М. Н. Сарычев<sup>а</sup>, У. А. Л. Хоссени<sup>a,b\*</sup>, И. В. Жевстовских<sup>a,c</sup>, В. А. Уланов<sup>d,e</sup>, А. В. Егранов<sup>f,g</sup>, В. Т. Суриков<sup>h</sup>, Н. С. Аверкиев<sup>i</sup>, В. В. Гудков<sup>a\*\*</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Benha University, 13511, Benha, Egypt

<sup>с</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620137, Екатеринбург, Россия

<sup>d</sup> Казанский государственный энергетический университет, 420066, Казань, Россия

<sup>е</sup> Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», 420029, Казань, Россия

> <sup>f</sup> Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033, Иркутск, Россия

<sup>9</sup> Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, Россия

<sup>h</sup> Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, Россия

<sup>і</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт Петербург, Россия

> Поступила в редакцию 2 июня 2022 г., после переработки 2 июня 2022 г. Принята к публикации 6 июня 2022 г.

Представлены результаты ультразвуковых исследований в монокристалле флюорита CaF<sub>2</sub> с изовалентным замещением ионов кальция Ca<sup>2+</sup> ионами меди, выполненных на частотах 23–163 МГц в интервале температур 4–240 К. На температурных зависимостях поглощения и скорости продольных и поперечных нормальных мод, связанных с модулями упругости  $c_L = c_{44} + (c_{11} + c_{12})/2$  и  $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$ , при температурах ниже 80 К были обнаружены аномалии, типичные для релаксационных вкладов систем ян-теллеровских комплексов. Ионы Cu<sup>2+</sup> в кубическом окружении в основном состоянии обладают трех-кратным орбитальным вырождением, описываются  $T \otimes (e + t_2)$ -задачей эффекта Яна – Теллера и имеют адиабатический потенциал, заданный в пятимерном пространстве тригональных и тетрагональных симметризованных координат. Анализ экспериментальных данных позволил определить симметрийные свойства экстремумов (глобальных минимумов и седловых точек) нижнего листа адиабатического потенциала, найти значения входящих в вибронный гамильтониан линейных (тетрагональной и тригональной) и квадратичной констант вибронной связи ян-теллеровских комплексов Cu<sup>2+</sup> F<sub>8</sub><sup>-</sup> в матрице CaF<sub>2</sub>, энергий ян-теллеровской стабилизации и координат этих экстремумов в пятимерном пространстве нормальных координат.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Э. И. Рашба

### **DOI:** 10.31857/S004445102210008X

EDN: ENOJHV

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы, легированные 3*d*-ионами, находят широкое применение в таких приложениях науки и техники, как твердотельные лазерные и нелинейные оптические материалы, материалы для преобразования инфракрасного излучения в видимое,

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> W. A. L. Hosseny

<sup>\*\*</sup> E-mail: v.v.gudkov@urfu.ru

для хранения информации и др. [1]. В основе этих приложений лежат оптические переходы между основным электронным состоянием и возбужденными состояниями примеси. В случае орбитального вырождения энергетические состояния примесного иона определяются с учетом не только кристаллического поля, но и электрон-вибронного взаимодействия, т. е. эффекта Яна – Теллера (ЯТ) [2–4]. Наиболее важные взаимодействия, проявляющиеся, например, в оптических спектрах поглощения и излучения, происходят в ближайшей координационной сфере. Объектом исследования становится комплекс, содержащий примесный ион и ближайшее окружение.

Традиционными методами исследования кристаллов, легированных 3*d*-примесями, являются оптические и магниторезонансные [5,6]. Ультразвуковые методы, широко применяемые в физике твердого тела [7-9], являются менее распространенными при изучении эффекта ЯТ, несмотря на то, что первые эксперименты в этой области были выполнены в 60-х годах прошлого столетия (см. обзор [3]). К достижениям работ того периода следует отнести то, что надежно были установлены релаксационная природа [10] аномалий поглощения и дисперсии ультразвука, связанных с проявлением эффекта ЯТ [11], и предложены механизмы релаксации [12]. В более поздних работах, выполненных уже в 2000-х годах [13-18], было показано, что методы физической акустики позволяют получать новую информацию об основном состоянии ЯТ-комплекса, в частности, определять симмметрийные свойства экстремумов (глобальных минимумов и седловых точек) адиабатического потенциала (АП), значения констант вибронной связи, входящих в вибронный гамильтониан, энергий ЯТ, стабилизации и координат экстремумов АП, заданного в системе симметризованных координат (см., например, работу [13] и ссылки в ней).

Накопленная в этой области информация является довольно обширной, однако есть нерешенные проблемы, к одной из которых можно отнести следующую. При изучении ЯТ-комплексов, сформированных ионом  $Cr^{2+}$  в кристаллах ZnSe (II–VI, сфалерит [14]) и CdSe (II–VI, вюрцит [13]), глобальные минимумы АП имеют тетрагональную симметрию, а в кристаллах со структурой флюорита (SrF<sub>2</sub> [15] и CaF<sub>2</sub> [16, 17]) симметрия глобальных минимумов АП орторомбическая. В первом случае ЯТ-комплексы описываются в линейном по деформациям вибронном гамильтониане, а второй случай требует квадратичного приближения. При этом в матрицах ZnSe и CdSe ЯТ-комплексы тетраэдрические, а во флюоритах — кубические. Ион  $Cr^{2+}$  в основном состоянии в обоих окружениях имеет одинаковый терм  ${}^{5}T_{2}(t_{2}^{2}e^{2})$  (см. табл. 1 в [3]), и с точки зрения описания эффекта ЯТ это идентичные случаи. Возникает вопрос, все ли ионы с трехкратным орбитальным вырождением в матрице со структурой флюорита формируют орторомбически искаженные ЯТ-комплексы?

Следует отметить, что симметрийные свойства глобальных минимумов могут быть определены и с помощью ЭПР-исследований. И данные, полученные методами физической акустики, насколько нам известно, еще ни разу не вощли в противоречие с данными ЭПР. Однако для установления причинно-следственных связей желательно иметь полный набор параметров, характеризующих ЯТ-подсистему. Его можно получить из ультразвуковых экспериментов, например, конкретизировать задачу эффекта ЯТ. Известно, что тетрагональные минимумы АП могут быть в случае как  $T \otimes e$ -, так и  $T \otimes (e + t_2)$ -задачи эффекта ЯТ. Проявление аномалий релаксационной природы только в тетрагональном упругом модуле позволяет рассматривать  $T\otimes e$ -задачу эффекта ЯТ, в то время как наблюдение аномалий как в тетрагональном, так и в тригональном упругих модулях связано с проявлением уже  $T \otimes (e + t_2)$ -задачи эффекта ЯТ. В первом случае АП представляет собой три независимых параболоида, во втором — односвязную поверхность, заданную в системе пяти симметризованных координат, и содержит не только минимумы, но и седловые точки.

Параметры глобальных минимумов и седловых точек также можно определить из ультразвукового эксперимента. Кроме того, появляется возможность исследовать динамические свойства ЯТ-подсистемы: времена и механизмы релаксации, в том числе туннельные. Следует подчеркнуть, что эта информация недоступна другим экспериментальным методикам. В ультразвуковом эксперименте проявляются времена релаксации ЯТ-деформаций. Они связаны с перекрытием волновых функций в соседних минимумах АП. В ЭПР-экспериментах изучается динамика магнитной подсистемы: времена спин-решеточной релаксации или спиновой дефазировки.

В настоящей работе приведены результаты ультразвуковых исследований монокристалла флюорита, легированного ионами Cu<sup>2+</sup> малой концентрации. Обнаружено аномальное поведение в температурных зависимостях поглощения и скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн, свидетельствующее о проявлении эффекта ЯТ, определены параметры, характеризующие АП и релаксацию ЯТ-центров, проведено сравнение этих параметров с данными для других ЯТ-центров в кристаллах со структурой флюорита, а именно, для  $Cr^{2+}$  [15,17] и Ni<sup>2+</sup> [18].

# 2. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО КОМПЛЕКСА

ЯТ-комплексы в кристаллах, содержащих примеси, можно описать, учитывая их вклад в свободную энергию или любой другой термодинамический потенциал. При малых концентрациях примеси эти комплексы считаются невзаимодействующими между собой, что позволяет использовать молекулярную модель. В рамках этой модели комплекс рассматривается как состоящий из ЯТ-иона и его ближайшего окружения. При более точном описании учитываются и следующие координационные сферы. Адиабатическое приближение предполагает различие инерциальных свойств электронов и ядер и наличие равновесного электронного распределения в любой мгновеннной ядерной конфигурации. Описание электрон-ядерной системы основано на решении уравнения Шредингера с гамильтонианом [4] вида

$$H = H_r + H_Q + V(r, Q), \tag{1}$$

где  $H_r$  включает в себя кинетическую энергию электронов и электрон-электронное взаимодействие,  $H_Q$  — кинетическая энергия ядер, V(r,Q) энергия взаимодействия электронов и ядер между собой, r и Q обозначают наборы соответственно электронных и ядерных координат. Оператор V(r,Q) представляется в виде разложения по ядерным смещениям относительно положения, соответствующего исходно равновесному комплексу с  $Q_{\alpha} = Q_{\alpha 0} = 0$ . Полная волновая функция  $\Psi(r,Q)$ записывается в виде разложения по электронным функциям  $\varphi_k(r)$  следующим образом:

$$\Psi(r,Q) = \sum_{k} \chi_k(Q)\varphi_k(r).$$
 (2)

Решение уравнение Шредингера приводит к системе связанных уравнений с коэффициентами разложения  $\chi_k(Q)$ :

$$[H_Q - \epsilon_k(Q) - E]\chi_k(Q) +$$
  
+ 
$$\sum_{m \neq k} W_{k,m}(Q)\chi_m(Q) = 0, \quad (3)$$

где E — полная энергия,  $W_{k,m}(Q)$  — электронные матричные элементы вибронной связи (часть электрон-ядерного взаимодействия V(r, Q)):

$$W(Q) = V(r,Q) - V(r,0) = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}}\right)_{0} Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^{2} V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}}\right)_{0} Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots, \quad (4)$$

которые входят в адиабатический потенциал

$$\epsilon_k(Q) = \epsilon'_k(Q) + W_{kk}(Q), \tag{5}$$

т. е. потенциальную энергию ядер в усредненном поле электронов в состоянии  $\varphi_k(r), \epsilon'_k$  — упругая энергия комплекса без учета вибронной связи.

В случае трехкратного орбитального вырождения АП определяется пятью симметризованными координатами: тетрагональными  $Q_{\vartheta}, Q_{\varepsilon}$  и тригональными  $Q_{\xi}, Q_{\eta}, Q_{\zeta}$ . Линейные константы вибронной связи входят в выражения для энергий ЯТ-стабилизации (экстремумов АП) [4]:

$$E_E^{JT} = \frac{F_E^2}{2K_E},\tag{6}$$

где  $E_E^{JT}$  — энергия ЯТ-стабилизации, соответствующая экстремумам тетрагональной симметрии,  $K_E$  тетрагональная первичная силовая константа (характеризующая упругую энергию ЯТ-комплекса без учета вибронного взаимодействия),  $F_E$  — тетрагональная линейная константа вибронной связи:

$$F_E = \left\langle \vartheta \middle| \left( \frac{\partial V}{\partial Q_\vartheta} \right)_0 \middle| \vartheta \right\rangle. \tag{7}$$

Энергия ЯТ-стабилизации  $E_T^{JT}$ , соответствующая экстремумам тригональной симметрии, определяется тригональной линейной константой вибронной связи  $F_T$  и тригональной первичной силовой константой  $K_T$ :

$$E_T^{JT} = \frac{2}{3} \frac{F_T^2}{K_T},$$
 (8)

$$F_T = \left\langle \eta \middle| \left( \frac{\partial V}{\partial Q_\eta} \right)_0 \middle| \eta \right\rangle. \tag{9}$$

## 3. ВКЛАД ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ ПОДСИСТЕМЫ В МОДУЛИ УПРУГОСТИ

При проведении ультразвуковых исследований с помощью фазочувствительной установки измеряются изменения от внешнего параметра (температуры, магнитного поля) амплитуды и фазы сигнала, прошедшего через образец, из которых определяются изменения поглощения  $\Delta \alpha$  и фазовой скорости  $\Delta v$  волны. Однако если экспериментальные данные сравниваются с теоретическими расчетами, то обсуждение удобнее вести в терминах динамических (зависящих от частоты) комплексных модулей упругости с. Заранее ограничиваем себя уравнениями движения в виде линейных дифференциальных уравнений второго порядка, решениями которых являются плоские волны малой амплитуды. Если пространственную и временную зависимости этих решений записать в виде  $\exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$  и при этом комплексный волновой вектор определить как  $\mathbf{k} = (\omega/v - i\alpha)\mathbf{e}_k$ , то

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 2\left(\frac{\Delta v}{v_0} + i\frac{\Delta\alpha}{k_0}\right),\tag{10}$$

где  $k_0 = \omega/v_0$ ,  $\omega$  — циклическая частота волны,  $v_0 = v(T_0), \Delta v = v(T) - v_0, \Delta c = c(T) - c_0, c_0 = c(T_0),$  $\Delta \alpha = \alpha(T) - \alpha_0, \alpha_0 = \alpha(T_0), T_0$  — некоторое фиксированное значение температуры.

Переход к описанию экспериментальных данных в терминах динамических модулей упругости обусловлен следующими обстоятельствами.

 Модули упругости, как и другие материальные тензоры, подчиняются соотношениям типа Крамерса – Кронига, что дает дополнительные возможности при интерпретации данных (общую связь между поглощением и дисперсией звуковых волн рассматривал Гинзбург [19]).

2) Физические величины (действительные и мнимые компоненты модулей упругости), характеризующие дисперсию и диссипацию энергии волны, представляются в одних и тех же единицах и могут быть наглядно показаны кривыми в общей системе координат.

3) Проявление эффекта ЯТ в ультразвуковом эксперименте описывается вкладом ЯТ-подсистемы в плотность свободной энергии, из которой путем дифференцирования по компонентам относительных деформаций получается выражение для изотермического вклада в модули упругости, содержащее линейные константы вибронной связи. 4) Выражение для относительного вклада ЯТ-подсистемы  $c_{ij}^{JT}/c_0$  в компоненты динамического модуля упругости содержит зависимость от частоты только через параметр временной (частотной) дисперсии  $\omega \tau$  ( $\tau$  — время релаксации неравновесной добавки функции распределения ЯТ-подсистемы):

$$\frac{c_{ij}^{JT}}{c_0} = \frac{(c_{ij}^{JT})^T}{c_0} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2},\tag{11}$$

где  $(c_{ij}^{JT})^T$  — изотермический вклад ЯТ-подсистемы в модуль упругости кристалла. Здесь и далее используются обозначения Фогта для тензорных компонент (см., например, стр. 30 в [8]).

Выражение для изотермического вклада в модули упругости определяется производной от плотности свободной энергии (см., например, §10 в [20]):

$$(c_{ij})^T = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}\right)_{\varepsilon \to 0},\tag{12}$$

где  $\varepsilon_i$  — компоненты тензора деформаций. Вклад ЯТ-подсистемы  $\mathcal{F}^{JT}$  определяется статистической суммой Z (см., например, § 31 в [21]):

$$\mathcal{F}^{JT} = -nk_B T \ln Z, \qquad (13)$$

$$Z = \sum_{i=1}^{m} \exp\left(-\frac{\Delta E_i^S}{k_B T}\right),\tag{14}$$

где n — концентрация ЯТ-комплексов,  $k_B$  — постоянная Больцмана, индекс «S» указывает симметрийные свойства глобальных минимумов (тетрагональных E, тригональных T или орторомбических OR), m = 3, 4, 6 — число минимумов для случаев симметрии соответственно E, T, OR:

$$(c_{ij}^{JT})^T = -nk_B T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}\right)_{\varepsilon \to 0}.$$
 (15)

Выражения для  $\Delta E_i^S$  для ЯТ-комплекса в случае кристалла со структурой флюорита были полу-

чены в [22]:

$$\Delta E_1^E = F_E a \varepsilon_1,\tag{16}$$

$$\Delta E_2^E = F_E a \varepsilon_2,\tag{17}$$

$$\Delta E_3^E = F_E a \varepsilon_3,\tag{18}$$

$$\Delta E_1^T = \frac{2aF_T}{3} \left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6\right), \quad (19)$$

$$\Delta E_2^T = \frac{2aF_T}{3} \left( \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 + \varepsilon_6 \right), \qquad (20)$$

$$\Delta E_3^T = \frac{2aF_T}{3} \left( \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 + \varepsilon_5 - \varepsilon_6 \right), \qquad (21)$$

$$\Delta E_4^T = \frac{2aF_T}{3} \left( \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5 - \varepsilon_6 \right), \quad (22)$$

$$\Delta E_1^{OR} = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_1 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_6), \quad (23)$$

$$\Delta E_2^{OR} = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_1 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_6), \quad (24)$$

$$\Delta E_3^{OR} = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_2 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_5), \quad (25)$$

$$\Delta E_4^{OR} = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_2 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_5), \quad (26)$$

$$\Delta E_5^{OR} = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_3 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4), \quad (27)$$

$$\Delta E_6^{OR} = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_3 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4), \quad (28)$$

где a — ребро кубического ЯТ-комплекса  $Cu^{2+}F_8^-$ . Изотермические вклады в модули, полученные с использованием уравнений (16)–(28), приведены в табл. 1.

В ходе экспериментов измеряются температурные зависимости поглощения и скорости ультразвуковых волн, которые можно, используя уравнение (10), пересчитать в температурные зависимости мнимых и действительных составляющих динамических модулей упругости. Важно помнить, что в данном случае речь идет о физических величинах, характеризующих кристалл в целом. ЯТ-подсистема вносит аддитивный вклад в плотность свободной энергии, а значит, и в модули упругости, поглощение и фазовую скорость. Этот вклад (уравнение (11)) необходимо выделить, потому что именно он описывается выражением, содержащим изотермические модули, приведенные в табл. 1 и зависящие от линейных констант вибронной связи  $F_E$ ,  $F_T$  и параметра временной дисперсии  $\omega \tau$ .

Представим интересующую нас тензорную компоненту динамического модуля в виде суммы ЯТ-вклада и фонового модуля:

$$c_{ij} = c_{ij}^{JT} + c_{ij}^b.$$
 (29)

Очевидно, что в примесном кристалле  $\operatorname{Re} c_{ij}^b \gg \operatorname{Re} |c_{ij}^{JT}|$ . Что касается  $\operatorname{Im} c_{ij}^b$ , то при

низких температурах здесь ситауция может быть обратная: фоновое поглощение может быть пренебрежимо мало, а поглощение, обусловленное ЯТ-подсистемой, может иметь конечную величину. В связи с этим, относительно  $\operatorname{Im} c_{ij}^{JT}$  возможны два подхода. Первый предполагает уменьшение с температурой скорости релаксации более быстрое, чем линейное. Это приводит к нулевому поглощению при температуре, стремящейся к нулю, а значит, при низких температурах ЯТ-вклад в поглощение можно представить как

$$\alpha^{JT} = \alpha(T) - \alpha(T \to 0).$$

Это же самое допустимо, когда потенциальные барьеры (седловые точки) достаточно высоки и туннельный механизм релаксации хоть и вносит вклад в поглощение, но он мал, и имеет смысл его учитывать, если мы интересуемся только низкотемпературными механизмами релаксации. Признаком высоких потенциальных барьеров  $\delta$  может служить положение пика релаксационного поглощения. Например, в CaF<sub>2</sub> : Ni<sup>2+</sup> пик поглощения при частоте 54 МГц наблюдается при довольно высоких температурах, около 60 K, что дает значение барьера  $\delta = E_{OR}^{JT} - E_T^{JT} = 410 \text{ см}^{-1}$  [18]. Именно такой подход использовался в большинстве работ.

Однако эксперименты в CaF<sub>2</sub> : Cr<sup>2+</sup> [23] показали, что в этом кристалле пик поглощения на частоте 54 МГц наблюдается при более низкой температуре ( $T \approx 8$  K) и его форма хорошо моделируется тремя механизмами релаксации, рассмотренными еще в [3]. Самый низкотемпературный механизм (туннельный) характеризуется скоростью релаксации, линейной по температуре  $(\tau_t^{-1} = B_t T),$ что с учетом обратно пропорциональной зависимости изотермического модуля от температуры приводит к тому, что при низких температурах ЯТ-вклад в поглощение (и  $\operatorname{Im} c_{ij}^{JT}$ ) асимптотически стремится к постоянной величине, а вклад в фазовую скорость (и  $\operatorname{Re} c_{ij}^{JT}$ ) линейно зависит от температуры, стемясь к нулю при  $T \to 0$ . Способ нахождения низкотемпературного значения  $\alpha^{JT}(T \to 0)$  также был предложен в работе [23] и использован позднее в [16]. Он состоит в моделировании зависимости  $\operatorname{Im} |\Delta c_{ij}(T)|$ с помощью трех механизмов релаксации с последующей подгонкой параметров. В этом заключается второй подход.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы  $CaF_2$ :  $Cu^{2+}$  были выращены в Физико-техническом институте им. Е. К. Завойско-

S	$(c_{11}^{JT})^T$	$(c_{12}^{JT})^T$	$(c_{44}^{JT})^T$	$(c_E^{JT})^T$	$(c_L^{JT})^T$
E	$-\frac{8}{27}\frac{na_0^2F_E^2}{k_BT}$	$\frac{4}{27}  \frac{n a_0^2 F_E^2}{k_B T}$	0	$-\frac{2}{9} \frac{n a_0^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{2}{27} \frac{n a_0^2 F_E^2}{k_B T}$
Т	0	0	$-rac{16}{27}rac{na_{0}^{2}F_{T}^{2}}{k_{B}T}$	0	$-rac{16}{27}rac{na_{0}^{2}F_{T}^{2}}{k_{B}T}$
OR	$-\frac{1}{54}\frac{na_0^2F_E^2}{k_BT}$	$\frac{1}{108} \frac{na_0^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{4}{9} \frac{n a_0^2 F_T^2}{k_B T}$	$-\frac{1}{72}\frac{na_0^2F_E^2}{k_BT}$	$-\frac{na_0^2}{k_BT} \left(\frac{4}{9} F_T^2 + \frac{1}{216} F_E^2\right)$

Таблица 1. Изотермические вклады ЯТ-подсистемы в модули упругости кристалла со структурой флюорита для глобальных минимумов АП симметрии S ( $a_0 = a\sqrt{3}/2$  — расстояние между ионами F<sup>-</sup> и Ca<sup>2+</sup>)

го КазНЦ РАН методом Чохральского, детали которого изложены в работе [24]. Номинально чистые кристаллы  $CaF_2$  были изготовлены методом Бриджмена–Стокбаргера в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. Анализ состава исследуемых кристаллов выполнялся с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX). Концентрация примеси меди составляла  $n = (7.12 \pm 0.03) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

В кристаллах со структурой флюорита (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) 3*d*-ионы изовалентно замещают катионы Ca<sup>2+</sup>, формируя кубические



Рис. 1. (В цвете онлайн) Структура кристалла флюорита: 3*d*-ион (в данной работе Cu<sup>2+</sup>) изовалентно замещает Ca<sup>2+</sup> и, находясь в окружении восьми ионов фтора, формирует кубический ЯТ-комплекс

ЯТ-комплексы (рис. 1), при этом изовалентное замещение ионами Сu приводит к трехкратно орбитально вырожденным ЯТ-центрам с термом  ${}^{2}T_{2g}(e_{g}^{4}t_{2g}^{5})$ (см., например, табл. 1 в [3]). На основании данных ЭПР установлено, что при концентрации ионов меди не более 0.5 ат. % (исследуемый нами кристалл попадает в эту категорию) образуются в основном орторомбические центры [24], хотя известно, что ионы Cu<sup>2+</sup> в кристаллах со структурой флюорита могут образовывать и офф-центры [25, 26].

Ультразвуковые измерения проводились в Физико-технологическом институте УрФУ на установке, работающей по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста. Для генерации и регистрации ультразвуковых колебаний использовались резонансные пьезопреобразователи, изготовленные из ниобата лития. Погрешности измерений изменений поглощения и фазовой скорости составляли соответственно 0.1 дБ и 10<sup>-5</sup>.

Были исследованы продольный  $c_L = (c_{11} + c_{12} + c_{12})$  $+2c_{44})/2$  и тетрагональный  $c_E = (c_{11}-c_{12})/2$  модули упругости. Модули *с*<sub>L</sub> и *с*<sub>E</sub> связаны с нормальными модами, распространяющимися вдоль кристаллографической оси [110]: соответственно продольной и поперечной, поляризованной вдоль оси [110]. Примеры температурных зависимостей мнимых и действительных составляющих динамических модулей упругости, построенных на основе экспериментальных данных о поглощении и скорости исследованных мод с использованием уравнения (10), приведены на рис. 2 и 3. Видно, что аномалии релаксационной природы проявляются в обоих модулях упругости,  $c_E$  и  $c_L$  (при этом изменения в  $c_L$  почти на порядок больше, чем в  $c_E$ ), что в соответствии с данными табл. 1 означает, что глобальные минимумы АП в ЯТ-комплексах  $CaF_2Cu^{2+}$  обладают орторомбической симметрией, как и в кристаллах  $CaF_2$  :  $Cr^{2+}$ и  $CaF_2$  :  $Ni^{2+}$ .

# 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ ПОДСИСТЕМЫ В МОДУЛИ УПРУГОСТИ

Вклад ЯТ-подсистемы в модули упругости проявляется в виде пика в мнимой части и минимума в действительной части в области температур  $T \approx T_1$ . Температура  $T_1$  определяется из условия  $\omega \tau(T_1) = 1$ . Изотермические модули, как это следует из табл. 1, обратно пропорциональны температуре. В связи с этим положение пика релаксационного поглощения, строго говоря, не совпадает с  $T_1$ , но значение  $T_1$  можно определить из максимума функции

$$f(T) = \operatorname{Im}\left[c^{JT}(T)\right]T/c_0.$$

С учетом определения  $T_1$ , выражение (11) можно представить в виде

$$\frac{c^{JT}}{c_0} = 2 \frac{\operatorname{Re}\left[c^{JT}(T_1)\right]}{c_0} \frac{T_1}{T} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} + 2i \frac{\operatorname{Im}\left[c^{JT}(T_1)\right]}{c_0} \frac{T_1}{T} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$
 (30)

При этом из уравнения (11) следует, что

$$\operatorname{Re}\left[c^{JT}(T_1)\right] = -\operatorname{Im}\left[c^{JT}(T_1)\right].$$
(31)

На рис. 2 и 3 видно, что аномалии релаксационной природы в примесном кристалле на частоте  $\omega/2\pi \approx 56$ –59 МГц наблюдаются при температуре  $T \approx 24$ –25 К. Можно ожидать, что потенциальные барьеры во флюорите CaF<sub>2</sub> : Cu<sup>2+</sup> будут ниже, чем в кристалле  $CaF_2$  :  $Ni^{2+}$ , и необходимо применять второй из описанных методов выделения ЯТ-вклада в модули, аналогичный использованному для  ${\rm CaF_2}$  :  ${\rm Cr}^{2+}.$  Он состоит из а) вычитания фонового модуля  $\Delta c^b_{ij}(T)$  из измеренного в ходе эксперимента  $\Delta c_{ij}(T)$  (при этом к мнимой части должна быть добавлена величина  $c_{ij}^{JT}$ , соответствующая низкотемпературному пределу, поскольку измеряются изменения модуля, а не сам модуль) и б) моделирования  $c_{ij}^{JT}(T)$  с использованием выражения (30), в котором подгоночными параметрами являются следующие:

$$\operatorname{Re}\left[c^{JT}(T_{1})\right]T_{1}/c_{0}, \quad \operatorname{Im}\left[c^{JT}(T_{1})\right]T_{1}/c_{0},$$
$$\tau_{0}, \quad V_{0}, \quad B_{t}, \quad B_{t}/\Theta^{2}.$$

Первые два подгоночных параметра задают масштаб изменений  $c_{ij}^{JT}(T)$  (его действительной и мнимой частей) и должны удовлетворять соотношению (31), а остальные параметры определяют функциональную зависимость ЯТ-вклада в модули упругости от времени релаксации

$$\tau = (\tau_a^{-1} + \tau_t^{-1} + \tau_R^{-1})^{-1}$$



Рис. 2. (В цвете онлайн) Температурные зависимости мнимой (кривая 1) и действительной (кривая 2) составляющих модуля упругости  $c_L = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$ , измеренные на частоте  $\omega/2\pi = 55.8$  МГц в кристалле CaF<sub>2</sub> : Cu<sup>2+</sup>. Кривые 3 и 4 — те же самые, но измеренные на частоте 55.5 МГц в номинально чистом кристалле CaF<sub>2</sub>.  $\Delta c_L = c_L(T) - c_0, c_0 = c_L(T_0), T_0 = 4.2$  К. Квадратные символы соответствует условию  $\omega \tau = 1$ 



Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурные зависимости мнимой (кривая 1) и действительной (кривая 2) составляющих модуля упругости  $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$ , измеренные на частоте  $\omega/2\pi = 59.6$  МГц в кристалле CaF<sub>2</sub> : Cu<sup>2+</sup>. Кривые 3 и 4 — те же самые, но измеренные на частоте  $\omega/2\pi = 57.1$  МГц в номинально чистом кристалле CaF<sub>2</sub>.  $\Delta c_E = c_E(T) - c_0, c_0 = c_E(T_0), T_0 = 4.2$  К

При этом слагаемое  $\tau_a^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-V_0/T)$ , описывающее активационный механизм, в основном определяет форму кривых в области наибольших изменений модуля; слагаемое  $\tau_t^{-1} = B_t T$ , связанное с туннельным механизмом, определяет форму

кривых в области низких температур; слагаемое  $\tau_R^{-1} = (B_t/\Theta^2)T^3$ , связанное с двухфононными переходами, — в промежуточной области. Результат обработки экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, с помощью этой процедуры представлен на рис. 4.



Рис. 4. (B онлайн) Температурные зацвете мнимой (кривая 1) висимости и действитель-(кривая 2) частей величины  $c_L^{JT} T/c_0$ ной  $\begin{bmatrix} \Delta c_L(T) & - & \Delta c_L^b(T) & + & i \lim_{T \to 0} \left\{ \operatorname{Im} \left[ c_L^{J\overline{T}}(T) \right] T/c_0 \right\} \end{bmatrix},$ где  $\Delta c_L^b(T)$  — модуль, соответствующий номинально чистому кристаллу. Кривые 3 и 4 — модельные кривые, полученные при  $\operatorname{Re}[c_L^{JT}(T_1)]T_1/c_0 = -0.429$  K,  ${\rm Im} \left[ c_L^{JT}(T_1) \right] T_1/c_0 = 0.562$  K,  $\tau_a = 3\cdot 10^{-12} \exp\left( 170/T \right)$  c,  $\tau_t = 6.5 \cdot 10^{-7} / T$  c,  $\tau_R = 2 \cdot 10^{-3} / T^3$  c

Показанные на рис. 4 обе составляющие модуля (кривые 1 и 2) моделируются одной и той же температурной зависимостью времени релаксации. При этом видно, что модельные и экспериментальные кривые хорошо совпадают при температурах ниже 30 К, при более высоких температурах кривые расходятся. Причина этого заключается в следующем. Выражение для времени релаксации, записанное с учетом трех механизмов, соответствует низким температурам, когда ЯТ-комплексы находятся на нижних энергетических уровнях в минимумах АП. При повышении температуры начинают заселяться более высокоэнергетические уровни (которые не учтены в выражениях (16)-(28)), и таких простых выражений как для времени релаксации, так и для изотермических моделей уже не будет. Величины  $\operatorname{Re}[c_L^{JT}(T_1)] T_1/c_0$  и  $\operatorname{Im}[c_L^{JT}(T_1)] T_1/c_0$ несколько различаются по модулю, хотя должны быть равны. Это различие можно объяснить тем, что температурная зависимость фонового поглощения (соответствующая номинально чистому кристаллу) мала, в особенности при низких температурах, а релаксационное поглощение существенно больше. Поэтому ошибка в определении фонового поглощения незначительно влияет на результат. Напротив, действительные части модулей, относящиеся к примесному и чистому кристаллам, имеют сопоставимые по величине температурные изменения, что, естественно, приводит к бо́льшей погрешности.

С помощью подгонки, результаты которой представлены на рис. 4, мы определяем все параметры, характеризующие время релаксации. Из них наиболее существенным является энергия активации  $V_0$ , которая определяет потенциальный барьер между минимумами АП. Поэтому важно убедиться в достоверности проведенного моделирования, учитывая большое число подгоночных параметров. Определив низкотемпературное значение ЯТ-вклада в модули упругости, используя для этого лишь два параметра –  $\text{Im}\left[c_L^{JT}(T_1)\right]T_1/c_0$  и В (а точнее, — их произведение, т. е. фактически один), можно построить температурную зависимость времени релаксации и из нее определить значение  $V_0$ .

Отметим, что температурную зависимость времени релаксации можно получить и из данных о скорости ультразвука  $\operatorname{Re}[c_L^{JT}(T)]T/c_0)$  измеряя  $\Delta v(T)/v_0$  в примесном и номинально чистом кристаллах. Они имеют сопоставимые температурные изменения, что влияет на точность определения  $\operatorname{Re}[c_L^{JT}(T)]T/c_0$ , а значит, и  $\tau(T)$ .

Оптимальным вариантом является построение температурной зависимости времени релаксации как по данным о поглощении, так и по данным о дисперсии. Это совершенно независимые измерения, более того, обработка результатов проводится по разным формулам, что дает хороший инструмент для верификации полученных результатов.

#### 6. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

В первых работах, публикующих данные о времени релаксации ЯТ-подсистемы, за температуру, соответствующую условию  $\omega \tau = 1$ , принималась температура  $T_m$ , при которой наблюдался пик поглощения  $\Delta \alpha(T)$  [3, 11]. Учет температурной зависимости изотермического модуля привел нас к выводу, что более точным определением температуры, соответствующей условию  $\omega \tau(T_1) = 1$ , является температура  $T_1$  максимума функции  $\Delta \alpha(T)T$  (или Im $[\Delta c_{ij}(T)]T$ ). Оба эти подхода дают близкие результаты, если пик поглощения наблюдается выше 20 К. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 2 и 4, из которых видно, что максимумы на кривых 1 имеют место при одной и той же температуре. Однако если пик поглощения наблюдается при более низких температурах (как это, например, имело место в CaF<sub>2</sub> : Cr<sup>2+</sup> [16]), то становится заметным различие значений  $T_m$  и  $T_1$ . Вывод выражений

$$\tau = \frac{1}{\omega} \frac{\operatorname{Im} \left[ c^{JT}(T_1) \right] T_1}{\operatorname{Im} \left[ c^{JT}(T) \right] T} \pm \pm \frac{1}{\omega} \sqrt{\left[ \frac{\operatorname{Im} \left[ c^{JT}(T_1) \right] T_1}{\operatorname{Im} \left[ c^{JT}(T) \right] T} \right]^2 - 1}, \qquad (32)$$

$$\tau = \frac{1}{\omega} \sqrt{2 \frac{\operatorname{Re}[c^{JT}(T_1)]T_1}{\operatorname{Re}[c^{JT}(T)]T}} - 1$$
(33)

для температурных зависимостей времени релаксации  $\tau(T)$  на основе экспериментальных данных о мнимой и действительной частях модуля упругости приведен в работе [16]. Зависимости  $\tau(T)$  для кристалла CaF<sub>2</sub> : Cu<sup>2+</sup> показаны на рис. 5. Видно, что при температурах ниже 25 К обе зависимости практически совпадают. Различия взникают в области более высоких температур, и причины этих различий те же, что и в случае различия экспериментальных зависимостей компонент модулей упругости и модельных кривых, учитывающих лишь энергию основных состояний в минимумах АП и процессы перехода между ними.

Для того чтобы убедиться, что параметры, описывающие низкотемпературную релаксацию, выбраны правильно, на рис. 6 приведены модельная кривая  $\operatorname{Im}\left[c_L^{JT}(T)\right]_{mod}/c_0$ , рассчитанная по формуле (30) с использованием значения для  $\operatorname{Im}[c_L^{JT}(T_1)]T_1/c_0$  и выражений для  $\tau_a, \tau_t, \tau_R$ , приведенных в подписи к рис. 4 (кривая 1), кривая 2 —  $\operatorname{Im}[c_L^{JT}(T)]/c_0$ , т.е. температурная зависимость ЯТ-вклада в мнимую составляющую модуля  $c_L$ , которая представляет собой экспериментальную зависимость  $\operatorname{Im}[\Delta c_L(T)]/c_0$ , смещенную на величину  $\operatorname{Im} \left[ c_L^{JT}(T_0) \right]_{mod} / c_0$ , и штриховая кривая 3 разность между этими зависимостями. Видно, что при температурах ниже 25 К разность между экспериментальной и модельной кривыми минимальна, что свидетельствует о справедливости утверждения о трех механизмах релаксции при низких температурах и правильности выбора параметров, характеризующих эти механизмы.



Рис. 5. (В цвете онлайн) Зависимости времени релаксации от обратной температуры, полученные на основе данных  $\operatorname{Re}[\Delta c_L(T)]/c_0$  (треугольники) и  $\operatorname{Im}[\Delta c_L(T)]/c_0$  (кружки) на частоте  $\omega/2\pi = 55.8~\mathrm{MF}$ ц в кристалле  $\operatorname{CaF}_2$ :  $\operatorname{Cu}^{2+}$ . Штриховая кривая — результат моделирования времени релаксации с учетом трех механизмов, характеризуемых временами релаксации  $\tau_a$ ,  $\tau_R$  и  $\tau_t$ , значения которых приведены в подписи к рис. 4. Квадратный символ соответствует условию  $\omega\tau = 1$ 



Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости ЯТ-вклада в мнимую составляющую модуля  $c_L$ : 1 — модельная кривая, рассчитанная по формуле (30) с использованием значений для  $\mathrm{Im}\left[c_L^{JT}(T_1)\right]T_1/c_0, \tau_a, \tau_t, \tau_R$ , приведенных в подписи к рис. 4,  $\omega/2\pi = 55.8$  МГц; 2 — экспериментальная кривая; 3 — разность между этими зависимостями (штриховой кривая). Квадратный символ соответствует условию  $\omega\tau = 1$ 

# 7. ЛИНЕЙНЫЕ КОНСТАНТЫ ВИБРОННОЙ СВЯЗИ И ЭНЕРГИИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

Для вычисления линейных констант вибронной связи с использованием экспериментальных данных

$K_E,$ дин/см	$K_T,$ дин/см	$ F_E $ , дин	$ F_T $ , дин	$E_E^{JT}$ , $\mathrm{cm}^{-1}$	$E_T^{JT}$ , $\mathrm{cm}^{-1}$	$E_{OR}^{JT},  \mathrm{cm}^{-1}$
$6.12\cdot 10^4$	$3.64\cdot 10^4$	$1.08\cdot 10^{-4}$	$1.10\cdot 10^{-4}$	479	$1.11 \cdot 10^3$	$1.30\cdot 10^3$

Таблица 2. Первичные силовые константы, линейные константы вибронной связи и энергии ЯТ-стабилизации

следует воспользоваться уравнениями (11) и (30). Далее из записи в общем виде получить с учетом изотермических модулей, приведенных в табл. 1, выражения для конкретных тензорных компонент:  $c_E$ ,  $c_{44}$  (или  $c_L$ ). Полученные уравнения записать для температуры  $T = T_1$  и решить их относительно линейных констант вибронной связи. В результате имеем

$$F_E| = \sqrt{144 \, \frac{c_{E0} k_B T_1}{n a_0^2} \, \frac{\text{Im}[c_E^{JT}(T_1)]}{c_{E0}}},\tag{34}$$

$$F_T| = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{c_{T0} k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\text{Im}[c_T^{JT}(T_1)]}{c_{T0}}},$$
(35)

$$|F_T| = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{c_{L0} k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)]}{c_{L0}} - \frac{F_E^2}{96}}, \qquad (36)$$

где  $c_{\beta 0} = c_{\beta}(T_0), \beta = E, T, L$ . Полученные значения констант  $|F_E|$  и  $|F_T|$  в кристалле  $CaF_2 : Cu^{2+}$  приведены в табл. 2.

Энергии ЯТ-стабилизации, соответствующие тетрагональным и тригональным седловым точкам, определяются с помощью выражений (6) и (8). При этом предполагается, что первичные силовые константы могут быть заданы как

$$K_T = M\omega_\tau^2, \quad K_E = K_T c_E / c_{44}, \tag{37}$$

где  $M = (m_{\rm Cu} \cdot 8m_{\rm F})/(m_{\rm Cu} + 8m_{\rm F})$  — приведенная масса комплекса  ${\rm Cu}^{2+}{\rm F}_8^-$ ,  $\omega_{\tau}$  — частота тригональной фононной моды, величина которой была установлена в оптическом эксперименте [27]  $(\hbar\omega_{\tau} = 145 \text{ cm}^{-1})$ . В случае орторомбических глобальных минимумов АП энергия ЯТ-стабилизации определяется нулевыми колебаниями, энергией активации и наибольшей из энергий стабилизации, соответствующих седловым точкам (согласно данным табл. 2, это энергия  $E_T^{JT}$ ):

$$E_{OR}^{JT} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\tau} + V_0 + E_T^{JT}.$$
 (38)

## 8. КВАДРАТИЧНАЯ КОНСТАНТА ВИБРОННОЙ СВЯЗИ И КООРДИНАТЫ ЭКСТРЕМУМОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Квадратичная константа вибронной связи  $W_{ET}$ и координаты ортромбических глобальных минимумов адиабатического потенциала могут быть рассчитаны с помощью следующего уравнения [28]:

$$\frac{E_{OR}^{JT}}{E_E^{JT}} = \frac{(A/B)^2 - (A/B)A + 1/4}{1 - A^2},$$
(39)

где

$$A = \frac{W_{ET}}{\sqrt{K_E K_T}},\tag{40}$$

$$B = \frac{W_{ET}F_E}{K_EF_T}.$$
(41)

Параметры  $A/B = F_T \sqrt{K_E}/F_E \sqrt{K_T}$  и  $E_{OR}^{JT}/E_E^{JT}$  содержат величины, уже определенные нами и приведенные в табл. 2. В результате уравнение (39) представляет собой квадратное уравнение относительно A. В ультразвуковом эксперименте знак ли-

Таблица 3. Координаты глобальных минимумов адиабатического потенциала

	$Q_{artheta}$	$Q_{arepsilon}$	$Q_{\xi}$	$Q_{\eta}$	$Q_{\zeta}$
$Q_1^{OR}$	$Q_{0\vartheta}^{OR}$	0	0	0	$Q_{0\zeta}^{OR}$
$Q_2^{OR}$	$Q_{0\vartheta}^{OR}$	0	0	0	$-Q_{0\zeta}^{OR}$
$Q_3^{OR}$	$-rac{1}{2}Q^{OR}_{0artheta}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}Q_{0\vartheta}^{OR}$	0	$Q_{0\zeta}^{OR}$	0
$Q_4^{OR}$	$-rac{1}{2}Q^{OR}_{0artheta}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}Q_{0\vartheta}^{OR}$	0	$-Q_{0\zeta}^{OR}$	0
$Q_5^{OR}$	$-\frac{1}{2}Q_{0\vartheta}^{OR}$	$-rac{\sqrt{3}}{2}Q^{OR}_{0artheta}$	$Q_{0\zeta}^{OR}$	0	0
$Q_6^{OR}$	$-\frac{1}{2}Q^{OR}_{0\vartheta}$	$-rac{\sqrt{3}}{2}Q^{OR}_{0artheta}$	$-Q_{0\zeta}^{OR}$	0	0

**Таблица 4.** Положение тетрагональных седловых точек адиабатического потенциала в координатах  $(Q_{24}, Q_{22}, Q_{22}, Q_{22}, Q_{22})$ :  $Q_{22}^E = F_E/K_E$ 

1			,
	$Q_1^E/Q_0^E$	$Q_2^E/Q_0^E$	$Q_3^E/Q_0^E$
	(1, 0, 0, 0, 0)	$\left(-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0,0,0\right)$	$\left(-\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},0,0,0\right)$

$Q_1^T/Q_0^T$	$Q_2^T/Q_0^T$	$Q_3^T/Q_0^T$	$Q_4^T/Q_0^T$				
(0, 0, 1, 1, 1)	(0, 0, -1, 1, -1)	(0, 0, 1, -1, -1)	(0, 0, -1, -1, 1)				

**Таблица 5.** Положение тригональных седловых точек адиабатического потенциала в координатах  $(Q_{\vartheta}, Q_{\varepsilon}, Q_{\xi}, Q_{\eta}, Q_{\zeta});$  $Q_{\tau}^{T} = 2F_{T}/3K_{T}$ 

**Таблица 6.** Квадратичная константа вибронной связи  $W_{ET}$  и параметры, определяющие координаты экстремумов адиабатического потенциала, приведенные в табл. 3–5, для комплекса  $Cu^{2+}F_8^-$  в матрице  $CaF_2$ 

$F_E, F_T$	$W_{ET}$ , дин/см	$Q_0^E, \mathrm{\AA}$	$Q_0^T, \mathrm{\AA}$	$Q_{0\vartheta}^{OR},{\rm \AA}$	$Q_{0\zeta}^{OR},{ m \AA}$
$F_E > 0$	$-1.55\cdot 10^4$	0.176	0.201	-0.184	0.380
$F_T > 0$	$3.85\cdot 10^4$	_		0.300	0.618
$F_E < 0$	$-1.55\cdot10^4$	-0.176	-0.201	0.184	-0.380
$F_T < 0$	$3.85\cdot 10^4$	_		-0.300	-0.618
$F_E > 0$	$-3.85\cdot10^4$	0.176	-0.201	0.300	-0.618
$F_T < 0$	$1.55\cdot 10^4$		_	-0.184	-0.380
$F_E < 0$	$-3.85\cdot10^4$	-0.176	0.201	-0.300	0.618
$F_T > 0$	$1.55\cdot 10^4$		_	0.184	0.380

нейных вибронных констант определить невозможно, поэтому число решений возрастает до восьми: четыре для положительного отнношения A/B (или  $F_E/F_T$ ) и четыре для отрицательного. Применимость квадратичного приближения уравнения (4) для W(r, Q) ограничивает величину A неравенством |A| < 1 (т. е.  $|W_{ET}| < \sqrt{K_E K_T}$ ).

Координаты глобальных минимумов АП представлены в табл. 3, при этом параметры, определяющие их, выражаются через *A* и *B*:

$$Q_{0\vartheta}^{OR} = -\frac{F_E \left(B - 2A^2\right)}{2K_E B \left(1 - A^2\right)},$$
(42)

$$Q_{0\zeta}^{OR} = \frac{F_T \left(2 - B\right)}{2K_T \left(1 - A^2\right)}.$$
(43)

Координаты седловых точек приведены в табл. 4 и 5, а параметры, определяющие их, глобальные минимумы, а также значения  $W_{ET}$ , — в табл. 6. К сожалению, в формулы для вычисления перечисленных выше величин входит концентрация ЯТ-ионов, а методы определения концентрации интересующего нас химического элемента позволяют получить суммарную величину — концентрацию ионов во всех возможных зарядовых состояниях и всех возможных положениях в матрице кристалла (т.е. измеренные нами значения констант вибронной связи и энергий стабилизации являются оценками этих величин снизу). Однако среди измеряемых величин имеются не зависящие от концентрации примесей. В первую очередь, к ним относится время релаксации, из которого находится энергия активации  $V_0$ , представляющая собой разность между энергией ЯТ-стабилизации, соответствующей наиболее низкой седловой точке АП, и энергией нулевых колебаний в глобальном минимуме АП, отсчитанными от энергии ЯТ-стабилизации, соответствующей глобальному минимуму. Второй параметр, не зависящий от концентрации примеси, — это отношение линейных констант вибронной связи  $|F_T/F_E|$ . Эти константы зависят от концентрации, но одинаково, поэтому их отношение не зависит от n.

Величины  $V_0$  и  $|F_T/F_E|$  для разных кристаллов, исследованных в ультразвуковых экспериментах, приведены в табл. 7. Также там содержатся значения тригональных констант вибронной связи (но здесь надо иметь в виду сказанное выше об оценке этой величины снизу). Кристаллы перечислены в порядке возрастания  $V_0$ . Видно, что линейные константы вибронной связи имеют порядок  $10^{-4}$  дин, при этом  $|F_T| \approx |F_E|$ .

#### 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты ультразвуковых исследований кристалла флюорита

Кристалл	Основное состояние	$V_0,  { m cm}^{-1}$	$ F_T/F_E $	$ F_T $ , дин
$CaF_2: Cr^{2+}$ [17]	${}^{5}T_{2g}(e_{g}^{2}t_{2g}^{2})$	91.7	1.07	$8.8\cdot 10^{-5}$
$\mathrm{CaF}_2:\mathrm{Cu}^{2+}$	$^{2}T_{2g}(e_{g}^{4}t_{2g}^{5})$	118	1.02	$1.1\cdot 10^{-4}$
$SrF_2: Cr^{2+}$ [15]	${}^{5}T_{2g}(e_{g}^{2}t_{2g}^{2})$	264	1.04	$5.5\cdot 10^{-5}$
$CaF_2 : Ni^{2+}$ [18]	${}^{3}T_{1g}(e_{g}^{4}t_{2g}^{4})$	394	1.07	$1.2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 7. Энергии активации и линейные константы вибронной связи ЯТ-комплексов в кристаллах со структурой флюрита, исследованных ультразвуковыми методами

 $CaF_2$  :  $Cu^{2+}$ . На температурных зависимостях поглощения и скоростей продольной и поперечной ультразвуковых волн были обнаружены аномалии, типичные для релаксационных вкладов систем ЯТ-комплексов в модули упругости. При малых концентрациях ионов меди образвуются ЯТ-центры с глобальными минимумами АП орторомбической симметрии, что согласуется с данными ЭПР [24]. ЯТ-комплекс  $Cu^{2+}F_8^-$  описывается квадратичной  $T \otimes (e + t_2)$ -задачей эффекта ЯТ. На основе экспериментальных данных были определены значения входящих в вибронный гамильтониан линейных (тетрагональной и тригональной), а также квадратичной констант вибронной связи, энергий ЯТ-стабилизации и координат этих экстремумов в пятимерном пространстве симметризованных координат.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00735).

# ЛИТЕРАТУРА

- Optical Properties of 3d-Ions in Crystals: Spectroscopy and Crystal Field Analysis, ed. by N. M. Avram and M. G. Brik, Springer, New York (2013).
- H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. London A 161, 220 (1937).
- M. D. Sturge, in *Solid State Physics*, Vol. 20, Acad. Press, New York and London (1967), p. 91.
- I. B. Bersuker, The Jahn-Teller Effect, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).
- P. B. Oliete, V. M. Orera, and P. J. Alonso, Phys. Rev. B 53, 3047 (1996).

- М. М. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, М. И. Попов, ФТТ **37**, 806 (1995).
- V. V. Gudkov and J. D. Gavenda, Magnetoacoustic Phenomena in Solids, Springer, New York (2000).
- 8. B. Luthi, *Physical Acoustics in the Solid State*, Springer, Berlin (2005).
- **9**. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **160**, 95 (2021).
- **10**. C. Zener, *Elasticity and Anelesticity of Metals*, Univ. of Chicago Press, Chicago (1948).
- M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, and F. R. Merritt, Phys. Rev. 155, 218 (1967).
- R. Pirc, B. Zeks, and P. Gosar, J. Phys. Chem. Solids 27, 1219 (1966).
- Н. С. Аверкиев, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, М. Н. Сарычев, С. Жерлицын, С. Ясин, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков, ЖЭТФ 156, 87 (2019).
- V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and A. I. Landman, J. Phys.: Condens. Matter 23, 115401 (2011).
- 15. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, A. S. Bondarevskaya, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, V. T. Surikov, I. V. Zhevstovskikh, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, AIP Conf. Proc. 2313, 030071 (2020).
- 16. М. Н. Сарычев, А. С. Бондаревская, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, ЖЭТФ 159, 892 (2021).
- 17. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, I. V. Zhevstovskikh, V. A. Ulanov, G. S. Shakurov, A. V. Egranov, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, J. Phys.: Condens. Matter 34, 225401 (2022).

- M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, A. S. Bondarevskaya, I. V. Zhevstovskikh, A. V. Egranov, O. S. Grunskiy, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, J. Alloy. Comp. 848, 156167 (2020).
- 19. В. Л. Гинзбург, Акуст. журнал 1, 31 (1955).
- 20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости, Физматлит, Москва (2003).
- 21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика, Ч. І. Физматлит, Москва (2002).
- 22. N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, M. N. Sarychev, S. Zherllitsyn, S. Yasin, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, and V. T. Surikov, in *Fluorite: Structure, Chemistry and Applications*, Nova Sci. Publ., New York (2019), Ch. 2, p. 111.

- 23. М. Н. Сарычев, А. С. Бондаревская, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, Письма в ЖЭТФ 113, 52 (2021).
- 24. В. А. Уланов, М. М. Зарипов, Е. П. Жеглов, Р. М. Еремина, ФТТ 45, 71 (2021).
- 25. S. K. Hoffmann and V. A. Ulanov, J. Phys.: Condens. Matter 12, 1855 (2000).
- 26. P. García Fernández, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, and M. Moreno, Phys. Rev. B 69, 174110 (2004).
- 27. W. Gehlhoff and W. Ulrici, Phys. St. Sol. (b) 102, 11 (1980).
- **28**. И. Б. Берсукер, В. З. Полингер, ЖЭТФ **66**, 2078 (1974).