

Магнитоупругий вклад в тепловое расширение редкоземельных фосфатов TbPO₄ и TmPO₄

© З.А. Казей*, Н.П. Колмакова, О.А. Шишкина

Брянский государственный технический университет,
241000 Брянск, Россия

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 апреля 1996 г.
В окончательной редакции 14 июня 1996 г.)

Проведены экспериментальные и теоретические исследования теплового расширения редкоземельных (РЗ) фосфатов TbPO₄ и TmPO₄ со структурой циркона. Обнаружены значительные магнитоупругие аномалии теплового расширения и с учетом поправок на изменение фононного вклада по ряду РЗ-ионов выделены магнитоупругие вклады. Показано, что магнитоупругий вклад в тепловое расширение фосфатов Tb и Tm хорошо описывается температурными зависимостями квадрупольных моментов РЗ-ионов. Определены полносимметричные магнитоупругие коэффициенты для ионов Tb и Tm и проведено сравнение магнитоупругих аномалий теплового расширения и магнитоупругих коэффициентов РЗ-фосфатов и РЗ-ванадатов с учетом различия кристаллических полей двух изоморфных групп цирконов.

Фосфаты TbPO₄ и TmPO₄ принадлежат к семейству редкоземельных (РЗ) цирконов R₂XO₄ (X = As, P, V; R — редкоземельный ион), которые имеют при комнатной температуре тетрагональную структуру (пространственная группа *I4₁/amd*), а РЗ-ионы занимают в ней позиции с точечной симметрией *42m* [1]. Для большого числа соединений этого семейства (TbVO₄, DyVO₄, TmVO₄ и TbPO₄) обнаружено более или менее сильное ян-теллеровское взаимодействие и исследованы особенности проявления эффекта Яна-Теллера для различных схем вырождения в спектре РЗ-иона [2]. И одноионные магнитоупругие, и парные квадрупольные взаимодействия различной симметрии в РЗ-цирконах могут вносить заметный вклад в характеристики этих соединений.

Эти магнитоупругие вклады зависят как от индивидуальных свойств РЗ-иона, определяемых его спектром и волновыми функциями, так и от магнитоупругих коэффициентов, определяемых главным образом свойствами матрицы. При теоретическом исследовании магнитоупругих явлений главная трудность состоит в вычислении магнитоупругих коэффициентов, поскольку для таких вычислений необходимо знать множество структурных и электронных параметров исследуемого соединения, таких как межионные расстояния, углы связи, распределение электронной плотности в решетке, эффекты ковалентности и т.д. Несомненный интерес представляют расчеты в полуфеноменологических моделях, например в суперпозиционной модели [3], а также в модели обменных зарядов [4], которые позволяют выразить магнитоупругие коэффициенты в виде явных функций внутренних параметров системы. Число подгоночных параметров в этих моделях уменьшается, однако пока не существует экспериментальной апробации рассчитанных коэффициентов, их величины могут

рассматриваться только как оценочные. Рассмотрение магнитоупругих коэффициентов в качестве феноменологических констант и определение их из сравнения с экспериментальными данными по магнитной восприимчивости третьего порядка, парастрикции и магнитоупругим аномалиям теплового расширения и упругих констант является на данный момент более реальной задачей. Наиболее простым экспериментальным методом определения полносимметричных, т.е. не приводящих к понижению исходной тетрагональной симметрии, магнитоупругих коэффициентов (кубического $B^{\alpha 1}$ и тетрагонального $B^{\alpha 2}$) является, по нашему мнению, исследование аномалий теплового расширения.

Целью настоящей работы было исследование магнитоупругого вклада в тепловое расширение РЗ-фосфатов Tb и Tm. Ранее в работах [5,6] были проведены исследования магнитоупругих аномалий теплового расширения и сделаны оценки полносимметричных магнитоупругих коэффициентов серии РЗ-фосфатов. Систематические исследования теплового расширения РЗ-ванадатов со структурой циркона [7] показали, что для полносимметричных магнитоупругих мод справедливо квадрупольное приближение. Это позволяет сравнительно легко ввести поправку на изменение фононного вклада по ряду РЗ-соединений с данной структурой, выделить магнитоупругий вклад в тепловое расширение и получить таким образом более надежные значения полносимметричных магнитоупругих коэффициентов. Недавно были проведены детальные исследования кристаллического поля (КП) для ряда РЗ-фосфатов методом неупругого рассеяния нейтронов [8–10]. Новые или уточненные данные по КП в РЗ-фосфатах и апробированная процедура выделения магнитоупругого вклада с учетом изменения теплового расширения решетки

позволяют провести аналогичные расчеты и оценить вклад мультипольных моментов и применимость квадрупольного приближения для полносимметричных магнитоупругих мод также для РЗ-фосфатов. Параметры КП 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 различные спектры и, следовательно, ведут себя совершенно по-разному в этих родственных структурах. Поэтому несомненный интерес представляют систематическое исследование магнитоупругого взаимодействия для серии РЗ-фосфатов и РЗ-ванадатов и последующее его сравнение с учетом различия кристаллических полей и структурных параметров двух изоморфных структур.

1. Образцы и методика измерений

Измерения были проведены на монокристаллических образцах, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя расплава $PbO-PbP_2O_7-H_3BO_3$.

Рентгенографические исследования параметров a и c тетрагональной элементарной ячейки TbPO₄ и TmPO₄ проводились на дифрактометре "Гейгер-флекс" с проточным гелиевым криостатом CF-108 (Oxford Instruments) на монокристаллических пластинках с естественными кристаллическими гранями (100) по рефлексам (800) (излучение CoK_{β} , $2\theta \sim 138-142^\circ$, интенсивность $I \sim 4 \cdot 10^3$ imp/s) и (008) (излучение CuK_{β} , $2\theta \sim 133-137^\circ$, интенсивность $I \sim 2 \cdot 10^3$ imp/s). Параметры a и c поликристаллического YPO₄ измерялись на одиночных рефлексах (116) ($2\theta \sim 103^\circ$) и (552 + 712) ($2\theta \sim 113^\circ$), имеющих интенсивность $I \sim (2-8) \cdot 10^2$ imp/s на $CuK_{\alpha 1}$ -излучении. Относительная ошибка измерения параметров a и c по температуре $\delta a/a \approx \delta c/c \approx \text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$ составляла $\sim 10^{-5}$ ($\Delta\theta \approx 0.003^\circ$) для монокристаллов и возросла до $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ для поликристаллов.

2. Экспериментальные результаты

Для фосфатов Tb и Tm изменение параметров a и c тетрагональной решетки с температурой подобно, а магнитоупругие аномалии теплового расширения и характерные температуры сравнимы по величине. Рассмотрим особенности теплового расширения для этих фосфатов более подробно на примере TmPO₄. На рис. 1, а приведены экспериментальные температурные зависимости параметров a и c ($\Delta a/a = a(T)/a_0 - 1$, $\Delta c/c = c(T)/c_0 - 1$, $a_0 = a(290\text{ К})$, $c_0 = c(290\text{ К})$) и объема V ($\Delta V/V = V(T)/V_0 - 1$, $V_0 = a_0^2 - c_0$) тетрагональной элементарной ячейки

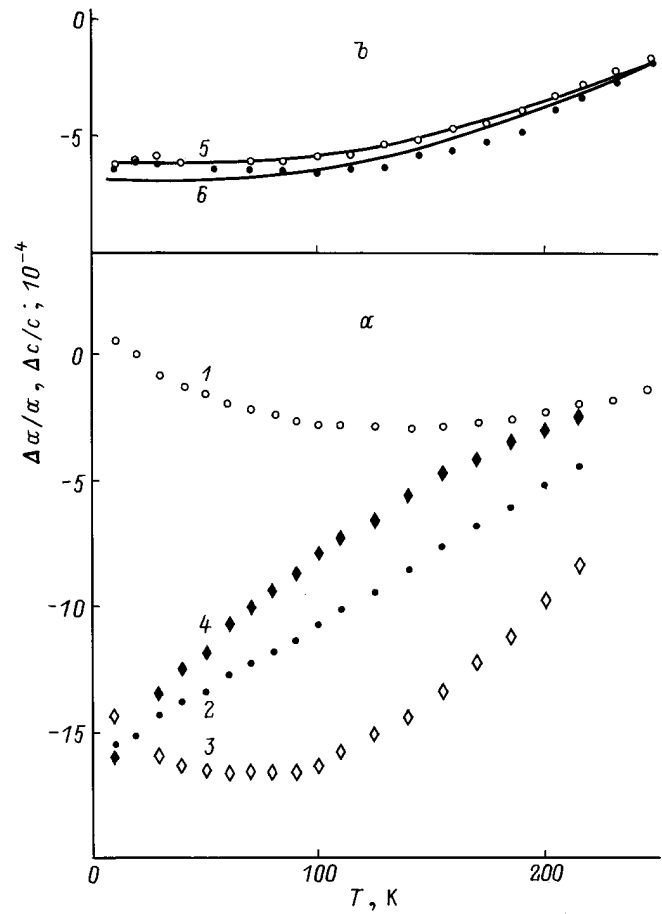


Рис. 1. а) Относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (1), $\Delta c/c$ (2), объема $\Delta V/V$ (3) и степени тетрагональности $(\Delta c/c - \Delta a/a)$ (4) элементарной ячейки TmPO₄. б) Экспериментальные (YPO₄, точки) и рассчитанные по дебаевской модели относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (5) и $\Delta c/c$ (6) тетрагональной элементарной ячейки фосфата; расчет по формуле (1) с параметрами: $\alpha_0 = 5.2 \cdot 10^{-6}$ (5, 6) и $T_D = 645$ (5) и 562 К (6).

TmPO₄. На рис. 1, б показаны аналогичные зависимости $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ для YPO₄, которые будут использоваться для определения фононного вклада в тепловое расширение.

Температурная зависимость $\Delta c/c$ Tm-фосфата (кривая 2) почти линеен в исследованном интервале температур и при всех температурах проходит ниже соответствующей кривой для Y-соединения, причем температурная зависимость сильно отличается от дебаевской, для которой характерно насыщение ниже 100–80 К. На кривой $\Delta a/a$ наблюдаются широкий минимум при $T \sim 120$ К и особенность типа точки перегиба при более низкой температуре. Коэффициент теплового расширения в базисной плоскости $\alpha_a = (1/a)da/dT$ меняет знак при $T \sim 120$ К и имеет экстремум при температуре ~ 30 К. Аномалии на кривых $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ TmPO₄ обуславливают объемную

аномалию $\Delta V/V = \Delta c/c + 2\Delta a/a$ (кривая 3). Отметим, что во всей исследованной области температур структура TmPO_4 остается тетрагональной, с температурой меняется только степень тетрагональности, определяемая величиной $\Delta c/c - \Delta a/a$ (кривая 4).

Для Ть-фосфата наблюдаются похожие аномалии параметров решетки, причем магнитоупругие вклады для обоих исследованных фосфатов при всех температурах отрицательны для параметра c , но положительны для параметра a и сравнимы по величине для обоих фосфатов.

Особенности теплового расширения фосфатов Ть и Тм обусловлены магнитоупругим вкладом РЗ-иона. Чтобы выделить магнитоупругий вклад в тепловое расширение в чистом виде, необходимо корректно учесть фононный вклад. Рентгенографические измерения YPO_4 позволяют выделить фононные вклады $\Delta c_{\text{ph}}/c$ и $\Delta a_{\text{ph}}/a$ для других фосфатов, необходимо только ввести поправки на их изменение по ряду РЗ-ионов. Для введения поправки на изменение фононного вклада, которая в большинстве случаев составляет 10–15% от самого вклада, допустимо, на наш взгляд, использовать достаточно грубые модели, например дебаевскую модель твердого тела.

Согласно дебаевской модели, интегральное тепловое расширение вдоль тетрагональной оси, например

$$\Delta c_{\text{ph}}/c = \alpha_{c0} T_D \int_0^t [C_V(t)/3R] dt, \quad (1)$$

описывается универсальной функцией теплоемкости при постоянном объеме $C_V(t)$ от приведенной температуры $t = T/T_D$ с двумя независимыми коэффициентами: дебаевской температурой T_D и коэффициентом теплового расширения при высоких температурах α_{c0} . Не существует простых и достоверных формул, позволяющих рассчитать изменение этих двух коэффициентов по РЗ-ряду изоморфных соединений. Наиболее надежный способ определения T_D и α_{c0} , по видимому, состоит в измерении теплового расширения для ряда диамагнитных или изотропных (слабо анизотропных) РЗ-соединений с данной структурой и экстраполяции экспериментальных величин.

На рис. 1, б приведены экспериментальные данные для YPO_4 и рассчитанные по формуле (1) для указанных значений параметров T_D и α_0 кривые $\Delta a_{\text{ph}}/a$ и $\Delta c_{\text{ph}}/c$. Разброс экспериментальных данных для YPO_4 более существен, чем для Ть- и Тм-фосфатов, поскольку измерения теплового расширения проводились на поликристаллическом образце. Подчеркнем, что в дальнейшем дебаевская модель используется нами как простая и удобная форма описания теплового расширения решетки RPO_4 для введения поправки на изменение фононного вклада, и полученные значения параметров T_D и α_0 далее нигде не используются и не обсуждаются.

3. Теоретическое рассмотрение

Для расчета РЗ-вклада в тепловое расширение используем гамильтониан, включающий в себя гамильтониан кристаллического поля H_{CF} и одночастичный магнитоупругий гамильтониан H_{ME} . Поскольку для расчета термодинамических свойств актуальным пространством функций является основной мультиплет, запишем гамильтониан КП через эквивалентные операторы O_n^m в виде

$$H_{\text{CF}} = \sum_{n,m} \alpha_n B_n^m O_n^m, \quad (2)$$

где $n = 2, 4, 6$, $m = 0, 4$, $m \leq n$, $\alpha_2 = \alpha_J$, $\alpha_4 = \beta_J$, $\alpha_6 = \gamma_J$ — параметры Стевенса. Число параметров КП B_n^m для тетрагональной симметрии равно пяти.

Полный одночастичный магнитоупругий гамильтониан, линейный по компонентам тензора деформации ε^μ [11] (мультипольное гармоническое приближение), для РЗ-иона в позиции с тетрагональной симметрией окружения содержит двадцать четыре инварианта; в квадрупольном приближении их число уменьшается до пяти. В магнитоупругом гамильтониане в явном виде выпишем лишь инварианты, преобразующиеся по полностью симметричному представлению, которые существенны для рассчитываемых полносимметричных магнитоупругих мод,

$$H_{\text{ME}} = - \sum_{n,m} \alpha_n O_n^m (B_{nm}^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 1} + B_{nm}^{\alpha 2} \varepsilon^{\alpha 2}), \quad (3)$$

где $B_{nm}^{\alpha 1}$ и $B_{nm}^{\alpha 2}$ — мультипольные магнитоупругие коэффициенты. Симметризованные деформации, изотропная $\varepsilon^{\alpha 1}$ и тетрагональная $\varepsilon^{\alpha 2}$, выражаются через декартовы компоненты тензора деформации следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\alpha 1} &= (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/\sqrt{3}, \\ \varepsilon^{\alpha 2} &= \sqrt{2/3} [\varepsilon_{zz} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2]. \end{aligned} \quad (4)$$

РЗ-вклад в тепловое расширение можно найти обычным образом из условия минимума свободной энергии F

$$F = E_E - k_B T \ln Z. \quad (5)$$

В статистической сумме $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ уровни энергии E_i для РЗ-иона достаточно рассчитывать с учетом гамильтониана КП H_{CF} . Упругая энергия тетрагонального кристалла при учете только полносимметричных деформаций определяется через симметризованные компоненты тензора деформации следующим образом [11]:

$$E_E = \frac{1}{2} C_0^{\alpha 1} (\varepsilon^{\alpha 1})^2 + C_0^{\alpha 12} \varepsilon^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 2} + \frac{1}{2} C_0^{\alpha 2} (\varepsilon^{\alpha 2})^2, \quad (6)$$

где C_0^μ — симметризованные упругие постоянные решетки без учета магнитных взаимодействий, связь

которых с декартовыми компонентами C_{ij} приведена, например, в работе [12].

Для магнитоупругих аномалий параметров a и c тетрагональной решетки в мультипольном приближении получаем

$$\frac{\Delta c_{me}(T)}{c} = \sum_{nm} \frac{B_{nm}^{\alpha 1}(C_0^{\alpha 2} - \sqrt{2}C_0^{\alpha 12}) + B_{nm}^{\alpha 2}(\sqrt{2}C_0^{\alpha 1} - C_0^{\alpha 12})}{\sqrt{3}(C_0^{\alpha 1}C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2)} Q_{nm}(T), \quad (7)$$

$$\frac{\Delta a_{me}(T)}{a} = \sum_{nm} \frac{B_{nm}^{\alpha 1}(C_0^{\alpha 2} + C_0^{\alpha 12}/\sqrt{2}) - B_{nm}^{\alpha 2}(C_0^{\alpha 1}/\sqrt{2} + C_0^{\alpha 12})}{\sqrt{3}(C_0^{\alpha 1}C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2)} Q_{nm}(T), \quad (8)$$

где $Q_{nm}(T) = \alpha_n \langle O_n^m \rangle = \alpha_n \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | O_n^m | i \rangle \exp(-E_i/k_B T)$.

Собственно полносимметричные магнитоупругие моды $\varepsilon^{\alpha 1}$ и $\varepsilon^{\alpha 2}$ можно записать через магнитоупругие аномалии параметров $\Delta c_{me}/c$ и $\Delta a_{me}/a$, используя формулы (4). Отметим, что приведенные формулы справедливы также для расчета магнитострикции вдоль тетрагональной оси, необходимо только при расчете спектра и волновых функций РЗ-иона добавить к гамильтониану КП зеемановский член.

Таким образом, в мультипольном приближении магнитоупругий вклад в тепловое расширение (и магнитострикция) определяется изменением с температурой (и/или магнитным полем) мультипольных моментов РЗ-ионов Q_{nm} , которые могут быть рассчитаны численно по известным параметрам КП.

В отличие от РЗ-ванадатов со структурой циркона RVO₄, для которых данные по КП достаточно скудные, для РЗ-фосфатов имеются детальные исследования электронной структуры РЗ-ионов методом неупругого рассеяния нейтронов [8–10], и параметры КП можно считать надежно установленными для большинства РЗ-ионов в структуре фосфата. Это позволяет рассчитать численно все мультипольные моменты для каждого РЗ-иона и оценить вклады в полносимметричные магнитоупругие моды.

Численные расчеты показывают, что мультипольные моменты четвертого и шестого порядков сравнимы с квадрупольными для TbPO₄ и в 2 и 4 раза соответственно превышают квадрупольные моменты для TmPO₄. Температурные зависимости трех мультипольных моментов Q_{20} , Q_{40} и Q_{60} для ионов Tb и Tm в структуре фосфата приведены на рис. 2. Для удобства сравнения для Tm-фосфата приведены уменьшенные значения мультипольных моментов Q_{40} и Q_{60} , а величина и знак масштабного коэффициента выбраны так, чтобы Q_{20} , Q_{40} и Q_{60} были соизмеримы. Мультипольные моменты Q_{44} и Q_{64} и их изменение с температурой для обоих соединений гораздо меньше Q_{20} и поэтому в дальнейшем обсуждаться не

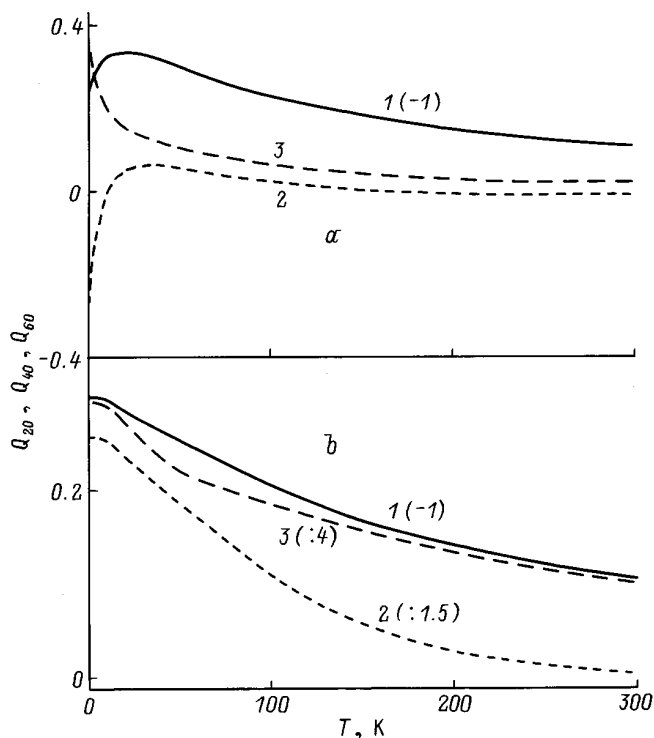


Рис. 2. Рассчитанные температурные зависимости мультипольных моментов Q_{20} (1), Q_{40} (2) и Q_{60} (3) для РЗ-фосфатов TbPO₄ (a) и TmPO₄ (b). Для TmPO₄ приведены значения Q_{40} и Q_{60} , уменьшенные в указанное на рисунке число раз.

будут. Величины мультипольных моментов и их изменение с температурой определяются конкуренцией различных членов в гамильтониане КП, которые с точностью до коэффициентов, представляющих собой параметры КП B_n^m , и являются операторами мультипольных моментов. Отметим, что для фосфатов, как правило, момент Q_{60} положителен, а момент Q_{20} отрицателен. Такие знаки мультипольных моментов Q_{i0} обусловлены тем, что параметры КП шестого порядка B_6^0 в фосфатах отрицательны, а второго порядка B_2^0 — положительны. Таким образом, знак момента соответствует минимуму соответствующего члена в гамильтониане КП. Знак мультипольного момента четвертого порядка Q_{40} определяется конкуренцией различных членов в гамильтониане КП.

В случае Tm-фосфата температурные зависимости всех моментов подобны (рис. 2, b), и можно использовать по крайней мере "эффективное" квадрупольное приближение, для которого "эффективный" магнитоупругий коэффициент в действительности является некоторой комбинацией квадрупольного и мультипольных магнитоупругих коэффициентов. Для Tb-фосфата температурные зависимости мультипольных моментов Q_{i0} заметно различаются в области низких температур (рис. 2, a), и из сравнения с экспериментальными данными следует, что

основной вклад в тепловое расширение обусловлен квадрупольным моментом иона Tb.

Анализ экспериментальных данных по тепловому расширению RVO_4 [7] позволяет сделать вывод о том, что для полносимметричных магнитоупругих мод в ванадатах справедливо квадрупольное приближение даже для тех РЗ-ионов, для которых мультипольные моменты четвертого и шестого порядков значительно превышают квадрупольные моменты. Это означает, что квадрупольные полносимметричные магнитоупругие коэффициенты более чем на порядок превышают мультипольные коэффициенты. Учитывая, что магнитоупругие коэффициенты не очень сильно меняются в пределах данной структуры, по-видимому, следует считать, что имеет место аналогичное соотношение между полносимметричными магнитоупругими коэффициентами разных порядков для различных РЗ-ионов и для изоморфной структуры фосфата. Отметим, что расчеты полносимметричных магнитоупругих коэффициентов для кристаллов со структурой циркона отсутствуют. Низкосимметричные магнитоупругие коэффициенты B_{1g} и B_{2g} для цирконов были рассчитаны в двух моделях: суперпозиционной [13] и модели обменных зарядов [14]. Определенной иерархии коэффициентов разных порядков из этих расчетов не просматривается; тем большим интерес представляют исследования магнитоупругих эффектов, которые описываются низкосимметричными магнитоупругими модами (таких как аномалии упругих констант, магнитоstriction и т. д.).

4. Обсуждение результатов

Для выделения магнитоупругого вклада и введения поправки на изменение фононного вклада в фосфатах Tb и Tm мы использовали оптимизационную процедуру, в которой параметры дебаевской модели T_D и α_0 изменялись в пределах $\pm 20\%$ от их значений для YPO_4 так, чтобы результирующий магнитоупругий вклад был пропорционален квадрупольному моменту, рассчитанному по известному КП, а фононное тепловое расширение вдоль осей a и c для исследованного и Y-ванадатов отличалось (при низких температурах) не более чем на некоторую заданную величину $\delta(\Delta a/a)_0$ и $\delta(\Delta c/c)_0$ порядка $1 \cdot 10^{-4}$. Отметим, что для РЗ-фосфатов, как видно из рис. 1, b , анизотропия теплового расширения матрицы вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси невелика и фононный вклад в интервале 10–290 К мал по сравнению с магнитоупругим вкладом, а следовательно, мало его изменение по ряду РЗ-ионов. Этим РЗ-фосфаты отличаются от РЗ-ванадатов, для которых фононный вклад вдоль тетрагональной оси и его изменение по ряду РЗ-ионов существенно больше [6].

Проверка процедуры была проведена ранее на HoVO_4 [7], для которого имеется надежное КП и магнитоупругий вклад имеет ярко выраженную ано-

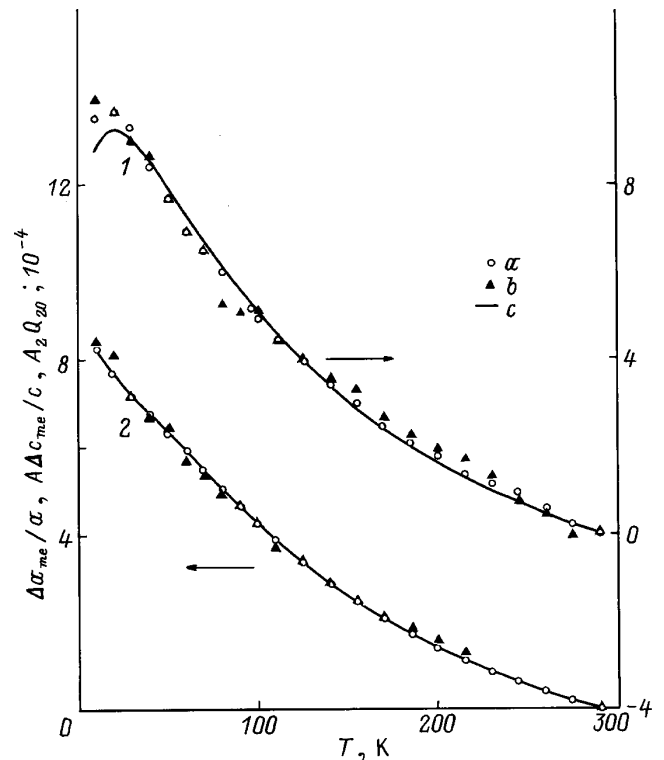


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные в квадрупольном приближении магнитоупругие вклады $\Delta a_{me}/a$ (a), $A \cdot \Delta c_{me}/c$ (b), $A_2 Q_{20}$ (c) для TbPO_4 (1) и TmPO_4 (2). Значения параметров A_1 и A_2 приведены в тексте ($A = A_2/A_1 \sim -1$, $A_2 \sim -10^{-2}$).

малию в области низких температур. Магнитоупругие коэффициенты для HoVO_4 , определенные из магнитоупругих аномалий теплового расширения [7,15], находятся в хорошем согласии с коэффициентами, определенными в [16] из измерения парастрикции для магнитного поля вдоль тетрагональной оси, и с полносимметричным магнитоупругим коэффициентом B^{zz} , определенным в [17] при исследовании упругих свойств HoVO_4 ультразвуковыми методами.

В результате оптимизации были определены коэффициенты пропорциональности между магнитоупругими вкладами и квадрупольным моментом $\Delta c_{me}/c = A_1 Q_{20}$, $\Delta a_{me}/a = A_2 Q_{20}$ (см. (7), (8)), которые равны для TbPO_4 $A_1 = 0.25 \cdot 10^{-2}$, $A_2 = 0.42 \cdot 10^{-2}$, для TmPO_4 $A_1 = 0.42 \cdot 10^{-2}$, $A_2 = 0.42 \cdot 10^{-2}$. Магнитоупругие вклады вдоль осей c и a и рассчитанные квадрупольные моменты для фосфатов Tb и Tm приведены на рис. 3. Для удобства сравнения магнитоупругий вклад вдоль оси c и квадрупольный момент даны с соответствующими множителями $A \Delta c_{me}/c$ и $A_2 Q_{20}$ ($A = A_2/A_1 \sim -1$), и зависимости для двух ионов смещены друг относительно друга по вертикальной оси на величину $4 \cdot 10^{-4}$.

Как следует из формул (7), (8) в случае справедливости квадрупольного приближения вклад РЗ-ионов

в тепловое расширение определяется квадрупольными магнитоупругими коэффициентами $B_{nm}^{\alpha 1} = B^{\alpha 1}$ и $B_{nm}^{\alpha 2} = B^{\alpha 2}$ и изменением квадрупольного момента Q_{20} с температурой. Отметим, что в области температур ниже 20 К наблюдается уменьшение квадрупольного момента при понижении температуры для Tb-фосфата, а также дополнительная особенность типа точки перегиба для Tm-фосфата (более отчетливая на производной dQ_{20}/dT).

Коэффициенты пропорциональности A_1 и A_2 сравнимы по величине и имеют одинаковые знаки для фосфатов Tb и Tm. Используя для расчета упругие константы для TmPO₄ из [18] или для LuPO₄ из [19], получаем значения квадрупольных магнитоупругих коэффициентов для TbPO₄ $B^{\alpha 1} = (-7.2 \pm 1.1) \cdot 10^3$ K/f.u., $B^{\alpha 2} = (5.4 \pm 0.7) \cdot 10^3$ K/f.u. и для TmPO₄ $B^{\alpha 1} = (-4.7 \pm 0.7) \cdot 10^3$ K/f.u., $B^{\alpha 2} = (7.0 \pm 1.0) \cdot 10^3$ K/f.u. Для TbPO₄ эти величины находятся в хорошем согласии с коэффициентами $B^{\alpha 1} = -7 \cdot 10^3$ K/f.u., $B^{\alpha 2} = 4.6 \cdot 10^3$ K/f.u., определенными в [20] из измерения парастрикции для двух различных геометрий магнитного поля. Отметим, что магнитоупругие коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ сравнимы по величине и имеют противоположные знаки. Аналогичные знаки и близкие величины магнитоупругих коэффициентов $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ были получены из аномалий теплового расширения для РЗ-ванадатов со структурой циркона [7].

Знаки магнитоупругих вкладов в тепловое расширение в РЗ-фосфатах RPO₄ прямо противоположны найденным ранее в РЗ-ванадатах RVO₄, что связано, на наш взгляд, с различными кристаллическими полями и прежде всего с разными знаками параметра второго порядка B_2^0 [6]. Численные расчеты показывают, что спектр и волновые функции РЗ-иона, а следовательно, и его квадрупольный момент меняются при изменении знака этого параметра: расщепление вырожденных при кубической симметрии уровней характеризуется инверсной последовательностью дублетов и синглетов для $B_2^0 > 0$ и $B_2^0 < 0$. Таким образом, член кристаллического поля $\alpha_J B_2^0 O_2^0$ стабилизирует в качестве основного состояние с положительным квадрупольным моментом $Q_{20} = \alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ при $B_2^0 < 0$ (ванадаты) и с отрицательным при $B_2^0 > 0$ (фосфаты).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-02-04806).

Список литературы

- [1] W.G. Wyckoff. Crystal Structure. Interscience. N.Y. (1965). V. 3
- [2] G.A. Gehring, K.A. Gehring. Rep. Prog. Phys. **38**, 1, 1 (1975).
- [3] D.J. Newman. Adv. Phys. **20**, 1, 197 (1971).
- [4] B.Z. Malkin. Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / Ed. A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. North-Holland. Amsterdam (1984). P. 13.
- [5] В.И. Соколов, З.А. Казей, Н.П. Колмакова, Т.В. Соловьянова. ЖЭТФ **99**, 3, 945 (1991).
- [6] V.I. Sokolov, Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova. Physica **176**, 1, 101 (1992).
- [7] З.А. Казей, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **109**, 5 (1996).
- [8] C.-K. Loong, L. Soderholm, M.M. Abraham et al. J. Chem. Phys. **98**, 5, 4214 (1993).
- [9] C.-K. Loong, L. Soderholm, G.L. Goodman et al. Phys. Rev. **B48**, 9, 6124 (1993).
- [10] C.-K. Loong, L. Soderholm, J.P. Hammonds et al. J. Phys. **C5**, 29, 5121 (1993).
- [11] E. de Lacheisserie. Ann. Phys. **5**, 1, 267 (1970).
- [12] P. Morin, J. Rouchy, D. Schmitt. Phys. Rev. **B37**, 10, 5401 (1988).
- [13] K.S. Chan, S.C. Chen, D.J. Newman. J. Phys. **C17**, 10, 3049 (1984).
- [14] В.Р. Пекуровский. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 2, 324 (1986).
- [15] З.А. Казей, Н.П. Колмакова. ФТТ **37**, 4, 1063 (1995).
- [16] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. **B51**, 21, 15103 (1995).
- [17] T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, H. Unoki. J. Phys. Soc. Jap. **55**, 5, 1613 (1986).
- [18] R.T. Harley, D.I.J. Manning. J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 15, L633 (1978).
- [19] A. Armbruster, R. Thoma, H. Wehrle. Phys. Stat. Sol. (a) **24**, 1, K71 (1974).
- [20] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. **B50**, 17, 12625 (1994).