

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Сарычев Максим Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ В
КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ФИЗИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Гребенников Владимир Иосифович**,
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики;

Дричко Ирина Львовна,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетических явлений в твердых телах при низких температурах;

Юсупов Роман Валерьевич,
кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, ведущий научный сотрудник Института физики.

Защита состоится «09» июня 2023 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4636>

Автореферат разослан «__» мая 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

В настоящее время кристаллы, содержащие различные примеси, получили широкое применение в устройствах оптоэлектроники и спинтроники, а также считаются перспективными в качестве элементной базы квантовых компьютеров. С точки зрения фундаментальных исследований особый интерес представляют кристаллы с малой концентрацией примесей, когда они могут рассматриваться как невзаимодействующие между собой дефекты, а их описание требует квантово-механического подхода. Из этой группы объектов можно выделить кристаллы, легированные ионами переходных металлов, в которых при наличии орбитального вырождения основного состояния примесного иона наблюдается эффект Яна-Теллера (ЭЯТ) [1-3], приводящий к дополнительному расщеплению энергетических уровней. 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 комплекс представляет собой ян-теллеровский (ЯТ) центр и ближайшие окружающие его атомы. Для практического применения таких кристаллов требуется детальная информация об энергетическом спектре ЯТ иона и ее получение различными методами является весьма актуальной задачей.

Традиционными методами исследования ЭЯТ являются оптические [4-6] и магниторезонансные [7-8]. 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 [9-10], 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 [11]. 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) требовались исследования 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.

Цели и задачи исследования

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

Основные задачи:

1. Разработать методику определения вклада ЯТ комплекса в модули упругости кристаллов с примесями переходных элементов.
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.

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 исследования

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 ЭЯТ в исследованных кристаллах $A^{II}-B^{VI}: Cr^{2+}$ описывается в рамках линейной $T \otimes (e + t_2)$ задачи с глобальными минимумами АП, обладающими тетрагональной симметрией.
4. Получены выражения для релаксированных (изотермических-магнитостатических) модулей упругости ЯТ подсистемы в магнитном поле для кристаллов $A^{II}-B^{VI}: Cr^{2+}$.

Практическая значимость исследования

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

Объекты исследования

- Гексагональные монокристаллы со структурой вюрцита $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$.
- Кубические монокристаллы $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ со структурой флюорита и $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ со структурой сфалерита. Концентрация примесей $3d$ ионов составляла величину порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.
- Монокристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$ со структурой, изоморфной минералу магнетоплюмбиту.

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, Германия), в Физико-технологическом институте УрФУ и в Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН. Анализ состава исследованных кристаллов флюоритов и соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{Cr}^{2+}$, Ni^{2+} выполнялся в Институте химии твердого тела УрО РАН с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX), а гексаферрита $\text{BaFeO}_{19}:\text{Ti}^{4+}$ - в Южно-Уральском Государственном Университете с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM7001 F и рентгеновского спектрометра Oxford INCA X-max 80.

Положения, выносимые на защиту:

1. Система ЯТ комплексов в матрице немагнитного кристалла (на примере кристаллов ZnSe:Cr^{2+} и CdSe: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.

Степень достоверности и апробация результатов

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.

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, Екатеринбург (2018); XXVII Собрание по физике низких температур (НТ-37), Казань (2015); XXXVIII Собрание 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).

Личный вклад автора

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).

Публикации

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.

Структура и объем диссертации

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, показана степень ее разработанности, сформулирована основная цель и задачи, изложены положения, выносимые на защиту, определены объекты исследования, показаны научная новизна результатов, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, описаны методология и методы исследования. Представлены сведения о достоверности и апробации результатов, о публикациях автора и его личном вкладе.

В первой главе приведены основные определения и понятия, относящиеся к ЭЯТ, и представлено теоретическое описание молекулярной модели, которое может быть применено к кристаллам, содержащим примеси малой концентрации. В рамках феноменологического подхода, когда состояние некоторой подсистемы можно описать с помощью какого-либо термодинамического потенциала, выведены уравнения для компонент тензора изотермического модуля упругости, его действительной и мнимой частей, определяющих скорость и поглощение упругих волн, соответственно. Кратко представлены основные экспериментальные методы исследования ЭЯТ, их недостатки и преимущества, область применения, дана характеристика современного состояния вопросов, касающихся изучения ЭЯТ в кристаллах с примесями с помощью ультразвука и определена стратегия дальнейших исследований.

Вторая глава является методической и содержит основные характеристики исследуемых образцов и описание экспериментальных установок.

Исследуемые кристаллы $A^{IV}B^{VI}:3d^{2+} - ZnSe:Cr^{2+}$ и $CdSe:Cr^{2+}$

$ZnSe:Cr^{2+}$ относятся к кристаллам кубической пространственной группы $F\bar{4}3m$ со структурой сфалерита, а $CdSe:Cr^{2+}$ к гексагональной группе $P6_3mc$ со структурой вюрцита, в которых ионы Cr^{2+} замещают катион и образуют тетраэдрические ЯТ комплексы $Cr^{2+}Se_4$, которые состоят из атома хрома в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы селена (Рисунок 1).

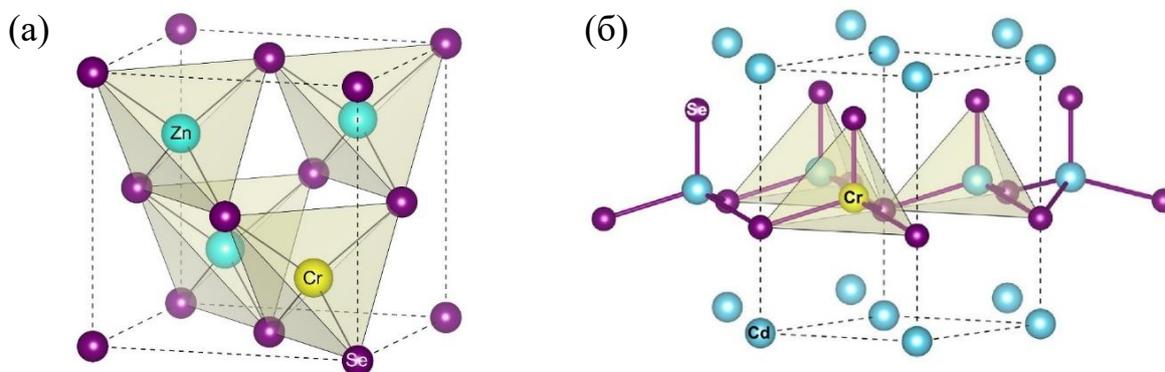


Рисунок 1 – (а) Структура сфалерита изовалентно А-замещенного кристалла ZnSe, (б) - Структура вюрцита изовалентно А-замещенного кристалла CdSe.

В этих кристаллах ионы Cr^{2+} имеют d^4 конфигурацию с вырожденным основным состоянием и орбитальным термом ${}^5T_2(t_2^2e^2)$. Исследованные монокристаллы были выращены газотранспортным методом Ю.В. Коростелиным [12] в Физическом институте им. П.Р. Лебедева РАН. 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. Концентрация примеси хрома в исследуемых образцах была равна $1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Исследуемые кристаллы $A^{II}B_2^{VII}:3d^{2+} - \text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$

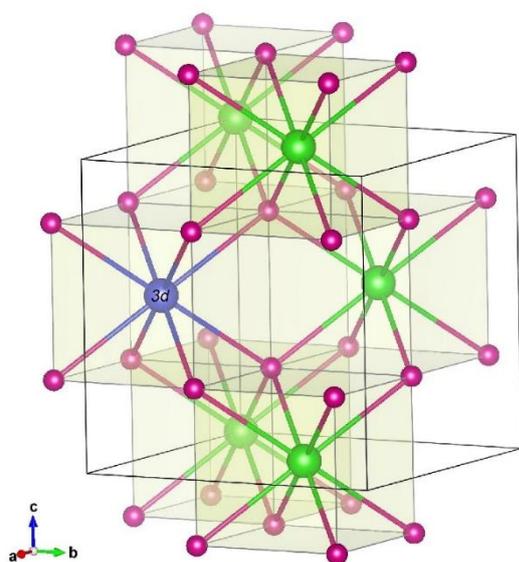


Рисунок 2 – Структура изовалентно А-замещенного кристалла флюорита.

Номинально чистые монокристаллы флюорита CaF_2 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и допированные ионами никеля $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ были получены методом Бриджмена-Стокбаргера А.В. Еграновым в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ были выращены В.А. Улановым в Физико-техническом институте им. Е.К. Завойского Казанского НЦ РАН методом Чохральского [13]. Концентрации примесей хрома в $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и никеля в $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$, определенные В.Т. Суриковым, оказались равны $4.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Ионы Cr^{2+} и Ni^{2+} при замещении ионов металла оказываются в

кубическом окружении (Рисунок 2), имеют d^4 и d^8 конфигурации и обладают орбитальными термами ${}^5T_2(t_2^2e^2)$ и ${}^3T_1(t_2^4e^4)$ в основном состоянии, соответственно.

Исследуемые кристаллы $A^{II}B_{12}^{II}C_{19}^{VI}:3d^{4+} - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{4+}$

Бариевый феррит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{4+}$ относится к группе М-гексаферритов, имеющих общую формулу $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (М: Pb, Ba, Sr) и структуру, изоморфную минералу магнетоплюмбиту с пространственной группой $P6_3/mmc$ (Рисунок 3). Кристаллы гексаферрита бария были 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, в Южно-Уральском государственном университете (г. Челябинск) в группе Д.А. Винника. Состав контролировался сканирующим электронным микроскопом Jeol JSM7001F и рентгеновским спектрометром Oxford INCA X-max 80. Исследованный образец характеризовался формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.75$). Выбор титана в

качестве примеси был обусловлен его способностью изменять зарядовое состояние ионов Fe^{3+} и модифицировать орбитально невырожденное основное состояние Fe^{3+} в исходном $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в вырожденное состояние иона Fe^{2+} (с d^6 конфигурацией и орбитальным термом ${}^5E(t^3_2e^3)$) в примесном $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

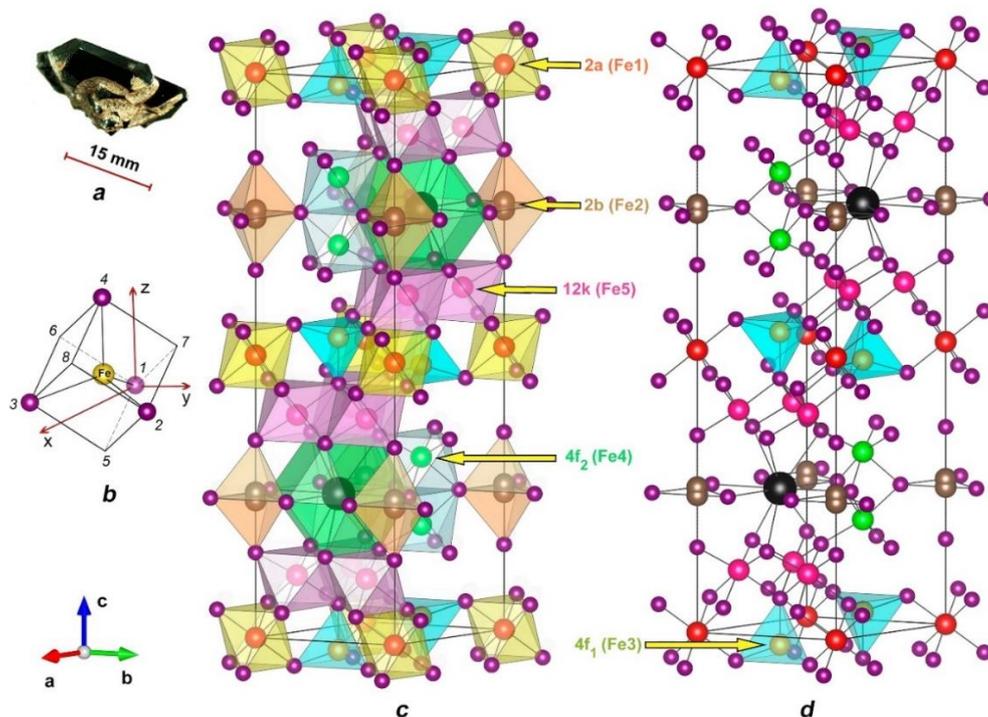


Рисунок 3 – (а) Монокристалл бариевого М-гексаферрита; (b) – тетраэдрический ЯТ комплекс Fe^{2+}O_4 ; (c), (d) – структура магнетоплюмбита: черные шары – ионы свинца, фиолетовые – кислорода, остальные шары – ионы железа в пяти позициях 2a, 2b, 12k, $4f_2$, и $4f_1$.

Экспериментальные установки и методики

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. Все они в приемной части имели два канала: один для измерения фазы сигнала и второй для измерения его амплитуды. Установка в ИФМ УрО РАН основана на принципе перестраиваемого по частоте высокочастотного моста [14]. В одном ее плече находится исследуемый образец с приклеенными к нему пьезопреобразователями, а во втором – калиброванный аттенуатор. Изменение фазовой скорости $\Delta v = v - v_0$ и коэффициента поглощения $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0$ ультразвуковых волн 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 :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} + \frac{\Delta \ell}{\ell_0}, \quad \Delta \alpha = -\frac{1}{\ell} \ln \frac{U}{U_0} \quad (1)$$

где индексом “0” обозначены величины при некотором фиксированном значении внешнего параметра (температуры или магнитного поля). Большинство магнитоакустических исследований, представленных в диссертации, было выполнено на ультразвуковой установке Лаборатории сильных магнитных полей в Дрездене.

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 4. В определенной мере она сочетает преимущества двух перечисленных выше. Для измерения изменений фазы сигнала используется частотная модуляция и сигнал проходит через 1 канал без смещения по фазе на 90° .

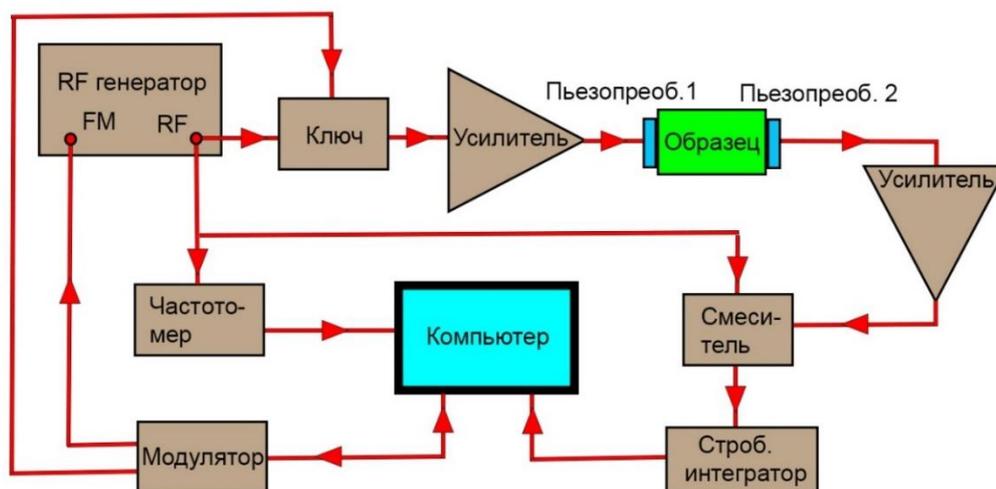


Рисунок 4 – Блок-схема установки с частотной модуляцией сигнала.

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).

Третья глава посвящена разработке методики определения вклада ЯТ комплекса в модули упругости кристаллов со структурой сфалерита, флюорита и вюрцита и получены выражения для изотермических модулей упругости. 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 других параметров адиабатического потенциала. Возможность определения симметричных свойств глобальных минимумов адиабатического потенциала с помощью ультразвуковых исследований связана с тем, что ультразвуковая волна, распространяясь в кристалле, создает деформации решетки определенной симметрии. В эксперименте это проявляется в аномалиях температурных или магнитно-полевых зависимостей поглощения и скорости ультразвуковой волны. Материал данной главы опубликован в работах [А5,А9].

Кубический ЯТ комплекс в кристалле со структурой флюорита представляет собой ЯТ подсистему, состоящую из ионов с трехкратно вырожденным основным орбитальным состоянием в кубическом окружении (Рисунок 2). Такой подсистемой является, например, комплекс $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$ в кристалле SrF_2 при изовалентном А-замещении. Для трехкратно вырожденного основного орбитального состояния рассмотрены случаи всех трех возможных задач $\text{ЭЯТ} T \otimes e, T \otimes t_2, T \otimes (e + t_2)$ [3]. Для каждой задачи ЭЯТ вначале определяются симметричные (описываемые в симметричных координатах) деформации кубического комплекса, и определяется их взаимосвязь с атомными смещениями в декартовых координатах. Возникающие деформации (смещения атомов), создаваемые внешней силой, изменяют упругую энергию, добавку к которой можно рассчитать, записывая изменения декартовых координат вершин куба под действием деформаций различного типа.

В качестве примера рассмотрим наиболее простой случай - $T \otimes e$ задачу ЭЯТ, когда нижние листы АП представляют собой три независимых параболоида, заданных в тетрагональных координатах Q_g, Q_ε (стр. 64 в [3]):

$$E_1 = F_E Q_g, \quad (2)$$

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

$$E_3 = F_E \left(\frac{1}{2} Q_g - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\varepsilon \right), \quad (4)$$

где F_E - тетрагональная линейная константа вибронной связи. Обобщенное выражение для упругой энергии, учитывающее тетрагональные смещения (изменения длин ребер куба) Δb_n ($n = 1, 2, 3$), создаваемое внешней силой, может быть записано следующим образом:

$$E_n = \frac{1}{2} K_E Q_n^2 = \frac{1}{2} K_E (Q_0^E + \Delta b_n)^2 = \frac{F_E^2}{2K_E} + F_E \Delta b_n + O(\Delta b_n^2) \approx \frac{F_E^2}{2K_E} + F_E \Delta b_n, \quad (5)$$

где K_E - тетрагональная силовая константа. Таким образом, для изменения энергии, обусловленной прохождением ультразвуковой волны, вызывающей деформации кристалла типа ε_{ij} , имеем:

$$\Delta E_n(\varepsilon_{ij}) = F_E \Delta b_n(\varepsilon_{ij}). \quad (6)$$

Компоненты тензора деформаций ε_{ij} записаны далее в обозначениях Фогта: $\varepsilon_1 = \varepsilon_{11}$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{22}$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_{33}$, $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{31}$, $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$. Тетрагональные деформации куба приведут к следующим добавкам к энергиям, определяемых уравнениями (2)-(4),

$$\Delta E_1 = aF_E \varepsilon_1, \quad \Delta E_2 = aF_E \varepsilon_2, \quad \Delta E_3 = aF_E \varepsilon_3, \quad (7)$$

где a - межатомное расстояние между ионами фтора.

Компоненты изотермического модуля упругости запишем в виде

$$c_{ijkl}^T = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}, \quad (8)$$

где A - плотность свободной энергии Гельмгольца, которая выражается с помощью статсуммы Z

$$A = -nk_B T \ln Z, \quad Z = \sum_k e^{-\frac{\Delta E_k}{k_B T}}, \quad (9)$$

а ΔE_k представляет изменение энергетических уровней в результате внешних воздействий, k_B - постоянная Больцмана, n - концентрация структурных элементов. Используя соотношения (7)-(9), мы получим изотермический вклад ЯТ подсистемы в упругие модули кристалла, приведенные в Таблице 1, где $a_0 = a\sqrt{3}/2$ - расстояние между ионами Sr и F, $(c_E^{JT})^T = \frac{1}{2}[(c_{11}^{JT})^T - (c_{12}^{JT})^T]$, $(c_L^{JT})^T = (c_{44}^{JT})^T + \frac{1}{2}[(c_{11}^{JT})^T + (c_{12}^{JT})^T]$.

Аналогичная процедура была выполнена для $T \otimes t_2$ задачи ЭЯТ. Результаты представлены в Таблице 2, где F_T - тригональная линейная константа вибронной связи.

Таблица 1. Изотермический вклад подсистемы ЯТ комплексов с тетрагональными минимумами АП в упругие модули кристалла со структурой флюорита.

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

Таблица 2. Изотермический вклад подсистемы ЯТ комплексов с тригональными минимумами АП 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	$-\frac{16}{27} \frac{na_0^2 F_T^2}{k_B T}$	$-\frac{16}{27} \frac{na_0^2 F_T^2}{k_B T}$

В случае линейной $T \otimes (e + t_2)$ задачи ЭЯТ орторомбические экстремумы являются седловыми точками, но при соответствующих значениях констант вибронной связи и в квадратичном приближении глобальные минимумы АП могут иметь орторомбическую симметрию. Учитывая выражения для координат орторомбических экстремумов (или седловых точек в линейной задаче), можно получить выражения для энергии стабилизации, соответствующей шести орторомбическим глобальным минимумам, а затем и для вкладов в изотермические модули упругости (Таблица 3). Как видно из Таблиц (1)-(3) вклады в упругие модули различаются для разных задач ЭЯТ, поэтому если требуется вычислить значения линейных констант вибронной связи необходимо вначале определить тип задачи ЭЯТ. В диссертационной работе были выведены уравнения, связывающие линейные вибронные константы с поглощением и скоростью ультразвуковых волн для всех типов задач ЭЯТ.

Таблица 3. Изотермический вклад подсистемы ЯТ комплексов с орторомбическими минимумами АП в упругие модули кристалла со структурой флюорита.

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

Тетраэдрический ЯТ комплекс в кристалле со структурой вюрцита описывается аналогично кубическому комплексу, но для этого рассматривается куб, в который вписан тетраэдр (Рисунок 5). Ультразвуковые эксперименты, выполненные на кристалле CdSe:Cr²⁺, показали, что симметрия минимумов АП – тетрагональная, поэтому случаи $T \otimes t_2$ и $T \otimes (e + t_2)$ задач ЭЯТ на данном этапе можно не рассматривать. Основное отличие от кристаллов со структурой вюрцита состоит в том, что направления тетрагональных искажений не совпадают с главными кристаллографическими осями, это приводит к другим выражениям для ЯТ вклада в изотермические модули упругости (см. Таблицу 4, где a_h - параметр решетки).

Таблица 4. Изотермический вклад подсистемы тетраэдрических ЯТ комплексов с тетрагональными минимумами АП 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	$-\frac{1}{18} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{1}{18} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$	$-\frac{1}{36} \frac{na_h^2 F_E^2}{k_B T}$

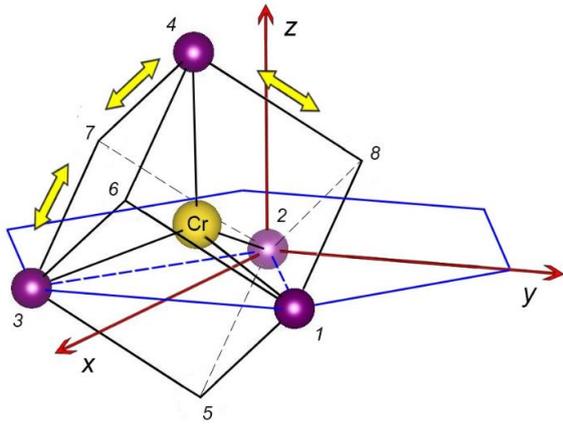


Рисунок 5 – Тетраэдрический комплекс CrSe_4 в кристалле сфалерита $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$. Стрелками показаны декартовы оси координат, двойными стрелками – направления тетрагональных деформаций.

Представленные в Таблицах 1-4 результаты позволили определить симметричные свойства глобальных минимумов АП для кубических и тетраэдрических комплексов в кубических и гексагональных кристаллах.

В Четвертой главе исследованы механизмы релаксации системы ЯТ комплексов на примере кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Приведена методика определения механизмов релаксации ЯТ подсистемы и характеризующих их параметров на основе экспериментальных данных о температурной зависимости времени релаксации. Со-

держание данной главы опубликовано в работах [А2-А3].

Вклад ЯТ подсистемы в динамический модуль упругости можно описать с помощью изотермического модуля $(c_\beta^{JT})^T$ и фактора временной дисперсии $\omega\tau$ (где ω - круговая частота ультразвуковой волны, τ - время релаксации ЯТ комплексов) в виде [2]:

$$\frac{c_\beta^{JT}}{c_0} = \frac{(c_\beta^{JT})^T}{c_0} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (10)$$

где $c_0 = c_\beta(T_0)$ - значение модуля, определенное при некоторой фиксированной температуре T_0 . Если ввести температуру T_1 , при которой $\omega\tau = 1$, то уравнение (10) можно записать в виде:

$$\frac{c_\beta^{JT}(T)}{c_0} = -2 \frac{\text{Im}[c_\beta^{JT}(T_1)] \cdot T_1}{c_0 \cdot T} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = 2 \frac{\text{Re}[c_\beta^{JT}(T_1)] \cdot T_1}{c_0 \cdot T} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (11)$$

Записав уравнение (11) отдельно для действительной и мнимой частей упругого модуля и решив их относительно τ , можно получить формулы для построения температурной зависимости времени релаксации на основании данных о температурных зависимостях поглощения (т.е. мнимой части) и фазовой скорости (действительной части динамического модуля упругости):

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{\text{Im}c_\beta^{JT}(T_1) \cdot T_1}{\text{Im}c_\beta^{JT}(T) \cdot T} \pm \sqrt{\left[\frac{\text{Im}c_\beta^{JT}(T_1) \cdot T_1}{\text{Im}c_\beta^{JT}(T) \cdot T} \right]^2 - 1} \right\}, \quad (12)$$

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\left[\frac{\text{Re} c_{\beta}^{JT}(T_1) \cdot T_1}{\text{Re} c_{\beta}^{JT}(T) \cdot T} \right] - 1}. \quad (13)$$

Следует отметить, что в уравнения (12)-(13) входит вклад ЯТ подсистемы, в то время как в эксперименте измеряют температурные зависимости величин, характеризующих кристалл в целом. Эту проблему можно решить, представив динамический модуль упругости кристалла в виде суммы $c_{\beta} = c_{\beta}^{JT} + c_{\beta}^b$, где c_{β}^b - фоновый модуль, включающий вклады всех остальных подсистем кристалла кроме ЯТ, и который при обработке экспериментальных данных следует вычесть из измеренных температурных зависимостей.

Температурные зависимости времени релаксации в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$

Температурные зависимости действительной и мнимой составляющих динамического модуля упругости $c_L = c_{44} + (c_{11} + c_{12})/2$ в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ (кривые 1 и 2) и номинально чистом CaF_2 (кривые 3 и 4), измеренные на частоте 54 МГц, приведены на Рисунке 6, где квадратными символами показаны значения модуля при $T = T_1$. За модуль c_{β}^b взят динамический модуль номинально чистого кристалла CaF_2 . Качественно похожие зависимости получены для всех других модулей. Релаксационный вклад в мнимую составляющую модуля упругости был получен в предположении, что при высоких температурах ($T > 170$ К в нашем случае) он стремится к нулю в силу малости $\omega\tau$ и пропорциональности изотермического модуля величине $1/T$, а вклад в действительную часть модуля получен из условия $\text{Re} \Delta c_{JT}(T_1) = -\text{Im} \Delta c_{JT}(T_1)$.

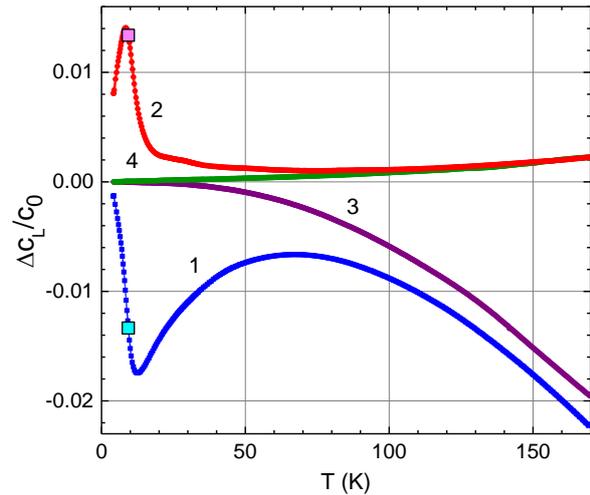


Рисунок 6 – Действительные (кривые 1 и 3) и мнимые (2 и 4) части модуля упругости c_L в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}$ и CaF_2 .

Полученная с помощью уравнения (12) зависимость времени релаксации от обратной температуры показана на Рисунке 7. Кривые 1 и 2 получены с использованием уравнения (12) и измеренных на частотах 54 и 158 МГц экспериментальных данных для модуля $\Delta c_L(T)$. Кривые 3,4,5,6 – это модельные кривые, рассчитанные с учетом различных механизмов релаксации: кривая 3 описывает активационный механизм $\tau_a = 0.3 \cdot 10^{-13} \exp(125/T)$, 4 – прямой $\tau_i = 2.8 \cdot 10^{-7} T^{-1}$ и 5 – $\tau_R = 2.6 \cdot 10^{-6} T^{-3}$ двухфононный туннельные переходы, 6 – представляет сумму трех механизмов релаксации

$\tau = (\tau_a^{-1} + \tau_t^{-1} + \tau_R^{-1})^{-1}$. Критерием правильности подбора параметров, определяющих разные механизмы релаксации, служило совпадение модельных и экспериментальных зависимостей всех измеренных на разных частотах модулей упругости в области температур ниже 10 К.

Если аномалии релаксационного типа наблюдаются при более высоких температурах, то более корректно определять параметры, характеризующие механизмы релаксации с помощью действительной части упругого модуля (уравнение (13)). В высокочастотном пределе ($\omega\tau \gg 1$) при низких температурах мнимая часть ЯТ вклада в упругий модуль отлична от нуля, а действительная часть линейна по температуре и в пределе $T \rightarrow 0$ равна нулю. Это позволяет более точно построить время релаксации уже из мнимой части упругого модуля.

Предложенный метод определения $\tau(T)$ с учетом трех механизмов релаксации показал, что даже при высоких потенциальных барьерах низкотемпературный предел мнимой части модуля упругости не является пренебрежимо малой величиной.

Пятая глава посвящена изучению влияния магнитного поля на ЯТ подсистему в легированных кристаллах $A^{IV}B^{VI}$: ZnSe (со структурой сфалерита) и CdSe (со структурой вюрцита), содержащих ионы хрома Cr^{2+} . В обоих случаях ионы хрома формируют тетраэдрические ЯТ комплексы с глобальными минимумами АП тетрагональной симметрии. 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 [A1, A6-A8].

Немонотонные зависимости поглощения и скорости ультразвука от магнитного поля при фиксированных температурах и от магнитного поля при постоянной магнитной индукции были обнаружены в кристалле ZnSe:Cr²⁺ лишь для модуля c_E [A8] (Рисунки 8-9). Кривые 1-5 на Рисунке 9 получены при различных фиксированных полях: 0 Тл, 0.15 Тл, 1.5 Тл, 7 Тл, 12 Тл, соответственно.

Результаты эксперимента были интерпретированы в рамках $T \otimes e$ задачи ЭЯТ с учетом нарушения во внешнем магнитном поле ортогонально-

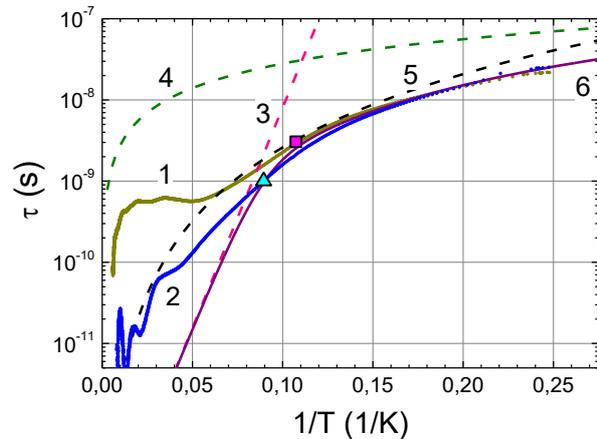


Рисунок 7 – Температурная зависимость времени релаксации в кристалле $CaF_2:Cr^{2+}$.

сти волновых функций в различных листах АП, что приводит к возможности туннелирования из одного листа в другой, обеспечивая дополнительный механизм релаксации системы к равновесному состоянию [А7]. Далее в работе [А6] впервые была предложена модель, объясняющая динамику ЯТ центров в магнитном поле. Скорость релаксации $\tau^{-1}(T, B)$ при низких температурах представлялась в виде суммы двух вкладов: термического $\tau^{-1}(T)$ и магнитного $\tau^{-1}(B)$

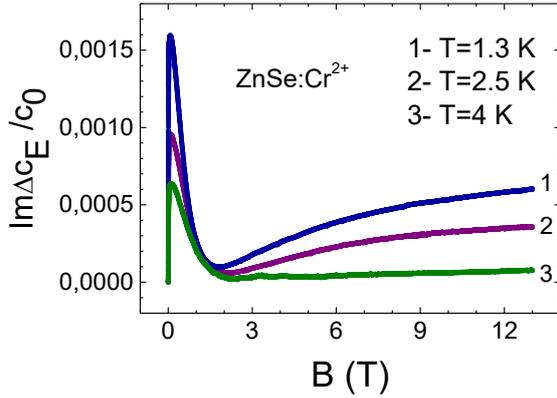


Рисунок 8 – Магнитные зависимости мнимой части модуля c_E на частоте 31 МГц, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$, $\Delta c_E = c_E(B) - c_E(0)$

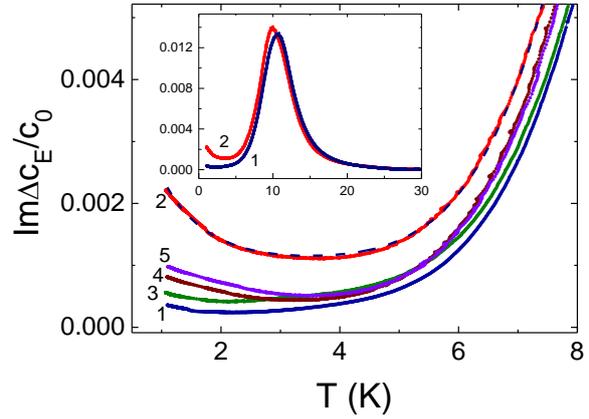


Рисунок 9 – Температурные зависимости мнимой части модуля c_E на частоте 33 МГц, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k} \parallel [110]$, $\Delta c_E = c_E(T) - c_E(30K)$.

$$\tau^{-1}(T, B) = \tau_T^{-1}(T) + \tau_B^{-1}(B), \quad (14)$$

а релаксированный модуль представлялся в виде изотермического, умноженного на коэффициент γ , зависящий от магнитной индукции. Зависимость $\tau_T(T)$ определялась из температурной зависимости мнимой части модуля в нулевом поле с использованием уравнения (12). Полагая, что в магнитном поле при низких температурах условие $\omega\tau \gg 1$ также выполняется, можно получить выражение

$$\tau_B^{-1} = \frac{\omega}{2\gamma} \frac{\text{Im}\Delta c(\omega, T, B) \cdot T}{\text{Im}\Delta c(\omega, T_1, B) \cdot T_1} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} [\tau_T(T)]^{-1}. \quad (15)$$

На основе уравнений (14)-(15) была построена зависимость скорости релаксации от магнитного поля, выполнено моделирование с подгоночным параметром $\gamma = 1/2$ и получено хорошее совпадение экспериментальной и модельной кривых.

Уравнение для ЯТ вклада в модули упругости кристалла будет описываться уравнением (10), но модуль будет изотермически-магнито-статическим, т.е. определенный при постоянных температуре и магнитной индукции. Плотность свободной энергии и статсумма по-прежнему будут определяться уравнением (9), но энергии в уравнении (7) будут содержать дополнительные слагаемые $E_i(B)$, связанные с энергией магнитного момента в

магнитном поле. Явный вид слагаемого $E_i(B)$ может быть получен с помощью гамильтониана $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_B$, где первое слагаемое описывает комплекс в тетраэдрическом (кубическом) поле, второе – учитывает влияние статических ЯТ деформаций, третье – спин-орбитальное взаимодействие и четвертое – энергию Зеемана. Затем были получены выражения для изотермически-магнитостатических модулей $c_E^{JT}(T, B)$ для ZnSe:Cr^{2+} и $c_{55}^{JT}(T, B)$ и $c_E^{JT}(T, B)$ для CdSe:Cr^{2+} на основе которых был выполнен анализ экспериментальных данных, предложена схема уровней энергии основного состояния комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в обоих кристаллах в магнитном поле и в поле деформаций, создаваемой ультразвуковой волной (Рисунок 10).

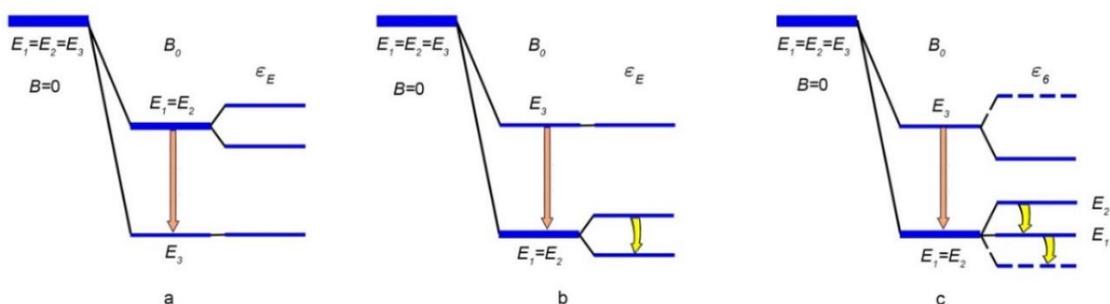


Рисунок 10 – Схема уровней основного состояния комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в ZnSe:Cr^{2+} и CdSe:Cr^{2+} в магнитном поле и в поле деформаций, создаваемых ультразвуковой волной.

В шестой главе представлены результаты ультразвуковых исследований в монокристаллах гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{4+}$. Материал данной главы опубликован в работе [A4].

Температурные зависимости комплексных модулей упругости

Из Рисунка 3 видно, что М-гексаферрит бария имеет гексагональную кристаллическую решетку, в которой ионы железа находятся в пяти позициях, в тетраэдрических и октаэдрических окружениях ионами кислорода. При алиовалентном замещении бария Ti^{4+} некоторые ионы железа переходят в состояние $\text{Fe}^{2+}(d^6)$, формируя ЯТ центры в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении с термами ${}^5E_1(t_2^3e^3)$ и ${}^5T_2(t_2^4e^2)$, соответственно. Аномалии релаксационной природы проявились лишь в допированном образце в модуле c_{44} (Рисунок 11), для модуля c_{33} в примесном и номинально чистом образцах аномалий не наблюдалось. Кроме того, на Рисунке 11 виден один пик поглощения, что свидетельствует о формировании лишь одной ЯТ подсистемы. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ЯТ подсистема формируется тетраэдрическими комплексами в положениях $4f_1$, являясь предметом $E \otimes e$ задачи ЭЯТ. На основе данных Рисунка 11а, была построена температурная зависимость времени релаксации, которая была промоделирована тремя механизмами релаксации, и определены все параметры, характеризующие эти механизмы.

Магнитополевые зависимости комплексных модулей упругости в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.75$) были исследованы в магнитных полях до 12 Т. Представлялось интересным изучить полевые зависимости как вблизи этого максимума, так и при температурах выше и ниже температуры максимума поглощения. Было обнаружено, что наибольший эффект от приложенного внешнего магнитного поля проявляется именно в области температурного пика поглощения. Такое поведение было интерпретировано в рамках модели, представленной в главе 5.

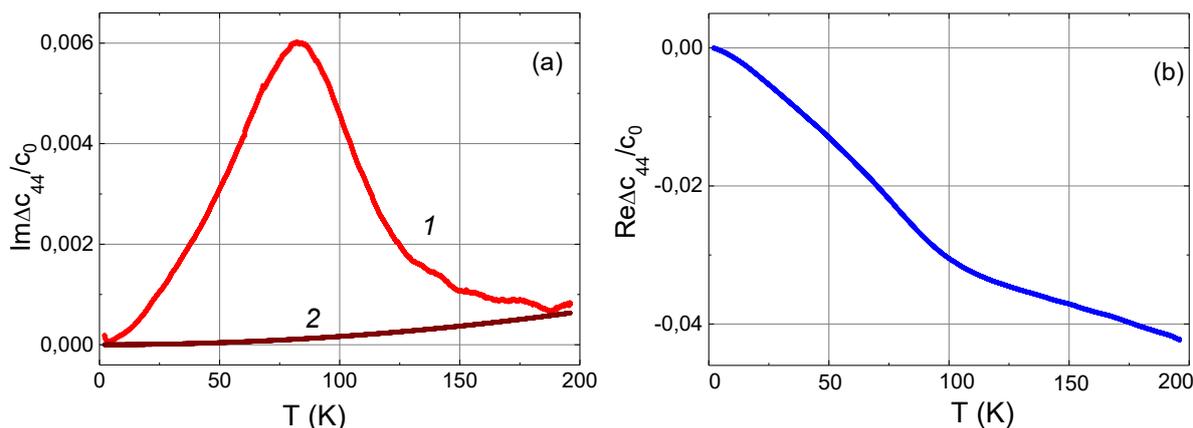


Рисунок 11 – Температурная зависимость мнимой (а) и действительной (б) составляющих модуля c_{44} в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.75$); кривая 2 – фоновое затухание.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

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, она 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. Вторым предполагает использование данных, полученных на легированном и номи-

нально чистом кристаллах и определение параметров туннельного механизма релаксации на основе данных о действительной части ЯТ вклада в модули упругости и применим при более высоких температурах проявления аномалий релаксационного типа.

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 $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ 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 магнито-полевая зависимость скорости релаксации в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$.

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 $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ в сильных магнитных полях.

10. Впервые обнаружено проявление ЭЯТ в ультразвуковых исследованиях в легированном бариевом М-гексаферрите. Показано, что четырехкратно 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 магнито-полевая зависимость поглощения моды c_{44} в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{4+}$.

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, влияния упругой анизотропии кристалла, магнитной подсистемы и пьезо-электричества. К прикладным исследованиям можно отнести изучение свойств кристаллов и пленок, используемых в качестве элементной базы современных электронных, оптических устройств и квантовых компьютеров.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Hochli, U. T. Paramagnetic-Resonance Study of the Dynamic Jahn-Teller Effect in CaF₂: Sc²⁺ and SrF₂: Sc²⁺ / U. T. Hochli, T. L. Estle // Phys. Rev. Letters. – 1967. – Vol. 18. – № 4. – P. 128.
8. Vallin, J. T. EPR of Cr²⁺ in II-VI lattices / J.T. Vallin, G.D. Watkins // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol. 9. – № 5. – P. 2051–2072.
9. Acoustic Behavior of the Jahn-Teller Ion Ni³⁺ in Al₂O₃ / M. D. Sturge et al. // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 155. – № 2. – P. 218.
10. Guha, S. Dynamic Jahn-Teller effect for the chromous ion in KMgF₃ / S. Guha, J. Lange // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 15. – № 9. – P. 4157-4166.
11. 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.
12. 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.
13. Электронный парамагнитный резонанс ванадия и хрома в CaF₂ / М. М. Зарипов // ФТТ. – 1967. – Т. 9. – С. 209.
14. Gudkov, V. V. Magnetoacoustic Polarization Phenomena in Solids / V. V. Gudkov, J. D. Gavenda. – New York : Springer-Verlag, 2000. – 218 p.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

- A1. Сарычев М. Н. Магнитоупругость ян-теллеровской подсистемы в кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$, 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.
- A2. Сарычев М. Н. 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. – № 1-2. – стр. 52–57. – 0,53 п.л./ 0,15 п.л.
- A3. Сарычев М. Н. 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.
- A4. Gudkov V. V. 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)
- A5. Аверкиев Н. С. 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. – № 7. – стр. 87–97. – 0,75 п.л./ 0,2 п.л.
- A6. Gudkov V. V. 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)
- A7. Averkiev N. S. 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)
- A8. Gudkov V. V. 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)
- Монография:**
- A9. Averkiev N. S. 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. Ula-

nov, 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.

Кроме того результаты работы опубликованы в 19 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.