

# Низкочастотный колебательный спектр кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$

Н.С. Бондарь, С.Н. Попережай, В.И. Кутько

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины*

*пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: Poperegay@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 25 июня 2009 г., после переработки 8 декабря 2009 г.

Измерены длинноволновые ИК спектры пропускания кристалла  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  в спектральном диапазоне  $10\text{--}40\text{ см}^{-1}$  при низких температурах  $T = 6\text{ К}$  в поляризованном свете. Обнаружены две колебательные моды с энергиями  $16,8\text{ см}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) и  $25,3\text{ см}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ). С использованием одномерной модели рассчитана структура низкочастотного колебательного спектра в зоне Бриллюэна.

Виміряно довгохвильові ІЧ спектри пропускання кристалу  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  у спектральному діапазоні  $10\text{--}40\text{ см}^{-1}$  при низьких температурах  $T = 6\text{ К}$  в поляризованому світлі. Виявлено дві коливальні моди з енергіями  $16,8\text{ см}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) та  $25,3\text{ см}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ). З використанням одновимірної моделі розраховано структуру низькочастотного коливального спектра в зоні Бріллюэна.

PACS: 71.70.Ej Спин-орбитальное взаимодействие, расщепление Зеемана и Штарка, эффект Яна–Теллера;

76.30.Kg Редкоземельные ионы и примеси.

Ключевые слова: колебательный спектр, слоистые кристаллы, кооперативный эффект Яна–Теллера.

## Введение

Кристалл  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  принадлежит к серии двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, в которых обнаружены низкотемпературные структурные фазовые переходы, обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ) [1,2]. Особенности данных материалов является слоистая кристаллическая структура, а также низкая кристаллографическая симметрия. Слоистая кристаллическая структура обуславливает наличие в колебательном спектре акустических и оптико-акустических колебательных ветвей с низкими предельными частотами. Низкая симметрия кристаллической решетки приводит к полному снятию вырождения по орбитальному моменту на основном мультиплете редкоземельных ионов. Поэтому в этих соединениях КЭЯТ происходит на квазидублетах (псевдоэффект Яна–Теллера). При этом активными в фазовых переходах типа КЭЯТ являются квазидублеты, частоты переходов в которых попадают в область максимальной плотности колебательных состояний [3]. Поэтому для предсказания физических свойств этих материалов при низких температурах необходимо знать структуру низкочастотного колебательного и электронного спектров. В данном сообщении приведены результаты по

восстановлению структуры низкочастотного колебательного спектра кристалла  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ .

## Экспериментальные результаты

Монокристаллы  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  были выращены из раствора в расплаве методом медленного охлаждения. Полученные кристаллы имели пластинчатый вид с характерными размерами  $30 \times 20 \times 0,5$  мм. Измерения пропускания в длинноволновом ИК диапазоне проведены на дифракционном спектрометре. Зависимости величины пропускания от частоты излучения при поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  приведены на рис. 1. Измерения при поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  не производились из-за слоистости кристаллов и связанными с этим трудностями в приготовлении образцов соответствующей конфигурации.

## Обсуждение экспериментальных результатов

Соединение  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  принадлежит к орторомбической сингонии и имеет структуру типа  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ . Пространственная группа структуры кристалла —  $D_{2h}^{14} (P_{bcn})$  с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Постоянные решетки равны  $a = 0,506\text{ нм}$ ,  $b =$

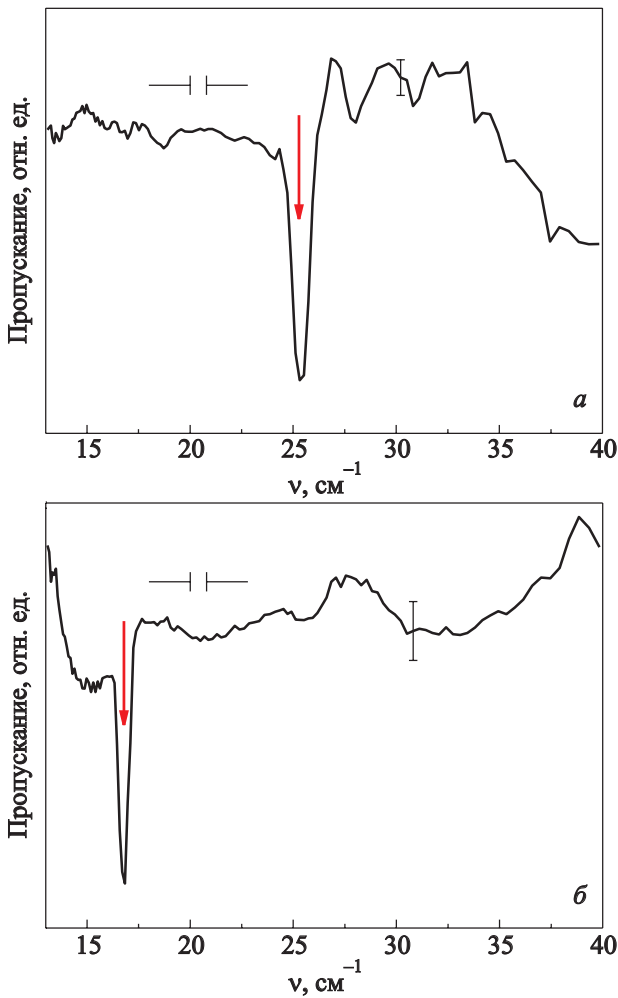


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла  $KYb(MoO_4)_2$  в длинноволновом ИК диапазоне при температуре 6 К, в поляризованном свете  $E \parallel c$  (а) и  $E \parallel a$  (б). Стрелками обозначены колебательные моды.

$= 1,832$  нм,  $c = 0,785$  нм [4,5]. Его кристаллическая структура представляет собой набор слоев щелочных ионов  $K^+_{\infty}$  и слоевых пакетов  $[Yb(MoO_4)_2]^-_{\infty}$ , чередующихся вдоль кристаллографического направления, имеющего максимальный параметр. Слои, образованные ионами  $K^+$ , действуют как слабая связь между слоевыми пакетами. Соседние слоевые пакеты между собой сдвинуты на половину периода кристаллической решетки вдоль оси  $c$  кристалла, поэтому элементарная ячейка содержит два трансляционно-неэквивалентных слоевых пакета. Такая структура кристаллической решетки  $KYb(MoO_4)_2$  позволяет предположить, что формирование низкочастотных колебательных мод определяется сдвиговыми колебаниями слоевых пакетов  $[Yb(MoO_4)_2]^-_{\infty}$  как целого друг относительно друга. Здесь имеется полная аналогия с формированием колебательного спектра молекулярных кристаллов. При этом роль молекулы играет слоевой пакет. Отметим также, что внутрислоевые колебания имеют двумерный характер, тогда как внешние колебания — одно-

мерный. В общем случае такая система представляется в виде четырехатомной цепочки с двумя константами упругой связи. Однако, во-первых, такое описание в силу своей громоздкости малопригодно для практических расчетов и, во-вторых, мы можем экспериментально определить лишь одну константу связи. Поэтому, учитывая то, что нам для дальнейшей работы нужна лишь низкочастотная часть спектра, мы проанализировали два крайних случая – когда константы связи равны друг другу и когда они сильно отличаются. Оказалось, что в обоих случаях структура спектров практически совпадает. Это обусловлено тем, что масса подрешетки  $K^+$  на порядок меньше массы слоевых пакетов  $[Yb(MoO_4)_2]^-_{\infty}$  и поэтому она вносит незначительный вклад в формирование низкочастотного колебательного спектра. Это позволило выбрать для расчетов колебательного спектра вариант сильно отличающихся упругих постоянных, так как из-за трансляционной неэквивалентности слоевых пакетов константы отличаются друг от друга (по нашим оценкам, примерно, на порядок). Подчеркнем, что такой приближенный подход оправдан лишь для описания самых низкочастотных колебательных ветвей. Тогда закон дисперсии внешних колебательных ветвей в зоне Бриллюэна может быть описан формулами, применяемыми для описания колебательного спектра линейной двухатомной цепочки [6]:

$$\omega^2 = \alpha \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{M+2m} \right) \pm \alpha \left[ \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{M+2m} \right)^2 - 4 \sin^2 \left( \frac{kb}{2} \right) \frac{1}{M(M+2m)} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

здесь  $\omega$  — циклическая частота,  $\alpha$  — силовая постоянная (отметим, что численное значение этой величины отлично от реального значения константы  $\alpha$  в кристалле),  $m$  и  $M$  — массы слоевых пакетов  $K^+_{\infty}$  и  $[Yb(MoO_4)_2]^-_{\infty}$  соответственно,  $k$  — волновой вектор,  $b$  — параметр кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном плоскости слоевых пакетов, знак «+» соответствует оптической колебательной ветви, знак «-» — акустической ветви. Предельные частоты даются следующими формулами:

— оптическая ветвь:

$$\omega_{\text{opt}}^2 = 2\alpha \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{M+2m} \right) \text{ для } k = 0, \quad (2)$$

$$\omega_{\text{opt}} = \left( \frac{2\alpha}{M} \right)^{1/2} \text{ для } k = \pi/b; \quad (3)$$

— акустическая ветвь:

$$\omega_{\text{acoustic}} = \left( \frac{\alpha b^2 k^2}{4(M+m)} \right)^{1/2} \text{ для } k \rightarrow 0, \quad (4)$$

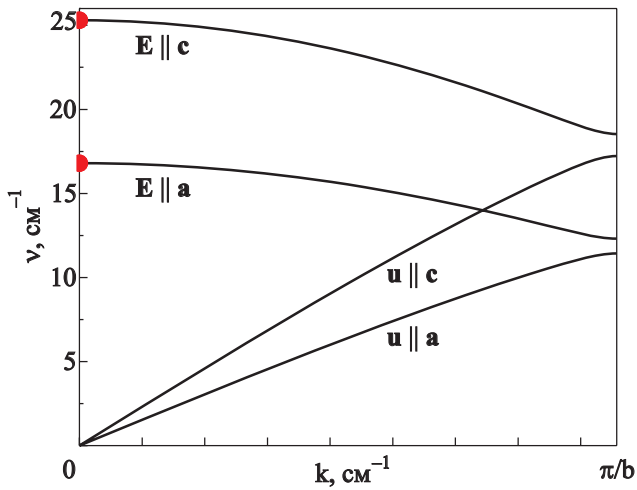


Рис. 2. Дисперсия поперечных акустических и оптико-акустических колебательных ветвей кристалла  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  в зоне Бриллюэна.

$$\omega_{\text{acoustic}} = \left( \frac{2\alpha}{M + 2m} \right)^{1/2} \text{ для } k = \pi/b. \quad (5)$$

Используя значения частот оптической ветви в центре зоны Бриллюэна, мы по формуле (2) рассчитали значения постоянных  $\alpha$  и по формуле (1) — зависимости энергий акустических и оптико-акустических колебательных ветвей от волнового вектора в двух поляризациях. Данные зависимости представлены на рис. 2.

Были также рассчитаны значения скорости звука при поляризациях ( $u \parallel a$  и  $u \parallel c$ ). Рассчитанные данные колебательного спектра кристалла  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ , а также для сравнения ранее исследованного кристалла  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  представлены в табл. 1 [7].

Таблица 1. Значения предельных частот акустических и оптико-акустических ветвей и рассчитанных скоростей звука кристаллов  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$

Вещество	Поляризация	Энергия, $\text{см}^{-1}$ , $k=0$	Энергия, $\text{см}^{-1}$ , $k = \pi/b$		Скорость звука, $S \cdot 10^{-3}$ м/с	
			$\omega_{\text{optic}}$	$\omega_{\text{acoustic}}$	$u \parallel a$ , $u \parallel c$ (расчет)	Эксперимент [8]
$\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$	$E \parallel a$	16,8	12,31	11,44	1,45	
	$E \parallel c$	25,3	18,53	17,22	2,18	
$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	$E \parallel a$	18,7	13,8	12,6	1,57	$1,75 \pm 0,2$
	$E \parallel c$	28	20,6	18,9	2,38	$2,16 \pm 0,2$

В таблице приведены значения граничных частот  $\omega_{\text{optic}}$  и  $\omega_{\text{acoustic}}$  дополнительной щели в спектре, возникающей за счет различия упругих констант взаимодейст-

вия ионов калия с соседними атомными пакетами. Эти значения существенно зависят от выбора соотношения между упругими константами, и в таблице они приведены для модели, в которой одна из констант выбирается бесконечной. В другом предельном случае одинаковых значений этих констант соответствующие значения граничных частот равны соответственно

$$\omega_{\text{optic}} = \omega_{\text{acoustic}} = 11,63 \text{ см}^{-1}, E \parallel a$$

и

$$\omega_{\text{optic}} = \omega_{\text{acoustic}} = 17,51 \text{ см}^{-1}, E \parallel c \text{ (для } \text{KYb}(\text{MoO}_4)_2\text{)}.$$

Нам неизвестны экспериментальные значения скорости звука в кристалле  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ , поэтому они не приведены в таблице для сравнения с рассчитанными значениями. Рассчитанные значения скорости звука близки к аналогичным значениям скорости звука ранее исследованного изоструктурного кристалла  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ . В соединении  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  сравнение значений, рассчитанных из оптического спектра и экспериментально измеренных, совпадают с точностью до экспериментальной погрешности. Это позволяет утверждать, что низкочастотный колебательный спектр этих соединений довольно хорошо описывается одномерной моделью. В заключение следует отметить, что ранее проведенные исследования спектров ЭПР кристалла  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  показали, что первый возбужденный штарковский уровень в этом соединении лежит примерно на  $100 \text{ см}^{-1}$  выше основного [9]. Это значительно больше предельных частот акустических и оптико-акустических колебательных ветвей, и можно предположить, что в этом соединении связь низкочастотных электронных возбуждений ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с колебаниями кристаллической решетки незначительна и в нулевом магнитном поле структурных фазовых переходов, обусловленных электрон-фононным взаимодействием, не должна наблюдаться.

1. А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, В.Г. Юрко, Р.А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
2. M.J.M. Leask, O.S. Tropper, and M.L. Wells, *J. Phys.* **C14**, 3481 (1981).
3. В.И. Кутько, *ФНТ* **31**, 3 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1 (2005)].
4. Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
5. В.И. Спицын, В.К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
6. Г. Пейн, *Физика колебаний и волн*, Мир, Москва (1979).
7. В.И. Кутько, Ю.Н. Харченко, Н.М. Нестеренко, А.А. Гурскас, *ФНТ* **22**, 785 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 603 (2000)].
8. Г.А. Звягина, А.А. Звягин, *ФНТ* **26**, 482 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 354 (2000)].
9. А.М. Пшисуха, А.И. Звягин, А.С. Черный, *ФНТ* **2**, 37 (1976) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **2**, 18 (1976)].

Low frequency vibrational spectrum of  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  crystal

N.S. Bondar, S.N. Poperezhai, and V.I. Kutko

The long-wave IR transmission spectra of the  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  crystal were measured by linearly polarized light at low temperatures  $T = 6$  K in the spectral interval  $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ . Two vibration modes with the energies  $16.8\text{ cm}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) and  $25.3\text{ cm}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ )

were revealed. The structure of the low-frequency vibration spectrum in the Brillouin zone was calculated by using the one-dimension model.

PACS: 71.70.Ej Spin-orbit coupling, Zeeman and Stark splitting, Jahn–Teller effect;  
76.30.Kg Rare-earth ions and impurities.

Keywords: vibration spectrum, layered crystals, cooperative Jahn–Teller effect.