

МАГНИТОУПРУГОСТЬ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА $A^{II}B^{VI}$, ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОМ

М. Н. Сарычев ^a, И. В. Жевстовский ^{a,b}, Ю. В. Коростеллин ^c, В. Т. Суриков ^d,

Н. С. Аверкиев ^e, В. В. Гудков ^{f*}

^a Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

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

^c Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

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

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

^f Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,
после переработки 10 августа 2022 г.
Принята к публикации 28 августа 2022 г.

Представлены результаты исследования влияния внешнего магнитного поля на комплексные модули упругости кристаллов со структурой сфалерита ($ZnSe$) и вюрцита ($CdSe$), допированных ионами Cr^{2+} малой концентрации. Измерения выполнялись на частотах 26–32 МГц при температуре 1.4 К. Двухвалентные катионы хрома в кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$ имеют трехкратное орбитальное вырождение в основном состоянии и, находясь в тетраэдрическом окружении, образуют ян-теллеровские комплексы, описываемые в рамках $T \otimes (e + t_2)$ -задачи и обладающие глобальными минимумами адиабатического потенциала тетрагональной симметрии. Установлено, что в кристалле $ZnSe:Cr^{2+}$ магнитное поле, направленное вдоль осей $[001]$ и $[110]$, влияет на модуль $(c_{11} - c_{12})/2$ и не изменяет модуль c_{44} , в то время как в кристалле $CdSe:Cr^{2+}$ оба исследованных модуля, c_{55} и c_{66} , являющихся аналогами c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$, зависят от магнитного поля при его ориентации вдоль осей $[10\bar{1}0]$ и $[2\bar{1}\bar{1}0]$, соответственно. Интерпретация обнаруженного аномального поведения упругих модулей от магнитного поля дана в рамках модели с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий и с учетом вклада ян-теллеровской подсистемы в изотермические модули, определенные при постоянной магнитной индукции. Получено хорошее согласие с экспериментальными зависимостями упругих модулей в сильных магнитных полях и показано, что немонотонное поведение в слабых полях, ниже 2 Тл, должно определяться зависимостью времени релаксации от магнитного поля.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010121

EDN: NOEQDS

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение легированных кристаллов в оптоэлектронике, спинтронике и вычислительной технике обуславливает интерес к изучению их фундамен-

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

тальных свойств. Кристаллы с малой концентрацией искусственно введенных примесей представляют самостоятельный интерес, поскольку, в силу больших расстояний между примесными ионами, они являются системой невзаимодействующих между собой объектов микроскопических размеров, а значит, обладающих квантовомеханическими свойствами. Такие объекты могут подвергаться индивидуальному воздействию и сохранять свое состояние определенное время, что делает их перспективными в плане применения, в том числе и в квантовых компьютерах. В случае орбитального вырождения основного состояния примесного иона в кристалле наблюдается эффект Яна – Теллера (ЯТ). Таким образом, объектом исследования становится уже не отдельный ион, а комплекс, который в своем составе содержит, как минимум, еще и ближайшее окружение и имеет сложную систему энергетических уровней [1–3]. Кристаллы типа $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита (кубическая фаза) или вюрцита (гексагональная фаза) обладают еще и пьезоэлектрическими свойствами [4], что обуславливает повышенный интерес к исследованию их свойств.

Традиционно примесные ЯТ-кристаллы изучаются оптическими и магниторезонансными методами [5, 6]. Методы физической акустики [7, 8] менее распространены, хотя первые работы по изучению проявления эффекта ЯТ в ультразвуковом эксперименте, насколько нам известно, были опубликованы в 60-х годах прошлого столетия (см. обзор [2]).

В работах [9, 10] была установлена релаксационная природа [11] аномалий поглощения и дисперсии ультразвука, связанных с проявлением эффекта ЯТ, и предложены механизмы релаксации системы ЯТ-комплексов [12]. В более поздних работах было показано, что ультразвуковые методы дают возможность получать полезную информацию об основном состоянии ЯТ-комплекса, а именно, выявлять симметричные свойства экстремумов (глобальных минимумов и седловых точек) адиабатического потенциала (АП), определять значения констант вибронной связи, энергий ЯТ-стабилизации и координат экстремумов АП, заданного в системе симметризованных координат.

Поглощение и дисперсия ультразвуковых волн в кристалле описываются динамическим (зависящим от частоты) тензором модулей упругости, компоненты которого являются комплексными величинами. Аномалии релаксационной природы явным образом зависят от разности компонент нерелаксированного c_{ij}^u и релаксированного c_{ij}^r модулей, а также параметром временной (частотной) дисперсии $\omega\tau$, где

ω — циклическая частота, а τ — время релаксации [13]. Здесь и далее используются обозначения Фогта для тензорных компонент (см, например, [8], стр. 30). По сути это адиабатические и изотермические модули, соответственно. Адиабатические модули можно положить равными нулю [2]. Выражения для изотермических модулей для тетраэдрических комплексов в кристалле со структурой вюрцита были получены и приведены в работе [14], а для тетраэдрических комплексов в кристалле со структурой сфалерита они должны быть такими же, как для кубических комплексов в кристалле со структурой флюорита [15, 16].

Магнитоупругим свойствам ЯТ-кристаллов посвящен ряд работ, ссылки на которые можно найти, например, в работах [17, 18], в основном посвященных кооперативному эффекту ЯТ. В то же время в [17] имеется и глава, где рассмотрены изолированные ЯТ-центры. В ней отмечается, что учет даже слабых возмущений в виде упругих напряжений или внешних полей может локализовать систему в определенном минимуме АП. В принципе, этот вывод вполне естественный, поскольку возмущение понижает симметрию задачи. Однако в данной работе наибольшее внимание уделено все же не изолированным, а взаимодействующим между собой ЯТ-центрам, хоть и разделенным определенным расстоянием, и обсуждаются механизмы взаимодействий, способных привести к некоторым коллективным явлениям.

Влияние магнитного поля на поглощение ультразвука в разбавленных магнитных полупроводниках представлено в весьма немногочисленных работах. К ним можно отнести магнитоакустические исследования в кристалле GaAs:Mn [19], однако мы не знаем результатов продолжения работ в этом направлении, хотя изучение роли магнетизма в формировании ЯТ-комплексов является предметом исследований и в настоящее время [20, 21]. Что касается кристаллов $A^{II}B^{VI}$, допированных примесями переходных элементов, немонотонные зависимости поглощения и скорости ультразвуковых волн от магнитного поля были обнаружены в ZnSe:Cr²⁺ [22] и интерпретированы в рамках $T \otimes e$ -задачи эффекта ЯТ в работах [23, 24]. Однако проведенные дополнительные исследования показали, что более правильная интерпретация должна быть построена на основе линейной $T \otimes (e + t_2)$ -задачи эффекта ЯТ. Такой подход позволяет описать наблюдаемые зависимости поглощения ультразвука от магнитного поля в рамках феноменологического описания без рассмотрения резонансных переходов, кото-

рые при использованных в эксперименте частотах и температурах малоэффективны по сравнению с туннельными. В данной работе представлены результаты экспериментальных магнитоакустических исследований кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$, дана их интерпретация с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий на основе модели, учитывающей ЯТ-вклад в изотермические модули, определенные при постоянной магнитной индукции.

2. ВКЛАД ЯТ-ПОДСИСТЕМЫ В МОДУЛИ УПРУГОСТИ

При проведении ультразвуковых исследований измеряются изменения амплитуды и фазы сигнала после прохождения волны через образец от внешнего параметра (температуры, магнитного поля). Из этих данных определяются изменения поглощения $\Delta\alpha$ и фазовой скорости Δv ультразвуковой волны. В некоторых случаях обсуждение удобнее вести в терминах динамических комплексных модулей упругости c . Если пространственную и временную зависимости переменных величин записать в виде $\exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$, а комплексный волновой вектор определить как $\mathbf{k} = (\omega/v - i\alpha)\mathbf{e}_k$, то при малых изменениях величин справедливо соотношение

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

где $k_0 = \omega/v_0$, $v_0 = v(B_0)$, $\Delta v = v(B) - v_0$, $\Delta c = c(B) - c_0$, $c_0 = c(B_0)$, $\Delta \alpha = \alpha(B) - \alpha_0$, $\alpha_0 = \alpha(B_0)$, B_0 — некоторое фиксированное значение магнитной индукции B .

Выражение для относительного вклада ЯТ-подсистемы c_{ij}^{JT}/c_0 в компоненты динамического модуля упругости для случая, когда этот вклад имеет релаксационную природу, имеет вид

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

где $(c_{ij}^{JT})^{T,B}$ — изотермический вклад ЯТ-подсистемы в модули упругости, определенный при постоянной магнитной индукции (пьезоэлектричество в данной работе мы не рассматриваем).

Выражение для изотермического вклада в модули упругости следует из общего определения ([25], §10) как производной от плотности свободной энергии:

$$(c_{ij})^{T,B} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}, \quad (3)$$

где ε_i — компоненты тензора деформаций. Вклад ЯТ-подсистемы $\mathcal{F}^{JT}$ определяется статистической суммой Z ([26], §31)

$$\mathcal{F}^{JT} = -nk_B T \ln Z, \quad (4)$$

$$Z = \sum_{i=1}^m \exp \left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T} \right), \quad (5)$$

где n — концентрация ЯТ-комплексов, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. В результате получаем

$$(c_{ij}^{JT})^{T,B} = -nk_B T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}. \quad (6)$$

Глобальные минимумы ЯТ-комплексов в кристаллах $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ имеют тетрагональную симметрию [6, 14, 23]. В системе координат, связанной с ЯТ-комплексом, изменения энергии комплекса, обусловленные деформациями вдоль кубических осей 1, 2, 3, и с учетом влияния магнитного поля можно записать следующим образом:

$$\Delta E_1 = F_E a \varepsilon_1 + \mathcal{E}_1(\mathbf{B}), \quad (7)$$

$$\Delta E_2 = F_E a \varepsilon_2 + \mathcal{E}_2(\mathbf{B}), \quad (8)$$

$$\Delta E_3 = F_E a \varepsilon_3 + \mathcal{E}_3(\mathbf{B}), \quad (9)$$

где a — ребро куба, в который вписан тетраэдрический ЯТ-комплекс. Первые слагаемые в уравнениях (7)–(9) описывают изменения потенциальной энергии в i -м минимуме АП, вызванные деформациями ε_i , созданными ультразвуковой волной. В данном случае индекс « i » нумерует минимумы АП и энергии, зависящие от магнитного поля, но в то же время указывает на тип деформаций:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy}, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}.$$

Отметим, что при обсуждении процессов релаксации в уравнения (7)–(9) мы включаем лишь самые нижние уровни из всего набора $\mathcal{E}_i$. Выражения для $\mathcal{E}_i$ получены с помощью гамильтониана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_B, \quad (10)$$

содержащего тетраэдрическое (кубическое) кристаллическое поле $\mathcal{H}_{cf}$ и слагаемые, учитывающие статические ЯТ-деформации $\mathcal{H}_{JT}$, спин-орбитальное взаимодействие $\mathcal{H}_{so}$ и энергию Зеемана $\mathcal{H}_B$. Графики зависимостей $\mathcal{E}_i(\mathbf{B})$ приведены в работах [6, 27, 28]. Далее нам надо отдельно рассмотреть ЯТ-комплексы CrSe_4 в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$, так как, во-первых, количество независимых компонент тензора упругих модулей различается в кубическом и гексагональном кристаллах, а во-вторых, ЯТ-вклады в модули упругости имеют разные выражения из-за различ-

ной ориентации комплексов относительно главных кристаллографических осей.

2.1. ЯТ-комплекс в матрице ZnSe

Отличные от нуля изотермические ЯТ-вклады в компоненты тензора упругих модулей, заданные в декартовой системе координат, которая совпадает с главными осями кубического кристалла (рис. 1, 2), рассчитанные с использованием уравнений (7)–(9), имеют вид

$$(c_{11}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1/k_B T) \sum_{i=2}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T)}{k_B T \left(\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \right)^2}, \quad (11)$$

$$(c_{12}^{JT})^{T,B} = \frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1/k_B T) \exp(-\mathcal{E}_2/k_B T)}{k_B T \left(\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \right)^2}. \quad (12)$$

В кубическом кристалле имеется еще один независимый модуль c_{44} , но для ЯТ-комплекса с тетрагональными глобальными минимумами АП $(c_{44}^{JT})^T = 0$ и влияние магнитного поля на этот модуль не было обнаружено. В нашей работе использовались поперечные волны, распространяющиеся вдоль кристаллографической оси $[110]$ и поляризованные вдоль $[1\bar{1}0]$. Фазовая скорость и поглощение этой моды определяются тетрагональным модулем $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$. Вклад ЯТ-подсистемы в модуль, определенный при постоянных T, B , исходя из уравнений (11) и (12) будет иметь следующий вид:

$$(c_E^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2}{2k_B T} \exp(-\mathcal{E}_1/k_B T) \times \frac{2 \exp(-\mathcal{E}_2/k_B T) + \exp(-\mathcal{E}_3/k_B T)}{\left(\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \right)^2}. \quad (13)$$

Для дальнейшего анализа выделим зависимость от энергий $\mathcal{E}_i$ в виде отдельного множителя χ :

$$(c_E^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2}{2k_B T} \chi. \quad (14)$$

Отметим некоторые предельные значения χ . В нулевом поле $\mathcal{E}_i = 0$, $\chi = 1/3$. Будем считать, что все $\mathcal{E}_i < 0$. Если $|\mathcal{E}_3| \gg |\mathcal{E}_2|, |\mathcal{E}_1|$, то $\chi = 0$. Если $|\mathcal{E}_3| \ll |\mathcal{E}_2| = |\mathcal{E}_1|$, то $\chi = 1/2$. Таким образом, в синглетном основном состоянии изотермический модуль равен нулю (что естественно в силу отсутствия

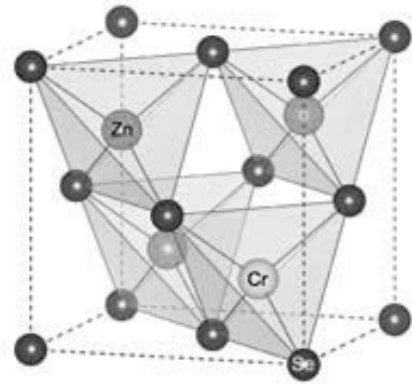


Рис. 1. Кристаллическая решетка типа сфалерита с ионом хрома, замещающим ион металла в тетраэдрическом окружении

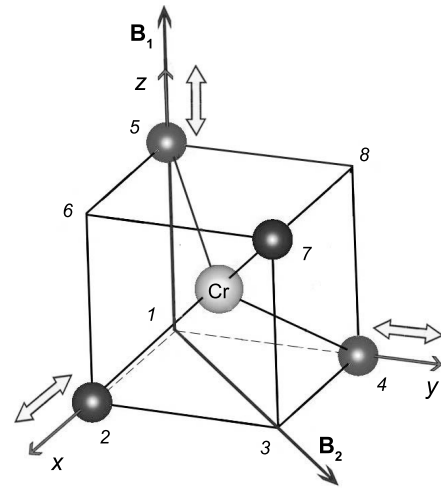


Рис. 2. Положение комплекса CrSe_4 в декартовой системе координат, связанной с кристаллической решеткой в матрице ZnSe. Двойными стрелками показаны возможные тетрагональные искажения, обусловленные ЯТ-эффектом

релаксации), а в двукратно вырожденном состоянии модуль увеличивается в $3/2$ раза относительно значения в нулевом поле.

В процессе эксперимента измеряются магнитополевые зависимости поглощения и скорости ультразвуковых волн, которые можно пересчитать в изменения мнимых и действительных составляющих динамических модулей упругости, используя уравнение (1). При этом речь идет о физических величинах, характеризующих кристалл в целом. ЯТ-подсистема вносит аддитивный вклад в плотность свободной энсостоянии энергии, а следовательно, и в модули упругости как производные от нее по деформациям, а значит, и в поглощение и фазовую скорость ультразвуковых волн. ЯТ-вклад, представлен-

ный уравнением (2), необходимо выделить из экспериментальных данных, поскольку именно он описывается выражением, содержащим параметры, характеризующие ЯТ-подсистему, которые и являются предметом исследования. Для нас важен модуль c_E , который представим в виде суммы ЯТ-вклада и фонового модуля:

$$c_E = c_E^{JT} + c_E^b. \quad (15)$$

Очевидно, что в кристалле, содержащем малое количество примесей, $\text{Re} c_E^b \gg \text{Re} |c_E^{JT}|$. В то же время величина $\text{Im} c_{ij}^b$ при низких температурах может быть пренебрежимо мала, а поглощение, обусловленное ЯТ-подсистемой, иметь не малую величину, как это было установлено в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [29]. В этом соединении пик релаксационного поглощения на частоте 54 МГц наблюдался при температуре $T \approx 9$ К, а величина энергии активации V_0 составляла 87 см^{-1} . В $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ пик поглощения на этой же частоте наблюдался при $T \approx 12$ К [30]. Поглощение ультразвука α при низких температурах обусловлено туннельным механизмом. Этот механизм обеспечивает скорость релаксации τ_t^{-1} , пропорциональную первой степени температуры [12]. При низких температурах фактор $\omega\tau \gg 1$, а $\alpha \propto (c_{ij}^{JT})^T \tau^{-1}$. Линейная по температуре скорость релаксации и обратный по температуре изотермический модуль приводят к тому, что зависимость от температуры исчезает, и даже в пределе нулевой температуры мы имеем конечный уровень поглощения ультразвука. Это обстоятельство экспериментально установлено недавно [29]. Оно не было учтено в более ранних публикациях по исследованию эффекта ЯТ в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, что приводило к завышенному низкотемпературному значению времени релаксации (как выяснилось, более чем на порядок) и заниженному значению энергии активации [23, 30, 31].

2.2. ЯТ-комплекс в матрице CdSe

Выражения для изменений энергий ЯТ-комплекса, вызванных ультразвуковой волной, в кристалле со структурой вюрцита, заданного в декартовой системе координат, совпадающей с главными осями гексагонального кристалла (рис. 3), получены в работе [14]. С учетом энергии в магнитном поле они примут вид

$$\Delta E_1 = F_E a_h \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon_1 + \frac{1}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{1}{3} \varepsilon_5 \right) + \mathcal{E}_1^h(\mathbf{B}), \quad (16)$$

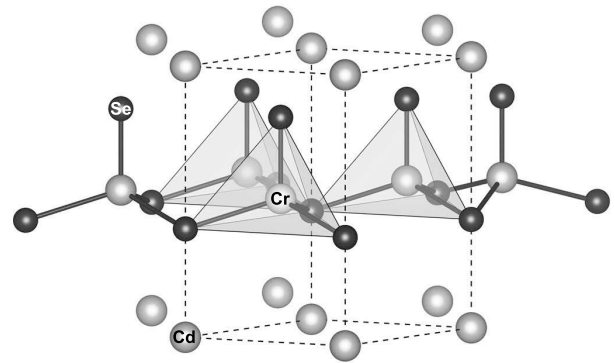


Рис. 3. Кристаллическая решетка типа вюрцита с ионом хрома, замещающим ион металла в тетраэдрическом окружении

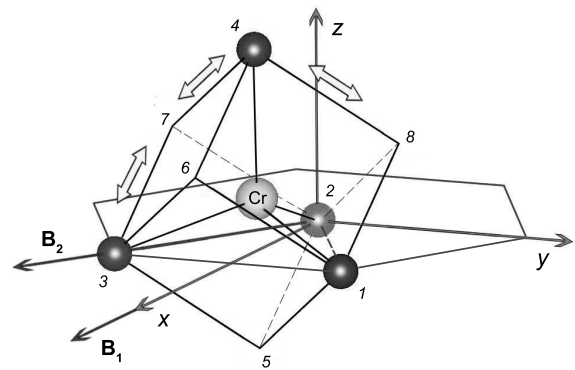


Рис. 4. Положение комплекса CrSe_4 в декартовой системе координат, связанной с кристаллической решеткой в матрице CdSe . Двойными стрелками показаны возможные тетрагональные искажения, обусловленные эффектом ЯТ

$$\Delta E_2 = F_E a_h \left(\frac{1}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \frac{1}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{1}{6} \varepsilon_5 - \frac{1}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right) + \mathcal{E}_2^h(\mathbf{B}), \quad (17)$$

$$\Delta E_3 = F_E a_h \left(\frac{1}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \frac{1}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{1}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{1}{6} \varepsilon_5 + \frac{1}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right) + \mathcal{E}_3^h(\mathbf{B}), \quad (18)$$

где a_h — постоянная решетки, равная диагонали грани куба, в который вписан тетраэдр (рис. 4), а $\mathcal{E}_i^h$ — энергии, зависящие от магнитного поля и заданные в системе координат, связанной с ЯТ-комплексом, а не с главными осями кристалла. По-прежнему тензор деформаций задается в декартовой системе координат, связанной с главными осями кристалла: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ определены ранее, а $\varepsilon_4 = \varepsilon_{yz}$, $\varepsilon_5 = \varepsilon_{xz}$, $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$. Из уравнений (16), (17) видно, что деформации типа ε_3 одинаково изменяют энергию комплекса. Поэтому продольная мода, распростра-

няющаяся вдоль оси z , не вносит неравновесность в ЯТ-подсистему, и аномалии релаксационной природы в поглощении и скорости этой моды должны отсутствовать. Напротив, в дисперсии и поглощении всех остальных мод аномалии релаксационной природы, связанные с проявлением эффекта ЯТ, наблюдаются. Кроме того, можно ожидать влияния магнитного поля на упругие модули $(c_{ij}^{JT})^{T,B}$, а значит, и на динамические модули.

Нами были выполнены измерения поглощения и скорости нормальных мод, связанных с модулями c_{55} и c_{66} , являющимися аналогами c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$. Это поперечные волны, распространяющиеся вдоль оси x и поляризованные вдоль осей z и y , соответственно (рис. 4). Выражения для модулей, полученные с помощью уравнений (5), (6), (16)–(18), имеют вид

$$(c_{55}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a_h^2}{4k_B T} \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_1^h}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{-\mathcal{E}_2^h}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) \right] \left[\sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_i^h}{k_B T}\right) \right]^{-2}, \quad (19)$$

$$(c_{66}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a_h^2}{24k_B T} \left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h + \mathcal{E}_2^h}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h + \mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_2^h + \mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) \right] \times \left[\sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i^h}{k_B T}\right) \right]^{-2}. \quad (20)$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ были выращены в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН газотранспортным методом [32]. Анализ состава исследуемых кристаллов выполнялся в Институте химии твердого тела УрО РАН с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX). Измерения проводились на двух образцах $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ с концентрациями примеси хрома $n_1 = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n_2 = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и образце $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ с концентрацией хрома $n_3 = 1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Ультразвуковые измерения проводились в Лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден) с использованием установки, работающей по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста. Для генерации и регистрации ультразвуковых колебаний использовались резонансные пьезопреобразователи, изготовленные из ниобата лития. Погрешности измерений

относительных изменений действительной и мнимой составляющих упругих модулей определяются погрешностями измерений частоты и амплитуды сигнала. При измерении частоты порядка 30 МГц с точностью до 100 Гц и амплитуды порядка 1 В с точностью до 1 мВ в исследованных кристаллах обеспечивалась погрешность измерений составляющих $\Delta c/c_0$ не хуже 10^{-6} . Зависимости от внешнего магнитного поля действительной и мнимой составляющих тетрагонального модуля кристалла $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ приведены на рис. 5. Отметим, что ни на температурных, ни на магнитолевых зависимостях тригонального модуля c_{44} аномалий, характерных для эффекта ЯТ, не было обнаружено.

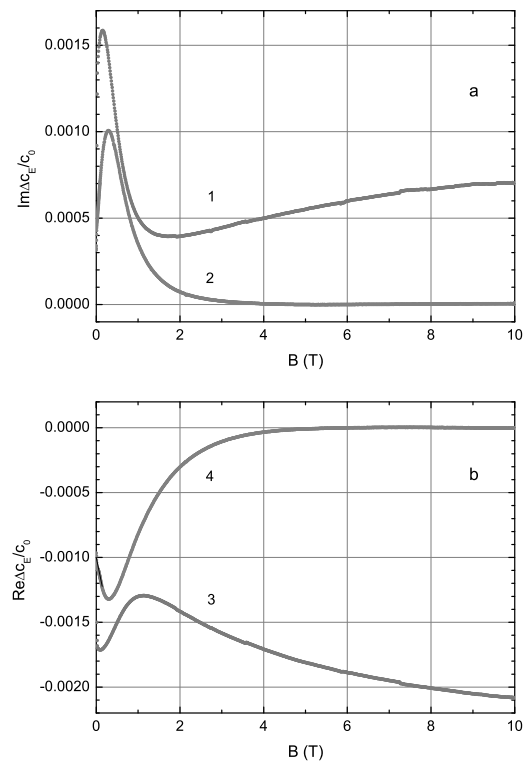


Рис. 5. $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$. Зависимости изменений мнимой и действительной составляющих модуля c_E от магнитной индукции B при температуре $T = 1.4 \text{ К}$. Измерения выполнялись с помощью нормальной моды с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel [110]$ и вектором смещений $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$. Кривые 1, 3 — $B \parallel [110]$, кривые 2, 4 — $B \parallel [001]$. $n_1 = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\omega/2\pi = 29.2 \text{ МГц}$. $\Delta c_E(B) = c_E(B) - c_0$, $c_0 = c_E(B_0)$, $B_0 = 10 \text{ Тл}$ при $B \parallel [001]$

В кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ измерения выполнялись с использованием поперечных волн, распространяющихся вдоль оси $[10\bar{1}0]$, в одном случае поляризованной вдоль $[0001]$ (модуль c_{55}), а в другом — вдоль $[1\bar{2}10]$ (c_{66}). Вектор магнитной индукции $\mathbf{B}$ в первом случае был параллелен волновому вектору $\mathbf{k}$, а во

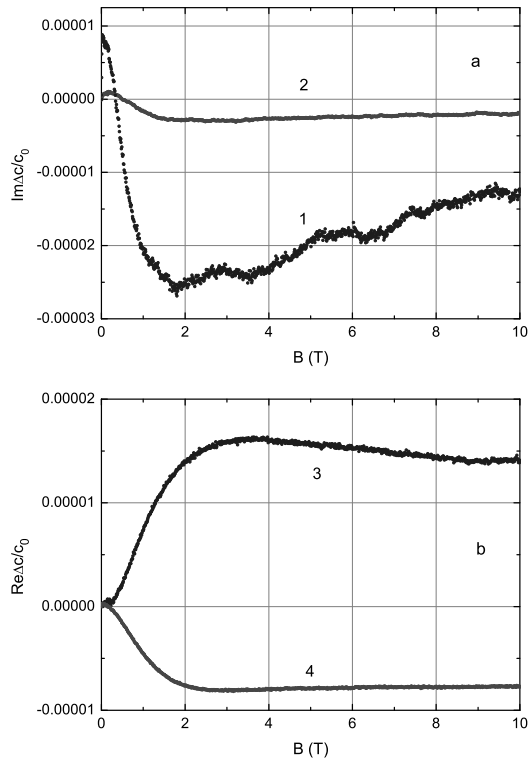


Рис. 6. $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$. Зависимости изменений мнимой и действительной составляющих модулей c_{55} и c_{66} от магнитной индукции B при температуре $T = 1.4\text{ К}$. Кривые 1, 3 — модуль c_{66} , $B \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ (вдоль диагонали грани куба 2–3). Измерения выполнялись с помощью нормальной моды с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel [10\bar{1}0]$ и вектором смещений $\mathbf{u} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]$, $\omega/2\pi = 31.54\text{ МГц}$. Кривые 2, 4 — модуль c_{55} , $B \parallel [10\bar{1}0]$. Измерения выполнялись с помощью нормальной моды с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel [10\bar{1}0]$ и вектором смещений $\mathbf{u} \parallel [0001]$. $\omega/2\pi = 26.45\text{ МГц}$. $\Delta c(B) = c(B) - c_0$, $c_0 = c(0)$

втором — $B \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$. Результаты измерений приведены на рис. 6.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важным результатом работы является то, что в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ обнаружена и исследована зависимость упругих модулей от магнитного поля. Обнаруженные магнитополевые аномалии внешне похожи на те, что ранее наблюдались в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, детально изучены в настоящей работе и даже области немонокотонных зависимостей компонент динамических модулей упругости совпадают. Отметим, что заранее быть уверенным, что эффект ЯТ проявится и в магнитополевых зависимостях модулей в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ не представлялось возможным, поскольку в исследованных нами кристаллах флюоритов, легированных $3d$ -ионами, в том числе и Cr^{2+} , таких зависимостей не наблю-

далось даже при больших значениях концентрации ЯТ-ионов. В кристалле со структурой сфалерита ЯТ-комплекс расположен так, что оси куба, в который вписывается комплекс, совпадают с кристаллографическими осями, поэтому анализ проявления эффекта ЯТ в магнитном поле более прост, с чего и имеет смысл начать.

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

В работах [5, 6] было показано, что в этом кристалле зависимость энергетических уровней ионов определяется тем, в каком направлении ориентировано магнитное поле относительно статических ЯТ-деформаций. В кристаллах со структурой сфалерита глобальные минимумы АП ЯТ-комплекса имеют тетрагональную симметрию, поэтому деформации комплекса ориентированы вдоль кубических осей матрицы. Выше на рис. 2 эти возможные деформации показаны двойными стрелками. Внешнее магнитное поле расщепляет энергетические уровни. Релаксация в системе ЯТ-комплексов происходит с участием самых низколежащих состояний, изменение энергии которых показано на рис. 7. Модуль c_E связан с нормальной модой, распространяющейся вдоль оси $[110]$ и поляризованной вдоль оси $[1\bar{1}0]$. Такая мода создает деформации $\varepsilon_E \propto \varepsilon_1 - \varepsilon_2$:

$$\varepsilon_E = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2). \quad (21)$$

Из уравнений (7)–(9) следует, что уровни 1 и 2, связанные с деформациями вдоль осей x и y , смещаются в противоположные стороны за счет разных знаков при ε_1 и ε_2 , а третий уровень не подвергается изменению, связанному с ε_E . При векторе магнитной индукции, ориентированном вдоль оси z , уровни 1 и 2 смещаются вниз одинаково (в соответствии с кривой 1 на рис. 7), но значительно меньше, чем уровень 3, который смещается в соответствии с кривой 2. С ростом поля третий уровень опускается настолько низко, что температурное уширение становится пренебрежительно малым по сравнению с расщеплением, и все комплексы оказываются в состоянии 3, как это показано ниже на рис. 9а. В таких условиях релаксация прекращается, поскольку уровни, по которым она происходит, не заселены, величина $(c_E^{JT})^{T,B}$ становится равной нулю (см. уравнение (14) и кривую 1 на рис. 8) и исчезает ЯТ-вклад в динамический модуль кристалла. В определенном смысле это похоже на высокотемпературный предел, когда температура превосходит энергии ЯТ-стабилизации. Кривые 2 и 4 на рис. 5 выше $B = 4\text{ Тл}$ выходят на постоянный уровень, кото-

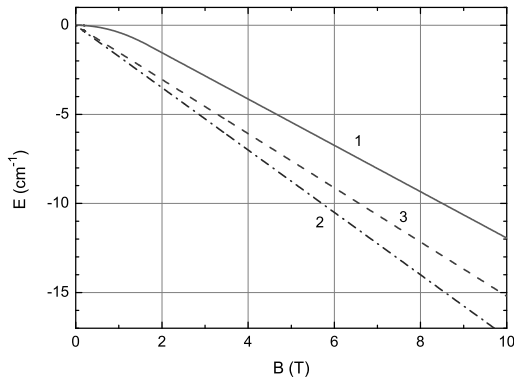


Рис. 7. Изменение от магнитной индукции энергии нижнего уровня иона Cr^{2+} в тетраэдрическом (кубическом) кристаллическом поле с учетом спин-орбитального взаимодействия и статических ЯТ-деформаций вдоль $[001]$ [5, 6, 28]. Вектор магнитной индукции $\mathbf{B}||[mn0]$ (кривая 1), $[001]$ (2) и $[011]$ (3)

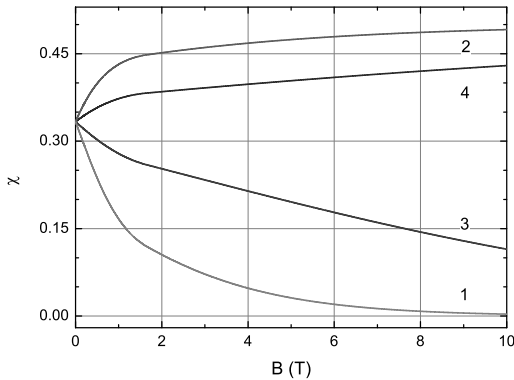


Рис. 8. Зависимости фактора χ , определенного выражением (14), от магнитной индукции, рассчитанные для модуля c_E в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при ориентациях вектора $\mathbf{B}||[001]$ (кривые 1 и 3) и $\mathbf{B}||[110]$ (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2 соответствуют $T = 1.4 \text{ К}$, а 3 и 4 — $T = 4.2 \text{ К}$

рый можно считать нулем отсчета для составляющих c_E^{JT} .

Другая ориентация вектора магнитной индукции, $\mathbf{B}||[110]$, приводит к иному характеру зависимостей $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ (кривые 1 и 3 на рис. 5). В этом случае уровни 1 и 2 изменяются в соответствии с кривой 3 на рис. 7, а изменение уровня 3 определяется кривой 1. При этом уровни, на которых происходит релаксация, опускаются ниже третьего уровня (см. рис. 9b), что приводит к большей их заселенности и увеличению $|(c_E^{JT})^{T,B}(B)|$ (см. кривую 2 на рис. 8), т.е. к ситуации, полностью противоположной ранее рассмотренной.

Следует отметить, что на зависимости действительных и мнимых составляющих динамических модулей влияет и время релаксации, которое от маг-

нитной индукции зависит [23, 24]. Совместное влияние двух факторов — изотермического модуля, определенного при постоянной индукции, и времени релаксации, каждый из которых имеет свою магнито-поле-вую зависимость, — обуславливает немонотонный ход кривых на рис. 5 в области $B < 2 \text{ Тл}$.

4.2. $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$

Изменение энергии нижних вибронных уровней под действием деформаций разного типа подробно описано в работе [14], а уравнения (16)–(18) записаны на основании данных табл. 3 в [14]. Кроме того, добавлены зависимости от деформаций типа ε_2 , которых ранее не было. Как и ранее в [14], уровни энергий нумеруются следующим образом: 1 соответствует искажениям вдоль ребра куба 2–5 на рис. 4 (для удобства восприятия двойная стрелка показана у параллельного ребра 3–7), 2 соответствует искажениям вдоль ребра 2–7 (стрелка у 4–8) и 3 соответствует искажениям вдоль ребра 2–8 (стрелка у 4–7).

Из уравнений (7)–(9) видно, что изменение энергий каждого уровня ЯТ-комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице ZnSe зависит от деформаций только одного типа. В матрице CdSe только ΔE_1 зависит от трех типов деформаций, а остальные два — от всех шести. Это является следствием лишь одного: несовпадения осей куба, в который вписан тетраэдрический ЯТ-комплекс, с главными кристаллографическими осями. Ориентация вектора магнитной индукции вдоль одной из кристаллографических осей приведет к тому, что возникнут отличные от нуля проекции $\mathbf{B}$ на оси куба 2–5, 2–7 и 2–8. Это обстоятельство делает невозможным в полной мере использование магнито-полевых зависимостей энергии нижних уровней ЯТ-комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$, приведенных на рис. 7.

При направлении вектора магнитной индукции вдоль оси $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (30° относительно декартовой оси x в плоскости xy , $\mathbf{B}_2$ на рис. 4) проекции $\mathbf{B}$ на ребра 2–7 и 2–5 одинаковы, в то время как направление 2–8 перпендикулярно $\mathbf{B}$. Это значит, что уровни 1 и 2 одинаково сместятся вниз в соответствии с кривой 3 на рис. 7, а уровень 3 должен сместиться вниз меньше согласно кривой 1. Деформации типа ε_6 не влияют на уровень 1, но противоположно смещают уровни 2 и 3, создавая неравновесность в системе ЯТ-комплексов (рис. 9c). В этом смысле ситуация аналогична рассмотренной ранее для модуля c_E в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B}||[110]$, за исключением того, что в сильных магнитных полях релаксация будет проходить с участием уровня 1, который

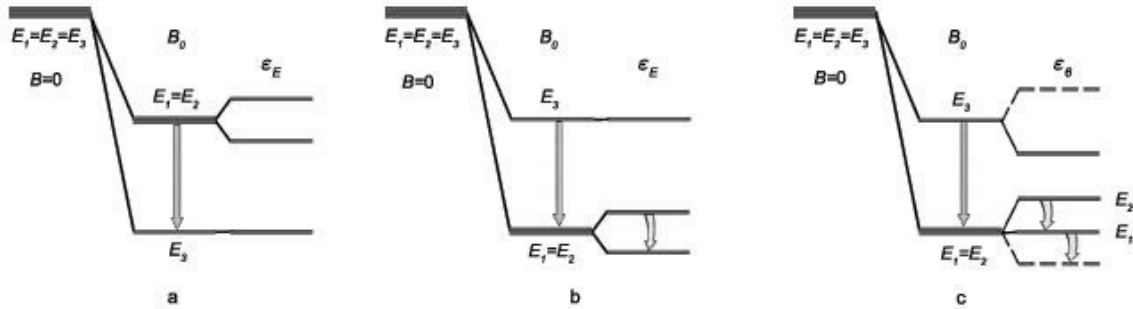


Рис. 9. (В цвете онлайн) Схематическое представление уровней энергии основного состояния комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице II-VI в магнитном поле и в поле деформаций, созданных ультразвуковой волной: *a* и *b* соответствуют моде c_E в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при ориентациях вектора магнитной индукции $\mathbf{B}_0 \parallel [001]$ (*a*) и $\mathbf{B}_0 \parallel [110]$ (*b*); *c* — моде c_{66} в $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B}_0 \parallel [2\bar{1}10]$. Прямыми оранжевыми стрелками показан переход системы в основное состояние в магнитном поле, желтыми стрелками — в деформированном волной кристалле. Сплошными и штриховыми линиями показаны уровни, смещенные деформациями разного знака

не смещается под действием деформаций, и уровня 2, который смещается вниз и вверх относительно уровня 1 в результате деформаций, созданных волной. Таким образом, если обсуждать высокополевую асимптотику $(c_{66}^{JT})^{T,B}(B)$, то она должна быть похожей на асимптотику модуля $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B} \parallel [110]$: рост мнимой части с увеличением индукции магнитного поля и уменьшение действительной части.

Второй вариант ориентации вектора магнитной индукции, а именно, параллельно волновому вектору нормальной моды, связанной с модулем c_{55} , характерен тем, что на все направления ребер куба проекции вектора $\mathbf{B}$ имеют разную величину. На основании кривых, приведенных на рис. 7, можно сделать вывод, что влияние магнитного поля приводит к понижению энергии уровня тем больше, чем больше проекция вектора $\mathbf{B}$ на кубическую ось, вдоль которой искажен ЯТ-комплекс. Исходя из этого, наибольшее смещение вниз должен проявлять уровень 1, меньшее смещение — уровень 2 и минимальное смещение, соответствующее кривой 1 на рис. 7, — уровень 3. В результате уровень 1 в сильных полях окажется ниже остальных, сформирует основное синглетное состояние комплекса и все комплексы окажутся в этом состоянии, исключаящем процессы релаксации в системе. В этом смысле высокополевая асимптотика $(c_{55}^{JT})^{T,B}(B)$ аналогична асимптотике модуля $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B} \parallel [001]$: выход на нулевой уровень в сильных полях.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований ЯТ-комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ малой концентрации в мат-

рицах ZnSe и CdSe было показано, что магнитное поле влияет на комплексные модули упругости, приводя при низких температурах к немонотонным зависимостям их действительной и мнимой частей в полях $B < 2$ Тл и асимптотическим зависимостям в сильных полях. Были получены выражения для изотермических модулей, определенных при постоянной магнитной индукции, и показано, что для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ предельное значение тетрагонального модуля в сильных полях различается для случаев $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [110]$. В первом варианте основное состояние является синглетным, релаксация отсутствует и модуль равен нулю, а во втором — основное состояние становится двукратно вырожденным и модуль увеличивается в $3/2$ раза по сравнению со значением при $B = 0$.

Построенные для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ модельные зависимости $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий, показали, что они имеют монотонные магнитополевые зависимости для $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [110]$, что свидетельствует о том, что немонотонность экспериментальных кривых связана с двумя факторами: влиянием магнитного поля на изотермический модуль и влиянием магнитного поля на время релаксации.

Впервые полученные магнитополевые зависимости динамических модулей $c_{55}(B)$ и $c_{66}(B)$ в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ показали, что они качественно совпадают с аналогичными зависимостями для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, а различия связаны с иным расположением тетраэдрического комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ относительно главных кристаллографических осей.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 (1937).
2. M. D. Sturge, in *Solid State Physics*, Vol. 20, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, Academic Press (1967), p. 91.
3. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
4. *Акустические кристаллы*, под ред. М. П. Шаскольской, Наука, Москва (1982).
5. J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, Phys. Rev. B **2**, 4313 (1970).
6. J. T. Vallin and G. D. Watkins, Phys. Rev. B **9**, 2051 (1974).
7. Дж. Такер, В. Рэмington, *Гиперзвук в физике твердого тела*, Мир, Москва (1975).
8. B. Luthi, *Physical Acoustics in the Solid State*, Springer, Berlin (2005).
9. E. M. Gyorgy, M. D. Sturge, D. B. Fraser, and R. C. LeCraw, Phys. Rev. Lett. **15**, 19 (1965).
10. M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, and F. R. Merritt, Phys. Rev. **155**, 218 (1967).
11. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago (1948).
12. R. Pirc, B. Zeks, and P. Gosar, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1219 (1966).
13. M. Pomerantz, Proc. IEEE **53**, 1438 (1965).
14. Н. С. Аверкиев, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, М. Н. Сарычев, С. Жерлицын, С. Ясин, Ю. В. Корстелин, В. Т. Суриков, ЖЭТФ **156**, 87 (2019).
15. 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).
16. М. Н. Сарычев, У. А. Л. Хоссени, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, ЖЭТФ **162**, 509 (2022).
17. M. D. Kaplan and B. G. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals. Modern Inorganic Chemistry*, Springer, Boston, MA (1995).
18. M. D. Kaplan, in *Springer Series in Chemical Physics*, Vol. 97, ed. by H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, Springer (2009) p. 653.
19. K. Lassmann and Hp. Schad, Sol. St. Comm. **18**, 449 (1976).
20. S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, Phys. Rev. X **10**, 031043 (2020).
21. S. V. Streltsov, F. V. Temnikov, K. I. Kugel, and D. I. Khomskii, Phys. Rev. B **105**, 205142 (2022).
22. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, S. Yasin, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh, V. Yu. Mayakin, M. N. Sarychev, and A. A. Suvorov, Sol. St. Phen. **190**, 707 (2012).
23. N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and V. Yu. Korostelin, Phys. Rev. B **96**, 0944311 (2017).
24. K. A. Baryshnikov, N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and V. Yu. Korostelin, Phys. Stat. Sol. (b) **256**, 1800635, (2019).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Физматлит, Москва (2003).
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, Москва (2002).
27. J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, Phys. Rev. B **11**, 4313 (1970).
28. W. Mac, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten, Y. Shapira, and M. Demianiuk, Phys. Rev. B **50**, 14144 (1994).
29. М. Н. Сарычев, А. Н. Бондаревская, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, Письма ЖЭТФ **113**, 52 (2021).
30. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and A. I. Landman, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 115401 (2011).
31. V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov, and I. V. Zhevstovskikh, Phys. Rev. B **73**, 035213 (2006).
32. V. A. Akimov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Y. P. Podmar'kov, and Y. K. Skasyrsky, Opt. Mater. **31**, 1888 (2009).