

# Исследование структурного фазового перехода в монокристалле $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ методом рамановского рассеяния света

А.В. Песчанский

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

Статья поступила в редакцию 23 мая 2013 г.

Исследован спектр рамановского рассеяния света в монокристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области частот  $3\text{--}950\text{ см}^{-1}$  при температурах 2, 5, 25, 80 и 300 К. Обнаружены все 36 предсказываемых теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений для высокотемпературной фазы и определена их симметрия. Температурное поведение спектров рассеяния свидетельствует о сохранении моноклинной симметрии кристалла при фазовом переходе. Обнаружены низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$ , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией  $C_2$ . В области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в спектре рассеяния наблюдаются две линии ( $11,0$  и  $13,6\text{ см}^{-1}$  ( $25\text{ К}$ )) выше температуры фазового перехода ( $6,38\text{ К}$ ), а при низких температурах — четыре линии ( $9,0$ ;  $16,2$ ;  $16,6$  и  $18,6\text{ см}^{-1}$  ( $2\text{ К}$ )). Это указывает на присутствие в низкотемпературной фазе четырех неэквивалентных ионов диспрозия. Обнаружение трех дополнительных фононных линий в низкотемпературной фазе при  $2\text{ К}$  ( $41,5$ ;  $76,7$ ;  $182,3\text{ см}^{-1}$ ) также подтверждает удвоение примитивной ячейки при фазовом переходе. Значительная трансформация спектра рассеяния в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  во внешнем магнитном поле вдоль оси  $a$  моноклинной ячейки указывает на присутствие индуцированного магнитным полем фазового перехода.

Досліджено спектр раманівського розсіювання світла в монокристалі  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в області частот  $3\text{--}950\text{ см}^{-1}$  при температурах 2, 5, 25, 80 та 300 К. Виявлено всі 36 передбачених теоретико-групповим аналізом коливальних збуджень для високотемпературної фази та визначена їх симетрія. Температурна поведінка спектрів розсіювання свідчить про збереження моноклінної симетрії кристалла при фазовому переході. Виявлено низькоенергетичні електронні переходи між рівнями основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  іона  $\text{Dy}^{3+}$ , що розщеплений у кристалічному полі з симетрією  $C_2$ . В області першого збудженого крамерсівського дублету іона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалі  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в спектрі розсіювання спостерігаються дві лінії ( $11,0$  та  $13,6\text{ см}^{-1}$  ( $25\text{ К}$ )) вище температури фазового переходу ( $6,38\text{ К}$ ), а при низьких температурах — чотири лінії ( $9,0$ ;  $16,2$ ;  $16,6$  та  $18,6\text{ см}^{-1}$  ( $2\text{ К}$ )). Це вказує на присутність в низькотемпературній фазі чотирьох нееквівалентних іонів диспрозійу. Виявлення трьох додаткових фононних ліній в низькотемпературній фазі при  $2\text{ К}$  ( $41,5$ ;  $76,7$ ;  $182,3\text{ см}^{-1}$ ) також підтверджує подвоєння примітивної комірки при фазовому переході. Значна трансформація спектра розсіювання в області першого збудженого крамерсівського дублету іона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалі  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  у зовнішньому магнітному полі вздовж осі  $a$  моноклінної комірки вказує на присутність індукованого магнітним полем фазового переходу.

PACS: 71.70.Ch Поля кристаллов и лигандов;  
78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, фазовый переход, фонон, низкоэнергетическое электронное возбуждение.

## 1. Введение

Двойные щелочно-редкоземельные соединения молибдатов и вольфраматов давно являются объектами активных исследований. Интерес к этим соединениям обусловлен присутствием в них структурных фазовых переходов (ФП) и наличием сложного магнитного упорядочения в области температур  $\sim 1$  К. Кроме этого, двойные вольфраматы с общей формулой  $\text{MRe}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Re}$  — редкоземельный ион) могут иметь и важное практическое применение, так как лазерные свойства этих моноклинных кристаллов хорошо известны [1,2]. Но несмотря на длительный период исследований и большое число опубликованных работ, не все физические свойства этих соединений полностью изучены и в имеющихся литературных данных наблюдаются противоречия.

Среди ряда двойных вольфраматов наиболее изучен калий-диспрозиевый вольфрамат. Спектроскопическое исследование монокристалла  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  показало аномальные сдвиги максимумов полос поглощения при температуре  $\sim 10$  К [3]. Эти сдвиги связаны с увеличением энергетического расстояния между нижайшими дублетами основного терма  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  при структурном ФП (от  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  в высокотемпературной фазе до  $\sim 18 \text{ см}^{-1}$  в низкотемпературной фазе). Обнаруженный ФП связывался с кооперативным эффектом Яна-Теллера (КЭЯТ), обусловленным электрон-фононным взаимодействием ионов  $\text{Dy}^{3+}$  [3]. Температурные измерения диэлектрической проницаемости [4] обнаружили аномальное возрастание  $\epsilon$  с максимумом в районе температуры ФП ( $T_C \sim 10$  К). Величина диэлектрической аномалии ( $\Delta\epsilon \sim 13\%$ ) значительно превышает ее значения при чисто структурном ФП ( $\Delta\epsilon \sim 0,1-1\%$ ). Авторы [4] трактовали ян-теллеровское упорядочение как несобственное антисегнетоэлектрическое. На основании имеющихся данных в работе [5] в рамках использованной модели КЭЯТ предполагается, что ФП сопровождается ферродисторсионным упорядочением искажений, т.е. происходит без изменения числа атомов в элементарной ячейке. Структурный ФП  $C_{2h}^6-C_i^1$  при  $T_C \sim 7$  К сопровождается появлением двух спонтанных компонент тензора деформации и может быть отнесен к сегнетоэластическим [5].

С выводами предыдущих работ согласуются результаты исследования ФП в  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  методом рамановского рассеяния света [6]. Согласно полученным данным, число наблюдаемых колебательных мод ниже  $T_C = 10$  К не изменяется. Это указывает на то, что ФП происходит с сохранением центра инверсии без кратного изменения объема ячейки. Полученное значение интервалов между нижайшими дублетами основного терма  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$   $10 \text{ см}^{-1}$  в высокотемпературной и  $18 \text{ см}^{-1}$  в низкотемпературной областях соответ-

ственно [6] хорошо согласуются с оценками, проведенными в рамках модели КЭЯТ [3,5]. Экспериментально обнаружены 34 колебательные моды из 36, предсказываемых теоретико-групповым анализом, но их частоты и симметрия не приведены [6]. Данные по изучению рамановской и ИК спектроскопии в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при комнатной температуре [7] отличаются от предыдущей работы. Полученное примерно удвоенное число  $A_g$  и  $B_g$  колебательных мод может быть связано как с удвоением примитивной ячейки при 300 К, по сравнению с рентгеноструктурными данными, так и с дефектностью образца.

В более поздней работе [8] по изучению теплоемкости в этом соединении температура ФП определена как  $(6,38 \pm 0,02)$  К и отмечено, что отклонение от кубической зависимости в поведении теплоемкости имеет место уже при  $T < 15$  К. В магнитоупорядоченное состояние  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  переходит при температуре 0,6 К [9]. Исследования теплоемкости в окрестности структурного ФП, температурных зависимостей намагниченности, линейного коэффициента теплового расширения и ширины линии поглощения [10] подтвердили, что ФП в  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  имеет место при  $T_C = 6,38$  К. При этом по данным угловых зависимостей спектров ЭПР определены значения  $g$ -факторов в высокотемпературной ( $T > 12$  К:  $g_x = 0, g_y = 0,82, g_z = 3,13$ ) и низкотемпературной ( $T = 4,2$  К:  $g_x = 0, g_y = 1,19, g_z = 1,98$ ) фазах и сделан вывод, что при ФП симметрия исходной высокотемпературной фазы не изменяется, а происходит плавное искажение решетки в плоскости  $ac$ . Направление, в котором  $g$ -фактор максимален, лежит в плоскости  $ac$  и отклонено от оси  $c$  на  $20^\circ$  (от оси  $a$  на  $114^\circ$ ), направление  $g_y$  совпадает с осью второго порядка  $b$ . Исследования спектров ЭПР концентрированного  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  и магниторазбавленного  $\text{KY}_{0,99}\text{Dy}_{0,01}(\text{WO}_4)_2$  ( $g_x = 0, g_y = 1,54, g_z = 14,6$ ) показали значительное отличие максимальных  $g$ -факторов [11].

По измерениям магнитострикции монокристалла  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области температур ниже температуры структурного ФП ян-теллеровского типа обнаружено скачкообразное необратимое изменение величины упругой деформации при увеличении магнитного поля вдоль осей  $a$  и  $b$  моноклинной ячейки кристалла [12]. Наблюдаемое остаточное состояние сохраняется после изменения знака магнитного поля. Возврат начального состояния с характерными полевыми скачками деформации возможен только после термоциклирования значительно выше ФП. Механизм скачкообразных переходов объясняется магнитным «размягчением» упругих модулей вблизи структурного ФП [12].

Таким образом, на данный момент не существует единого мнения о механизме структурного ФП в  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ . Нет однозначности в определении симметрии низкотемпературной фазы, не установлено, происходит ли ФП с мультипликацией примитивной ячейки.

Данные работы [7] могут указывать на удвоение кристаллографической ячейки по сравнению с рентгеноструктурными данными уже при комнатной температуре. Согласно спектроскопическим исследованиям [3,6], следующий возбужденный уровень иона диспрозия находится в области  $\sim 135 \text{ см}^{-1}$ . Расположение остальных низкоэнергетических электронных переходов между уровнями основного мультиплета  ${}^6\text{H}_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  неизвестно, как и не ясно, каким образом поведение и скачки магнострикции отражаются на электронной подсистеме редкоземельного иона в этом соединении.

Чтобы получить ответы на поставленные выше вопросы, в данной работе исследовались рамановские спектры в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в широком интервале температур и во внешнем магнитном поле различной ориентации.

## 2. Образцы и методика измерений

Кристалл  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при комнатной температуре относится к классу моноклинной сингонии  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ) [13] и обладает структурой типа  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  [14]. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы и имеет параметры:  $a = 8,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,32 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,52 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,13^\circ$ ,  $b \parallel C_2$ . Примитивная ячейка содержит две формульные единицы. Структура имеет достаточно четко выраженное слоистое строение, слои расположены перпендикулярно оси  $C_2$ . Ионы калия и диспрозия расположены в позициях на поворотных осях  $C_2$ , остальные ионы — в общих позициях.

Образец для настоящих исследований изготовлен из монокристалла хорошего оптического качества, обладающего естественной огранкой. Образец вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами  $3,0 \times 2,8 \times 2,9 \text{ мм}$ , грани которого тщательно полировались. Его ребра параллельны ортогональным осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , выбранным так, что  $Z \parallel C_2 \parallel b$ ,  $Y \parallel a$ , а  $X \perp Y$ ,  $Z$  и на  $4^\circ$  не совпадает с осью  $c$ .

Рамановские спектры возбуждались линией 632,8 нм He–Ne лазера мощностью 30 мВт. Свет, рассеянный образцом под углом  $90^\circ$ , анализировался с помощью двойного монохроматора Ramanor U-1000 и регистрировался охлаждаемым фотоумножителем со схемой счета фотонов. Образец помещался в специальные оптические криостаты, позволяющие проводить измерения в широком интервале температур, а также при температуре 5 К в магнитном поле напряженностью до 30 кЭ, создаваемом сверхпроводящим соленоидом.

Спектры представлены в стандартных обозначениях  $k(ij)q$ , где  $k$  и  $q$  — направления распространения падающего и рассеянного света с электрическим вектором  $e$  вдоль  $i$  и  $j$  соответственно. Обозначения  $ZZ$ ,  $XY$  и т. д. соответствуют определенным компонентам тензора рассеяния и индексам  $i$  и  $j$ . Моды  $A_g$  и  $B_g$  активны в рамановском процессе с ненулевыми компонентами

тензора рассеяния (в установке  $z \parallel C_2 \parallel b$ ):  $A_g$  —  $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$ ,  $XY$ ,  $YX$  и  $B_g$  —  $XZ$ ,  $YZ$ ,  $ZX$ ,  $ZY$  [15]. В спектрах высокотемпературной фазы ожидается  $17A_g + 19B_g$  колебательных мод [6,7].

## 3. Экспериментальные результаты

Спектры рамановского рассеяния света в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  получены при температурах 2, 5, 25, 90 и 300 К. Спектры хорошо поляризованы, деполяризация не превышает 2–3% от интенсивных линий. Поэтому несложно определить число наблюдаемых линий и отнести их к возбуждениям определенной симметрии. Узкие линии, интенсивности которых могут отличаться на несколько порядков, присутствующие в спектрах во всем диапазоне температур, отнесены к фононному спектру первого порядка высокотемпературной фазы. При повышении температуры они незначительно уширяются. Большая часть линий смещается в низкочастотную область на несколько обратных сантиметров, т.е. имеет нормальный температурный ход. Группа линий практически не имеет температурной зависимости частоты. Для  $A_g$ -мод 123,5 и 760,2  $\text{см}^{-1}$  и  $B_g$ -моды 145,9  $\text{см}^{-1}$  частоты с повышением температуры увеличиваются. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры во всех экспериментальных геометриях при 5 К. В табл. 1 приведены частоты и симметрия колебательных мод для изучаемого кристалла в сравнении с литературными данными по кристаллам  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  [16] и  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при комнатной температуре [7]. Точность определения частоты составляет от  $\pm 0,2$  до  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от интенсивности линии. Как видно на рис. 1 и из табл. 1, в настоящей работе обнаружены и идентифицированы все предсказываемые теоретико-групповым анализом  $17A_g + 19B_g$  колебательные моды, соответствующие симметрии высокотемпературной фазы.

Кроме перечисленных выше колебательных мод, при низких температурах наблюдается ряд дополнительных поляризованных линий с малой интенсивностью, которые можно разделить на два типа. Первый — более широкие по сравнению с фононными линии, которые наблюдаются до  $\sim 90 \text{ К}$  и не наблюдаются при 300 К. На рис. 2 приведены спектры рассеяния при 2 К, на которых они обозначены сплошными стрелками. Как будет показано далее, эти линии соответствуют низкоэнергетическим электронным переходам иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Частоты, симметрия и компоненты тензора рассеяния, в которых наблюдаются электронные переходы, приведены в табл. 2.

Второй тип дополнительных линий — это три линии с частотами 41,5; 76,7; 182,3  $\text{см}^{-1}$ , обозначенные на рис. 2 штриховыми стрелками. При 5 К они более слабые по интенсивности, чем при 2 К, а при 25 К, т.е. выше ФП, они отсутствуют. Участки спектров, содер-

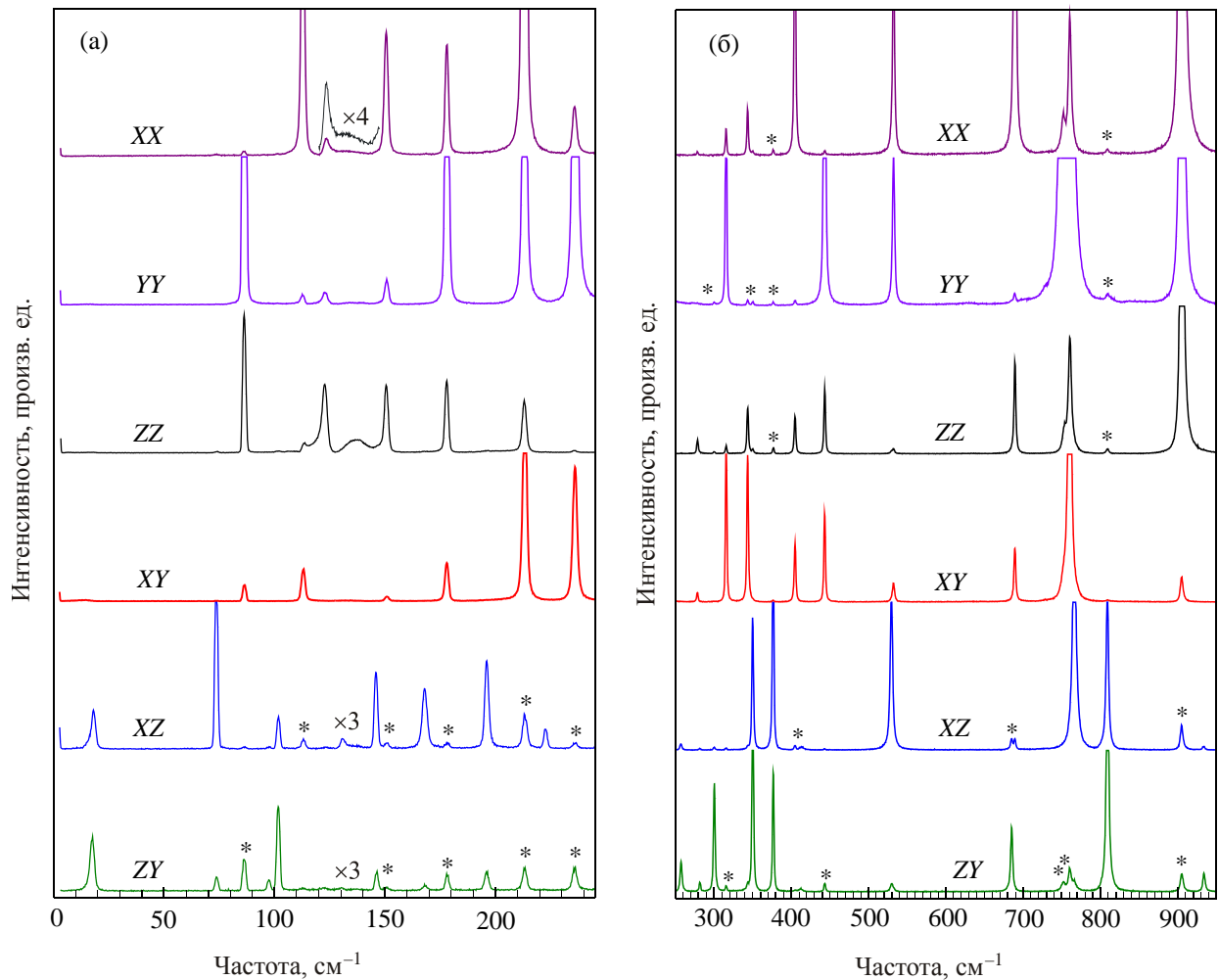


Рис. 1. Рамановский спектр  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при температуре 5 К с различными поляризациями: а — область спектра, содержащая низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$ ; б — высокоэнергетическая область спектра. Здесь и далее «\*» — фоновые линии, обусловленные деполаризацией. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

жские эти линии, исследовались с более высоким спектральным разрешением и для  $B_g$ -симметрии приведены на рис. 3. Как видно на рисунке, это сверхслабые по интенсивности узкие линии, которые по полуширине можно отнести к фоновому спектру.

Отнесение дополнительных линий к низкоэнергетическим электронным переходам иона  $\text{Dy}^{3+}$  сделано на основании трех факторов. Во-первых, эти линии отсутствуют в спектрах монокристаллов  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , в котором спектр, соответствующий низкоэнергетическим электронным переходам иона  $\text{Tb}^{3+}$ , хорошо изучен [17]. Во-вторых, это их характерные температурные зависимости, приведенные для некоторых поляризаций на рис. 4. Как видно, линии, соответствующие электронному рассеянию, при повышении температуры уширяются и при комнатной температуре не наблюдаются. При этом происходит изменение частотного положения для большинства этих линий при ФП (рис. 4). Наиболее сильные изменения при ФП наблю-

даются в области первого возбужденного крамерсовского дублета. На рис. 5 приведены спектры рассеяния в этой частотной области для различных поляризаций в низкотемпературной и высокотемпературной фазах. Как видно на рисунке, в высокотемпературной фазе наблюдаются две линии с частотами  $11,0 \text{ (} A_g\text{-мода)}$  и  $13,6 \text{ см}^{-1}$  ( $B_g$ -мода), а в низкотемпературной фазе при 2 К — четыре линии:  $9,0$  и  $16,2 \text{ см}^{-1}$  ( $A_g$ -моды),  $16,6$  и  $18,6 \text{ см}^{-1}$  ( $B_g$ -моды). Третьим фактором, указывающим на электронную природу возбуждений, является их поведение в магнитном поле, которое будет обсуждаться более подробно в следующей части.

На рис. 6 и 7 приведены полевые зависимости участка спектра рассеяния с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния для полей  $\mathbf{H} \parallel c^*$  и  $\mathbf{H} \parallel a$  соответственно ( $c^* \parallel X$  и на  $4^\circ$  не совпадает с кристаллографической осью  $c$ ). Для линии, соответствующей  $A_g$ -переходу с энергией  $107,4 \text{ см}^{-1}$ , в обоих случаях наблюдается незначительное смещение в высокочастотную область по мере

Таблица 1. Симметрия и частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) фононных рамановских линий в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при 5 и 300 К, в сравнении с литературными данными

$\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ , 5 К (300 К), настоящая работа		$\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , 5 К [16]		$\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ , 300 К [7]	
$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$
	73,7 (73,9)		76,8	73	75
86,3 (86,3)		86,1		86	86
	97,3 (~ 96,5)		95,8		
	101,6 (100,6)		102,4	99	100
112,8 (113,2)		113,3		112	112
123,5 (124,4)		122,8		120	120
	131,0 (131,0)		130,2		
	145,9 (146,7)		142,4		
150,5 (148,4)		152,7		148	149
	167,8 (165,3)		171,1		162
177,9 (175,4)		179,3		174	172
	196,0 (196,2)		193,4		196
213,2 (211,0)		210,2		208	208
	222,2 (220,4)		222,3		
236,0 (235,3)		237,4		236	235
	257,3 (255,3)		257,2		255
278,4 (277,0)		275,7			275
	281,4 (280,0)		278,8	279	279
	300,4 (297,3)		298,3	296	293
315,7 (314,9)		314,8		315	313
343,5 (343,4)		343,1		344	342
	350,1 (349,5)		351,3	349	348
	376,5 (374,8)		375,0	374	373
405,1 (403,4)		404,0		403	403
	413,4 (413,4)		413,0		
443,4 (441,6)		441,5		441	440
	529,8 (528,8)		529,0	529	528
532,5 (531,5)		531,9			
	685,3 (682,3)		685,9	684	683
689,4 (685,8)		690,7			
751,9 (749,3)		751,4		750	746
760,2 (764,5)		761,7			
	766,3 (763,7)		763,5	766	764
	809,0 (808,0)		807,4	806	805
905,1 (903,4)		904,2		902	901
	933,8 (933,4)		932,9	927	927

увеличения поля. При приложении поля вдоль оси  $c^*$  в спектре рассеяния наблюдается трансформация спектра в области линии, соответствующей электронному переходу с энергией  $119,0 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Это выражается, кроме смещения линии в высокочастотную область, в изменении интенсивности фононной линии с энергией  $112,8 \text{ см}^{-1}$  за счет электрон-фононного взаимодействия. Наблюдаемый визуально сдвиг фононной линии с частотой  $123,5 \text{ см}^{-1}$  проявляется в связи с тем, что при повышении поля линия, соответствующая электронному рассеянию, смещается в высокочастотную область и накладывается на фононную линию

(рис. 6). Для поля  $\mathbf{H} \parallel a$  также наблюдается небольшая трансформация спектра в этой области (рис. 7).

Широкая полоса в области  $\sim 137 \text{ см}^{-1}$ , имеющая неправильную форму с плоской вершиной, при 2 К была описана двумя линиями с частотами  $135$  и  $140 \text{ см}^{-1}$ . Полевые зависимости (рис. 6, 7) показывают, что эта полоса действительно состоит из двух линий, имеющих разное поведение как частот, так и интенсивностей. Интенсивность более высокочастотной линии при увеличении магнитного поля падает, наиболее наглядно это видно при приложении поля вдоль оси  $a$  (рис. 7). Для слабых фононных линий, проявляющихся

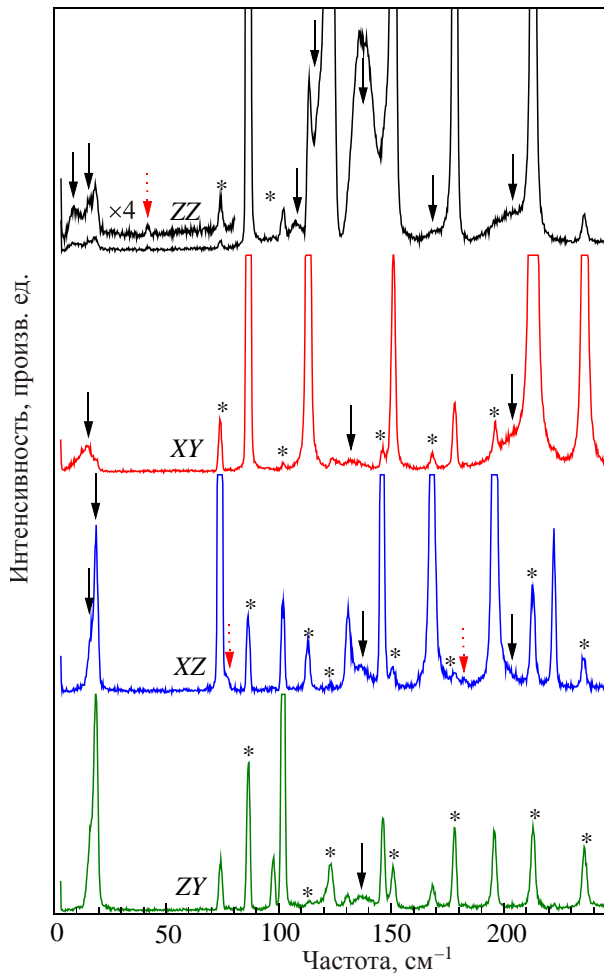


Рис. 2. Рамановский спектр  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при температуре 2 К с различными поляризациями. Стрелками обозначены низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$ , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией  $C_2$ . Штриховыми стрелками обозначены дополнительные фоновые линии в низкотемпературной фазе. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

в спектрах вследствие деполяризации (отмечены \*), в поле  $\mathbf{H} \parallel c^*$  не наблюдается изменения интенсивности по мере увеличения поля. В случае  $\mathbf{H} \parallel a$  их интенсивность незначительно возрастает с ростом поля (рис. 7). Такое изменение может иметь как физическую природу, так и быть связано с деформацией штока и смещением образца при приложении магнитного поля.

Наиболее сильная трансформация спектров рассеяния при приложении внешнего магнитного поля наблюдается в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Следует отметить, что при записи всех спектров в магнитном поле, одновременно с участками спектра, содержащего линии электронного рассеяния, при многократном сканировании записывался и участок спектра, содержащий интенсивные фоновые линии. Это позволило более точно определить энергию электронных возбуждений, так как при столь продолжи-

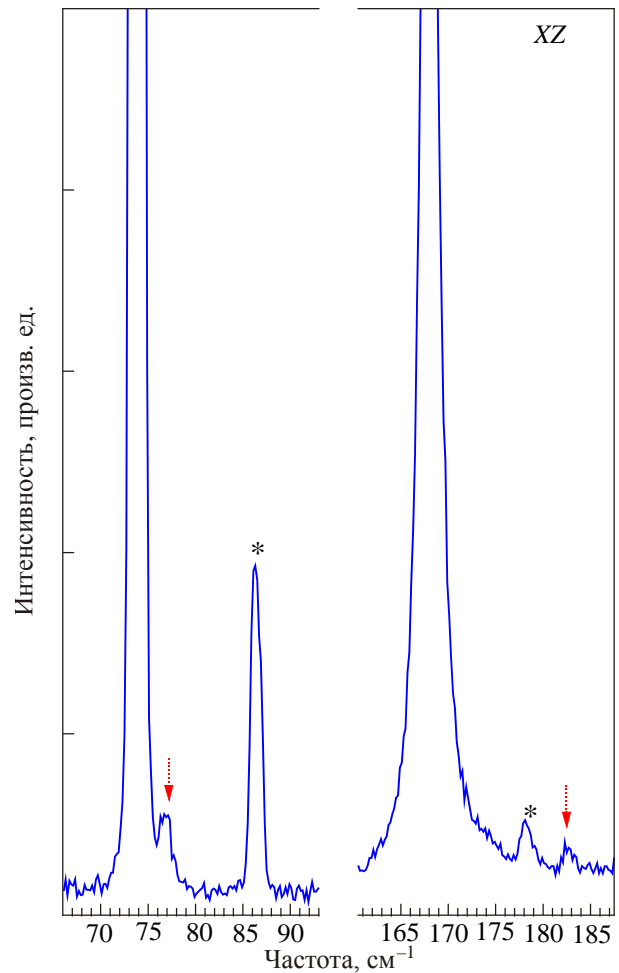


Рис. 3. Рамановский спектр  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при температуре 2 К. Экспериментальная геометрия  $Y(XZ)X$  ( $B_g$ -симметрия). Штриховыми стрелками показаны дополнительные фоновые линии в низкотемпературной фазе. Спектральное разрешение  $1,2 \text{ см}^{-1}$ .

тельных записях уже может сказываться температурный «уход» спектрометра. Кроме того, это позволяет нормировать интенсивности спектров по фоновым линиям и более точно отслеживать эволюцию интенсивностей линий, соответствующих низкоэнергетическим электронным возбуждениям. На рис. 8 представлена эволюция спектров рассеяния при приложении поля вдоль оси  $c^*$  при 5 К. Для сравнения тонкими линиями для каждой геометрии рассеяния приведен спектр в нулевом поле при 2 К. Как видно на рисунке, при понижении температуры происходит смещение в высокочастотную область на  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  (или менее) всех линий, соответствующих электронному рассеянию.

При приложении внешнего магнитного поля в этом направлении (рис. 8) для  $B_g$ -мод (16,6 и 18,6  $\text{см}^{-1}$ ) в пределах точности эксперимента частотный сдвиг не наблюдается, а меняется только интенсивность более низкочастотной линии, которая по мере роста поля



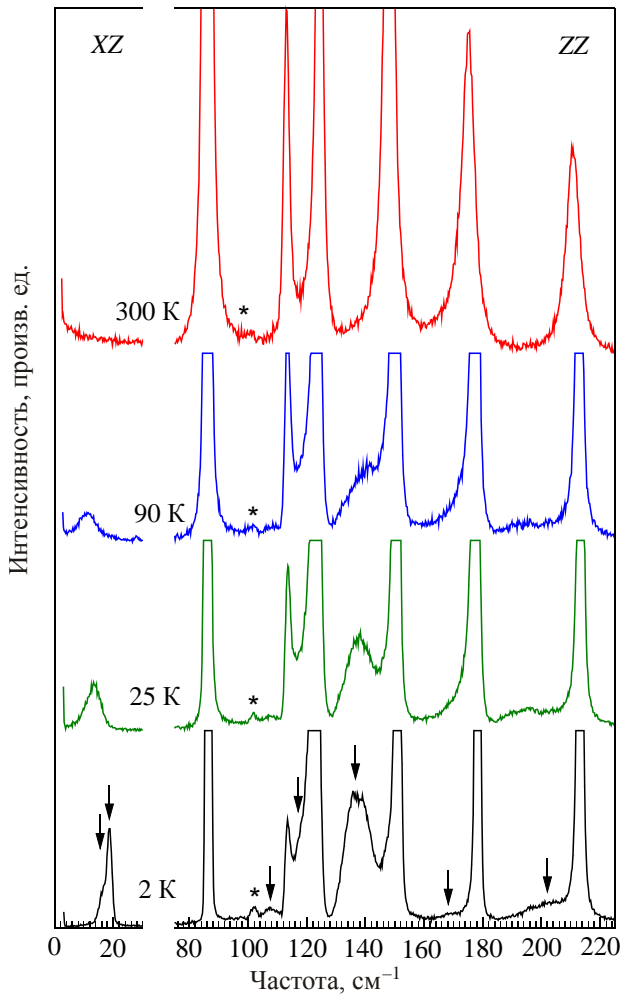


Рис. 4. Температурное поведение рамановских спектров в  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ . Экспериментальные геометрии  $Y(XZ)X$  ( $B_g$ -симметрия) и  $Y(ZZ)X$  ( $A_g$ -симметрия). Стрелками обозначены низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  в низкотемпературной фазе. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

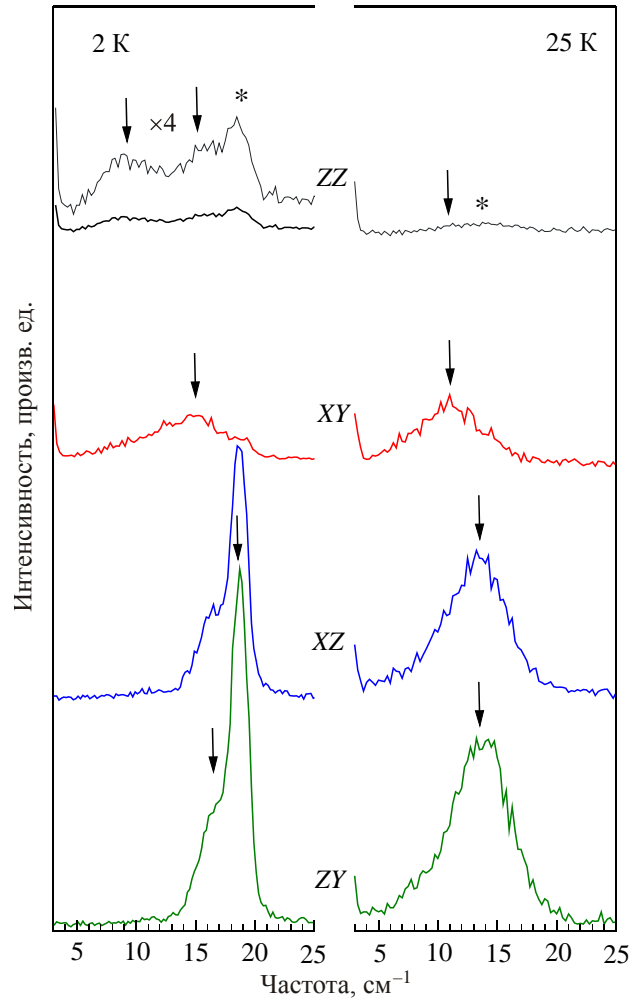


Рис. 5. Рамановский спектр  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при температурах 2 и 25 К с различными поляризациями в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Стрелками обозначены линии, соответствующие низкоэнергетическим электронным переходам. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$  и  $1,2 \text{ см}^{-1}$  для  $XZ$  и  $ZY$  при 2 К.

падает. Для  $A_g$ -мод ( $9,0$  и  $16,2 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается смещение в низкочастотную область при увеличении поля, при этом в спектрах с  $ZZ$ -,  $XY$ -компонентами тензора рассеяния ( $A_g$ -моды) значительно увеличиваются интенсивности линий, соответствующих запрещенным в этой геометрии рассеяния  $B_g$ -модам, которые наблюдаются в этих спектрах вследствие деполяризации. Наглядно это видно на рис. 8 для  $B_g$ -моды с энергией  $18,2 \text{ см}^{-1}$ . Ее интенсивность в запрещенных поляризациях  $XY$  и  $ZZ$  с ростом поля возрастает.

Иная картина наблюдается при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси  $a$ . Для  $B_g$ -мод интенсивность более низкочастотной линии по мере увеличения поля падает и при 20 кЭ она уже фактически не наблюдается (рис. 9). При дальнейшем росте поля линия, соответствующая этому возбуждению, возникает с более низкой энергией. Интенсивность ее быстро

нарастает и при 30 кЭ она становится более интенсивной, чем высокочастотная компонента. Полевые зависимости частот и интенсивностей для этих линий приведены на рис. 10. Для исчезающей  $B_g$ -компоненты  $16,6 \text{ см}^{-1}$  на графиках при 20 кЭ стоят точки для наглядности поведения частоты и интенсивности, но спектр при этом можно описать одной линией. В то же время для  $A_g$ -мод (спектры  $ZZ$ ,  $XY$ , рис. 9) по мере увеличения поля наблюдается небольшое смещение в низкочастотную область и падение интенсивности линий, соответствующих этим возбуждениям. При 20 кЭ эти линии практически не видны и при дальнейшем росте поля отсутствуют. Степень деполяризации по мере увеличения поля возрастает еще более значительно, чем в случае  $\mathbf{H} \parallel c^*$ , и в полях 20 кЭ и выше в спектрах, соответствующих  $A_g$ -модам, проявляются только линии из  $B_g$ -спектров (рис. 9).

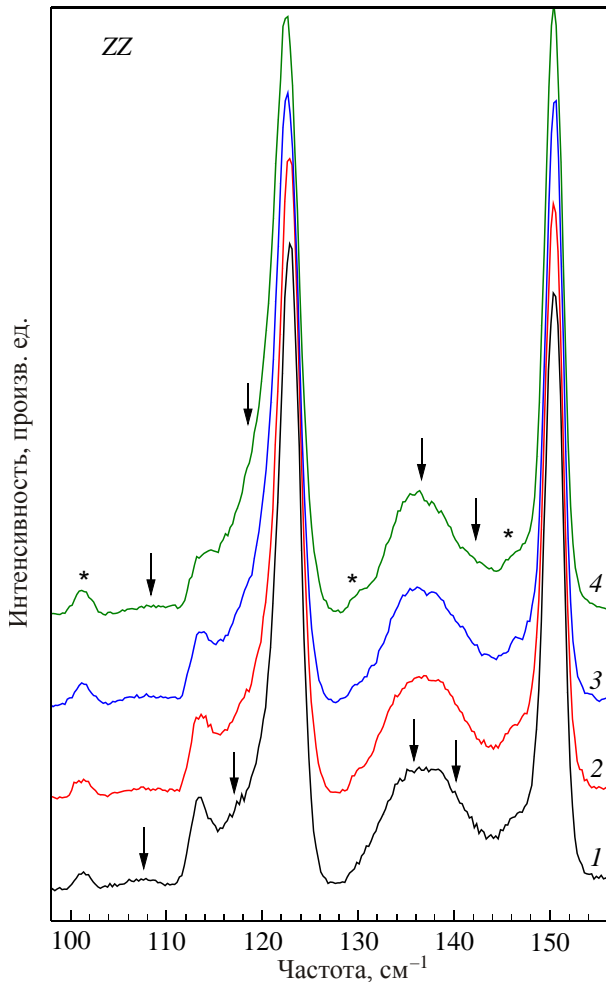


Рис. 6. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel c^*$  (при температуре 5 К): 0 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4) кЭ. Экспериментальная геометрия  $Y(ZZ)X$  ( $A_g$ -симметрия). Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

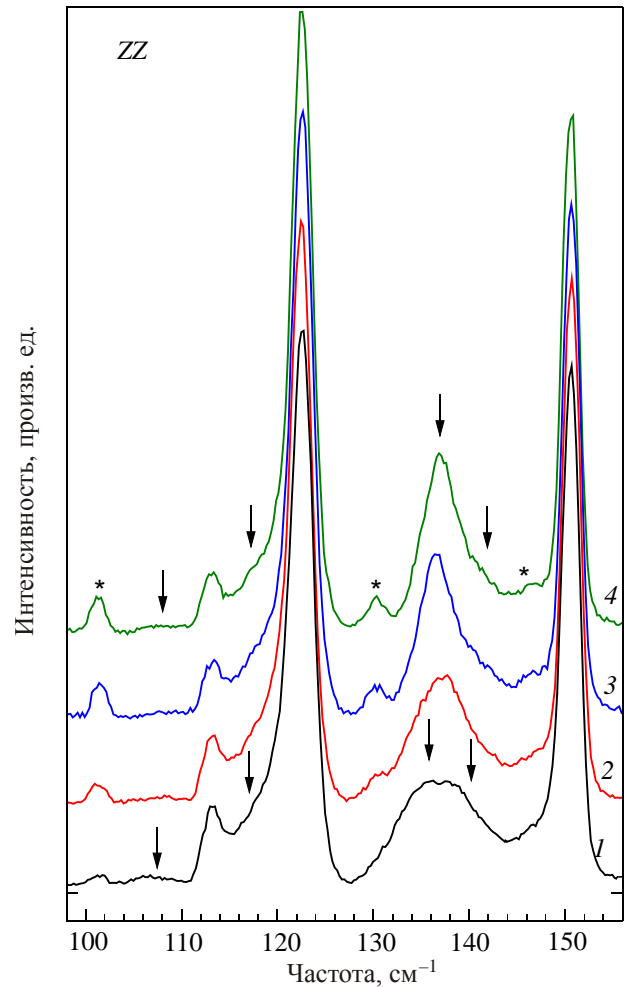


Рис. 7. Поведение рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel a$  (при температуре 5 К): 0 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4) кЭ. Экспериментальная геометрия  $Y(ZZ)X$  ( $A_g$ -симметрия). Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

#### 4. Обсуждение

Анализ фонованого спектра в монокристалле  $KDy(WO_4)_2$  при различных температурах позволил обнаружить и определить симметрию всех 36 предсказываемых теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений для высокотемпературной фазы (табл. 1). Из таблицы видно полное соответствие с данными по исследованию фонованых спектров в монокристалле  $KTb(WO_4)_2$  [16]. Наблюдается незначительное изменение частот фонованых мод при изоморфном замещении (не более  $3,5 \text{ см}^{-1}$ ). Вид спектров рассеяния для фонованых линий в  $KDy(WO_4)_2$  (рис. 1) подобен аналогичным спектрам для монокристалла  $KTb(WO_4)_2$  [16]. Линии в спектрах с диагональными и  $XZ$ -,  $YZ$ -компонентами тензора рассеяния имеют близкое соотношение интенсивностей в обоих соединениях, для  $XY$ -спектров наблюдаются некоторые отличия.

Обнаружение в работе [7] примерно удвоенного числа фонованых мод, скорее всего, связано с тем, что

спектры поляризованы только частично и одна и та же линия отнесена к  $A_g$ - и  $B_g$ -модам (табл. 1). Это видно на примере интенсивной линии, соответствующей  $A_g$ -моду с частотой  $905,1 \text{ см}^{-1}$ . В данном эксперименте интенсивность этой линии в спектрах, соответствующих  $B_g$ -симметрии, не превышает 2–3% от ее интенсивности в спектрах с диагональными компонентами тензора рассеяния (рис. 1). Аналогичная картина наблюдалась и для кристалла  $KTb(WO_4)_2$  [16]. По данным работы [7], интенсивность этой линии менялась от 90 до 43% для всех поляризаций, соответствующих как  $A_g$ -, так и  $B_g$ -модам. Отличие в частоте между  $A_g$ - и  $B_g$ -модами для этой линии и многих других, по видимому, связано с точностью определения частоты. Кроме этого, по данным [7], не считая приведенных в табл. 1, наблюдаются  $A_g$ -моды с энергиями  $736$  и  $887 \text{ см}^{-1}$  и ( $A_g + B_g$ )-моды с энергиями  $667$  и  $812 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, их присутствие связано с примесью в исследуемом кристалле, поскольку, по данным настоящей работы для  $KDy(WO_4)_2$  и данным для  $KTb(WO_4)_2$  [16],



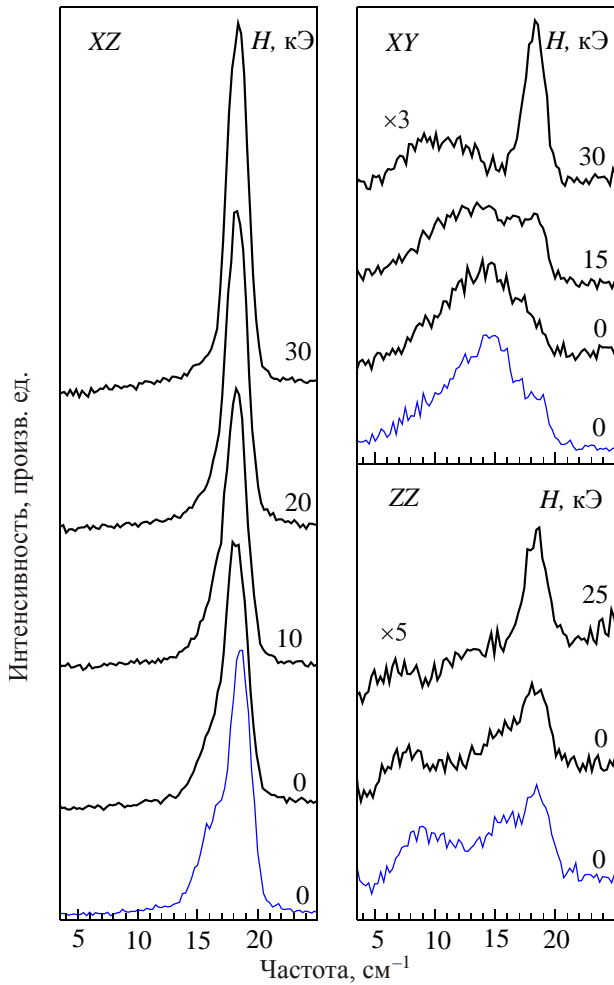


Рис. 8. Поведение рамановского спектра с различными поляризациями в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $Dy^{3+}$  во внешнем магнитном поле  $H \parallel c^*$  при температуре 5 К. Нижние тонкие кривые на каждом рисунке соответствуют спектрам в нулевом поле при 2 К. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

подобные линии не наблюдаются. Частичная поляризация спектров может быть вызвана неправильной ориентацией образца относительно кристаллографических осей или присутствием в образце ростовых блоков с различными направлениями оси второго порядка.

Таким образом, наблюдаемые в данной работе спектры рамановского рассеяния полностью соответствуют моноклинной симметрии кристалла, полученной из рентгеноструктурных данных [13,14] для комнатной температуры и содержащей две формульные единицы в примитивной ячейке. В данном случае важно обнаружение всех линий, предсказываемых теоретико-групповым анализом для данной симметрии, что удается далеко не для всех классов соединений. Это позволяет с уверенностью считать, что три дополнительные линии с частотами  $41,5; 76,7; 182,3 \text{ см}^{-1}$  присущи именно низкотемпературной фазе, а не относятся к спектру первого порядка высокотемпературной фазы.

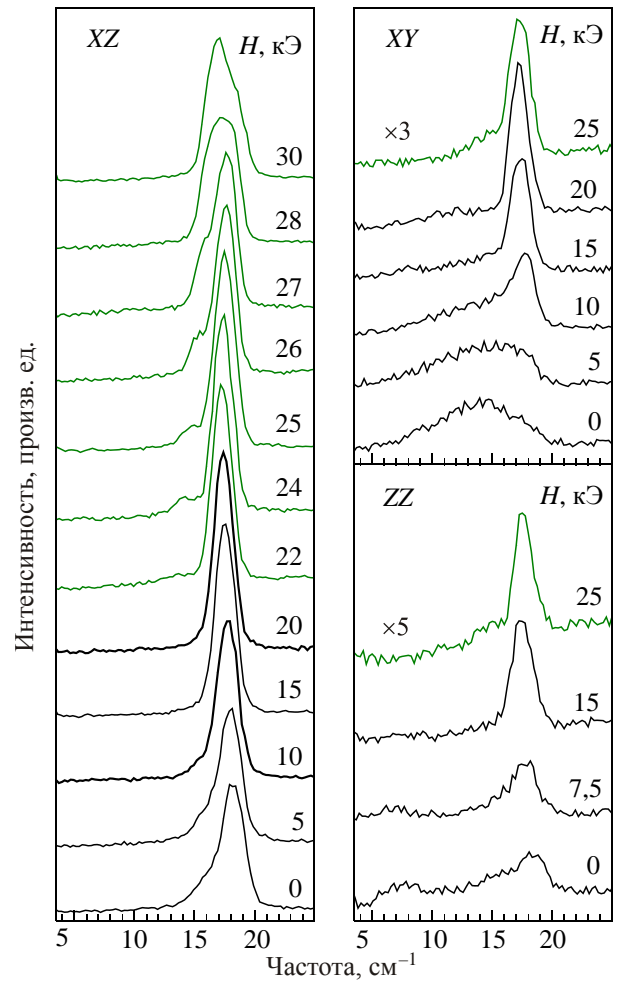


Рис. 9. Поведение рамановского спектра с различными поляризациями в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $Dy^{3+}$  во внешнем магнитном поле  $H \parallel a$  при температуре 5 К. Спектральное разрешение  $1,8 \text{ см}^{-1}$ .

Основное состояние иона  $Dy^{3+}$  в кристалле  $KDy(WO_4)_2$  —  ${}^6H_{15/2}$ . В кристаллическом поле моноклинной симметрии основной мультиплет расщепляется на 8 крамерсовских дублетов [18]. Как известно из литературных данных, в низкотемпературной фазе первый возбужденный крамерсовский дублет расположен в области  $\sim 18 \text{ см}^{-1}$  (в высокотемпературной фазе  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ), а следующий за ним имел энергию  $135 \text{ см}^{-1}$  [6] или  $140 \text{ см}^{-1}$  [3]. В отличие от существующих литературных данных, в настоящей работе установлено, что при низких температурах в области первого возбужденного крамерсовского дублета наблюдается четыре линии (рис. 2, 5), две из которых соответствуют  $A_g^-$ , а две —  $B_g^-$ -симметрии. Выше ФП наблюдаются только две линии, соответствующие  $A_g^-$  и  $B_g^-$ -симметрии (рис. 5). Присутствие двух линий связано с наличием двух неэквивалентных центров  $Dy^{3+}$  в примитивной ячейке исходной фазы изучаемого кристалла.

Более высокоэнергетические электронные переходы (табл. 2, рис. 1, 2) попадают в область фононных линий.

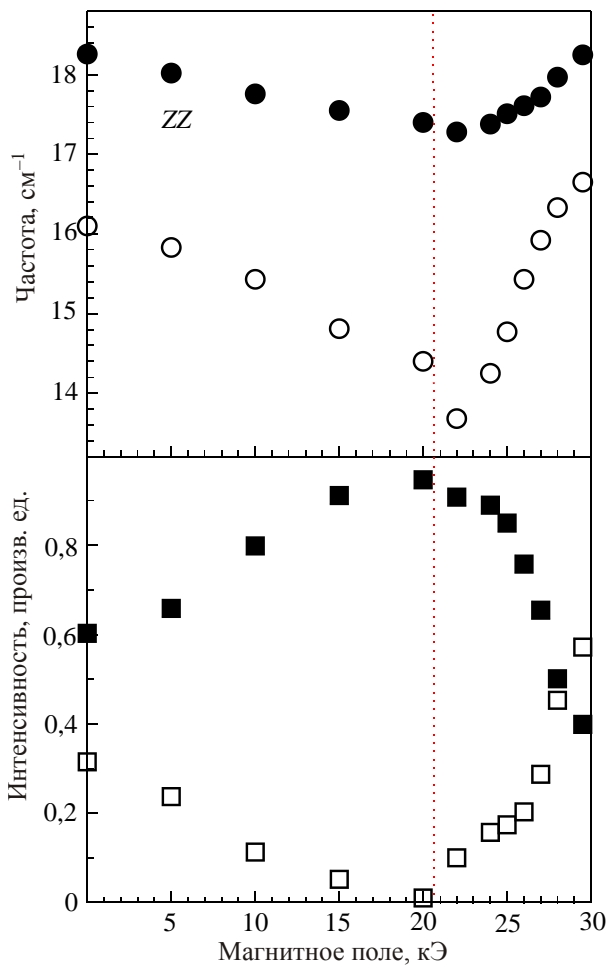


Рис. 10. Поведение частоты и интегральной интенсивности для линий рамановского спектра во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel a$  при температуре 5 К. Экспериментальная геометрия  $Y(XZ)X$ , симметрия переходов  $B_g$ : ● и ■ — частота и интегральная интенсивность для высокочастотной компоненты, ○ и □ — для низкочастотной компоненты соответственно (рис. 9).

Их интерпретация проведена на основании отсутствия этих линий в изоморфных кристаллах  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  [16,17] и  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ . Кроме этого, они имеют характерное температурное поведение интенсивности (рис. 4). Ряд из них реагируют на магнитное поле (рис. 6, 7), а некоторые в пределах точности измерений (например, возбуждения с энергиями 168,4 и 206  $\text{cm}^{-1}$ ) сохраняют энергетическое положение при приложении внешнего магнитного поля. Для этих линий с большой полушириной сложно зафиксировать небольшие смещения частотного положения. Кроме того, отсутствие смещения может быть следствием близких  $g$ -факторов основного и возбужденного состояний. Полосы, имеющие большую полуширину, сложно разделить на линии, как это сделано для области 9–18  $\text{cm}^{-1}$ .

В области каждого перехода с основного на возбужденный крамерсовский дублет в низкотемпературной фазе по аналогии с первым возбужденным могут на-

Таблица 2. Симметрия, частоты и компоненты тензора рассеяния для низкоэнергетических электронных переходов иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  при 2 К; показано также предполагаемое разделение на дублеты

Симметрия	Частота, $\text{cm}^{-1}$	Компоненты тензора
$A_g$	9,0	$ZZ$
$A_g$	16,2	$XY, ZZ$
$B_g$	16,6	$XZ, ZY$
$B_g$	18,6	$XZ, ZY$
$A_g$	107,4	$ZZ$
$A_g$	119,0	$ZZ$
$A_g$	131,6	$XX, XY$
$A_g$	135,0	$ZZ$
$A_g$	140,0	$ZZ$
$A_g$	168,4	$ZZ$
$B_g$	199,3	$XZ$
$A_g$	206,0	$ZZ$

блюдаться квартеты мод  $2A_g + 2B_g$ . В табл. 2 приведены энергии для реально наблюдаемых низкоэнергетических электронных переходов и предполагаемое разделение на области крамерсовских дублетов. Следует отметить, что большинство обнаруженных линий, соответствующих низкоэнергетическим электронным переходам, наблюдаются для  $A_g$ -симметрии в основном с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния. Для  $B_g$ -симметрии интенсивными являются только линии в области первого возбужденного крамерсовского дублета (рис. 2), остальные либо слабые (199,3  $\text{cm}^{-1}$ ), либо экспериментально не наблюдаются. На данный момент это является экспериментальным фактом и не имеет однозначного объяснения. Как видно из табл. 2, определены энергетические области нахождения всех возбужденных крамерсовских дублетов иона  $\text{Dy}^{3+}$  в данном соединении. Общее расщепление составляет чуть более 200  $\text{cm}^{-1}$ . Второй возбужденный крамерсовский дублет имеет энергию 104,7  $\text{cm}^{-1}$ , а не 135 или 140  $\text{cm}^{-1}$ , как считалось ранее [3,6].

Следует отметить, что спектры рассеяния во всех поляризациях при 5 и 25 К, т.е. в низкотемпературной и высокотемпературной фазах, для основных фоновых линий (табл. 1) подобны. Увеличение степени деполаризации при 5 К по сравнению с 25 К не наблюдается. Исходя из этого можно утверждать, с одной стороны, что симметрия кристалла при ФП не меняется. В противном случае, при переходе в  $C_i^1$ , запрещенные линии, которые появляются вследствие аппаратной деполаризации, становились бы разрешенными (в триклинной фазе только одно представление  $A_g$ ). В этом случае интенсивность этих линий, или части из них, должна была бы возрастать при переходе в низкотемпературную фазу. Однако, с другой стороны, обнаружение трех дополнительных фоновых мод и удвоение числа линий в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  в низкотемператур-

ной фазе показывает, что при ФП происходит удвоение объема примитивной ячейки, т.е. меняется подгруппа трансляций. При этом симметрия кристалла при ФП сохраняется моноклинной.

Рассмотрим поведение спектров рассеяния в магнитном поле. При приложении поля вдоль оси  $c^*$  значительно увеличивается деполяризация для линий, соответствующих электронным переходам. Нарушение правил отбора для фононных линий не наблюдается. По всей видимости, в магнитном поле происходит поворот магнитных моментов иона  $Dy^{3+}$  и теряется ось второго порядка. При приложении внешнего магнитного поля в этом направлении наблюдается незначительное изменение в энергетическом положении для электронных переходов иона  $Dy^{3+}$  (рис. 6, 8). Измерения в поле 30 кЭ сопровождаются появлением трещин в образце, число которых увеличивается при последующем приложении поля такой величины. Подобная ситуация наблюдалась в кристалле  $RbDy(WO_4)_2$  [19], в котором поля более 35 кЭ в направлении  $\mathbf{H} \parallel c$  приводили к разрушению образца. Авторы [19] связывают это с реализацией в  $RbDy(WO_4)_2$  метамагнитоупругого эффекта, при котором резко возрастает деформация кристалла при достижении критических значений магнитного поля определенной ориентации относительно кристаллографических осей [20]. При этом магнитное поле может индуцировать деформацию той же симметрии, что и деформация подрешеток.

Как отмечалось ранее, при приложении поля  $\mathbf{H} \parallel a$  наблюдается значительная трансформация спектров рассеяния в области первого возбужденного крамерсовского дублета (рис. 9). Как и в случае  $\mathbf{H} \parallel c^*$ , по мере увеличения поля происходит нарушение правил отбора для электронных переходов  $A_g$ - и  $B_g$ -симметрии, только в более явном виде. Кроме этого, линии, соответствующие электронным переходам с энергиями 9,0; 16,2  $cm^{-1}$  ( $A_g$ ) и 16,6  $cm^{-1}$  ( $B_g$ ) при увеличении поля до 20 кЭ исчезают (рис. 9) и в спектрах наблюдается только одна линия ( $\sim 17,5 cm^{-1}$ ) во всех поляризациях. Наличие одной линии может быть связано с тем, что при 20 кЭ все ионы диспрозия становятся эквивалентными. При увеличении внешнего магнитного поля выше 20,6 кЭ, при котором происходит необратимый скачок в поведении магнитострикции [12], в спектрах  $B_g$ -симметрии с низкочастотной стороны появляется вторая линия (рис. 9, 10). При этом, как видно на рисунках, для двух линий  $B_g$ -спектра характер поведения как энергий, так и интенсивностей меняется на противоположный. Смена знака в поведении частот электронных возбуждений указывает, что в этой фазе меняется  $g$ -фактор для первого возбужденного уровня, а возможно, и для основного. Такая резкая переигровка интенсивностей (рис. 10) при дальнейшем увеличении поля может привести к присутствию в спектрах одной более низкочастотной линии. Таким

образом, в полях, превышающих 20,6 кЭ, происходит ФП в высокополевую фазу.

Измерения теплоемкости при приложении поля в данном направлении показали [10], что температура структурного ФП ( $T_C = 6,38 K$ ,  $\mathbf{H} = 0$ ) при увеличении внешнего магнитного поля до 13 кЭ понижается до 4,8 К. В настоящей работе специально изучалось влияние магнитного поля на рамановский спектр в области дополнительной фононной линии с частотой 76,7  $cm^{-1}$  (рис. 3). Было обнаружено, что указанная линия при увеличении поля исчезает. Интенсивность этой дополнительной линии при 5 К ниже, чем при 2 К. Поэтому точно определить, при каком поле она исчезает, не удастся. Можно только указать, что она наблюдается в полях 0; 5; 10 кЭ, при этом ее интенсивность падает по мере увеличения поля, а в полях 20 кЭ и выше она отсутствует. Анализ поведения линии, соответствующей  $A_g$ -моду с частотой 86,1  $cm^{-1}$ , которая наблюдается вследствие деполяризации в  $XZ$ -спектрах ( $B_g$ -симметрия), показал, что ее интенсивность не зависит от поля в пределах точности измерения. Таким образом, из анализа фононного спектра следует, что при ФП в магнитном поле при  $\mathbf{H} \parallel a$  сохраняется моноклинная симметрия. Исчезновение дополнительной фононной линии может указывать на уменьшение объема примитивной ячейки. При этом кристалл не переходит в высокотемпературную фазу, имеющую характерный спектр в области первого возбужденного крамерсовского дублета иона  $Dy^{3+}$  (рис. 5), в котором наблюдается одна  $A_g$ - и одна  $B_g$ -моды. В настоящем эксперименте в полях выше 20,6 кЭ наблюдаются две переигрывающиеся по интенсивности линии, соответствующие  $B_g$ -модам. Кроме этого, при переходе в высокотемпературную фазу энергетический интервал между основным и первым возбужденным уровнями должен был бы уменьшиться, а он, наоборот, постепенно увеличивается (рис. 10).

Как отмечалось ранее, скачок магнитострикции имеет необратимый характер [12] и возврат кристалла в первоначальное состояние происходит только после термоциклирования. Поэтому сопоставлялись спектры рассеяния в нулевом поле до и после измерений в поле 30 кЭ ( $\mathbf{H} \parallel a$ ). Согласно полученным данным, дополнительная фононная линия 76,7  $cm^{-1}$  появляется снова и спектры рассеяния в области первого возбужденного электронного уровня в пределах шумов возвращаются к первоначальным. Возможно, это связано с небольшой величиной остаточной магнитострикции.

Измерения в поле  $\mathbf{H} \parallel b$  не проводились, так как наблюдаемые аномалии в поведении магнитострикции в этом направлении поля в изучаемом кристалле происходят при 36 кЭ, что превышает на данный момент максимально реализуемое в настоящем эксперименте магнитное поле (30 кЭ). Измерения спектров рассеяния в более высоких полях в этом направлении, а также в направлении оси  $a$ , возможно, позволят более де-

тально описать высокополевую фазу и механизм индуцированного в поле ФП.

### 5. Заключение

Исследования рамановского рассеяния в монокристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области частот 3–950  $\text{cm}^{-1}$  и интервале температур от 2 до 300 К позволили обнаружить и определить симметрию всех 36 предсказываемых теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений для высокотемпературной фазы.

Обнаружены низкоэнергетические электронные переходы между уровнями основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$ , расщепленного в кристаллическом поле с симметрией  $C_2$ .

Анализ температурного поведения спектров рассеяния указывает на сохранение позиционной симметрии кристалла при структурном ФП, т.е. сохраняется ось  $C_2$  в позиции  $\text{Re}^{3+}$ .

Обнаружено, что в области первого возбужденного крамеровского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в спектре рассеяния при низких температурах наблюдаются четыре линии (9,0  $\text{cm}^{-1}$  ZZ, 16,2  $\text{cm}^{-1}$  XY, ZZ, 16,6  $\text{cm}^{-1}$ , 18,6  $\text{cm}^{-1}$  XZ, ZY (2 К)) вместо двух (11,0  $\text{cm}^{-1}$  XY, 13,6  $\text{cm}^{-1}$  XZ, ZY (25 К)) выше температуры структурного ФП ( $T_C = 6,38$  К). Обнаружение трех дополнительных фононных линий в низкотемпературной фазе при 2 К (41,5; 76,7; 182,3  $\text{cm}^{-1}$ ) и удвоение числа линий в области первого возбужденного уровня иона  $\text{Dy}^{3+}$  указывает на удвоение примитивной ячейки при фазовом переходе.

Оба эти факта могут указывать на то, что искажения окружения ян-теллеровских ионов при ФП определяются продольной акустической модой за счет электростатического взаимодействия вблизи  $\mathbf{k} = 0$ .

Обнаружена значительная трансформация спектра рассеяния в области первого возбужденного крамеровского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  во внешнем магнитном поле вдоль оси  $a$  моноклинной ячейки, что указывает на присутствие индуцированно магнитным полем фазового перехода.

Автор выражает благодарность В.В. Еременко и Н.М. Нестеренко за полезное обсуждение результатов работы и В.И. Фомину за обсуждение результатов работы, замечания и за предоставленный для исследования образец.

1. А.А. Каминский, Г.Р. Вердун, В. Коешнер, Ф.А. Кузнецов, А.А. Павлюк, *Квантовая электроника* **19**, 941 (1992).
2. M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Sole, V. Nicolov, X. Solans, M. Aguilo, and F. Diaz, *Appl. Phys. B* **68**, 187 (1999).
3. И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **4**, 381 (1978)].
4. Л.Н. Пелих, А.А. Гураскас, *ФТТ* **21**, 2136 (1979).

5. И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко, *ФНТ* **6**, 240 (1980) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **6**, 115 (1980)].
6. Ю.А. Попков, В.И. Фомин, Л.Н. Пелих, *ФНТ* **8**, 1210 (1982) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 614 (1982)].
7. J. Hanuza, *Acta Physica Polonica A* **70**, 585 (1986).
8. М. Боровец, В.П. Дьяконов, А. Енджейчак, В.И. Маркович, А.А. Павлюк, Г. Шимчак, *ФТТ* **38**, 2232 (1996).
9. M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Nabialek, A. Pavlyuk, S. Piechota, A. Prokhorov, and H. Szymczak, *Physica B* **240**, 21 (1997).
10. В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец, А. Енджейчак, Г. Шимчак, *ФТТ* **40**, 750 (1998).
11. И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров, В.П. Дьяконов, М.Т. Воговиец, Н. Szymczak, *ФТТ* **45**, 1982 (2003).
12. И.Б. Крынецкий, А.Ф. Попков, А.И. Попов, М.Т. Воговиец, А. Nabiatek, Т. Zayarnyuk, Н. Szymczak, *ФТТ* **48**, 1467 (2006).
13. П.В. Клевцов, Л.П. Козеева, *ДАН СССР* **185**, 571 (1969).
14. С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова, *Кристаллография* **13**, 517 (1968).
15. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973).
16. В.В. Еременко, В.С. Курносков, А.В. Песчанский, В.И. Фомин, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **33**, 1206 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 915 (2007)].
17. А.В. Песчанский, В.И. Фомин, А.В. Еременко, *ФНТ* **38**, 616 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 481 (2012)].
18. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
19. В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец, А. Енджейчак, Г. Шимчак, *ФТТ* **40**, 2221 (1998).
20. М.Д. Каплан, *Письма в ЖЭТФ* **35**, 89 (1982).

### Raman scattering investigation of structural phase transition in $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ single crystal

A.V. Peschanskii

The Raman scattering spectrum of the  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  single crystal has been investigated in the frequency range 3–950  $\text{cm}^{-1}$  at the temperatures 2, 5, 25, 80 and 300 K. All 36 vibrational modes predicted by the group theory analysis for the high-temperature phase were detected and their symmetries were determined. The analysis of the temperature behavior of the Raman spectra indicates that the monoclinic symmetry of the crystal remains unchanged under phase transition. Low-energy electronic transitions are observed between the levels of main multiplet  ${}^6H_{15/2}$  of the ion  $\text{Dy}^{3+}$  splitted by the crystal field of the symmetry  $C_2$ . It is established that in the range of the first excited

Kramers doublet of ion  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  crystal the Raman spectra contains two lines (11.0 and  $13.6 \text{ cm}^{-1}$ ) at the 25 K which is higher than the phase transition points (6.38 K), and at lower temperatures the Raman spectra contains four lines (9.0, 16.2, 16.6, and  $18.6 \text{ cm}^{-1}$  (2 K)). This fact evidences of existing four nonequivalent ions of dysprosium in the low-temperature phase. Three additional phonon lines ( $41.5$ ,  $76.7$ ,  $182.3 \text{ cm}^{-1}$ ) observed in the low-temperature phase at 2 K indicate that the primitive translation cell is doubled under phase transition. The measurements in magnetic field along the  $a$  monoclinic axis

show that there is a considerable transformation of the scattering spectrum in the range of the first excited Kramers doublet of the ion  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ . This transformation suggests that there occurs a phase transition induced by magnetic field.

PACS: 71.70.Ch Crystal and ligand fields;  
**78.30.-j** Infrared and Raman spectra and scattering.

Keywords: Raman spectroscopy, phase transition, phonon, low-energy electronic excitation.