Физика низких температур, 1996, т. 22, № 7, с. 785–792

Спектр низкочастотных возбуждений в системе $KY(MoO_4)_2$–$KEr(MoO_4)_2$

В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, Н. М. Нестеренко, А. А. Гурскас

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

Статья поступила в редакцию 23 октября 1995 г., после переработки 12 января 1996 г.

Измерены низкочастотные ИК спектры пропускания системы изоструктурных кристаллов $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ (x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0) в диапазоне 13–40 см$^{-1}$. Проведена интерпретация колебательных низкочастотных мод. Показано, что колебательный спектр кристаллов хорошо описывается в рамках одномерной модели. Высказывается предположение о кроссовом расщеплении низкочастотных акустических ветвей спектра за счет взаимодействия с нижайшим электронным возбуждением ионов Er^{3+}.

Виміряно низькочастотні ІЧ спектри пропускання системи ізоструктурних кристалів $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ (x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0) в діапазоні 13–40 см$^{-1}$. Проведено інтерпретацію коливальних низькочастотних мод. Показано, що коливальний спектр кристалів добре описується в рамках одновимірної моделі. Висловлюється припущення про кросове розщеплення низькочастотних акустичних гілок спектра за рахунок взаємодії з найнижчим електронним збудженням іонів Er^{3+}.

Кристаллы, исследуемые в настоящей работе, являются представителями редкоземельных двойных молибдатов (РДМ) ромбической сингонии (пространственная группа D_{2h}^{14}, a = 5,07 Å, b = 18,23 Å, c = 7,95 Å для $KY(MoO_4)_2$ и a = 5,063 Å, b = 18,25 Å, c = 7,91 Å для $KEr(MoO_4)_2$, Z = 4 [1,2]).

Интерес к исследованию физических свойств этого класса соединений обусловлен несколькими причинами. Характерной особенностью РДМ является их выраженная слоистость. Структуры предельных и смешанных соединений могут быть представлены в виде слоев $\{R(MoO_4)_2^-\}_{\infty\infty}$ (где R — редкоземельный ион), которые чередуются со слоями щелочного металла вдоль максимального параметра b кристаллической решетки. В соединениях РДМ, содержащих некоторые редкоземельные ионы (Dy и Ho), при низких температурах проявляется структурная неустойчивость типа кооперативного эффекта Яна—Теллера (КЭЯТ) [3,4]. Особенность КЭЯТ в РДМ — антиферродисторсионный тип упорядочения ян-теллеровских (ЯТ) подрешеток [5]. Зависимость температуры фазового перехода от концентрации диамагнитной примеси в системе $KY(MoO_4)_2$—$KDy(MoO_4)_2$ была исследована в работе [6].

В кристалле $KEr(MoO_4)_2$ КЭЯТ не происходит вплоть до $T \approx 2$ K. Однако в магнитном поле из-за изменения волновой функции основного состояния в результате перемешивания нижайшего и возбужденного крамерсовых дублетов индуцируется структурный фазовый переход типа КЭЯТ [7,8].

Энергетический спектр иона эрбия содержит низколежащие уровни, которые попадают в область низкочастотных фононных возбуждений. Поскольку механизм КЭЯТ обусловлен динамической электрон-фононной связью на низкоэнергетических состояниях, представляет интерес исследование особенностей формирования низкоэнергичных электронных и фононных возбуждений. В настоящей работе изучались спектры пропускания $KEr(MoO_4)_2$, а также $KY(MoO_4)_2$ и смешанных соединений $KY(MoO_4)_2$—$KEr(MoO_4)_2$ в области энергий 13–40 см$^{-1}$. Измерены и проинтерпретированы инфракрасные (ИК) спектры пропускания монокристаллов состава $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ для x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 для поляризаций падающего света $E \parallel a$, $E \parallel c$. Основные измерения проведены при 6 K, отдельные участки спектра исследовались в широкой области температур. Проведены измерения спектров пропускания кристаллов с x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,6; 0,7; 1,0 в види-

© В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, Н. М. Нестеренко, А. А. Гурскас, 1996

мой области спектра для переходов $^4I_{15/2}$—$^4S_{3/2}$ внутри f-оболочки иона Er^{3+}.

Кристаллы были получены методом спонтанной кристаллизации в виде пластинок толщиной не более 1 мм. Концентрация примеси в смешанных соединениях принималась равной содержанию компонент в исходной шихте.

Для измерения спектров пропускания в дальней инфракрасной области (ДИК) использовался вакуумный ИК спектрометр дифракционного типа. В качестве детектора в исследуемом частотном диапазоне (13–40 $см^{-1}$) применялся охлаждаемый приемник InSb. Спектры в видимой области измерялись на установке с использованием ДФС-12 и регистрировались в схеме счета фотонов с помощью ФЭУ.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны спектры $KEr(MoO_4)_2$ и $KY(MoO_4)_2$ для поляризаций E ∥ a и E ∥ c при температуре 6 K. В спектре пропускания $KY(MoO_4)_2$ наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с частотами $\nu_1(Y) = 18{,}7$ $см^{-1}$ (в поляризации E ∥ a) и $\nu_2(Y) = 28{,}2$ $см^{-1}$ (в поляризации E ∥ c). Кристалл $KEr(MoO_4)_2$ имеет более сложный спектр. В поляризациях E ∥ a и E ∥ c в спектре

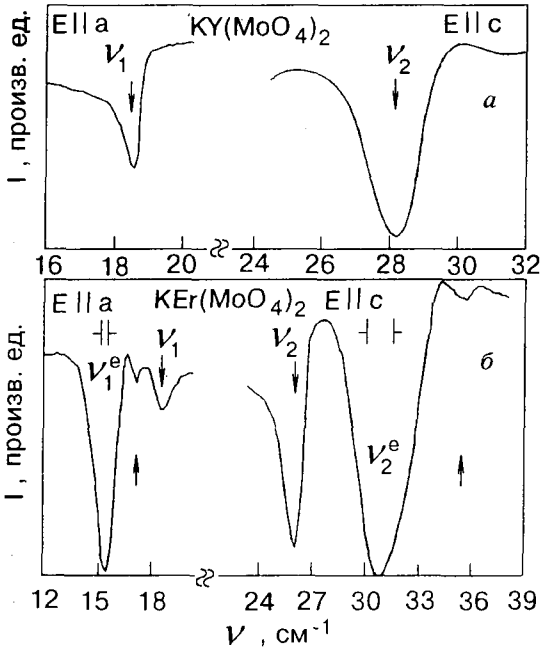

Рис. 1. Вид спектров пропускания $KY(MoO_4)_2$ (*а*) и $KEr(MoO_4)_2$ (*б*) в области частот 12–35 $см^{-1}$ при температуре 6 K для двух поляризаций падающего света E ∥ a и E ∥ c.

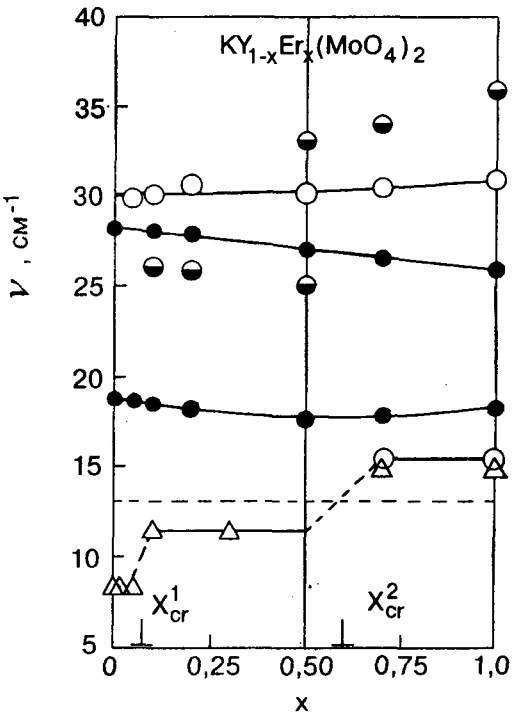

Рис. 2. Концентрационные зависимости максимумов полос поглощения в спектрах кристаллов $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$: $x = 0$; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0) при температуре 6 K: данные работы [9] (△); фононные (●) и электронные (○) возбуждения; слабые спутники (○).

$KEr(MoO_4)_2$ имеются аналогичные полосы $\nu_1(Er)$ и $\nu_2(Er)$ с частотами 18,5 и 26 $см^{-1}$ соответственно. Кроме того, в спектре $KEr(MoO_4)_2$ наблюдаются интенсивные линии, максимумы которых в неполяризованном свете близки к частотам $\nu_1^e = 15{,}4$ $см^{-1}$ и $\nu_2^e = 30{,}5$ $см^{-1}$. В поляризованных спектрах частоты максимумов этих линий несколько отличаются из-за слабого расщепления давыдовских компонент ($\nu_2^e = 30{,}7$ $см^{-1}$, в поляризации E ∥ c, рис. 1). В дальнейшем обсуждается поведение деполяризованных полос поглощения, поскольку отличие их частот в разных поляризациях мало. Со стороны больших частот по отношению к линиям ν_1^e и ν_2^e в спектре $KEr(MoO_4)_2$ наблюдаются слабые спутники, указанные на рисунке стрелками.

В $KY(MoO_4)_2$ полосы ν_1^e и ν_2^e не наблюдаются, добавление же небольшого количества Er^{3+} в $KY(MoO_4)_2$ приводит к появлению в спектре полосы с частотой ν_2^e (рис. 2). Зависимость частот возбуждений с энергиями ν_1^e и ν_2^e от концентрации различная. Самое низкоэнергетичное возбуждение ν_1^e при разбавлении $KEr(MoO_4)_2$ ионами Y^{3+} не изменяет своего частотного положения в интер-

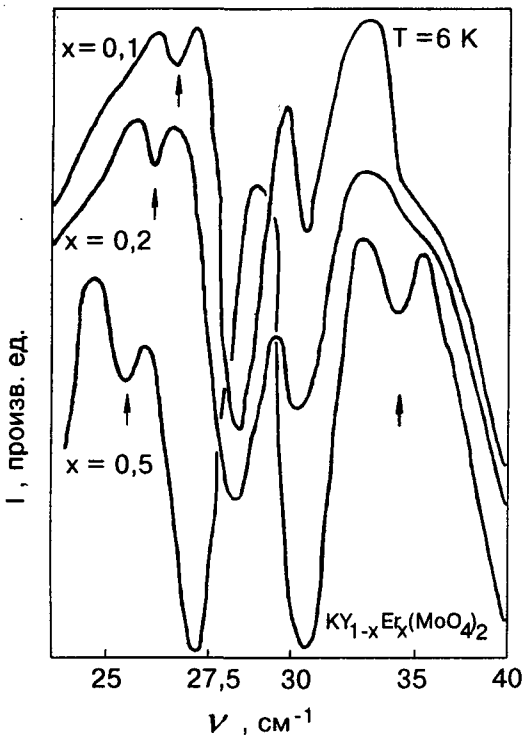

Рис. 3. Эволюция спектра поглощения смешанных кристаллов $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ в области частот 25–35 см$^{-1}$ для x = 0,1; 0,2 и 0,5 при температуре 6 К. Приведенный на рисунке спектр не нормирован на нулевой сигнал. Шкала линейна по длине волны.

вале концентраций $0,7 < x < 1$, затем при $x \lesssim 0,5$ исчезает из доступного для измерений в ДИК диапазоне интервала, по-видимому, вследствие смещения в область низких частот при увеличении содержания Y^{3+} (на рис. 2 край диапазона отмечен пунктирной линией). На рис. 2 приведены также энергии первого возбужденного уровня Er^{3+} в смешанных кристаллах, полученные из спектров ЭПР [9] для концентраций x = 0,001; 0,002; 0,05; 0,1; 0,3; 0,7; 1,0. В отличие от ν_1^e, частота второго возбуждения от концентрации не зависит.

Полоса с частотой $\nu_2(Y) = 28,2$ см$^{-1}$ при увеличении содержания Er^{3+} без заметного изменения интенсивности плавно (практически линейно) смещается в низкочастотную сторону к предельному значению $\nu_2(Er) = 26$ см$^{-1}$ в $KEr(MoO_4)_2$ (рис. 2). В поляризации E ∥ a возбуждение с частотой $\nu_1(Y) = 18,7$ см$^{-1}$ смещается в низкочастотную область до концентрации $x \approx 0,5$, затем наблюдается рост частоты до его значения 18,5 см$^{-1}$ в $KEr(MoO_4)_2$.

На рис. 3 показана эволюция участка спектра в смешанных кристаллах при изменении содержания Er^{3+} от x = 0,1 до x = 0,5. Самая высокочастотная слабая полоса, обозначенная на рисунке жирной стрелкой, для $x < 0,5$ в спектре не наблюдается (высокочастотый край спектра, приведенного на рисунке, при концентрациях x = 0,2 и x = 0,1 не отличается от нулевого сигнала). Низкочастотный слабый спутник вблизи основной линии ν_2(Er) возгорается только в смешанных кристаллах в области промежуточных концентраций x = 0,1–0,5, частота его линейно зависит от концентрации.

Ранее с целью выяснения природы спектров нами были проведены измерения спектров пропускания $KEr(MoO_4)_2$ в области температур 2–35 К и внешних полей до H ~ 3 Тл [10]. Поляризованные компоненты полос с частотами ~ 15,4 и 30,5–30,7 см$^{-1}$ во внешнем магнитном поле расщеплялись. Поскольку эти два возбуждения наблюдаются в кристаллах, содержащих эрбий, и реагируют на внешнее магнитное поле, очевидно, оба они связаны с возбуждениями электронной f-оболочки ионов эрбия. Температурные измерения нижайшего возбуждения с частотой $\nu_1^e = 15,4$ см$^{-1}$ в ДИК области (рис. 4) показали, что соответствующая полоса при повышении температуры плавно уменьшается по интенсивности (неполяризованный свет). При понижении температуры частотное изменение в положении максимума полосы ν_1^e в сторону высоких частот, характерное для КЭЯТ, не наблюдается. В области температур от 2 до 4,2 К

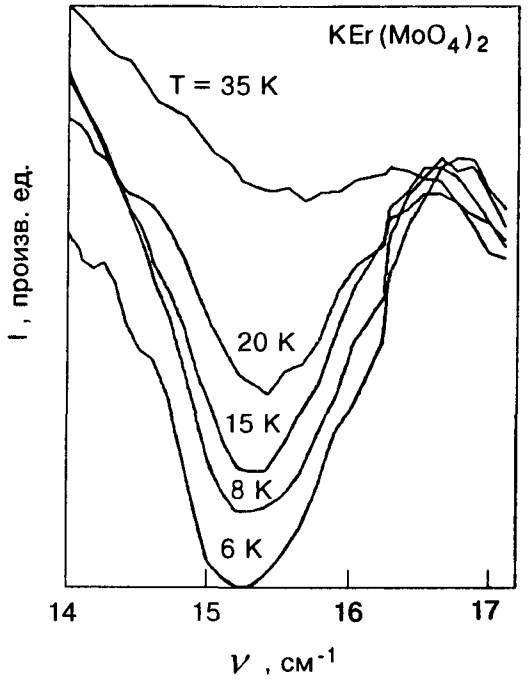

Рис. 4. Зависимость возбуждения на частоте 15,4 см$^{-1}$ от температуры.

заметных изменений в положении и интенсивности полос, в том числе и слабых, также не обнаружено. Это свидетельствует об отсутствии в $KEr(MoO_4)_2$ в области температур 2–20 K структурного фазового перехода типа КЭЯТ, аналогичного обнаруженному ранее в $KDy(MoO_4)_2$.

Как видно из эксперимента, низкочастотные спектры данной системы состоят из электронных возбуждений ионов Er^{3+} на нижайших штарковских уровнях расщепленного кристаллическим полем основного мультиплета $^4I_{15/2}$ и оптических колебательных возбуждений кристаллической решетки. Полосы поглощения с частотами $\nu_1^e = 15{,}4$ и $\nu_2^e = 30{,}7$ см$^{-1}$, которые наблюдаются в $KEr(MoO_4)_2$, вызваны переходами между компонентами основного мультиплета иона Er^{3+}, так как они расщепляются внешним магнитным полем [10]. Наблюдаемые в обоих соединениях полосы с частотами $\nu_1(Y) = 18{,}7$ см$^{-1}$ и $\nu_2(Y) = 28{,}2$ см$^{-1}$ ($\nu_1(Er) = 18{,}5$ см$^{-1}$ и $\nu_2(Er) = 26$ см$^{-1}$) отнесены к колебательным возбуждениям. Концентрационная зависимость полос различной природы, как видно из рис. 2, имеет разный характер и обсуждается ниже.

Обсуждение

Исследуемая система соединений, как предельных, так и смешанных, является семейством слоистых кристаллов. Силы связи внутри слоев $\{R(MoO_4)_2^-\}_{\infty\infty}$ существенно больше взаимодействия между слоями. Подобно молекулярным кристаллам, для которых колебания делят на внутримолекулярные и межмолекулярные (внешние), в слоистых кристаллах колебания классифицируют как внутрислоевые и межслоевые. Кристаллическая структура исследуемых соединений такова, что в элементарной ячейке содержится два трансляционно-неэквивалентных слоевых пакета, силовые связи между которыми предполагаются слабыми по сравнению с внутрислоевыми. В оптическом спектре кристалла, состоящего из двух слоев (в отличие от кристалла, элементарная ячейка которого состоит только из одного), возникают дополнительные ветви, вызванные давыдовским расщеплением. Появление новой оптической ветви в низкочастотном спектре связано с расщеплением акустического спектра. Оптические колебания обусловлены смещением слоев друг относительно друга в противофазе. Эти моды являются самыми низкочастотными оптическими колебательными возбуждениями в кристалле [11].

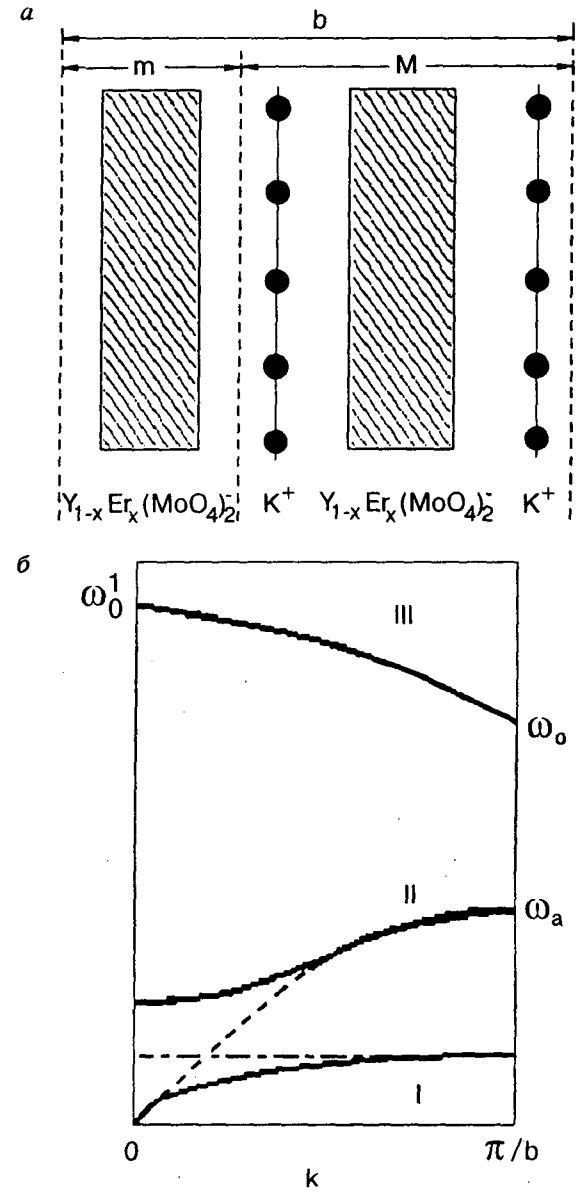

Рис. 5. Квазиодномерная модель соединений $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$: *а* — схема структуры одномерной модели, в которой слои имеют разные массы и противоположно заряжены (слои ограничены пунктирными линиями); *б* — схематическое изображение дисперсионных кривых низкочастотного спектра кристалла $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$; I и II — электрон-фононные ветви, III — оптическая фононная ветвь. Штрих-пунктирная линия показывает положение электронного уровня ниже $x < x_{cr}$, пунктирная — дисперсию акустической ветви кристалла для $x < x_{cr}$ (масштаб не выдержан).

К колебаниям слоевых пакетов друг относительно друга в плоскости слоя вдоль c и вдоль a мы отнесли возбуждения с частотами ν_1 и ν_2 для $KY(MoO_4)_2$ и $KEr(MoO_4)_2$ соответственно. Основанием для такой интерпретации являются приведенные ниже оценки частот оптических мод в модельном слоистом кристалле. Расчеты позволяют объяснить различие в частотах оптических мод для

двух поляризаций в исследуемых кристаллах, имеющих подобную структуру, но различный химический состав.

Представим ячейку кристалла в виде двух слоев, имеющих противоположные кулоновские заряды и различные массы: слой $\{R(MoO_4)_2^-\}$ с массой m и пакет слоев $K^+ - \{R(MoO_4)_2^-\} - K^+$ с массой $M > m$, рис. 5,*а*. Весь кристалл состоит из набора таких слоев, чередующихся вдоль направления b, соответствующего максимальному параметру решетки. Для одномерной модели в виде цепочки, состоящей из двух атомов с массами M и m, значения предельных частот равны [12]:

оптическая ветвь

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

$$\omega_o = \left[2\alpha/m\right]^{1/2} \quad \text{для } k = \pi/b;$$

акустическая ветвь

$$\omega_a = \left[2\alpha k^2 (b/2)^2/(M + m)\right]^{1/2} \quad \text{для } k \sim 0,$$

$$\omega_a = \left[2\alpha/M\right]^{1/2} \quad \text{для } k = \pi/b,$$

b — параметр элементарной ячейки; $M > m$; α — сдвиговый упругий модуль; ω — циклическая частота; k — значение волнового вектора.

Используя экспериментальные значения частот ν_1 и ν_2 оптических колебательных ветвей в точке $k = 0$ в $KY(MoO_4)_2$, $KEr(MoO_4)_2$, а также соответствующих частот для $KDy(MoO_4)_2$ [5], можно определить упругие сдвиговые постоянные α_1 и α_2 для указанных кристаллов из формулы $\omega_o^{1,2} = [2\alpha_{1,2}(1/m + 1/M)]^{1/2}$, случай $k = 0$, при этом $\omega_o^1 = 2\pi\nu_1$, $\omega_o^2 = 2\pi\nu_2$. Расчетные предельные частоты ω_o в точке $k = \pi/b$ оптической ω_o и акустической ω_a ветвей приведены в таблице.

На основании предложенной модели в этих соединениях также оценены скорости звука $v = [(2\alpha(b/2)^2)/(M + m)]^{1/2}$ и сопоставлены с результатами прямых измерений скоростей звука в $KDy(MoO_4)_2$ [13].

Как видно из таблицы, приведенные расчеты в рамках одномерной модели удовлетворительно согласуются с результатами ультразвуковых экспериментов. Совпадение экспериментальных значений с оценками для столь грубой модели, на первый взгляд, кажется удивительным. Из расчетных формул следует, что значения частот (ω_o^1, ω_o^2) определяются упругими постоянными (α_1, α_2) для эрбиевого, итриевого и диспрозиевого соединений, и приведенными массами μ_i слоев. Приведенные массы μ_i для разных кристаллов мало различаются (222 и 261 ед. а. м. для $KY(MoO_4)_2$ и $KDy(MoO_4)_2$ соответственно). Различие в частотах соответствующих колебаний в кристаллах определяются именно разными массами. Это видно из того, что вычисленные упругие постоянные α_1 и α_2 при переходе от кристалла к кристаллу практически не изменяются.

Исходя из кристаллографических особенностей РДМ можно утверждать, что в обсуждаемых изоструктурных соединениях сдвиговые модули для звуковой волны со смещениями, параллельными

Таблица

Значение сдвиговых силовых постоянных α, предельных частот оптических ω_o и акустических ω_a ветвей (k ∥ [010] и u ∥ ([001], [100])

Вещество	Поляризация	α, Н/м	Частота, $см^{-1}$; $k = 0$	Частота, $см^{-1}$; $k = \pi/b$		Скорость звука q ∥ b, 10^{-3} м/с (расчет)	Эсперимент [13]
				ω_o	ω_a		
$KY(MoO_4)_2$	E ∥ a	2,21	18,7	13,8	12,6	1,57	
	E ∥ c	5,18	28	20,6	18,9	2,38	
$KEr(MoO_4)_2$	E ∥ a	2,42	18,5	13,6	12,6	1,51	
	E ∥ c	5,1	26	19,1	17,6	2,22	
$KDy(MoO_4)_2$	E ∥ a	2,41	17,7	13,0	12,0	1,51	$(1,5 \pm 0,2)\cdot 10^3$
	E ∥ c	5,4	26,5	19,5	18,0	2,3	$(2,14 \pm 0,2)\cdot 10^3$

Примечание: ИК излучением с E ∥ a и E ∥ c возбуждаются смещения, соответствующие звуковым волнам, распространяющимся вдоль b, с поляризациями вектора смещений u ∥ [100] и u ∥ [001].

слоям, действительно близки. Редкоземельные ионы находятся внутри слоя $\{R(MoO_4)_2^-\}_{\infty\infty}$ и непосредственно не взаимодействуют с ионами кислорода, которые образуют межслоевую связь K^+–O^{2-}. Поэтому изменение состава слоя вследствие замещения редкоземельного элемента слабо влияет на химические связи, которые деформируются в процессе сдвига слоев как целого, а значит, и на силовые константы, определяющие упругие модули. При переходе от кристалла к кристаллу мало изменяется и значение пар (α_1 , α_2). Следовательно, кристаллы разного состава характеризуются одинаковой или близкой упругой анизотропией решетки.

Для объяснения поведения спектров смешанных кристаллов одномерная модель используется как исходная. Ниже приводятся качественные рассуждения, которые позволяют объяснить концентрационные зависимости частот колебательных мод, приведенные на рис. 2.

Изотопический сдвиг Δ — изменение частоты колебаний фононных возбуждений при переходе от $KEr(MoO_4)_2$ к $KY(MoO_4)_2$ — по экспериментальным данным составляет не более 2 $см^{-1}$ (рис. 2). Из общих представлений [14], в случае $\Delta < \Gamma$, где Γ — величина, характеризующая дисперсию ветвей по зоне Бриллюэна, в смешанных соединениях должно наблюдаться одномодовое поведение спектра, т.е. сдвиг частоты колебаний от одного предельного значения к другому.

Различие в частотах колебаний для $k = 0$ и $k = \pi/b$ (см. таблицу) составляет $\Gamma \sim 5$–7 $см^{-1}$ для каждой из оптических ветвей спектра, т.е. $\Delta < \Gamma$. Поведение максимумов полос с частотами 28,2–26 $см^{-1}$ и 18,7–18,5 $см^{-1}$ (плавный сдвиг частоты от одного кристалла к другому) отражает одномодовое поведение соответствующих возбуждений. Зависимость частоты от концентрации для первой полосы линейна, а для второй имеет немонотонный ход. Такое поведение может быть следствием особенностей концентрационной зависимости ближайшего к ν_1 электронного возбуждения.

Полосы поглощения с частотами ν_1^e = 15,4 и ν_2^e = 30,7 $см^{-1}$, обусловленные переходами на уровни нижайшего мультиплета иона Er^{3+} (первый и второй), при изменении содержания компонент твердого раствора ведут себя по-разному: частота максимума полосы ν_2^e в присутствии диамагнитной примеси практически не изменяется, частота же нижайшего возбуждения значительно уменьшается. Это связано с различной концентрационной зависимостью положения первого и второго возбужденных уровней основного терма. В концентрационной зависимости положения первого уровня можно выделить три участка. По данным ЭПР [9], при концентрации $x < 0{,}1$ ионов Er^{3+} первый возбужденный уровень имеет энергию ~ 8 $см^{-1}$. В области концентраций $0{,}1 < x < 0{,}3$ этот уровень, практически не смещаясь, остается равным 11,5 $см^{-1}$. Полученные из спектров ЭПР [9] значения положения первого возбужденного уровня в смешанных кристаллах с концентрациями $x \sim 0{,}7$; 1,0 и результаты ИК измерений, как видно из рис. 2, хорошо согласуются и соответствуют энергетическому интервалу ~ 15 $см^{-1}$. Точность косвенного определения энергетического положения первого возбужденного уровня из данных по ЭПР составляет величину 1–2 $см^{-1}$ [9]. Измерения в ДИК области на порядок точнее, поэтому хорошее совпадение данных ИК измерений и ЭПР позволяет считать полученные для малых концентраций интервалы достоверными.

Детальная информация о зависимости $\nu_1^e(x)$ во всем интервале концентраций на сегодняшний день отсутствует. Однако на основании результатов [9] и наших данных можно предположить, что в зависимости $\nu_1^e(x)$ имеет место резкое изменение частоты при двух критических концентрациях: $x_{cr}^1 \sim 0{,}07$ и $x_{cr}^2 \sim 0{,}6$ (рис. 2).

Значительную зависимость от концентрации положения нижайшего электронного уровня, а также существование порогового по концентрации эффекта можно объяснить, используя представление о кроссовом расщеплении длинноволнового акустического спектра в допированных кристаллах, впервые предсказанного в работе Косевича [15].

Согласно модели, приведенной в [15], при внедрении в кристалл тяжелой изотопической примеси частота ее локального колебания попадает в область сплошного спектра. При достаточной концентрации тяжелой примеси $x > x_{cr}$ происходит перестройка спектра длинноволновых колебаний кристалла с образованием квазищели, в результате чего повышается частота квазилокальных колебаний в центре зоны Бриллюэна. Этот эффект имеет пороговый характер по концентрации и является динамическим по своей природе.

Как следует из эксперимента и расчетов, приведенных выше, нижайшая ветвь электронных возбуждений, слабо диспергирующая для слоистого кристалла, попадает в область сплошного (акустического) спектра (схема на рис. 5). Если полагать, что электрон-фононное взаимодействие изменяет вид дисперсии акустической и экситонной ветвей спектра так же, как и взаимодействующих фонон-

ных ветвей в модели [15], то увеличение содержания эрбия должно приводить к повышению частоты электронного возбуждения для k = 0 вблизи некоторого порогового значения x_{cr}. При этом величина квазищели, по нашему мнению, соответствует энергетическому интервалу между двумя взаимодействующими ветвями выше критической концентрации и будет определяться величиной электрон-фононной связи.

В работе [16], в которой развивалась идея Косевича для низкоразмерных систем, показано, что возможно существование более чем одного порога по концентрации. Это объясняется анизотропией взаимодействия примеси со сплошным спектром. В этом случае кроссовое взаимодействие происходит с разными акустическими ветвями спектра и характеризуется различной величиной расщепления.

Отсутствие симметрийного запрета на взаимодействие двух ветвей следует из одинаковой электродипольной природы взаимодействующих возбуждений внутри зоны Бриллюэна. Запрет на электродипольные переходы между компонентами одного мультиплета снимается отсутствием центра инверсии в кристаллографической позиции, которую занимают редкоземельные ионы. Все уровни крамерсовых дублетов основного состояния соответствуют одинаковым двумерным представлениям двойной локальной группы C_2, поэтому матричный элемент, определяющий электродипольные переходы между ними, всегда имеет ненулевое значение. Интенсивность электронного возбуждения, которая сравнима с фононными, также свидетельствует именно об электродипольном (а не магнитодипольном) характере обсуждаемых ветвей.

Если допустить, что в эксперименте имеются две критические концентрации $x_{cr}^1 \approx 0{,}07$ и $x_{cr}^2 \approx 0{,}6$, то из имеющихся зависимостей можно оценить изменение энергии экситонной ветви. Величина квазищели вследствие кроссового расщепления в области концентраций эрбия $x_{cr}^2 \approx 0{,}5$–$0{,}7$ в описанном выше рассмотрении должна составлять $\sim$ см$^{-1}$. Для набора малых концентраций Er^{3+} значение ν_1^e, определенное из ЭПР, лежит в области см$^{-1}$, т.е. в концентратрационной зависимости $\nu_1^e(x)$ при малых концентрациях вблизи $x_{cr}^1 \approx 0{,}05$–$0{,}1$ величина $\Delta\nu \approx 3$ см$^{-1}$.

Отметим, что частоты взаимодействующих ветвей на границе зоны Бриллюэна остаются незменными. Это экспериментально подтверждается результатами измерений спектров пропускания для системы $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ в видимой области спектра. Величина щели в граничной точке определялась по энергетическому интервалу между частотой 0—0 перехода и возгорающимся при повышении температуры спутником, соответствующим переходу 1—0 между термами $^4I_{15/2}$—$^4S_{3/2}$ основного мультиплета иона Er^{3+}. При изменении содержания Er^{3+} в смешанных кристаллах в широких пределах щель оставалась практически неизменной и составляла величину 12–13 см$^{-1}$, характерную для $KEr(MoO_4)_2$.

Немонотонная зависимость от концентрации максимума полосы с частотой ν_1, соответствующей колебательной моде, в области больших концентраций Er^{3+} объясняется «расталкиванием» электронной и нижайшей оптической колебательных ветвей.

В заключение отметим, что в спектре поглощения кристаллов $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ наблюдаются слабые по интенсивности высокочастотные боковые полосы (рис. 2). Их появление в спектрах может быть объяснено слабым разрешением запрещенных в спектрах поглощения продольных мод, что характерно для слоистых кристаллов в условиях, когда падающий поляризованный пучок имеет небольшой угол расходимости [17]. Низкочастотная боковая полоса вблизи колебательной моды с частотами $\sim$ 28–26 см$^{-1}$ обнаруживается только в неупорядоченных соединениях в области промежуточных концентраций.

Выводы

Сравнение низкочастотных спектров предельных соединений позволило установить основную особенность их формирования. Показано, что низкочастотный край фононного спектра может быть сформирован за счет оптических колебаний слоев как целого, причем частоты для смещений вдоль осей a и c разные; в нашем случае они равны 18,5; 18,7 см$^{-1}$ в поляризации E ⊥ a и 26; 28,2 см$^{-1}$ при E ⊥ c в $KEr(MoO_4)_2$ и $KY(MoO_4)_2$ соответственно. Их различие связано с упругой анизотропией РДМ.

Концентрационные зависимости энергий, соответствующих положению первого и второго возбужденных уровней иона Er^{3+}, впервые объяснены с привлечением представлений о кроссовом расщеплении экситонной и акустической ветвей. Экспериментально наблюдающиеся концентрационные зависимости положения электронного уровня ν_1^e в смешанных кристаллах и ближайшего к нему колебательного возбуждения с частотами

18,7–18,5 $см^{-1}$, по-видимому, свидетельствуют о расщеплении акустической и нижайшей экситонной ветвей. Высказано предположение о существовании критических концентраций, при которых происходит «расталкивание» акустических и экситонной ветвей.

Вывод о возможном кроссовом расщеплении спектра основан на оценках предельных частот акустических ветвей в одномерной модели слоистого кристалла. Пороговое по концентрации повышение энергии первого возбужденного уровня в смешанных кристаллах за счет электрон-фононного взаимодействия имеет динамический характер и может быть отражением общих свойств ЯТ слоистых систем. При расчетах констант кристаллического поля по спектрам ЭПР в смешанных кристаллах используются оптические данные, полученные из измерений в видимой области спектра. Однако следует принимать во внимание, что значение энергии первого возбужденного уровня Er^{3+} при концентрациях ниже и выше критических могут существенно отличаться.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда UNTAS, грант № 94–935.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Харченко за плодотворные обсуждения.

1. В. И. Спицын, В. К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
2. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1977).
3. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
4. И. В. Скоробогатова, А. И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978).
5. M. J. M. Leask, O. C. Tropper, and M. L. J. Wells, *J. Phys.* **C24**, 3481 (1981).
6. В. И. Кутько, И. В. Скоробогатова, В. А. Багуля, Ю. Н. Харченко, А. И. Звягин, *ФНТ* **17**, 1023 (1991).
7. В. И. Кутько, В. А. Пащенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
8. В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пащенко Е. Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
9. А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный, *ФНТ* **2**, 339 (1976).
10. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, А. А. Степанов, Н. М. Нестеренко, *ФНТ* **20**, 361 (1994).
11. М. С. Бродин, И. В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах*, Наукова думка, Киев (1986).
12. Г. Пейн, *Физика колебаний и волн*, Мир, Москва (1979).
13. И. М. Витебский, С. В. Жерлицын, А. И. Звягин, А. А. Степанов, В. Д. Филь, *ФНТ* **12**, 1108 (1986).
14. Колебания окисных решеток, *Сборник статей*, Наука, Ленинград (1980).
15. А. М. Косевич, *Письма в ЖЭТФ* **1**, 42 (1965).
16. Д. М. Берча, М. Н. Ботвинко, Л. Ю. Германская, М. А. Иванов, *ФНТ* **12**, 287 (1986).
17. W. Vedder and D. A. Vermiliya, *Trans. Farad. Soc.* **65**, 561 (1969).

Low-energy excitations spectrum of $KY(MoO_4)_2$—$KEr(MoO_4)_2$

V. I. Kut'ko, Yu. N. Kharchenko,
N. M. Nesterenko, and A. A. Gurskas

The low-frequency IR transmission spectra of the system of isostructural crystals $KY_{1-x}Er_x(MoO_4)_2$ (x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 0.7; 1.0) were measured in the energy range from 13 to 40 cm^{-1}. The interpretation of the vibrational low-frequency modes was made. It is shown, that the vibrational spectrum of the crystals is adequately represented by the one-dimensional model. A supposition is made of the cross splitting of the low-frequency acoustic branches of the spectrum due to interaction with the lowest electronic excitation of Er^{3+} ions.