

# ДИНАМИКА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ В ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. В. Гудков, М. Н. Сарычев

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*Описана установка для измерения температурных зависимостей поглощения и фазовой скорости ультразвуковых волн в кристаллах в интервале температур 4–300 К. На примере кристалла флюорита, допированного ионами никеля, рассмотрена методика расчета параметров адиабатического потенциала ян-теллеровского комплекса  $Ni^{2+}F_8$ .*

**Ключевые слова:** ультразвук, эффект Яна–Теллера, допированные кристаллы.

## 1. Введение

Орбитальное вырождение энергетических состояний ионов полиатомных систем может быть снято за счет понижения симметрии (эффект Яна – Теллера (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. В твердых телах он проявляется в виде кооперативного эффекта, где ян-теллеровские (ЯТ) ионы встроены в элементарную ячейку, или наблюдается в системе невзаимодействующих между собой ЯТ комплексов, образованных вакансиями или примесями малой концентрации. Одними из наиболее часто обсуждаемых систем являются легированные кристаллы с  $3d$  ионами в качестве примесей замещения. При этом  $3d$  ион, если он обладает орбитально вырожденными состояниями, и ближайшее окружение рассматривают как ЯТ комплекс, который описывают как молекулу.

Традиционными методами исследования легированных кристаллов являются оптические или магниторезонансные [12–17]. 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 частоты порядка  $10^7$  Гц и выше) выполняются на единичных оригинальных установках. В связи с этим таких работ значительно меньше. Следует отметить, что ультразвуковые методы исследования в силу малой энергии фононов, используемых в эксперименте, не способны вызвать резонансные переходы между энергетическими уровнями ЯТ комплексов. Аномалии в измеряемых зависимостях, связанные с проявлением ЭЯТ, имеют релаксационную природу и позволяют изучать лишь основное состояние. Таким образом, информация, получаемая с помощью методов физической акустики, не дублирует, а дополняет результаты, полученные магниторезонансными и оптическими методами.

Первые исследования ЭЯТ в примесных кристаллах были выполнены в 70-х гг. прошлого века (см. обзорную статью [12]), но в последующие четверть века

публикаций работ в этой области, насколько нам известно, не было. По-видимому, это связано с проблемами методического плана, а именно с отсутствием способов обработки экспериментальных данных, в результате применения которых получались бы количественные данные о ЯТ комплексах – статические (энергии ян-теллеровской стабилизации, величины деформаций ЯТ комплексов) и динамические (релаксация ЯТ подсистемы).

Ситуация изменилась с публикацией [18], в которой был описан способ построения температурной зависимости времени релаксации на основе данных о поглощении, а впоследствии и скорости ультразвуковых волн [19]. Также было показано, как, имея температурную зависимость времени релаксации, можно реконструировать температурную зависимость релаксированного (изотермического) и нерелаксированного (адиабатического) модулей упругости, т. е. исследовать термодинамические свойства ЯТ подсистемы [19]. Отметим, что в эксперименте проявляется динамический, т. е. частотно-зависимый модуль, действительная, часть которого определяет скорость звука, а мнимая – поглощение, в то время как изотермический и адиабатический модули являются предельными низкочастотными и высокочастотными значениями соответственно (аналогично диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ ). Впоследствии был предложен способ определения экстремальных точек адиабатического потенциала (АП) – глобальных минимумов и седловых точек [20, 21]. Отметим, что в зависимости от степени орбитального вырождения АП является функцией двух симметризованных координат (тетрагональных), пример которого приведен на рис. 1, либо пяти (тетрагональных и тригональных). В последнем случае он имеет подобную топологию, но его не удастся представить визуально. Однако симметричные свойства и глубину залегания глобальных минимумов и седловых точек относительно энергии, соответствующей неискаженному вследствие ЭЯТ комплексу, можно определить на основе данных ультразвуковых исследований.

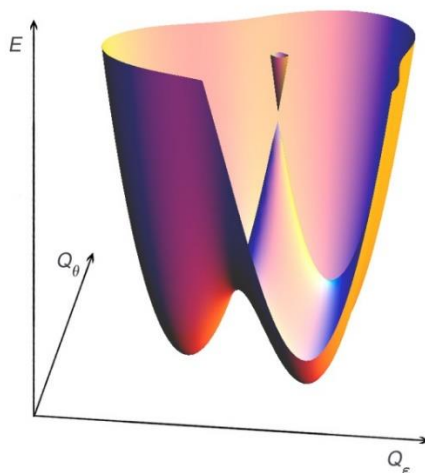


Рис. 1. Адиабатический потенциал ЯТ комплекса  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$  в кристалле гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , допированном ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , как функция тетрагональных симметризованных координат. Взято из [22]

Первые работы второй волны исследований ЭЯТ были выполнены в Институте физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, впоследствии на кафедре экспериментальной физики. Имеется в виду, что основная часть работ выполнялась в УрФУ, а публикации были подготовлены исследовательской группой, в которую входили авторы из Екатеринбурга (ИФМ, ИХТТ УрО РАН), других городов России (Москва, Санкт-Петербург, Казань, Иркутск, Челябинск) и стран (ФРГ, США, Молдова). Начиная с 2012 г. работы осуществлялись в рамках проектов РФФИ, в которых УрФУ является ведущей организацией.

За это время на кафедре была создана установка для измерений поглощения и скорости ультразвуковых волн в интервале температур 4–300 К и выполнен цикл работ по определению параметров АП в ряде соединений. В этой статье мы описываем экспериментальную установку и рассматриваем в качестве примера кристалл флюорита, допированный ионами  $Ni^{2+}$  [23].

## 2. Установка для измерения поглощения и скорости ультразвуковых волн

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

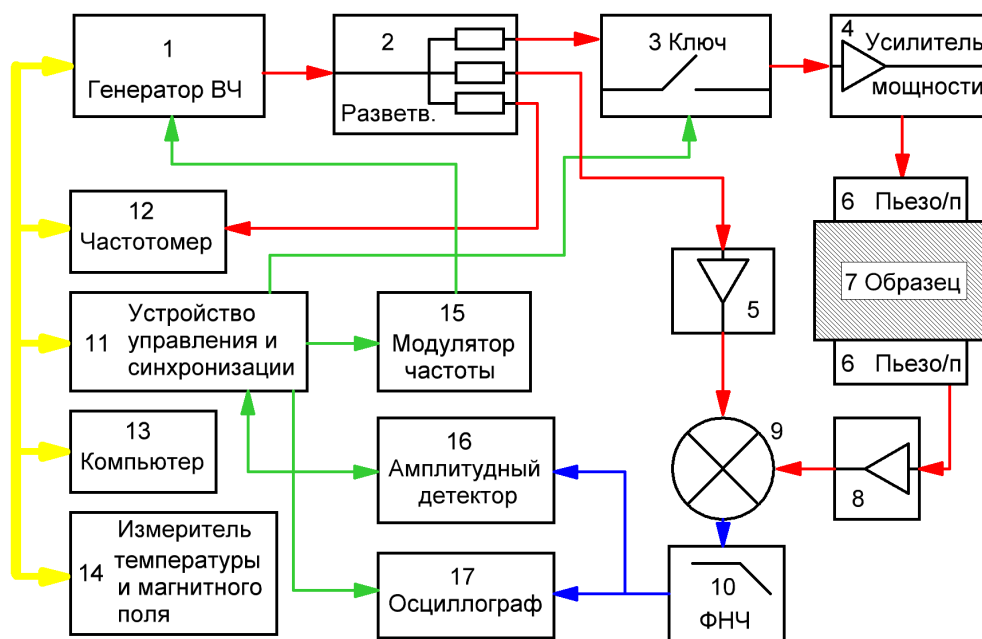


Рис. 2. Схема установки для измерений поглощения и скорости ультразвуковых волн

Сигнал заданной частоты из диапазона 5 МГц–1 ГГц с генератора (1) поступает на 3 выхода разветвителя (2). Сигнал с первого выхода разветвителя поступает на частотомер (12), который измеряет среднюю частоту частотно-модулированного сигнала. Со второго выхода разветвителя сигнал через промежуточный усилитель (5) поступает на смеситель (9). Сигнал с третьего выхода разветвителя поступает на ключ (3), который используется для выделения из непрерывного синусоидального сигнала пакета колебаний заданной длительности. Пакет колебаний, пройдя через усилитель мощности (4), возбуждает ультразвуковой импульс в пьезоэлектрическом преобразователе (6). Ультразвуковая волна проходит исследуемый образец (7) и преобразуется обратно в электрический сигнал на втором пьезоэлектрическом преобразователе с противоположной стороны образца. На смесителе 9 происходит перемножение сигнала, прошедшего через образец, и опорного сигнала. Фильтр низких частот (10) подавляет сигнал на удвоенной частоте генератора, также получаемый в смесителе. Осциллограф (17) используется для визуального наблюдения детектированного смесителем импульса, амплитуда которого зависит от фазы и поглощения энергии ультразвуковой волны в образце. Амплитудный детектор (16) измеряет амплитуду импульса. Модулятор частоты (15) и устройство управления и синхронизации (11) выполняют автоподстройку частоты генератора (1) и поддерживают нулевую разность фаз между опорным сигналом и сигналом с образца, что позволяет по амплитуде детектированного импульса определять величину поглощения, а по изменению частоты генератора – изменение

скорости ультразвуковой волны в образце. Точность измерения амплитуды сигнала составляет 0,01 дБ, регистрируемое относительное изменение фазовой скорости ультразвуковой волны – 0,001 %. Персональный компьютер (13) управляет работой установки и регистрирует результаты измерений, включая температуру образца, магнитное поле и др. На рис. 2 красным цветом показаны высокочастотные сигналы, синим – детектированные сигналы для измерения, зеленым – аналоговые сигналы и сигналы синхронизации блоков, желтым – цифровые линии связи (GPIB, COM, USB). Охлаждение образца до требуемых температур в интервале 4–300 К выполняется криосистемой замкнутого цикла Гиффорда – Макмагона, производства Janis.

### 3. Методическая часть исследований

Обработка результатов эксперимента 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 [12]). Основными факторами, определяющими его, являются изотермические модули ЯТ подсистемы и параметр временной дисперсии  $\omega\tau$  [24], где  $\omega$  – циклическая частота ультразвуковой волны, а  $\tau$  – время релаксации функции распределения ЯТ подсистемы по состояниям, соответствующим эквивалентным локальным симметризованным деформациям. Подчеркнем два момента, на которые следует обращать особое внимание, поскольку они существенно влияют на полученную в результате количественную информацию.

1) Отправной точкой для расчета параметров АП являются линейные константы вибронной связи. Они в виде квадратичной формы входят в выражения для тензорных компонент изотермического модуля, и, в принципе, эти выражения получить можно. Сложность носит чисто технический характер и состоит в том, что выражения зависят не только от симметрии кристалла в целом, но и от: (i) типа ЯТ комплекса (тетраэдрический, октаэдрический и т. д.), (ii) его расположения в элементарной ячейке и (iii) ориентации комплекса относительно кристаллографических осей, т. е. 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  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Номинально чистый кристалл содержит ионы железа в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , которые не являются ЯТ центрами. Допирование титаном приводит к восстановлению части ионов железа до состояния  $\text{Fe}^{2+}$  [22], которые имеют двукратное орбитальное вырождение и могут занимать 5 различных положений, формируя октаэдрические или 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, которые в свою очередь определяются соотношениями между силовыми константами и константами вибронной связи – количественными характеристиками вибронного Гамильтониана. 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 [2]). В каждом из этих случаев выражение для изотермических модулей будет свое. 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  $c_{44}$  [25]) и для

тетраэдрических комплексов в кристаллах со структурой вюрцита ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  и  $C_{66}$  [26]).

2) 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 выделить, потому что именно он описывается выражением, содержащим 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. Обозначив температуру  $T = T_1$ , соответствующую условию  $\omega\tau = 1$ , отметим, что на частотах  $(10-200) \cdot 10^6$  Гц, значение  $T_1$  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 действительной части модуля упругости (или скорости ультразвука), для определения фонового модуля использовалась формула Varshni [27]. В экспериментах, где измеряется температурная зависимость поглощения ультразвука (мнимая часть модуля упругости), фоновое поглощение моделировалось монотонной функцией, совпадающей с измеренным поглощением при температурах существенно ниже и выше релаксационного максимума (см., например, рис. 6 в [26] или рис. 2 в [23]). В области высоких температур ( $T \gg T_1$ ) это представляется вполне справедливым, потому что в условиях  $\omega\tau$  поглощение пропорционально  $\omega\tau \gg 1$ , что само по себе мало и уменьшается с ростом температуры, а изотермический модуль обратно пропорционален температуре. Оба эти 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  $\tau^{-1}$ , которая уменьшается с понижением температуры. Таким образом, если  $\tau^{-1}(T)$  растет быстрее, чем линейно от  $T$ , такой подход тоже справедлив. Он же 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 [12], а туннелирование как квантовый процесс является малоэффективным при высоких потенциальных барьерах, характерных для хорошо выраженного ЭЯТ (имеется в виду большое число вибронных уровней ниже седловой точки). Такой подход был использован для определения параметров АП в гексагональных кристаллах  $\text{BaFe}_{(12-x)}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x$  ( $E \otimes e$  задача ЭЯТ) [22] и  $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$  ( $T \otimes e$  задача) [26], а также в кристаллах со структурой флюорита  $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$  [23] и  $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$  [25] (квадратичная  $T \otimes (e+t_2)$  задача).

#### 4. Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$

Методику определения АП для случая квадратичной  $T \otimes (e+t_2)$  задачи ЭЯТ продемонстрируем на примере кристалла со структурой флюорита  $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$  [23], в котором при изовалентном замещении ионов кальция ионы никеля оказываются в

окружении восьми ионов фтора, образуя кубический ЯТ комплекс  $Ni^{2+}F_8^-$  (см. рис. 3). В кубическом окружении  $Ni^{2+}$  в основном состоянии описывается термом  ${}^3T_g(t_{2g}^4 e_g^4)$  [12].

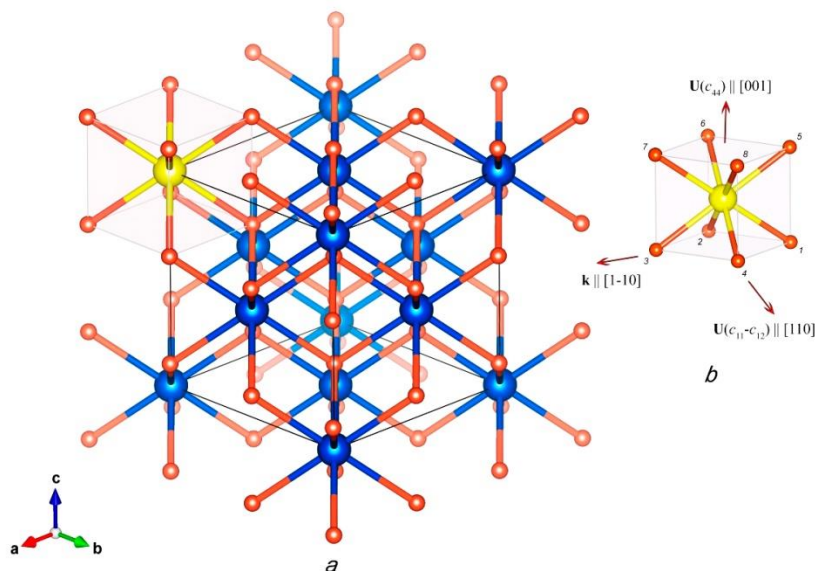


Рис. 3. Структура кристалла флюорита (а) и кубический ЯТ комплекс (b). Темным (синим) цветом показаны ионы кальция, серым (красным) – фтора, светлые (желтые) – ионы никеля.  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $\mathbf{U}$  – смещения, создаваемые ультразвуковыми нормальными модами. Взято из [23]

На рис. 4 показаны температурные зависимости поглощения тригональной (Т) моды, связанной с модулем  $c_T = c_{44}$  и тетрагональной (Е) моды, связанной с модулем  $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$ . Фоновое поглощение моделировалось функциями, приведенными в подписи к рисунку, совпадающими с измеренными в пределах низких и высоких температур.

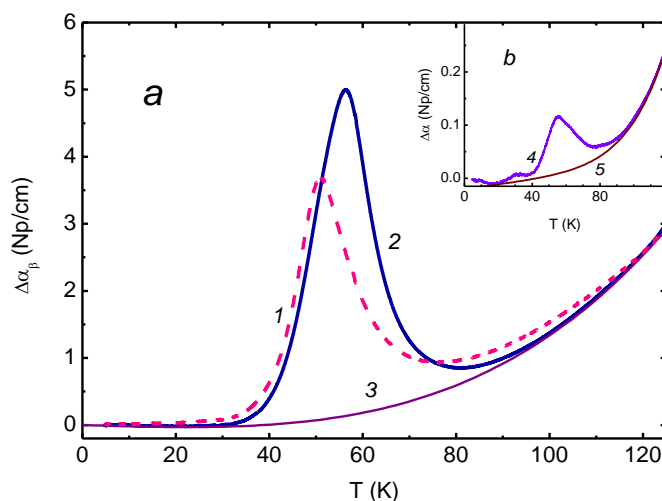


Рис. 4. Температурные зависимости поглощения: Т-моды, измеренные на частоте 17 и 53 МГц (кривые 1 и 2 соответственно), и Е-моды, измеренные на частоте 54 МГц (кривая 4). Кривые 3 и 5 – фоновое поглощение Т и Е мод, заданные как

$$\Delta(\alpha_b)_T = 4,32 \cdot 10^{-4} - 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,19 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 3,45 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \text{ и}$$

$$\Delta(\alpha_b)_E = -0,02 + 4,2 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,19 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 10^{-11} \cdot T^4 + 1,1 \cdot 10^{-15} \cdot T^5 + 6,14 \cdot 10^{-14} \cdot T^6 .$$

$$\Delta\alpha(T) = \alpha(T) - \alpha(T_0), T_0 = 5 \text{ К (взято из [23])}$$

Время релаксации рассчитывалось по формуле [18]:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{\alpha_{rel}(T_1) \cdot T_1}{\alpha_{rel}(T) \cdot T_1} \pm \left[ \left( \frac{\alpha_{rel}(T_1) \cdot T_1}{\alpha_{rel}(T) \cdot T_1} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

где релаксационный вклад в поглощение  $\alpha_{rel}(T) = \Delta\alpha(T) - \Delta\alpha_b(T)$ , а температура  $T_1$  определялась по максимуму зависимости  $\alpha_{rel}(T) \cdot T$ . Такое определение возможно, поскольку релаксационное поглощение пропорционально изотермическому вкладу ЯТ подсистемы  $(c_\beta)_{JT}^T$  в модуль упругости кристалла  $c_\beta$  [12]:

$$(\alpha_{rel})_\beta = -k_{0\beta} \frac{1}{2} \frac{(c_\beta)_{JT}^T}{c_{0\beta}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где а  $(c_\beta)_{JT}^T$ , в свою очередь, обратно пропорционален температуре  $k_{0\beta} = \omega / v_{0\beta}$  – волновое число,  $v_{0\beta}$  – фазовая скорость  $\beta$  – моды при  $T = T_0$ ,  $c_{0\beta} = c_\beta(T_0)$ . Умножив релаксационное поглощение на температуру, мы получаем функцию, пропорциональную  $\omega\tau / [1 + (\omega\tau)^2]$ , максимум которой соответствует  $\omega\tau = 1$ , а  $\omega\tau(T) = 1$  есть определение  $T_1$ .

Знаки  $\pm$  определяются из физического смысла: повышение температуры приводит к уменьшению времени релаксации. Отсюда следует, что при  $T < T_1$  берется положительный знак, а при  $T > T_1$  – отрицательный. Время релаксации не зависит ни от частоты, на которой проводились измерения, ни от поляризации. Поэтому измерения, выполненные на разных частотах и с использованием различных нормальных мод, должны совпадать с точностью, определяемой погрешностью измерений. На рис. 5 приведена зависимость времени релаксации от обратной температуры, которая в высокотемпературной области хорошо описывается формулой для активационного механизма релаксации  $\tau_a = \tau_0 \exp(V_0/T)$  с энергией активации  $V_0 = 570$  К.

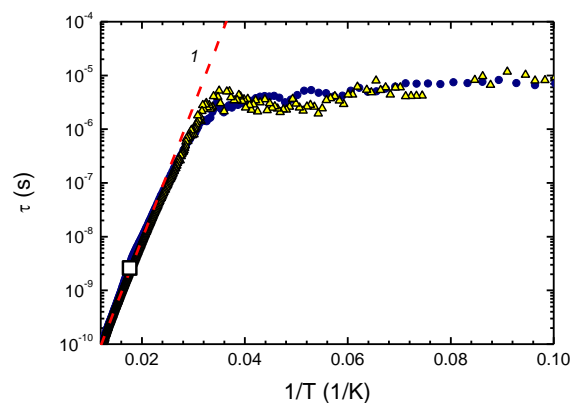


Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации, полученные на основе данных о поглощении Т-моды (круглые символы) на частоте 54 МГц и L-моды (треугольные)  $c_L = c_B + c_T + c_E / 3$ ,  $c_B = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$  на частоте 56 МГц. Линия 1 – время релаксации, обусловленное активационным механизмом  $\tau_a = 10^{-13} \exp(570/T)$ . Квадратный символ соответствует  $\omega\tau = 1$  на 54 МГц (взято из [23])

Из рис. 5 видно, что пик поглощения наблюдается как в тригональной, так и в тетрагональной модах. В соответствии с выражением (2) это означает, что тригональный и тетрагональный изотермические модули отличны от нуля. Из табл. 1 [23] следует, что глобальные минимумы имеют орторомбическую симметрию, а остальные экстремумы (с тригональной и тетрагональной симметрией) являются седловыми точками. Энергии ЯТ стабилизации, определяющие глубины расположения седловых точек, задаются выражениями [2]:

$$E_E^{JT} = \frac{1}{2} \frac{F_E^2}{K_E}, \quad (3)$$

$$E_T^{JT} = \frac{2}{3} \frac{F_T^2}{K_T}, \quad (4)$$

где  $F_E$  и  $F_T$  – линейные константы вибронной связи,  $K_E$  и  $K_T$  – первичные силовые константы (определенные без учета ЭЯТ). Индексы  $E$  и  $T$  указывают, с координатами какой симметрии данная величина связана. Линейные константы вибронной связи могут быть рассчитаны с помощью данных ультразвукового эксперимента (и это, насколько нам известно, единственный способ определения их величин без привлечения модельных представлений) по следующим формулам [23]:

$$F_E^2 = 288 \frac{c_{0E} k_B T_1 [\alpha_{rel}(T_1)]}{n a_0^2 k_{0E}}, \quad (5)$$

$$F_T^2 = 9 \frac{c_{0T} k_B T_1 [\alpha_{rel}(T_1)]}{n a_0^2 k_{0T}}, \quad (6)$$

где  $n$  – концентрация ЯТ комплексов,  $a_0$  – расстояние от ЯТ иона до ближайшего иона фтора, релаксационное поглощение  $\alpha_{rel}$  в выражении (5) берется для Е-моды, а в выражении (6) – для Т-моды. Силовые константы, если они неизвестны из каких-либо источников, могут быть определены с помощью значения частоты тригональной фононной моды  $\omega_\tau$  (взятого из данных оптических исследований), приведенных масс комплексов  $M$  и предположения, что соотношения модулей упругости (значения которых могут быть определены экспериментально) и силовых констант совпадают:

$$K_T = M \omega_\tau^2, \quad (7)$$

$$\frac{K_T}{K_E} = \frac{c_{0T}}{c_{0E}}. \quad (8)$$

Энергия ЯТ стабилизации, определяющая орторомбические минимумы, лежит ниже самой низкой седловой точки (как показали расчеты, в нашем случае это  $E_T^{JT}$ ) на величину потенциального барьера (энергии активации  $V_0$ ) и энергии нулевых радиальных колебаний [21]:

$$E_{OR}^{JT} = E_T^{JT} + V_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_R \quad (9)$$

Положение седловых точек и глобальных минимумов, заданные в системе симметричных координат, приведены в табл. 1–3.



Таблица 1. Положение тетрагональных седловых точек в системе симметричных координат  $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$ .  $Q_0^E = F_E / K_E$ 

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

Таблица 2. Положение тригональных седловых точек в системе симметричных координат  $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$ .  $Q_0^E = F_E / K_E$ 

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

Таблица 3. Положение орторомбических глобальных минимумов в системе симметричных координат  $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$ 

$Q_1^{OR}$	$(Q_{0,\vartheta}^{OR}, 0, 0, 0, Q_{0,\xi}^{OR})$
$Q_2^{OR}$	$(Q_{0,\vartheta}^{OR}, 0, 0, 0, -Q_{0,\xi}^{OR})$
$Q_3^{OR}$	$\left(-\frac{1}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, \frac{\sqrt{3}}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, 0, Q_{0,\xi}^{OR}, 0\right)$
$Q_4^{OR}$	$\left(-\frac{1}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, \frac{\sqrt{3}}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, 0, -Q_{0,\xi}^{OR}, 0\right)$
$Q_5^{OR}$	$\left(\frac{1}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, \frac{\sqrt{3}}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, Q_{0,\xi}^{OR}, 0, 0\right)$
$Q_6^{OR}$	$\left(\frac{1}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, \frac{\sqrt{3}}{2}Q_{0,\vartheta}^{OR}, -Q_{0,\xi}^{OR}, 0, 0\right)$

Положения орторомбических минимумов могут быть рассчитаны с использованием безразмерных параметров  $A$  и  $B$  [28]:

$$A = W_{ET} / \sqrt{K_E K_T}, \quad (10)$$

$$B = W_{ET} F_E / (K_E F_T), \quad (11)$$

где  $W_{ET}$  – квадратичная константа вибронной связи. Значения  $A$  определяются с помощью уравнения [28]:

$$\frac{E_{OR}^{JT}}{E_E^{JT}} = \frac{(A/B)^2 - (A/B)A + 1/4}{1 - A^2}. \quad (12)$$

Выражение (12) является квадратным относительно  $A$ , т. е. дает два решения. Кроме того,  $(A/B)$  может быть положительным и отрицательным (за счет знаков линейных вибронных констант), а в рамках ультразвукового эксперимента это установить невозможно, поскольку измеряются квадраты этих величин. Поэтому

формально может быть четыре решения, хотя в природе, конечно, одно. Два решения для положительного значения  $F_E$  приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры ЭЯТ, полученные в ультразвуковом эксперименте для случаев  $F_E, F_T > 0$  и  $F_E > 0, F_T < 0$

$F_E$ , $10^{-4}$ dyn	$F_T$ , $10^{-4}$ dyn	$W_{ET}$ , $10^4$ dyn/cm	$E_E^{JT}$ , $\text{cm}^{-1}$	$E_T^{JT}$ , $\text{cm}^{-1}$	$E_{OR}^{JT}$ , $\text{cm}^{-1}$	$Q_0^E$ , А	$Q_0^T$ , А	$Q_{0g}^{OR}$ , А	$Q_{0\xi}^{OR}$ , А
1,9	$\pm 1,2$	$\mp 3,3,$ $\pm 5,9$	350	880	1290	0,13	$\pm 0,15$	-0,2, 0,34	$\pm 0,35,$ $\pm 0,59$

## 5. Выводы

В данной работе показано, как с помощью данных о температурных зависимостях поглощения ультразвука можно определить симметричные свойства экстремальных точек адиабатического потенциала, заданного в системе координат  $(Q_g, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$ , сами параметры потенциала, а также величины, входящие в вибранный Гамильтониан в качестве коэффициентов разложения по малым деформациям. Очень важно, что рассмотренным способом Гамильтониан определяется с точностью до членов второго порядка малости из данных ультразвукового эксперимента без применения модельных расчетов. Насколько нам известно, другими экспериментальными методами это недостижимо.

Описанный способ в качестве примера его использования был применен к данным, полученным на кристалле со структурой флюорита, а именно  $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$  [25]. Кроме того, как уже было сказано ранее, подобную схему расчета можно применить и в случае, когда измеряются температурные зависимости скорости ультразвука. При этом в выражения для вклада ЯТ подсистемы будут входить те же самые изотермические модули, однако выделение релаксационного вклада потребует либо использование формулы Varshni [27] для определения фонового модуля, либо температурные зависимости фонового модуля придется измерять на номинально чистом кристалле (т. е. не содержащем искусственно внедренных примесей). Амплитудные и фазовые измерения, из которых определяются зависимости поглощения и фазовой скорости, – совершенно самостоятельные, независимые измерения. Каждое из типов измерений имеет самостоятельную ценность для подтверждения правильности постановки эксперимента и достижения определенной точности. Также следует отметить, что выделение релаксационного вклада ЯТ подсистемы может быть осложнено тем, что аномалии в поглощении и скорости ультразвука наблюдаются при более низких температурах. Это свидетельствует в первую очередь о том, что скорости релаксации достаточно велики. Вместе с тем может оказаться, что поглощение ультразвука при низких температурах уже нельзя будет считать исчезающе малым. Причиной этому, естественно, являются низкие потенциальные барьеры. Такая ситуация была обнаружена в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$  [29]. В этом случае релаксационный вклад в модули упругости приходится определять с помощью модельных представлений [30], что, конечно, существенно усложняет процесс обработки экспериментальных данных.

## 6. Список литературы

1. Jahn, H. A. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states – I –Orbital degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // Proc. Roy. Soc. A –1937. – Vol. 161. P. 220 – 235.

2. *Bersuker, I. B.* The Jahn-Teller Effect / I. B. Bersuker // Cambridge Univ. Press, Cambridge – 2006.
3. *Bersuker, I. B.* The Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect in materials science / I. B. Bersuker // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 833. – P. 012001.
4. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives / M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel [et al.] // Appl. Phys. Rev. – 2017. – Vol. 4. – P. 041305.
5. *Kaplan, M. D.* Jahn-Teller crystals – new class of smart materials // M. D. Kaplan and G. O. Zimmerman // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017 – Vol. 833. – P. 012007.
6. *Liu, D.* Dynamical Jahn-Teller effect of fullerene anions / D. Liu, N. Iwahara, L. F. Chibotaru // Phys. Rev. B – 2019. – Vol. 97. – P. 115412.
7. *Dunn, J. L.* Evidence for Jahn-Teller effects in endohedral fullerenes / J. L. Dunn, E. Rashed // J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – Vol. 1148. – P. 012003.
8. Ultrafast quantum relaxation dynamics of magnetically ordered systems with spin crossover in an excited state under a sudden perturbation / Yu. S. Orlov, S. V. Nikolaev, S. G. Ovchinnikov, A. I. Nesterov // JETP Letters. – 2020. – Vol. 112. – P. 250–256.
9. Magnetic-Field-Induced Suppression of Jahn-Teller Phonon Bands in (La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: the Mechanism of Colossal Magnetoresistance shown by Raman Spectroscopy / S. Merten, O. Shapoval, B. Damaschke [et al.] // Sci. Rep. – 2019. – Vol. 9. – P. 2387.
10. *Bersuker, I. B.* Perovskite Crystals: Unique Pseudo-Jahn-Teller Origin of Ferroelectricity, Multiferroicity, Permittivity, Flexoelectricity, and Polar Nanoregions / I. B. Bersuker, V. Z. Polinger // Condensed Matter. – 2020. – Vol. 5. – P. 68.
11. *Angeli, M.* Valley Jahn-Teller Effect in Twisted Bilayer Graphene / M. Angeli, E. Tosatti, M. Fabrizio // Phys. Rev. X. – 2019. – Vol. 9. – P. 041010.
12. *Sturge, M. D.* The Jahn-Teller Effect in Solids / M. D. Sturge // Solid State Phys. – 1967. – Vol. 20. – P. 91–211.
13. *Gelhoff, W.* Transition metal ions in crystals with the fluorite structure / W. Gelhoff, W. Ulrici // Phys. Stat. Sol. (b). – 1980. – Vol. 102. – P. 11–59.
14. Jahn-Teller chromium ions in CdF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals: An EPR spectroscopic study in the frequency range 9.3--300 GHz / M. M. Zaripov, V. F. Tarasov, V. A. Ulanov, G. S. Shakurov // Phys. Sol. State. – 2007. – Vol. 44. – P. 2050–2054.
15. *Oliete, P. B.* Continuous-wave and pulsed EPR studies of Cr<sup>2+</sup> defects in CaF<sub>2</sub> / P. B. Oliete, V. M. Orera, P. A. Alonso // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 3047–3054.
16. *Oliete, P. B.* Structure of the Jahn-Teller distorted Cr<sup>2+</sup> defect in SrF<sub>2</sub>:Cr by electron-spin-echo envelope modulation / P. B. Oliete, V. M. Orera, P. A. Alonso // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 12099–12108.
17. Molecular structure and dynamics of off-center Cu<sup>2+</sup> ions and strongly coupled Cu<sup>2+</sup> – Cu<sup>2+</sup> pairs in BaF<sub>2</sub> crystals: Electron paramagnetic resonance and electron spin relaxation studies / S. K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, V. A. Ulanov // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 127. – P. 124705.
18. Ultrasonic investigation of ZnSe:V<sup>2+</sup> and ZnSe:Mn<sup>2+</sup> : lattice softening and low-temperature relaxation in crystals with orbitally degenerate states / V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 155210.
19. *Gudkov, V. V.* Ultrasonic Consequences of the Jahn-Teller Effect / V. V. Gudkov // The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry. – 2007. – P. 743–766.
20. Ultrasonic evaluation of the Jahn-Teller effect parameters. Application to ZnSe:Cr<sup>2+</sup> /

- I. B. Gudkov, I. V. Bersuker, Yu. V. Zhevstovskikh [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23. – P. 115401.
21. Numerical adiabatic potentials of orthorhombic Jahn-Teller effects retrieved from ultrasound attenuation experiments. Application to the SrF<sub>2</sub>:Cr crystal / I. V. Zhevstovskikh, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – P. 225108.
  22. Sub-lattice of Jahn-Teller centers in hexaferrite crystal / V. V. Gudkov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn [et al.] // Sci. Rep. – 2020. – Vol. 10. – P. 0201011.
  23. Adiabatic potential energy surface of the Jahn-Teller complexes in CaF<sub>2</sub>:Ni<sup>2+</sup> crystal determined from experiment on ultrasonic attenuation / M. N. Sarychev, W. A. L. Hossey, A. S. Bondarevskaya [et al.] // J. Alloys and Compounds – 2020. – Vol. 848. – P. 156167.
  24. Zener, C. Elasticity and Anelasticity of Metals / C. Zener. – Chicago: University of Chicago, 1948.
  25. The Jahn-Teller Effect in Elastic Moduli of Cubic Crystals: General Theory and Application to Strontium Fluorite Doped with Chromium Ions / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov [et al.] // Fluorite: Structure, Chemistry and Applications.– 2019. – P. 111–160.
  26. Ultrasonic determination of the Jahn-Teller effect parameters in impurity-containing crystals / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov [et al.] // JETP. – 2019. – Vol. 129. – P. 72–80.
  27. Varshni, Y. P. Temperature dependence of the elastic constants / Y. P. Varshni // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2. – P. 3952.
  28. Bersuker, I. B. Jahn-Teller effect for T terms / I. B. Bersuker, V. Z. Polinger // Sov. Phys. JETP. – 1974. – Vol. 21. – P. 3826–3832.
  29. Tunneling mechanisms of relaxation of the Jahn-Teller complexes in CaF<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup> crystal / M. N. Sarychev, A. S. Bondarevskaya, I. V. Zhevstovskikh [et al.] // JETP Letters. – 2021. – Vol. 113. – P. 52–57.
  30. Relaxation contribution of a system of Jahn-Teller complexes to elastic moduli of doped fluorites / M. N. Sarychev, A. S. Bondarevskaya, I. V. Zhevstovskikh [et al.] // JETP. – 2021. – Vol. 132. – P. 790–902.

### Сведения об авторах:

**Гудков Владимир Васильевич**, ведущий научный сотрудник УрФУ, Екатеринбург, Россия. Эл. почта: [v.v.gudkov@urfu.ru](mailto:v.v.gudkov@urfu.ru).

**Сарычев Максим Николаевич**, старший преподаватель УрФУ, Екатеринбург, Россия

# DYNAMICS OF THE JAHN-TELLER COMPLEXES IN DOPED CRYSTALS

V.V. Gudkov, M.N. Sarychev

*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

An installation for measuring the temperature dependences of attenuation and phase velocity of ultrasonic waves in crystals in the temperature range of 4-300 K is described. Using a fluorite crystal doped with nickel ions as an example, a method for evaluation of the parameters of the adiabatic potential energy surface of the Jahn-Teller complex  $Ni^{2+}F_8$  is considered.

**Key words:** ultrasonics, Jahn-Teller effect, doped crystals

## References

1. *Jahn, H. A.* Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states – I --Orbital degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // Proc. Roy. Soc. A –1937. – Vol. 161. P. 220 – 235.
2. *Bersuker, I. B.* The Jahn-Teller Effect / I. B. Bersuker // Cambridge Univ. Press, Cambridge – 2006.
3. *Bersuker, I. B.* The Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect in materials science / I. B. Bersuker // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 833. – P. 012001.
4. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives / M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel [et al.] // Appl. Phys. Rev. – 2017. – Vol. 4. – P. 041305.
5. *Kaplan, M. D.* Jahn-Teller crystals – new class of smart materials // M. D. Kaplan and G. O. Zimmerman // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017 – Vol. 833. – P. 012007.
6. *Liu, D.* Dynamical Jahn-Teller effect of fullerene anions / D. Liu, N. Iwahara, L. F. Chibotaru // Phys. Rev. B – 2019. – Vol. 97. – P. 115412.
7. *Dunn, J. L.* Evidence for Jahn-Teller effects in endohedral fullerenes / J. L. Dunn, E. Rashed // J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – Vol. 1148. – P. 012003.
8. Ultrafast quantum relaxation dynamics of magnetically ordered systems with spin crossover in an excited state under a sudden perturbation / Yu. S. Orlov, S. V. Nikolaev, S. G. Ovchinnikov, A. I. Nesterov // JETP Letters. – 2020. – Vol. 112. – P. 250–256.
9. Magnetic-Field-Induced Suppression of Jahn-Teller Phonon Bands in (La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: the Mechanism of Colossal Magnetoresistance shown by Raman Spectroscopy / S. Merten, O. Shapoval, B. Damaschke [et al.] // Sci. Rep. – 2019. – Vol. 9. – P. 2387.
10. *Bersuker, I. B.* Perovskite Crystals: Unique Pseudo-Jahn-Teller Origin of Ferroelectricity, Multiferroicity, Permittivity, Flexoelectricity, and Polar Nanoregions / I. B. Bersuker, V. Z. Polinger // Condensed Matter. – 2020. – Vol. 5. – P. 68.
11. *Angeli, M.* Valley Jahn-Teller Effect in Twisted Bilayer Graphene / M. Angeli, E. Tosatti, M. Fabrizio // Phys. Rev. X. – 2019. – Vol. 9. – P. 041010.
12. *Sturge, M. D.* The Jahn-Teller Effect in Solids / M. D. Sturge // Solid State Phys. – 1967. – Vol. 20. – P. 91–211.
13. *Gelhoff, W.* Transition metal ions in crystals with the fluorite structure / W. Gelhoff, W. Ulrici // Phys. Stat. Sol. (b). – 1980. – Vol. 102. – P. 11–59.

14. Jahn-Teller chromium ions in  $\text{CdF}_2$  and  $\text{CaF}_2$  crystals: An EPR spectroscopic study in the frequency range 9.3--300 GHz / M. M. Zaripov, V. F. Tarasov, V. A. Ulanov, G. S. Shakurov // *Phys. Sol. State.* – 2007. – Vol. 44. – P. 2050–2054.
15. *Oliete, P. B.* Continuous-wave and pulsed EPR studies of  $\text{Cr}^{2+}$  defects in  $\text{CaF}_2$  / P. B. Oliete, V. M. Orera, P. A. Alonso // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – P. 3047–3054.
16. *Oliete, P. B.* Structure of the Jahn-Teller distorted  $\text{Cr}^{2+}$  defect in  $\text{SrF}_2:\text{Cr}$  by electron-spin-echo envelope modulation / P. B. Oliete, V. M. Orera, P. A. Alonso // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 12099–12108.
17. Molecular structure and dynamics of off-center  $\text{Cu}^{2+}$  ions and strongly coupled  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  pairs in  $\text{BaF}_2$  crystals: Electron paramagnetic resonance and electron spin relaxation studies / S. K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, V. A. Ulanov // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127. – P. 124705.
18. Ultrasonic investigation of  $\text{ZnSe}:\text{V}^{2+}$  and  $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{2+}$  : lattice softening and low-temperature relaxation in crystals with orbitally degenerate states / V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 155210.
19. *Gudkov, V. V.* Ultrasonic Consequences of the Jahn-Teller Effect / V. V. Gudkov // *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry.* – 2007. – P. 743–766.
20. Ultrasonic evaluation of the Jahn-Teller effect parameters. Application to  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  / I. B. Gudkov, I. V. Bersuker, Yu. V. Zhevstovskikh [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – Vol. 23. – P. 115401.
21. Numerical adiabatic potentials of orthorhombic Jahn-Teller effects retrieved from ultrasound attenuation experiments. Application to the  $\text{SrF}_2:\text{Cr}$  crystal / I. V. Zhevstovskikh, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 119. – P. 225108.
22. Sub-lattice of Jahn-Teller centers in hexaferrite crystal / V. V. Gudkov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn [et al.] // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – P. 0201011.
23. Adiabatic potential energy surface of the Jahn-Teller complexes in  $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$  crystal determined from experiment on ultrasonic attenuation / M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, A. S. Bondarevskaya [et al.] // *J. Alloys and Compounds* – 2020. – Vol. 848. – P. 156167.
24. *Zener, C.* Elasticity and Anelasticity of Metals / C. Zener. – Chicago: University of Chicago, 1948.
25. The Jahn-Teller Effect in Elastic Moduli of Cubic Crystals: General Theory and Application to Strontium Fluorite Doped with Chromium Ions / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov [et al.] // *Fluorite: Structure, Chemistry and Applications.* – 2019. – P. 111–160.
26. Ultrasonic determination of the Jahn-Teller effect parameters in impurity-containing crystals / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov [et al.] // *JETP.* – 2019. – Vol. 129. – P. 72–80.
27. *Varshni, Y. P.* Temperature dependence of the elastic constants / Y. P. Varshni // *Phys. Rev. B.* – 1970. – Vol. 2. – P. 3952.
28. *Bersuker, I. B.* Jahn-Teller effect for T terms / I. B. Bersuker, V. Z. Polinger // *Sov. Phys. JETP.* – 1974. – Vol. 21. – P. 3826–3832.
29. Tunneling mechanisms of relaxation of the Jahn-Teller complexes in  $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$  crystal / M. N. Sarychev, A. S. Bondarevskaya, I. V. Zhevstovskikh [et al.] // *JETP Letters.* – 2021. – Vol. 113. – P. 52–57.
30. Relaxation contribution of a system of Jahn-Teller complexes to elastic moduli of doped fluorites / M. N. Sarychev, A. S. Bondarevskaya, I. V. Zhevstovskikh [et al.] // *JETP.* – 2021. – Vol. 132. – P. 790–902.