

## ИК спектры отражения и поглощения в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при кооперативном эффекте Яна–Теллера

В.И. Кутько, Н.М. Нестеренко, Н.С. Зубенко, С.Н. Попережай, К.В. Кутько,  
А.В. Еременко

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

Статья поступила в редакцию 7 июля 2017 г., опубликована онлайн 26 декабря 2017 г.

ИК и ДИК спектры отражения и поглощения слоистого кристалла  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  измерены в области температур 6–300 К. Обсуждаются обнаруженные при низкотемпературном фазовом переходе изменения фононных спектров и характерные колебания, которые провоцируют коллективную неустойчивость типа кооперативного эффекта Яна–Теллера в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  и ряде других слоистых щелочно-редкоземельных молибдатов. При обсуждении ДИК спектров в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  нами использованы данные, полученные в области частот 16–40  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ .

ІЧ та ДІК спектри відбивання та поглинання шаруватого кристала  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  одержано в інтервалі температур 6–300 К. Обговорюються виявлені при низькотемпературному фазовому переході зміни фононних спектрів та характерні коливання, які провокують колективну нестійкість типу кооперативного ефекту Яна–Теллера в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  і ряді інших шаруватих лужно-рідкісноземельних молібдатів. При обговоренні ДІК спектрів в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  нами використано дані, які отримані в області частот 16–40  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ .

PACS: 78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;  
75.25.Dk Орбитальные, зарядовые и другие упорядочения, включая сочетания этих упорядочений;  
71.70.Ej Спин-орбитальная связь, зеемановское и штарковское расщепление, эффект Яна–Теллера.

Ключевые слова: слоистые кристаллы, кооперативный «псевдоэффект» Яна–Теллера, колебательный спектр.

### 1. Введение

Кристаллы ромбических щелочно-редкоземельных двойных молибдатов с общей формулой  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  (M — щелочной металл) содержат редкоземельные элементы  $\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}^{3+}$  —  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и др.), основной мультиплет которых в слабом кристаллическом поле ромбической симметрии расщеплен, вследствие чего вблизи основного состояния ионов  $\text{R}^{3+}$  расположены низколежащие электронные уровни. При понижении температуры «отключается» механизм динамического взаимодействия первого возбужденного уровня и низкоэнергетических фононов, который обуславливает псевдовырождение пары нижайших электронных состояний (основного и первого возбужденного). Уровни расталкиваются, и вследствие этого возникает неустойчи-

вость решетки — происходит псевдоэффект Яна–Теллера (ПЭЯТ).

Наличие низкоэнергетических фононов в слоистых кристаллах — следствие их упругой анизотропии: упругие модули, характерные для сдвиговых колебаний слоев  $\{\text{R}^{3+}(\text{MoO}_4)^{2-}\}_\infty^-$  как целого, существенно ниже, чем модули для продольных колебаний [1]. Соответствующие частоты взаимных смещений слоев лежат в области энергий ниже 100  $\text{см}^{-1}$ . В работах [2–4] авторы оценили «граничные» частоты сдвиговых колебаний в  $\mathbf{k} = 0$  в рамках одномерной модели. В направлении, перпендикулярном слоям, плоскости одновалентных металлов и слои  $\{\text{R}^{3+}(\text{MoO}_4)^{2-}\}_\infty^-$  заменяют цепочкой тяжелых и легких атомов соответственно.

В такой модели не рассматриваются возможные при ПЭЯТ структурные искажения кислородных полиэд-

ров вокруг ионов  $R^{3+}$ , находящихся внутри слоев  $\{R^{3+}(MoO_4)^{2-}\}_\infty^-$  (далее для редкоземельного иона используется обозначение РЗ). Ограниченность такого подхода приводит к необходимости дальнейшего изучения и обсуждения вопросов, связанных с формированием фононных спектров, электрон-фононным взаимодействием и, соответственно, уточнением механизмов ПЭЯТ в изучаемых кристаллах.

Данная работа суммирует результаты измерений поляризованных спектров отражения и поглощения одного из таких слоистых соединений —  $CsDy(MoO_4)_2$  — в широком диапазоне частот и температур, включающем высокотемпературную ( $T = 300$  К) и низкотемпературную фазы (фаза при  $T < 42$  К), цель которых — выяснение характерных изменений фононных спектров и связь этих изменений с ПЭЯТ. Для сравнения нами получены также ИК спектры  $RbDy(MoO_4)_2$  в области частот  $16\text{--}40\text{ см}^{-1}$  при температурах  $6\text{--}20$  К, неизоструктурного цезиевому кристаллу при комнатной температуре.

Спектры отражения получены на модифицированном приборе ИКС-21 с использованием съемных эшелетов, позволяющем проводить измерения в области частот  $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  при  $15\text{--}300$  К [5]. Спектры поглощения в области частот  $30\text{--}200\text{ см}^{-1}$  получены на приборе ДИКС [6]. В качестве приемников использовались фотосопротивления  $InSb$  и  $Ge$ -болометр, охлаждаемые до гелиевых температур. Образцы помещались в криостаты с окнами из лавсановой и полиэтиленовой пленок.

Поляризованные спектры отражения в интервале частот  $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  обрабатывались по методу, использующему соотношение Крамерса–Кронига для фазы отраженного света [7], а некоторые участки спектра — методом дисперсионного анализа [8].

## 2. Экспериментальные результаты

### 2.1. Формирование фононных спектров

Прежде чем излагать результаты эксперимента, коротко остановимся на вопросе о формировании фононных спектров в кристаллах, содержащих квазимолекулярные кислородно-молибденовые тетраэдрические комплексы  $(MoO_4)^{2-}$ , и подход к их исследованию.

При комнатной температуре  $CsDy(MoO_4)_2$  (пространственная группа  $D_{2h}^3$ ), по результатам работы [9], изоструктурен ряду ромбических соединений  $CsRn(MoO_4)_2$  [9] (рис. 1(а)). Подобный мотив структуры приведен также в работе [10], в которой для высокотемпературной фазы определена моноклинная пространственная группа со структурой, слабо искаженной относительно ромбической группы [9].

Соединения  $CsLn(MoO_4)_2$  и  $(K-Rb)Y(MoO_4)_2$  не изоструктурны, как видно из сравнения рис. 1(а) и 1(б) [9,11,12]. Согласно кристаллографическим исследованиям, кристалл  $RbDy(MoO_4)_2$ , который обсуждается

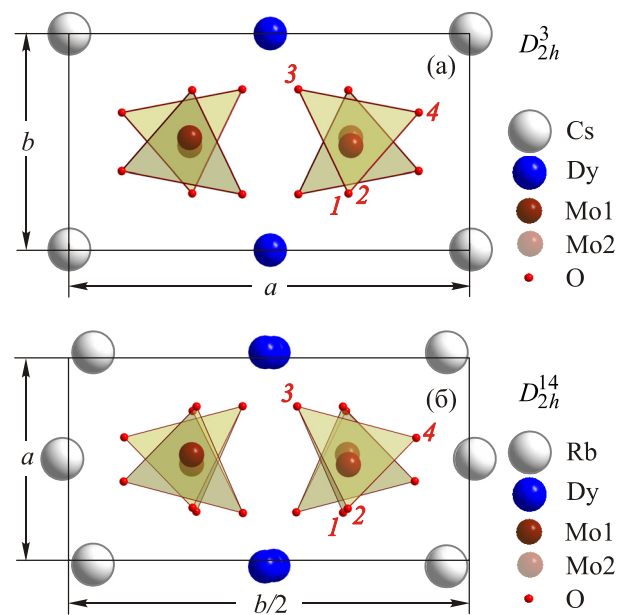


Рис. 1. Схематический фрагмент кристаллической структуры  $CsDy(MoO_4)_2$  и  $RbDy(MoO_4)_2$  [9,11,12],  $T = 300$  К. Ионы кислорода 1, 2, входящие в тетраэдр, расположены симметрично относительно плоскости  $m$ , в которой лежат катион молибдена Mo1 и два других иона кислорода 3, 4 того же тетраэдра.

далее, принадлежит ромбической сингонии (пространственная группа  $D_{2h}^{14}$ ,  $Z = 4$ ) с параметрами кристаллической решетки  $a = 5,089\text{ \AA}$ ,  $b = 18,98\text{ \AA}$ ,  $c = 8,02\text{ \AA}$  [11,12]. При  $300$  К его элементарная ячейка содержит два слоя  $\{Dy^{3+}(MoO_4)^{2-}\}_\infty^-$ , в отличие от  $CsDy(MoO_4)_2$ . В работах [2–4] для расчета низкоэнергетического края фононного спектра в  $\mathbf{k} = 0$  учтена упругая анизотропия, которая однотипна для серии цезиевых и калиевых кристаллов. В качестве примера приведем скорости звука в  $CsDy(MoO_4)_2$  [1]: скорости продольного звука в направлениях  $a$  и  $c$  при  $T = 77$  К составляют  $3,28$  и  $4,04$  км/с, а поперечных звуков в направлении  $a$  с поляризациями  $b$  и  $c$  —  $0,7\text{--}0,9$  и  $1,9$  км/с соответственно (здесь, как и в дальнейшем, использованы обозначения для  $a$ ,  $b$  и  $c$  —  $9,51$ ,  $5,05$  и  $8,05\text{ \AA}$  соответственно).

Поскольку в работе используются данные по спектрам отражения вплоть до  $1000\text{ см}^{-1}$ , ниже обсудим принципы формирования фононного спектра, включающего как низкочастотную группу полос, так и высокочастотную.

Фононный спектр кристалла в  $\mathbf{k} = 0$  формируется двумя «типами» колебаний элементов решетки  $CsDy(MoO_4)_2$  — «внутренними» колебаниями тетраэдрических анионов  $(MoO_4)^{2-}$  (квазимолекул) в области частот  $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  и «внешними», включающими смещения катионов и анионов, а также развороты тетраэдров как целого. Соответствующие им частоты лежат ниже  $400\text{ см}^{-1}$  и могут перекрываться с областью внутренних колебаний.

Разложение приводимого механического представления в рамках ромбической группы  $D_{2h}^3$  (с двумя формульными единицами в ячейке), в предположении о сохранении индивидуальных тетраэдров (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, выглядит следующим образом [13,14]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 9A_g + 11B_{1g} + 8B_{2g} + 8B_{3g} + 6A_u + 7B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}, \quad (1)$$

из них  $6A_u$  колебаний, неактивных ни в ИК, ни в рамановском спектрах, представлены  $N_{\text{int}} = 3$ ,  $N_{\text{rot}} = 2$ ,  $N_{\text{trans}} = 1$  степенями свободы. Активные в ИК спектрах «внешние» колебания преобразуются по следующему набору представлений:

$$N_{\text{trans}} = 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}, \quad N_{\text{rot}} = 2B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}. \quad (2)$$

Трансляционные степени свободы соответствуют смещениям ионов металлов Cs<sup>-</sup>, Dy<sup>3+</sup> и анионов (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, вращательные степени свободы — вращениям (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. Как видим, в каждой поляризации в области «внешних» колебаний количество линий в ИК спектре ромбического кристалла не превышает 6. В моноклинной ячейке их количество может увеличиваться

за счет  $A_u$ -колебаний, наследуемых из ромбической фазы, которые становятся ИК активными.

## 2.2. Спектры «внутренних» колебаний (эксперимент)

В табл. 1 показано отнесение частот внутримолекулярных колебаний тетраэдрических анионов (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> с учетом их позиционной симметрии в предположении, что сами тетраэдры слабо искажены в кристалле и ковалентные кислородные связи остаются «жесткими». В спектре «внутренних» (квазимолекулярных) колебаний в области частот приблизительно 300–1000 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах должно наблюдаться по шесть полос отражения при **E** || **b** и **E** || **a** и три при **E** || **c**.

На рис. 2 показан спектр отражения CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, измеренный при комнатной температуре для трех поляризаций. В двух поляризациях — **E** || **b** и **E** || **c** — в области частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  свободного тетраэдра (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> нами обнаружены все активные колебания (полоса в поляризации **E** || **b** в области частот 400 см<sup>-1</sup> очень слабая и может относиться к  $\nu_3$ ). В третьей поляризации измерения выполнены лишь в области частот 600–1000 см<sup>-1</sup>. Полосы, лежащие ниже 400 см<sup>-1</sup>, могут

Таблица 1. Отнесение частот спектра «внутренних» колебаний тетраэдрических анионов (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> в CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, T = 300 K

| Частоты свободного тетраэдра (MoO <sub>4</sub> ), см <sup>-1</sup> | Позиционная симметрия тетраэдра |                          |  | ИК наблюдаемые частоты, см <sup>-1</sup> |                                    |                                      | Раман наблюдаемые частоты, см <sup>-1</sup><br>(не поляризован) |
|--|---------------------------------|--------------------------|--|--|------------------------------------|--------------------------------------|---|
|  | $T_d$                           | $m$                      | $D_{2h}$   | <b>E</b>    <b>a</b>                     | <b>E</b>    <b>b</b>               | <b>E</b>    <b>c</b>                 |   |
| $\nu_1$<br>895   | A →                             | A ↗<br>↘                 | $A_g, B_{1g}$<br>$B_{2u}, B_{3u}$<br><b>E</b>    <b>b</b> <b>E</b>    <b>a</b>                     | 950(l), 925(t)                           | 925(l), 916(t)                     |                                      | 953, 935  |
| $\nu_2$<br>840   | $F_2$ ↗<br>↘                    | $2A'$ ↗<br>↘<br>A ↗<br>↘ | $2A_g, 2B_{1g}$<br>$2B_{2u}, 2B_{3u}$<br>$B_{2g}, B_{3g}$<br>$A_u, B_{1u}$<br><b>E</b>    <b>c</b> | 840(l), 793(t)<br>734(l), 705(t)         | 900(l), 828(t)<br>744(l), 652(t)   | 862(l), 680(t)                       | 861, 812, 740<br><br>728, 708                                   |
| $\nu_3$<br>390   | E ↗<br>↘                        | $A'$ ↗<br>↘<br>A ↗<br>↘  | $A_g, B_{1g}$<br>$B_{2u}, B_{3u}$<br>$B_{2g}, B_{3g}$<br>$A_u, B_{1u}$                             | Не измерены                              | сл. полоса<br>400 см <sup>-1</sup> | 408(l), 384(t)<br><br>370(l), 350(t) | 425, 415<br><br>373, 363  |
| $\nu_4$<br>300   | $F_2$ ↗<br>↘                    | $2A'$ ↗<br>↘<br>A ↗<br>↘ | $2A_g, 2B_{1g}$<br>$2B_{2u}, 2B_{3u}$<br>$B_{2g}, B_{3g}$<br>$A_u, B_{1u}$                         | Не измерены                              | –                                  | * не отожд.                          | 353, 332, 335<br><br>325, 317                                   |

Примечание: \* Две линии в поляризации **E** || **b** с частотами 264(l)–248(t); 192(l)–172(t) могут принадлежать и спектру «внешних» колебаний (см. рис. 2). В литературе также используется другой порядок для обозначения частот  $\nu_1 - \nu_4$ .

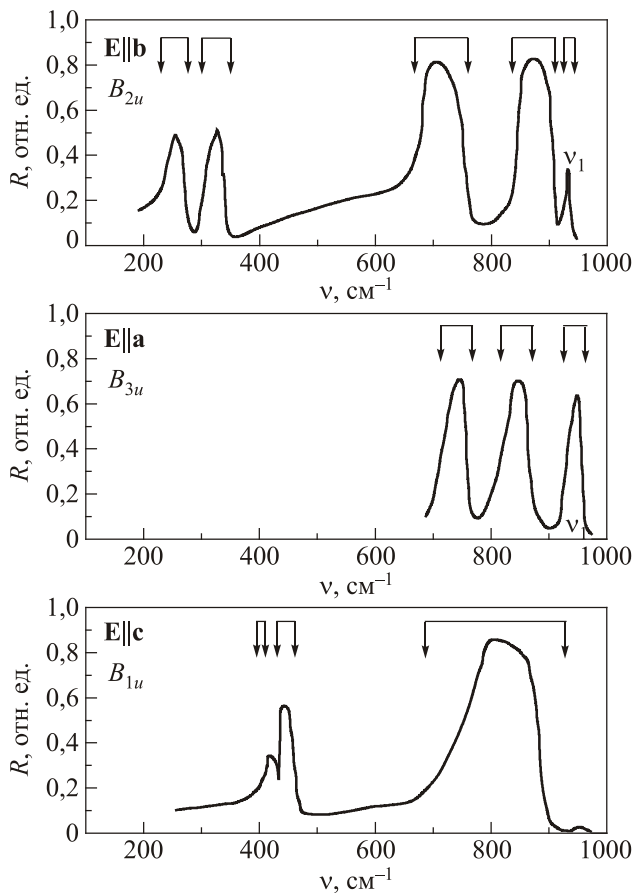


Рис. 2. ИК спектры отражения  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  в ромбической фазе ( $T = 300 \text{ K}$ ); спектральная щель в области частот 900, 700, 400, 200  $\text{cm}^{-1}$  равна 1,65, 1, 8, 25  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Стрелками обозначены продольные ( $\nu_l$ ) и поперечные ( $\nu_t$ ) частоты,  $\nu_t < \nu_l$ .

быть отнесены и к спектру «внешних» колебаний. В табл. 1 они не отождествлены, поскольку точная идентификация положения полос в области перекрытия частот «внутренних» и «внешних» (решеточных) мод затруднена.

Как следует из рис. 2 и табл. 1, использующей метод позиционной симметрии, полученные ИК спектры достаточно хорошо поляризованы. Отсюда можно сделать вывод, что отклонения решетки от ромбичности в высокотемпературной фазе незначительны. Отметим, что спектры отражения в поляризации, перпендикулярной слоям, были получены на образцах, представляющих собой пакет, склеенный из нескольких аккуратно обрешанных вдоль направлений **b** и **c** пластинок, качество отражающей поверхности такого пакета было далеко от идеального. В двух других случаях использовалась естественная плоскость скола, которая не требовала дополнительной обработки.

Высокочастотная группа полос на рис. 3 для трех поляризаций вектора **E** падающего света приведена для двух температур — комнатной и 6 К. Слабая линия *f* для поляризации **E** || **c** имеет частоту 951  $\text{cm}^{-1}$  и была

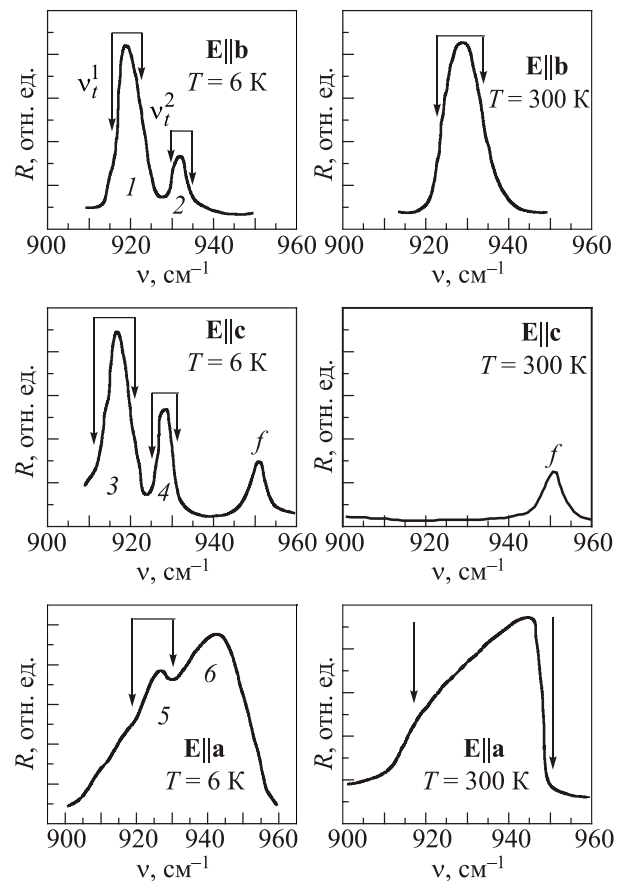


Рис. 3. Высокочастотная группа полос в ИК спектре отражения  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  выше и ниже  $T_c$ , спектральная ширина щели 1,65  $\text{cm}^{-1}$ . Запрещенная полоса *f* с частотой  $\sim 953 \text{ cm}^{-1}$  проявляется в поляризации **E** || **c**. Стрелками обозначены продольные (*l*) и поперечные (*t*) частоты,  $\nu_t < \nu_l$ .  $\nu_t^1 = 916 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_t^2 = 930 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_t^3 = 911,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_t^4 = 925,7 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_t^{1-3} = 4,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_t^{2-4} = 4,3 \text{ cm}^{-1}$ .

интерпретирована нами как запрещенная в ИК спектре, поскольку эта частота соответствует полносимметричному  $A_g$  валентному колебанию тетраэдра (соответствующая этому колебанию линия наблюдается, как и должно быть, в рамановском спектре) [15,16]. «Просачивание» в ИК спектре ромбической фазы этой мощной полосы связывалось нами с возможным нарушением альтернативного запрета, вызванного несовершенством кристалла. Однако полоса *f* с частотой 951  $\text{cm}^{-1}$  может разрешаться как продольная частота из-за отсутствия строгой перпендикулярности падающего пучка света [17]. Частотные положения линий в рамановских спектрах, указанные в табл. 1, взяты из наших работ [15,16].

При  $T = 6 \text{ K}$  в двух из трех поляризаций (рис. 3) кроме линии *f* наблюдаются дублеты из пар линий разной интенсивности, пары смещены на небольшой интервал порядка 4–5  $\text{cm}^{-1}$  (мы сравнивали поперечные частоты для четырех линий, см. подпись под рисунком). Таким образом, вместо двух аналогов полосы 928  $\text{cm}^{-1}$  в ИК спектре низкотемпературной фазы при 6 К в **k** = 0

активны по крайней мере 4 компоненты. Так как в поляризации **E** || **a** не удастся установить четкое положение полос, возможно лишь утверждать, что возникшие полосы лежат в интервале частот 920–950 см<sup>-1</sup>. Слабая полоса *f* в поляризации **E** || **c** свидетельствует, по-видимому, о наследовании в низкотемпературной фазе оси второго порядка высокотемпературной моноклинной фазы.

2.3. Спектры «внешних» колебаний (эксперимент)

Как видно из разложения (2), в каждой поляризации, доступной измерениям, в области «внешних» колебаний количество линий ромбического кристалла не превышает 4. В моноклинной ячейке их количество увеличивается за счет ИК активности тех *A<sub>u</sub>*-колебаний, которые присущи ромбической фазе.

Спектры «внешних» колебаний в дальней ИК области при низкой температуре (6 К) показаны на рис. 4. При комнатной температуре спектры уширены и не поддаются измерениям. Как видно, количество линий в спектре в каждой из поляризаций почти удвоено по сравнению с предсказанным их числом для ромбической фазы. В ДИК области спектры поглощения в поляризациях **E** || **b** и **E** || **c** частично поляризованы.

Отметим наличие дублетов на частотах 88 и 60 см<sup>-1</sup> в поляризациях **E** || **b** и **E** || **c** соответственно. Слабые линии, входящие в дублеты и квартет в поляризации **E** || **c**, описываются гауссовым профилем (рис. 4(б)).

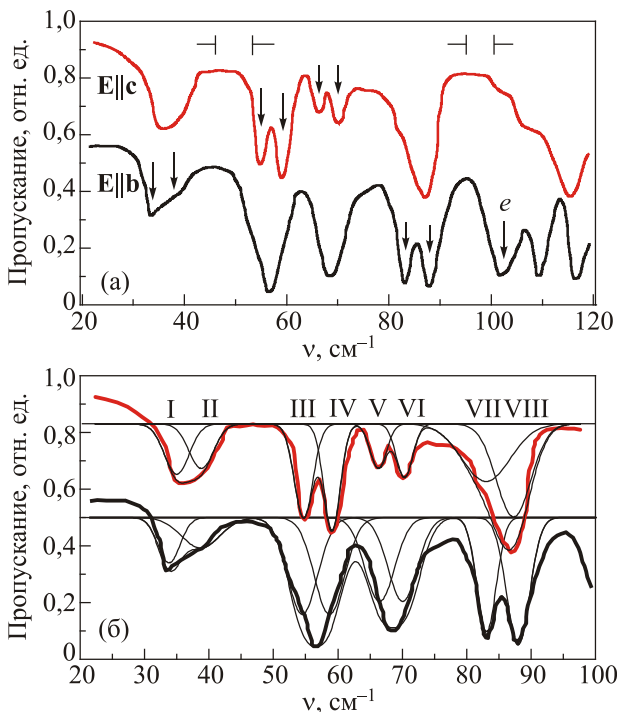


Рис. 4. Спектр пропускания кристалла CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в области частот 20–120 см<sup>-1</sup> при температуре 6 К для двух поляризаций падающего света: **E** || **b** и **E** || **c** (а); представление линий спектра как суммы гауссовых компонент (б). Полоса *e*, как предполагается, имеет электронную природу.

Частоты линий и их поляризация в плоскости {100} приведены в табл. 2.

Таблица 2. Частоты ИК спектра в дальней ИК области, показанного на рис. 4. Δ — величина интервала между компонентами дублетов

| N    | Положение пиков, см <sup>-1</sup> |                      | Δ, см <sup>-1</sup>  |                      | Полуширина, см <sup>-1</sup> |                      |
|------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
|      | <b>E</b>    <b>b</b>              | <b>E</b>    <b>c</b> | <b>E</b>    <b>b</b> | <b>E</b>    <b>c</b> | <b>E</b>    <b>b</b>         | <b>E</b>    <b>c</b> |
| I    | 33,8                              | 35,0                 |                      |                      | 4,5                          | 4,4                  |
| II   | 38,7                              | 38,8                 | 4,9                  | 3,8                  | 6,6                          | 4,5                  |
| III  | 54,5                              | 54,7                 |                      |                      | 5,5                          | 3,8                  |
| IV   | 58,7                              | 59,1                 | 4,2                  | 4,4                  | 5,5                          | 3                    |
| V    | 66,5                              | 66,3                 |                      |                      | 5                            | 3,3                  |
| VI   | 70,7                              | 70,3                 | 4,2                  | 4,0                  | 5                            | 3,3                  |
| VII  | 83,1                              | 83,0                 |                      |                      | 3,3                          | 9,1                  |
| VIII | 88,0                              | 87,3                 | 4,9                  | 4,3                  | 4,4                          | 6,6                  |

Независимые измерения, проведенные с помощью фурье-спектрометра в работе [18], показывают, что в спектре «внешних» колебаний в фазах, предшествующих низкотемпературной, нет узких линий в виде дублетов, подобных приведенным на рис. 4 в цезиевом кристалле при 6 К. Все спектры получены нами в разное время на образцах одной серии.

3. Обсуждение

3.1. Спектр «внутренних» колебаний

Далее исходим из того, что кристаллическая решетка CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Z = 2) при комнатной температуре содержит один «слой» {Dy<sup>3+</sup>MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>}<sub>∞</sub>. Фазовые переходы, которые обнаружены и исследованы в CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в работах [1,10,15,16], предполагают существование в кристалле еще двух фаз. Из этих работ следует, что в кристалле существуют три фазы: фаза 1 (50–300 К), фаза 2 (42–50 К) и фаза 3 (T < T<sub>cr</sub> ~ 42 К), спектры которых обсуждаются ниже.

При фазовых переходах в обе низкотемпературные фазы (2 и 3) происходят изменения свойств кристалла с температурным гистерезисом. При фазовом переходе в фазу 2 заметных изменений частот и интенсивностей фононных спектров в ИК области не обнаружено. Появление же в рамановском спектре возбуждения с частотой 8 см<sup>-1</sup> [16] связывается авторами с удвоением количества слоев без заметного их искажения. С другой стороны, сравнение спектров фазы 1 и фазы 3, в частности их поляризационных свойств, дает возможность сделать вполне однозначные выводы о характере искажений, происходящих при фазовых переходах.

В исходной ромбической фазе (как и в моноклинной, определенной в [10]) структура кристалла CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> имеет центр инверсии. При наличии в ячейке четырех неэквивалентных тетраэдров (местная симметрия тетраэдра (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> совпадает с позицией *m* катиона Mo<sup>6+</sup>), в ИК спектре отражения за счет резонансного взаимо-

действия должны наблюдаться по две давидовские компоненты от каждого невырожденного «внутреннего» колебания аниона. Давыдовские компоненты в ИК спектрах от пары высокочастотных тетраэдрических колебаний — аналогов невырожденного полносимметричного колебания  $\nu_1$  — расщеплены и строго поляризованы, как видно на рис. 3. Спектр, приведенный для двух температур, комнатной и вблизи 6 К, во всех трех поляризациях показывает, что количество компонент ниже 42 К по крайней мере удваивается, из чего делается вывод об удвоении количества молекул в элементарной ячейке, а также о понижении позиционной симметрии тетраэдров. Появление аналогов полосы  $\nu_1$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  означает, что нецентросимметричная квазимолекула  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  ниже 42 К занимает позицию, допускающую возникновение дипольного момента при возбуждении соответствующего колебания. В кристалле исчезает зеркальная плоскость  $m$ , которая в высокотемпературной фазе запрещает возникновение дипольного момента при направлении вектора  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , перпендикулярном  $m$ . Иными словами, позиционная симметрия аниона понизилась до  $C_1$ . Для обсуждения возможных вариантов изменения симметрии решетки ограничимся анализом только самого высокочастотного спектра — в области частот 900–950  $\text{см}^{-1}$ , в этой области при фазовом переходе изменяется число узких, хорошо разрешенных линий.

Воспользуемся логикой рассуждений, подобной изложенной выше. В табл. 3 (в скобках) указано количество формульных единиц в ячейке для фаз с разной симметрией. Напомним, что в исходной фазе ИК активный аналог полосы  $\nu_1$  наблюдается лишь для поляризаций вектора  $\mathbf{E}$  в плоскости  $m$ . При понижении симметрии до моноклинной и удвоении объема возможно появление новых компонент этой полосы в другой поляризации. Изменение спектра при понижении температуры от 300 до 6 К может быть интерпретировано следующим образом, в соответствии с табл. 3.

*Вариант 1.* При удвоении объема элементарной ячейки в рамках ромбической симметрии ИК активные аналоги полосы  $\nu_1$  должны присутствовать в трех поляризациях, соответственно, в каждой из приведенных поляризаций наблюдалось бы по одной компоненте. Однако в низкотемпературной фазе наблюдается по две

компоненты в обеих поляризациях, т.е. изменение этого участка спектра в рамках ромбической симметрии кристалла совместимо лишь с учетом объема ячейки.

*Вариант 2.* Понижение симметрии до моноклинной приводит к сохранению одной из осей второго порядка, которая либо лежит в плоскости  $m$ , либо перпендикулярна к ней. Если сохраняется ось второго порядка, которая перпендикулярна слоям ( $C_2 \parallel m$ ), то для поляризации света в плоскости скола возможна деполяризация спектра, тогда как в нашем случае имеет место его поляризация. При сохранении оси, лежащей в плоскости  $bc$ , в спектре будет возгораться по одной линии с разными частотами. Однако в каждой поляризации (рис. 3) наблюдается по паре линий, смещенных на небольшой интервал. Следует принять вариант, когда моноклинность сопровождается удвоением объема ячейки, при этом трансляция теряется в плоскости слоя. Это подтверждается и нейтронными измерениями [10]. Слабые линии в дублетах, которые возникают за счет «сворачивания» зоны Бриллюэна, возгораются со стороны высоких частот, что говорит о положительной дисперсии соответствующих ветвей. Аналог полосы  $\nu_1$ , слабо разрешенной за счет активности  $A_u$ -колебания при комнатной температуре (полоса  $f$ ) и в низкотемпературной фазе проявляется лишь в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .

Ответ на вопрос, как влияет на спектр «внутренних» колебаний фазовый переход при 50 К, дают результаты температурных измерений рамановских спектров и ИК спектров. Для более аргументированного выбора одного из двух наиболее простых вариантов воспользуемся дополнительными данными, которые получены в работах [10,15,16]. При фазовом переходе вблизи 50 К рамановский спектр частот «внутренних» колебаний квазимолекулярных комплексов практически остается неизменным. Напомним, что фазовый переход при 50 К [10,15,16] сопровождается «вмораживанием» сдвигов слоев  $\{\text{Dy}^{3+}\text{MoO}_4\}^{\infty}$  как целого в исходную структуру. Как следствие, объем исходной элементарной ячейки удваивается за счет увеличения вдвое параметра решетки в направлении, перпендикулярном слоям. При переходе в ромбическую фазу с удвоенным количеством слоев спектр «внутренних» колебаний изменяется несущественно. Это видно из рамановских спектров. Для высокочастотной группы линий (как и для

Таблица 3. Соотношения совместности, указывающие на изменение количества и поляризацию компонент  $\nu_1$  в дисимметричных фазах в ячейках с разным количеством формульных единиц, для ромбических и моноклинных фаз. В первой строке  $m$ ,  $C_1$  — локальная группа (позиционная симметрия) тетраэдрического аниона  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  в ромбической и моноклинной ячейке, содержащей 2 и 4 формульные единицы. Во второй строке указаны соотношения совместности для представлений локальной группы  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  и неприводимых представлений ромбических и моноклинных групп с разным количеством формульных единиц

| $m$ | $D_{2h}(2)$   | $C_1$            | $D_{2h}(4)$                    | $C_1$ | $C_{2h}(2)$         | $C_{2h}(4)$            |
|-----|---------------|------------------|--------------------------------|-------|---------------------|------------------------|
| $A$ | $\rightarrow$ | $B_{2u}, B_{3u}$ | $\nearrow$<br>$A_u, B_{1u}$    | $A$   | $\nearrow$<br>$A_u$ | $\rightarrow$<br>$A_u$ |
|     |               |                  | $\searrow$<br>$B_{2u}, B_{3u}$ |       | $\searrow$<br>$B_u$ | $\rightarrow$<br>$B_u$ |

всей группы линий, отнесенных к деформационным колебаниям) спектр в фазе 2 подобен спектру фазы 1. По нашим измерениям, которые здесь не приведены, при 50 К электронный спектр редкоземельного иона не испытывает заметных сдвигов (в этой области температур спектр поглощения представлен довольно широкими линиями и не поддается корректному анализу).

С другой стороны, при 42 К происходит скачкообразное изменение в энергетическом спектре иона Dy<sup>3+</sup>, который связывается с понижением энергии его основного состояния, т.е. именно при этой температуре происходит ПЭЯТ. По данным рамановских измерений, при этой же температуре происходит перестройка спектра «внутренних» колебаний. Кроме того, при 42 К обнаружены существенные аномалии в упругих свойствах [1]. По результатам работы [10], фаза, которая реализуется в результате ПЭЯТ в CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, является моноклинной и имеет учетверенную по сравнению с исходной (300 К) фазой ячейку.

Учитывая все изложенное выше, будем исходить в дальнейших рассуждениях из того факта, что фазовый переход в самую низкотемпературную фазу 3 «стартует» в кристалле, элементарная ячейка которого содержит два слоя {Dy<sup>3+</sup>MoO<sub>4</sub>}<sub>∞</sub><sup>2-</sup>, а слой слабо искажен относительно структуры при комнатной температуре. При ПЭЯТ происходит искажение слоев {Dy<sup>3+</sup>MoO<sub>4</sub>}<sub>∞</sub><sup>2-</sup>, что проявляется в ИК спектрах внутренних колебаний (как и в рамановских спектрах). Отметим, что в процессе сдвигов и деформации слоев происходит также деформация и цезиевого полиэдра, вследствие того, что вершинные кислороды одних и тех же тетраэдров входят в полиэдры, сформированные в виде восьми-вершинников вокруг РЗ ионов, как и 12 вершинников вокруг одновалентных ионов цезия.

Заметим, что симметрические координаты, соответствующие смещениям, которые «нарушают» ромбическую симметрию и которые совместимы с A<sub>u</sub>-типом колебаний, условно можно представить как смещения элементов решетки (например, слоев как целого в ячейке с двумя слоями {Dy<sup>3+</sup>MoO<sub>4</sub>}<sub>∞</sub><sup>2-</sup> либо смещения металлических ионов), при которых не сохраняется центр симметрии ячейки, и сопряженные с этими смещениями комбинации разворотов тетраэдров, сохраняющие оси (ось) второго порядка.

Таким образом, выбор структуры ниже 42 К — вариант 2. Произошедшее при 50 К удвоение слоев в элементарной ячейке осталось «незамеченным» для фононного спектра в области высоких частот (это убедительно демонстрируют температурные зависимости рамановских спектров). ИК спектр в фазе 3 по виду соответствует спектру моноклинного кристалла с удвоенным объемом ячейки. Отсюда вытекает следующее утверждение. Удвоение количества слоев в элементарной ячейке кристалла при 50 К (без заметного их искажения) не приводит к ПЭЯТ. Кооперативная неустойчивость ре-

шетки возникает за счет дополнительных искажений в слоях, которые происходят при более низкой температуре.

Сопоставление данных по температурным изменениям спектров поглощения [1,13–16], ИК спектров и рамановских спектров позволяет заключить, что в процессе ПЭЯТ имеют место искажения кислородных полиэдров, окружающих РЗ ионы. Деформация слоев {Dy<sup>3+</sup>MoO<sub>4</sub>}<sub>∞</sub><sup>2-</sup> сопровождается упругими аномалиями, которые обнаружены в [1]. В процессе кооперативного упорядочения симметрия кристалла понижается от ромбической до моноклинной. В результате ячейка удвоена как вдоль направления *a*, перпендикулярного слоям, так и вдоль направления *b* в слое [10], при этом ось моноклинности лежит в слое, что согласуется с нашими выводами.

### 3.2. Спектр «внешних» колебаний

Спектр поглощения цезиевого молибдата в дальней ИК области получен нами для самой низкотемпературной фазы (фазы 3). Как видно на рис. 4, спектр в дальней ИК области для двух поляризаций при 6 К содержит количество линий, по крайней мере удвоенное по сравнению с предсказанным для высокотемпературной фазы. Он представлен не только парой линий 36–40 см<sup>-1</sup>, которые в работах [2–4] приписывались колебаниям слоев как целого для двух поляризаций, но и целой группой полос, которые, по-видимому, соответствуют смещениям катионов и разворотам анионов. Обратимся к результатам измерений ИК спектров, полученных нами в области частот 20–120 см<sup>-1</sup>.

В области частот «внешних» колебаний наблюдается 4 полосы при 300 К и 6 широких бесструктурных полос в фазе 2. Количество линий в фазе 3 увеличивается до 12. Результаты наших температурных измерений рамановских спектров также показывают изменение количества линий в области частот 20–120 см<sup>-1</sup> от 4 до 12. Хотя общее количество линий в спектре «внешних» колебаний нами точно не установлено (для этого нужны измерения в трех поляризациях и в более широком интервале частот), из приведенных данных видно, что спектр не противоречит предположению о мультипликации объема в четыре раза и понижений симметрии до моноклинной. Отметим, что колебательное представление в рамках моноклинной ячейки с учетверенным объемом содержит большее число нормальных мод, относящихся к «внешним» (решеточным) колебаниям, чем исходная ромбическая фаза, разложение (2). Действительно, для моноклинной пространственной группы P2<sub>1</sub>/c для «внешних» колебаний оно имеет вид

$$N_{\text{ex}} = N_{\text{trans}} + N_{\text{rot}} = 10B_u^{\text{trans}} + 6B_u^{\text{rot}} + 11A_u^{\text{trans}} + 6A_u^{\text{rot}} + 12B_g^{\text{trans}} + 12A_g^{\text{trans}} + 6A_g^{\text{rot}} + 6B_g^{\text{trans}}. \quad (3)$$

В отличие от спектра «внутренних» колебаний, наблюдаемый нами низкочастотный спектр «внешних» колебаний (рис. 4) при 6 К деполаризован. Узкие линии, входящие в хорошо разрешенные дублеты, по-видимому, представляют собой возбуждения, которые возникают в фазе 3 вследствие снятия запрета за счет «сворачивания» зоны Бриллюэна либо активации колебаний типа  $A_u$  в моноклинной фазе. К низкочастотным колебаниям смешанной природы отнесены частоты в области  $159 \text{ см}^{-1}$  в работе [18], по аналогии с калиевым молибдатом. Более низкочастотный спектр, по-видимому, также содержит полосы такой природы.

И, наконец, учтем, что количество позиций общего положения для моноклинной ячейки равно четырем, тогда как удвоенная по объему ячейка фазы 3, происходящая из фазы 2, включает 8 формульных единиц. Отсюда с неизбежностью следует, что в фазе 3 восемь ян-теллеровских центров (ЯТ центров) распределены по двум группам: каждые 4 энергетически эквивалентных ЯТ центра связаны элементами симметрии (порядок фактор-группы равен 4), но энергетически неэквивалентные ЯТ центры никакими элементами симметрии не связаны. Здесь под ЯТ центрами условно подразумеваются восьмивершинные полиэдры, образованные вокруг ионов  $\text{Dy}^{3+}$  кислородами, которые входят в молекулы  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ . Каждая пара полиэдров, которые становятся энергетически неэквивалентными, характеризуется спектром частот, которые могут не совпадать.

Из табл. 3 видно, что между компонентами дублетов интервалы близки и составляют  $4\text{--}4,5 \text{ см}^{-1}$ . На такой же интервал смещены пары дублетов в области частот «внутренних» колебаний (подпись под рис. 3). Возможны два варианта для его объяснения.

1. «Наследование» энергетического сдвига на всех степенях свободы отражает энергетическую неэквивалентность фрагментов структуры в соседних слоях, которые стали неэквивалентными при фазовом переходе вблизи 50 К. Это позволяет наблюдать в  $\mathbf{k} = 0$  смещенные на небольшой интервал компоненты.

2. В каждом слое имеются пары РЗ элементов, прежде связанных центром инверсии, которые перестают быть энергетически эквивалентными. Возникшая дублетная структура спектра, возможно, отражает слабую энергетическую неэквивалентность полиэдров, принадлежащих ранее двум соседним «однотипным» ЯТ центрам.

Выводы, изложенные выше, сделаны на основании результатов ИК измерений фононных спектров, дополненных данными о поведении рамановских спектров. Более поздние данные показали их качественное совпадение с результатами структурных исследований  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  методом рассеяния нейтронов. В [10] приведена пространственная группа кристалла  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  в интервале температур  $42\text{--}50 \text{ К}$ ,  $D_{2h}^8$ , которая включает два слоя  $\{\text{Dy}^{3+}\text{MoO}_4\}^{2-}_\infty$ . Ниже  $T_{\text{cr}}$  симметрия по-

нижается до centrosymmetric моноклинной, удвоенной вдоль направления  $b$  (малый параметр в слое).

Сравнение мотивов структуры для всех трех фаз, построенных с использованием координат атомов, позволяет установить характер изменения расположения как тетраэдрических анионов, так и катионов в слоях. Из данных работы [10] следует, что кроме разворотов тетраэдрических анионов наиболее заметными ниже  $42 \text{ К}$  являются изменения положения ионов цезия. Таким образом, развороты тетраэдрических анионов провоцируют сдвиги из прежних положений равновесия как РЗ ионов, так и ионов Cs, что делает низкотемпературный мотив  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  подобным мотиву  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  [19].

### 3.3. Сравнение спектра «внешних» колебаний рубидиевого и цезиевого молибдатов

Сравним спектр «внешних» колебаний для рубидиевого  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  и цезиевого  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  молибдатов. Эти кристаллы при комнатной температуре неизоструктурны. Однако при понижении температуры вследствие фазовых переходов в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  происходят такие структурные изменения, которые позволяют обнаружить общие особенности цезиевого кристалла и рубидиевых молибдатов.

Кристалл  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  претерпевает структурный фазовый переход при  $T_{\text{cr}}^1 = 18 \text{ К}$  [20,21]. По данным измерений спектра оптических возбуждений ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  установлено, что при фазовом переходе расщепление квазидублета основного мультиплета увеличивается от  $17$  до  $36 \text{ см}^{-1}$ , и это позволило интерпретировать данный фазовый переход как ПЭЯТ.

Для дальнейшего обсуждения укажем, что выше  $T_{\text{cr}}^1$  из-за наличия в ромбической элементарной ячейке двух трансляционно-неэквивалентных слоев в фононном спектре  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  существуют «квазиакустические» колебательные ветви со щелью в центре зоны Бриллюэна. Эти колебания являются активными в ИК спектре поглощения, так как центр симметрии находится внутри слоев  $\{\text{Dy}^{3+}\text{MoO}_4\}^{2-}_\infty$ . При таких колебаниях возможно возникновение дипольного момента, и их можно наблюдать в спектре в трех поляризациях. Заметим, что отсутствие трансляционной эквивалентности соседних слоев не исключает различия в константах связи подрешетки ионов  $\text{Rb}^+$  с комплексами  $\{\text{Dy}^{3+}\text{MoO}_4\}^{2-}_\infty$  для соседних слоев.

Для установления структуры низкоэнергетического спектра возбуждений кристалла  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  нами были измерены спектры пропускания в ДИК диапазоне  $13\text{--}40 \text{ см}^{-1}$  при температурах  $\sim 20,4$  и  $6 \text{ К}$  (см. рис. 5). Выше  $T_{\text{cr}}^1$  спектр представлен тремя достаточно узкими линиями с энергиями  $18,5$ ,  $25$  и  $35 \text{ см}^{-1}$ , двумя широкими линиями с энергиями в максимумах  $\sim 22$  и  $28 \text{ см}^{-1}$ , а также слабыми линиями с частотами  $20$ ,  $23$  и  $26 \text{ см}^{-1}$ .



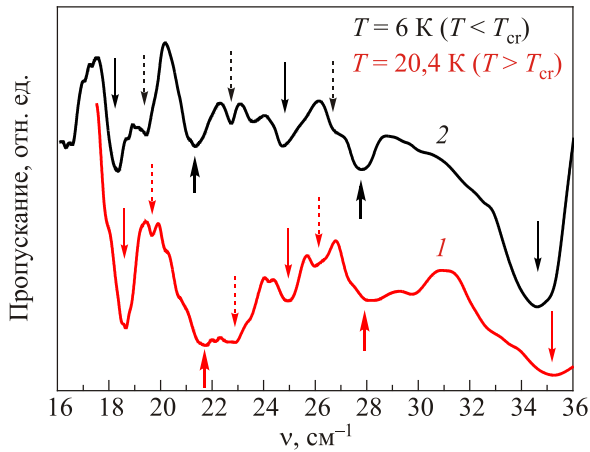


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Спектр пропускания кристалла  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  при температуре выше структурного фазового перехода ( $T = 20,4 \text{ K}$ ) (красная кривая (1)). Спектр пропускания кристалла  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  при температуре ниже структурного фазового перехода ( $T = 6 \text{ K}$ ) (черная кривая (2)). Сплошными стрелками ( $\downarrow$ ) указаны линии, соответствующие «квазиакустическим» колебательным ветвям в центре зоны Бриллюэна, пунктирными — положение частот колебательных ветвей на границе зоны Бриллюэна, рассчитанные с использованием одномерной модели. Положения электронных полос (предположительно) указаны стрелками ( $\uparrow$ ).

Чтобы выделить колебательные степени свободы, мы сравнили значения частот колебательных мод кристалла  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  с соответствующими частотами изоструктурных кристаллов  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$  [22–24]. Две низкочастотные полосы  $18,5$  и  $25 \text{ см}^{-1}$  отнесены к колебательным ветвям в центре зоны.

В модели, которая используется для расчета, предполагается, что частоты наблюдаемых мод в кристалле  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  определяются сдвиговыми колебаниями слоев щелочных ионов и комплексов  $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]^-$ , и для описания обсуждаемых колебаний можно использовать модель линейной цепочки с четырьмя атомами в элементарной ячейке [4,24]. При замене щелочных или редкоземельных ионов их аналогами соответствующие частоты и силовые постоянные мало изменяются. Последние обусловлены как одинаковой валентностью щелочных ионов, расположенных слоями между  $\{\text{Dy}^{3+}\text{MoO}_4\}^-$ , так и близостью параметров решетки. Таким образом, для оценки низкочастотного края фононного спектра обсуждаемых слоистых кристаллов одномерная модель вполне обоснована (подробно см. [4,24]).

Результаты расчета низкочастотного спектра рубидиевого молибдата схематически показаны на рис. 6. Видно, что при «сворачивании» зоны Бриллюэна вдоль оси  $b$  для кристаллов с двумя слоевыми пакетами в  $\mathbf{k}=0$  ожидается возникновение дублетов, которые в двух

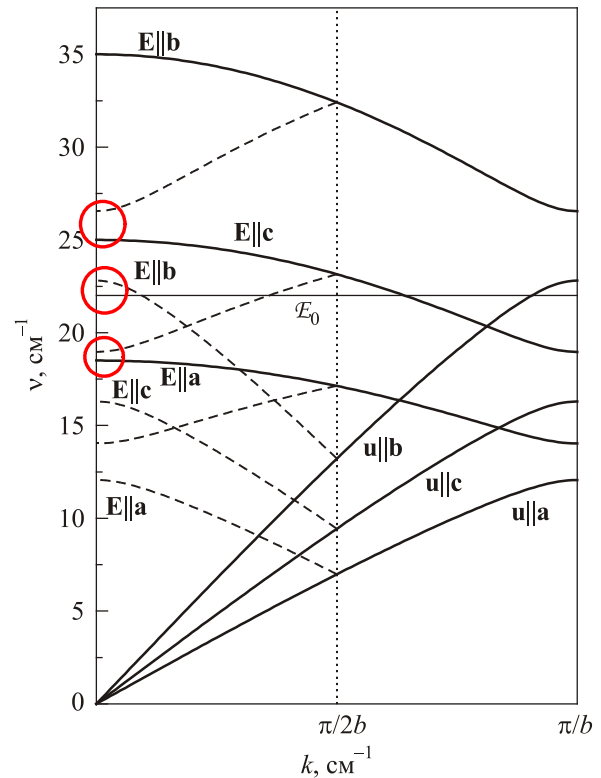


Рис. 6. Дисперсионные кривые низкоэнергетического колебательного спектра кристалла  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ , рассчитанные с использованием одномерной модели. Пунктирные линии демонстрируют возникновение малых интервалов в ДИК спектре в случае снятия запрета по  $\mathbf{k}$ . Горизонтальная линия — положение (предположительно) электронного уровня ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

поляризациях (при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) разнесены на интервал от  $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$  до  $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ .

Действительно, в спектре пропускания  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ , как выше, так и ниже температуры  $T_{\text{cr}}^1$  наблюдаются дублеты в областях частот  $18,5$ – $19,5$ ,  $21,8$ – $22,8$  и  $25$ – $26,6 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 5). Отметим также, что колебательная мода с энергией  $35 \text{ см}^{-1}$  не должна наблюдаться в спектре поглощения, так как она соответствует продольным колебаниям  $\{\text{Dy}^{3+}\text{MoO}_4\}^-$  в направлении, перпендикулярном к их плоскостям. Отсюда следует вывод, что кристалл  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  имеет не орторомбическую, а моноклинную кристаллическую решетку в обеих фазах. При этом ось второго порядка кристалла находится в плоскости  $ac$ .

Что же касается отождествления полос электронного происхождения, то возможно лишь их условное отнесение (эксперимент во внешнем магнитном поле нами не проводился). Из данных по спектрам поглощения в оптическом диапазоне [20] положение спутника электрон-фононной природы смещается от  $18$  до  $36 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что в спектре поглощения наблюдается двухчастичный процесс на границе зоны Бриллюэна, нет оснований ожидать точного совпадения частот спутников в спектрах поглощения и частот линий в

$k = 0$  (данные ДИК спектра). Две широкие полосы — вблизи  $22\text{--}24$  и  $26\text{--}30\text{ см}^{-1}$  — по нашему мнению, могут быть отнесены к полосам электронной либо «смешанной» природы.

Кратко обсудим изменения в низкочастотном спектре в области спектра «внешних» колебаний  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  в результате ПЭЯТ — сравним спектры выше и ниже  $T_{\text{cr}}^1$ . Полосы поглощения с энергиями максимумов  $18$ ,  $25$  и  $35\text{ см}^{-1}$ , а также слабые полосы в дублетах не изменяют частоту при переходе из высокотемпературной в низкотемпературную фазу. Видоизменяется спектр вблизи полос  $22$  и  $26\text{ см}^{-1}$  и крыло полосы вблизи  $36\text{ см}^{-1}$ .

Отметим, что поглощение электронной природы ниже температуры структурного фазового перехода в области частот  $22\text{ см}^{-1}$  сохраняется, равно как и вблизи  $26\text{ см}^{-1}$  выше этой температуры. Эти полосы поглощения уменьшаются по интенсивности, существенно сужаются и незначительно смещаются в низкочастотную область, но полностью не исчезают. Для корректной интерпретации их поведения необходимы более подробные температурные и поляризационные измерения, а также анализ формы линии.

По нашему мнению, их наблюдение в спектрах обеих фаз можно объяснить двухфазностью кристалла. Тогда обе фазы реализуются в виде суперпозиции двух состояний. Из-за сильной динамической связи первого возбужденного состояния ионов  $\text{Dy}^{3+}$  с колебаниями кристаллической решетки в основном состоянии РЗ ионов реализуется двухъямный адиабатический потенциал. Минимумы адиабатического потенциала разделены небольшим барьером, и система с определенной долей вероятности находится в обоих минимумах адиабатического потенциала. Следует отметить, что аналогичное поведение наблюдается и в кристалле  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  при структурном фазовом переходе ( $T_s = 14\text{ К}$ ) [23,25].

В подтверждение этого соображения говорят исследования спектров ЭПР [26]. В спектре ЭПР при повышении температуры до  $8\text{ К}$  возникает новая полоса поглощения. Авторы проведенного исследования возникновения дополнительной полосы объяснили термической заселенностью первого штарковского уровня ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Однако оценки термической заселенности этого уровня, который, согласно оптическим измерениям, отстоит от основного состояния на интервал  $36\text{ см}^{-1}$ , дают пренебрежимо малую величину. Таким образом, можно допустить, что дополнительная полоса возникает из-за нахождения системы в двух минимумах адиабатического потенциала в основном состоянии ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в так называемом бимодальном состоянии.

С другой стороны, в случае ПЭЯТ предполагается квадратичная связь электронной координаты с координатами смещения (в отличие от обычного кооператив-

ного эффекта Яна–Теллера). Количественных доказательств существенной линейной динамической связи в исследованных электронных и колебательных состояниях нами не получено — как в более ранних исследованиях, так и в настоящей работе. Эксперименты же во внешних магнитных полях и в условиях внешней (зависящей от мощности) накачки микроволновым излучением указывают на нелинейный характер взаимодействий электронных и колебательных степеней свободы.

В заключение еще раз подчеркнем, что как в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ , так и в  $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$  дублетная структура ДИК спектра является проявлением их слоистости: элементарная ячейка в обеих низкотемпературных фазах при  $6\text{ К}$  и фазах, предшествующих ПЭЯТ, содержит два слоя, однако проявляется этот факт по-разному. Удвоение параметра ячейки в результате ПЭЯТ происходит, по-видимому, вдоль *параметра* внутри слоя [10]. Локальные искажения вокруг ионов  $\text{Dy}^{3+}$  определяются разворотами тетраэдрических анионов в полиэдрах  $[\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2]_{\infty}^{-}$ .

#### 4. Выводы

Особенность ПЭЯТ в щелочно-редкоземельных слоистых молибдатах состоит в том, что при этом фазовом переходе в них происходит упорядочение локальных искажений нескольких ЯТ центров, входящих в элементарную ячейку. Более того, в элементарной ячейке низкотемпературной фазы (как установлено в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  ниже  $T_{\text{cr}} = 42\text{ К}$ ) ЯТ центров становится в два раза больше, чем в исходной фазе (8 и 4 соответственно). Поэтому исследуемые структуры следует отнести к «многоподрешеточным» (по аналогии с магнитными системами) ЯТ кристаллам.

Вследствие понижения симметрии кристалла до моноклинной, которое сопровождается удвоением размера исходной ромбической ячейки вдоль малого параметра, ЯТ центры становятся энергетически-неэквивалентными. Формально это следствие того, что в низкотемпературной фазе отношение количества позиций общего положения к порядку фактор-группы равно 2. Кроме структурных и трансляционных доменов, по-видимому, в окрестности температур вблизи температуры фазового перехода в кристалле возникает еще один тип доменов за счет потери инверсии в отдельных позициях — инверсия «теряется» спонтанно в разных точках исходной решетки (через одну), при этом кристалл разбивается на упорядоченные области случайным образом. Такие выводы следуют из симметричного рассмотрения ПЭЯТ в  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  и нейтронографических данных в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ . В окрестности фазового перехода типа ПЭЯТ в слоистой ромбической структуре может возникнуть несоизмерная фаза [27] (которая, например, индуцируется колебаниями  $A_g$ -типа). Такая фаза, возможно, обнаружена в  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  [28]. Экспери-

менты, проведенные в условиях микроволновой накачки в магнитном поле [29] на изоструктурном соединении KEr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, могут иметь в связи с изложенными соображениями несколько иную интерпретацию.

В работе приведены дополнительные аргументы в пользу подобия формирования низкоэнергетических фонных спектров в CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и RbDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Однако для объяснения механизма ПЭЯТ в этих кристаллах динамическим взаимодействием низкочастотных фонных и электронных степеней свободы необходимо учитывать и другие факторы. В частности, анализ изменений как низкочастотных, так и высокочастотных фонных спектров позволяет высказать следующее непротиворечивое утверждение. ПЭЯТ в этих структурах, по-видимому, реализуется благодаря смешанным колебаниям с низкими частотами, которые провоцируют сдвиги из положения равновесия одно- и трехвалентных ионов, и как следствие, скоррелированные развороты тетраэдрических анионов, их окружающих.

В заключение приносим глубокую благодарность В.С. Курносову за полезные замечания.

1. Г.А. Звягина, В.Д. Филь, Ю.Н. Харченко, Н.М. Нестеренко, *ФНТ* **30**, 318 (2004) [*Low Temp Phys.* **30**, 236 (2004)].
2. В.И. Кутько, Ю.Н. Харченко, Н.М. Нестеренко, А.А. Гуркас, *ФНТ* **22**, 785 (1996) [*Low Temp Phys.* **22**, 603 (1996)].
3. В.И. Кутько, *ФНТ* **24**, 383 (1998) [*Low Temp Phys.* **24**, 291 (1998)].
4. С.Н. Попережай, Н.С. Бондарь, В.И. Кутько, А.С. Ковалев, *ФНТ* **40**, 1093 (2014) [*Low Temp Phys.* **40**, 854 (2014)].
5. В.И. Кутько, В.И. Фомин, Н.М. Нестеренко, А.И. Звягин, Ю.А. Попков, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков, вып. IV (1969), с. 203.
6. В.М. Науменко, В.И. Фомин, В.В. Еременко, *Приборы и техника эксперимента* **5**, 223 (1967).
7. Дж. Филипс, *Оптические спектры твердых тел*, Мир, Москва (1969).
8. М.В. Белоусов, Д.В. Погарев, *Оптика и спектроскопия* **38**, 1018 (1975).
9. В.А. Винокуров, П.В. Клевцов, *Кристаллография* **17**, 127 (1972).
10. E.N. Khatsko, A. Zheludev, J.M. Tranquada, W.T. Klooster, A.M. Knigavko, and R.C. Srivastava. *Fiz. Nizk. Temp.* **30**, 184 (2004) [*Low Temp Phys.* **30**, 133 (2004)].
11. В.К. Рыбаков, В.К. Трунов, В.И. Спицын, *ДАН* **192**, №2, 369 (1970).
12. Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов, *ДАН* **177**, №6, 1133 (1967).
13. Н.М. Нестеренко, В.И. Кутько, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 1192 (1978) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **4**, 562 (1978)].
14. Н.М. Нестеренко, В.И. Фомин, В.И. Кутько, А.И. Звягин, *Препринт 26–82, ФТИНТ АН Украины*, Харьков (1982).
15. В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, Н.М. Нестеренко, В.И. Фомин, *Оптика и спектроскопия* **68**, 557 (1990).
16. В.И. Фомин, В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, Н.М. Нестеренко, *ФТТ* **31**, 266 (1989).
17. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973).
18. S.S. Gerashchenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.N. Kharchenko, V.I. Kutko, N.M. Nesterenko, L. Macalik, K. Germanovic, and J. Hanuza, *J. Mol. Struct.* **563–564**, 359 (2001).
19. П.В. Клевцов, Р.Ф. Клевцова, *Журн. структурн. химии* **18**, 419 (1977).
20. И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **4**, 381 (1978)].
21. И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко, *ФНТ* **6**, 112 (1980) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **6**, 55 (1980)].
22. Н.С. Бондарь, С.Н. Попережай, В.И. Кутько, *ФНТ* **36**, 403 (2010) [*Low Temp Phys.* **36**, 317 (2010)].
23. В.И. Кутько, *ФНТ* **31**, 3 (2005) [*Low Temp Phys.* **31**, 1 (2005)].
24. S. Poperezhai, P. Gogoi, N. Zubenko, K. Kutko, V.I. Kutko, A.S. Kovalev, and D. Kamenskyi, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 095402 (2017).
25. D. Mihailovic, J. F. Ryan, and M. C. K. Wiltshire, *J. Phys. C* **20**, 3047 (1987).
26. М. И. Кобец, Е.Н. Хацько, К.Г. Дергачев, П.С. Калинин, *ФНТ* **36**, 767 (2010) [*Low Temp Phys.* **36**, 611 (2010)].
27. N.M. Nesterenko and Yu.M. Kharchenko, *arXiv:1407.2177*, wed. 9, Jul. (2014).
28. Ю.Н. Харченко, *ФНТ* **22**, 394 (1996) [*Low Temp Phys.* **22**, 306 (1996)].
29. В.И. Кутько, М.И. Кобец, *ФНТ* **22**, 1477 (1996) [*Low Temp Phys.* **22**, 1099 (1996)].

#### IR reflection and absorption spectra in CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> at cooperative Jahn–Teller effect

V.I. Kutko, N.M. Nesterenko, N.S. Zubenko, S.N. Poperezhai, K.V. Kutko, and A.V. Eremenko

IR and FIR reflection and absorption spectra of the layered crystal CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> are measured at a temperature range of 6–300 K. The changes are discussed found in the phonon spectra at the low-temperature phase transition and the characteristic vibrations also that provoke a collective instability of the type of the cooperative Jahn–Teller effect in CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and in the other layered alkali-rare-earth molybdates. At the discussion of the FIR spectra in CsDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, we used data obtained in the frequency range 16–40 cm<sup>-1</sup> for RbDy(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

PACS: 78.30.-j Infrared and Raman spectra;  
75.25.Dk Orbital, charge, and other orders, including coupling of these orders;  
71.70.Ej Spin-orbit coupling, Zeeman and Stark splitting, Jahn–Teller effect.

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