

08,03

## Определение параметров эффекта Яна–Теллера в примесных центрах из ультразвуковых экспериментов: приложение к кристаллу $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$

© М.Н. Сарычев<sup>1</sup>, И.В. Жевстовских<sup>1,2,\*</sup>, Н.С. Аверкиев<sup>3</sup>, И.Б. Берсукер<sup>4</sup>,  
В.В. Гудков<sup>1</sup>, В.Т. Суриков<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Institute for Theoretical Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas USA

<sup>5</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\* E-mail: zhevstovskikh@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 августа 2018 г.)

Разработанная ранее методология использования ультразвуковых исследований для определения параметров эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ) в примесных центрах в кристаллах получила дальнейшее развитие в настоящей работе в применении к примесям  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ . Для всех нормальных мод, распространяющихся вдоль оси [110], измерены температурные зависимости поглощения ультразвука в диапазоне частот 25–165 МГц. При температуре около 13 К для всех этих мод наблюдаются пики поглощения, свидетельствующие о наличии локальных искажений как тригонального, так и тетрагонального типов. Следуя ранее разработанной методике, показано, что эти аномалии поглощения обусловлены проявлением релаксационных переходов между эквивалентными локальными искажениями, индуцированными ЭЯТ в центрах  $\text{Ni}^{2+}$ . В тетраэдрическом окружении селена этот ион находится в трехкратно вырожденном основном электронном состоянии  ${}^3T_1$ , где могут реализоваться три типа ЭЯТ. Данные ультразвуковых экспериментов свидетельствуют о реализации  $T \otimes (e + t_2)$  задачи, в которой поверхность потенциальной энергии имеет четыре эквивалентных минимума тригонального типа, слегка деформированных в сторону тетрагональных седлообразных точек. Оценены тригональные вибронные константы, энергии стабилизации тригональных минимумов и энергии активации барьеров между ними.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А18-118020190098-5 и при поддержке РФФИ (грант № 18-32-00432).

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47132.243

### 1. Введение

Почти все примесные центры в кристаллах подвержены эффекту Яна–Теллера (ЭЯТ) в основном или возбужденном состоянии. Недавние исследования полупроводниковых кристаллов, содержащих  $3d$ -примеси с ЭЯТ, показали эффективность ультразвуковых экспериментов в получении существенной информации о структуре и свойствах таких центров [1–5]. В зависимости от направления распространения деформационной волны ультразвука через центр с ЭЯТ, эквивалентные минимумы его адиабатической поверхности потенциальной энергии (ППЭ) становятся неэквивалентными, что непосредственно сказывается на измеряемых температурной и частотной зависимостях поглощения и скорости ультразвука и проявляется в виде характерных аномалий. Это позволяет определить из ультразвукового эксперимента характер искажений в центрах с ЭЯТ и другие параметры ППЭ примесного центра [2–5].

В настоящей работе методика ультразвукового исследования примесей с ЭЯТ получила дальнейшее развитие в применении к центрам  $\text{Ni}^{2+}$  в полупроводниковом монокристалле  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ . Полупроводники, легированные магнитными примесями, обладают специфическими магнитными, магнито-транспортными и оптическими свойствами [6]. Широкозонные полупроводники, содержащие  $3d$ -ионы, являются активной средой для лазеров среднего инфракрасного диапазона [7,8] и могут быть использованы в качестве фотоприемников видимого и микроволнового излучения. Несмотря на то что в последние десятилетия было выполнено много исследований таких систем, их потенциальная важность для использования в устройствах электроники и оптоэлектроники определяет дальнейший повышенный интерес к изучению их строения и свойств [9,10].

Двухвалентный ион  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) в кристалле  $\text{ZnSe}$  является примесью замещения и окружен четырьмя ближайшими ионами селена в тетраэдрическом окружении.

Основное состояние  ${}^3F$  свободного иона  $\text{Ni}^{2+}$  расщепляется в тетраэдрическом поле  $T_d$  симметрии на два триплета и синглет с основным  ${}^3T_1$  термом. В результате ЭЯТ [11] ППЭ локального комплекса с  $T_d$ -симметрией, включающего примесь  $\text{Ni}^{2+}$  и окружающие его атомы селена, существенно усложняется, приобретая несколько эквивалентных минимумов, в которых тетраэдр искажен в разных по симметрии эквивалентных направлениях. ЭЯТ в центрах  $\text{Ni}^{2+}$  был обнаружен ранее в кристалле  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  в спектрах фотолюминесценции и оптического поглощения [12,13] и в структуре бесфононной линии в  $\text{CdS}:\text{Ni}^{2+}$  [14].

Развитый в работах [1–5] метод ультразвукового исследования ЯТ-центров применен в данной работе к кристаллу  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ . В отличие от многих предыдущих исследований ЭЯТ в примесных центрах, в рассматриваемом случае ЭЯТ создает как тригональные, так и тетрагональные искажения центра. Наблюдаемые особенности в температурных зависимостях поглощения ультразвука и их интерпретация привели к заключению, что в этом случае реализуется задача  $T \otimes (e + t_2)$  ЭЯТ, в которой ППЭ имеет четыре эквивалентных тригональных минимума с тетрагональными седлообразными точками, что позволило определить вибронные константы и энергии активации.

## 2. Образцы

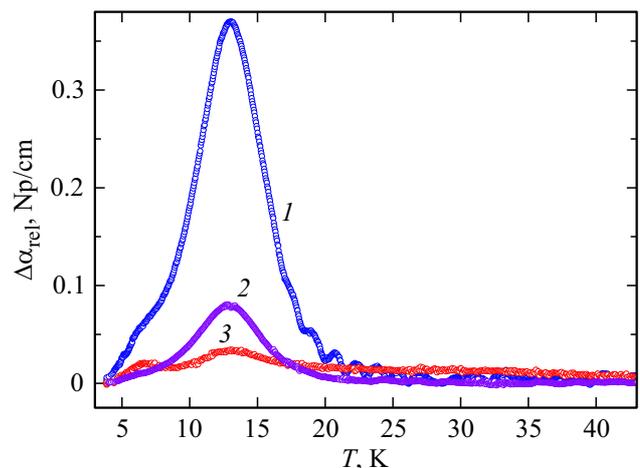
Монокристаллы  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  были выращены методом Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа. Содержание примесей переходных элементов определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр Optima 8000, PerkinElmer, USA). Концентрация никеля в исследованном образце была  $n_{\text{Ni}} = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , кроме того, наблюдалось небольшое количество примесей ванадия  $n_{\text{V}} = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и железа  $n_{\text{Fe}} = 5.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , концентрация других переходных элементов (титана, хрома, марганца, кобальта, меди) оказалась ниже, чем  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Образцы для ультразвуковых измерений имели форму параллелепипеда размером приблизительно  $5 \times 7 \times 9 \text{ mm}^3$ . Измерения поглощения ультразвука были выполнены с помощью фазочувствительной установки [15] в интервале частот 25–165 МГц, при температурах от 4 до 130 К. Ультразвуковые волны возбуждались и регистрировались с помощью пьезопреобразователей из  $\text{LiNbO}_3$ , которые прикреплялись к противоположным поверхностям образца. Направление распространения упругих волн было вдоль кристаллографической оси [110], что позволяло определить скорость продольной волны  $v_l = \sqrt{C_l/\rho}$ , связанной с упругим модулем  $C_l = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ , и скорости двух поперечных волн  $v_{t1} = \sqrt{C_{44}/\rho}$  (когда вектор поляризации направлен вдоль оси [100]) и  $v_{t2} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}$  (вектор поляризации направлен вдоль оси [110]); здесь  $\rho$  —

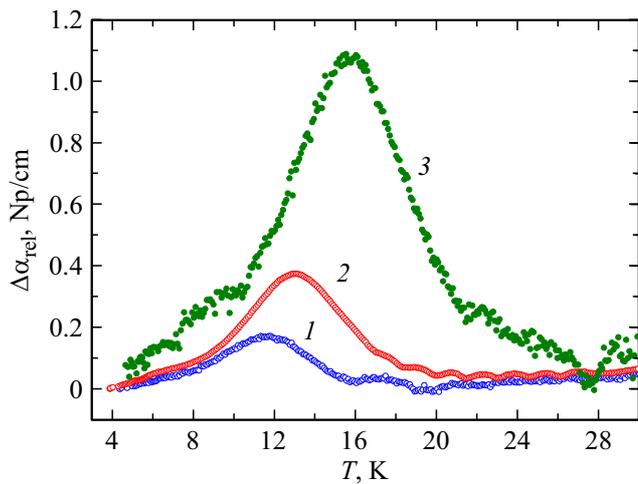
плотность кристалла,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  — компоненты тензора упругого модуля кубического кристалла. Коэффициент поглощения ультразвуковой волны  $\alpha$  определялся мнимой частью соответствующей компоненты тензора упругого модуля  $\alpha = (\omega/2v_i)(\text{Im}\{C_i\}/\text{Re}\{C_i\})$ , где  $\omega$  — круговая частота ультразвука, обозначает тип упругой волны.

## 3. Результаты эксперимента

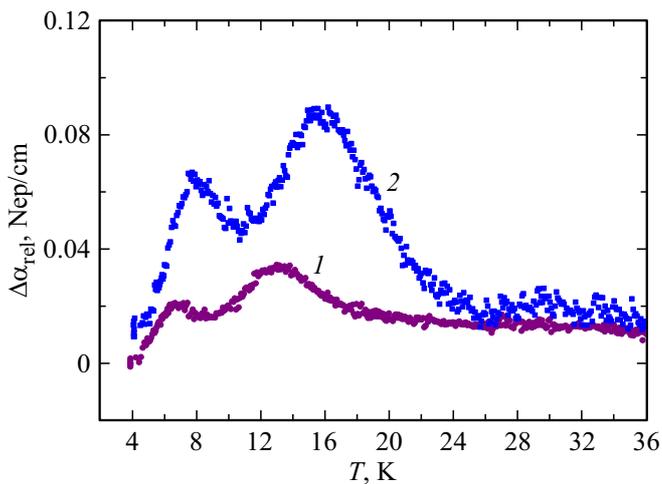
Температурные зависимости поглощения всех нормальных мод, распространяющихся в кубическом кристалле  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  на частоте около 50 МГц, представлены на рис. 1. Данные приведены для релаксационного поглощения  $\alpha_{rel} = \alpha - \alpha_b$ , которое получено вычитанием из общего поглощения  $\alpha$  фонового  $\alpha_b$ , аппроксимированного для каждой моды полиномом второй степени. Поперечные упругие волны, поляризованные вдоль [100] или [110] кристаллографических осей, создают искажения в кристалле различной симметрии, тригональные или тетрагональные, соответственно. Локальная колебательная мода тригонального типа проявляется в поглощении продольной и поперечной моды, связанной с упругим модулем  $C_{44}$ , а тетрагонального типа — в поглощении продольной моды и поперечной, определяемой упругим модулем  $(C_{11} - C_{12})/2$ . В кристалле  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  максимумы поглощения при температуре около 13 К наблюдаются для всех мод (рис. 1), что свидетельствует о проявлении в кристалле  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  как тригональных, так и тетрагональных искажений. Величина максимумов поглощения существенно различается для волн различной поляризации. Наибольшее значение наблюдается для модуля  $C_{44}$ , что приводит к заметному поглощению продольной моды, величина же пика для поперечной волны



**Рис. 1.** Температурные зависимости релаксационного поглощения ультразвуковых волн в кристалле  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$ , распространяющихся вдоль кристаллографической оси [110]. Кривая (1) соответствует упругому модулю  $C_{44}$  (частота 54 МГц); (2) —  $(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$  (частота 48 МГц); (3) —  $(C_{11} - C_{12})/2$  (частота 56 МГц).  $\Delta\alpha_{rel} = \alpha_{rel}(T) - \alpha_{rel}(T_0)$ ,  $T_0 = 4 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости релаксационного поглощения поперечных ультразвуковых волн в кристалле ZnSe:Ni, распространяющихся вдоль кристаллографической оси [110] с поляризацией вдоль [100] (модуль  $C_{44}$ ), измеренные на частотах 25 МГц (кривая 1), 53 МГц (2), 164 МГц (3).  $\Delta\alpha_{rel} = \alpha_{rel}(T) - \alpha_{rel}(T_0)$ ,  $T_0 = 4$  К.



**Рис. 3.** Температурные зависимости релаксационного поглощения поперечных ультразвуковых волн в кристалле ZnSe:Ni, распространяющихся вдоль кристаллографической оси [110] с поляризацией вдоль  $[1\bar{1}0]$  (модуль  $(C_{11} - C_{12})/2$ ), измеренные на частотах 56 МГц (кривая 1), 167 МГц (2).  $\Delta\alpha_{rel} = \alpha_{rel}(T) - \alpha_{rel}(T_0)$ ,  $T_0 = 4$  К.

с поляризацией вдоль  $[1\bar{1}0]$  оси (модуль  $(C_{11} - C_{12})/2$ ) почти на порядок меньше. Ранее, нами были обнаружены в кристалле ZnSe:Ni аномалии поглощения ультразвука для модулей  $C_l = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$  и  $C_{44}$ , и был сделан вывод о наличии лишь тригональных искажений [16,17].

Релаксационная природа пиков поглощения подтверждается температурной зависимостью  $\Delta\alpha_{rel}$ , измеренной при различных фиксированных частотах (см. рис. 2, 3 и рис. 1 в работе [16] для продольных волн). С уве-

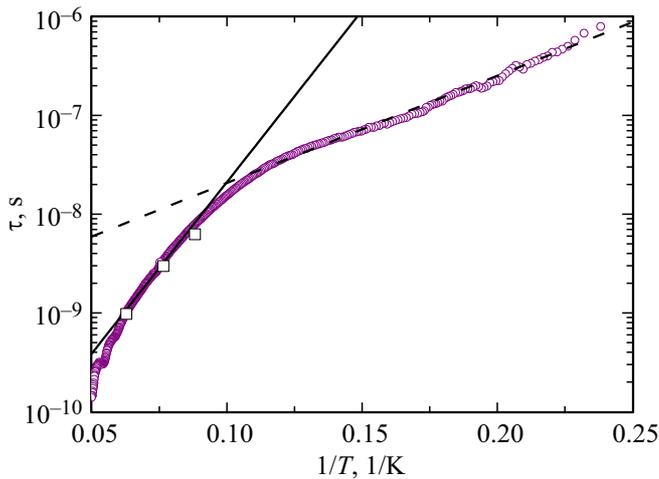
личением частоты ультразвука положение пика сдвигается в более высокие температуры. Такое поведение релаксационного поглощения обязано множителю  $f(\omega\tau) = \omega^2\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$ , входящему в  $\Delta\alpha_{rel}(T)$  [10], где  $\tau$  — время релаксации, и  $\tau(T)$  определяется в основном переходами между искаженными конфигурациями ЯТ-центра (заметим, что в чистом кристалле ZnSe нет аномалий поглощения в температурной зависимости). Пик  $\Delta\alpha_{rel}(T)$  наблюдается при условии  $\omega\tau \approx 1$ , при котором функция  $f(\omega\tau)$  имеет максимум. При фиксированной частоте ультразвука  $\omega$  изменение фактора  $\omega\tau$  обусловлено температурной зависимостью времени релаксации. При больших значениях частоты  $\omega$  условие  $\omega\tau \approx 1$  реализуется в более высоких температурах, что и объясняет наблюдаемый сдвиг по температуре пика на зависимости  $\Delta\alpha_{rel}(T)$ .

Кроме пика поглощения вблизи 13 К для ультразвуковых волн различной поляризации, также был обнаружен небольшой максимум вблизи температуры 7 К для поперечной моды, связанной с упругим модулем  $(C_{11} - C_{12})/2$  (рис. 1 и 3). В исследованном кристалле ZnSe:Ni<sup>2+</sup> кроме примеси никеля содержалось небольшое количество примесей ванадия и железа, что может также приводить к релаксационному поглощению ультразвука, так как ионы V<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в тетраэдрической координации являются активными ЯТ-центрами [18,19]. Но аномалии поглощения в кристалле ZnSe:V<sup>2+</sup> наблюдались при температурах ниже 4 К [18]. Что касается примеси железа, то пик поглощения в образце ZnSe:Fe<sup>2+</sup> для поперечной моды, связанной с упругим модулем  $(C_{11} - C_{12})/2$ , как раз наблюдался вблизи 7 К [19], поэтому проявление в образце ZnSe:Ni<sup>2+</sup> таких же аномалий поглощения вблизи 7 К мы относим к наличию примеси железа. Высота этого пика в данном кристалле на порядок меньше, чем в ZnSe:Fe<sup>2+</sup> [19], но и содержание примеси железа также значительно меньше, а его релаксационная природа подтверждается характерным сдвигом положения пика в более высокие температуры при повышении частоты (рис. 3).

## 4. Обсуждение

### 4.1. Время релаксации

Измеренная температурная зависимость поглощения ультразвука  $\alpha(T)$  позволяет получить температурную зависимость времени релаксации  $\tau(T)$ , полагая, что пик на температурной зависимости поглощения обусловлен релаксацией в системе невзаимодействующих ян-теллеровских (ЯТ) ионов Ni<sup>2+</sup> в кристалле ZnSe. Вклад от других механизмов был аппроксимирован монотонной функцией  $\alpha_b(T)$  (в данном случае — полиномом второй степени). Тогда выражение для  $\tau(T)$  можно представить



**Рис. 4.** Температурная зависимость времени релаксации, полученная из поглощения поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль кристаллографической оси [110] с поляризацией вдоль [100] на частоте 54 МГц (кружки). Квадраты показывают значения  $\tau$ , полученные из зависимостей  $\Delta\alpha_{rel}(T)$ , измеренные при различных частотах. Штриховая линия — функция  $\tau(1/T) = \tau_1 \exp(V_1/k_B T)$  с  $\tau_1 = 1.7 \times 10^{-9}$  s,  $V_1 = 25$  K =  $17$  cm $^{-1}$ ; сплошная линия — функция  $\tau(1/T) = \tau_2 \exp(V_2/k_B T)$  с  $\tau_2 = 1.7 \times 10^{-12}$  s,  $V_2 = 80$  K =  $56$  cm $^{-1}$ .

в виде [1,17]

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega} \left[ \frac{\alpha_{rel}(T_1)T_1}{\alpha_{rel}(T)T} \pm \sqrt{\left( \frac{\alpha_{rel}(T_1)T_1}{\alpha_{rel}(T)T} \right)^2 - 1} \right], \quad (1)$$

где  $T_1$  — температура, при которой выполняется условие  $\omega\tau = 1$  и которая может быть определена из положения максимума функции  $\phi(T) = \alpha_{rel}(T) \cdot T$ . Функция  $\tau(1/T)$ , полученная с помощью (1) для поперечной ультразвуковой волны, связанной с упругим модулем  $C_{44}$ , приведена на рис. 4. Белыми квадратами на рис. 4 показаны значения  $\tau$ , определенные из условия  $\omega\tau = 1$  и измерений поглощения на разных частотах (рис. 2). Видно достаточно хорошее совпадение значений времени релаксации, определенных разными способами. Полученная зависимость  $\tau(1/T)$  позволяет оценить энергию активации согласно уравнению Аррениуса  $\tau(1/T) = \tau_0 \exp(V_0/k_B T)$ , где  $\tau_0^{-1}$  — частотный фактор,  $V_0$  — энергия активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана. При температуре около 10 К происходит переход от низкотемпературного режима активации (с энергией  $V_1 = 17$  cm $^{-1}$  при  $T < 10$  К) к высокотемпературному (с энергией  $V_2 = 56$  cm $^{-1}$  при  $T > 10$  К).

Оптические исследования примесного центра Ni $^{2+}$  в кристалле ZnSe выявили тонкую структуру оптических переходов с основного состояния  $^3T_1(F)$  центра, связанную с проявлением ЭЯТ и возникновением переходов на возбужденные вибронные уровни терма  $^1T_2$  [12,13]. Положение ближайших сателлитных линий, наблюдаемых

в спектре излучения в ZnSe:Ni $^{2+}$  было соответственно 40 и 64 cm $^{-1}$  [13]. Полагая, что релаксация в ультразвуковом эксперименте определяется однофоновыми процессами через возбужденные состояния, можно считать, что энергия активации определяет энергию возбужденного вибронного состояния примесного центра Ni $^{2+}$ . Низкотемпературная энергия активации  $V_1 = 17$  cm $^{-1}$  может быть связана с расщеплением основного состояния вследствие тригонального искажения центра в минимуме ППЭ. При повышении температуры мы переходим на следующий возбужденный уровень с энергией  $V_2 = 56$  cm $^{-1}$ . Разность между этими энергетическими состояниями  $V_2 - V_1 = 39$  cm $^{-1}$  хорошо согласуется со значением 40 cm $^{-1}$ , определенным в [13], как положение ближайшей сателлитной линии в спектре излучения в ZnSe:Ni $^{2+}$ , связанной с расщеплением основного  $^3T_1(F)$ -состояния.

#### 4.2. Линейная вибронная константа связи и энергия стабилизации в ЭЯТ

Как уже упоминалось выше, основное электронное состояние иона Ni $^{2+}$  в тетраэдрическом окружении в кубическом кристалле ZnSe  $^3T_1$  трехкратно вырождено. Наш эксперимент выявил наличие как тригональных, так и тетрагональных локальных искажений кластера [NiSe $_4$ ], что свидетельствует о проявлении  $T \otimes (e + t_2)$  задачи ЭЯТ [11]. В этом случае ППЭ зависит от пяти координат, двух тетрагонального  $e$ -типа —  $Q_e$  и  $Q_\theta$ , и трех тригонального  $t_2$ -типа —  $Q_\xi$ ,  $Q_\eta$  и  $Q_\zeta$ . В линейном приближении оператор потенциальной энергии  $\hat{U}$  вибронного Гамильтониана содержит только две вибронные константы связи:  $F_E$  для тетрагональных и  $F_T$  для тригональных смещений [11]

$$\hat{U} = \begin{vmatrix} F_E \left( \frac{1}{2} Q_\theta - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_e \right) & -F_T Q_\xi & -F_T Q_\eta \\ -F_T Q_\xi & F_E \left( \frac{1}{2} Q_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_e \right) & -F_T Q_\zeta \\ -F_T Q_\eta & -F_T Q_\zeta & -F_T Q_\zeta \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Корни секулярного уравнения  $|\hat{U}_{\gamma\gamma'} - \epsilon_k| = 0$ , ( $\gamma, \gamma' = 1, 2, 3$ ) дают электронные энергии  $\epsilon_k(Q)$  ( $k = 1, 2, 3$ ), что в комбинации с упругой энергией описывает три ветви ППЭ в пятимерном пространстве координат  $Q$  следующим образом [20]:

$$E_k(Q) = \frac{1}{2} K_E (Q_e^2 + Q_\theta^2) + \frac{1}{2} K_T (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2) + \epsilon_k(Q), \quad (3)$$

где  $K_E$  и  $K_T$  — исходные силовые константы (силовые константы без учета вибронной связи). Исследование такой поверхности в общем виде затруднительно, но в зависимости от соотношения между линейными вибронными константами  $F_E$  и  $F_T$  адиабатический потенциал имеет либо тетрагональные, либо тригональные глобальные минимумы, а также орторомбические в

более высоких порядках [21], определяя соответствующие искажения тетраэдрического окружения ЯТ-иона. В наших экспериментах ЯТ искажения, определяемые модулем тригонального типа  $C_{44}$ , значительно (почти на порядок) превосходят искажения тетрагонального типа, связанные с модулем  $(C_{11} - C_{12})/2$ . Тригональный характер искажений в кристалле  $ZnSe: Ni^{2+}$  также был выявлен при исследовании тонкой структуры спектров оптического поглощения [12]. Так как тетрагональные искажения вносят значительно меньший вклад, ППЭ в этой  $T \otimes (e + t_2)$  задаче имеет четыре эквивалентных минимума тригонального типа с тремя тетрагональными седлообразными точками [11]. Энергия стабилизации центра ЭЯТ в этом случае определяется формулой

$$E_{JT} = \frac{2F_T^2}{3K_T}. \quad (4)$$

Линейную вибронную константу связи  $F_T$  можно оценить из данных ультразвукового эксперимента, используя метод, развитый в работах [2–5]. Для изотермического вклада ЯТ-центров в полный упругий модуль  $C_{JT}^T$  можно записать следующее выражение [5]:

$$C_{JT}^T = \left( \frac{\partial^2 A_{JT}}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} = -nk_B T \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0}, \quad (5)$$

где  $A_{JT}$  — свободная энергия Гельмгольца ЯТ-центров,  $n$  — концентрация ЯТ-центров,  $\varepsilon$  — деформация, производимая звуковой волной,  $Z$  — статистическая сумма состояний, которая для четырех минимумов тригонального типа в нашей задаче имеет вид

$$Z = \sum_{i=1}^4 \exp(-E_i/k_B T), \quad (6)$$

где  $E_i(\varepsilon)$  — энергия  $i$ -конфигурации в поле деформаций. Релаксационное поглощение ультразвуковой волны в предположении, что вклад ЯТ-центров в адиабатический модуль равен нулю, то есть  $C_{JT}^S = 0$ , определяется выражением [5]

$$\frac{\alpha_{rel}}{k_0} = -\frac{C_{JT}^T}{2C_0} \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (7)$$

где  $k_0 = \omega/v_0$  — волновой вектор ультразвука,  $C_0$  — упругий модуль  $C_{44}$  в чистом  $ZnSe$ . Так как максимум релаксационного поглощения наблюдается при условии  $\omega \tau(T_1) = 1$ , то (7) с учетом (5) принимает вид

$$\alpha_{rel}(T_1) = -\frac{k_0 C_{JT}^T}{4C_0} = nk_B T \frac{k_0}{4C_0} \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0}. \quad (8)$$

Для упругого модуля  $C_{44}$  в кубическом кристалле, когда направление волнового вектора ультразвука направлено вдоль кристаллографической оси [110], а вектор поляризации вдоль оси [100], отличны от нуля компоненты тензора деформаций  $\varepsilon_{ij}$   $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} \equiv \varepsilon_4$ , и для энергий четырех тригональных минимумов  $E_i$  в (6), получаем

$$E_1 = E_2 = 0, \quad E_3 = d\varepsilon_4, \quad E_4 = -d\varepsilon_4, \quad (9)$$

где  $d$  — константа деформационного потенциала. С этими данными (6) примет вид

$$Z = 2 + \exp\left(\frac{d\varepsilon_4}{k_B T}\right) + \left(-\frac{d\varepsilon_4}{k_B T}\right). \quad (10)$$

Значение второй производной  $\ln Z$  по деформации  $\varepsilon_4$  в пределе  $\varepsilon_4 \rightarrow 0$  равно

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_4^2} \right)_{\varepsilon_4 \rightarrow 0} &= \left( -\frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_4} \right)^2 + \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_4^2} \right) \right)_{\varepsilon_4 \rightarrow 0} \\ &= \frac{d^2}{2k_B^2 T^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя его в (8), получим выражение для  $\alpha_{rel}$

$$\alpha_{rel}(T_1) = \frac{k_0 n d^2}{8C_0 k_B T}. \quad (12)$$

Для расчета линейной вибронной константы  $F_T$  полагаем, что  $F_T = d/a_0$ , где  $a_0$  — расстояние между ионом никеля и ближайшим ионом селена. Тогда из (12) следует

$$F_T^2 = \frac{8C_0 k_B T_1 \alpha_{rel}(T_1)}{nk_0 a_0^2}, \quad (13)$$

где  $k_0 = \omega/v_0$ , где  $v_0 = (C_0/\rho)^{0.5}$ . Расчет  $F_T$  был выполнен с использованием следующих значений параметров:  $C_0 = 4.06 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  [22],  $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 5.42 \text{ g/cm}^3$ , значение  $T_1 \alpha_{rel}(T_1)$  взято из экспериментальной зависимости поглощения для модуля  $C_{44}$  на частоте 54 МГц. Для концентрации ЯТ-центров было взято значение  $n = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  немного меньшее, чем было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии, так как не все ионы никеля являются примесями замещения и оказываются в тетраэдрическом окружении. Таким образом, было получено  $|F_T| = 1.31 \cdot 10^{-5} \text{ dyn} = 7.1 \text{ eV/\AA}$ .

Оценка первичной силовой константы  $K_T$  (силовой константы взаимодействия иона  $Ni^{2+}$  при его смещении в тригональном направлении в тетраэдрическом окружении селена без учета ЭЯТ) более сложна, потому что она отражается в экспериментальных данных только косвенно. Формально  $K_T = \omega_\tau^2 \cdot M$ , где  $\omega_\tau$  — частота соответствующего локального колебания, а  $M$  — приведенная масса колеблющейся системы, но значение  $\omega_\tau$  неизвестно. Можно полагать, что наименьшая частота поперечных акустических фононов чистого кристалла  $ZnSe$   $\hbar\omega \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  [23,24] приблизительно отражает частоту соответствующего колебания иона  $Zn^{2+}$  в окружении селена, но для иона  $Ni^{2+}$  с меньшим ионным радиусом в том же окружении следует ожидать меньшую частоту. Более приемлемую оценку можно получить из оптических данных по этому кристаллу [12], из которых следует, что энергия стабилизации  $^1T_2$  терма ЭЯТ равна  $E_{JT}^T = 81 \text{ cm}^{-1}$ . Если пренебречь возможной небольшой разницей в этой величине для  $^3T_1$  терма, мы получаем из уравнения (4),

что  $K_T = 0.53 \cdot 10^4 \text{ dyn/cm}$  и  $\hbar\omega = 43 \text{ cm}^{-1}$ . Значение энергии стабилизации  $E_{JT}^T = 81 \text{ cm}^{-1}$  приблизительно согласуется с высотой барьера между минимумами, оцененного по энергии активации, полученной из ультразвукового эксперимента. Действительно, высокотемпературная (выше 10 К) энергия активации равна  $56 \text{ cm}^{-1}$ , и если к ней добавить энергию нулевых колебаний  $\hbar\omega_T/2 = 22 \text{ cm}^{-1}$ , мы получаем  $E_{JT}^T = 78 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5. Заключение

Ультразвуковые методы исследования строения и свойств примесных центров в кристаллах, подверженных ЭЯТ, получили дальнейшее экспериментальное и теоретическое обоснование на примере кристалла  $\text{ZnSe:Ni}^{2+}$ . В отличие от многих предыдущих работ, аномалии в поглощении ультразвука и их зависимости от направления распространения волны в этом кристалле свидетельствуют о наличии в нем как тетрагональных, так и тригональных искажений, индуцированных ЭЯТ в примесных центрах  $\text{Ni}^{2+}$ . Это позволило сделать вывод о том, что в данном случае реализуется  $T \otimes (e + t_2)$  задача ЭЯТ, в которой поверхность потенциальной энергии имеет четыре эквивалентных минимума тригонального типа, каждый из которых слегка деформирован тетрагонально в направлении тетрагональных седлообразных точек. В рамках линейного приближения теории ЭЯТ получены численные значения тригональной вибронной константы и значения энергии стабилизации тригональных минимумов. Реконструирована температурная зависимость времени релаксации между эквивалентными ян-теллеровскими искажениями тригонального типа, из которой были определены нижайшие колебательные уровни центра  $\text{Ni}^{2+}$  в предположении, что релаксация определяется однофононными процессами через возбужденные состояния.

## Список литературы

- [1] V.V. Gudkov. In: The Jahn-Teller effect / Ed. H. Koppel, D.R. Yarkony, H. Barentzen. Springer, Heidelberg (2009).
- [2] V.V. Gudkov, I.B. Bersuker, I.V. Zhevstovskikh, Yu.V. Korostelin, A.I. Landman. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 115401 (2011).
- [3] N.S. Averkiev, I.B. Bersuker, V.V. Gudkov, K.A. Baryshnikov, G.V. Colibaba, I.V. Zhevstovskikh, V.Yu. Mayakin, A.M. Monakhov, D.D. Nedeoglo, M.N. Sarychev, V.T. Surikov. Phys. Status Solidi B **251**, 1590 (2014).
- [4] I.V. Zhevstovskikh, I.B. Bersuker, V.V. Gudkov, N.S. Averkiev, M.N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, G.S. Shakurov, V.A. Ulanov, V.T. Surikov. J. Appl. Phys. **119**, 225108 (2016).
- [5] N.S. Averkiev, I.B. Bersuker, V.V. Gudkov, I.V. Zhevstovskikh, M.N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, G.S. Shakurov, V.A. Ulanov, V.T. Surikov. J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114604 (2017).
- [6] K.A. Kikoin, V.N. Flerov. Transition Metal Impurities in Semiconductors: Electronic Structure and Physical Properties. World Scientific, Singapore. (1994).
- [7] V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, D.V. Badikov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, A.A. Voronov. IEEE J. Quant. Electron. **42**, 9, 907 (2006).
- [8] I.T. Sorokina, E. Sorokin, S.B. Mirov, V.V. Fedorov, V. Badikov, V. Panyutin, K. Schaffers. Opt. Lett. **27**, 1040 (2002).
- [9] Ю.А. Ницук, Ю.Ф. Ваксман, В.В. Япун. ФТП **46**, 10, 1288 (2012).
- [10] V. Sirkeli, I. Radevici, K. Sushkevich, H. Huhtinen, N. Nedeoglo, D. Nedeoglo, P. Paturi. Solid State Sci. **50**, 74 (2015).
- [11] I.B. Bersuker. The Jahn-Teller Effect. Cambridge University Press, Cambridge. (2006).
- [12] J.M. Baranovski, J.M. Noras, J.W. Allen. J. Phys. C **7**, 4529 (1974).
- [13] A. Karipidou, H. Nelkowski, G. Roussos. J. Crystal Growth **59**, 307 (1982).
- [14] Ю.П. Гнатенко, А.Х. Рожко. Письма в ЖЭТФ **24**, 3, 125 (1976).
- [15] V.V. Gudkov, J.D. Gavenda. Magnetoacoustic polarization phenomena in solids. Springer-Verlag, N.Y. etc. (2000).
- [16] В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, И.В. Жевстовских, Н.Б. Груздев. ФТТ **47**, 8, 1498 (2005).
- [17] V. Gudkov, A. Lonchakov, V. Sokolov, I. Zhevstovskikh, N. Gruzdev. Phys. Status Solidi B **242**, 3, R30 (2005).
- [18] В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, И.В. Жевстовских, В.Т. Суриков. ФТТ **50**, 9, 1703 (2008).
- [19] В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, И.В. Жевстовских, В.И. Соколов, В.Т. Суриков. ФНТ **35**, 1, 99 (2009).
- [20] U. Opik, M.H.L. Pryce. Proc. R. Soc. London A **238**, 425 (1957).
- [21] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. ЖЭТФ, **66**, 2078 (1974).
- [22] В.Н. Lee. J. Appl. Phys. **41**, 2984 (1970).
- [23] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone. Phys. Rev. B **24**, 741 (1981).
- [24] R.K. Kremer, M. Cardona, R. Lauck, G. Siegle, A.H. Romero. Phys. Rev. B **85**, 035208 (2012).

Редактор Ю.Э. Кутаев