

МАГНИТОУПРУГИЙ ВКЛАД В ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ШЕЕЛИТОВ $R\text{LiF}_4$ ($R = \text{Tb}–\text{Yb}$)

З. А. Казей, О. А. Шичкина, Р. И. Чаниева, Р. Ю. Абдулсабиров, С. Л. Кораблева*

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

Поступила в редакцию 29 января 2003 г.

Проведены систематические экспериментальные и теоретические исследования теплового расширения редкоземельных шеелитов $R\text{LiF}_4$ ($R = \text{Tb}–\text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$). Обнаружены значительные магнитоупругие аномалии теплового расширения и с учетом поправок на изменение фононного вклада по ряду $R\text{LiF}_4$ в дебаевской модели теплового расширения выделены магнитоупругие вклады. На основании сравнения рассчитанных мультипольных моментов различных порядков для различных редкоземельных ионов проанализирована применимость квадрупольного приближения для полносимметричных мод в структуре шеелита. Показано, что для ряда ионов (Ho, Tm) магнитоупругий вклад в тепловое расширение не описывается температурными зависимостями квадрупольных моментов и значительный вклад дают мультипольные моменты. Из экспериментальных данных для магнитоупругих вкладов определены полносимметричные магнитоупругие коэффициенты для структуры шеелита и проведено их сравнение со структурой циркона.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитоупругое (МУ) взаимодействие в редкоземельных соединениях, которое велико по сравнению со взаимодействием в соединениях переходных элементов с незаполненной d -оболочкой, играет важную роль в формировании их магнитных характеристик и обуславливает различные МУ-эффекты, например, структурные фазовые переходы ян-теллеровской природы [1]. Одним из наиболее простых спонтанных эффектов является МУ-вклад в тепловое расширение, который не сопровождается понижением симметрии кристалла и описывается полносимметричными МУ-модами. Магнитоупругие эффекты связаны с дополнительной деформацией решетки при изменении магнитного состояния иона и могут проявляться, как известно, и в отсутствие магнитного поля, например, в виде спонтанной магнитострикции при магнитном упорядочении кристалла или деформации, обусловленной МУ-связью анизотропного электронного облака $4f$ -оболочки с решеткой.

Изменение анизотропии распределения электронного облака с понижением температуры из-за уменьшения заселенности возбужденных уровней и приводит к МУ-аномалиям параметров решетки.

В квадрупольном приближении МУ-эффекты зависят, с одной стороны, от МУ-коэффициентов, являющихся характеристикой всей серии редкоземельных соединений, и, с другой стороны, от функции отклика редкоземельного иона, определяемой его электронной структурой. При исследовании МУ-явлений главная проблема состоит в определении МУ-коэффициентов. Имеющиеся в настоящее время теоретические расчеты МУ-констант, выполненные, например, в модели обменных зарядов [2], содержат целый ряд неизвестных параметров, которые в рамках модели варьируются в достаточно широких пределах. При этом для расчета из первых принципов необходимо знать множество структурных и электронных параметров исследуемого соединения. Кроме того, для таких расчетов отсутствует последовательное сравнение с экспериментом, которое подтвердило бы адекватность использованной модели и полученных результатов. Поэтому рассчитанные МУ-коэффициенты можно

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

рассматривать только как оценки. Рассмотрение МУ-коэффициентов в качестве феноменологических констант и определение их из сравнения с экспериментальными данными является в настоящее время более принятым подходом.

В настоящей работе исследовался МУ-вклад в тепловое расширение редкоземельных шеелитов. Целью работы являлось исследование полносимметричных МУ-мод в структуре шеелита и анализ применимости квадрупольного приближения для их описания. Ранее аналогичные исследования были проведены для серии редкоземельных ванадатов и фосфатов со структурой циркона [3, 4]. Параметры кристаллического поля для редкоземельных цирконов и шеелитов существенно различаются, так что одни и те же редкоземельные ионы имеют различные спектры и, следовательно, ведут себя совершенно по-разному в этих тетрагональных структурах. Поэтому несомненный интерес представляет систематическое исследование МУ-взаимодействий для серии редкоземельных шеелитов и последующее их сравнение с редкоземельными цирконами с учетом различия кристаллических полей и структурных параметров.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения теплового расширения шеелитов $R\text{LiF}_4$ ($R = \text{Tb}-\text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$) проводились на рентгеновском дифрактометре «Гейгерфлекс» с проточным гелиевым криостатом CF-107 (Oxford Instruments). Для исследования использовались монокристаллы, выращенные методом Бриджмена, из которых вырезались пластинки размером $1 \times 4 \text{ мм}^2$ и толщиной $0.5-1 \text{ мм}$, перпендикулярные осям a и c . Температурные измерения параметров a и c проводились по рефлексам (600) (K_β -излучение Co , $2\theta \sim 130^\circ-140^\circ$) и (0012) (K_β -излучение Fe , $2\theta \sim 150^\circ-160^\circ$), которые обеспечивали относительную точность измерения $\delta a/a \approx \delta c/c \approx \text{ctg } \theta \Delta\theta \approx 10^{-5}$ ($\Delta\theta \approx 0.003^\circ$).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Тепловое расширение $R\text{LiF}_4$ ($R = \text{Tb}-\text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

Для экспериментального исследования в данной работе были выбраны кристаллы $R\text{LiF}_4$ с ионами Tb , Dy , Ho , Tm , для которых, согласно расче-

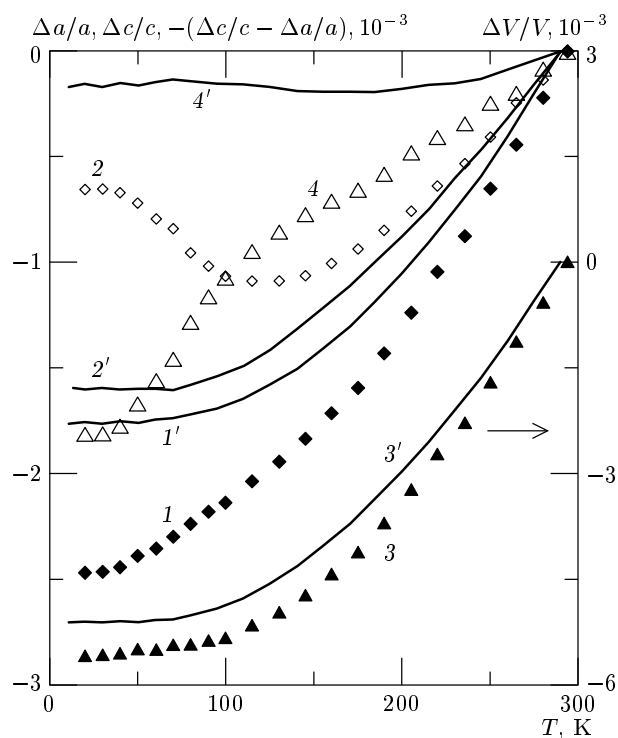


Рис. 1. Относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (1), $\Delta c/c$ (2), объема $\Delta V/V$ (3) и степени тетрагональности ($\Delta c/c - \Delta a/a$) (4) элементарной ячейки TbLiF_4 ; для сравнения показаны аналогичные зависимости $\Delta a/a$ (1'), $\Delta c/c$ (2'), $\Delta V/V$ (3') и ($\Delta c/c - \Delta a/a$) (4') для LuLiF_4

там, ожидался наибольший по величине МУ-вклад в тепловое расширение. Рассмотрим особенности теплового расширения редкоземельных шеелитов на примере TbLiF_4 . На рис. 1 приведены экспериментальные температурные зависимости параметров a и c ($\Delta a/a = a(T)/a_0 - 1$, $\Delta c/c = c(T)/c_0 - 1$, $a_0 = a(290 \text{ К})$, $c_0 = c(290 \text{ К})$; кривые 1 и 2) и объема V ($\Delta V/V = V(T)/V_0 - 1$, $V_0 = a_0^2 c_0$; кривая 3) тетрагональной элементарной ячейки TbLiF_4 . Такая нормировка позволяет исключить влияние систематической ошибки измерения, связанной с юстировкой кристалла. Сплошными линиями (кривые 1', 2', 3') на этом же рисунке показаны аналогичные зависимости для LuLiF_4 , которые используются для определения фононного вклада в тепловое расширение $R\text{LiF}_4$. Для изоморфного соединения LuLiF_4 , не содержащего магнитных ионов, зависимости $\Delta c/c$ и $\Delta a/a$ имеют обычный дебаевский вид и их величина при $T = 20 \text{ К}$ составляет соответственно $16 \cdot 10^{-3}$ и $18 \cdot 10^{-3}$.

Кривая $\Delta a/a$ для Tb -шеелита при всех темпера-

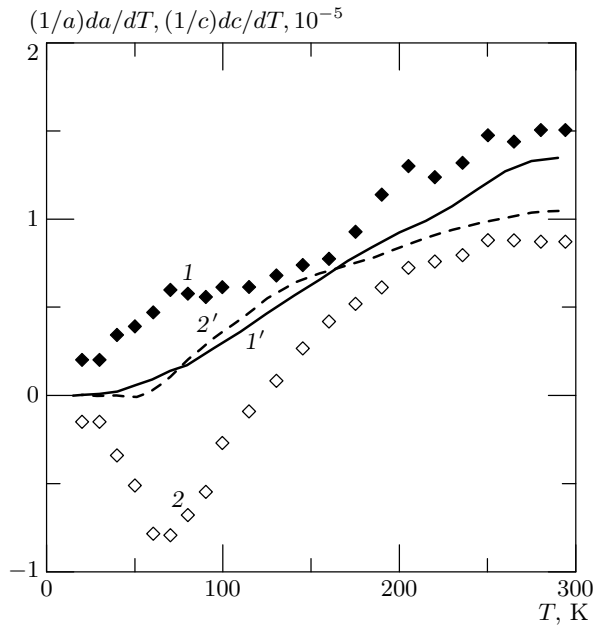


Рис. 2. Коэффициенты теплового расширения перпендикулярно $(1/a)da/dT$ (1) и вдоль $(1/c)dc/dT$ (2) тетрагональной оси в $TbLiF_4$; для сравнения показаны аналогичные зависимости $(1/a)da/dT$ (1') и $(1/c)dc/dT$ (2') в $LuLiF_4$

турах проходит ниже соответствующей кривой для Lu-соединения, причем температурная зависимость отличается от дебаевской, для которой характерно насыщение ниже 100–80 К. На кривой $\Delta a/a$ для $TbLiF_4$ при $T \sim 80$ К наблюдается особенность, которой соответствует локальный минимум коэффициента теплового расширения $\alpha_a = (1/a)da/dT$ (рис. 2).

Температурная зависимость $\Delta c/c$ Tb-шеелита 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 примерно 80 К, совпадающей с температурой минимума коэффициента α_a (рис. 2). Видно, что МУ-вклад вдоль обеих осей для $TbLiF_4$ незначителен при температурах выше 200 К, но резко возрастает при более низких температурах. Для кристалла $TbLiF_4$ 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 $\Delta c/c$ $TbLiF_4$ обуславливают объемную аномалию $\Delta V/V = \Delta c/c + 2\Delta a/a \sim 5 \cdot 10^{-3}$, МУ-вклад в объемную деформацию, определенный

по отношению к Lu-соединению, однако, невелик и составляет примерно $5 \cdot 10^{-4}$ (ср. кривые 3 и 3').

Во всей исследованной области температур структура $TbLiF_4$ остается тетрагональной, только меняется с температурой степень тетрагональности, определяемая величиной $\Delta c/c - \Delta a/a$ (кривая 4). Отметим, что для Lu-соединения тепловое расширение вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси сравнимо по величине, так что степень тетрагональности с температурой меняется незначительно (кривая 4'). Для Tb-шеелита изменение степени тетрагональности с температурой более существенно по величине. Представление теплового расширения в терминах полносимметричных деформаций $\Delta \epsilon^{\alpha 1} / \epsilon^{\alpha 1} \sim \Delta V/V$ и $\Delta \epsilon^{\alpha 2} / \epsilon^{\alpha 2} \sim (\Delta c/c - \Delta a/a)$ полезно потому, что их МУ-вклады, как будет показано далее, дают прямую информацию о величине и знаке соответствующих МУ-коэффициентов. Для Tb-шеелита, в отличие от редкоземельных ванадатов [3], оба МУ-вклада имеют отрицательные знаки и вклад в объемную деформацию при этом существенно меньше по величине. Это связано с соотношением величин МУ-вкладов вдоль осей c и a для структур циркона и шеелита.

Для шеелитов $DyLiF_4$, $HoLiF_4$ и $TmLiF_4$ наблюдаются похожие аномалии параметров решетки (рис. 3 и 4), о величине которых можно судить по разнице между $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ данного редкоземельного шеелита и $LuLiF_4$. Магнитоупругий вклад для исследованных шеелитов отрицателен при всех температурах для параметра a , но положителен, по крайней мере при не очень низких температурах, для параметра c . На рис. 3 и 4 видно, что МУ-вклад максимален для Tb-шеелита и уменьшается для Dy- и Tm-соединений. Тепловое расширение $DyLiF_4$ вдоль обеих осей при $T > 100$ К больше, чем $LuLiF_4$, что, на наш взгляд, может свидетельствовать о различии фононных вкладов Dy- и Lu-шеелитов. Кроме того, для $DyLiF_4$ при высоких температурах $|\Delta a/a| > |\Delta c/c|$, но соотношение меняется при $T < 50$ К, что связано с изменением знаков МУ-вкладов в параметры a и c .

Особенности теплового расширения $RLiF_4$ аналогичны наблюдаемым ранее для редкоземельных фосфатов [4] и редкоземельных ванадатов [3] и обусловлены МУ-взаимодействием асферичного облака $4f$ -оболочки редкоземельного иона с решеткой. При высоких температурах, когда все уровни мультиплета равномерно заселены, электронная оболочка сферически симметрична. С понижением температуры из-за постепенного уменьшения заселенности (вымораживания) возбужденных уровней меняется

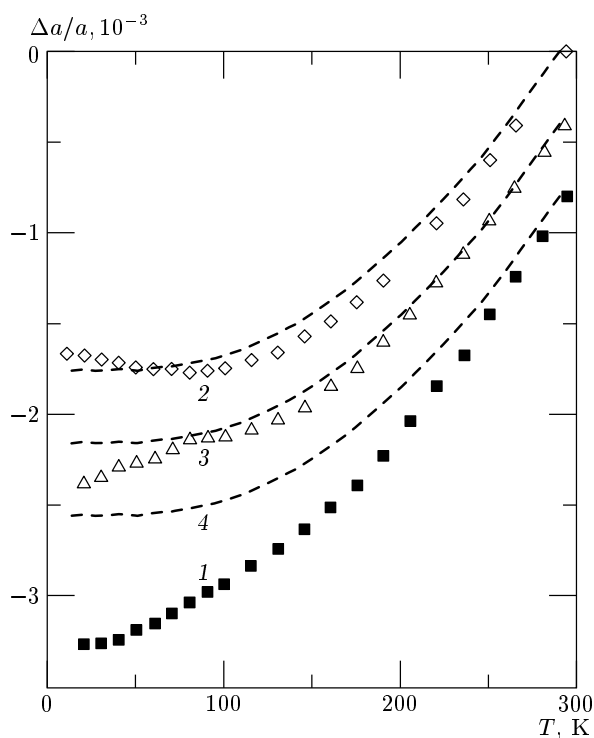


Рис. 3. Относительные изменения с температурой параметра $\Delta a/a = a(T)/a_0 - 1$ тетрагональной элементарной ячейки редкоземельных шеелитов ($a_0 = a(290 \text{ K})$): 1 — TbLiF_4 ($a_0 = 5.197 \text{ \AA}$), 2 — DyLiF_4 ($a_0 = 5.186 \text{ \AA}$), 3 — TmLiF_4 ($a_0 = 5.148 \text{ \AA}$), 4 — LuLiF_4 ($a_0 = 5.126 \text{ \AA}$). Кривые последовательно смещены по оси y на величину $-4 \cdot 10^{-4}$

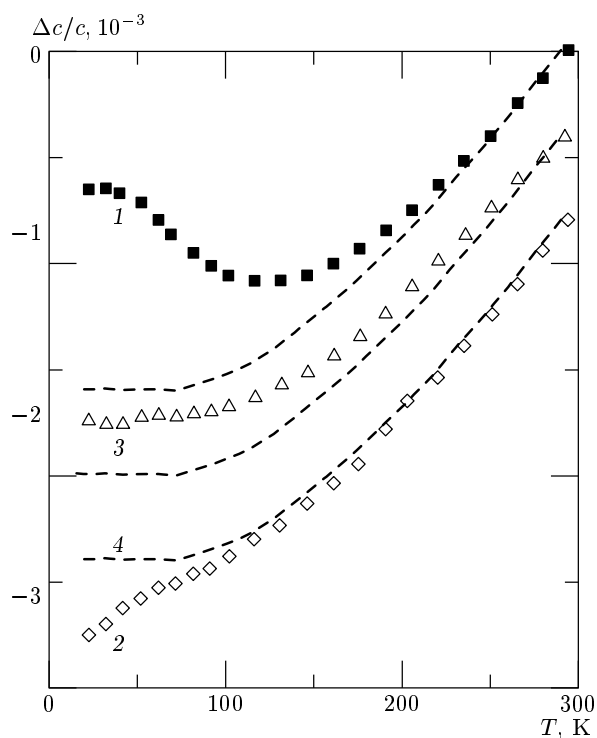


Рис. 4. Относительные изменения с температурой параметра $\Delta c/c = c(T)/c_0 - 1$ тетрагональной элементарной ячейки редкоземельных шеелитов ($c_0 = c(290 \text{ K})$): 1 — TbLiF_4 ($c_0 = 10.87 \text{ \AA}$), 2 — DyLiF_4 ($c_0 = 10.81 \text{ \AA}$), 3 — TmLiF_4 ($c_0 = 10.65 \text{ \AA}$), 4 — LuLiF_4 ($c_0 = 10.55 \text{ \AA}$). Кривые последовательно смещены по оси y на величину $-4 \cdot 10^{-4}$

асферичность электронного облака, характеризующаяся квадрупольными и мультипольными моментами, что и приводит за счет МУ-связи к дополнительным МУ-аномалиям параметров решетки.

Систематических экспериментальных данных по МУ-вкладу в тепловое расширение редкоземельных шеелитов и его анализу в литературе нет. Можно отметить только работу [5], в которой приведены температурные зависимости параметров a и c кристаллов HoLiF_4 и TmLiF_4 и их анализ в мультипольном приближении с использованием МУ-коэффициентов, рассчитанных в модели обменных зарядов. Такой подход не позволяет провести корректное сравнение МУ-эффектов для различных структур, а рассчитанные МУ-коэффициенты, как отмечалось, могут рассматриваться только как оценочные. Поэтому в настоящей работе проводится анализ полносимметричных МУ-мод в том же подходе, что использовался ранее для редкоземельных цирконов [3].

3.2. Тепловое расширение решетки шеелита (LuLiF_4)

Чтобы выделить МУ-вклад в тепловое расширение в чистом виде, необходимо корректно учесть фононный вклад. Рентгенографические измерения LuLiF_4 позволяют выделить фононный вклад $\Delta a_{ph}/a$ и $\Delta c_{ph}/c$ для других RLiF_4 , необходимо только ввести поправку на его изменение по ряду редкоземельных 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 тепловое расширение, например, вдоль оси a ,

$$\Delta a_{ph}/a = \alpha_0 T_D \int_0^t [C_v(t)/3R] dt, \quad (1)$$

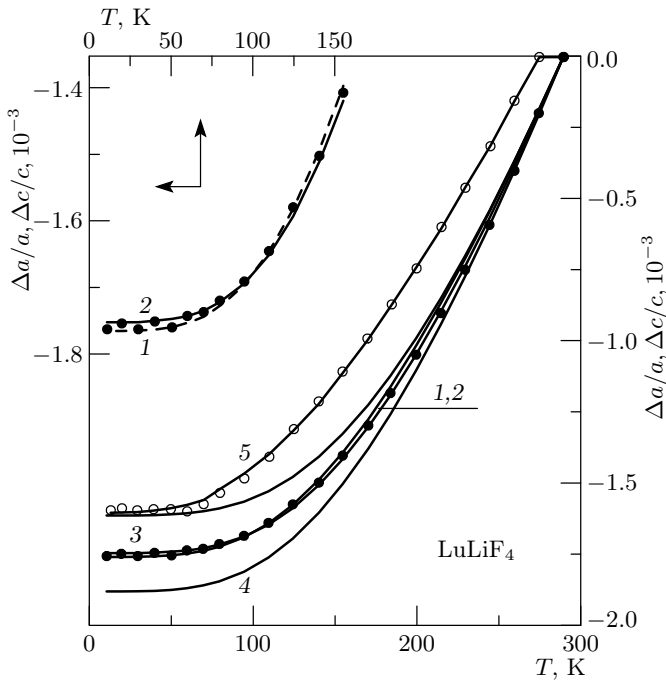


Рис. 5. Экспериментальные (LuLiF₄, точки) и рассчитанные по дебаевской модели относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (1-4) и $\Delta c/c$ (5) тетрагональной элементарной ячейки шеелита; расчет по формуле (1) с параметрами: 1 — $T_D = 790$ К, $\alpha_0 = 18.8 \cdot 10^{-6}$, 2 — $T_D = 710$ К, $\alpha_0 = 16.8 \cdot 10^{-6}$, 3, 4 — $T_D = 740, 840$ К, $\alpha_0 = 18.8 \cdot 10^{-6}$, 5 — $T_D = 600$ К, $\alpha_0 = 13.0 \cdot 10^{-6}$

описывается универсальной функцией теплоемкости при постоянном объеме $C_v(t)$ от приведенной температуры $t = T/T_D$ с двумя независимыми коэффициентами T_D и α_0 .

На рис. 5 приведены экспериментальные данные для LuLiF₄ и рассчитанные по формуле (1) для различных значений параметров T_D и α_0 кривые $\Delta a_{ph}/a$ и $\Delta c_{ph}/c$. Видно, что тепловое расширение LuLiF₄ вдоль оси a достаточно хорошо описывается дебаевской формулой с коэффициентами $T_D = 790$ К и $\alpha_0 = 18.8 \cdot 10^{-6}$ (кривая 1). Из сравнения кривых 1 и 2 ($T_D = 710$ К, $\alpha_0 = 16.8 \cdot 10^{-6}$) следует, что с точностью нашего эксперимента определяется, вообще говоря, связанная пара коэффициентов: можно одновременно несколько уменьшить или увеличить T_D и α_0 , так что согласие остается удовлетворительным в пределах ошибки эксперимента. Для более точного определения дебаевской температуры необходимы прецизионные измерения при температурах ниже 150 К. Расчет показывает, что при изменении дебаевской температуры в пределах

± 50 К изменение фононного вклада весьма существенно по сравнению с МУ-вкладом (ср. кривую 1 и кривые 3 и 4; $\alpha_0 = 18.8 \cdot 10^{-6}$, $T_D = 740, 840$ К). Тепловое расширение вдоль тетрагональной оси c аппроксимируется дебаевской зависимостью с параметрами $T_D = 600$ К и $\alpha_0 = 13.0 \cdot 10^{-6}$ (кривая 5). Подчеркнем, что в дальнейшем дебаевская модель используется нами как простая и удобная форма описания теплового расширения решетки RLiF₄ для введения поправки на изменение фононного вклада и полученные значения параметров T_D и α_0 далее нигде не используются и не обсуждаются.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

4.1. Магнитоупругий вклад в тепловое расширение тетрагональных соединений

Для расчета редкоземельного вклада в тепловое расширение в отсутствие или при наличии магнитного поля используется гамильтониан, включающий в себя гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , зеемановский член H_Z и одночастичный магнитоупругий гамильтониан H_{ME} . Поскольку расчет термодинамических свойств достаточно проводить только на основном мультиплете, запишем гамильтониан кристаллического поля через эквивалентные операторы O_n^m в виде

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

где $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — параметры Стевенса, а число параметров кристаллического поля B_n^m для тетрагональной структуры шеелита (локальная симметрия S_4) равно семи. В отличие от структуры циркона (локальная симметрия D_{2d}) в гамильтониане H_{CF} имеются два дополнительных члена с недиагональными мнимыми операторами Ω_4^4 и Ω_6^4 . Матричные элементы этих операторов с точностью до коэффициента i совпадают с элементами соответствующих операторов Стевенса O_4^4 и O_6^4 [6].

Зеемановское взаимодействие редкоземельных ионов с магнитным полем \mathbf{H} описывается гамильтонианом

$$H_Z = -g_J \mu_B \mathbf{JH}, \quad (3)$$

где g_J — фактор Ланде, \mathbf{J} — оператор углового момента редкоземельного иона, μ_B — магнетон Бора.

Для расчета МУ-эффектов чаще всего используется квадрупольное приближение. В МУ-гамильтониане в явном виде выпишем лишь инварианты, пре-

образующиеся по полностью симметричному представлению, которые существенны для рассчитываемых полносимметричных мод:

$$H_{ME} = -\alpha_J O_2^0 (B_{20}^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 1} + B_{20}^{\alpha 2} \varepsilon^{\alpha 2}), \quad (4)$$

где $B_{20}^{\alpha 1}$ и $B_{20}^{\alpha 2}$ — квадрупольные МУ-коэффициенты. Симметризованные деформации, изотропная $\varepsilon^{\alpha 1}$ и тетрагональная $\varepsilon^{\alpha 2}$, выражаются через декартовы компоненты тензора деформации следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\alpha 1} &= \sqrt{1/3} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \\ \varepsilon^{\alpha 2} &= \sqrt{2/3} [\varepsilon_{zz} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2]. \end{aligned} \quad (5)$$

Полносимметричные МУ-моды находятся, как обычно, из условия минимума свободной энергии $F = E_E - k_B T \ln Z$. В статистической сумме

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$$

уровни энергии E_i для редкоземельного иона достаточно рассчитывать с учетом гамильтониана кристаллического поля H_{CF} и зеемановского члена H_Z при наличии магнитного поля. В упругой энергии тетрагонального кристалла учитываются только полносимметричные деформации, определяемые через симметризованные компоненты тензора деформации [7]:

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

где C_0^μ — симметризованные упругие постоянные решетки без учета магнитных взаимодействий, связь которых с декартовыми компонентами C_{ij} приведена, например, в работе [8].

Для полносимметричных МУ-аномалий тетрагональной решетки в квадрупольном приближении ранее были получены выражения [8, 9]

$$\left(\frac{\Delta \varepsilon^{\alpha 1}}{\varepsilon^{\alpha 1}} \right)_{me} = \frac{B_{20}^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - B_{20}^{\alpha 2} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2} Q_{20}(T, H), \quad (7)$$

$$\left(\frac{\Delta \varepsilon^{\alpha 2}}{\varepsilon^{\alpha 2}} \right)_{me} = \frac{B_{20}^{\alpha 2} C_0^{\alpha 1} - B_{20}^{\alpha 1} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2} Q_{20}(T, H), \quad (8)$$

где

$$Q_{20}(T, H) = \alpha_J \langle O_2^0 \rangle = \alpha_J \frac{1}{Z} \langle i | O_2^0 | i \rangle \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

Квадрупольный момент $\langle O_2^0 \rangle = \langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle$ (наблюдаемое значение оператора O_2^0) равен нулю для кубического кристалла, у которого оси x , y и z эквивалентны ($\langle J_x^2 \rangle = \langle J_y^2 \rangle = \langle J_z^2 \rangle = \langle J(J+1)/3 \rangle$), и

становится отличным от нуля, когда ось z является выделенной, например, в кристалле тетрагональной симметрии. Квадрупольный момент, таким образом, описывает степень асферичности электронного облака, и его изменение с температурой или при наложении внешнего магнитного поля обуславливает МУ-аномалии теплового расширения.

Анализ и описание МУ-эффектов в мультипольном приближении значительно усложняются. Одночастичный МУ-гамильтониан в мультипольном приближении, линейный по компонентам тензора деформации ε^μ (гармоническое приближение), для редкоземельного иона в позиции с тетрагональной симметрией окружения содержит 26 инвариантов [3]. Обычно при описании МУ-эффектов ограничиваются квадрупольным приближением, что для тетрагональной симметрии, например, уменьшает число членов в гамильтониане до пяти. Однако, не очевидно, что для систем с сильными МУ-взаимодействиями простейшее квадрупольное приближение является достаточным для адекватного описания всей совокупности МУ-эффектов.

Таким образом, в мультипольном приближении полносимметричные МУ-моды определяются изменением с температурой всех мультипольных моментов редкоземельных ионов Q_{nm} , которые могут быть рассчитаны численно по известным параметрам кристаллического поля. При этом вклады мультипольных моментов в полносимметричные МУ-моды описываются формулами, аналогичными (7), (8), в которые входят мультипольные моменты Q_{nm} и мультипольные МУ-коэффициенты $B_{nm}^{\alpha 1}$ и $B_{nm}^{\alpha 2}$.

4.2. Мультипольные моменты редкоземельных ионов в шеелитах и критерии применимости квадрупольного приближения

Параметры кристаллического поля для большинства редкоземельных шеелитов RLiF_4 можно считать надежно установленными из детальных оптических исследований [10–18]. Имеющиеся в литературе сведения по кристаллическому полю редкоземельных шеелитов систематизированы в табл. 1 с указанием метода измерения и базиса, на котором они определены. Параметры кристаллического поля, используемые при расчетах, отмечены звездочкой. Для некоторых соединений семейства DyLiF_4 и YbLiF_4 , однако, имеются только параметры кристаллического поля, рассчитанные по модели обмен-

Таблица 1. Параметры кристаллического поля редкоземельных шеелитов, определенные в формализме тензорных (C_k^g) или эквивалентных (O_n^m) операторов. В кристаллографической системе координат параметры B_4^{-4} и B_6^{-4} отличны от нуля. Наборы параметров кристаллического поля, используемые при расчетах, отмечены звездочкой

RLiF ₄	Метод	B_2^0 , см ⁻¹	B_4^0 , см ⁻¹	B_6^0 , см ⁻¹	B_4^4 , см ⁻¹	B_6^4 , см ⁻¹	B_4^{-4} , см ⁻¹	B_6^{-4} , см ⁻¹	Ссыл.
PrLiF ₄	(C_k^g) [*]	489	-1043	-42	1242	1213	-	23	[10]
NdLiF ₄	C_k^g	441	-906	-26	1114	1072	-	21	[10]
NdLiF ₄	(C_k^g) [*]	532	-934	-76	-1161	-916	244	534	[11]
TbLiF ₄	C_k^g	474	-433	64	1080	744	-	286	[12]
TbLiF ₄	(O_n^m) [*]	237	-54	4	-854	-477	-739	-291	[13]
DyLiF ₄	O_n^m	207	-69.5	-0.6	-776.5	-536	-581	-285	экст.
DyLiF ₄	(O_n^m) [*]	202	-66	1.5	-756	-340	-654	-272	оптим.
HoLiF ₄	C_k^g	379	-626	-52	831	608	-	-	[14]
HoLiF ₄	(O_n^m) [*]	189.3	-78.3	-3.3	-657	-322	-568	-253	[15]
ErLiF ₄	C_k^g	377	-642	-71	861	625	-	-	[14]
ErLiF ₄	(O_n^m) [*]	190	-80	-2.3	-771	-363	-667	-222	[16]
TmLiF ₄	C_k^g	368	-717	-65	919	619	-	-	[17]
TmLiF ₄	(O_n^m) [*]	184	-90	-4.06	-727	-328	-628	-284	[18]
YbLiF ₄	(O_n^m) [*]	185	-76	0	-618	-288	-534	-177	[13]

ных зарядов и не имеющие надежного экспериментального подтверждения. Наши экспериментальные данные в ряде случаев позволяют сделать выбор между альтернативными наборами параметров кристаллического поля для этих соединений. Следует отметить, что оптические эксперименты часто описываются в повернутой системе координат, для которой углы поворота точно не определены, что затрудняет использование полученных параметров кристаллического поля для описания МУ-эффektов.

Численные расчеты показывают, что часто в RLiF₄ мультипольные моменты четвертого или шестого порядков сравнимы (TbLiF₄, DyLiF₄), а иногда даже значительно превышают (HoLiF₄, TmLiF₄) квадрупольные моменты. Температурные зависимости трех диагональных мультипольных моментов ΔQ_{20} , ΔQ_{40} , ΔQ_{60} для некоторых исследованных ионов (Pr, Tb–Ho, Tm) приведены на рис. 6, 7. Недиagonальные мультипольные моменты Q_{44} , Q_{64} (а также пропорциональные им моменты Ω_{44} , Ω_{64}) и их изменения с температурой для исследованных ионов в структуре шеелита, как правило, 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

на 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 соответственно четвертого и шестого порядков. Отметим, что, как правило, моменты Q_{20} и Q_{60} отрицательны, а момент Q_{40} положителен. Такие знаки мультипольных моментов Q_{i0} определяются тем, что параметры кристаллического поля второго и шестого порядков в шеелитах положительны, а четвертого порядка — отрицательны. Критерии применимости квадрупольного приближения могут быть сформулированы по-разному для двух различных групп ионов.

В случае, когда температурные зависимости всех моментов подобны, как например для TbLiF₄, можно использовать «эффективное» квадрупольное приближение, для которого «эффективный» МУ-коэффициент является некоторой комбинацией квадрупольного и мультипольных МУ-коэффициентов. При этом на основании данных эксперимента затруднительно сделать вывод о вкладе мультипольных моментов различных порядков в полносимметричные МУ-моды.

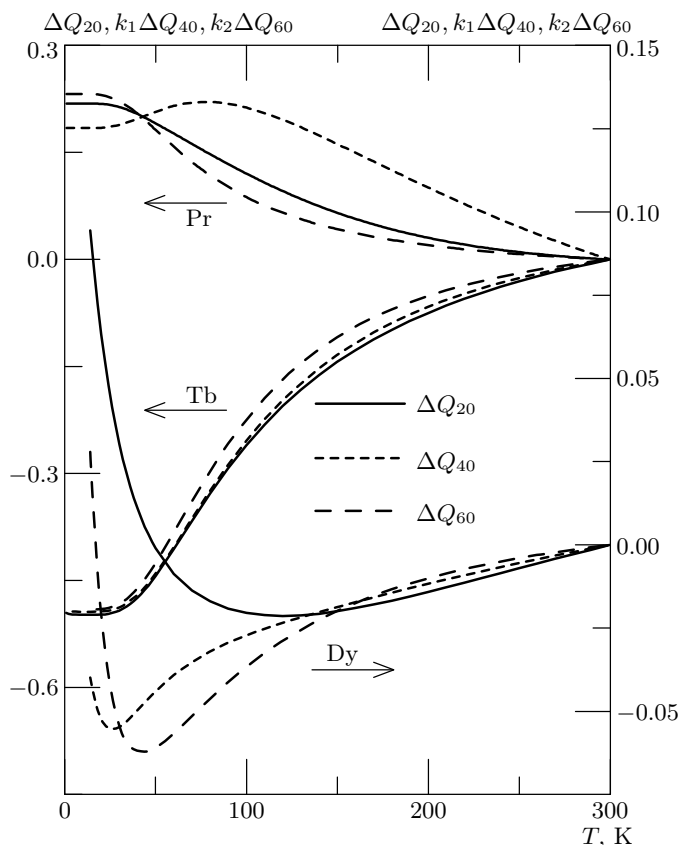


Рис. 6. Рассчитанные температурные зависимости мультипольных моментов ΔQ_{20} , $k_1\Delta Q_{40}$ и $k_2\Delta Q_{60}$ для редкоземельных шеелитов PrLiF_4 ($k_1 = 1$, $k_2 = 0.15$), TbLiF_4 ($k_1 = -0.82$, $k_2 = 2.9$) и DyLiF_4 ($k_1 = -0.7$, $k_2 = 0.4$)

Если же температурные зависимости мультипольных моментов Q_{i0} сильно различаются (Tm, Ho), то из сравнения с экспериментальными данными можно сделать вывод, какой из моментов дает основной вклад в тепловое расширение, и оценить величины актуальных МУ-коэффициентов. При этом, если вклад мультипольных моментов четвертого и шестого порядков в МУ-аномалии теплового расширения существен, то на температурных зависимостях $\Delta a_{me}/a$ и $\Delta c_{me}/c$ должны наблюдаться особенности, соответствующие этим моментам. Расчеты температурных зависимостей мультипольных моментов редкоземельных ионов и сравнение с экспериментом позволяют провести оценки вкладов в тепловое расширение различных мультипольных моментов несмотря на недостаток информации о МУ-коэффициентах различных порядков.

Анализ экспериментальных данных для TmLiF_4 и HoLiF_4 свидетельствует о том, что заметный

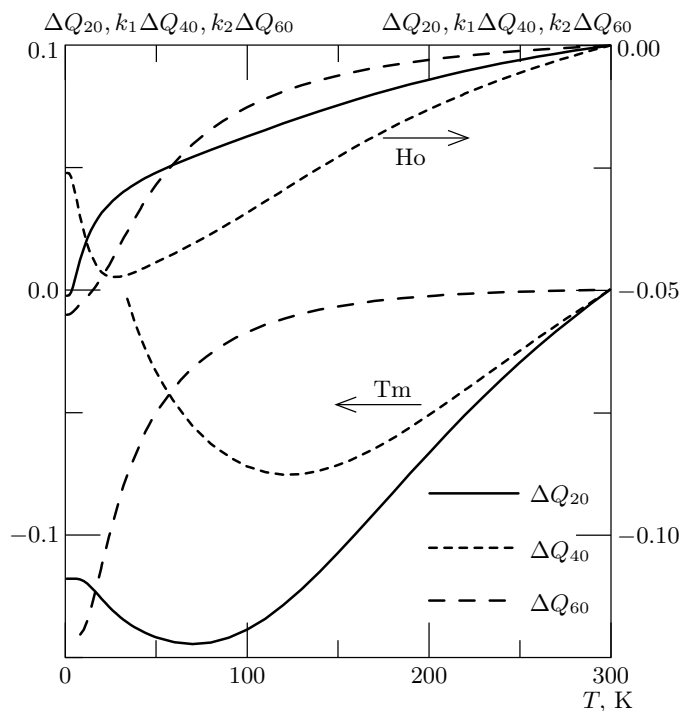


Рис. 7. Рассчитанные температурные зависимости мультипольных моментов ΔQ_{20} , $k_1\Delta Q_{40}$ и $k_2\Delta Q_{60}$ для редкоземельных шеелитов HoLiF_4 ($k_1 = -0.45$, $k_2 = -0.045$) и TmLiF_4 ($k_1 = -1$, $k_2 = 0.15$)

вклад обусловлен, по-видимому, мультипольными моментами шестого порядка соответствующих ионов. Действительно, для TmLiF_4 изменение мультипольного момента шестого порядка Q_{60} почти на порядок ($k_2 = 0.15$) превышает изменение квадрупольного и имеет иную температурную зависимость. Изменение квадрупольного момента $|\Delta Q_{20}|$ имеет максимум при 80 К и начинает уменьшаться при более низких температурах, что не согласуется с аномалиями теплового расширения TmLiF_4 . Изменение момента ΔQ_{60} монотонно, и скорость роста максимальна в области температур примерно 50 К, где в эксперименте наблюдается аномалия теплового расширения. Пропорциональность МУ-вкладов $\Delta c_{me}/c$ и $\Delta a_{me}/a$ в TmLiF_4 мультипольному моменту ΔQ_{60} означает, что МУ-коэффициенты шестого порядка $B_{60}^{\alpha 1}$ и $B_{60}^{\alpha 2}$ не слишком малы по сравнению с соответствующими квадрупольными МУ-коэффициентами. Расчеты в модели обменных зарядов дают такие же соотношения между МУ-коэффициентами различных порядков [19]. Похожее поведение мультипольных моментов имеет место и для иона Ho в структуре шеелита ($k_1 = -0.45$, $k_2 = -0.045$; рис. 7).

Таблица 2. Коэффициенты $A_1 = 3(\Delta c_{me}/c)/\Delta Q_{20}$ и $A_2 = 3(\Delta a_{me}/a)/\Delta Q_{20}$ и квадрупольные магнитоупругие коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ для редкоземельных шеелитов; $(\Delta c_{me}/c)$, $(\Delta a_{me}/a)$ и ΔQ_{20} — МУ-вклады в тепловое расширение соответственно вдоль осей c и a и изменение квадрупольного момента в интервале температур (10–290) К

RLiF 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.
TbLiF ₄ ^{a)}	-0.645	0.366	0.03	-1.37
TbLiF ₄ ^{b)}	-0.642	0.353	-0.03	-1.35
DyLiF ₄ ^{b)}	-0.75	0.375	-0.2	-1.54
TbVO ₄ ^{a)}	0.75	-1.02	-5.40	5.13

^{a)} для интервала (10–290) К,

^{b)} для интервала (10–160) К.

Поскольку кристаллическое поле для TmLiF₄ надежно определено, а поправки к фононному вкладу по сравнению с LuLiF₄ не оказывают заметного влияния на характер зависимостей $\Delta c_{me}/c$ и $\Delta a_{me}/a$, приведенные рассмотрение и выводы являются достаточно надежными. Учитывая, что МУ-коэффициенты не очень сильно меняются по ряду редкоземельных ионов в пределах данной структуры, по-видимому, следует считать, что аналогичное соотношение между МУ-коэффициентами различных порядков имеет место и для других редкоземельных ионов. Таким образом, анализ экспериментальных данных по тепловому расширению RLiF₄ позволяет сделать вывод о том, что для полносимметричных МУ-мод в шеелитах для ряда редкоземельных ионов вклады мультипольных моментов четвертого и шестого порядков могут превышать вклады квадрупольных моментов, т. е. квадрупольное приближение для них не вполне справедливо.

5. МАГНИТОУПРУГИЙ ВКЛАД В ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ RLiF₄ (R = Tb–Ho, Tm)

Для определения квадрупольных МУ-коэффициентов использовались экспериментальные данные для соединения TbLiF₄, для которого справедливо «эффективное» квадрупольное приближение. При выделении МУ-вклада в TbLiF₄ вводилась поправка на изменение фононного вклада. Для этого использовалась оптимизационная процедура, в которой параметры дебаевской модели T_D и α_0 изменялись в пределах $\pm 20\%$ от их значений для LuLiF₄, так чтобы результирующий МУ-вклад был пропор-

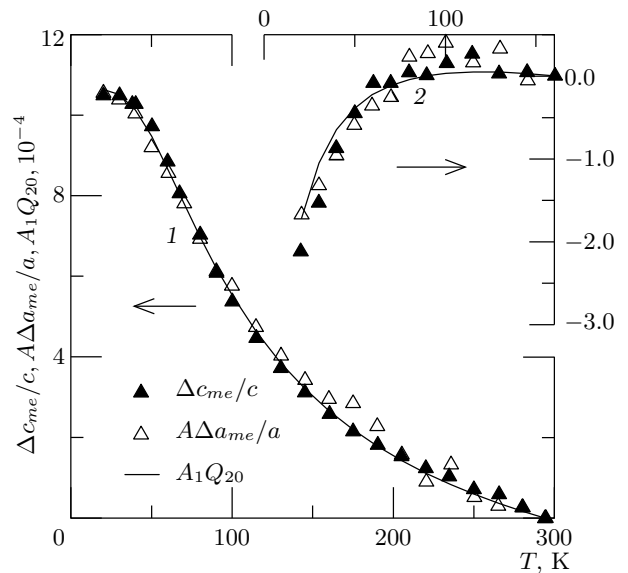


Рис. 8. Экспериментальные и рассчитанные в квадрупольном приближении МУ-вклады $\Delta c_{me}/c$, $A\Delta a_{me}/a$, $A_1\Delta Q_{20}$ для TbLiF₄ (1) и DyLiF₄ (2). Значения параметров $A = A_1/A_2$ и A_1 для указанных редкоземельных ионов приведены в табл. 2 ($A \sim -1$, $A_1 \sim 10^{-2}$)

ционален квадрупольному моменту, а фононное тепловое расширение вдоль осей c и a отличалось от Lu-шеелита максимально (при низких температурах) не более чем на некоторую заданную величину $\delta(\Delta c/c)_0 \sim \delta(\Delta a/a)_0 \sim 1 \cdot 10^{-4}$.

В результате оптимизации были определены коэффициенты пропорциональности между МУ-вкладами и квадрупольным моментом для Tb- и Dy-шеелитов: $\Delta c_{me}/c = A_1\Delta Q_{20}/3$, $\Delta a_{me}/a = A_2\Delta Q_{20}/3$

(см. формулы (7), (8)), которые приведены в табл. 2. Магнитоупругие вклады вдоль осей c и a и рассчитанные квадрупольные моменты для указанных шеелитов приведены на рис. 8. Для удобства сравнения МУ-вклад вдоль оси a и квадрупольный момент даны с соответствующими множителями $A\Delta a_{me}/a$ и $A_1\Delta Q_{20}$ ($A = A_1/A_2 \sim -1$ и $A_1 \sim 10^{-2}$; см. табл. 2). Как уже отмечалось, для DyLiF_4 в литературе отсутствуют данные по кристаллическому полю, а с помощью экстраполированного (среднего для соседних ионов Tb и Ho) кристаллического поля не удастся получить приемлемое описание МУ-вклада. Поэтому для DyLiF_4 была проведена дополнительная оптимизация экстраполированного кристаллического поля с привлечением информации о g -факторах и расщеплении для нижних уровней иона Dy^{3+} , в результате которой удалось получить лучшее согласие с экспериментом. Конечно, в отсутствие спектроскопической информации для DyLiF_4 провести полную оптимизацию кристаллического поля и получить единственный достоверный набор параметров не удается.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае справедливости «эффективного» квадрупольного приближения вклад редкоземельных ионов в тепловое расширение определяется квадрупольными МУ-коэффициентами $B_{20}^{\alpha 1} = B^{\alpha 1}$ и $B_{20}^{\alpha 2} = B^{\alpha 2}$ и изменением квадрупольного момента $\Delta Q_{20} = Q_{20}(T) - Q_{20}(290 \text{ К})$ с температурой (см. формулы (7), (8)). Отметим некоторые особенности температурных зависимостей квадрупольных моментов ΔQ_{20} по ряду редкоземельных шеелитов (рис. 9). Наибольшее изменение ΔQ_{20} в интервале (10–290) К в соответствии с экспериментом наблюдается для TbLiF_4 . Расчет показывает (см. рис. 9), что в области температур ниже 50 К имеется смена знака квадрупольного момента для Dy-шеелита и изменение знака его производной для Tm-шеелита.

Для остальных шеелитов изменение квадрупольных моментов мало, как показано на вставке рис. 9. Для Ho- и Er-шеелитов изменение $\Delta Q_{20}(T)$ хотя невелико, но имеет резкие аномалии в области температур примерно 30–50 К, где фоновый вклад практически не меняется. Эти низкотемпературные аномалии можно исследовать более чувствительными методами, например, с помощью метода тензодатчиков. В HoLiF_4 и TmLiF_4 (кривые 3, 5) изменения квадрупольных моментов в интервале температур 10–290 К невелики и не должны приводить

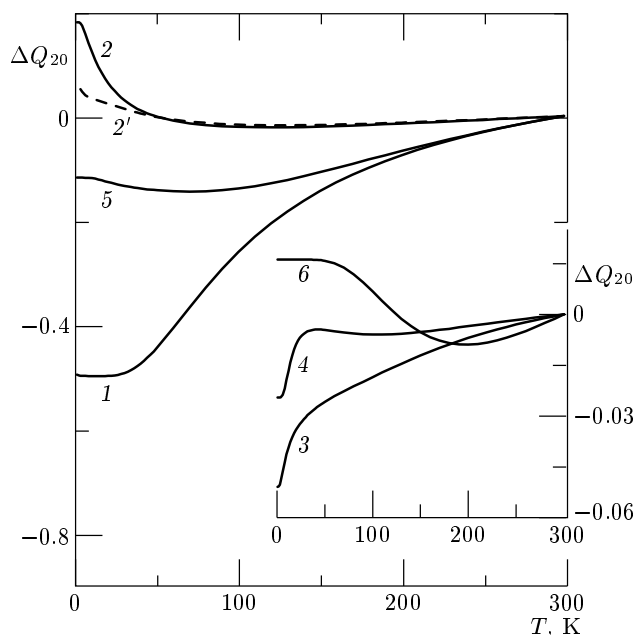


Рис. 9. Рассчитанные квадрупольные моменты Q_{20} для RLiF_4 : 1 — TbLiF_4 , 2, 2' — DyLiF_4 , 5 — TmLiF_4 . На вставке показаны рассчитанные квадрупольные моменты Q_{20} в большем масштабе: 3 — HoLiF_4 , 4 — ErLiF_4 , 6 — YbLiF_4

к наблюдаемым в эксперименте МУ-эффектам. Однако для этих ионов сильно меняются с температурой другие мультипольные моменты, поведение которых и определяет, по-видимому, МУ-вклад в тепловое расширение.

Интересно связать аномалии на зависимостях $\Delta Q_{20}(T)$ с особенностями спектра и волновых функций редкоземельных ионов в структуре шеелита. Анализ показывает, что для Tb-шеелита резкое изменение $\Delta Q_{20}(T)$ при $T \sim 90 \text{ К}$ связано с уменьшением заселенности двух нижних синглетов, образующих квазидублет и дающих основной вклад, который убывает при увеличении заселенности следующего возбужденного уровня, расположенного на расстоянии $E_3 \sim 180 \text{ К}$. Для Dy-шеелита ситуация иная: вклад от нижнего дублета очень мал, тогда как вклад от следующих трех дублетов, расположенных при $T = 5, 62, 88 \text{ К}$, сравним по величине и постепенно уменьшается по мере уменьшения заселенности этих уровней с понижением температуры. Это объясняет изменение знака $\Delta Q_{20}(T)$ при низких температурах. Отметим также значительную чувствительность квадрупольного и мультипольных моментов в DyLiF_4 к параметрам кристаллического поля, как можно видеть из сравнения кривых 2 и 2' для

экстраполированного и оптимизированного кристаллического поля на рис. 9.

Величина экспериментально наблюдаемого МУ-вклада в тепловое расширение для Tb- и Dy-шеелитов коррелирует с изменением рассчитанных квадрупольных моментов ΔQ_{20} . Это позволяет сделать вывод о том, что в первом приближении их квадрупольные МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ не слишком различаются. Используя для расчета константы упругости C_{11} , C_{12} , C_{13} , и C_{33} для $YLiF_4$ из [20], мы получили следующие величины симметризованных констант упругости, входящих в формулы (7), (8): $C_0^{\alpha 1} = 13.0$ (в единицах 10^5 К/форм. ед.), $C_0^{\alpha 2} = 5.03$ (в единицах 10^5 К/форм. ед.), $C_0^{\alpha 12} = 0.7$ (в единицах 10^5 К/форм. ед.). Для структуры шеелита имеет место такая же иерархия констант упругости, что и для структуры циркона, а величины их в среднем в два раза меньше. Зная коэффициенты пропорциональности A_1 и A_2 и величины симметризованных констант упругости, мы определили МУ-квадрупольные коэффициенты $B^{\alpha 1}$, $B^{\alpha 2}$ для структуры шеелита, которые приведены в табл. 2. Для сравнения в этой таблице приведены также аналогичные данные для $TbVO_4$. При указанном соотношении между константами упругости $C_0^{\alpha 1} \sim C_0^{\alpha 2} \ll C_0^{\alpha 12}$ знак и величина коэффициента $B^{\alpha 2}$ определяются МУ-модой $(\Delta \varepsilon^{\alpha 2} / \varepsilon^{\alpha 2})_{me} / \Delta Q_{20} \approx B^{\alpha 2} / C_0^{\alpha 2}$ (изменение степени тетрагональности, формула (8)), а сравнимый по величине коэффициент $B^{\alpha 1}$ — МУ-модой $(\Delta \varepsilon^{\alpha 1} / \varepsilon^{\alpha 1})_{me} / \Delta Q_{20} \approx B^{\alpha 1} / C_0^{\alpha 1}$ (изменение объема, формула (7)).

Отметим, что МУ-коэффициенты для шеелитов имеют противоположные знаки и другую величину по сравнению с МУ-коэффициентами для ванадатов и фосфатов со структурой циркона [3, 4]. Для структуры шеелита коэффициент $B^{\alpha 1}$ существенно меньше коэффициента $B^{\alpha 2}$, т. е. МУ-вклад в объемную деформацию незначителен по сравнению с МУ-вкладом в изменение степени тетрагональности. Поскольку МУ-коэффициент $B^{\alpha 1}$ определяется как разность двух больших величин, небольшие изменения коэффициентов A_1 , A_2 или констант упругости $C_0^{\alpha 1}$, $C_0^{\alpha 2}$, $C_0^{\alpha 12}$ могут привести к изменению не только величины, но и знака этого коэффициента (см. табл. 2). Это обуславливает большую ошибку в его определении, и можно говорить только об оценке величины $B^{\alpha 1}$ по сравнению с $B^{\alpha 2}$. Наибольший МУ-коэффициент $B^{\alpha 2}$ для структуры шеелита примерно в 4 раза меньше соответствующего МУ-коэффициента для структуры циркона. Таким образом, МУ-аномалии теплового расширения ред-

коземельных шеелитов будут в два раза меньше, чем в редкоземельных цирконах при сравнимых по величине изменениях квадрупольных моментов.

Полученные экспериментальные данные для структуры шеелита свидетельствуют о существовании значительных мультипольных вкладов в спонтанные МУ-эффекты, такие как МУ-аномалии теплового расширения. Систематические исследования редкоземельных ионных соединений с другими структурами показывают, что для описания в них различных МУ-эффектов вполне приемлемо квадрупольное приближение. Для тетрагональных фосфатов RPO_4 [9] и ванадатов RVO_4 [3] со структурой циркона, а также для парамагнитных алюминатов и галлатов-гранатов с тяжелыми редкоземельными ионами от Tb до Yb, имеющими локальную орторомбическую симметрию [21], удается описать широкий круг МУ-эффектов (аномалии теплового расширения, модуль Юнга, ΔE -эффект, магнито-стрикция) в рамках квадрупольного приближения. Необходимость использования мультипольного приближения в аналогичных ситуациях для редкоземельных шеелитов является новым и интересным результатом для теории магнитоупругости.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведены экспериментальные и теоретические исследования теплового расширения редкоземельных шеелитов $RLiF_4$. Для шеелитов с ионами Tb–Ho, Tm обнаружены значительные МУ-аномалии теплового расширения и с учетом поправок на изменение фононного вклада по ряду редкоземельных ионов в дебаевской модели теплового расширения выделены МУ-вклады в тепловое расширение $\Delta c_{me}/c$, $\Delta a_{me}/a$. Из экспериментальных величин $\Delta c_{me}/c$ и $\Delta a_{me}/a$ определены полносимметричные квадрупольные МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$, которые сильно различаются по величине. Сравнение с редкоземельными ванадатами RVO_4 показывает, что МУ-коэффициенты $B^{\alpha 1}$, $B^{\alpha 2}$ и изменения квадрупольных моментов ΔQ_{20} имеют противоположные знаки для двух тетрагональных структур, тогда как квадрупольные МУ-вклады в тепловое расширение $\Delta c_{me}/c$, $\Delta a_{me}/a$, зависящие от произведения этих факторов, одинаковы. Разные знаки квадрупольных моментов ΔQ_{20} обусловлены разными знаками параметра второго порядка B_2^0 для редкоземельных шеелитов и редкоземельных ванадатов.

Независимые экспериментальные данные о ве-

личинах МУ-коэффициентов и их иерархии в разных структурах необходимы для проверки различных моделей в теории магнитоупругости. В частности, имеющиеся для структуры шеелита расчеты МУ-коэффициентов в модели обменных зарядов [2] позволяют провести сравнение с экспериментом и выявить их связь со структурными параметрами кристалла, величинами зарядов ионов, дипольных моментов и т. д.

На основании сравнения рассчитанных квадрупольных и мультипольных моментов различных редкоземельных ионов в структуре шеелита и экспериментального МУ-вклада в тепловое расширение обсуждены условия применимости квадрупольного приближения для описания полносимметричных МУ-мод. Показано, что для ряда ионов мультипольные моменты могут давать существенный вклад и МУ-аномалии теплового расширения редкоземельных шеелитов не описываются только температурными зависимостями квадрупольных моментов редкоземельных ионов. Сделан вывод, что мультипольные МУ-коэффициенты четвертого и шестого порядков сравнимы с квадрупольными МУ-коэффициентами. Значительные мультипольные вклады и необходимость выхода за рамки квадрупольного приближения в редкоземельных шеелитах представляют определенный интерес для теории магнитоупругости. В связи с этим заслуживают дальнейшего экспериментального и теоретического исследования другие МУ-эффекты в редкоземельных шеелитах как спонтанные, так и индуцированные, для которых могут быть существенны мультипольные вклады.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16809) и МНТЦ (грант № 2029).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Progr. Phys. **38**, 1 (1975).
2. B. Z. Malkin, in *Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions*, ed. by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, North-Holland, Amsterdam (1987), p. 13.
3. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **109**, 1687 (1996).
4. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, О. А. Шишкина, ФТТ **39**, 106 (1997).
5. Р. Ю. Абдулсабиров, З. А. Казей, С. Л. Кораблева, Д. Н. Терпиловский, Известия АН, сер. физ. **57**, 138 (1993).
6. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
7. E. de Lacheisserie, Ann. Phys. **5**, 267 (1970).
8. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, Phys. Rev. B **37**, 5401 (1988).
9. В. И. Соколов, З. А. Казей, Н. П. Колмакова, Т. В. Соловьянова, ЖЭТФ **99**, 945 (1991).
10. L. Esterowitz, F. J. Bartoli, R. E. Allen et al., Phys. Rev. B **19**, 6442 (1979).
11. H. De Leebeeck and C. Gorller-Walrand, J. Alloys Comp. **225**, 75 (1995).
12. H. P. Christensen, Phys. Rev. B **17**, 4060 (1978).
13. А. К. Купчиков, Б. З. Малкин, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин, ФТТ **29**, 3335 (1987).
14. H. P. Christensen, Phys. Rev. B **19**, 6564 (1979).
15. Н. И. Апладзе, М. А. Корейба, Б. З. Малкин, ЖЭТФ **104**, 4171 (1993).
16. Л. А. Бумагина, В. И. Кротов, Б. З. Малкин, А. Х. Хасанов, ЖЭТФ **80**, 1543 (1981).
17. H. P. Christensen, Phys. Rev. B **19**, 6573 (1979).
18. А. В. Винокуров, Б. З. Малкин, А. И. Поминов, А. Л. Столов, ФТТ **28**, 381 (1986).
19. А. В. Винокуров, С. Л. Кораблева, ФТТ **38**, 801 (1988).
20. P. Blanchfield and G. A. Saunders, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **12**, 4673 (1979).
21. N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin, V. N. Orlov, and N. F. Vedernikov, J. Magn. Magn. Mat. **87**, 218 (1990).