

КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$

М. Н. Сарычев^a, *Н. Ю. Официрова*^a, *И. В. Жевстовских*^{a,b}, *А. В. Егранов*^{c,d},
В. Т. Суриков^e, *Н. С. Аверкиев*^f, *В. В. Гудков*^{a*}

^a Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

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

^c Институт геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Иркутск, Россия

^d Иркутский государственный университет
664003, Иркутск, Россия

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

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

Поступила в редакцию 10 сентября 2023 г.,
после переработки 30 сентября 2023 г.
Принята к публикации 2 октября 2023 г.

Представлены результаты ультразвуковых исследований кристалла со структурой флюорита CdF_2 , легированного атомами хрома малой концентрации ($n_{\text{Cr}} = 6.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) с преобладанием ионов Cr^{3+} . Измерения выполнялись в интервале 3.6–150 К на частотах 18–268 МГц с использованием поперечной и продольной нормальных мод, распространяющихся в кристаллографическом направлении [100]. На температурных зависимостях поглощения и скорости ультразвуковых волн были обнаружены аномалии, характерные для систем ян-теллеровских кубических комплексов с орторомбическими минимумами адиабатического потенциала. Интерпретация результатов проведена в рамках квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачи эффекта Яна – Теллера для комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$, концентрация которых составляла величину порядка $10^{-2}n_{\text{Cr}}$. Анализ экспериментальных данных позволил установить механизмы конфигурационной релаксации ян-теллеровской подсистемы и значения параметров, их определяющих.

DOI: 10.31857/S0044451024020081

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы, легированные ионами переходных металлов, привлекают повышенное внимание в плане фундаментальных исследований и в связи с их практическим применением в устройствах лазерной техники, электроники и квантовых вы-

числений [1–3]. Легирующие примеси одного и того же химического элемента, но в разных зарядовых состояниях, проявляют различные свойства. В качестве примера можно привести кристаллы со структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, рис. 1), в которых примеси хрома оказываются в состояниях Cr^+ , Cr^{2+} и Cr^{3+} [4–6]. В связи с этим встает вопрос о методиках их исследований, которые были бы ориентированы на ионы с определенным зарядовым состоянием в особенности, когда ионы одного из состояний являются доминирую-

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

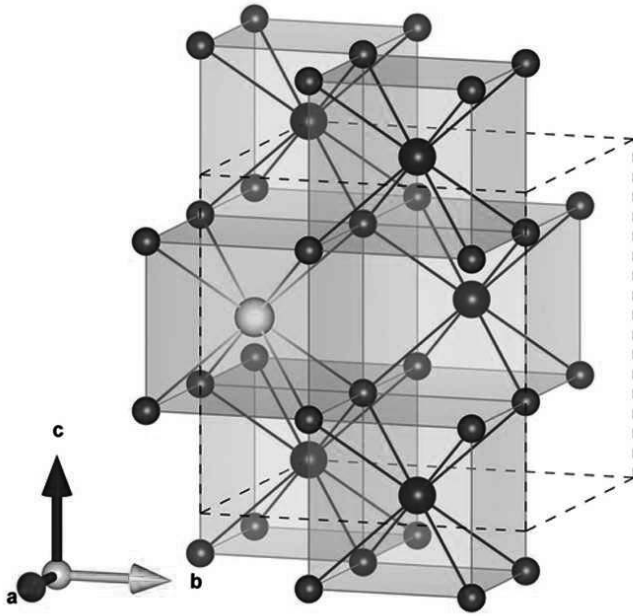


Рис. 1. Структура изовалентно замещенного кристалла $\text{CdF}_2 : 3d$. $3d$ -ион (желтый цвет), в данной работе Cr^{2+} , замещает Cd^{2+} и, находясь в окружении восьми ионов фтора (красные позиции), формирует кубический ЯТ-комплекс

щими, а другие — малыми добавками. Уникальная возможность для реализации этой программы предоставляется методами физической акустики при наличии ионов, формирующих ян-теллеровские (ЯТ) комплексы. В частности, основное состояние 5D свободного иона Cr^{2+} (d^4) в кристаллическом поле кубической (или тетраэдрической) симметрии расщепляется на орбитальный дублет 5E (возбужденное состояние) и орбитальный триплет 5T_2 (основное) [7]. Поскольку оба эти состояния вырождены, дальнейшее рассмотрение требует учета эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ) (см., например, [8]).

В силу малости энергии фононов, используемых в ультразвуковом эксперименте, наблюдать резонансные переходы между вибранными уровнями крайне сложно. Это легко понять, если оценить энергию фононов, используемую в эксперименте. Так, на частоте 100 МГц в единицах температуры она составляет ≈ 5 мК. То есть только при очень низких температурах могут проявиться переходы между близко расположенными уровнями в виде аномалий резонансного типа. Таким образом, изменения от внешнего параметра кривых дисперсии и поглощения ультразвуковой волны могут иметь лишь релаксационную природу. Этот факт был установлен в самых первых работах по исследованию ЭЯТ в легированных кристаллах ультразвуковыми методами (см. обзор [9]). Неравновес-

ность, вносимая ультразвуковой волной в ЯТ-подсистему, приводит к перераспределению ЯТ-комплексов по уровням энергии, зависящим от деформаций, а механизмы, приводящие к равновесному состоянию при низких температурах, имеют квантовую природу. В связи с этим время релаксации функции распределения по энергиям комплексов различной конфигурации имеет смысл называть конфигурационным (ян-теллеровским, вибранным), чтобы отличать от времени спин-спиновой или спин-решеточной релаксации, а низкотемпературную динамику комплексов — квантовой в отличие от наблюдаемой при более высоких температурах [10, 11].

В легированных кристаллах со структурой флюорита аномалии релаксационной природы были обнаружены в $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [12], $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ [13], $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [14] и $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ [15]. Ультразвуковые эксперименты, выполненные во всех перечисленных выше кристаллах, показали, что глобальные минимумы адиабатического потенциала (АП) ЯТ-комплексов имеют орторомбическую симметрию, что возможно лишь в случае квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачи ЭЯТ либо за счет ангармонизма решетки (см., например, [16]). В данном случае причины формирования орторомбических глобальных минимумов АП, безусловно, интересны, но не важны для интерпретации экспериментальных данных. Там, где их можно было сравнить с данными ЭПР относительно симметричных свойств окружения, они всегда совпадали в предположении изовалентного замещения катиона ЯТ-ионом [5, 17, 18].

В ранее изученных кристаллах CaF_2 и SrF_2 с замещением катионов ионами хрома увеличение массы атома металла в матрице MeF_2 приводило к увеличению энергии активации и, как следствие, увеличению высоты потенциального барьера и низкотемпературного значения времени релаксации. Поскольку в матрице SrF_2 энергия активации составляла достаточно большую величину, 264 см^{-1} , по сравнению с 91.7 см^{-1} для матрицы CaF_2 , представляло интерес установить, продолжится ли эта тенденция для более тяжелого катиона? В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию кристалла $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ и сравнению данных с ранее полученными для других кристаллов со структурой флюорита.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Использованные в работе образцы были вырезаны из исходных кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ и CdF_2 , показанных на рис. 2. Они выращены в Институ-

те геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле в инертной атмосфере. В качестве активатора применялся CrF_3 , проходивший вакуумную сушку. Анализ состава легированного кристалла выполнялся с помощью ELAN 9000 ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX) в Институте химии твердого тела УрО РАН. Концентрация примеси хрома составила $n_{\text{Cr}} = (6.29 \pm 0.03) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрации переходных металлов, способных образовать трехкратно вырожденные состояния ионов в кубическом окружении, Mn^{3+} и V^{2+} , были на порядок меньше, а Ni^{2+} и Cu^{2+} — на два порядка по сравнению с n_{Cr} .

Ультразвуковые измерения проводились в Физико-технологическом институте УрФУ на установке, работающей по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста [19]. Для генерации и регистрации ультразвуковых колебаний использовались резонансные пьезопреобразователи, изготовленные из ниобата лития. Погрешности измерений изменений поглощения и фазовой скорости составили 0.1 дБ и 10^{-5} соответственно. Измерения температурных зависимостей коэффициента поглощения $\alpha = -\text{Im } k$ и фазовой скорости $v = \omega / \text{Re } k$, где $k = \text{Re } k - i\alpha$ — комплексное волновое число, выполнялись в интервале $T = 3.6\text{--}150 \text{ К}$ на частотах $\omega/2\pi = 18\text{--}268 \text{ МГц}$. Результаты измерений могут быть представлены в виде температурных зависимостей $\Delta c_{\alpha\beta}/c_0$ и $\Delta v_{\beta}/v_0$ или $\text{Im } \Delta c_{\beta}/c_0$ и $\text{Re } \Delta c_{\beta}/c_0$. При малых изменениях величин

$$\frac{\text{Re } \Delta c_{\beta}}{c_0} = 2 \frac{\Delta v_{\beta}}{v_0}, \quad (1)$$

$$\frac{\text{Im } \Delta c_{\beta}}{c_0} = 2 \frac{\Delta \alpha_{\beta}}{k_0}, \quad (2)$$

где индекс β характеризует тип нормальной моды и соответствующую компоненту тензора динамических модулей упругости \mathbf{c} , а индекс 0 обозначает величину, определенную при некотором фиксированном значении температуры T_0 .

Тензор модулей упругости кристалла представляет собой сумму вкладов различных подсистем, в том числе и подсистемы, образованной ЯТ-комплексами. ЯТ-вклад в компоненты тензора динамических модулей упругости имеет вид (см., например, [15])

$$\frac{c_{\beta}^{JT}}{c_0} = \frac{\left(c_{\beta}^{JT}\right)^T}{c_0} \frac{1}{1+i\omega\tau} = \frac{\left(c_{\beta}^{JT}\right)^T}{c_0} (f_1 - if_2), \quad (3)$$

где $\left(c_{\beta}^{JT}\right)^T$ — вклад ЯТ-подсистемы в изотермический модуль упругости, f_1 и f_2 — действительные

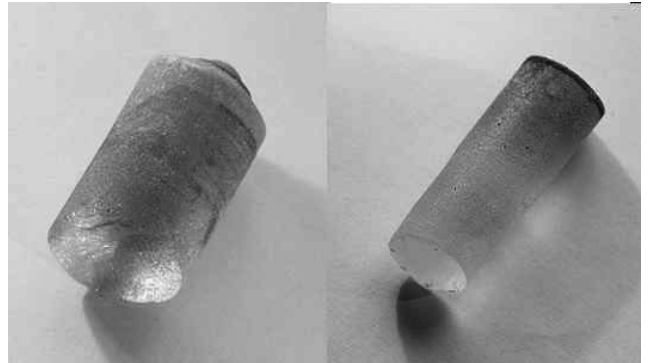


Рис. 2. Кристаллы $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ (слева) и номинально чистый CdF_2 (справа)

(положительные) функции. Изотермический вклад ЯТ-подсистемы можно представить в виде

$$\left(c_{\beta}^{JT}\right)^T = -a_{\beta}^S \frac{n^{JT} F_i^2 a_0^2}{k_B T} = -\frac{A_{\beta}^S}{T}, \quad (4)$$

где a_0 — расстояние между ЯТ-ионом и ближайшим окружением, k_B — постоянная Больцмана, n^{JT} — концентрация ЯТ-комплексов, F_i — линейная константа вибронной связи, a_{β}^S — коэффициент (положительный), зависящий от симметричных свойств глобальных минимумов АП, симметрии кристалла и компоненты тензора модулей упругости. Для кубических комплексов в кристаллах со структурой флюорита выражения для $\left(c_{\beta}^{JT}\right)^T$ приведены, в частности, в [15].

В настоящей работе были исследованы тригональный модуль упругости $c_T = c_{44}$ и продольный $c_L = c_{11}$. Эти модули связаны с нормальными модами, распространяющимися вдоль кристаллографической оси [100]: поперечной и продольной. На температурных зависимостях действительной и мнимой составляющих этих модулей были обнаружены типичные для проявления ЭЯТ аномалии. Пример таких зависимостей приведен на рис. 3.

3. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

Конфигурационное время релаксации τ может быть вычислено с помощью данных о температурных зависимостях действительной части ЯТ-вклада $\text{Re } c_{\beta}^{JT}$ в динамический модуль упругости [20]:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \sqrt{2 \frac{\text{Re} \left[c_{\beta}^{JT}(T_1)/c_0 \right] T_1}{\text{Re} \left[c_{\beta}^{JT}(T)/c_0 \right] T} - 1}, \quad (5)$$

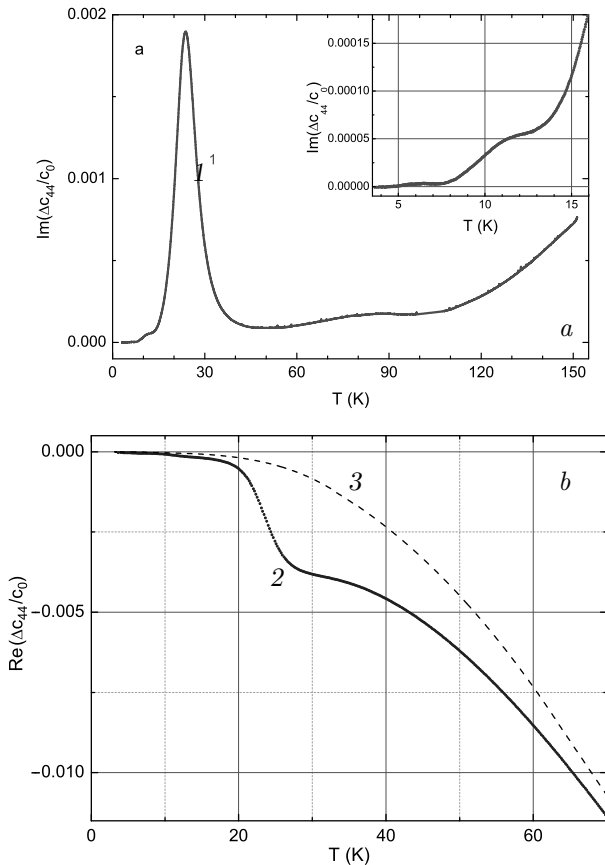


Рис. 3. Температурные зависимости мнимой (а) и действительной (б) составляющих модуля упругости c_{44} . Кривые 1 и 2 измерены на частоте $\omega/2\pi = 56.16$ МГц в кристалле $\text{CdF}_2 : \text{Cr}^{2+}$. Кривая 3 — действительная составляющая этого же модуля в номинально чистом CdF_2 , измеренная на частоте 56.43 МГц. $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0$, $c_0 = c_{44}(T_0)$, $T_0 = 4.2$ К. На вставке показана низкотемпературная часть кривой 1

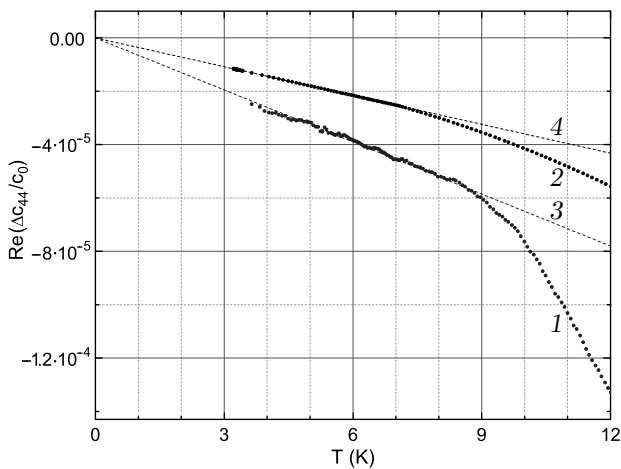


Рис. 4. Температурные зависимости действительных составляющих модуля упругости c_{44} в кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ (кривая 1) и CdF_2 (кривая 2); 3 и 4 — линейные асимптоты. $\Delta c_{44} = c_{44}(T) - c_0$, $c_0 = c_{44}(T \rightarrow 0)$

где

$$\text{Re} \left[\frac{c_{\beta}^{JT}(T)}{c_0} \right] = \text{Re} \left[\frac{c_{\beta}(T)}{c_0} \right] - \text{Re} \left[\frac{c_{\beta}^b(T)}{c_0} \right]$$

— разность между температурными зависимостями, полученными на примесном и номинально чистом кристаллах (соответственно кривые 1 и 2 на рис. 4), а T_1 удовлетворяет условию $\omega\tau = 1$. Подробное описание метода построения температурной зависимости времени релаксации приведено в разд. 4.2 в [14]. Далее, в предположении, что релаксация определяется тремя механизмами (активационным, туннельным и двухфононным) [9], с помощью моделирования установлены параметры, их определяющие. Результаты расчетов приведены на рис. 5, где кривая 2 представляет общее время релаксации $\tau = (\tau_a^{-1} + \tau_t^{-1} + \tau_R^{-1})^{-1}$, а скорости релаксации, характеризующие отдельные механизмы, имеют вид

$$\tau_a^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right), \quad (6)$$

$$\tau_t^{-1} = BT, \quad (7)$$

$$\tau_R^{-1} = \frac{B}{\Theta^2} T^3, \quad (8)$$

где V_0 — энергия активации, τ_0^{-1} — частота попыток. В таком виде константы B и B/Θ^2 введены в [21], хотя изначально [22] они связывали время релаксации, а не скорость, с температурой в соответствующей степени. Из рис. 5 видно, что модельная кривая 2 в целом хорошо согласуется с экспериментальными данными, за исключением области $1/T = 0.06-0.10$ K^{-1} , где проявляются иные ЯТ-подсистемы, речь о которых пойдет ниже.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Аномалии, аналогичные изображенным на рис. 3, наблюдались и для модуля c_{11} . По внешнему виду они типичны для ЭЯТ в примесных кристаллах, а то, что они проявляются в модулях c_{44} и c_{11} , свидетельствует, что глобальные минимумы АП имеют орторомбическую симметрию. Процедура определения симметричных свойств экстремумов АП подробно описана в [15]. Кроме того, следует отметить, что на рис. 3, помимо основных особенностей при $T \approx 25$ К (пика на температурной зависимости мнимой части модуля и размытой ступеньки на графике действительной части), имеются слабые вклады при $T \approx 6$ К и $T \approx 11$ К, хорошо заметные на вставке к рис. 3а. Мы полагаем, что это есть

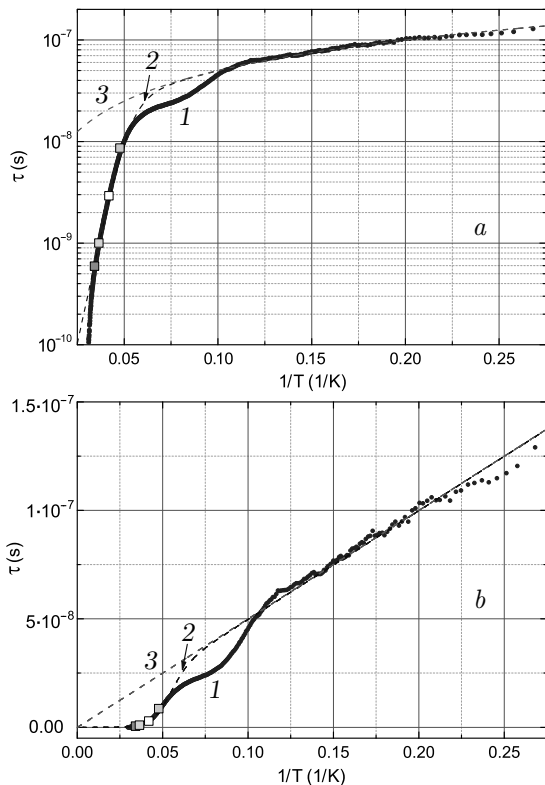


Рис. 5. Зависимости конфигурационного времени релаксации ЯТ-подсистемы от обратной температуры в полулогарифмических (а) и линейных (b) координатах. Кривая 1 построена с использованием данных $\text{Re } \Delta c_{44}(T)/c_0$, 2 — модельная кривая, кривая 3 — время релаксации, обусловленное туннельным механизмом, $\tau_t = 1.5 \cdot 10^{-6}/T$ с. Квадратные символы соответствуют условию $\omega\tau = 1$ для 268, 159, 56.2, 18.3 МГц (слева направо)

проявление ЯТ-подсистем, сформированных ионами Mn^{3+} или V^{2+} . Концентрации примесей марганца и ванадия составляли $(1.38 \pm 0.03) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $(1.49 \pm 0.03) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Хотя проявление ЭЯТ, обусловленного ионами Ni^{2+} или Cu^{2+} , также исключить нельзя в силу чувствительности метода даже к малым концентрациям примесей.

Температурные зависимости мнимой части динамического модуля (или поглощения ультразвука) при известной концентрации ЯТ-комплексов n^{JT} позволяют вычислить линейные вибронные константы. В частности, тригональная линейная константа вибронной связи F_T определяется из данных $\alpha_{44}^{JT}(T)$ (см., например, [13]) или $\text{Im } c_{44}^{JT}(T)$ (с учетом соотношения (2)):

$$F_T^2 = 9 \frac{c_0 k_B T_1}{n^{JT} a_0^2} \frac{\alpha_{44}^{JT}(T_1)}{k_0} = \frac{9}{2} \frac{c_0 k_B T_1}{n^{JT} a_0^2} \frac{\text{Im } c_{44}^{JT}(T_1)}{c_0}. \quad (9)$$

Расчет, выполненный по формуле (9) в предположении $n^{JT} = n_{\text{Cr}}$, привел к значению

$|F_T| = 1.4 \cdot 10^{-5}$ дин в кристалле $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$. Это, безусловно, оценка снизу, но представляется сильно заниженной. Во-первых, полученная величина меньше всех значений вибронных констант, определенных ранее для кристаллов со структурой флюорита методами физической акустики (см. табл. 7 в [15]). Например, в CaF_2 и SrF_2 , допированных также ионами хрома, тригональная линейная константа вибронной связи равна $8.8 \cdot 10^{-5}$ и $5.5 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Во-вторых, оптические спектры [6], полученные на кристаллах, аналогичных использованному нами, удавалось интерпретировать в предположении о преобладании ионов Cr^{3+} , которые смещаются из центрального положения, попадая в октаэдрическое окружение [23, 24]. Они не обладают основным орбитально-вырожденным состоянием и тем самым не формируют ЯТ-комплексы. Мы полагаем, что в исследованном нами кристалле CdF_2 с примесью хрома большая часть ионов хрома имеет зарядовое состояние 3+ и лишь меньшая часть ионов изовалентно замещает катион, образуя ЯТ-комплекс $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$. Для оценки концентрации таких центров в CdF_2 можно сравнить уровень поглощения в этом кристалле с поглощением в $\text{CaF}_2 : \text{Cr}$ [25], который оказался почти в 30 раз меньше. При этом известно, что релаксационное поглощение пропорционально концентрации ЯТ-центров. Таким образом, в ультразвуковом эксперименте в кристалле $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ проявились ионы Cr^{2+} с концентрацией порядка 10^{18} см^{-3} , что приводит к более реальному значению $|F_T| = 10^{-4}$ дин. Неопределенность концентрации ЯТ-ионов является существенным препятствием для сравнения ЯТ-подсистем, образованных различными 3d-ионами в различных матрицах с использованием данных о вибронных константах, линейных и квадратичной. Это же обстоятельство не дает возможности оценить линейные и квадратичный вклады в гамильтониан, хотя наличие релаксационного типа аномалий в зависимостях $\Delta c_{44}(T)$ и $\Delta c_{11}(T)$ однозначно указывает на орторомбическую симметрию глобальных минимумов АП, что возможно лишь при наличии заметного квадратичного вклада в гамильтониан ЯТ-комплекса.

Данная проблема отсутствует при нахождении параметров, определяющих время релаксации, поскольку его вычисление не требует знания концентрации ЯТ-ионов. Именно данные, характеризующие квантовую динамику ЯТ-подсистем, могут служить информационной базой для сравнения ЯТ-комплексов в различных матрицах. Значения этих параметров, определенные ранее и в настоящей ра-

Таблица. Параметры, характеризующие релаксацию подсистемы ЯТ-комплексов в некоторых кристаллах со структурой флюорита, исследованных ультразвуковыми методами. Значение T_1 определено из максимума функции $f_2(T) = \omega\tau / [1 + (\omega\tau)^2]$ для $\omega/2\pi = 50$ МГц

Конфиг. своб. иона	Матрица	Ион	Основное состояние	V_0 , см ⁻¹	τ_0^{-1} , с ⁻¹	B , с ⁻¹ · К ⁻¹	B/Θ_0^2 , с ⁻¹ · К ⁻³	T_1 , К	Ссылка
d^4	CaF ₂	Cr ²⁺	$^5T_{2g}(e_g^2t_{2g}^2)$	91.7	$3.3 \cdot 10^{12}$	$2.8 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^5$	8.8	[25]
d^9	BaF ₂	Cu ²⁺	$^2T_{2g}(e_g^4t_{2g}^5)$	93.8	$2.0 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^6$	$2.0 \cdot 10^4$	18.8	[27]
d^9	CaF ₂	Cu ²⁺	$^2T_{2g}(e_g^4t_{2g}^5)$	118	$3.3 \cdot 10^{11}$	$1.5 \cdot 10^6$	$5.0 \cdot 10^2$	23.8	[15]
d^4	CdF ₂	Cr ²⁺	$^5T_{2g}(e_g^2t_{2g}^2)$	139	$1.4 \cdot 10^{12}$	$6.7 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^2$	23.3	
d^4	SrF ₂	Cr ²⁺	$^5T_{2g}(e_g^2t_{2g}^2)$	264	$1.4 \cdot 10^{12}$	$3.6 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^2$	44.4	[26]
d^8	CaF ₂	Ni ²⁺	$^3T_{1g}(e_g^4t_{2g}^4)$	396	$1.0 \cdot 10^{13}$	$5.6 \cdot 10^5$	$6.7 \cdot 10^1$	54.3	[14]

боте, для различных флюоритов с разными примесями переходных элементов представлены в таблице. Там же приведены значения температуры T_1 , вблизи которой наблюдается пик релаксационного поглощения, если проводить измерения на частоте $\omega/2\pi = 50$ МГц. В низкотемпературной области на частотах 10^7 Гц и выше выполняется условие $\omega\tau \gg 1$. В этом случае уравнение (3) с учетом (4) примет вид

$$\left(\frac{c_{\beta}^{JT}}{c_0} \right)_{\omega\tau \gg 1} = -\frac{A_{\beta}^S}{c_0 T} \left(\frac{\tau^{-2}}{\omega^2} - i \frac{\tau^{-1}}{\omega} \right). \quad (10)$$

Видно, что вклады ЯТ-подсистемы в действительную и мнимую составляющие динамических модулей упругости пропорциональны скоростям релаксации в квадрате и в первой степени соответственно. Поэтому в таблице приведены скорости релаксации, заданные соотношениями (6)–(8).

Если сравнить параметры, характеризующие релаксацию комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$ в исследованных нами матрицах, то имеет смысл привести значения постоянной решетки a и атомной массы M катиона матрицы. Первое влияет на размер комплекса, а второе может оказывать влияние через следующие координационные сферы: $a_{\text{CdF}_2} = 5.399 \text{ \AA}$, $a_{\text{CaF}_2} = 5.463 \text{ \AA}$, $a_{\text{SrF}_2} = 5.799 \text{ \AA}$ [28], $M_{\text{CaF}} = 40.078 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Sr}} = 87.62 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Cd}} = 112.41 \text{ г/моль}$. Параметром, который в наибольшей степени характеризует релаксацию, является энергия активации. Она (совместно с энергией нулевых колебаний) определяет высоту потенциального барьера. Относительно это-

го параметра исследуемый ЯТ-комплекс занимает в CdF₂ промежуточное положение по сравнению с CaF₂ и SrF₂, в то время как Cd — самый тяжелый катион, а CdF₂ имеет самую малую постоянную решетки из рассматриваемых. По-видимому, сочетание нескольких факторов (в первую очередь рассмотренных) определяет релаксационные свойства системы комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{F}_8^-$ в различных матрицах.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате ультразвуковых исследований кристалла CdF₂, легированного ионами хрома малой концентрации ($n_{\text{Cr}} = 6.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), были обнаружены аномалии действительной и мнимой составляющих динамических модулей упругости, характерные для проявления ЭЯТ при изовалентном замещении катионов. Показано, что температурная зависимость конфигурационного времени релаксации хорошо описывается тремя механизмами: активационным, туннельным и двухфононным. Определены параметры, характеризующие скорость релаксации для этих механизмов. Сравнение параметров скоростей релаксации в исследованном в настоящей работе кристалле с аналогичными параметрами в CaF₂ : Cr²⁺ и SrF₂ : Cr²⁺ показало, что в CdF₂ : Cr они имеют промежуточные значения и увеличение массы катиона матрицы не приводит к монотонному росту энергии активации и низкотемпературного времени релаксации.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Powell, *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*, Springer, New York, 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, New York, Dordrecht, London (2013).
4. R. Alcala, P. J. Alonso, V. Orera, and H. W. den Hartog, *Phys. Rev. B* **32**, 4158 (1985).
5. М. М. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, *ФТТ* **44**, 1958 (2002).
6. А. В. Егранов, Е. А. Раджапов, В. А. Козловский, *Изв. РАН, сер. физ.* **86**, 962 (2022).
7. J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, *Phys. Rev. B* **2**, 4313 (1970).
8. I. V. Bersuker and V. Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London (1989).
9. M. D. Sturge, *The Jahn–Teller Effect in Solids*, in: *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, *Acad. Press* **20**, 91 (1967).
10. Н. Е. Случанко, Е. С. Жукова, Л. Н. Алябьева, Б. П. Горшунов, А. В. Муратов, Ю. А. Алещенко, А. Н. Азаревич, М. А. Анисимов, Н. Ю. Шицева-лова, С. Е. Половец, Б. В. Филипов, *ЖЭТФ* **163**, 172 (2023).
11. А. В. Соболев, В. И. Ниценко, А. А. Белик, Я. С. Глазкова, М. С. Кондратьева, И. А. Пресняков, *ЖЭТФ* **164**, 467 (2023).
12. I. V. Zhevstovskikh, I. V. Bersuker, V. V. Gudkov, N. S. Averkiev, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, and V. T. Surikov, *J. Appl. Phys.* **119**, 225108 (2016).
13. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, A. S. Bondarevskaya, I. V. Zhevstovskikh, A. V. Egranov, O. S. Grunskiy, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, *J. Alloy. Comp.* **848**, 156167 (2020).
14. 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* **159**, 892 (2021).
15. 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).
16. I. V. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).
17. М. М. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, М. Л. Попов, *ФТТ* **37**, 806 (1995).
18. В. А. Уланов, М. М. Зарипов, Е. П. Жеглов, Р. М. Еремина, *ФТТ* **45**, 71 (2003).
19. М. Н. Сарычев, *Исследование динамики ян-теллеровских комплексов в кристаллах методами физической акустики*, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, УрФУ, Екатеринбург (2023).
20. V. V. Gudkov, *Ultrasonic Consequences of the Jahn–Teller Effect*, in: *The Jahn–Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, ed. by H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, Springer, Berlin, Heidelberg (2009).
21. M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. Le-Craw, and F. R. Merritt, *Phys. Rev.* **155**, 218 (1967).
22. R. Pirc, B. Zeks, and P. Gosar, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1219 (1966).
23. S. A. Payne, L. L. Chase, and W. F. Kupke, *J. Chem. Phys.* **86**, 3455 (1987).
24. S. A. Payne, L. L. Chase, and W. F. Kupke, *J. Luminescence* **40**, 305 (1988).
25. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, I. V. Zhevstovskikh, V. A. Ulanov, G. S. Shakurov, A. V. Egranov, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, *J. Phys.: Condens. Matter.* **34**, 225401 (2022).
26. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, A. S. Bondarevskaya, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, V. T. Surikov, I. V. Zhevstovskikh, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, *AIP Conf. Proc.* **2313**, 030071 (2020).
27. N. Yu. Ofitserova, M. N. Sarychev, I. V. Zhevstovskikh, V. A. Ulanov, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, *J. Phys.: Conf. Ser.* (2004).
28. W. Gehlhoff and W. Ulrici, *Phys. Stat. Sol. B* **102**, 11 (1980).