

超离子玻璃中的超声吸收理论

王养璞 金其淑

(苏州大学物理系)

1987 年 7 月 4 日收到

本文依据红外发散理论讨论超离子玻璃中无序引起的多体相互作用所导致的红外发散响应。在研究新的弛豫机制的基础上,修正了滞弹性应变的速率方程,并利用玻耳兹曼叠加原理,导出具有红外发散的超声吸收公式。由此导出超声吸收与频率的 ω^n 关系和表观激活能。这些都与超离子玻璃 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 的实验数据符合。

一、引言

近几年来,对超离子玻璃的研究正深入其微观机制。人们试图探讨其无序结构是怎样影响快离子动力学。已经用了多种不同的技术如 X 射线衍射^[1]、电导率测量^[2]、核磁共振^[3]、喇曼散射^[4]和超声吸收测量等研究引入碘化银成份到硼酸银玻璃的无规网络中所发生的变化。一般认为^[5]: 超离子硼酸玻璃 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 是由作为基体的二元成份 $\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 和能在基体内以连通的畸变四面体形式存在的 AgI 的混合物。Carini 等人做了大量的超声测量并讨论了吸收峰的微观起因^[6]。他们的看法是: 因为超离子玻璃的内耗峰值比普通玻璃的至少大一个数量级,说明它的弛豫机制不是无规网络的结构缺陷弛豫,而是迁动 Ag^+ 的热激活短程扩散;它们由 Ag^+ 的平均跳跃距离随 AgI 浓度线性地增加,基本上与 Ag_2O 的浓度无关。指出 AgI 中分离出的 Ag^+ 仅细微地影响硼酸银玻璃的无规网络。推断出在高浓度 ($x \geq 0.3$) 下, AgI 可形成畸变的亚晶格结构。在这些看法的基础上,我们提出了超离子玻璃的新的弛豫机制和具有红外发散的超声吸收理论。他们从测得的超声吸收强烈地依赖其中碘化银成份 (n 保持不变)或氧化银成份 (x 保持不变)的增加而增加,认为存在两种类型的 Ag^+ 的贡献: 一种来自碘的领域,一种来自硼酸盐的无规网络。我们认为,如果仅有硼酸银成份的玻璃是不会有如此高的吸收峰的,所以不论迁动的 Ag^+ 可能来源于何处,只有那些在多孔道连通的畸变四面体位置上迁动的 Ag^+ , 才会对超离子玻璃的超声吸收作主要贡献。从这种意义上说,就只要考虑一种类型迁动的 Ag^+ 。而且,由于无序引起的多体相互作用将使弛豫机制发生变化,导致关联态的低能激发的红外发散响应^[7], 这才是超声吸收峰增宽和不对称性的真正起因。我们修正了滞弹性应变的速率方程,导得了普适的超声吸收公式。由此推得的超声吸收的温度谱和频率谱,以及表观激活能等均得到实验的证实。

二、具有红外发散的超声吸收理论

在超离子玻璃中, Ag^+ 短程扩散引起的滞弹性弛豫,可看作弹性偶极子在超声应力

作用下的重新取向排列过程。存在弹性偶极子时应变的变化为^[8]

$$\varepsilon_{ij}^d - \varepsilon_{ij}^0 = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} c_p,$$

式中 $\varepsilon_{ij}^d, \varepsilon_{ij}^0$ 分别表示畸变的 AgI 亚晶格中存在或不存在弹性偶极子时应变张量的分量, $\lambda_{ij}^{(p)}$ 为描述弹性偶极子的二阶张量, c_p 为取向 p 的偶极子的摩尔数, n_d 为偶极子可能的等价取向数。为简单起见, 考虑单轴应力情况。设量 $(c - \bar{c})$ 表示应力方向的弹性偶极子摩尔浓度与平均摩尔浓度的偏差。它可看作内参量, 随偶极子的重新取向排列而变化。由于滞弹性应变 $\delta\varepsilon$ 正比于内参量, 因此应变的弛豫规律为

$$\frac{d(\delta\varepsilon)}{dt} = -\frac{\delta\varepsilon - \delta\varepsilon_0}{\tau}. \quad (1)$$

这里应变的弛豫是统计性质的现象。 $\delta\varepsilon_0$ 表示在瞬间应力下假想已达到稳态时滞弹性应变的弛豫量, τ 为滞弹性弛豫时间。若不考虑多体相互作用, τ 为常数 τ_0 。于是由速率方程 (1) 可得 Debye 型内耗公式^[8]。但它与实验测得的超离子玻璃的宽带不对称吸收峰相差甚远, 这说明 Debye 弛豫机制需要修正。因为超离子玻璃中扩散的 Ag^+ 间存在着排斥的相互作用, 而 Ag^+ 和它们无规分布的、补偿的空位之间存在着吸引的相互作用, 这些由无序引起的多体相互作用会导致单粒子隧道跃迁或位形隧道跃迁, 形成关联态及其低能激发和去激发。使滞弹性弛豫机制发生变化, 不仅有热激活的 Ag^+ 在双势阱位置上的一种跃迁 (设想实现双势阱的一种可能是畸变的四面体亚晶格 AgI 中 Ag^+ 的相邻位置的势), 或低温下的声子助隧道跃迁, 还有上述两种非热激活隧道跃迁。 Ag^+ 跃迁时势的突然变化会引起一系列关联态的低能激发和去激发, 出现红外发散响应。具有出现红外发散所要求的自洽解已由 Ngai 导出^[9]。它给出弛豫率随时间作 t^{-n} 衰减的普适规律, 这已在介电弛豫中普遍观察到。我们把它运用到滞弹性弛豫中去。将 Ag^+ 的滞弹性弛豫率

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-n\sigma} E_c^{-n} t^{-n} \quad (2)$$

代入速率方程 (1) 中, 即修正了滞弹性应变的弛豫规律。 (2) 式中 n 为红外发散指数 $0 \leq n \leq 1$ 。由积分 (1) 式可得

$$\delta\varepsilon = \delta\varepsilon_0 [1 - \exp - (t/\tau_p)^{1-n}], \quad (3)$$

式中

$$\tau_p = [\tau_0(1-n)e^{n\sigma} E_c^n]^{1/(1-n)}. \quad (4)$$

由此可得准静态响应函数 $J(t)$ (蠕变函数) 与未弛豫柔量 J_u 之差为

$$J(t) - J_u = \frac{\delta\varepsilon}{\sigma_0} = \frac{\delta\varepsilon_0}{\sigma_0} \left[1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{1-n} \right]. \quad (5)$$

利用玻耳兹曼迭加原理, 可以找出蠕变函数 $J(t)$ 和动力学响应函数 $J_1(\omega)$ 和 $J_2(\omega)$ 之间的关系

$$J_1(\omega) = J_u + \int_0^\infty \frac{dJ(t)}{dt} \cos \omega t dt, \quad (6)$$

$$J_2(\omega) = \int_0^\infty \frac{dJ(t)}{dt} \sin \omega t dt. \quad (7)$$

将(5)式中的 $J(\nu)$ 代入上式中, 且令 $u = \nu/\tau_p$, $\alpha = 1 - n$, 进行分部积分, 可得

$$J_2(\omega) = \delta J_0 \omega \tau_p \int_0^\infty \exp(-u^\alpha) \cos(\omega \tau_p u) du.$$

上式中积分部份等于 π 乘 Lévy 函数 $Q_\alpha(z)$ ^[10]

$$Q_\alpha(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \exp(izu - u^\alpha) du, \quad (8)$$

式中 $z = \omega \tau_p$. 这样我们导得了具有红外发散的內耗公式

$$\phi \equiv \frac{J_2(\omega)}{J_u} = \pi \Delta \omega \tau_p Q_\alpha(\omega \tau_p), \quad (9)$$

式中 $\Delta \equiv \delta J_0/J_u$ 为弛豫强度, 它与 $\beta (=1/kT)$ 成正比. (9) 式与过去导得的內耗公式的积分表达式是一致的^[11]. 由(9)式可得具有红外发散的超声吸收公式为

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} \phi = A \beta \omega^2 \tau_p Q_\alpha(\omega \tau_p), \quad (10)$$

式中 A 为与频率 ω 和温度 T 无关的常量. 由上可知, 我们对点缺陷弛豫的滞弹性理论^[8]作的重要修正就是: 在点缺陷弛豫理论的基础上, 引入红外发散模型, 将速率方程中的常数弛豫率用随时间作 t^{-n} 衰减的弛豫率代替, 这反映了无序引起的多体相互作用对快离子动力学过程的影响.

三、与实验的比较

1. 超声吸收的温度谱

为了表示超声吸收与温度的关系, 利用 Arrhenius 公式 $\tau_0 = \tau_\infty \exp(E_A/kT)$ 将 τ_p 写成 $\tau_p = \tau_{p\infty} \exp(E_A^*/kT)$, 其中 $\tau_{p\infty} = [(1-n)e^{nT} E_A^* \tau_\infty]^{1/(1-n)}$ 是与 n , τ_∞ 等有关的常数, $E_A^* = E_A/(1-n)$ 为表观激活能, E_A 为真正激活能^[9]. 当频率不变时, 将 τ_p 代入(10)式可得超声吸收与温度的关系为

$$\alpha = A' \cdot \frac{1}{T} \omega \tau_{p\infty} e^{E_A^*/kT} Q_{1-n}(\omega \tau_{p\infty} e^{E_A^*/kT}),$$

或经过归一化后为

$$\alpha \cdot T = z Q_{1-n}(z). \quad (11)$$

(11) 式等号左、右两端都可用百分数表示.

因为 Lévy 函数对各种 n 值 ($0 < n \leq 1$) 已做出数值计算的收敛表式^[10], 所以由(11)式等号右端即可方便地作出超声吸收峰(归一化的温度谱). 当取得实验数据与理论曲线的最佳拟合时, 便可确定红外发散指数 n 值. 图 1 为超离子玻璃 $(\text{AgI})_{0.5}(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 中超声吸收峰的理论曲线

($n = 0.62$) 和取自文献 [6] 的实验数据 (实心圆点) 的对照图. 由图 1 可见两者符合良

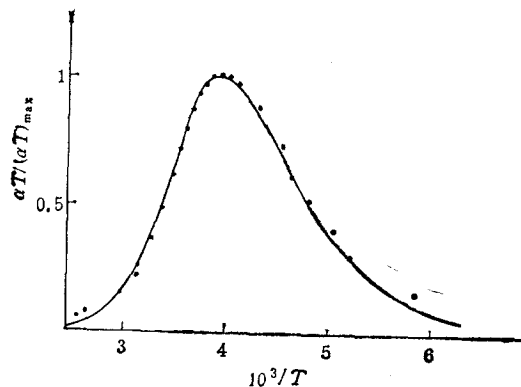


图 1

好。这就证实了我们的看法,超离子玻璃的超声吸收峰的增宽和不对称性来源于:无序引起的多体相互作用所导致的红外发散响应。

从实验数据与理论曲线的最佳拟合,还可由下式求得表观激活能:

$$E_A^* = 2.3 \times 10^3 \cdot K \cdot \frac{\log z_1 - \log z_0}{10^3/T_1 - 10^3/T_0}. \quad (12)$$

这里利用了 $\log z$ 与 $1/T$ 的线性关系,一般可取 T_0 为归一化的 $\alpha \cdot T$ 峰的峰温(与 α 的峰温略有不同), z_0 为 zQ_α 峰顶的横坐标. zQ_α 峰的 $\log z_0$ 一般不为零(即 $z_0 \neq 1$),这与通常的 Debye 峰的 $\omega\tau_0 = 1$ 是不同的,这也是超声吸收峰不对称性的一个反映.由(12)式求得的表观激活能列于表 1 中,它与用电导率方法求出的激活能比较接近.

当 z 与 T 的对应关系确定后,求得 E_A^* 后还可由 $\tau_p = \tau_{p\infty} \exp\left(\frac{E_A^*}{kT}\right)$ 求得 $\tau_{p\infty}$. 表观时间参量 τ'_∞ 为

$$\tau'_\infty = \tau_{p\infty} e^{E_A^*/kT\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{\max}}\right)}, \quad (13)$$

式中 $T_{\max}$ 为超声吸收峰(实验测得的 α 峰)的峰温. 由上式求得的表观频率因子 τ_{∞}^{-1} 列于表 1 中,它们与常用的热激活频率因子值(前因子)有同一数量级.

表 1 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 中红外发散指数 n 和表观激活能 E_A^* 与实验值^[6]的对照

x	n	n'	$E_A^*(\text{eV})$	$E_{A\text{实}}(\text{eV})$	$\tau_{\infty}^{-1}(1/\text{s})$
0.3	0.72	0.78	0.438	0.356	2.6×10^{15}
0.5	0.62	0.64	0.384	0.304	3.0×10^{15}
0.7	0.60	0.69	0.263	0.238	1.8×10^{14}

2. 超声吸收与频率的关系

当温度一定时,由(10)或(11)式可表出超声吸收的频率谱,类同上面讨论温度谱的做法,可得理论曲线与实验数据的比较. 若只要比较高、低温端超声吸收与频率的关系,可将 Lévy 函数展开为两个级数^[10]

$$Q_\alpha = \frac{1}{\pi\alpha} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l z^l}{2l!} \Gamma\left(\frac{2l+1}{\alpha}\right) \quad (\text{小 } z, 0 < \alpha \leq 1), \quad (14)$$

$$Q_\alpha = \frac{\alpha}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l! z^{\alpha(l+1)+1}} \Gamma(\alpha|l+1|) \sin\left[\frac{\pi\alpha(l+1)}{2}\right] \quad (\text{大 } z, 0 < \alpha \leq 1). \quad (15)$$

取 $l=0$, 再将(14)或(15)式代入(10)式,可得高、低温端超声吸收与频率的关系

$$\text{低温端 } (\omega\tau_p \gg 1) \quad \alpha \propto \omega^n,$$

$$\text{高温端 } (\omega\tau_p \ll 1) \quad \alpha \propto \omega^2.$$

这些关系已被超离子玻璃的超声吸收测量所证实. 特别是低温端的关系式是 Debye 理论不能推导得到的. 如果将实验测得的这一关系式写为 $\alpha \propto \omega^{n'}$, 则从表 1 中可见 n' 与 n 相差不大.

四、讨 论

我们认为: 无序导致的红外发散响应, 改变了滞弹性弛豫规律. 本文导得的具有红外发散的超声吸收公式(及内耗公式)具有普遍意义. 它们不仅适用于超离子玻璃或超离子导体^[12], 也适用于所有具有点缺陷弛豫的无序材料. 当红外发散指数 n 取作零时, Lévy 函数有 $Q_1(\omega\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)}$, 内耗公式(9)(或超声吸收公式)成为 Debye 公式.

因此 Debye 公式可看作具有红外发散响应理论的零级近似, 即没有相互作用的极限情况. 但在作低频测量时, 有时还需进一步考虑新的弛豫机制.

一般认为在非晶材料中, 由于结构的非周期性, 存在着激活能分布, 因此应该采用激活能分布方法或弛豫时间分布方法把 Debye 峰叠加起来以拟合增宽的不对称的实验吸收峰. 这种做法与介电损耗峰中老的做法相同, 已有过不少分析^[11]. 这种做法实质上是忽略了超离子玻璃中无序引起的多体相互作用, 没有考虑无序导致弛豫机制的变化. 另外, 在 Debye 超声吸收公式的推导中, 应用了弛豫时间近似, 速率方程中各个量都是统计性质的量, 因此可以与某种激活能分布相对应, 没有必要再对 Debye 公式进行某种“未知分布的激活能”叠加来拟合实验吸收峰.

本文的研究也可推广到其他各种滞弹性弛豫过程中去, 这些我们将在以后的工作中讨论.

- [1] G. Chiodelli, A. Magistris and A. Schiraldi, *Electrochim. Acta*, **24**(1979), 203.
- [2] T. Minami, Y. Ikeda and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**(1982), 159.
- [3] A. Avogadro *et al.*, in *Fast Ion Transport in Solids*, edited by P. Vashista, J. N. Mandy and G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, (1979), p. 723; G. Chiodelli *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**(1982), 143.
- [4] G. Carini *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 3567.
- [5] A. Fontana *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 503.
- [6] G. Carini *et al.*, *Solid State Commun.*, **44**(1982), 1427; G. Carini, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 7219.
- [7] Wang Yangpu, *The Proceedings of the China-Japan Joint Conference of Ultrasonic*, (1987), Nanjing p. 75.
- [8] A. S. Nowick & B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press New York and London, p. 180.
- [9] K. L. Ngai, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 2475; *ibid.*, **B22**(1980), 2066; K. L. Ngai, *Comment on Solid State Phys.*, **9**(1979), 127; *ibid.*, **9**(1980), 141.
- [10] E. W. Montroll and J. T. Bendler, *J. Stat. Phys.*, **34**(1984), 129.
- [11] Wang Yangpu and Gao Guoru, *J. De Physique*, **C10**(1985), 465; 范希庆等, *物理学报*, **34**(1985), 1270.
- [12] 王养璞、王耀俊, *科学通报*, **11**(1985), 879.

THE THEORY OF ULTRASONIC ATTENUATION IN SUPERIONIC GLASSES

WANG YANG-PU JIN QI-SHU

(Department of Physics, Suzhou University)

ABSTRACT

According to IRD theory, we considered the infrared divergence response in the superionic glasses, resulting from many-body interactions caused by the presence of disorder. On the basis of studying a new relaxation mechanism, we revised the rate equation of anelastic strain, and then using Boltzmann superposition principle, the formula of ultrasonic attenuation with IRD is derived. From this, the power law dependence of ultrasonic attenuation on frequency $\alpha \propto \omega^n$ at low temperature side and an apparent activation energy E_A^+ are obtained. They are in agreement with experimental data for superionic glasses $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$.