\delta(\Delta a/a)$ ,  $\delta(\Delta c/c)$  отрицательны и монотонно увеличиваются по абсолютной величине от  $Tb$  к  $Tm$ . Это значит, что на рис. 2 и 3 фоновые вклады  $(\Delta a/a)_{ph}$ ,  $(\Delta c/c)_{ph}$ , например, для  $HoVO_4$  пройдут ниже соответствующих зависимостей  $\Delta a/a$  и  $\Delta c/c$  для  $GdVO_4$ , причем разница монотонно увеличивается с понижением температуры, достигая при 10 К величин  $0.09 \cdot 10^{-4}$  и  $0.53 \cdot 10^{-4}$  соответственно. С учетом этой поправки фоновый вклад  $(\Delta c/c)_{ph}$  для  $HoVO_4$  пройдет ниже зависимости  $\Delta c/c$   $GdVO_4$ , т.е. магнитоупругий вклад для параметра  $c$   $HoVO_4$  при всех температурах положителен.

#### 4. Обсуждение результатов

Как следует из формул (4), вклад РЗ ионов в тепловое расширение определяется магнитоупругими коэффициентами  $B^{\alpha 1}$ ,  $B^{\alpha 2}$  и изменением квадрупольного момента  $Q_0 = \frac{1}{3} \rho \langle O_2^0 \rangle$  с температурой. Температурные зависимости квадрупольных моментов  $Q_0$  вычислены нами для известных электронных структур РЗ ионов в структуре ванадата [11-14] (рис. 4). К сожалению, не для всех ванадатов с тяжелыми РЗ ионами в литературе имеются надежные данные по КП. Для некоторых имеются лишь параметры, полученные экстраполяцией от соседних РЗ ионов по процедуре, развитой Моррисоном и Левиттом [15], или для легированных соединений в матрицах ванадатов  $Y$  или  $Lu$ . Подчеркнем, однако, что для большинства макроскопических свойств, и для теплового расширения в том числе, различные наборы параметров КП дают результаты, отличающиеся не более чем на 10-15%.

Отметим некоторые особенности температурных зависимостей квадрупольных моментов  $Q_0$  по ряду РЗ ванадатов (рис. 4). Наибольшее изменение  $Q_0$  в соответствии с экспериментом наблюдается для  $DyVO_4$ . В области температур ниже 40 К имеется резкое возрастание квадрупольного момента для ванадата  $Dy$  и, наоборот, его уменьшение при понижении температуры для ванадата  $Tb$ . Из-за структурных фазовых переходов эти дополнительные низкотемпературные аномалии теплового расширения для концентрированных соединений  $DyVO_4$  и  $TbVO_4$  не наблюдаются, однако они могут быть исследованы в соответствующих разбавленных соединениях. Для  $HoVO_4$  и  $TmVO_4$  изменения квадрупольных моментов в интервале температур 2-300 К подобны и характеризуются резким возрастанием при низких температурах. Соответствующие экспериментальные зависимости теплового расширения для этих двух ванадатов, как уже отмечалось, заметно различаются. Сравнительно редкая ситуация реализуется для  $EgVO_4$ : квадрупольный момент мал и положителен (как и для других ванадатов) при высоких температурах, но меняет знак при понижении температуры.

Величина экспериментально наблюдаемого магнитоупругого вклада в тепловое расширение коррелирует с изменением по ряду РЗ ванадатов рассчитанных температурных зависимостей квадрупольного момента  $Q_0$ , за исключением, может быть,  $TmVO_4$ . Это позволяет сделать вывод о том, что в первом приближении магнитоупругие коэффициенты  $B^{\alpha 1}$  и  $B^{\alpha 2}$  не слишком различаются по ряду РЗ ванадатов. Для



оценки магнитоупругих коэффициентов  $B^{\alpha 1}$  и  $B^{\alpha 2}$  мы использовали экспериментальные данные для  $\text{HoVO}_4$ , имеющего резкую аномалию в области низких температур. Чтобы уменьшить влияние неопределенности фоновного вклада, мы выбрали интервал температур 80–10 К, для которого изменение магнитоупругого вклада  $[\Delta a(T_1)/a - \Delta a(T_2)/a]$  максимально, а изменение фоновного вклада при этом не превышает 10–15% от магнитоупругого.

В интервале температур 80–10 К магнитоупругий вклад для параметров  $a$  и  $c$  ванадата  $\text{Ho}$  составляет  $3.05 \cdot 10^{-4}$  и  $-2.7 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Используя для расчета упругие константы  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{33}$   $\text{HoVO}_4$  из [16] и полагая  $C_{12} \approx C_{13}$ , мы получили следующие величины симметризованных упругих констант (на формульную единицу в  $10^5$  К):  $C_0^{\alpha 1} = 25$ ,  $C_0^{\alpha 2} = 11$ ,  $C_0^{\alpha 12} = 1.7$ . Магнитоупругие константы при этом составляют  $B^{\alpha 1} = -4.2 \cdot 10^3$  К/ион и  $B^{\alpha 2} = 5.9 \cdot 10^3$  К/ион, т.е. константа  $B^{\alpha 2}$  примерно в полтора раза больше и имеет противоположный знак по сравнению с константой  $B^{\alpha 1}$ . Отметим, что для большинства РЗ фосфатов из аномалий теплового расширения получены аналогичные знаки и близкие отношения  $B^{\alpha 1}/B^{\alpha 2}$  для магнитоупругих констант [7].

Знаки магнитоупругих вкладов в тепловое расширение  $\text{RVO}_4$  противоположны определенным ранее для  $\text{RPO}_4$ . Это связано, на наш взгляд, с различными КП в фосфатах и ванадатах [11–14] и главным образом с разными знаками параметра второго порядка  $B_2^0$  [7]. Роль параметра  $B_2^0$  становится яснее из сравнения тетрагональной и кубической симметрии: при понижении симметрии от кубической до тетрагональной возникает отличный от нуля параметр  $B_2^0$  и изменяется фиксированное для кубической симметрии соотношение между параметрами более высокого порядка. При этом у РЗ иона возникает отличный от нуля квадрупольный момент и анизотропия магнитных свойств вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси. Численные расчеты показывают, что спектр и волновые функции РЗ иона (и в результате квадрупольный момент) кардинально меняются при изменении знака этого параметра: расщепление вырожденных при кубической симметрии уровней в зависимости от знака  $B_2^0$  характеризуется разной последовательностью дублетов и синглетов. Таким образом, разные знаки параметра КП  $B_2^0$  в фосфатах и ванадатах обуславливают разные знаки квадрупольных моментов, а следовательно, и магнитоупругих вкладов РЗ ионов в тепловое расширение в этих структурах.

Таким образом, в настоящей работе проведены систематические, для ряда тяжелых РЗ ионов, экспериментальные и теоретические исследования теплового расширения ванадатов  $\text{RVO}_4$ . Обнаружен значительный магнитоупругий вклад в тепловое расширение  $\text{RVO}_4$ , а также существенное различие этого вклада для редкоземельных ванадатов и фосфатов. Показано, что аномалии теплового расширения РЗ ванадатов хорошо описываются температурными зависимостями квадрупольных моментов РЗ ионов, рассчитанных на основе известных параметров КП. Из экспериментальных величин магнитоупругих аномалий параметров решетки  $a$  и  $c$  оценены полносимметричные одно-ионные магнитоупругие константы ванадата  $\text{Ho}$   $B^{\alpha 1} = -4.2 \cdot 10^3$  К/ион и  $B^{\alpha 2} = 5.9 \cdot 10^3$  К/ион, которые имеют такой же знак и порядок величины, что и константы для РЗ фосфатов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 94-02-05231.

## Список литературы

- [1] Gehring G.A., Gehring K.A. Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
- [2] Morin P., Rouchy J., Schmitt D. Phys. Rev. **B 37**, 10, 5401 (1988).
- [3] Luthi B., Nicksch M., Takke R. Crystalline Electric Field Effects in f-electron Magnetism / Ed. R.P.Guertin. N.Y. (1982) P. 283.
- [4] Aleonard R., Morin P. J. Magn. Magn. Mater. **84**, 225 (1990).
- [5] Morin P. and Rouchy J. Phys. Rev. **B 48**, 1, 256 (1993).
- [6] Kolmakova N.P., Levitin R.Z., Orlov V.N., Vedernikov N.F. J. Magn. Magn. Mater. **87**, 218 (1990).
- [7] Sokolov V.I., Kazei Z.A., Kolmakova N.P. Physica **B 176**, 1, 101 (1992).
- [8] Morin P., Rouchy J., Kazei Z. (to be published).
- [9] de Lacheisserie E. Ann. Phys. **5**, 267 80 (1970).
- [10] Gobel H., Will G. Phys. Stat. Sol. (b) **50**, 1, 147 (1972).
- [11] Guo M.-D., Aldred A.T., Chan S.-K. J. Phys. Chem. Sol. **48**, 3, 229 (1987).
- [12] Bleaney B., Gregg J.F., Hansen P., Huan C.H.A., Lazzouni M., Leask M.J.M., Morris I.D., Wells M.R. Proc. Roy. Soc (London) **A416**, 1, 63 (1988).
- [13] Kuse D. Z. Phys. **203**, 1, 49 (1967).
- [14] Wortman D.E., Leavitt R.P., Morrison C.A. J.Phys. Chem. Sol. **35**, 2, 59 (1974).
- [15] Morrison C.A., Leavitt R.P. J. Chem. Phys. **71**, 6, 2366 (1979).
- [16] Goto T., Tamaki A., Fujimura T., Unoki H. J. Phys. Soc. Jap. **55**, 5, 1613 (1986).