ЖЭТФ, 2019, том 156, вып. 1 (7), стр. 87–97

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТА ЯНА–ТЕЛЛЕРА В ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н. С. Аверкиев [a], ***И. Б. Берсукер*** [b*], ***В. В. Гудков*** [c**], ***И. В. Жевстовских*** [c,d], ***М. Н. Сарычев*** [c], ***С. Жерлицын*** [e*], ***С. Ясин*** [e*], ***Ю. В. Коростелин*** [f], ***В. Т. Суриков*** [g]

[a] *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук*
194021, Санкт-Петербург, Россия

[b] *Institute for Theoretical Chemistry, University of Texas at Austin*
78712, Austin, USA

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

[d] *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук*
620108, Екатеринбург, Россия

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

[f] *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук*
119991, Москва, Россия

[g] *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук*
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 января 2019 г.,
после переработки 13 февраля 2019 г.
Принята к публикации 15 февраля 2019 г.

Для кристаллов с примесными ионами в трехкратно вырожденном электронном T-состоянии разработан метод определения как симметрийных свойств деформаций, так и типа эффекта Яна–Теллера. Метод основан на расчетах изотермического вклада примесной подсистемы в упругие модули кристалла, поглощение и скорость нормальных мод для всех трех возможных задач: $T \otimes e$, $T \otimes t_2$ или $T \otimes (e + t_2)$. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными. Эффективность метода продемонстрирована на примере кристалла $\mathrm{CdSe:Cr^{2+}}$. Установлено, что центр $\mathrm{CrSe_4}$ описывается в рамках задачи $T \otimes e$. Определены параметры адиабатического потенциала основного состояния.

DOI: 10.1134/S0044451019070095

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование строения и свойств кристаллов с примесями $3d$-элементов приобретает повышенное внимание в связи с их широким применением в квантовой оптике [1], электронике [2] и в качестве перспективных материалов для использования в квантовых компьютерах [3]. В связи с этим особой задачей является подробное описание основного и возбужденных состояний примесей. При малых концентрациях примесей можно считать, что они не взаимодействуют друг с другом, и учитывать лишь их взаимодействие с ближайшими соседями, рассматривая комплексы типа ML_s, где M — металл, L — лиганд. Электронные термы в таких локальных образованиях в подавляющем большинстве случаев орбитально вырождены или псевдовырождены в основном или возбужденном состоянии, что в общем случае приводит к эффекту Яна–Теллера или к псевдоэффекту Яна–Теллера [4, 5]. Прямым след-

* I. B. Bersuker, S. Zherlitsyn, S. Yasin
** E-mail: gudkov@imp.uran.ru

ствием этих эффектов является спонтанное нарушение локальной симметрии с образованием адиабатического потенциала с несколькими эквивалентными минимумами, в которых система обладает пониженной симметрией, что приводит к целой серии специфических свойств [4, 5].

Экспериментально эффект Яна – Теллера (ЭЯТ) преимущественно исследовался в допированных кристаллах, где примесные ионы обладают орбитально вырожденными электронными состояниями в тетраэдрическом ($s = 4$), октаэдрическом ($s = 6$) или кубическом ($s = 8$) окружении. При этом, как правило, используются оптические [6], магниторезонансные [7] и ультразвуковые [8] методы. Последние дают возможность напрямую (без применения модельных представлений) установить симметрийные свойства адиабатического потенциала основного состояния, получить значения констант вибронной связи и, с привлечением данных о силовых константах или энергиях ян-теллеровской (ЯТ) стабилизации, построить поверхность адиабатического потенциала комплекса.

Возможность определения симметрийных свойств глобальных минимумов адиабатического потенциала с помощью ультразвука связана с тем, что ультразвуковая волна, распространяясь в кристалле, создает деформации решетки определенной симметрии. Если эти деформации совпадают по симметрии с активными локальными колебательными модами ЯТ-центра, то возникает новый канал диссипации энергии, что приводит к дополнительному (примесному) вкладу в тензор модулей упругости. В эксперименте это проявляется в аномалиях температурных или магнитно-полевых зависимостей поглощения и скорости соответствующей ультразвуковой волны.

Ранее нами исследовались кубические кристаллы типа сфалерита [9] и флюорита [10]. В этих кристаллах ЯТ-ионы замещают ионы металлов и находятся, соответственно, в тетраэдрическом и кубическом окружении. Если представить, что тетраэдр формируется исключением из куба половины узлов, то в обоих случаях можно использовать единую терминологию в плане описания симметрийных свойств, а именно, тетрагональные (E), тригональные (T) и орторомбические (O) искажения. Последние являются комбинацией искажений E- и T-типов. В названных выше кубических кристаллах искажения ЯТ-комплексов совпадают по симметрии с искажениями решетки, поскольку главные оси комплексов параллельны главным осям кристалла. Поэтому наличие примесной добавки к компоненте тензора упругих модулей $(c_{11} - c_{12})/2$ свидетельствует о тетрагональной симметрии глобальных минимумов адиабатического потенциала [11], наличие добавки к модулю c_{44} указывает на тригональную симметрию минимумов [12], а наличие добавок в обоих модулях соответствует минимумам орторомбической симметрии [10].

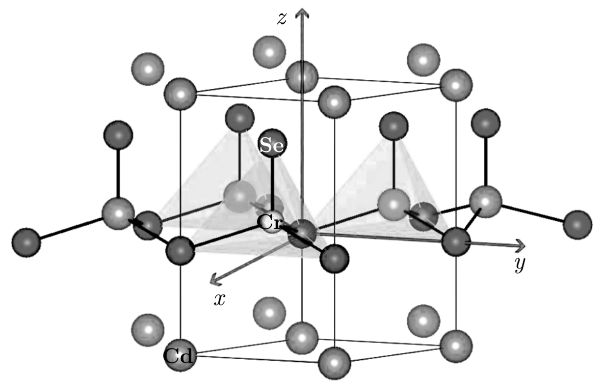

Рис. 1. (В цвете онлайн) Кристаллическая решетка типа вюрцита с примесью хрома, замещающей ион металла в тетраэдрическом окружении

Применение описанного выше метода в случае, когда главные оси ЯТ-комплекса не совпадают с главными осями кристалла, оказалось невозможным, поскольку нормальные объемные ультразвуковые моды, распространяясь в кристалле, в общем случае могут возбуждать несколько локальных вибронных мод, не давая определенного ответа относительно симметрийных свойств глобальных минимумов адиабатического потенциала. В таком случае необходимо вывести выражения для вкладов ЯТ-подсистемы в компоненты упругих модулей, провести соответствующие эксперименты и сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными. В качестве примера, где проявляется такая ситуация, использовался кристалл селенида кадмия с примесями хрома. Этот кристалл имеет структуру вюрцита, ион Cr^{2+}, замещая ион Cd^{2+}, находится в тетраэдрическом окружении (рис. 1), и основное состояние центра является триплетом $^5T_2(t_2^2e^2)$. Учет вибронного взаимодействия приводит к тому, что глобальные минимумы, в зависимости от соотношения между вибронными константами, могут быть тетрагональными (в задаче $T \otimes e$ ЭЯТ) или тригональными (в задаче $T \otimes t_2$), но могут быть и орторомбическими (в задаче $T \otimes (e + t_2)$), если существенны квадратичные члены вибронного взаимодействия.

Таблица 1. Компоненты тензора модулей упругости и свойства нормальных мод для кристалла типа вюрцита ($\mathbf{e}_i$ — единичный вектор в направлении распространения волны, $\mathbf{u}_i$ — вектор смещения создаваемого волной, L и S обозначают соответственно продольную и поперечную поляризации, «плюс» в правой колонке обозначает пьезоактивную моду)

Модули упругости	$\mathbf{e}_i$	$\mathbf{u}_i$	Поляризация (тип симметрии)	Пьезоэлектрические свойства
c_{11}	[100], $[10\bar{1}0]$	[100], $[10\bar{1}0]$	L	–
c_{33}	[001], [0001]	[001], [0001]	L	+
c_{44}	[001], [0001]	[100], $[10\bar{1}0]$	$S(T)$	–
c_{55}	[100], $[10\bar{1}0]$	[001], [0001]	$S(T)$	+
c_{66}	[100], $[10\bar{1}0]$	[010], $[\bar{1}2\bar{1}0]$	$S(E)$	–

Измерения температурных зависимостей поглощения и скорости нормальных мод, связанных с модулями c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{55} и $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$, выявили аномалии релаксационного типа для всех мод за исключением c_{33}. Основываясь на способе интерпретации экспериментальных данных, применявшемся для кубических кристаллов, можно было бы утверждать, что в данном случае глобальные минимумы имеют орторомбическую симметрию, однако тогда и в модуле c_{33} следовало бы наблюдать аномалии, аналогичные обнаруженным в других модулях.

Релаксационные процессы возникают, когда энергетические уровни по-разному смещаются под воздействием ультразвуковой волны, приводя к неравновесному состоянию системы. Чтобы понять, в каком случае волна, создающая относительные деформации типа ε_3, оставляет систему в равновесном состоянии (без аномалии в модуле c_{33}), нами были рассмотрены смещения энергетических уровней под действием деформаций для случаев линейных ($T \otimes e$, $T \otimes t_2$), и квадратичной ($T \otimes (e + t_2)$) задач ЭЯТ. Было установлено, что в случае задачи $T \otimes e$ под действием деформаций типа ε_3 уровни энергии смещаются синхронно, не создавая неравновесности в системе, в то время как для других случаев деформации типа ε_3 снимают вырождение, что привело бы к аномалиям релаксационного типа для модуля c_{33}.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец $CdSe : Cr^{2+}$ был выращен в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН газотранспортным методом [13]. Он имел структуру α-CdSe (гексагональная, класс $6mm$, $P6_3mc$, C_{6v}^4 [14]). Концентрация примесей была определена в Институте химии твердого тела УрО РАН с использованием метода индуктивно-связанной плазмы на масс-спектрометре ELAN 9000 (Perkin-Elmer SCIEX). Концентрация примесей хрома составила $n_{\mathrm{Cr}} = (1.41 \pm 0.07) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ и существенно превосходила концентрации других $3d$-элементов (Co, Cu, Mn, Ni, Ti, V).

Измерения поглощения и фазовой скорости ультразвуковых волн были выполнены в Уральском федеральном университете и в Лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден) с помощью установок, работающих по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста [15, 16]. Волны генерировались и регистрировались пьезопреобразователями из ниобата лития в частотном диапазоне 28–105 МГц. В табл. 1 приведены исследованные компоненты тензора упругих модулей и соответствующие нормальные моды: $i = 1$ — продольная мода, распространяющаяся вдоль оси x; $i = 2$ — продольная мода, распространяющаяся вдоль оси z; $i = 3$ — поперечная мода, распространяющаяся вдоль оси z и поляризованная вдоль оси x; $i = 4$ — поперечная мода, распространяющаяся вдоль оси x и поляризованная вдоль оси z; $i = 5$ — поперечная мода, распространяющаяся вдоль оси x и поляризованная вдоль оси y.

Если переменные, связанные с ультразвуковой волной, определены как пропорциональные $\exp[i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})]$ и комплексный волновой вектор $\mathbf{k}_i = (\omega / v_i - i\alpha_i)\mathbf{e}_i$ (где ω — круговая частота волны, $\mathbf{e}_i = \mathbf{k}_i / |\mathbf{k}_i|$), то изменения фазовой скорости v_i и коэффициента поглощения α_i нормальных мод

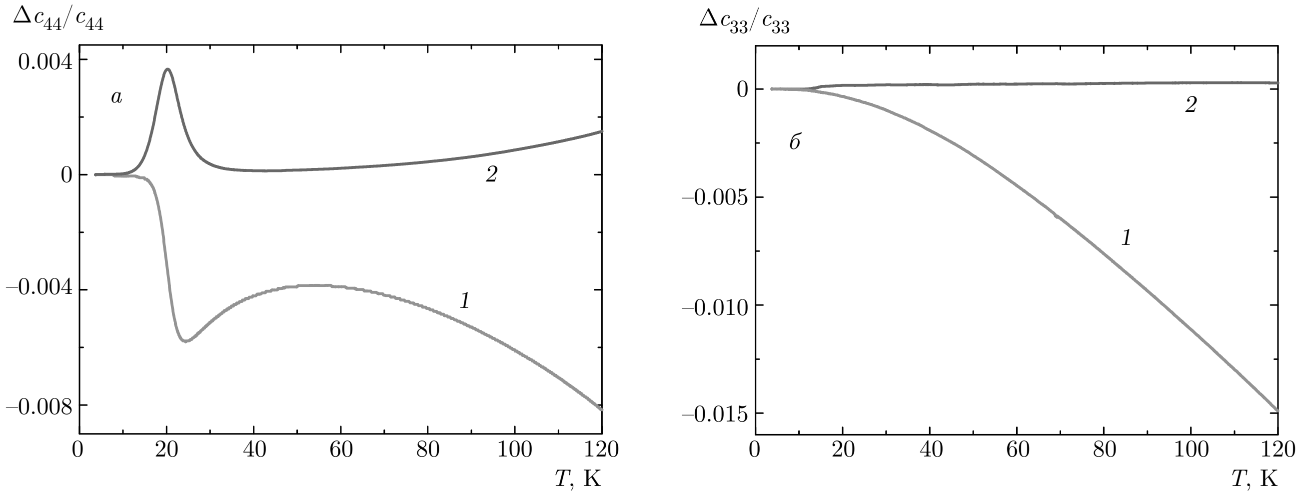

Рис. 2. Температурные зависимости действительной (кривая *1*) и мнимой (*2*) составляющих динамических модулей упругости c_{44} (*а*) и c_{33} (*б*) в кристалле $\mathrm{CdSe:Cr^{2+}}$; $\Delta c_{ii}/c_{ii} = [c_{ii}(T) - c_{ii}(T_0)]/c_{ii}(T_0)$, $T_0 = 3.7$ К (*а*) и $T_0 = 3.8$ К (*б*), частота $\omega/2\pi = 55$ МГц

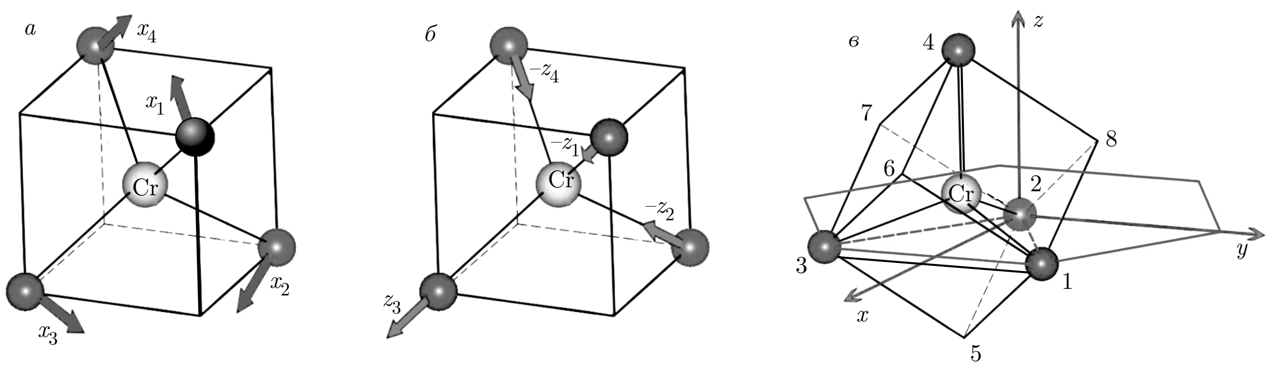

Рис. 3. (В цвете онлайн) Искажения комплекса $\mathrm{CrSe_4}$ по координатам Q_ϑ (*а*), $\frac{1}{\sqrt{3}}(Q_\xi+Q_\eta+Q_\zeta)$ (*б*) и положение комплекса в декартовой системе координат, связанной с кристаллической решеткой (*в*)

связаны с изменениями действительной и мнимой компонент упругих модулей, приведенных в табл. 1, следующим образом:

$$\mathrm{Re}\,\frac{\Delta c_{ii}(T)}{c_{ii}(T_0)} = -2\,\mathrm{Re}\,\frac{k_i(T)}{k_i(T_0)} = 2\frac{\Delta v_i(T)}{v_i(T_0)}, \qquad (1)$$

$$\mathrm{Im}\,\frac{\Delta c_{ii}(T)}{c_{ii}(T_0)} = -2\frac{\mathrm{Im}\,k_i(T)}{\mathrm{Re}\,k_i(T_0)} = 2\frac{\Delta \alpha_i(T)}{\mathrm{Re}\,k_i(T_0)}, \qquad (2)$$

где T_0 — температура, относительно которой определяются изменения величин, например, $\Delta c_{ii} = c_{ii}(T) - c_{ii}(T_0)$. Именно эти частотно-зависимые модули измеряются в эксперименте. Далее мы будем называть их динамическими. Вывод соотношений (1), (2) приведен в [17]. Он основан на решении волнового уравнения, записанном в виде $c_{ii} = \rho v_i^2$ (ρ — плотность вещества), предположении о малом изменении величин $c_{ii}(T)$, $k_i(T)$ и $v_i(T)$ относительно значений при $T = T_0$ и аналитическом продолжении c_{ii} в комплексную плоскость.

Релаксационный вклад в динамические упругие модули, обусловленный ЯТ-подсистемой, может быть записан как [18]

$$\frac{\Delta c_{ii}}{c_{ii}(T_0)} = \frac{(c_{JT}^T)_{ii}}{c_{ii}(T_0)}\,\frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \qquad (3)$$

где $(c_{JT}^T)_{ii}$ — изотермический вклад ЯТ-подсистемы в полный динамический модуль упругости c_{ii}, τ — время релаксации искажений ЯТ-комплексов. Функция $1/[1+(\omega\tau)^2]$ представляет собой размытую ступеньку, локализованную в точке, соответствующей $\omega\tau = 1$, в то время как $\omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$ имеет вид пика, расположенного в этой же точке. Изо-

Таблица 2. Положения тетрагональных минимумов в координатах $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon)$

$\mathbf{Q}_1^E$	$\mathbf{Q}_2^E$	$\mathbf{Q}_2^E$
$Q_0^E(1,0)$	$Q_0^E\left(-\dfrac{1}{2}, \dfrac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$Q_0^E\left(-\dfrac{1}{2}, -\dfrac{\sqrt{3}}{2}\right)$

термический модуль $(c_{JT}^T)_{ii} \propto 1/T$ (см., например, [8]), в результате чего характерные аномалии, обусловленные релаксационным вкладом, имеют вид, приведенный на рис. 2. Температурные зависимости действительной и мнимой составляющих модуля c_{33}, показанные на рис. 3, тоже являются характерными [19], но для модулей, не содержащих релаксационного вклада.

3. РЕЛАКСАЦИЯ ЯТ-ИСКАЖЕНИЙ

Для описания процесса релаксации запишем выражения для энергии ЯТ-комплексов, зависящей от симметризованных координат, в минимумах адиабатического потенциала.

В случае задачи $T \otimes e$ ЭЯТ имеются три листа адиабатического потенциала (см. стр. 64 в [4]):

$$\begin{aligned} E_1^\nu &= F_E Q_\vartheta, \\ E_2^\nu &= F_E\left(\frac{1}{2}Q_\vartheta + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_\varepsilon\right), \\ E_3^\nu &= F_E\left(\frac{1}{2}Q_\vartheta - \frac{\sqrt{3}}{2}Q_\varepsilon\right), \end{aligned} \quad (4)$$

с минимумами в точках $Q_0^E = F_E/K_E$ (табл. 2), где F_E — тетрагональная линейная константа вибронной связи, K_E — первичная (без учета ЭЯТ) силовая константа, относящаяся к тетрагональным искажениям. На рис. 3*а* и 4 видно, что симметризованная координата Q_ϑ описывает искажения куба вдоль одного из ребер. В общем случае выражение для энергии в трех минимумах адиабатического потенциала ($n = 1, 2, 3$) с учетом внешних тетрагональных деформаций, выраженных через изменения ребер Δb_n, и в пренебрежении квадратичными поправками можно записать в виде

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

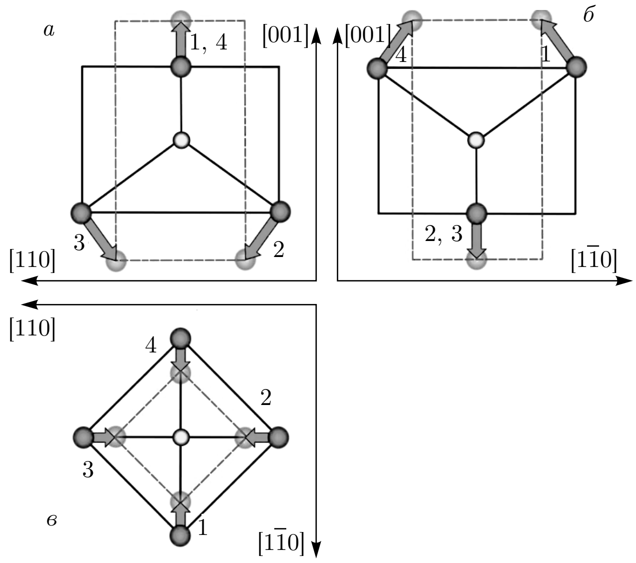

Рис. 4. (В цвете онлайн) Тетрагональные искажения комплекса по симметрийной координате Q_ϑ, представленные в проекциях на плоскости, заданные в декартовой системе координат, связанной кубом: *а* — на плоскость ([110], [001]); *б* — ([001], [$\bar{1}$10]); *в* — ([110], [1$\bar{1}$0]). Штриховыми линиями показана искаженная конфигурация куба

Таким образом, изменения энергии, вызванные ультразвуковой волной, создающей деформации типа ε_i, имеют вид

$$\Delta E_n(\varepsilon_i) = F_E \Delta b_n(\varepsilon_i). \quad (6)$$

На рис. 3*в* видно, что для этого случая следует учесть изменения ребер 2–5, 2–7 и 2–8. Нормальные моды, распространяющиеся в направлении гексагональной оси z, создают деформации типа

$$\varepsilon_3 = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad \varepsilon_4 = \frac{\partial u_y}{\partial z},$$

а распространяющиеся в базисной плоскости вдоль оси x —

$$\varepsilon_1 = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad \varepsilon_5 = \frac{\partial u_z}{\partial x}, \quad \varepsilon_6 = \frac{\partial u_y}{\partial x}.$$

В табл. 3 приведены выражения для изменений длин ребер куба при различных деформациях ε_i.

Рассмотрим задачу $T \otimes t_2$ ЭЯТ. В данном случае адиабатический потенциал задается в трех тригональных симметрийных координатах: Q_ξ, Q_η и Q_ζ (см. стр. 65 в [4]) и представляется в виде четырех листов с минимумами в точках $Q_0^T = 2F_T/3K_T$

Таблица 3. Изменение длин ребер куба при деформациях ε_i ($a = 4.3$ Å — параметр решетки)

	$\Delta b_1 = \lvert\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_2\rvert$	$\Delta b_2 = \lvert\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_2\rvert$	$\Delta b_3 = \lvert\mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_2\rvert$
ε_1	$a\dfrac{\sqrt{2}}{3}\,\varepsilon_1$	$\dfrac{a}{6\sqrt{2}}\,\varepsilon_1$	$\dfrac{a}{6\sqrt{2}}\,\varepsilon_1$
ε_3	$\dfrac{a}{3\sqrt{2}}\,\varepsilon_3$	$\dfrac{a}{3\sqrt{2}}\,\varepsilon_3$	$\dfrac{a}{3\sqrt{2}}\,\varepsilon_3$
ε_4	$O(\varepsilon_4^2)$	$-\dfrac{a}{2\sqrt{3}}\,\varepsilon_4$	$\dfrac{a}{2\sqrt{3}}\,\varepsilon_4$
ε_5	$-\dfrac{a}{3}\,\varepsilon_5$	$\dfrac{a}{6}\,\varepsilon_5$	$\dfrac{a}{6}\,\varepsilon_5$
ε_6	$O(\varepsilon_6^2)$	$-\dfrac{a}{2\sqrt{6}}\,\varepsilon_6$	$\dfrac{a}{2\sqrt{6}}\,\varepsilon_6$

Таблица 4. Положения тригональных минимумов в координатах (Q_ξ, Q_η, Q_ζ)

$\mathbf{Q}_1^T$	$\mathbf{Q}_2^T$	$\mathbf{Q}_3^T$	$\mathbf{Q}_4^T$
$Q_0^T(1,1,1)$	$Q_0^T(-1,1,-1)$	$Q_0^T(1,-1,-1)$	$Q_0^T(-1,-1,1)$

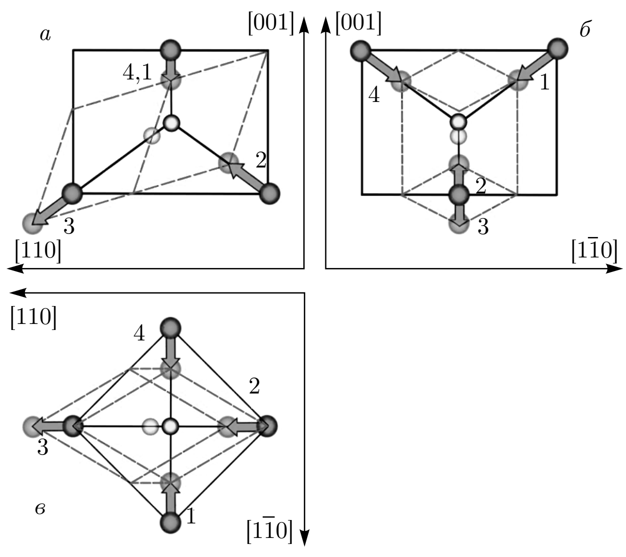

Рис. 5. (В цвете онлайн) Тригональные искажения комплекса по симметризованной координате $(Q_\xi + Q_\eta + Q_\zeta)/\sqrt{3}$, представленные в проекциях на плоскости, заданные в декартовой системе координат, связанной кубом: *а* — на плоскость ([110], [001]); *б* — ([001], [1$\bar{1}$0]); *в* — ([110], [1$\bar{1}$0]). Штриховыми линиями показана искаженная конфигурация куба

(табл. 4), где F_T — тригональная линейная константа вибронной связи, K_T — первичная силовая константа без учета ЭЯТ, относящаяся к тригональным искажениям. На рис. 3*б* и рис. 5 видно, что симметризованная координата $(Q_\xi + Q_\eta + Q_\zeta)/\sqrt{3}$ описывает искажения куба вдоль одной из пространственных диагоналей. В общем случае выражение для энергии в четырех минимумах адиабатического потенциала ($m = 1, 2, 3, 4$) с учетом внешних тригональных деформаций, выраженных через изменения длин пространственных диагоналей куба, Δd_m, можно записать следующим образом:

$$E_m = \frac{1}{2}K_T\left(\sqrt{3}\,Q_0^T + \Delta d_m\right)^2 = K_T\left[\frac{3}{2}(Q_0^T)^2 + \right.$$

$$\left. + \sqrt{3}\,Q_0^T\Delta d_m + O(\Delta d_m^2)\right] \approx \frac{2F_T^2}{3K_T} + \frac{2}{\sqrt{3}}F_T\Delta d_m. \quad (7)$$

Таким образом, изменение энергии, обусловленное деформациями ε_i, создаваемыми ультразвуковыми волнами, можно выразить через изменения длин пространственных диагоналей, Δd_m, приведенных в табл. 5:

$$\Delta E_m = \frac{2}{\sqrt{3}}\,F_T\Delta d_m. \quad (8)$$

Энергия ЯТ-стабилизации в случае орторомбических минимумов имеет вид [4]

$$E_{JT}^O = \frac{1}{4}E_{JT}^E + \frac{3}{4}E_{JT}^T. \quad (9)$$

Изменения энергий в минимумах адиабатического потенциала, вызванные упругими деформациями, запишутся в аналогичной форме ($k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$):

$$(\Delta E_{JT}^O)_k = \frac{1}{4}(\Delta E_{JT}^E)_k + \frac{3}{4}(\Delta E_{JT}^T)_k. \quad (10)$$

С учетом координат орторомбических минимумов, приведенных в табл. 6, и координат тетрагональных и тригональных минимумов (см. табл. 2 и 4) уравнения для изменений энергии, аналогичные формулам (6) и (8), но для случая орторомбических глобальных минимумов, можно записать в виде

Таблица 5. Изменение длин пространственных диагоналей куба при деформациях ε_i

	$\Delta d_1 = \lvert\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_4\rvert$	$\Delta d_2 = \lvert\mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_2\rvert$	$\Delta d_3 = \lvert\mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_3\rvert$	$\Delta d_4 = \lvert\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_1\rvert$
ε_1	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{4a}{3}\,\varepsilon_1$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{a}{3}\,\varepsilon_1$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{a}{3}\,\varepsilon_1$
ε_3	$\sqrt{\frac{3}{2}}\,a\varepsilon_3$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{a}{9}\,\varepsilon_3$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{a}{9}\,\varepsilon_3$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{a}{9}\,\varepsilon_3$
ε_4	0	$O(\varepsilon_4^2)$	$\frac{a}{3}\,\varepsilon_4$	$-\frac{a}{3}\,\varepsilon_4$
ε_5	0	$\frac{2a}{3\sqrt{3}}\,\varepsilon_5$	$-\frac{a}{3\sqrt{3}}\,\varepsilon_5$	$-\frac{a}{3\sqrt{3}}\,\varepsilon_5$
ε_6	0	$O(\varepsilon_6^2)$	$-a\frac{\sqrt{2}}{3}\,\varepsilon_6$	$a\frac{\sqrt{2}}{3}\,\varepsilon_6$

Таблица 6. Положения орторомбических минимумов в координатах $(Q_\vartheta, Q_\varepsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta)$

$\mathbf{Q}_1^O$	$\mathbf{Q}_2^O$	$\mathbf{Q}_3^O$	$\mathbf{Q}_4^O$	$\mathbf{Q}_5^O$	$\mathbf{Q}_6^O$
$-\frac{1}{2}\,\mathbf{Q}_1^E + {}$ $+\frac{3}{4}(\mathbf{Q}_1^T + \mathbf{Q}_2^T)$	$-\frac{1}{2}\,\mathbf{Q}_1^E + {}$ $+\frac{3}{4}(\mathbf{Q}_3^T + \mathbf{Q}_4^T)$	$-\frac{1}{2}\,\mathbf{Q}_2^E + {}$ $+\frac{3}{4}(\mathbf{Q}_1^T + \mathbf{Q}_3^T)$	$-\frac{1}{2}\,\mathbf{Q}_2^E + {}$ $+\frac{3}{4}(\mathbf{Q}_2^T + \mathbf{Q}_4^T)$	$-\frac{1}{2}\,\mathbf{Q}_3^E + {}$ $+\frac{3}{4}(\mathbf{Q}_1^T + \mathbf{Q}_4^T)$	$-\frac{1}{2}\,\mathbf{Q}_3^E + {}$ $+\frac{3}{4}(\mathbf{Q}_2^T + \mathbf{Q}_3^T)$

$$
\begin{aligned}
(\Delta E_{JT}^O)_1 &= \frac{1}{4}(-F_E\Delta b_1) + \\
&+ \frac{3}{4}\left[\frac{2}{\sqrt{3}}F_T(\Delta d_1 + \Delta d_2)\right], \\
(\Delta E_{JT}^O)_2 &= \frac{1}{4}(-F_E\Delta b_1) + \\
&+ \frac{3}{4}\left[\frac{2}{\sqrt{3}}F_T(\Delta d_3 + \Delta d_4)\right], \\
(\Delta E_{JT}^O)_3 &= \frac{1}{4}(-F_E\Delta b_2) + \\
&+ \frac{3}{4}\left[\frac{2}{\sqrt{3}}F_T(\Delta d_1 + \Delta d_3)\right], \\
(\Delta E_{JT}^O)_4 &= \frac{1}{4}(-F_E\Delta b_2) + \\
&+ \frac{3}{4}\left[\frac{2}{\sqrt{3}}F_T(\Delta d_2 + \Delta d_4)\right], \\
(\Delta E_{JT}^O)_5 &= \frac{1}{4}(-F_E\Delta b_3) + \\
&+ \frac{3}{4}\left[\frac{2}{\sqrt{3}}F_T(\Delta d_1 + \Delta d_4)\right], \\
(\Delta E_{JT}^O)_6 &= \frac{1}{4}(-F_E\Delta b_3) + \\
&+ \frac{3}{4}\left[\frac{2}{\sqrt{3}}F_T(\Delta d_2 + \Delta d_3)\right].
\end{aligned}
\tag{11}
$$

Подставляя в уравнения (11) выражения для Δb_n и Δd_m, приведенные в табл. 3 и 5, получим представленные в табл. 7 выражения для изменений энергии в минимумах адиабатического потенциала, вызванных упругими деформациями.

Используя выражения для изменений энергии, обусловленных деформациями при различных типах задач ЭЯТ (задача $T\otimes e$, уравнение (6) и табл. 3; задача $T \otimes t_2$, уравнение (8), табл. 5; квадратичная задача $T \otimes (e + t_2)$, уравнения (11) и табл. 7), можно записать следующие выражения для статистических сумм:

$$
Z = \sum_k \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{k_B T}\right), \tag{12}
$$

которые дают возможность вычислить изотермический вклад ЯТ-подсистемы (см., например, стр. 136 в [8]):

$$
(c_{JT}^T)_{ii} = -n_{\mathrm{Cr}} k_B T \left(\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_i^2}\ln Z\right)_{\varepsilon_i = 0}. \tag{13}
$$

Затем можно определить динамические упругие модули кристалла (уравнение (3)), поглощение (уравнение (2)) и дисперсию (уравнение (1)) объемных нормальных мод. Результат дифференцирования приведен в табл. 8.

Таблица 7. Изменения энергий в орторомбических минимумах, обусловленные деформациями ε_i

	ΔE_1^O	ΔE_2^O	ΔE_3^O	ΔE_4^O	ΔE_5^O	ΔE_6^O
ε_1	$\left(-\frac{F_E}{6\sqrt{2}} + \frac{4F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_1$	$\left(-\frac{F_E}{6\sqrt{2}} + \frac{2F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_1$	$\left(-\frac{F_E}{24\sqrt{2}} + \frac{F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_1$	$\left(-\frac{F_E}{24\sqrt{2}} + \frac{5F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_1$	$\left(-\frac{F_E}{24\sqrt{2}} + \frac{F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_1$	$\left(-\frac{F_E}{24\sqrt{2}} + \frac{5F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_1$
ε_3	$\left(-\frac{F_E}{12\sqrt{2}} + \frac{5F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_3$	$\left(-\frac{F_E}{12\sqrt{2}} + \frac{F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_3$	$\left(-\frac{F_E}{12\sqrt{2}} + \frac{5F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_3$	$\left(-\frac{F_E}{12\sqrt{2}} + \frac{F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_3$	$\left(-\frac{F_E}{12\sqrt{2}} + \frac{5F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_3$	$\left(-\frac{F_E}{12\sqrt{2}} + \frac{F_T}{3\sqrt{2}}\right)a\varepsilon_3$
ε_4	$O(\varepsilon_4^2)$	$O(\varepsilon_4^2)$	$\left(\frac{F_E}{8\sqrt{3}} + \frac{F_T}{2\sqrt{3}}\right)a\varepsilon_4$	$\left(\frac{F_E}{8\sqrt{3}} - \frac{F_T}{2\sqrt{3}}\right)a\varepsilon_4$	$\left(-\frac{F_E}{8\sqrt{3}} - \frac{F_T}{2\sqrt{3}}\right)a\varepsilon_4$	$\left(-\frac{F_E}{8\sqrt{3}} + \frac{F_T}{2\sqrt{3}}\right)a\varepsilon_4$
ε_5	$\left(\frac{F_E}{12} + \frac{F_T}{3}\right)a\varepsilon_5$	$\left(\frac{F_E}{12} - \frac{F_T}{3}\right)a\varepsilon_5$	$\left(-\frac{F_E}{24} - \frac{F_T}{6}\right)a\varepsilon_5$	$\left(-\frac{F_E}{24} + \frac{F_T}{6}\right)a\varepsilon_5$	$\left(-\frac{F_E}{24} - \frac{F_T}{6}\right)a\varepsilon_5$	$\left(-\frac{F_E}{24} + \frac{F_T}{6}\right)a\varepsilon_5$
ε_6	$O(\varepsilon_6^2)$	$O(\varepsilon_6^2)$	$\left(\frac{F_E}{8\sqrt{6}} - \frac{F_T}{\sqrt{6}}\right)a\varepsilon_6$	$\left(\frac{F_E}{8\sqrt{6}} + \frac{F_T}{\sqrt{6}}\right)a\varepsilon_6$	$\left(-\frac{F_E}{8\sqrt{6}} + \frac{F_T}{\sqrt{6}}\right)a\varepsilon_6$	$\left(-\frac{F_E}{8\sqrt{6}} - \frac{F_T}{\sqrt{6}}\right)a\varepsilon_6$

Из табл. 8 следует, что модуль $(c_{JT}^T)_{33}$ равен нулю только в случае задачи $T \otimes e$ ЭЯТ. В соответствии с уравнениями (1) и (2) это означает, что обнаруженное отсутствие аномалий в температурных зависимостях действительной и мнимой составляющих компоненты c_{33} тензора динамических модулей упругости возможно только при ЭЯТ типа $T \otimes e$. Следовательно, можно утверждать, что в кристалле $\mathrm{CdSe:Cr^{2+}}$ глобальные минимумы адиабатического потенциала имеют тетрагональную симметрию.

4. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСА $\mathrm{CrSe_4}$

Уравнения, описывающие адиабатический потенциал тетраэдрического комплекса $\mathrm{CrSe_4}$ в рамках задачи $T \otimes e$ ЭЯТ, имеют вид

$$E_n^E = K_E(Q_0^E)^2 + E_n^\nu, \qquad (14)$$

где величины E_n^ν определены в уравнениях (4), $n = 1, 2, 3$. Таким образом, для построения поверхности адиабатического потенциала необходимо определить два параметра: линейную константу вибронной связи F_E и силовую константу K_E. Константа F_E может быть вычислена с помощью выражений (1)–(3), табл. 8 и экспериментальных данных для температурной зависимости релаксационного вклада $(c_{ii})_{rel}$ ЯТ-подсистемы в динамические упругие модули c_{ii} (или в скорость и поглощение соответствующей нормальной моды):

$$(c_{ii})_{rel} = c_{ii}(T) - c_{ii}^b(T), \qquad (15)$$

где $c_{ii}^b(T)$ — температурная зависимость суммы всех остальных вкладов в динамический модуль $c_{ii}(T)$. Процедура выделения релаксационного вклада описана в работах [17, 20]. Уравнение (3) может быть записано для $T = T_1$, где T_1 — температура, соответствующая условию $\omega\tau = 1$:

$$\frac{(c_{ii}(T_1))_{rel}}{c_{ii}(T_0)} = \frac{(c_{JT}^T(T))_{ii}}{c_{ii}(T_0)}\,\frac{1-i}{2}. \qquad (16)$$

Таблица 8. Изотермические вклады ЯТ-подсистемы в упругие модули

	$(c^T_{JT})_{11}$	$(c^T_{JT})_{33}$	$(c^T_{JT})_{44}$	$(c^T_{JT})_{55}$	$(c^T_{JT})_{66}$
$T\otimes e$	$-\frac{1}{36}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_E^2}{k_BT}$	0	$-\frac{1}{18}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_E^2}{k_BT}$	$-\frac{1}{18}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_E^2}{k_BT}$	$-\frac{1}{36}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_E^2}{k_BT}$
$T\otimes t_2$	$-\frac{2}{9}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_T^2}{k_BT}$	$-\frac{8}{27}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_T^2}{k_BT}$	$-\frac{2}{27}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_T^2}{k_BT}$	$-\frac{2}{27}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_T^2}{k_BT}$	$-\frac{4}{27}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_T^2}{k_BT}$
$T\otimes(e+t_2)$	$-\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2}{k_BT}\left[\frac{F_E^2}{576}+\frac{F_T^2}{6}\right]$	$-\frac{2}{9}\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2F_T^2}{k_BT}$	$-\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2}{k_BT}\left(\frac{F_E^2}{288}+\frac{F_T^2}{18}\right)$	$-\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2}{k_BT}\left(\frac{F_E^2}{288}+\frac{F_T^2}{24}\right)$	$-\frac{n_{\mathrm{Cr}}a^2}{k_BT}\left(\frac{F_E^2}{576}+\frac{F_T^2}{9}\right)$

Величина T_1 приблизительно определяется положением максимума $\mathrm{Im}(c_{ii}(T))_{rel}$ (или $(\alpha_{ii}(T))_{rel}$), а более точно — положением максимума $[\mathrm{Im}(c_{ii}(T))_{rel}]T$ (или $[(\alpha_{ii}(T))_{rel}]T$) [18].

Из уравнения (16) с учетом изотермического модуля $(c^T_{JT})_{44}$, определенного для задачи $T\otimes e$, можно получить выражение для линейной константы вибронной связи:

$$F_E^2 = 72\frac{k_BT_1c_{44}(T_0)}{n_{\mathrm{Cr}}a^2k_{44}(T_0)}\,(\alpha_4(T_1))_{rel}. \tag{17}$$

Аналогичные выражения можно записать для коэффициентов поглощений всех мод, в которых наблюдается пик релаксационного поглощения (т. е. для α_1, α_5 и α_6). Определенная таким образом и усредненная по значениям, полученным для различных нормальных мод, константа $|F_E| = 1.9\cdot10^{-4}$ дин.

На основе данных о поглощении нормальных мод ($i = 1, 4, 5, 6$) можно построить температурную зависимость времени релаксации [18]:

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega}\times \\ \times\left[\frac{(\alpha_i(T_1))_{rel}T_1}{(\alpha_i(T))_{rel}T} \pm \sqrt{\left[\frac{(\alpha_i(T_1))_{rel}T_1}{(\alpha_i(T))_{rel}T}\right]^2 - 1}\,\right]. \tag{18}$$

На рис. 6 показан результат подбора выражения для $\alpha_4^b(T)$, а на рис. 7 — построенная с использованием данных для $(\alpha_4(T))_{rel}$ температурная зависимость времени релаксации. Видно, что время релаксации определяется двумя активационными процессами: высокотемпературным, характеризующимся временем τ_1, и низкотемпературным с характерным временем τ_2.

Поскольку в рамках задачи $T\otimes e$ адиабатический потенциал основного состояния представляет собой три независимых параболоида и туннелирование между листами запрещено, релаксация может происходить путем термической активации через возбужденные состояния. Исходя из энергий активации, определенных с помощью рис. 7, можно заключить, что низкотемпературная активация связана со спин-орбитальным расщеплением вибронных уровней, а высокотемпературная — с ближайшим возбужденным вибронным состоянием [21]. Энергии активации этих процессов соответственно равны $V_2 = 10.5$ К $= 7.3$ см$^{-1}$ $= 14.5\cdot10^{-16}$ эрг и $V_1 = 162$ К $= 112$ см$^{-1}$ $= 224\cdot10^{-16}$ эрг.

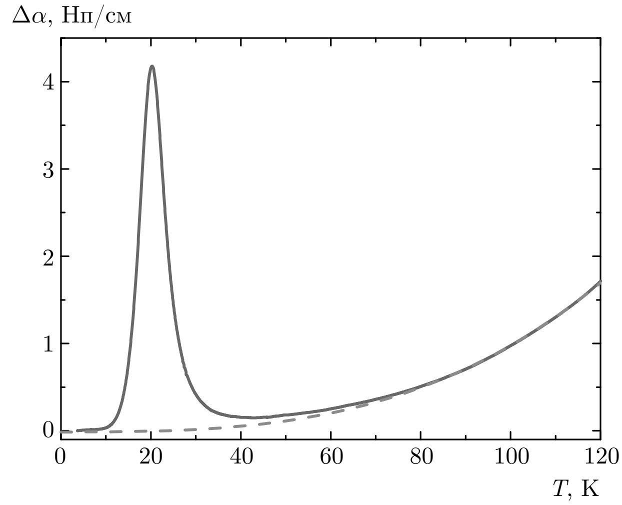

Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов поглощения (сплошная кривая) и суммы остальных вкладов в поглощение без релаксационного вклада ЯТ-подсистемы (штриховая) для нормальной моды, связанной с модулем c_{44}; $\Delta\alpha_4 = \alpha_4(T) - \alpha_4(T_0)$, $T_0 = 3.7$ K, частота $\omega/2\pi = 55$ МГц, $\Delta\alpha_4^b(T) = \alpha_4^b(T) - \alpha_4^b(T_0) = (-0.01 + 0.00005T + 0.0000007T^3)/0.711$

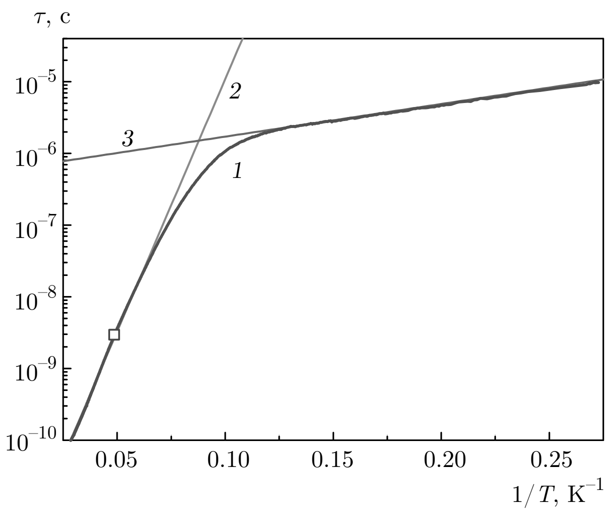

Рис. 7. Температурная зависимость времени релаксации (кривая *1*), полученная на основе данных о поглощении нормальной моды, связанной с модулем c_{44}, измеренным на частоте $\omega/2\pi = 55$ МГц. Линия *2* соответствует зависимости $\tau_1(T) = 10^{-12}\exp(162/T)$, линия *3* — $\tau_2(T) = 6\cdot 10^{-7}\exp(10.5/T)$, а квадрат соответствует значению $\tau(T_1)$

Силовая константа может быть рассчитана с помощью соотношения $\omega_R^2 = K_E/M$, где $\omega_R = V_1/\hbar$ — радиальная вибронная частота, $M = 4m_{\mathrm{Se}}m_{\mathrm{Cr}}/(4m_{\mathrm{Se}}+m_{\mathrm{Cr}}) = 7.45\cdot 10^{-23}$ г — приведенная масса комплекса $\mathrm{CrSe_4}$. В результате получаем $K_E = 3.36\cdot 10^4$ дин/см, энергия ЯТ-стабилизации $E_{JT} = F_E^2/2K_E = 0.54\cdot 10^{-12}$ эрг $= 0.335$ эВ $= 2704$ см$^{-1}$, $|Q_0| = 0.57$ Å — смещение минимумов адиабатического потенциала относительно точки $Q_\vartheta = Q_\varepsilon = 0$. При определении силовой константы приведенная масса рассчитывалась с учетом только первой координационной сферы. Такое приближение показалось приемлемым в применении к кубическим кристаллам, в которых локальные оси ЯТ-комплексов совпадают с кристаллографическими осями. В случае вюрцита плотность упаковки больше, что приводит к увеличению эффективной массы за счет более сильной связи комплекса со следующими координационными сферами. Поэтому полученные нами результаты для E_{JT} и $|Q_0|$ следует считать оценкой сверху.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для кристаллов с примесными ионами в трехкратно вырожденном электронном T-состоянии разработан метод определения симметрийных свойств деформаций и типа ЭЯТ. Метод основан на расчетах изотермического вклада примесной подсистемы в упругие модули кристалла, поглощение и скорость нормальных мод для всех трех возможных задач, $T\otimes e$, $T\otimes t_2$ и $T\otimes(e+t_2)$, и на сравнении результатов расчета с экспериментальными данными. Эффективность метода была продемонстрирована на примере кристалла $\mathrm{CdSe:Cr^{2+}}$, имеющего структуру вюрцита. Были измерены температурные зависимости поглощения и скорости нормальных мод, связанных с упругими модулями c_{11}, c_{33}, c_{44}, c_{55} и $c_{66} = (c_{11}-c_{12})/2$. Проявление ЭЯТ было обнаружено для всех мод за исключением моды, связанной с модулем c_{33}. Анализ локальных искажений ЯТ-центров $\mathrm{CrSe_4}$, создаваемых объемными нормальными модами, показал, что аномалии, связанные с ЭЯТ, возможны только в случае задачи $T\otimes e$. На основе данных, полученных в ходе ультразвуковых исследований, в рамках задачи $T\otimes e$ определены такие параметры адиабатического потенциала основного состояния, как энергия ЯТ-стабилизации, линейная константа вибронной связи, силовая константа, положения минимумов адиабатического потенциала и радиальная вибронная частота.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Лаборатории сильных магнитных полей, Дрезден, ФРГ (Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD-EMFL), Dresden-Rossendorf, Germany), Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-02-00332a), Центра превосходства «Радиационные и ядерные технологии» Уральского федерального университета и в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (тема «Электрон», №AAAA-A18-118020190098-5).

Работа подготовлена по итогам XXXVIII Совещания по физике низких температур (НТ-38).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. I. Kozlovsky, V. A. Akimov, M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, A. I. Landman, V. P. Martovitsky, V. V. Mislavskii, Y. P. Podmar'kov, Y. K. Skasyrsky, and A. A. Voronov, Phys. Stat. Sol. (b) **247**, 1553 (2010).

2. E. Malguth, A. Malguth, and M. R. Phillips, Phys. Stat. Sol. (b) **245**, 455 (2008).

3. P. Rabl, S. J. Kolkowitz, F. H. L. Koppens, J. G. E. Harris, P. Zoller, and M. D. Lukin, Nature Phys. **6**, 602 (2010).

4. I. B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).

5. I. B. Bersuker and V. Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer, Heidelberg (1989).

6. G. Bevilacqua, L. Martinelli, E. E. Vogel, and O. Mualin, Phys. Rev. B **70**, 075206 (2004).

7. М. М. Зарипов, В. Ф. Тарасов, В. Ф. Уланов, Г. С. Шакуров, ФТТ **44**, 1958 (2002).

8. M. D. Sturge, in *Solid State Physics*: *Advances in Research and Applications*, Vol. 20, ed. by F. Seitz, D. Tumbull, and H. Ehrenreich, Acad. Press, New York (1967), p. 92.

9. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and A. I. Landmann, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 115402 (2011).

10. I. V. Zhevstovskikh, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, N. S. Averkiev, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, Sh. Yasin, G. S. Shakurov, V. A. Ulanov, and V. T. Surikov, J. Appl. Phys. **119**, 225108 (2016).

11. N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, K. A. Baryshnikov, I. V. Zhevstovskikh, V. Yu. Mayakin, A. M. Monakhov, M. N. Sarychev, V. E. Sedov, and V. T. Surikov, J. Appl. Phys. **116**, 103708 (2014).

12. 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, and V. T. Surikov, Phys. Stat. Sol. (b) **251**, 1590 (2014).

13. V. A. Akimov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Y. P. Podmar'kov, and Y. K. Skasyrsky, Opt. Mater. **31**, 1888 (2009).

14. *Акустические кристаллы*, под ред. М. П. Шаскольского, Наука, Москва (1982), с. 205.

15. V. V. Gudkov and J. D. Gavenda, in *Magnetoacoustic Polarization Phenomena in Solids*, Springer-Verlag, New York (2000), p. 25.

16. S. Zherlitsyn, S. Yasin, J. Wosnitza, A. A. Svyagin, A. V. Andreev, and V. Tsurkan, Low Temp. Phys. **40**, 123 (2014).

17. V. V. Gudkov, in *The Jahn–Teller Effect. Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, ed. by H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, Springer, Heidelberg–Dordrecht–London–New York (2009), p. 743.

18. V. V. Gudkov and I. B. Bersuker, in *Vibronic Interaction and the Jahn–Teller Effect. Theory and Applications*, ed. by M. Atanasov, C. Daul, and Ph. L. W. Tregenna-Piggot, Springer, Dordrecht–Heidelberg–London–New York (2012), p. 149.

19. Y. P. Varshni, Phys. Rev. B **2**, 3952 (1970).

20. 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, and V. T. Surikov, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114604 (2017).

21. N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and Yu. V. Korostelin, Phys. Rev. B **96**, 094431 (2017).