

МАГНИТОУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ВАНАДАТАХ YbVO_4 И HoVO_4

З. А. Казей, Р. И. Чанцева*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 августа 2005 г.

Экспериментально и теоретически исследованы магнитоупругие аномалии теплового расширения и модуля Юнга, а также ΔE -эффект редкоземельных ванадатов RVO_4 ($R = \text{Ho}, \text{Yb}$). Обнаружено значительное смягчение модуля Юнга для HoVO_4 и YbVO_4 соответственно при $T < 70$ К и $T < 150$ К и дано его адекватное описание в рамках формализма обобщенных восприимчивостей. Показано, что полевые зависимости ΔE -эффекта и их изменение с температурой в YbVO_4 также описываются в рамках этого подхода. Для сравнения с экспериментом проведено усреднение магнитоупругих вкладов в модуль Юнга изотропного поликристалла от различных упругих мод. Для ванадата Yb обнаружены значительные магнитоупругие аномалии теплового расширения вдоль тетрагональных осей a и c , из величин магнитоупругих вкладов определены полносимметричные магнитоупругие коэффициенты и проанализирована роль полносимметричной квадрупольной константы для магнитоупругих эффектов.

PACS: 71.70.-d, 75.30.Cr, 75.30.Sg

1. ВВЕДЕНИЕ

Комплексные исследования редкоземельных (РЗ) соединений способствуют выяснению природы фундаментальных взаимодействий, определяющих их магнитное поведение: кристаллического поля, магнитоупругих (МУ), билинейных и квадрупольных (ян-теллеровских) взаимодействий. МУ-взаимодействие в РЗ-соединениях, обуславливающее различные МУ-эффекты, играет важную роль в формировании их магнитных характеристик, и его исследование является одной из актуальных проблем физики твердого тела. Исследования МУ-вкладов в различные магнитные характеристики дают ценную информацию о природе МУ-взаимодействия и позволяют определять МУ-коэффициенты различной симметрии.

Для изучения МУ-взаимодействий в РЗ-соединениях используются различные экспериментальные методы, такие как измерения температурных зависимостей параметров кристаллической решетки, магнитострикции, упругих констант, ΔE -эффекта и др. В настоящей работе проведены эксперимен-

тальные исследования аномалий теплового расширения, модуля Юнга и ΔE -эффекта РЗ-ванадатов RVO_4 ($R = \text{Ho}, \text{Yb}$) со структурой циркона. Такого рода аномалии исследовались ранее для других соединений из этого семейства [1–3], главным образом с сильными ян-теллеровскими взаимодействиями. Ян-теллеровские взаимодействия в ванадатах Yb и Ho , хотя и не приводят к спонтанным структурным переходам, могут, по нашим оценкам, обуславливать наблюдаемые МУ-эффекты.

Выполненные ранее исследования ванадата и фосфата Yb позволили определить константы микроскопических взаимодействий [4–6] и показали, что их магнитное поведение качественно похоже. Согласно исследованиям эффекта Мессбауэра, магнитное упорядочение в YbVO_4 и YbPO_4 возникает при температурах около 0.1 К [7]; антиферромагнитное состояние в YbVO_4 исследовалось методом ЯМР [8]. Магнитные и магнитоупругие свойства YbVO_4 и YbPO_4 в слабых полях обнаруживают наблюдаемые квадрупольные эффекты для $H \parallel [100]$: значительные вклады квадрупольных взаимодействий в восприимчивость третьего порядка $\chi_M^{(3)}$ и магнитострикцию. Эти взаимодействия недостаточно велики, чтобы привести к спонтанно-

*E-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

му квадрупольному упорядочению, однако теоретический анализ показывает, что квадрупольное упорядочение γ -симметрии в цирконах Yb можно индуцировать сильным магнитным полем вблизи критического поля кроссовера [9].

Значительные квадрупольные взаимодействия в YbVO₄ должны приводить к заметному, около 20 %, смягчению упругой константы $C^\gamma = (c_{11} - c_{12})/2$ и несколько меньшим по величине МУ-аномалиям других упругих констант. Такого типа аномалии наблюдались ранее для фосфата Yb [4]. Величина полносимметричных МУ-взаимодействий в YbVO₄ не определена, и их роль в МУ-эффектах не совсем ясна. Проведенные в настоящей работе исследования МУ-аномалий упругих свойств и постоянных решетки позволяют уточнить неясные аспекты МУ-поведения ванадата Yb.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Редкоземельные ванадаты RVO₄ имеют тетрагональную структуру циркона с пространственной группой $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$. Кристаллы для измерения теплового расширения были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве; поликристаллические образцы для исследования упругих свойств были получены методом твердофазного синтеза. Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически на дифрактометре «Гейгерфлекс» с K_α -излучением Cu.

Исследования упругих свойств проводились методом составного резонатора, состоящего из кварцевого резонатора (брусек прямоугольного сечения, на поверхность которого нанесен тонкий слой серебряных контактов) и исследуемого образца. Монокристалл кварца и образец, имеющие форму параллелепипеда с сечением 2×3 мм², склеивались клеем БФ-2 с последующей полимеризацией при $T = 120^\circ\text{C}$ в течение примерно 2 ч.

Измерение теплового расширения кристалла YbVO₄ проводилось на рентгеновском дифрактометре «Гейгерфлекс 3013» (Rigaku) с проточным гелиевым криостатом CF-108 (Oxford Instruments) в интервале температур 10–290 К. Для измерений использовались монокристаллические пластинки, перпендикулярные осям c и a , размером 2×2 мм². Температурные измерения параметров решетки a и c проводились по рефлексам (800) (K_β -излучение Co, $2\theta \sim 134^\circ$) и (008) (K_β -излучение Cu, $2\theta \sim 126^\circ$). Относительная ошибка измерения параметров a

и c по температуре для исследуемого образца составляла $\delta a/a \approx \delta c/c \approx 10^{-5}$ ($\Delta\theta \approx 0.003^\circ$).

3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Для расчета вклада РЗ-ионов в температурные и полевые зависимости параметров решетки, упругих констант и ΔE -эффекта используется гамильтониан, включающий гамильтониан кристаллического поля, H_{CF} , зеемановское взаимодействие, H_Z , одноионное МУ, H_{ME} , и парное квадрупольное, H_Q , взаимодействия (E_E — энергия деформации):

$$H = H_{CF} + H_Z + H_{ME} + H_Q + E_E. \quad (1)$$

Поскольку расчеты термодинамических свойств достаточно проводить на основном мультиплете, гамильтониан кристаллического поля записывается через эквивалентные операторы O_n^m ($n = 2, 4, 6$; $m = 0, 4$; $m \leq n$):

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4), \quad (2)$$

где B_n^m — параметры кристаллического поля, а α_J , β_J , γ_J — параметры Стевенса.

Зеемановское взаимодействие углового момента \mathbf{J} с магнитным полем \mathbf{H} описывается гамильтонианом

$$H_Z = -g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}, \quad (3)$$

где g_J — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора.

Одночастичное магнитоупругое взаимодействие, линейное по компонентам тензора деформации ε^μ (гармоническое приближение), и парное квадрупольное взаимодействие для РЗ-иона в позиции с тетрагональной симметрией окружения в квадрупольном приближении содержат соответственно 5 и 4 инвариантов:

$$H_{ME} = -\alpha_J [(B^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} \varepsilon^{\alpha 2}) O_2^0 + B^\gamma \varepsilon^\gamma O_2^2 + B^\delta \varepsilon^\delta P_{xy} + B^\varepsilon (\varepsilon_1^\varepsilon P_{zx} + \varepsilon_2^\varepsilon P_{zy})], \quad (4)$$

$$H_Q = -\alpha_J^2 [K^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 + K^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 + K^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy} + K^\varepsilon (\langle P_{zx} \rangle P_{zx} + \langle P_{zy} \rangle P_{zy})], \quad (5)$$

где B^μ и K^μ ($\mu = \alpha_i/\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$) — соответственно магнитоупругие и парные квадрупольные коэффициенты. Для описания квадрупольных и магнитоупругих взаимодействий / искажений используют симметризованные обозначения. Магнитоупругие

моды γ - и δ -симметрии в магнитоупругом и квадрупольном гамильтонианах описывают орторомбическую деформацию тетрагонального кристалла соответственно вдоль осей [100] и [110], возникающую во внешнем магнитном поле или в квадрупольно-упорядоченной фазе, а α -мода соответствует искажению кристалла, сохраняющему тетрагональную симметрию, т. е. объемной ($\alpha 1$) и тетрагональной ($\alpha 2$) деформациям. Связь симметризованных деформаций ε^μ и симметризованных упругих постоянных решетки C_0^μ соответственно с декартовыми компонентами e_{ij} и c_{ij} приведена, например, в работе [10].

Члены H_{ME} и H_Q после формальных преобразований приводятся к обобщенному квадрупольному гамильтониану $H_{QT} = H_{ME} + H_Q$, имеющему вид, аналогичный уравнению (5), в котором константы K^α , K^μ заменены на полные квадрупольные константы

$$G^\alpha = \frac{B^{\alpha 1} B_{av}^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} B_{av}^{\alpha 2}}{C_0^\alpha} + K^\alpha,$$

$$G^\mu = \frac{(B^\mu)^2}{C_0^\mu} + K^\mu, \quad \mu = \gamma, \delta, \varepsilon.$$

В выражении для полносимметричной константы G^α используются обозначения

$$C_0^\alpha = [C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2]^{1/2},$$

$$B_{av}^{\alpha 1} = (B^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - B^{\alpha 2} C_0^{\alpha 12}) / C_0^\alpha,$$

$$B_{av}^{\alpha 2} = (B^{\alpha 2} C_0^{\alpha 1} - B^{\alpha 1} C_0^{\alpha 12}) / C_0^\alpha.$$

Магнитоупругие деформации находятся, как обычно, из условия минимума свободной энергии $F = E_E - k_B T \ln Z$, причем в статистической сумме

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

уровни энергии E_i для РЗ-иона достаточно рассчитывать с учетом гамильтониана кристаллического поля H_{CF} и зеемановского члена H_Z при наличии магнитного поля. Для полносимметричных МУ-аномалий тетрагональной решетки в квадрупольном приближении ранее были получены выражения [1, 10]

$$\left(\frac{\Delta\varepsilon^{\alpha 1}}{\varepsilon^{\alpha 1}}\right)_{me} = \frac{B^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - B^{\alpha 2} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2} Q_{20}(T, H) =$$

$$= \frac{B_{av}^{\alpha 1}}{C_0^\alpha} Q_{20}(T, H), \quad (6)$$

$$\left(\frac{\Delta\varepsilon^{\alpha 2}}{\varepsilon^{\alpha 2}}\right)_{me} = \frac{B^{\alpha 2} C_0^{\alpha 1} - B^{\alpha 1} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2} Q_{20}(T, H) =$$

$$= \frac{B_{av}^{\alpha 2}}{C_0^\alpha} Q_{20}(T, H). \quad (7)$$

Квадрупольный момент

$$Q_{20}(T, H) = \alpha_J \langle O_2^0 \rangle = \alpha_J \sum_i f_i \langle i | O_2^0 | i \rangle$$

($f_i = \exp(-E_i/k_B T)/Z$ — больцмановский фактор), являющийся наблюдаемой величиной квадрупольного оператора O_2^0 , определяется собственными функциями $|i\rangle$ и уровнями энергии E_i РЗ-иона. Квадрупольный момент Q_{20} описывает степень несферичности электронного облака РЗ-иона, а ее изменение с температурой или при наложении внешнего магнитного поля обуславливает спонтанные или индуцированные МУ-аномалии параметров решетки.

Магнитоупругий вклад в упругие постоянные получается при вычислении упругой постоянной C^μ как второй производной свободной энергии F по соответствующим компонентам тензора деформации [10, 11]:

$$C^{\alpha ij} = C_0^{\alpha ij} - B^{\alpha i} B^{\alpha j} \frac{\chi_\alpha}{1 - K^\alpha \chi_\alpha},$$

$$ij = 11, 22, 12; \quad \alpha_{ii} = \alpha_i, \quad (8)$$

$$C^\mu = C_0^\mu - (B^\mu)^2 \frac{\chi_\mu}{1 - K^\mu \chi_\mu}, \quad \mu = \gamma, \delta, \varepsilon. \quad (9)$$

Смягчение упругой константы C^μ описывается, таким образом, соответствующей деформационной восприимчивостью $\chi_\mu = \partial \langle O_2^\mu \rangle / \partial \varepsilon^\mu$, характеризующей отклик квадрупольной компоненты $\langle O_2^\mu \rangle$ на деформацию ε^μ , где O_2^μ соответствует O_2^0 , O_2^2 , P_{xy} , P_{zx} для $\mu = \alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$. Деформационную восприимчивость χ_α можно рассчитать, если известны собственные функции и уровни энергии РЗ-иона в системе координат с осью квантования z вдоль тетрагональной оси, задаваемые кристаллическим и внешним магнитным полями:

$$\chi_\alpha(T, H) =$$

$$= \alpha_J^2 \sum_i f_i \left(\frac{1}{k_B T} |O_{2ii}^0|^2 - 2 \sum_{j \neq i} \frac{|O_{2ij}^0|^2}{E_i - E_j} \right) -$$

$$- \frac{(Q_{20})^2}{k_B T}. \quad (10)$$

Деформационные восприимчивости χ_γ и χ_δ также рассчитываются по формуле (10), в которую входят соответственно операторы O_2^2 и P_{xy} , в системе координат с осью z вдоль осей [100] или [110]

кристалла. МУ-вклад в модуль Юнга изотропно-го поликристалла в случае тетрагональной симметрии получается путем усреднения по ориентациям кристаллитов. В литературе используется усреднение как по упругим константам c_{ij} , так и по податливостям s_{ij} , которое приводит, вообще говоря, к различным результатам [12]. В общем виде выражение для изменения модуля Юнга за счет температуры или магнитного поля можно представить в виде ($C_0^+ = C_0^{\alpha 2} + C_0^\gamma + C_0^\delta + 2C_0^\varepsilon$)

$$\frac{\Delta E}{E_0} = -(\eta_{\alpha 1} + \eta_{\alpha 2}) \frac{\chi_\alpha}{1 - K^\alpha \chi_\alpha} - \sum_\mu \eta_\mu \frac{\chi_\mu}{1 - K^\mu \chi_\mu}, \quad \mu = \gamma, \delta, \varepsilon, \quad (11)$$

где значения коэффициентов $\eta_{\alpha i} = \eta_{\alpha i}(C_0^{\alpha i}, B^{\alpha i})$ и $\eta_\mu = \eta_\mu(C_0^\mu, B^\mu)$, зависящие от упругих C_0^μ и магнитоупругих B^μ констант, будут различными в зависимости от способа усреднения. В случае усреднения по упругим константам коэффициенты определяются в виде $\eta_{\alpha 1} = \eta_1(B^{\alpha 1})^2$ и $\eta_\mu = \eta_2(B^\mu)^2$ ($\mu = \alpha_2, \gamma, \delta, \varepsilon$). Таким образом, относительный вклад в $\Delta E/E$ от различных низкосимметричных мод не зависит от величины соответствующей симметризованной константы C_0^μ [1], а определяется МУ-коэффициентом и усредненными податливостями $\eta_1 = 0.1C_0^+ / C_0^{\alpha 1} / (C_0^{\alpha 1} + 0.1C_0^+)$ и $\eta_2 = C_0^{\alpha 1} / C_0^+ / (C_0^{\alpha 1} + 0.1C_0^+)$. Анализ экспериментальных данных для РЗ-цирконов, обнаруживающих значительные МУ-аномалии упругих констант, показывает, что результаты для составного вибратора лучше описываются усреднением по податливостям, при котором коэффициенты η_μ равны

$$\eta_{\alpha 1} = \frac{E_s}{3} \frac{(B_{av}^{\alpha 2})^2}{(C_0^\alpha)^2}, \quad \eta_{\alpha 2} = \frac{2E_s}{15} \frac{(B_{av}^{\alpha 2})^2}{(C_0^\alpha)^2}, \quad (12)$$

$$\eta_\mu = \frac{2E_s}{15} \frac{(B^\mu)^2}{(C_0^\mu)^2}, \quad \mu = \gamma, \delta, \varepsilon, \quad (13)$$

где E_s — значение модуля Юнга, полученное усреднением по податливостям. При таком способе усреднения бóльшими оказываются МУ-вклады от тех мод, для которых меньше величина соответствующей симметризованной константы C_0^μ . Сравнение различных способов усреднения приводится далее при обсуждении экспериментальных результатов.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Магнитоупругие аномалии модуля Юнга и ΔE -эффект ванадатов YbVO_4 и HoVO_4

На рис. 1 приведены температурные зависимости относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E = E(T)/E_{00} - 1$ ($\Delta E = E(T) - E_{00}$, $E_{00} = E(T = 150 \text{ К})$) ванадатов Ho, Yb, Lu. Зависимость для Lu-соединения, не имеющего магнитных ионов, служит для оценки фононного вклада в модуль Юнга. Видно, что для HoVO_4 в области температур $T \leq 70 \text{ К}$ начинается смягчение модуля Юнга, которое достигает максимальной величины в районе 20 К. При $T < 20 \text{ К}$ модуль возрастает на величину $\Delta E/E \sim 0.7 \cdot 10^{-2}$. При высоких температурах экспериментальная зависимость $\Delta E/E$ для HoVO_4 проходит немного выше, чем для LuVO_4 , что может быть связано с различием фононных вкладов для двух соединений.

Для ванадата Yb наблюдается более сильное смягчение $\Delta E/E$, при этом величина $\Delta E/E$ монотонно уменьшается во всей исследованной области.

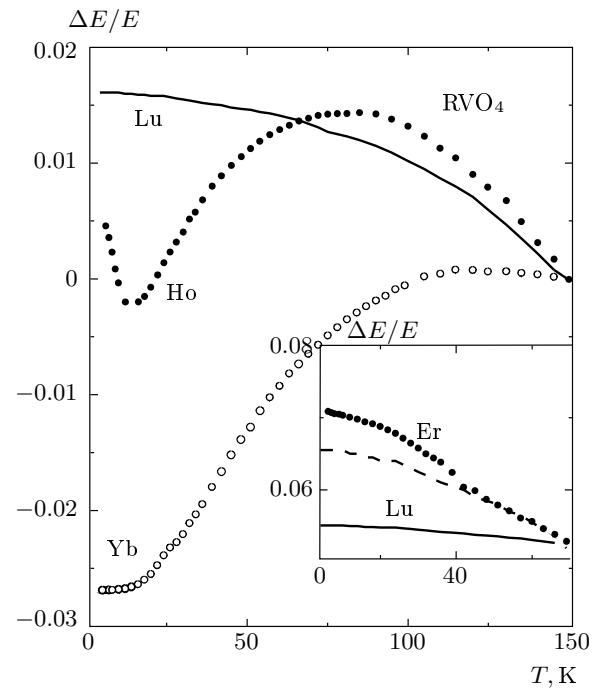


Рис. 1. Температурная зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E(T)/E$ поликристаллических образцов ванадатов RVO_4 ($R = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$). На вставке показаны зависимости $\Delta E(T)/E$ для ванадатов Er и Lu; штриховая кривая — экстраполяция фононного вклада

ти температур и при низких температурах приближается к постоянному значению $2.7 \cdot 10^{-2}$. Для Lu-ванадата модуль Юнга имеет обычную дебаевскую зависимость, монотонно возрастающая с понижением температуры на величину $\Delta E/E \sim 1.6 \cdot 10^{-2}$. Эта зависимость позволяет выделить МУ-вклад в модуль Юнга для ванадатов Ho и Yb. С учетом фоновго вклада максимальное смягчение $\Delta E/E$ для ванадатов Ho и Yb достигает соответственно величин примерно $2.2 \cdot 10^{-2}$ и $4.2 \cdot 10^{-2}$. Аномалии модуля Юнга для ванадатов Ho и Yb не связаны с фазовыми переходами, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо аномалий на зависимостях коэффициента внутреннего трения $q^{-1}(T)$ в исследуемой области температур.

Наблюдаемые аномалии модуля Юнга обусловлены смягчением некоторых упругих констант. Такое поведение наблюдалось, например, при исследовании упругой константы γ -симметрии в $YbVO_4$, которая обнаруживает смягчение $\Delta C^\gamma(T)/C^\gamma(300\text{ K}) \sim 20\%$ при понижении температуры до 4.2 K [4].

Для изучения влияния магнитного поля на упругие модули были проведены исследования ΔE -эффекта на поликристаллическом образце $YbVO_4$ в магнитных полях до 40 кЭ при разных температурах. На рис. 2 внизу приведены относительные изменения модуля Юнга $\Delta E(H)/E = E(H)/E_0 - 1$ ($\Delta E(H) = E(H) - E_0$, $E_0 = E(H = 0)$) от квадрата магнитного поля. Видно, что зависимости квадратичны по полю и величина $\Delta E/E$ монотонно убывает с ростом температуры. В магнитном поле $H = 40$ кЭ при $T = 4.2$ K уменьшение модуля Юнга достигает величины $\Delta E(H)/E \sim 2.4 \cdot 10^{-3}$.

4.2. Тепловое расширение $YbVO_4$

Для кристалла $YbVO_4$, так же как и для других ранее исследованных ванадатов [3], ожидался значительный по величине МУ-вклад в тепловое расширение. Аномальное поведение теплового расширения $YbVO_4$ наблюдалось при исследовании на поликристаллическом образце [13], однако недостаточная точность измерения не позволила авторам определить МУ-коэффициенты. На рис. 3 приведены экспериментальные температурные зависимости параметров a и c ($\Delta a/a = a(T)/a_0 - 1$, $\Delta c/c = c(T)/c_0 - 1$, $a_0 = a(290\text{ K})$, $c_0 = c(290\text{ K})$; кривые 1 и 2), объема V и степени тетрагональности ($\Delta V/V = V(T)/V_0 - 1$, $V_0 = a_0^2 c_0$; $\Delta c/c - \Delta a/a$; кривые 3 и 4) тетрагональной элементарной ячейки $YbVO_4$. Для удобства сравнения приведены отно-

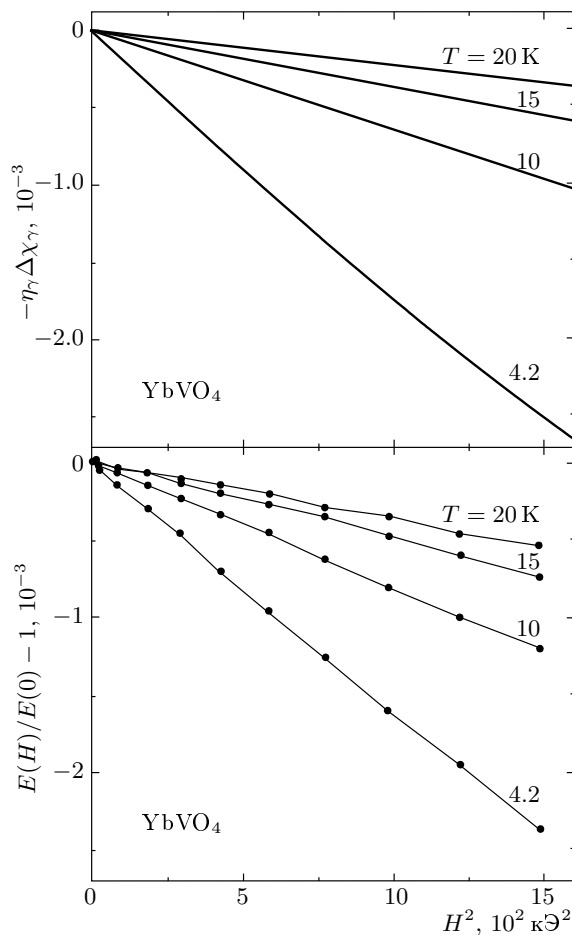


Рис. 2. Изотермы ΔE -эффекта поликристаллического образца $YbVO_4$ при низких температурах (внизу) и рассчитанные полевые зависимости деформационных восприимчивостей $\eta_\gamma \Delta \chi_\gamma(H^2)$ в продольном магнитном поле (вверху)

сительные изменения этих параметров, нормированные на их значения при комнатной температуре. Такая нормировка позволяет исключить влияние систематической ошибки измерения, связанной с юстировкой кристалла. Сплошными линиями (кривые 5, 6, 7, 8) на этом же рисунке показаны аналогичные зависимости для изоморфного соединения $GdVO_4$, которые используются для определения фоновго вклада в тепловое расширение. Для $GdVO_4$, содержащего S-ионы Gd^{3+} , зависимости $\Delta c/c$ и $\Delta a/a$ имеют обычный дебаевский вид и значительно различаются по величине.

Кривая $\Delta a/a$ для ванадата Yb при всех температурах проходит ниже соответствующей кривой для Gd-соединения, причем температурная зависимость отличается от дебаевской, для которой

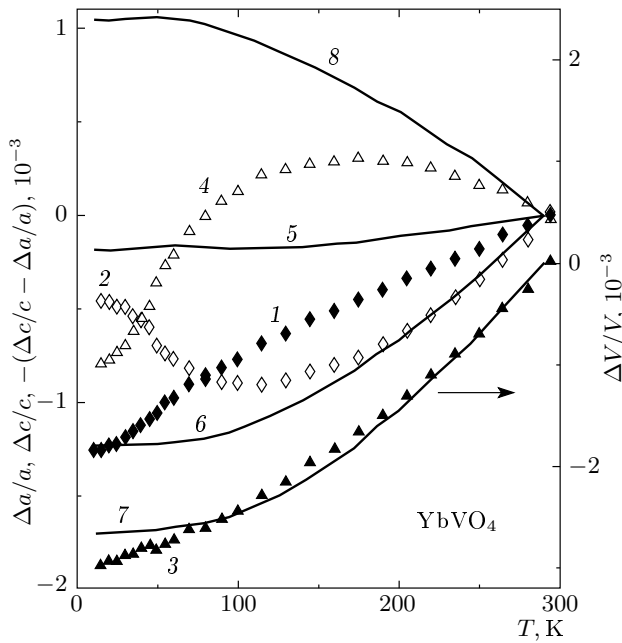


Рис. 3. Относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (1), $\Delta c/c$ (2), объема $\Delta V/V$ (3) и степени тетрагональности $(\Delta c/c - \Delta a/a)$ (4) элементарной ячейки YbVO_4 ; для сравнения показаны аналогичные зависимости $\Delta a/a$ (5), $\Delta c/c$ (6), $\Delta V/V$ (7) и $(\Delta c/c - \Delta a/a)$ (8) для GdVO_4

изменения невелики. На кривой $\Delta a/a$ при $T \sim 50$ К наблюдается особенность, характеризующаяся максимумом коэффициента теплового расширения $\alpha_a = (1/a)da/dT$ (рис. 4).

Температурная зависимость $\Delta c/c$ ванадата Yb имеет немонотонный характер с минимумом в районе 120 К. Коэффициент теплового расширения вдоль тетрагональной оси $\alpha_c = (1/c)dc/dT$ меняет знак при $T \sim 120$ К и имеет экстремум при температуре около 50 К, совпадающий с максимумом коэффициента α_a (рис. 4). Максимумы на кривых $\alpha_c(T)$ и $\alpha_a(T)$ описываются производной квадрупольного момента $dQ_{20}/dT(T)$ и связаны, как будет показано далее, с уменьшением заселенности основного и увеличением заселенности первого возбужденного дублетов. Видно, что МУ-вклад вдоль обеих осей для YbVO_4 незначителен при температурах выше 200 К, но резко возрастает при более низких температурах. Для кристалла YbVO_4 МУ-вклад положителен для параметра c и отрицателен для параметра a , что приводит к увеличению анизотропии теплового расширения вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси. Аномалии на кривых $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ YbVO_4 обуславливают объемную аномалию

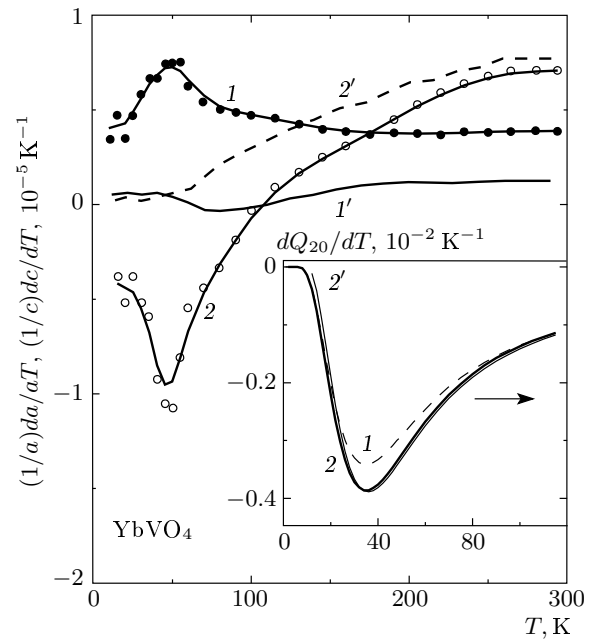


Рис. 4. Коэффициенты теплового расширения вдоль $(1/c)dc/dT$ (2) и перпендикулярно $(1/a)da/dT$ (1) тетрагональной оси в YbVO_4 ; для сравнения показаны аналогичные зависимости $(1/c)dc/dT$ (2') и $(1/a)da/dT$ (1') в GdVO_4 . На вставке показаны зависимости $dQ_{20}/dT(T)$, рассчитанные без учета (кривая 1) и с учетом квадрупольной константы $G_{ME}^\alpha/\alpha_J^2 = 50$ мК в исходном гамильтониане (кривая 2) и формализме восприимчивостей (кривая 2')

$\Delta V/V = \Delta c/c + 2\Delta a/a$, МУ-вклад в объемную деформацию, определенный по отношению к GdVO_4 , однако, невелик и составляет примерно $8 \cdot 10^{-4}$.

Во всей исследованной области температур структура YbVO_4 остается тетрагональной, только меняется с температурой, причем немонотонно, степень тетрагональности, определяемая величиной $\Delta c/c - \Delta a/a$ (кривая 4). Отметим, что для ванадата Gd температурные зависимости вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси заметно различаются по величине, так что степень тетрагональности с температурой также значительно меняется (кривая 8).

Особенности теплового расширения YbVO_4 обусловлены МУ-вкладом иона Yb^{3+} . Чтобы выделить МУ-вклад и определить МУ-коэффициенты, необходимо корректно учесть фононный вклад, который определялся по GdVO_4 . В работе [3] показано, что тепловое расширение GdVO_4 вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси достаточно хорошо опи-

сывается дебаевской формулой

$$\frac{\Delta l_{ph}}{l} = \alpha_{0l} T_{Dl} \int_0^t \frac{C_v(t)}{3R} dt, \quad l = c, a, \quad (14)$$

с коэффициентами $T_{Dc} = 590$ К, $\alpha_{0c} = 9.7 \cdot 10^{-6}$ и $T_{Da} = 690$ К, $\alpha_{0a} = 1.7 \cdot 10^{-6}$ соответственно для осей c и a . Для введения поправки на изменение фононного вклада использовалась оптимизационная процедура, в которой параметры дебаевской модели T_{Dl} и α_{0l} изменялись в пределах $\pm 20\%$ от их значений для $GdVO_4$, так чтобы результирующий МУ-вклад был пропорционален рассчитанному квадрупольному моменту, а фононное тепловое расширение вдоль осей c и a отличалось от фононного теплового расширения ванадата Gd при низких температурах не более, чем на некоторую заданную величину $\delta(\Delta c/c)_0 \approx \delta(\Delta a/a)_0 \approx 10^{-4}$.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Деформационные восприимчивости ванадатов $HoVO_4$ и $YbVO_4$

Наблюдаемые особенности на кривых $\Delta E/E$ для ванадатов Ho и Yb обусловлены МУ-вкладом РЗ-ионов в модуль Юнга. Для расчета температурной зависимости величины РЗ-вклада необходимо знать поведение всех деформационных восприимчивостей, определяемых электронной структурой РЗ-иона, которая, в свою очередь, формируется кристаллическим полем. Параметры кристаллического поля для исследованных ванадатов определены из независимых экспериментов: для $HoVO_4$ известен один набор параметров [14], а для $YbVO_4$ — два близких набора [4, 6].

Для сравнения с экспериментом необходимо провести усреднение вкладов в $\Delta E/E$ от различных упругих констант согласно формуле (11). Проверку процедуры усреднения можно провести на примере $TmPO_4$, для которого смягчение упругой моды δ -симметрии является преобладающим и при этом спонтанный ян-теллеровский переход отсутствует, так что отсутствуют маскирующие эффекты, связанные с релаксацией ян-теллеровских доменов. Действительно, при усреднении и по c_{ij} , и по s_{ij} основной вклад в $\Delta E/E$ обусловлен членом $\eta_\delta \chi_\delta / (1 - K^\delta \chi_\delta)$, однако в первом случае результирующее смягчение модуля составляет $\Delta E/E \sim 0.02$, т.е. на порядок меньше, чем в эксперименте [2]. Наоборот, полученная усреднением по s_{ij} кривая

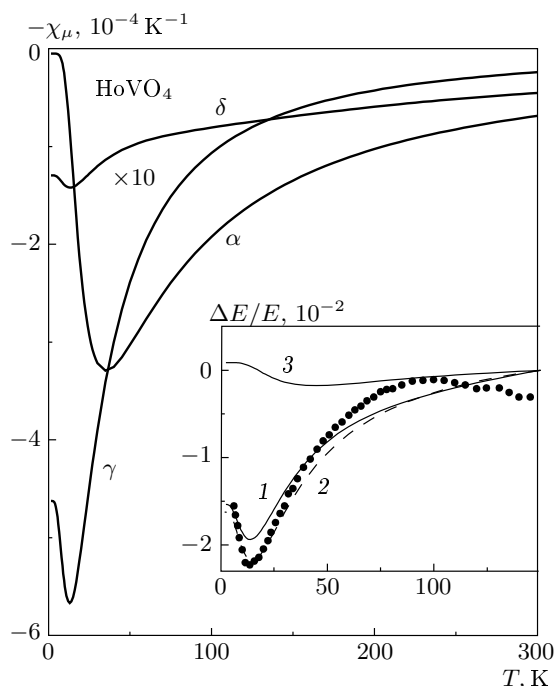


Рис. 5. Рассчитанные температурные зависимости деформационных восприимчивостей χ_α , χ_γ и χ_δ для $HoVO_4$. На вставке показаны экспериментальная (точки) и рассчитанные зависимости модуля Юнга для $HoVO_4$ (кривая 1 — усреднение по s_{ij} , 2 — усреднение по c_{ij}) и $ErVO_4$ (3)

$\Delta E/E(T)$ хорошо описывает и по величине, и по характеру экспериментальную зависимость. Однако для РЗ-цирконов типа $DyVO_4$, у которых преобладает вклад упругой моды γ -симметрии, усреднение по s_{ij} приводит к заниженным значениям МУ-аномалий модуля Юнга, и лучшие результаты дают среднеарифметические значения из коэффициентов η_μ , полученных усреднением по c_{ij} и по s_{ij} . Далее, если это не оговорено специально, для сравнения с экспериментом используется этот способ усреднения.

На рис. 5 показаны рассчитанные температурные зависимости различных деформационных восприимчивостей χ_μ и модуля Юнга $\Delta E/E$ (на вставке) для ванадата Ho . Видно, что максимальное изменение испытывают восприимчивости χ_α и χ_γ , которые обнаруживают экстремумы соответственно при $T \sim 30$ К и $T \sim 20$ К, а усредненная зависимость $\Delta E/E$ проходит через минимум при $T \sim 20$ К. Рассчитанная зависимость удовлетворительно описывает эксперимент ниже примерно 70 К; расхождение выше 70 К может быть связано с отличием фонон-

ных вкладов ванадатов Ho и Lu. Интересно отметить, что для HoVO_4 усреднение по c_{ij} и s_{ij} приводит к практически одинаковым результатам для зависимости $\Delta E/E$ (сравните сплошную и штриховую линии на вставке рис. 5). При усреднении по c_{ij} поведение модуля Юнга определяется в основном зависимостью χ_γ , для которой коэффициент $\eta_2(B^\gamma)^2$ доминирует, а при усреднении по s_{ij} моды γ - и δ -симметрии, для которых зависимости $\chi_\mu(T)$ практически совпадают, дают сравнимые МУ-вклады.

Для ErVO_4 расчеты с параметрами кристаллического поля, которые были уточнены недавно с использованием магнитных аномалий вблизи кроссовера [15], предсказывают заметное смягчение упругой константы C^δ . В зависимости от способа усреднения это должно приводить к заметному смягчению модуля Юнга $\Delta E/E \sim 4 \cdot 10^{-2}$ в интервале 4–150 К. В эксперименте на поликристаллическом образце наблюдается, однако, только небольшое увеличение модуля $\Delta E/E \sim 0.5 \cdot 10^{-2}$ ниже $T = 40$ К, которое можно приписать МУ-вкладу от упругих мод α - и γ -симметрии (вставка на рис. 5). Одной из причин отсутствия заметного вклада в $\Delta E/E$ от δ -моды, на наш взгляд, может быть наличие текстуры в образце, о чем может свидетельствовать заметное отличие фононного вклада для ванадата Er (см. вставку на рис. 1). Анизотропия формы кристаллитов в РЗ-цирконах может, вообще говоря, приводить к заметной текстуре, которая будет сильно сказываться на упругих свойствах поликристаллического образца.

Для ванадата Yb расчеты деформационных восприимчивостей проводились с двумя различными наборами параметров кристаллического поля (рис. 6). При этом оказалось, что деформационная восприимчивость χ_α , рассчитанная с разными параметрами кристаллического поля, имеет наибольшую величину и обнаруживает экстремум в области температур около 50 К. На экспериментальной зависимости $\Delta E/E$, однако, не наблюдается заметного вклада деформационной восприимчивости χ_α , для которой характерно увеличение ниже примерно 50 К. Это означает, что при низких температурах основной МУ-вклад в модуль Юнга дает χ_γ . Величина смягчения, полученная усреднением по $c_{ij} + s_{ij}$, несколько меньше экспериментальной, а при усреднении по s , наоборот, несколько превышает ее.

Кроме того, были проведены расчеты МУ-аномалий модуля Юнга для PrVO_4 и NdVO_4 . Для PrVO_4 , согласно расчетам, ожидается незначительное монотонное смягчение модуля Юнга $\Delta E/E \sim 0.5 \cdot 10^{-2}$

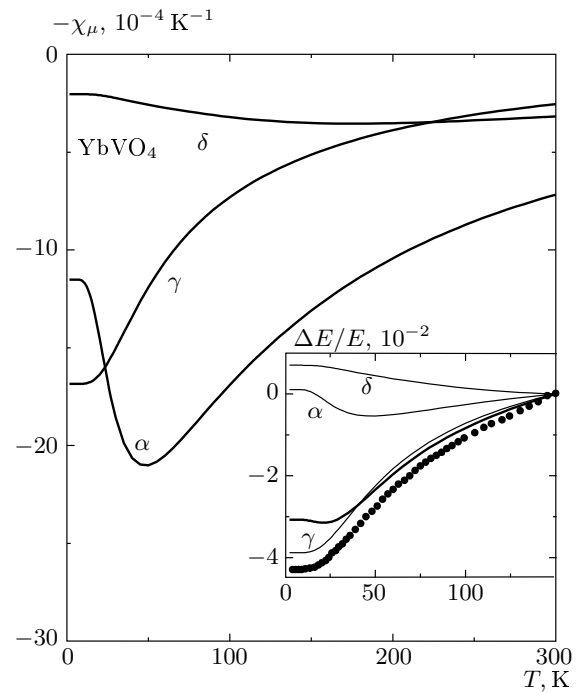


Рис. 6. Рассчитанные температурные зависимости деформационных восприимчивостей χ_α , χ_γ и χ_δ для YbVO_4 . На вставке показаны экспериментальная (точки) и рассчитанная зависимости модуля Юнга для YbVO_4 и вклады в нее от упругих мод α -, γ - и δ -симметрии

в интервале температур 10–150 К. Для NdVO_4 численные расчеты с параметрами кристаллического поля для ванадата Pr предсказывают еще меньший МУ-вклад, поскольку все деформационные восприимчивости малы по величине.

Для анализа экспериментальных данных по ΔE -эффекту были рассчитаны изменения различных деформационных восприимчивостей $\Delta\chi_\mu$ ванадатов Ho и Yb в продольном магнитном поле при $T = 4.2$ К (рис. 7). Для YbVO_4 в области низких температур наибольшее изменение претерпевают деформационные восприимчивости $\Delta\chi_\alpha$ и $\Delta\chi_\gamma$, причем величина $\Delta\chi_\gamma$ превышает $\Delta\chi_\alpha$ в 3 раза. Таким образом, основной вклад в ΔE -эффект поликристалла дает изменение в поле той же деформационной восприимчивости $\Delta\chi_\gamma$, которая определяет температурную зависимость $\Delta E/E$ в отсутствие магнитного поля. Для HoVO_4 также наибольшее изменение в поле испытывает деформационная восприимчивость $\Delta\chi_\gamma$, однако изменение $\Delta\chi_\gamma$ при этом в два раза меньше, чем для YbVO_4 . Кривые $\Delta\chi_\gamma$ для HoVO_4 при $T = 4.2$ К имеют

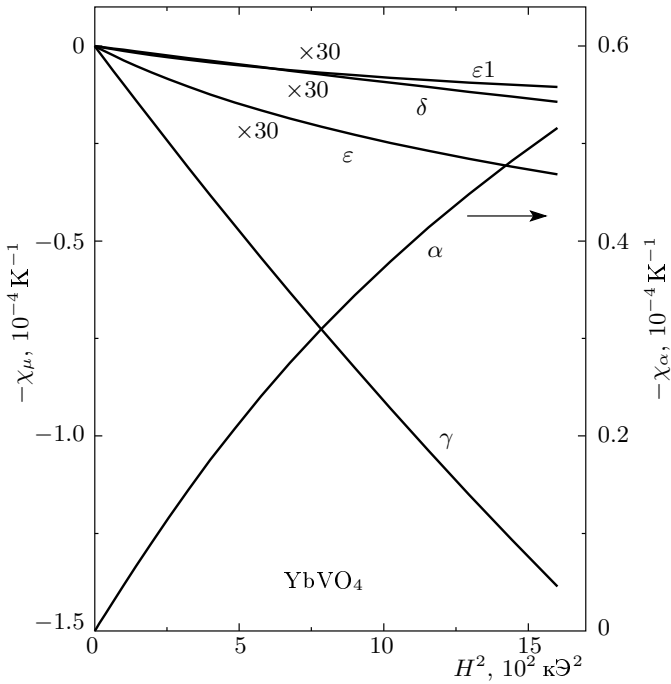


Рис. 7. Рассчитанные полевые зависимости деформационных восприимчивостей различной симметрии $\Delta\chi_\mu$ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta, \varepsilon_1, \varepsilon_2$) для YbVO_4 в продольном поле при $T = 4.2$ К

немонотонную зависимость от поля с максимумом вблизи 25 кЭ, который с повышением температуры становится менее выраженным и пропадает выше 15 К. Из-за малой величины экспериментальные исследования ΔE -эффекта на образце HoVO_4 не проводились.

Изменение с температурой полевой зависимости деформационной восприимчивости $-\eta_\gamma \Delta\chi_\gamma$, которая дает основной вклад в ΔE -эффект YbVO_4 , показано на рис. 2 вверху. Видно, что в соответствии с экспериментом зависимости $\Delta\chi_\gamma(H)$ монотонно убывают с повышением температуры. Полученная усреднением по податливостям абсолютная величина ΔE -эффекта близка к экспериментальной, что является еще одним подтверждением корректности используемого подхода.

5.2. Магнитоупругий вклад в тепловое расширение YbVO_4

Магнитоупругие аномалии параметров решетки в квадрупольном приближении описываются изменением с температурой квадрупольных моментов Q_{20} иона Yb^{3+} (формулы (6), (7)), а коэффициенты теплового расширения — их температурными произ-

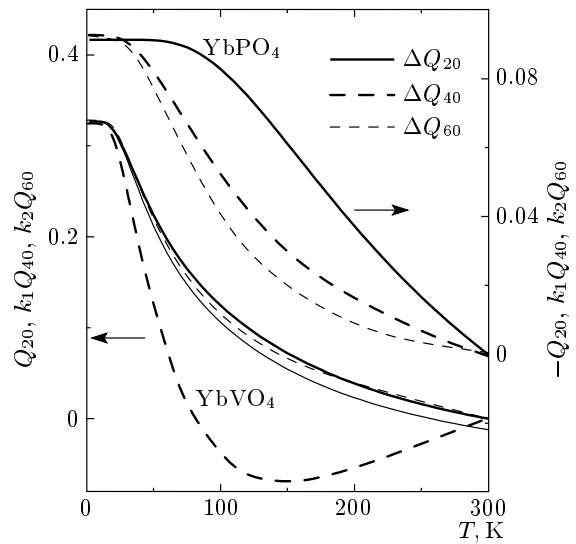


Рис. 8. Рассчитанные температурные зависимости мультипольных моментов $\Delta Q_{20}, k_1 \cdot Q_{40}$ и $k_2 \cdot Q_{60}$ для YbVO_4 ($k_1 = -0.57, k_2 = -0.87$) и YbPO_4 ($k_1 = -0.19, k_2 = 0.11$). Тонкая сплошная кривая соответствует расчету с учетом квадрупольной константы $G_{ME}^\alpha/\alpha_J^2 = 50$ мК в исходном гамильтониане

водными. В некоторых случаях определенный вклад могут вносить мультипольные моменты четвертого и шестого порядков, которые в РЗ-цирконах иногда значительно превышают квадрупольные моменты. Расчеты с указанными параметрами кристаллического поля для YbVO_4 [4, 6] приводят к очень близким электронным структурам иона Yb^{3+} и мультипольным моментам. Температурные зависимости трех диагональных мультипольных моментов $\Delta Q_{20}, \Delta Q_{40}, \Delta Q_{60}$ для YbVO_4 показаны на рис. 8; для сравнения приведены также мультипольные моменты для фосфата Yb . Недиагональные мультипольные моменты Q_{44}, Q_{64} и их изменение с температурой для иона Yb^{3+} в структуре циркона малы и далее обсуждаться не будут. Для удобства сравнения приведены масштабируемые зависимости мультипольных моментов $k_1 \Delta Q_{40}$ и $k_2 \Delta Q_{60}$, где величина и знак масштабных коэффициентов k_1, k_2 выбраны так, чтобы изменения Q_{20}, Q_{40} и Q_{60} в интервале 10–300 К были сравнимы по величине. Чем меньше по величине коэффициенты k_1, k_2 , тем более существенный вклад в тепловое расширение можно ожидать от мультипольных моментов соответствующего четвертого и шестого порядка. Отметим, что знаки мультипольных моментов Q_{i0} в YbVO_4 определяются тем, что параметры кристаллического поля

второго и шестого порядка в ванадатах положительны, а четвертого порядка — отрицательны.

В случае YbVO_4 температурные зависимости моментов Q_{20} и Q_{40} подобны и характеризуются резким возрастанием температурной производной при низких температурах. Для YbPO_4 зависимость $Q_{20}(T)$ более плавная и при этом изменение Q_{20} в 3–4 раза меньше, чем для YbVO_4 . В соответствии с этим МУ-аномалии теплового расширения в ванадате и фосфате Yb существенно различаются по величине, и МУ-вклад в YbPO_4 приводит только к небольшому увеличению анизотропии теплового расширения вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси, наблюдаемому в эксперименте [3]. Такое отличие в МУ-поведении связано с различным характером волновых функций иона Yb^{3+} в кристаллах ванадата и фосфата. Основные дублеты, имеющие волновую функцию соответственно $0.87|7/2\rangle + \dots$ и $0.88|3/2\rangle + \dots$, дают разные по знаку и различающиеся в несколько раз по величине вклады в $Q_{20}(T)$ в области низких температур. Экстремумы на зависимостях коэффициента теплового расширения $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ вдоль осей a и c при $T = 40 \text{ K} \approx (E_1 - E_0)/2$, так же как на производных dQ_{20}/dT , обусловлены уменьшением заселенности основного дублета и увеличением заселенности первого возбужденного, расположенного около $E_1 = 83 \text{ K}$.

Изменение мультипольных моментов Q_{40} ($k_1 = -0.57$) и Q_{60} ($k_2 = -0.87$) иона Yb^{3+} в YbVO_4 сравнимо с изменением квадрупольного, так что не следует ожидать заметного вклада от мультипольных моментов. Для иона Yb в фосфате имеет место иная ситуация, когда изменения мультипольных моментов Q_{40} ($k_1 = -0.19$) и Q_{60} ($k_2 = -0.11$) в 5 и 10 раз превышают изменение квадрупольного и они могут, в принципе, давать некоторый вклад.

Таким образом, анализ показывает, что в случае YbVO_4 можно использовать квадрупольное приближение, при котором МУ-аномалии определяются полностью квадрупольными моментами. Коэффициенты пропорциональности A_1, A_2 между МУ-вкладами и квадрупольным моментом $\Delta c_{me}/c = A_1 Q_{20}/3$, $\Delta a_{me}/a = A_2 Q_{20}/3$ были определены с помощью оптимизационной процедуры. Магнитоупругие вклады вдоль осей c и a и рассчитанные квадрупольные моменты для указанного ванадата приведены на рис. 9. Для удобства сравнения МУ-вклад вдоль оси a и квадрупольный момент даны с соответствующими множителями $A \cdot \Delta a_{me}/a$ и $A_1 \cdot Q_{20}$ ($A = A_1/A_2 \sim -1$ и $A_1 \sim 10^{-2}$).

С использованием упругих констант c_{11}, c_{12}, c_{13} и c_{33} для HoVO_4 [16] и в предположении

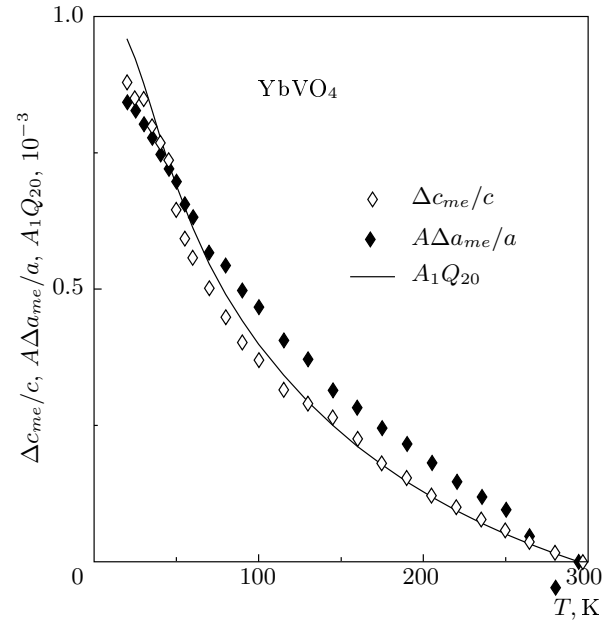


Рис. 9. Экспериментальные МУ-вклады $\Delta c_{me}/c$, $A \cdot \Delta a_{me}/a$ и рассчитанный квадрупольный момент $A_1 \cdot Q_{20}$ для YbVO_4

$c_{13} \approx c_{23}$ ранее были получены следующие величины симметризованных упругих констант, входящих в формулы (6), (7): $C_0^{\alpha 1} = 25 \cdot 10^5 \text{ K/форм. ед.}$, $C_0^{\alpha 2} = 11 \cdot 10^5 \text{ K/форм. ед.}$, $C_0^{\alpha 12} = 1.7 \cdot 10^5 \text{ K/форм. ед.}$ [17]. Для РЗ-цирконов имеет место соотношение $C_0^{\alpha 12} \ll C_0^{\alpha 1}, C_0^{\alpha 2}$, которое приводит, в частности, к соотношениям $B_{av}^{\alpha 1} \approx B^{\alpha 1} C_0^{\alpha 1} / C_0^{\alpha 1}$, $B_{av}^{\alpha 2} \approx B^{\alpha 2} C_0^{\alpha 2} / C_0^{\alpha 2}$, так что МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}, B^{\alpha 2}$ определяются МУ-вкладами соответственно в симметризованные деформации $(\Delta \varepsilon^{\alpha 1} / \varepsilon^{\alpha 1})_{me}$ и $(\Delta \varepsilon^{\alpha 2} / \varepsilon^{\alpha 2})_{me}$. Коэффициенты пропорциональности A_1 и A_2 и симметризованные упругие константы позволяют определить МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}, B^{\alpha 2}$ для ванадата Yb (таблица), а также оценить величину квадрупольной константы $G_{ME}^{\alpha} / \alpha_J^2 \approx 38 \text{ мК}$. Для YbVO_4 , так же как и для других РЗ-ванадатов, коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ сравнимы по величине и имеют противоположные знаки. С учетом соотношения $C_0^{\alpha 1} \approx 2C_0^{\alpha 2}$ это означает, что МУ-вклад в объемную деформацию, определяемый главным образом величиной $B^{\alpha 1}$, в два раза меньше МУ-вклада в изменение степени тетрагональности, определяемым коэффициентом $B^{\alpha 2}$. Отметим, что МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ остаются постоянными в пределах серии ванадатов (см. данные для TbVO_4 в таблице), но при этом заметно больше по величине МУ-коэффициенты для РЗ-шеелитов [18].

Коэффициенты $A_1 = 3(\Delta c_{me}/c)/\Delta Q_{20}$ и $A_2 = 3(\Delta a_{me}/a)/\Delta Q_{20}$ и магнитоупругие коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ для RVO_4 ($R = Yb, Tb$) и $TbLiF_4$

	$A_1, 10^{-2}$	$A_2, 10^{-2}$	$B^{\alpha 1}, 10^3$ К/форм. ед.	$B^{\alpha 2}, 10^3$ К/форм. ед.
$YbVO_4$	0.85	-1.04	-5.04	5.26
$TbVO_4$	0.75	-1.02	-5.40	5.13
$TbLiF_4$	-0.62	0.36	0.07	-1.32

Поскольку квадрупольная компонента $\langle O_2^0 \rangle$ отлична от нуля уже в отсутствие внешнего поля, магнитоупругие и квадрупольные взаимодействия α -симметрии в гамильтониане (1) могут в принципе приводить к наблюдаемым эффектам на спонтанных характеристиках, например, на МУ-аномалиях теплового расширения. Влияние квадрупольной константы G_{ME}^α может быть учтено либо при диагонализации полного гамильтониана с учетом члена H_{QT} , либо в формализме обобщенных восприимчивостей во втором порядке теории возмущений [19]. Учет константы G_{ME}^α в РЗ-циркалах приводит к наблюдаемым эффектам в редких случаях, так, например, в $DyPO_4$ с повышением температуры происходит понижение положения первого дублета при $T \approx 20$ К. При этом, как правило, два указанных подхода дают одинаковые результаты, если за счет константы G_{ME}^α в спектре РЗ-иона не происходит существенных изменений, типа изменения с температурой порядка уровней.

Учет константы $G_{ME}^\alpha/\alpha_J^2 = 50$ мК в $YbVO_4$ приводит к увеличению изменения квадрупольного момента $Q_{20}(T)$ в исследуемом интервале примерно на 10% (тонкая кривая на рис. 8) и к более выраженному максимуму на кривой dQ_{20}/dT (рис. 4). В масштабе рис. 4 кривые 2 и 2', рассчитанные двумя разными способами, практически совпадают. Учет константы G_{ME}^α в $YbVO_4$ обуславливает также приближение первого возбужденного дублета к основному, так что щель меняется примерно от 83 К при 4.2 К до 73 К при 300 К.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем результаты исследования МУ-эффектов в РЗ-ванадатах $HoVO_4$ и $YbVO_4$ со структурой циркона, которые находятся в согласии с результатами исследования магнитных свойств и позволяют получить недостающую информацию о параметрах микроскопических взаимодей-

ствий. Экспериментальные исследования обнаружили смягчение модуля Юнга $\Delta E/E$ для ванадатов Ho и Yb при $T < 70$ К и $T < 150$ К, соответственно; для $YbVO_4$ обнаружен значительный ΔE -эффект при гелиевых температурах, который квадратичен по полю и монотонно убывает с повышением температуры. Расчеты деформационных восприимчивостей различной симметрии $\chi_\mu(T)$ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta$) для известных наборов параметров кристаллического поля показали, что наибольший вклад в модуль Юнга исследуемых ванадатов дает изменение деформационной восприимчивости $\chi_\gamma(T)$ и в меньшей степени $\chi_\alpha(T)$. Наибольший вклад в ΔE -эффект $YbVO_4$, согласно расчетам, также дает изменение деформационной восприимчивости $\Delta\chi_\gamma(H)$ в поле.

Для количественного сравнения с экспериментом проведены усреднения МУ-вклада в модуль Юнга изотропного поликристаллического образца от различных упругих мод различными способами: по упругим константам c_{ij} , податливостям s_{ij} и по их среднему арифметическому. Магнитоупругие аномалии модуля Юнга и ΔE -эффект достаточно хорошо количественно описываются в рамках единого подхода. Показано, что для РЗ-цирконов, характеризующихся значительной анизотропией упругих свойств, экспериментальные МУ-аномалии лучше описываются зависимостями, полученными усреднением по s_{ij} или по среднеарифметическому s_{ij} и c_{ij} .

Для ванадата Yb обнаружены значительные МУ-аномалии теплового расширения и в дебаевской модели теплового расширения выделены МУ-вклады $\Delta c_{me}/c$, $\Delta a_{me}/a$. Из экспериментальных величин МУ-вкладов $\Delta c_{me}/c$ и $\Delta a_{me}/a$ определены полностью симметричные МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$, которые сравнимы по величине и имеют противоположные знаки и при этом в 3 и 10 раз превышают соответствующий коэффициент для структуры шеелита. Интересно отметить, что для $YbVO_4$ квадрупольные взаимодействия α -симметрии могут приводить к наблюдаемым эффектам: заметному,

примерно на 10 К, изменению положения первого возбужденного дублета с температурой и перенормировке температурной зависимости коэффициента теплового расширения. Эти эффекты, хотя и не велики, могут, в принципе, быть обнаружены при прецизионных измерениях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16809).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Соколов, З. А. Казей, Н. П. Колмакова, Т. В. Соловьянова, *ЖЭТФ* **99**, 945 (1991).
2. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, *ЖЭТФ* **103**, 316 (1993).
3. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, *ЖЭТФ* **109**, 1687 (1996).
4. J. Nipko, M. Grimsditch, C.-K. Loong et al., *Phys. Rev. B* **53**, 2286 (1997).
5. P. C. Becker, N. Edelstein, G. M. Williams et al., *Phys. Rev. B* **45**, 5027 (1992).
6. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, О. А. Шишкина, *ЖЭТФ* **120**, 1445 (2001).
7. J. A. Hodges, *J. Phys.* **44**, 833 (1983).
8. M. J. Prandolini, W. D. Hutchison, D. H. Chaplin et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 1054 (1998).
9. З. А. Казей, *ФТТ* **46**, 2175 (2004).
10. P. Morin and D. Schmitt, *Phys. Rev. B*, **37**, 5401 (1988).
11. B. Luthi, in *Dynamical Properties of Solids*, ed. by G. K. Horton, A. A. Maradudin, Vol. 3, 245, Amsterdam, North-Holland (1980).
12. Т. Д. Шермергор, *Теория упругости микroneоднородных сред*, Наука, Москва (1977), с. 37.
13. J. Nipko, C.-K. Loong, S. Kern et al., *J. Alloy. Comp.* **250**, 569 (1997).
14. B. Bleaney, F. N. H. Robinson, and M. R. Well, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **362**, 179 (1978).
15. З. А. Казей, В. В. Снегирев, *ЖЭТФ* **127**, 362 (2005).
16. T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, and H. Unoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1613 (1986).
17. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).
18. З. А. Казей, О. А. Шишкина, Р. И. Чаниева и др., *ЖЭТФ* **124**, 310 (2003).
19. Н. П. Колмакова, Л. В. Такунов, О. А. Шишкина, *ФТТ* **45**, 856 (2003).