

УДК 537.312.62

©1993

## МАГНИТОУПРУГИЕ АНОМАЛИИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiRF}_4$ , $R = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$

*Р.Ю.Абдулсабиров, З.А.Казей, С.Л.Кораблев, Д.Н.Терпиловский*

Экспериментально и теоретически исследовано влияние ионов редких земель на тепловое расширение ионных кристаллов  $\text{LiRF}_4$ . Рентгенографическим методом измерены параметры  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки  $\text{LiRF}_4$  в области температур 10–290 К. С учетом штарковской структуры уровней энергии ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  выполнен микроскопический расчет малых изменений параметров  $a$  и  $c$ , обусловленных магнитоупругой связью. На этой основе объяснены аномалии теплового расширения кристаллов  $\text{LiTmF}_4$  и  $\text{LiHoF}_4$  в сравнении с диамагнитной матрицей  $\text{LiLuF}_4$ .

Ряд физических свойств редкоземельных (РЗ) ионных кристаллов зависит от наличия в энергетическом спектре РЗ ионов уровней энергии, расщепленных кристаллическим полем на величину порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ . При изменении температуры в этом интервале могут наблюдаться аномалии магнитной восприимчивости, теплоемкости и скорости распространения звука [1,2], а при наложении магнитного поля может наблюдаться магнитострикция, достигающая иногда гигантской величины [3,4].

Целью данной работы является исследование влияния ионов редких земель  $R^{4+}$  на тепловое расширение ионных кристаллов  $\text{LiRF}_4$ , для которых характерна большая величина магнитоупругой связи [2,4]. В области низких температур для кристаллов, содержащих РЗ ионы с незаполненной  $4f$ -оболочкой, следует ожидать аномальной температурной зависимости параметров кристаллической решетки по сравнению с диамагнитной матрицей  $\text{LiLuF}_4$ .

### 1. Эксперимент

Кристаллы  $\text{LiRF}_4$  имеют структуру шеелита [5], пространственная группа  $C_{4h}^6(I4_1/a)$ , решетка Браве — объемно-центрированная  $\Gamma_9^v$  элементарная ячейка — содержит две формульные единицы. Два иона  $R^{3+}$  занимают в элементарной ячейке эквивалентные положения, группа симметрии которых  $S_4$ . Используемые в работе образцы в виде плоских пластинок размером 1–2 мм и толщиной 0.5–1 мм были вырезаны из монокристаллов, выращенных методом Бриджмена из расплава с помощью предварительно ориентированной затравки.

Рентгенографические исследования параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной элементарной ячейки проводились на дифрактометре «Гейгерфлекс» с

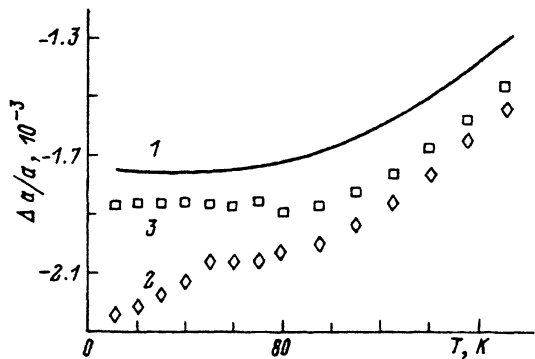


Рис. 1. Температурные изменения относительного параметра  $\Delta a/a$  тетрагональной ячейки кристаллов  $\text{LiLuF}_4$  (1),  $\text{LiTmF}_4$  (2) и  $\text{LiHoF}_4$  (3).

проточным гелиевым криостатом CF-108 (Oxford Instruments). Температурные измерения были выполнены на монокристаллических пластинках с ориентацией (100) и (001) по рефлексам (600) (излучение  $\text{CoK}\beta$ , интенсивность  $1 + 4 \cdot 10^3$  имп./с,  $2\theta \approx 140 \div 144^\circ$ ) и (0012) (излучение  $\text{CoK}\beta$ , интенсивность  $2 \div 8 \cdot 10^3$  имп./с,  $2\theta \approx 130 \div 134^\circ$ ). Относительная ошибка измерения параметров  $a$  и  $c$  по температуре составляла  $2 \cdot 10^{-5}$ .

На рис. 1, 2 представлены экспериментальные температурные зависимости параметров  $a$  и  $c$  соответственно трех исследованных кристаллов. Приведены относительные изменения этих параметров, нормированные на их значения при комнатной температуре, например  $\Delta a/a = (a(T) - a)/a$ , где  $a = a(290 \text{ K})$ . Такая нормировка позволяет исключить влияние систематической ошибки измерения параметров  $a$  и  $c$ , связанной с юстировкой кристалла. В области температур 150–290 K, не указанной на рис. 1, 2, все три кривые монотонно стремятся к точке с координатами (290 K, 0).

Для кристалла  $\text{LiLuF}_4$ , содержащего ионы  $\text{Lu}^{3+}$  с полностью заполненной  $4f$ -оболочкой, наблюдаются обычное дебаевское изменение параметров с температурой и незначительная анизотропия теплового расширения вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси:  $\Delta a(10 \text{ K})/a = 17.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta c(10 \text{ K})/c = 16.0 \cdot 10^{-4}$ . Зависимости  $\Delta a/a$  и  $\Delta c/c$  для Tm и Ho фторидов заметно отклоняются от соответствующих зависимостей  $\text{LiLuF}_4$  при низких температурах. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется для  $\text{LiTmF}_4$ . Видно, что при 10 K кривая  $\Delta c/c$  проходит выше примерно на  $1.5 \cdot 10^{-4}$ , а  $\Delta a/a$  — ниже на  $4.5 \cdot 10^{-4}$ , чем для  $\text{LiLuF}_4$ , и при  $T \approx 50 \text{ K}$  на зависимости  $\Delta a/a$  наблюдается аномалия.

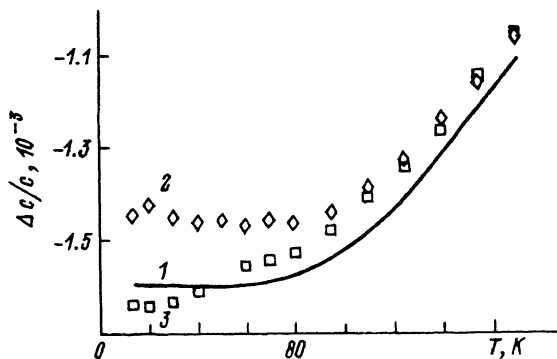


Рис. 2. Температурные изменения относительного параметра  $\Delta c/c$  тетрагональной ячейки кристаллов  $\text{LiLuF}_4$  (1),  $\text{LiTmF}_4$  (2) и  $\text{LiHoF}_4$  (3).

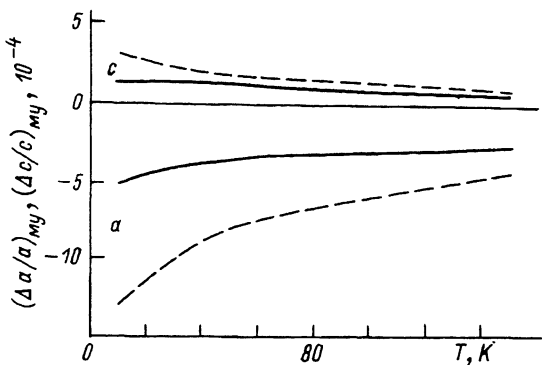


Рис. 3. Магнитоупругие аномалии  $(\Delta a/a)_{\text{му}} = (e_2^{\text{му}}(T) - e_2^{\text{му}}(290 \text{ K}))$  и  $(\Delta c/c)_{\text{му}} = (e_1^{\text{му}}(T) - e_1^{\text{му}}(290 \text{ K}))$  для  $\text{LiTmF}_4$  (а и с соответственно). Тонкие линии — эксперимент, штриховка — расчет по формулам (3).

Поскольку фоновый вклад в тепловое расширение Lu и Tm фторидов с большой точностью одинаков, наблюдаемое отклонение обусловлено магнитоупругим вкладом ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Аналогичные, но менее ярко выраженные особенности обнаружены также и для  $\text{LiHoF}_4$ . Значения  $\Delta a/a$  и  $\Delta c/c$  при температурах ниже  $\sim 80 \text{ K}$  приближаются в этом случае к соответствующим значениям  $\text{LiLuF}_4$ , а пересечение кривых  $\Delta c/c$  Ho и Lu фторидов находится, по-видимому, за пределами точности эксперимента. Отметим, что как для Tm, так и для Ho соединений наибольшая магнитоупругая добавка в тепловое расширение наблюдается для параметра  $a$ .

Для количественной оценки величины магнитоупругих аномалий  $(\Delta a/a)_{\text{му}}$  и  $(\Delta c/c)_{\text{му}}$  кристаллов  $\text{LiTmF}_4$  и  $\text{LiHoF}_4$  можно использовать в качестве эталонных соответствующие значения для  $\text{LiLuF}_4$ , так как массовые числа всех трех РЗ ионов отличаются незначительно.

На рис. 3 приведен полученный таким образом из эксперимента магнитоупругий вклад вместе с результатами расчета для  $\text{LiTmF}_4$  (штриховые кривые).

## 2. Интерпретация

Обнаруженные на опыте температурные аномалии параметров  $a$  и  $c$  кристаллов  $\text{LiTmF}_4$  и  $\text{LiHoF}_4$  свидетельствуют о заметном влиянии электронной подсистемы РЗ ионов на кристаллическую решетку. Для расчета этого влияния необходимо вычислить поправки к свободной энергии кристалла, обусловленные электрон-деформационным взаимодействием в линейном по деформациям приближении, и, минимизируя свободную энергию, получить вызванный указанным взаимодействием магнитоупругий вклад в относительную деформацию решетки.

Одноионный оператор электрон-деформационного взаимодействия запишем в виде [6]

$$H = \sum_{m,n} [A_m^n e_1 + B_m^n] o_m^n \equiv A e_1 + B e_2, \quad (1)$$

где  $e_1 = e_{zz}$ ,  $e_2 = (e_{xx} + e_{yy})/2$  — компоненты тензора деформаций, преобразующиеся по представлению  $A_g$  группы симметрии кристалла  $C_{4h}^6$ ;  $O_m^n$  — эквивалентные электронные операторы Стивенса;  $A_m^n$  и  $B_m^n$  — параметры, вычисленные в [6] в рамках теории обменных зарядов. В (1)

выписана только часть оператора электрон-деформационного взаимодействия, линейная по полносимметричным компонентам  $e_1$  и  $e_2$  тензора деформаций, так как тепловое расширение кристалла не меняет его симметрию. В соответствии с этим электронные операторы  $A$  и  $B$  в (1) также преобразуются по представлению  $A_g$ ; индексы  $m$  и  $n$  принимают следующие значения:  $m = 2, n = 0$ ;  $m = 4, n = 0, \pm 4$ ;  $m = 6, n = 0, \pm 4$ .

Штарковская структура уровней энергии основных термов ионов  $Tm^{3+}$  ( $4f^{12}, {}^3H_6$ ) и  $Ho^{3+}$  ( $4f^{10}, {}^5I_8$ ) и волновые функции состояний ионов в кристаллическом поле  $LuRf_4$  приведены в [2,7]. Воспользуемся этими данными и рассчитаем линейные по деформациям  $e_1$  и  $e_2$  поправки к свободной энергии (отнесенной к единице объема) кристалла

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \epsilon \tilde{C} \epsilon + \frac{k}{V_0} (\langle A \rangle e_1 + \langle B \rangle e_2) + \dots, \quad (2)$$

где  $\tilde{C}$  — тензор упругих постоянных [8],  $k = 2$  — число ионов на элементарную ячейку объемом  $V_0 = ac^2/2$ ,  $\langle A \rangle$  и  $\langle B \rangle$  — усредненные по Больцману ожидаемые значения операторов  $A$  и  $B$  из (1) типа

$$\langle A \rangle = \sum_i g_i \langle i|A|i \rangle \exp(-E_i/kT) / \sum_i g_i \exp(-E_i/kT),$$

$|i \rangle$ ,  $E_i$  и  $g_i$  — волновая функция, энергия и степень вырождения штарковского состояния  $i$  РЗ иона.

Минимизируя (2), легко получить равновесные деформации решетки, возникающие за счет магнитоупругой связи

$$\begin{aligned} \frac{\delta c^{my}(T)}{c} = e_1^{my} &= -\frac{k}{V_0} (S(11)\langle A \rangle + S(12)\langle B \rangle), \\ \frac{\delta a^{my}(T)}{a} = e_2^{my} &= -\frac{k}{V_0} (S(21)\langle A \rangle + S(22)\langle B \rangle), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$S(11) = S_{33}, \quad S(12) = S(21) = S_{13}, \quad S(22) = (S_{11} + S_{12})/2$$

— линейные комбинации компонент  $S_{ik}$  тензора упругих податливостей [8].

Рассчитанные по формуле (3) значения величин

$$(\Delta c/c)_{my} = (e_1^{my}(T) - e_1^{my}(290 \text{ K})), \quad (\Delta a/a)_{my} = (e_2^{my}(T) - e_2^{my}(290 \text{ K}))$$

для кристалла  $LiTmF_4$  сопоставлены с результатами эксперимента на рис. 3. Видно, что теория удовлетворительно описывает данные эксперимента — правильно воспроизводятся знак, величина и особенности температурной зависимости магнитоупругих поправок к параметрам решетки. Немонотонное изменение производных по температуре кривых  $(\Delta a/a)_{my}$  и  $(\Delta c/c)_{my}$ , наблюдающееся при  $T \simeq 50 \text{ K}$ , связано с наличием в спектре энергии иона  $Tm^{3+}$  первого штарковского возбужденного уровня с энергией 44.9 К.

Подобные расчеты величин  $e_{1,2}^{my}(T)$  для кристалла  $LiHoF_4$  позволяют удовлетворительно объяснить лишь температурное изменение  $(\Delta a/a)_{my}$ ,

тогда как  $(\Delta c/c)_{\text{му}}$  во всем температурном интервале оказывается отрицательным и равным по абсолютной величине  $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ , что не соответствует экспериментальным данным (рис. 2).

Обнаруженные на эксперименте особенности теплового расширения кристаллов  $\text{LiRF}_4$  с Tm и Ho объяснены в работе с единой микроскопической точки зрения. При сравнении теории с экспериментом мы исходили из самой общей формы оператора электрон-деформационного взаимодействия (1), которая допускается симметрией кристалла, и не использовали подгрупповых параметров, как это обычно делается при феноменологическом подходе.

Наши расчеты показали, что в магнитоупругую деформацию решетки  $\text{LiTmF}_4$  и  $\text{LiHoF}_4$  вносят примерно одинаковый вклад все допускаемые симметрией семь мультипольных моментов  $\langle O_m^n \rangle$  искаженной кристаллическим полем  $4f$ -оболочки ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  (см. с(3), где температурные средние операторов  $\langle A \rangle$  и  $\langle B \rangle$  имеют структуру  $\langle A \rangle = \sum_{m,n} A_m^n \langle O_m^n \rangle$ ).

В этом заключается отличие нашей работы от подобных исследований, в которых в операторе электрон-деформационного взаимодействия без достаточного на то основания удерживаются лишь некоторые, а не все допускаемые симметрией операторы электронных мультипольных моментов типа  $O_m^n$  (иногда ограничиваются просто оператором квадрупольного момента  $O_2^0$ ). В нашем случае сравнительно высокая симметрия окружения РЗ ионов в кристалле  $\text{LiRF}_4$  позволила вывести все вычисления до конца и получить удовлетворительное согласие эксперимента и теории для фторидов, содержащих некрамерсовы ионы с четным числом  $4f$ -электронов. Упомянутое выше расхождение для  $\text{LiHoF}_4$  связано, по-видимому, с неточностью расчета [6] параметров  $A_m^n$  и  $B_m^n$  в (1).

В настоящее время планируется провести аналогичные исследования с кристаллами, содержащими ионы всего РЗ ряда. Сравнение результатов данной работы с результатами подобного исследования [9], выполненного на РЗ фосфатах  $\text{RPO}_4$ ,  $\text{R} = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Yb}$ , показывает, что абсолютная величина магнитоупругой аномалии в тепловом расширении фторидов  $\text{LiRF}_4$  оказывается примерно в 2–3 раза меньшей.

### Список литературы

- [1] Mullen M.E., Luthi B., Wang P.S., Bucher E., Longinotti L.D., Maita J.P., Ott H.R. // Phys. Rev. 1974. V. B10. P. 186–192.
- [2] Аухадеев Ф.Л., Жданов Р.Ш., Теплов М.А., Терпиловский Д.Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2225–2230.
- [3] Белов К.П., Соколов В.И., Тхак Дык Хиен // ФТТ. 1968. Т. 12. № 10. С. 3706–3712.
- [4] Альтшулер С.А., Кротов В.И., Малкин Б.З. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 10. С. 232–234.
- [5] Christensen H.P. // Phys. Rev. 1978. V. B17. P. 4060–4065.
- [6] Винокуров А.В., Кораблева С.Л., Малкин Б.З., Поминов А.И., Столов А.Л. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 801–805.
- [7] Малкин Б.З. // Автореф. докт. дис. Казань, 1985.
- [8] Blanchfield P., Saunders G.A. // J. Phys. C. 1979. V. 12. N 24. P. 4673–4680.
- [9] Соколов В.И., Казей З.А., Колмакова Н.П., Соловьянова Т.В. // ЖЭТФ. 1991. Т. 99. № 3. С. 945–961.