

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ВКЛАД СИСТЕМЫ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ В МОДУЛИ УПРУГОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ ФЛЮОРИТОВ

М. Н. Сарычев^a, *А. С. Бондаревская*^a, *И. В. Жевстовских*^{a,b}, *В. А. Уланов*^{c,d},
Г. С. Шакуров^d, *А. В. Егранов*^{e,f}, *В. Т. Суриков*^g, *Н. С. Авержиев*^h, *В. В. Гудков*^{a,i*}

^a Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

^b Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия

^c Казанский государственный энергетический университет, 420066, Казань, Россия

^d Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420029, Казань, Россия

^e Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Иркутск, Россия

^f Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, Россия

^g Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^h Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

ⁱ Южно-Уральский государственный университет, 454080, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 30 декабря 2020 г.,
после переработки 27 января 2021 г.
Принята к публикации 28 января 2021 г.

Представлены результаты исследований температурных зависимостей поглощения и скорости ультразвуковых волн в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Cr}$ и $\text{CaF}_2 : \text{Ni}$, в которых ионы Cr^{2+} и Ni^{2+} замещают кальций, образуя ян-теллеровские комплексы $[\text{CrF}_8]^{6-}$ и $[\text{NiF}_8]^{6-}$. Ионы Cr^{2+} и Ni^{2+} в структуре флюорита в основном состоянии обладают трехкратным орбитальным вырождением, описываются задачей $T \otimes (e + t_2)$ эффекта Яна – Теллера и имеют адиабатический потенциал, заданный в пятимерном пространстве тригональных и тетрагональных симметризованных координат, нижний лист которого представляет собой односвязную поверхность с орторомбическими минимумами, разделенными потенциальными барьерами. На температурных зависимостях поглощения и скорости ультразвука в области низких температур обнаружены аномалии, характерные для релаксационных вкладов систем ян-теллеровских комплексов. Проанализировано влияние туннельных механизмов релаксации (прямых и двухфононных переходов) на величину ян-теллеровского вклада в комплексные модули упругости и на погрешность определения времени релаксации. На основе подхода, учитывающего как туннельные, так и активационные механизмы релаксации, в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ определены значения энергии активации и константы, характеризующие эти механизмы релаксации.

DOI: 10.31857/S0044451021050059

1. ВВЕДЕНИЕ

Орбитальное вырождение энергетических состояний ионов полиатомных систем может быть снято за счет понижения симметрии (эффект Яна – Тел-

* E-mail: v.v.gudkov@urfu.ru

лера (ЭЯТ) [1, 2]), что влияет на их структуру и физические свойства. ЭЯТ наблюдается в мультиферроиках [3–5], фуллеренах [6, 7], магнетиках [8], перовскитах [9, 10], двухслойных графенах [11] и ряде других систем [12, 13]. В твердых телах он проявляется в виде кооперативного эффекта, где ян-теллеровские (ЯТ) центры встроены в элементарную ячейку, или наблюдаются в системе не взаимодействующих между собой ЯТ-комплексов, образованных вакансиями или примесями малой концентрации. Одной из наиболее часто обсуждаемых ЯТ-систем являются кристаллы с примесями $3d$ -ионов.

Традиционными методами исследования легированных кристаллов являются оптические или магниторезонансные [14–19]. Это связано, в первую очередь, с их практическим применением в оптоэлектронике и спинтронике, а также наличием хорошо разработанных стандартных экспериментальных комплексов для таких исследований. Ультразвуковые исследования (имеются в виду эксперименты на частотах выше 10^7 Гц) выполняются на единичных оригинальных установках, в связи с чем таких работ значительно меньше. В то же время они позволяют получать информацию, недоступную другими методами. В последнее время была разработана теоретическая база, которая позволяет на основе данных ультразвуковых экспериментов определять симметричные свойства экстремумов нижнего листа адиабатического потенциала (АП) ЯТ-комплексов, получить значения констант вибронной связи (линейных и квадратичных), основные параметры АП (значения энергий ЯТ-стабилизации и положения глобальных минимумов и седловых точек в системе симметричных координат), а также исследовать динамические свойства ЯТ-комплексов: времена релаксации и определяющие их механизмы релаксации. Наибольший интерес при построении АП представляет активационный механизм, поскольку величина энергии активации в сумме с энергией нулевых колебаний представляет собой потенциальный барьер и позволяет определить глубину минимума АП относительно нижней седловой точки.

Расчетная часть исследований основана на выражении для вклада в комплексные модули упругости, обусловленного ЯТ-подсистемой. В ранних работах по исследованию ЭЯТ ультразвуковыми методами было показано, что этот вклад имеет релаксационную природу (см., например, обзор [14]). Основными определяющими его факторами являются изотермические модули ЯТ-подсистемы и параметр временной дисперсии $\omega\tau$ [20], где ω — циклическая частота ультразвуковой волны, а τ — время релаксации

функции распределения ЯТ-подсистемы по состояниям, соответствующим эквивалентным локальным симметризованным деформациям. Здесь есть два момента, на которые следует обращать особое внимание, поскольку они существенно влияют на полученную в результате количественную информацию.

Первый — в выражения для тензорных компонент изотермического модуля входят линейные константы вибронной связи и, в принципе, эти выражения получить можно. Сложность носит чисто технический характер и состоит в том, что они зависят не только от симметрии кристалла в целом, но и от типа ЯТ-комплекса (тетраэдрический, октаэдрический и т. д.), его расположения в элементарной ячейке и его ориентации относительно кристаллографических осей. Таким образом, вариантов здесь значительно больше, чем кристаллографических структур. В качестве примера можно привести кристалл бариевого гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (кристаллографическая структура магнетоплюмбит, пространственная группа $P6_3/mmc$). Допирование титаном приводит к восстановлению части ионов железа до состояния Fe^{2+} [21], которые могут занимать 5 различных положений, формируя октаэдрические и тетраэдрические ЯТ-комплексы. Каждый из этих комплексов будет индивидуально искажаться при прохождении ультразвуковой волны, а значит иметь свое индивидуальное выражение для изотермического вклада в модули упругости кристалла. Более того, выражения для изотермических модулей ЯТ-подсистемы зависят от типа глобальных минимумов (их симметричных свойств). В случае двукратного орбитального вырождения это всего один вариант (тетрагональные минимумы). При трехкратном вырождении глобальные минимумы могут обладать тетрагональной, тригональной, либо орторомбической симметрией (см. табл. 3.1 в работе [2]). В каждом из этих случаев выражения для изотермических модулей будут свои. В настоящее время, насколько нам известно, таблицы для изотермических модулей с учетом возможных типов глобальных минимумов составлены для кубических комплексов в кристаллах со структурой флюорита ($(c_{11} - c_{12})/2$ и c_{44} [22]) и для тетраэдрических комплексов в кристаллах со структурой вюрцита (c_{11} , c_{33} , c_{44} , c_{55} и c_{66} [23]).

Второй момент — в ходе экспериментов измеряются действительные и мнимые составляющие динамических модулей упругости (или скорость и поглощение ультразвуковых волн), т. е. параметры, характеризующие кристалл в целом. ЯТ-подсистема вносит аддитивный вклад, который необходимо вы-

делить, потому что именно он описывается выражением, содержащем изотермические модули, зависящие от линейных констант вибронной связи, и время релаксации, определяющее энергию активации. Очевидно, что степень корректности выделения ЯТ-вклада в комплексные модули упругости напрямую влияет на точность определения параметров АП из экспериментальных данных.

Релаксационный вклад в комплексные модули упругости имеет наибольшую величину в области $\omega\tau \approx 1$ и является немонотонным на температурных зависимостях. В ультразвуковом эксперименте, проводимом на частотах $(10-200) \cdot 10^6$ Гц, значение температуры $T = T_1$, соответствующее условию $\omega\tau = 1$, обычно лежит в интервале 20–60 К. При температурах ниже 100 К фоновый вклад (вклад от остальных подсистем кристалла, т.е. комплексный модуль номинально чистого кристалла) в действительную и мнимую составляющие модулей упругости, как правило, монотонный. В экспериментах, в которых измеряется температурная зависимость скорости ультразвука для определения фонового модуля, использовалась формула Varshni [24]. В экспериментах, где измеряется температурная зависимость поглощения ультразвука, фоновое поглощение моделировалось монотонной функцией, совпадающей с измеренным поглощением при температурах существенно ниже и выше релаксационного максимума (см., например, рис. 6 в [23] или рис. 2 в [25]). В области высоких температур ($T \gg T_1$) это представляется вполне справедливым, потому что в условиях $\omega\tau \ll 1$ поглощение пропорционально $\omega\tau$, что само по себе мало и уменьшается с ростом температуры, а изотермический модуль обратно пропорционален температуре. Оба этих фактора приводят к пренебрежимо малому значению поглощения при высоких температурах. При низких температурах фактор $1/T$ увеличивает поглощение, однако при $\omega\tau \gg 1$ поглощение пропорционально скорости релаксации τ^{-1} , которая уменьшается с понижением температуры. Таким образом, если τ^{-1} растет от T быстрее, чем линейно, такой подход тоже справедлив. Он также справедлив, если имеется линейный вклад, но сама скорость релаксации очень мала при низких температурах. Основанием этому утверждению может служить тот факт, что механизмами низкотемпературной релаксации являются туннельные [14], а туннелирование как квантовый процесс является малоэффективным при высоких потенциальных барьерах, характерных для хорошо выраженного ЭЯТ (т.е., когда имеется большое число

вибронных уровней в потенциальной яме ниже седловой точки).

Однако эксперименты, выполненные недавно на кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [26], показали, что возможна ситуация, когда потенциальные барьеры не столь высоки и туннельные механизмы релаксации вносят заметный вклад в комплексные модули упругости при низких температурах, в связи с чем требуется иной подход к выделению вклада ЯТ-подсистемы. Предлагаемый в данной работе метод выделения релаксационного вклада и определения энергии активации состоит в измерении температурных зависимостей действительной и мнимой составляющих фонового модуля упругости на номинально чистом кристалле, не содержащем искусственно введенных ЯТ-примесей, и моделировании температурной зависимости времени релаксации с учетом активационного и туннельных механизмов релаксации (прямых переходов и двухфононных). Такой подход был применен к кристаллам флюорита, имеющим различные по величине потенциальные барьеры. В качестве примера кристалла с низкими потенциальными барьерами был взят $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, а с высокими потенциальными барьерами — также CaF_2 , чтобы фоновый модуль был таким же, но с иной примесью, а именно, Ni^{2+} .

2. ВКЛАД ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ ПОДСИСТЕМЫ В МОДУЛИ УПРУГОСТИ

В ходе ультразвуковых экспериментов, как правило, измеряются температурные зависимости поглощения и скорости ультразвука, однако обсуждение удобнее вести в терминах динамических (зависящих от частоты) комплексных модулей упругости c , где действительная часть определяет скорость звука (т.е. дисперсию), а мнимая — поглощение (диссипацию энергии). Если пространственную и временную зависимости осциллирующих величин записать как

$$\exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$$

и при этом комплексный волновой вектор определить в виде

$$\mathbf{k} = (\omega/v - i\alpha)\mathbf{e}_k,$$

то относительные изменения c связаны с изменениями фазовой скорости v и коэффициента поглощения α нормальных мод следующим образом [27]:

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 2 \left(\frac{\Delta v}{v_0} + i \frac{\Delta \alpha}{k_0} \right), \quad (1)$$

где

$$k_0 = \omega/v_0, \quad v_0 = v(T_0), \quad \Delta v = v(T) - v_0,$$

$$\Delta c = c(T) - c_0, \quad c_0 = c(T_0), \quad \Delta \alpha = \alpha(T) - \alpha_0, \\ \alpha_0 = \alpha(T_0),$$

T_0 — некоторое фиксированное значение температуры. Вклад релаксационной природы в динамический модуль упругости, в нашем случае это ЯТ-вклад c_{JT} , описывается с помощью изотермического модуля c_{JT}^T и фактора $\omega\tau$:

$$\frac{c_{JT}}{c_0} = \frac{c_{JT}^T}{c_0} \left[\frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right]. \quad (2)$$

Отметим, что в уравнении (1) фигурируют относительные изменения величин, так как в эксперименте изменения величин измеряются значительно более точно, чем сами величины, в то время как в уравнение (2) входят абсолютные величины, явный вид которых может быть получен в результате теоретического рассмотрения.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ были выращены в Физико-техническом институте им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН методом Чохральского, детали которого изложены в работе [28]. Рост номинально чистых кристаллов CaF_2 и допированных ионами никеля $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ осуществлен методом Бриджмана–Стокбаргера (см. [25]) в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. Анализ состава исследуемых кристаллов выполнялся с помощью ELAN 9000 ICPMS (PerkinElmer SCIEX) в Институте химии твердого тела УрО РАН. Концентрации примеси хрома и никеля составляли соответственно $n_{\text{Cr}} = (4.74 \pm 0.03) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (или $x = 0.128$ в $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_2$) и $n_{\text{Ni}} = (1.48 \pm 0.03) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (или $x = 0.059$ в $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$).

В кристаллах со структурой флюорита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) $3d$ -ионы замещают катионы Ca^{2+} , формируя кубические ЯТ-комплексы (см. рис. 1), при этом изовалентное замещение ионами Cr и Ni приводит к трехкратно орбитально-вырожденным ЯТ-центрам соответственно с термами ${}^5T_{2g}(e_g^2 t_{2g}^2)$ и ${}^3T_{1g}(e_g^4 t_{2g}^4)$ (см., например, табл. 1 в [14]). Установлено, что глобальные минимумы АП этих комплексов имеют орторомбическую симметрию [25, 29].

Измерения температурных зависимостей поглощения и скорости ультразвуковых волн проводились в Физико-технологическом институте УрФУ на установке, работающей по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста. Ультразвуковые волны генерировались и регистрировались

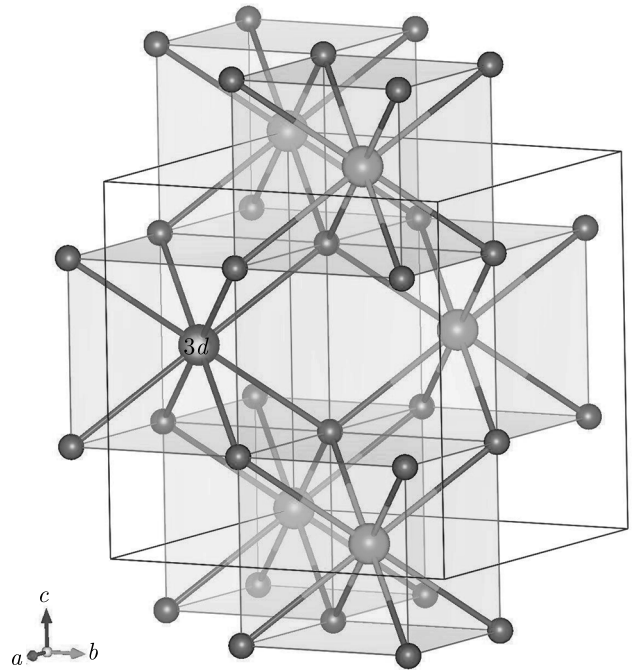


Рис. 1. Структура кристалла флюорита. $3d$ -ион (в данной работе Cr^{2+} или Ni^{2+}) замещает Ca^{2+} и, находясь в окружении восьми ионов фтора, формирует кубический ЯТ-комплекс

с помощью резонансных пьезопреобразователей, изготовленных из ниобата лития. Относительная погрешность измерений поглощения и скорости ультразвука составляла соответственно 0.1 дБ и 10^{-5} .

Были исследованы тетрагональный модуль упругости $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$, тригональный $c_T = c_{44}$ и продольный $c_L = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$. Эти модули в приведенных выше формулах связаны с модами, распространяющимися вдоль кристаллографической оси [110]: поперечными, поляризованными вдоль осей $[\bar{1}10]$ и $[001]$, и продольной, соответственно. Вклад ЯТ-подсистемы в модули упругости проявляется в виде пика в мнимой части и минимума в действительной части в области температур $T \approx T_1$. Как было отмечено ранее, изотермические модули обратно пропорциональны температуре (см., например, [25], где приведены эти модули для кубических ЯТ-комплексов в кристалле со структурой флюорита). В связи с этим положение пика релаксационного поглощения, строго говоря, не совпадает с T_1 , но значение T_1 можно определить по максимуму функции

$$f(T) = \text{Im}[c_{JT}(T)] \cdot T/c_0$$

или нулю ее производной df/dT . С учетом этого выражение (2) можно представить в виде

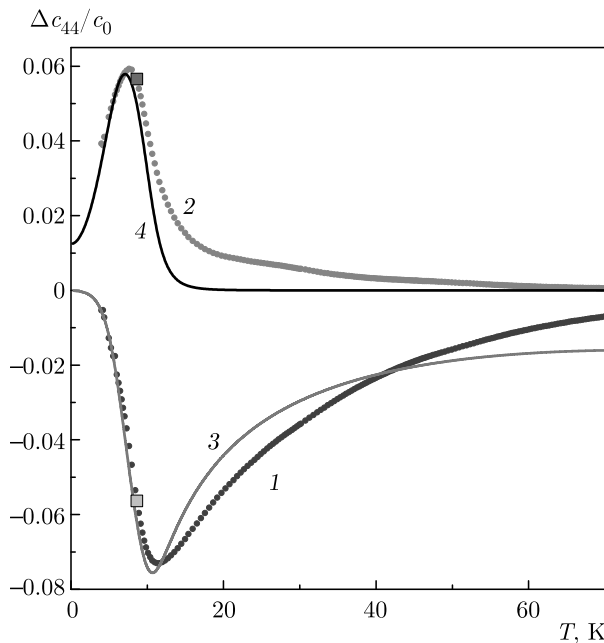


Рис. 2. Температурные зависимости действительной (кривая 1) и мнимой (2) составляющих модуля упругости c_{44} , измеренные на частоте $\omega/2\pi = 39$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$. Кривые 3 и 4 — модельные кривые $(c_{JT} + c_b)_{44}/c_0$. $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0$, $c_0 = c_{44}(T_0)$, $T_0 = 100$ К. $(c_{JT})_{44}/c_0$ рассчитан по формуле (3) с $\tau = (\tau_a^{-1} + \tau_l^{-1} + \tau_R^{-1})^{-1}$. Параметры, характеризующие отдельные механизмы релаксации, приведены в подписи к рис. 4. $(c_b)_{44}/c_0$ — фоновый модуль упругости, определенный из температурных зависимостей, полученных на номинально чистом кристалле и показанных на рис. 3. Квадратные символы соответствуют значениям действительной и мнимой составляющих модуля при температуре $T = T_1$, при которой $\omega\tau = 1$

$$\frac{c_{JT}}{c_0} = 2 \frac{\text{Re}[c_{JT}(T_1)]}{c_0} \frac{T_1}{T} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} + 2i \frac{\text{Im}[c_{JT}(T_1)]}{c_0} \frac{T_1}{T} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3)$$

Для выделения ЯТ-вклада (релаксационного) в мнимую часть модуля упругости в предыдущих работах (см., например, [25]) предполагалось, что фоновый модуль (вклад от остальных механизмов, кроме ЭЯТ) можно представить в виде монотонной функции, совпадающей с измеренной при высоких ($T \gg T_1$) и низких ($T \ll T_1$) температурах. Очевидно, что такой подход может быть применен, если пик релаксационного поглощения хорошо разрешен. Но оказалось, что в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ низкотемпературный предел не был достигнут, и релаксационный пик поглощения не был полностью измерен при $T \ll T_1$. На рис. 2 приведены температурные зави-

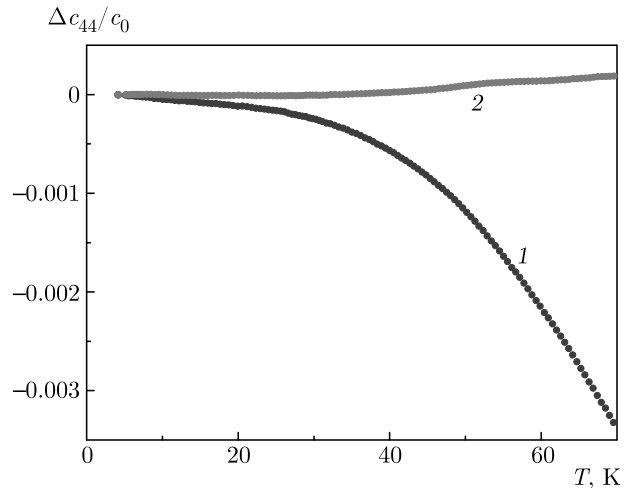


Рис. 3. Температурные зависимости действительной (кривая 1) и мнимой (2) составляющих модуля упругости c_{44} , измеренные на частоте $\omega/2\pi = 56$ МГц в номинально чистом кристалле CaF_2 . $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0$, $c_0 = c_{44}(T_0)$, $T_0 = 4$ К

симости относительных изменений действительной и мнимой составляющих модуля c_{44} , полученные на частоте 39 МГц (кривые 1 и 2). Качественно похожие зависимости получены для всех исследованных модулей (для продольного модуля см. рис. 1 в работе [26]), при этом наибольшие изменения, связанные с проявлением ЭЯТ, наблюдались для тригонального модуля. Выделение релаксационного вклада потребовало измерения действительной и мнимой составляющих модулей на номинально чистом кристалле CaF_2 (см. рис. 3). Определение релаксационного вклада в мнимую составляющую модуля было выполнено в предположении, что при высоких температурах (в нашем случае выше 100 К) этот вклад стремится к нулю в силу малости $\omega\tau$ и пропорциональности изотермического модуля величине $1/T$, а вклад в действительную часть модуля получен из соотношения

$$\text{Re } c_{JT}(T_1) = -\text{Im } c_{JT}(T_1),$$

которое следует из уравнения (2).

4. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

4.1. $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$

Если уравнение (3) представить в виде двух уравнений, записанных относительно действительной и мнимой частей входящих в него комплексных величин, а затем решить эти два уравнения от-

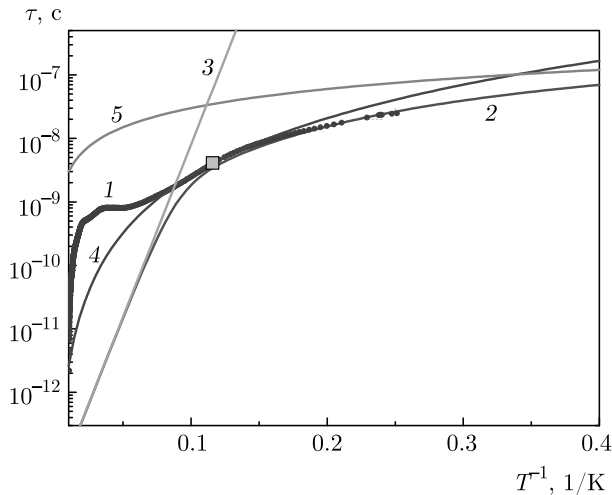


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от обратной температуры (кривая 1), полученная на основе данных $\text{Im } \Delta c_{44}(T)/c_0$ на частоте $\omega/2\pi = 39$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$. Кривая 2 — результат моделирования времени релаксации с учетом активационного механизма (τ_a), туннельного (τ_t) и двухфононного (τ_R). Кривая 3 — $\tau_a = 0.3 \cdot 10^{-13} \exp(125/T)$, 4 — $\tau_R = 2.6 \cdot 10^{-6}/T^3$ и 5 — $\tau_t = 3 \cdot 10^{-7}/T$. Квадратный символ соответствует условию $\omega\tau = 1$

носителю τ , то получатся уравнения для температурной зависимости времени релаксации, в которые будут входить измеряемые в эксперименте величины (действительные или мнимые составляющие ЯТ-вклада в модули упругости):

$$\tau = \frac{1}{\omega} \frac{\text{Im } c_{JT}(T_1) T_1}{\text{Im } c_{JT}(T) T} \pm \frac{1}{\omega} \sqrt{\left[\frac{\text{Im } c_{JT}(T_1) T_1}{\text{Im } c_{JT}(T) T} \right]^2 - 1}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{1}{\omega} \sqrt{2 \left[\frac{\text{Re } c_{JT}(T_1) T_1}{\text{Re } c_{JT}(T) T} \right] - 1}. \quad (5)$$

Построение температурных зависимостей времени релаксации (один из примеров приведен на рис. 4) показало, что кривые $\tau(T)$ в области температур ниже 10 К, полученные на разных модулях и разных частотах, совпадали в пределах точности измерений, как и должно быть, и не совпадали при более высоких температурах. Более того, в этой области они оказались немонотонными функциями температуры, что представляется нереальным.

На наш взгляд, существенное различие времен релаксации при температурах выше 10 К может быть связано с наличием других подсистем, вносящих вклад в модули. На рис. 2 видно, что на за-

висимости мнимой части модуля упругости в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ (кривая 2) в области температур около 20 К имеется «плечо», обусловленное, по-видимому, еще одним или более релаксационными вкладами, в то время как выражения (4) и (5) получены в предположении наличия лишь одной релаксирующей подсистемы. Анализ состава исследуемого кристалла показал, что имеется только одна примесь, сопоставимая по концентрации с хромом, а именно примесь железа (его концентрация оказалась $3.45 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Изовалентное замещение кальция железом привело бы к задаче $E \otimes e$ ЭЯТ, т.е. тетрагональным искажениям комплекса и, как следствие, к отсутствию аномалий в тригональном модуле c_{44} . В наших экспериментах ЯТ-аномалии наблюдаются во всех модулях. Это означает, что глобальные минимумы АП имеют орторомбическую симметрию, что возможно лишь в случае T -терма. Возможно, наличие «плеча» на кривой 2 рис. 2 связано с присутствием ионов Cr^{3+} или вакансий, обладающих трехкратно вырожденными орбитальными состояниями, которые могут приводить к аномалиям в модулях упругости, обусловленным проявлением ЭЯТ. Таким образом, требовалось определить истинную температурную зависимость времени релаксации системы ЯТ-комплексов $[\text{CrF}_8]^{6-}$ в матрице CaF_2 .

С этой целью нами была промоделирована температурная зависимость времени релаксации с учетом трех механизмов: термической активации $\tau_a = \tau_0 \exp(V_0/T)$, прямых $\tau_t = (BT)^{-1}$ и двухфононных $\tau_R = (B\Theta^2)^{-1}T^{-3}$ туннельных переходов. Рассмотрение этих механизмов было предложено Стурджем в первых работах по ультразвуковым исследованиям ЭЯТ [14]. Критерием правильности подбора параметров, входящих в выражения для разных механизмов времени релаксации, служило совпадение модельных, рассчитанных с использованием выражения (3), и экспериментальных температурных зависимостей действительных и мнимых составляющих всех измеренных на различных частотах модулей упругости в области температур ниже 10 К: c_L (26 МГц, 54 МГц и 158 МГц), c_{44} (39 МГц) и c_E (55 МГц). При этом формулировалось требование единого описания $\tau(T)$ для всех 10 полученных кривых. В эксперименте измеряются температурные зависимости модулей кристалла в целом, в то время как моделирование относится к ЯТ-подсистеме. Поэтому расчетные кривые формировались из модельных $\text{Re } c_{JT}/c_0$, $\text{Im } c_{JT}/c_0$ и измеренных на номинально чистом кристалле $\text{Re } \Delta c/c_0$, $\text{Im } \Delta c/c_0$ (пример которых приведен на рис. 3).

Результаты расчета для модуля c_{44} , полученные на частоте 39 МГц, приведены на рис. 2 (кривые 3 и 4). В процессе моделирования активационный механизм всегда описывался временем релаксации $\tau_a = 3 \cdot 10^{-14} \exp(125/T)$, а остальные параметры лежали в интервалах $B^{-1} = (2.9-3.3) \cdot 10^{-7} \text{ с}\cdot\text{К}$ и $(B\Theta^2)^{-1} = (2.4-2.6) \cdot 10^{-6} \text{ с}\cdot\text{К}^3$. Можно заметить, что погрешность определения параметров туннельных механизмов релаксации не превышала 10%. Оценка $V_0 = 125 \text{ К}$ обусловлена следующим: меньшее значение энергии активации V_0 привело бы к тому, что преобладающими механизмами релаксации стали бы туннельные не только в области низких температур, но и при $T \gg T_1$, что физически нереально, а при $V_0 > 125 \text{ К}$ ЯТ-аномалии переместились бы в область более высоких, чем наблюдаемые в эксперименте, температур. На рис. 4 кривыми 3–5 показаны времена релаксации, соответствующие рассмотренным механизмам, и кривой 2 – суммарное время релаксации. Видно, что при температурах выше 12 К преобладающим механизмом релаксации является активационный (кривая 3 лежит ниже кривых 4 и 5, что соответствует наибольшей скорости релаксации), ниже 3 К доминирует туннельный механизм с $\tau_t = (BT)^{-1}$, а в промежуточной области – двухфононный. Туннельные механизмы релаксации в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ оказались доминирующими, поскольку энергия активации ($V_0 = 125 \text{ К} = 87 \text{ см}^{-1}$), определяющая потенциальный барьер, оказалась существенно меньше, чем в других флюоритах, где этот параметр равен: $570 \text{ К} = 396 \text{ см}^{-1}$ для $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ [25] и $390 \text{ К} = 271 \text{ см}^{-1}$ для $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [30].

Еще одним важным результатом является то, что при низких температурах имеет место линейный по температуре вклад в скорость релаксации $\tau_t^{-1} = BT$. Это приводит к линейной зависимости скорости ультразвука и фиксированному, отличному от нуля уровню поглощения при низких температурах. Этот вывод ставит под сомнение корректность выделения релаксационного вклада в поглощение, основанного на утверждении, что при низких температурах релаксационное поглощение пренебрежимо мало. Напомним, что именно это предположение использовалось при выделении релаксационного вклада в предыдущих работах, таких, например, как [22, 25, 27, 30]. В связи с этим нами была предпринята попытка более корректно подойти к процедуре выделения релаксационного вклада в модуль упругости на кристалле с более высокой энергией активации, учесть вклад туннельных механизмов релаксации и определить низкотемпературный

предел поглощения ультразвука (мнимой составляющей модуля упругости).

4.2. $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$

В качестве ЯТ-комплекса с более высоким потенциальным барьером был выбран Ni^{2+} в той же матрице CaF_2 . Температурные зависимости действительной и мнимой частей модулей c_L и c_{44} для легированного и номинально чистого кристаллов приведены на рис. 5 и 6.

Исследования, выполненные на кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, показали, что при низких температурах основной вклад в релаксацию вносят туннельные механизмы, которые описываются скоростями релаксации $\tau_t^{-1} = BT$ и $\tau_R^{-1} = B\Theta^2 T^3$. С учетом этого, уравнение (3) в высокочастотном пределе $\omega\tau \gg 1$ можно записать в виде

$$\text{Re} \frac{c_{JT}}{c_0} = \frac{c_{JT}^T}{c_0} \frac{1}{\omega\tau^2} = 2 \frac{\text{Re}[c_{JT}(T_1)]}{c_0} T_1 \left(\frac{B}{\omega}\right)^2 T, \quad (6)$$

$$\text{Im} \frac{c_{JT}}{c_0} = \frac{c_{JT}^T}{c_0} \frac{1}{\omega\tau} = 2 \frac{\text{Im}[c_{JT}(T_1)]}{c_0} T_1 \left(\frac{B}{\omega}\right). \quad (7)$$

Из этих выражений следует, что при низких температурах мнимая часть ЯТ-вклада в модуль упругости постоянна и отлична от нуля, тогда как его действительная часть линейна по температуре, а в пределе нулевой температуры равна нулю. На рис. 7 видно, что выражения (6) и (7) хорошо описывают экспериментальные зависимости (кривые 1 и 2), более того, появляется возможность из температурной зависимости $\text{Re} c_{JT}/c_0$ с использованием уравнения (6) найти величину B и, подставив ее в уравнение (7), определить значение низкотемпературного предела $\text{Im} c_{JT}/c_0$. В результате, было получено:

$$B = 5.8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\text{Im} [c_{JT}(T=0)]_{44}/c_0 = 3.7 \cdot 10^{-3}.$$

При этом релаксационный вклад в модуль упругости определялся с помощью данных, полученных на легированном ($\text{Re} c_{44}/c_0$) и номинально чистом ($\text{Re} c_b/c_0$) кристаллах:

$$\text{Re} \frac{(c_{JT})_{44}}{c_0} = \text{Re} \frac{c_{44}}{c_0} - \text{Re} \frac{(c_b)_{44}}{c_0}. \quad (8)$$

Для построения температурной зависимости времени релаксации с помощью уравнения (5) необходимо найти значения T_1 и $\text{Re} [c_{JT}(T_1)]_{44}/c_0$. Чтобы определить T_1 , необходимо найти низкочастотный

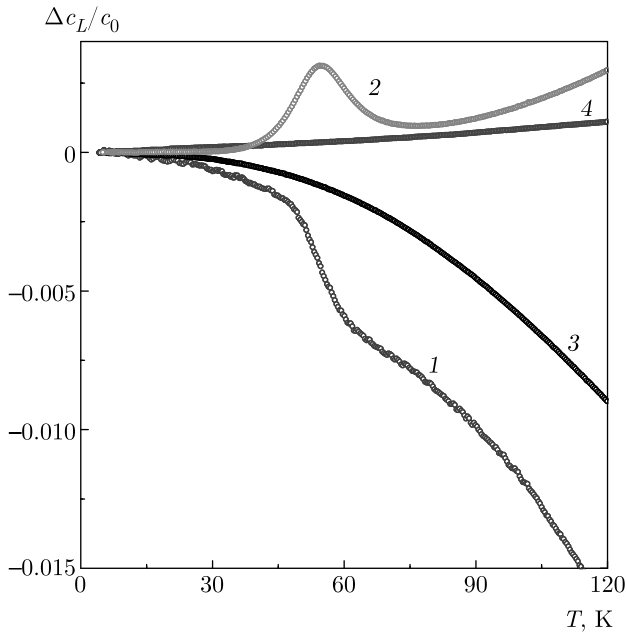


Рис. 5. Температурные зависимости действительной (кривая 1) и мнимой (2) составляющих модуля упругости c_L , измеренные на частоте $\omega/2\pi = 56$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Кривые 3 и 4 — действительная и мнимая части этого же модуля в номинально чистом кристалле CaF_2 .
 $\Delta c_L = c_L(T) - c_0$, $c_0 = c_L(T_0)$, $T_0 = 4$ К

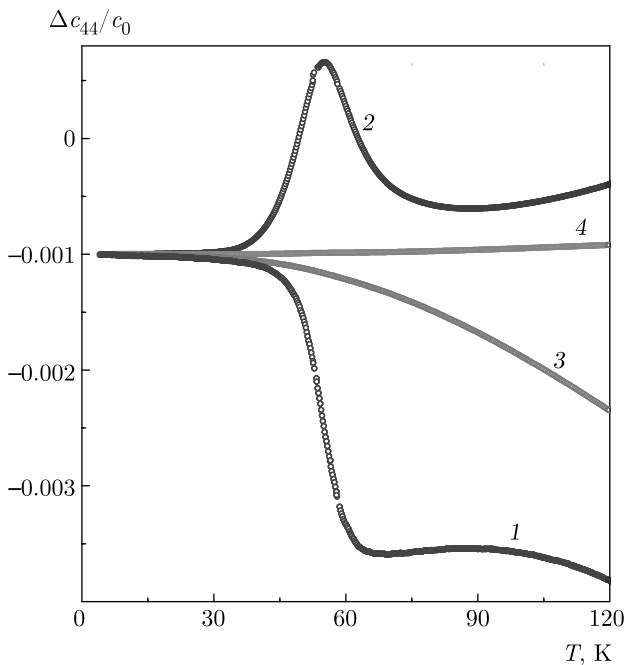


Рис. 6. Температурные зависимости действительной (кривая 1) и мнимой (2) составляющих модуля упругости c_{44} , измеренные на частоте $\omega/2\pi = 54$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Кривые 3 и 4 — действительная и мнимая части этого же модуля в номинально чистом кристалле CaF_2 . $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0$, $c_0 = c_{44}(T_0)$, $T_0 = 4$ К

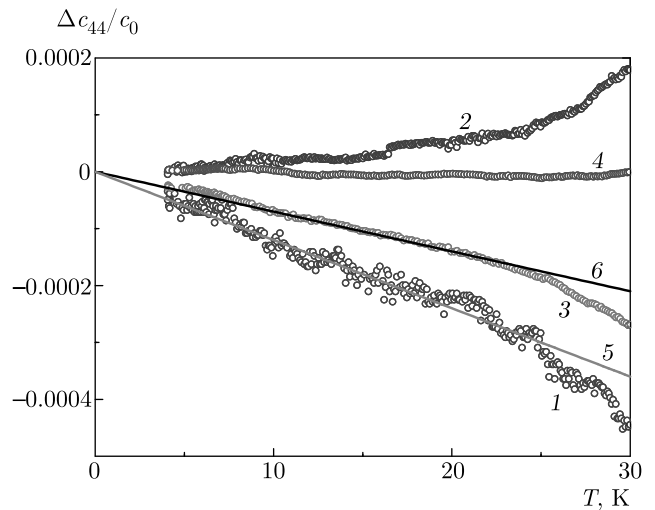


Рис. 7. Температурные зависимости, изображенные на рис. 6, но представленные в области низких температур и при $T_0 \rightarrow 0$ К. Линии 5 и 6 проведены для определения асимптотики зависимостей 1 и 3

предел этой величины, т.е. выражение, при котором $\omega\tau \ll 1$. Будем считать, что при $T_2 = 100$ К это неравенство уже выполняется, и введем обозначение

$$f_1 = \text{Re} [c_{JT}(T)]_{44} T / \{ \text{Re} [c_{JT}(T_2)]_{44} T_2 \}.$$

Из уравнения (3) видно, что

$$f_1 = 1 / [1 + (\omega\tau)^2].$$

Температурная зависимость $f_1(T)$ показана на рис. 8, а значение $f_1 = 0.5$ соответствует $T = T_1$.

Кроме того, температурная зависимость времени релаксации может быть определена и с помощью уравнения (4). Для этого надо сначала сформировать релаксационный вклад в мнимую часть модуля упругости $\text{Im}(c_{JT})_{44}/c_0$, затем найти T_1 и $\text{Im}[c_{JT}(T_1)]_{44}/c_0$. Можно упростить задачу тем, что значение T_1 уже определено выше, а

$$\text{Im}[c_{JT}(T_1)]_{44}/c_0 = -\text{Re}[c_{JT}(T_1)]_{44}/c_0.$$

Однако измерения действительной и мнимой частей модулей упругости являются независимыми измерениями, выполненными с помощью совершенно разных методик. Поэтому определение $\tau(T)$ на основе данных только о мнимой составляющей модуля упругости и совпадения результатов, полученных с помощью данных о действительной части модулей, служит проверкой применимости обоих методов.

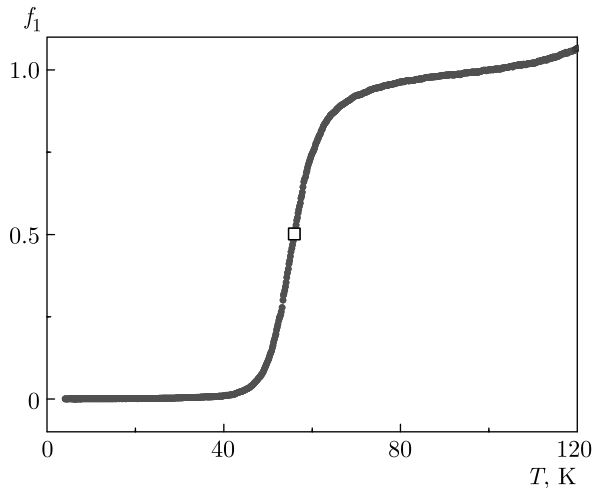


Рис. 8. Температурная зависимость функции $f_1 = 1/[1 + (\omega\tau)^2]$, построенная на основе экспериментальных данных $\text{Re}[(\Delta c_{44} - c_b)/c_0] T$ и отнормированная на значение при $T_2 = 100$ К. Квадратный символ соответствует уровню 0.5 при $T = T_1$

Запишем мнимую часть модуля упругости в виде суммы фонового модуля $\text{Im}(c_b)_{44}/c_0$ и ЯТ-вклада $\text{Im}(c_{JT})_{44}/c_0$:

$$\text{Im} \frac{c_{44}}{c_0} = \text{Im} \frac{(c_{JT})_{44}}{c_0} + \text{Im} \frac{(c_b)_{44}}{c_0}. \quad (9)$$

Если определять температурную зависимость мнимой части модуля от уровня фонового модуля при $T = 0$, то

$$\Delta \text{Im} c_{44}/c_0 = \delta \text{Im} c_{44}/c_0 + \text{Im} [c_{JT}(T = 0)]_{44}/c_0.$$

Низкотемпературный предел ЯТ-вклада был определен ранее,

$$\text{Im} [c_{JT}(T = 0)]_{44}/c_0 = 3.7 \cdot 10^{-3},$$

а $\delta \text{Im} c_{44}/c_0$ — это зависимость, представленная на рис. 6 кривой 2. Определенная таким образом $\Delta \text{Im} c_{44}/c_0$ показана кривой 1 на рис. 9. Мнимая часть фонового модуля задавалась монотонной функцией, асимптотически приближающейся к экспериментальной зависимости при высоких температурах, а при низких температурах — лежащей ниже экспериментальной на величину $3.7 \cdot 10^{-3}$. На рис. 9 она представлена кривой 2, заданной как

$$[\Delta \text{Im}(c_b)_{44}]/c_0 = 8 \cdot 10^{-6}T + 37 \cdot 10^{-12}T^4.$$

Поскольку ЯТ-вклад в мнимую часть модуля упругости определяется

$$\text{Im}(c_{JT})_{44}/c_0 = \text{Im} c_{44}/c_0 - \text{Im}(c_b)_{44}/c_0,$$

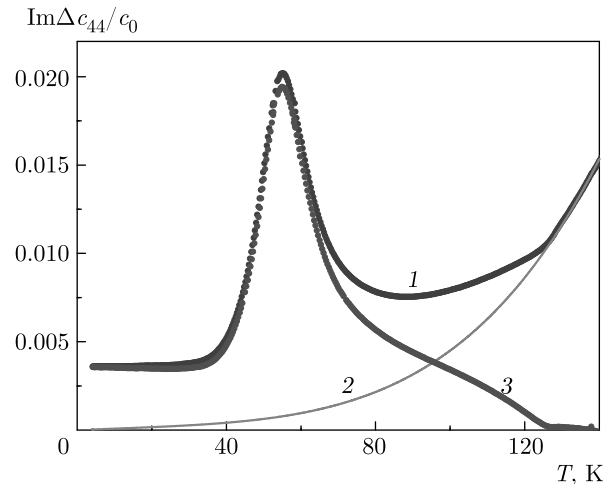


Рис. 9. Температурные зависимости мнимой части модуля упругости: кривая 1 — $[\Delta c(T) + c_{JT}(T = 0)]_{44}/c_0$, где $[\Delta c(T)]_{44}/c_0$ — измеренная на частоте $\omega/2\pi = 54$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$, $T_0 = 4$ К; кривая 2 — фоновая часть модуля примесного кристалла, определенная как $[\Delta \text{Im}(c_b)_{44}]/c_0 = 8 \cdot 10^{-6}T + 37 \cdot 10^{-12}T^4$; кривая 3 — вклад ЯТ-подсистемы в модуль c_{44}

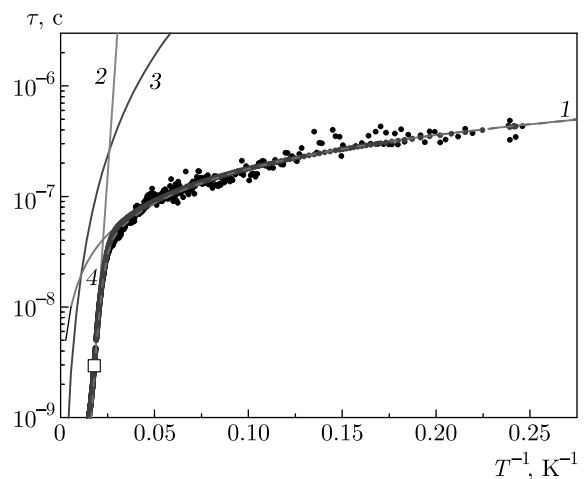


Рис. 10. Зависимость времени релаксации от обратной температуры, полученная на основе данных $\text{Re} \Delta c_{44}(T)/c_0$ (светлые символы) и $\text{Im} \Delta c_{44}(T)/c_0$ (темные символы) на частоте $\omega/2\pi = 54$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Кривая 1 — результат моделирования времени релаксации с учетом активационного механизма (τ_a), туннельного (τ_t) и двух-фононного (τ_R). Кривая 2 — $\tau_a = 10^{-13} \exp(570/T)$, 3 — $\tau_R = 1.5 \cdot 10^{-2}/T^3$ и 4 — $\tau_t = 1.8 \cdot 10^{-6}/T$. Квадратный символ соответствует условию $\omega\tau = 1$.

температуру T_1 находим из максимума функции $[\text{Im}(c_{JT})_{44}/c_0] T$, и у нас есть все данные, чтобы использовать уравнение (4) для построения температурной зависимости τ на основе данных о мнимой

Таблица. Параметры, характеризующие релаксацию в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$

| Параметр | $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ | $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| $\nu_0, \text{с}^{-1}$ | $3.3 \cdot 10^{13}$ | $1 \cdot 10^{13}$ |
| $V_0, \text{см}^{-1}$ | 87 | 396 |
| $B, \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ | $3.3 \cdot 10^6$ | $5.5 \cdot 10^5$ |
| $(B\Theta^2), \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-3}$ | $3.8 \cdot 10^5$ | 66 |

части модуля упругости. Полученные описанными выше способами зависимости приведены на рис. 10. Видно, что времена релаксации, определенные двумя независимыми способами, с достаточно хорошей степенью точности совпадают. Моделирование зависимости $\tau (T^{-1})$ с помощью трех обсуждавшихся ранее механизмов дало следующие значения:

$$\tau_a = 10^{-13} \exp(570/T), \quad \tau_t = 1.8 \cdot 10^{-6}/T,$$

$$\tau_R = 1.5 \cdot 10^{-2}/T^3,$$

которые представляются вполне разумными по сравнению со значениями в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$, где потенциальный барьер значительно меньше и релаксация проходит быстрее.

При наличии нескольких механизмов релаксации аддитивной является скорость релаксации (τ^{-1}), поэтому сравнение удобнее проводить в терминах скоростей релаксации

$$\tau_a^{-1} = \nu_0 \exp(-V_0/T), \quad \tau_t^{-1} = BT, \quad \tau_R^{-1} = B\Theta^2 T^3.$$

Полученные в работе параметры, характеризующие скорости релаксации отдельных вкладов, приведены в таблице.

Следует отметить, что упрощенный подход к выделению релаксационного вклада, использованный ранее [25], дает такое же значение энергии активации V_0 , как и предложенный в данной работе. В то же время, вклад в мнимую часть модуля, обусловленный туннельным механизмом релаксации, не может не сказаться на значении $\text{Im}[c_{JT}(T_1)]/c_0$, которое входит в выражение для определения линейных констант вибронной связи (см., например, уравнения (16) и (17) в [25]).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате ультразвуковых исследований ЯТ-комплексов $[\text{CrF}_8]^{6-}$ и $[\text{NiF}_8]^{6-}$ в кристаллах

CaF_2 при низких температурах обнаружены аномалии в действительной и мнимой составляющих модулей упругости, характерные для релаксационных вкладов ЯТ-систем. Корректное выделение релаксационного вклада в модули упругости потребовало разработки метода, основанного на учете как активационного механизма релаксации, так и туннельных механизмов — прямых и двухфононных переходов. Температурные зависимости времени релаксации, полученные в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ из независимых измерений действительной и мнимой составляющих модуля упругости, показали хорошее совпадение, что свидетельствует о достоверности предложенного в работе метода.

В работе показано, что при низких температурах имеет место линейный по температуре вклад в скорость релаксации. Это приводит к линейной зависимости действительной части модуля упругости и отличному от нуля уровню поглощения, что необходимо учитывать при корректном выделении вклада ЯТ-комплексов в модули упругости.

Обнаружено существенное различие в температурных зависимостях времени релаксации для кристаллов $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$. В $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$, обладающем низким потенциальным барьером, при температурах выше 12 К доминирующим механизмом релаксации системы ЯТ-комплексов является активационный, и ниже 10 К преобладает туннелирование. В кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$, имеющем высокий потенциальный барьер, уже при температурах ниже 40 К доминирующим становится туннельный механизм релаксации.

Предложенный метод определения времени релаксации системы ЯТ-комплексов с учетом трех механизмов релаксации показал, что даже при высоких потенциальных барьерах низкотемпературный предел мнимой части модуля упругости (поглощения ультразвука) не является пренебрежимо малой величиной. Методика его определения требует измерений действительной части модуля. Отсюда следует, что для корректного построения температурных зависимостей времени релаксации и мнимой составляющей модуля упругости необходимы измерения как мнимой, так и действительной составляющих модуля.

Финансирование. В Уральском федеральном университете работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-00332а), Центра превосходства «Радиационные и ядерные технологии» Уральского федерального университета и в рамках гос-

задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FEUZ-2020-0060. В Южно-Уральском государственном университете работа выполнялась при поддержке Правительства Российской Федерации (Акт 211, контракт № 02.А03.21.0011, проект 5-100). Исследование в ИФМ УрО РАН было выполнено в рамках госзадания № АААА-А18-118020190098-5. Исследование в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнено в рамках госзадания № АААА-А18-118030690040-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937).
2. I. B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).
3. I. B. Bersuker, J. Phys.: Conf. Ser. **833**, 012001 (2017).
4. M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish et al., Appl. Phys. Rev. **4**, 041305 (2017).
5. M. D. Kaplan and G. O. Zimmerman, J. Phys.: Conf. Ser. **833**, 012007 (2017).
6. D. Liu, N. Iwahara, and L. F. Chibotaru, Phys. Rev. B **97**, 115412 (2019).
7. J. L. Dunn and E. Rashed, J. Phys.: Conf. Ser. **1148**, 012003 (2018).
8. Ю. С. Орлов, С. В. Николаев, С. Г. Овчинников, А. И. Нестеров, Письма в ЖЭТФ **112**, 268 (2020).
9. S. Merten, O. Shapoval, B. Damaschke et al., Sci. Rep. **9**, 2387 (2019).
10. V. Polinger and I. B. Bersuker, J. Phys.: Conf. Ser. **833**, 012012 (2017).
11. M. Angeli, E. Tosatti, and M. Fabrizio, Phys. Rev. X **9**, 041010 (2019).
12. А. В. Кузьмин, С. С. Хасанов, К. П. Мелетов, Р. П. Шибяева, ЖЭТФ **155**, 1037 (2019).
13. К. М. Красилов, А. Н. Азаревич, В. В. Глушков и др., Письма в ЖЭТФ **112**, 451 (2020).
14. M. D. Sturge, Solid State Phys. **20**, 91 (1968).
15. W. Ulrici, Phys. Stat. Sol. **84**, K155 (1977).
16. M. M. Zaripov, V. F. Tarasov, V. A. Ulanov et al., Phys. Sol. State **37**, 437 (1995).
17. P. B. Oliete, V. M. Orera, and P. J. Alonso, Phys. Rev. B **53**, 3047 (1996).
18. P. B. Oliete, V. M. Orera, and P. J. Alonso, Phys. Rev. B **54**, 12099 (1996).
19. S. K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, and V. A. Ulanov, J. Chem. Phys. **127** 124705 (2007).
20. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago (1948).
21. V. V. Gudkov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn et al., Sci. Rep. **10** 7076 (2020).
22. N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, and V. T. Surikov, in: *Fluorite: Structure, Chemistry and Applications*, ed. by M. van Asten, Nova Science Publishers, New York (2019), Ch. 2, p. 111.
23. Н. С. Аверкиев, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков и др., ЖЭТФ **156**, 87 (2019).
24. Y. P. Varshni, Phys. Rev. B **2**, 3952 (1970).
25. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, A. S. Bondarevskaya et al., J. Alloy. Comp. **848**, 156167 (2020).
26. М. Н. Сарычев, А. С. Бондаревская, И. В. Жевстовских и др., Письма в ЖЭТФ **113**, 52 (2021).
27. V. V. Gudkov, in: *The Jahn–Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, ed. by H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, Springer, Berlin, Heidelberg (2009), p. 743.
28. М. М. Зарипов, В. С. Кропотов, Л. Д. Ливанова, В. Г. Степанов, ФТТ **9**, 209 (1967).
29. М. М. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, ФТТ **344**, 1958 (2002).
30. I. V. Zhevstovskikh, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov et al., J. Appl. Phys. **119**, 225108 (2016).