

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}^{2+}\text{F}_8^-$ В КРИСТАЛЛЕ ФЛЮОРИТА

М. Н. Сарычев^a, У. А. Л. Хоссени^{a,b*}, И. В. Жевстовских^{a,c}, В. А. Уланов^{d,e},
А. В. Егранов^{f,g}, В. Т. Суриков^h, Н. С. Авержиевⁱ, В. В. Гудков^{a,**}

^a Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

^b Department of Physics, Faculty of Science, Benha University, 13511, Benha, Egypt

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

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

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

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

^g Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, Россия

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

ⁱ 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_2 с изовалентным замещением ионов кальция Ca^{2+} 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^{2+} в кубическом окружении в основном состоянии обладают трехкратным 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 симметричные 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 $\text{Cu}^{2+}\text{F}_8^-$ в матрице CaF_2 , энергий ян-теллеровской стабилизации и координат этих экстремумов в пятимерном пространстве нормальных координат.

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

DOI: 10.31857/S004445102210008X

EDN: ENOJHV

1. ВВЕДЕНИЕ

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

* W. A. L. Hosseny

** 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 $3d$ -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 симметричные 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_2 [15] и CaF_2 [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 ${}^5T_2(t_2^2e^2)$ (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 симметричные свойства глобальных минимумов могут быть определены и с помощью ЭПР-исследований. И данные, полученные методами физической акустики, насколько нам известно, еще ни разу не вошли в противоречие с данными ЭПР. Однако для установления причинно-следственных связей желательнее 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^{2+} малой концентрации. Обнаружено аномальное поведение в температурных зависимостях поглощения и скорости про-

дольных 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^{2+} [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 мгновенной ядерной конфигурации. Описание электрон-ядерной системы основано на решении уравнения Шредингера с гамильтонианом [4] вида

$$H = H_r + H_Q + V(r, Q), \quad (1)$$

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:

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \varphi_k(r). \quad (2)$$

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

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

т. е. потенциальную энергию ядер в усредненном поле электронов в состоянии $\varphi_k(r)$, ϵ'_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_ξ, Q_η, Q_ζ . Линейные константы вибронной связи входят в выражения для энергий ЯТ-стабилизации (экстремумов АП) [4]:

$$E_E^{JT} = \frac{F_E^2}{2K_E}, \quad (6)$$

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:

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

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 :

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

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

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 Δv волны. Однако если экспериментальные данные сравниваются с теоретическими расчетами, то обсуждение удобнее вести в терминах динамических (зависящих от частоты) комплексных модулей упругости c . 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

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

где $k_0 = \omega/v_0$, ω — 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.

1) Модули упругости, как и другие материальные тензоры, подчиняются соотношениям типа Крамера–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 $\omega\tau$ (τ — время релаксации неравновесной добавки функции распределения ЯТ-подсистемы):

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

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 модуль упругости определяется производной от плотности свободной энергии (см., например, § 10 в [20]):

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

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

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

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

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

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

Выражения для ΔE_i^S для ЯТ-комплекса в случае кристалла со структурой флюорита были полу-

чены в [22]:

$$\Delta E_1^E = F_E a \varepsilon_1, \quad (16)$$

$$\Delta E_2^E = F_E a \varepsilon_2, \quad (17)$$

$$\Delta E_3^E = F_E a \varepsilon_3, \quad (18)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где a — ребро кубического ЯТ-комплекса $\text{Cu}^{2+}\text{F}_8^-$. 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:

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

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

низких температурах здесь ситуация может быть обратная: фоновое поглощение может быть пренебрежимо мало, а поглощение, обусловленное ЯТ-подсистемой, может иметь конечную величину. В связи с этим, относительно $\text{Im } c_{ij}^{JT}$ 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

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

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 δ может служить положение пика релаксационного поглощения. Например, в $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ пик поглощения при частоте 54 МГц наблюдается при довольно высоких температурах, около 60 К, 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 $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ [23] показали, что в этом кристалле пик поглощения на частоте 54 МГц наблюдается при более низкой температуре ($T \approx 8 \text{ К}$) 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 $\text{Im } c_{ij}^{JT}$) асимптотически стремится к постоянной величине, а вклад в фазовую скорость (и $\text{Re } c_{ij}^{JT}$) линейно зависит от температуры, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$. Способ нахождения низкотемпературного значения $\alpha^{JT}(T \rightarrow 0)$ также был предложен в работе [23] и использован позднее в [16]. Он состоит в моделировании зависимости $\text{Im}[\Delta c_{ij}(T)]$ с помощью трех механизмов релаксации с последующей подгонкой параметров. В этом заключается второй подход.

4. ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$ были выращены в Физико-техническом институте им. Е. К. Завойско-

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^- и Ca^{2+})

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

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 $n = (7.12 \pm 0.03) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

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

ЯТ-комплексы (рис. 1), при этом изовалентное замещение ионами Cu приводит к трехкратно вырожденным ЯТ-центрам с термом ${}^2T_{2g}(e_g^4 t_{2g}^5)$ (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^{2+} 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^{-5} .

Были исследованы продольный $c_L = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$ и тетрагональный $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$ модули упругости. Модули c_L и c_E связаны с нормальными модами, распространяющимися вдоль кристаллографической оси $[110]$: соответственно продольной и поперечной, поляризованной вдоль оси $[1\bar{1}0]$. 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 $CaF_2 : Ni^{2+}$.

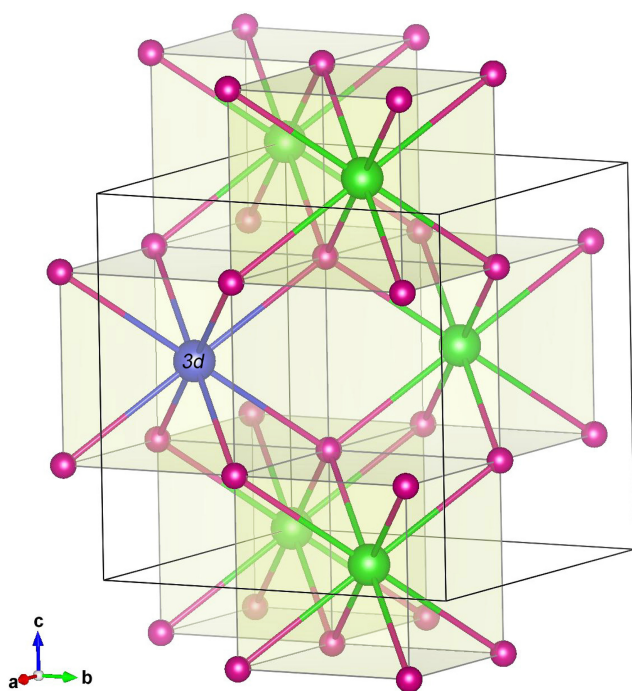


Рис. 1. (В цвете онлайн) Структура кристалла флюорита: $3d$ -ион (в данной работе Cu^{2+}) изовалентно замещает Ca^{2+} и, находясь в окружении восьми ионов фтора, формирует кубический ЯТ-комплекс

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

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

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

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

При этом из уравнения (11) следует, что

$$\text{Re}[c^{JT}(T_1)] = -\text{Im}[c^{JT}(T_1)]. \quad (31)$$

На рис. 2 и 3 видно, что аномалии релаксационной природы в примесном кристалле на частоте $\omega/2\pi \approx 56\text{--}59$ МГц наблюдаются при температуре $T \approx 24\text{--}25$ К. Можно ожидать, что потенциальные барьеры во флюорите $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$ будут ниже, чем в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Ni}^{2+}$, и необходимо применять второй из описанных методов выделения ЯТ-вклада в модули, аналогичный использованному для $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$. Он состоит из а) вычитания фонового модуля $\Delta c_{ij}^b(T)$ 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:

$$\text{Re}[c^{JT}(T_1)] T_1/c_0, \quad \text{Im}[c^{JT}(T_1)] T_1/c_0, \\ \tau_0, \quad V_0, \quad B_t, \quad B_t/\Theta^2.$$

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

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

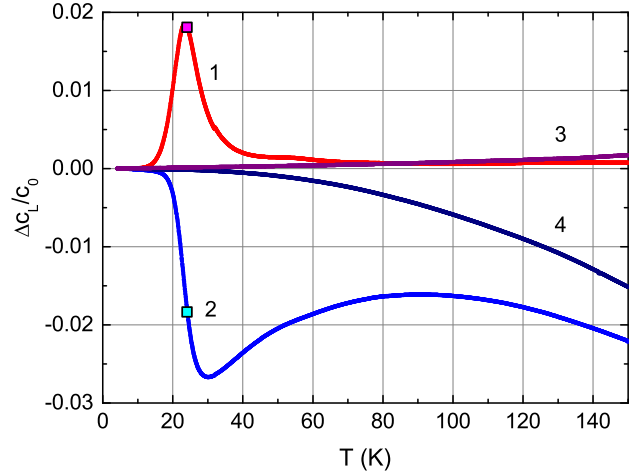


Рис. 2. (В цвете онлайн) Температурные зависимости мнимой (кривая 1) и действительной (кривая 2) составляющих модуля упругости $c_L = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$, измеренные на частоте $\omega/2\pi = 55.8$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$. Кривые 3 и 4 — те же самые, но измеренные на частоте 55.5 МГц в номинально чистом кристалле CaF_2 . $\Delta c_L = c_L(T) - c_0$, $c_0 = c_L(T_0)$, $T_0 = 4.2$ К. Квадратные символы соответствуют условию $\omega\tau = 1$

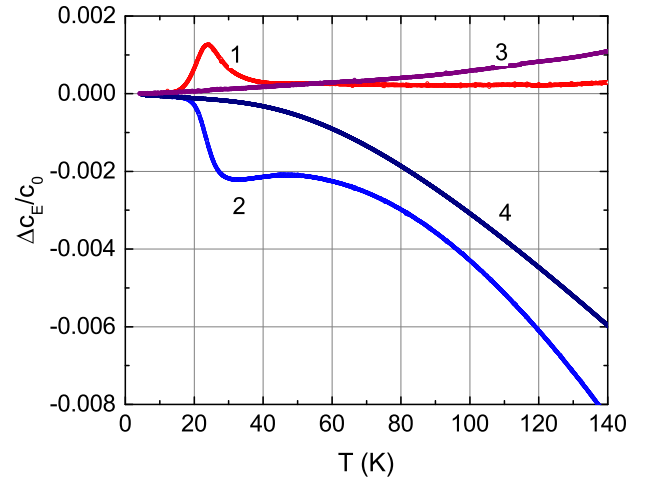


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурные зависимости мнимой (кривая 1) и действительной (кривая 2) составляющих модуля упругости $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$, измеренные на частоте $\omega/2\pi = 59.6$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$. Кривые 3 и 4 — те же самые, но измеренные на частоте $\omega/2\pi = 57.1$ МГц в номинально чистом кристалле CaF_2 . $\Delta c_E = c_E(T) - c_0$, $c_0 = c_E(T_0)$, $T_0 = 4.2$ 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.

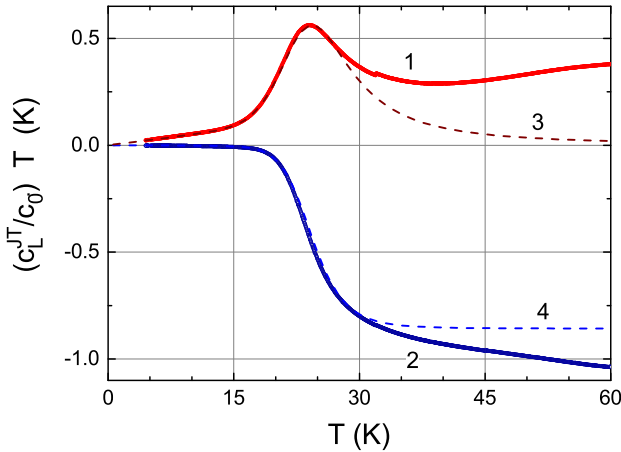


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурные зависимости мнимой (кривая 1) и действительной (кривая 2) частей величины $c_L^{JT} T / c_0 = [\Delta c_L(T) - \Delta c_L^b(T) + i \lim_{T \rightarrow 0} \{ \text{Im}[c_L^{JT}(T)] T / c_0 \}]$, где $\Delta c_L^b(T)$ — модуль, соответствующий номинально чистому кристаллу. Кривые 3 и 4 — модельные кривые, полученные при $\text{Re}[c_L^{JT}(T_1)] T_1 / c_0 = -0.429$ К, $\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)] T_1 / c_0 = 0.562$ К, $\tau_a = 3 \cdot 10^{-12} \exp(170/T)$ с, $\tau_i = 6.5 \cdot 10^{-7} / T$ с, $\tau_R = 2 \cdot 10^{-3} / T^3$ с

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 $\text{Re}[c_L^{JT}(T_1)] T_1 / c_0$ и $\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)] T_1 / c_0$ несколько различаются по модулю, хотя должны быть равны. Это различие можно объяснить тем, что температурная зависимость фонового поглощения (соответствующая номинально чистому кри-

сталлу) 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 большей 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 — $\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)] T_1 / c_0$ и B (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 $\text{Re}[c_L^{JT}(T)] T / c_0$ измеряя $\Delta v(T) / v_0$ в примесном и номинально чистом кристаллах. Они имеют сопоставимые температурные изменения, что влияет на точность определения $\text{Re}[c_L^{JT}(T)] T / c_0$, 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 $\text{Im}[\Delta c_{ij}(T)]T$). 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 $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ [16]), то становится заметным различие значений T_m и T_1 . Вывод выражений

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

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

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 $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$ показаны на рис. 5. Видно, что при температурах ниже 25 К обе зависимости практически совпадают. Различия возникают 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 $\text{Im}[c_L^{JT}(T)]_{mod}/c_0$, рассчитанная по формуле (30) с использованием значения для $\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)]T_1/c_0$ и выражений для τ_a, τ_t, τ_R , приведенных в подписи к рис. 4 (кривая 1), кривая 2 — $\text{Im}[c_L^{JT}(T)]/c_0$, т.е. температурная зависимость ЯТ-вклада в мнимую составляющую модуля c_L , которая представляет собой экспериментальную зависимость $\text{Im}[\Delta c_L(T)]/c_0$, смещенную на величину $\text{Im}[c_L^{JT}(T_0)]_{mod}/c_0$, 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 релаксации при низких температурах и правильности выбора параметров, характеризующих эти механизмы.

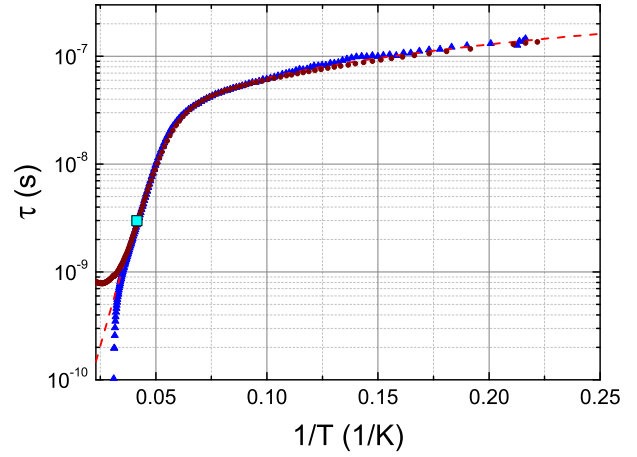


Рис. 5. (В цвете онлайн) Зависимости времени релаксации от обратной температуры, полученные на основе данных $\text{Re}[\Delta c_L(T)]/c_0$ (треугольники) и $\text{Im}[\Delta c_L(T)]/c_0$ (кружки) на частоте $\omega/2\pi = 55.8$ МГц в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$. Штриховая кривая — результат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

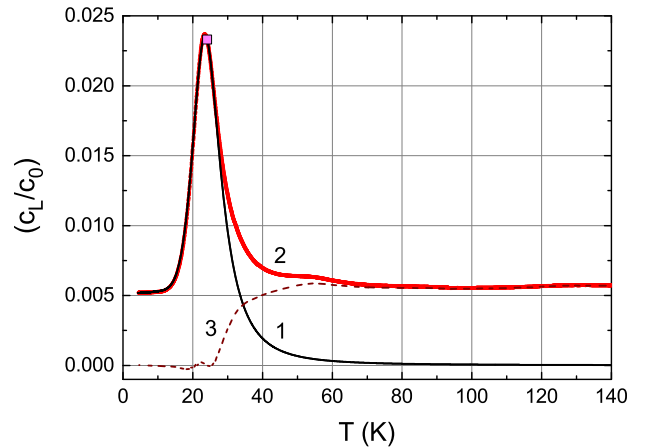


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости ЯТ-вклада в мнимую составляющую модуля c_L : 1 — модельная кривая, рассчитанная по формуле (30) с использованием значений для $\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)]T_1/c_0, \tau_a, \tau_t, \tau_R$, приведенных в подписи к рис. 4, $\omega/2\pi = 55.8$ МГц; 2 — экспериментальная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

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

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

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

$$|F_E| = \sqrt{144 \frac{c_{E0} k_B T_1}{na_0^2} \frac{\text{Im}[c_E^{JT}(T_1)]}{c_{E0}}}, \quad (34)$$

$$|F_T| = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{c_{T0} k_B T_1}{na_0^2} \frac{\text{Im}[c_T^{JT}(T_1)]}{c_{T0}}}, \quad (35)$$

$$|F_L| = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{c_{L0} k_B T_1}{na_0^2} \frac{\text{Im}[c_L^{JT}(T_1)]}{c_{L0}}} - \frac{F_E^2}{96}, \quad (36)$$

где $c_{\beta 0} = c_{\beta}(T_0)$, $\beta = E, T, L$. Полученные значения констант $|F_E|$ и $|F_T|$ в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Cu}^{2+}$ 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

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

где $M = (m_{\text{Cu}} \cdot 8m_{\text{F}}) / (m_{\text{Cu}} + 8m_{\text{F}})$ — приведенная масса комплекса $\text{Cu}^{2+}\text{F}_8^-$, ω_τ — частота тригональной фононной моды, величина которой была установлена в оптическом эксперименте [27] ($\hbar\omega_\tau = 145 \text{ см}^{-1}$). 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}):

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

8. КВАДРАТИЧНАЯ КОНСТАНТА ВИБРОННОЙ СВЯЗИ И КООРДИНАТЫ ЭКСТРЕМУМОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

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

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

где

$$A = \frac{W_{ET}}{\sqrt{K_E K_T}}, \quad (40)$$

$$B = \frac{W_{ET} F_E}{K_E F_T}. \quad (41)$$

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_ϑ	Q_ε	Q_ξ	Q_η	Q_ζ
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}	$-\frac{1}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	0	$Q_{0\zeta}^{OR}$	0
Q_4^{OR}	$-\frac{1}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	0	$-Q_{0\zeta}^{OR}$	0
Q_5^{OR}	$-\frac{1}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	$Q_{0\zeta}^{OR}$	0	0
Q_6^{OR}	$-\frac{1}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} Q_{0\vartheta}^{OR}$	$-Q_{0\zeta}^{OR}$	0	0

Таблица 4. Положение тетрагональных седловых точек адиабатического потенциала в координатах $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$; $Q_0^E = F_E / K_E$

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

Таблица 5. Положение тригональных седловых точек адиабатического потенциала в координатах $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$; $Q_0^T = 2F_T/3K_T$

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 6. Квадратичная константа вибронной связи W_{ET} и параметры, определяющие координаты экстремумов адиабатического потенциала, приведенные в табл. 3–5, для комплекса $\text{Cu}^{2+}\text{F}_8^-$ в матрице CaF_2

F_E, F_T	W_{ET} , дин/см	$Q_0^E, \text{Å}$	$Q_0^T, \text{Å}$	$Q_{0\vartheta}^{OR}, \text{Å}$	$Q_{0\zeta}^{OR}, \text{Å}$
$F_E > 0$	$-1.55 \cdot 10^4$	0.176	0.201	-0.184	0.380
$F_T > 0$	$3.85 \cdot 10^4$	—	—	0.300	0.618
$F_E < 0$	$-1.55 \cdot 10^4$	-0.176	-0.201	0.184	-0.380
$F_T < 0$	$3.85 \cdot 10^4$	—	—	-0.300	-0.618
$F_E > 0$	$-3.85 \cdot 10^4$	0.176	-0.201	0.300	-0.618
$F_T < 0$	$1.55 \cdot 10^4$	—	—	-0.184	-0.380
$F_E < 0$	$-3.85 \cdot 10^4$	-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 отношения 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 :

$$Q_{0\vartheta}^{OR} = -\frac{F_E (B - 2A^2)}{2K_{EB} (1 - A^2)}, \quad (42)$$

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

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

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

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

CaF₂ : Cu²⁺. 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 образуются ЯТ-центры с глобальными минимумами АП орторомбической симметрии, что согласуется с данными ЭПР [24]. ЯТ-комплекс Cu²⁺F₈⁻ 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

1. *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).
2. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 (1937).
3. M. D. Sturge, in *Solid State Physics*, Vol. 20, Acad. Press, New York and London (1967), p. 91.
4. I. B. Bersuker, *The Jahn – Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).
5. P. B. Oliete, V. M. Orera, and P. J. Alonso, Phys. Rev. B **53**, 3047 (1996).
6. М. М. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, М. И. Попов, ФТТ **37**, 806 (1995).
7. 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 Anelasticity of Metals*, Univ. of Chicago Press, Chicago (1948).
11. M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, and F. R. Merritt, Phys. Rev. **155**, 218 (1967).
12. R. Pirc, B. Zeks, and P. Gosar, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1219 (1966).
13. 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).
14. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and A. I. Landman, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 115401 (2011).
15. М. Н. Сарычев, 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. М. Н. Сарычев, 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).

18. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseney, 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. I*. Физматлит, Москва (2002).
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*, 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).