

- [1] Самохвалов А. А., Осипов В. В., Калинин В. Т., Аминов Т. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 6. С. 413—416.
 [2] Самохвалов А. А., Осипов В. В., Иваев А. Т., Калинин В. Т., Аминов Т. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. № 10. С. 658—661.
 [3] Коренблит И. Я., Танхилевич Б. Г. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 62—71.
 [4] Рожков С. С., Семчук А. Ю. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 1913—1916; 1982. Т. 24. № 10. С. 3056—3060.
 [5] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
 [6] Гуржи Р. Н. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 12. С. 3515—3521.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
22 августа 1988 г.

УДК 535.375 : 536.42

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Gd^{3+} НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СЛОИСТОМ $Cs-Dy$ ДВОЙНОМ МОЛИБДАТЕ

В. И. Фомин, В. П. Гнездилов,
В. В. Еременко, Н. М. Нестеренко

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллов $CsDy(MoO_4)_2$ и $CsDy_{0.93}Gd_{0.07}(MoO_4)_2$ исследовались в широкой области температур 300—4.2 К с использованием двойного монохроматора «Раманог» и аргонового лазера в качестве источника излучения. Стабилизация температуры в области фазовых переходов обеспечивалась с точностью ± 0.2 К. По рентгеновским данным, предельным компонентам $CsDy(MoO_4)_2$ и $CsGd(MoO_4)_2$ при комнатной температуре соответствует пространственная группа D_{3h}^3 [1].

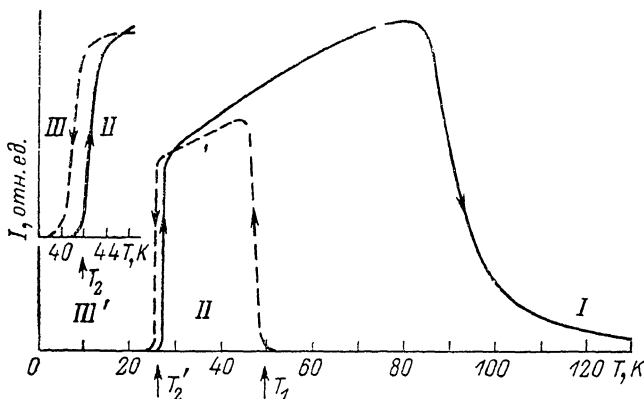


Рис. 1. Экспериментально наблюдаемая зависимость интенсивности линии I с частотой 8.2 см^{-1} в спектре КРС кристалла $CsDy_{0.93}Gd_{0.07}(MoO_4)_2$ от температуры.

На вставке — для кристалла $CsDy(MoO_4)_2$. Штриховая линия — охлаждение, сплошная — нагрев.

Проведенные тщательные поляризационные измерения спектров КРС в $CsDy(MoO_4)_2$ и $CsDy_{0.93}Gd_{0.07}(MoO_4)_2$ показали, что при охлаждении вплоть до 50 К спектры двух соединений идентичны, т. е. колебательный спектр кристалла с примесью Gd^{3+} проявляет однодородное поведение. Сопоставление спектров КРС с результатами фактор-группового анализа в приближении позиционной симметрии для пространственной группы D_{3h}^3 привело к следующим выводам.

В спектре КРС наблюдается предсказанное число полос для ячейки, содержащей две молекулы [2]. В дальнейшем эта фаза именуется фазой I. Однако спектр КРС характеризуется некоторой преимущественной деполяризацией, а именно примешиванием к модам A_g симметрии компонент с поляризацией типа B_{2g} . Такая деполяризация может быть связана как со слоистостью образцов, так и со слабым моноклинным искажением ромбической ячейки.

При охлаждении в чистом и примесном образцах нами обнаружены фазовые переходы 1-го рода, происходящие при $T_1=50$ К, причем наблюдаемый гистерезис охватывает область температур 50—130 К (рис. 1). Спектры КРС фазы II в чистом и смешанном кристаллах подобны.

Наличие примеси Gd^{3+} сказывается на температуре и характере более низкотемпературного фазового перехода в фазу III, происходящего в $CsDy(MoO_4)_2$ вблизи $T_2=42$ К [2], при котором имеет место скачок

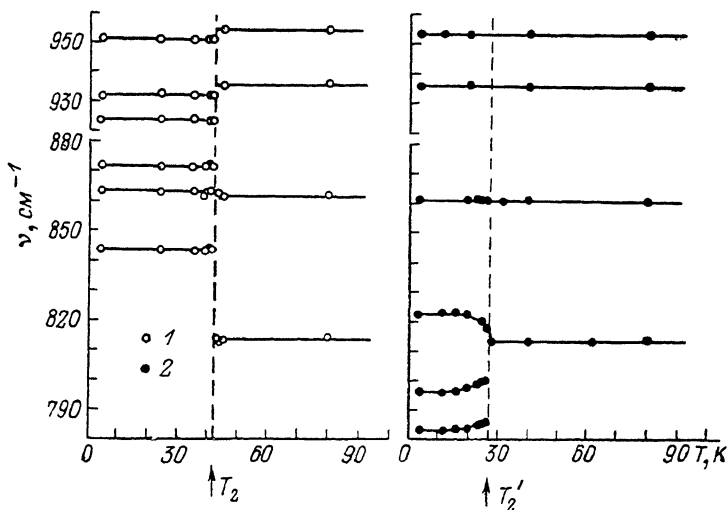


Рис. 2. Температурная зависимость (при нагреве) частотного положения линий $CsDy(MoO_4)_2$ (1), $CsDy_{0.93}Gd_{0.07}(MoO_4)_2$ (2) в области внутренних колебаний тетраэдрических анионов $(MoO_4)^{2-}$.

объема [3]. Температура T'_2 этого фазового перехода в примесном кристалле понижается до 26 К, наблюдаемая область гистерезиса 26—28 К (рис. 1). Ниже T'_2 в смешанном кристалле обнаружены изменения в спектрах, зависящие от температуры (рис. 2). Последнее отличает фазу III в $CsDy(MoO_4)_2$ от низкотемпературной фазы III' в $CsDy_{0.93}Gd_{0.07}(MoO_4)_2$. В примесном кристалле, таким образом, переход в фазу III происходит как фазовый переход I-го рода, близкий ко второму.

Различие низкотемпературных фаз, кроме указанного, сводится к различию в частотном положении линий в спектрах КРС. Общее количество линий в спектрах фаз III, III' увеличивается по сравнению с фазой I (рис. 2).

Обсуждение механизма фазовых переходов возможно лишь после установления истинной симметрии каждой из наблюдаемых фаз, однако качественный анализ приводит к следующим выводам. Примесь Gd^{3+} , по-видимому, подавляет скачок объема, что следует из кристаллографических соображений [4]. Отсюда — количественные изменения в спектрах фазы III при ее введении. Отсутствие влияния примеси на характер перехода в фазу II позволяет считать, что его механизм не связан со смещением катионной подрешетки иона редкоземельного металла, тогда как при фазовом переходе в фазы III, III', как это следует из данных эксперимента, такая связь имеет место.

Некоторые предположения о механизме низкотемпературного фазового перехода позволяют проанализировать характер изменения спектров

в фазах II и III, III'. В фазе II в обоих кристаллах при $T_1=50$ К возникает мощный поляризованный с диагональными компонентами тензора (xx , yy , zz) низкочастотный пик с частотой $\nu=8.2$ см⁻¹. На фазовый переход в основном реагирует низкочастотный спектр, связанный с внешними колебаниями тетраэдрических анионов (MoO₄)²⁻ (увеличивается количество линий в спектрах). Естественно предположить, что фазовый переход в фазу II сопровождается перебросом в точку Γ зоны Бриллюэна ненулевого вектора, направление которого в прямом пространстве совпадает с параметром решетки вдоль наиболее слабой связи в кристалле. Отметим, что дисперсия ветвей, отвечающих внутренним колебаниям тетраэдров вдоль такого направления, в слоистом кристалле практически отсутствует.

В фазе I возбуждение с частотой 8.2 см⁻¹ соответствует границе зоны и отвечает, по-видимому, антифазным смещениям слоев. Столь низкие частоты являются редкостью даже для сильно анизотропных кристаллов (из литературы можно привести пример графита [5]).

На рис. 2 показано изменение спектра внутренних колебаний при фазовом переходе II \rightarrow III, III'. Спектр сильно видоизменяется и в низкочастотной области (в частности, исчезает возбуждение 8.2 см⁻¹). Увеличение количества линий в спектрах позволяет предположить удвоение элементарной ячейки фазы I, однако, по-видимому, параметр перехода в фазы III, III' имеет другую физическую реализацию и связан со смещениями катионной подрешетки редкоземельного металла. Учитывая изложенные результаты, можно сделать предположение о «триггерном» механизме фазового перехода в фазы III, III' в чистом и примесном кристаллах. Отметим также, что наблюдаемое возбуждение с частотой 8.2 см⁻¹ хорошо коррелирует по температурному диапазону с «плато» теплопроводности CsDy(MoO₄)₂, обнаруженным в [6].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. // Журн. структ. хим. 1977. Т. 18. № 3. С. 419—439.
- [2] Нестеренко Н. М., Кутько В. И., Звягин А. И. // ФНТ. 1978. Т. 4. № 9. С. 1192—1196.
- [3] Гурскас А. А., Нестеренко Н. М., Попов В. П., Соколов А. Г. // Тез. докл. IV Всес. школы-семинара «Сегнетоэластики». Днепропетровск, 1988. С. 195—197.
- [4] Гурскас А. А., Попов В. П., Соколов А. Г. // Тез. докл. IV Всес. совещ. «Методы и приборы для точных дилатометрических исследований материалов в широком диапазоне температур». Л., 1988. С. 51—52.
- [5] Wakabayashi N. // Nuovo cim. 1977. V. 38. N 12. P. 256.
- [6] Андрес Э. Е., Волчок И. В., Звягин А. И., Кокшенев В. Б., Старцев С. В. // ФНТ. 1985. Т. 11. № 7. С. 769—774.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
6 сентября 1988 г.

СОПРОТИВЛЕНИЕ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

А. М. Сатанин

В последнее время большой интерес вызывают новые кристаллические структуры — квазикристаллы. Подобные структуры по ряду физических свойств занимают промежуточное положение между неупорядоченными системами и кристаллами с точной трансляционной симметрией. Удобным объектом для экспериментального изучения электронных свойств одно-