

# Низкотемпературные свойства ориентационно вырожденных $(\text{OH})^-$ центров в протонпроводящих оксидах

М.А. Иванов

*Институт металлофизики НАН Украины, пр. Вернадского, 36, г. Киев-142, 03680, Украина*  
E-mail: ivanov@imp.kiev.ua

А.Я. Фишман

*Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016, Россия*

В.И. Цидильковский

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*  
*ул. С. Ковалевской, 22, г. Екатеринбург, 620041, Россия*

Статья поступила в редакцию 10 июля 2006 г.

Показано, что наличие протон-ассоциированных дипольных центров  $(\text{OH})^-$  может приводить к появлению стеклоподобных низкотемпературных свойств у оксидов  $\text{ABO}_{3-y}$ , допированных катионами более низкой валентности. Эти свойства обусловлены расщеплением ориентационно вырожденных состояний дипольных  $(\text{OH})^-$  центров за счет туннелирования протонов и случайных кристаллических полей. Установлено, что замещение водорода дейтерием или тритием может приводить к необычным и аномально большим изотопным эффектам для вкладов вырожденных центров в термодинамические свойства и поглощение упругих и электромагнитных волн.

Показано, що наявність протон-асоційованих дипольних центрів  $(\text{OH})^-$  може призводити до появи склоподібних низькотемпературних властивостей у оксидів  $\text{ABO}_{3-y}$ , допованих катіонами більш низької валентності. Такі властивості обумовлені розщепленням орієнтаційно вироджених станів дипольних  $(\text{OH})^-$  центрів за рахунок тунелювання протонів та випадкових кристалічних полів. Встановлено, що заміщення водню дейтерієм або тритієм може призводити до незвичайних та аномально великих ізотопних ефектів стосовно вкладів вироджених центрів в термодинамічні властивості та поглинання пружних та електромагнітних хвиль.

PACS: 61.72.Bb Теории и модели кристаллических дефектов.

Ключевые слова: протонпроводящие оксиды, протон-ассоциированные дипольные центры, ориентационное вырождение, спектр энергий туннельных центров, изотопные H/D/T эффекты, стеклоподобные низкотемпературные свойства.

## 1. Введение

Большой интерес к дефектной структуре и транспортным свойствам протонсодержащих оксидов семейств  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_{1-x}\text{R}^{\text{III}}\text{O}_{3-y}$  и  $\text{A}^{\text{III}}\text{C}_x\text{B}^{\text{II}}\text{O}_{3-y}$  связан с возможностями использования этих материалов в качестве высокотемпературных протонных проводников в датчиках водорода, электролизерах, топ-

ливных элементах и других высокотемпературных электрохимических устройствах [1,2].

Протоны в подобных соединениях появляются в результате растворения молекул воды из газовой фазы, содержащей пары  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом кислород заполняет вакансии в кислородной подрешетке, а протоны локализуются вблизи ионов кислорода, образуя центры  $(\text{OH})^-$  с небольшой (меньше 100 пм)

длиной O–H связи. Подобные центры имеют собственные дипольные моменты, а вблизи ионов допанта  $\text{R}^{3+}$  образуют еще более сложные диполи  $\text{R}^{3+}-\text{(OH)}^-$ . Для протона вблизи иона кислорода существуют эквивалентные минимумы потенциальной энергии как для отдельного  $(\text{OH})^-$  центра в кристаллической решетке перовскита, так и для  $\text{R}^{3+}-\text{(OH)}^-$  центра (см. [3–5]). В результате оба типа многоямных состояний, если не принимать во внимание взаимодействие между различными «диполями» и их взаимодействие с другими дефектами, являются ориентационно вырожденными.

Очевидно, что наличие вырожденных состояний может существенно влиять на термодинамические, спектральные и кинетические характеристики рассматриваемых объектов. Изучение соответствующих эффектов может предоставить существенную информацию о состоянии и локальной динамике протонов, в частности, о характеристиках туннельной переориентации и концентрациях  $(\text{OH})^-$  центров в протонпроводящих оксидах [6]. Экспериментальные исследования в этой области, насколько нам известно, не проводились. Низкотемпературная диэлектрическая релаксация протонов в оксиде  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{R}_x^{\text{III}}\text{O}_{3-y}$  была исследована в ряде работ [7,8], но возможные проявления специфики ориентационно вырожденных  $(\text{OH})^-$  состояний в низкотемпературных свойствах в этих работах не рассматривались.

Самостоятельный интерес представляют исследования изотопных эффектов, связанных с замещением протонов на дейтерий или тритий в  $(\text{OH})^-$  центрах. Изучение H/D/T изотопных эффектов существенно для понимания механизмов миграции и особенностей дефектообразования в протонпроводящих оксидах при повышенных температурах (см., например, работу [9] и ссылки в ней). Вместе с тем, специфика туннельных характеристик рассматриваемых центров приводит к большим и достаточно необычным изотопным эффектам при низких температурах, давая новый пример роли туннельных центров в низкотемпературных свойствах.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу особенностей низкотемпературных свойств оксидов с ориентационно вырожденными протон-ассоциированными дипольными центрами. Рассчитан спектр энергий таких туннельных центров и проанализированы различные механизмы снятия ориентационного вырождения. Рассмотрены оксидные системы  $\text{ABO}_{3-y}$  с акцепторным допированием в B или A подрешетках кристаллов  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{R}_x^{\text{III}}\text{O}_{3-y}$  и  $\text{A}_{1-x}^{\text{III}}\text{C}_x^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-y}$  соответственно. Основное внимание обращено на кристаллы с достаточно низким содержанием переориентирующихся центров. Про-

анализирован ряд свойств таких систем при произвольном соотношении между параметром туннелирования и дисперсией случайных кристаллических полей. Исследованы изотопные H/D/T эффекты для теплоемкости, коэффициента теплового расширения, упругих модулей и диэлектрической восприимчивости, а также для коэффициентов поглощения упругих и электромагнитных волн.

## 2. Модель и гамильтониан

Рассмотрим особенности поведения вырожденных центров при достаточно низких температурах. В этом случае переориентация  $(\text{OH})^-$  диполей происходит благодаря туннелированию протонов между локальными минимумами потенциальной энергии вблизи одного иона кислорода, а миграцией протонов между различными ионами кислорода можно пренебречь. Точные данные о положениях потенциальных минимумов отсутствуют. Имеются различного рода экспериментальные указания на то, что эти минимумы расположены на линиях, соединяющих ближайшие ионы кислорода, или вблизи них ([5] и ссылки в ней). Результаты моделирования методами квантовой молекулярной динамики (см., например, [10]) указывают на отклонение положений потенциальных минимумов протонов от линий кислород–кислород. Расчеты, выполненные методами молекулярной статистики и из первых принципов, показывают, что направления равновесной ориентации  $(\text{OH})^-$  центров определяются в первую очередь взаимодействием центра с катионным окружением [4, 11]. Предложенный в [4] набор возможных позиций для протонов вблизи отдельного иона кислорода приведен на рис. 1. Авторы [4] на основе результатов компьютерного моделирования кристаллов  $\text{LaMnO}_3$  считают, что протоны расположены главным образом в позициях типа *i* и *ii* (см. рис. 1). Для оксидов  $\text{BaZrO}_3$  в [11] в

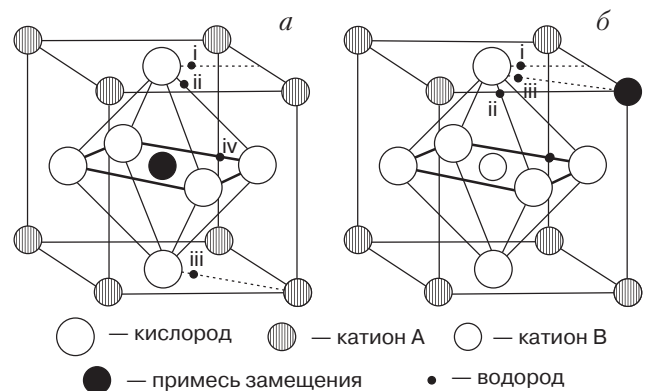


Рис. 1. Возможные типы протонных позиций в кубических перовскитах с допантами в различных кристаллографических подрешетках.

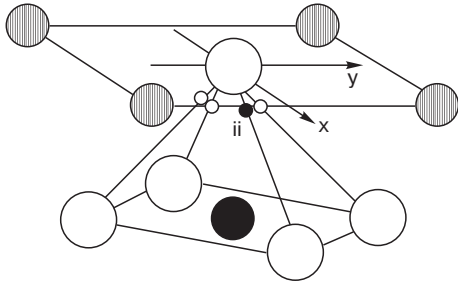


Рис. 2. Четыре эквивалентных позиции  $ii$  для протона в  $R^{3+}-(OH)^-$  центре.

качестве основных для протонов приведены позиции типа  $i$ .

Поскольку для решаемой задачи наиболее существенна кратность ориентационного вырождения  $(OH)^-$  центров, связанная с симметрией позиций протонов, то, опираясь на эксперимент и результаты расчетов, рассмотрим лишь позиции семейств, представленных на рис. 1. Высота потенциальных барьеров для переориентационных переходов между эквивалентными потенциальными минимумами относительно невелика — 0,1–0,2 эВ (см., например, [5]).

Проанализируем кратность вырождения уровней энергии для  $(OH)^-$  группировок, расположенных непосредственно рядом с допантом и вдали от него. В промежуточных случаях расщепление состояний вырожденных дипольных центров, вызванное взаимодействием этих центров с другими допантами и (или) дефектами, будет учитываться в рамках гамильтониана взаимодействия  $(OH)^-$  или  $R^{3+}-(OH)^-$  диполей со случайными кристаллическими полями соответствующей симметрии.

В отсутствие туннелирования состояния дипольных центров в  $i$  и  $ii$  позициях (рис. 1,а), располо-

женных вдали от допанта, являются соответственно четырехкратно и восьмикратно ориентационно вырожденными. При появлении допанта в подрешетке В на ближайших к нему ионах кислорода восьмикратно ориентационно вырожденные  $ii$  состояния протонов расщепляются возникающим низкосимметричным кристаллическим полем на две группы четырехкратно вырожденных состояний.

Возможные типы состояний дипольных центров вблизи допанта в подрешетке А представлены на рис. 1,б. Вырожденные состояния, отвечающие позициям типа  $i$  и  $ii$ , расщепляются в этом случае соответственно на два двукратно и два четырехкратно вырожденных уровня, а состояния  $iii$  — на основной синглет, дублет и еще один синглет. Таким образом, для  $i$  и  $ii$  позиций основное состояние протон-ассоциированных дипольных центров в рассматриваемых оксидах является ориентационно вырожденным.

Далее основное внимание будет обращено на исследование состояний протонов, когда  $(OH)^-$  группировки расположены вблизи  $R^{3+}$  допанта в В подрешетке. Полученные результаты легко обобщаются на случай других возможных ориентационных конфигураций.

Ограничимся рассмотрением квартета состояний в позициях типа  $ii$ , ближайших к допанту (рис. 2). При учете туннелирования между эквивалентными минимумами потенциальной энергии эти состояния расщепляются на уровни, отвечающие неприводимым представлениям  $(A_1 + B_1 + E)$  группы  $C_{4V}$ . В базисе этих представлений гамильтониан  $(OH)^-$  центров, учитывающий также случайные низкосимметричные поля, электрические поля и поля деформаций, может быть представлен в следующем виде [6]:

$$\begin{array}{ccccc}
 & A_1 & E_x & E_y & B_1 \\
 H = E_x & \Delta_t & h_3 + V_3 e_{xz} - pE_x & h_4 + V_4 e_{yz} - pE_y & h_1 + V_1 (e_{xx} - e_{yy}) \\
 E_y & h_3 + V_3 e_{xz} - pE_x & h_1 + V_1 (e_{xx} - e_{yy}) & h_2 + V_2 e_{xy} & h_3 + V_3 e_{xz} - pE_x \\
 B_1 & h_4 + V_4 e_{yz} - pE_y & h_2 + V_2 e_{xy} & -h_1 - V_1 (e_{xx} - e_{yy}) & -h_4 - V_4 e_{yz} + pE_y \\
 & h_1 + V_1 (e_{xx} - e_{yy}) & h_3 + V_3 e_{xz} - pE_x & -h_4 - V_4 e_{yz} + pE_y & -\Delta_t
 \end{array} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta_t$  — параметр туннелирования;  $V_i$  — константы взаимодействия рассматриваемого центра с деформациями  $e_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ );  $p$  — электрический дипольный момент, возникающий при локализации протона в одном из потенциальных миниму-

мов;  $E_x$  и  $E_y$  — проекции напряженности электрического поля на координатные оси  $x, y$ ; показанные на рис. 2;  $h_j$  ( $j = 1-4$ ) — компоненты многомерных случайных кристаллических полей.

**3. Вклад дипольных центров  
в низкотемпературные свойства кристалла  
в отсутствие случайных кристаллических полей**

В отсутствие случайных кристаллических полей четырехкратное ориентационное вырождение дипольных центров снимается только за счет туннелирования и спектр гамильтониана (1) состоит из близлежащих дублета и двух синглетных уровней:

$$E(A_1) = \Delta_t; (B_1) = -\Delta_t; E(E_x) = E(E_y) = 0. \quad (2)$$

Структура этих нижайших состояний рассматриваемых  $\text{R}^{3+}-(\text{OH})^-$  центров аналогична наблюдаемой у ян-теллеровских ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{TbVO}_4$ ,  $\text{TbAsO}_4$  [12].

Соответствующий вклад дипольных центров в теплоемкость  $\Delta C$ , упругие модули  $\Delta c_{11}$ ,  $\Delta c_{66}$ , диэлектрическую восприимчивость  $\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha}$  и коэффициент теплового расширения (КТР)  $\Delta \alpha(T)$  описывается выражениями:

$$\begin{aligned} \Delta C &= \frac{1}{2} N_0 k_B \left( \frac{\Delta_t}{k_B T} \right)^2 \text{ch}^{-2} \frac{\Delta_t}{2k_B T}, \\ \Delta c_{11} &= -\frac{1}{3} N_0 \frac{V_1^2}{k_B T} \left( \text{ch}^{-2} \frac{\Delta_t}{2k_B T} + \frac{2k_B T}{\Delta_t} \text{th} \frac{\Delta_t}{2k_B T} \right), \\ \Delta c_{66} &= -\frac{1}{24} N_0 \left( \frac{V_2^2}{k_B T} \text{ch}^{-2} \frac{\Delta_t}{2k_B T} + 4 \frac{V_{3,4}^2}{\Delta_t} \text{th} \frac{\Delta_t}{2k_B T} \right), \\ \Delta \varepsilon_{xx} = \Delta \varepsilon_{yy} = \Delta \varepsilon_{zz} &= \frac{2}{3} N_0 \frac{p^2}{\Delta_t} \text{th} \frac{\Delta_t}{2k_B T}, \\ \Delta \alpha &= -\frac{N_0}{K \Omega} \frac{\Delta_t}{2k_B T^2} \text{ch}^{-2} \left( \frac{\Delta_t}{2k_B T} \right) \frac{\partial \Delta_t}{\partial e_{A_1}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $N_0$  — число дипольных центров (в данном случае — количество протонов в кристалле),  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $K$  — изотермический модуль сжатия,  $e_{A_1}$  — полносимметричная деформация.

Типичные температурные зависимости указанных характеристик показаны на рис. 3. Видно, что вклад вырожденных центров, пропорциональный содержанию протонов в оксиде, может быть достаточно большим. В результате низкотемпературные свойства рассматриваемых систем могут существенно изменяться.

Рассмотрим более подробно выражение для КТР. Выражение аналогичного типа для КТР твердого метана было получено в работе [13]. В рассматриваемой задаче, как и в [13], величина эффекта в значительной степени определяется производной параметра туннелирования по всесторонней деформации.

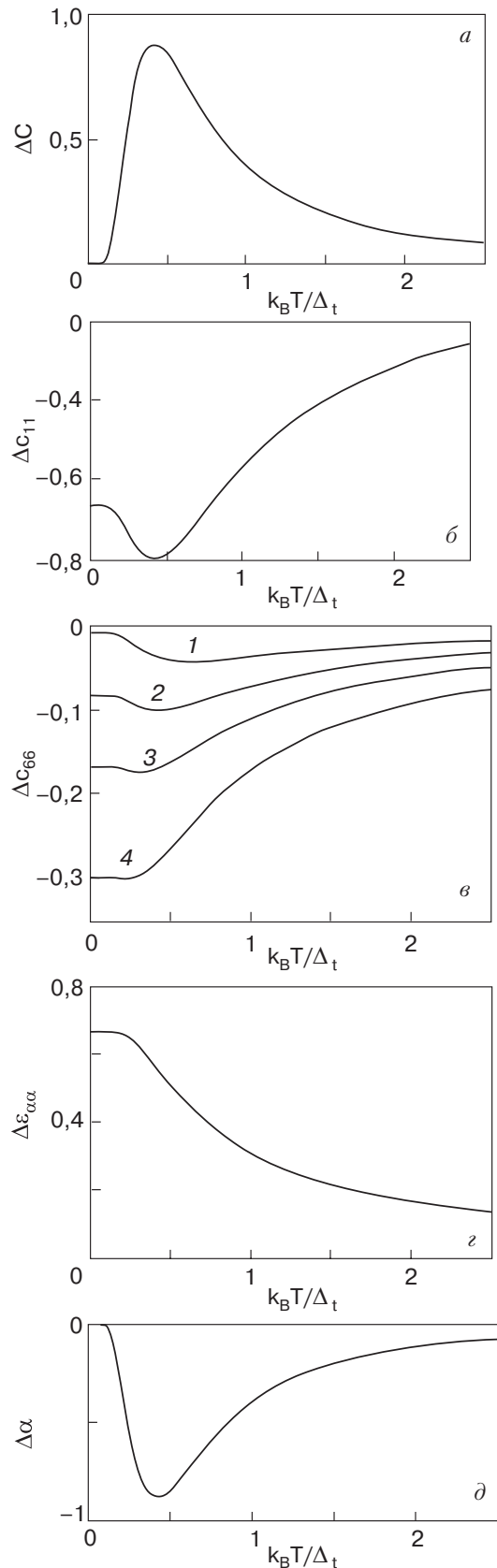


Рис. 3. Температурные зависимости вклада дипольных центров в теплоемкость  $\Delta C$  (а), упругие модули  $\Delta c_{11}$  (б),  $\Delta c_{66}$  ( $V_{3,4}/V_2 = 0,05$  (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,8 (4)) (в), в диэлектрическую проницаемость  $\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha}$  (г) и вклада в КТР  $\Delta \alpha$  (д),  $\partial \Delta_t / \partial e_{A_1} > 0$ .

Остановимся подробнее на знаке величины  $\partial\Delta_t/\partial e_{A_1}$  для исследуемых систем. Длина связи О–Н в  $(\text{OH})^-$  центре невелика (меньше 100 пм) и связь достаточно жесткая (частота валентной моды  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$  близка к таковой для свободной гидроксильной группы  $(\text{OH})^-$ ). Многоямный потенциал для протонов вблизи одного иона кислорода создается в первую очередь ближайшим катионным окружением. Можно полагать, что при однородном растяжении решетки изменяется не форма многоямного потенциала, а только коэффициент перед угловой зависимостью, как раз и определяющий высоту энергетического барьера для переориентации. При растяжении кристаллической решетки увеличивается расстояние между водородом и ближайшими катионами, и высота барьера, скорее всего, уменьшается. В результате величина  $\partial\Delta_t/\partial e_{A_1}$  оказывается положительной, и для рассматриваемых систем (аналогично [13–15]) может иметь место аномальный – отрицательный – вклад  $(\text{OH})^-$  центров в коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$ .

#### 4. Влияние случайных полей на термодинамические свойства

Известно, что различные низкотемпературные свойства кристаллов с примесями могут существенно меняться за счет случайных кристаллических полей [16]. В частности, в кристаллах инертных газов с примесями двухатомных молекул наблюдалось стеклоподобное поведение теплоемкости [17].

Рассмотрим влияние случайных полей на теплоемкость  $\Delta C$ , КТР  $\Delta\alpha$ , упругий модуль  $\Delta c_{66}$  и диэлектрическую восприимчивость  $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha}$ . Для простоты ограничимся лишь учетом случайных полей типа  $h_2$ , что позволяет качественно описать явление в аналитическом виде:

$$\begin{aligned} \Delta C &= \frac{2N_0 k_B}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \text{ch}^{-2}(u) \exp(-x^2) dx, \quad u = \frac{x\Gamma + \Delta_t}{2k_B T}, \\ \Delta\alpha &= -\frac{N_0 k_B}{K\Omega\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial u^2}{\partial e_{A_1}} \text{ch}^{-2}(u) \exp(-x^2) dx, \\ \Delta\varepsilon_{\alpha\alpha} &= \frac{2N_0}{3k_B T\sqrt{\pi}} p^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{u} \text{th} u \right] \exp(-x^2) dx, \\ \Delta c_{66} &= -\frac{N_0}{24k_B T\sqrt{\pi}} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \left[ V_2^2 \text{ch}^{-2} u + 2V_{3,4}^2 \frac{\text{th} u}{u} \right] \exp(-x^2) dx. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь для случайных кристаллических полей использовано нормальное распределение с дисперсией  $\Gamma$ . Типичные температурные зависимости  $\Delta C(T)$ ,  $\Delta\alpha(T)$ ,  $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha}(T)$  и  $\Delta c_{66}(T)$  приведены на рис. 4.

Видно, что наличие случайных кристаллических полей приводит к качественному изменению поведения рассматриваемых свойств в низкотемпературной области, где величина  $k_B T$  меньше или сравнима с дисперсией этих полей  $\Gamma$ . В частности, при  $\Gamma \geq \Delta_t$  (соответственно, и  $k_B T \leq \Gamma^2/\Delta_t$ ) для  $\Delta C$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha}$  и  $\Delta c_{66}$  можно получить

$$\begin{aligned} \Delta C &= \frac{2\pi^{3/2}}{3} N_0 k_B \exp \left\{ -\left( \frac{\Delta_t}{\Gamma} \right)^2 \right\} \frac{k_B}{\Gamma} T, \\ \Delta\alpha &= -\frac{2\pi^{3/2}}{3} \frac{N_0}{K\Omega} \exp \left\{ -\left( \frac{\Delta_t}{\Gamma} \right)^2 \right\} \times \\ &\times \left[ 2 \frac{\Delta_t}{\Gamma} \left( \frac{\partial \Delta_t}{\partial e_{A_1}} - \frac{\Delta_t}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial e_{A_1}} \right) + \frac{\partial \Gamma}{\partial e_{A_1}} \right] \frac{k_B^2}{\Gamma^2} T, \\ \Delta\varepsilon_{\alpha\alpha} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_0 \frac{p^2}{\Gamma} \exp \left\{ -\left( \frac{\Delta_t}{\Gamma} \right)^2 \right\} \ln \frac{\Gamma}{k_B T}, \\ \Delta c_{66} &= -\frac{1}{6\sqrt{\pi}} N_0 \frac{V_2^2}{\Gamma} \exp \left\{ -\left( \frac{\Delta_t}{\Gamma} \right)^2 \right\} \times \\ &\times \left[ 1 + 2 \left( \frac{V_{3,4}}{V_2} \right)^2 \ln \frac{\Gamma}{k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, при низких температурах вклад дипольных центров в теплоемкость и КТР линейно изменяется с температурой и уменьшается с ростом интенсивности случайных полей. Подобная линейная температурная зависимость теплоемкости, т.е. ее стеклоподобное поведение, наблюдалась в [17] для твердого раствора Кг–Аг с относительно низкими концентрациями двухатомных молекул  $^{14}\text{N}_2$ . Максимальный линейный рост  $\Delta C(T)$  имеет место при  $\Gamma/\Delta_t = \sqrt{2}$ .

В выражение для КТР (5) при наличии случайных полей входят два слагаемых разного знака. Первое слагаемое в квадратных скобках, как и в отсутствие случайных полей, описывает отрицательный вклад в тепловое расширение, а второе – положительный вклад, пропорциональный  $\partial\Gamma/\partial e_{A_1}$ . Последняя величина описывает изменение дисперсии случайных полей при полносимметричной деформации и отрицательна ( $\partial\Gamma/\partial e_{A_1} < 0$ ). В результате, как видно на рис. 4,з, при относительно низких величинах дисперсии имеет место отрицательный вклад рассматриваемых дипольных цент-

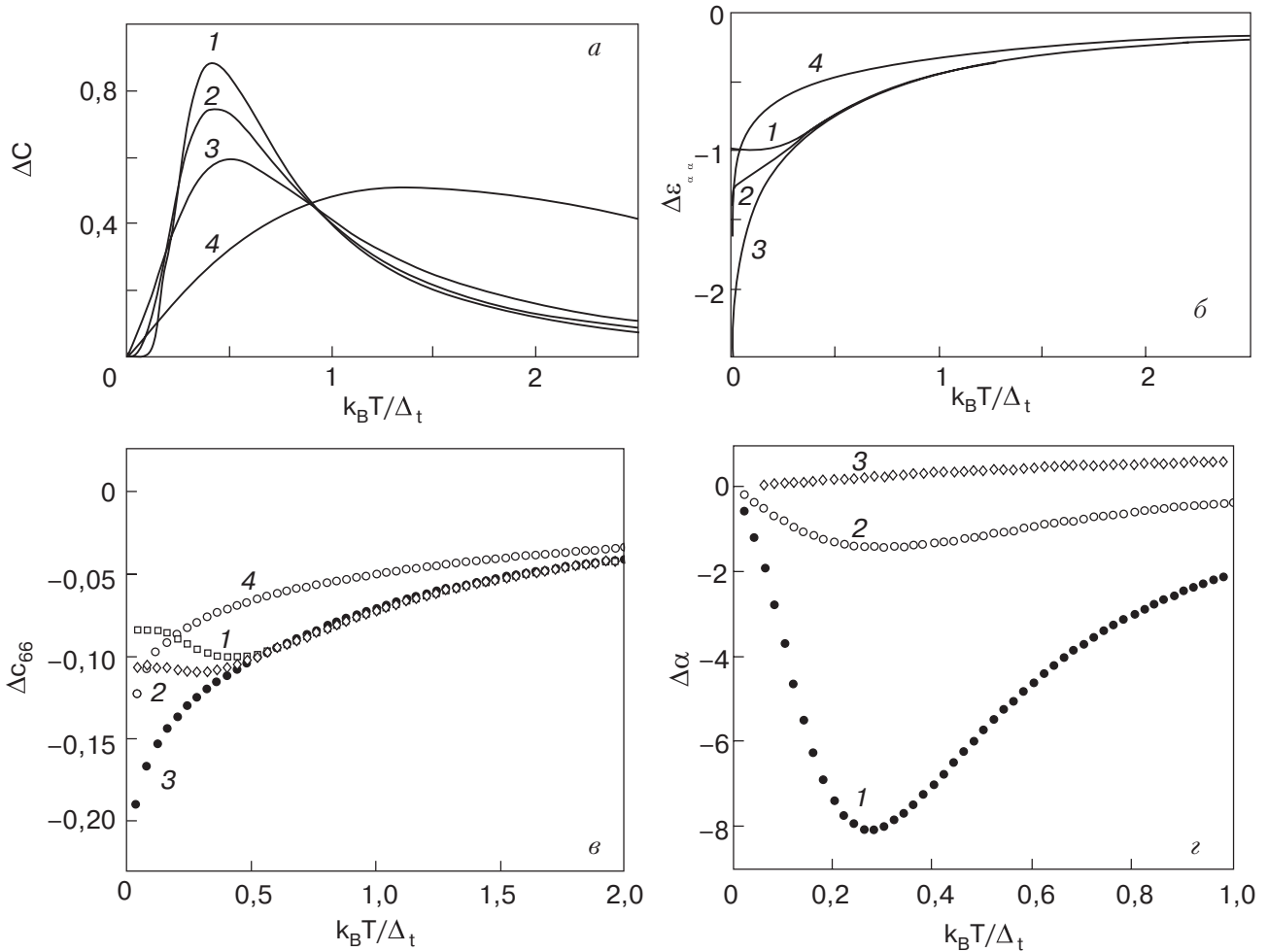


Рис. 4. Температурные зависимости  $\Delta C$  ( $\Gamma/\Delta_t = 0$  (1), 0,5 (2), 1 (3), 5 (4)) (а);  $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha}$  ( $\Gamma/\Delta_t = 0$  (1), 0,5 (2), 1 (3), 5 (4)) (б);  $\Delta C_{66}$  ( $\Gamma/\Delta_t = 0$  (1), 0,5 (2), 1 (3), 4 (4);  $V_{3,4}/V_2 = 20$ ) (в);  $\Delta\alpha$  ( $\Gamma/\Delta_t = 0,5$  (1), 1,5 (2), 5 (3);  $(\partial\Delta_t/\partial\varepsilon_A) / (\partial\Gamma/\partial\varepsilon_A) = -0,6$ ) (г).

ров в КТР (кривая 1). С ростом дисперсии такой отрицательный вклад уменьшается и при дисперсиях случайных полей, заметно превосходящих параметр туннелирования, КТР постепенно приобретает «нормальный» (положительный) знак.

Вклад туннельных центров в диэлектрическую восприимчивость (рис. 4,б) характеризуется слабым, логарифмическим ростом с увеличением температур в области  $k_B T \leq \Gamma^2/\Delta_t$ . Поведение упругого модуля  $\Delta C_{66}$  в низкотемпературной области оказывается таким же, как и  $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha}$ , если  $|V_{3,4}/V_2| \gg 1$  (см. рис. 4,в); а в случае  $|V_{3,4}/V_2| \ll 1$  упругий модуль  $\Delta C_{66}$  практически не зависит от  $T$ .

При температурах  $k_B T$ , превышающих величину дисперсии случайных полей  $\Gamma$ , поведение рассматриваемых величин  $\Delta C$ ,  $\Delta C_{66}$ ,  $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha}$  и  $\Delta\alpha$  близко к задаваемому выражениями (3).

### 5. Изотопный эффект для термодинамических свойств, обусловленных дипольными центрами

Можно ожидать, что при замене водорода на дейтерий или тритий в рассматриваемых системах должны иметь место существенные по величине и необычные по характеру изотопные эффекты. Их изучение открывает дополнительные возможности для исследования состояния и динамики протонов (см. [6,9]) в протонпроводящих оксидах.

Изотопные эффекты для рассматриваемых свойств обусловлены сильной зависимостью параметра туннельного расщепления  $\Delta_t$  от массы туннелирующей частицы (H, D или T). Будем полагать, что потенциальная энергия  $U(\mathbf{r})$ , определяющая характер туннельной переориентации, не меняется при изотопном замещении. Тогда в квазиклассическом приближении для туннельного параметра  $\Delta_t$  в

симметричном двухъямном потенциале  $U(x)$  (см., например, [18]) получим следующее отношение расщепления для дейтерия (или трития) к расщеплению для протонов  $\Delta_t^H$ :

$$\frac{\Delta_t^i}{\Delta_t^H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_i}} \exp \left\{ - \left[ A \sqrt{\frac{m_i}{m_H}} - 1 \right] J \right\}, \quad (6)$$

$$J = \frac{1}{\hbar} \int_{-a}^a \sqrt{2m_H(U(x) - E_0)} dx.$$

Здесь  $x$  — координата вдоль туннельной траектории;  $i$  обозначает D или T;  $a$  и  $-a$  — границы области подбарьерного движения;  $E_0$  — энергия основного состояния в потенциальной яме. Фактор  $A$  в выражении (6) связан с различиями в энергиях  $E_0$  для H, D, T и оказывается малосущественным для нашего рассмотрения, так как высота барьера намного больше, чем изменения величин  $E_0$ .

Для характерных величин параметров, определяющих туннельную переориентацию в протонпроводящих оксидах (высота барьера  $\sim 0,2$  эВ,  $E_0 \sim 0,05$  эВ и  $2a \sim 50-70$  пм), типичные значения  $J$  составляют приблизительно 4,5–7. При подобных значениях туннельных параметров значительные изотопные эффекты могут иметь место при не слишком низких температурах.

Рассмотрим вначале изотопные эффекты для систем с относительно слабыми случайными кристаллическими полями:  $\Gamma \ll \Delta_t^i$ . Тогда, например, для отношения вкладов дипольных центров в теплоемкость и КТР систем с одинаковым содержанием дипольных центров при низких температурах ( $k_B T \ll \Delta_t^i$ ) получим

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta C_H} \cong \left( \frac{\Delta_t^i}{\Delta_t^H} \right)^2 \exp \frac{\Delta_t^H - \Delta_t^i}{k_B T} \gg 1, \quad (7)$$

$$\frac{\Delta \alpha_i}{\Delta \alpha_H} \cong \frac{\Delta_t^i}{\Delta_t^H} \frac{\partial \Delta_t^i}{\partial e_{A_1}} \left( \frac{\partial \Delta_t^H}{\partial e_{A_1}} \right)^{-1} \exp \frac{\Delta_t^H - \Delta_t^i}{k_B T} \gg 1.$$

При температурах  $k_B T \gg \Delta_t^i$ , существенно превышающих величину туннельного расщепления, имеем

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta C_H} \cong \left( \frac{\Delta_t^i}{\Delta_t^H} \right)^2 \ll 1, \quad (8)$$

$$\frac{\Delta \alpha_i}{\Delta \alpha_H} \cong \frac{\Delta_t^i}{\Delta_t^H} \frac{\partial \Delta_t^i}{\partial e_{A_1}} \left( \frac{\partial \Delta_t^H}{\partial e_{A_1}} \right)^{-1} \ll 1.$$

В рамках квазиклассического приближения (6) нетрудно показать, что изотопные эффекты для КТР и теплоемкости связаны соотношением

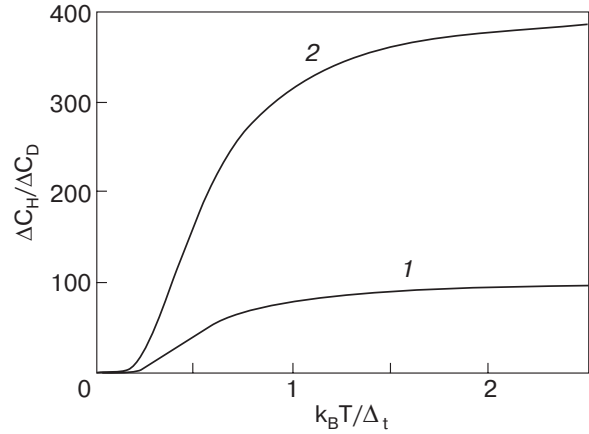


Рис. 5. Температурная зависимость при  $\Gamma = 0$  изотопного эффекта  $\Delta C_H / \Delta C_D$ :  $\Delta_t^H / \Delta_t^D = 10$  (1), 20 (2).

$$\frac{\Delta \alpha_i}{\Delta \alpha_H} \cong B \sqrt{\frac{m_i}{m_H}} \frac{\Delta C_i}{\Delta C_H},$$

где  $B$  — число порядка единицы. Таким образом, в отсутствие случайных полей указанные изотопные эффекты имеют одинаковый характер.

Из выражений (7), (8) видно, что изотопный эффект может быть весьма значительным и даже носить экспоненциальный характер. При низких температурах отношение теплоемкости и КТР для дейтерия (трития) к соответствующим величинам для водорода оказывается гораздо больше единицы, а при более высоких температурах  $k_B T \gg \Delta_t^i$  — много меньше единицы. Соответствующие температурные зависимости изотопных эффектов для теплоемкости и КТР, отражающие указанные изменения характера изотопного эффекта, показаны на рис. 5.

Изотопные эффекты для вкладов дипольных центров в диэлектрическую восприимчивость  $\Delta \epsilon_{\alpha\alpha}$  и в изменение упругих модулей не столь велики: при низких температурах  $k_B T \ll \Delta_t^i$  отношения  $\Delta \epsilon_{\alpha\alpha}^D / \Delta \epsilon_{\alpha\alpha}^H$ ,  $\Delta c_{11}^D / \Delta c_{11}^H$  и  $\Delta c_{66}^D / \Delta c_{66}^H$  оказываются порядка  $\Delta_t^H / \Delta_t^D$ , а при более высоких температурах, когда  $k_B T \gg \Delta_t^i$ , изотопный эффект мал (указанные отношения слабо отличаются от единицы).

Случайные поля с дисперсией  $\Gamma \geq \Delta_t^i$  приводят к уменьшению изотопного эффекта, так как снижается вклад туннелирования в расщепление вырожденных состояний. Наиболее заметное уменьшение эффекта происходит в температурном диапазоне  $k_B T \ll \Delta_t^i$ :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta C_H} = \frac{\Delta \epsilon_i}{\Delta \epsilon_H} = \frac{\Delta c_{11}^i}{\Delta c_{11}^H} = \frac{\Delta c_{66}^i}{\Delta c_{66}^H} \cong \exp \left\{ \frac{(\Delta_t^H)^2 - (\Delta_t^i)^2}{\Gamma^2} \right\},$$

$$\frac{\Delta\alpha_i}{\Delta\alpha_H} \cong \exp \left\{ \frac{(\Delta_t^H)^2 - (\Delta_t^i)^2}{\Gamma^2} \right\} \times \frac{\frac{\partial\Gamma}{\partial e_{A_1}} + 2\frac{\Delta_t^i}{\Gamma} \left( \frac{\partial\Delta_t^i}{\partial e_{A_1}} - \frac{\Delta_t^i}{\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial e_{A_1}} \right)}{\frac{\partial\Gamma}{\partial e_{A_1}} + 2\frac{\Delta_t^H}{\Gamma} \left( \frac{\partial\Delta_t^H}{\partial e_{A_1}} - \frac{\Delta_t^H}{\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial e_{A_1}} \right)}. \quad (9)$$

Таким образом, случайные поля в определенной степени играют ту же роль, что и температура, если  $\Gamma \geq k_B T$ .

Важно отметить, что замена протонов ионами дейтерия или трития может изменить температурные зависимости термодинамических свойств не только количественно, но и качественно. Это связано с возможностью изменения характера соотношения между параметром туннелирования и дисперсией случайных кристаллических полей при изотопном замещении. Например, для водорода при низких температурах, если  $\Gamma < \Delta_t^H$ , должна иметь место экспоненциальная температурная зависимость теплоемкости. Для туннельных же центров с ионами дейтерия или трития при тех же дисперсиях случайных полей может, в принципе, выполняться и противоположное условие:  $\Gamma > \Delta_t^i$ . В результате должна будет наблюдаться линейная температурная зависимость теплоемкости (рис. 6, а). В случае КТР переход от водорода к дейтерию и тритию наряду с изменением характера температурной зависимости допускает также изменение знака КТР (рис. 6, б).

### 6. Изотопный эффект в акустическом и электромагнитном поглощении, обусловленном дипольными центрами

Рассмотрим влияние туннельных центров на поглощение упругих или электромагнитных волн. При этом основное внимание уделим анализу изотопных эффектов, опираясь на теорию резонансного и релаксационного поглощения в конденсированных системах с двухуровневыми центрами (см., например, [19–22]).

Обоснуем возможность использования этой теории для описания поглощения в оксидных системах

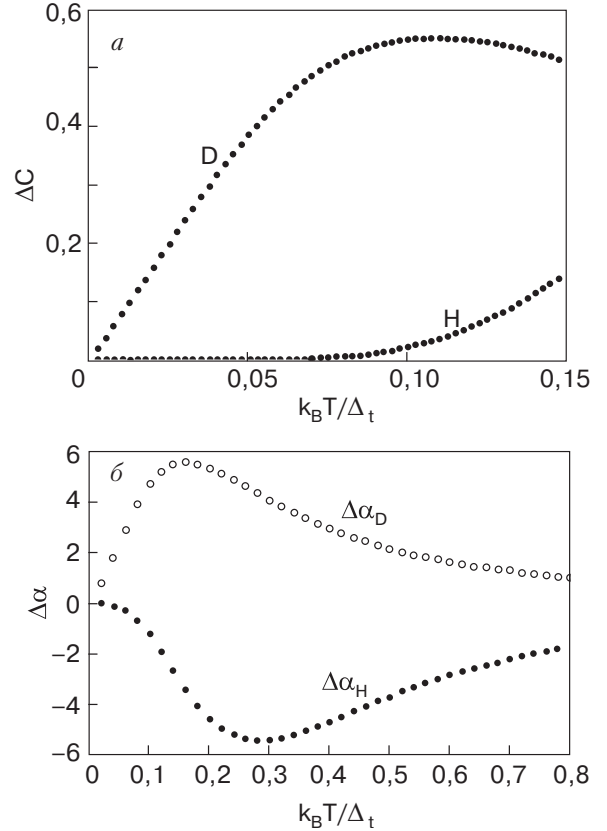


Рис. 6. а – Температурные зависимости вкладов протонных и дейтериевых дипольных центров в теплоемкость систем с заметной интенсивностью случайных полей:  $\Gamma/\Delta_t^H = 0,25$ ,  $\Delta_t^H/\Delta_t^D = 10$ . б – Температурные зависимости КТР для водорода и дейтерия, отвечающие разным знакам эффекта во всей низкотемпературной области (случай сопоставимой с параметром туннелирования для водорода дисперсии случайных полей  $\Gamma/\Delta_t^H = 0,35$ ):  $\Delta_t^H/\Delta_t^D = 5$ ,  $(\partial\Delta_t^H/\partial e_{A_1})/(\partial\Delta_t^D/\partial e_{A_1}) = 1,5$ ,  $(\partial\Gamma/\partial e_{A_1})/(\partial\Delta_t^H/\partial e_{A_1}) = -5$ .

с  $(\text{OH})^-$  центрами, рассмотрев для определенности поглощение упругих волн. Для простоты сохраним в гамильтониане (1) лишь слагаемые, описывающие взаимодействие дипольных центров со случайными кристаллическими полями  $h_1$  и  $h_2$  и соответственно деформациями типа  $(e_{xx} - e_{yy})$  и  $e_{xy}$ . После разложения указанных деформаций по плоским волнам гамильтониан системы может быть представлен в виде

$$H = H_0 + V;$$

$$H_0 = \sum_{v=j,k} \hbar\omega_v b_v^+ b_v + \sum_{s,\alpha} \left\{ \frac{1}{2} (1 - \tau_{\alpha s}^z) [h_{1\alpha s} \sigma_{\alpha s}^z + h_{2\alpha s} \sigma_{\alpha s}^x] + \frac{1}{2} (1 + \tau_{\alpha s}^z) [h_{1\alpha s} \sigma_{\alpha s}^z - \Delta_t \sigma_{\alpha s}^x] \right\}; \quad \alpha = x, y, z;$$

$$V = \sum_{s,\alpha} \sum_v \exp(ik\mathbf{R}_{\alpha s}) (b_v + b_{-v}^+) \left\{ \frac{1}{2} (1 - \tau_{\alpha s}^z) [V_1^\alpha(v) \sigma_{\alpha s}^z + V_2^\alpha(v) \sigma_{\alpha s}^x] + \frac{1}{2} (1 + \tau_{\alpha s}^z) V_1^\alpha(v) \sigma_{\alpha s}^z \right\};$$



$$V_{1,2}^z(\mathbf{k}j) = i(2\rho\omega_v\Omega)^{-1/2} \begin{cases} V_1(e_v^x k_x - e_v^y k_y) \\ V_2(e_v^x k_y + e_v^y k_x)/2 \end{cases}; \quad \sigma_{\alpha s}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_{\alpha s}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Здесь учтено, что дипольные центры имеют различные оси симметрии ( $\alpha$ ) четвертого порядка;  $\hbar\omega_v$  и  $\mathbf{e}_v$  — энергия и вектор поляризации упругой волны, принадлежащей  $j$ -й ветви спектра, с волновым вектором  $\mathbf{k}$ ;  $\rho$  — плотность;  $\sigma_{\alpha s}^z, \sigma_{\alpha s}^x, \tau_{\alpha s}^z$  — эффективные псевдоспиновые операторы 4-уровневого дипольного центра с номером  $s$ . Оператор  $\tau_{\alpha s}^z$  принимает значения  $\pm 1$ . В состояниях с  $\tau^z = 1$  дипольный центр имеет энергии  $E = \pm E_I = \pm(\Delta_t^2 + \hbar_1^2)^{1/2}$ , а состоянию с  $\tau^z = -1$  отвечают уровни энергии  $E = \pm E_{II} = \pm(\hbar_1^2 + \hbar_2^2)^{1/2}$ . Операторы  $\sigma_{\alpha s}^z, \sigma_{\alpha s}^x$  в зависимости от значения  $\tau_{\alpha s}^z$  определены в пространстве дублетных состояний с энергиями  $\pm E_I$  или  $\pm E_{II}$ .

Видно, что два дублетных состояния, отвечающие значениям  $\tau_{\alpha s}^z = \pm 1$ , не смешиваются. Благодаря этому вклад каждого из них в поглощение можно описать в рамках формализма двухуровневой модели. При этом специфика четырехуровневой системы проявляется лишь в учете кванто-

во-статистических вероятностей  $n_I = (1 + \langle \tau_{\alpha s}^z \rangle) / 2$  и  $n_{II} = (1 - \langle \tau_{\alpha s}^z \rangle) / 2$  заселения указанных состояний:

$$n_I = \text{ch} \frac{E_I}{k_B T} \left( \text{ch} \frac{E_I}{k_B T} + \text{ch} \frac{E_{II}}{k_B T} \right)^{-1}, \quad (11)$$

$$n_{II} = \text{ch} \frac{E_{II}}{k_B T} \left( \text{ch} \frac{E_I}{k_B T} + \text{ch} \frac{E_{II}}{k_B T} \right)^{-1}.$$

В частности, в относительно слабых случайных полях ( $\Gamma < \Delta_t$ ), когда изотопный эффект наиболее ярко выражен, имеем

$$n_I \cong 1 - \frac{1}{2} \text{ch}^{-2} \frac{\Delta_t}{2k_B T}, \quad n_{II} \cong \frac{1}{2} \text{ch}^{-2} \frac{\Delta_t}{2k_B T}. \quad (12)$$

Поглощение упругих волн с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и поляризацией  $j$ , обусловленное вкладами двух указанных дублетных состояний, рассматриваемых здесь, могут быть представлены в виде [22]

$$\gamma_{\mathbf{q}j}^I = n_I \text{th} \left( \frac{\omega \mathbf{q}j}{2k_B T} \right) \sum_{\alpha s} V_1^\alpha(\mathbf{q}j) V_1^\alpha(-\mathbf{q}j) \text{Im} \langle \langle \sigma_{\alpha s}^z | \sigma_{\alpha s}^z \rangle \rangle_{\omega \mathbf{q}j - i0^+},$$

$$\gamma_{\mathbf{q}j}^{II} = n_{II} \text{th} \left( \frac{\omega \mathbf{q}j}{2k_B T} \right) \sum_{\alpha s} \text{Im} \langle \langle V_1^\alpha(\mathbf{q}j) \sigma_{\alpha s}^z + V_2^\alpha(\mathbf{q}j) \sigma_{\alpha s}^x | V_1^\alpha(-\mathbf{q}j) \sigma_{\alpha s}^z + V_2^\alpha(-\mathbf{q}j) \sigma_{\alpha s}^x \rangle \rangle_{\omega \mathbf{q}j - i0^+}, \quad (13)$$

где  $\langle \langle \dots \rangle \rangle_{\omega \mathbf{q}j - i0^+}$  — фурье-образ двухвременной антикоммутаторной функции Грина.

Рассмотрим, например, поглощение поперечных (14) и продольных (15) упругих волн, распространяющихся вдоль оси  $X$  кристалла:

$$\gamma_{\mathbf{q}j}^I = 0; \quad \gamma_{\mathbf{q}j}^{II} = n_{II} \text{th} \left( \frac{\omega \mathbf{q}j}{2k_B T} \right) \frac{V_2^2 q^2}{8\rho\Omega\omega \mathbf{q}j} \sum_{zs} \text{Im} \langle \langle \sigma_{zs}^x | \sigma_{zs}^x \rangle \rangle_{\omega \mathbf{q}j - i0^+}, \quad \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} = [100], \quad \mathbf{e}_{\mathbf{q}j} = [010]; \quad (14)$$

$$\gamma_{\mathbf{q}j}^{I,II} = n_{I,II} \text{th} \left( \frac{\omega \mathbf{q}j}{2k_B T} \right) \frac{V_1^2 q^2}{2\rho\Omega\omega \mathbf{q}j} \sum_{zs} \text{Im} \langle \langle \sigma_{zs}^z | \sigma_{zs}^z \rangle \rangle_{\omega \mathbf{q}j - i0^+}, \quad \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} = [100], \quad \mathbf{e}_{\mathbf{q}j} = [100]. \quad (15)$$

Для обоих указанных типов волн вклад в примесное поглощение вносят туннельные центры лишь одного типа — с тетрагональной осью симметрии  $Z$ . Из выражения (14) видно, что затухание поперечных упругих волн обусловлено взаимодействием только с возбужденным дублетом (туннельным  $E$ -термом).

Анализ выражений (14), (15) может быть проведен аналогично тому, как это было выполнено в [19–22]. При этом в поглощении имеют место ре-

зонансные и релаксационные вклады следующего вида:

$$\gamma^{\text{res}} \sim \frac{|V|^2}{c_0} \omega g(\hbar\omega) \text{th} \frac{\hbar\omega}{k_B T}; \quad (16)$$

$$\gamma^{\text{rel}} \sim \frac{1}{c_0} \frac{|V|^2}{k_B T} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \text{ch}^{-2} \left( \frac{E}{2k_B T} \right);$$

где  $c_0$  — соответствующий упругий модуль кристалла;  $V$  — параметр, описывающий взаимодейст-

вие рассматриваемого дублета с упругими деформациями,  $\omega$  — частота излучения;  $g(E)$  — плотность состояний дипольных центров с энергией расщепления  $E$ ;  $\tau \equiv \tau(E, T)$  — время релаксации двухуровневой системы.

Рассмотрим вначале поглощение поперечных упругих волн. Поскольку расщепление туннельного  $E$ -терма, с которым только и взаимодействуют эти волны, обусловлено случайными кристаллическими полями, то изотопная зависимость как для резонансного\*, так и для релаксационного вкладов в поглощение определяется заселенностью указанного дублета  $n_{II}$ . Соответствующий изотопный эффект в поглощении упругих волн при  $\Gamma \ll \Delta_t$  описывается следующим выражением:

$$\frac{\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^i}{\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{\text{H}}} = \left( \frac{\text{ch } \frac{\Delta_t^{\text{H}}}{2k_B T}}{\text{ch } \frac{\Delta_t^i}{2k_B T}} \right)^2. \quad (17)$$

Видно, что изотопный эффект оказывается экспоненциально большим при температурах  $k_B T < \Delta_t^{\text{H}}$ , уменьшается с ростом температуры и практически исчезает при температурах  $k_B T > \Delta_t^{\text{H}}$ .

Более сложная ситуация имеет место для затухания продольных упругих волн, когда добавляется поглощение на «основном» дублете с расщеплением  $\pm \Delta_t$ :  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I = \gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I + \gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$ . При этом резонансным вкладом в  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I$  можно пренебречь, так как энергия расщепления этого дублета, обусловленная туннелированием, намного превосходит квант энергии упругой волны. Релаксационное поглощение в  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$  связано со смешиванием случайными кристаллическими полями волновых функций «основного» дублета, вследствие чего это поглощение редуцируется на величину, пропорциональную  $(\Gamma/\Delta_t)^2$ . Соотношение между  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I$  и  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$  и, как результат, величина изотопного эффекта в значительной степени определяются временами релаксации  $\tau^I(E, T)$  и  $\tau^{II}(E, T)$  рассматриваемых дублетов. Согласно [23], для  $\tau(E, T)$  в случае однофононного механизма релаксации двухуровневой системы имеем

$$\frac{1}{\tau(E, T)} = \text{const} \cdot |V|^2 \text{th}^{-1} \left( \frac{E}{2k_B T} \right) E^3 (\hbar\omega_D)^{-4}, \quad (18)$$

где  $|V|^2$  — квадрат матричного элемента, характеризующего вероятность перехода с испусканием или поглощением фонона с энергией  $E$ ;  $\omega_D$  — частота Дебая.

\* Резонансный вклад в поглощение может доминировать лишь в области очень низких температур и при сравнительно малых интенсивностях излучений, не приводящих к выравниванию заселенности уровней дипольного центра.

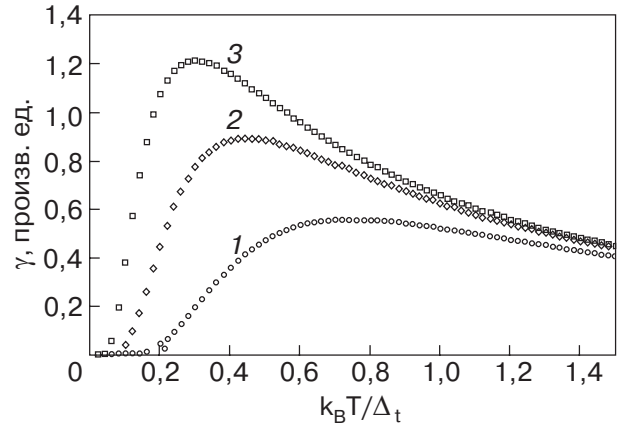


Рис. 7. Температурные зависимости вкладов протонных (1) и дейтериевых (2, 3) дипольных центров в коэффициент поглощения продольных упругих волн:  $\Delta_t^{\text{H}}/\Delta_t^{\text{D}} = 2$  (2), 4 (3);  $\Gamma/\Delta_t^{\text{H}} = 0,1$ ;  $\hbar\omega/\Delta_t^{\text{H}} = 10^{-7}$ .

Видно, что при выполнении условия  $\Gamma < \Delta_t$  время релаксации у «основного» дублета много меньше, чем у «возбужденного». Вследствие этого в релаксационном поглощении продольных упругих волн при  $\omega\tau^{II} \leq 1$  (и, соответственно,  $\omega\tau^I \ll 1$ ) доминирует вклад  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$ , так что изотопный эффект описывается таким же выражением (17), как и в случае поперечного звука. Соответствующие температурные зависимости коэффициентов поглощения представлены на рис. 7.

Рассмотрим противоположную ситуацию, когда  $\omega\tau^I \gg 1$  (а значит, и  $\omega\tau^{II} \gg 1$ ). Заметим, что если указанные условия имеют место для центров  $(\text{OH})^-$ , то они также выполняются и для центров с дейтерием или тритием. При этом вклад  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I$  может быть одного порядка с  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$  только в области температур, сопоставимых с  $\Delta_t$ , так как аргумент гиперболического косинуса в  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$  (см. выражение (12) для  $n_{II}$ ) вдвое меньше, чем в релаксационном поглощении  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I$ . Если  $\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^I > \gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{II}$ , то, как нетрудно убедиться, соответствующий изотопный эффект в поглощении описывается выражением

$$\frac{\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^i}{\gamma_{\mathbf{q}\mathbf{j}}^{\text{H}}} = \left( \frac{\text{ch } \frac{\Delta_t^{\text{H}}}{k_B T}}{\text{ch } \frac{\Delta_t^i}{k_B T}} \right)^2 \frac{\tau_{\text{H}}^I(\Delta_t^{\text{H}}, T) \left( \frac{\Delta_t^{\text{H}}}{\Delta_t^i} \right)^2}{\tau_{\text{H}}^I(\Delta_t^i, T) \left( \frac{\Delta_t^i}{\Delta_t^i} \right)^2}, \quad (19)$$

где множитель  $(\Delta_t^{\text{H}}/\Delta_t^i)^2$  обусловлен смешиванием относительно слабыми случайными полями  $h_1$  волновых функций состояний  $\pm \Delta_t$ . Видно, что и в слу-

чае  $\omega\tau \gg 1$  изотопный эффект должен резко уменьшаться с ростом температуры.

Обратимся к промежуточной ситуации, когда  $\omega\tau^I \leq 1$  и  $\omega\tau^{II} > 1$ . Предположим сначала, что указанные неравенства сохраняются при замещении водорода на дейтерий или тритий. При доминировании в коэффициентах поглощения вкладов  $\gamma_{\mathcal{Q}j}^I$  соответствующий изотопный эффект оказывается равным

$$\frac{\gamma_{\mathcal{Q}j}^i}{\gamma_{\mathcal{Q}j}^H} = \left( \frac{\text{ch } \frac{\Delta_t^H}{k_B T}}{\text{ch } \frac{\Delta_t^i}{k_B T}} \right)^2 \frac{\tau_i^I(\Delta_t^i, T) \left( \frac{\Delta_t^H}{\Delta_t^i} \right)^2}{\tau_H^I(\Delta_t^H, T) \left( \frac{\Delta_t^H}{\Delta_t^i} \right)} = \left( \frac{\text{ch } \frac{\Delta_t^H}{k_B T}}{\text{ch } \frac{\Delta_t^i}{k_B T}} \right)^2 \frac{\text{th } \frac{\Delta_t^i}{k_B T}}{\text{th } \frac{\Delta_t^H}{k_B T}} \left( \frac{\Delta_t^H}{\Delta_t^i} \right)^5. \quad (20)$$

Видно, что в температурном интервале  $k_B T \geq \Delta_t^H$  также может наблюдаться заметный изотопный эффект.

Рассмотрим теперь промежуточную ситуацию с  $\omega\tau^{II} > 1$  в поглощении упругих волн, принимая во внимание, что может иметь место качественно раз-

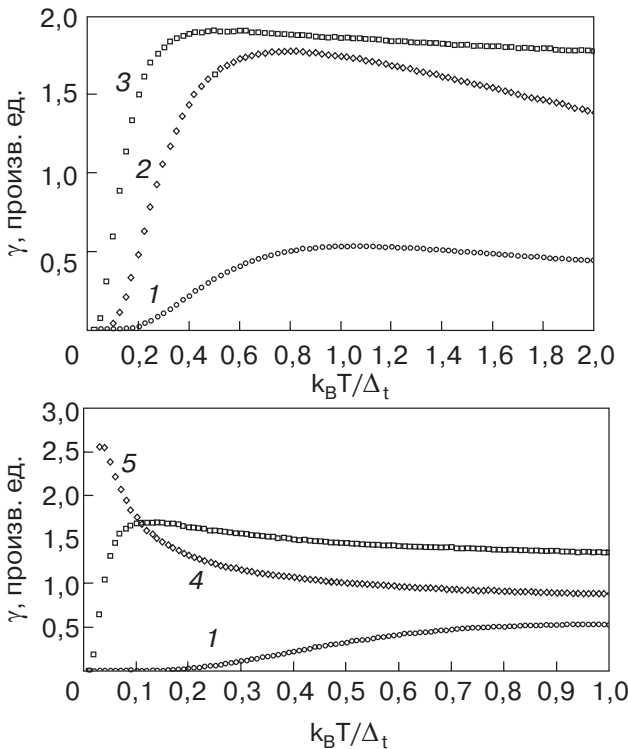


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента поглощения упругих волн:  $\Delta_t^H / \Delta_t^D = 2$  (2), 4 (3), 10 (4), 20 (5);  $\hbar\omega / \Delta_t^H = 10^{-4}$ ,  $\Gamma / \Delta_t^H = 0,1$  (кривая 1 — вклад протонных дипольных центров).

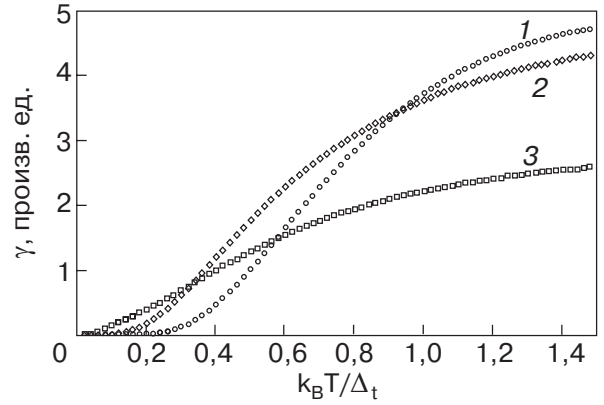


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициента поглощения упругих волн:  $\Delta_t^H / \Delta_t^D = 2$  (2), 4 (3);  $\hbar\omega / \Delta_t^H = 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $\Gamma / \Delta_t^H = 0,75$  (кривая 1 — вклад протонных дипольных центров).

личное поведение величин  $\omega\tau$  и  $\Gamma / \Delta_t$  для  $(\text{OH})^-$  и  $(\text{OD})^-$ ,  $(\text{OT})^-$  центров; например,  $\omega\tau_H^I \leq 1$ , а  $\omega\tau_i^I > 1$  (или  $\Gamma / \Delta_t^H < 1$ , а  $\Gamma / \Delta_t^i < 1$ ). Рассчитанные для таких случаев температурные зависимости коэффициентов поглощения в кристаллах с центрами  $(\text{OH})^-$  и  $(\text{OD})^-$ ,  $(\text{OT})^-$  представлены на рис. 8.

Таким образом, изотопный эффект оказывается значительным в достаточно широких температурных интервалах. При этом характер самого поглощения может изменяться со сменой определенных частотных и температурных интервалов. Границы этих интервалов определяются условиями заселенности возбужденных состояний и соотношением между частотой излучения и временем релаксации центров с ориентационным вырождением.

Более полный анализ изотопного эффекта в поглощении упругих и электромагнитных волн, принимающий во внимание многофононные процессы релаксации или наличие больших случайных полей с дисперсией  $\Gamma$ , сравнимой или превосходящей параметр туннелирования  $\Delta_t$ , выходит за рамки настоящей работы. Здесь отметим лишь возможность изменения характера изотопного эффекта с ростом дисперсии случайных полей (см. рис. 9).

**Заключение**

Таким образом, установлено, что ориентационно вырожденные дипольные центры значительно изменяют свойства оксидов. В частности, вклад этих центров в низкотемпературную теплоемкость может оказаться весьма существенным вне зависимости от того, будет ли это обычная аномалия Шоттки или линейное изменение теплоемкости с температурой, характерное для стекольных систем. Предсказана возможность аномального поведения КТР оксида —

отрицательный вклад дипольных центров в суммарный эффект. Температурная зависимость вкладов дипольных центров в упругие константы и диэлектрическую восприимчивость также может быть необычной: этот вклад может увеличиться как  $\ln T$  при уменьшении температуры.

Показано, что изотопное замещение протонов может значительно изменить вклад дипольных центров в низкотемпературные термодинамические свойства оксидов и коэффициенты поглощения упругих и электромагнитных волн. Температурные зависимости этих изотопных эффектов могут быть аномальными: вплоть до изменения характера эффекта с температурой.

Наши результаты демонстрируют, что результаты изучения низкотемпературных свойств рассматриваемых дипольных центров в кристалле могут дать существенную информацию, важную для понимания природы состояний и динамики протонов в оксидах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 04-03-32377).

1. T. Schober, *Solid State Ionics* **162–163**, 277 (2003).
2. H. Iwahara, *Solid State Ionics* **125**, 271 (1999).
3. K.D. Kruer, *Solid State Ionics* **125**, 285 (1999).
4. M. Cherry, M.S. Islam, and J.D. Gale, et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 14614 (1995).
5. S. Matsuo, H. Yugami, and M. Ishigame, *Phys. Rev.* **B64**, 024302-1 (2001).
6. A.Ya. Fishman, V.Ya. Mitrofanov, and V.I. Tsidilkovski, *Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **83**, 133 (2006)
7. I. Kuskovsky, B.S. Lim, and A.S. Novick, *Phys. Rev.* **B60**, R3713 (1999).
8. A.S. Novick, *Solid State Ionics* **136–137**, 1307 (2000).
9. V.I. Tsidilkovski, *Solid State Ionics* **162–163**, 47 (2003).
10. W. Munch, K.D. Kruer, G. Seifert, and J. Maier, *Solid State Ionics* **136–137**, 183 (2000).
11. M.E. Bjorketun, P.G. Sundell, G. Wahnstrom, and D. Engberg, *Solid State Ionics* 2005, **176**, 3035.
12. G.A. Gehring and K.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1 (1975).
13. Ю.А. Фрейман, *ФНТ* **9**, 657 (1983).
14. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii,

- S. Morissa, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003).
15. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, A.V. Soldatov, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 100 (2000).
16. М.А. Иванов, А.Я. Фишман, *ФТТ* **27**, 1334 (1985).
17. М.И. Багацкий, М.А. Иванов, В.Г. Манжелий, П.И. Муромцев, И.Я. Минчина, *ФНТ* **18**, 1142 (1992).
18. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика (Нерелятивистская теория)*, Наука, Москва (1974).
19. J.Z. Jacle, *Physik* **257**, 212 (1972).
20. С.В. Малеев, *ЖЭТФ* **79**, 1995 (1980).
21. В.Л. Гуревич, Д.А. Паршин, *ЖЭТФ* **83**, 2301 (1982).
22. М.А. Иванов, А.Я. Фишман, *ФТТ* **20**, 2148 (1978).
23. R. Orbach and H.J. Stapleton, *Electron Spin-Lattice Relaxation. Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum Press, N. Y. (1972), p. 121.

### Low-temperature properties of orientationally degenerated $(\text{OH})^-$ centers in proton-conducting oxides

M.A. Ivanov, A.Ya. Fishman, and V.I. Tsidilkovski

It is shown that the proton-associated dipole centers  $(\text{OH})^-$  can provide glasslike low-temperature properties of  $\text{ABO}_{3-y}$  oxides doped with cations of lower valence. These properties result from the splitting of the orientationally degenerated states of the  $(\text{OH})^-$  centers by proton tunneling and random crystal fields. It is found that the substitution of hydrogen by deuterium or tritium leads to large and abnormal isotope effects for the contributions of degenerated centers to thermodynamic properties and absorption of elastic and electromagnetic waves.

PACS: 61.72.Bb Theories and models of crystal defects.

Keywords: proton-conducting oxides, proton-associated dipole centers, orientationally degenerated, isotope H/D/T effects, glasslike low-temperature properties.