

# Влияние кристаллографической анизотропии на энергию стабилизации и вклад ян-теллеровской подсистемы в модули упругости легированных кристаллов

В. В. Гудков<sup>ID+1)</sup>, Н. С. Аверкиев<sup>ID\*</sup>, И. В. Жевстовских<sup>ID<sup>a,c</sup></sup>, Ю. В. Коростелин<sup>°</sup>, М. Н. Сарычев<sup>ID+</sup>

<sup>+</sup>Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>×</sup>Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

<sup>°</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 октября 2023 г.

После переработки 19 ноября 2023 г.

Принята к публикации 19 ноября 2023 г.

На примере кристалла  $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$  в рамках линейной  $T \otimes (e + t_2)$  задачи эффекта Яна–Теллера получены выражения для энергий стабилизации тетраэдрических комплексов в допированных кристаллах II–VI:3d со структурой вюрцита. Показано, что, учет кристаллографической анизотропии гексагональной решетки приводит к повышению одного из глобальных минимумов нижнего листа адиабатического потенциала, что является существенным отличием от адиабатического потенциала таких же комплексов, но в кубических кристаллах II–VI:3d, влияет на изотермические модули упругости и проявление эффекта Яна–Теллера в ультразвуковом эксперименте.

DOI: 10.31857/S1234567824010105, EDN: rnorae

Квантовые системы привлекают интерес как объекты, используемые в устройствах лазерной техники, электроники, квантовых компьютерах [1–5], так и в плане фундаментальных исследований [6–10]. Одним из примеров таких систем являются примеси замещения в кристаллах, обладающие орбитально вырожденными состояниями и проявляющие эффект Яна–Теллера (ЭЯТ) (см., например, [11]). При теоретическом описании таких систем рассматривают вибранный гамильтониан, в который входят константы вибронной связи и силовые константы, учитывающие изменение упругой энергии при симметризованных деформациях ян-теллеровского (ЯТ) комплекса. В случае кубического или тетраэдрического комплексов эти константы описывают полносимметричные, тетрагональные и тригональные деформации комплексов. Если комплексы встроены в кубический кристалл, то это есть полный набор, необходимый для однозначного определения адиабатического потенциала (АП). Если же такой комплекс встроен в матрицу более низкой, чем кубическая, симметрии, то число независимых силовых констант увеличивается. Насколько нам известно, это обстоятельство не учитывалось в опубликованных к настоящему вре-

мени работах. Поэтому в данной работе мы рассмотрели тетраэдрический ЯТ комплекс, описываемый в рамках линейной  $T \otimes (e + t_2)$  задачи ЭЯТ и обладающий глобальными минимумами АП тетрагональной симметрии, встроенный в матрицу  $A^{II}V^{VI}$  со структурой вюрцита. В природе такая система реализуется в кристаллах  $\text{CdSe}$  (см. рис. 1) и  $\text{CdS}$ , допированных

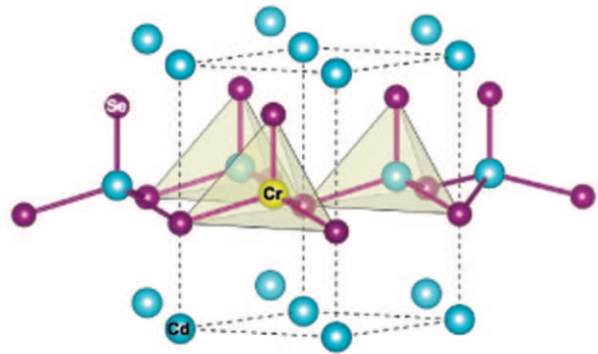


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура изовалентно замещенного кристалла  $\text{CdSe}:\text{3d}$ .  $3d$  ион (желтый цвет), в данном случае  $\text{Cr}^{2+}$ , замещает  $\text{Cd}^{2+}$  и, находясь в окружении четырех ионов селена (красные позиции), формирует тетраэдрический ЯТ комплекс

<sup>1)</sup>e-mail: v.v.gudkov@urfu.ru

ионами хрома  $\text{Cr}^{2+}$ , однако полученные результаты справедливы и для  $E \otimes e$  [12] и  $T \otimes e$  задач.

Мы не рассматриваем квадратичные по симметризованным смещениям слагаемые в энергию комплекса, считая их малыми, поскольку заметный вклад квадратичных членов приводит к орторомбическим минимумам АП, что характерно для легированных флюоритов (см., например, [13] и ссылки в этой статье). В исследованных нами ранее кристаллах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{Cr}^{2+}$ , как кубических, так и гексагональных, всегда наблюдались тетрагональные минимумы [14], что свидетельствует о малости квадратичных слагаемых и применимости в данном случае линейного приближения.

Основные состояния комплекса, изображенного на рис. 2, соответствует его искажениям вдоль ребер

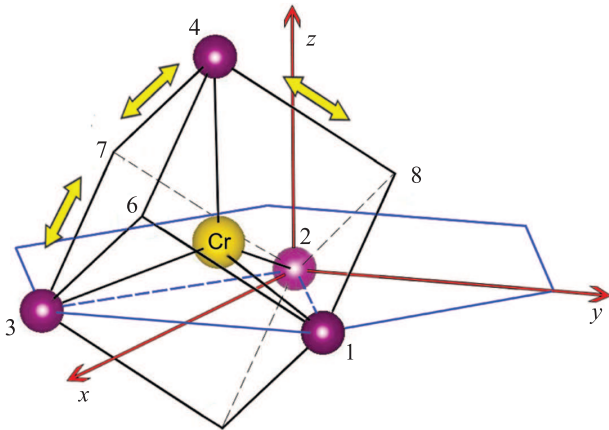


Рис. 2. (Цветной онлайн) Тетраэдрический комплекс  $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$  в кристалле  $\text{CdSe}$  со структурой вюрцита. Стрелками показаны направления тетрагональных деформаций куба

куба, в который комплекс вписан. Их энергии можно найти из уравнения

$$E_i^{JT} = E_{el}(\Delta b_i) + F_E \Delta b_i, \quad (1)$$

где индекс  $i = 1, 2, 3$  обозначает минимумы адиабатического потенциала,  $E_{el}(\Delta b_i)$  – упругая энергия комплекса, обусловленная изменением длин ребер куба  $\Delta b_i$ , в который вписан тетраэдр,  $F_E$  – линейная вибронная константа, связанная с деформациями комплекса вдоль ребер куба (в литературе принято называть константу такого типа тетрагональной). Обозначим  $i = 1$  ребро 2–5,  $i = 2$  ребро 2–7 и  $i = 3$  ребро 2–8 (см. рис. 2). Единичные векторы, задающие направления ребер в декартовой системе координат, имеют вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \left( \sqrt{\frac{2}{3}}, 0, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \\ \mathbf{r}_2 &= \left( \frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \\ \mathbf{r}_3 &= \left( \frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Введем первичные силовые константы  $\kappa_i$ , определяющие изменение энергии комплекса при деформациях  $\Delta b_i$ . С их помощью можно записать упругую энергию, характеризующую деформации комплекса вдоль ребер куба:

$$E_{el}(\Delta b_i) = \frac{1}{2} \kappa_i \Delta b_i^2. \quad (3)$$

С учетом (3) минимумы  $E_i^{JT}$  соответствуют значениям симметризованных смещений, определяющих энергии ЯТ стабилизации  $\mathcal{E}_i^{JT}$ ,

$$Q_i^0 = \mp \frac{F_E}{\kappa_i} \quad (4)$$

для положительной (знак минус) и отрицательной (+) вибронной константы. Направления ребер куба, заданные векторами (2), не совпадают с осями симметрии кристалла четвертого порядка, поэтому заменить  $\kappa_i$  симметризованной (тетрагональной) силовой константой  $K_E$ , как это делается применительно к тетраэдрическим комплексам в кубических кристаллах (см., например, уравнения (17) в [15]), не представляется возможным. Однако  $\mathbf{r}_2$  и  $\mathbf{r}_3$  связаны операцией зеркальной симметрии, в силу чего  $\kappa_2 = \kappa_3$ . В результате получаем энергии ЯТ стабилизации  $E_i^{JT} (Q_i^0)$ :

$$\mathcal{E}_1^{JT} = -\frac{1}{2} \kappa_1 \cdot (Q_1^0)^2, \quad (5)$$

$$\mathcal{E}_2^{JT} = \mathcal{E}_3^{JT} = -\frac{1}{2} \kappa_2 \cdot (Q_2^0)^2 = \mathcal{E}_1^{JT} - \Delta E. \quad (6)$$

Введенная в уравнении (6)  $\Delta E = \mathcal{E}_1^{JT} - \mathcal{E}_2^{JT}$  есть положительная величина, а  $\mathcal{E}_2^{JT}$  и  $\mathcal{E}_3^{JT}$  соответствуют более глубоким минимумам АП. Если бы была обратная ситуация, то при низких температурах все комплексы находились бы в единственном минимуме АП, ультразвуковая волна не вносила бы неравновесность в ЯТ подсистему и в эксперименте не наблюдался бы пик поглощения. Не противоречащий эксперименту вариант АП схематически показан на рис. 3.

Энергии ЯТ комплекса, учитывающие энергии стабилизации (5) или (6) и смещения ионов, созданные внешним воздействием  $\tilde{b}_i$  (ультразвуковой волной), представим в виде:

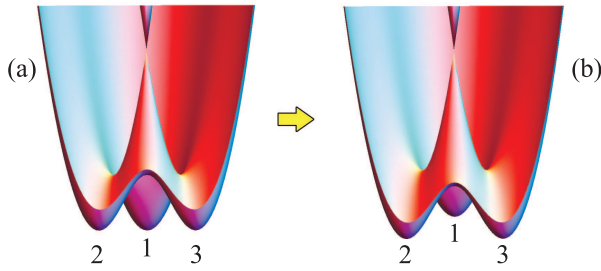


Рис. 3. (Цветной онлайн) Нижний лист адиабатического потенциала ЯТ комплекса  $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ , заданный в координатах симметризованных смещений. (а) – Без учета кристаллографической анизотропии ( $\Delta E = 0$ ); (б) – с ее учетом ( $\Delta E > 0$ )

$$E_i^{JT} = \mathcal{E}_i^{JT} + F_E \tilde{b}_i. \quad (7)$$

В этом уравнении мы ограничились линейным по переменным смещениям слагаемым, поскольку в данной работе мы не рассматриваем ангармонизм решетки и квадратичные члены в вибронном гамильтониане.

Неэквивалентность трех минимумов АП не может не сказаться на изотермическом вкладе ЯТ подсистемы  $(c_{ij})^T$  в модули упругости кристалла, определяющем дисперсию и диссипацию упругих волн, обусловленные проявлением ЭЯТ:

$$\frac{k_\beta^{JT}}{k_0} = -\frac{1}{2} \frac{c_\beta^{JT}}{c_0} = -\frac{1}{2} \frac{(c_\beta^{JT})^T}{c_0} \frac{1}{1 + i\omega\tau}, \quad (8)$$

где  $k_\beta^{JT} = \omega/v_\beta^{JT} - i\alpha_\beta^{JT}$  – вклад ЯТ подсистемы в комплексное волновое число нормальной моды  $\beta$ ,  $c_\beta^{JT}$  – вклад ЯТ подсистемы в динамический (частотно зависимый) комплексный модуль упругости, определяющий фазовую скорость  $v$  и поглощение  $\alpha$  моды  $\beta$ ,  $\omega$  – круговая частота волны,  $\tau$  – конфигурационное время релаксации,  $k_0$  и  $c_0$  – значения действительных составляющих волнового числа и динамического модуля упругости, относящиеся к кристаллу в целом, определенные при некотором фиксированном внешнем параметре (например, температуре, если исследуются температурные зависимости).

Переменные во времени изменения длин ребер куба  $\tilde{b}_i$  выразим через компоненты тензора относительных деформаций  $\epsilon_{mn} = (\partial u_m / \partial x_n + \partial u_n / \partial x_m) / 2$ , заданного в декартовой системе координат  $x = x_1$ ,  $y = x_2$ ,  $z = x_3$ , связанной с осями кристалла (рис. 2),  $u_n$  – компоненты вектора смещений, созданных ультразвуковой волной. Далее для тензорных компонент мы будем использовать обозначения Фохта  $11 \rightarrow 1$ ,  $22 \rightarrow 2$ ,  $33 \rightarrow 3$ ,  $23 \rightarrow 4$ ,  $13 \rightarrow 5$ ,  $12 \rightarrow 6$  [16]. Тогда изменение длин ребер куба можно записать в виде

$$\tilde{b}_i = \beta_{ij} \epsilon_j, \quad (9)$$

где  $j = 1, 2, \dots, 6$ , а матрица  $\hat{\beta}$  имеет вид

$$\hat{\beta} = a \begin{vmatrix} \frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & \frac{1}{3\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{6} & -\frac{1}{6\sqrt{2}} \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{6} & \frac{1}{6\sqrt{2}} \end{vmatrix}, \quad (10)$$

где  $a$  – постоянная решетки (она же диагональ грани куба).

Энергии, входящие в статсумму [17]

$$Z = \sum_{i=1}^3 \exp(-E_i^{JT}/k_B T), \quad (11)$$

заданы выражениями (5)–(7),  $k_B$  – постоянная Больцмана. Изотермические модули упругости определяются стандартным способом [18] как производные от плотности свободной энергии  $\mathcal{F}$  по компонентам переменных деформаций  $\epsilon_j$

$$(c_{ij})^T = (\partial^2 \mathcal{F} / \partial \epsilon_i \partial \epsilon_j)_{\epsilon \rightarrow 0}. \quad (12)$$

Нас интересует вклад ЯТ подсистемы в модули кристалла

$$(c_{ij}^{JT})^T = -nk_B T (\partial^2 \ln Z / \partial \epsilon_i \partial \epsilon_j)_{\epsilon \rightarrow 0}, \quad (13)$$

где  $n$  – концентрация ЯТ комплексов. В результате в общем виде компоненты  $(c_{ij}^{JT})^T$  могут быть представлены как

$$(c_{ij}^{JT})^T = -A_{ij} \frac{na^2 F_E^2}{k_B T} f_{ij}(\Delta E/k_B T), \quad (14)$$

а константы  $A_{ij}$  и функции  $f_{ij}$ , входящие в это выражение, приведены в табл. 1.  $f_{ij}(\Delta E/k_B T)$  показаны на рис. 4 и определены таким образом, что при  $\Delta E = 0$  (отсутствие кристаллографической анизотропии)  $f_{ij} = 1$ , а правая часть уравнения (14) равна  $-A_{ij} na^2 F_E^2 / k_B T$ . Кроме того, в табл. 1 приведены предельные значения  $f_{ij}$ , соответствующие полному выключению уровня 1 из формирования модулей упругости, что имеет место при  $\Delta E \gg k_B T$ . В правой колонке таблицы указано наличие или отсутствие пьезоэлектрических свойств модулей. Это сделано, чтобы обратить внимание на модули, в которые пьезоэлектричество может внести свой вклад. Однако учет пьезоэлектричества лежит за пределами тематики настоящей статьи.

Обратимся к экспериментальным данным, полученным на кристалле  $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$  и приведенным на рис. 5. На этом рисунке показана температурная зависимость поглощения продольной моды, связанной

**Таблица 1.** Параметры, входящие в выражение (14) для изотермического вклада ЯТ подсистемы в модули упругости кристалла

$(c_{ij}^{JT})^T$	$A_{ij}$	$f_{ij}(\Delta E/k_B T)$	$\lim_{\Delta E/k_B T \rightarrow \infty} f_{ij}(\Delta E/k_B T)$	Пьезоэлектрические свойства
$(c_{11}^{JT})^T$	1/36	$\frac{9e^{-\Delta E/k_B T}}{(2+e^{-\Delta E/k_B T})^2}$	0	-
$(c_{22}^{JT})^T$	1/18	$\frac{9e^{-\Delta E/k_B T}}{(2+e^{-\Delta E/k_B T})^2}$	0	-
$(c_{33}^{JT})^T$	0			+
$(c_{44}^{JT})^T$	1/18	$\frac{3}{2+e^{-\Delta E/k_B T}}$	3/2	-
$(c_{55}^{JT})^T$	1/18	$\frac{9e^{-\Delta E/k_B T}}{(2+e^{-\Delta E/k_B T})^2}$	0	+
$(c_{66}^{JT})^T$	1/36	$\frac{3}{2+e^{-\Delta E/k_B T}}$	3/2	-

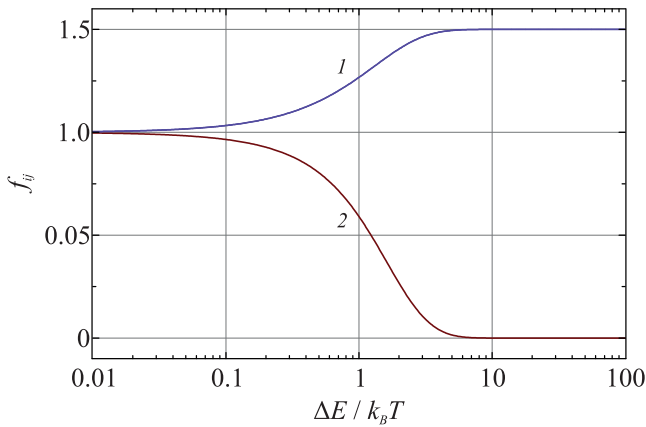


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость факторов  $f_{ij}$  от  $\Delta E/k_B T$ . Кривая 1 соответствует  $f_{44}$  и  $f_{66}$ , кривая 2 –  $f_{11}$ ,  $f_{22}$  и  $f_{55}$

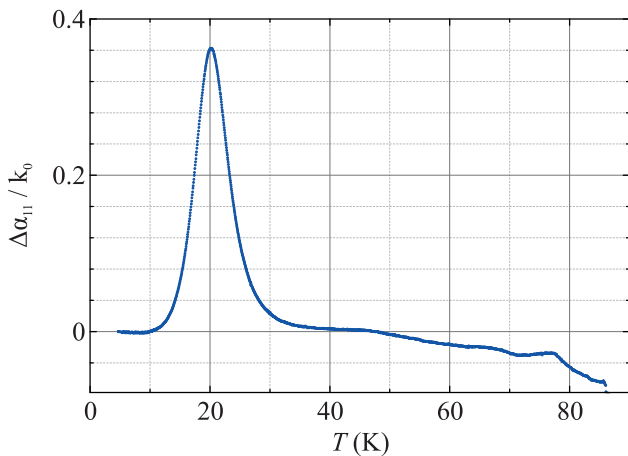


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость поглощения продольной моды, распространяющейся вдоль оси  $x$ , в кристалле  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$  на частоте 54.4 МГц.  $\Delta\alpha_{11} = \alpha_{11}(T) - \alpha_{11}(T_0)$ ,  $T_0 = 3.6$  К

с модулем  $c_{11}$  относительно уровня при  $T_0 = 3.6$  К. Для количественного анализа из экспериментальной кривой надо выделить вклад ЯТ подсистемы, но фоновое поглощение при низких температурах меняется мало. Во всяком случае, до 40 К его можно считать постоянным вкладом в общее поглощение. Это означает, что с точностью до константы ЯТ вклад в поглощение в интервале 3.6–40 К соответствует измеренному поглощению, а наличие релаксационного пика при  $T \approx 20$  К свидетельствует о том, что фактор  $f_{11}$ , а значит, и все остальные  $f_{ij}$ , зависящие от температуры, не достигли своих низкотемпературных пределов, и  $\Delta E$ , как минимум, порядка  $k_B T$ , а то и меньше. Во всяком случае это справедливо в окрестности 20 К.

Из уравнений (8) и (14) следует, что

$$\frac{\alpha_{ij}^{JT}}{k_0} = \frac{1}{2} A_{ij} \frac{na^2 F_E^2}{c_0 k_B T} f_{ij}(\Delta E/k_B T) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (15)$$

На основе температурных зависимостей поглощения и фазовой скорости ультразвуковых волн (или комплексных динамических модулей) рассчитываются значения линейных констант вибронной связи (см., например, [13]). Однако формулы, по которым проводится этот расчет, получены в предположении, что изотермические модули зависят от температуры лишь как  $1/T$ . Для кубических кристаллов со структурой флюорита и сфалерита это справедливо. В случае гексагональных кристаллов, как показано в данной работе, это не так и анализ результатов работ [12, 14] требует пересмотра. В работе [19], где исследовался кристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$  (октаэдрические комплексы в гексагональном кристалле), выполнена лишь оценка вибронной константы, но при количественном анализе также придется учитывать кристаллографическую анизотропию матрицы.

В рассматриваемом нами примере  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$ , если  $\Delta E \approx k_B T$ , то  $f_{11} \approx 1/2$ , а  $f_{44} \approx 1.25$ . Пренебрежение этими факторами при обработке данных  $\Delta\alpha_{11}(T)$  приведет к заниженному значению вибронной константы в  $\sqrt{2}$ , а при вычислении вибронной константы на основе данных  $\Delta\alpha_{44}(T)$  – к завышенному в  $\sqrt{1.25}$  значению.

В заключение отметим следующее. Теоретической основой круга явлений, объединенных общим названием эффект Яна–Теллера, послужила известная теорема [20], сформулированная для полиатомных молекул. Примесь замещения в кристалле, обладающая орбитальным вырождением, формирует некоторое образование, которое в первом приближении можно рассматривать как комплекс, состоящий из ЯТ центра и ближайшего окружения, т.е. как подобие молекулы координационного соединения. В действительности свойства рассматриваемого объекта зависят не только от ближайшего окружения, но и от следующих координационных сфер, хоть и в меньшей мере. Мы показали, что уже в простой молекулярной модели учет кристаллографической анизотропии, свойственной матрице с более низкой симметрией, чем той, что обладает ЯТ комплекс, приводит изменению АП – уменьшению количества эквивалентных глобальных минимумов. Существенно ли это для наблюдаемых в эксперименте величин? Если иметь в виду упругие свойства рассмотренного соединения, то в номинально чистом гексагональном кристалле модули  $c_{44}$  и  $c_{55}$  равны (с. 373 в [16]). Вклад ЯТ подсистемы в изотермический модуль (который определяет поглощение и скорость ультразвуковых волн) зависит от температуры: при высоких температурах, когда  $\Delta E < k_B T$  эти вклады отличны от нуля, а при стремлении температуры к нулю, первый гиперболически возрастает (по модулю), а второй экспоненциально уменьшается. Если рассмотреть это же соединение, с этим же тетраэдрическим ЯТ комплексом, но кристаллизованное в кубической фазе (сфалерит), то вклад ЯТ подсистемы в модуль  $c_{44}$  при тетрагональных минимумах АП окажется тождественно равным нулю, т.е. отсутствует при любой температуре. Таким образом, корректное описание ЭЯТ в легированных кристаллах, помимо теоремы Яна–Теллера, требует учета кристаллографической анизотропии матрицы.

**Финансирование работы.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 22-22-00735).

**Конфликт интересов.** У авторов данной работы нет конфликта интересов.

1. R. C. Powell, *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*, Springer, N.Y., Dordrecht, Heidelberg, London (2010).
2. G. Boulon, *Opt. Mater.* **34**, 499 (2012).
3. N.M. Avram and M.G. Brik (Editors), *Optical Properties of 3d- Ions in Crystals: Spectroscopy and Crystal Field Analysis*, Springer, Heidelberg, N.Y., Dordrecht, London (2013).
4. Y.-J. Kim, Y.-S. Park, and Ch.-H. Yang, *npj Quantum Mater.* **6**, 62 (2021).
5. N. Feng, J. Han, C. Lin, Z. Ai, C. Lan, K. Bi, Y. Lin, K.-H. Xue, and B. Xu, *npj Computational Materials* **68**, 226 (2022).
6. S.V. Streltsov and D.I. Khomskii, *Phys. Rev. X* **10**, 031043 (2020).
7. И. А. Рыжкин, М. И. Рыжкин, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 457 (2021).
8. М. И. Рыжкин, А. А. Левченко, И. А. Рыжкин, *Письма в ЖЭТФ* **116**, 300 (2022).
9. S.V. Streltsov, F. V. Temnikov, K.I. Kugel, and D.I. Khomskii, *Phys. Rev. B* **105**, 205142 (2022).
10. I. Mosquera-Lois, S.-R. Kavanagh, A. Walsh, and D. O. Scalon, *npj Computational Materials* **9**, 25 (2023).
11. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge, (2006).
12. 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, and I. B. Bersuker, *Sci. Rep.* **10**, 1 (2020).
13. М. Н. Сарычев, У. А. Л. Хоссени, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, *ЖЭТФ* **162**, 509 (2022).
14. Н. С. Аверкиев, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, М. Н. Сарычев, С. Жерлицын, С. Ясин, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков, *ЖЭТФ* **156**, 87 (2019).
15. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and A. I. Landman, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 115401 (2011).
16. B. Luthi, *Physical Acoustics in the Solid State*, Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y. (2005).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика, Т. V. Статистическая физика, Ч. I.*, Физматлит, М. (2002).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости*, Физматлит, М. (2003).
19. M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, and F. R. Merritt, *Phys. Rev.* **155**, 218 (1967).
20. H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. A* **161**, 115401 (1937).