Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 3, с. 226 – 233

Влияние пьезоэлектричества на эффект Яна–Теллера в легированных кристаллах

В. В. Гудков[a1)], *Н. С. Аверкиев*[b], *М. Н. Сарычев*[a], *И. В. Жевстовских*[a,c], *С. В. Жерлицын*[d], *Ю. В. Коростелин*[e], $\boxed{\textit{В. Т. Суриков}}$[f]

[a] *Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия*

[b] *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[c] *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия*

[d] *Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD-EMFL), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), 01328 Dresden, Germany*

[e] *Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[f] *Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620077 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 24 октября 2025 г.
После переработки 8 декабря 2025 г.
Принята к публикации 9 декабря 2025 г.

Показано, что учет пьезоэлектричества матрицы, так же как и кристаллографическая упругая анизотропия, приводит к неэквивалентности глобальных минимумов адиабатического потенциала ян-теллеровских комплексов в легированных кристаллах. В качестве примера рассмотрены тетраэдрические комплексы с примесями замещения Cr^{2+} в кристаллах II–VI со структурой вюрцита.

DOI: 10.7868/S3034576626020109

Учет кристаллографической упругой анизотропии матрицы в легированных кристаллах показал отличие адиабатического потенциала свободных ян-теллеровских (ЯТ) комплексов (имеются в виду молекулы координационных соединений) от комплексов, являющихся частью кристалла. В частности, в кристаллах со структурой вюрцита (CdSe, CdS) примесь замещения Cr^{2+}, если вести рассмотрение в рамках молекулярной модели, формирует тетраэдрический комплекс с тремя глобальными минимумами адиабатического потенциала, обладающими тетрагональной симметрией [1]. Однако более низкая, чем кубическая, симметрия матрицы ($6mm$) приводит к тому, что один из минимумов адиабатического потенциала оказывается отличным от двух других [2]. Эти отличия обусловлены неравенством силовых констант, входящих в выражения для энергии ЯТ стабилизации и положения минимумов в системе симметризованных координат (см., например, [3]). Еще одной особенностью кристаллов со структурой вюрцита является их пьезоактивность, которая не была учтена в [1, 2], а также в более ранних работах (см., например, [4] и ссылки в ней). Пьезоэлектричество предполагает наличие связи между упругими и электрическими свойствами. Поэтому описание эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ) в допированных кристаллах (для которых свойственно наличие локальных деформаций) в матрицах с отсутствием центра инверсии следует учитывать взаимодействия упругой и электрической подсистем. Вопрос в том, существенно ли пьезоэлектричество влияет на свойства ЯТ комплексов? В данной работе на примере кристалла CdSe:Cr^{2+} мы даем утвердительный ответ на этот вопрос. Кроме того, магнитное поле также влияет на основное состояние ЯТ комплекса [5]. Таким образом, можно говорить о пьезоэлектрических кристаллах, допированных ЯТ ионами, как о многофункциональных материалах, локальные свойства которых можно менять воздействием упругих напряжений, электрического или магнитного поля. Экспериментальная часть работы выполнена методами физической акустики, которые позволяют получить уникальную информацию об основном состоянии ЯТ комплекса.

Влияние электрической подсистемы может быть описано в рамках феноменологического рассмотрения. Так, в самом общем случае для дифференциала плотности свободной энергии Гельмгольца $\mathcal{F}$ можно записать (см. с. 34 в [6])

$$d\mathcal{F} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + E_i dD_i + H_i dB_i - SdT, \qquad (1)$$

[1)] e-mail: v.v.gudkov@urfu.ru

где σ_{ij} – компоненты тензора упругих напряжений, ε_{ij} – компоненты тензора относительных деформаций, E_i, D_i, H_i и B_i – компоненты векторов напряженности электрического поля, электрической индукции, напряженности магнитного поля и магнитной индукции соответственно, S – плотность энтропии и T – температура. Это выражение должно быть дополнено обобщенными материальными уравнениями. Если влиянием магнитного поля пренебречь, то они имеют вид:

$$\sigma_{ij} = c^{DT}_{ijkl}\varepsilon_{kl} + h^{T}_{kij}D_k - \lambda^{D}_{ij}T, \tag{2}$$

$$E_m = h^{T}_{kij}\varepsilon_{kl} + \beta^{\varepsilon T}_{mk}D_k - q^{\varepsilon}_{m}T, \tag{3}$$

$$\Delta S = \lambda^{D}_{kl}\varepsilon_{kl} - q^{\varepsilon}_{k}D_k + \frac{C^{\varepsilon D}}{T}\Delta T, \tag{4}$$

где верхние индексы обозначают, при каких постоянных термодинамических параметрах соответствующие величины определены, а нижние – тензорные компоненты: c^{DT}_{ijkl} – модуля упругости, h^{T}_{kij} – пьезоэлектрических постоянных, λ^{D}_{kl} – температурных коэффициентов расширения, $\beta^{\varepsilon T}_{mk}$ – обратной диэлектрической проницаемости, компоненты пироэлектрической постоянной q^{ε}_{m} и удельной теплоемкости $C^{\varepsilon D}$. Для изотермических процессов (а нам потребуется вычислять изотермический вклад ЯТ подсистемы в модули упругости)

$$d\mathcal{F} = \left(c^{DT}_{ijkl}\varepsilon_{kl} + h^{T}_{kij}D_k - \lambda^{D}_{ij}T\right)d\varepsilon_{ij} + h^{T}_{ikl}\varepsilon_{kl}dD_i. \tag{5}$$

Если мы не будем рассматривать внешнее электрическое поле, то последним слагаемым в уравнении (5) следует пренебречь, поскольку для свободной энергии ε_{kl} и D_i – независимые переменные.

Отметим специфику рассматриваемого объекта. Теорема Яна–Теллера, вообще говоря, сформулирована для молекул [7]. ЯТ комплекс в силу своей природы подвержен деформациям. Будучи встроен в кристалл, ЯТ деформации являются локальными, которые в пьезоэлектрике вызывают локальные электрические поля. Таким образом, при описании распространения упругой волны мы должны рассматривать относительные деформации ЯТ комплекса ε_{kl}, состоящие из постоянной ε^{0}_{kl} и переменной $\Delta\varepsilon_{kl}$ составляющих, и в равной степени связанные с ними постоянные и переменные составляющие компоненты вектора электрической индукции $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$, где $\mathbf{P}$ – вектор электрической поляризации.

В ходе оптических [8] и ЭПР [9] исследований кристаллов CdSe, допированных хромом, было установлено, что ионы $Cr^{2+}(3d^4)$ находятся в высокоспиновом $^5T_2$ состоянии, изовалентно замещая ионы кадмия в тетраэдрическом окружении. При этом глобальные минимумы адиабатического потенциала (АП) имеют тетрагональную симметрию. Последнее было подтверждено и ультразвуковыми исследованиями [1]. Учет квадратичных членов в вибронном гамильтониане, описывающем $T \otimes (e + t_2)$ задачу ЭЯТ, приводит к глобальным минимумам орторомбической симметрии, что теоретически предсказано в [10] и экспериментально наблюдалось в кристаллах со структурой флюорита [11], но не в полупроводниках со структурой вюрцита или сфалерита. Поэтому мы ограничимся линейными слагаемыми в вибронном гамильтониане.

В результате получим основные состояния комплекса, изображенного на рис. 1, с искажениями

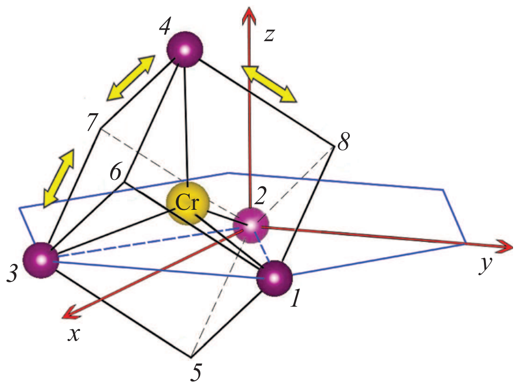

Рис. 1. (Цветной онлайн) Тетраэдрический комплекс $Cr^{2+}Se_4$ в кристалле CdSe со структурой вюрцита

вдоль ребер куба, в который комплекс вписан. Выражения для потенциальной энергии с учетом упругой кристаллографической анизотропии приведены в [2], однако мы дополним их слагаемым $\mathcal{E}^{\pi}_{i}$, связанным с пьезоэлектричеством.

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}\kappa_i Q_i^2 + F_E Q_i + \mathcal{E}^{\pi}_{i}, \tag{6}$$

где $i = 1, 2, 3$ нумерует минимумы АП: 1 – деформации вдоль ребра 3–7, 2 – вдоль 4–8 и 3 – вдоль 4–7, показанных на рис. 1, κ_i – силовые константы, характеризующие деформацию комплекса вдоль ребер куба, F_E – линейная тетрагональная константа вибронной связи, Q_i – симметризованные тетрагональные смещения. Первое слагаемое в уравнении (6) описывает упругую энергию деформации ЯТ комплекса (без учета вибронного взаимодействия и пьезоэлектричества), второе – энергию вибронного взаимодействия в линейном по деформациям приближении, а третье – энергию комплекса, связанную с влиянием пьезоэлектрических свойств матрицы. Запишем его, как

$$\mathcal{E}^{\pi}_{i} = \phi_{kl}P_k\beta_{il}\varepsilon_l. \tag{7}$$

Отметим, что P_k – компоненты вектора электрической поляризации в декартовых координатах, связанных с решеткой кристалла (ось z направлена вдоль гексагональной оси, x – вдоль $[10\bar{1}0]$), компоненты тензора относительных деформаций $\hat{\varepsilon}$ заданы в обозначениях Фохта, а тензор $\hat{\beta}$ связывает изменения длин ребер куба Δb_i, в который вписан тетраэдр, с относительными деформациями ε_l [2]:

$$\hat{\beta} = a \begin{Vmatrix} \frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & \frac{1}{3\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{6} & -\frac{1}{6\sqrt{2}} \\ \frac{1}{6\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{6} & \frac{1}{6\sqrt{2}} \end{Vmatrix}, \quad (8)$$

где a – постоянная решетки (она же диагональ грани куба). Из того, как заданы деформации ЯТ комплекса в выражении (7), ясно, что мы рассматриваем только радиальные вибронные колебания. Тензор $\hat{\phi}$ по своей роли аналогичен h^T_{ikl} в уравнении (5). Однако $\hat{\phi}$ не тождественен тензору $\hat{h^T}$. Во-первых, он стоит в выражении для энергии комплекса, размеры которого сопоставимы с постоянной решетки a, а не в выражении для плотности свободной энергии термодинамической системы. Во-вторых, так же, как и силовые константы, и константы вибронной связи, он характеризует локальные свойства, обусловленные локальными деформациями в области точечного дефекта (причем, также определенной симметрии), а $\hat{h^T}$ – характеристика кристалла, содержащая информацию о симметрии матрицы, в которую дефект встроен. В частности, тензор $\hat{\phi}$ отражает и тот факт, что поляризация в области ЯТ-комплекса отличается от поляризации вне области дефекта. Первый индекс в ϕ_{kl} относится к декартовой системе, связанной с решеткой кристалла, а второй – записан в обозначениях Фохта и в действительности представляет собой два индекса. В выражении (7) по сравнению с уравнением (5) фигурируют не D_i, а компоненты вектора поляризации. Это сделано, во-первых, потому что в данном рассмотрении внешнего электрического поля нет, а во-вторых, для того, чтобы можно было определить, какие компоненты ϕ_{kl} необходимо учитывать, поскольку известны значения пьезоконстант e_{kl}, связывающих P_k с ε_l: $P_k = -e_{kl}\varepsilon_l$ [12]. Тогда выражение (6) примет вид:

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}\kappa_i \left(\beta_{il}\varepsilon_l\right)^2 + F_E\beta_{il}\varepsilon_l + \phi_{kl}\cdot\left(-e_{km}\varepsilon_m\right)\beta_{il}\varepsilon_l. \quad (9)$$

Далее мы будем рассматривать минимумы АП, поэтому перекрестных членов не должно быть (т.е. в выражении (9): $m = l$), и учтем, что в кристалле CdSe отличны от нуля $e_{31} = 0.160\,\text{Кл/м}^2$, $e_{33} = 0.347\,\text{Кл/м}^2$ и $e_{15} = -0.138\,\text{Кл/м}^2$ [12]. Для удобства введем обозначения $\phi_{kl}e_{kl} = d_{kl}$ и отметим, что d_{kl} имеют размерность константы вибронной связи. Исходя из этого, выражения для потенциальной энергии, которые будут определять минимумы АП, запишутся как:

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}\kappa_i \left(\beta_{il}\varepsilon_l\right)^2 + F_E\beta_{il}\varepsilon_l - \\ - \left[\beta_{i1}d_{31}\varepsilon_1^2 + \beta_{i3}d_{33}\varepsilon_3^2 + \beta_{i5}d_{15}\varepsilon_5^2\right]. \quad (10)$$

Для нахождения ЯТ смещений, которые определяют координаты минимумов АП $\beta_{il}\left(\varepsilon_l\right)^0_i$, продифференцируем $\mathcal{E}_i$, заданные выражением (10), по ε_1 и приравняем производные нулю. В результате получим:

$$\beta_{il}\left(\varepsilon_l\right)^0_i = -\frac{F_E}{\kappa_i} \quad (11)$$

для $l = 2, 4, 6$ и

$$\beta_{i1}\left(\varepsilon_1\right)^0_i = -\frac{F_E}{\kappa_i - 2d_{31}} \quad (12)$$

$$\beta_{i3}\left(\varepsilon_3\right)^0_i = -\frac{F_E}{\kappa_i - 2d_{33}}, \quad (13)$$

$$\beta_{i5}\left(\varepsilon_5\right)^0_i = -\frac{F_E}{\kappa_i - 2d_{15}}, \quad (14)$$

где индекс i соответствует номеру минимума АП, совпадающему с номером ребра куба. При этом в силу симметрии расположения ЯТ комплекса в матрице $\kappa_2 = \kappa_3 \neq \kappa_1$. Будем считать, что экстремум 1 оказывается выше двух остальных, поскольку в противоположном случае мы бы пришли к статическому ЭЯТ, при низких температурах релаксация была бы невозможна, и вклад ЯТ подсистемы в поглощение и скорость ультразвука отсутствовал. Мы же наблюдаем аномалии релаксационной природы. На рисунке 2 схематично изображен АП, заданный в пространстве симметризованных координат. Глобальные минимумы обладают тетрагональной симметрией, а седловые точки – тригональной и орторомбической.

Далее разложим выражение (10) в точках, соответствующих минимумам АП (11)–(14) и ограничимся линейными слагаемыми по $\Delta\,\varepsilon_l$:

$$\mathcal{E}_i \approx \mathcal{E}_i^0 + \sum_{l=1}^{6}\left(\frac{\partial\mathcal{E}_i}{\partial\varepsilon_l}\right)_{\varepsilon_l=\left(\varepsilon_l\right)^0_i}\cdot\left[\varepsilon_l - \left(\varepsilon_l\right)^0_i\right]. \quad (15)$$

В результате имеем:

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_1^0 + F_E a\left(\frac{\sqrt{2}\varepsilon_1}{3} + \frac{\varepsilon_3}{3\sqrt{2}} - \frac{\varepsilon_5}{3}\right) - \\ -2a\left(\frac{\sqrt{2}}{3}p^{(1)}_{31}\varepsilon_1 + \frac{1}{3\sqrt{2}}p^{(1)}_{33}\varepsilon_3 - \frac{1}{3}p^{(1)}_{15}\varepsilon_5\right), \quad (16)$$

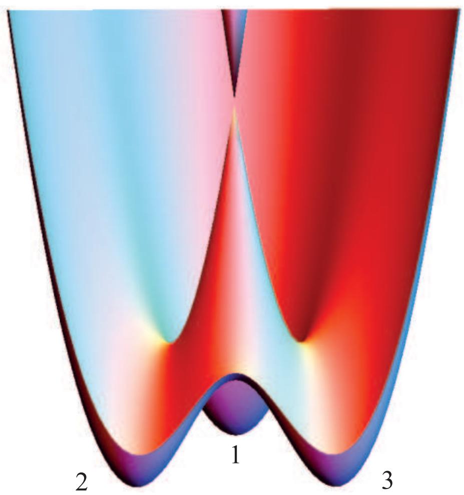

Рис. 2. (Цветной онлайн) Нижний лист адиабатического потенциала ЯТ комплекса $Cr^{2+}Se_4$ в кристалле CdSe со структурой вюрцита с учетом упругой анизотропии и пьезоэлектричества

$$\mathcal{E}_{2,3} = \mathcal{E}^0_{2,3} + F_E a \left(\frac{\varepsilon_1}{6\sqrt{2}} + \frac{\varepsilon_2}{2} + \frac{\varepsilon_3}{3\sqrt{2}} \mp \frac{\varepsilon_4}{2\sqrt{3}} + \frac{\varepsilon_5}{6} \mp \frac{\varepsilon_6}{2\sqrt{6}}\right) - 2a\left(\frac{1}{6\sqrt{2}}p^{(2,3)}_{31}\varepsilon_1 + \frac{1}{3\sqrt{2}}p^{(2,3)}_{33}\varepsilon_3 + \frac{1}{6}p^{(2,3)}_{15}\varepsilon_5\right), \quad (17)$$

где введено обозначение

$$p^{(i)}_{mn} = d_{mn} \cdot (\varepsilon_n)^0_i \,. \quad (18)$$

Отметим, что

$$p^{(2)}_{31} = p^{(3)}_{31},\; p^{(2)}_{33} = p^{(3)}_{33},\; p^{(2)}_{15} = p^{(3)}_{15}. \quad (19)$$

Подставляя выражения (11)–(14), в (10) можно убедиться, что учет пьезоэлектричества матрицы приводит к более сложным выражениям для энергий стабилизации, чем получены в [2], при этом $\mathcal{E}^0_1$ отличается от $\mathcal{E}^0_2$ и $\mathcal{E}^0_3$, причем последние два значения по-прежнему оказываются равны. В каких свойствах легированных кристаллов может проявиться влияние пьезоэлектричества матрицы на ЯТ подсистему? В первую очередь, наверное, в механических. В таблице 1 приведены основные характеристики упругих модулей для кристаллов со структурой вюрцита, допированных ионами Cr^{2+}, которые формируют ЯТ комплексы с глобальными минимумами тетрагональной симметрии.

Поглощение ультразвука, как было установлено в первых работах по исследованию ЭЯТ в допированных кристаллах методами физической акустики (см. [13]), имеет релаксационную природу и пропорционально изотермическому вкладу ЯТ подсистемы $\left(c^{JT}_{ij}\right)^T$ в динамические (т.е. зависящие от частоты) модули упругости кристалла c_{ij}:

$$\frac{k^{JT}_\beta}{k_0} = \frac{1}{k_0}\left(\frac{\omega}{v^{JT}_\beta} - i\alpha^{JT}_\beta\right) = -\frac{1}{2}\frac{\left(c^{JT}_\beta\right)^T}{c_0}\frac{1}{1+i\omega\tau}, \quad (20)$$

где k^{JT}_β, v^{JT}_β и α^{JT}_β – ЯТ вклады в волновой вектор, фазовую скорость и поглощение ультразвука соответственно, k_0 и c_0 – волновое число и модуль упругости, индекс 0 указывает на значение, определенное при некоторой фиксированной температуре T_0 (при этом индекс β опущен для простоты записи), ω – круговая частота волны, τ – конфигурационное время релаксации. В силу малости k^{JT}_β относительно k_0:

$$\frac{c^{JT}_\beta}{c_0} = -2\frac{k^{JT}_\beta}{k_0}. \quad (21)$$

Для нахождения изотермического вклада ЯТ подсистемы $\left(c^{JT}_{ij}\right)^T$ в модули упругости кристалла будем отсчитывать энергию $\mathcal{E}^{JT}_1$ от значения, соответствующего глобальным минимумам 2 и 3:

$$\mathcal{E}^{JT}_2 = \mathcal{E}^{JT}_3 = \mathcal{E}^0_{2,3}. \quad (22)$$

Тогда можно записать

$$\mathcal{E}^{JT}_1 = \mathcal{E}^{JT}_2 + \Delta\mathcal{E}, \quad (23)$$

где $\Delta\mathcal{E}$ – положительная величина. Энергии, входящие в статсумму [14]

$$Z = \sum_{i=1}^{3} \exp\left(-\mathcal{E}_i/k_BT\right), \quad (24)$$

получаются из уравнений (16) и (17) с учетом (22) и (23), а изотермические ЯТ вклады в модули упругости определяются стандартным способом [15] как производные от плотности свободной энергии $\mathcal{F}$,

$$\left(c_{ij}\right)^T = \left(\partial^2\mathcal{F}/\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j\right)_{\varepsilon\to 0}. \quad (25)$$

В нашем случае

$$\left(c^{JT}_{ij}\right)^T = -nk_BT\left(\partial^2 \ln Z/\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j\right)_{\varepsilon\to 0}, \quad (26)$$

где n – концентрация ЯТ комплексов, k_B – постоянная Больцмана. В результате получим

$$\left(c^{JT}_{11}\right)^T = -\frac{1}{4}\frac{na^2}{k_BT}\frac{e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\left(F_E - \frac{8}{3}p^{(1)}_{31} - \frac{2}{3}p^{(2)}_{31}\right)^2}{\left(2+e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\right)^2}, \quad (27)$$

$$\left(c^{JT}_{22}\right)^T = -\frac{1}{2}\frac{na^2F_E^2}{k_BT}\frac{e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}}{\left(2+e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\right)^2} \quad (28)$$

Таблица 1. Компоненты тензора упругих модулей и свойства нормальных мод кристалла типа вюрцита. $\mathbf{e_i}$ – единичный вектор в направлении распространения волны, $\mathbf{u_i}$ – вектор смещения, создаваемого волной, L и S в четвертой колонке обозначают продольную и поперечную поляризации, знак "плюс" в пятой колонке означает наличие ЯТ вклада без учета кристаллографической анизотропии и пьезоэлектричества матрицы [2], "плюс" в правой колонке обозначает пьезоактивную моду

c_{ij}	$\mathbf{e_i}$	$\mathbf{u_i}$	Polarization	JTE	Piezoelectric properties
c_{11}	$[100], [10\bar{1}0]$	$[100], [10\bar{1}0]$	L	+	–
c_{22}	$[010], [\bar{1}2\bar{1}0]]$	$[010], [\bar{1}2\bar{1}0]$	L	+	–
c_{33}	$[001], [0001]$	$[001], [0001]$	L	–	+
c_{44}	$[001], [0001]$	$[100], [10\bar{1}0]$	S	+	–
c_{55}	$[100], [10\bar{1}0]$	$[001], [0001]$	S	+	+
c_{66}	$[100], [10\bar{1}0]$	$[010], [\bar{1}2\bar{1}0]$	S	+	–

$$\left(c_{33}^{JT}\right)^T = -\frac{4}{9}\frac{na^2}{k_BT}\frac{e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\left(p_{33}^{(1)}+p_{33}^{(2)}\right)^2}{\left(2+e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\right)^2}, \quad (29)$$

$$\left(c_{44}^{JT}\right)^T = -\frac{1}{6}\frac{na^2F_E^2}{k_BT}\frac{1}{\left(2+e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\right)}, \quad (30)$$

$$\left(c_{55}^{JT}\right)^T = -\frac{1}{2}\frac{na^2}{k_BT}\frac{e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\left(F_E-\frac{4}{3}p_{15}^{(1)}+\frac{2}{3}p_{15}^{(2)}\right)^2}{\left(2+e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\right)^2}, \quad (31)$$

$$\left(c_{66}^{JT}\right)^T = -\frac{1}{12}\frac{na^2F_E^2}{k_BT}\frac{1}{\left(2+e^{-\Delta\mathcal{E}/k_BT}\right)}, \quad (32)$$

где учтены соотношения (19).

Если поставить вопрос, усиливает или ослабляет пьезоэлектричество матрицы вибронное взаимодействие в легированных кристаллах, то, аналогично учету спин-орбитального взаимодействия [16], однозначного ответа в общем случае дать невозможно, поскольку все зависит от знаков пьезоэлектрических констант и констант вибронной связи.

Из выражений (27)–(32) следует, что все рассмотренные упругие модули являются пьезоактивными (в том смысле, что ЯТ вклады *во все модули* зависят от пьезоэлектрических констант, в том числе входящих и в $\Delta\mathcal{E}$). В то время как пьезоактивные модули у матрицы CdSe только c_{33} и c_{55} (см. табл. 1). Но ЯТ вклад описывает окрестности точечных дефектов – ЯТ центров, а эти области имеют иную локальную симметрию. Без учета кристаллографической упругой анизотропии (т.е. в случае $\kappa_1 = \kappa_{2,3}$) и пьезоэлектричества матрицы (формально это $p_{mn}^i = 0$) ЯТ вклад отсутствовал бы у модуля c_{33} [2]. И в выражении (29) в явном виде F_E не содержится, но эта константа определяет статические смещения (11)–(14), которые входят в (18). Однако надо отметить, что в ультразвуковом эксперименте проявление ЭЯТ в моде, определяемой модулем c_{33}, с точностью, обеспеченной нашими установками, обнаружено не было. Возможно, это связано с тем, что в модуль $\left(c_{33}^{JT}\right)^T$ вибронная константа входит в комбинации $(F_E/\kappa_i)^2$, а не F_E^2, как в остальные модули. Кроме этого, параметр d_{33}, определенный выражением (18), может оказаться по модулю малым по сравнению с другими отличными от нуля компонентами, d_{31} и d_{15}.

Выражения (27)–(32) не столько сложны, сколько перегружены большим количеством неизвестных констант, чтобы их можно было определить из результатов ультразвуковых экспериментов. Некоторые из них приведены на рис. 3 и 4.

Экспериментальная часть работы выполнялась на кристаллах CdSe:Cr, выращенных в ФИАН им. П. Н. Лебедева, имеющих концентрацию примесей хрома порядка 10^{18} см$^{-3}$. Аттестация образцов по составу осуществлялась в ИХТТ УрО РАН с помощью ELAN 9000 ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX). Измерения температурных зависимостей поглощения и фазовой скорости ультразвука проводились на кафедре экспериментальной физики УрФУ, в лаборатории полупроводников и полуметаллов ИФМ им. М. Н. Михеева УрО РАН и в Лаборатории сильных магнитных полей в Дрездене.

Рисунок 4 содержит температурные зависимости мнимой и действительной частей модуля, в котором экспериментально ЭЯТ не проявляется. Таким образом, он показывает, как на упругие модули влияют иные, кроме ЯТ, подсистемы. Видно, что мнимая часть модуля c_{33} имеет очень слабую зависимость при температурах ниже 50 К, в то время как температурные изменения действительной части по порядку величины сопоставимы с ЯТ вкладом, проявляющимся в других модулях и представленных на

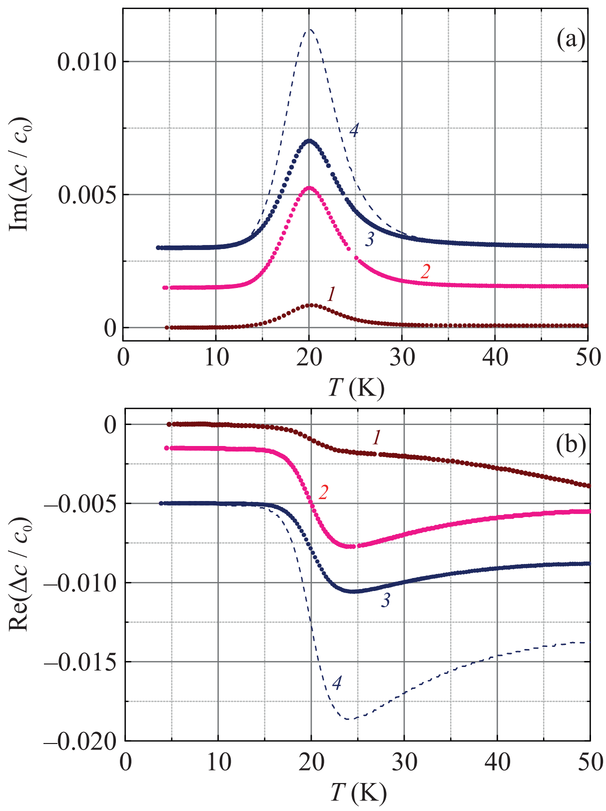

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости диссипативных (a) и недиссипативных (b) частей модулей упругости от температуры в кристалле CdSe:Cr, измеренные на частотах 53–55 МГц с использованием волн, распространяющихся вдоль оси [100]. Кривые *1* соответствуют модулю c_{11}, *2* – c_{66}, *3* – c_{55}, *4* – модельные зависимости, рассчитанные для c_{55} в пренебрежении влиянием упругой анизотропии и пьезоэлектричества. Кривые для c_{66} и c_{55} сдвинуты по вертикали для наглядности относительно значения при T_0. $\Delta c = c_{nn}(T) - c_0$, $c_0 = c_{nn}(T_0)$, $T_0 = 4\,\text{K}$

рис. 3b. Из этого следует, что температурные изменения мнимых частей модулей, показанных на рис. 3a, в полной мере можно отнести к вкладу ЯТ подсистемы, описываемом изотермическими модулями, заданными выражениями (27), (31) и (32), в то время как в действительных частях, помимо ЯТ вклада, содержится сопоставимый по величине температурных изменений вклад матрицы.

В пьезоэлектриках вклады в динамические модули, обусловленные упругой кристаллографической анизотропией и пьезоэлектричеством матрицы, неотделимы. На качественном уровне убедиться в их совместном влиянии на проявление ЭЯТ можно следующим образом. Выражения для модулей $\left(c_{44}^{JT}\right)^T$ и $\left(c_{66}^{JT}\right)^T$ имеют наименьшие отличия от рассчитанных в пренебрежении упругой анизотропией и пьезоэлектричеством [1]. Можно ожидать, что значение $\Delta\mathcal{E}$ составляет величину порядка несколько кельвин, поэтому значение фактора $\exp\left(-\Delta\mathcal{E}/k_BT\right)$ в области, где наблюдается пик поглощения ($T \approx 20\,\text{K}$), можно принять равным единице. Тогда в пренебрежении упругой анизотропией и пьезоэлектричеством:

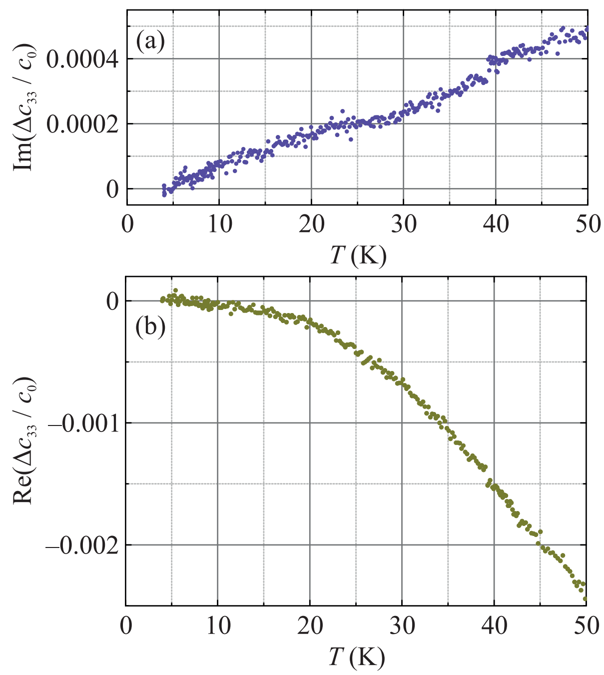

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости диссипативной (a) и недиссипативной (b) частей модуля упругости c_{33} от температуры в кристалле CdSe:Cr, полученные с использованием волны, распространяющейся вдоль оси [001]. Частота 50 МГц. $\Delta c_{33} = c_{33}(T) - c_0$, $c_0 = c_{33}(T_0)$, $T_0 = 4\,\text{K}$

$$\left(c_{55}^{JT}\right)^T = 2\left(c_{66}^{JT}\right)^T. \tag{33}$$

С учетом этих соотношений на основе экспериментальных данных для модуля $c_{66}(T)$ построены модельные кривые *4*, приведенные на рис. 3a и b. Видно, что экспериментально определенные зависимости, представленные кривыми *3*, значительно отличаются от модельных кривых *4*, и это следует отнести к влиянию упругой кристаллографической анизотропии и пьезоэлектричества. Соотношение (33) можно использовать для оценки вклада пьезоэлектрических констант в $\left(c_{55}^{JT}\right)^T$. Полагая, $\exp\left(-\Delta\mathcal{E}/k_BT\right) = 1$, получаем

$$\frac{4}{3}p_{15}^{(1)} - \frac{2}{3}p_{15}^{(2)} = 0.3F_E, \tag{34}$$

при этом в [1] линейная константа вибронной связи без учета упругой анизотропии и пьезоэлектричества была определена как $|F_E| = 1.9 \times 10^{-4}$ дин/см. Другим важным для нашего рассмотрения параметром, определенном в этой работе, является $|Q_0| = 0.57$ Å, величина, характеризующая деформации ЯТ комплекса, соответствующие минимумам АП в системе тетрагональных симметризованных координат. Постоянная решетки кристалла $a = 4.3$ Å [12], что дает размер ребра куба, в который вписан ЯТ тетраэдр, 3 Å. Таким образом, деформации ЯТ комплекса составляют 19 %. Это очень большая величина, сопоставимая со смещениями атомов в монослоях с дробным квантовым ферроэлектричеством [17]. Такие деформации не могут быстро спадать в пространстве и охватывают несколько координационных сфер. Их реализация возможна только потому, что деформации являются локальными. Если попытаться создать однородные деформации такого масштаба по всему образцу, то кристалл, скорее всего, разрушился бы. Безусловно, аномально большим должен быть и дипольный электрический момент комплекса.

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что пьезоэлектричество матрицы влияет на величину и координаты глобальных минимумов АП. Получены выражения для изотермического вклада ЯТ подсистемы в динамические модули упругости кристаллов со структурой вюрцита с учетом упругой кристаллографической анизотропии и пьезоэлектричества. Выполнены измерения температурных зависимостей поглощения и фазовой скорости нормальных ультразвуковых мод в кристаллах CdSe:Cr и показано влияние упругой анизотропии и пьезоэлектричества на проявление ЭЯТ в динамических модулях упругости этого кристалла. Следует отметить, что дипольный электрический момент обусловлен спонтанным понижением симметрии в окрестности ЯТ центра, локализован в областях, охватывающих несколько координационных сфер, а если иметь в виду влияние магнитного поля на глобальные минимумы адиабатического потенциала ЯТ комплексов (см. работу [5], выполненную в том числе и на этих же образцах), то можно говорить о подобных кристаллах как о многофункциональных материалах, локальные свойства которых можно менять фокусированным воздействием упругих напряжений, электрического и/или магнитного поля.

Мы признательны руководству Лаборатории сильных магнитных полей в Дрездене (HLD в HZDR) – члена Европейской лаборатории магнитных полей (EMFL) за предоставленную возможность провести ряд экспериментов.

Финансирование работы. Работа выполнена рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект # FEUZ-2026-0010).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. 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, "Определение параметров эффекта Яна–Теллера в примесных кристаллах с помощью ультразвуковых исследований", ЖЭТФ **156**, 87 (2019) [N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, Yu. V. Korostelin, and V. T. Surikov, "Ultrasonic determination of the Jahn–Teller effect parameters in impurity-containing crystals", JETP **129**, 72 (2019)].
2. В. В. Гудков, Н. С. Аверкиев, И. В. Жевстовских, Ю. В. Коростелин, М. Н. Сарычев, "Влияние кристаллографической анизотропии на энергию стабилизации и вклад ян-теллеровской подсистемы в модули упругости легированных кристаллов", Письма в ЖЭТФ **119**, 54 (2024) [V. V. Gudkov, N. S. Averkiev, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and M. N. Sarychev, "Influence of the crystallographic anisotropy on the stabilization energy and contribution from the Jahn–Teller subsystem to the elastic moduli of doped crystals", JETP Lett. **119**, 53 (2024)].
3. I. B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
4. S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, O. S. Reu, A. V. Palii, and S. M. Ostrovsky, "A vibronic model for the absorption spectra of Cr^{2+} ions in $CdSe_xS_{1-x}$", Opt. Mater. **27**, 1445 (2005).
5. М. Н. Сарычев, И. В. Жевстовских, Ю. В. Коростелин, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, "Магнитоупругость ян-теллеровской подсистемы в кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$, допированных хромом", ЖЭТФ **163**, 96 (2023) [M. N. Sarychev, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, "Magnetoelasticity of a Jahn–Teller subsystem in chromium-doped II–VI crystals", JETP **136**, 80 (2023)].
6. Дж. Такер, В. Рэмптон, *Гиперзвук в физике твердого тела*, (Мир, М., 1975) [J. W. Tucker and V. W. Rampton, *Microwave Ultrasonics in Solid State Physics* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972)].
7. H. A. Jahn, E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states – I-orbital degeneracy", Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937).
8. V. I. Kozlovsky, V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, A. I. Landman, V. P. Martovsky, V. V. Mislavskii, Yu. P. Podmar'kov, Ya. K. Skasyrsky, and A. A. Voronov, "Room-temperature tunable

mid-infrared lasers on transition-metal doped II–VI compound crystals grown from vapor phase”, Phys. Status Solidi B **247**, 1553 (2010).

9. Г. С. Шакуров, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, М. Н. Сарычев, Ю. В. Коростелин, “Ян-теллеровские центры Cr^{2+} в кристалле CdSe”, ФТТ **62**, 1866 (2020) [G. S. Shakurov, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, M. N. Sarychev, and Yu. V. Korostelin, “Jahn–Teller Cr^{2+} centers in a CdSe crystal”, Phys. Solid State **62**, 2101 (2020)].
10. И. Б. Берсукер, В. З. Полингер, “Эффект Яна–Теллера для T терма”, ЖЭТФ **66**, 2078 (1974) [I. B. Bersuker and V. Z. Polinger, “Jahn–Teller effect for T terms”, JETP **39**, 1023 (1974)].
11. 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, “Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов $Cu^{2+}F_8^-$ в кристалле флюорита”, ЖЭТФ **162**, 509 (2022) [M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, I. V. Zhevstovskikh, V. A. Ulanov, A. V. Egranov, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, “Adiabatic potential energy surface of Jahn–Teller $Cu^{2+}F_8^-$ complexes in a fluorite crystal”, JETP **135**, 473 (2022)].
12. М. П. Шаскольская (ред.), *Акустические кристаллы*, (Наука, М., 1982) [M P. Shaskol’skaya (editor), *Akusticheskiye kristally* (Nauka, Moscow, 1982)] [in Russian].
13. M. D. Sturge, *The Jahn-Teller Effect in Solids*, in: F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (editors), *Solid State Physics* (Academic Press, N. Y., London, 1967), v. 20, p. 91.
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика*, (Физматлит, М., 2002) [L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics, Vol. 5: Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1980)].
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц,*Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости* (Физматлит, М., 2003) [L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics, Vol. 7: Theory of Elasticity* (Pergamon, N.Y., 1986)].
16. S. V. Streltsov, F. V. Temnikov, K. I. Kugel, D. I. Khomskii, “Interplay of the Jahn–Teller effect and spin-orbit coupling: The case of trigonal vibrations”, Phys. Rev. B **105**, 205142 (2022).
17. J. Ji, G. Yu, Ch. Xu, and H. J. Xiang, “Fractional quantum ferroelectricity”, Nat. Commun. **15**, 135 (2024).