

Особенности низкочастотного спектра возбуждений $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$

В. И. Кутько, С. С. Геращенко, Н. Ю. Недбайло

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:kutko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 29 декабря 1998 г., после переработки 26 мая 1999 г.

Измерены длинноволновые ИК спектры пропускания системы изоструктурных монокристаллов $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7$) при низкой температуре ($T \approx 6$ К). Экспериментально обнаружено, что в области концентраций $0,2 \leq x \leq 0,6$ происходит уширение полос поглощения. Рассматриваются механизмы, которые могут приводить к размытию спектра поглощения.

Виміряно низькочастотні ІЧ спектри пропускання системи ізоструктурних монокристалів $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7$) при низьких температурах ($T \approx 6$ К). Експериментально виявлено, що в області концентрацій $0,2 \leq x \leq 0,6$ відбувається розширення смуг поглинання. Розглядаються механізми, що можуть призводити до розмивання спектра поглинання.

PACS: 78.30.Ly, 63.50.+x

Двойные щелочно-редкоземельные молибдаты являются соединениями со слоистой структурой, в которых при низких температурах наблюдаются структурные фазовые переходы типа кооперативного эффекта Яна–Теллера (КЭЯТ) [1,2].

Малое межслоевое взаимодействие в этих соединениях при наличии давидовского расщепления на акустических колебательных ветвях приводит к образованию низкочастотных оптических фононных мод [3]. При структурных фазовых переходах типа КЭЯТ в этих соединениях активными являются несколько электрон-фононных мод, поэтому исследование низкочастотного спектра является сложной экспериментальной задачей. Представляют интерес измерения низкочастотных спектров в системах твердых растворов, в которых ян-теллеровские ионы замещаются диамагнитным аналогом. В таких системах, согласно современным теоретическим представлениям, может возникать структурный беспорядок типа ян-теллеровского стекла [4,5]. Кроме того, оба компонента раствора $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ претерпевают структурные фазовые превращения различной природы, что также может приводить к возникновению в области промежуточных концентраций структурного беспорядка типа стекла [6,7].

В работе исследовано поведение низкочастотного спектра соединения $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ при замещении ян-теллеровских ионов Dy^{3+} их диамагнитным аналогом Bi^{3+} .

Экспериментальная часть

Измерения проводились с использованием вакуумного дифракционного спектрометра с охлаждаемым фотодетектором InSb в спектральном диапазоне $15\text{--}40\text{ см}^{-1}$ при температуре образца ~ 6 К. Монокристаллы системы твердых растворов $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Размеры образцов составляли $10 \times 10 \times 0,2\text{--}1$ мм. Монокристаллы $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежат к ромбической сингонии (пространственная группа D_{2h}^3 с двумя формульными единицами в элементарной ячейке). Параметры кристаллических решеток соответственно равны $a = 9,45$, $b = 8,21$, $c = 5,14$ и $a = 9,51$, $b = 7,97$, $c = 5,05$ [8]. Поскольку параметры решеток компонентов твердого раствора мало отличаются, мы предполагаем, что в растворе происходит изотопическое замещение ионов Dy^{3+} ионами Bi^{3+} . Соотношения компонентов определялись по концентрации их в исходной шихте.

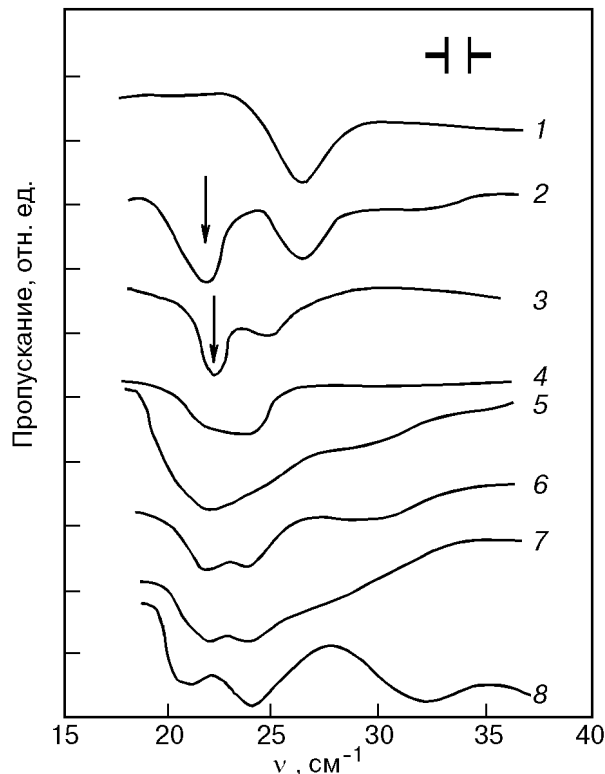


Рис. 1. Спектр пропускания монокристаллов $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ при низкой температуре ($T \sim 6$ К) при $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,15 (4); 0,2 (5); 0,3 (6); 0,5 (7); 0,7 (8). Стрелкой обозначена полоса поглощения, обусловленная электронным возбуждением ионов Dy^{3+} .

На рис. 1 представлены спектры пропускания в диапазоне $15\text{--}40\text{ см}^{-1}$ при температуре ~ 6 К при различных концентрациях компонентов раствора. Как видно, полоса поглощения $\nu \approx 27\text{ см}^{-1}$ (при $x = 0$) при замещении ионов Dy^{3+} диамагнитной примесью Bi^{3+} при малых концентрациях $x \leq 0,1$ плавно смещается по частоте без существенного изменения полуширины. При концентрации Bi^{3+} $x = 0,05$ появляется полоса поглощения $\nu \approx 22\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой несколько больше интенсивности полосы $\nu \approx 27\text{ см}^{-1}$. Полоса $\nu \approx 22\text{ см}^{-1}$ при увеличении концентрации Bi^{3+} практически не смещается по частоте.

При увеличении концентрации Bi^{3+} ($x \geq 0,15$) полосы поглощения сливаются, а при концентрации Bi^{3+} $x \geq 0,2$ суммарная полоса поглощения аномально уширяется. При $x = 0,7$ в спектре пропускания появляется полоса поглощения $\nu \approx 33\text{ см}^{-1}$.

Мы провели обработку спектров, определили полуширины полос поглощения при различных концентрациях компонентов. На рис. 2 представлены значения полуширин полос поглощения системы твердых растворов $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ при

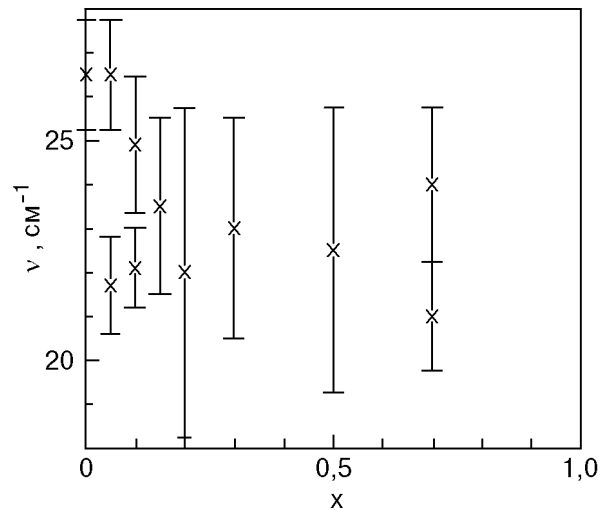


Рис. 2. Зависимость полуширин полос поглощения от концентрации компонентов раствора $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$.

различных значениях концентраций компонентов. Как видно на рисунке, полуширины полос $\nu \approx 27\text{ см}^{-1}$ и 22 см^{-1} в области концентраций $0,2 \leq x \leq 0,6$ аномально увеличиваются.

Обсуждение экспериментальных результатов

Ранее проведенные исследования низкочастотного колебательного спектра $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ показали, что основной механизм его формирования обусловлен колебаниями слоев $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$ и Cs_{∞} , а также слоев $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$ и $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]_{\infty} + 2\text{Cs}_{\infty}$ друг относительно друга вдоль соответствующих направлений в кристалле. Этот колебательный спектр довольно хорошо описывается одномерной моделью [9]. Модель, использованная ранее для колебательного спектра кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, позволяет понять поведение низкочастотного колебательного спектра соединения $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ при различных концентрациях составляющих компонентов. Колебательный спектр раствора представляет собой колебания слоев $[\text{Dy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$ и $[\text{Dy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty} + 2\text{Cs}^+$ относительно друг друга. Соответствующие частоты при этом изменяются по мере изменения приведенной массы двух слоев: $[\text{Dy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$ и $[\text{Dy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty} + 2\text{Cs}^+$. Ионы Bi^{3+} и Dy^{3+} распределяются статистически равномерно внутри слоя, поэтому приведенная масса двух слоев равна:

$$\mu = \frac{\langle m_1 \rangle \langle m_2 \rangle}{\langle m_1 \rangle + \langle m_2 \rangle},$$

где $\langle m_1 \rangle$ и $\langle m_2 \rangle$ — статистически усредненные по примесям массы слоев. Ввиду равномерного распределения примеси по различным слоевым паке-

там приведенная масса не изменяется при переходе от слоя к слою. Поэтому в целом кристалл $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ представляет собой пакет слоев равной массы с соответствующими весовыми составляющими ионов Dy^{3+} и Bi^{3+} , пропорциональными концентрациям соответствующих ионов. По мере изменения процентного содержания компонентов раствора плавно изменяются массы слоевых пакетов и, соответственно, приведенная масса.

По нашим оценкам величина изменения приведенной массы при переходе от $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ к $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ составляет $\Delta\mu/\mu \approx 0,07$. При условии, что силовая постоянная взаимодействия слоевых пакетов $[\text{Dy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$, обусловленная связью ионов Cs^+ и O^{2-} , не будет существенно изменяться, изотопическое смещение низкочастотных оптических мод должно быть $\Delta\nu/\nu \approx 0,03$. Для измеренной нами колебательной моды $\nu \approx 27 \text{ см}^{-1}$ $\Delta\nu \approx 1 \text{ см}^{-1}$. Этот изотопический сдвиг меньше величины дисперсии ветви в зоне Бриллюэна ($\Gamma \sim 5 \text{ см}^{-1}$), поэтому исходя из общих представлений полоса $\nu \approx 27 \text{ см}^{-1}$ в твердом растворе $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ должна иметь одномодовое поведение. Такое одномодовое поведение низкочастотных колебательных мод мы наблюдали и в системе твердых растворов $\text{KDy}_x\text{Y}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KEr}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2$ со сходной кристаллической структурой [10,11]. На рис. 3 представлен спектр поглощения при различных значениях концентрации x в кристалле $\text{KDy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2$ в области низкочастотной колебательной моды ($\nu \approx 28 \text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения плавно смещается по частоте по мере изменения приведенной массы двух слоев от одного предельного положения к другому без существенного изменения полуширины. Такое поведение колебательных мод также наблюдалось в спектре $\text{KEr}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2$ и укладывается в общие представления о формировании спектра в этих соединениях. В нашем случае низкочастотная колебательная мода, по-видимому, также имеет одномодовое поведение, однако в области промежуточных концентраций мы не можем однозначно это утверждать из-за наложения спектров.

В спектре поглощения смешанных кристаллов $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ при $x \sim 0$ наблюдается полоса поглощения $\nu \approx 22 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1). Согласно экспериментальным данным более ранних исследований [12], она обусловлена электронным переходом на первый штарковский уровень основного мультиплета ${}^6\text{H}_{15/2}$ иона Dy^{3+} , расщепленного кристаллическим полем. Поскольку эта полоса должна наблюдаться в спектре высокотемпературной фазы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ ($T > T_c$) [12], а ко-

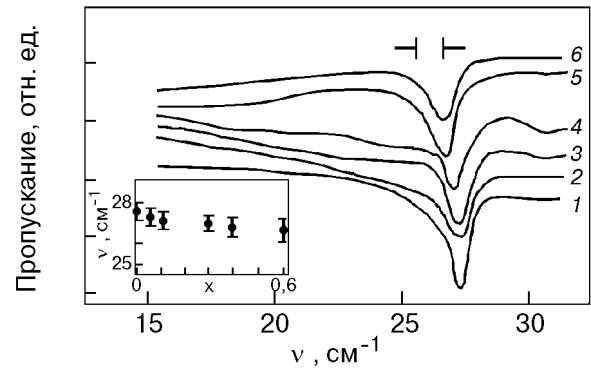


Рис. 3. Спектр пропускания монокристаллов $\text{KDy}_x\text{Y}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ при низких температурах ($T \sim 6 \text{ К}$) при $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,6 (6). На вставке — концентрационная зависимость полуширины колебательной полосы поглощения.

лебательная мода $\nu \approx 27 \text{ см}^{-1}$ должна проявляться при $T < T_c$ [9], мы предполагаем, что в смешанных кристаллах $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ происходит фазовое расслоение при низких температурах ($T \sim 6 \text{ К}$). Это подтверждается экспериментальным наблюдением фазового расслоения в чистом кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ ниже температуры фазового перехода ($T < T_c$) при приложении внешнего давления перпендикулярно слоям [13]. Согласно теоретическим представлениям, такое расслоение возможно в трикритических системах [14,15]. Внедрение в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ ионов Bi^{3+} аналогично созданию давления, перпендикулярного слоям, так как параметр кристаллической решетки, соответствующий межслоевому расстоянию в $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$, меньше, чем в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. Таким образом, в области промежуточных концентраций наблюдается спектр двух фаз кристалла: полоса поглощения, соответствующая колебательной моде низкотемпературной фазы, и электронная полоса поглощения $\nu \approx 22 \text{ см}^{-1}$ высокотемпературной фазы.

В интервале концентраций $0,2 \leq x \leq 0,6$ мы наблюдаем размытие спектра, возникающее пороговым образом при изменении концентрации (см. рис. 2). Это не укладывается в общепринятую схему изменения полуширины электронной полосы при замещении парамагнитных ионов диамагнитными примесями. В ранее исследованных сходных по структуре системах твердых растворов $\text{KDy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KEr}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2$ при замещении парамагнитных ионов Dy^{3+} и Er^{3+} диамагнитной примесью Y^{3+} наблюдалось плавное уменьшение полуширин, а также интенсивностей электронных полос поглощения, соответствующих переходам на нижайшее электронное состояние парамагнитных ионов, по мере увеличения

концентрации диамагнитной примеси [10,11]. Поэтому мы предполагаем, что в области промежуточных концентраций $0,2 \leq x \leq 0,6$ в системе $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ в сильно неравновесной высокотемпературной фазе возникают взаимодействия, которые приводят к размытию спектра поглощения. Возможны несколько механизмов, которые могут приводить к размытию спектра.

Во-первых, электронное возбуждение можно рассматривать как примесное возбуждение ввиду его незначительной делокализации в кристалле. Здесь могут быть реализованы два случая. В первом случае примесное возбуждение слабо взаимодействует с кристаллической решеткой и носит квазилокальный характер. Во втором случае возбуждение взаимодействует с колебательным спектром и вызывает его резонансное возмущение. Это проявляется в изменении плотности состояний спектра идеального кристалла: в изменении его ширины и частоты при некоторых волновых векторах, т.е. происходит перестройка спектра. При этом перестройка может иметь нормальный и аномальный характер. Нормальная перестройка спектра приводит к расщеплению электронной модой непрерывного спектра на две ветви с образованием между ними щели. Однако при попадании примесной моды в область квазиодномерных колебаний перестройка спектра может носить аномальный характер [16,17].

В рассмотренном нами случае первое электронное возбуждение ионов Dy^{3+} ($\nu \approx 22 \text{ см}^{-1}$) попадает в область непрерывного спектра акустической колебательной моды с предельной частотой на границе зоны Бриллюэна $\nu \approx 27 \text{ см}^{-1}$. При малой концентрации ионов Bi^{3+} электронная мода пересекает акустическую внутри зоны Бриллюэна, где плотность состояний колебательного спектра относительно мала. Поэтому в спектре мы наблюдаем довольно узкую электронную полосу поглощения. По мере увеличения концентрации Bi^{3+} акустическая ветвь смещается в низкочастотную область. При этом спектральное положение электронного уровня смещается к границе зоны Бриллюэна. Поскольку в спектрах слоистых кристаллов из-за наличия слабой межслоевой связи в низкочастотной области есть острый пик с максимальной плотностью колебательных состояний вблизи границы зоны [18], это может привести к аномальной перестройке спектра кристалла, обусловленной взаимодействием электронной моды с акустической колебательной, что приводит к делокализации электронного возбуждения, т.е. к уширению электронной полосы поглощения.

Во-вторых, в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдается структурный фазовый переход первого рода типа КЭЯТ ($T_c \approx 40 \text{ К}$). а в $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ — структурный фазовый переход первого рода, обусловленный ангармонизмом межслоевых колебаний ($T_c \approx 135 \text{ К}$). По-видимому, в твердом растворе этих соединений может происходить конкуренция искажений, возникающих ниже температур фазовых переходов. Поскольку в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ фазовый переход сопровождается мультипликацией элементарной ячейки, а в $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ — нет, такая конкуренция, возникающая при низких температурах в сильно неравновесном состоянии, обычно приводит к неупорядоченности кристаллической решетки типа структурного стекла. В соединении $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ при фазовом переходе активной является межслоевая колебательная мода, следовательно, можно предположить, что неупорядоченность возникает на межслоевых связях. При этом величина флуктуации расстояния между слоевыми пакетами Δa является малой по сравнению с расстоянием в исходной фазе ($a = a_0 + \Delta a$ и $\Delta a \ll a_0$, где a_0 — расстояние между слоевыми пакетами исходной структуры). В рамках одномерной модели структурный беспорядок в нашей системе больше напоминает одномерное стекло или одномерную жидкость, чем одномерный сплав.

При рассмотрении динамики кристаллической решетки $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ в области промежуточных концентраций мы предполагаем, что упругие постоянные межслоевого взаимодействия изменяются при изменении расстояния между слоевыми пакетами. Соответствующая этим упругим постоянным колебательная мода также должна изменять частоту, что приведет к размытию колебательной моды в области промежуточных концентраций. Аналогично должна вести себя электронная мода вследствие ее сильной связи с этой фононной модой.

Мы считаем, что вклад механизма динамического взаимодействия электронной и фононной ветвей спектра является определяющим в размытие спектра поглощения в области промежуточных концентраций, однако и второй механизм также может давать вклад. В заключение следует отметить, что образец с $x = 0,7$ был относительно плохого качества, т.е. с включениями растворителя, поэтому мы предполагаем, что полоса $\nu \approx 33 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена спектром растворителя.

Авторы выражают благодарность А. Б. Безносову за плодотворное обсуждение результатов работы.

1. А. И. Звягин, Т. С. Степенко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
2. И. В. Скоробогатова, А. И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978).
3. М. С. Бродин, И. В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах*, Наукова думка, Киев (1986).
4. М. А. Иванов, В. Я. Митрофанов, А. Я. Фишман, *ФТТ* **20**, 3023 (1978).
5. F. Mehran and K. W. N. Stevens, *Phys. Rev.* **B27**, 2899 (1983).
6. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *ФНТ* **19**, 195 (1993).
7. E. Courtens, *Ferroelectrics* **72**, 229 (1987).
8. П. В. Клевцов, Р. Ф. Клевцова, *Журнал структурной химии* **18**, 419 (1997).
9. В. И. Кутько, *ФНТ* **24**, 383 (1998).
10. В. И. Кутько, И. В. Скоробогатова, В. А. Багуля, Ю. Н. Харченко, А. И. Звягин, *ФНТ* **17**, 1023 (1991).
11. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, Н. М. Нестеренко, А. А. Гурскас, *ФНТ* **22**, 785 (1996).
12. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, *ФНТ* **7**, 1048 (1981).
13. И. В. Скоробогатова, Е. М. Савченко, А. И. Звягин, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **47**, 491 (1983).
14. M. San Miguel, J. D. Gunton, *Phys. Rev.* **B23**, 2317 (1981).
15. M. San Miguel, J. D. Gunton, G. Dee, and P. S. Sahni, *Phys. Rev.* **23**, 2334 (1981).
16. М. А. Иванов, Ю. Г. Погорелов, М. Н. Ботвинко, *ЖЭТФ* **70**, 610 (1976).
17. М. А. Иванов, Ю. В. Скрыпник, *ФНТ* **16**, 1171 (1990).
18. Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, *ФНТ* **5**, 1076 (1979).

Features of low frequency excitation spectrum of $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$

V. I. Kut'ko, S. S. Gerashchenko,
and N. Yu. Nedbailo

The low-frequency IR transmission spectra of a series of isostructural single crystals $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.7$) were measured at low temperature ($T \approx 6$ K). It is observed experimentally that the absorption bands are broadened at Bi concentration 0.2–0.6. The mechanisms possibly responsible for the smearing of the absorption spectrum are discussed.