

личине из (5) и согласуется с тем, что магнитные моменты и сверхтонкие поля для ГПУ и ГЦК Co близки.

Для  $H$  (Fe) в ГЦК  $Fe_xNi_{100-x}$  при  $x=10-60$  % оценка коэффициентов регрессии (4) по МНК дает

$$H(\text{Fe}) = -78.6\mu_{\text{Fe}} - 1.53\mu - 27.9\mu_{\text{Fe}}\mu \text{ кЭ} \quad (6)$$

(экспериментальные данные из работы [7]). Изменение знака коэффициента  $C$  при  $\mu_{\text{Fe}}\mu$  по сравнению с выражением (5) для  $H$  (Co) в  $FeCoNi$  объясняется тем, что, согласно расчетам, выполненным методом когерентного потенциала, при  $x < 60$  % в  $Fe_xNi_{100-x}$  в отличие от ГЦК  $FeCoNi$  изменяется заполнение зоны со спином «вверх» сплава и парциальной зоны железа [8]. Действительно, рассматривая два предельных случая, из (2), (3) получим

$$\partial^2 H(A) / \partial \mu_{\uparrow} \partial \mu_{\downarrow} = -K \quad \text{при } n_{\uparrow} = \text{const}, \quad n_{\downarrow} = \text{const},$$

$$\partial^2 H(A) / \partial \mu_{\downarrow} \partial \mu_{\uparrow} = +K \quad \text{при } n_{\downarrow} = \text{const}, \quad n_{\uparrow} = \text{const}.$$

Таким образом, предлагаемая количественная модель подтверждает гипотезу о существенном вкладе внутризонной корреляции в сверхтонкое поле на ядрах магнитных  $3d$ -атомов и хорошо согласуется с экспериментом, а также со спецификой заполнения состояний со спином «вверх» и «вниз».

#### Список литературы

- [1] Singal C. M., Krawchuk B., Das T. P. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 11. P. 5108—5116; Das T. P. // Hyperfine Interaction. 1985. V. 24—26. N 1—4. P. 1091—1097.
- [2] Riedi P. C., Scurlock R. G. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 92. N 1. P. 117—124.
- [3] Shibuya N., Nakai Y., Yamasaki K., Kunitomi N. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. N 2. P. 475—480.
- [4] Jo T., Hasegawa H., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 35. N 1. P. 57—62.
- [5] Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. // Calculated electronic properties of metals. N. Y., 1978. 188 p.
- [6] Salahub D. R., Messmer R. P. // Surf. Sci. 1981. V. 106. N 1—3. P. 415—421.
- [7] Меньшиков А. З., Юрчигов Е. Е. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 1. С. 190—197. Collins M. F. // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 86. N 553. P. 973—976.
- [8] Hasegawa H., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 33. N 6. P. 1599—1606.

ЦНИИчермет  
Москва

Поступило в Редакцию  
4 ноября 1988 г.

УДК 548.31 : 539.143.43

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

### СПЕКТРЫ ЯМР

#### В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СИСТЕМЕ $Rb_2NaHoF_6$ В УСЛОВИЯХ КВАДРУПОЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Ю. Ю. Костецкий

В соединениях гольмия со структурной формулой эльпасолита  $A_2VHoX_6$  ( $A, V=Rb, Cs, Na, K; X=F, Cl$ ) ион  $Ho^{3+}$  имеет немагнитное вырожденное (дублет  $\Gamma_3$ ) основное состояние. Это, с одной стороны, дает возможность изучать ЯМР  $^{165}Ho$ , причем поле на ядрах усиливается за счет сверхтонкого взаимодействия (на 2 порядка). С другой стороны, особенности, связанные с тем, что  $\Gamma_3$ -система является ян-теллеровской [1, 2], приводят к квадрупольному упорядочению при низких температурах в  $Cs_2NaHoCl_6$  [3] и  $Cs_2NaHoF_6$  [4].

В настоящей работе показано, что учет квадрупольного упорядочения позволяет объяснить значительную анизотропию спектров ЯМР  $^{165}\text{Ho}$  в  $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$  [5, 6] (отношение компонент парамагнитного сдвига  $\alpha_{\parallel}^0/\alpha_{\perp}^0 \approx 4$ ), которая не согласуется с небольшим (развороты октаэдров  $\text{HoF}_6^{3-}$  и  $\text{NaF}_6^{5-}$ ) искажением кристаллической решетки в результате структурного фазового перехода при  $T_c \sim 170$  К [7-11] из кубической  $O_h^5$  в тетрагональную  $C_{4h}^5$  фазу. Квадрупольное упорядочение, не вызывая дальнейшего понижения симметрии кристалла, стабилизирует это тетрагональное искажение.

Особенности поведения  $\Gamma_3$ -дублетной системы в магнитном поле связаны с наличием трех эквивалентных минимумов в адиабатическом потенциале [1, 2, 12]. В частности, если состояния дублета  $\Gamma_3$  определяются функциями [4]

$$|\psi_1\rangle = \cos \frac{\varphi}{2} |\theta\rangle - \sin \frac{\varphi}{2} |\varepsilon\rangle, \quad |\psi_2\rangle = \sin \frac{\varphi}{2} |\theta\rangle + \cos \frac{\varphi}{2} |\varepsilon\rangle, \quad (1)$$

то трем минимумам соответствуют значения  $\varphi=0, \pm 2\pi/3$ , которые после подстановки в (1) дают волновые функции для трех типов центров с взаимно перпендикулярными с осями. Вклады этих центров в спектр ЯМР определяются выражением

$$\begin{aligned} H_{\alpha}(\varphi) = & -\gamma_I \hbar \left\{ 1 + \frac{2g_J \mu_B A_J}{\gamma_I \hbar} (2a - b \cos \varphi + \sqrt{3} b \sin \varphi) \right\} B_x I_x - \\ & -\gamma_I \hbar \left\{ 1 + \frac{2g_J \mu_B A_J}{\gamma_I \hbar} (2a - b \cos \varphi - \sqrt{3} b \sin \varphi) \right\} B_y I_y - \\ & -\gamma_I \hbar \left\{ 1 + \frac{2g_J \mu_B A_J}{\gamma_I \hbar} (2a + 2b \cos \varphi) \right\} B_z I_z - P \left\{ \left[ I_x^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \cos \varphi + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} (I_x^2 - I_y^2) \sin \varphi \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} a = & \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\Gamma_4} \frac{\langle \Gamma_4 | J_x | \theta \rangle^2}{W_4} + \sum_{\Gamma_5} \frac{\langle \Gamma_5 | J_x | \varepsilon \rangle^2}{W_5} \right\}, \\ b = & \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\Gamma_4} \frac{\langle \Gamma_4 | J_x | \theta \rangle^2}{W_4} - \sum_{\Gamma_5} \frac{\langle \Gamma_5 | J_x | \varepsilon \rangle^2}{W_5} \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

$W_i$  — энергия уровней  $\Gamma_i$  в кристаллическом поле. Суммарный спектр ЯМР от трех центров будет описываться спин-гамильтонианом аксиальной симметрии [6] с параметрами  $\alpha_{\parallel}^0 = 2g_J \mu_B A_J (2a - b) / \gamma_I \hbar$ ,  $\alpha_{\perp}^0 = 2g_J \mu_B A_J \times (2a + 2b) / \gamma_I \hbar$ . Расчет параметра квадрупольного взаимодействия  $P = P_1 + P_2 + P_3$  проводился по стандартным формулам [12]. Рассчитанные и измеренные [6] параметры спин-гамильтониана приведены в таблице. Температурная зависимость параметров описывается выражениями

Параметры спин-гамильтониана, описывающего спектр ЯМР  $^{165}\text{Ho}$  в  $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$

Параметры	Расчет	Эксперимент [6]
$\alpha_{\parallel}^0$	45.5	$43.5 \pm 2.0$
$\alpha_{\perp}^0$	181.9	$177 \pm 9$
$ P/\hbar $ , Мгц	5.7	$9 \pm 1$
$\chi$ , $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /моль	1.05	1.02

$\chi$  — молярная восприимчивость.

$$\frac{a_{\parallel}^T}{a_{\parallel}^0} = Z^{-1} \left\{ 1 + \frac{2a+b}{2a-b} \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{W_s}{kT}\right) \right\},$$

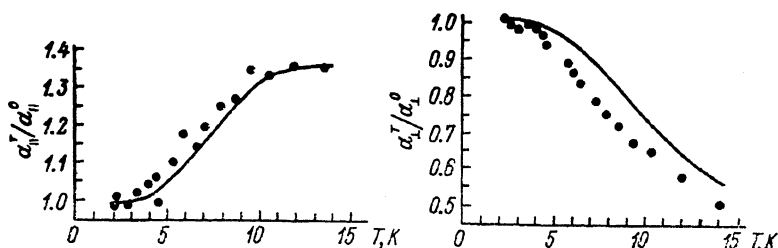
$$\frac{a_{\perp}^T}{a_{\perp}^0} = Z^{-1} \{ 1 - \exp(-W_s/kT) \},$$

$$\frac{p^T}{p^0} = Z^{-1} \left\{ 1 + \frac{P_3 - P_1 - P_2}{P_0} \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) + \frac{P_1}{P_0} \frac{\langle s | O_{\frac{1}{2}}^0 | s \rangle}{\langle \theta | O_{\frac{1}{2}}^0 | \theta \rangle} \exp\left(-\frac{W_s}{kT}\right) \right\},$$

$$Z = 1 + \exp(-W_2/kT) + \exp(-W_s/kT) + 2 \exp(-W_d/kT),$$

$$W_2 = 2 \left\{ G \langle \theta | O_{\frac{1}{2}}^0 | \theta \rangle^2 \operatorname{th} \left( \frac{G \langle \theta | O_{\frac{1}{2}}^0 | \theta \rangle^2 + \Delta}{kT} \right) + \Delta \right\} \quad (4)$$

и при  $G=1.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta=2.3 \text{ см}^{-1}$  близка к экспериментальной [6], что видно из рисунка. Здесь  $\Delta$  — начальное расщепление дублета;  $G$  —



Температурная зависимость параметров спин-гамильтониана  $16^3\text{Ho}$  в  $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ .

Точки — эксперимент [6], сплошные линии — расчет по формулам (4).

константа квадрупольного упорядочения, определенная в [4]; индексы  $\theta$ ,  $2$ ,  $s$ ,  $d$  обозначают  $|\theta\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$ ,  $|s\rangle$  и  $|d\rangle$ -состояния соответственно;  $W_4^{\text{cub}}$  — энергия, соответствующая уровню  $\Gamma_4$  в кубическом кристаллическом поле.

Интересно отметить, что при учете квадрупольного упорядочения в  $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$  становится понятным и факт возгорания линий с  $\lambda=2055$  и  $2068 \text{ нм}$  на переходе  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  в спектре люминесценции иона  $\text{Ho}^{3+}$  при охлаждении кристалла (в области  $15-20 \text{ K}$ ) [13]. Упорядочение приводит к снятию запрета с оптических переходов.

Автор выражает признательность Л. К. Аминову за постоянный интерес и поддержку данной работы и Х. Сузуки за полезное обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] Bleaney B. // Proc. Roy. Soc. Lond. (A). 1981. V. 376. P. 217—234.
- [2] Abragam A., Bleaney B. // Proc. Roy. Soc. Lond. (A). 1982. V. 382. P. 61—74.
- [3] Bongers E., Brom H. B., Veenendaal E. J., Huiskamp W. J., Amberger H. D. // Physica B. 1982. V. 115. N 1. P. 72—76.
- [4] Veenendaal E. J., Brom H. B., Huiskamp W. J. // Physica B. 1983. V. 121. N 1. P. 1—29.
- [5] Тагиров М. С., Теплоу М. А., Ливанова Л. Д. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 11. С. 3488—3489.
- [6] Егоров А. В., Ливанова Л. Д., Тагиров М. С., Теплоу М. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 9. С. 2836—2839.
- [7] Veenendaal E. J., Brom H. B., Ihringer J. // Physica B. 1982. V. 114. N 1. P. 31—36.
- [8] Ihringer J. // Sol. St. Comm. 1982. V. 41. N 7. P. 525—527.
- [9] Ihringer J., Wu G., Hoppe R., Hewat A. W. // J. Phys. Chem. Sol. 1984. V. 45. N 1/2. P. 1195—1200.
- [10] Жданов Р. Ш., Аухадеев Ф. Л., Либерман А. Б., Силкин Н. И., Теплоу М. А., Ягудин Ш. И., Ягфаров М. Ш. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 929—931.
- [11] Горев М. В., Флеров И. Н., Искорнев И. М., Воронов В. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1285—1289.
- [12] Абрагам А., Блани Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. 349 с.
- [13] Пудовик Е. А., Ливанова Л. Д., Столов А. Л. Парамагнитный резонанс. Казань: Изд-во КГУ, 1983. Сб. № 18. С. 39—52.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина  
Казань

Поступило в Редакцию  
9 ноября 1988 г.