Письма в ЖЭТФ, том 38, вып.3, стр. 135 – 137 *10 августа 1983 г.*

ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ И ТЕМПЛОЕМКОСТЬ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ЦЕНТРОВ В СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЯХ

М.А.Иванов, А.Я.Фишман

Найдена плотность состояний системы туннельных ян-теллеровских центров в многокомпонентных случайных полях. Показано, что в широкой области энергий плотность одночастичных возбуждений постоянна и в результате имеет место линейная зависимость теплоемкости от температуры.

1. Объяснение низкотемпературных свойств стекольных систем (обычные стекла, спиновые и дипольные стекла, ян-теллеровские стекла и т.д.) в частности, линейной зависимости теплоемкости от температуры основывается на предположении о постоянстве плотности состояний в области низких энергий. Авторы [1] связали эти свойства с наличием в стеклах туннельных двухуровневых центров с хаотическим разбросом энергий и параметров туннелирования. В то же время для неупорядоченных неизинговских систем, где случайные поля являются многокомпонентными, имеются соображения о стремлении плотности состояний к нулю при малых энергиях [2].

В настоящей работе найдена плотность состояний для одного из типов систем с вырожденным основным состоянием – ян-теллеровских (ЯТ) центров, находящихся в случайных деформационных полях хаотически распределенных точечных дефектов. Указанные системы реализуются в широком классе соединений переходных и редкоземельных металлов, для них точно известна микроскопическая природа структурных переходов, в том числе в стекольную фазу, а описание свойств низкотемпературной фазы можно проводить на основе точного, а не модельного гамильтониана системы. Как известно [3], при сильном взаимодействии ЯТ центров с колебаниями решетки имеют место несколько минимумов адиабати-

ческого потенциала, отвечающих локальным искажениям лигандного окружения вблизи ЯТ иона. При учете туннелирования основное вибронное состояние системы оказывается двуратно или трехкратно вырожденным, а на расстоянии Δ от него (Δ – параметр туннельного расщепления) находится еще один уровень. Случайные деформационные поля, дисперсия которых может значительно превосходить величину Δ, снимают вырождение и приводят к стабилизации вибронного состояния в одном из минимумов адиабатического потенциала. Однако в пространстве случайных двумерных или трехмерных деформаций существуют гиперповерхности, сохраняющие вырождение энергетических уровней в двух ямах. Если пренебречь туннелированием, то за счет таких и близких конфигураций случайного поля плотность состояний оказывается постоянной в области низких энергий. Естественно, что при энергиях, меньших параметра туннелирования, плотность состояний стремится к нулю, однако в широкой области энергий между Δ и шириной дисперсии случайных полей указанная плотность остается постоянной.

2. Рассмотрим двукратно и трехкратно вырожденные ЯТ центры с октаэдрической координацией. Тогда в пространстве функций, отвечающих трем тетрагональным минимумам адиабатического потенциала, гамильтониан взаимодействия с деформациями имеет вид [3]

$$H = \frac{\Delta}{3}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} + qV\left[e_{E\theta}\begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \sqrt{3}\,e_{E\epsilon}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\right], \qquad (1)$$

где V – параметр взаимодействия с E_g-деформациями $e_{E\theta} = e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$ и $e_{E\epsilon} = \sqrt{3}\,(e_{xx} - e_{yy})/2$, q – фактор вибронной редукции. Собственные значения $E_k(\mathbf{e})$ $(k = 1, 2, 3)$ гамильтониана (1) равны

$$\left.\begin{aligned} E_k(\mathbf{e}) &= 2\,[(qVe)^2 + (\Delta/3)^2]^{1/2} \cos\frac{\Psi + 2\pi(k-1)}{3}, \quad \cos\Psi = \frac{(\Delta/3)^3 - (qVe)^3\cos 3\phi}{[(\Delta/3)^2 + (qVe)^2]^{3/2}}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

$$\mathbf{e} \equiv \mathbf{e}(e_{E\theta},\ e_{E\epsilon}),\quad e^2 = |\mathbf{e}|^2 = e_{E\theta}^2 + e_{E\epsilon}^2,\quad \cos\phi = e_{E\theta}/e.$$

Плотность состояний системы ЯТ центров $g(E)$ может быть легко связана с функцией распределения $f(\mathbf{e})$ двумерных деформационных полей

$$g(E) = N\sum_{k\neq 0}\int d\mathbf{e}\,f(\mathbf{e})\,\delta[E_k(\mathbf{e}) - E_0(\mathbf{e}) - E],\quad f(\mathbf{e}) = N^{-1}\sum_s \overline{\delta[e_{E\theta} - e_{E\theta s}]\,\delta[e_{E\epsilon} - e_{E\epsilon s}]}, \qquad (3)$$

где индекс s нумерует ЯТ центры, N – их число, $E_0(\mathbf{e})$ – энергия основного состояния. При малой концентрации x_i точечных источников случайного поля в кристалле функция $f(\mathbf{e})$, как показано в [4], имеет лоренцево-подобный вид $f(\mathbf{e}) = (2\pi)^{-1}\,\Gamma_0\,(e_{E\theta}^2 + e_{E\epsilon}^2 + \Gamma_0^2)^{-3/2}$ с шириной распределения $\Gamma_0 \sim x_i$ $(x_i \ll 1)$.

В случае $\Delta = 0$, что имеет место, например, для орбитального триплета [3], взаимодействующего с E-колебаниями, плотность состояний равна

$$g(E) = 3\pi^{-1}N\Gamma(E^2 + \Gamma^2)^{-1}\,[1 + E\,(4E^2 + \Gamma^2)^{-1/2}],\ \Gamma = 2\sqrt{3}\,|V|\,\Gamma_0. \qquad (4)$$

Таким образом плотность состояний $g(E)$ остается конечной при $E = 0$ и слабо зависит от энергии при $E < \Gamma$. При значениях $E > \Gamma$ плотность состояний падает с ростом E как Γ/E^2, что отражает поведение крыльев функции $f(\mathbf{e})$ лоренцевского типа.

Рассмотрим теперь случай $\Delta \neq 0$, считая $\Gamma > \Delta$. В области энергий $E \ll \Delta$ плотность состояний определяется центрами, на которых деформации малы ($e \sim E/|V| \ll \Gamma_0$), и $g(E) =$

$= 3NE\Gamma^{-2}$ стремится к нулю при $E \to 0$. Аналогичный результат для $g(E)$ имеет место и в случае слабой вибронной связи при $E < \Gamma$.

В дальнейшем плотность состояний заметно растет при стремлении $E \to 2\Delta/3$, когда $g(E) = 8 \cdot 3^{-5/2} NE\Delta^3 |E^2 - 4\Delta^2/g|^{-3/2} \Gamma^{-2}$, и достигает при $E = 2\Delta/3$ максимума энергетической зависимости $g(E = 2\Delta/3) = 3^{7/4} (\Gamma(1/4))^{-2} \pi^{1/2} N(\Gamma\Delta)^{-1/2}$ с характерной шириной $\gamma \sim \Delta^2/\Gamma$. В области энергий $E > 2\Delta/3$ для поведения $g(E)$ характерны корневое спадание $g(E) = 3\pi^{-1} NE(E^2 - 4\Delta^2/9)^{-1/2} \Gamma^{-1}$ и слабая зависимость от энергии при $\Delta < E < \Gamma$. При этом вклад в плотность состояний для существенной области энергий $\frac{2}{3}\Delta \lesssim E < \Gamma$ вносят лишь центры со статическим эффектом Яна – Теллера, где $|V|e \sim \Gamma \gg \Delta$.

В приближении двухуровневой системы, справедливом для $g(E)$ во всей области энергий $E < \Gamma$, низкотемпературная теплоемкость системы ЯТ центров в случайных полях равна

$$C = \frac{1}{4} \int_0^\infty dE\, g(E) \left(\frac{E}{T}\right)^2 \mathrm{ch}^{-2} \frac{E}{2T}. \qquad (5)$$

Теплоемкость при $2\Delta/3 \lesssim T < \Gamma$ является линейной функцией температуры $C = 3\pi^{-1}\zeta(2) NT\Gamma^{-1}$. В области температур $T < 2\Delta/3$ теплоемкость $C = 13{,}5\zeta(3) N(T/\Gamma)^2$ квадратична по T и обратно пропорциональна квадрату дисперсии случайных полей.

3. Мы получили, что для орбитально вырожденных центров, сильно взаимодействующих с деформациями, плотность состояний в широкой области малых энергий постоянна, а теплоемкость линейно зависит от температуры. Представляет интерес проверить этот вывод для кристаллов с хаотически распределенными ЯТ центрами. При этом предсказанный эффект может иметь место как в разбавленных ЯТ системах, где наблюдались низкотемпературные дальние корреляции стекольного типа [5], так и в концентрированных системах, где большие случайные поля подавляют кооперативный структурный переход (см., например, [6]).

Наши результаты возможно объясняют свойства некоторых типов стекол, где имеют место ЯТ ионы в лигандном окружении, близком к симметричному. (Характерный параметр взаимодействия с деформациями $V \sim 1$ эВ, тогда как параметр туннелирования $\Delta \sim (10^{-1} - 1\ \text{см}^{-1})$ и линейная зависимость теплоемкости от T продолжается до весьма низких температур).

В стеклах с туннельными центрами других типов, например, с оборванными электронными связями, энергетические уровни также могут оказаться вырожденными или почти вырожденными при определенных направлениях случайного поля.

Литература

1. *Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M.* Philos. Mag., 1972, **25**, 71; *Phillips W.A.* J. Low. Temp. Phys., 1972, **7**, 351.
2. *Абрикосов А.А.* УФН, 1969, **97**, 403.
3. *Ham F.S.* In: "Electron Paramagnetic Resonance", Ed. S. Geschwind, N.Y., Plenum Press, 1970.
4. *Иванов М.А., Фишман А.Я.* ФТТ, 1983, **25**, 946.
5. *Еремин М.В., Иванова Т.А., Яблоков Ю.В., Гумеров Р.М.* Письма в ЖЭТФ, 1983, **37**, 226.
6. *Gehring G.A., Swithenby S.J., Wells M.R.* Sol. St. Comm., 1976, **18**, 31.

Институт металлофизики
Академии наук Украинской ССР

Институт металлургии
Академии наук СССР
УНЦ

Поступила в редакцию
25 июня 1983 г.