

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра экспериментальной физики

На правах рукописи

Сарычев Максим Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ В
КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ФИЗИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Гудков Владимир Васильевич

Екатеринбург - 2023

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
1. Аналитический обзор	12
1.1. История исследований ЭЯТ	12
1.2. Основы теории ЭЯТ	13
1.3. Молекулярная модель применительно к примесным кристаллам	14
1.4. Методы исследования средствами физической акустики	15
1.5. Состояние вопроса к началу выполнения диссертационной работы	19
1.6. Краткие выводы к главе	21
2. Исследуемые кристаллы, экспериментальные установки и методики	23
2.1. Исследуемые кристаллы	23
2.1.1. Монокристаллы типа $A^{II}B^{VI}:3d^{2+} - ZnSe:Cr^{2+}$ и $CdSe:Cr^{2+}$	23
2.1.2. Монокристаллы типа $A^{II}B_2^{VII}:3d^{2+} - CaF_2:Cr^{2+}$ и $CaF_2:Ni^{2+}$	25
2.1.3. Монокристаллы типа $A^{II}B_{12}^{II}C_{19}^{VI}:3d^{4+} - BaFe_{12}O_{19}:Ti^{4+}$	26
2.2. Экспериментальные установки и методики	26
2.3. Краткие выводы к главе	31
3. Изотермические модули ЯТ подсистемы в кубических и гексагональных кристаллах на примере $SrF_2:Cr^{2+}$ и $CdSe:Cr^{2+}$	32
3.1. Кубический ЯТ комплекс в кристалле со структурой флюорита	32
3.1.1. $T \otimes e$ задача ЭЯТ	32
3.1.2. $T \otimes t_2$ задача ЭЯТ	37
3.1.3. $T \otimes (e + t_2)$ задача ЭЯТ	39
3.2. Тетраэдрический ЯТ комплекс в кристалле со структурой вюрцита	42
3.2.1. $T \otimes e$ задача ЭЯТ	43
3.3. Краткие выводы к главе	44

4. Исследование механизмов релаксации системы ЯТ комплексов на примере кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$	46
4.1. Температурная зависимость времени релаксации. Общие формулы.....	46
4.2. Температурная зависимость времени релаксации в $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, механизмы релаксации и параметры, их определяющие	50
4.3. Температурная зависимость времени релаксации в $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$	57
4.4. Краткие выводы к главе.....	61
5. Влияние магнитного поля на ЯТ подсистему на примере кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$	64
5.1. Первые работы по экспериментальному обнаружению и исследованию магнитоупругости ЯТ подсистемы в легированных кристаллах	64
5.2. Вклад ЯТ подсистемы в изотермические-магнитоэластические модули упругости.....	69
5.2.1. Комплекс $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице ZnSe	71
5.2.2. Комплекс $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице CdSe	72
5.3. Магнитоэластические зависимости комплексных модулей упругости в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$	73
5.4. Магнитоэластические зависимости комплексных модулей упругости в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$	78
5.5. Краткие выводы к главе.....	81
6. Подрешетка ЯТ центров в кристалле гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированном ионами Ti^{4+}	83
6.1. Температурные зависимости модулей упругости c_{44} и c_{33}	83
6.2. Время релаксации системы ЯТ комплексов.....	87
6.3. Магнитоэластические зависимости модулей упругости при фиксированной температуре.....	88
6.4. Краткие выводы к главе.....	90

Заключение	91
Список сокращений и условных обозначений	94
Список использованных источников	97
Список публикаций по теме диссертации	104

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

В настоящее время кристаллы с искусственно введенными примесями получили широкое применение в устройствах электроники, спинтроники, оптоэлектроники, а также считаются перспективными в качестве элементной базы квантовых компьютеров. Кроме того, они представляют интерес с точки зрения фундаментальных исследований, в особенности, когда примеси имеют малую концентрацию и представляют собой невзаимодействующие между собой дефекты, описание которых требует квантово-механического подхода. Принимая во внимание магнитные свойства, можно выделить кристаллы, легированные ионами переходных металлов, в которых при наличии орбитального вырождения наблюдается эффект Яна-Теллера (ЭЯТ) [1, 2, 3], приводящий к дополнительным расщеплениям энергетических уровней примесного иона. Поскольку практическое применение таких кристаллов требует детальной информации об энергетических спектрах введенных примесей, их исследование различными методами является весьма актуальным. Снятие орбитального вырождения за счет ЭЯТ приводит к локальным искажениям окружения иона, тем самым превращая объект исследования в комплекс. В кристалле с малым содержанием примесей он представляет собой ян-теллеровский (ЯТ) центр и его окружение (как минимум, ближайшее).

Традиционными методами исследования ЭЯТ являются оптические [4, 5, 6, 7] (см. также монографии [8, 9]) и магниторезонансные [10, 11, 12, 13]. Первые дают возможность определить энергии переходов между основным и возбужденными состояниями, а вторые – симметрию окружения ЯТ иона (тип активных вибронных мод) в основном состоянии и оценить значение линейной константы вибронной связи, входящей в вибронный гамильтониан.

Методы физической акустики, использованные на ранних этапах экспериментального исследования ЭЯТ [14, 15, 16, 17, 18, 19] получили развитие сравнительно недавно, открыв новые возможности изучения основного состояния ЯТ комплексов. В частности, было показано, что на основе данных о

температурных зависимостях поглощения и скорости ультразвука можно построить температурную зависимость времени релаксации неравновесной добавки функции распределения ЯТ комплексов по эквивалентным состояниям, соответствующим деформациям комплексов в разных направлениях, определить энергию активации и величину линейной константы вибронной связи (см. [20] и ссылки в этой работе). Однако для детального описания основного состояния ЯТ комплексов, их статических свойств (параметров адиабатического потенциала (АП): симметричных свойств экстремумов и значений минимумов и седловых точек) и динамических характеристик (механизмов релаксации) требовалось исследование кристаллов с 3d примесями замещения в соединениях, обладающих различными типами кристаллических решеток, и разработка экспериментальных методов и методик обработки экспериментальных данных для получения наиболее полной информации об основном состоянии ЯТ комплексов.

Целью работы является исследование параметров нижнего листа АП ЯТ комплексов в кубических и гексагональных кристаллах и изучение процессов релаксации ЯТ подсистемы, в том числе и во внешнем магнитном поле.

Основные задачи:

1. Разработать методику определения ЯТ вклада в модули упругости примесных кристаллов.
2. Получить выражения для изотермического вклада ЯТ подсистемы в модули упругости кристаллов со структурой сфалерита, флюорита и вюрцита.
3. Исследовать механизмы релаксации системы ЯТ комплексов в кристаллах со структурой флюорита.
4. Исследовать влияние магнитного поля на комплексные модули упругости в кристалле со структурой сфалерита.
5. Исследовать проявление ЭЯТ в кристалле М-гексаферрита.

Объекты исследования:

Гексагональные кристаллы CdSe:Cr^{2+} (структура вюрцита) и $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$ (структура, изоморфная минералу магнетоплюмбит), а также кубические $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ (флюорит), ZnSe:Cr^{2+} (структура сфалерита). Концентрация 3d ионов составляла величину порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Научная новизна:

1. Обнаружено влияние магнитного поля на ЯТ комплексы (магнитоупругость ЯТ подсистемы) в матрице кристалла, не обладающего магнитным упорядочением.
2. Экспериментально определена зависимость от магнитного поля времени релаксации системы ЯТ комплексов в матрице немагнитного кристалла.
3. Показана возможность образования подрешетки ЯТ центров в магнитоупорядоченных кристаллах.
4. Показано, что во всех исследованных кристаллах механизмами релаксации являются: термическая активация, туннелирование через потенциальный барьер и двухфононный механизм.
5. Установлено, что поглощение ультразвуковых волн, связанное с ЯТ подсистемой, имеет конечную величину даже в пределе нулевой температуры.

Теоретическая значимость:

1. Получены выражения для изотермического вклада подсистемы кубических и тетраэдрических ЯТ комплексов в модули упругости кубических и гексагональных кристаллов.
2. В исследованных кристаллах определены значения констант вибронной связи, входящие в вибронный гамильтониан ЯТ комплексов.
3. Установлено, что в ЭЯТ в исследованных кристаллах $A^{II}-B^{VI}:Cr^{2+}$ описывается в рамках линейной $T \otimes (e + t_2)$ задачи с минимумами АП, обладающими тетрагональной симметрией.
4. Получены выражения для релаксированных (изотермических-магнитоэластических) модулей упругости ЯТ подсистемы в магнитном поле для кристаллов $A^{II}-B^{VI}:Cr^{2+}$.

Практическая значимость:

1. На основе установленных механизмов релаксации системы ЯТ комплексов разработана методика определения ЯТ вклада в комплексные модули упругости легированных кристаллов.
2. На основе полученных выражений для изотермического вклада ЯТ подсистемы разработана методика определения параметров АП ЯТ комплексов:

симметричных свойств экстремумов АП и величин минимумов и седловых точек. При установленных параметрах АП имеется возможность определять концентрацию ЯТ ионов.

3. Определены параметры АП ЯТ комплексов Fe^{2+}O_4 в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$.
4. Определены параметры АП ЯТ комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$.

Методология и методы исследования:

Экспериментальная часть данной диссертационной работы выполнена методами физической акустики. При этом термин «акустика» понимается в широком смысле, то есть, имеются в виду механические колебания и волны, их переносящие, соответствуют не только акустическому частотному диапазону, но и более высокочастотному. Установки, на которых проводились измерения, работали в интервале $10^7 - 5 \times 10^8$ Гц (ультразвуковой диапазон).

Методы физической акустики предполагают измерения скорости и поглощения упругих волн или, иными словами, действительной и мнимой составляющих компонент тензора модулей упругости как функций внешних параметров: температуры, давления, магнитного или электрического полей с последующей интерпретацией экспериментальных данных на основе существующих или специально разработанных для рассматриваемых случаев теорий. Эксперименты выполнялись на установках в Лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден, ФРГ [21]), в Физико-технологическом институте УрФУ [22] и в Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (ее описание можно найти в [23]). Анализ состава исследованных флюоритов и соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{-B}^{\text{VI}}:\text{Cr}^{2+}$ выполнялся в Институте химии твердого тела УрО РАН с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX), а гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$ в Южно-Уральском Государственном Университете с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM7001F и рентгеновского спектрометра Oxford INCA X-max 80.

Положения, выносимые на защиту:

1. Система ЯТ комплексов в матрице немагнитного кристалла (на примере кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$) обладает магнитоупругостью: комплексные модули упругости зависят от приложенного магнитного поля.

2. Магнитное поле в общем случае меняет адиабатический потенциал ЯТ комплексов. В кристалле ZnSe:Cr^{2+} , ориентация вектора магнитной индукции вдоль оси симметрии четвертого порядка приводит к одиночному глобальному минимуму (синглетному основному состоянию), а при ориентации вдоль оси симметрии второго симметрии порядка – к двум эквивалентным минимумам (двукратно вырожденному), что влияет на высокополевую асимптотику динамических модулей упругости.
3. Время релаксации ЯТ подсистемы зависит от магнитного поля, и эта зависимость экспериментально определена для системы комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице ZnSe .
4. В легированных кристаллах с несколькими магнитными подрешетками, таких, как $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$, формируется подрешетка ЯТ центров Fe^{2+} .
5. Поглощение ультразвуковых волн, связанное с ЯТ подсистемой, имеет конечную величину даже в пределе нулевой температуры.

Достоверность полученных в ходе работы результатов обеспечена аттестованными установками, поверенными и калиброванными средствами измерений, применением современных методов обработки массивов данных, повторением экспериментов. Результаты находятся в хорошем согласии с данными других авторов, использовавших иные методы. Расчеты выполнены с обоснованными допущениями и согласуются с результатами экспериментов.

Апробация результатов:

Основные результаты представлены в виде докладов на 19 международных и российских конференциях: XXII International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Graz, Austria (2014); XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tartu, Estonia (2016); XXIV International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Santander, Spain (2018); 28 International Conference on Low Temperature Physics, Gothenburg, Sweden (2017); Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow (2014); International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology" SPCT-2015, Санкт-Петербург (2015); VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016) Красноярск (2016); VII Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2019) Екатеринбург (2019); VIII

Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2022) Казань (2022); XVI International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, Saint-Petersburg (2015); XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, Ekaterinburg (2018); XXVII Совещание по физике низких температур (НТ-37), Казань (2015); XXXVIII Совещание по физике низких температур (НТ-38), Шепси (2018); XII Российская конференция по физике полупроводников, Ершово (2015); XIII Российская конференция по физике полупроводников, Екатеринбург (2017); XIV Российская конференция по физике полупроводников, Новосибирск (2019); XV Российская конференция по физике полупроводников, Нижний Новгород (2022); XX Ural International Winter School of the Physics of Semiconductors, Ekaterinburg (2014); XXI Ural International Winter School of the Physics of Semiconductors, Ekaterinburg (2016).

Публикации и личный вклад автора:

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, опубликованы в 28 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК РФ, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и/или SCOPUS, одна глава в коллективной монографии, изданной в США, и в 19 тезисах международных и всероссийских конференций. Экспериментальная часть работы выполнялась на установках в Лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден, ФРГ), в Физико-технологическом институте УрФУ (изготовленной лично автором) и в лаборатории полупроводников и полуметаллов Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН при поддержке РФФИ (гранты 15-02-02750а, 18-02-00332а, 18-32-00432мол_а) и РНФ (грант 22-22-00735). Основные результаты были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем В. В. Гудковым. Температурные и магнитополевые измерения поглощения и скорости ультразвуковых волн, обработка результатов и их анализ проводились лично автором. Кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ были выращены в Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского КНЦ РАН В. А. Улановым,

$\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ - в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН А.В. Еграновым, $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ - в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН Ю. В. Коростелиным, $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$ - в Южно-Уральском государственном университете под руководством Д. А. Винника. Интерпретация данных на основе современных представлений об ЭЯТ выполнялась совместно с И. Б. Берсукером (Университет штата Техас, США), Н. С. Аверкиевым (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе) и И.В. Жевстовских (Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН).

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 109 страниц, включая 37 рисунков, 9 таблиц, список литературы из 82 наименований.

1. Аналитический обзор

1.1. История исследований ЭЯТ

В настоящее время термин эффект Яна-Теллера используют к целому кругу явлений, так или иначе, связанных с теоремой, сформулированной в 1937 г. [1]. В литературе (см., например, [3]) упоминается случай обсуждения Эдвардом Теллером результатов эксперимента его аспиранта Рудольфа Реннера [24] со Львом Давыдовичем Ландау в 1934 г. Исследования Реннера послужили толчком для рассмотрения молекул с вырожденными орбитальными состояниями, была построена качественная картина явления, для математического описания которого Теллер обратился к Герману Артуру Яну, что в конце концов и привело к вышеупомянутой теореме, которую называют теоремой Яна-Теллера. Теорема утверждает, что высокосимметричное состояние молекулы с орбитальным вырождением является неустойчивым, а устойчивое состояние достигается за счет деформаций, понижающих симметрию молекулы. Впоследствии стало ясно, эта теорема применима и к кристаллам, в которых ЯТ центры содержатся в элементарной ячейке, а также к кристаллам, допированным ЯТ ионами. Долгое время ЭЯТ был предметом теоретических исследований [25, 26, 27], и даже считалось, что он экспериментально не наблюдаем [28]. Однако, в 1950-х появились экспериментальные работы по изучению спектров ЭПР [29], [30, 31] и оптических спектров поглощения [32], в которых интерпретация результатов оказалась невозможной без привлечения представлений об ЭЯТ (см. также обзор [2], монографию [33] и библиографический обзор [34]).

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости [35] и колоссального магнитосопротивления [36] вызвал новый всплеск интереса к ЭЯТ, поскольку с этим эффектом связана интерпретация вышеупомянутых явлений [37], [38], [39, 40, 41, 42].

1.2. Основы теории ЭЯТ

Теоретическое описание ЭЯТ основано на решении уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H = H_r + H_Q + V(r, Q), \quad (1.1)$$

где H_r представляет кинетическую энергию электронов и межэлектронное взаимодействие, H_Q – кинетическую энергию ядер, r и Q есть наборы электронных и ядерных координат, соответственно. Оператор взаимодействия электронов и ядер $V(r, Q)$ записывается в виде разложения по смещениям ядер относительно исходной конфигурации с $Q_\alpha = Q_{\alpha 0} = 0$. Полная волновая функция $\Psi(r, Q)$ записывается как разложение по электронным волновым функциям $\varphi_k(r)$

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \cdot \varphi_k(r). \quad (1.2)$$

Система связанных уравнений с коэффициентами $\chi_k(Q)$

$$\left[H_Q - E_k(Q) - E \right] \chi_k(Q) + \sum_{m \neq k} W_{km}(Q) \chi_m(Q), \quad (1.3)$$

является решением уравнения Шредингера, в котором оператор вибронной связи

$$W(Q) = V(r, Q) - V(r, 0) = \sum_\alpha \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_0 Q_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\alpha \partial Q_\beta} \right)_0 Q_\alpha Q_\beta + \dots \quad (1.4)$$

Матричные элементы оператора W входят в выражение для адиабатического потенциала (потенциальную энергию ядер ЯТ комплекса в усредненном поле электронов в состоянии, описываемом $\varphi_k(r)$,

$$E_k(Q) = E_k'(Q) + W_{kk}(Q), \quad (1.5)$$

где $E_k'(Q)$ – энергия упругих деформаций комплекса без учета вибронной связи.

В случае двукратного орбитального вырождения АП задается в системе тетрагональных симметризованных координат Q_g и Q_e в обозначениях Хэма [43] (или Q_2 и Q_3 в обозначениях Ван Флека [25]) и его минимумы (энергия стабилизации)

$$E_E^{JT} = \frac{F_E^2}{2K_E} \quad (1.6)$$

определяются тетрагональной линейной константой вибронной связи F_E и первичной тетрагональной силовой константой K_E , которая характеризует упругую энергию ЯТ комплекса без учета вибронного взаимодействия.

$$F_E = \left\langle \mathcal{G} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_g} \right) \right| \mathcal{G} \right\rangle. \quad (1.7)$$

При трехкратном орбитальном вырождении в общем случае АП задается в 5-мерной системе симметризованных координат, тетрагональных (упомянутых выше) и тригональных Q_ξ , Q_ζ и Q_η в обозначениях Хэма [43] (или Q_4 , Q_5 и Q_6 в обозначениях Ван Флека [25]), а минимумы тригональной симметрии (если таковые имеются) задаются тригональной линейной константой вибронной связи F_T и первичной тригональной силовой константой K_T :

$$E_T^{JT} = \frac{2}{3} \frac{F_T^2}{K_T}, \quad (1.8)$$

$$F_T = \left\langle \eta \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\eta} \right) \right| \eta \right\rangle. \quad (1.9)$$

1.3. Молекулярная модель применительно к примесным кристаллам

Описание ЭЯТ в допированных кристаллах основано на молекулярной модели, в которой рассматривается ЯТ комплекс, содержащий ЯТ ион и ближайшее окружение. При этом концентрация ЯТ ионов должна быть мала, чтобы комплексы, формирующие термодинамический ансамбль (ЯТ подсистему кристалла), можно было считать невзаимодействующими между собой и описывать в рамках подхода, приведенного выше в параграфе 1.2.

В рамках феноменологического подхода состояние некоторой подсистемы можно описать с помощью какого-либо термодинамического потенциала. Имея в виду, что нам надо будет рассматривать механические свойства (поглощение и дисперсию нормальных упругих мод, модули упругости), имеет смысл

использовать свободную энергию Гельмгольца $A = U - TS$, а точнее, ее плотность (см., например, [44, с.280]). Далее под параметрами, зависящими от объема, например, внутреннюю энергию U , энтропию S , мы будем понимать величины единицы объема, т.е., плотность

$$dA = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + E_i dD_i + H_i dB_i - SdT, \quad (1.10)$$

Где σ – тензор упругих напряжений, ε – тензор относительных деформаций, \mathbf{E} – вектор напряженности электрического поля, \mathbf{H} – вектор напряженности магнитного поля, \mathbf{D} – вектор электрической индукции, \mathbf{B} – вектор магнитной индукции и T – температура. Очевидно, что проявление ЭЯТ в акустическом/ультразвуковом эксперименте описывается первым слагаемым в правой части [15], в оптическом – вторым [6], в магнитном – третьим (магнитостатика [45], ЭПР [29], [30, 31], [43, 46], [47], а в теплофизическом – четвертым [45].

1.4. Методы исследования средствами физической акустики

В соответствии с темой диссертационной работы, мы ограничимся рассмотрением первого слагаемого в уравнении (1.10). Уравнение (1.10) должно быть дополнено материальными уравнениями, которые при нулевых электрических и магнитных полях и при постоянной температуре сводятся к следующему [48]

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}^T \varepsilon_{kl}, \quad (1.11)$$

где

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (1.11a)$$

где u_i - компоненты вектора смещений элемента объема, x_i - компоненты радиуса-вектора в декартовой системе координат, а компоненты изотермического модуля упругости

$$c_{ijkl}^T = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}. \quad (1.12)$$

Плотность свободной энергии выражается с помощью статсуммы Z [49]

$$A = -nk_B T \ln Z, \quad (1.13)$$

$$Z = \sum_k e^{\frac{\Delta E_k}{k_B T}}, \quad (1.14)$$

где ΔE_k – изменение энергетических уровней в результате внешних воздействий: деформаций, полей, вариации температуры, k_B – постоянная Больцмана, n – концентрация структурных элементов.

Поскольку свободная энергия кристалла есть аддитивная функция, в неё входит и вклад ЯТ подсистемы. Он определяется уравнениями (1.11) - (1.14) с параметрами, её характеризующими (n , ΔE_k). Насколько нам известно, Стурж с соавторами [15] были первыми, кто, анализируя результаты ультразвуковых экспериментов по ЭЯТ, пришли к выводу о релаксационной природе поглощения ультразвука, обусловленного влиянием ЯТ подсистемы, и на основе уравнения Зинера [50] (см. также [51]) получили выражение для коэффициента поглощения, которое в обзоре Стуржа приведено в следующем виде (см. с.137 в [2])

$$\alpha = \frac{1}{2} k_0 \frac{(c^{JT})^S - (c^{JT})^T}{c_0} \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (1.15)$$

где k_0 и c_0 некоторые фиксированные значения волнового числа и соответствующего динамического модуля упругости (кристалла), индексы S и T обозначают адиабатический и изотермический вклады ЯТ подсистемы в модули упругости, ω – круговая частота ультразвуковой волны и τ – время релаксации. $(c^{JT})^S$ по утверждению Стуржа [2] равен нулю, а $(c^{JT})^T$ определяется с помощью общих выражений (1.12)-(1.14). В уравнении (1.15) опущены индексы, указывающие на тип нормальной моды и компоненту тензора модулей упругости, которые должны соответствовать следующим определениям:

$$k = \frac{\omega}{v}, \quad (1.16)$$

$$c = \rho v^2, \quad (1.17)$$

где v – фазовая скорость нормальной моды, ρ – плотность кристалла.

Дальнейшее описание удобнее проводить, введя комплексный волновой вектор \mathbf{k} и тензор комплексных динамических модулей \mathbf{c} , изменения которых от внешних параметров определяется следующим образом

$$\frac{\Delta k_\beta}{k_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta c_\beta}{c_0}, \quad (1.18)$$

где индекс β при k указывает тип нормальной моды, а при c – эффективный модуль упругости, с которым связана эта мода соотношением (1.17). Индекс 0, по-прежнему, обозначает фиксированное значение физической величины (например, определенное при значении температуры $T = T_0$) и относится к той же моде или модулю β : $\Delta k_\beta = k_\beta - k_0$, $\Delta c_\beta = c_\beta - c_0$. Если переменные величины меняются от времени и координат, как $\exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$, то комплексный волновой вектор определен как

$$\mathbf{k} = \left(\frac{\omega}{v} - i\alpha \right) \mathbf{e}_k, \quad (1.19)$$

где \mathbf{e}_k – единичный вектор направления \mathbf{k} . Конкретизация типа нормальной моды потребует указания индекса β , соответствующего данной моде, при \mathbf{k} , v и α . Более полное описание проявления ЭЯТ в ультразвуковом эксперименте (по сравнению с уравнением (1.15)), включающее не только диссипацию, но и дисперсию, было приведено на с.748 в [52]

$$\frac{\Delta k_\beta}{k_0} = \left(-\frac{\Delta v_\beta}{v_0} - i \frac{\Delta \alpha_\beta}{k_0} \right) = -\frac{1}{2} \frac{\Delta c_\beta}{c_0} = -\frac{1}{2} \frac{c_\beta^T}{c_0} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (1.20)$$

Из сказанного выше следует, что средствами физической акустики исследуются поглощение и скорость нормальных упругих волн или связанные с ними действительные и мнимые составляющие компоненты тензора динамических модулей упругости. Акустические методы и схемы экспериментальных установок, используемые для исследования твердых тел, подробно описаны Мак-Скиминном в [53]. Из приведенного в этой главе многообразия для изучения ЭЯТ применялись два метода: измерение резонансной частоты и добротности составного вибратора (состоящего из образца и пьезоэлектрического преобразователя) [54] и импульсный метод измерения фазовой скорости и поглощения нормальных мод

после прохождения через исследуемый образец [55], [56], [57], [58]. Первый метод предполагает использование частот от единиц до сотен килогерц, а второй перекрывает более высокочастотный диапазон. Таким образом, в целом охватывается интервал частот, относящихся ультразвуковым и гиперзвуковым волнам. В условиях быстрой релаксации (т.е., $\omega\tau \ll 1$) $\alpha \propto \omega^2\tau$, и для достижения большего эффекта желательно проводить измерения на высоких частотах. Однако относительно повышения частоты используемых волн имеются ограничения: (1) слишком большое поглощение требует высокой чувствительности и линейности амплитудно-частотной характеристики приемного устройства в большом диапазоне входных сигналов (что реализовать затруднительно) и (2) при высоких частотах длина волны становится сопоставимой с отклонением от параллельности противоположных граней образца, на которых располагаются пьезопреобразователи, в результате чего возникают дифракционные потери, вносящие аддитивный вклад в амплитуду сигнала, не связанный с реальным поглощением в образце (т.е., приводящие к понижению точности измерений). Таким образом, частоту волн желательно иметь высокую, но в разумных пределах, которые определяются в конкретном эксперименте и в первую очередь, зависят от концентрации ЯТ ионов и значений линейных констант вибронной связи. На практике удобным для проведения измерений оказывается диапазон частот 10 -300 МГц.

В первых работах по экспериментальному исследованию ЭЯТ в ультразвуковом эксперименте [6, 15] были использованы оба вышеупомянутых метода и стало ясно, что второй является более эффективным. В большинстве последующих опубликованных работ результаты были получены именно с его применением. Хотя имеются и исключения, например, [59].

В установках, работающих по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста, изменение фазовой скорости $\Delta v = v - v_0$ и коэффициента поглощения $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$ определяются изменением частоты $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, необходимой для поддержания баланса моста по фазе и изменением длины образца

от внешнего параметра $\Delta \ell = \ell - \ell_0$ и отношением напряжений на входе приемника U/U_0

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} + \frac{\Delta \ell}{\ell_0}, \quad (1.21)$$

$$\Delta \alpha = -\frac{1}{\ell} \ln \frac{U}{U_0}. \quad (1.22)$$

На практике относительные изменения длины образца от внешнего параметра существенно меньше изменений других величин, поэтому последним слагаемым в правой части в уравнении (1.21) пренебрегают, а в уравнении (1.22) вместо ℓ используют значение ℓ_0 .

1.5. Состояние вопроса к началу выполнения диссертационной работы

Как уже было отмечено во Введении, первые экспериментальные работы по изучению ЭЯТ ультразвуковыми методами датируются 60-ми годами 20-го столетия и связаны с именем Стуржа (Michael Dudley Sturge 1931-2003) [14], [6]. В статье, посвященной его памяти и опубликованной в *Physics Today* (July 2004), он представлен как ученик Пиппарда и известный специалист в оптике и ЭПР. В действительности им был внесен *определяющий* вклад в понимании того, как ЭЯТ проявляется в температурных зависимостях поглощения и скорости ультразвука. На примере кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$, им и его коллегами было установлено, что аномалии в этих зависимостях имеют релаксационную природу, получено выражение для поглощения, из которого следует, что имеется принципиальная возможность определения температурной зависимости времени релаксации ЯТ подсистемы и вычисления значения линейных констант вибронной связи. Кроме того, были сделаны оценки некоторых величин, определяющих поглощение ультразвука, обусловленное ЭЯТ. То есть, в принципе, задано направление исследований ЭЯТ на весьма далекую перспективу.

Что не было сделано или сделано недостаточно точно, исходя из возможностей, имевшихся уже в то время? В выражении для времени релаксации

$\tau(T)$ температура T_1 , соответствующая условию $\omega\tau = 1$, определялась по максимуму положению максимума релаксационного поглощения T_m . В виду того, что изотермические модули обратно пропорциональны температуре, T_m является приближенным значением T_1 (справедливым при высоких температурах). Не было получено выражение для расчета линейной константы вибронной связи. Кроме пионерских работ группы Стуржа 1960-х годов, в 1970-х были опубликованы статьи об исследовании ЭЯТ на гиперзвуковых (гигагерцовых) частотах в MgO:Cr^{2+} [16] и $\text{KMgF}_3:\text{Cr}^{2+}$ [17]; и наблюдении магнитопольевых зависимостях поглощения ультразвука в кристаллах GaAs:Mn [18] и GaAs:Cr^{2+} [19], однако, насколько нам известно, продолжения эта деятельность не имела. Следует также упомянуть работу [59] об ультразвуковых исследованиях бариевого гексаферрита, выполненных с использованием низкочастотной методики. В этой работе небольшая температурная аномалия модуля Юнга, измеренная на частотах 100–200 кГц, была интерпретирована как проявление ЭЯТ и определена энергия активации $V_0 = 25 \text{ meV}$.

Следует отметить и работы 1960-х годов по акустическому ЭПР [60, 61, 62, 63, 64] и ферромагнитному резонансу [65, 66, 67], в которых интерпретация результатов включала в себя ЭЯТ.

Прямым продолжением работ группы Стуржа следует считать исследования ЭЯТ ультразвуковыми методами в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{3d}^{2+}$, имеющих кристаллическую структуру сфалерита: ZnSe:Ni^{2+} [68], ZnSe:Cr^{2+} [69], ZnSe:V^{2+} [70], ZnTe:Ni^{2+} [71]. В этих публикациях помимо того, что впервые было обнаружено проявление ЭЯТ в ультразвуковом эксперименте в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, допированных 3d ионами с концентрацией порядка 10^{18} см^{-3} и выше, (i) была представлена формула для определения времени релаксации, в которой фигурировала температура T_1 , был предложен способ экспериментального определения этой величины и (ii) получены выражения для построения температурных зависимостей релаксированных (изотермических) и нерелаксированных (адиабатических) модулей упругости.

Направление дальнейших исследований вытекало из состояния вопроса, представленного выше: в первую очередь необходимо было разработать способ определения констант вибронной связи (линейных и квадратичных), для чего следовало получить выражения для вклада ЯТ подсистемы в изотермические модули кристалла. Кроме того, желательно было распространить исследования на более широкий круг объектов, включая соединения с другими кристаллическими решетками.

1.6. Краткие выводы к главе

Термин «эффект Яна-Теллера» включает в себя круг явлений, связанных с теоремой, сформулированной в 1937 г. [1] и описывающих пространственное расположение ядер в полиатомных молекулах и кристаллах. Традиционными методами исследований проявления ЭЯТ являются оптические и магниторезонансные. Первые экспериментальные работы по изучению ЭЯТ ультразвуковыми методами датируются 60-ми годами 20-го столетия и связаны с именем Стуржа (Michael Dudley Sturge 1931-2003) [14], [15], который описал основные особенности проявления этого эффекта в кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$ и задал направление исследований в этой области на многие годы вперед. Помимо корунда, ультразвуковыми методами изучались кристаллы со структурой сфалерита $\text{GaAs}:\text{Mn}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{3d}^{2+}$. Для полномасштабных исследований ЭЯТ необходимо разработать способ определения констант вибронной связи (линейных и квадратичных), получить выражения для вклада ЯТ подсистемы в изотермические модули кристалла и распространить исследования на более широкий круг объектов, включая соединения с различными кристаллическими решетками.

На основании анализа известных данных сформулирована цель настоящей работы – исследование параметров нижнего листа АП ЯТ комплексов в кубических и гексагональных кристаллах и изучение процессов релаксации ЯТ подсистемы, в том числе и во внешнем магнитном поле.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику определения ЯТ вклада в модули упругости примесных кристаллов.
2. Получить выражения для изотермического вклада ЯТ подсистемы в модули упругости кристаллов со структурой сфалерита, флюорита и вюрцита.
3. Исследовать механизмы релаксации системы ЯТ комплексов в кристаллах со структурой флюорита.
4. Исследовать влияние магнитного поля на комплексные модули упругости в кристалле со структурой сфалерита.
5. Исследовать проявление ЭЯТ в кристалле М-гексаферрита.

2. Исследуемые кристаллы, экспериментальные установки и методики

2.1. Исследуемые кристаллы

2.1.1. Монокристаллы типа $A^{II}B^{VI}:3d^{2+} - ZnSe:Cr^{2+}$ и $CdSe:Cr^{2+}$

Кристаллы типа $A^{II}B^{VI}:3d^{2+}$ представлены соединениями $ZnSe:Cr^{2+}$ в кубической (пространственная группа $F\bar{4}3m$, сфалерит, постоянная решетки из рисунка 2.1) и $CdSe:Cr^{2+}$ в гексагональной ($P6_3mc$, вюрцит, рисунок 2.2) фазах. Селенид цинка: постоянная решетки $a = 5.667 \text{ \AA}$ - полупроводник с шириной запрещенной зоны 2.82 эВ при абсолютном нуле и 2.68 эВ. Селенид кадмия - параметры ячейки $a = 4.300 \text{ \AA}$, $c = 7.010 \text{ \AA}$, ширина запретной зоны 1,83 эВ.

В этих кристаллах ионы Cr^{2+} представляют собой примесь замещения катиона и образуют тетраэдрические ЯТ комплексы $Cr^{2+}Se_4$. Исследованные образцы были выращены газотранспортным методом [72] в Физическом институте им. П. Р. Лебедева РАН Ю. В. Коростелиным. Анализ их состава выполнялся В. Т. Суриковым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX) в Институте химии твердого тела УрО РАН. Методика определения концентрации искусственно введенных примесей позволяла определять концентрацию ионов хрома с погрешностью $\Delta_n = 0.05 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако примеси в образцах распределялись неоднородно по объему, и кроме того, нельзя исключать того, что не все атомы хрома занимают позиции катионов, поэтому для оценок констант вибронной связи нами были взяты значения по точности, не превышающие $\Delta_n = 0.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исследовались два образца $ZnSe:Cr^{2+}$ с концентрациями ионов хрома $n_1 = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n_2 = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и образец $CdSe:Cr^{2+}$ с $n_3 = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

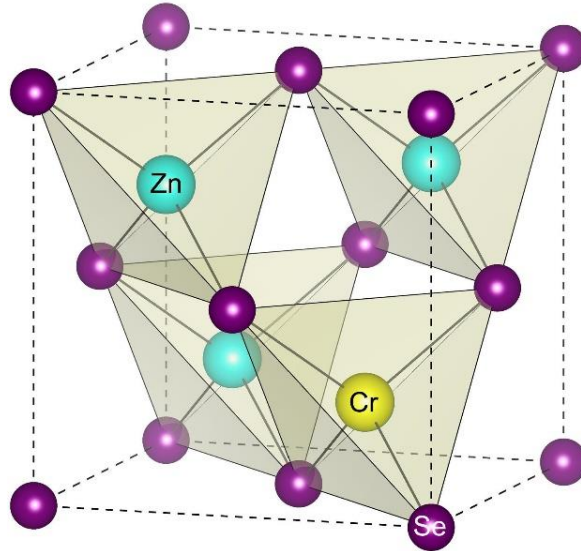


Рисунок 2.1 – Изовалентно А-замещенный ZnSe с кристаллической структурой сфалерита.

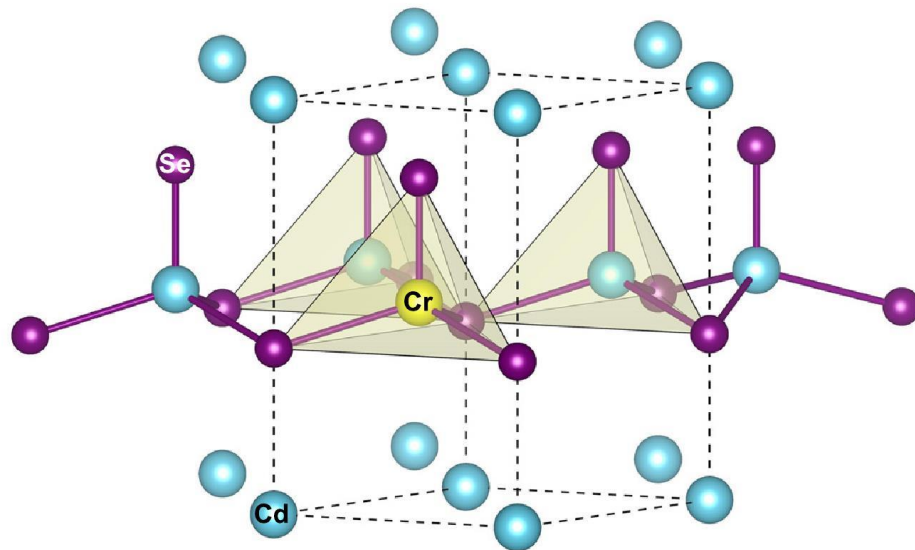


Рисунок 2.2 – Структура изовалентно А-замещенного кристалла CdSe со структурой вюрцита.

2.1.2. Монокристаллы типа $A^{II}B_2^{VII}:3d^{2+} - CaF_2:Cr^{2+}$ и $CaF_2:Ni^{2+}$

Номинально чистые кристаллы CaF_2 флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, постоянная решетки $a = 5.45 \text{ \AA}$) и допированные ионами Ni^{2+} были получены методом Бриджмена-Стокбаргера А. В. Еграновым в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. Кристаллы $CaF_2:Cr^{2+}$ были выращены В. А. Улановым в Физико-техническом институте им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН методом Чохральского (особенности процесса см. в [73]). Состав образцов анализировался В. Т. Суриковым с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX) в Институте химии твердого тела УрО РАН и характеризовался значениями концентраций искусственно введенных примесей $n_4 = 4.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $CaF_2:Cr^{2+}$ и $n_5 = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $CaF_2:Ni^{2+}$. Ионы Cr^{2+} и Ni^{2+} имеют d^4 и d^8 конфигурации, при замещении ионов металла оказываются в кубическом окружении (рисунок 2.3), обладая орбитальными термами $^5T_2(t_2^2e^2)$ и $^3T_1(t_2^4e^4)$ в основном состоянии, соответственно.

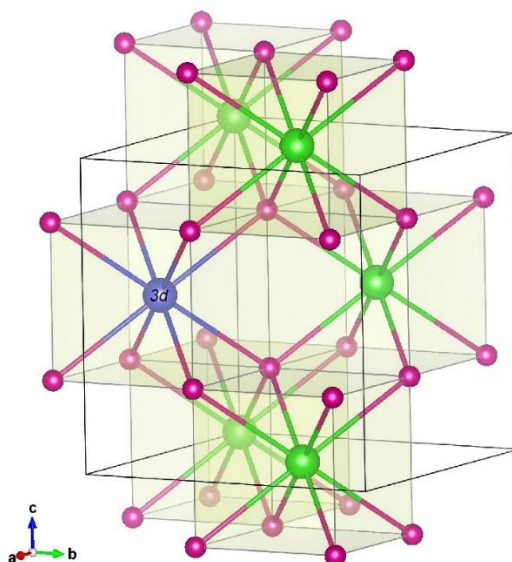


Рисунок 2.3 – Структура изовалентно А-замещенного кристалла флюорита.

2.1.3. Монокристаллы типа $A^{II}B_{12}^{II}C_{19}^{VI}:3d^{4+} - BaFe_{12}O_{19}:Ti^{4+}$

Бариевый феррит относится к группе М-гексаферритов, имеющих общую формулу $MFe_{12}O_{19}$ (М: Рb, Ва, Sr) и структуру, изоморфную минералу магнетоплюмбиту: пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, параметры кристаллической решетки $a = 5,89 \text{ \AA}$, $c = 23,17 \text{ \AA}$. Соотношение между характерной шириной и высотой решётки ≈ 4 , что свидетельствует о сильной анизотропии и приводит к одноосной магнитной анизотропии вдоль оси c (данные взяты из работы [74]). Образец был вырезан из кристалла (см. рисунок 2.4 (а)), полученного в платиновом тигле в высокотемпературной печи в Южно-Уральском государственном университете (г. Челябинск) в группе Д. А. Винника. Кристаллы гексаферрита бария выращены из оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и диоксида титана (60 мас. % рутила и 40 мас. % анатаза) во флюсе, состоящем из карбоната бария и карбоната натрия. Концентрация примеси (Ti^{4+}) определялась по закладке в первичные компоненты $BaCO_3$ и Fe_2O_3 . Состав контролировался сканирующим электронным микроскопом Jeol JSM7001F и рентгеновским спектрометром Oxford INCA X-max 80. Исследованный образец характеризовался формулой $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ($x=0.75$).

2.2. Экспериментальные установки и методики

Исследования выполнялись на трех ультразвуковых установках. Все они имели два выходных канала: один для измерения фазы сигнала и второй для измерения его амплитуды. Первая (исторически) расположена в ИФМ УрО РАН, работает по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста, детально описана в [23, стр. 25-30]. Блок-схема этой установки приведена на рисунке 2.5. В одном ее плече находится исследуемый образец с приклеенными к нему пьезопреобразователями, а во втором – калиброванный аттенюатор.

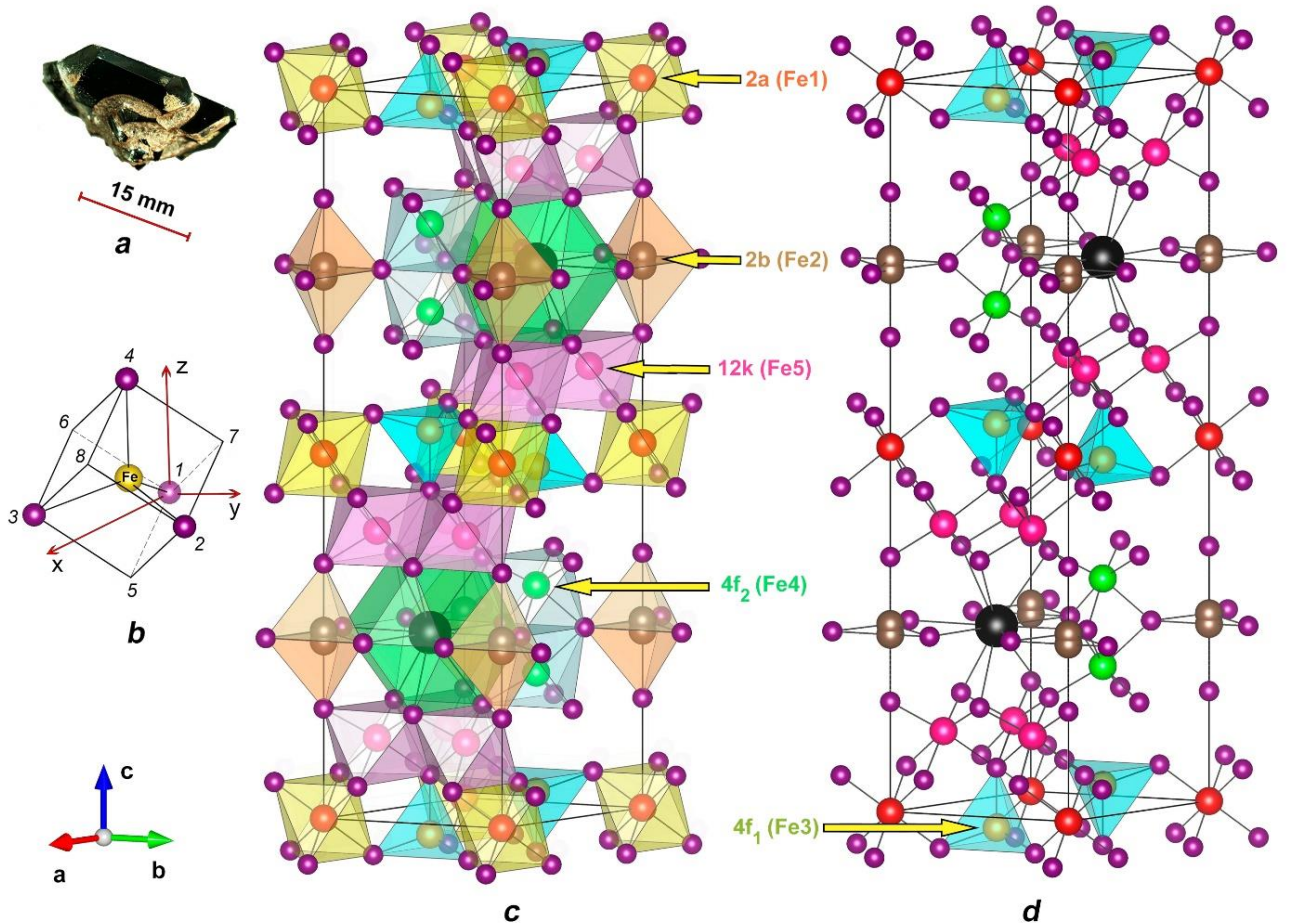


Рисунок 2.4 – Алиовалентно замещенный кристалл бариевого М-гексаферрита (а); тетраэдрический ЯТ комплекс Fe^{2+}O_4 (b); структура магнетоплюмбита (с, d): черным цветом изображены ионы свинца, фиолетовым – кислорода, остальное – ионы железа в пяти позициях 2a, 2b, 12k, 4f₂, и 4f₁.

Баланс моста по амплитуде обеспечивается сравнением амплитуд двух сигналов, прошедших один - через аттенюатор и второй - через образец. Баланс по фазе устанавливался изменением частоты сигнала, необходимого для восстановления баланса за счет того, что сигнал, прошедший через образец, приобретает дополнительную разность фаз. При малых изменениях скорости и длины образца, изменение фазы равно $\Delta k(P)\ell_0 + k_0\Delta\ell(P)$, где P - изменяющийся внешний параметр (температура или напряженность магнитного поля), Δk и $\Delta\ell$ - изменения волнового числа и длины пути пройденного волной (за счет изменения длины образца), относительно значений, соответствующих некоторому фиксированному параметру P_0 . В результате изменение фазовой скорости от

внешнего параметра выражается уравнением (1.21). Состояние баланса моста по фазе определяется с помощью частотной модуляции в виде меандра на частоте 100 Гц и синхронного детектирования. Баланс моста по амплитуде осуществляется с помощью перестраиваемого калиброванного аттенюатора в соответствии с показаниями вольтметра, встроенного в блок синхронного детектора 1. Измерение разбаланса моста по фазе и амплитуде в данном варианте установки происходит в разное время.

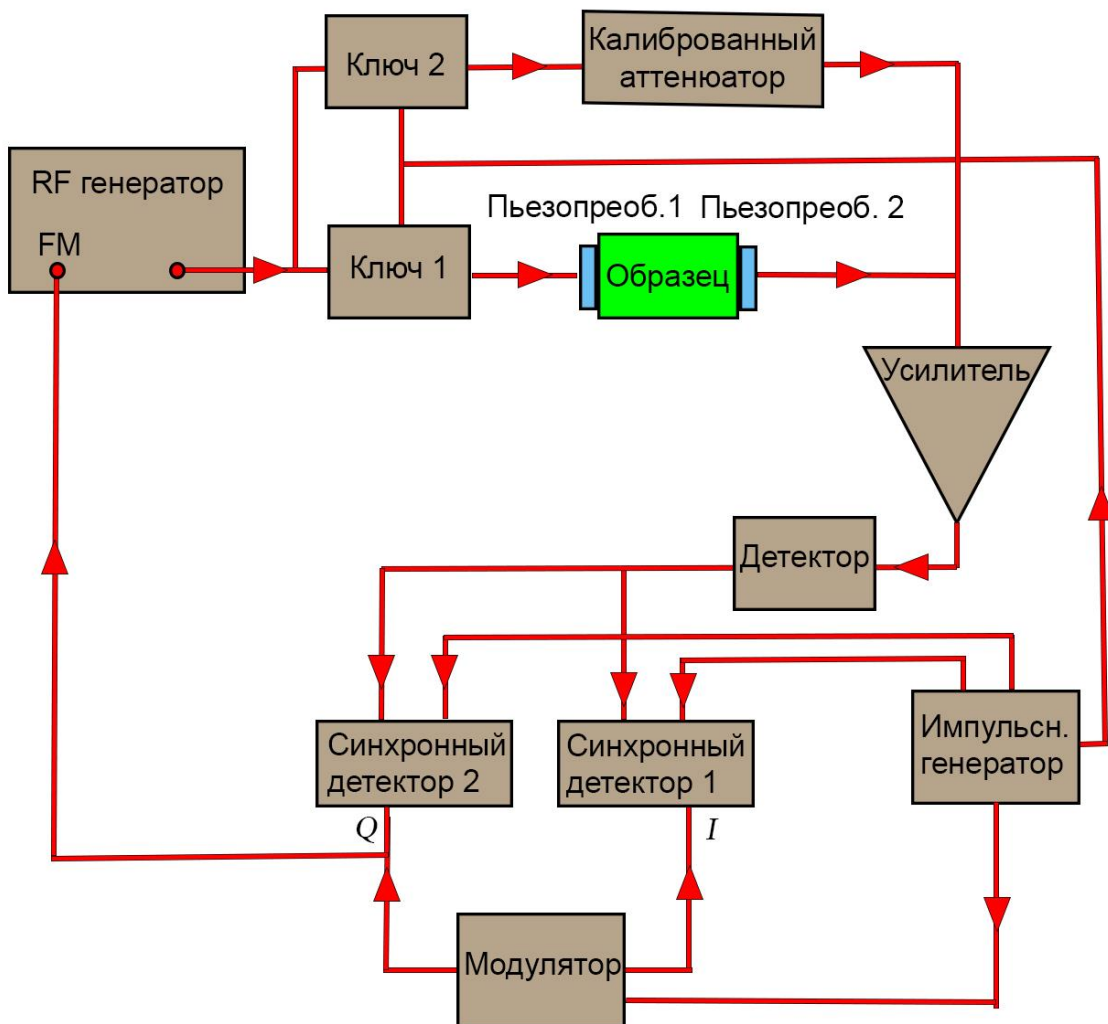


Рисунок 2.5 – Блок-схема установки, основанной на принципе перестраиваемого по частоте моста.

Вторая установка, на которой было выполнено большинство магнитоакустических исследований, расположена в Лаборатории сильных

магнитных полей в Дрездене. Ее блок-схема приведена на рисунке 2.6, а детальное описание приведено в [75]. Особенность данной установки относительно ранее описанной состоит в том, что измерение амплитуды и фазы происходит одновременно, но сам сигнал поступает на два фазовых детектора, измеряющих компоненты, пропорциональные синусу и косинусу, тем самым выделяя изменения, связанные с фазой (обусловленные изменением фазовой скорости звука в образце) и изменения, связанные с амплитудой исследуемого сигнала (обусловленные изменением поглощением ультразвука в образце).

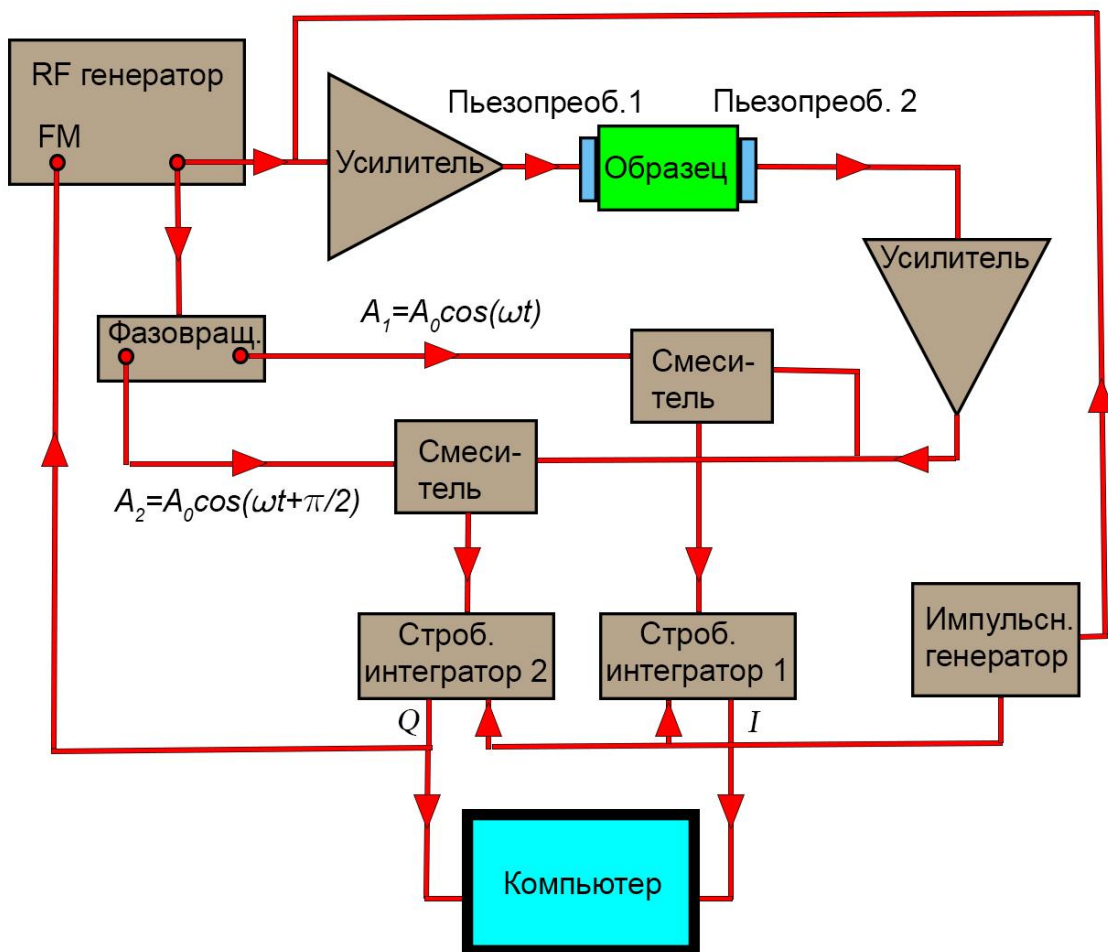


Рисунок 2.6 – Блок-схема установки с двумя фазовым детекторами.

Третья установка, на которой было выполнено большинство температурных измерений, была разработана автором диссертационной работы и расположена на кафедре экспериментальной физики ФТИ УрФУ. Ее блок-схема приведена на рисунке 2.7. В определенной мере она сочетает свойства двух перечисленных

выше. Недостатком первой установки было отсутствие возможности прямого измерения амплитуды сигнала высокочастотного (ВЧ) сигнала из-за использования сумматора и простого диодного детектора, поэтому понадобилось введение в установку опорного канала с калиброванным аттенюатором. По той же причине затруднялась автоматизация экспериментальной работы. В данной установке ВЧ сигнал с образца умножается на опорный сигнал, затем фильтром подавляется удвоенная исходная частота. На выходе фильтра наблюдается огибающая ВЧ сигнала, пропорциональная амплитуде сигнала с образца и косинусу сдвига фазы относительно опорного сигнала. Для поддержания нулевой разности фаз с опорным сигналом ВЧ сигнал модулируется меандром с частотой 300 Гц с помощью алгоритма автоподстройки частоты (АПЧ) в управляющем микроконтроллере (МК). Также программа МК управляет последовательностью синхросигналов для запуска измерения амплитуды, подстройки фазы, модуляции, синхронизации детектора амплитуды и аналогово-цифрового преобразователя (АЦП). Данные с АЦП об амплитудах и текущее состояние установки передавались на персональный компьютер в программу, через которую происходили сбор данных также о частоте ВЧ сигнала и температуре и управление экспериментом.

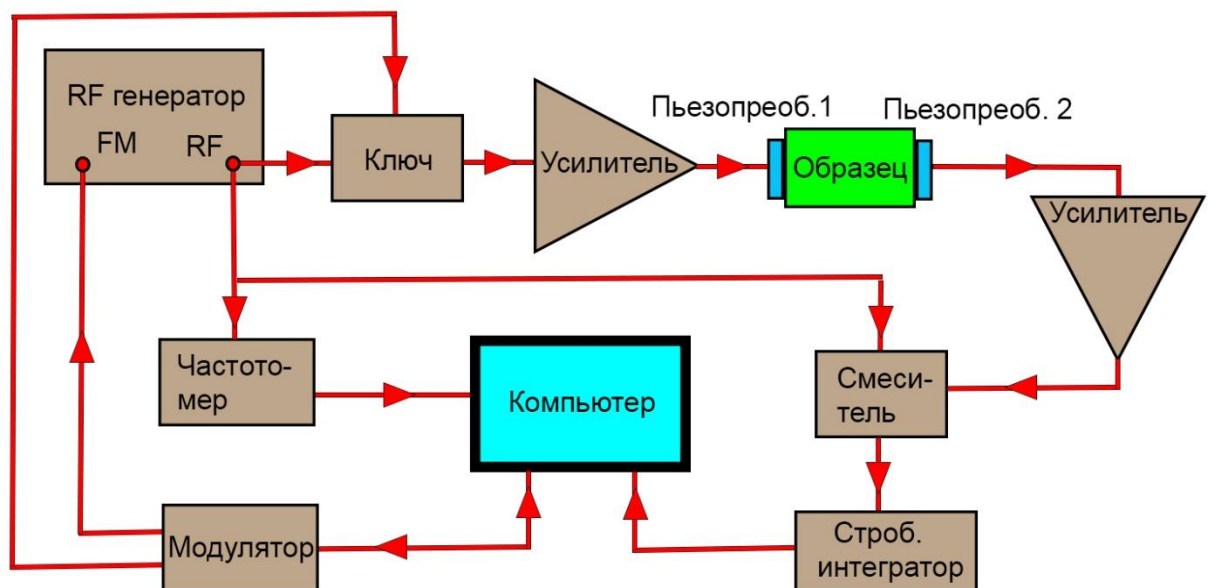


Рисунок 2.7 – Блок-схема установки с частотной модуляцией сигнала.

Температурные и магнитопольевые зависимости поглощения и фазовой скорости ультразвуковых волн измерялись (i) в ИФМ УрО РАН в заливном гелиевом криостате со сверхпроводящим соленоидом, позволяющем выполнять исследования при низких температурах до 1.3 К и в магнитных полях до 6 Тл; (ii) в ФТИ УрФУ в гелиевом рефрижераторе замкнутого цикла Sumitomo RDK-205D с криостатом Janis (образец в вакууме) с возможностью проводить температурные исследования до 3.5 К и (iii) в Лаборатории сильных магнитных полей, Дрезден-Россендорф, ФРГ (до 1.2 К и 17 Тл), где значительную помощь в работе оказали д-р Шади Ясин и д-р Сергей Жерлицин.

2.3. Краткие выводы к главе

1. В диссертационной работе исследовался широкий круг объектов, включающий кристаллы кубической и гексагональной симметрии легированные 3d ионами, как с двукратно, так и с трехкратно вырожденными орбитальными состояниями., а именно, кристаллы со структурой флюорита, а также кристаллы $A^{II}B^{IV}$ и бариевый гексаферрит. В качестве искусственно вводимых примесей были использованы ионы Cr^{2+} , Ni^{2+} и Ti^{4+} (последний не является ЯГ ионом, но, как оказалось, при алиовалентном замещения в $BaFe_{12}O_{19}$ он создает ЯГ центры Fe^{2+}).

2. Измерения поглощения и скорости ультразвуковых волн выполнялись в температурном интервале 1.3-200 К и в магнитных полях до 17 Тл на установках, расположенных в ИФМ УрО РАН, в Лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден-Россендорф, ФРГ) и в ФТИ УрФУ, причем в последнем случае установка была разработана и собрана автором диссертации.

3. Изотермические модули ЯТ подсистемы в кубических и гексагональных кристаллах на примере $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$

В главе приводится вывод выражений для изотермических модулей упругости для ЯТ подсистем, сформированных $3d$ ионами в кубическом или тетраэдрическом окружении в кубической или гексагональной матрицах. Явный вид этих модулей необходим для количественного описания влияния ЯТ подсистемы на поглощение и скорость ультразвуковых волн (динамических модулей упругости) и последующего расчета констант вибронной связи, входящих в вибронный гамильтониан, и параметров адиабатического потенциала. Материал данной главы опубликован в работах [A1] и [A2].

3.1. Кубический ЯТ комплекс в кристалле со структурой флюорита

Рассмотрим ЯТ подсистему, состоящую из ионов, обладающих трехкратным орбитальным вырождением в кубическом окружении. Такой подсистемой, в частности является термодинамический ансамбль комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$ в кристалле SrF_2 при изовалентном А-замещении. Один такой комплекс изображен на рисунке 3.1.

3.1.1. $T \otimes e$ задача ЭЯТ

В этом случае поверхности АП представляют собой три независимых параболоида, заданных в тетрагональных координатах Q_g, Q_ε (см. стр. 64 в [3]):

$$E_1 = F_E Q_g, \quad (3.1)$$

$$E_2 = F_E \left(\frac{1}{2} Q_g + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\varepsilon \right), \quad (3.2)$$

$$E_3 = F_E \left(\frac{1}{2} Q_g - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\varepsilon \right), \quad (3.3)$$

с координатами минимумов, приведенными в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Положения трех тетрагональных минимумов в координатах (Q_g, Q_ϵ) , $Q_0^E = F_E / K_E$.

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

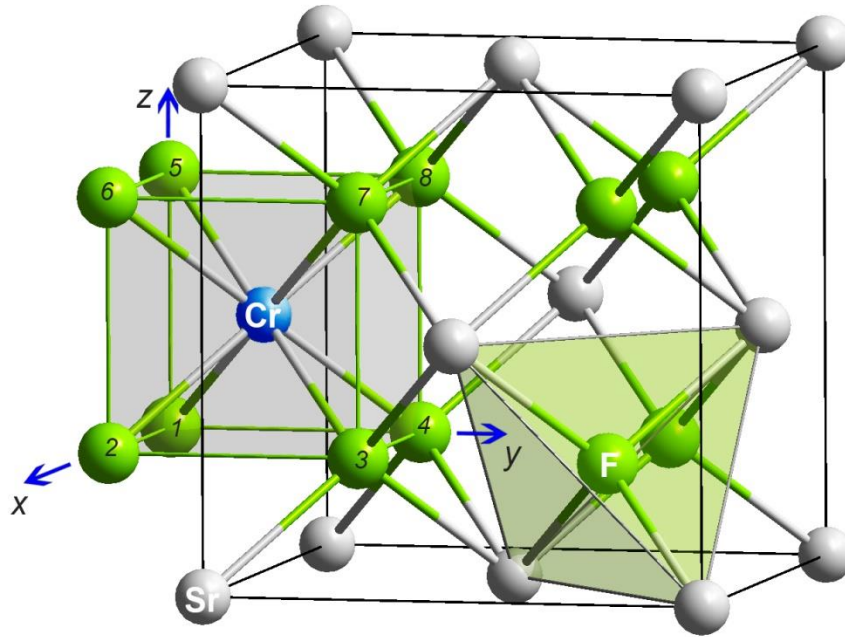


Рисунок 3.1 – Кубический кристалл SrF_2 со структурой флюорита. Ион Cr^{2+} (синий) заменяет ион стронция в узле решетки O_h -симметрии. Он окружен восемью ионами фтора по углам куба. Стрелками показаны оси декартовой координат, вдоль которых происходят тетрагональные деформации ЯТ комплекса, и в которых задаются тензоры деформаций и модулей упругости.

На рисунке 3.2 показаны смещения атомов вдоль одного из ребер куба, описываемые симметризированной координатой Q_g .

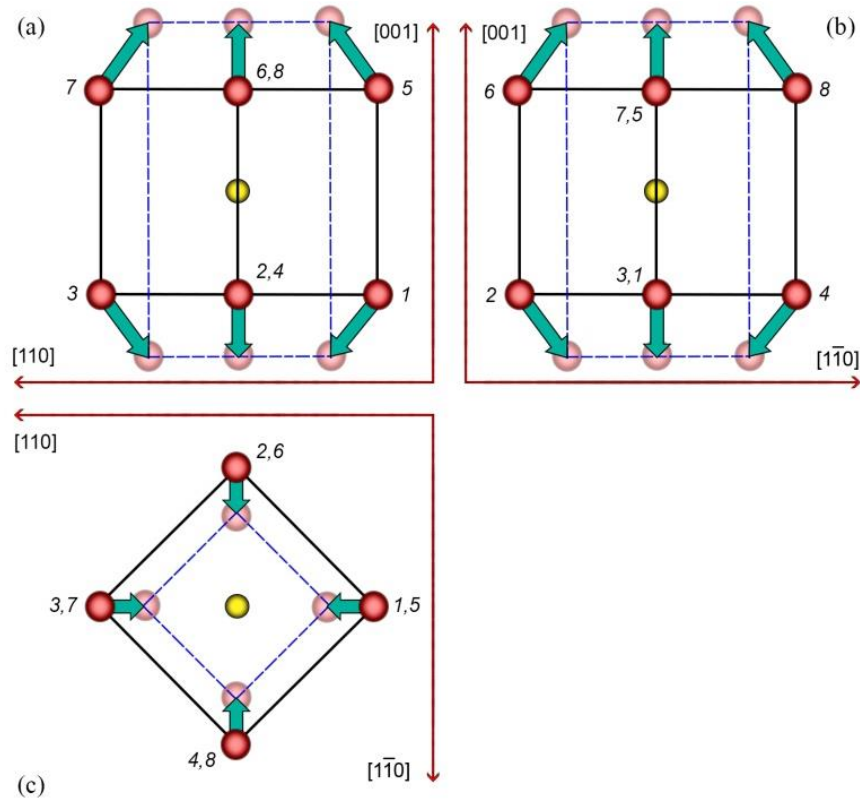


Рисунок 3.2 – Симметричные тетрагональные деформации кубического ЯТ комплекса, описываемые координатой Q_g , представленной в виде проекции вдоль, соответственно, направлений $[\bar{1}10]$ (а), $[\bar{1}\bar{1}0]$ (б) и $[00\bar{1}]$ (с), с атомными смещениями, показанными стрелками. Нумерация атомов соответствует нумерации на рисунке 3.1.

Обобщенное выражение для упругой энергии, учитывающее тетрагональные смещения (изменения длин ребер куба) Δb_n ($n=1,2,3$), создаваемые внешней силой, может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned}
 E_n &= \frac{1}{2} K_E Q_n^2 = \frac{1}{2} K_E (Q_0^E + \Delta b_n)^2 = \\
 &= \frac{F_E^2}{2K_E} + F_E \Delta b_n + O(\Delta b_n^2) \approx \frac{F_E^2}{2K_E} + F_E \Delta b_n
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

Таким образом, для изменения энергии, обусловленной прохождением ультразвуковой волны, которая вызывает деформации кристалла типа ε_{ij} , имеем:

$$\Delta E_n(\varepsilon_{ij}) = F_E \Delta b_n(\varepsilon_{ij}).
 \tag{3.5}$$

ЯТ комплекс, показанный на рисунке 3.1 и 3.2, имеет следующие декартовы координаты узлов:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= (0,0,0), \mathbf{r}_2 = a(1,0,0), \mathbf{r}_3 = a(1,1,0), \mathbf{r}_4 = a(0,1,0), \\ \mathbf{r}_5 &= a(0,0,1), \mathbf{r}_6 = a(1,0,1), \mathbf{r}_7 = a(1,1,1), \mathbf{r}_8 = a(0,1,1), \end{aligned} \quad (3.6)$$

где a - межатомное расстояние между ионами F^- (т.е. длина ребра куба). Соответствующие значения радиуса-вектора изменяются с упругими деформациями в соответствии с формулой:

$$r_i = (r_i)_0 + (r_j)_0 \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (3.7)$$

где u_i - смещение иона в направлении x_i ($i, j = 1, 2, 3$), и $(r_i)_0, (r_j)_0$ являются, соответственно, начальными координатами x_i, x_j . В результате мы получаем:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= (0,0,0), \mathbf{r}_2 = a \left(1 + \frac{\partial u_x}{\partial x}, \frac{\partial u_y}{\partial x}, \frac{\partial u_z}{\partial x} \right), \\ \mathbf{r}_3 &= a \left(1 + \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y}, 1 + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}, \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right), \\ \mathbf{r}_4 &= a \left(\frac{\partial u_x}{\partial y}, 1 + \frac{\partial u_y}{\partial y}, \frac{\partial u_z}{\partial y} \right), \mathbf{r}_5 = a \left(\frac{\partial u_x}{\partial z}, \frac{\partial u_y}{\partial z}, 1 + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right), \\ \mathbf{r}_6 &= a \left(1 + \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z}, \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial z}, 1 + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right), \\ \mathbf{r}_7 &= a \left(1 + \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_x}{\partial z}, 1 + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial z}, 1 + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right), \\ \mathbf{r}_8 &= a \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_x}{\partial z}, 1 + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z}, 1 + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

В дальнейшем мы используем обозначение Фогта, где вместо двух используется один индекс $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $(32 = 23) \rightarrow 4$, $(31 = 13) \rightarrow 5$, $(12 = 21) \rightarrow 6$, а компоненты тензора деформации обозначаются следующим образом: $\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{22}$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_{33}$, $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{31}$, $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$.

Для того чтобы описать деформации куба с помощью смещений ионов вдоль ребер, достаточно рассмотреть только ребра 1-2, 1-4 и 1-5. Принимая во внимание

уравнения (3.4) и (3.5), мы получаем выражения для изменений энергий, учитывающие вклад всех компонент тензора деформации:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1: \Delta E_1 &= aF_E \varepsilon_1, \\ \mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_1: \Delta E_2 &= aF_E \varepsilon_2, \\ \mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_1: \Delta E_3 &= aF_E \varepsilon_3. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Используя эти соотношения, а также уравнения (1.12)-(1.14), мы получаем изотермический вклад ЯТ подсистемы в упругие модули кристалла для $T \otimes e$ задачи ЭЯТ, приведенные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Изотермический вклад подсистемы кубических ЯТ комплексов с тетрагональными минимумами адиабатического потенциала в упругие модули кристалла со структурой флюорита. $a_0 = a\sqrt{3}/2$ - расстояние между ЯТ ионами

$$\text{Sr и F, } (c_E^{JT})^T = \frac{1}{2} \left[(c_{11}^{JT})^T - (c_{12}^{JT})^T \right], (c_T^{JT})^T = (c_{44}^{JT})^T,$$

$$(c_L^{JT})^T = (c_{44}^{JT})^T + \frac{1}{2} \left[(c_{11}^{JT})^T + (c_{12}^{JT})^T \right].$$

$(c_{11}^{JT})^T$	$(c_{12}^{JT})^T$	$(c_E^{JT})^T$	$(c_{44}^{JT})^T$	$(c_L^{JT})^T$
$-\frac{8}{27} \frac{na_0^2 F_E^2}{k_B T}$	$\frac{4}{27} \frac{na_0^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{2}{9} \frac{na_0^2 F_E^2}{k_B T}$	0	$-\frac{2}{27} \frac{na_0^2 F_E^2}{k_B T}$

Таблица 3.2 содержит большее количество модулей, чем число независимых компонент этого тензора в кубическом кристалле, поскольку приведенные их комбинации имеют практическое значение. Тетрагональный модуль $c_E = \frac{1}{2}[c_{11} - c_{12}]$ описывает поперечную волну, распространяющуюся вдоль оси $[110]$ и поляризованную вдоль оси $[1\bar{1}0]$, тригональный модуль $c_T = c_{44}$ описывает поперечную волну, распространяющуюся вдоль оси $[110]$ и поляризованную вдоль

оси $[001]$, а модуль $c_L = c_{44} + \frac{1}{2}[c_{11} + c_{12}]$ описывает продольную волну, распространяющуюся вдоль оси $[110]$.

3.1.2. $T \otimes t_2$ задача ЭЯТ

В случае тригональных минимумов АП, описываемых в рамках $T \otimes t_2$ задачи ЭЯТ, выражение для энергии имеет вид:

$$E_m = \frac{1}{2} K_T \left(\sqrt{3} Q_0^T \right)^2, \quad (3.10)$$

где $Q_0^T = 2F_T / 3K_T$. Симметричные координаты минимумов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Положения четырех тригональных минимумов АП в координатах (Q_ξ, Q_η, Q_ζ) .

\mathbf{Q}_1^T	\mathbf{Q}_2^T	\mathbf{Q}_3^T	\mathbf{Q}_4^T
$Q_0^T (1,1,1)$	$Q_0^T (-1,1,-1)$	$Q_0^T (1,-1,-1)$	$Q_0^T (-1,-1,1)$

Как показано на рисунке 3.3, координата $\frac{1}{\sqrt{3}}(Q_\xi + Q_\eta + Q_\zeta)$ описывает атомные смещения при деформации куба вдоль одной из пространственных диагоналей. Выражение для энергии с учетом тригональных деформаций, вызванных внешним воздействием, записанное с помощью изменений диагоналей Δd_m ($m = 1, 2, 3, 4$), имеет вид:

$$\begin{aligned} E_m &= \frac{1}{2} K_T \left(\sqrt{3} Q_0^T + \Delta d_m \right)^2 = K_T \frac{1}{2} 3 \left(Q_0^T \right)^2 + K_T \sqrt{3} Q_0^T \Delta d_m + O(\Delta d_m^2) \approx \\ &\approx \frac{2F_T^2}{3K_T} + \frac{2}{\sqrt{3}} F_T \Delta d_m \end{aligned} \quad (3.11)$$

Следовательно, изменение энергии, обусловленное ультразвуковой волной и выраженное через изменения диагоналей куба, представляется в виде

$$\Delta E_m = \frac{2}{\sqrt{3}} F_T \Delta d_m. \quad (3.12)$$

Учитывая смещения атомов при деформации куба, мы имеем: $\Delta d_1 = |\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_1|$, $\Delta d_2 = |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_5|$, $\Delta d_3 = |\mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_4|$, $\Delta d_4 = |\mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_2|$. Затем, используя уравнение (3.12), и принимая во внимание все компоненты тензора деформации, мы получаем:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_1 : \Delta E_1 &= \frac{2aF_T}{3} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6), \\ \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_5 : \Delta E_2 &= \frac{2aF_T}{3} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 + \varepsilon_6), \\ \mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_4 : \Delta E_3 &= \frac{2aF_T}{3} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 + \varepsilon_5 - \varepsilon_6), \\ \mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_2 : \Delta E_4 &= \frac{2aF_T}{3} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5 - \varepsilon_6). \end{aligned} \quad (3.13)$$

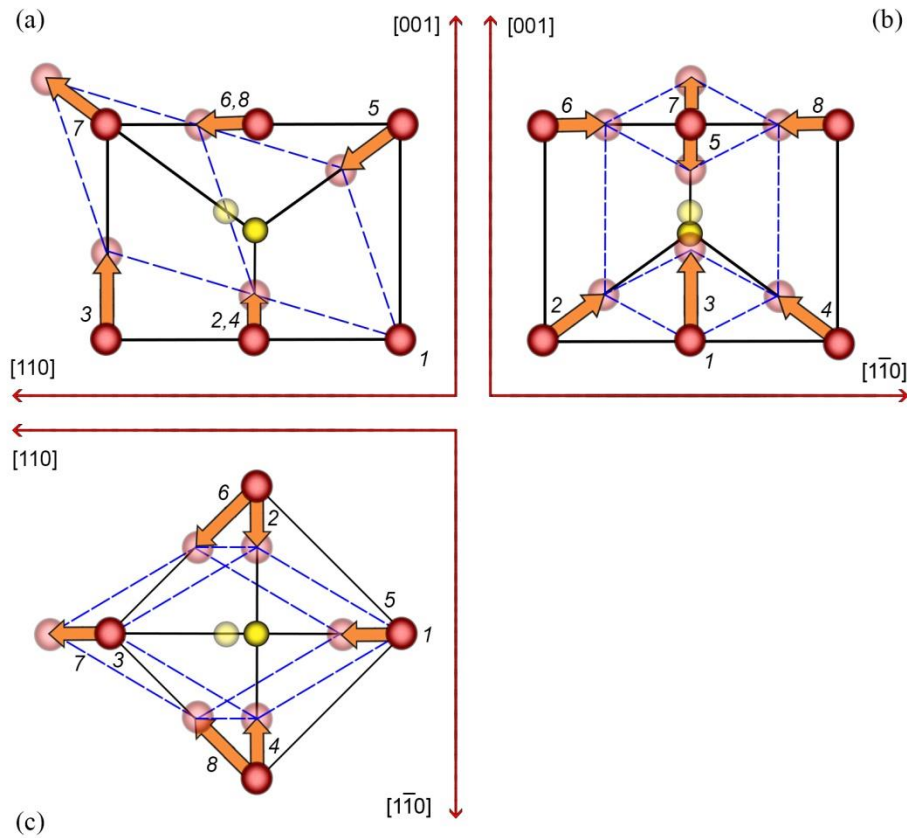


Рисунок 3.3 – Симметричные тригональные деформации кубического (темные

линии) ЯТ комплекса вдоль координаты $\frac{1}{\sqrt{3}}(Q_\xi + Q_\eta + Q_\zeta)$ показанные в

проекциях вдоль, соответственно, направлений $[\bar{1}10]$ (a), $[\bar{1}\bar{1}0]$ (b) и $[00\bar{1}]$ (c),

с атомными смещениями, обозначенными стрелками. Нумерация атомов

соответствует нумерации на рисунке 3.1.

Используя уравнения (1.12)-(1.14) для этого случая, получаем изотермический вклад ЯТ подсистемы в упругие модули кристалла для $T \otimes t_2$ задачи ЭЯТ, приведенные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Изотермический вклад подсистемы кубических ЯТ комплексов с тригональными минимумами адиабатического потенциала в упругие модули кристалла со структурой флюорита.

$(c_{11}^{JT})^T$	$(c_{12}^{JT})^T$	$(c_E^{JT})^T$	$(c_{44}^{JT})^T$	$(c_L^{JT})^T$
0	0	0	$-\frac{16 na_0^2 F_T^2}{27 k_B T}$	$-\frac{16 na_0^2 F_T^2}{27 k_B T}$

3.1.3. $T \otimes (e + t_2)$ задача ЭЯТ

В случае $T \otimes (e + t_2)$ задачи ЭЯТ в линейном приближении (относительно вибронной связи) орторомбические экстремумы АП являются седловыми точками, указанными в таблице 3.5, с выражением для их энергии стабилизации

$$E^{OR} = \frac{1}{4} E^E + \frac{3}{4} E^T. \quad (3.14)$$

В квадратичном приближении, при соответствующих значениях констант вибронной связи, глобальные минимумы АП могут иметь орторомбическую симметрию. Они расположены в тех же относительных положениях, что и орторомбические минимумы в линейной задаче, но описываются разными выражениями для параметров их определяющих. Для энергии ЯТ стабилизации, обозначенной индексом k, имеем:

$$E_k^{OR} = \frac{1}{4} E_k^E + \frac{3}{4} E_k^T + \sum_{i,j} c_{ij}^k W_{ET} Q_i Q_j \equiv \frac{1}{4} E_k^E + \frac{3}{4} E_k^T + E_k^{ET} (\varepsilon_p \varepsilon_q). \quad (3.15)$$

В этом выражении третий член в правой части обозначает вклад квадратичных членов вибронной связи в энергию ЯТ стабилизации (представленную квадратичной константой вибронной связи W_{ET}) и их

связанными с ними деформациями $Q_i Q_j \propto a^2 \sum_{p,q} \alpha_{ip} \varepsilon_p \beta_{jq} \varepsilon_q$, $i = \varepsilon, \vartheta$, $j = \xi, \eta, \zeta$, с коэффициентами c_{ij}^k . Более подробная информация и параметры этой квадратичной связи для нас не важны. Действительно, с этим выражением статсумма, определенная уравнением (1.14), содержит квадратичные члены $E_k^{ET}(\varepsilon_p \varepsilon_q)$, но для изотермического модуля, заданного уравнением (1.12), из-за дифференцирования с последующим взятием предела $\varepsilon_p, \varepsilon_q \rightarrow 0$, квадратичные вклады обращаются в нуль. Фактически, из-за предполагаемых малых значений деформаций все описание является линейным по ε_i , поэтому мы пренебрегаем квадратичными вкладами в энергии и сохраняем вызванное деформациями изменение шести ($k = 1, 2, \dots, 6$) орторомбических минимумов в той же форме, что и для орторомбических седловых точек, рассмотренное выше для линейного приближения:

$$\Delta E_k^{OR} = \frac{1}{4} \Delta E_k^E + \frac{3}{4} \Delta E_k^T. \quad (3.16)$$

Учитывая выражения для координат орторомбических экстремумов (седловых точек в линейной задаче), представленных в таблице 3.5, мы можем получить следующие выражения для энергии стабилизации, соответствующей орторомбическим глобальным минимумам в квадратичном приближении по вибронной связи:

$$\begin{aligned} \Delta E_2^O &= -\frac{1}{4} \Delta E_1^E + \frac{3}{4} (\Delta E_3^T + \Delta E_4^T) = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_1 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_6), \\ \Delta E_3^O &= -\frac{1}{4} \Delta E_2^E + \frac{3}{4} (\Delta E_1^T + \Delta E_3^T) = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_2 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_5), \\ \Delta E_4^O &= -\frac{1}{4} \Delta E_2^E + \frac{3}{4} (\Delta E_2^T + \Delta E_4^T) = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_2 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_5), \\ \Delta E_5^O &= -\frac{1}{4} \Delta E_3^E + \frac{3}{4} (\Delta E_1^T + \Delta E_4^T) = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_3 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4), \\ \Delta E_6^O &= -\frac{1}{4} \Delta E_3^E + \frac{3}{4} (\Delta E_2^T + \Delta E_3^T) = -\frac{1}{4} F_E a \varepsilon_3 + a F_T (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Таблица 3.5 – Положение орторомбических экстремумов (седловых точек) в координатах $(Q_\theta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$ в линейном приближении по вибронной связи.

Q_1^{OR}	Q_2^{OR}	Q_3^{OR}	Q_4^{OR}	Q_5^{OR}	Q_6^{OR}
$-\frac{1}{2}Q_1^E +$	$-\frac{1}{2}Q_1^E +$	$-\frac{1}{2}Q_2^E +$	$-\frac{1}{2}Q_2^E +$	$-\frac{1}{2}Q_3^E +$	$-\frac{1}{2}Q_3^E +$
$\frac{3}{4}(Q_1^T + Q_2^T)$	$\frac{3}{4}(Q_3^T + Q_4^T)$	$\frac{3}{4}(Q_1^T + Q_3^T)$	$\frac{3}{4}(Q_2^T + Q_4^T)$	$\frac{3}{4}(Q_1^T + Q_4^T)$	$\frac{3}{4}(Q_2^T + Q_3^T)$

Модули, рассчитанные с использованием выражений (3.17), приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Изотермический вклад подсистемы кубических ЯТ комплексов с орторомбическими минимумами адиабатического потенциала в упругие модули кристалла со структурой флюорита.

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

Видно, что выражения в таблице 3.6 отличаются от выражений, полученных для этой и других задач (см. таблицу 3.2 и 3.4). Это означает, что перед вычислением линейных констант вибронной связи мы должны сначала определить задачу ЭЯТ. Выражения для констант могут быть получены с помощью уравнения (1.20), но записанного для $T = T_1$:

$$\frac{\text{Re} k_\beta^{JT}(T_1) - i \alpha_\beta^{JT}(T_1)}{k_0} = -\frac{1}{2} \frac{[c_\beta^{JT}(T_1)]^T}{c_0} \frac{1-i}{2}. \quad (3.18)$$

Таким образом, для $T \otimes e$ задачи ЭЯТ мы имеем:

$$F_E^2 = 18 \frac{c_0 k_B T_1}{na_0^2} \frac{\alpha_E^{JT}(T_1)}{k_0}, \quad (3.19)$$

или

$$F_E^2 = 18 \frac{c_0 k_B T_1}{na_0^2} \frac{\Delta v_E^{JT}(T_1)}{v_0}, \quad (3.20)$$

для $T \otimes t_2$ задачи ЭЯТ:

$$F_T^2 = \frac{27}{4} \frac{c_0 k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\alpha_T^{JT}(T_1)}{k_0}, \quad (3.21)$$

или

$$F_T^2 = \frac{27}{4} \frac{c_0 k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\Delta v_T^{JT}(T_1)}{v_0}, \quad (3.22)$$

и для квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачи ЭЯТ:

$$F_E^2 = 288 \frac{c_0 k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\alpha_E^{JT}(T_1)}{k_0}, \quad (3.23)$$

или

$$F_E^2 = 288 \frac{c_0 k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\Delta v_E^{JT}(T_1)}{v_0}, \quad (3.24)$$

и

$$F_T^2 = 9 \frac{c_0 k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\alpha_T^{JT}(T_1)}{k_0}, \quad (3.25)$$

или

$$F_T^2 = 9 \frac{c_0 k_B T_1}{n a_0^2} \frac{\Delta v_T^{JT}(T_1)}{v_0}. \quad (3.26)$$

Следует обратить внимание, что c_0 в уравнениях (3.19), (3.20), (3.23), и (3.24) есть $(c_{11}(T_0) - c_{12}(T_0)) / 2 = c_E(T_0)$, и k_0 и v_0 определяются этим модулем, в то время как c_0 в уравнениях (3.21), (3.22), (3.25), и (3.26) является $c_{44}(T_0) = c_T(T_0)$, и им же определяются k_0 и v_0 .

3.2. Тетраэдрический ЯТ комплекс в кристалле со структурой вюрцита

Для анализа ЯТ искажений тетраэдрического комплекса рассматривают куб (см. рисунок 3.3), в который вписывается тетраэдр, и дальнейшее описание осуществляется аналогично кубическому комплексу, обсуждаемому выше. По-прежнему, тетрагональные деформации происходят вдоль ребер, а тригональные –

вдоль пространственных диагоналей куба. Как будет показано ниже, ЯТ подсистема, сформированная из комплексов с тетрагональными минимумами, АП имеет нулевой изотермический вклад в модуль c_{33} . Эксперименты, выполненные на кристалле CdSe:Cr^{2+} , показали, что аномалий релаксационной природы для волны, связанной с этим модулем (продольной волны, распространяющаяся вдоль гексагональной оси), не наблюдается. Отсюда следует вывод, что минимумы АП комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ имеют тетрагональную симметрию и изотермические модули в случаях $T \otimes t_2$ и $T \otimes (e + t_2)$ задач ЭЯТ на данном этапе можно не рассматривать.

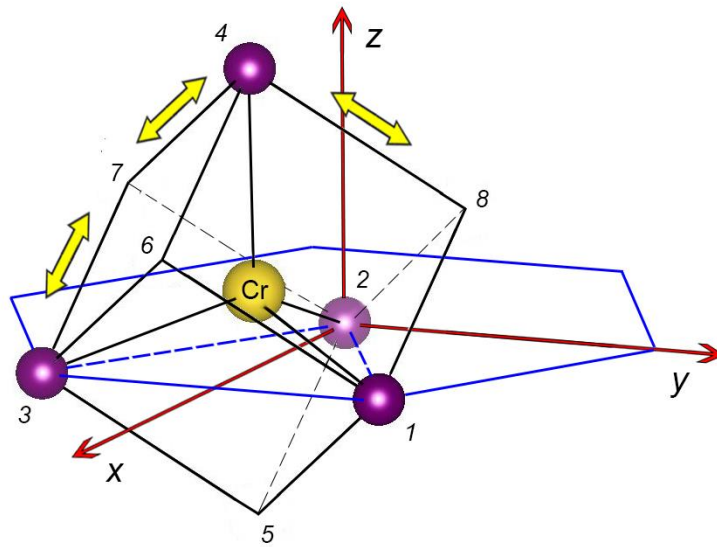


Рисунок 3.4. Тетраэдрический комплекс CrSe_4 в кристалле CdSe , имеющем структуру вюрцита. Ион Cr^{2+} (желтый) изовалентно замещает ион кадмия в узле решетки, изображенной на рисунке 2.2. Он окружен четырьмя ионами селена по углам куба, в который вписан тетраэдр. Стрелками показаны декартовы оси координат, в которых задаются тензоры деформаций и модулей упругости, двойными стрелками – направления тетрагональных деформаций.

3.2.1. $T \otimes e$ задача ЭЯТ

Как и в случае кубического ЯТ комплекса, поверхности АП представляют собой три независимых параболоида, заданных в тетрагональных координатах Q_g, Q_ε (см. стр. 64 в [3]), потенциальная энергия комплекса, обусловленная

симметризованными смещениями ядер, задается уравнениями (3.1) - (3.3), а координаты минимумов АП приведены в таблице 3.1. При этом следует отметить, что направления тетрагональных деформаций (см. рисунок 3.4) не совпадают с осями декартовой системы координат, как это имеет место в кубическом кристалле (см. рисунок 3.1). Для того, чтобы воспользоваться уравнениями (3.1)-(3.3), рассмотрим изменения длин ребер $b_1 = |\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_2|$, $b_2 = |\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_2|$ и $b_3 = |\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_2|$, возникающие при прохождении ультразвуковой волны в кристалле и создающей относительные деформации ε_i (определением их является уравнение (1.11a)). В результате, уравнения, аналогичные системе (3.9), имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_2: \quad \Delta E_1 &= -F_E \left(a_h \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon_1 + \frac{a_h}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{a_h}{3} \varepsilon_5 \right), \\ \mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_2: \quad \Delta E_2 &= -F_E \left(\frac{a_h}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{a_h}{2} \varepsilon_2 + \frac{a_h}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{a_h}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{a_h}{6} \varepsilon_5 - \frac{a_h}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right), \\ \mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_2: \quad \Delta E_3 &= -F_E \left(\frac{a_h}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{a_h}{2} \varepsilon_2 + \frac{a_h}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 + \frac{a_h}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{a_h}{6} \varepsilon_5 + \frac{a_h}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right), \end{aligned} \quad (3.27)$$

где a_h - параметр решетки (он же - ребро тетраэдра, он же диагональ грани куба). Изотермические модули, рассчитанные с помощью этих уравнений, а также уравнений (1.12)-(1.14), представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Изотермический вклад подсистемы тетраэдрических ЯТ комплексов с тетрагональными минимумами адиабатического потенциала в упругие модули кристалла со структурой вюрцита.

$(c_{11}^{JT})^E$	$(c_{22}^{JT})^E$	$(c_{33}^{JT})^E$	$(c_{44}^{JT})^E$	$(c_{55}^{JT})^E$	$(c_{66}^{JT})^E$
$-\frac{1}{36} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{1}{18} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$	0	$-\frac{1}{18} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{1}{18} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{1}{36} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$

3.3. Краткие выводы к главе

1. Получены выражения для изотермического вклада ЯТ подсистемы в модули упругости кристалла кубических и гексагональных кристаллов.

2. Показано, что этот вклад зависит от симметричных свойств глобальных минимумов АП, то есть выражения, полученные для $T \otimes e$ задачи ЭЯТ, будут справедливы и для $E \otimes e$ задачи, поскольку вклад вибронного взаимодействия в гамильтониан одинаков для этих случаев, а значит, и добавка в потенциальную энергию комплекса, входящая в статсумму, будет идентичной.

3. Составлена таблица 3.8 для определения симметричных свойств глобальных минимумов АП для кубических (и тетраэдрических) комплексов в кубических кристаллах.

4. С помощью предложенной методики, основанной на расчёте изменений длин рёбер и пространственных диагоналей куба, вызванных деформациями различного типа, можно составить аналогичные таблицы для кубических, тетраэдрических и орторомбических комплексов в кристаллах другой симметрии.

Таблица 3.8 – Изотермический вклад подсистемы кубических и тетраэдрических ЯТ комплексов в упругие модули кубического кристалла.

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

4. Исследование механизмов релаксации системы ЯТ комплексов на примере кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$

Приводится методика определения механизмов релаксации ЯТ подсистемы и параметров, их характеризующих, на основе экспериментальных данных о температурной зависимости времени релаксации. Использование методики продемонстрировано на примере исследования динамики системы ЯТ комплексов в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ в интервале 4-120 К на частотах 39 – 56 МГц. Материал данной главы опубликован в работах [А3] и [А4].

4.1. Температурная зависимость времени релаксации. Общие формулы

Выражения, необходимые для построения температурной зависимости времени релаксации, получаются из уравнения (1.20). Мы будем преобразовывать это уравнение, записанное относительно вклада ЯТ подсистемы в динамические модули упругости, а не в комплексное волновое число. В принципе и то, и другое рассмотрение вполне допустимо, но на каком-то из них надо остановиться. Таким образом, исходное уравнение, записанное не для всего кристалла, а только для вклада ЯТ подсистемы имеет вид

$$\frac{c_{\beta}^{JT}}{c_0} = \frac{\left(c_{\beta}^{JT}\right)^T}{c_0} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4.1)$$

Необходимо сделать важное пояснение. Вклад ЯТ подсистемы в модули упругости c_{β}^{JT} по сути является малой добавкой, которая в уравнении (1.20) обозначена как Δc_{β} , а c_0 как в уравнении (1.20), так и в (4.1), является фиксированным значением модуля, характеризующего кристалл в целом, и определенным при некоторой температуре $T = T_0$, т.е., $c_0 = c_{\beta}(T_0)$. Далее мы учитываем то, что изотермические модули обратно пропорциональны температуре (см. таблицу 3.8) и вводим параметр T_1 , характеризующий температуру, при

которой $\omega\tau=1$. Очевидно, T_1 зависит от частоты, на которой проводятся измерения. Введя T_1 , уравнение (4.1) можно записать в виде

$$\frac{c_{\beta}^{JT}(T)}{c_0} = -2 \frac{\text{Im}[c_{\beta}^{JT}(T_1)] \cdot T_1}{c_0 \cdot T} \frac{1-i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} = 2 \frac{\text{Re}[c_{\beta}^{JT}(T_1)] \cdot T_1}{c_0 \cdot T} \frac{1-i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}. \quad (4.2)$$

В этом уравнении учтено, что изотермические модули (c_E, c_{44}, c_L) отрицательны, поэтому вклад ЯТ подсистемы в действительную часть динамического модуля кристалл отрицателен, а в мнимую – положителен. Уравнение (4.2) можно записать отдельно для действительной и мнимой частей и, решив относительно τ , получить следующие формулы для построения температурной зависимости времени релаксации на основании данных о температурных зависимостях поглощения (мнимой части) и фазовой скорости (действительной части динамического модуля упругости):

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{\text{Im}c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1}{\text{Im}c_{\beta}^{JT}(T) \cdot T} \pm \sqrt{\left[\frac{\text{Im}c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1}{\text{Im}c_{\beta}^{JT}(T) \cdot T} \right]^2 - 1} \right\}, \quad (4.3)$$

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\left[\frac{\text{Re}c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1}{\text{Re}c_{\beta}^{JT}(T) \cdot T} \right] - 1}. \quad (4.4)$$

В уравнении (4.3) знаки перед квадратным корнем выбираются исходя из того, что при понижении температуры время релаксации увеличивается, т.е., знак «+» берется для $T < T_1$, а знак «-» - для $T > T_1$. Уравнение, аналогичное (4.3), было использовано и в ранних работах по ультразвуковым исследованиям ЭЯТ, но вместо T_1 стояла величина T_m , соответствующая температуре максимума поглощения. Это подтверждает формула (14а) в классической работе [15] и формула (2) в более позднем исследовании [16].

В чем проблема? Рассмотрим функциональную зависимость мнимой части динамического модуля от температуры и перепишем уравнение (4.2) в следующем виде

$$\frac{c_{\beta}^{JT}(T)}{c_0} = -2 \frac{\text{Im}[c_{\beta}^{JT}(T_1)] \cdot T_1}{c_0 \cdot T} \frac{1-i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} = \frac{C}{T} \frac{(-1+i\omega\tau)}{1+(\omega\tau)^2} = \frac{C}{T} \cdot (f_1 + if_2), \quad (4.5)$$

где C - положительная константа, $f_1 = -1/[1+(\omega\tau)^2]$, а $f_2 = \omega\tau/[1+(\omega\tau)^2]$.

Графики зависимостей f_1 и f_2 от $\omega\tau$ приведены на рисунке 4.1. Он построен таким образом, что учтена качественная зависимость параметра $\omega\tau$ от температуры: при повышении температуры этот параметр уменьшается. Полная зависимость от температуры действительной и мнимой составляющих ЯТ вклада в динамические модули упругости представляется кривыми, показанными на рисунке 4.1 и умноженными на гиперболу C/T . В результате этого возникают зависимости, похожие на кривые 1 и 2 на рисунке 4.1, но несколько измененные по форме и смещенные в область низких температур. Физическая причина такого смещения – зависимость от температуры изотермического модуля упругости.

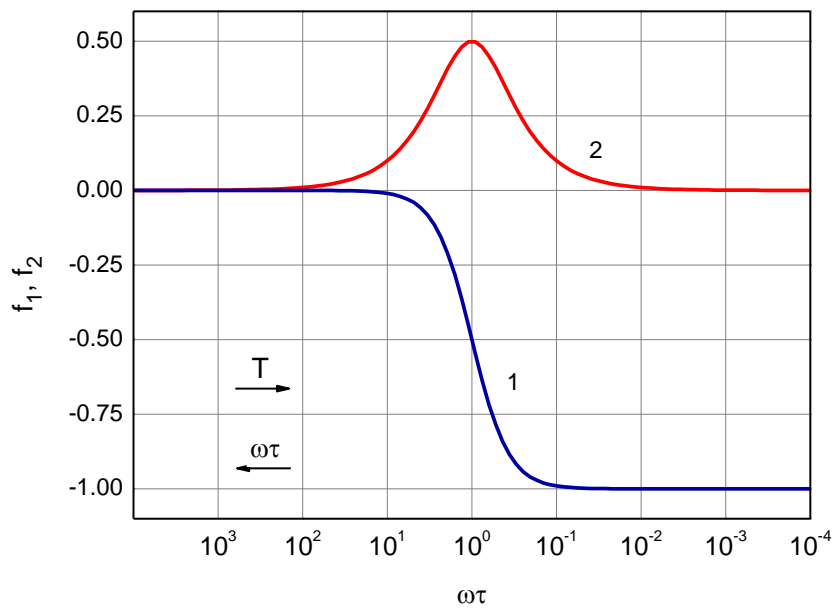


Рисунок 4.1 – Зависимость функций f_1 и f_2 от параметра временной дисперсии $\omega\tau$

Отметим, что T_1 и T_m действительно могут быть близкими величинами, но только в случае, когда пик поглощения на температурной зависимости очень узок. Для этого необходима сильная зависимость времени релаксации от температуры. Как будет ясно из нашего последующего изложения, такое возможно, когда в области $\omega\tau \approx 1$ доминирующим механизмом релаксации является термическая активация, что наблюдается при относительно высоких температурах. При низких температурах этот механизм неэффективен, а определяющую роль играет

квантовое туннелирование, обладающее существенно более слабой температурной зависимостью. Таким образом, если пик поглощения обнаруживается при относительно высоких температурах (30 К и выше), можно пренебречь отличием T_1 от T_m , а при более низких температурах использование формул (4.3) и (4.4) является не просто предпочтительным, а обязательным. Насколько нам известно, впервые учет температурной зависимости изотермического модуля от температуры при определении времени релаксации из данных ультразвукового эксперимента был осуществлен в работе [76], т.е., более чем через 40 лет после начала подобных исследований. Особенно важным использование точного выражения, а не приближенного, необходимо, когда целью исследования является получение количественной информации о физических величинах, характеризующих ЯТ подсистему. Такую задачу на этапе раннего исследования ЭЯТ с помощью ультразвуковых методов не ставили, а ограничивались лишь оценками величин линейных констант вибронной связи и параметров, характеризующих различные механизмы релаксации.

Однако следует отметить, что применение формул (4.3) и (4.4) имеет некоторое затрудняющее обстоятельство. В них фигурирует вклад ЯТ подсистемы, в то время как в эксперименте измеряются температурные изменения величин, характеризующих кристалл в целом. Если представить динамический модуль упругости кристалла в виде суммы

$$c_{\beta} = c_{\beta}^{JT} + c_{\beta}^b, \quad (4.6)$$

где c_{β}^b - фоновый модуль (background), включающий в себя вклады от всех подсистем кристалла, кроме ЯТ подсистемы, то для обработки экспериментальных данных, на фоне зависимости $c_{\beta}^b(T)$ необходимо выделить интересующий нас ЯТ вклад. Эта задача решается в каждом отдельном случае по-своему. Наиболее часто встречающиеся мы рассмотрим на двух конкретных примерах.

4.2. Температурная зависимость времени релаксации в $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, механизмы релаксации и параметры, их определяющие

Температурные зависимости действительной и мнимой составляющих динамического модуля упругости $c_L = c_{44} + (c_{11} + c_{12})/2$ в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и номинально чистом CaF_2 показаны на рисунке 4.2. То, относительно какого уровня показаны изменения составляющих модуля, требует подробного описания, которое мы приведем для общего случая, не конкретизируя тензорную компоненту модуля.

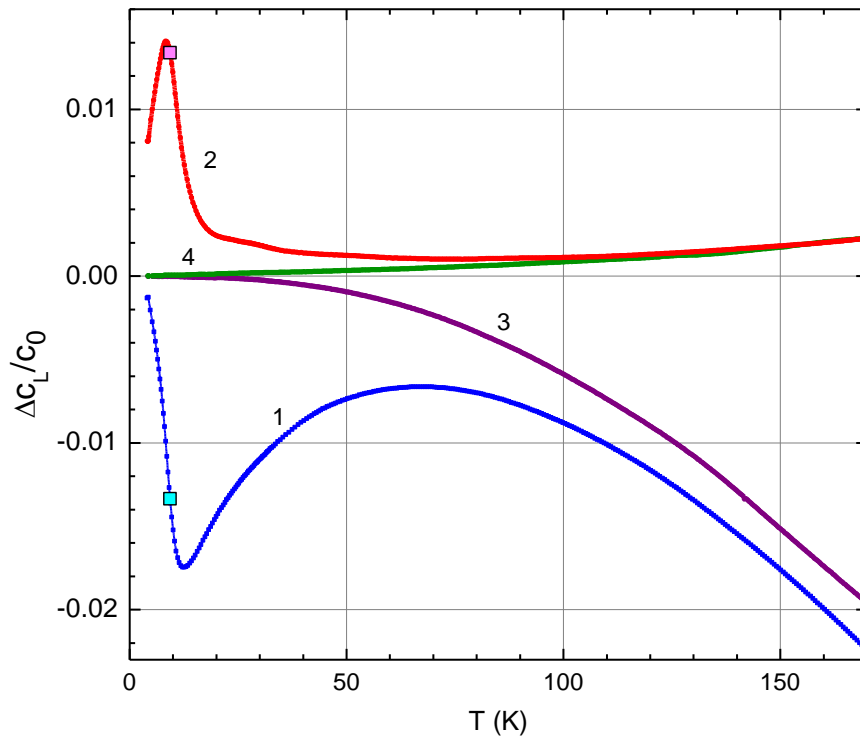


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости действительных (кривые 1 и 3) и мнимых (2 и 4) частей модуля упругости c_L в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ (1 и 2) и CaF_2 (3 и 4), измеренные на частоте 54 МГц. Для кристалла CaF_2 $\Delta c_L = c_L(T) - c_L(T_0)$, $c_0 = c_L(T_0)$, $T_0 \rightarrow 0$. Квадратные символы соответствуют значениям модуля

при $T = T_1$.

Во-первых, учтем то, что при высоких температурах, таких что $\omega\tau \ll 1$, вклад ЯТ подсистемы в мнимую составляющую модуля пропорционален малому параметру $\omega\tau$, уменьшающемуся с ростом температуры. Кроме того, имеется еще

температурная зависимость изотермического модуля $(c_{\beta}^{JT})^T \propto 1/T$.

Следовательно, при $T_2 \gg T_1$ ЯТ вклад пренебрежимо мал, и мы можем положить $\text{Im}c_{\beta}(T_2) \approx \text{Im}c_{\beta}^b(T_2)$. Динамический модуль номинально чистого кристалла обозначить как c_{β}^p . Можно положить $c_{\beta}^p(T) = c_{\beta}^b(T)$, хотя надо помнить, что воспроизвести идентичные условия выращивания примесного и номинально чистого кристаллов, строго говоря, невозможно.

Основываясь на вышеизложенном, положим

$$\text{Im}c_{\beta}(T_2) \approx \text{Im}c_{\beta}^p(T_2). \quad (4.7)$$

Если изменения $\text{Im}c_{\beta}(T)$ и $\text{Im}c_{\beta}^p(T)$ измерены относительно уровня, соответствующего температуре $T = T_0'$ (неважно какой именно T_0' , главное, чтобы она была одна и та же для обеих зависимостей), обозначим эти изменения как $\delta c_{\beta} = c_{\beta}(T) - c_{\beta}(T_0')$ и $\delta c_{\beta}^p = c_{\beta}^p(T) - c_{\beta}^p(T_0')$, то при ином выборе T_0

$$\Delta \text{Im}c_{\beta} = \text{Im}\delta c_{\beta}(T) - \text{Im}\delta c_{\beta}^p(T_0) + \text{Im}\delta c_{\beta}^p(T_0') + [\text{Im}\delta c_{\beta}^p(T_2) - \text{Im}\delta c_{\beta}(T_2)]. \quad (4.8)$$

Кривые на рисунке 4.2 построены следующим образом. Сначала для примесного и номинально чистого кристаллов построены кривые $\delta c_L(T)/c_0$ и $\delta c_L^p(T)/c_0$ относительно $T_0' = 4$ К. Далее кривые для номинально чистого кристалла были перестроены так, что $\Delta c_L^p(T) = c_L^p(T) - c_L^p(T_0)$, где за $c_L^p(T_0)/c_0$ приняты значения, полученные экстраполяцией $c_L^p(T)/c_0$ на $T \rightarrow 0$. Обратим внимание, что это сделано для действительной и мнимой частей модуля. После этого для $\text{Im}c_L(T)$ учтено выражение (4.8), в котором принято $T_2 = 170$ К. Описание кривой 1 будет приведено позднее.

На рисунке 4.2 приведен пример кривых, полученных при измерениях продольной волны, распространяющейся в направлении [110], но такую же процедуру можно реализовать для волн других поляризаций и, соответственно, получить данные для других модулей. Эти массивы данных уже можно использовать для построения температурной зависимости времени релаксации по

выражению (4.3) и вычисления линейных вибронных констант с помощью (3.19), (3.21), (3.23), (3.25). Значения $\text{Im}c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1 / c_0$ и $\alpha_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1 / k_0$, входящие в приведенные выше выражения, определяются также с использованием экспериментальных данных. Для их нахождения строятся зависимости $\text{Im}c_{\beta}^{JT}(T) \cdot T / c_0$ и $\alpha_{\beta}^{JT}(T) \cdot T / k_0$. Умножая на температуру ЯТ вклад, мы исключаем температурную зависимость, обусловленную изотермическим модулем, и остается только зависимость от $\omega\tau(T)$, которая имеет максимум при $T = T_1$. На рисунке 4.3 приведена такая зависимость в области релаксационного пика поглощения. Символами показаны экспериментальные данные, а линией – подгоночная кривая, заданная зависимостью $F(T) = 0.1245 - 0.008 \cdot (T - 9.31)^2$, из которой следует, что в данном случае $T_1 = 9.31$ К, а $\text{Im}c_L^{JT}(T_1) \cdot T_1 / c_0 = 0.1245$ К.

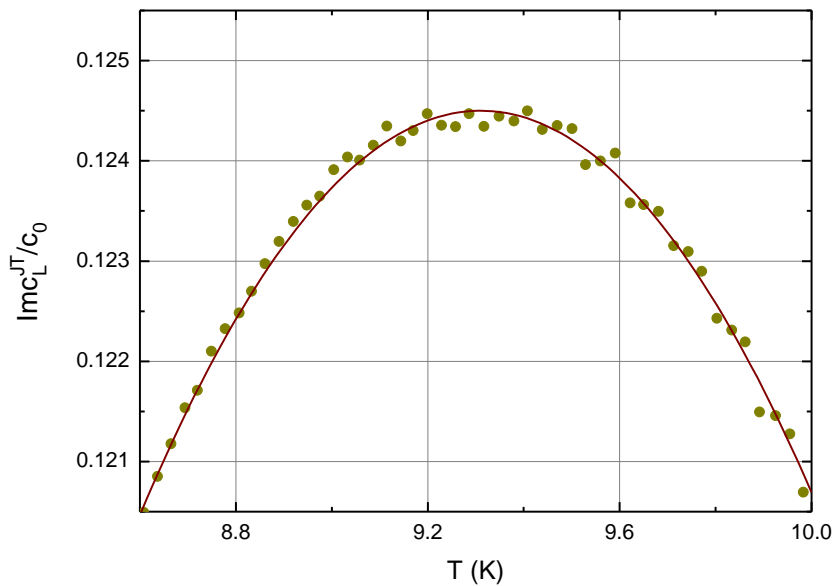


Рисунок 4.3 – Символами показаны экспериментальные данные температурной зависимости $\text{Im}c_L^{JT}(T) \cdot T / c_0$ в области релаксационного пика, полученные на кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ на частоте 54 МГц. Сплошная линия - и модельная кривая

$$F(T) = 0.1245 - 0.008 \cdot (T - 9.31)^2.$$

Время релаксации, рассчитанное с помощью выражения (4.3) и данных, полученных для продольного модуля на частотах 54 и 158 МГц, приведены на

рисунке 4.4 (кривые 1 и 2). Видно, что они достаточно близки при температурах выше 10 К.

В принципе, время релаксации не зависит от поляризации и частоты волны, поэтому все кривые, измеренные на разных частотах и волнах разной поляризации, должны совпадать в пределах погрешности измерений. Однако в данном конкретном случае при температурах выше пика релаксационного поглощения наблюдается «плечо», которое, очевидно, связано с проявлением дефектов другого типа. Можно предположить, что это влияние ионов Cr^{3+} , которые также имеют триплетное орбитальное состояние, и, помимо Cr^{2+} , наблюдались в образцах $\text{SrF}_2:\text{Cr}$ в экспериментах по ЭПР [77]. По определенной ранее величине T_1 было установлено значение $\text{Im}\Delta c_L(T_1)/c_0$, которое на рисунке 4.2, отмечено квадратным символом. Видно, что температура T_1 заметно отличается от T_m .

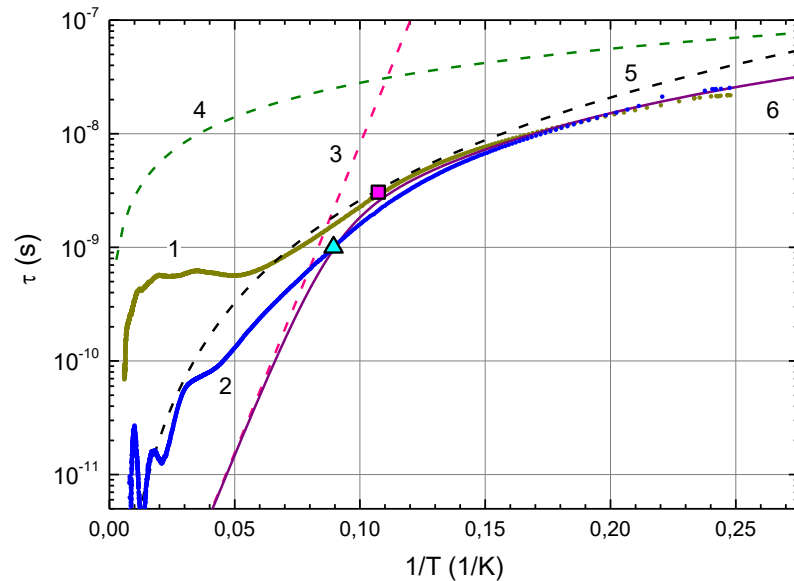


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость времени релаксации ЯТ подсистемы в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$. Кривые 1 и 2 рассчитаны с использованием формулы (4.3) и экспериментальных данных $\Delta c_L(T)$, полученных на частотах 54 и 158 МГц, соответственно. Кривая 3 – время релаксации, рассчитанное по формуле

$$\tau_a = 0.3 \cdot 10^{-13} \exp(125/T) \text{ (с)}, \text{ кривая 4 -- } \tau_t = 2.8 \cdot 10^{-7} T^{-1} \text{ (с)}, \text{ кривая 5 --}$$

$$\tau_R = 2.6 \cdot 10^{-6} T^{-3}, \text{ кривая 6 -- } \tau = (\tau_a^{-1} + \tau_t^{-1} + \tau_R^{-1})^{-1}. \text{ Квадратный и треугольный}$$

символы соответствует $\tau(T_1^{-1})$ для частот 54 и 158 МГц.

Экспериментальные кривые $\tau(T^{-1})$ были промоделированы с использованием механизмов релаксации, которые обсуждал Стурж в обзоре [2], ссылаясь на работу [78]. Это активационный (с временем релаксации τ_a), туннельный (τ_t) и двухфононный, в определенном смысле аналогичный рамановскому, (τ_R):

$$\tau_a = \tau_0 \exp(V_0 / T), \quad (4.9)$$

$$\tau_t = (BT)^{-1}, \quad (4.10)$$

$$\tau_R = \left[(B / \Theta^2) T^3 \right]^{-1}, \quad (4.11)$$

где фигурируют константы V_0 - энергия активации, τ_0 (τ_0^{-1} - частота попыток), Θ (размерности температуры) и B . Для последней в литературе встречается два определения (см., например, [78] с размерностью времени и [2]. Мы будем использовать определение Стуржа [2], т.е. скорость релаксации пропорциональна B , а не время релаксации.

Отметим, что мы в данной работе интерпретируем полученные кривые с использованием механизмов релаксации, характеризуемых временами, приведенными в уравнениях (4.9)-(4.11). В литературе встречается еще обсуждение механизма, скорость релаксации которого пропорциональна T^7 [19]. Для нас наиболее важными являются активационный и туннельный ($\tau^{-1} \propto T$). Первый (высокотемпературный) связан с потенциальным барьером $\approx V_0$ - характеристикой АП, а второй определяет уровень поглощения и линейный ход фазовой скорости (на температурной зависимости) при низких температурах. Механизмы, скорость релаксации которых $\propto T^3$ и $\propto T^7$, существенны в области промежуточных температур и в настоящее время имеют лишь академический интерес.

После определения величины $\text{Im} c_L^{JT}(T_1) \cdot T_1 / c_0$, имеется возможность построить зависимость $\text{Re} \Delta c_L(T) / c_0$, которая содержит $\text{Re} \Delta c_L(T) = \text{Re} c_L^{JT}(T) + \text{Re} \Delta c_L^p(T)$. Как уже было отмечено, $\text{Re} \Delta c_L^p(T) / c_0$ на рисунке 4.2 построена таким образом, что в пределе нулевой температуры $\text{Re} \Delta c_L^p(T) / c_0 \rightarrow 0$. В то же время, из уравнения (4.1) следует, что

$\text{Im}c_L^{JT}(T_1)/c_0 = -\text{Re}c_L^{JT}(T_1)/c_0$. Таким образом, кривая $\text{Re}\Delta c_L(T)/c_0$ должна быть сдвинута по вертикали на рисунке 4.2 так, чтобы выполнялось соотношение $\text{Re}\Delta c_L(T_1)/c_0 = \text{Re}\Delta c_L^p(T_1)/c_0 - \text{Im}\Delta c_L^{JT}(T_1)/c_0$. Именно так она и представлена на рисунке 4.2. В таком случае вклад ЯТ подсистемы имеет вид $\text{Re}\Delta c_L^{JT}(T)/c_0 = \text{Re}\Delta c_L(T)/c_0 - \text{Re}\Delta c_L^p(T)/c_0$, что вместе с мнимой частью $c_L^{JT}(T)/c_0$ показано на рисунке 4.5 кривыми 1 и 2. Измерения поглощения и фазовой скорости являются независимыми экспериментами, поэтому параметры, характеризующие ЯТ подсистему и определенные в этих двух вариантах ультразвукового эксперимента, должны совпадать с точностью до погрешностей измерений. Для такой проверки были построены модельные кривые $\text{Im}c_L^{JT}(T)/c_0$ и $\text{Re}c_L^{JT}(T)/c_0$, явный вид которых был задан уравнением (4.2), а время релаксации определялось кривой 6, приведенной на рисунке 4.2. Эти модельные кривые показаны на Рисунке 4.5. Видно, что в области низких температур (ниже 10 К), где «плечо» не искажает зависимость, обусловленную ЭЯТ, модельные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Подчеркнем, что никаких других подгоночных параметров использовано не было.

Из материала, изложенного в параграфе 4.2, можно сделать важные выводы. Первое. Рассмотренные Стуржем механизмы релаксации в действительности хорошо описывают проявление ЭЯТ в ультразвуковом эксперименте. И второе. Самым «низкотемпературным» механизмом релаксации является тот, скорость релаксации которого пропорциональна первой степени температуры $\tau_i^{-1} = B \cdot T$. Линейная по температуре скорость релаксации приводит к фиксированному (отличному от нуля) вкладу ЯТ подсистемы в поглощение ультразвука при температурах, стремящихся к нулю, и линейному по температуре вкладу ЯТ подсистемы в фазовую скорость. Действительно, в пределе $T \rightarrow 0$ (или $\omega\tau \rightarrow \infty$) из уравнения (4.5) имеем

$$\lim_{\omega\tau \rightarrow \infty} \frac{\text{Im}c_\beta^{JT}}{c_0} = 2 \frac{\text{Im}[c_\beta^{JT}(T_1) \cdot T_1]}{c_0 T} \frac{1}{\omega\tau} = 2 \frac{\text{Im}[c_\beta^{JT}(T_1) \cdot T_1] B}{c_0 \omega}, \quad (4.12)$$

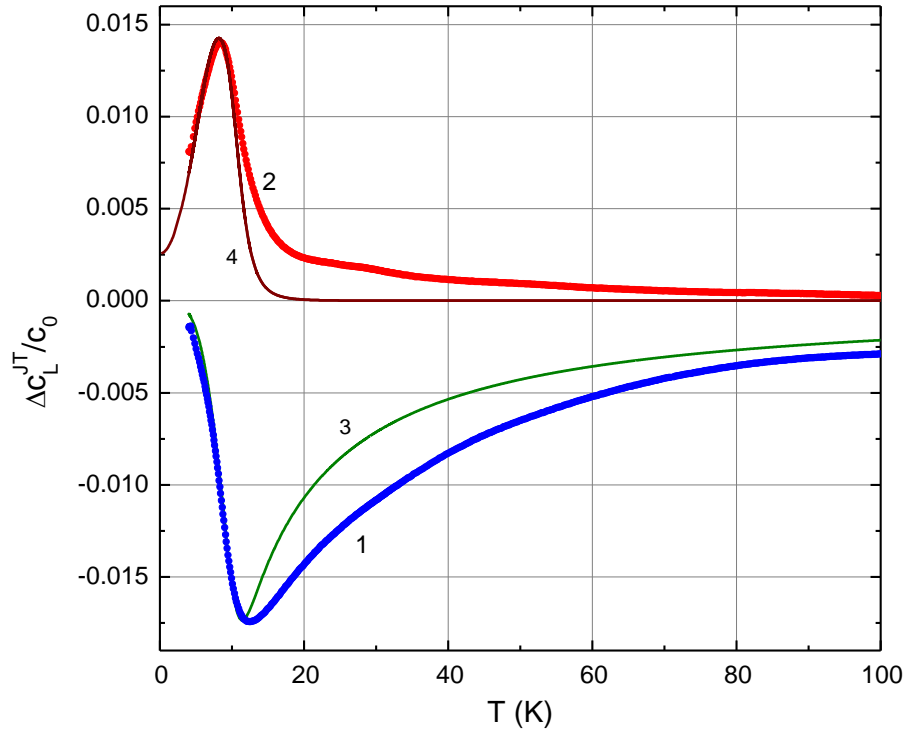


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости ЯТ вкладов в действительную (кривая 1) и мнимую (2) части модуля упругости c_L в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, измеренные на частоте 54 МГц, и модельные кривые, рассчитанные по формулам (4.2) (кривая 3 и 4) с механизмами релаксации, параметры которых приведены в подписи к рисунку 4.4.

$$\lim_{\omega\tau \rightarrow \infty} \frac{\text{Re} c_{\beta}^{JT}}{c_0} = 2 \frac{\text{Re} [c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1]}{c_0 T} \frac{1}{(\omega\tau)^2} = 2 \frac{\text{Re} [c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1]}{c_0} \frac{B^2}{\omega^2} T. \quad (4.13)$$

Остальные механизмы релаксации, скорость которых пропорциональна более высокой степени температуры или имеет экспоненциальную зависимость, в пределе нулевой температуры стремятся к нулю.

Измерения, в результате которых строились зависимости, аналогичные приведенным на рисунке 4.4 и 4.5, проводились с использованием разных мод на различных частотах: c_L (26, 54 и 158 МГц), c_{44} (39 МГц) и c_E (55 МГц). Значения констант, получившихся в результате подгонки экспериментальных кривых, следующие: $V_0 = 125 \pm 3 \text{ K} = 87 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, $B^{-1} = (3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-1} \text{ c} \cdot \text{K}$,

$(B / \Theta^2)^{-1} = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \text{ c} \cdot \text{K}^2$. Отметим важность числовых значений

параметров, характеризующих механизмы релаксации. В результате обработки экспериментальных данных они имеют более высокую точность, чем константы вибронной связи, поскольку в выражения для определения последних (см., например, уравнения (3.19)-(3.26)) входит концентрация ЯТ центров, которая определяется с меньшей точностью, чем изменения поглощения и фазовой скорости (здесь важно помнить, что в упомянутые выражения входит не концентрация конкретной примеси, а концентрация ЯТ ионов в данном зарядовом состоянии, что и создает трудности с ее экспериментальным определением). Параметры, значения которых определяются в эксперименте независимо от концентрации ЯТ комплексов, дают возможность проводить количественное сравнение проявления ЭЯТ в разных кристаллах с различными ЯТ центрами. Именно такими параметрами являются константы, которые характеризуют времена релаксации: V_0 , τ_0 , Θ и B .

4.3. Температурная зависимость времени релаксации в $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$

Вторым примером проявления ЭЯТ служит кристалл, рассмотренный ранее, но с примесью ионов никеля Ni^{2+} . Так же, как и для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Cr}$, в образце $\text{CaF}_2:\text{Ni}$ были обнаружены аномалии поглощения и фазовой скорости во всех исследованных модах c_L , c_{44} и, что в соответствии с таблицей 3.8, указывает на орторомбическую симметрию глобальных минимумов АП. Отличительной особенностью экспериментальных кривых, полученных на этом образце, является то, что аномалии релаксационного типа наблюдаются при более высоких температурах (см. рисунок 4.6)), а при низких температурах, как это видно на рисунке 4.7, кривые поглощения и дисперсии явно показывают асимптотический характер, описанный уравнениями (4.12) и (4.13): выход на константу и линейную зависимость, соответственно. В данном случае определить параметры, характеризующие механизмы релаксации, а значит и уровень поглощения при низких температурах и линейный ход кривой дисперсии, оказывается более

точным с помощью зависимости $\text{Re}[\Delta c_\beta(T)]/c_0$, а не $\text{Im}[\Delta c_\beta(T)]/c_0$, как это было описано в параграфе 4.2.

Рассмотрим построение температурной зависимости времени релаксации на примере экспериментальных данных, приведенных на рисунке 4.6. Для того, чтобы определить вклад ЯТ подсистемы в модули упругости, представим изменения действительных составляющих модуля c_{44} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ni}$ и CaF_2 относительно уровня, который был бы при $T = 0$ К. Методом подгонки определим линейные зависимости кривых 1 и 3 на рисунке 4.6, найдем числовые значения их пересечения с осью y и вычтем эти значения из функций, задающих кривые 1 и 3 (т.е., определенных относительно уровня при $T_0 = 4$ К. В результате имеем зависимости, показанные на рисунке 4.7. ЯТ вклад в действительную составляющую модуля c_{44} будет найден из измерений на примесном и номинально чистом кристалле

$$\frac{c_{44}^{JT}(T)}{c_0} = \frac{\Delta c_{44}(T)}{c_0} - \frac{\Delta c_{44}^p(T)}{c_0}, \quad (4.14)$$

где символ Δc подразумевает изменение величины c относительно уровня, определенного при $T \rightarrow 0$ К.

Для нахождения температурной зависимости времени релаксации построим график функции

$$f_1(T) = \left[\text{Re} c_{44}^{JT}(T) \cdot T / c_0 \right] \cdot \left[\text{Re} c_{44}^{JT}(T_2) \cdot T_2 \right]^{-1}, \quad (4.15)$$

определенной с помощью уравнения (4.5). При этом будем считать, что условие $\omega\tau \ll 1$ (или $T \gg T_1$) уже выполняется при $T_2 = 100$ К. Уровень $f_1 = -0.5$ соответствует $T = T_1$, а нахождение значения $\text{Re} c_{44}^{JT}(T_1) \cdot T_1 / c_0$ позволяет при помощи уравнений (4.12) и (4.13) рассчитать $B = 5.8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и асимптотическое значение мнимой составляющей модуля c_{44} $\text{Im} c_{44}^{JT}(T \rightarrow 0) / c_0 = 3.7 \cdot 10^{-3}$.

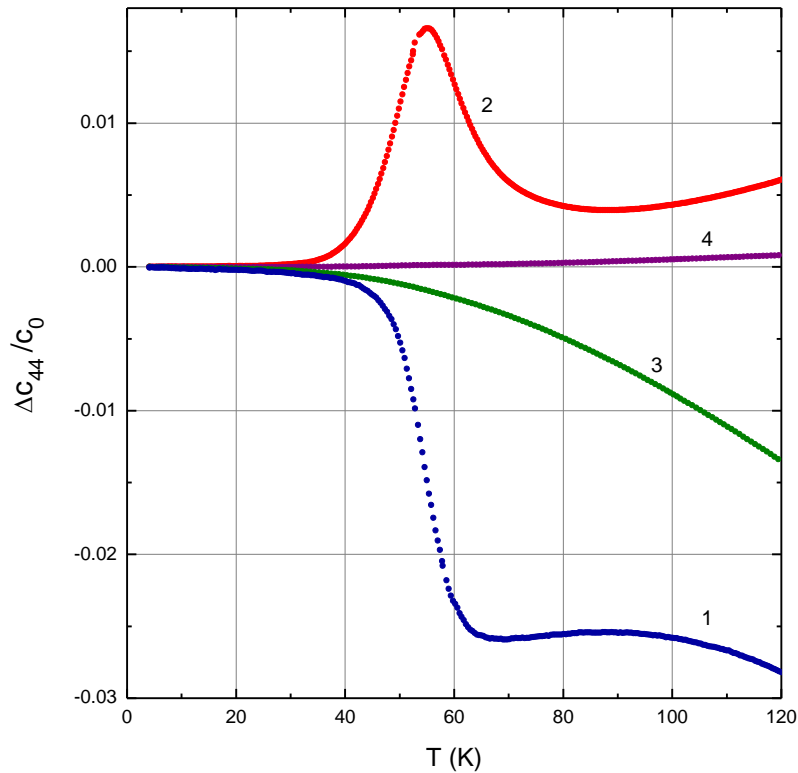


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости действительных (кривые 1 и 3) мнимых (2 и 4) частей модуля упругости c_{44} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ (1 и 2) и CaF_2 (3 и 4), измеренные на частоте 52.8 МГц. $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_{44}(T_0)$, $c_0 = c_{44}(T_0)$, $T_0 = 4$ К.

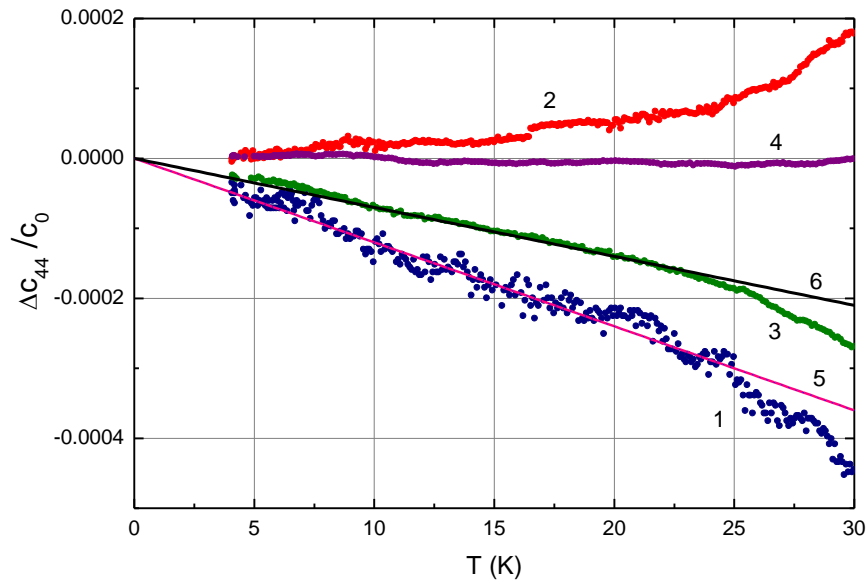


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости, изображенные на рисунке 4.6, но представленные в области низких температур и при $T_0 \rightarrow 0$ К. Линии 5 ($f_5(T) = -1.2 \cdot T \cdot 10^{-5}$) и 6 ($f_6(T) = -0.7 \cdot T \cdot 10^{-5}$) проведены для определения асимптотики зависимостей 1 и 3.

На данном этапе есть вся необходимая информация для того, чтобы построить температурную зависимость времени релаксации на основе данных о $\text{Re}c_{44}^{JT}(T)/c_0$ с использованием выражения (4.4), однако, сначала мы найдем $\text{Im}c_{44}^{JT}(T)/c_0$, определим $\tau(T)$ на основе этих данных с помощью уравнения (4.3), и сравним температурные зависимости, полученные из экспериментальных данных о дисперсии и поглощении ультразвука.

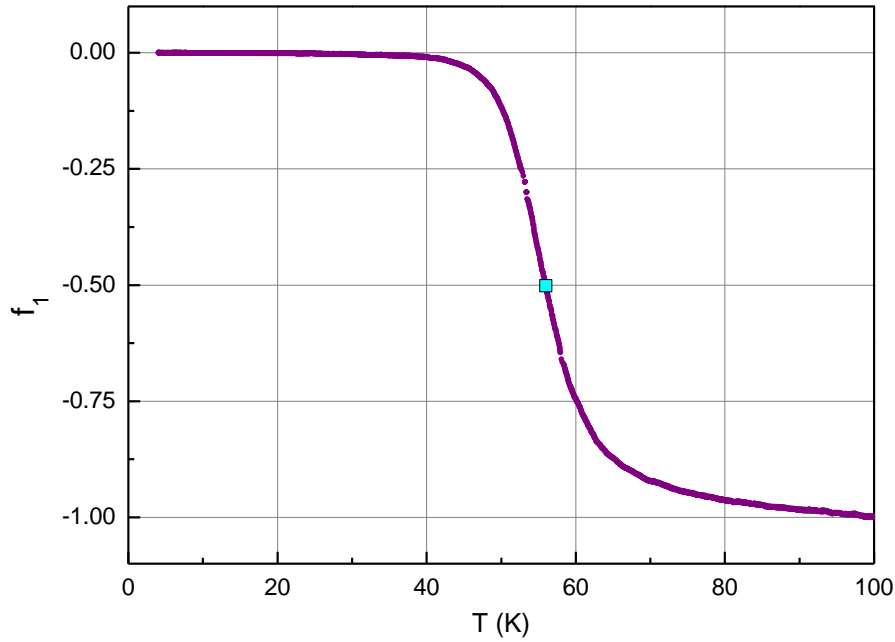


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость

$f_1(T) = \left[\text{Re}c_{44}^{JT}(T) \cdot T / c_0 \right] \cdot \left[\text{Re}c_{44}^{JT}(T_2) \cdot T_2 \right]^{-1}$. Квадратный символ соответствует уровню $f_1(T_1) = -0.5$ при $T_1 = 56$ К . $T_2 = 100$ К .

ЯТ вклад по-прежнему будем определять, с помощью уравнения (4.6), но на $\text{Im}c_{44}^b(T)$ будут наложены определённые условия. Для формирования фонового модуля воспользуемся данными, которые уже получили для c_{44}^{JT}/c_0 :

$$\text{Im} \frac{c_{44}^{JT}(T \rightarrow 0)}{c_0} = \text{Im} \frac{\Delta c_{44}(T \rightarrow 0)}{c_0} - \text{Im} \frac{\Delta c_{44}^b(T \rightarrow 0)}{c_0} = 3.7 \cdot 10^{-3}, \quad (4.16)$$

$$\text{Im} \frac{c_{44}^{JT}(T_1)}{c_0} = \text{Im} \frac{\Delta c_{44}(T_1)}{c_0} - \text{Im} \frac{\Delta c_{44}^b(T_1)}{c_0} = -\text{Re} \frac{c_{44}^{JT}(T_1)}{c_0} = 0.0097, \quad (4.17)$$

$$\operatorname{Im} \frac{\Delta c_{44}^b(T \gg T_1)}{c_0} = \operatorname{Im} \frac{\Delta c_{44}(T \gg T_1)}{c_0}. \quad (4.18)$$

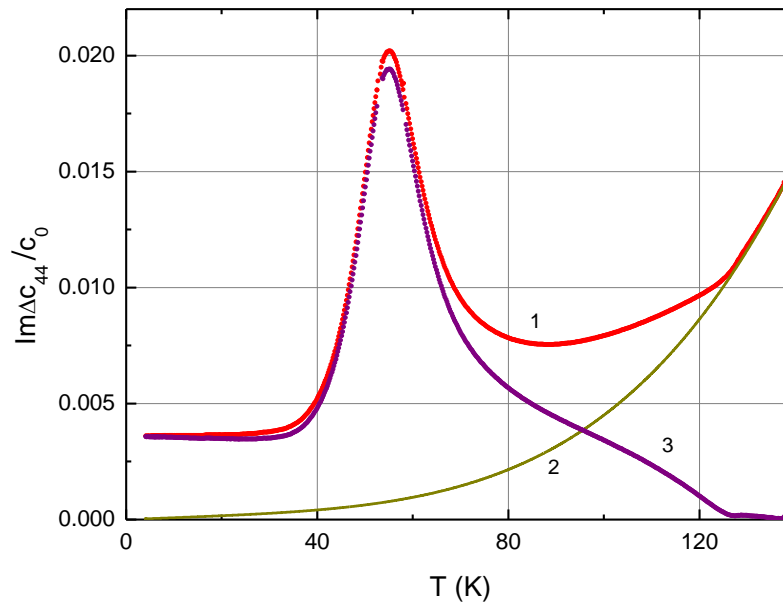


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости мнимых составляющих в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ $\Delta c_{44}/c_0$ (кривая 1), $\Delta c_{44}^b/c_0$ (2) и c_{44}^{JT}/c_0 (3), для частоты 53 МГц.

$$\Delta c = c(T) - c_0, \quad c_0 = c_{44}(T \rightarrow 0). \quad \operatorname{Im} \Delta c_{44}^b(T)/c_0 = 8 \cdot 10^{-6} \cdot T + 3.7 \cdot 10^{-11} \cdot T^4.$$

Этим условиям соответствует функция $\operatorname{Im} \Delta c_{44}^b(T)/c_0 = 8 \cdot 10^{-6} \cdot T + 3.7 \cdot 10^{-11} \cdot T^4$, график которой представлен на рисунке 4.9 вместе с $\operatorname{Im} \Delta c_{44}(T)/c_0$ и $c_{44}^{JT}(T)/c_0$. Рассчитанные по формулам (4.3) и (4.4) зависимости времени релаксации (см. рисунок 4.10) показали, что полученные с помощью данных о поглощении и данных о дисперсии зависимости хорошо согласуются, что является подтверждением корректности предложенной методики.

4.4. Краткие выводы к главе

1. На примерах кубических ЯТ комплексов в кристаллах со структурой флюорита $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ показано, что температурная зависимость времени релаксации хорошо моделируется с использованием трех механизмов релаксации: термической активации, туннельного и

двухфононного механизмов. Параметры, характеризующие эти механизмы релаксации, приведены в таблице 4.1.

- Установлена асимптотика температурной зависимости действительной и мнимой составляющей ЯТ вклада в модули упругости. Первая представляет собой линейную зависимость, вторая – асимптотическое стремление к константе, отличной от нуля.

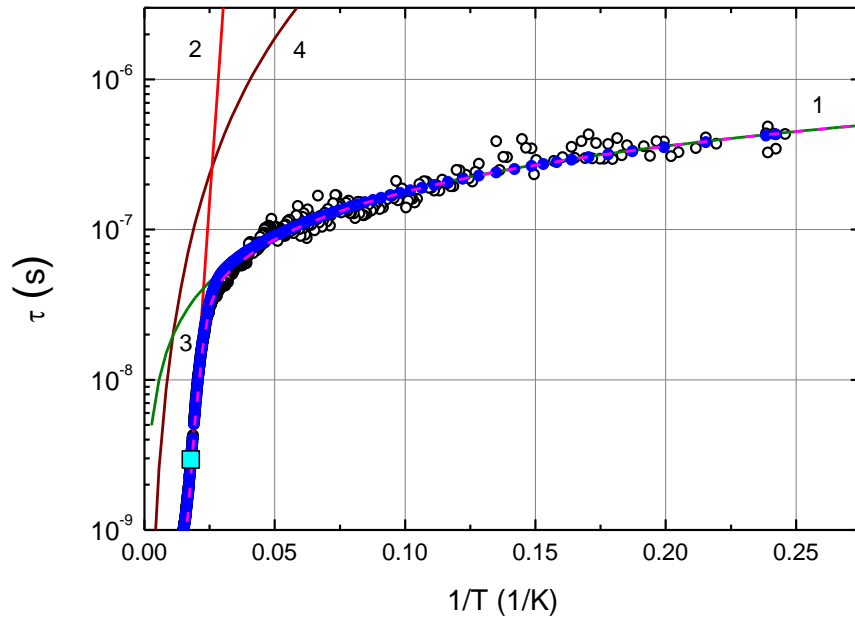


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости времени релаксации ЯТ подсистемы в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ полученные с помощью экспериментальных данных $\text{Re}\Delta c_{44}(T)$ и уравнения (4.4) (светлые символы) и $\text{Im}\Delta c_{44}(T)$ и уравнения (4.3) (синие символы) на частоте 52.8 МГц. Кривая 1- результат моделирования времени релаксации с учетом активационного механизма (τ_a), туннельного (τ_t) и двухфононного (τ_R).

Кривая 2 - $\tau_a = 10^{-13} \exp(570/T)$ (с), 3 - $\tau_t = 1.8 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-1}$ (с) и 4 - $\tau_R = 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot T^{-3}$ (с). Квадратный символ соответствует $\tau(T_1^{-1})$.

- Для реализации описанной методики необходимо выделение ЯТ вклада в модули упругости. Рассмотрены два варианта выделения этого вклада: первый основан на моделировании кривой поглощения и применим в случае, когда пик релаксационного поглощения наблюдается при низких

температурах и кривая поглощения не выходит на асимптоту в доступных для измерения низких температурах, второй – предполагает использование данных, полученных на легированном и номинально чистом кристаллах и определение параметров туннельного механизма релаксации на основе данных о действительной части ЯТ вклада в модули упругости. Вторым методом применим для случая, когда аномалии релаксационной природы наблюдаются в сравнительно высоких температурах, таких, что кривая поглощения проявляет асимптотический характер и выходит на константу в доступным для измерения температурном интервале.

Таблица 4.1. Параметры, характеризующие релаксацию в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$.

	$\tau_0^{-1}, \text{c}^{-1}$	V_0, cm^{-1}	$B, \text{c}^{-1}\text{K}^{-1}$	$B / \Theta^2, \text{c}^{-1}\text{K}^{-3}$
$\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$	$3.3 \cdot 10^{13}$	87	$3.3 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^5$
$\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$	$1 \cdot 10^{13}$	396	$5.5 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^1$

5. Влияние магнитного поля на ЯТ подсистему на примере кристаллов ZnSe:Cr^{2+} и CdSe:Cr^{2+}

Приводятся результаты исследования магнитоупругости ЯТ подсистемы легированных кристаллов. В качестве примеров использовались кристаллы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, ZnSe и CdSe , содержащих ионы хрома Cr^{2+} . Первый из кристаллов – кубический (структура сфалерита), второй – гексагональный (структура вюрцита). В обоих случаях ионы хрома, являясь примесями замещения, формируют тетраэдрические ЯТ комплексы с глобальными минимумами АП тетрагональной симметрии. Измерения проводились при температурах 1.3 – 20 К на частотах 24 – 65 МГц в магнитных полях до 17 Т в Лаборатории сильных магнитных полей, Дрезден-Россендорф, ФРГ. Дана интерпретация экспериментальных данных с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий на основе модели, учитывающей ЯТ вклад в модули упругости. Материал данной главы опубликован в работах [A5], [A6], [A7], [A8].

5.1. Первые работы по экспериментальному обнаружению и исследованию магнитоупругости ЯТ подсистемы в легированных кристаллах

Магнитоупругим свойствам ЯТ-кристаллов посвящен ряд работ (см., например, ссылки в [79, 80]). В основном они посвящены кооперативному ЭЯТ. В то же время в [79] 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. Этот вывод вполне естественный, поскольку возмущение понижает симметрию задачи. Однако в данной работе наибольшее внимание уделено все же взаимодействующим между собой ЯТ центрам, хоть и разделенным определенным расстоянием. Влияние магнитного поля на поглощение ультразвука в разбавленных полупроводниках представлено весьма малым числом работ. К ним относятся магнитоакустические исследования в GaAs:Mn [18] и GaAs:Cr^{2+} [19]. Особо следует отметить работу [19], в которой при исследовании в гигагерцовом

диапазоне были обнаружены аномалии поглощения гиперзвука в температурных и магнитополевых зависимостях поглощения, установлен тетрагональный тип ЯТ деформаций и релаксационная природа аномалий. По положению пиков на разных частотах была построена температурная зависимость скорости релаксации τ^{-1} , которая моделировалась двумя механизмами с $\tau_1^{-1} \propto T$ и $\tau_2^{-1} \propto T^7$. Однако продолжения этих работ мы не знаем, хотя изучение роли магнетизма в формировании ЯТ комплексов является предметом теоретических исследований и в настоящее время [81, 82].

Что касается кристаллов $A^{II}B^{VI}$, легированных примесями 3d элементов, немонотонные зависимости поглощения и скорости ультразвука от магнитного поля и от температуры в постоянном магнитном поле были обнаружены в $ZnSe:Cr^{2+}$ [A5]. В работе было показано, что аномалии поглощения наблюдаются лишь в тетрагональной моде c_E и отсутствуют в тригональной c_{44} . В этом смысле ситуация аналогична обнаруженной в $GaAs:Cr^{2+}$ [19]. В работе [A6], по-видимому, был впервые установлен ярко выраженный низкотемпературный характер аномалий (см. рисунок 5.1 и 5.2).

Результаты эксперимента в [A6] были интерпретированы в рамках $T \otimes e$ -задачи ЭЯТ с учетом нарушения в магнитном поле ортогональности волновых функций на различных поверхностях АП, показанного на рисунке 5.3, что приводит к возможности туннелирования из одной поверхности в другую, тем самым обеспечивая дополнительный механизм релаксации системы к равновесному состоянию.

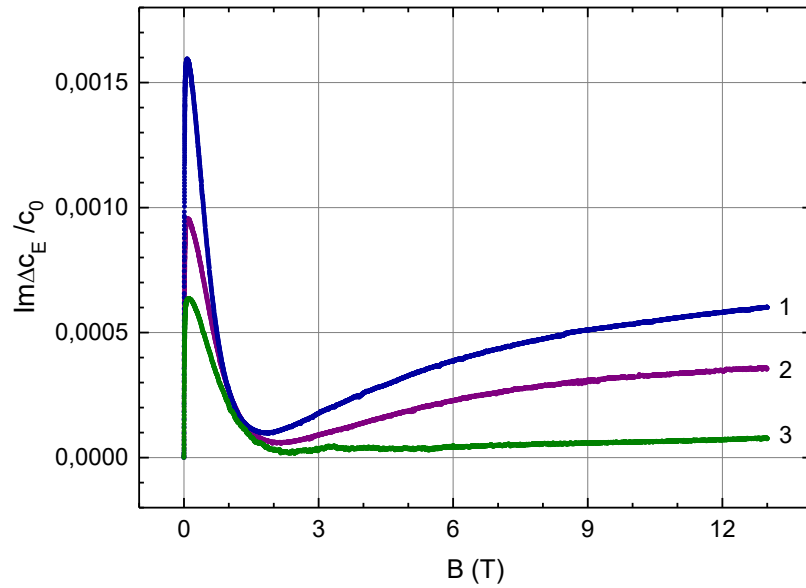


Рисунок 5.1 – Магнитопольевые зависимости мнимой части модуля c_E в кристалле ZnSe:Cr^{2+} на частоте 33.1 МГц. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$, $\Delta c_E = c_E(B) - c_0$, $c_0 = c_E(0)$. Кривая 1 - $T = 1.3$ К, 2 - $T = 2.5$ К, 3 - $T = 4$ К.

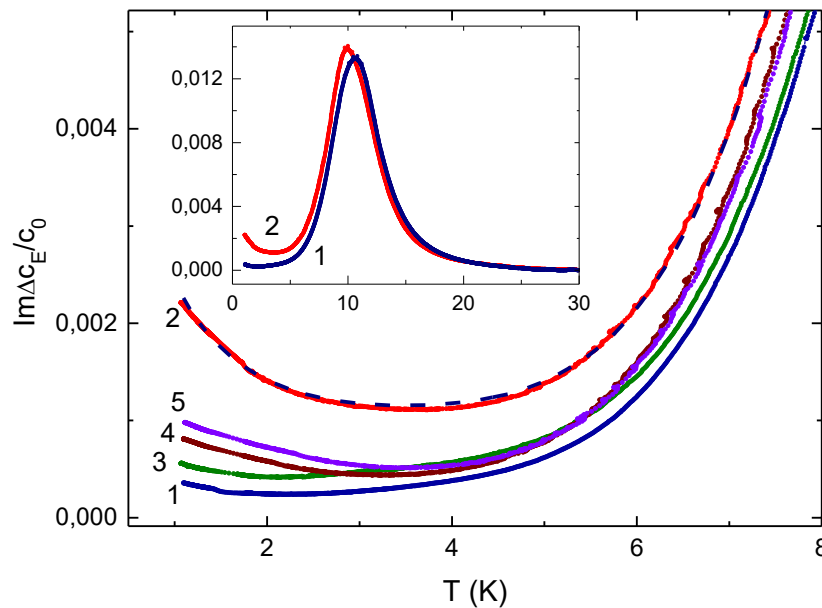


Рисунок 5.2 – Температурные зависимости мнимой части модуля c_E в кристалле ZnSe:Cr^{2+} на частоте 33.1 МГц во внешнем магнитом поле $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$. $\Delta c_E = c_E(T) - c_0$, $c_0 = c_E(T_0)$, $T_0 = 30$ К. Кривая 1 получена при $B_0 = 0$, 2 - $B_0 = 0.15$ Тл, 3 - $B_0 = 1.5$ Тл, 4 - $B_0 = 7$ Тл и 5 - $B_0 = 12$ Тл.

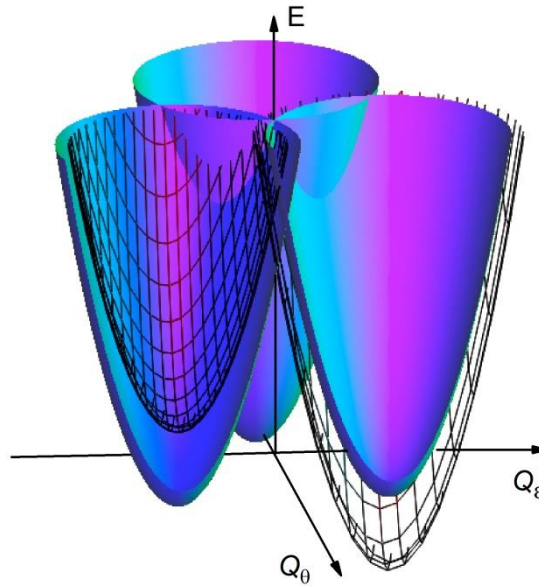


Рисунок 5.3. Нижние листы адиабатического потенциала ЯТ комплекса CrSe_4 в кубической фазе кристалла ZnSe в рамках $T \otimes e$ задачи ЭЯТ, представляющие собой три параболоида. Сетчатой поверхностью показаны смещения листов АП под действием деформаций $\varepsilon_E = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / \sqrt{2}$, которые создает ультразвуковая волна, связанная с модулем c_E .

В работе [A7] впервые была сделана попытка проанализировать динамику ЯТ подсистемы в магнитном поле в рамках модели, в которой скорость релаксации $\tau^{-1}(T, B)$ при низких температурах представлялась в виде суммы двух вкладов: термического $\tau_T^{-1}(T)$ и магнитополевого $\tau_B^{-1}(B)$

$$\tau^{-1}(T, B) = \tau_T^{-1}(T) + \tau_B^{-1}(B), \quad (5.1)$$

а релаксированный модуль представлялся в виде изотермического, умноженного на коэффициент γ , зависящий от магнитной индукции. Зависимость $\tau_T(T)$ определялась из экспериментальных данных $\text{Im}c_E^{JT}(T)/c_0$ при $B=0$ с использованием формулы (4.3). В предположении, что условие $\omega\tau(T, B) \gg 1$ выполняется и в магнитном поле при $T \leq 5$ К можно показать, что

$$\tau_B^{-1} = \frac{\omega}{2\gamma} \frac{\text{Im}\Delta c(\omega, T, B) \cdot T}{\text{Im}\Delta c(\omega, T_1, B) \cdot T_1} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} [\tau_T(T)]^{-1}. \quad (5.2)$$

В этом выражении, строго говоря,

$$\text{Im} \Delta c(\omega, T, B) = \text{Im} \Delta c_E^{JT}(\omega, T, B) - \text{Im} \Delta c_E^{JT}(\omega, T, 0), \quad (5.3)$$

но поскольку зависимость фонового модуля от магнитного поля вряд ли стоит ожидать, то по сути это разность измеряемых значений мнимой части динамического модуля Δc_E , а не ЯТ вклада Δc_E^{JT} , который точно определить сложнее. Магнитополевая зависимость τ_B^{-1} приведена на рисунке 5.4. Исходя из уравнения (5.1), τ_B^{-1} не зависит от температуры, поэтому кривые, полученные при разных температурах с использованием уравнения (5.3), должны совпадать. Это хорошее совпадение (с учетом того, что экспериментальные данные всегда содержат некоторые погрешности) видно из рисунка 5.4.

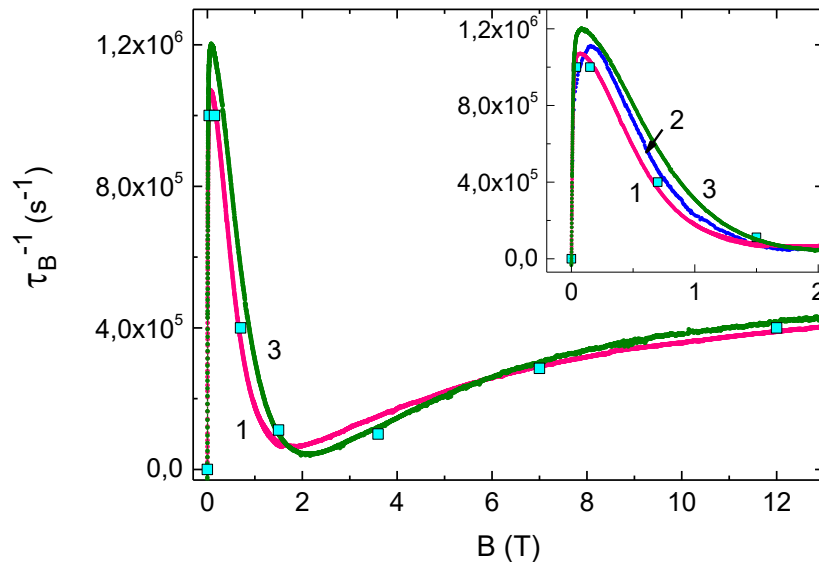


Рисунок 5.4. Зависимость скорости релаксации от напряженности магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [110]$ в кристалле ZnSe:Cr^{2+} , рассчитанная с помощью уравнения (5.2), и экспериментальных данные, полученные при $T = 1.3$ К (кривая 1), $T = 2$ К (2) и $T = 2.5$ К (3). Квадратные символы являются результатом моделирования температурных зависимостей $\text{Im} \Delta c_E(T, B) / c_0$ при фиксированных значениях B .

Квадратные символы на рисунке 5.4 являются результатом подгонки температурных зависимостей $\text{Im} \Delta c_E(T, B) / c_0$ при фиксированном значении B . Одна из подгоночных кривых полученная при $B = 0.15$ Тл, приведена в виде пунктирной кривой на рисунке 5.2. Видно, что достигнуто хорошее согласие с

экспериментом. В процессе моделирования было принято усредненное значение $\gamma = 1.2$, что, безусловно не вполне корректно, но для качественного рассмотрения можно считать допустимым. Как будет видно из последующего изложения, этот коэффициент меняется от 1 до 1.5 в интервале $B = 0 - 4$ Тл.

Более поздние исследования показали, что правильная интерпретация представляется на основе линейной $T \otimes (e + t_2)$ задачи ЭЯТ. Такой подход позволяет оставаться в рамках феноменологического описания без привлечения резонансных явлений, которые при использованных в эксперименте частотах и температурах малоэффективны по сравнению с туннельными переходами.

5.2. Вклад ЯТ подсистемы в изотермические-магнитостатические модули упругости

В этой главе мы, по-прежнему, рассматриваем молекулярную модель для интерпретации выполненных магнитоакустических исследований, но в плотности свободной энергии, заданной уравнением (1.10), кроме первого, учтем слагаемое $\mathbf{H}d\mathbf{V}$. Этот учет проявится в том, что упругий модуль, входящий в выражение для упругих напряжений (1.11), который при учете в уравнении (1.10) лишь первого слагаемого был изотермический, должен быть представлен как модуль, определенный при постоянной температуре c^T и магнитной индукции, то есть изотермическим-магнитостатическим $c^{T,B}$, уравнение для ЯТ вклада в модули упругости кристалла типа (4.1) запишется в виде

$$\frac{c_{\beta}^{JT}}{c_0} = \frac{(c_{\beta}^{JT})^{T,B}}{c_0} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (5.4)$$

Плотность свободной энергии и статсумма, по-прежнему, будут определяться уравнениями (1.13) и (1.14), а выражения для изменения энергии под действием деформаций типа (3.9) будут содержать дополнительные слагаемые $\mathcal{E}_i(\mathbf{V})$, связанные с энергией магнитного момента в магнитном поле и типом деформаций каждого конкретного комплекса. Поскольку ЯТ комплексы $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ имеют глобальные минимумы тетрагональной симметрии (это следует из данных

ЭПР [13] , оптических [7] и ультразвуковых исследований [83], [A2]), то под типом деформаций подразумевается направление тетрагональных деформаций в декартовой системе координат. В системе координат, связанной с ребрами куба (с главными кристаллографическими осями кристалла), в который вписан тетраэдрический ЯТ комплекс,

$$\Delta E_1 = F_E a \varepsilon_1 + \mathcal{E}_1(\mathbf{B}), \quad (5.5)$$

$$\Delta E_2 = F_E a \varepsilon_2 + \mathcal{E}_2(\mathbf{B}), \quad (5.6)$$

$$\Delta E_3 = F_E a \varepsilon_3 + \mathcal{E}_3(\mathbf{B}), \quad (5.7)$$

где $i = 1..3$, a - длина ребра куба, в который вписан тетраэдр, F_E - тетрагональная линейная константа вибронной связи. Явный вид $\mathcal{E}_i(\mathbf{B})$ получен с помощью гамильтониана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_B, \quad (5.8)$$

где первое слагаемое описывает комплекс в тетраэдрическом (кубическом) поле, второе – учитывает влияние статических ЯТ деформаций, третье – спин-орбитальное взаимодействие и четвертое – зеемановскую энергию. Этот гамильтониан использовался для интерпретации спектров поглощения инфракрасного излучения [7] и позднее использовались в работах по ЭПР [13], [47], исследований магнитных свойств и теплоемкости [45]. В этих же работах приведены графики $\mathcal{E}_i(\mathbf{B})$, из которых мы возьмем лишь нижние уровни, изображенные на рисунке 5.5.

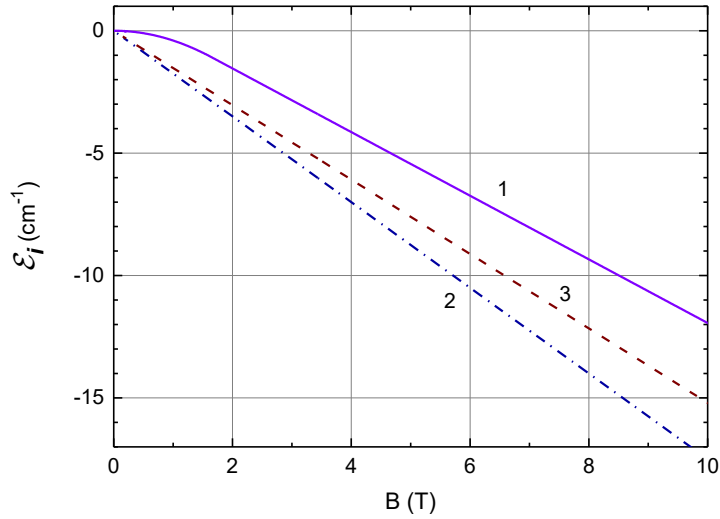


Рисунок 5.5 – Изменение от магнитной индукции основного состояния иона Cr^{2+} в тетраэдрическом окружении с учетом статических ЯТ деформаций вдоль направления $[001]$. Вектор $\mathbf{B} || [110]$ (кривая 1), $[001]$ - (2) и $[011]$ - (3).

5.2.1. Комплекс $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице ZnSe

В кубическом кристалле имеются три независимых компоненты тензора упругих модулей: c_{11} , c_{12} и c_{44} . Для ЯТ комплекса с тетрагональными глобальными минимумами $c_{44}^{JT} = 0$ и зависимости от магнитного поля динамического модуля c_{44} кристалла обнаружено не было. Остальные же модули, рассчитанные с учетом уравнений (5.5) - (5.7), представляются в следующем виде

$$\left(c_{11}^{JT}\right)^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1 / k_B T) \sum_{i=2}^3 \exp(-\mathcal{E}_i / k_B T)}{k_B T \left[\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i / k_B T) \right]^2}, \quad (5.9)$$

$$\left(c_{12}^{JT}\right)^{T,B} = \frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1 / k_B T) \exp(-\mathcal{E}_2 / k_B T)}{k_B T \left[\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i / k_B T) \right]^2}. \quad (5.10)$$

Из уравнений (5.9) и (5.10) формируется тетрагональный модуль

$$\left(c_E^{JT}\right)^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2 \left[\exp(-\mathcal{E}_1 / k_B T) \right] \cdot \left[2 \exp(-\mathcal{E}_2 / k_B T) + \exp(-\mathcal{E}_3 / k_B T) \right]}{2k_B T \left[\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i / k_B T) \right]^2} \quad (5.11)$$

Зависимость от $\mathcal{E}_i(\mathbf{B})$ выделим в виде отдельного множителя для удобства анализа экспериментальных данных:

$$\left(c_E^{JT}\right)^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2}{2k_B T} \chi. \quad (5.12)$$

В нулевом поле $\mathcal{E}_i(\mathbf{B})=0$, $\chi=1/3$. Будем считать все $\mathcal{E}_i(\mathbf{B}) \leq 0$. Если $|\mathcal{E}_3(\mathbf{B})| \gg |\mathcal{E}_2(\mathbf{B})|, |\mathcal{E}_1(\mathbf{B})|$, то $\chi=0$. Если $|\mathcal{E}_3(\mathbf{B})| \ll |\mathcal{E}_2(\mathbf{B})|, |\mathcal{E}_1(\mathbf{B})|$, то $\chi=1/2$. Эти соотношения имеют вполне естественный физический смысл: в синглетном основном состоянии релаксации не может быть и изотермический-магнитостатический модуль равен нулю, а в двукратно вырожденном состоянии по сравнению с трехкратно вырожденным (в нулевом поле) он увеличивается в 3/2 раза.

5.2.2. Комплекс $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице CdSe

Сложность рассмотрения тетраэдрического комплекса в гексагональном кристалле по сравнению с кубическим состоит в том, что оси куба, в который вписан тетраэдр и вдоль которых происходят деформации тетрагонального типа (то есть вдоль ребер куба), не совпадают с системой координат, связанной с главными осями гексагонального кристалла. А именно в этой системе координат определяются модули упругости. Эта особенность отражается в том, что изменения потенциальной энергии ЯТ комплекса зависит от большего числа независимых деформаций (см. систему (3.27)). И именно эту систему надо преобразовать так, чтобы учитывалась энергия, зависящая от магнитного поля. В результате мы получим

$$\Delta E_1 = -F_E \left(a_h \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon_1 + \frac{a_h}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{a_h}{3} \varepsilon_5 \right) + \mathcal{E}_1^h(\mathbf{B}), \quad (5.13)$$

$$\Delta E_2 = -F_E \left(\frac{a_h}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{a_h}{2} \varepsilon_2 + \frac{a_h}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{a_h}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{a_h}{6} \varepsilon_5 - \frac{a_h}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right) + \mathcal{E}_2^h(\mathbf{B}), \quad (5.14)$$

$$\Delta E_3 = -F_E \left(\frac{a_h}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{a_h}{2} \varepsilon_2 + \frac{a_h}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 + \frac{a_h}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{a_h}{6} \varepsilon_5 + \frac{a_h}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right) + \mathcal{E}_3^h(\mathbf{B}). \quad (5.15)$$

В этих уравнениях a_h - параметр решетки (он же - ребро тетраэдра, он же диагональ грани куба, в который вписан тетраэдр). Нами были выполнены измерения с помощью ультразвуковых волн, связанных с модулями c_{55} и c_{66} , которые являются аналогами c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$. Выражения для этих изотермических-магнитостатических модулей, связанных с ЯТ подсистемой, имеют вид

$$(c_{55}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a_h^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h}{k_B T}\right) \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_2^h}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right)}{\left[\sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i^h}{k_B T}\right)\right]^2}, \quad (5.16)$$

$$(c_{66}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a_h^2}{k_B T} \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h + \mathcal{E}_2^h}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h + \mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_2^h + \mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right)}{\left[\sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i^h}{k_B T}\right)\right]^2}. \quad (5.17)$$

5.3. Магнитополевые зависимости комплексных модулей упругости в кристалле ZnSe:Cr^{2+}

Измерения поглощения и фазовой скорости как функции напряженности внешнего магнитного поля, пересчитанные затем по формуле (1.20) в температурные зависимости мнимой и действительной составляющих динамических модулей упругости, были выполнены для моды c_E (направление распространения $\mathbf{k} \parallel [110]$, поляризация $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$). Мода c_{44} как температурной, так и магнитополевой зависимости не проявляла, что в соответствии с таблицей 3.8 означает, что глобальные минимумы АП имеют тетрагональную симметрию и

деформации ЯТ комплексов происходят вдоль осей четвертого порядка куба, в который вписан тетраэдр (см. рисунок 5.6).

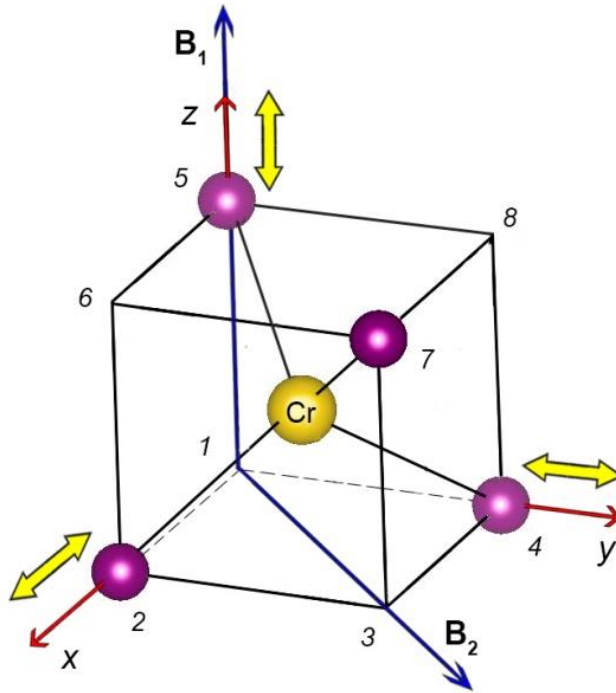


Рисунок 5.6 – Тетраэдрический комплекс CrSe_4 в декартовой системе координат (красные стрелки), связанной с кристаллической решеткой кубической фазы ZnSe . Двойными желтыми стрелками показаны возможные тетрагональные искажения обусловленные ЭЯТ. Синие стрелки показывают направления вектора магнитной индукции.

Магнитное поле было ориентировано в первом случае вдоль оси четвертого порядка $\mathbf{B}_1 \parallel [001]$, во втором – вдоль оси второго ряда $\mathbf{B}_2 \parallel [110]$ или $\mathbf{B}_3 \parallel [1\bar{1}0]$. Последние две ориентации \mathbf{B} в эксперименте проявлялись одинаково.

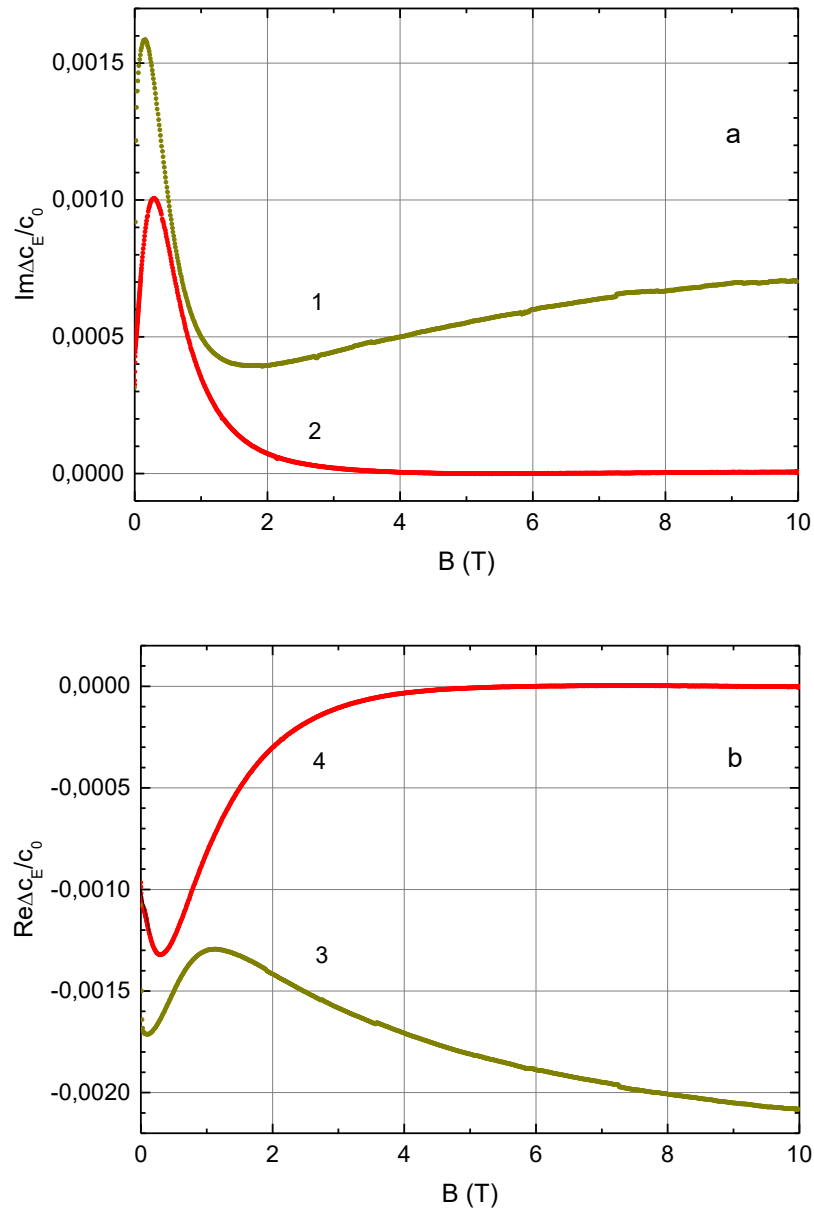


Рисунок 5.7 – Магнитополевые зависимости мнимой и действительной составляющих модуля упругости c_E в кристалле ZnSe:Cr^{2+} , измеренные на частоте 29.2 МГц, при температуре $T = 1.4$ К. Кривые 1 и 3 соответствуют $\mathbf{B}_2 \parallel [110]$, а кривые 2 и 4 - $\mathbf{B}_1 \parallel [001]$. $\Delta c_E = c_E(B) - c_0$, $B_0 = 10$ Тл при $\mathbf{B}_3 \parallel [001]$.

Мода c_E создает относительные деформации

$$\varepsilon_E = \frac{\sqrt{2}}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2). \quad (5.18)$$

За счет разных знаков в уравнении (5.15), деформации ε_1 (вдоль ребра 1 - 2) и ε_2 (вдоль 1 - 4) сдвигают уровни E_1 и E_2 (см. уравнения (5.13) и (5.14)) в

противоположные стороны. При этом уровень E_3 (уравнение (5.15)) остается неизменным, поскольку деформации вдоль ребра 1 - 5 $\varepsilon_3 = 0$. При магнитном поле $\mathbf{V}_1 \parallel [001]$ уровни 1 и 2 одинаково смещаются вниз в соответствии с кривой 1 на рисунке 5.5., в то время как уровень 3 смещается в соответствии с кривой 2. Такое расположение уровней энергии показано на рисунке 5.8.a. Увеличение магнитной индукции приводит к увеличению разности энергий $\mathcal{E}_3(\mathbf{B})$ и $\mathcal{E}_2(\mathbf{B}) = \mathcal{E}_1(\mathbf{B})$, и когда эта разность превысит тепловое уширение уровней, заселенность уровня 3 становится доминирующей, комплексы переходят в синглетное состояние, изотермический-магнитоэлектрический модуль $(c_E^{JT})^{T,B} \rightarrow 0$ и релаксация прекращается. Этот случай соответствует кривым 1 и 3 на рисунке 5.9.

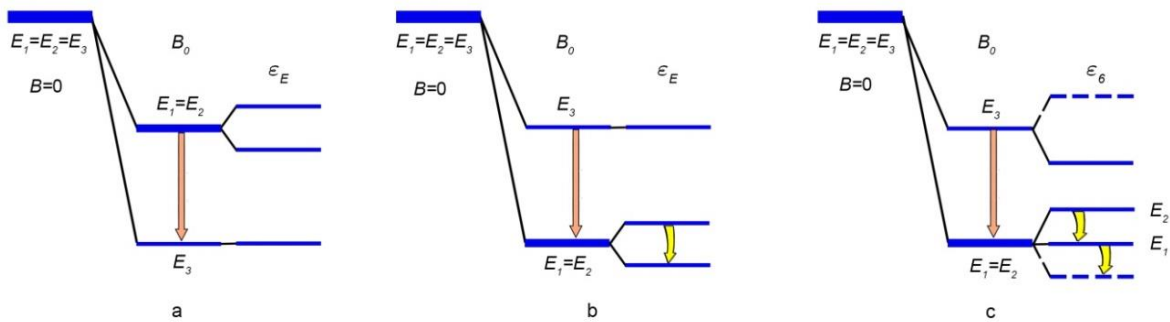


Рисунок 5.8 – Уровни энергии основного состояния комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в ZnSe:Cr^{2+} (a и b) и в CdSe:Cr^{2+} (c) в магнитном поле и в поле деформаций, созданных ультразвуковой волной, связанной с модулями c_E (a и b) и c_{66} (c). Ориентация вектора магнитной индукции: $\mathbf{V} \parallel [001]$ (a), $\mathbf{V} \parallel [110]$ (b) и $\mathbf{V} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$.

Прямыми стрелками показаны переходы комплекса в основное состояние в магнитном поле, желтыми – в деформированном волной кристалле. Сплошными и штрихованными линиями показаны расщепления под действием деформаций противоположных знаков.

Важным обстоятельством является то, что при достижении асимптотического значения в сильных полях, изменения действительной и мнимой составляющих c_E , взятые с противоположным знаком, являются значениями ЯТ вкладов в составляющие этого модуля при $\mathbf{V} = 0$. Таким образом, если за исходное

состояние системы принять значения в сильных полях при $\mathbf{B} \parallel [001]$, то мы будем измерять ЯТ вклад в модуль, в предположении, конечно, что номинально фоновый модуль не имеет магнитолевой зависимости. Именно так представлены зависимости, приведенные на рисунке 5.3. за нулевой уровень приняты значения $\text{Re}\Delta c_E(B)/c_0$ и $\text{Im}\Delta c_E(B)/c_0$ для случая $\mathbf{B}_1 \parallel [001]$ (кривые 2 и 4), а кривые 1 и 3 построены так, что при $\mathbf{B} = 0$ они совпадают по значениям с 2 и 4, соответственно.

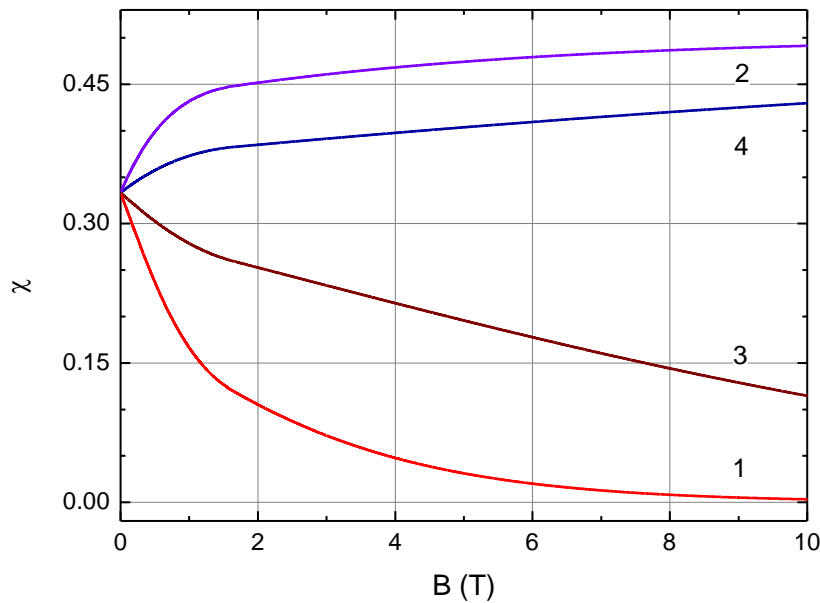


Рисунок 5.9 – Зависимости фактора χ , определенного уравнением (5.12), от магнитной индукции, рассчитанные для модуля c_E в кристалле ZnSe:Cr^{2+} при ориентациях $\mathbf{B}_1 \parallel [001]$ (кривые 1 и 3) и $\mathbf{B}_2 \parallel [110]$ (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2 соответствуют температуре 1.4 К, а кривые 3 и 4 - $T = 4.2$ К.

Ориентация вектора магнитной индукции $\mathbf{B}_2 \parallel [110]$ приводит к иной зависимости $c_E(\mathbf{B})$, которая, прежде всего, проявляется в сильных полях. В данном случае отсутствует асимптотическое поведение, что связано с тем, что при данной ориентации магнитного поля уровни 1 и 2 смещаются в соответствии с кривой 3 на рисунке 5.1, а уровень 3 изменяется в соответствии с кривой 1, то есть оказывается выше уровней 1 и 2 (см. рисунок 5.4 б). Это приводит к большей заселенности уровней, которые участвуют в релаксации, и увеличению релаксационного вклада

в $c_E(\mathbf{B})$ до тех пор, пока в магнитном поле температурное уширение уровней не станет пренебрежимо малым с разностью $\mathcal{E}_3(\mathbf{B}) - \mathcal{E}_{1,2}(\mathbf{B})$, и все комплексы окажутся на уровнях 1 и 2. Такое описание процесса согласуется с кривыми 2 и 4 на рисунке 5.9, представляющими магнитополевою зависимость фактора χ , который в соответствии с уравнением (5.12) определяет изотермический-магнитостатический модуль $(c_E^{JT})^{T,B}$, и экспериментальными кривыми 1 и 3, показанными на рисунке 5.7.

5.4. Магнитополевые зависимости комплексных модулей упругости в кристалле CdSe:Cr^{2+}

Как было отмечено в параграфе 5.2.2, в этом кристалле измерения выполнялись с помощью ультразвуковых волн, связанных с модулями c_{55} и c_{66} , являющимися аналогами c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$. Геометрия эксперимента иллюстрируется на рисунке 5.10.

Волны, связанные с модулями c_{55} и c_{66} , распространяются вдоль оси x ($\mathbf{k} \parallel [10\bar{1}0]$), но поляризованы в одном случае вдоль оси z ($\mathbf{u} \parallel [0001]$), а во втором - вдоль оси y ($\mathbf{u} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]$). Полученные выражения для этих компонент изотермических-магнитостатических модулей, связанных с ЯТ подсистемой, задаются уравнениями (5.16) и (5.17). Вектор магнитной индукции, который определяет магнитный вклад в энергии уровней $\mathcal{E}_i^h(\mathbf{B})$ в этих уравнения, был ориентирован в первом случае вдоль направления распространения $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{k} \parallel [10\bar{1}0]$, а во втором – вдоль диагонали грани куба 2-3 $\mathbf{B}_2 \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$.

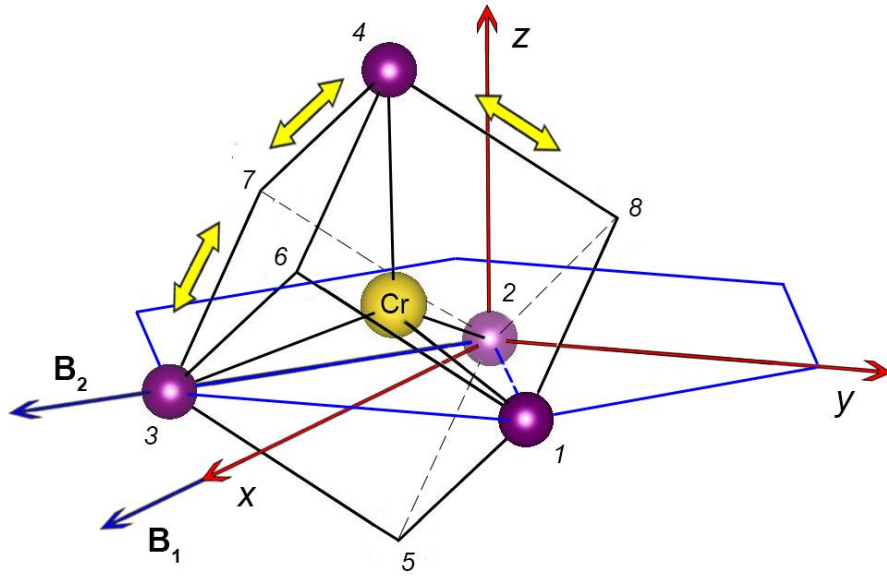


Рисунок 5.10 – Тетраэдрический комплекс CrSe_4 в декартовой системе координат (красные стрелки), связанной с кристаллической решеткой гексагональной фазы CdSe . Двойными желтыми стрелками показаны возможные тетрагональные искажения обусловленные ЭЯТ. Синие стрелки показывают направления вектора магнитной индукции.

Из уравнений (3.10)-(5.13) следует, что деформации типа ε_5 одинаково влияют на уровни E_2 и E_3 , но изменяют в иной мере и противоположным образом уровень E_1 . Напомним, что ΔE_1 определяется изменением ребра 5-2, ΔE_2 - 7-2, а ΔE_3 - 8-2. Это означает, что при неравновесности, инициированной деформациями ε_5 , релаксация происходит в результате переходов между уровнем 1 и эквивалентно (и противоположно) смещенными 2 и 3. Из анализа зависимостей, приведенных на рисунке 5.1, можно сделать вывод, что влияние магнитного поля на некоторый энергетический уровень тем больше, чем больше проекция вектора магнитной индукции \mathbf{B} на направление, вдоль которого происходит деформация комплекса. Исходя из этого, в нашем случае наибольшая проекция при $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{k} \parallel [10\bar{1}0]$ связана с ребром 5-2, а значит и наибольшее смещение, обусловленное магнитным полем, произойдет с E_1 . Эта ситуация аналогично той, что наблюдается для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B}_1 \parallel [001]$ (кривые 2 и 4 на рисунке 5.7): в

сильных полях релаксационный вклад становится равным нулю в силу того, что основное состояние комплексов оказывается синглетным. Такую асимптотическую зависимость проявляют и экспериментальные кривые 1 и 3, приведенные на рисунке 5.11.

Деформации ε_6 (опять же в соответствии с уравнениями (3.10)-(5.13)) не влияют на E_1 , но противоположно и одинаково по модулю смещают уровни 2 и 3. В силу этого, в нулевом поле именно переходы между уровнями 2 и 3 обеспечивают ненулевой изотермический модуль $(c_{66}^{II})^T$. Проекция $\mathbf{V}_2 \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ на ребра 5-2 и 7-2 имеют одинаковые значения, а проекция на ребро 8-2 равна нулю. Из чего следует, что уровни 1 и 3 сместятся вниз одинаково и больше, чем уровень 2 (см. рисунок 5.8с). В результате этого, в сильных полях ЯТ подсистема заселяет только уровни 1 и 2, один из которых смещается под действием деформаций ε_6 , приводя к неравновесности, а переходы между уровнями 1 и 2 обеспечивают релаксационный вклад в модуль упругости c_{66} . В определенном смысле ситуация напоминает случай $\mathbf{V}_2 \parallel [110]$ при исследовании ZnSe:Cr^{2+} , когда в ЯТ подсистеме в сильном магнитном поле заселены лишь два эквивалентных (при нулевых внешних деформациях) уровня, но внешние деформации вносят неравновесность, смещая их по-разному. Характер магнитополевых зависимостей мнимой и действительной составляющих c_{66} (кривые 2 и 4 на рисунке 5.11) также схож с кривыми, соответствующими этой ситуации в ZnSe:Cr^{2+} (кривые 1 и 3 на рисунке 5.7): выход на константу в области исследованных полей не наблюдается.

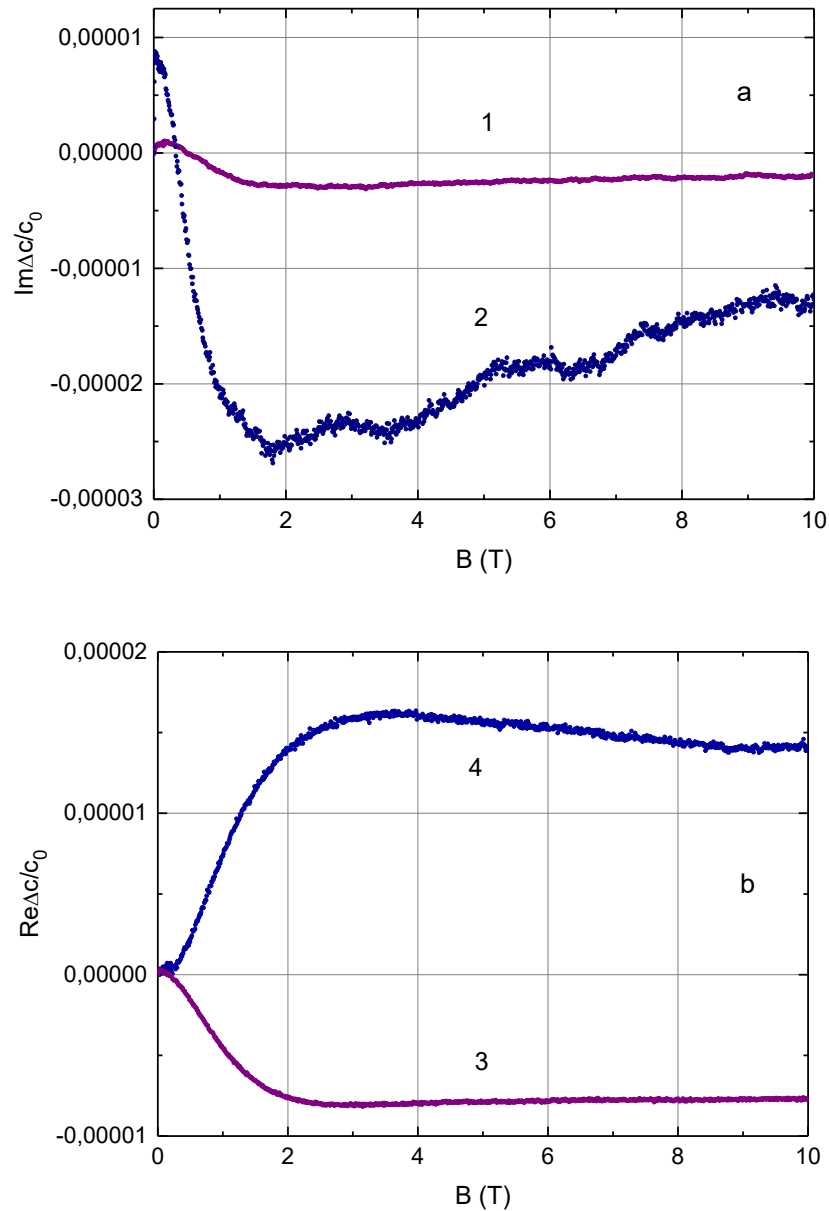


Рисунок 5.11 – Магнитополевые зависимости мнимой и действительной составляющих модуля упругости c_{55} и c_{66} в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$, измеренные на частоте 26.5 и 31.5 МГц, соответственно, при температуре $T = 1.4$ К . Кривые 1 и 3 соответствуют c_{55} и $\mathbf{B}_1 \parallel [10\bar{1}0]$, а кривые 2 и 4 - c_{66} и $\mathbf{B}_2 \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$.

$$\Delta c = c(B) - c_0, \quad c_0 = c(0) .$$

5.5. Краткие выводы к главе

1. Приведены результаты исследования впервые обнаруженной магнитоупругости подсистемы ЯТ комплексов CrSe_4 в матрицах ZnSe и CdSe .

2. Показано, что экспериментальные зависимости динамического модуля $(c_{11} - c_{12})/2$ от температуры в фиксированных полях и от напряженности магнитного поля при фиксированной температуре имеют релаксационную природу и описываются в рамках феноменологического подхода.
3. На основе модели, предполагающей наличие двух независимых вкладов в скорость релаксации, термического и магнитного, построена магнитополевая зависимость скорости релаксации в кристалле ZnSe: Cr^{2+} .
4. Получены выражения для изотермических-магнитостатических модулей упругости, обусловленных ЯТ подсистемой, и на основе этих выражений интерпретированы зависимости действительных и мнимых составляющих динамических модулей упругости исследованных кристаллов в сильных магнитных полях.

6. Подрешетка ЯТ центров в кристалле гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированном ионами Ti^{4+}

Приводятся результаты исследования бариевого М-гексаферрита, легированного ионами Ti^{4+} . Четырёхкратно ионизированный атом титана не является ЯТ центром, но как оказалось, при алиовалентном А-замещении в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ создает ЯТ центры Fe^{2+} , которые, находясь в тетраэдрическом окружении ионами кислорода, описываются в рамках $E \otimes e$ задачи ЭЯТ. Измерения проводились в Лаборатории сильных магнитных полей, Дрезден-Россендорф (ФРГ). Материал данной главы опубликован в работе [A9].

6.1. Температурные зависимости модулей упругости c_{44} и c_{33}

М-гексаферрит бария имеет гексагональную кристаллическую решетку, в которой, как видно из рисунка 2.4, ионы железа находятся в пяти позициях, в тетраэдрических и октаэдрических окружениях ионами кислорода. Важно то, что все ионы железа имеют одно зарядовое состояние Fe^{3+} (d^5), синглетное основное состояние с орбитальным термом ${}^6A_1(t_2^3e^2)$ и, естественно, не являются ЯТ центрами. При алиовалентном замещении ионов железа Fe^{3+} ионами Ti^{4+} некоторые ионы железа переходят в состояние Fe^{2+} (d^6), формируя ЯТ центры как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении, обладая орбитальными термами ${}^5E_1(t_2^3e^3)$ и ${}^5T_2(t_2^4e^2)$, соответственно. То есть, можно было бы ожидать несколько пиков релаксационного поглощения, поскольку АП различных ЯТ комплексов имел бы индивидуальные параметры и, следовательно, времена релаксации сформировавшихся подсистем были бы различны. Напомним, что именно $\tau(T)$ определяет положение пика на шкале температур: $\omega\tau(T) \approx 1$.

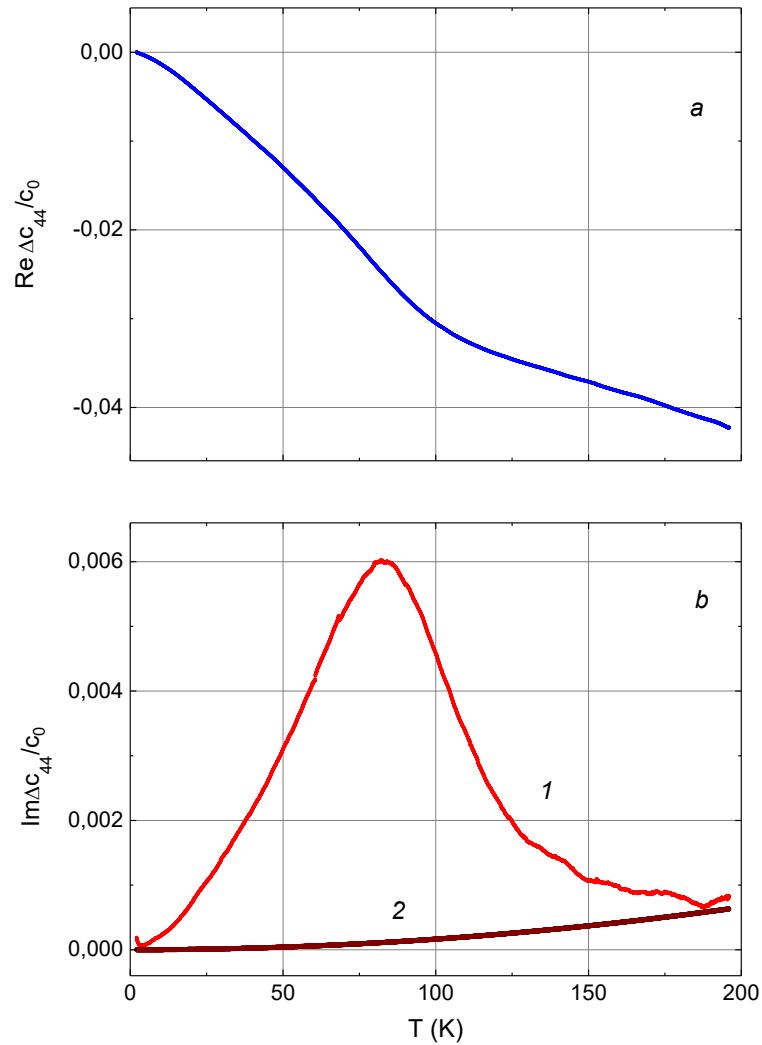


Рисунок 6.1 – Температурная зависимость действительной (а) и мнимой (б, кривая 1) составляющих модуля c_{44} в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.75$). Частота 15

МГц, Кривая 2 представляет фоновое затухание, определенное как

$$c_{44}^b(T)/c_0 = 1.66 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad \Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0 \cdot c_0 = c_{44}(T_0), \quad T_0 = 2 \text{ К.}$$

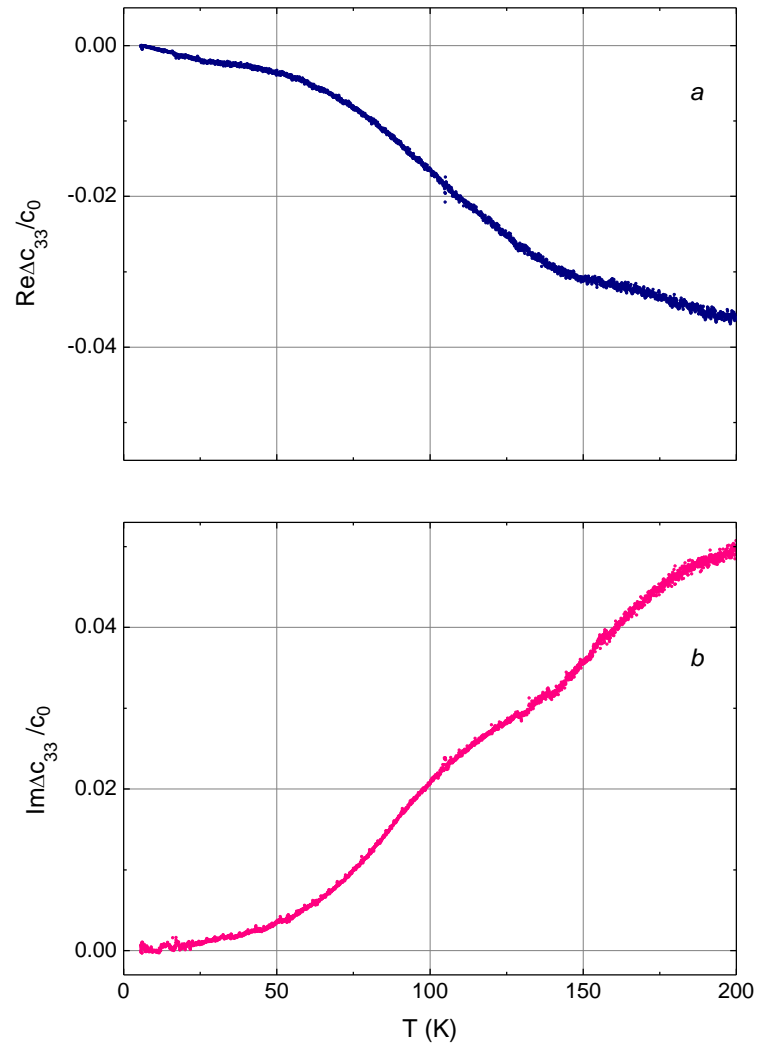


Рисунок 6.2 – Температурная зависимость действительной (a) и мнимой (b) составляющих модуля c_{33} в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.75$). Частота 23 МГц,

$$\Delta c_{33} = c_{33}(T) - c_0 \cdot c_0 = c_{33}(T_0), T_0 = 6 \text{ К}.$$

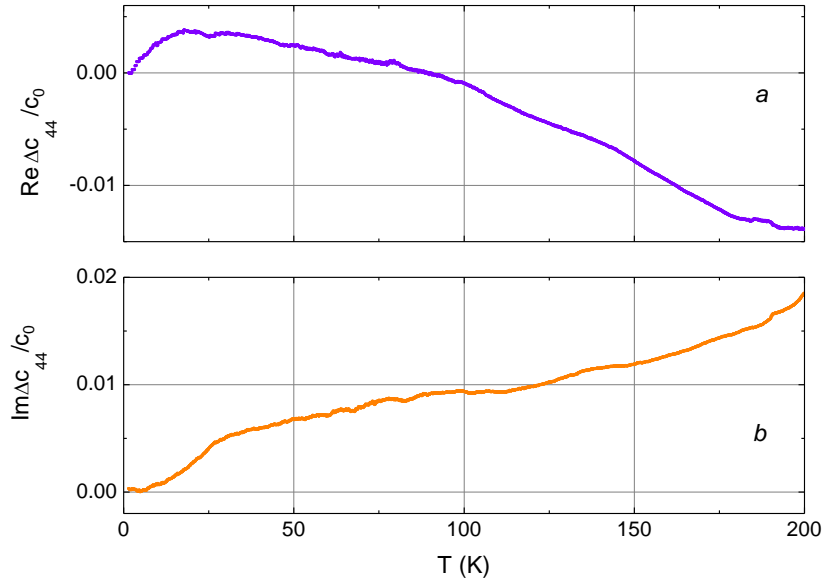


Рисунок 6.3 - Температурная зависимость действительной (a) и мнимой (b) составляющих модуля c_{44} в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$. Частота 15 МГц, $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0$, $c_0 = c_{44}(T_0)$, $T_0 = 1.5$ К.

$$\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0, \quad c_0 = c_{44}(T_0), \quad T_0 = 1.5 \text{ К.}$$

Ультразвуковые исследования А-замещённого ионами титана образца в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были выполнены с использованием нормальных мод, связанных с модулями c_{33} и c_{44} . Это продольная и поперечная волны, распространяющиеся вдоль гексагональной оси. Для сравнения были выполнены измерения на номинально чистом образце $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с использованием моды c_{44} . Результаты температурных измерений приведены на рисунке 6.1-6.3. Видно, что аномалии релаксационной природы проявляются в $\text{Re}c_{44}(T)$ и $\text{Im}c_{44}(T)$ в допированном образце, в то время как температурные зависимости, полученные для c_{33} в этом же образце и c_{44} в номинально чистом подобных аномалий не содержат. Важной особенностью кривых, приведенных на рисунке 6.1. является то, что наблюдается единичный пик на $\text{Im}c_{44}(T)$ и соответствующая аномалия на $\text{Re}c_{44}(T)$, что свидетельствует о формировании лишь одной ЯТ подсистемы. Если обратиться к таблице 3.7, то можно увидеть, что для тетраэдрических комплексов в гексагональном кристалле, а $(c_{44}^T)^E = -\frac{1}{18} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$. Для октаэдрического окружения

таблица, аналогичная таблице 3.7, еще не составлена, но можно утверждать, что наклоненные к гексагональной оси октаэдр, будут иметь проекции пространственных диагоналей куба, в который они вписаны, отличные от нуля, а значит, модуль $(c_{33}^{JT})^T$ будет отличен от нуля, что в обязательном порядке приведет к релаксационным аномалиям также и в моде c_{33} . Таким образом, можно сделать вывод о том, что ЯТ подсистема формируется тетраэдрическими комплексами в положениях $4f_1$, и при достаточном уровне легирования ($x = 2$) подрешетка играет в данном случае $(c_{33}^{JT})^E = 0$ определяющую роль, поскольку, судя по всему, АП тетраэдрических комплексов $Fe^{2+}O_4$ имеет большее значение энергии ЯТ стабилизации (наиболее глубокие минимумы потенциальной энергии), чем октаэдрические комплексы.

6.2. Время релаксации системы ЯТ комплексов

На основе данных $Im c_{44}(T)/c_0$ была построена температурная зависимость времени релаксации, приведенная на рисунке 6.4, и промоделирован с помощью механизмов релаксации, заданных уравнениями (4.9)-(4.11). Величины параметров времен релаксации, определяющих эти механизмы, приведены в подписи к этому рисунку. Количественный сравнительный анализ этих механизмов в разных исследованных нами кристаллах мы проводить не будем, отметим лишь, что эти параметры имеют вполне разумные значения не сильно отличаются от соответствующих параметров в кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$, хотя в данной главе описываются исследования магнитного кристалла, а не допированных магнитными примесями широкозонных полупроводников.

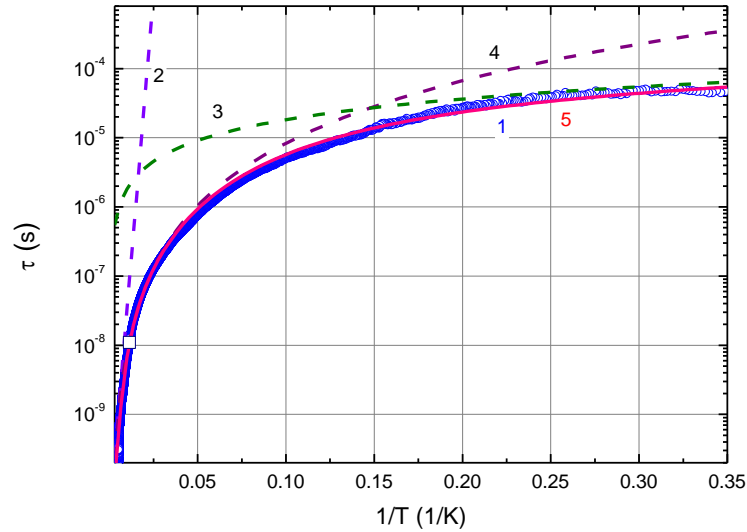


Рисунок 6.4 – Температурная зависимость времени релаксации в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.75$). Квадратный символ соответствует $\tau(T_1)$. Синие символы (1) показывают τ , полученные из экспериментальных данных с использованием уравнения (4.3). Линия 2 соответствует активационному механизму релаксации (уравнение (4.9))

$\tau_a = 3 \cdot 10^{-11} \exp(700/T)$ (с), линия 3 – туннельному механизму релаксации (уравнение (4.10)) $\tau_t^{-1} = 5.5 \cdot 10^3 \cdot T$ (1/с), линия 4 – двухфононному механизму (уравнение (4.11)) $\tau_R^{-1} = 1.5 \cdot 10^2 \cdot T^3$ (1/с). Линия 5 - сумма всех вкладов

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

6.3. Магнитополевые зависимости модулей упругости при фиксированной температуре

Исследуя магнитоупорядоченный кристалл, естественно было выполнить магнитополевые измерения при фиксированной температуре и сравнить результаты с данными, полученными с использованием легированных полупроводников и изложенных в главе 5. На рисунке 6.5. показаны зависимости поглощения ультразвуковой моды c_{44} от магнитного поля, полученные при $T = 2, 20, 80, 145$ К, то есть при температурах ниже пика поглощения, приблизительно в максимуме поглощения и выше пика. Отличительной

особенностью (от данных в полупроводниках) является то, что наибольший эффект наблюдается в области пика поглощения, а не при низких температурах. Это обстоятельство мы попытаемся объяснить в рамках модели, использованной в параграфе 5.1, где скорость релаксации представляется двумя независимыми слагаемыми: одно зависит от температуры, второе – от магнитной индукции (см. уравнение (5.1)). Безусловно, это модель может быть подвергнута критике, но мы претендуем на качественное объяснение явления, а не количественное. Из положений, которые кажутся справедливыми, мы используем то, что (i) магнитное поле создает еще один канал релаксации, увеличивая скорость релаксации, и (ii) время релаксации, показанное на рисунке 6.4, имеет достаточно большую величину уже при $T \approx 80$ К, а при более низких температурах становится еще больше. Поглощение ультразвука, обусловленное ЯТ подсистемой, при низких температурах в условиях $\omega\tau \gg 1$ пропорционально скорости релаксации, то есть при больших временах релаксации становится малой величиной, в связи с чем полевой вклад в скорость релаксации не может сильно изменить ситуацию. Именно этим можно объяснить слабую зависимость поглощения моды c_{44} от магнитного поля при низких температурах. Вблизи пика поглощения $\omega\tau(T) \approx 1$ и величина $\alpha_{44}(B)$ становится более чувствительной к изменению времени релаксации на фоне большого уровня поглощения, в том числе и от магнитной индукции. Причем на данной частоте $T_1 = 87$ К, то есть 80 К находится на низкотемпературном крыле пика. Включение магнитного механизма релаксации увеличивает скорость релаксации, то есть действует так же, как повышение температуры, сдвигая систему в область максимума $\alpha_{44}(T)$, что и объясняет рост поглощения относительно уровня $\alpha_0 = \alpha_{44}(B=0)$ при включении магнитного поля.

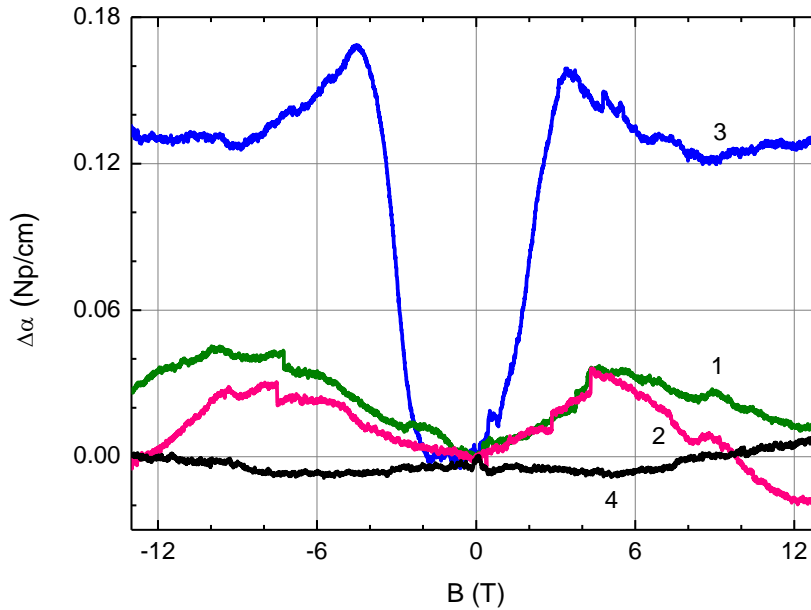


Рисунок 6.5 – Зависимости поглощения ультразвуковой моды c_{44} от магнитного поля, полученные при $T = 2$ К (линия 1), 20 К (2), 80 К (3) и 145 К (4). Геометрия эксперимента $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [001]$. Частота ультразвуковой волны 15 МГц. Измерения выполнялись, начиная с высоких положительных полей в отрицательные.

Магнитный гистерезис составил приблизительно 1 Тл.

6.4. Краткие выводы к главе

1. Обнаружено проявление ЭЯТ в ультразвуковых исследованиях в бариевом М-гексаферрите, легированного ионами Ti^{4+} .
2. Показано, что четырехкратно ионизированный атом титана не является ЯТ центром, при алиовалентном замещении в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ создает ЯТ центры Fe^{2+} , которые, находясь в тетраэдрическом окружении ионами кислорода, описываются в рамках $E \otimes e$ задачи ЭЯТ.
3. Построена температурная зависимость времени релаксации и определены параметры, характеризующие механизмы релаксации.
4. Магнитополевая зависимость поглощения моды c_{44} интерпретирована в рамках модели, предполагающей два независимых вклада в скорость релаксации: термический и магнитный.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

1. В ФТИ УрФУ разработана, собрана и активно используется экспериментальная установка для исследования температурных зависимостей поглощения и скорости ультразвуковых волн в диапазоне 3-900 МГц.
2. Разработана методика расчета изотермического вклада ЯТ подсистемы в модули упругости кристалла и применена для кубических и гексагональных кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$, $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{4+}$.
3. На примерах кубических ЯТ комплексов в кристаллах со структурой флюорита $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ показано, что температурная зависимость времени релаксации хорошо моделируется с использованием трех механизмов релаксации: термической активации, туннельного и двухфононного механизмов.
4. Разработаны два варианта выделения ЯТ вклада в динамические модули упругости кристалла. Первый основан на моделировании кривой поглощения и применим в случае, когда пик релаксационного поглощения наблюдается при низких температурах и кривая поглощения не выходит на асимптоту в доступных для измерения низких температурах. Второй предполагает использование данных, полученных на легированном и номинально чистом кристаллах и определение параметров туннельного механизма релаксации на основе данных о действительной части ЯТ вклада в модули упругости. Вторым методом применим для случая, когда аномалии релаксационной природы наблюдаются в сравнительно высоких температурах, таких, что кривая поглощения проявляет асимптотический характер и выходит на константу в доступном для измерения температурном интервале.
5. Впервые установлена асимптотика температурной зависимости действительной и мнимой составляющей ЯТ вклада в модули упругости. Первая представляет собой линейную зависимость, а вторая – асимптотическое стремление к константе, отличной от нуля.

6. Впервые обнаружена и исследована магнитоупругость подсистемы ЯТ комплексов CrSe_4 в матрицах ZnSe и CdSe .
7. Показано, что в кристалле ZnSe: Cr^{2+} зависимости динамического модуля $(c_{11} - c_{12})/2$ от температуры при фиксированных полях и от напряженности магнитного поля при фиксированной температуре имеют релаксационную природу и описываются в рамках феноменологического подхода.
8. На основе модели, предполагающей наличие двух независимых вкладов в скорость релаксации, термического и магнитного, построена магнитополевая зависимость скорости релаксации в кристалле ZnSe: Cr^{2+} .
9. Получены выражения для изотермических-магнитостатических модулей упругости, обусловленных ЯТ подсистемой, и на основе этих выражений интерпретированы зависимости действительных и мнимых составляющих динамических модулей упругости кристаллов ZnSe: Cr^{2+} и CdSe: Cr^{2+} в сильных магнитных полях.
10. Впервые обнаружено проявление ЭЯТ в ультразвуковых исследованиях в легированном бариевом М-гексаферрите. Показано, что четырёхкратно ионизированный атом титана, не являясь ЯТ центром, при алиовалентном А-замещении в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ создает ЯТ центры Fe^{2+} , которые, находясь в тетраэдрическом окружении ионами кислорода, описываются в рамках $E \otimes e$ задачи ЭЯТ, и при достаточной концентрации Ti^{4+} могут создать подрешетку ЯТ центров.
11. В рамках модели, предполагающей два независимых вклада в скорость релаксации, термический и магнитный, интерпретирована магнитополевая зависимость поглощения моды c_{44} в $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

Дальнейшие разработки лежат как в области фундаментальных исследований, так и прикладных.

К нерешенным фундаментальным проблемам стоит отнести изучение влияния факторов, которые ранее не учитывались при описании АП ЯТ комплексов в допированных кристаллах. А именно, влияние упругой анизотропии кристалла, наличия магнитной подсистемы и пьезоэлектричества. К прикладным

исследованиям можно отнести изучение свойств кристаллов и пленок, используемых в качестве элементной базы современных электронных, оптических устройств и квантовых компьютеров.

Список сокращений и условных обозначений

α_β	– коэффициент поглощения ультразвуковой волны типа β
β	– тип нормальной моды
ΔE_k	– изменение энергетических уровней в результате внешних воздействий
ε	– тензор относительных деформаций
ρ	– плотность кристалла
σ	– тензор упругих напряжений
τ	– время релаксации
$\varphi_k(r)$	– электронная волновая функция
$\chi_k(Q)$	– коэффициент разложения по электронным волновым функциям
$\Psi(r, Q)$	– полная волновая функция
ω	– круговая частота ультразвуковой волны
A	– свободная энергия Гельмгольца
a_0	– расстояние между ионами ЯТ комплекса
B	– вектор магнитной индукции
c	– динамический модуль упругости
c	– тензор комплексных динамических модулей упругости
$(c^{JT})^S$	– адиабатический вклад ЯТ подсистемы в модули упругости
$(c^{JT})^T$	– изотермический вклад ЯТ подсистемы в модули упругости
c_{ijkl}^T	– изотермический модуль упругости
D	– вектор электрической индукции
E	– вектор напряженности электрического поля
\mathbf{e}_k	– единичный вектор направления k
E_E^{JT}	– энергия ЯТ стабилизации типа E
E_T^{JT}	– энергия ЯТ стабилизации типа T

$E_k(Q)$	– потенциальная энергия ядер ЯТ комплекса в усредненном поле электронов
$E'_k(Q)$	– энергия упругих деформаций ЯТ комплекса без учета вибронной связи
F_E	– тетрагональная линейная константа вибронной связи
F_T	– тригональная линейная константа вибронной связи
H	– гамильтониан
\mathbf{H}	– вектор напряженности магнитного поля
k	– волновое число
\mathbf{k}	– комплексный волновой вектор
k_B	– постоянная Больцмана
K_E	– первичная тетрагональная силовая константа
K_T	– первичная тригональная силовая константа
ℓ	– длина образца
n	– концентрация структурных элементов
Q	– набор ядерных координат
Q_g	– симметризованная координата
r	– набор электронных координат
S	– энтропия
T	– температура
U	– внутренняя энергия
Z	– статсумма
u_i	– компоненты вектора смещений элемента объема
v	– фазовая скорость нормальной моды
$V(r, Q)$	– оператор взаимодействия электронов и ядер
V_0	– энергия активации
W	– оператор вибронной связи
x_i	– компоненты радиуса-вектора в декартовой системе координат,
АП	– адиабатический потенциал

АПЧ	– автоматическая подстройка частоты
АЦП	– аналогово-цифровой преобразователь
ВЧ	– высокочастотный
МК	– микроконтроллер
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ЭЯТ	– эффект Яна-Теллера
ЯТ	– ян-теллеровский

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jahn, H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States / H. A. Jahn, E. Teller // Proc. Roy. Soc. A. – 1937. – Vol. 161. – P. 220.
2. Sturge, M. D. The Jahn-Teller Effect in Solids / M. D. Sturge // Solid State Physics: Advances in Research and Applications. – 1968. – Vol. 20, P. 92–211.
3. Bersuker, I. B. The Jahn-Teller Effect / I. B. Bersuker. – Cambridge : Cambridge University Press, 2006. – 616 p.
4. Moffitt, W. Some Calculations Related to Jahn-Teller Effect / W. Moffitt, W. Thorson // Calcul des fonctions d'onde moleculaire: monograph ed. R. Daudel. – Paris : CNRS, 1958. – P. 141-148.
5. Pappalardo, R. Optical Absorption Spectra of Ni-Doped Oxide Systems. I / R. Pappalardo, D. L. Wood, and R. C. Linares // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 36. – P. 1460.
6. Sturge, M. D. Jahn-Teller Effect in the ${}^4T_{2g}$ Excited State of V^{2+} in MgO / M. D. Sturge // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140. – № 3A. – P. A880–A891.
7. Vallin, J. T. Infrared Absorption in Some II-VI Compounds Doped with Cr / J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2. – № 11. – P. 4313–4332.
8. Henderson, B. Optical spectroscopy of Inorganic Solids / B. Henderson, G. F. Imbusch. – Oxford : Clarendon Press, 1989. – 645 p.
9. Avram, N. M. Optical Properties of 3d-Ions in Crystals: Spectroscopy and Crystal Field Analysis / N. M. Avram, M. G. Brik (Eds.). – Berlin; Heidelberg : Springer-Verlag, 2013. – 268 p.
10. Coffman, R. E. On the existence of a third type of Jahn-Teller EPR spectrum in octahedrally coordinated Cu^{++} / R. E. Coffman // Phys. Letters. – 1965. – Vol. 19. – № 6. – P. 475.
11. Coffman, R. E. Paramagnetic resonances of Cu^{++} :MgO at 1.2 K / R. E. Coffman // Phys. Letters. – 1966. – Vol. 21. – № 4. – P. 381.

12. Hochli, U. T. Paramagnetic-Resonance Study of the Dynamic Jahn-Teller Effect in $\text{CaF}_2: \text{Sc}^{2+}$ and $\text{SrF}_2: \text{Sc}^{2+}$ / U. T. Hochli, T. L. Estle // *Phys. Rev. Letters.* – 1967. – Vol. 18. – № 4. – P. 128.
13. Vallin, J. T. EPR of Cr^{2+} in II-VI lattices / J.T. Vallin, G.D. Watkins // *Phys. Rev. B.* – 1974. – Vol. 9. – № 5. – P. 2051–2072.
14. Observation of Jahn-Teller Tunneling by Acoustic Loss / E. M. Gyorgy et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1965. – Vol. 15. – № 1. – P. 19–22.
15. Acoustic Behavior of the Jahn-Teller Ion Ni^{3+} in Al_2O_3 / M. D. Sturge et al. // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 155. – № 2. – P. 218.
16. Lange, J. N. Dynamic Jahn-Teller Effect for Cr^{2+} in MgO : Hypersonic Attenuation / J.N. Lange // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 8. – № 12. – P. 5999–6010.
17. Guha, S. Dynamic Jahn-Teller effect for the chromous ion in KMgF_3 / S. Guha, J. Lange // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 15. – № 9. – P. 4157-4166.
18. Lassmann, K. Ultrasonic attenuation due to the neutral acceptor Mn in GaAs / K. Lassmann, Hp. Schad // *Solid State Commun.* – 1976. – Vol. 18. – P. 449–452.
19. Tokumoto, H. Ultrasonic Study of Dynamic Behavior of Jahn-Teller Distorted Cr^{2+} Centers in GaAs / H. Tokumoto, T. Ishiguro // *J.Phys.Soc.Japan.* – 1979. – Vol. 46. – № 1. – P. 84–91.
20. Gudkov, V. V. Experimental Evaluation of the Jahn-Teller Effect Parameters by Means of Ultrasonic Measurements. Application to Impurity Centers in Crystals / V. V. Gudkov, I. B. Bersuker // *Vibronic Interaction and the Jahn-Teller Effect* : monograph eds M. Atanasov, C. Daul, P. L. Treggenna-Piggot. – Heidelberg : Springer, 2012. – P. 143-161.
21. Spin-lattice effects in selected antiferromagnetic materials / S. Zherlitsyn et al. // *Low Temp. Phys.* – 2014. – Vol. 40. – № 2. – P. 123.
22. The Jahn-Teller effect in elastic moduli of cubic crystals: general theory and application to strontium fluorite doped with chromium ions / N.S. Averkiev et al. // *M. Fluorite: Structure, Chemistry and Applications*: monograph ed. van Asten. – New York : Nova Science Publishers, 2019/ – P. 111-160.
23. Gudkov, V. V. Magnetoacoustic Polarization Phenomena in Solids / V. V. Gudkov, J. D. Gavenda. – New York : Springer-Verlag, 2000. – 218 p.

24. Renner, R. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen / R. Renner // *Z. Physik.* – 1934. – Vol. 92. – P. 172–193.
25. Van Vleck, J. H. The JahnTeller Effect and Crystalline Stark Splitting for Clusters of the Form XY_6 / J. H. Van Vleck // *J. Chem. Phys.* – 1939. – Vol. 7. – P. 72.
26. Opik, U. Studies of the Jahn-Teller effect. I. A survey of the static problem / U. Opik, M. H. L. Pryce // *Proc. R. Soc. London A.* – 1957. – Vol. 238. – P. 425.
27. Liehr, A.D. Inherent configurational instability of octahedral inorganic complexes in E_g electronic states / A. D. Liehr, C. J. Ballhausen // *Ann. Phys. (N.Y.)*. – 1958. – Vol. 3. – P. 304.
28. Low, W. *Paramagnetic Resonance in Solids* / W. Low. – New York : Academic Press, 1960. – 212 p.
29. Abragam, A. Theoretical Interpretation of Copper Fluosilicate Spectrum / A. Abragam, M. H. L. Pryce // *Proc. R. Soc. London A.* – 1950. – Vol. 63. – № 4. – P. 409.
30. Bleaney, B. *Paramagnetic Resonance in Copper Fluosilicate* / B. Bleaney, D. J. E. Ingram // *Proc. R. Soc. London A.* – 1950. – Vol. 63. – № 4. – P. 408.
31. Bleaney, B. The Cupric Ion in a Trigonal Crystalline Electric Field / B. Bleaney, K. D. Bowers // *Proc. R. Soc. London A.* – 1952. – Vol. 65. – № 8. – P. 667.
32. Studies of the Jahn-Teller effect .II. The dynamical problem / H. C. Longuet-Higgins et al. // *Proc. R. Soc. London A.* – 1958. – Vol. 244. – P. 1–16.
33. Englman, R. *The Jahn–Teller Effect in Molecules and Crystals* / R. Englman. – London : Wiley, 1972 – 350 p.
34. *The Jahn–Teller Effect. A Bibliographic Review* ed. I. B. Bersuker. – New York : IFI/Plenum, 1984. – 589 p.
35. Bednorz, J. G. Perovskite-type oxides—The new approach to high- T_c superconductivity / J. G. Bednorz and K. A. Müller // *Rev. Mod. Phys.* – 1988. – Vol. 60. – P. 585.
36. *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering, and Related Properties of Manganese Oxides* / Eds. C.N. R. Rao, B. Raveau. – Singapore : World Scientific, 1998. – 356 p.

37. Hock, K. H. Jahn-Teller effect in itinerant electron-systems-the Jahn-Teller polaron / K. H. Hock, H. Nickisch, H. Thomas // *Helvetica Physica Acta*. – 1983. – Т. 56. – №. 1-3. – С. 237-243.
38. Eliashberg, G. M. Interaction of electrons with lattice vibrations in a superconductor / G. M. Eliashberg // *Sov. Phys. JETP*. – 1960. – Т. 11. – С. 696-702.
39. Millis, A. J. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74. – P. 5144.
40. Millis, A. J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis, Boris I. Shraiman, R. Mueller // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 175.
41. Millis, A. J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 53. – P. 8434.
42. Millis, A. J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites / A. J. Millis // *Nature*. – 1998. – Vol. 392. – P. 147.
43. Ham, F. S. Dynamical Jahn-Teller Effect in Paramagnetic Resonance Spectra: Orbital Reduction Factors and Partial Quenching of Spin-Orbit Interaction / F. S. Ham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 138. – P. A1727.
44. Такер, Дж. Гиперзвук в физике твердого тела: пер. с англ. / Дж. Такер, В. Рэмптон. – М. : Мир, 1975. – 453 с.
45. Magnetic properties of Cr-based diluted magnetic semiconductors / W. Mac et al. // *Phys. Rev. B*. – 1994. – Vol. 50. – P. 14144.
46. Ham, F. S. Effect of Linear Jahn-Teller Coupling on Paramagnetic Resonance in a ^2E State / F. S. Ham // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 166. – P. 307.
47. High-magnetic-field EPR of Cr-base dilute magnetic semiconductors / M. E. Boonman et al. // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 5358.
48. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Физматлит, 2003. – 264 с.
49. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика, Ч. I / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Физматлит, 2002. – 616 с.

50. Zener, C. *Elasticity and Anelasticity of Metals* / C. Zener. – Chicago : University of Chicago Press, 1948. – 170 p.
51. Pomerantz M. *Ultrasonic Loss and Gain Mechanisms in Semiconductors* / M. Pomerantz // *Proceedings of the IEEE*. – 1965. – Vol. 53. – № 10. – P. 1438–1451.
52. *The Jahn–Teller Effect: monograph* ed. H. Koppel, D. R. Yarkony, H. Barentzen. – New York : Springer, 2009. – 915 p.
53. *Физическая Акустика т.1, часть А* / под ред. У. Мэзона. – М. : Мир, 1966. – 592 с.
54. Quimby, S. L. *On the Experimental Determination of the Viscosity of Vibrating Solids* / S. L. Quimby // *Phys. Rev.* – 1925 – Vol. 25. – P. 558.
55. Pellam, J. R. *Ultrasonic Propagation in Liquids: I. Application of Pulse Technique to Velocity and Absorption Measurements at 15 Megacycles* / J. R. Pellam, J. K. Galt // *J. Chem. Phys.* – 1946 – Vol. 14. – P. 508.
56. Lazarus, D. *The Variation of the Adiabatic Elastic Constants of KCl, NaCl, CuZn, Cu, and Al with Pressure to 10,000 Bars* / D. Lazarus // *Phys. Rev.* – 1949 – Vol. 76. – P. 545.
57. *Pulse techniques for measuring ultrasonic absorption in liquids* / Andreae J. H. et al. // *Acta Acustica united with Acustica*. – 1958. – T. 8. – №. 3. – С. 131-142.
58. Chick B. *Ultrasonic Attenuation Unit and Its Use in Measuring Attenuation in Alkali Halides* / B. Chick, G. Anderson, R. Truell // *J. Acoust. Soc. Amer.* – 1960 – Vol. 32. – P. 186.
59. *Ultrasonic attenuation in a BaTiFe₁₁O₁₉ single crystal* / Y. Kawai et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999 – Vol. 196–197. – P. 309–311.
60. Tucker, B. *Attenuation of Longitudinal Ultrasonic Vibrations by Spin-Phonon Coupling in Ruby* / B. Tucker // *Phys. Rev. Lett.* – 1961 – Vol. 6. – P. 183.
61. Ciccarello, I. S. *Temperature Dependence of the Hypersonic Absorption in MgO Containing Fe⁺⁺* / I. S. Ciccarello, R. Arzt, and K. Dransfeld // *Phys. Rev.* – 1965 – Vol. 138. – P. A934.
62. *Microwave ultrasonic paramagnetic resonance of the Cr²⁺ ion in magnesium oxide* / J. R. Fletcher et al. // *Proc. Phys. Soc.* – 1966 – Vol. 88. – P. 127.

63. Bron, W. E. Electric Resonance of Rotating Dipoles in Ionic Crystals / W. E. Bron, R. W. Dreyfus // *Phys. Rev. Lett.* – 1966 – Vol. 16. – P. 165.
64. Feher, G. Paraelectric Resonance of OH^- Dipoles in KCl / G. Feher, I. W. Shepherd, H. B. Shore // *Phys. Rev. Lett.* – 1966 – Vol. 16. – P. 1187.
65. New Acoustic and Magnetic Properties of YIG and YAG with Small Mn and Ni Additions / D. B. Fraser et al. // *J. Appl. Phys.* – 1965 – Vol. 36. – P. 1016.
66. Gyorgy, E. M. Influence of Jahn-Teller Ions on the Acoustic and Magnetic Properties of YIG // E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, M. D. Sturge // *J. Appl. Phys.* – 1966 – Vol. 37. – P. 1303.
67. Gyorgy, E. M. Influence of Mn and Si on the low temperature acoustic properties of YIG single crystals / E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw // *Appl. Phys. Lett.* – 1965 – Vol. 6. – P. 32.
68. Low temperature ultrasonic investigation of ZnSe crystals doped with Ni / V. Gudkov et al. // *phys. stat. sol. (b)*. – 2005 – Vol. 242. – P. R30–R32.
69. Relaxation in ZnSe:Cr²⁺ investigated with longitudinal ultrasonic waves / V. V. Gudkov et al. // *Phys. Rev. B*. – 2006 – Vol. 73. – P. 035213.
70. Ultrasonic investigation of ZnSe:V²⁺ and ZnSe:Mn²⁺: Lattice softening and low-temperature relaxation in crystals with orbitally degenerate states / V. V. Gudkov et al. // *Phys. Rev. B*. – 2008 – Vol. 77. – P. 155210.
71. Ultrasonic Investigation of the Jahn-Teller Effect in ZnSe and ZnTe Crystals Doped with 3d Ions / V. V. Gudkov et al. // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008 – Vol. 53. – P. 63–66.
72. Vapor growth of CdSe:Cr and CdS:Cr single crystals for mid-infrared lasers / V.A. Akimov et al. // *Opt. Mater.* – 2009 – Vol. 31. – P. 1888-1890.
73. Электронный парамагнитный резонанс ванадия и хрома в CaF₂ / М. М. Зарипов // *ФТТ*. – 1967. – Т. 9. – С. 209.
74. X-ray analysis of the structural and dynamic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite at room temperature / X. Obradors et al. // *J. Solid State Chem.* – 1985 – Vol. 56. – P. 171-178.
75. New experimental techniques for pulsed magnetic fields – ESR and ultrasonics / B. Wolf et al. // *Physica B*. – 2001 – Vol. 294-295. – P. 612-617.

76. Адиабатические модули упругости в кристаллах $\text{ZnSe} : \text{Mn}^{2+}$ и $\text{ZnSe} : \text{V}^{2+}$ / В. В. Гудков и др. // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – № 9 – С. 1707–1709.
77. Асадуллина, Н.Я. ЭПР центров трехвалентного хрома моноклинной симметрии в кристаллах SrF_2 / Н. Я. Асадуллина, М. М. Зарипов, В. А. Уланов // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 2 – С. 302–305.
78. Pirc, R. Kinetics of the alignment of O²⁻ centers in stressed alkali halide crystals / R. Pirc, B. Zeks, P. Gosar // J. Phys. Chem. Solids. – 1966 – Vol. 27. – P. 1219–1226.
79. Kaplan, M. D. Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals. Modern Inorganic Chemistry / M. D. Kaplan and B. G. Vekhter. – Boston : Springer, 1995. – 437 p.
80. Kaplan, M.D. Cooperative Jahn–Teller Effect: Fundamentals, Applications, Prospects / The Jahn-Teller Effect. Springer Series in Chemical Physics, vol. 97 eds. H. Köppel, D. Yarkony, H. Barentzen. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2009. – P. 653–683.
81. Streltsov, S.V. Jahn-Teller Effect and Spin-Orbit Coupling: Friends or Foes? / S.V. Streltsov, D. I. Khomskii // Phys. Rev. X. – 2020 – Vol. 10. – P. 031043.
82. Interplay of the Jahn-Teller effect and spin-orbit coupling: The case of trigonal vibrations / S.V. Streltsov et al. // Phys. Rev. B. – 2022 – Vol. 105. – P. 205142.
83. Ultrasonic evaluation of the Jahn–Teller effect parameters. Application to $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ / V. V. Gudkov et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011 – Vol. 23. – P. 115401.

Список публикаций по теме диссертации

Глава в коллективной монографии:

- A1. 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, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, S. Yasin, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, V. T. Surikov // Fluorite. Structure, Chemistry and Applications: monograph ed. M. van Asten. - New York : Nova Science Publishers, 2019. – P. 111–160. – 1,66 п.л./ **0,4 п.л.**

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами цитирований и рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

- A2. Определение параметров эффекта Яна-Теллера в примесных кристаллах с помощью ультразвуковых исследований / Н. С. Аверкиев, I. B. Bersuker, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, **М. Н. Сарычев**, S. Zherlitsyn, S. Yasin, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков // ЖЭТФ. – 2019. – Т. 156. – № 1. – стр. 87–97. – 0,75 п.л./ **0,2 п.л.**
- A3. Туннельные механизмы релаксации системы ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ / **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. – 2021. – Т. 113. – № 1. – стр. 52–57. – 0,53 п.л./ **0,15 п.л.**
- A4. Релаксационный вклад системы ян-теллеровских комплексов в модули упругости легированных флюоритов / **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. – 2021. – Т. 159. – № 5. – стр. 892–902. – 0,92 п.л./ **0,22 п.л.**
- A5. Magnetoacoustic investigation of the Jahn-Teller effect in chromium doped ZnSe crystal / V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, S. Yasin, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh,

- V. Yu. Mayakin, **M. N. Sarychev**, A. A. Suvorov // Solid State Phenomena. – 2012 – Vol. 190. – P. 707–710. – 0,3 п.л./ **0,1 п.л.** (Scopus, WoS)
- A6. Magnetic field induced tunneling and relaxation between orthogonal configurations in solids and molecular systems / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and Yu. V. Korostelin // Phys. Rev. B. – 2017 – Vol. 96. – P. 094431. – 1,15 п.л./ **0,3 п.л.** (Scopus, WoS)
- A7. Magnetoacoustic Relaxation by Cr^{2+} Jahn–Teller Centers Revealed from Elastic Moduli / V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and Yu. V. Korostelin // Phys. Status Solidi A. – 2018 – Vol. 215. – № 24. – P. 1800586 (1–5). – 0,5 п.л./ **0,2 п.л.** (Scopus, WoS)
- A8. Магнитоупругость ян-теллеровской подсистемы в кристаллах типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, допированных хромом / **М. Н. Сарычев**, И. В. Жевстовских, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков // ЖЭТФ. – 2023. – Т. 163. – № 1. – стр. 96–105. – 0,87 п.л./ **0,22 п.л.**
- A9. Sub-lattice of Jahn-teller centers in hexaferrite crystal / V. V. Gudkov, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh, N. S. Averkiev, D. A. Vinnik, S. A. Gudkova, R. Niewa, M. Dressel, L. N. Alyabyeva, B. P. Gorshunov, I. B. Bersuker // Scientific Reports. – 2020 – Vol. 10. – № 7076. – P. 1–15. – 0,8 п.л./ **0,2 п.л.** (Scopus, WoS)

Тезисы международных и всероссийских научных конференций:

1. Ультразвуковые исследования ян-теллеровских комплексов в кристалле CdSe:Cr / **М. Н. Сарычев**, И. В. Жевстовских, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков // Тезисы докладов XV Российская конференция по физике полупроводников, Нижний Новгород, Россия, 3-7 октября, 2022. – с. 240. – 0,06 п.л./ **0,03 п.л.**
2. Magnetoelasticity of the Jahn-Teller sub-system in the chromium-doped II-IV crystals / **M. N. Sarychev**, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, V.T. Surikov, N. S. Averkiev, V. V. Gudkov // Book of abstracts of VIII Euro-Asian Symposium

- "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2022, Казань, Россия, 22-26 августа, 2022.
– с. 503. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
3. Эффект Яна-Теллера в примесном ионе Ni^{2+} в ZnSe и CaF_2 / **М. Н. Сарычев**, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, А. С. Бондаревская, И. С. Шутов, А. В. Егранов, В. Т. Суриков // Тезисы докладов XIV Российская конференция по физике полупроводников, Новосибирск, Россия, 9-13 сентября, 2019. – с. 336. – 0,06 п.л./ **0,03 п.л.**
 4. Jahn-Teller effect consequences of ultrasonic investigation of titanium doped $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite single crystal / V. V. Gudkov, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh, N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, D. A. Vinnik, V. E. Zhivulin, A. Yu. Starikov, S. A. Gudkova, M. Dressel, L. N. Alyabyeva, B. P. Gorshunov // Book of abstracts of VII Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2019, Екатеринбург, Россия, 8-13 сентября, 2019. – с. 313. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 5. Determination of the Jahn-Teller Effect Problem by Means of Ultrasonic Experiment. Application to CdSe:Cr Crystal / V. V. Gudkov, I. B. Bersiker, N. S. Averkiev, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsin, S. Yasin, Yu. V. Korostelin, V. T. Surikov // Book of abstracts of XXIV International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Santander, Spain, June 24-29, 2018. – P. 215. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 6. The Jahn-Teller Effect and Elastic Relaxations in $CdSe:Cr^{2+}$ Crystals / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, Yu. V. Korostelin, V. T. Surikov // Book of abstracts of XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare earth and Transition Metal Ions, Ekaterinburg, Russia, September 23-28, 2018. – P. 104. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 7. Определение симметричных свойств деформированных конфигураций и тип эффекта Яна-Теллера в примесных кристаллах с помощью ультразвуковых исследование / Н. С. Аверкиев, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, **М. Н. Сарычев**, С. Жерлицын, Ш. Ясин, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков // Тезисы докладов XXXVIII Совецание по физике низких

- температур (НТ-38), Шепси, Россия, 17-22 сентября, 2018. – с. 56. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
8. Tunneling and direct relaxation between orthogonal configurations in the ZnSe:Cr crystal induced by magnetic fields / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, Yu. V. Korostelin // Book of abstracts of 28 International Conference on Low Temperature Physics, Gothenburg, Sweden, August 9-16, 2017. – P. 351. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 9. Индуцированное магнитным полем смягчение упругого модуля в кристалле ZnSe:Cr²⁺ / Н. С. Аверкиев, I. B. Bersuker, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, К. А. Барышников, **М. Н. Сарычев**, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, Ю. В. Коростелин // Тезисы докладов XIII Российская конференция по физике полупроводников, Екатеринбург, Россия, 2-6 октября, 2017. – с. 299. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 10. Numerical vibronic coupling constants in the Jahn-Teller $T_2 \otimes (e+t_2)$ problem of CdSe:Cr²⁺ retrieved from ultrasonic investigation / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, S. Yasin, Yu. V. Korostelin // Book of abstracts of XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tartu, Estonia, August 27 - September 1, 2016. – P. 117. – 0,06 п.л./ **0,03 п.л.**
 11. Investigation of the ultrasound absorption in perpendicular magnetic field in ZnSe:Cr crystal / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, S. Zherlitsyn, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov // Book of abstracts of VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2016, Krasnoyarsk, Russia, August 15-19, 2016. – P. 71. – 0,06 п.л./ **0,03 п.л.**
 12. Поглощение ультразвука в кристалле ZnSe, допированном ионами хрома, в продольном и поперечном магнитных полях / Н. С. Аверкиев, I. B. Bersuker, В. В. Гудков, **М. Н. Сарычев**, Sh. Yasin, S. Zherlitsyn, И. В. Жевстовских // Book of abstracts XXI Ural International Winter School of the Physics of

- Semiconductors, Екатеринбург, Россия, 17-22 февраля, 2016. – с. 161. – 0,06 п.л./ **0,03 п.л.**
13. Effect of magnetic field on ground state of Jahn-Teller center in ZnSe:Cr²⁺ / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov, **M. N. Sarychev**, Yu. V. Korostelin // Book of abstracts of International Conference “Spin physics, spin chemistry and spin technology” SPCT-2015, St. Petersburg, Russia, June 1-5, 2015. – P. 192. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 14. Ультразвуковое определение параметров эффекта Яна-Теллера в полупроводниковом кристалле CdSe:Cr²⁺ / Н. С. Аверкиев, I. B. Bersuker, В. В. Гудков, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, И. В. Жевстовских, К. А. Барышников, А. М. Монахов, **М. Н. Сарычев**, Ю. В. Коростелин // Тезисы докладов XII Российская конференция по физике полупроводников, Ершово, Россия, 21-25 сентября, 2015. – с. 325. – 0,06 п.л./ **0,01 п.л.**
 15. Low temperature ultrasonic relaxation in the Jahn-Teller impurity crystal ZnSe:Sr²⁺ in magnetic field / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov, **M. N. Sarychev**, Yu. V. Korostelin, V. T. Surikov // Сборник тезисов XXVII Собрание по физике низких температур НТ-37, Казань, Россия, 29 июня – 3 июля, 2015. – с. 78. – 0,06 п.л./ **0,03 п.л.**
 16. Investigation of the Jahn-Teller effect in CdSe:Cr²⁺ crystal by ultrasonic spectroscopy / V. V. Gudkov, N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, I. V. Zhevstovskikh, **M. N. Sarychev**, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov, Yu. V. Korostelin // Book of abstracts of XVI International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare earth and Transition Metal Ions, St. Petersburg, Russia, November 9-13, 2015. – P. 59. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**
 17. Evidence of magnetic field dependent relaxation in ZnSe:Cr crystal in ultrasonic experiment / N.S. Averkiev, K. A. Baryshnikov, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, A. V. Korostelin, A. I. Landman, A. M. Monakhov, **M. N. Sarychev**, S. Yasin, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh // Book of abstracts of XXII International

Symposium on the Jahn-Teller Effect, Graz, Austria, August 18-22, 2014. – P. 17.
– 0,06 п.л./ **0,01 п.л.**

18. Relaxation attenuation of ultrasound by the Jahn-Teller centers in ZnSe^{Cr} in strong magnetic field / N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, A. M. Monakhov, **M. N. Sarychev**, Yu. V. Korostelin, A.I. Landman // Book of abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow, Russia, June 29 – July 3, 2014. – P. 519. – 0,06 п.л./ **0,01 п.л.**
19. Поглощение ультразвука в полупроводниках, содержащих ян-теллеровские центры / Н. С. Аверкиев, К. А. Барышников, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, В. Ю. Маякин, А. М. Монахов, **М. Н. Сарычев**, В. Е. Седов, Sh. Yasin, S. Zherlitsyn // Book of abstracts XX Ural International Winter School of the Physics of Semiconductors, Екатеринбург, Россия, 17-22 февраля, 2014. – с. 144. – 0,06 п.л./ **0,02 п.л.**