

Динамика слоистых ян-теллеровских кристаллов редкоземельных соединений (Обзор)

В.И. Кутько

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kutko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 января 2004 г., после переработки 9 июля 2004 г.

В предлагаемом обзоре на основании анализа экспериментальных данных по спектроскопии кристаллов редкоземельных соединений, обладающих структурной неустойчивостью, обусловленной кооперативным эффектом Яна-Теллера, развиваются представления о существенной роли динамической связи низкочастотных электронных возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки в формировании низкоэнергетических спектров слоистых кристаллов. Рассмотрена роль этой связи в возникновении аномалий различных физических свойств кристаллов редкоземельных соединений, обладающих сильно анизотропной структурой.

В запропонованому огляді на основі аналізу експериментальних даних по спектроскопії кристалів рідкісноземельних сполук, які мають структурні нестійкості, зумовлені кооперативним ефектом Яна-Теллера, розвиваються уявлення про суттєву роль динамічного зв'язку низькочастотних електронних збуджень рідкісноземельних іонів із коливаннями кристалічної гратки у формуванні низькоенергетичних спектрів шаруватих кристалів. Розглянуто роль цього зв'язку в виникненні аномалій різних фізичних властивостей кристалів рідкісноземельних сполук із сильно анізотропною структурою.

PACS: 63.20.Dj, 63.20.Kr

Содержание

Введение	4
1. Формирование низкоэнергетических возбуждений в слоистых редкоземельных соединениях	6
1.1. Структура низкочастотного колебательного спектра двойных щелочно-редкоземельных молибдатов	6
1.2. Низкоэнергетический электронный спектр редкоземельных ионов в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах	9
1.3. Низкоэнергетический спектр возбуждения двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и структурные фазовые переходы типа КЭЯТ	12
2. Формирование равновесных структур разбавленных сильно анизотропных ян-теллеровских систем	14
2.1. Низкоэнергетический спектр кристаллов твердых растворов $KY(MoO_4)_2-KEr(MoO_4)_2$	14
2.2. Особенности динамики кристаллов твердых растворов $KY(MoO_4)_2-KDy(MoO_4)_2$	17
2.3. Формирование низкочастотного спектра системы твердых растворов $CsDy(MoO_4)_2-CsBi(MoO_4)_2$	24
3. Влияние внешнего магнитного поля на равновесные структуры в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах.	27

3.1. Проявление динамической связи возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки во внешнем магнитном поле	27
3.2. Структурные фазовые переходы типа КЭЯТ в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах, индуцированные внешним магнитным полем	32
4. Сильннеравновесные состояния в слоистых ян-тэллеровских кристаллах	35
4.1. Неравновесные фазовые переходы в ян-тэллеровском кристалле $\text{K}\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$, индуцированные внешним высокочастотным магнитным полем	36
Заключение	40
Литература	41

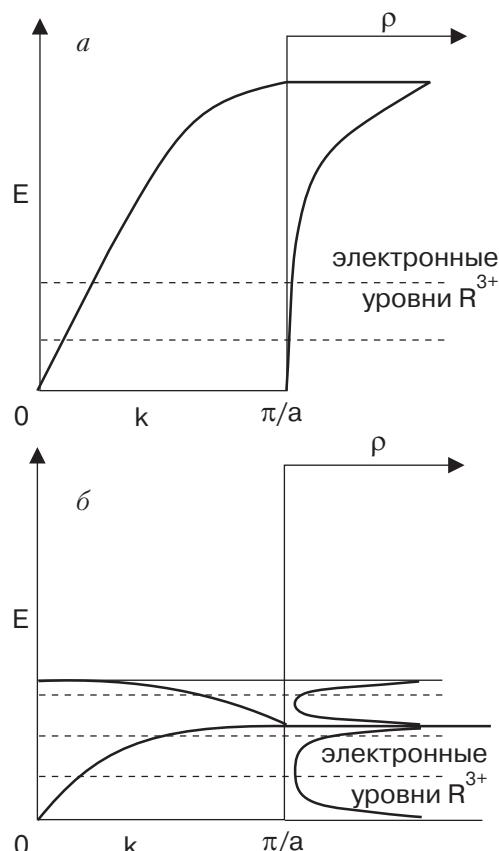
Введение

Особый интерес в исследовании динамических свойств твердых тел вызывают проблемы ангармоничности и фазовые переходы, обусловленные электрон-фононным взаимодействием. При анализе структурных фазовых переходов в твердом теле обычно используют феноменологический подход. Это связано, прежде всего, с тем, что в большинстве случаев механизмы, приводящие к изменению структуры вещества при изменении внешних параметров, на микроскопическом уровне описания не известны. Однако имеется обширный класс материалов, в которых структурные фазовые переходы обусловлены микроскопическим механизмом, известным как кооперативный эффект Яна-Тэллера (КЭЯТ). Особое место среди кристаллов, испытывающих КЭЯТ, занимают редкоземельные соединения. В них структурные фазовые переходы, обусловленные КЭЯТ, из-за сильной локализации электронов $4f$ -оболочки происходят при низкой температуре. Следовательно, и молекулярные поля, определяющие ян-тэллеровское упорядочение, не значительны. Поэтому установившуюся в результате КЭЯТ структуру орбитального упорядочения можно изменять относительно небольшими внешними воздействиями.

Исторически сложилось так, что первые экспериментальные исследования кооперативного эффекта Яна-Тэллера в редкоземельных соединениях были выполнены на высокосимметричных слабоанизотропных кристаллах. На основании этих экспериментов были созданы теоретические модели КЭЯТ [1–4]. Небольшая величина динамической связи низкоэнергетических возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки упрощает теоретический подход при описании КЭЯТ в слабоанизотропных кристаллах. В этих материалах температуры Дебая существенно больше температур структурных фазовых переходов, поэтому электронные уровни редкоземельных ионов, активные в фазовых переходах, пересекают акустические коле-

бательные ветви в области незначительной плотности состояний (см. рис. 1,*a*), что приводит к небольшой величине динамической связи.

В сильно анизотропных кристаллах ситуация качественно иная. Согласно теории (см., например, [5–10]), в низкочастотном колебательном спектре



этих кристаллов должны наблюдаться особенности плотности состояний в виде острых пиков. Это может приводить к значительному увеличению динамической связи низкоэнергетических электронных возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки.

При пересечении электронными уровнями соответствующих низкочастотных колебательных ветвей в области максимальной плотности состояний (см. рис. 1, б) происходит усиление динамической связи электронной и ионной подсистем, вызванное ярко выраженным резонансным характером взаимодействия возбуждений.

Представляет интерес выяснение роли динамической связи электронной и ионной подсистем в формировании низкоэнергетических спектров возбуждения сильно анизотропных ян-теллеровских кристаллов, а также установление особенностей их физических свойств, обусловленных этой связью. Модельными объектами сильно анизотропных ян-теллеровских систем могут служить слоистые кристаллы, в которых в качестве ян-теллеровских ионов использованы ионы редкоземельных металлов (Dy, Er, Tm, ...). Экспериментально наиболее полно и последовательно исследованы редкоземельные соединения со слоистой структурой — двойные щелочно-редкоземельные молибдаты. Поэтому в представленном обзоре использованы экспериментальные результаты, полученные при исследовании этих материалов. Эти соединения с общей формулой $AR(MoO_4)_2$, где A — ионы щелочных металлов, а R — ионы редкоземельных металлов, имеют низкие симметрии кристаллических решеток (моно-клинические или ромбические сингонии — C_{2h} , D_{2h} [11–13]). Соответственно, локальные симметрии редкоземельных ионов в них довольно низкие (C_1 , C_2 , D_2), и статическое кристаллическое поле расщепляет основной мультиплет $4f$ -оболочки на невырожденные по орбитальному моменту состояния. Однако величины расщепления основного мультиплета небольшие, это приводит к возникновению «псевдоэффекта» Яна-Теллера. Из-за слабой связи электронов $4f$ -оболочки с кристаллической решеткой активными в «псевдоэффекте» Яна-Теллера являются низкоэнергетические электронные уровни редкоземельных ионов, которые пересекают акустические или оптико-акустические колебательные ветви. В двойных щелочно-редкоземельных молибдатах акустические и оптико-акустические колебательные ветви имеют небольшие предельные частоты на границе и в центре зоны Бриллюэна, и низкоэнергетические электронные уровни могут пересекать колебательные ветви в области максимальной плотности состояний, что определяет необыч-

ную динамику этих материалов в области низкоэнергетических возбуждений.

Настоящий обзор построен следующим образом. В первом разделе рассмотрены работы по спектроскопии двойных щелочно-редкоземельных молибдатов в длинноволновом ИК диапазоне и установлены механизмы формирования низкоэнергетических спектров возбуждения. На примере цезий-диспрозиевого молибдата показано, что структура низкочастотного колебательного спектра исследуемых материалов достаточно точно описывается в рамках одномерной модели. С учетом динамической связи электронной и ионной подсистем установлены два качественно различных сценария формирования низкочастотных электрон-фононных спектров. На основании анализа экспериментальных данных по изменению электронных спектров при структурных фазовых переходах определен критерий активности низкоэнергетических электронных уровней в КЭЯТ.

Во втором разделе описаны равновесные структуры разбавленных сильно анизотропных ян-теллеровских систем. На примере трех модельных систем твердых растворов — $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$, $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ и $CsDy_{1-x}Bi_x(MoO_4)_2$ — показана роль динамической связи низкоэнергетических электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки в формировании низкочастотных спектров и, соответственно, равновесных структур.

В третьем разделе рассмотрены работы по спектроскопии двойных щелочно-редкоземельных молибдатов во внешнем магнитном поле. Выяснено, что динамическая связь низкочастотных электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки в слоистых ян-теллеровских кристаллах проявляет значительную чувствительность к внешнему магнитному полю. Показано, что структура кристаллической решетки может изменяться относительно небольших внешних магнитных полях.

В четвертом разделе проанализированы экспериментальные работы по образованию диссипативных структур в слоистых ян-теллеровских кристаллах, находящихся в сильнонеравновесном состоянии. На примере ян-теллеровского кристалла $KEr(MoO_4)_2$ установлено, что значительная динамическая связь между низкоэнергетическими возбуждениями электронной и ионной подсистем позволяет создавать сильнонеравновесные состояния в ионной подсистеме, возбуждая электронную подсистему СВЧ полем.

В заключении сформулированы основные закономерности динамики сильно анизотропных ян-теллеровских кристаллов редкоземельных соединений на низкоэнергетических возбуждениях, имеющие универсальный характер.

1. Формирование низкоэнергетических возбуждений в слоистых редкоземельных соединениях

Прежде чем переходить к обсуждению механизмов формирования низкоэнергетических электронных возбуждений редкоземельных ионов с учетом их динамической связи с колебаниями кристаллической решетки, необходимо выяснить особенности структуры низкочастотного фононного спектра.

1.1. Структура низкочастотного колебательного спектра двойных щелочно-редкоземельных молибдатов

Колебательные спектры двойных щелочно-редкоземельных молибдатов довольно сложные. Большое количество ионов в элементарной ячейке в этих соединениях обуславливает большое количество колебательных ветвей в спектре [14]. Валентности составляющих их ионов сильно различаются: от единицы для щелочных ионов до шести для ионов молибдена, поэтому колебательный спектр имеет широкий диапазон частот. Представляет интерес его низкочастотная часть, так как эти возбуждения определяют низкотемпературную термодинамику исследуемых материалов. Для выяснения механизмов образования низкочастотного колебательного спектра рассмотрим особенности кристаллических структур.

В целом кристаллы двойных щелочно-редкоземельных молибдатов представляют набор слоевых пакетов $[R(MoO_4)_2]_{\infty}$, составленных из полиэдротов редкоземельных ионов и тетраэдров $(MoO_4)^{2-}$, разделенных монослоями щелочных ионов. Послойное разделение слоевых пакетов $[R(MoO_4)_2]_{\infty}$ с более сильными связями слоями щелочных ионов $[A^+]_{\infty}$, определяющими слабые связи, приводит к слоистости и сильной анизотропии кристаллов. Имеется два типа упаковок слоев: в структуры, в которых соседние слоевые пакеты трансляционно-эквивалентные (кристаллы со структурой типа $CsPr(MoO_4)_2$, см. рис. 2,а), и в структуры с трансляционно-неэквивалентными слоевыми пакетами (кристаллы со структурой типа $KY(MoO_4)_2$, см. рис. 2,б) [15,16]. Аналогично молекулярным кристаллам, в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах низкочастотный фононный спектр определяется межслоевыми колебаниями (по-видимому, этот механизм характерен и для других слоистых соединений). При этом роль молекулы играет слоевой пакет $[R(MoO_4)_2]_{\infty}$. В [17,18] было показано, что низкочастотные колебательные спектры двойных щелочно-редкоземельных молибдатов достаточно точно описываются одномерной моделью.

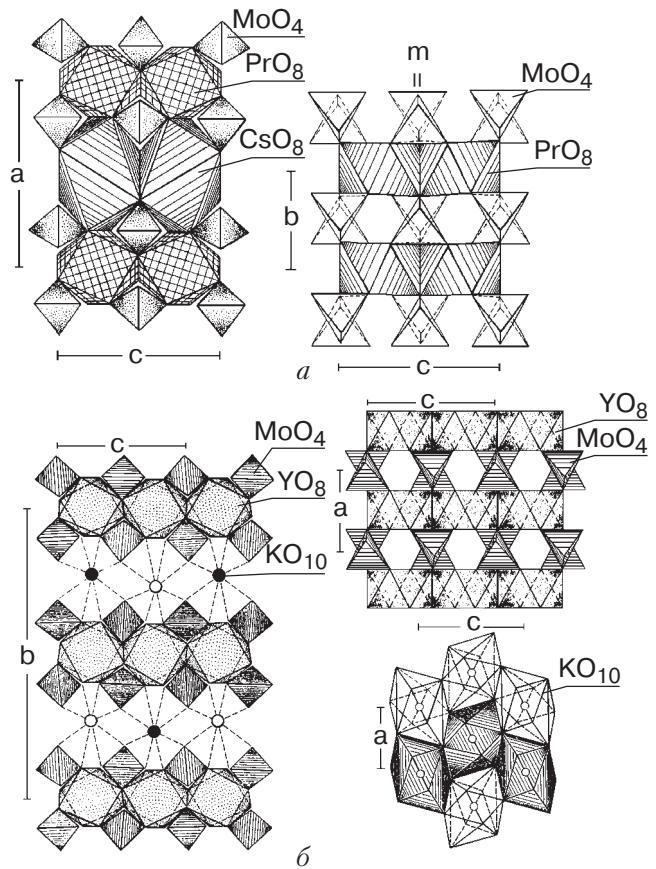


Рис. 2. Проекция структуры $CsPr(MoO_4)_2$ на плоскость (010); справа — отдельный блок структуры $CsPr(MoO_4)_2$, параллельный (100) (а). Проекции структуры $KY(MoO_4)_2$ на плоскость bc (атомы K , расположенные на высотах $x = 0$ и $x = 1/2$, показаны разными кружочками) (слева) и плоскость ac (справа вверху). Y — восьмивершинники (точечная штриховка), K — десятивершинники (не заштрихованы). Стенка, состоященная из лент Y — восьмивершинников (точечная штриховка), связанная MoO_4 — тетраэдрами [12]. Стенка, состоященная из K — десятивершинников (справа внизу) (б).

Рассмотрим формирование низкочастотного колебательного спектра на примере кристалла $CsDy(MoO_4)_2$. На рис. 3 представлены спектры пропускания монокристаллов $CsDy(MoO_4)_2$ в длинноволновом ИК диапазоне ($13-100 \text{ cm}^{-1}$) в поляризованном свете ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, \mathbf{b} и \mathbf{c} — кристаллографические оси) при температуре $T = 6 \text{ K}$ [17]. В спектре наблюдаются 5 полос поглощения в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и 6 полос поглощения в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Характерной особенностью является наличие дублетной полосы в области энергий 80 cm^{-1} в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и в области энергий 60 cm^{-1} в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Можно предположить, что эти полосы обусловлены колебаниями слоев $[Cs^+]_{\infty}$ относительно слоевых пакетов $[Dy(MoO_4)_2]_{\infty}$. При тем-

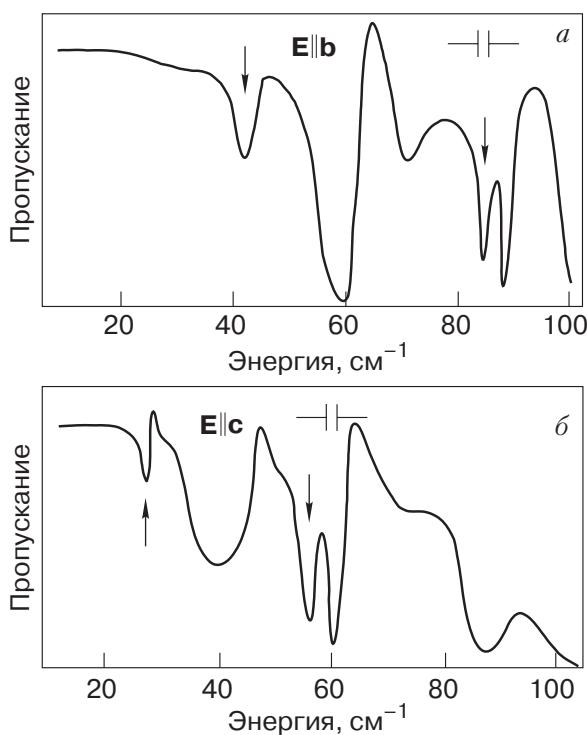


Рис. 3. Спектр пропускания кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в поляризации $E \parallel b$ (а) и $E \parallel c$ (б) при температуре $T \sim 6 \text{ К}$. Стрелками указаны полосы поглощения, возникающие при температуре ниже температуры структурного фазового перехода ($T_{\text{tr}} \sim 40 \text{ К}$).

пературе ниже температуры структурного фазового перехода ($T_{\text{tr}} = 40 \text{ К}$) происходит мультиплексия параметра кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном плоскости слоевых пакетов. Это приводит к возникновению расщепления Давыдова и образованию дублетов указанных выше полос поглощения.

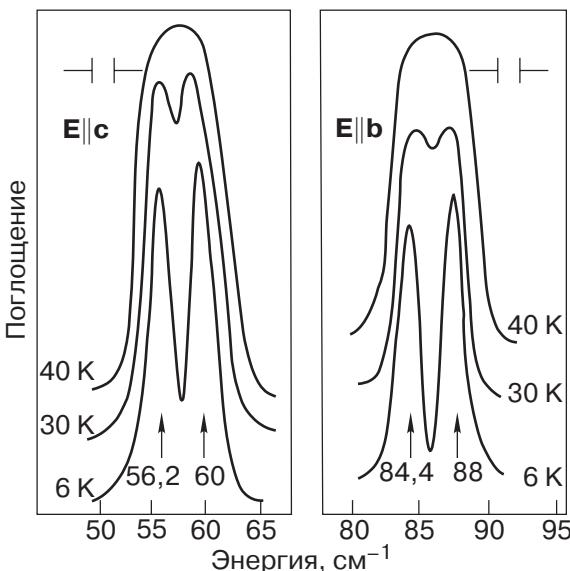


Рис. 4. Вид полос поглощения кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, имеющих дублетную структуру, при различных температурах.

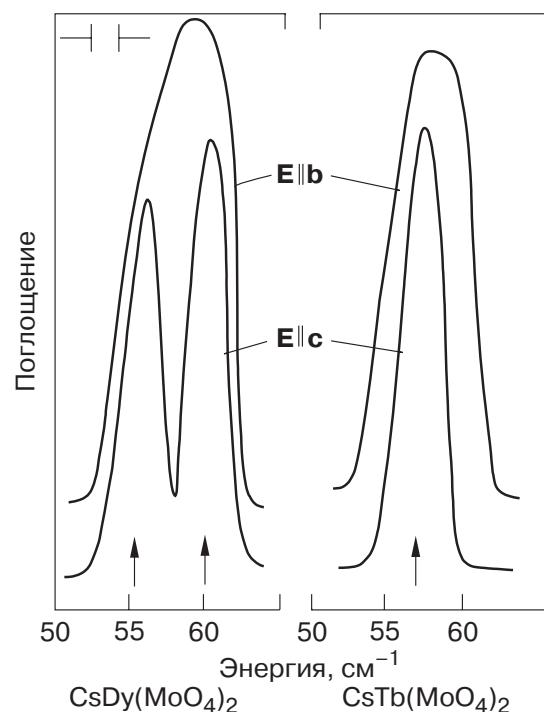


Рис. 5. Полосы поглощения кристаллов $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2$ при $T \sim 6 \text{ К}$.

При температуре выше T_{tr} в этих полосах дублетная структура не наблюдается; она также отсутствует в спектре изоструктурного кристалла $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2$, в котором не происходит фазовый переход (рис. 4, 5). Эти факты служат подтверждением того, что дублетная структура полос поглощения в кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ обусловлена структурным фазовым переходом [17].

Для расчета низкочастотного колебательного спектра кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ предложена модель одномерной цепочки, составленной из слоевых пакетов $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2^-]_\infty$ и слоев $[\text{Cs}^+]_\infty$ (см. рис. 6). Расчет низкочастотного спектра проведен по формуле для дисперсии колебательных ветвей линейной цепочки атомов с массами m и M :

$$\omega^2 = \alpha(1/m + 1/M) \pm \alpha [(1/m + 1/M)^2 - 4 \sin^2 ka/mM]^{1/2}. \quad (1.1)$$

Знак «+» соответствует верхней оптической ветви, а знак «-» — акустической.

Значения предельных частот этих ветвей равны: оптическая ветвь

$$\omega_o = [2\alpha(1/m + 1/M)]^{1/2} \quad \text{для } k = 0, \quad (1.2)$$

$$\omega_o = [2\alpha/m]^{1/2} \quad \text{для } k = \pi/a; \quad (1.3)$$

акустическая ветвь

$$\omega_a = [2\alpha k^2(a/2)^2/M + m]^{1/2} \quad \text{для } k \approx 0, \quad (1.4)$$

$$\omega_a = [2\alpha/M]^{1/2} \quad \text{для } k = \pi/a, \quad (1.5)$$

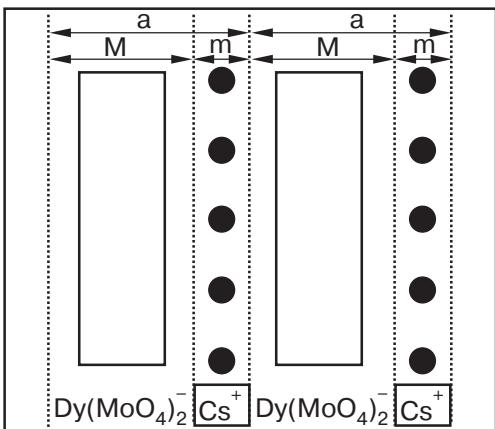


Рис. 6. Схематическое изображение одномерной структуры $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, слои имеют разные массы и противоположно заряжены (слои ограничены пунктирными линиями).

где a — параметр элементарной ячейки; α — сдвиговая силовая постоянная; $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота; \mathbf{k} — квазиволновой вектор.

Используя значения частот в центре зоны Бриллюэна при $k = 0$, мы рассчитали значения постоянных α и зависимости энергий от величины волнового вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна при различных направлениях колебаний слоевых пакетов (рис. 7). Величины рассчитанных энергий двух поперечных акустических ветвей на границе зоны Бриллюэна ($v_1 = 27 \text{ см}^{-1}$ и $v_2 = 41 \text{ см}^{-1}$) и значения энергий соответствующих полос поглощения ниже фазового перехода (см. рис. 3), измеренных в ИК области спектра, довольно хорошо совпадают. Из проведенных расчетов в рамках одномерной модели также

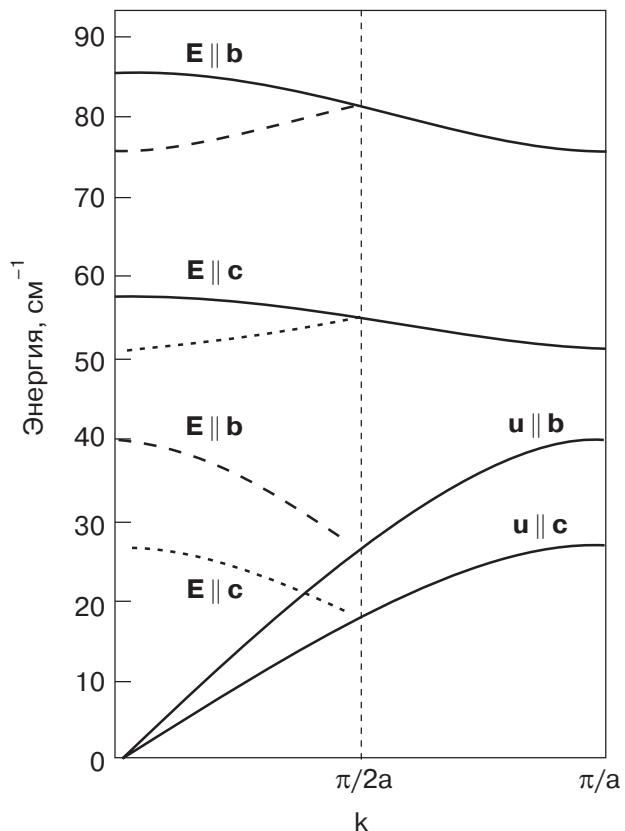


Рис. 7. Дисперсионные кривые низкочастотного колебательного спектра кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, рассчитанные по формуле (1.1) одномерной модели [17].

были получены величины скоростей поперечного звука, которые достаточно хорошо совпадали со значениями, измеренными ультразвуковыми методами [19] (см. табл. 1).

Таблица 1. Значения сдвиговых силовых постоянных α , предельных энергий оптических и акустических ветвей ($\mathbf{k} \parallel [010]$ и $\mathbf{u} \parallel [001], [100]$), а также значений скоростей поперечного звука $\mathbf{k} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$ ($S \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$), рассчитанных с использованием оптических спектров и экспериментально измеренных ультразвуковыми методами.

Вещество	Поляризация	$\alpha, \text{Н/м}$	Энергия, см^{-1} $k = 0$	Энергия, см^{-1} $k = \pi/a$		Скорость звука $S \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$	
				ω_o	ω_a	$\mathbf{k} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{k} \parallel \mathbf{b}$ (расчет)	Эксперимент
$\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$	$E \parallel b$	22,8	86,1	76,2	40	3,17	$2,71 \pm 0,2$
	$E \parallel c$	10,4	58,1	51,5	27	2,15	$1,74 \pm 0,2$
$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	$E \parallel a$	2,21	18,7	13,8	12,6	1,57	$1,75 \pm 0,2$
	$E \parallel c$	5,18	28	20,6	18,9	2,38	$2,16 \pm 0,2$
$\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$	$E \parallel a$	2,42	18,5	13,6	12,6	1,51	$1,55 \pm 0,2$
	$E \parallel c$	5,1	26	19,1	17,6	2,22	$2,00 \pm 0,2$
$\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$	$E \parallel a$	2,41	17,7	13,0	12,0	1,51	$1,5 \pm 0,2$
	$E \parallel c$	5,4	26,5	19,5	18,0	2,3	$2,14 \pm 0,2$

П р и м е ч а н и е: ИК излучением с поляризацией $E \parallel a$, $E \parallel b$ и $E \parallel c$ возбуждаются смещения, соответствующие звуковым волнам, распространяющимся вдоль a или b , поляризации вектора смещений $\mathbf{u} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [010]$ и $\mathbf{u} \parallel [001]$ соответственно.

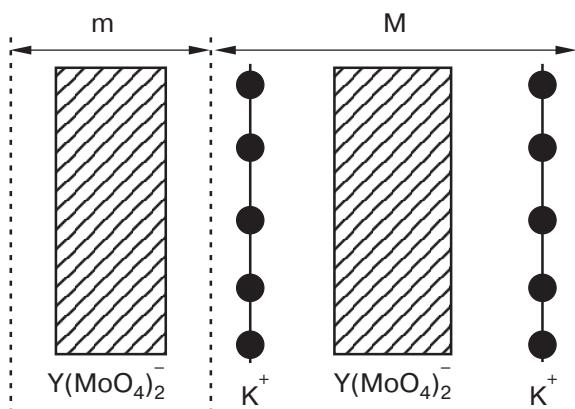


Рис. 8. Схематическое изображение одномерной структуры $KY(MoO_4)_2$, слои имеют разные массы и противоположно заряжены (слои ограничены пунктирующими линиями).

С использованием одномерной модели были выполнены расчеты дисперсии низкочастотных колебательных ветвей в зоне Бриллюэна кристаллов со структурой типа $KY(MoO_4)_2$, в которых соседние слоевые пакеты $[R(MoO_4)_2]_{\infty}$ трансляционно-неэквивалентны. Для этих кристаллов одномерная модель была выбрана в несколько ином виде (см. рис. 8) [18]. Постоянные α определялись по формуле (1.2) по значениям частот оптико-акустических ветвей, обусловленных колебаниями соседних слоевых пакетов $[R(MoO_4)_2]_{\infty}$ в противофазе (так как при $k \approx 0$ эти возбуждения активны в ИК спектре). На рис. 9 представлены дисперсионные кривые колебательных ветвей в зоне Бриллюэна изоструктурных кристаллов $KEr(MoO_4)_2$, $KY(MoO_4)_2$

и $KDy(MoO_4)_2$. Расчет продольных акустических и оптико-акустических ветвей в этих соединениях проведен с использованием значений постоянных α , полученных из отношений скоростей звука продольной и поперечной поляризаций, измеренных ультразвуковыми методами [19–21].

Хорошее совпадение величин скоростей поперечного звука, вычисленных из оптических спектров, со значениями, экспериментально измеренными ультразвуковыми методами, позволило сделать общий вывод, что одномерные модели достаточно точно описывают структуру низкочастотных колебательных спектров двойных щелочно-редкоземельных молибдатов.

Величины скоростей звука, рассчитанные из оптических спектров и экспериментально измеренные ультразвуковыми методами, для некоторых двойных щелочно-редкоземельных молибдатов представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены значения сдвиговых силовых постоянных, а также предельные энергии оптико-акустических и акустических ветвей на границе зоны Бриллюэна, рассчитанные в рамках одномерных моделей.

1.2. Низкоэнергетический электронный спектр редкоземельных ионов в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах

Низкоэнергетический спектр поглощения двойных щелочно-редкоземельных молибдатов в длинноволновой ИК области кроме полос, обусловленных возбуждением колебаний кристаллической решетки, содержит также полосы поглощения, вызванные возбуждением электронов $4f$ -оболочки ред-

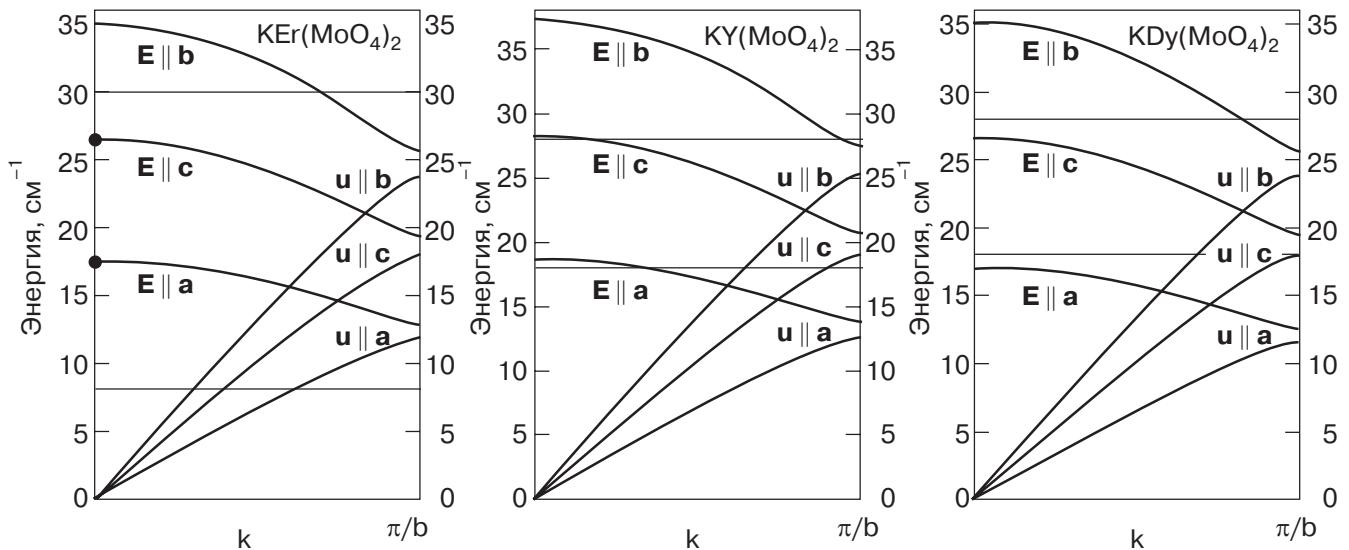


Рис. 9. Дисперсионные кривые низкочастотного колебательного спектра кристаллов $KEr(MoO_4)_2$, $KY(MoO_4)_2$ и $KDy(MoO_4)_2$, рассчитанные в рамках одномерной модели. Горизонтальными линиями изображены положения электронных уровней редкоземельных ионов, входящих в состав соединения. Горизонтальные линии на дисперсионных кривых кристалла $KY(MoO_4)_2$ соответствуют электронным возбуждениям ионов Dy^{3+} , внедренных в кристалл.

коземельных ионов. Известно, что в этих соединениях статическое кристаллическое поле приводит к полному снятию орбитального вырождения основных мультиплетов редкоземельных ионов. Вследствие этого в низкоэнергетическом спектре появляется довольно развитая структура электронных возбуждений. Основной вклад в формирование электронного спектра редкоземельных ионов вносит статическое кристаллическое поле лигантов. Расчет электронного спектра двойных щелочно-редкоземельных молибдатов с использованием теории кристаллического поля усложняется тем, что локальная симметрия узлов R^{3+} довольно низкая (C_1, C_2, D_2), и поэтому, казалось бы, необходим учет довольно значительного количества констант. Вследствие этого возможна неоднозначность в их определении. При расчете констант кристаллического поля в этих соединениях (например, для ионов Dy^{3+} в $KDy(MoO_4)_2$) задача может быть упрощена выбором более высокой симметрии узлов, а именно C_4 [22]. Это можно объяснить исходя из особенностей кристаллической структуры $KDy(MoO_4)_2$. Ближайшим окружением ионов Dy^{3+} является слабоискаженный восьмивершинник, образованный ионаами кислорода, который обусловливает симметрию локального искажения, близкую к тетрагональной (см. рис. 2,б), при этом вклад ромбических компонент статического кристаллического поля лигантов незначителен. Поэтому для описания электронного спектра кристалла $KDy(MoO_4)_2$ можно использовать гамильтониан тетрагональной симметрии, который в операторной форме имеет вид

$$\mathcal{H} = \alpha B_2^0 O_2^0 + \beta B_4^0 O_4^0 + \gamma B_6^0 O_6^0 + \beta B_4^4 O_4^4 + \gamma B_6^4 O_6^4, \quad (1.6)$$

где B_n^m — параметры кристаллического поля; O_n^m — эквивалентные операторы; α, β, γ — коэффициенты пересчета матричных элементов при переходе от координатной записи к операторной форме.

Набор значений параметров B_n^m (в см^{-1}), полученный по наилучшему согласованию расчетных и экспериментальных данных положения и величин расщепления термов $^6H_{15/2}, ^6F_{3/2}, ^6F_{5/2}$ ионов Dy^{3+} и g -факторов двух нижних уровней терма $^6H_{15/2}$, приведен в табл. 2.

Таблица 2. Параметры кристаллического поля B_n^m высокотемпературной фазы $KDy(MoO_4)_2$, рассчитанные в приближении тетрагональной симметрии.

Параметры, B_n^m	B_2^0	B_4^0	B_6^0	B_4^4	B_6^4
Значения, см^{-1}	-190	-140	4	-980	-220

Компоненты g -тензора основного и первого возбужденного состояний, определяемые по теории возмущения, в слабых магнитных полях равны:

$$\begin{aligned} q_{\parallel} &= 2g_0 \langle +\Phi_n | I_z | +\Phi_n \rangle, \\ q_{\perp} &= 2g_0 \langle +\Phi_n | I_x | -\Phi_n \rangle, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где g_0 — фактор Ланде свободного иона, Φ_n — волновые функции основного или первого возбужденного крамерсовых дублетов.

Вычисленные компоненты g -тензора имеют следующие значения:

$$g_{\parallel} = 9,69; g_{\perp} = 0,67 \text{ для основного дублета};$$

$$g_{\parallel} = 9,35; g_{\perp} = 0,34 \text{ для первого возбужденного дублета.}$$

Они близки к экспериментально полученным значениям g -факторов в высокотемпературной фазе кристалла $KDy(MoO_4)_2$ [22], которые для основного дублета равны: $g_x = 9,23$, $g_y = 10,55$ и $g_z = 1,21$. В табл. 3 приведен энергетический спектр основного терма $^6H_{15/2}$, рассчитанный в тетрагональном приближении и экспериментально наблюдаемый при изучении люминесценции [23]. Видно хорошее совпадение этих величин.

Таблица 3. Энергетический спектр основного терма $^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} в $KDy(MoO_4)_2$ в высокотемпературной фазе.

Уровни	$E, \text{см}^{-1}$ (расчет)	$E, \text{см}^{-1}$ (эксперимент [23])
E_0	0	0
E_1	18,2	15 ± 2
E_2	101,3	77 ± 2
E_3	118,3	125 ± 4
E_4	217,0	185 ± 7
E_5	313,6	246 ± 7
E_6	317,2	306 ± 7
E_7	459,3	555 ± 7

Однако в формировании низкоэнергетического электронного спектра редкоземельных ионов в сильно анизотропных соединениях, кроме статических электрических полей лигантов, значительную роль должна играть связь электронных и ионных возбуждений. Для эффективной динамической связи необходимо выполнение следующих условий.

1. Симметрии электронных и фононных возбуждений должны быть одинаковыми.

2. Должно быть равенство энергий и волновых векторов взаимодействующих возбуждений.

Проанализируем выполнение этих условий для двойных щелочно-редкоземельных молибдатов.

Рассмотрим, с какими по симметрии колебательными ветвями взаимодействуют низкоэнергетические электронные возбуждения редкоземельных ионов в этих соединениях.

Поскольку экситонный спектр формируется в основном локальной симметрией редкоземельных ионов, а низкочастотные колебательные ветви — симметрией кристалла, для выполнения первого условия необходимо установить совместность неприводимых представлений соответствующих групп симметрии (группы локальной симметрии и фактор-группы кристалла). Теор-групповой анализ показывает, что для двойных щелочно-редкоземельных молибдатов со структурой типа $KY(MoO_4)_2$ (пространственная группа D_{2h}^{14}) экситонные возбуждения могут взаимодействовать с двумя поперечными акустическими и оптико-акустическими ветвями или с одной продольной акустической и оптико-акустической ветвью (см. табл. 4). Тогда как в кристаллах со структурой типа $CsPr(MoO_4)_2$ экситонные возбуждения могут взаимодействовать только с одной акустической или оптико-акустической ветвью (см. табл. 5).

Таблица 4. Таблица совместности неприводимых представлений фактор-группы D_{2h} и группы локальной симметрии редкоземельных ионов C_2 .

C_2	Γ_1	Γ_2
D_{2h}	$\Gamma_1^+ \Gamma_1^- \Gamma_2^+ \Gamma_2^-$	$\Gamma_3^+ \Gamma_3^- \Gamma_4^+ \Gamma_4^-$

В кристаллах со структурой типа $CsPr(MoO_4)_2$ локальная симметрия редкоземельных ионов имеет группу D_2 , поэтому необходимо определять совместность ее неприводимых представлений и неприводимых представлений фактор-группы D_{2h} (см. табл. 5).

Таблица 5. Таблица совместности неприводимых представлений группы D_{2h} и группы локальной симметрии редкоземельных ионов D_2 .

D_2	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
D_{2h}	$\Gamma_1^+ \Gamma_1^-$	$\Gamma_2^+ \Gamma_2^-$	$\Gamma_3^+ \Gamma_3^-$	$\Gamma_4^+ \Gamma_4^-$

Как видно из таблиц совместности неприводимых представлений, симметрия разрешает динамическую связь электронных возбуждений редкоземельных ионов с нечетными колебаниями кристаллической решетки. Это обусловлено довольно низкой локальной симметрией узлов редкоземельных ионов в данных соединениях. Отметим, что если динамическая связь низкоэнергетических экситонных возбуждений с соответствующими акустическими и оптико-акустическими ветвями кри-

сталлической решетки разрешена симметрией в центре зоны Бриллюэна, то она разрешена с этими ветвями и на границе или внутри зоны Бриллюэна, в зависимости от того в какой области происходит пересечение экситонных и колебательных ветвей спектра.

Энергетическое положение электронных уровней относительно колебательных ветвей определяет величину их динамической связи с колебательным спектром. Экспериментальные результаты показывают, что возможны несколько сценариев проявления этой связи в низкочастотных спектрах.

Когда электронный уровень пересекает колебательную ветвь между границей и центром зоны Бриллюэна, возникает перестройка низкочастотного спектра с образованием гибридных электрон-фононных ветвей и образованием «квазищели» в спектре [18]. Например, в кристалле $KEr(MoO_4)_2$ электронный уровень с энергией $v = 8 \text{ см}^{-1}$ пересекает две поперечные акустические колебательные ветви, динамическая связь с которыми разрешена симметрией, между центром и границей зоны Бриллюэна (см. рис. 9). На рис. 10 схематически представлен спектр при такой связи электронного уровня с одной колебательной ветвью. Видно, что в спектре образуется «квазищель». Этот сценарий обусловлен относительно слабой динамической связью, так как в области пересечения электронным

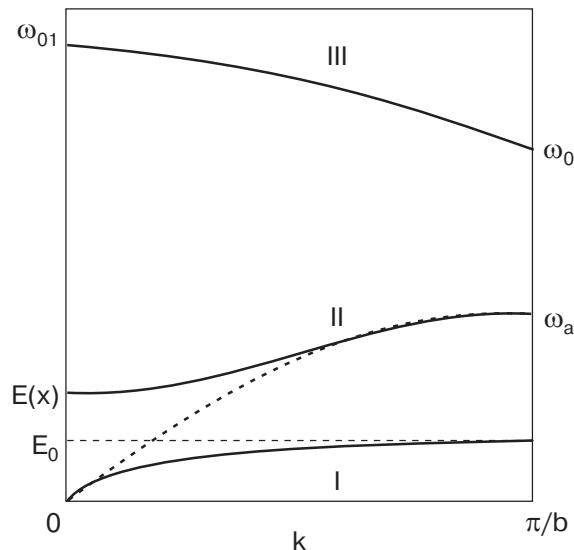


Рис. 10. Схематическое изображение дисперсионных кривых низкочастотного спектра кристалла $KEr(MoO_4)_2$ при слабой динамической связи электронного возбуждения с колебательными ветвями; I и II — электрон-фононные ветви, III — оптико-акустическая фононная ветвь. Штрихпунктирная линия показывает положение электронного уровня, пунктирная — дисперсию акустической ветви кристалла при отсутствии динамической связи (масштаб не выдержан).

уровнем колебательных ветвей между центром и границей зоны Бриллюэна плотность колебательных состояний незначительна.

Качественно иная ситуация реализуется при пересечении электронными уровнями колебательных акустических или оптико-акустических ветвей вблизи центра или границы зоны Бриллюэна. Поскольку структура колебательного спектра описывается одномерной моделью, плотность состояний колебательных ветвей в этом случае имеет максимальное значение (см. рис. 1, б). Поэтому при пересечении электронными уровнями колебательных ветвей вблизи центра или границы зоны Бриллюэна должна возникать сильная динамическая связь электронной и ионной подсистем с образованием вибронных состояний [24].

Проанализируем, каким образом сильная связь влияет на низкочастотный спектр поглощения. Например, в кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ электронная полоса поглощения с максимумом при $v \approx 18 \text{ см}^{-1}$, соответствующая переходу на первый электронный уровень, который пересекает оптико-акустическую колебательную ветвь вблизи центра зоны Бриллюэна и акустическую ветвь вблизи границы зоны Бриллюэна, имеет полуширину $\Delta v \approx 14 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 9, 11) [25, 26]. Тогда как в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при слабой динамической связи полуширина Δv соответствующей электронной полосы поглощения равна $\approx 1,5 \text{ см}^{-1}$ [18]. В кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ электронный уровень с энергией возбуждения $v \approx 40 \text{ см}^{-1}$ пересекает поперечную акустическую ветвь, динамическая связь с которой разрешена симметрией, вблизи границы зоны Бриллюэна, в результате образуется их значительная динамическая связь ($\Delta v \approx 25 \text{ см}^{-1}$). Электронный уровень с энергией $v \approx 22 \text{ см}^{-1}$ в этом же кристалле пересекает акустическую колебательную ветвь, динамическая связь с которой разрешена симметрией, между центром и границей зоны Бриллюэна, и их динамическая связь относительно слабая ($\Delta v \approx$

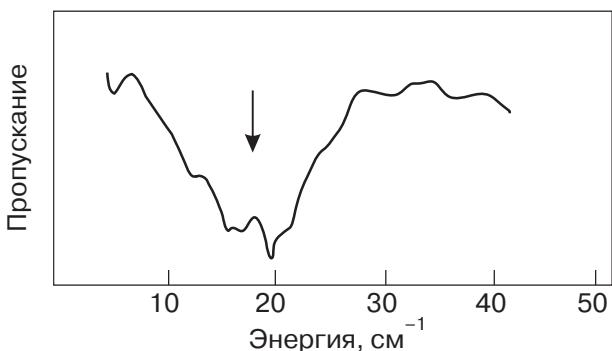


Рис. 11. Спектр пропускания кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в длинноволновом ИК диапазоне при $T > T_{\text{tr}}$ [25]. Электронная полоса поглощения обозначена стрелкой (ее полуширина составляет $\Delta \approx 14 \text{ см}^{-1}$).

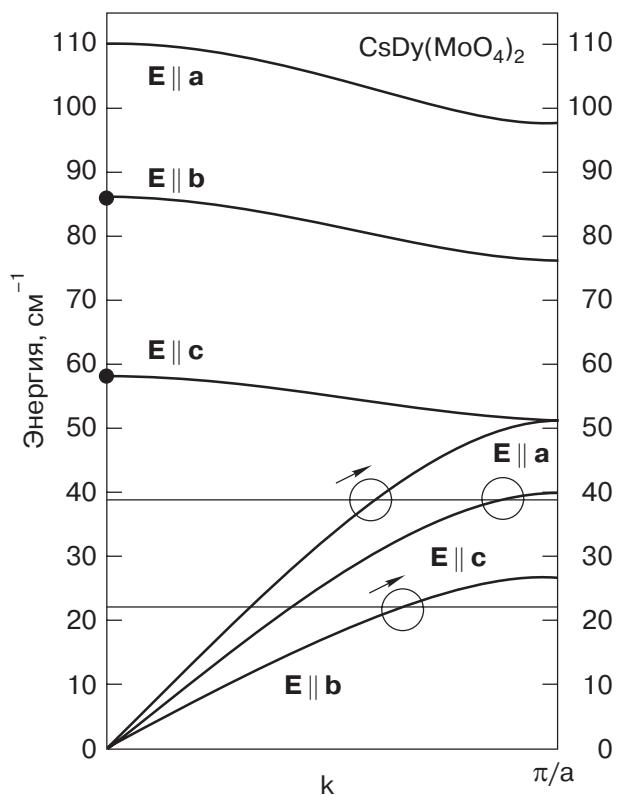


Рис. 12. Электронный и колебательный спектры кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при температуре $T > T_{\text{tr}}$. Горизонтальные линии — электронные уровни ионов Dy^{3+} . Кружками обозначены точки пересечения электронных уровней с колебательными ветвями, взаимодействие с которыми разрешено симметрией. Стрелками показано направление сдвига точек пересечения при внедрении примесей, которые уменьшают энергию колебательных ветвей.

$\approx 2 \text{ см}^{-1}$) (см. рис. 12). Таким образом, можно утверждать, что полуширины низкоэнергетических электронных полос поглощения являются показателем динамической связи низкоэнергетических электронных уровней редкоземельных ионов с колебательными ветвями.

1.3. Низкоэнергетический спектр возбуждения двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и структурные фазовые переходы типа КЭЯТ

Активность низкоэнергетических электронных уровней в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах при структурных фазовых переходах, обусловленных КЭЯТ, представляет определенный интерес.

Поскольку кристаллы двойных щелочно-редкоземельных молибдатов имеют слоистую структуру, в них возможны низкотемпературные фазовые переходы, вызванные ангармонизмом на колебаниях кристаллической решетки, затрагивающих межслоевые связи [27]. Например, в диамагнитном кри-

сталле цезий-висмутового молибдата $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ происходят два структурных фазовых перехода с температурами переходов $T_{\text{tr}1} = 135 \text{ K}$ и $T_{\text{tr}2} = 290 \text{ K}$ [28–30]. Аналогичные фазовые переходы происходят и в кристаллах редкоземельных соединений [31,32], однако мы в основном будем рассматривать фазовые переходы, обусловленные КЭЯТ.

На основании каких физических свойств можно определить, что структурные фазовые переходы имеют механизм КЭЯТ? Во-первых, температуры, при которых происходят эти структурные фазовые переходы, чувствительны к внешнему магнитному полю. Во-вторых, иногда имеется возможность определить принадлежность к КЭЯТ исходя из оценки превращений энергии при структурном фазовом переходе. В этом случае должно выполняться соотношение $\Delta E \approx H + U$ (ΔE — понижение внутренней энергии электронной подсистемы, H — скрытая теплота структурного фазового перехода и U — энергия упругой деформации). Например, такие оценки превращений энергии при структурном фазовом переходе ($T_{\text{tr}} = 40 \text{ K}$) выполнены для кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$: $\Delta E = 1 \text{ кДж}$ [29], $H = 0,64 \text{ кДж}$ [31] и энергия упругой деформации, определенная из величины деформации [33] при фазовом переходе и значений упругих модулей [17], $U = 0,3 \text{ кДж}$. Таким образом, приведенное выше соотношение практически выполняется, что дает основание отнести этот фазовый переход к КЭЯТ.

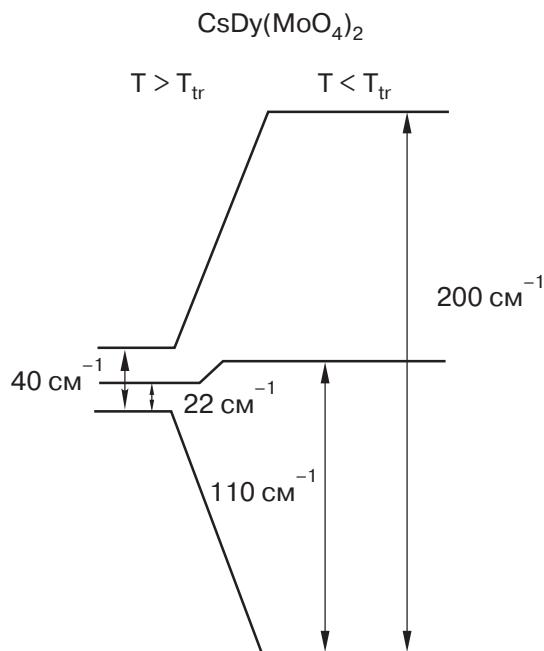


Рис. 13. Схема расщепления низкоэнергетических электронных уровней ионов Dy^{3+} в кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ выше и ниже температуры структурного фазового перехода ($T_{\text{tr}} = 40 \text{ K}$).

Рассмотрим изменения электронного спектра, которые происходят при структурных фазовых переходах, обусловленных КЭЯТ. На рис. 13 изображена схема уровней ионов Dy^{3+} в кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при температуре выше и ниже T_{tr} структурного фазового перехода типа КЭЯТ [34–36]. Видно, что электронный уровень с энергией $v_2 \approx \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ активен в фазовом переходе, при этом он пересекает акустическую колебательную ветвь вблизи границы зоны Бриллюэна; уровень с энергией возбуждения $v_1 \approx 22 \text{ cm}^{-1}$ не является активным, он пересекает акустическую ветвь, динамическая связь с которой разрешена симметрией, между центром и границей зоны Бриллюэна, где плотность состояний незначительна. Аналогичная ситуация реализуется в кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$: первый возбужденный уровень ($v \approx 18 \text{ cm}^{-1}$), активный в структурном фазовом переходе, пересекает оптико-акустическую ветвь вблизи центра зоны Бриллюэна и акустическую ветвь вблизи границы зоны Бриллюэна, где плотность состояний максимальна (см. рис. 9, 14). Таким образом, можно утверждать, что активными в структурных фазовых переходах типа КЭЯТ в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах являются низкоэнергетические электронные уровни, которые пересекают акустические или оптико-акустические колебательные ветви в области максимальной плотности состояний. Подтверждением сказанного является отсутствие структурного фазового перехода, обусловленного КЭЯТ, в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. В этом соединении нижайший электронный уровень отстоит от основного всего на 8 cm^{-1} , однако он пересекает поперечные акустические ветви, динамично-

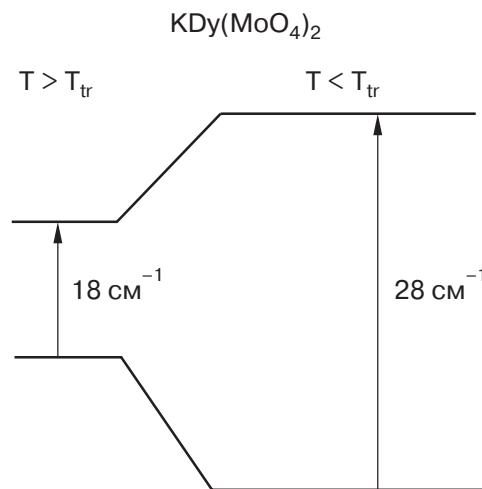


Рис. 14. Схема расщепления низкоэнергетических электронных уровней ионов Dy^{3+} в кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ выше и ниже температуры структурного фазового перехода ($T_{\text{tr}} = 14 \text{ K}$).

ская связь с которыми разрешена симметрией, в области между центром и границей зоны Бриллюэна, где плотность состояний минимальна.

Проведенные исследования спектров, а также физических свойств ряда двойных щелочно-редкоземельных молибдатов позволили установить температуры структурных фазовых переходов, обусловленных КЭЯТ. Эти данные приведены в табл. 6.

Таблица 6. Температуры структурных фазовых переходов ряда двойных щелочно-редкоземельных молибдатов.

Вещество	T_{tr} , К	Ссылка
KDy(MoO ₄) ₂	14,3	[37,38]
RbDy(MoO ₄) ₂	19	[39,40]
CsDy(MoO ₄) ₂	59, 40	[41,42]
CsHo(MoO ₄) ₂	11	[36]

Таким образом, экспериментально удалось установить, что при низких температурах в представленных соединениях существуют различные типы равновесных структур в зависимости от того, какую область низкочастотных колебательных ветвей пересекают низкоэнергетические электронные уровни редкоземельных ионов. Следовательно, можно утверждать, что, изменяя величину динамической связи электронной и ионной подсистем, можно влиять на равновесные структуры в этих материалах. То есть при воздействии на электронную или ионную подсистемы, когда изменяется положение электронных уровней по отношению к колебательному спектру, происходит изменение величины динамической связи, что может приводить к трансформации упорядочения, возникающего при КЭЯТ.

В дальнейшем на основе экспериментальных данных будет показано, что это можно произвести либо легированием кристаллов изоструктурными примесями, при котором смещаются частоты колебательных ветвей без существенного изменения энергетического положения электронных уровней, или, изменяя энергетическое положение электронных уровней редкоземельных ионов по отношению к колебательным ветвям внешними воздействиями, например внешним магнитным полем.

2. Формирование равновесных структур разбавленных сильно анизотропных ян-теллеровских систем

Интерес к разбавленным ян-теллеровским системам вызван несколькими причинами. Во-первых, согласно теоретическим представлениям, в разво-

рах, в которых ян-теллеровские ионы заменены их диамагнитным аналогом, может возникнуть структурный беспорядок типа ян-теллеровского стекла [43,44]. Во-вторых, при замене ян-теллеровских ионов диамагнитной примесью происходит изменение структуры колебательного спектра, приводящее к изменению его по отношению к расположению электронных уровней редкоземельных ионов. Следствием этого может быть изменение величины связи низкоэнергетических электронных возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки. Увеличение или уменьшение динамической электрон-фононной связи может приводить к стимулированию или подавлению эффекта Яна-Теллера.

Выясним особенности динамики слоистых ян-теллеровских кристаллов (на низкоэнергетических возбуждениях), разбавленных диамагнитной примесью. С этой целью проанализируем спектроскопические исследования нескольких систем изоструктурных твердых растворов ряда двойных щелочно-редкоземельных молибдатов: KDy(MoO₄)₂–KY(MoO₄)₂, KEr(MoO₄)₂–KY(MoO₄)₂ и CsDy(MoO₄)₂–CsBi(MoO₄)₂, а также ян-теллеровских кристаллов, разбавленных трехвалентными не ян-теллеровскими примесями. Так как в этих соединениях парамагнитные ян-теллеровские ионы разбавлялись диамагнитным аналогом, то можно проследить за эволюцией связи низкоэнергетических электронных возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки при увеличении или уменьшении концентрации ян-теллеровских ионов.

2.1. Низкоэнергетический спектр кристаллов твердых растворов KY(MoO₄)₂–KEr(MoO₄)₂

Поскольку параметры кристаллических решеток предельных соединений KY(MoO₄)₂ и KEr(MoO₄)₂ [11] мало отличаются, предполагалось, что исследуемая система KY_{1-x}Er_x(MoO₄)₂ представляет непрерывный ряд твердых растворов изоморфного замещения во всем интервале состава ($0 \leq x \leq 1$), при этом ионы Er³⁺ и Y³⁺ должны распределяться хаотически по местам ионов редкоземельной подрешетки.

Длинноволновые ИК спектры пропускания серии монокристаллов KY_{1-x}Er_x(MoO₄)₂ состава $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0$ измерены в поляризованном свете ($E \parallel a$ и $E \parallel c$) [18]. Основные изменения спектров пропускания проведены при температуре ≈ 6 К. На рис. 15 показаны спектры пропускания монокристаллов предельных соединений KY(MoO₄)₂ и KEr(MoO₄)₂.

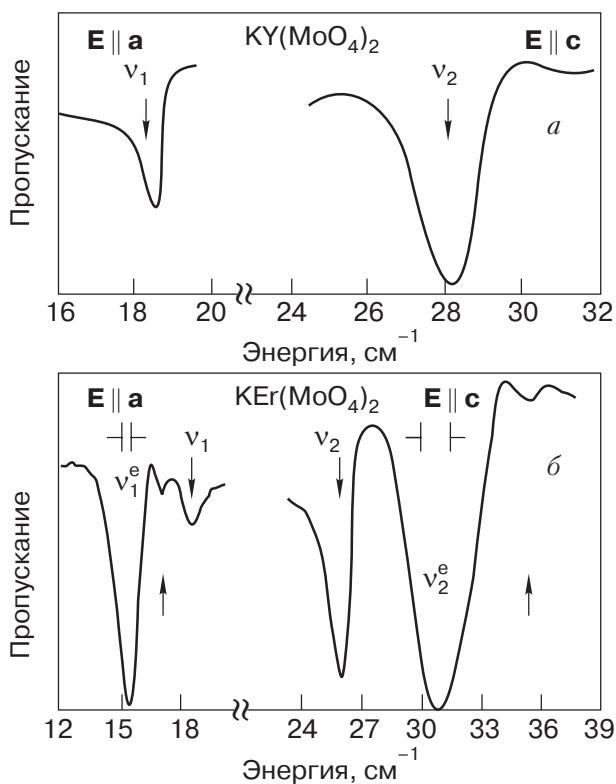


Рис. 15. Спектры пропускания кристаллов $KY(MoO_4)_2$ и $KEr(MoO_4)_2$ в частотном интервале 12–40 см^{-1} при температуре $\sim 6 \text{ К}$ в поляризованном свете.

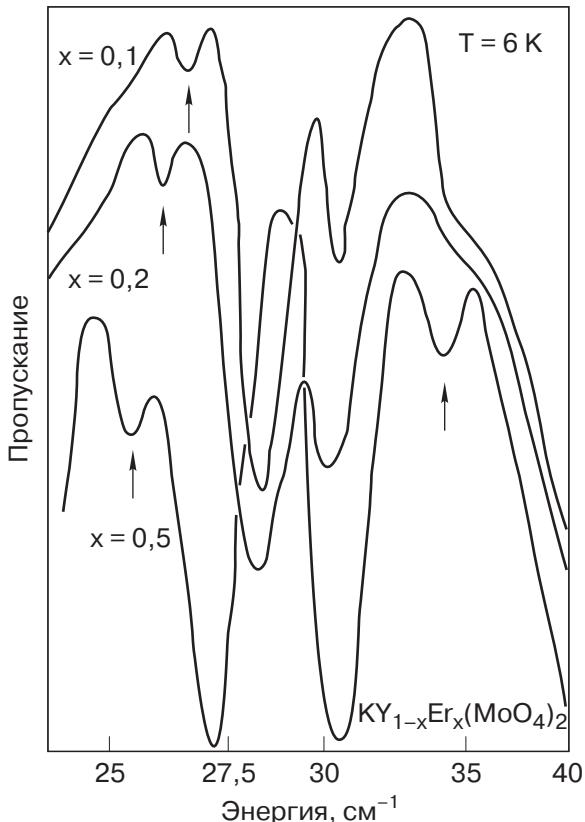


Рис. 16. Спектры пропускания смешанных кристаллов $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ при температуре $\sim 6 \text{ К}$. Спектры не нормированы на сигнал без образца.

В спектре пропускания $KY(MoO_4)_2$ наблюдаются две полосы поглощения с энергиями максимумов $v_1^{\text{ph}} = 18,7 \text{ см}^{-1}$ (в поляризации $E \parallel a$) и $v_2^{\text{ph}} = 28,2 \text{ см}^{-1}$ (в поляризации $E \parallel c$). Спектр пропускания кристалла $KEr(MoO_4)_2$ имеет более сложный вид. В поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel c$ в спектре $KEr(MoO_4)_2$ имеются полосы поглощения с энергиями $v_1^{\text{ph}} = 18,5 \text{ см}^{-1}$ и $v_2^{\text{ph}} = 26 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, наблюдаются интенсивные полосы, максимумы которых в неполяризованном свете близки к энергиям $v_1^e = 15,4 \text{ см}^{-1}$ и $v_2^e = 30,5 \text{ см}^{-1}$, которые обусловлены возбуждением ионов Er^{3+} . В поляризованных спектрах максимумы этих линий практически не различаются в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel c$ ($\Delta v \sim 0,1\text{--}0,2 \text{ см}^{-1}$), что говорит о локализованном характере этих возбуждений. В спектре кристалла $KY(MoO_4)_2$ эти полосы не наблюдаются, добавление же небольшого количества примеси ионов Er^{3+} приводит к появлению в спектре полос v_1^e и v_2^e (на рис. 16 показана эволюция участка спектра в смешанных кристаллах при изменении содержания Er^{3+} от $x = 0,1$ до $x = 0,5$). Зависимость энергий полос поглощения от концентрации компонентов раствора показана на рис. 17. Видно, что положение самой низкоэнергетической полосы поглощения $v_1^e = 15,4 \text{ см}^{-1}$, обусловленной возбуждением ионов

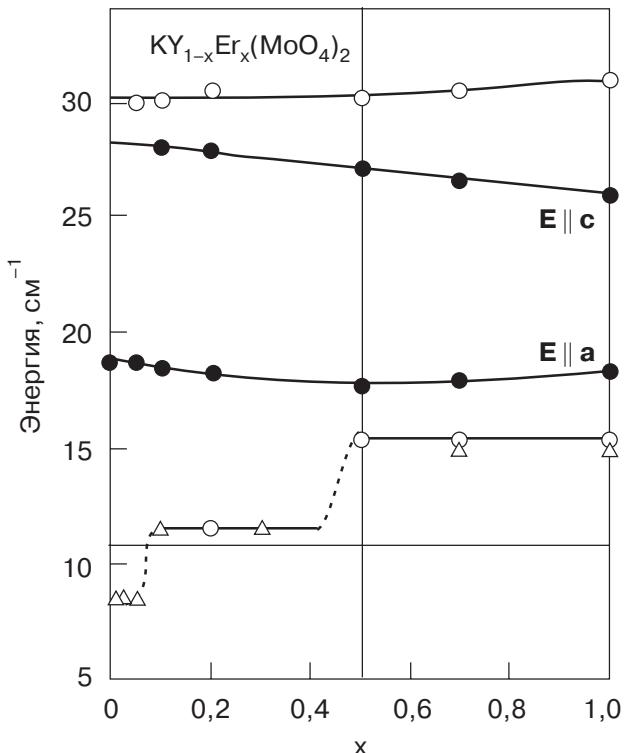


Рис. 17. Концентрационные зависимости максимумов пиков поглощения в спектрах кристаллов $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0$) при температуре $T \sim 6 \text{ К}$. Данные работы [45] (\triangle); колебательные полосы (\bullet); электронные полосы (\circ).

Er^{3+} , в интервале концентраций $0,5 \leq x \leq 1$ не изменяется. В интервале концентраций $0,3 < x < 0,5$ ее энергия уменьшается до значения $11,5 \text{ см}^{-1}$, и при $x < 0,07$ $v_1^e = 8 \text{ см}^{-1}$ [45]. Все эти изменения происходят пороговым образом по концентрации примеси. В отличие от v_1^e , положение полосы с частотой v_2^e мало изменяется при изменении концентрации примеси. Энергия этой полосы повышается от значения $v \sim 30 \text{ см}^{-1}$ при малой концентрации Er^{3+} до значения $v \sim 30,5 \text{ см}^{-1}$ в предельном соединении $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. В спектре пропускания $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдаются слабые спутники, указанные на рис. 16 стрелками. Температурные измерения энергетического положения нижайшего электронного возбуждения с энергией $v_1^e = 15,4 \text{ см}^{-1}$ в ИК области (см. рис. 18) показали, что при повышении температуры интенсивность этой полосы плавно уменьшается. При понижении температуры от 35 до 2 К не наблюдается изменения положения максимума полосы v_1^e , характерное для КЭЯТ. Это свидетельствует об отсутствии в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ в области температур 2–35 К структурного фазового перехода типа КЭЯТ.

Кратко обсудим эволюцию низкоэнергетического спектра в системе $\text{KY}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ при изменении ее состава. Исследуемые соединения, как пре-

дельные, так и смешанные, имеют слоистую структуру. Силы связи внутри слоевых пакетов $[\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$ существенно больше взаимодействий между ними. Кристаллическая структура этих соединений такова, что в элементарной ячейке предельных соединений содержится два трансляционно-неэквивалентных слоевых пакета. Поэтому в низкоэнергетическом спектре возникают оптико-акустические ветви (две поперечные и одна продольная), обусловленные колебаниями слоевых пакетов относительно друг друга вдоль различных кристаллографических направлений. Эти ветви являются самыми низкоэнергетическими оптическими колебательными ветвями в кристаллах [29].

Для объяснения поведения колебательных спектров смешанных кристаллов использована одномерная модель. Концентрационные зависимости частот колебательных мод, приведенные на рис. 17, качественно можно объяснить следующим образом. Изотопический сдвиг Δ — изменение энергии фононных возбуждений при переходе от $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ к $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ — по экспериментальным данным составляет не более 2 см^{-1} . Из общих представлений [46] в случае $\Delta < \Gamma$, где Γ — величина, характеризующая дисперсию колебательных ветвей в зоне Бриллюэна, в смешанных кристаллах поведение спектра должно быть одномодовым, т.е. происходит плавный сдвиг энергии колебаний от одного предельного значения к другому. Различие в энергиях колебаний для $k = 0$ и $k = \pi/a$ составляет $\Gamma \sim 5-7 \text{ см}^{-1}$ для каждой из ветвей спектра (см. табл. 1), т.е. $\Delta < \Gamma$.

Используя механизм формирования низкочастотных колебательных ветвей, на качественном уровне также можно объяснить одномодовое поведение спектра. Примеси ионов Y^{3+} и Er^{3+} распределены хаотически по слоевым пакетам $[\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$, поэтому массы слоевых пакетов будут равны, а их величина определяется относительным вкладом примесей. Поскольку низкочастотные колебательные ветви формируются колебаниями слоевых пакетов как целого, их энергии будут плавно изменяться по мере изменения приведенной массы слоевых пакетов от одного предельного соединения к другому. Экспериментально наблюдается линейная зависимость изменения энергии колебательной моды v_2^{ph} от концентрации примесей от предельного значения 26 см^{-1} в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ до значения $28,2 \text{ см}^{-1}$ в кристалле $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$. Сдвиг низкочастотной колебательной моды v_1^{ph} имеет нелинейный характер, что может объясняться наличием близкого к ней электронного возбуждения.

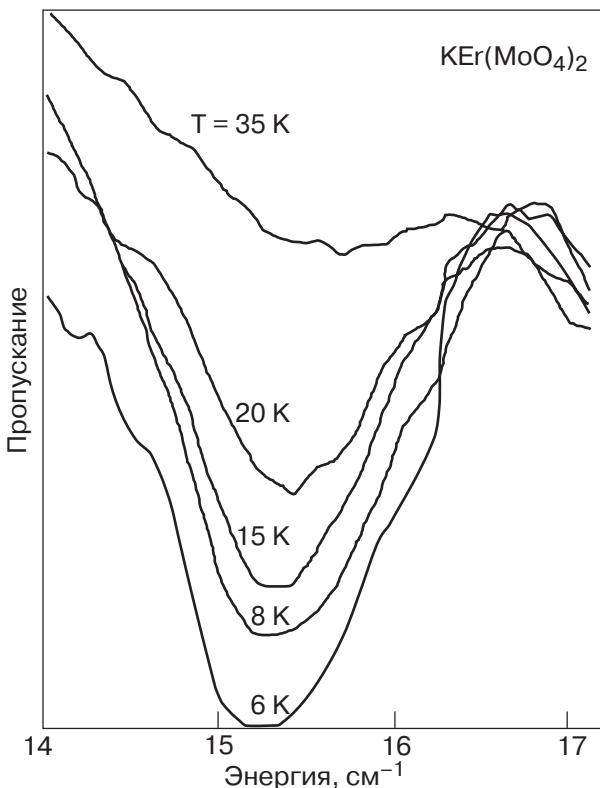


Рис. 18. Вид электронной полосы поглощения, образованной переходом с основного на первое возбужденное состояние ионов Er^{3+} в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, при различных температурах.

Кроме полос колебательных мод, в спектре смешанных кристаллов наблюдаются две полосы поглощения, обусловленные переходами на два первых штарковских уровня основного мультиплета $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , расщепленного кристаллическим полем. При изменении содержания компонентов твердого раствора эти полосы ведут себя по-разному. Энергия максимума полосы поглощения $v_2^e \approx 30 \text{ см}^{-1}$ при изменении концентрации диамагнитной примеси изменяется незначительно, так как соответствующий электронный уровень пересекает только продольную оптико-акустическую ветвь, динамическая связь с которой запрещена симметрией (см. рис. 9). Частота же нижайшего электронного возбуждения при увеличении концентрации диамагнитной примеси уменьшается значительно (см. рис. 17), так как соответствующий электронный уровень пересекает две поперечные акустические ветви, динамическая связь с которыми разрешена симметрией.

Концентрационную зависимость положения нижайшего электронного возбуждения, а также порогового по концентрации эффекта можно объяснить, используя представления о кроссовом расщеплении акустического спектра в кристаллах с примесями, предсказанным А.М. Косевичем [47]. Согласно модели, приведенной в [47], при внедрении в кристалл тяжелой примеси частота ее локальных колебаний попадает в область сплошного спектра. При достаточной концентрации тяжелой примеси ($x > x_{\text{cr}}$) происходит перестройка спектра длинноволновых колебаний кристалла с образованием «квазищели» в акустическом спектре, в результате повышается частота квазилокальных колебаний в центре зоны Бриллюэна. Этот эффект имеет пороговый характер по концентрации редкоземельных ионов и является динамическим по своей природе.

В представленной системе статическое кристаллическое поле расщепляет нижайший мультиплет ионов Er^{3+} $^4I_{15/2}$ таким образом, что первый возбужденный уровень $v_1^e = 8 \text{ см}^{-1}$ пересекает две поперечные и продольную акустические ветви между центром и границей зоны Бриллюэна. Динамическая связь возбуждения, соответствующего переходу на этот уровень, с двумя поперечными акустическими ветвями также приводит к образованию квазищели.

Существование двух порогов по концентрации для примесных кристаллов с сильно анизотропной структурой можно объяснить разной величиной взаимодействия электронного возбуждения с двумя колебательными ветвями [48]. В работе [48] идея динамического расщепления колебательного спектра рассмотрена для низкоразмерных систем и пока-

зано, что возможно существование более чем одного порога по концентрации. Это объясняется анизотропией взаимодействия примесного возбуждения со сплошным спектром. В этом случае кроссовое взаимодействие происходит с разными акустическими ветвями и характеризуется разной величиной расщепления, что характерно для системы $\text{KY}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$.

Отметим, что энергия экситонной ветви на границе зоны Бриллюэна остается неизменной во всем интервале концентраций редкоземельных ионов. Это подтверждено экспериментально при измерении спектров пропускания кристаллов $\text{KY}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ в видимой области спектра. Величина щели в граничной точке зоны Бриллюэна определялась по энергетическому интервалу между частотой 0–0 перехода и возгорающимся при повышении температуры спутником, соответствующим переходу с первого возбужденного состояния основного мультиплета $^4I_{15/2}$, расщепленного кристаллическим полем. В смешанных кристаллах при изменении содержания Er^{3+} в широких пределах щель фактически остается неизменной и составляет величину $12\text{--}13 \text{ см}^{-1}$, характерную для кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ [18]. Это не противоречит схеме динамического расщепления спектра, представленной на рис. 10.

Таким образом, сравнение низкочастотных спектров предельных соединений $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ позволило установить основную закономерность их формирования. Показано, что низкочастотный колебательный спектр может быть сформирован колебаниями слоев $[\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}$. Это определяет одномодовый характер поведения низкочастотных колебательных ветвей. Концентрационные зависимости энергий, соответствующих расположению первого и второго возбужденных уровней ионов Er^{3+} , были объяснены с привлечением представлений о кроссовом расщеплении акустических и экситонной ветвей. Слабая динамическая связь низкоэнергетических электронных возбуждений с колебательными ветвями в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ обуславливает отсутствие в нем структурного фазового перехода типа КЭЯТ в нулевом магнитном поле.

2.2. Особенности динамики кристаллов твердых растворов $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2\text{--KDy}(\text{MoO}_4)_2$

В отличие от кристаллов $\text{KY}_{1-x}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$, динамика твердых растворов $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2\text{--KDy}(\text{MoO}_4)_2$ на низкочастотных возбуждениях довольно сложная. Предельное соединение $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ при температуре 14,3 К испытывает фазовый переход, обусловленный КЭЯТ, который сопровождается изменением структуры низкоэнергетического элек-

тронного спектра. При разбавлении ян-тэллеровских ионов Dy^{3+} диамагнитными ионами Y^{3+} происходит изменение температуры фазового перехода. Поэтому при экспериментальных исследованиях этой системы, кроме механизмов формирования низкочастотных спектров возбуждения, необходимо было установить фазовую диаграмму (x, T) равновесных состояний системы при различных соотношениях компонентов раствора.

Параметры кристаллических решеток предельных соединений мало отличаются, поэтому предполагалось, что в твердом растворе происходит изоморфное замещение ионов Y^{3+} ионами Dy^{3+} . Концентрации ионов определялись по их соотношению в исходной шихте при выращивании. Проведенные рентгеновские исследования показали, что параметры решетки кристаллов состава $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ изменяются плавно в зависимости от концентрации x . Исследования также показали отсутствие в этих растворах сверхструктур [49].

Спектры пропускания кристаллов $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ были измерены в длинноволновом ИК диапазоне ($\nu \sim 15-40 \text{ cm}^{-1}$) [49]. На рис. 19 представлен вид спектров пропускания при низкой температуре в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel c$ при различных концентрациях компонентов раствора. Видно, что в спектре соединения $KY(MoO_4)_2$ наблюдается две полосы поглощения с энергиями $v_1^{\text{ph}} = 18,5 \text{ cm}^{-1}$ в поляризации $E \parallel a$ и $v_2^{\text{ph}} = 28,2 \text{ cm}^{-1}$ в поляризации $E \parallel c$. Эти полосы поглощения относятся к колебательным модам, так как в $KY(MoO_4)_2$ низкоэнергетический электронный спектр отсутствует. При увеличении концентрации ионов Dy^{3+} интенсивность поглощения в области полосы v_1^{ph} увеличивается и полоса значительно уширяется. Полоса v_2^{ph} смещается в низкоэнергетическую область со слабым изменением ширины и интенсивности. При концентрации $x = 1,0$ в спектре пропускания в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel c$ наблюдается широкая полоса поглощения с энергией $v_2^e \sim 28 \text{ cm}^{-1}$. По мере уменьшения x от 1,0 до 0,7 в поляризации $E \parallel c$ эта полоса сужается, и на низкочастотном крыле появляется широкая полоса. В поляризации $E \parallel a$ при уменьшении концентрации ионов Dy^{3+} полоса v_2^e значительно уширяется и смещается в низкочастотную область. Эта полоса обусловлена электронным переходом, так как ее поведение, согласно проведенным исследованиям, зависит от внешнего магнитного поля [50]. При повышении температуры до $\sim 20 \text{ K}$ полоса v_2^e смещается в низкоэнергетическую область до $v_1^{\text{ph}} \sim 18-20 \text{ cm}^{-1}$ [25, 49, 50].

Следует подчеркнуть, что в спектре пропускания этих кристаллов при $x = 0,1$ и $x = 0,3$ наблюдается

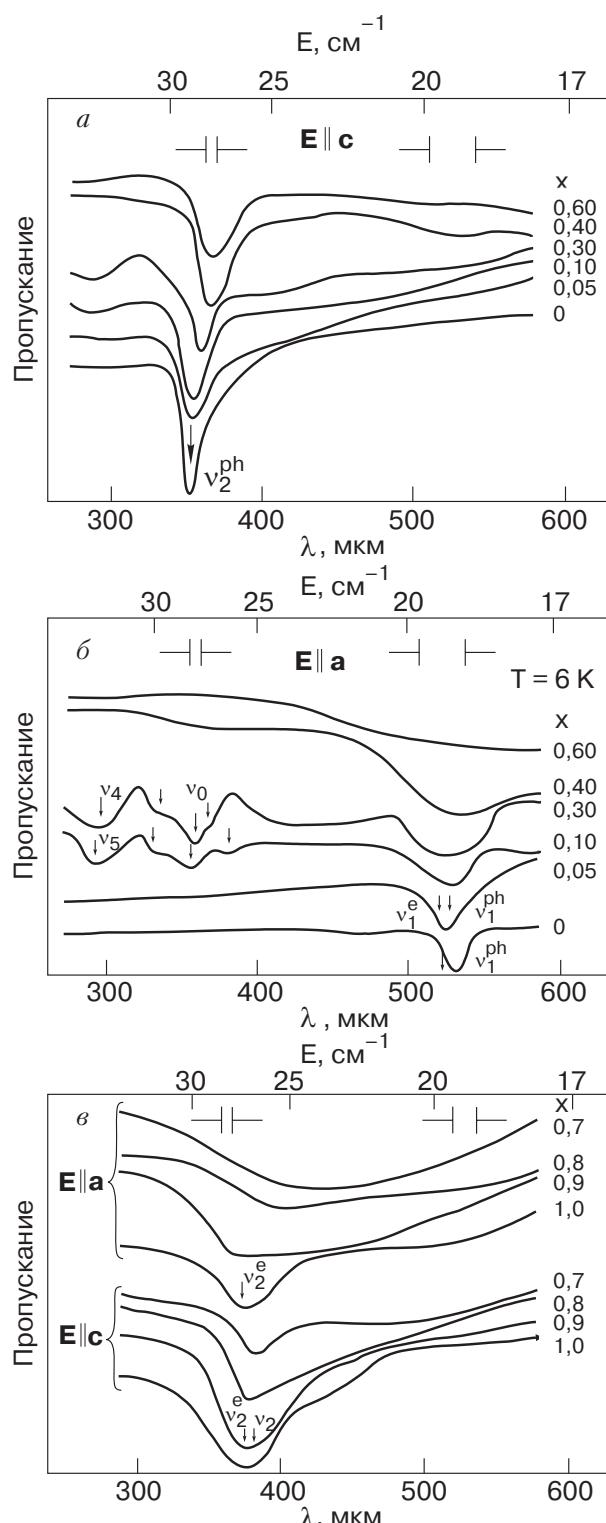


Рис. 19. Вид спектров пропускания кристаллов $KDy_xY_{1-x}(MoO_4)_2$ в области $15-35 \text{ cm}^{-1}$ в поляризации $E \parallel a$ и $E \parallel c$ при температурах $T \sim 6 \text{ K}$ при различных концентрациях x .

полоса поглощения в поляризации $E \parallel a$ с энергией $v_0 \sim 28 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 19, б). Она имеет структуру в виде боковых полос от центральной полосы с интервалами $\Delta\nu \approx \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ при $x = 0,1$ и $\Delta\nu \approx \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ при

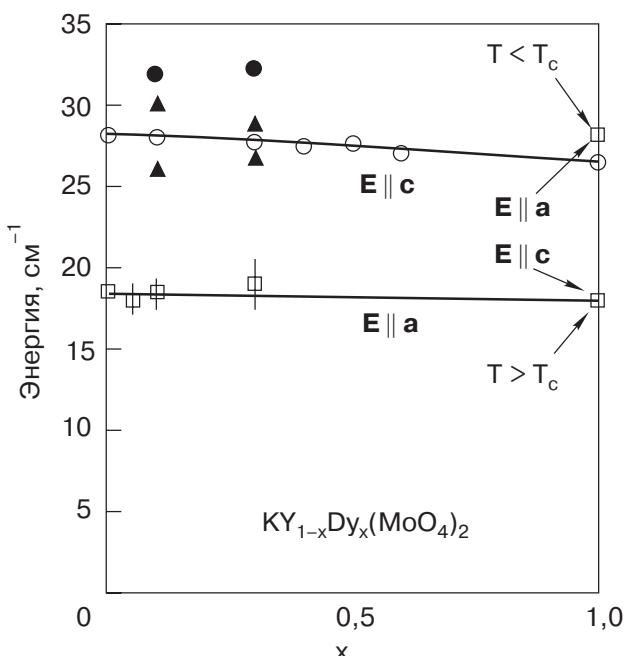


Рис. 20. Частотно-концентрационная зависимость полос поглощения низкочастотных возбуждений кристаллов $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$. Светлые кружки — положения колебательных полос поглощения, темные кружки и квадраты — электронные полосы поглощения, треугольники — боковые спутники полосы $v_0 = 28 \text{ см}^{-1}$. Вертикальными линиями обозначены полуширины соответствующих полос поглощения.

$x = 0,3$. При этих же концентрациях в спектре возникают полосы поглощения с энергиями $v_4 \sim 32 \text{ см}^{-1}$ ($x = 0,3$) и $v_5 \sim 34 \text{ см}^{-1}$ ($x = 0,1$) с преимущественной поляризацией $E \parallel a$. По экспериментальным данным были установлены частотно-концентрационные зависимости полос поглощения, приведенные на рис. 20. При интерпретации соответствующих полос поглощения, представленных на этом рисунке, использованы результаты, полученные при измерении в оптическом диапазоне [51,52], а также в длинноволновом ИК диапазоне во внешнем магнитном поле [53].

Представляет интерес значительное увеличение полуширины полосы поглощения в спектре исследуемой системы при увеличении концентрации ионов Dy^{3+} в области $18\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ до значения $\Delta \sim 14 \text{ см}^{-1}$ в предельном соединении $KDy(MoO_4)_2$ [25]. При концентрации ионов Dy^{3+} $x = 0,1$ и $x = 0,3$ на частоте $v \sim 28 \text{ см}^{-1}$ в спектре наблюдается полоса поглощения со структурой в виде боковых полос, происхождение которой также интересно.

Для объяснения экспериментальных результатов по спектроскопии в длинноволновом ИК диапазоне проведем их качественный анализ, а также анализ экспериментов, выполненных в оптическом, КР и радиочастотном диапазонах [51,54,55]. При этом

основное внимание уделим выяснению связи низкочастотных электронных возбуждений ионов Dy^{3+} с колебаниями кристаллической решетки и ее роли в формировании низкоэнергетического спектра и равновесной структуры в данной системе при низких температурах.

Прежде всего остановимся на низкочастотном фононном спектре. Выше для системы твердых растворов кристаллов $KY(MoO_4)_2-KEr(MoO_4)_2$, аналогичных по структуре, была предложена модель, описывающая формирование низкоэнергетического колебательного спектра. Согласно этой модели, низкочастотные колебательные ветви (оптические и акустические) образуются в результате сдвиговых колебаний друг относительно друга слоевых пакетов $[Y_{1-x}Er_x(MoO_4)_2]_{\infty}$ вдоль соответствующих направлений в кристалле. Для расчета дисперсии этих колебательных ветвей в зоне Бриллюэна была применена одномерная модель.

В кристалле $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ колебательный спектр так же формируется сдвиговыми колебаниями слоевых пакетов $[Y_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2]_{\infty}$. Замена ионов Y^{3+} ионами Dy^{3+} приводит к хаотическому расположению ионов по слоевым пакетам. Поэтому все слоевые пакеты имеют одинаковую массу, соответствующую относительным вкладам замещаемых ионов. Низкочастотный колебательный спектр раствора не испытывает структурный беспорядок типа сплава и должен иметь одномодовое поведение, что и наблюдается экспериментально для v_2^{ph} . За частотным положением полосы v_1^{ph} очень трудно проследить из-за наложения электронного поглощения. По оценкам, сделанным по изменению приведенной массы слоевых пакетов, изменения энергий по-перечных колебательных мод при переходе от соединения $KY(MoO_4)_2$ к $KDy(MoO_4)_2$ равны $\Delta v_1 = 1,5 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta v_2 = 2,0 \text{ см}^{-1}$ для мод v_1^{ph} и v_2^{ph} соответственно. Эти значения близки к экспериментально наблюдаемым величинам, что подтверждает правильность выбранной модели формирования низкочастотного колебательного спектра. Энергия колебательной моды $v_2^{\text{ph}} = 26,5 \text{ см}^{-1}$ предельного соединения $KDy(MoO_4)_2$ взята из экспериментальных данных, представленных в работе [53]. Анализ спектров пропускания кристаллов при низких температурах показывает, что энергия v_1^{ph} примерно равна $17,5 \text{ см}^{-1}$ [56]. На рис. 20 сплошными линиями представлены концентрационные зависимости энергий колебательных мод системы $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$. Видно, что наблюдаемый сдвиг колебательных мод составляет $\Delta v_1 \approx 1 \text{ см}^{-1}$, $\Delta v_2 \approx 1,7 \text{ см}^{-1}$, эти значения близки к сделанным оценкам.

Таким образом, поведение низкочастотных колебательных спектров твердого раствора $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ носит одномодовый характер с незначительным изотопическим сдвигом при переходе от одного предельного соединения к другому, что не противоречит механизму их формирования.

Проанализируем формирование низкоэнергетического электронного спектра возбуждений ионов Dy^{3+} . Определяющую роль в образовании структуры электронного спектра играет статическое кристаллическое поле ближайшего окружения (лигандов) ионов Dy^{3+} . Выше был описан расчет электронного спектра возбуждений ионов Dy^{3+} в предельном соединении $KDy(MoO_4)_2$ с использованием теории кристаллического поля. В $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ основной мультиплет $^6H_{15/2}$ ионов Dy^{3+} расщепляется статическим кристаллическим полем лигандов таким образом, что первый возбужденный уровень пересекает оптико-акустические и акустические колебательные ветви (см. рис. 9). Второй электронный уровень имеет энергию возбуждения $\sim 54 \text{ cm}^{-1}$ и находится существенно выше низкочастотных колебательных ветвей и при низких температурах в образовании равновесной структуры не играет роли. Поэтому обсудим формирование низкоэнергетического электрон-фонового спектра с учетом только первого возбужденного электронного состояния ионов Dy^{3+} .

В предельном соединении системы — кристалле $KDy(MoO_4)_2$ элементарная ячейка содержит четыре иона Dy^{3+} (попарно инверсионно связанные). В спектре должно наблюдаться давыдовское расщепление первого электронного возбуждения из-за наличия двух трансляционно-неэквивалентных слоевых пакетов в элементарной ячейке. Однако оно незначительно по величине из-за слабой связи между ионами Dy^{3+} в соседних слоевых пакетах $[Dy(MoO_4)_2]_{\infty}$ и практически экспериментально не наблюдаются. Наибольшая величина динамического расщепления электронного уровня ионов Dy^{3+} обусловлена взаимодействием возбуждений двух инверсионно связанных ионов Dy^{3+} в слоевом пакете. При этом электронный уровень расщепляется на четную и нечетную компоненты, одна из которых активна в ИК и КР, а вторая только в ИК спектре. Сравнение энергий первого возбужденного состояния ионов Dy^{3+} , полученных из ИК и КР спектров, дает величину расщепления $\sim 2-3 \text{ cm}^{-1}$ [25].

Кроме динамической связи электронных возбуждений ионов Dy^{3+} между собой, в формировании низкоэнергетического электронного спектра в исследуемой системе значительную роль играет взаимодействие электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки. Как утверждалось

выше, для эффективной связи электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки необходимо совпадение симметрий электронных и колебательных возбуждений, совпадение волновых векторов и равенство энергий возбуждений.

В исследуемых кристаллах локальная симметрия окружения редкоземельных ионов Dy^{3+} равна C_2 [16]. Симметрии волновых функций соответствующих уровней энергии преобразуются по двойным представлениям ($\Gamma_3 + \Gamma_4$) группы C_2 . Симметрии электронных возбуждений, соответствующих переходам между уровнями, могут быть представлены неприводимыми представлениями Γ_1 и Γ_2 . Из сопоставления представлений Γ_1 и Γ_2 локальных электронных переходов с симметриями колебательных возбуждений кристалла (см. табл. 4) следует, что в этой системе разрешена связь электронных возбуждений с акустическими и оптико-акустическими колебательными возбуждениями.

Отметим, что первый электронный уровень попадает в область акустического и оптико-акустического колебательного спектра и пересекает поперечную оптико-акустическую ветвь с поляризацией $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ вблизи центра зоны Бриллюэна (см. рис. 9) и акустическую ветвь с поляризацией $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$ вблизи границы зоны Бриллюэна. Это должно приводить к усилению динамической связи электронного возбуждения с колебательными ветвями, так как пересечение происходит в области максимальной плотности колебательных состояний.

Рассмотрим механизм возникновения в спектре кристаллов $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ полосы поглощения $v \sim 28 \text{ cm}^{-1}$ с тонкой структурой в виде боковых полос на интервалах $\Delta v_1 \sim \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ и $\Delta v_2 \sim \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ от центральной компоненты при концентрации компонентов раствора $x = 0,1$ и $x = 0,3$ (рис. 19). Из частотно-концентрационной зависимости низкочастотного спектра (см. рис. 20), видно, что полоса возникает в области пересечения энергетического положения электронного возбуждения $v_2^e \sim 28 \text{ cm}^{-1}$, которое наблюдается в предельном соединении $KDy(MoO_4)_2$ при $T < T_{tr}$, и оптико-акустической моды $v_2^{ph}(x)$ вблизи центра зоны Бриллюэна. Это приводит к увеличению связи v_2^e и v_2^{ph} и к возникновению локального состояния ионов Dy^{3+} с энергией возбуждения $v_2^e \sim 28 \text{ cm}^{-1}$. По-видимому, эта полоса является электронным возбуждением. В пользу данного предположения говорит возникновение тонкой структуры в виде боковых полос с интервалами несколько обратных сантиметров на электронных возбуждениях в оптическом диапазоне [49]. Если это предположение верно, то в системе при концентрациях $x = 0,1$ и $x = 0,3$ наблюдается два электронных возбуждения с частотами v_1^e и v_2^e .

Обсудим предполагаемый механизм, приводящий к возникновению двух полос. Можно утверждать, что появление в спектре двух электронных полос обусловлено эффектом динамической связи первого электронного возбуждения с двумя колебательными ветвями. Предполагается, что в системе «ион Dy^{3+} — лигандное окружение» с учетом динамической связи низкоэнергетического электронного возбуждения с поперечными оптико-акустическими ветвями реализуется двухминимумный адиабатический потенциал. При этом за счет резонансной связи электронного возбуждения с низкочастотными колебательными модами система туннелирует между двумя минимумами.

Если эти представления верны, то в области концентраций $0,02 < x < 0,4$ в системе реализуется динамическое состояние с двухминимумным адиабатическим потенциалом с разницей по энергии $\Delta v \sim 5 \text{ см}^{-1}$.

Аналогичным образом можно проанализировать динамическое состояние системы при низкой температуре в области концентраций $0,6 < x \leq 1,0$. Согласно измеренным спектрам КР, при температуре $T = 2 \text{ К}$ в кристалле $KDy(MoO_4)_2$ наблюдаются возбужденные электронные состояния $v_1^e \sim 20 \text{ см}^{-1}$ и $v_2^e \sim 30 \text{ см}^{-1}$ [25]. При низкой температуре в спектре поглощения в ИК диапазоне наблюдаются полосы с энергиями $v_1^e \sim 18 \text{ см}^{-1}$ и $v_2^e \sim 28 \text{ см}^{-1}$ [56]. Появление двух электронных полос в ИК и КР спектрах при низкой температуре нельзя объяснить расщеплением Давыдова ввиду значительной его величины, поэтому предполагаем, что в системе в этой области концентраций на основном электронном состоянии ионов Dy^{3+} реализуется двухминимумный адиабатический потенциал.

Таким образом, в системе $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ существует четыре области концентраций компонентов раствора с различной структурой основного состояния ионов Dy^{3+} . Области концентраций $0,02 < x < 0,4$ и $0,6 < x < 1,0$, где реализуются бимодальные состояния $|\Psi\rangle = \alpha_1|\Psi_1\rangle + \alpha_2|\Psi_2\rangle$, и области $0 < x < 0,02$ и $0,4 < x < 0,6$, где система находится в одномодальном состоянии $|\Psi\rangle$. Концентрации $x_1 \approx \approx 0,02$; $x_2 \approx 0,4$ и $x_3 \approx 0,6$ являются точками бифуркации основного состояния системы при изменении параметра x . По интенсивности соответствующих полос поглощения или рассеяния можно предположить, что в области концентраций $0,02 < x < 0,4$, по-видимому, $|\alpha_1| \geq |\alpha_2|$, а при $0,6 < x \leq 1,0$ $|\alpha_1| < |\alpha_2|$.

Резонансное взаимодействие электронного состояния v_2^e с колебательной модой v_2^{ph} в области концентраций $0,02 < x < 0,4$ можно описать моделью двух связанных осцилляторов. В рамках этой

модели для рассматриваемой системы получим две частоты [57]:

$$v_1 = v_0 \quad \text{и} \quad v_2^2 = v_0^2 + 2\alpha^2, \quad (2.1)$$

v_0 — частота осцилляторов при отсутствии динамической связи, α — энергия связи осцилляторов. При условии $\alpha \ll v_0$ получим

$$\alpha = \pm (\Delta v v_0)^{1/2}. \quad (2.2)$$

Боковые полосы, наблюдаемые в спектре при v_2^e ($x = 0,1$ и $x = 0,3$), можно связать с частотами v_1 и v_2 . Используя последнее соотношение, оценим энергию динамической связи электронного возбуждения v_0 с колебательной ветвью для этих концентраций. При $v_0 \sim 28 \text{ см}^{-1}$, $\Delta v_1 = 2 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta v_2 = 1 \text{ см}^{-1}$ получим $\alpha_1 = 7,5 \text{ см}^{-1}$ для $x = 0,1$ и $\alpha_2 = 5 \text{ см}^{-1}$ для $x = 0,3$. Таким образом, энергии связи сравнимы с энергией понижения основного состояния при расщеплении квазидублета от 18 до 28 см^{-1} , которое составляет $\Delta = 5 \text{ см}^{-1}$. Аналогичная картина должна наблюдаться и при динамической связи электронного состояния v_1^e с колебательной модой v_1^{ph} в этой же области концентраций, однако при этом боковые полосы для v_1^e трудно экспериментально наблюдать из-за плохого соотношения сигнал — шум в этом диапазоне частот. Развиваемые нами представления позволяют интерпретировать тонкую структуру экситонных полос поглощения в оптическом диапазоне спектра, наблюданную в работе [49]. Эта структура в виде боковых полос поглощения, отстоящих от центральной компоненты на интервал в несколько обратных сантиметров, не может быть объяснена парными электрон-фононными процессами ввиду отсутствия пиков в плотности состояний в колебательном спектре при соответствующих энергиях, а также отсутствия уменьшения интенсивности высокочастотных спутников полос при понижении температуры. Поэтому предполагается, что появление боковых полос в экситонном спектре в оптическом диапазоне обусловлено динамической связью первого возбужденного состояния ионов Dy^{3+} с колебательными возбуждениями, а соответствующие интервалы определяются энергиями связи низкочастотных электронных состояний с фононными ветвями. Полоса поглощения, наблюдавшаяся в спектре $v_4 \sim 33 \text{ см}^{-1}$ (рис. 19, a), отстоит от электронной ($v_2^e \sim 28 \text{ см}^{-1}$) на интервал $\Delta v \sim 5 \text{ см}^{-1}$ ($x = 0,3$), что приблизительно соответствует энергии связи электронного возбуждения с колебательной модой для этой концентрации.

В оптическом спектре развитая структура экситонных полос наблюдается в интервалах концентраций $0 < x < 0,4$ и $0,6 < x < 1,0$, где наиболее сильная динамическая связь первого возбужденного состоя-

ния ионов Dy^{3+} с колебательными возбуждениями кристаллической решетки, что является подтверждением наших представлений.

Ценную информацию о динамической связи низкочастотных электронных возбуждений подсистемы ионов Dy^{3+} с колебаниями кристаллической решетки дает ЭПР спектроскопия на основном крамерсом дублете ионов Dy^{3+} в исследуемой системе. Спектры ЭПР при различных концентрациях ионов Dy^{3+} , внедренных в кристалл $KY(MoO_4)_2$, измерены в [55]. Согласно этим исследованиям, в спектре ЭПР при малой концентрации ионов Dy^{3+} наблюдается два магнитно-неэквивалентных центра, которые развернуты в плоскости слоевого пакета $[Y_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2]_\infty$ на углы $\pm 14^\circ$ относительно осей кристалла. При ориентации внешнего магнитного поля вдоль одной из осей кристалла, когда различие между центрами отсутствует, при концентрации ионов Dy^{3+} $x = 0,005$ в спектре ЭПР наблюдается одна полоса поглощения со сверхтонкой структурой и g -фактором спектроскопического расщепления равным ~ 9 [55] (см. рис. 21). При концентрации $x = 0,03$ в спектре появляется дополнительная полоса, примерно равная по интенсивности основной линии, а ее g -фактор соответствует максимальному значению g -фактора основного состояния ионов Dy^{3+} низкотемпературной фазы $KDy(MoO_4)_2$ ($g \sim 18$) [51]. Ее появление можно объяснить наличием в системе двухминимумного адиабатического потенциала на основном состоянии ионов Dy^{3+} , что проявляется в возникновении соот-

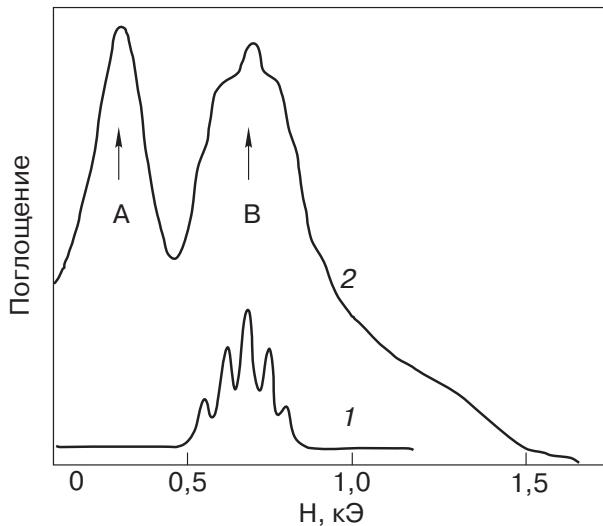


Рис. 21. Вид спектра СВЧ поглощения кристаллов $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ во внешнем магнитном поле [55]. Кривая 1 — $x = 0,005$ (гребенчатая структура полосы обусловлена сверхтонкой структурой спектра ЭПР одиночного иона Dy^{3+}), кривая 2 — $x = 0,03$ (стрелками обозначены две полосы поглощения кристалла). $H \parallel c$. g -факторы двух центров ЭПР эквивалентны. $T = 1,8$ К.

ветствующих электронных переходов v_1^e и v_2^e . Схематически это можно представить расщеплением основного состояния ионов Dy^{3+} во внешнем магнитном поле (см. рис. 22). Видно, что при этом реализуются четыре электронных уровня от двух крамерсовых дублетов, соответствующих двум состояниям электронной подсистемы. Поэтому в спектре ЭПР при $x = 0,03$ наблюдается две полосы поглощения.

Представляет интерес фазовая диаграмма динамических состояний исследуемой системы в пространстве параметров (x, T) . Для выяснения ее вида воспользуемся формализмом, развивающимся в теории катастроф, которая является ответвлением теории динамических систем.

Для определения стационарных решений в системе с одной переменной и двумя параметрами можно использовать каноническую форму кубического уравнения общего вида [58]:

$$-\omega_s^3 + \lambda \omega_s + \mu = 0, \quad (2.3)$$

параметр μ линейно связан с концентрацией x , а параметр λ — с температурой, ω_s — величина, характеризующая динамическое стационарное состояние системы.

Почему выбрана эта математическая модель? Во-первых, она имеет универсальный характер и описывает поведение динамических систем в пространстве двух параметров при наличии области двух устойчивых равновесных состояний. Во-вторых, она проста, так как содержит всего один внутренний параметр, характеризующий состояние динамической системы. В нашем случае таким параметром может быть частота первого электронного возбуждения исследуемой системы.

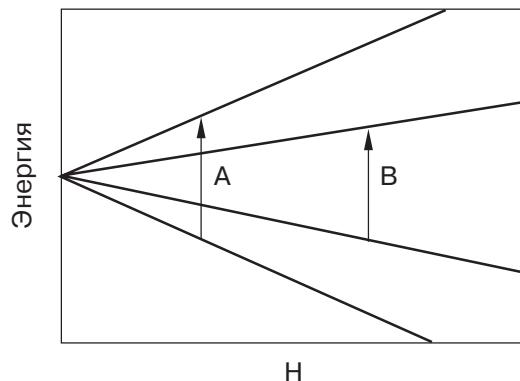


Рис. 22. Схема расщепления основного состояния ионов Dy^{3+} в кристалле $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$, при $0,02 < x < 0,4$ и $0,6 < x < 1$ во внешнем магнитном поле. Вертикальными стрелками обозначены электронные переходы при СВЧ поглощении (A — переход, соответствующий состоянию с возбуждением v_2^e , B — переход, соответствующий состоянию с возбуждением v_1^e).

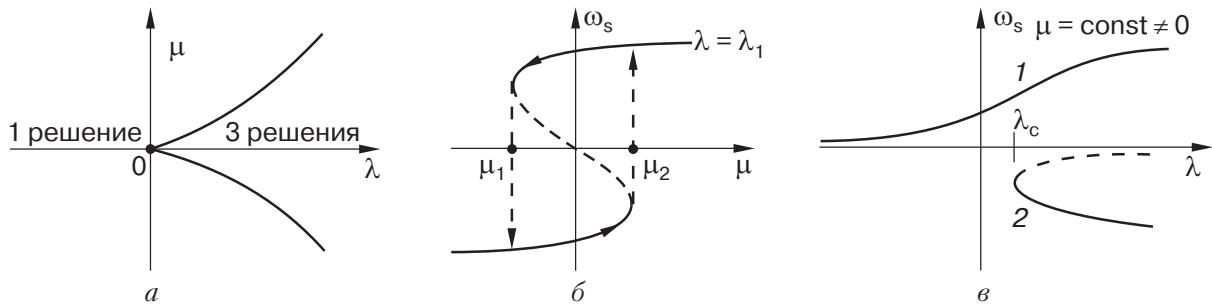


Рис. 23. Влияние внешних параметров на бифуркацию стационарных состояний системы: кривая в пространстве параметров μ и λ , ограничивающая область существования трех различных решений (а); гистерезисное поведение системы при изменении параметра μ (параметр λ фиксирован) (б); бифуркация стационарных состояний по параметру λ , когда параметр μ фиксирован и не равен нулю (в).

В пространстве параметров (μ, λ) можно определить кривые, разделяющие два режима динамической связи. Эти кривые представлены на рис. 23,а. Область существования трех действительных решений заканчивается в точке, имеющей особенность типа «острия». На рис. 23,б,в приведены зависимости состояния динамической системы от внешних параметров. Зависимость ω_s от параметра μ при фиксированном значении λ имеет S-образный вид, обусловленный множественностью решений в интервале $\mu_1 < \mu < \mu_2$. При этом два состояния в этой области оказываются устойчивыми одновременно. Область бистабильности заканчивается в точках μ_1 и μ_2 (рис. 23,б). Зависимость ω_s от параметра λ при фиксированном значении μ состоит из двух отдельных кривых (рис. 23,в). Одна из них определена для всех значений λ (кривая 1), а вторая (кривая 2) определена лишь при параметре $\lambda \geq \lambda_c$, и имеется особенность типа предельной точки λ_c . При значении параметра $\lambda < \lambda_c$ имеется одно устойчивое решение, при $\lambda > \lambda_c$ имеет место бистабильность. Зависимость $\omega_s(\lambda)$ качественно напоминает температурную зависимость частоты электронного перехода в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, измеренную в спектрах комбинационного рассеяния [25]. Как видно на рис. 24, в интервале температур $\sim 11\text{--}14$ К происходит бифуркация основного состояния системы. В спектре КР это проявляется в расщеплении электронной полосы, соответствующей переходу на первое возбужденное состояние ионов Dy^{3+} . Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные в работе [59], не противоречат нашим представлениям. В них наблюдены две особенности, соответствующие области бифуркации основного состояния ионов Dy^{3+} .

Теперь важно выяснить, какую реализацию имеет универсальная фазовая диаграмма, изображенная на рис. 23,а, в системе $\text{KY}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{MoO}_4)_2$. Можно предположить, что особая точка, соответст-

вующая $\mu = 0$, попадает внутрь интервала концентраций $0,02 < x < 0,4$ (μ линейно связана с концентрацией x), что, по-видимому, соответствует точке пересечения колебательной моды v_2^{ph} с электронной модой v_2^e . Это должно обуславливать особенность в фазовой диаграмме системы в этом интервале концентраций в виде острого пика (см. рис. 25). Однако следует подчеркнуть, что это предположение требует экспериментальной проверки.

Интервал концентраций $0,6 < x < 1,0$ расположен выше или ниже от особой точки типа остряя, изображенной на универсальной фазовой диаграмме на рис. 23,а. Это следует из вида фазовой диаграммы, полученной в работе [49], а также из температурной зависимости частоты нижайших электронных возбуждений $v(T)$ в соединении $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ [25]. Если бы точка $x = 1,0$ соответствовала особой точке типа остряя ($\mu = 0$), то на зависимости $v(T)$ наблюдалась бы бифуркация типа «вилки». Экспериментально наблюдаемая зависимость температуры пе-

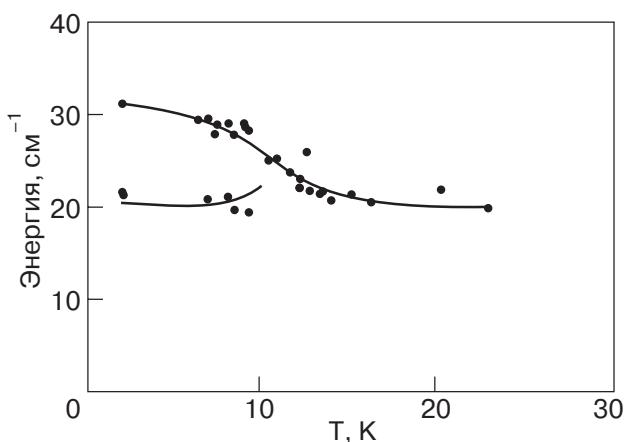


Рис. 24. Температурная зависимость низкоэнергетической раман-активной моды кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$. Экспериментальные точки приведены из статьи [25], сплошные линии проведены на основании представлений о бифуркации основного состояния.

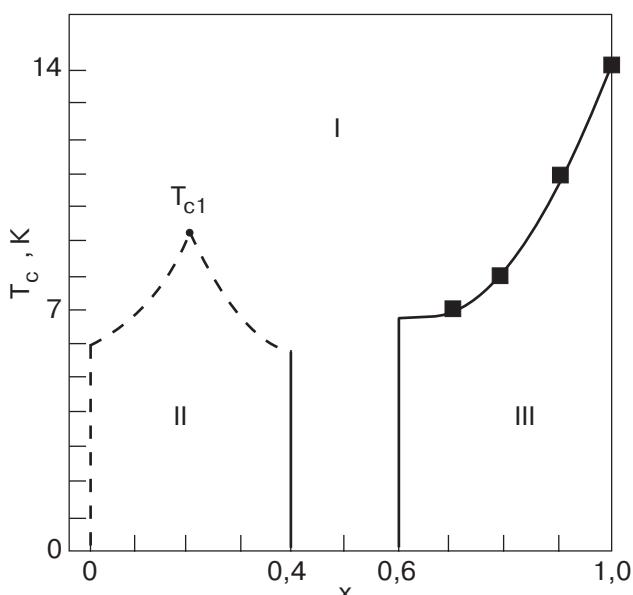


Рис. 25. Фазовая диаграмма (x, T) динамических состояний электронной подсистемы ионов Dy^{3+} системы растворов $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$. I — одномодальные состояния, II, III — бимодальные состояния. Сплошными линиями отмечены фазовые переходы первого рода. Пунктирными линиями отмечены переходы, требующие экспериментальной проверки.

рехода от концентрации качественно напоминает зависимость, изображенную на рис. 23,*в*. Поэтому интервал концентраций $0,6 < x < 1,0$ не включает точку $\mu = 0$ (см. рис. 23,*а*), и кривая на фазовой диаграмме (x, T) системы при этих концентрациях должна иметь монотонный характер. Исходя из этих представлений, мы построили фазовую (x, T) диаграмму исследуемой системы (см. рис. 25). Согласно изложенному выше материалу, температуры фазовых переходов при критических концентрациях $x_c \sim 0,6$ и $x_c \sim 0,4$ должны быть конечными, что наблюдается экспериментально при $x \sim 0,7$ ($T_c \sim 7$ К). Если бы мы имели экспериментальную возможность изменять параметр x непрерывным образом, то при значениях $x \sim 0,4$ и $x \sim 0,6$, по-видимому, наблюдались бы фазовые переходы первого рода с гистерезисом. Подчеркнем, что фазовая диаграмма, представленная на рис. 25, в области концентраций $0,02 < x < 0,4$ требует экспериментальной проверки.

Отметим, что области концентраций, в которых реализуются бистабильные состояния, расположены симметрично относительно концентрации $x = 0,5$. Если эта симметрия не является случайной, то для ее объяснения можно использовать результаты, которые следуют из теории протекания. Поскольку мы исследуем систему со слоистой структурой, в качестве модели можно взять пло-

скую квадратную решетку. При рассмотрении задачи узлов получаются две критические концентрации $x_{c1} \sim 0,4$ и $x_{c2} \sim 0,6$, симметричные относительно $x \sim 0,5$.

Таким образом, из данных по спектроскопии в оптическом, ИК и КР диапазонах удалось установить, что в системе твердых растворов $KY_{1-x}Dy_x(MoO_4)_2$ в области концентраций $0,02 < x < 0,4$ и $0,6 < x \leq 1,0$ связь низкоэнергетического электронного возбуждения ионов Dy^{3+} с колебательными ветвями приводит к образованию равновесной структуры с динамическим упорядочением орбитальных моментов и возникновением бистабильности основного состояния ионов Dy^{3+} .

Это может быть причиной того, что в кристалле $KDy(MoO_4)_2$ с помощью рассеяния нейтронов экспериментально не удалось зафиксировать статических ян-теллеровских искажений при $T < T_{tr}$ [37]. Подтверждением данного представления являются измерения температурной зависимости упругих модулей ультразвуковыми методами [21]. В области фазового перехода ($T_{tr} \sim 14,3$ К) аномалии в скорости звука весьма незначительны ($\sim 10^{-3}$), что, по-видимому, обусловлено отсутствием спонтанных статических деформаций в системе в области фазового перехода [21]. Известен критерий проявления динамических эффектов в системах с вырожденным орбитальным моментом [60]: энергия ян-теллеровской стабилизации должна быть сравнима с энергией нулевых колебаний ядер.

2.3. Формирование низкочастотного спектра системы твердых растворов $CsDy(MoO_4)_2-CsBi(MoO_4)_2$

В отличие от описанных выше систем изоструктурных твердых растворов, в которых редкоземельные ионы замещались более легким диамагнитным ионом Y^{3+} , в серии растворов $CsDy(MoO_4)_2-CsBi(MoO_4)_2$ ион Dy^{3+} замещается более тяжелым диамагнитным ионом Bi^{3+} .

При исследовании этой системы, безусловно, в первую очередь представляли интерес особенности формирования низкоэнергетических спектров с учетом динамических связей электронных и фононных возбуждений в этих соединениях при замене ян-теллеровских ионов Dy^{3+} более тяжелой диамагнитной примесью Bi^{3+} .

В работе [61] измерены низкочастотные спектры поглощения соединений $CsDy_{1-x}Bi_x(MoO_4)_2$ при различных концентрациях компонентов раствора. Измерения выполнены в спектральном диапазоне $15-40\text{ cm}^{-1}$ при температуре образцов ~ 6 К. Поскольку параметры кристаллических решеток $CsDy(MoO_4)_2$ и $CsBi(MoO_4)_2$ близки, предполага-

лось, что в растворе происходит изотопическое замещение ионов Dy^{3+} ионами Bi^{3+} . Соотношение компонентов определялось по их концентрации в исходной шихте.

На рис. 26 представлены спектры пропускания монокристаллов $CsDy_{1-x}Bi_x(MoO_4)_2$ при различных концентрациях компонентов раствора. Видно, что полоса поглощения с энергией $v_1^{ph} \approx 27 \text{ cm}^{-1}$ при увеличении концентрации Bi^{3+} смещается в низкоэнергетическую область. При этом в спектрах возникает полоса поглощения с энергией максимума $v_1^e \approx 22 \text{ cm}^{-1}$, положение которой при увеличении концентрации висмута практически не изменяется. При наложении полос поглощения v_1^{ph} и v_1^e полоса поглощения аномально уширивается (см. рис. 27). Из анализа колебательного спектра $CsDy(MoO_4)_2$, проведенного выше, установлено, что полоса с энергией 27 cm^{-1} является низкоэнергетической колебательной модой, а полоса поглощения с энергией 22 cm^{-1} — электронной [62].

Кратко обсудим поведение спектра кристалла $CsDy(MoO_4)_2$ с примесью ионов Bi^{3+} , а также других трехвалентных примесей замещения. Во-пер-

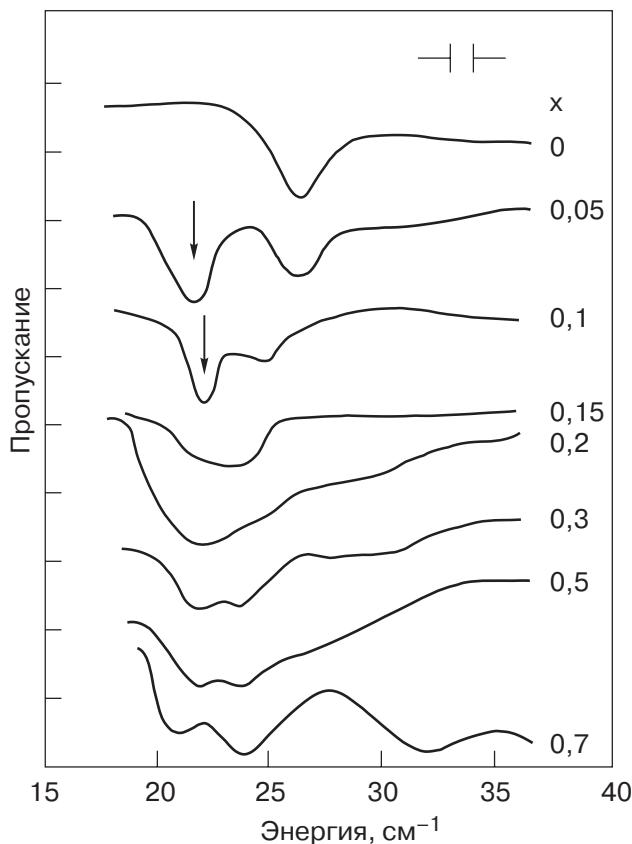


Рис. 26. Спектры пропускания монокристаллов $CsDy_{1-x}Bi_x(MoO_4)_2$ при температуре $T \sim 6 \text{ K}$ при различных концентрациях x . Стрелкой обозначена полоса поглощения, обусловленная электронным возбуждением ионов Dy^{3+} .

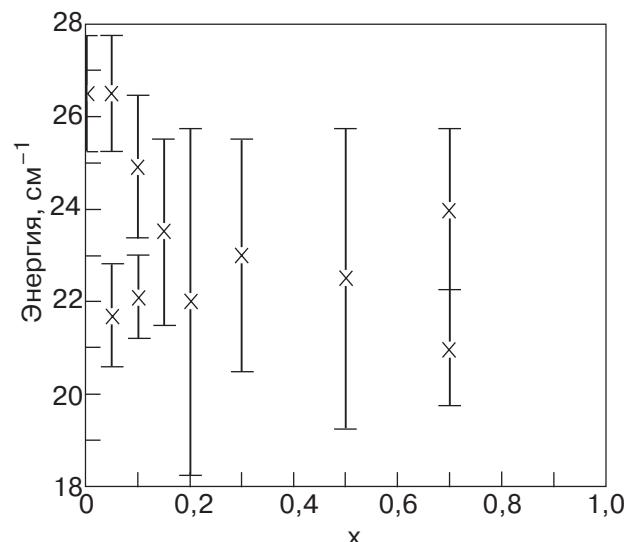


Рис. 27. Зависимость полуширины полос поглощения от концентрации компонентов раствора $CsDy_{1-x}Bi_x(MoO_4)_2$.

вых, при температуре ниже температуры фазового перехода появление электронной полосы 22 cm^{-1} при внедрении ионов Bi^{3+} обусловлено примешиванием высокотемпературной фазы. Во-вторых, как видно на рис. 13, при внедрении ионов Bi^{3+} понижение частот колебательных ветвей смещает к границе зоны Бриллюэна точку пересечения электронного уровня 22 cm^{-1} с колебательной ветвью, динамическая связь с которой разрешена симметрией. Граница зоны Бриллюэна является областью максимальной плотности колебательных состояний. Это приводит к увеличению связи электронного возбуждения 22 cm^{-1} с колебанием кристаллической решетки, т.е. к уширению электронной полосы поглощения. В результате электронный уровень с энергией 22 cm^{-1} становится активным в КЭЯТ.

Таким образом, в системе $CsDy_{1-x}Bi_x(MoO_4)_2$ при внедрении диамагнитной примеси Bi^{3+} незначительное смещение частот акустических колебательных ветвей приводит к изменению динамической связи электронного и колебательного возбуждений и, следовательно, к изменению равновесной структуры кристалла.

Подтверждением сказанного выше являются фазовые (x, T) диаграммы равновесных структур систем $CsDy_xR_{1-x}(MoO_4)$, полученные в работах [63, 64]. При внедрении трехвалентных примесей, которые повышают частоты акустических и оптико-акустических колебательных ветвей, происходит плавное уменьшение температуры фазового перехода КЭЯТ (см. рис. 28), тогда как внедрение трехвалентных примесей, поникающих соответствующие частоты, приводит к резкому уменьшению темпера-

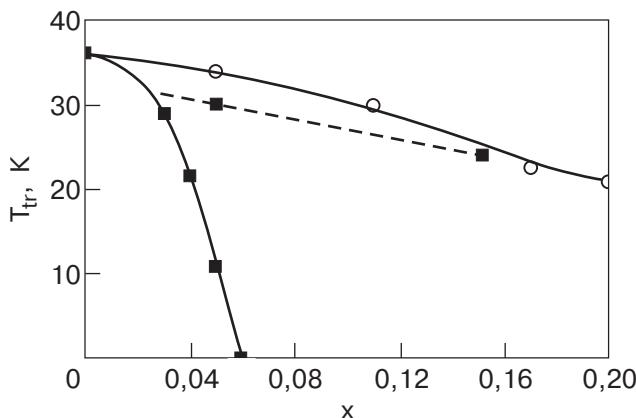


Рис. 28. Зависимость температуры фазового перехода типа КЭЯТ кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, легированного трехвалентными примесями, от концентрации примеси. Пунктирной линией указан фазовый переход второго рода. (■) — $\text{CsDy}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ (при внедрении ионов Eu^{3+} частоты акустических колебательных ветвей уменьшаются); (○) — $\text{CsDy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{MoO}_4)_2$ (при внедрении ионов Y^{3+} частоты акустических колебательных ветвей увеличиваются) [63,64].

туры фазового перехода первого рода и возникновению фазового перехода второго рода.

Эти фазовые диаграммы можно объяснить исходя из реальной структуры низкоэнергетического спектра кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, спектр которого в зоне Бриллюэна представлен на рис. 12. Когда энергии колебательных ветвей уменьшаются, активный электронный уровень с энергией 40 cm^{-1} выходит из «зацепления» с колебательной ветвью вблизи границы зоны Бриллюэна и становится неактивным. Точка пересечения уровня 22 cm^{-1} с акустической ветвью смещается к границе зоны Бриллюэна в область максимальной плотности состояний, и он становится активным. Таким образом, происходит смена активности электронных уровней иона Dy^{3+} , и фазовый переход, обусловленный КЭЯТ, происходит на других степенях свободы. При внедрении примеси, увеличивающей частоты колебательных ветвей, точка пересечения уровня 40 cm^{-1} с колебательной ветвью смещается от границы к центру зоны Бриллюэна, в область с меньшей плотностью состояний. Это приводит к уменьшению динамической связи электронного возбуждения с колебательной ветвью и уменьшению температуры фазового перехода, однако точка пересечения электронного уровня 22 cm^{-1} с колебательной ветвью, динамическая связь с которой разрешена симметрией, также смещается к центру зоны Бриллюэна, и он остается неактивным в КЭЯТ.

При исследовании фазовой диаграммы «температура фазового перехода — внешнее одноосное давле-

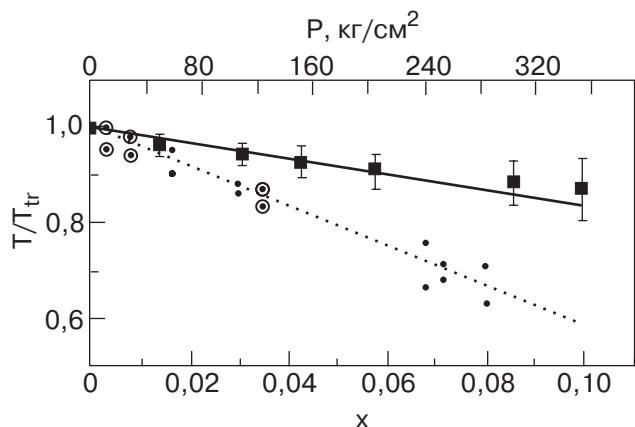


Рис. 29. Зависимость температуры фазового перехода типа КЭЯТ кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ от величины внешнего одноосного давления, приложенного перпендикулярно плоскости слоевых пакетов (■). Сплошная линия — расчет с использованием соотношения Клапейрона—Клаузиса. Для сравнения приведена зависимость температуры фазового перехода типа КЭЯТ кристалла $\text{KДy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$, концентрации примеси Bi^{3+} пересчитаны на одноосное давление, направленное перпендикулярно плоскости слоевых пакетов (точечная линия) [65,66].

ние» монокристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, когда внешнее одноосное давление приложено перпендикулярно слоевым пакетам, установлено, что при увеличении давления температура фазового перехода уменьшается [65] (см. рис. 29). Это обусловлено увеличением упругой энергии однородной деформации, возникающей в системе ниже структурного фазового перехода. Исходя из общих представлений, проведена оценка этой зависимости, используя соотношение Клапейрона—Клаузиса:

$$PV/L = \Delta T/T, \quad (2.4)$$

P и V — давление и объем системы, $\Delta T/T$ — относительное изменение температуры структурного фазового перехода, L — скрытая теплота фазового перехода. На рис. 29 видно, что экспериментально измеренные зависимости температуры фазового перехода от внешнего давления хорошо описываются соотношением (2.4) [66]. Однако зависимость структурного фазового перехода в кристалле $\text{CsDy}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$, пересчитанная на внешнее давление, этой феноменологической закономерности не подчиняется (зависимость более крутая). Это обусловлено тем, что при низких температурах в формировании структуры этих соединений существенную роль играет динамическая связь низкоэнергетических электронных уровней с акустическими колебательными ветвями.

При увеличении концентрации ионов Bi^{3+} частоты акустических колебательных ветвей незначительно понижаются, однако это приводит к существенному уменьшению динамической связи электронного уровня ионов Dy^+ с энергией $v = 40 \text{ см}^{-1}$ с колебательной ветвью вблизи границы зоны Бриллэна (см. рис. 12).

Таким образом, на основании анализа экспериментальных результатов нами установлено, что в трех модельных системах при разбавлении ян-теллеровских ионов диамагнитными примесями при низких температурах в формировании равновесных структур существенную роль играет динамическая связь низкоэнергетических электронных возбуждений редкоземельных ионов с колебательными возбуждениями.

3. Влияние внешнего магнитного поля на равновесные структуры в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах

Мы рассмотрели особенности динамики сильно анизотропных ян-теллеровских кристаллов, разбавленных диамагнитными примесями, и установили, что на динамическую связь низкоэнергетических возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки и, соответственно, на равновесные структуры влияют примеси замещения ян-теллеровских ионов. При этом не ян-теллеровские ионы могут не только разрушать, но и стимулировать КЭЯТ. Это позволяет влиять на структуру низкоэнергетического спектра, внедряя изоструктурные примеси, которые изменяют частоты колебательных ветвей и их положение относительно электронных возбуждений. Однако структуру спектра можно изменять и воздействуя на электронную подсистему внешними электрическими или магнитным полями. Внешнее магнитное поле может изменять положение низкочастотных электронных уровней относительно колебательного спектра и влиять на электрон-фононную связь.

В двойных щелочно-редкоземельных молибдатах низкая симметрия статического кристаллического поля лигантов редкоземельных ионов может приводить к развороту главных осей g -тензора спектрскопического расщепления возбужденных уровней по отношению к главным осям g -тензора основного состояния. Достаточно сильная величина локальной анизотропии и значительная спин-орбитальная связь обусловливают большую величину анизотропии g -фактора спектрскопического расщепления основного и возбужденных крамерсовых дублетов. Поэтому в этих соединениях при определенном направлении внешнего магнитного поля может возникать большая разница величин g -факторов спек-

троскопического расщепления основного и возбужденных крамерсовых дублетов. Таким образом, относительно небольшим внешним магнитным полем можно существенно изменять частоты электронных переходов. С другой стороны, структура низкочастотного колебательного спектра представленных соединений позволяет внешним магнитным полем значительно изменять величину динамической связи электронных и фононных возбуждений. Это можно осуществить, смешав положение электронных уровней по отношению к пикам плотности состояний колебательного спектра. Приведенные факты служат хорошими предпосылками для индуцирования экспериментально достижимыми внешними магнитными полями изменения структуры кристаллических решеток двойных щелочно-редкоземельных молибдатов.

В описанных ниже экспериментальных исследованиях ставилась цель выяснить влияние внешнего магнитного поля на динамическую связь низкоэнергетических электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки и, соответственно, на формирование равновесных структур при низких температурах в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах.

3.1. Проявление динамической связи возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки во внешнем магнитном поле

Кристаллы $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежат к изоструктурному ряду двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, имеющих структуру $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ с пространственной группой симметрии D_{2h}^{14} , которая содержит четыре формулярные единицы вещества в элементарной ячейке [15, 16]. По спектрам ЭПР установлено, что основное состояние редкоземельных ионов представляет крамерсов дублет с сильно анизотропной величиной g -фактора спектрскопического расщепления основного крамерсового дублета. Редкоземельные центры характеризуются большими значениями g -фактора спектрскопического расщепления основного состояния ($g \sim 20$).

Рассмотрим особенности спектров поглощения соединений $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ во внешних магнитных полях. Низкочастотный спектр поглощения кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ формируется как переходами внутри основного терма ионов Er^{3+} (переходами между крамерсовыми дублетами, расщепленными в поле локальной симметрии C_2 шестнадцатикратно вырожденного терма $^4I_{15/2}$ на восемь крамерсовых дублетов), так и низкочастотными колебательными модами. В спектре пропускания кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдаются колебательные

моды с энергиями $\nu_1 = 18,5 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 26 \text{ см}^{-1}$ и два электронных перехода с энергиями $\nu_1 = 15,4 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 30,5 \text{ см}^{-1}$. Полосы с энергиями $18,5 \text{ см}^{-1}$ и 26 см^{-1} строго поляризованы.

На рис. 30, 31 и 32 приведены частотно-полевые зависимости спектров поглощения от внешнего магнитного поля \mathbf{H} , параллельного **a**, **b** и **c** осям кристалла [67]. При ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ в частотно-полевой зависимости одной из компонент полосы

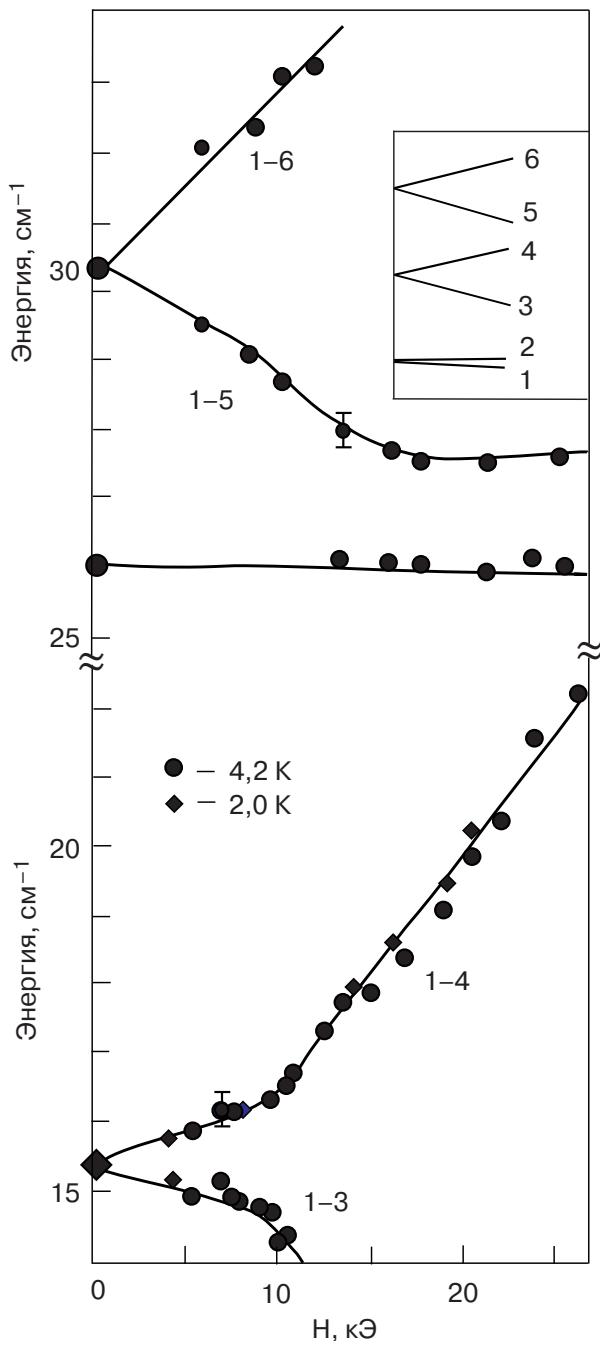


Рис. 30. Частотно-полевые зависимости расщепления электронных уровней кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. На вставке — схема расщепления основного и первых двух возбужденных электронных уровней и их нумерация. Числа указывают переходы между соответствующими подуровнями.

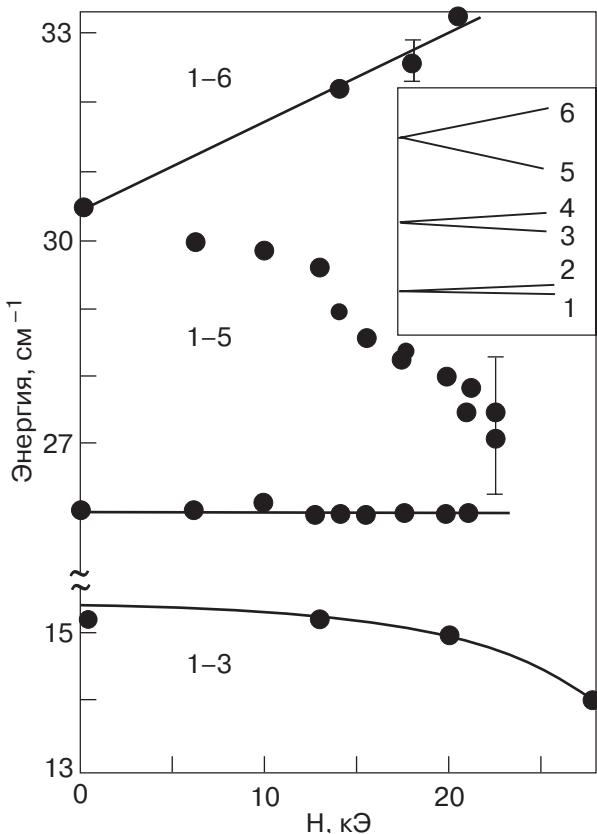


Рис. 31. Частотно-полевые зависимости расщепления электронных уровней кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. На вставке — схема расщепления основного и первых двух возбужденных электронных уровней и их нумерация. Числа указывают переходы между соответствующими подуровнями.

$15,4 \text{ см}^{-1}$ в поле 9 кЭ наблюдается излом. Отметим необычное поведение компоненты $1-5$ (см. рис. 30) расщепленной полосы $30,5 \text{ см}^{-1}$ вблизи кроссовера с фоновым возбуждением, энергетическое положение которого (26 см^{-1}) не изменяется в магнитном поле: при $H > 15 \text{ кЭ}$ электронная полоса не смещается по энергии. Это обусловлено взаимодействием расщепленной компоненты электронного уровня $30,5 \text{ см}^{-1}$ с колебательной модой 26 см^{-1} .

При направлении внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ (см. рис. 31) вблизи кроссовера низкочастотной компоненты $1-5$ расщепленной полосы $30,5 \text{ см}^{-1}$ с колебательной модой 26 см^{-1} происходит ее сильное уширение. Расщепление полосы $15,4 \text{ см}^{-1}$ не обнаружено, происходит только ее нелинейный сдвиг в область низких энергий.

Отметим, что при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (см. рис. 32) полоса, соответствующая переходу на второй электронный уровень, расщепляется на три компоненты, а полоса, соответствующая переходу на третий электронный уровень (полоса $30,5 \text{ см}^{-1}$), — на две компоненты. В поле большем 20 кЭ наблюдается полоса, происхождение которой мы связываем с переходом

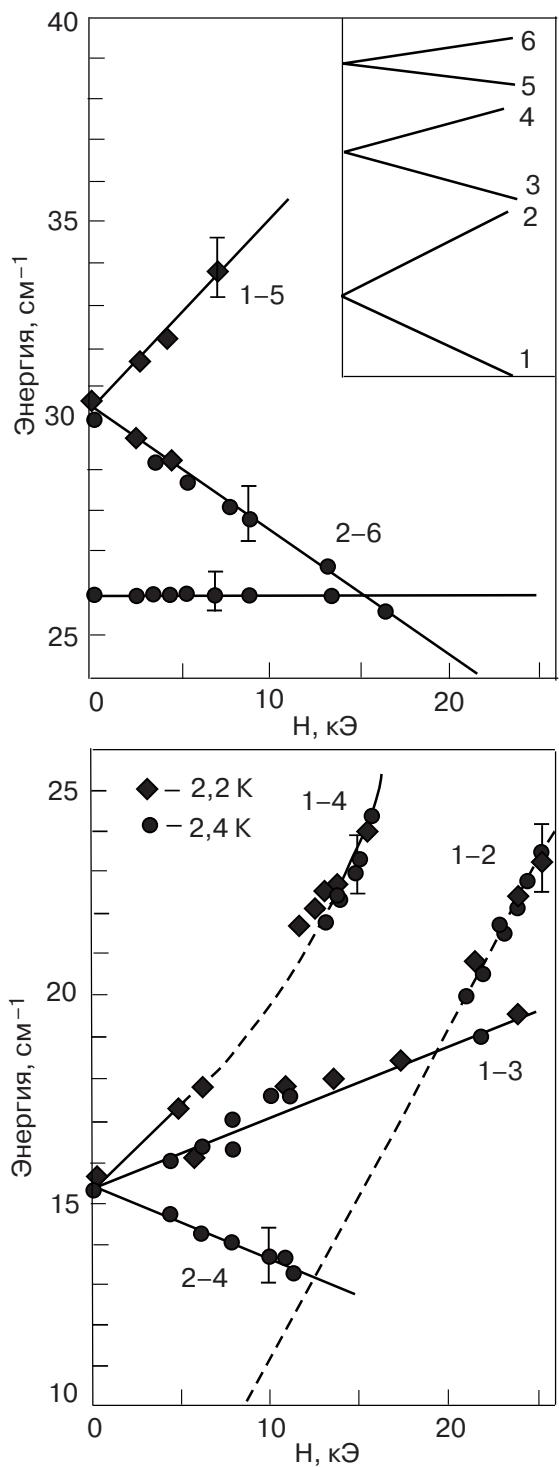


Рис. 32. Частотно-полевые зависимости расщепления электронных уровней кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. На вставке — схема расщепления основного и первых двух возбужденных электронных уровней и их нумерация. Числа указывают переходы между соответствующими подуровнями.

между компонентами основного терма 1–2. В этой геометрии g -фактор основного состояния максимальен. Из полученной частотно-полевой зависимости

полосы 1–2 следует, что в поле $H > 20$ кЭ g -фактор основного уровня достигает величины $g_c = 19 \pm 1$.

Таким образом, во внешнем магнитном поле выявлено сложное поведение электронного спектра кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. При этом анизотропия расщепления электронных уровней является следствием довольно низкой локальной симметрии и значительной локальной анизотропии парамагнитных ионов Er^{3+} . Наблюдается также зависимость величин g -факторов спектроскопического расщепления низкочастотных возбуждений от величины внешнего магнитного поля. В табл. 7 приведены значения g -факторов спектроскопического расщепления трех нижайших электронных уровней ионов Er^{3+} в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

Таблица 7. Значения g -факторов спектроскопического расщепления трех нижайших электронных состояний ионов Er^{3+} в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

E	v, cm^{-1}	g_a	g_b	g_c
E_1	0	$\sim 0,7$	2 ± 1	$14 (H < 10 \text{ кЭ})$ $19 (H > 10 \text{ кЭ})$
E_2	15,4	$3,3 \pm 1 (H < 9 \text{ кЭ})$ $12 \pm 1 (H > 9 \text{ кЭ})$	~ 0	$6 \pm 1 (H < 20 \text{ кЭ})$
E_3	30,5	$8 \pm 1 (H > 15 \text{ кЭ})$	5 ± 1	$3 \pm 1 (H < 20 \text{ кЭ})$

Кратко обсудим эти экспериментальные результаты. Как следует из исследований спектров поглощения разбавленных ян-тэллеровских кристаллов, динамическое взаимодействие электронных уровней с колебательными ветвями приводит к изменению частотного положения электронных уровней или их значительному уширению при увеличении концентрации ян-тэллеровских ионов. Эти различия в нулевом магнитном поле определяются энергетическим положением электронного уровня, обусловленного расщеплением основного мультиплета статическим кристаллическим полем, относительно колебательного спектра кристалла.

Изменяя величину внешнего магнитного поля, можно изменять энергетическое положение электронных уровней по отношению к колебательному спектру. При этом возможно несколько вариантов проявления динамической связи низкочастотных возбуждений:

- электронный уровень подходит к оптико-акустической ветви со стороны высоких энергий;
- электронный уровень пересекает акустическую ветвь, и внешнее магнитное поле смещает точку пересечения в область колебательного состояния с большой плотностью состояний (например, к границе зоны Бриллюэна) со стороны низких энергий;

— электронный уровень находится в области большой плотности колебательных состояний, и магнитное поле сдвигает его в область с малой плотностью колебательных состояний.

Таким образом, в эксперименте на частотно-полевых зависимостях наблюдается «отталкивание» соответствующих полос поглощения при пересечении электронным уровнем оптико-акустической моды со стороны высоких энергий (см. рис. 30). Можно оценить энергию связи электронного уровня v_2^e с оптико-акустической модой v_2^{ph} , используя формулу двух взаимодействующих осцилляторов (2.2). В нашем случае $v_0 = 26 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta v = 1,5 \text{ см}^{-1}$, отсюда $\alpha = 6,3 \text{ см}^{-1}$.

Анализ поведения электронного спектра кристаллов $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ позволил установить следующую закономерность. Если электронный уровень подходит к области с максимальной плотностью колебательных состояний со стороны низких энергий, то происходит уширение соответствующей электронной полосы поглощения. Это уширение настолько велико, что в спектре электронная полоса поглощения практически не наблюдается. При этом динамическая связь электронного и колебательного возбуждений довольно значительна, и возникает вибронное состояние. Отталкивание электронной моды, как правило, происходит при подходе электронного уровня к области максимальной плотности колебательных состояний со стороны высоких частот. Формально это различие в поведении, по-видимому, происходит из-за того, что плотность фоновых состояний со стороны высоких энергий изменяется скачком, тогда как со стороны низких энергий нарастает плавно.

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о следующем. Электронная мода ($v_2^e = 30,5 \text{ см}^{-1}$) находится по энергии выше оптико-акустической колебательной ветви ($v_2^{ph} = 26 \text{ см}^{-1}$) и является довольно локализованным электронным возбуждением. Во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в области пересечения ее расщепленной компоненты с колебательной модой v_2^{ph} моды взаимодействуют. При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ связь расщепленной компоненты с колебательной модой отсутствует из-за разной симметрии электронного и колебательного возбуждений (см. рис. 32).

В нулевом магнитном поле низкоэнергетический электронный уровень v_1^e попадает в область поперечных акустических мод и испытывает динамическое взаимодействие с низкочастотными поперечными акустическими модами в виде кроссового расщепления спектра в зоне Бриллюэна. Во внешнем магнитном поле этот электронный уровень также проявляет связь с низкочастотными оптико-аку-

стическими ветвями v_1^{ph} и v_2^{ph} . Динамическая связь приводит к уширению высокочастотной компоненты полосы v_1^e , расщепленной в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, при ее подходе к области максимальной плотности состояний со стороны низких энергий (см. рис. 32).

Наибольший интерес вызывает излом в частотно-полевой зависимости полосы поглощения $v_1^e = 15,4 \text{ см}^{-1}$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ (см. рис. 30). Предполагалось, что излом в частотно-полевой зависимости расщепления этой полосы в поле $H = 9 \text{ кЭ}$ определяется изменением связи между электронным и колебательным возбуждениями. Если бы данный эффект сопровождался статическими искажениями кристаллической решетки, то это отразилось бы на частотно-полевой зависимости высокочастотной электронной моды. Однако экспериментально это не наблюдается. По-видимому, излом возникает в результате изменения динамической связи электронного возбуждения v_1^e с акустической фононной ветвью.

В заключение следует отметить, что наблюдаемые особенности в частотно-полевых зависимостях спектра $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ свидетельствуют о разных сценариях проявления динамической связи колебательных и электронных ветвей, сформированных первым и вторым возбужденными состояниями ионов Er^{3+} .

Исследования спектров поглощения кристаллов $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн во внешнем магнитном поле [22,50] позволили определить положения электронных уровней ионов Dy^{3+} при низких температурах ($T < T_{\text{tr}}$, $T_{\text{tr}} = 14,3 \text{ К}$). Измерения проведены в слабых ($H < 30 \text{ кЭ}$) и сильных ($H > 30 \text{ кЭ}$) магнитных полях.

Спектры поглощения в высокотемпературной фазе ($T \sim 20 \text{ К}$) были измерены на миллиметровом спектрометре резонаторного типа на частоте 102 ГГц [22]. При ориентации внешнего магнитного поля вдоль осей \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в спектре наблюдается одна резонансная линия, положение которой определяется эффективными g -факторами основного состояния $g_a \approx g_b \approx 10$, $g_c \sim 2$. При исследовании угловых зависимостей спектров ЭПР в кристаллографической плоскости ac обнаружено расщепление резонансных линий, вызванное разворотом локальных осей парамагнитных центров. Таким образом, в высокотемпературной фазе кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ существуют два магнитонеэквивалентных центра ионов Dy^{3+} . Главные оси g -тензоров основных состояний этих центров развернуты в плоскости ac на углы $\pm 14^\circ$ от осей кристалла. Это положение согласуется с результатами измерений спектров ЭПР в изоструктурном кристалле

$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, легированном небольшим количеством ионов Dy^{3+} [55], и не противоречит кристаллической структуре, которой описывается кристалл $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$. Так, согласно кристаллографии, два из четырех ионов Dy^{3+} , принадлежащих элементарной ячейке кристалла, попарно магнитоэквивалентны, так как они связаны центром симметрии. Следует также подчеркнуть, что ионы Dy^{3+} , находящиеся в слоевом пакете $\{\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2\}_{\infty}$, связаны трансляционной симметрией или центром симметрии, поэтому один слоевой пакет дает один парамагнитный магнитоэквивалентный центр.

Низкочастотные электронные спектры кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ в низкотемпературной фазе ($T < T_{\text{tr}}$) измерены в слабых магнитных полях ($H < 30$ кЭ) при $T = 4,2$ К в миллиметровом и субмиллиметровом ИК диапазонах длин волн ($0,3 < \lambda < 1,25$ мм). При этом установлено, что при ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} вдоль кристаллографических осей \mathbf{a} и \mathbf{b} спектр поглощения состоит из одной интенсивной электронной полосы. Значение g -фактора при этих направлениях магнитного поля мало отличается от значений g -фактора в высокотемпературной фазе. Существенное отличие g -фактора низкотемпературной фазы по сравнению с g -фактором высокотемпературной фазы возникает при отклонении магнитного поля \mathbf{H} от оси \mathbf{b} в кристаллографических плоскостях ab и bc . В этих направлениях магнитного поля наблюдается расщепление линий ЭПР, которое отсутствует в спектрах в высокотемпературной фазе. Полученные данные свидетельствуют, что в низкотемпературной фазе спектр ЭПР кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ формируется четырьмя магнитоэквивалентными парамагнитными центрами. Компоненты g -тензора основного состояния каждого из центров ионов Dy^{3+} при $H < 30$ кЭ имеют следующие значения: $g_z \sim g_y \sim 2$, $g_x \sim 17$.

В спектре, кроме полос поглощения, обусловленных переходами между компонентами нижнего крамерсового дублета, наблюдались полосы поглощения, соответствующие переходам между основным и первым возбужденным штарковскими уровнями, расщепленными статическим кристаллическим полем основного мультиплета $^6H_{15/2}$ ионов Dy^{3+} . Измерения позволили определить энергетическое расщепление в нулевом внешнем магнитном поле $\Delta \approx 28$ см $^{-1}$ при 4,2 К и выяснить величину анизотропии g -фактора спектроскопического расщепления первого возбужденного состояния. Оказалось, что при $H < 30$ кЭ компоненты g -тензора первого возбужденного уровня равны: $g'_z \approx g'_x < 2$, $g'_y = 16$. Таким образом, удалось выяснить, что направления максимальных значений g -факторов основного и первого возбужденного крамерсовых дублетов раз-

вернуты по отношению друг к другу на угол $\pi/2$ в ab -плоскости кристалла.

Спектры поглощения кристаллов $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ также измерены в субмиллиметровом диапазоне длин волн в сильных магнитных полях ($H > 30$ кЭ). В этих полях наблюдается изменение значений g -факторов основного и первого возбужденного крамерсовых дублетов, обусловленное взаимодействием между электронными возбуждениями и колебательными ветвями, а также между электронными модами [50]. Измерения угловых зависимостей спектров позволили установить частоты переходов с компонент основного дублета на компоненты первого возбужденного дублета иона Dy^{3+} и изменения значений эффективных g -факторов.

При направлении $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ все четыре центра ионов Dy^{3+} магнитоэквивалентны, что приводит к совпадению их частот переходов. Частотно-полевые зависимости переходов между компонентами основного дублета и переходов с компонентами основного дублета на компоненты первого возбужденного дублета при данном направлении магнитного поля показаны на рис. 33. Полоса 1–2 соответствует переходам между компонентами основного дублета, полосы 1–3 и 1–4 — переходам на возбужденный дублет, а 2–3 и 2–4 — переходам на основной дублет.

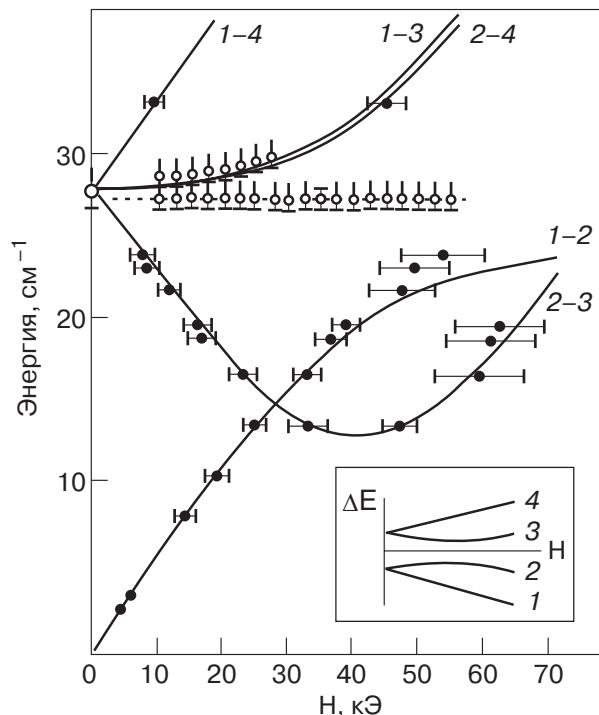


Рис. 33. Частотно-полевые зависимости электронных возбуждений кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, точки — эксперимент, сплошные линии — расчет. На вставке — схема расщепления основного и первого возбужденного электронных уровней и их нумерация. Числами указаны переходы между соответствующими подуровнями.

— переходам с верхней компоненты основного дублета на возбужденный дублет.

При ориентации поля \mathbf{H} в кристаллографической плоскости ab под углом 45° к оси \mathbf{b} четыре парамагнитных центра ионов Dy^{3+} попарно эквивалентны, т.е. наблюдаемые частоты двух пар парамагнитных центров не совпадают. Частотно-полевые зависимости переходов между компонентами двух нижних дублетов при таком направлении внешнего магнитного поля показаны на рис. 34. Полосы $1-2$ и $1'-2'$ обусловлены переходами между расщепленными компонентами основных крамерсовых дублетов и $1-3$, $1-4$, $1'-3'$, $1'-4'$ — переходами с нижних компонент основных дублетов, а $2-3$, $2-4$, $2'-3'$, $2'-4'$ — переходами с верхних компонент основных дублетов на компоненты возбужденных дублетов для каждой пары центров ионов Dy^{3+} соответственно.

Как видно на рис. 33, 34, в магнитных полях $H > 30$ кЭ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ на частотно-полевых зависимостях наблюдается «отталкивание» электронных полос поглощения. В полях $H < 30$ кЭ происходит взаимодействие электронного возбуждения $v_2^e = 28 \text{ см}^{-1}$ с оптической фононной ветвью v_2^{ph} ввиду нелинейной частотно-полевой зависимости положения электронной моды. Наблюдается также уширение электронной полосы поглощения $1-2$ при подходе к области с максимальной плотностью колебательных состояний оптико-акустической ветви v_2^{ph} со стороны низких энергий.

Таким образом, измерения частотно-полевых зависимостей спектров СВЧ поглощения кристаллов $K\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2$ в низкотемпературной фазе позволили

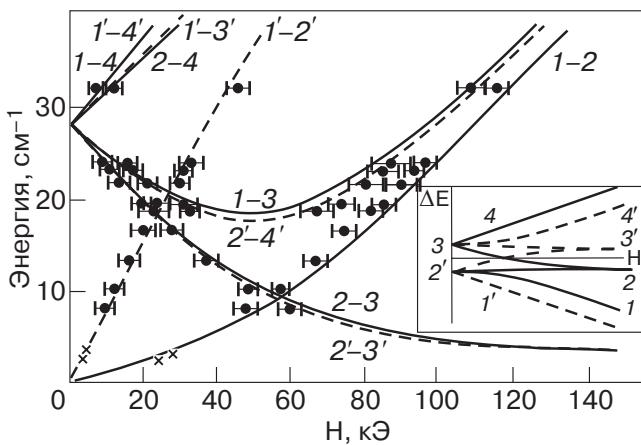


Рис. 34. Частотно-полевые зависимости электронных возбуждений кристалла $K\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2$ во внешнем магнитном поле, ориентированном под углом 45° к оси \mathbf{b} в плоскости ab , точки — эксперимент, сплошные линии — расчет. На вставке — схема расщепления основного и первого возбужденного электронных уровней и их нумерация. Числами указаны переходы между соответствующими подуровнями.

ли экспериментально установить наличие динамического взаимодействия электронных и колебательных возбуждений, а также электронных мод между собой.

Действие магнитного поля на систему рассмотрено в рамках кристаллического поля. Оператор зеемановской энергии \mathcal{H} при произвольной ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} можно записать в следующем виде:

$$\mathcal{H} = g_0 \mu_B (H_x I_x + H_y I_y + H_z I_z), \quad (3.1)$$

где μ_B — магнетон Бора, g_0 — фактор Ланде, I_x , I_y , I_z — проекции полного момента, H — внешнее магнитное поле.

При температурах 20 и 4,2 К, соответствующих высокотемпературной и низкотемпературной фазам кристалла, рассчитано расщепление двух нижних крамерсовых дублетов. Эти расщепления представлены на частотно-полевых зависимостях, полученных методом длинноволновой лазерной ИК спектроскопии, а также методом ЭПР и спектроскопией в дальней и ближней инфракрасной областях спектра (см. рис. 33, 34).

3.2. Структурные фазовые переходы типа КЭЯТ в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах, индуцированные внешним магнитным полем

Ранее было показано, что в активности низкоэнергетических электронных возбуждений редкоземельных ионов в КЭЯТ определяющую роль играет их связь с акустическими или оптико-акустическими колебательными ветвями (см. разд. 1). Внешним магнитным полем можно изменять положение электронных возбуждений по отношению к колебательному спектру и, следовательно, изменять динамическую связь низкоэнергетических электронных возбуждений с колебательными ветвями.

Все это является хорошей предпосылкой для стимулирования или подавления внешними магнитными полями КЭЯТ в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах.

Впервые структурный фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем, был обнаружен Leask et al. [38] в одном из представителей серии двойных щелочно-редкоземельных молибдатов — соединении $K\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2$. В нулевом магнитном поле это соединение испытывает структурный фазовый переход типа КЭЯТ ($T_{\text{tr}} = 14,3$ К) с образованием упорядоченной структуры в низкотемпературной фазе. При этом нижайший электронный «квазидублет» $v_1^e \sim 18 \text{ см}^{-1}$, который является активным в фазовом переходе, расщепляется до значения $v_2^e \approx 28 \text{ см}^{-1}$. В работе [38] измерены частотно-полевые зависимости спектров поглощения в

оптическом диапазоне во внешнем магнитном поле. На рис. 35 представлена магнитополевая зависимость частот оптических переходов, измеренная в [38]. Как видно на рисунке, в поле ~ 4 Тл наблюдается излом в этих зависимостях, который авторы связывают с фазовым переходом, индуцированным внешним магнитным полем.

Отметим, что, согласно [38], $KDy(MoO_4)_2$ ниже структурного фазового перехода приобретает антиферродисторсионное ян-тэллеровское упорядочение, в отличие от обстоятельно исследованного $DyVO_4$, где упорядочение носит ферродисторсионный характер. Наличие двух подрешеток позволило авторам [38] формально ассоциировать структурный фазовый переход в $KDy(MoO_4)_2$ со «спин-флипом» переходом в антиферромагнетиках. При этом двухподрешеточная модель в рамках приближения молекулярного поля, примененная в работе [38], качественно удовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

Однако исходя из реальной структуры низкоэнергетического спектра кристалла $KDy(MoO_4)_2$, можно утверждать, что во внешнем магнитном поле переход из упорядоченной фазы в парафазу обусловлен значительным уменьшением динамической связи электронного возбуждения $v_1^e \sim 18 \text{ см}^{-1}$ с низкочастотными колебательными ветвями.

Для разрушения ян-тэллеровского упорядочения было выбрано направление внешнего магнитного поля, при котором максимальна разница g -факто-

ров спектроскопического расщепления основного и первого возбужденного электронных уровней редкоземельных ионов (см. рис. 36). Это направление магнитного поля под углом $\sim 45^\circ$ к осям кристалла в плоскости ab . При этом если в одной подрешетке на основном крамерсовом дублете g -фактор спектроскопического расщепления максимален, то на возбужденном состоянии он минимален, во второй подрешетке — наоборот (в работе [53] показано, что максимальные значения g -факторов основного и первого возбужденного дублетов развернуты на угол $\pi/2$, см. рис. 34). Это обуславливает максимальный сдвиг электронных возбуждений ионов Dy^{3+} по отношению к колебательному спектру относительно небольшим магнитным полем и, таким образом, значительно уменьшает их динамическую связь. Это в конечном итоге должно приводить к разрушению ян-тэллеровского упорядочения. Разрушение ян-тэллеровского упорядочения в магнитном поле в кристалле $KDy(MoO_4)_2$ наблюдалось оптическим методом [68]. Было установлено, что переход происходит через промежуточную фазу.

Таким образом, исследовано влияние внешнего магнитного поля на упорядоченную структуру в двойном щелочно-редкоземельном молибдате $KDy(MoO_4)_2$. Выяснено, что внешнее магнитное поле при определенной ориентации может перевести кристалл в неупорядоченную фазу (парафазу).

Внешнее магнитное поле может оказывать и стимулирующее действие на кооперативный эффект

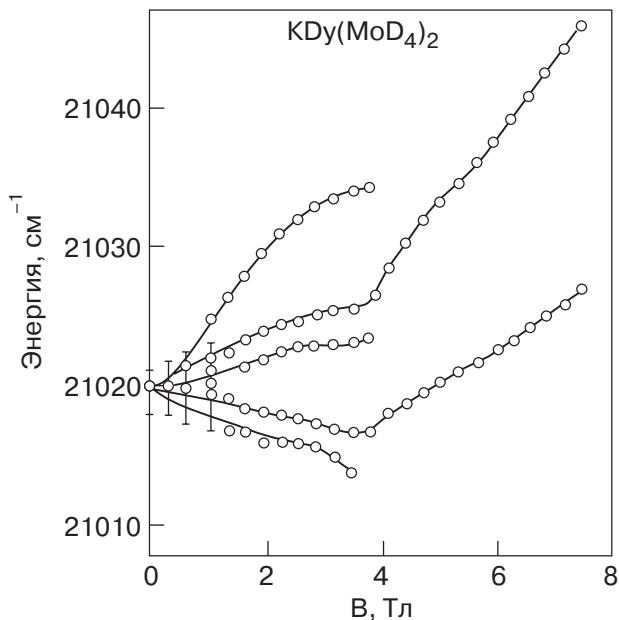


Рис. 35. Зеемановское расщепление полосы поглощения ($21019,7 \text{ см}^{-1}$) ионов Dy^{3+} в кристалле $KDy(MoO_4)_2$ при $T = 4,2 \text{ K}$ как функция величины внешнего магнитного поля, ориентированного в плоскости ab под углом 45° к осям [38].

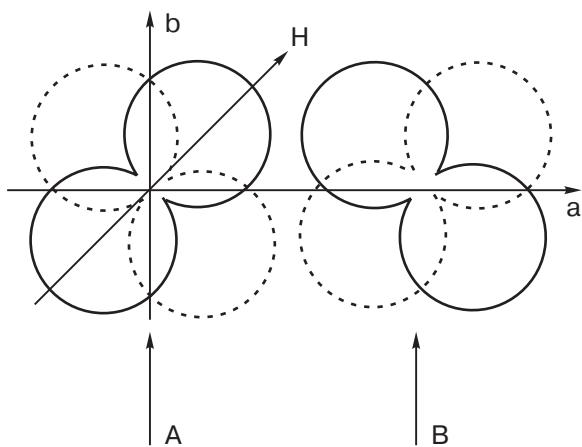


Рис. 36. Форма g -тензора спектроскопического расщепления основного и первого возбужденного состояний в плоскости ab ионов Dy^{3+} в кристалле $KDy(MoO_4)_2$. Пунктирной линией изображена форма g -тензора возбужденного состояния. А и В — подрешетки ионов Dy^{3+} . Стрелкой обозначено направление поля, соответствующее максимальной разнице g -факторов спектроскопического расщепления основного и первого возбужденного состояний.

Яна-Теллера. Это подтверждают исследования низкоэнергетического спектра кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ во внешнем магнитном поле, проведенные в [67].

При понижении температуры вплоть до 2 К кристалл $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ не испытывает структурный фазовый переход типа КЭЯТ [18]. Об этом говорит температурная зависимость положения первого возбужденного уровня ионов Er^{3+} (см. рис. 18), хотя спектроскопические исследования показывают наличие динамической связи первого возбужденного состояния ионов Er^{3+} ($v = 8 \text{ см}^{-1}$) с акустическим колебательным спектром кристалла. Отсутствие структурного фазового перехода в нулевом магнитном поле обусловлено тем, что величина корреляции ян-теллеровских центров недостаточна для реализации КЭЯТ. Однако искажения ян-теллеровских центров проявляются динамическим образом: происходит смягчение упругих модулей, полученных из температурных зависимостей скорости ультразвука, в интервале температур, сравнимых с энергией нижайшего электронного возбуждения [20].

Рассматривая данное явление в рамках приближения молекулярного поля, можно утверждать, что величина молекулярного поля $A < \Delta$, где $\Delta = 8 \text{ см}^{-1}$ и $A \sim 4 \text{ см}^{-1}$ [69] (Δ – энергетический интервал до первого возбужденного уровня ионов Er^{3+}). Это соотношение может быть нарушено внешним магнитным полем. При исследовании низкоэнергетического спектра кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ установлено, что при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ g -фактор спектроскопического расщепления первого возбужденного электронного уровня ионов Er^{3+} больше g -фактора основного состояния [67]. При определенной величине внешнего магнитного поля может произойти сближение первого возбужденного уровня с основным, т.е. произойдет «квазивырождение» по орбитальному моменту. С другой стороны, при уменьшении энергии первого возбужденного электронного уровня точка его пересечения с акустическими колебательными ветвями сдвигается к центру зоны Бриллюэна в область максимальной плотности состояний. Это приводит к увеличению их динамической связи.

С целью наблюдения структурного фазового перехода типа КЭЯТ, индуцированного внешним магнитным полем, был изучен спектр СВЧ поглощения в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ [70]. Были измерены угловые зависимости спектров ЭПР ионов Er^{3+} во всех кристаллографических плоскостях этого соединения и частотно-полевые зависимости при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. На рис. 37 представлена зависимость величины СВЧ поглощения ионов Er^{3+} в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ от внешнего магнитного поля при различных величинах углов направления поля \mathbf{H} по отношению к оси \mathbf{c} кристалла.

Видно, что при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ в спектре СВЧ поглощения при увеличении внешнего магнитного поля до 41 кЭ наблюдается резкое уменьшение интенсивности поглощения (скачок). При уменьшении внешнего магнитного поля также происходит резкое уменьшение поглощения, однако в меньшем поле. То есть наблюдается гистерезис по магнитному полю, равный $\Delta H \sim 5,6$ кЭ. Измерения проведены при температуре 1,8 К. При этой температуре кристалл $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ находится в парамагнитном состоянии ($T_N = 0,9$ К). Когда направление магнитного поля отклоняется от оси \mathbf{c} , происходит уменьшение гистерезиса до его полного исчезновения при критическом угле $\phi_c = \pm 4,5^\circ$. При этом в спектре наблюдается пик нерезонансной формы. Дальнейшее увеличение угла ϕ приводит к изменению формы пика сначала в асимметричную, а затем в обычную линию ЭПР поглощения. По полученным экспериментальным данным построена фазовая (H, ϕ)-диаграмма равновесных состояний кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. На ней имеется критическая точка, в которой заканчивается фазовый переход первого

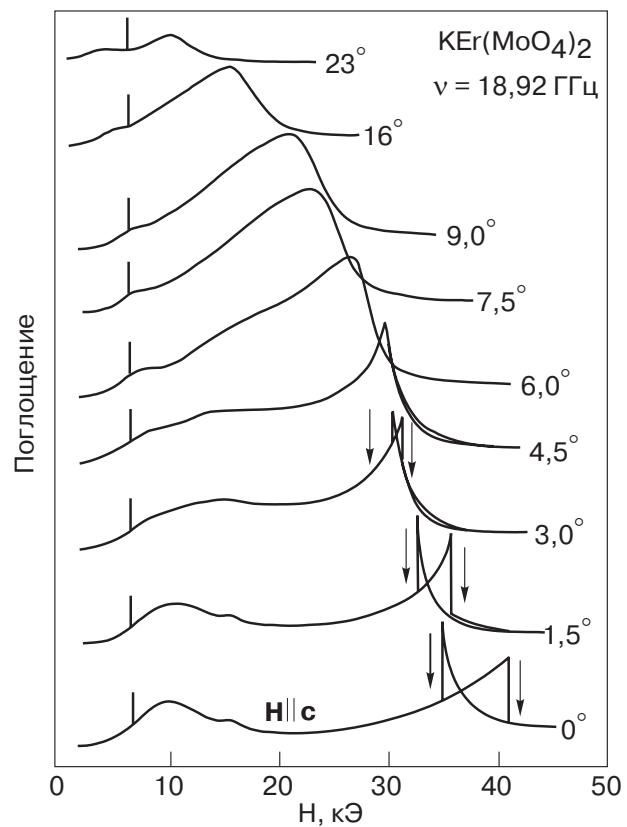


Рис. 37. Магнитополевые зависимости спектров СВЧ поглощения кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ для различных направлений \mathbf{H} в плоскости ac при температуре 1,8 К. Стрелками обозначены аномальные изменения поглощения при увеличении и уменьшении внешнего магнитного поля.

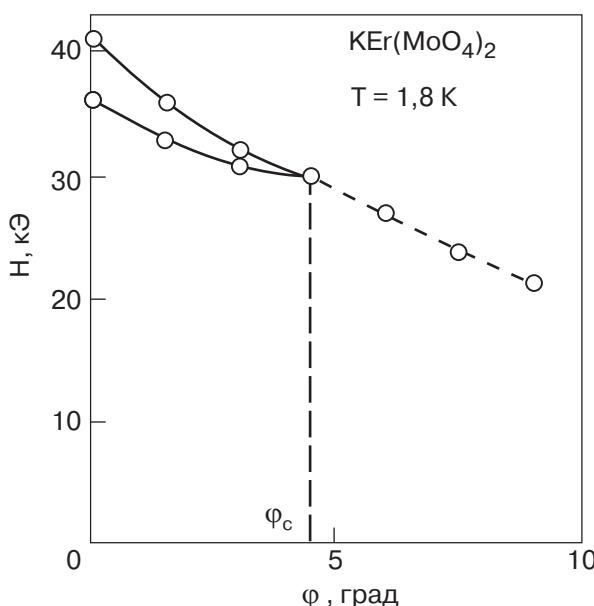


Рис. 38. Угловая зависимость величины магнитного поля, при котором происходит структурный фазовый переход в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при $T = 1,8 \text{ K}$.

рода (см. рис. 38). Экспериментально измерена фазовая диаграмма (H, T), а также определены критическая температура ($T_c \approx 5 \text{ K}$) и критическое поле ($H_c \approx 41,5 \text{ кЭ}$) (см. рис. 39).

Теоретические модели структурного фазового перехода в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ предложены в работах [71,72]. Не вдаваясь в детали этих подходов, отметим, что в данных работах лишь качественно удалось объяснить (H, T)- и (H, ϕ)-фазовые диаграммы. По-видимому, несовпадение рассчитанных и измеренных фазовых диаграмм обусловлено тем, что в представленных подходах не учитывалась реальная структура низкоэнергетического экситонного и фононного спектров.

Следует отметить, что аналогичные фазовые переходы со стимулированием КЭЯТ внешним магнитным полем также наблюдались в соединениях $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ [73,74].

4. Сильннеравновесные состояния в слоистых ян-тэллеровских кристаллах

В предыдущих разделах рассмотрены равновесные структуры слоистых ян-тэллеровских кристаллов редкоземельных соединений при низких температурах и установлена роль динамической связи низкоэнергетических возбуждений редкоземельных ионов с колебаниями кристаллической решетки в их формировании. Были исследованы спектры элементарных возбуждений ян-тэллеровских кристаллов вблизи термодинамического равновесия. Внешние переменные поля, применяемые при исследовании

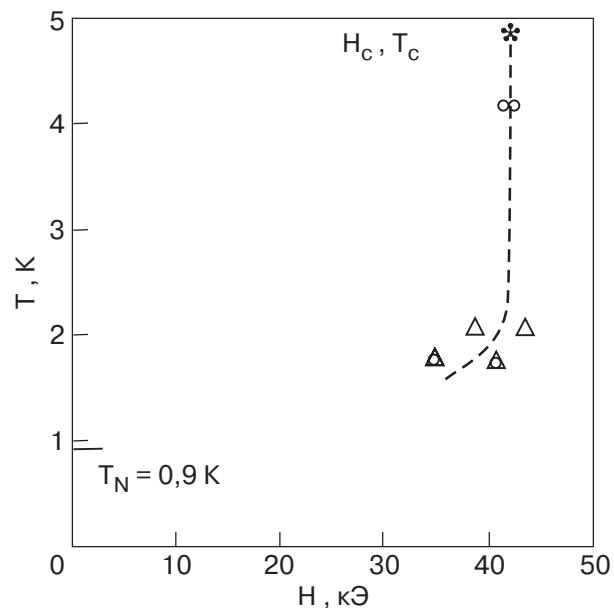


Рис. 39. Зависимость температуры фазового перехода кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ от величины внешнего магнитного поля. Δ — данные СВЧ поглощения, \circ — данные измерений магнитной восприимчивости.

этих спектров, были относительно слабыми, так что отклик системы рассматривался в линейном приближении.

Однако при увеличении внешнего электрического или магнитного высокочастотного полей кристалл может перейти в нелинейный режим колебаний, что приводит к существенному усложнению процессов взаимодействия мод. При этом динамика системы определяется существующими в ней нелинейностями. Может возникать когерентное поведение большого ансамбля атомов или молекул, и при благоприятных условиях образуются неравновесные (диссипативные) структуры.

При необратимом процессе формирование структуры происходит при определенных условиях. Здесь, как и в равновесных фазовых переходах, наблюдается скачок (фазовый переход) при пороговых значениях определенных параметров. Однако для возникновения диссипативных структур недостаточно значительного отклонения от равновесия. Необходимо когерентное поведение системы, которое возможно при наличии некоторых условий и взаимодействий.

Для возникновения диссипативных структур необходимы следующие условия:

- система должна быть открытой, т.е. обмениваться со средой энергией или веществом;
- динамические уравнения, описывающие систему, должны быть нелинейными;
- отклонение от равновесия должно превышать критическое значение;

— микроскопические движения в системе должны происходить когерентно, т.е. согласованно.

Подчеркнем, что когерентное поведение системы обусловлено причинами, порожденными на микроскопическом уровне. Заметим, что нелинейность — первопричина высокой чувствительности динамических систем к начальным условиям, которая приводит к хаотическому поведению и является типичным свойством многих динамических систем. При решении нелинейных дифференциальных уравнений установлено, что во всех динамических системах с числом степеней свободы $r > 2$ можно обнаружить хаос и, следовательно, на достаточно больших временах их поведение становится непредсказуемым.

«Детерминированный хаос» в динамических системах сегодня активно исследуется. Разработаны методы диагностики хаотического поведения и обнаружено достаточно много общих закономерностей. Сценарий перехода от регулярного движения к хаотическому во многих динамических системах имеет универсальный характер и напоминает обычные фазовые переходы второго рода. Введение ренормгрупповых методов открывает новые перспективы в изучении «детерминированного хаоса».

Ян-теллеровские кристаллы — удобные модельные объекты для изучения явлений в сильнонеравновесном состоянии. Они могут быть не только нелинейными, но и представлять активную среду, способную генерировать или усиливать колебания определенного типа. Нелинейное взаимодействие волн в этой среде приводит к перераспределению энергии между различными степенями свободы и позволяет использовать эти кристаллы для исследования проблемы зарождения турбулентности (динамического хаоса). Основное явление, возможное в сильнонеравновесном состоянии в этих материалах, — это эффект генерации упругих когерентных колебаний при возбуждении с помощью СВЧ накачки достаточно большого числа ян-теллеровских центров. Исходная совокупность возбуждений ян-теллеровских центров при этом является некогерентной. Рассмотрим неравновесные фазовые переходы на примере кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

4.1. Неравновесные фазовые переходы в ян-теллеровском кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, индуцированные внешним высокочастотным магнитным полем

В кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ g -фактор спектроскопического расщепления первого возбужденного электронного уровня иона Er^{3+} больше g -фактора основного уровня [67]. Поэтому во внешнем магнитном поле происходит сближение основного и перво-

го возбужденных уровней, и при определенном его значении, когда выполняется условие $A > \Delta$, происходит структурный фазовый переход типа КЭЯТ, индуцированный внешним магнитным полем. С помощью (H,T) - и (H,ϕ) -фазовых диаграмм динамических состояний кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ были определены критическая температура ($T_c \sim 5$ К), критическое магнитное поле ($H_c \approx 41,5$ кЭ) и критические углы ($\phi_c = \pm 4,5^\circ$), при которых фазовые переходы первого рода переходят в фазовые переходы второго рода.

В этих критических точках, а также на линиях фазовых переходов второго рода в спектре поглощения СВЧ радиации наблюдается острый пик, обусловленный поглощением в критической области структурного перехода. При изменении частоты высокочастотного магнитного поля положение этого пика по внешнему магнитному полю не изменяется. Поэтому считается, что это поглощение — нерезонансное, а наблюдаемый пик имеет релаксационную природу. В работе [75] исследовано поведение кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ в сильнонеравновесном состоянии в критической области структурного фазового перехода в условиях СВЧ накачки. Ввиду того, что в этой области (где наблюдается релаксационное поглощение) система обладает значительной нелинейностью, а также большими временами релаксации, имелись основания считать, что пороговое значение мощности СВЧ поля для создания нелинейного режима движения в этих условиях будет значительно ниже, чем для систем, которые находятся в условиях, далеких от критической области.

Измерения проводили при температуре термостата 1,9 К на частоте 18,7 ГГц в следующей последовательности. Сначала вращением образца в плоскости (010) ориентировали вектор напряженности магнитного поля вдоль оси \mathbf{a} . Затем увеличивали мощность СВЧ накачки. На рис. 40 представлены зависимости спектров поглощения кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ от величины внешнего магнитного поля при различных уровнях мощности СВЧ накачки. Как видно на рисунке, при малой мощности СВЧ накачки в спектре поглощения наблюдается релаксационный пик, максимум которого соответствует полю 38,5 кЭ. При достижении определенной мощности СВЧ поля в области максимума релаксационного пика появляется узкий провал, глубина которого увеличивается с увеличением мощности СВЧ накачки. По мере увеличения мощности СВЧ поля провал расширяется и в центре провала появляется новый пик поглощения. Положение максимума этого пика поглощения по магнитному полю совпадает с положением максимума пика, который наблюдается при малом уровне мощности накачки. С появлением нового

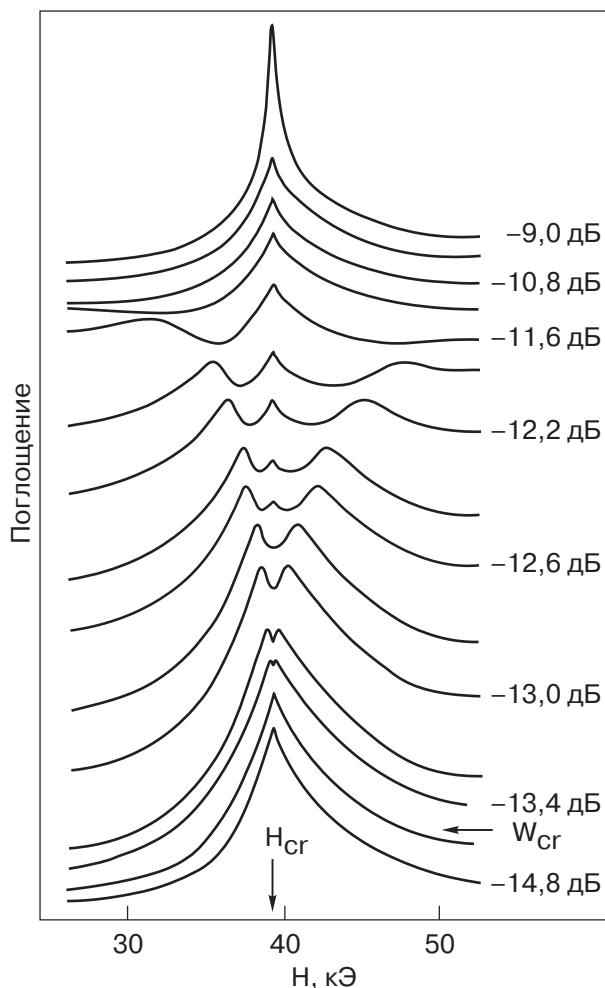


Рис. 40. Спектры поглощения кристалла KEr(MoO₄)₂ во внешнем магнитном поле при различных значениях СВЧ мощности в области первой бифуркации.

пика в полосе СВЧ поглощения возникает три максимума. С увеличением мощности СВЧ поля два боковых максимума смещаются в низкополевую и высокополевую стороны по отношению к центральному пику и в дальнейшем исчезают. Дальнейшее увеличение мощности приводит к увеличению интенсивности и сужению нового пика поглощения.

Описанная выше эволюция спектра поглощения не может быть вызвана перегревом образца или эффектами насыщения полос поглощения, обычно наблюдаемыми в спектре ЭПР. Для ее объяснения привлекалась концепция неравновесного фазового перехода. Основанием для этого служил тот факт, что изменение спектра имеет пороговый характер зависимости от величины мощности СВЧ накачки.

Кроме того, как видно на рис. 41, наблюдается линейная зависимость величины «провала» на релаксационном пике от величины мощности СВЧ поля W. Обычно в спектроскопии интенсивность полос поглощения, которые «возгораются» при

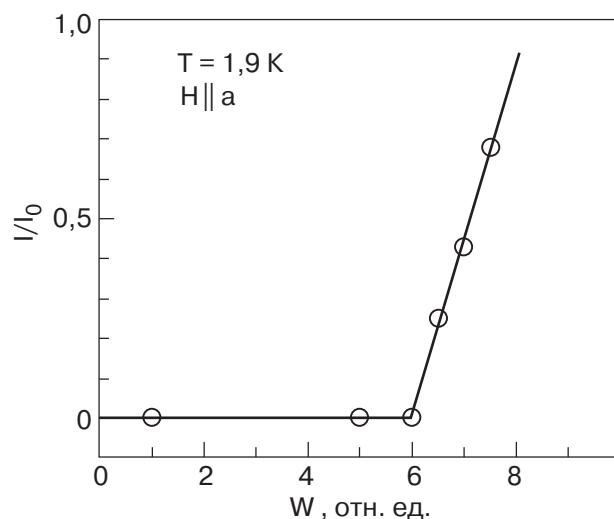


Рис. 41. Зависимость относительной интенсивности впадины в максимуме релаксационного поглощения в зависимости от мощности СВЧ поля (I_0 — интенсивность релаксационного поглощения в максимуме).

структурных фазовых переходах второго рода, пропорциональна поведению квадрата параметра порядка. Поэтому в представленном случае имеет место зависимость типа:

$$\eta \sim \alpha(W - W_{cr})^{1/2} \quad (4.1)$$

(η характеризует концентрацию упорядоченной фазы). Такая зависимость характерна и для неравновесных фазовых переходов второго рода [76].

И третий немаловажный фактор: система находится в критической области структурного фазового перехода, индуцированного внешним магнитным полем. То есть она легко может быть переведена в нелинейный режим движения, что является необходимым условием для неравновесного фазового перехода с образованием динамической неравновесной структуры.

Кратко обсудим экспериментальные результаты, представленные на рис. 40. В критической области структурного фазового перехода в кристалле KEr(MoO₄)₂ высокочастотным полем возбуждается релаксационная электронная мода. При этом происходит накачка электронной подсистемы, возбуждение которой передается фононной подсистеме. Вследствие сильной динамической связи это возбуждение передается фононной подсистеме за очень короткое время. Фононная подсистема передает энергию в терmostat значительно медленнее, поскольку кристалл находится в критической области структурного фазового перехода, где из-за сильного ангармонизма эффективны процессы взаимодействия фононов между собой. С другой стороны, низкоэнергетический колебательный спектр кристалла

KEr(MoO₄)₂ является нераспадным, поэтому время термализации фононных возбуждений велико, т.е. реализуется так называемое узкое «фононное горло». Значительное отличие времени релаксации электронной подсистемы от времени установления термодинамического равновесия в фононной подсистеме ($\tau_{\text{eph}} \ll \tau_{\text{ph}}$) приводит к возникновению сильнонеравновесного состояния в подсистеме фононов: образуются «перегретые» фононы. Поэтому возможно, что динамические неравновесные структуры возникают в подсистеме фононов [75].

При распаде релаксационного возбуждения на фононы должны выполняться законы сохранения энергии и импульса:

$$\mathbf{k} + \sum_n \mathbf{k}_n = 0, \quad \omega + \sum_n \omega_n = 0, \quad (4.2)$$

где $\omega_n = \omega_n(\mathbf{k})$ — закон дисперсии для n -й ветви фононного спектра (\mathbf{k} — волновой вектор).

В случае, когда основную роль играют трехчастичные процессы, законы сохранения принимают вид

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}_1) + \omega(\mathbf{k}_2), \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \quad (4.3)$$

т.е. происходит распад электронной ветви на две фононные. Для того чтобы этот процесс происходил эффективно, необходимо выполнение условия $\omega(\mathbf{k})_{k=0} \neq 0$. В представленном случае оно выполняется.

Рассмотрим, с какими ветвями колебательного спектра взаимодействует релаксационная мода. Кристалл KEr(MoO₄)₂ имеет точечную группу симметрии D_{2h} . Поскольку релаксационное колебание возбуждается электромагнитной волной с волновым вектором $k \sim 0$, оно может быть связано с комбинациями фононов вида

$$(q_x, 0, 0) + (-q_x, 0, 0); (0, q_y, 0) + (0, -q_y, 0); \\ (0, 0, q_z) + (0, 0, -q_z). \quad (4.4)$$

Представления пространственной группы для этих комбинаций векторов содержат неприводимые представления точечной группы D_{2h} . Симметрия колебания релаксационного возбуждения — B_{1g} . Теоретико-групповое рассмотрение показывает, что релаксационное возбуждение может взаимодействовать с парами низкочастотных колебаний следующих типов симметрии:

$$B_{2u}(0, 0, q_z) + B_{3u}(0, 0, -q_z); \\ B_{2u}(q_x, 0, 0) + B_{3u}(-q_x, 0, 0); \\ B_{2u}(0, q_y, 0) + B_{3u}(0, -q_y, 0). \quad (4.5)$$

Отметим, что в первом варианте возбуждаются поперечные акустические колебания, во втором и третьем — поперечное и продольное колебания.

Обычно считается, что более вероятен распад электронного возбуждения на две поперечные моды, так как они более низкоэнергетические [60]. Конкретные вычисления релаксации электронного возбуждения на колебания кристаллической решетки представляют сложную задачу.

Учитывая ян-теллеровскую природу индуцируемого магнитным полем структурного фазового перехода, естественно предположить, что хотя бы одна фононная мода линейно связана с релаксационной (псевдоспиновой) модой, которая является параметром порядка структурного фазового перехода.

Следует отметить, что необычная зависимость релаксационного поглощения от величины мощности СВЧ поля, а также сужение релаксационного пика при величине СВЧ поля, превышающей пороговое значение, позволили предположить, что в KEr(MoO₄)₂ при определенном уровне мощности накачки возникает когерентная структура на связанным электрон-фононном возбуждении.

Низкий порог образования этой структуры по мощности накачки (по оценкам несколько Вт/см³ вещества), по-видимому, обусловлен тем, что кристалл KEr(MoO₄)₂ находится в критической области структурного фазового перехода.

В результате возникает вопрос о возможном сценарии перехода системы от регулярного движения к динамическому хаосу. Подчеркнем, что единого механизма перехода к хаотическому движению в сильнонеравновесных системах не существует. Поскольку сильнонеравновесное состояние описывается нелинейными уравнениями, то в пространстве их параметров обнаруживается целая иерархия неустойчивостей, сопровождающих переход от регулярного движения к детерминированному хаосу. Иными словами, в макроскопической системе для области, далекой от термодинамического равновесия, характерно большое разнообразие динамических режимов.

В целях изучения сценария перехода системы к динамическому хаосу были проведены измерения СВЧ поглощения в области структурного фазового перехода, индуцированного внешним магнитным полем в KEr(MoO₄)₂, при больших уровнях мощности СВЧ накачки [77, 78].

На рис. 42 представлена зависимость СВЧ поглощения кристалла KEr(MoO₄)₂ от величины внешнего магнитного поля H при более значительных уровнях мощности СВЧ радиации, чем на рис. 40. После первой бифуркации в спектре поглощения появляются вторая и третья бифуркации. Поведение спектра в области второй и третьей бифуркаций отличается тем, что если при первой бифуркации релаксационный пик практически исчезает, то при

второй и третьей он только уширяется, и на нем появляется структура. В результате первой бифуркации ширина релаксационного пика заметно сужается, а после второй и третьей бифуркаций такого сужения нет. В области спектра, примыкающей к третьей бифуркации, на крыльях релаксационного пика возникает низкочастотный шум.

При дальнейшем увеличении мощности СВЧ радиации область низкочастотного шума расщепляется на две части, которые смещаются в высокополевую и низкополевую стороны по отношению к релаксационному пику. Затем низкочастотный шум

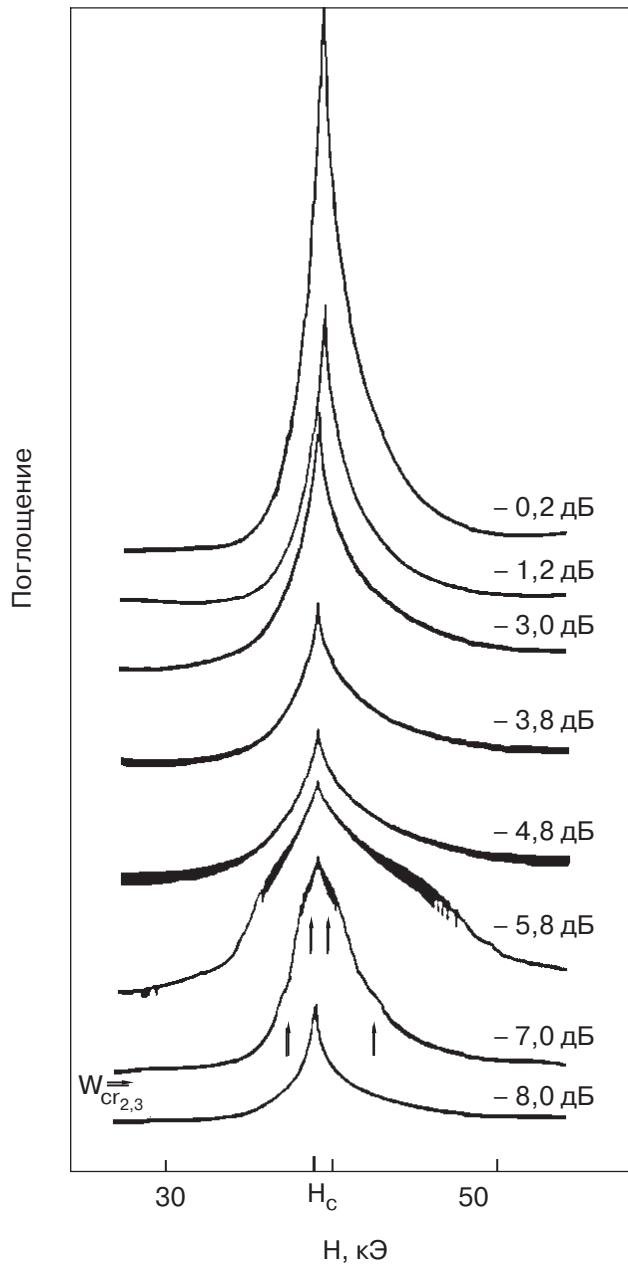


Рис. 42. Спектры СВЧ поглощения кристалла KEr(MoO₄)₂ во внешнем магнитном поле при различных значениях СВЧ мощности в области второй и третьей бифуркаций.

исчезает. После этого в спектре восстанавливается релаксационный пик, аналогичный пику до второй и третьей бифуркаций.

По экспериментальным данным, представленным на рис. 40, 42, была построена диаграмма зависимости напряженностей магнитного поля, при которых наблюдались максимумы поглощения на релаксационном пике, от мощности СВЧ поля W (см. рис. 43).

Для обсуждения эволюции спектра СВЧ поглощения привлекалась концепция последовательности неравновесных фазовых переходов в диссипативной системе, поскольку описанные явления имеют пороговый характер зависимости от величины СВЧ мощности накачки [75] и исследуемая система находится в области структурного фазового перехода, для которой характерна большая лабильность. Подчеркнем, что накачка СВЧ мощности осуществляется как раз на тех степенях свободы системы, которые активны в структурном фазовом переходе, так как в критической области частоты на этих степенях свободы смягчаются и попадают в область СВЧ поглощения. Наша система также является открытой со значительным поглощением СВЧ радиации и отдачей энергии в окружающую среду.

Кратко обсудим возможные механизмы перехода к детерминированному хаосу в системе. Первый сценарий перехода к турбулентности в гидродинамической системе был предложен Ландау [79]. По этому сценарию в динамической системе по мере увеличения неравновесности в результате последовательности бифуркаций Хопфа возникают новые частоты движения, пока не заполнится весь низкочастотный спектр. Это является критерием перехода

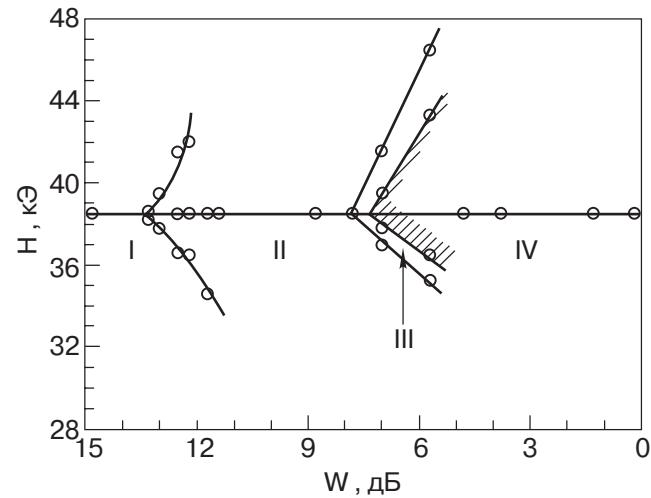


Рис. 43. Фазовая диаграмма динамических состояний KEr(MoO₄)₂ как функция параметров H , W : I — область стационарного состояния, II, III, IV — области регулярного движения; область низкочастотного шума заштрихована.

да к турбулентности. В дальнейшем теоретические представления об эволюции физических систем к детерминированному хаосу интенсивно развивались [80,81]. Согласно современным представлениям, переход системы к хаотическому движению происходит по одному из трех сценариев, характерных для широкого класса физических диссипативных систем.

Наиболее изученным из них является сценарий Фейгенбаума [82]. Согласно этому сценарию, эволюция системы начинается с бифуркации Хопфа, которая является переходом с изменением характера движения системы от устойчивого фокуса к устойчивому предельному циклу с частотой f . При дальнейшем изменении управляющего параметра наблюдается последовательность бифуркаций удвоения периода, приводящих к периодическому движению с частотами $f/2; f/4; f/8; f/16\dots$ Зависимость бифуркаций от параметра и форма спектра в этом случае носят универсальный характер. Закон подобия можно представить в виде

$$(W_{k+1} - W_k)/(W_k - W_{k-1}) = 1/\delta, \quad (4.6)$$

$\delta = 4,6692$ — универсальная постоянная, W_k — значение мощности СВЧ поля накачки, при которой происходит k -я бифуркация. Скорость сходимости W к W_∞ можно приблизенно представить асимптотической формулой

$$W_k = W_\infty + A\delta^{1-k}, \quad (4.7)$$

W_∞ — значение мощности СВЧ поля, при которой система переходит к хаотическому движению. Оценить W_∞ можно через W_1 и W_2 :

$$W_\infty \approx W_1 + 1,3(W_2 - W_1). \quad (4.8)$$

Анализ экспериментальных результатов, полученных в работе [78], показывает, что первые три наблюдаемые бифуркации не укладываются в серию бифуркаций удвоения периода.

Переход к детерминированному хаосу по сценарию Помо–Манневиля предусматривает переход к хаотическому движению через перемежаемость хаотических и регулярных движений [83]. Рюэль и Текенс предложили механизм возникновения турбулентности [84], согласно которому в системе сначала происходит две последовательные бифуркации Хопфа, а после третьей бифуркации система переходит к хаотическому движению. Поведение нашей системы напоминает сценарий Рюэля–Текенса, так как проявление в ней низкочастотного шума возникает в области, примыкающей к третьей бифуркации. Низкочастотный шум, по-видимому, свидетельствует о возникновении в этой области хаотического движения (см. рис. 42).

Резюмируя, можно сказать, что для исследуемой системы из трех обычно наблюдаемых маршрутов перехода к динамическому хаосу при данном значении мощности накачки качественно наиболее близок сценарий Рюэля – Текенса.

Вопрос об эволюции системы и механизме перехода от регулярного движения к динамическому хаосу в ян-теллеровском эластике $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при дальнейшем повышении мощности накачки остается до конца невыясненным. Для однозначного утверждения, что в этой области в системе наблюдается движение типа «странных аттракторов», необходим тщательный математический анализ низкочастотного шума. Следует также подчеркнуть, что из трех наблюдаемых в спектре поглощения бифуркаций первая проявляется наиболее сильно. Это говорит о том, что здесь затрагиваются каналы наиболее сильной связи электронной и фононной подсистем. Поэтому предполагается, что дальнейшая эволюция системы будет идти по пути увеличения неравновесности на этих степенях свободы, что в итоге должно привести к последовательности бифуркаций удвоения периода и, таким образом, система должна следовать сценарию Фейгенбаума. Для ответа на этот вопрос необходимы дальнейшие исследования спектров СВЧ поглощения $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при более мощных источниках излучения.

Заключение

В результате проведенного анализа экспериментов по спектроскопии слоистых ян-теллеровских кристаллов — двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, являющихся модельными объектами сильно анизотропных ян-теллеровских кристаллов редкоземельных соединений, установлены некоторые закономерности формирования низкоэнергетических состояний, характерные для этих соединений.

1. Показано, что в анизотропных ян-теллеровских кристаллах в формировании низкоэнергетического спектра возбуждения существенную роль играет динамическая связь электронных возбуждений ян-теллеровских центров с колебаниями кристаллической решетки.

2. Установлено, что наблюдается два вида динамической связи электронных возбуждений с колебаниями кристаллической решетки. Слабая связь образуется, когда электронные уровни редкоземельных ионов пересекают колебательные ветви в области небольшой плотности состояний, при этом происходит расщепление акустических колебательных ветвей с образованием в спектре «квазищели». При пересечении электронными уровнями колебательных ветвей в области максимальной плотности со-

стояний образуется сильная динамическая связь. При этом в кристалле происходит образование вибронных состояний.

3. Показано, что активными в «псевдоэффекте» Яна-Теллера являются электронные уровни, характеризуемые сильной динамической связью с колебательными ветвями кристаллической решетки (вибронные).

4. Экспериментально установлено, что равновесные структуры сильно анизотропных ян-теллеровских кристаллов проявляют большую чувствительность к примесям замещения, а также внешнему магнитному полю.

5. Сильная динамическая связь электронной и ионной подсистем способствует образованию в анизотропных ян-теллеровских эластиках диссипативных структур. При создании сильнонеравновесного состояния в электронной подсистеме в критической области структурного фазового перехода типа КЭЯТ должна наблюдаться самоорганизация ян-теллеровских систем с образованием диссипативных структур.

Автор благодарит М.М. Богдана, Е.С. Сыркина, Н.Ф. Харченко за прочтение рукописи и критические замечания.

1. G.A. Gehring and K.A. Gehring, *Rep. Progr. Phys.* **38**, 1 (1975).
2. R.J. Elliott, R.T. Harley, W. Hayes, and S.R.P. Smith, *Proc. R. Soc. London A***328**, 217 (1972).
3. К.И. Кугель, Д.И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
4. D. Michael Kaplan, and Benjamin G. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals*, Plenum Press, New York, London (1995).
5. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **5**, 1069 (1979).
6. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **8**, 760 (1982).
7. М.А. Мамалуй, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **24**, 779 (1998).
8. М.А. Мамалуй, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **25**, 976 (1999).
9. А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, and С.В. Феодосьев, *Phys. Low. Dim. Struct.* **3**, 47 (1994).
10. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Вища школа, Харьков (1988).
11. М.В. Мохосов, Ф.П. Алексеев, В.Л. Бутуханов, *Двойные молибдаты и вольфраматы*, Изд-во Наука СО, Новосибирск (1981).
12. П.В. Клевцов, Р.Ф. Клевцова, *Журн. структурн. химии* **18**, 419 (1977).
13. В.А. Винокуров, П.В. Клевцов, *Кристаллография* **17**, 127 (1972).
14. J. Hanuza and V.V. Fomitsev, *J. Mol. Struc.* **66**, 1 (1980).
15. П.В. Клевцов, В.А. Винокуров, Р.Ф. Клевцова, *Кристаллография* **17**, 284 (1972).
16. Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
17. В.И. Кутько, *ФНТ* **24**, 383 (1998).
18. В.И. Кутько, Ю.Н. Харченко, Н.М. Нестеренко, А.А. Гурскас, *ФНТ* **22**, 785 (1996).
19. G.A. Zvyagina, S.V. Zherlitsyn, V.D. Fil', and A.A. Gurskas, *Ferroelectrics* **110**, 35 (1990).
20. Г.А. Звягина, А.А. Звягин, *ФНТ* **26**, 482 (2000).
21. И.М. Витебский, С.В. Жерлицын, А.И. Звягин, А.А. Степанов, В.Д. Филь, *ФНТ* **22**, 1108 (1986).
22. В.А. Багуля, А.И. Звягин, М.И. Кобец, А.А. Степанов, А.С. Заика, *ФНТ* **14**, 493 (1988).
23. И.Е. Пауков, Л.Е. Резник, Г.И. Фролова, *ФТТ* **24**, 3473 (1982).
24. И.Б. Берсукер, Б.Г. Вехтер, И.Я. Огурцов *УФН* **116**, 605 (1975).
25. D. Mihailovic, J.F. Ryan, and M.C.K. Wiltshire, *J. Phys.* **C20**, 3047 (1987).
26. В.А. Багуля, А.И. Звягин, В.И. Кутько, А.А. Мильнер, И.В. Скоробогатова, *ФНТ* **14**, 1215 (1988).
27. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, Л.Н. Пелих, А.А. Гурскас, *ФТТ* **24**, 2076 (1982).
28. Л.Н. Пелих, А.И. Звягин, *ФТТ* **20**, 1912 (1978).
29. M. Maczka, S. Kojima, and J. Hanuza, *J. Phys.: Condens Matter* **10**, 8093 (1998).
30. А.И. Звягин, В.И. Кутько, *ФНТ* **12**, 537 (1987).
31. В.И. Фомин, В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, Н.М. Нестеренко, *ФТТ* **31**, 266 (1989).
32. Э.Е. Андерс, А.И. Звягин, Л.С. Шестаченко, *ФНТ* **6**, 1980 (1980).
33. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, З.А. Казей, *ФНТ* **8**, 303 (1982).
34. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, *ФНТ* **9**, 1200 (1983).
35. Н.М. Нестеренко, В.И. Фомин, В.И. Кутько, А.И. Звягин, *Препринт 26-82*, ФТИНТ АН Украины, Харьков (1982).
36. Л.Н. Пелих, А.А. Гурскас, А.И. Звягин, *ФТТ* **22**, 262 (1980).
37. А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, В.Г. Юрко, Р.А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
38. M.J.M. Leask, O.C. Tropper, and M.L. Wells, *J. Phys.* **C14**, 3481 (1981).
39. И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978).
40. И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко, *ФНТ* **6**, 112 (1980).
41. А.И. Звягин, С.Д. Ельчанинова, Т.С. Стеценко, Л.Н. Пелих, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **1**, 79 (1975).
42. А.А. Gurskas, A.I. Zvyagin, and L.N. Pelich, *Ferroelectrics* **48**, 81 (1983).
43. М.А. Иванов, В.Я. Митрофанов, А.Я. Фишман, *ФТТ* **20**, 3023 (1978).
44. F. Mehran and K.W.H. Stevens, *Phys. Rev.* **B22**, 2899 (1983).
45. А.М. Пшишуха, А.И. Звягин, А.С. Черный, *ФНТ* **2**, 339 (1976).
46. Х. Бетгер, *Принципы динамической теории решетки*, Мир, Москва (1986).
47. А.М. Косевич, *Письма в ЖЭТФ* **1**, 42 (1965).
48. Д.М. Берча, М.Н. Ботвинко, Л.Ю. Германская, М.А. Иванов, *ФНТ* **12**, 287 (1986).

49. В.И. Кутько, И.В. Скоробогатова, В.А. Багуля, Ю.Н. Харченко, А.И. Звягин, *ФНТ* **17**, 1023 (1991).
50. В.А. Багуля, А.И. Звягин, В.И. Кутько, И.В. Скоробогатова, *ФНТ* **14**, 1218 (1988).
51. Ya.I. Zagvozdina, N.M. Nesterenko, and Yu.N. Kharchenko, *Ferroelectrics* **239**, 197 (2000).
52. Т.С. Стеценко, А.М. Пшисуха, С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, *Оптика и спектроскопия* **34**, 405 (1973).
53. V.A. Bagulya, A.I. Zvyagin, V.I. Kut'ko, A.A. Milner, and I.V. Skorobogatova, *Ferroelectrics* **110**, 21 (1990).
54. D. Mihailovic, J.F. Ryan, and M.C.K. Wiltshire, *J. Phys.* **C20**, 3063 (1987).
55. А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, С.Д. Ельчанинова, А.М. Пшисуха, В.Г. Юрко, Р.А. Вайшнорас, Л.Н. Пелих, М.И. Кобец, *Труды ФТИНТ, Физ. конд. сост. В.ХХVI*, Харьков (1973).
56. A.I. Zvyagin, V.I. Kut'ko, I.V. Skorobogatova, V.A. Bagula, and Yu.N. Kharchenko, *Xth Intern. Symp. Jahn-Teller Effect*, Kishinev (1989).
57. Г. Пейн, *Физика колебаний и волн*, Мир, Москва (1979).
58. Г. Николис, И. Пригожин, *Познание сложного*, Мир, Москва (1990).
59. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **24**, 915 (1998).
60. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1973).
61. В.И. Кутько, С.С. Геращенко, Н.Ю. Недбайло, *ФНТ* **25**, 1320 (1999).
62. Е.Н. Хацько, А.С. Черный, *ФНТ* **7**, 1048 (1981).
63. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 1465 (1978).
64. С.Д. Ельчанинова, А.Ф. Илюшин, Ю.Г. Литвиненко, *ФНТ* **12**, 616 (1986).
65. И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко, А.И. Звягин, *Изв. АН СССР Сер. физ.* **47**, 491 (1983).
66. S.S. Gerashcenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.N. Kharchenko, V.I. Kut'ko, N.M. Nesterenko, L. Masalik, K. Hermanowicz, and M. Maczka, *J. Hanuza Material Science* **20**, 81 (2002).
67. В.И. Кутько, Ю.Н. Харченко, А.А. Степанов, Н.М. Нестеренко, *ФНТ* **20**, 361 (1994).
68. Ю.Н. Харченко, *ФНТ* **22**, 394 (1996).
69. В.И. Кутько, В.А. Пащенко, М.И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
70. В.И. Кутько, М.И. Кобец, В.А. Пащенко, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
71. Ю.В. Переверзев, *ФНТ* **22**, 289 (1996).
72. А.С. Логинов, *ФНТ* **28**, 1056 (2002).
73. Е.Н. Хацько, Ю.В. Переверзев, М.И. Кобец, В.А. Пащенко, В.И. Кутько, *ФНТ* **21**, 1061 (1995).
74. М.И. Кобец, *ФНТ* **26**, 96 (2000).
75. В.И. Кутько, М.И. Кобец, *ФНТ* **21**, 1169 (1995).
76. В. Хорстхемке, Р. Лефевр, *Индукционные шумом переходы*, Мир, Москва (1987).
77. В.И. Кутько, М.И. Кобец, *ФНТ* **22**, 1477 (1996).
78. V.I. Kut'ko and M.I. Kobets, *Ferroelectrics* **204**, 299 (1997).
79. Л.Д. Ландау, *ДАН СССР* **44**, 339 (1944).
80. J.P. Eckman, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 643 (1981).
81. Ott Edward, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 655 (1981).
82. M. Feigenbaum, *Universal Behavior in Nonlinear Systems*, Los Alamos Science (1980).
83. P. Manneville and Y. Pomeau, *Physica* **10**, 219 (1980).
84. D. Ruelle and F. Takens, *Commun. Math. Phys.* **20**, 167 (1971).

The dynamics of layered Jahn-Teller crystals of rare-earth compounds

V.I. Kut'ko

Ideas of a substantial contribution of the dynamic coupling between electronic excitations of rare-earth ions and crystall lattice vibrations to the formation of low-energy spectra of layered crystals are developed by analysing the spectroscopic experiment data for rare-earth compound crystals which display structural instability due to the cooperative Jahn-Teller effect. It is suggested that this coupling gives rise to anomalies of different physical properties of rare-earth compound crystals with a highly anisotropic structure.