

К ТЕОРИИ ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ ПРИ УЛЬТРАНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. Каган, Л. А. Максимов, И. Я. Полищук*

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 января 1999 г.

Исследована температурная и частотная зависимости скорости ядерной релаксации в диэлектрических стеклах. Показано, что при низких и ультранизких температурах ядерная релаксация обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра с флуктуациями электрического поля, создаваемыми дипольными моментами двухуровневых систем. Флуктуации этого поля могут быть связаны либо с фононной релаксацией, либо обусловлены только диполь-дипольным взаимодействием между двухуровневыми системами. Показано, что с понижением температуры второй механизм релаксации становится доминирующим. Получены выражения для температуры и частоты кроссовера между различными режимами ядерной релаксации. Обсуждается возможность экспериментального подтверждения полученных результатов.

1. Более 25 лет назад Целлер и Поль [1] экспериментально показали, что при температурах ниже 1 К диэлектрические стекла демонстрируют универсальное аномальное поведение теплоемкости и теплопроводности по сравнению с их кристаллическими двойниками. Для объяснения этих аномалий в работах [2] была выдвинута гипотеза о существовании в таких стеклах дополнительных (к фононам) степеней свободы, феноменологически описываемых в рамках модели невзаимодействующих двухуровневых туннельных систем (ДУС). В той модели изолированная двухуровневая система описывается стандартным псевдоспиновым гамильтонианом

$$h = -\Delta S^z - \Delta_0 S^x, \quad (1)$$

при этом расстройка уровней Δ и туннельная амплитуда перехода Δ_0 отвечают функции распределения

$$P(\Delta, \Delta_0) = \bar{P}/\Delta_0. \quad (2)$$

Эта модель диэлектрического стекла позволила удовлетворительно объяснить экспериментальные результаты в области температур ниже 1 К, вплоть до 100 мК [3], [4]. Так, например, в этой области температур экспериментально исследовались релаксационные свойства тепловых двухуровневых систем с параметрами

$$\Delta \simeq \Delta_0 \simeq T, \quad (3)$$

концентрация которых равна

$$c_T = a^3 (\bar{P}T), \quad (4)$$

*E-mail: iyp@lkv.kiae.su

где a — межатомное расстояние. Для скорости продольной релаксации двухуровневых систем (обратного времени жизни) была выявлена зависимость [4]

$$\tau_{ph}^{-1} = U_0 (T/v)^3, \quad (5)$$

связанная с однофононной релаксацией, при этом

$$U_0 = \frac{\gamma^2}{\rho v^2}, \quad (6)$$

γ — константа деформационного взаимодействия между ДУС и фононами, ρ и v — соответственно плотность и скорость звука в стекле. Обратим внимание на то, что для всех известных диэлектрических стекол эмпирически установлено, что

$$\bar{P}U_0 \ll 1. \quad (7)$$

Взаимодействие ДУС с фононами обуславливает косвенное взаимодействие между двухуровневыми системами, которое может быть записано в виде (см., например, [5])

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij} U(R_{ij}) S_i^z S_j^z, \quad U(R_{ij}) = \frac{U_0}{R_{ij}^3}. \quad (8)$$

Первые систематические экспериментальные исследования, указывающие на важность учета этого взаимодействия, начали проводиться в 1976 г. [3]. Именно диполь-дипольный характер этого взаимодействия и связанная с ним спектральная диффузия между двухуровневыми системами [6] позволили объяснить экспериментально найденную квадратичную температурную зависимость для скорости поперечной релаксации:

$$\tau_2^{-1} \sim T^2. \quad (9)$$

2. Долгое время считалось, что спектральная диффузия есть единственное проявление взаимодействия между двухуровневыми системами [7], и открытым оставался вопрос, в какой мере свойства диэлектрических стекол при ультранизких температурах обусловлены именно диполь-дипольным взаимодействием. На возможную определяющую роль этого взаимодействия в формировании универсальных свойств стекол указывалось в работах [8, 9].

Наиболее последовательно влияние диполь-дипольного взаимодействия на свойства диэлектрических стекол при ультранизких температурах было исследовано в цикле работ [10–12]. В этих работах было показано, что в диэлектрических стеклах из-за диполь-дипольного взаимодействия между ДУС возникает новый класс коллективных низкоэнергетических возбуждений, которые и обуславливают релаксационные свойства стекол при ультранизких температурах. Этот класс возбуждений связан с переходами в парах двухуровневых систем, имеющих параметры близкие к тепловым (3), энергия возбуждения которых есть $E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2} \simeq T$, причем сами переходы обусловлены взаимодействием (8).

Любая пара двухуровневых систем может, вообще говоря, находиться в одном из четырех состояний: $(+-)$, $(-+)$, $(++)$, $(--)$. При этом знаки $+$ и $-$ соответствуют возбужденному и основному состояниям. Амплитуда перехода между состояниями, принадлежащими флип-флоп-конфигурации, т. е. между состояниями $(+-)$, $(-+)$, дается выражением [10]

$$\Delta_{0p}(R) \approx \frac{U_0}{R^3} \frac{\Delta_0 \Delta'_0}{EE'}. \quad (10)$$

Как показано в работах [10–12], если

$$U_0/R^3 \ll T, \quad (11)$$

то вероятность перехода между состояниями флип-флоп-конфигурации много больше, чем вероятность перехода из этих состояний в любое из оставшихся двух состояний (++) , (--) . Поэтому можно считать, что при выполнении условия (11) переходы в парах двухуровневых систем происходят только между состояниями конфигурации флип-флоп, а энергия перехода есть $\Delta_p = |E - E'|$. Таким образом, пара тепловых ДУС, для которых выполняется условие (11), по существу представляет собой двухуровневую систему, описываемую гамильтонианом (1) с параметрами Δ_p и Δ_{0p} . Важную роль в релаксационных процессах играют так называемые резонансные пары, для которых

$$\Delta_p \leq \Delta_{0p} \approx \Delta_* = T (\overline{P}U_0)^2.$$

Концентрация таких резонансных пар равна [10]

$$c_* = c_T (\overline{P}U_0) \ll c_T, \quad (12)$$

а скорость релаксации

$$\tau_*^{-1} \approx \Delta_* = T (\overline{P}U_0)^2. \quad (13)$$

Отметим, что характерный размер резонансных пар R_* по порядку величины таков, что

$$R_* = ac_*^{-1/3}. \quad (14)$$

Важно отметить, что из-за взаимодействия с фононами когерентная связь между двухуровневыми системами, принадлежащими одной резонансной паре, разрушается. По этой причине, как показано в [10], концепция резонансной пары, рассматриваемой как носитель элементарного возбуждения, теряет смысл при температуре

$$T > T_0 = (\overline{P}U_0) \sqrt{v^3/U_0}, \quad (15)$$

при которой $\tau_{ph}^{-1} = \tau_*^{-1}$. Существенно, что при $T < T_0$

$$\tau_* < \tau_{ph}.$$

Несмотря на то что учет релаксации резонансных пар позволил понять особенности поведения диэлектрических стекол при ультранизких температурах (например, объяснить линейную температурную зависимость коэффициента внутреннего трения [10] и скорости потери фазовой памяти [12]), в некоторых работах фундаментальная роль диполь-дипольного взаимодействия в формировании универсальных свойств стекол при ультранизких температурах все еще продолжает ставиться под сомнение [13, 14]. В связи с этим, на наш взгляд, актуальным является выявление альтернативных к известным свойств диэлектрических стекол, которые бы определялись, главным образом, релаксацией резонансных пар.

3. Исследование релаксации ядер, имеющих квадрупольный электрический момент, в диэлектрических стеклах во внешних магнитных полях при низких температурах имеет более чем двадцатилетнюю историю [15–17]. При низких температурах спин-решеточная релаксация ($\sim T^7$) оказывается подавленной на фоне релаксации, связанной с наличием у ядра квадрупольного момента, когда релаксация ядерных спинов обусловлена их взаимодействием с дипольными моментами двухуровневых систем ($\sim T^3$ или T). Находясь во внешнем магнитном поле, спин ядра релаксирует во флуктуирующем электрическом поле, создаваемом дипольными моментами окружающих двухуровневых систем. В зависимости от того, флуктуирует тепловая двухуровневая система за счет фононной релаксации или как составляющая резонансной пары, будут наблюдаться различные температурные, временные и частотные характеристики ядерной релаксации, экспериментальное исследование которых позволит судить о роли диполь-дипольного взаимодействия в формировании динамических свойств диэлектрических стекол.

Для начала не будем конкретизировать механизм релаксации двухуровневых систем. Если пренебречь анизотропией, энергия квадруполь-дипольного взаимодействия между ядром и ДУС, находящейся от него на расстоянии R , имеет вид

$$E = A/R^4, \quad (16)$$

где A — константа взаимодействия. Заметим, что в случае, когда ДУС релаксирует в составе резонансной пары, под R будем понимать расстояние от ядра до ближайшей двухуровневой системы из этой резонансной пары.

Предположим, что изучается ядерный переход между уровнями, разделенными энергетическим интервалом ω . Известно, что в зависящем от времени внешнем поле $E(t)$ вероятность такого перехода пропорциональна соответствующей фурье-компоненте от коррелятора $\langle E(t)E(0) \rangle$. В нашем случае временная зависимость поля (16) связана с флуктуациями дипольных моментов двухуровневых систем. По порядку величины характерное время корреляции τ этих флуктуаций совпадает соответственно с одним из времен (5), (13). Поэтому скорость релаксации ядра, находящегося на расстоянии R от двухуровневой системы равна [18]

$$\Gamma_R = \left(\frac{A}{R^4} \right)^2 \frac{\tau^{-1}}{\tau^{-2} + \omega^2} = \left(\frac{a}{R} \right)^8 \left(\frac{A}{a^4} \right)^2 \frac{\tau^{-1}}{\tau^{-2} + \omega^2} = \left(\frac{a}{R} \right)^8 \Gamma_a, \quad (17)$$

причем

$$\Gamma_a = \left(\frac{A}{a^4} \right)^2 \frac{\tau^{-1}}{\tau^{-2} + \omega^2}. \quad (18)$$

Если сначала проекция магнитного момента ядра на некоторую ось равнялась M_0 , то за счет взаимодействия с флуктуирующей двухуровневой системой, находящейся на расстоянии R от ядра, временная эволюция этой проекции определяется выражением

$$M = M_0 \exp(-t\Gamma_R). \quad (19)$$

Вследствие короткодействующего характера квадруполь-дипольного взаимодействия (16), релаксация ядра полностью определяется одной, ближайшей к ядру, ДУС. Вероятность $W(R)$ того, что ближайшая к ядру флуктуирующая двухуровневая система находится в узле R , равна

$$W(R) = c \exp \left[- \left(R/R_c \right)^3 \right], \quad R_c = ac^{-1/3}, \quad (20)$$

где c — соответственно, совпадает либо с c_T , либо с c_* . Поэтому, усредняя (19) по конфигурации ДУС вокруг ядра, получим

$$\bar{M}(t) = M_0 \sum_R W(R) \exp(-t\Gamma_R). \quad (21)$$

Перепишем соотношение (21) в виде

$$\bar{M}(t) - M_0 = -M_0 c \sum_R \exp \left[- \left(\frac{R}{R_c} \right)^3 \right] \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{R_t}{R} \right)^8 \right] \right\}, \quad R_t = a(t\Gamma_a)^{1/8}. \quad (22)$$

Рассмотрим поведение $\bar{M}(t)$ на разных масштабах времен. При малых временах $t \ll \ll \Gamma_a^{-1}$ (см. (18)) релаксируют ядра, имеющие флуктуирующую двухуровневую систему на одном из ближайших узлов. Тогда из (22) получаем, что

$$\bar{M}(t) \simeq M_0 \exp(-t\gamma_1), \quad (23)$$

при этом

$$\gamma_1 = zc\Gamma_a, \quad (24)$$

а z — число ближайших соседей. Благодаря медленности низкотемпературной релаксации этап малых времен представляется весьма существенным.

В случае промежуточных времен, удовлетворяющих условию

$$a \ll R_t \ll R_c, \quad (25)$$

релаксируют ядра, у которых ближайшая флуктуирующая двухуровневая система находится на расстоянии $R \simeq R_t$.

Пренебрегая в (22) первым множителем под знаком суммы и заменяя сумму на интеграл, находим

$$\bar{M}(t) \simeq M_0 \exp \left[-(t\gamma_2)^{3/8} \right], \quad (26)$$

где

$$\gamma_2 = c^{8/3}\Gamma_a = c^{5/3}\gamma_1 \ll \gamma_1. \quad (27)$$

И, наконец, в случае больших времен, когда

$$R_c \ll R_t, \quad (28)$$

переходя в (21) от суммирования к интегрированию, получим

$$\bar{M}(t) \simeq M_0 c \frac{4\pi}{a^3} \int R^2 dR \exp \left[- \left(\frac{R_t}{R} \right)^8 - \left(\frac{R}{R_c} \right)^3 \right]. \quad (29)$$

Из этой формулы следует, что в рассматриваемом интервале времен релаксируют ядра, которые благодаря пространственной неоднородности конфигурации подсистемы имеют ближайшую флуктуирующую ДУС на расстоянии

$$R = R_t^{8/11} R_c^{3/11} \gg R_c.$$

Оценка интеграла (29) методом перевала дает

$$\overline{M}(t) \simeq M_0 \exp \left[-(t\gamma_2)^{3/11} \right]. \quad (30)$$

Обратим внимание на то, что, как и в случае промежуточных времен (26), релаксация не носит простой экспоненциальный характер и происходит существенно медленнее, чем при малых временах.

4. Перейдем теперь к анализу полученных зависимостей в двух следующих случаях:

1) ядерная релаксация обусловлена однофононной флуктуацией всех тепловых двухуровневых систем;

2) ядерная релаксация обусловлена флуктуацией только тепловых двухуровневых систем, входящих в резонансные пары.

Таким образом, в выражения (24) и (27) в первом случае вместо τ и c следует подставить соответственно τ_{ph} и c_T (см. (5) и (4)), во втором случае — τ_* и c_* (см. (12) и (13)). Для дальнейшего анализа заметим, что в диэлектрических стеклах численные значения τ_{ph} и τ_* таковы, что для характерных значений радиочастот, для которых обычно ставятся эксперименты по ядерному резонансу, выполняется соотношение

$$1 \ll \omega\tau_* \ll \omega\tau_{ph} \quad (31)$$

и величина (18) равна

$$\Gamma_a = \left(\frac{A}{a^4\omega} \right)^2 \tau^{-1}.$$

Пусть характерные времена таковы, что $t \ll (\Gamma_a^*)^{-1}$. Тогда ядерная релаксация идет по экспоненциальному закону (23), (24). При этом в первом случае, когда ядерная релаксация стимулирована флуктуациями тепловых двухуровневых систем, получаем

$$\gamma_1^{ph} = c_T \Gamma_a^{ph} = (\overline{PT}) \left(\frac{A}{a^4\omega} \right)^2 \tau_{ph}^{-1} \sim T^4, \quad (32)$$

в то время как во втором случае, когда ядерная релаксация связана с резонансными парами,

$$\gamma_1^* = c_* \Gamma_a^* = (\overline{PT})(\overline{PU}_0) \left(\frac{A}{a^4\omega} \right)^2 \tau_*^{-1} \sim T^2. \quad (33)$$

Сравнение (32) и (33) показывает, что $\gamma_1^{ph} = \gamma_1^*$ при температуре

$$T' = (\overline{PU}_0)^{3/2} \sqrt{\frac{v^3}{U_0}} = (\overline{PU}_0)^{1/2} T_0. \quad (34)$$

Таким образом, при температуре $T > T'$ ядра релаксируют на тепловых ДУС, в противоположном случае $T < T'$ ядра релаксируют на резонансных парах. Обратим внимание на то, что именно при температуре T' происходит кроссовер в скорости продольной и поперечной релаксации ДУС [10, 12].

Аналогично исследуются случаи больших времен (см. (26) и (30)). Когда

$$t \gg (\Gamma_a^{ph})^{-1}, \quad (35)$$

получаем

$$\gamma_2^{ph} = c_T^{8/3} \Gamma_a^{ph} = (\overline{PT})^{8/3} \left(\frac{A}{a^4 \omega} \right)^2 \tau_{ph}^{-1} \sim T^{17/3}, \quad (36)$$

в то время как

$$\gamma_2^* = c_*^{8/3} \Gamma_a^* = [(\overline{PT})(\overline{PU}_0)]^{8/3} \left(\frac{A}{a^4 \omega} \right)^2 \tau_*^{-1} \sim T^{11/3}. \quad (37)$$

Сравнивая (36) и (37), получаем, что $\gamma_2^{ph} = \gamma_2^*$ при температуре

$$T'' = (\overline{PU}_0)^{5/6} T' < T', \quad (38)$$

и, таким образом, при температуре $T > T''$ ядра релаксируют на тепловых двухуровневых системах, в противоположном случае при $T < T''$ ядра релаксируют на резонансных парах. Обратим внимание на то, что в случае (35) кроссовер в скорости ядерной релаксации наступает при температуре T'' более низкой, чем T' . Заметим также, что во временном интервале

$$(\Gamma^*)^{-1} < t < (\Gamma^{ph})^{-1}$$

между собой конкурируют γ_1^{ph} и γ_2^* .

Для полноты рассмотрим трудно реализуемый случай низких частот, когда

$$\omega \tau_* \ll 1 \ll \omega \tau_{ph}. \quad (39)$$

Времена релаксации с понижением температуры возрастают, и первое условие в (39) фактически накладывает на температуру ограничение снизу:

$$T_\omega = \frac{\omega}{(\overline{PU}_0)^2} < T, \quad (40)$$

когда ядерная релаксация все еще может быть стимулирована резонансной парой. Таким образом, при достаточно низкой частоте в случае малых времен имеем

$$\gamma_1^{**} = c_* \left(\frac{A}{a^4} \right)^2 \frac{1}{\tau_*^{-1}} \sim T^0 \quad (41)$$

и скорость ядерной релаксации не зависит от температуры, пока $\gamma_1^{**} \geq \gamma_1^{ph}$. Если это условие выполнено при $T = T_\omega$, то оно сохранится с повышением температуры вплоть до температуры

$$T'_{\omega} = \frac{1}{(\overline{PU}_0)} \sqrt{\omega T'} = \sqrt{\frac{\omega T_0}{(\overline{PU}_0)^{3/2}}} = \sqrt{T_{\omega} T'} \quad (42)$$

(для γ_1^{ph} см. выражение (32)). Это выражение имеет смысл, пока

$$T_{\omega} \leq T', \quad \omega < \omega'_* = T'(\overline{PU}_0)^2 = T_0(\overline{PU}_0)^{5/2}. \quad (43)$$

При больших временах имеем

$$\gamma_2^{**} = c_*^{8/3} \left(\frac{A}{a^4} \right)^2 \frac{1}{\tau_*^{-1}} \sim T^{5/3}.$$

Напомним, что резонансные пары определяют релаксацию при больших временах, если $\gamma_2^{**} \geq \gamma_2^{ph}$. Оценки (42), (43) при этом заменяются на

$$T''_{\omega} = T'_{\omega} (\overline{PU}_0)^{5/12} = (\overline{PU}_0)^{5/12} \sqrt{T_{\omega} T'}, \\ T_{\omega} \leq (\overline{PU}_0)^{5/24} T', \quad \omega < \omega''_* = T'(\overline{PU}_0)^{2+5/24} = T_0(\overline{PU}_0)^{2.7}.$$

5. Для наиболее исследованных диэлектрических стекол, таких как SiO_2 , характерной областью температур, в которой следует ожидать смену релаксационного механизма, является $T < 100$ мК. Для таких температур проведенные численные оценки показывают, что скорость ядерной релаксации оказывается порядка 10^{-6} с $^{-1}$.

Более подходящими объектами, в которых может наблюдаться смена механизма ядерной релаксации, являются смешанные кристаллы $\text{KBg}_{1-x}\text{KCN}_x$ — соединения, которые в последнее время широко исследуются как системы, довольно адекватно моделирующие свойства диэлектрических стекол в области низких температур. Проведенные оценки показывают, что в таких системах пороговая температура T_0 (см. (15)), при которой когерентная связь между двухуровневыми системами резонансной пары еще не разрушается фононами, превышает 1 К. Для таких температур в указанных смешанных кристаллах скорость ядерной релаксации может достигать значений 10^{-4} – 10^{-3} с $^{-1}$. Заметим, что по порядку величины такие скорости ядерной релаксации экспериментально регистрировались в аморфном As_2S_3 [19]. Обратим внимание на то, что для этого соединения в области температур вблизи 10 К для скорости ядерной релаксации была обнаружена степенная температурная зависимость T^{α} , причем было установлено, что $1 \leq \alpha \leq 2$. Это находится в явном противоречии с предположением о фононном механизме ядерной релаксации (32), но может свидетельствовать в пользу предложенного в данной работе механизма бесфононной ядерной релаксации (33). Однако существование когерентной связи между двухуровневыми системами в этой области температур не является бесспорным и требует отдельного исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-16729), Программы Министерства образования РФ в области фундаментального естествознания (грант 97-0-14.0-80) и международного фонда INTAS.

Литература

1. R. C. Zeller and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).
2. P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972). W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
3. S. Hunklinger and A. K. Raychaudhari, *Prog. Low Temp. Phys.* **9**, 267 (1986).
4. W. A. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 1657 (1987).
5. J. Joffrin and A. Levelut, *J. de Phys.* **36**, 811 (1975).
6. J. L. Black and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **16**, 2819 (1968).
7. D. Osheroff, S. Rogge, and D. Natelson, *Czechsl. J. Phys.* **46**, Suppl. S6, 3295 (1996).
8. M. V. Klein, B. Fischer, A. C. Anderson, and P. J. Anthony, *Phys. Rev. B* **34**, 5887 (1978).
9. C. C. Yu, *Phys. Rev. B* **32**, 4220 (1988).
10. А. Л. Бурин, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **106**, 633 (1994).
11. А. Л. Бурин, Л. А. Максимов, И. Я. Полищук, *Письма в ЖЭТФ* **49**, 680 (1989).
12. A. L. Burin, Yu. Kagan, L. A. Maksimov, and I. Ya. Polishchuk, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2945 (1998).
13. B. I. White, Jr. and R. O. Pohl, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4437 (1995).
14. S. N. Coppersmith, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2315 (1991).
15. M. Rubinstein and P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* **9**, 4258 (1974).
16. O. Kanert, J. Steinert, H. Jain, and K. J. Ngai, *J. Non-Cryst. Sol.* **131**, 1001 (1991).
17. F. Devreux and L. Malier, *Phys. Rev. B* **51**, 11344 (1995).
18. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
19. J. Szeftel and H. Alloul, *J. Non-Cryst. Sol.* **29**, 253 (1978).