

非晶态快离子导体 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 的声学性质

吴昆裕 丁 屹

(中国科学技术大学无线电电子学系, 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷实验室)

俞 文 海

(中国科学技术大学物理系)

1987年2月2日收到

提 要

用液氮骤冷方法制备了 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 系列非晶态快离子导体. 对 AgI 摩尔浓度 $x = 0.50, 0.60, 0.67, 0.75, 0.80$ 的样品, 在 $77-300\text{K}$ 温度范围及 $2, 5, 10, 15\text{MHz}$ 的频率上测量了纵波和横波的超声衰减和声速. 发现在 $200-240\text{K}$ 附近存在一个异常强的弛豫型超声吸收峰, 随 AgI 含量的增加, 该峰的位置向低温方向移动, 且峰的高度增大. 在实验的温度范围内, 观察到纵波和横波的内耗 Q^{-1} 基本相等. 由声速与 AgI 浓度关系的实验结果, 计算了样品的弹性常数, 并分析了玻璃态结构的变化.

用 Ngai 提出的低频涨落、耗散和弛豫过程的统一理论(即红外发散响应(IDR)理论), 对实验结果进行了较满意的解释, 给出了样品的表现激活能和红外发散指数.

一、引 言

由于非晶态快离子导体具有高离子电导率、宏观各向同性、组份连续可变等优点, 故无论从技术应用还是从快离子动力学理论角度考虑, 都使人们对它极感兴趣. 在研究快离子导体玻璃的许多方法中, 机械谱测量方法(如低频内耗、兆赫超声衰减和京赫布里渊散射)很适用于得到这类新材料玻璃态结构变化及离子运动特性的有关信息. Carini 等人^[1,2]和 Bogue 等人^[3]测量了快离子导体玻璃 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 和 $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ 中的超声衰减. 本文给出最近用超声方法研究非晶态快离子导体 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 的实验结果和相应的理论解释.

二、实验方法

1. 材料制备及分析

选用化学纯 AgNO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 KI 为原料, 按摩尔比配料, 经研磨、混合后倒入盛

有蒸馏水的烧杯中,由化学反应生成 AgI 和 $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$, 真空干燥后装入刚玉坩埚在箱式电阻炉内熔融, 于 510°C 恒温 9h, 然后将熔料倒入由液氮冷却的紫铜模具中骤冷制成黄色且坚实的柱状样品。

将制备的样品进行 X 射线粉末衍射分析, 得知 $x = 0.50, 0.60, 0.67, 0.75, 0.80$ 的样品为非晶态, $x = 0.95$ 的样品为多晶体。

样品的尺寸约为 $\phi 12\text{mm} \times 10\text{mm}$, 其测试端面经仔细磨平、抛光, 非平行度不大于 $4'$ 。

2. 实验设备及测量方法

本实验设备主要由 Matec-8000A 超声测试仪、HP-85 微计算机、HP-3325A 频率综合信号源、HP-1740 示波器、液氮杜瓦瓶和测温、控温仪表组成。用通常的脉冲回波法^[4]测量样品中的超声衰减和声速。基频为 2, 5, 10, 15MHz 的 $\phi 10\text{mm}$ X 切和 Y 切石英换能器分别用于纵波和横波测量。实验的主要参数如脉冲宽度、重复频率、增益都由微机给定, 改变实验参数可以通过微机实现。将样品和换能器置于低温装置中, 即可测量不同温度下样品中的超声衰减和声速。虽然实验中所用的超声频率较低, 但由于样品有很大的声衰减, 故衍射效应并不重要。

三、实验结果与讨论

1. 超声衰减

图 1 给出 $x = 0.50, 0.60, 0.67$ 三个样品纵波超声衰减与温度的关系曲线。可以看出在所测温度范围内均存在超声吸收峰, 而且随着样品中 AgI 摩尔浓度的增加, 吸收峰的位置向低温方向移动, 吸收峰的高度增大, 因而二元系 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 样品中超声吸收主要由 AgI 成份决定, 运动 Ag^+ 离子主要来自 AgI 的贡献, $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 中的 Ag^+ 离子主要形成共价键 $\text{Ag}-\text{O}-\text{P}$, 不是异常大的声衰减的主要原因。

图 2 和图 3 分别为 $x = 0.50, 0.67$ 两个样品在不同频率下超声衰减与温度的关系曲线。由图可见, 随着频率的增高, 样品中的声衰减变大, 且峰的位置向高温方向移动, 具有明显的弛豫型吸收峰特征。可以认为, 这主要是在超声应力场作用下, 运动 Ag^+ 离子在不同位置的短距离结构重排引起的热激活弛豫过程导致的损耗。对 x 为其它值的样品, 也得到了相似规律的实验结果。

由于 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 中的声衰减异常大, 不能给出吸收峰的完整测量, 即不能直接测得峰温 T_m , 但可以在弛豫吸收前提下由吸收峰两侧的数据来确定。在吸收峰的低温侧和高温侧, 选取温度 T_L 和 T_H , 使其具有相同的衰减值, 则相应的弛豫时间满足

$$\tau(T_L)\tau(T_H) = \omega_s^{-2} = \tau^2(T_m), \quad (1)$$

其中 ω_s 为声波角频率。

如果弛豫时间遵从 Arrhenius 定律

$$\tau^{-1}(T) = \nu_0 \rho^{-E_A/K_B T}, \quad (2)$$

其中 ν_0 为频率因数, E_A 为激活能 (eV), k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, 则 $1/T_1 + 1/T_2 = 2/T_m$ 应保持常量, 从而可以确定 T_m 值。从两个不同频率 ω_1 和 ω_2 确定

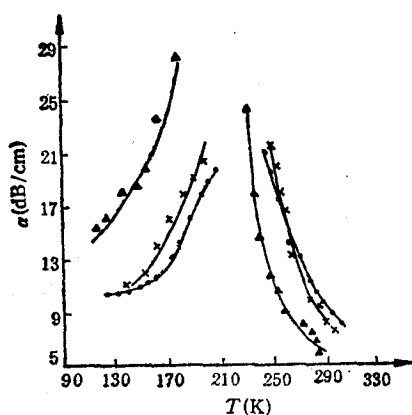


图1 $f = 5.2\text{MHz}$, $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 玻璃中纵波超声衰减的温度关系 ●— $x = 0.50$; ×— $x = 0.60$; ▲— $x = 0.67$

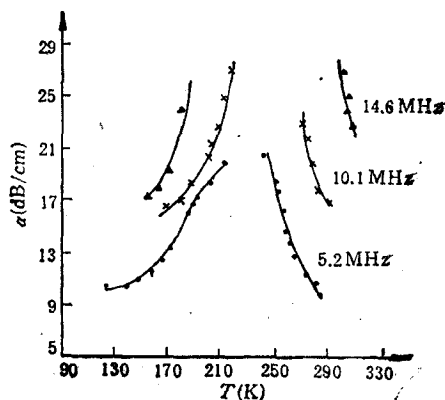


图2 $x = 0.5$ 样品中纵波超声衰减的温度关系

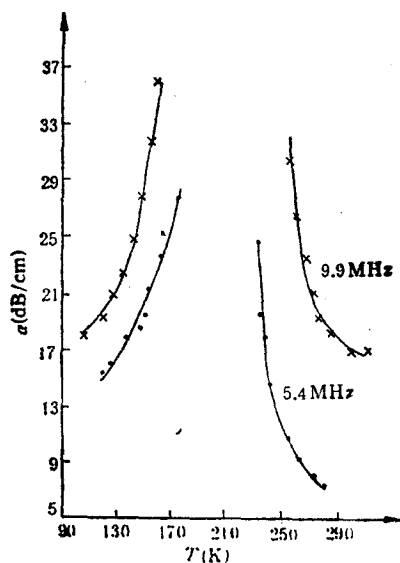


图3 $x = 0.67$ 样品中纵波超声衰减的温度关系

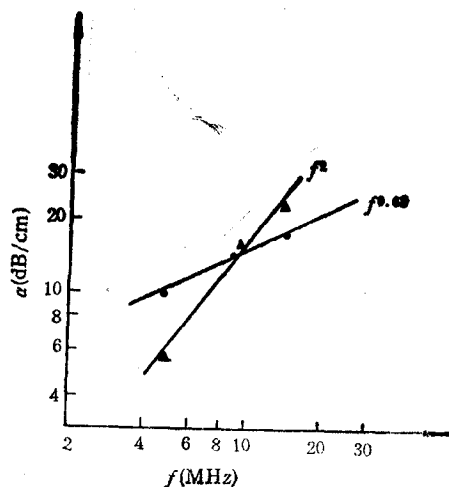


图4 $x = 0.50$ 的样品中吸收峰两侧超声衰减与频率的关系 ▲— $T = 300\text{K}$; ●— $T = 130\text{K}$

表1 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 的表观激活能 E_A^*

X	0.50	0.60	0.67
$E_A^*(\times 10^{-1}\text{eV})$	2.8	2.4	2.1

的峰温, 求出激活能

$$E_A = K_B \frac{\ln(\omega_2/\omega_1)}{(1/T_{m_1} - 1/T_{m_2})} \quad (3)$$

这样求得 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 三种样品的激活能列于表1. 需要指出, 这样求出的即为后面要提到的表观激活能 E_A^* . 表1说明, E_A^* 随 x 的增大而减小; 也表明随 AgI 含量的增加, 样品的玻璃网络更易形变、扭曲, 以增加 Ag^+ 离子的可动性, 这与由声速实验得到

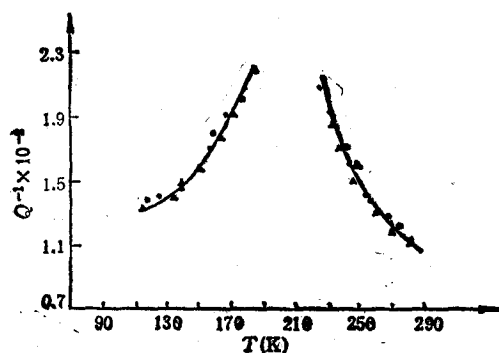


图5 $x = 0.50$ 的样品, $f = 5.2\text{MHz}$ 时纵波和横波的内耗与温度的关系 ●——纵波; ▲——横波

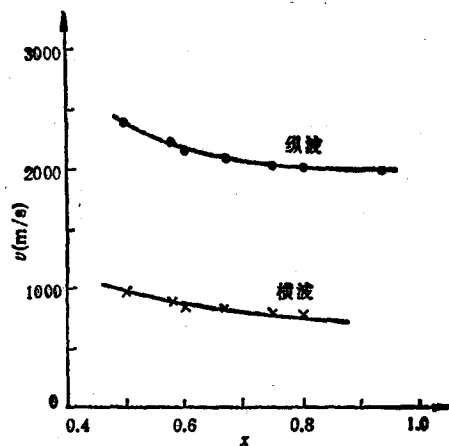


图6 声速与样品中 AgI 含量的关系

表2 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 玻璃的弹性常数

x	0.50	0.58	0.60	0.67	0.75	0.80
$\lambda (\times 10\text{N/m})$	2.35	1.93	1.80	1.63	1.63	1.68
$\mu (\times 10\text{N/m})$	5.63	4.57	4.48	4.34	4.44	4.59

的随 AgI 含量增大玻璃弹性软化的结果一致。

由图2等还可示出吸收峰左右两侧超声衰减和频率的关系。在吸收峰的高温侧, 超声衰减与频率的平方近似成正比; 在吸收峰的低温侧, 超声衰减与频率的 $n (0 < n < 1)$ 次方成正比。这样的频率关系示于图4。

对 $x = 0.50$ 的样品, 由纵波和横波测量得到的内耗 Q^{-1} 与温度的关系曲线如图5所示。可以看出, 对频率相同的纵波和横波而言, 样品中的内耗基本上相等。

2. 声速

图6是室温下, 频率为 5.2MHz 时纵波和横波声速随样品中 AgI 含量的变化关系。由图6可见, 随 x 的增大, 声速持续下降。由声速数据和测定的样品密度, 计算了样品的弹性常数 (Lamen 常数, 见表2)。 $(\text{AgI})_x \cdot (\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 玻璃样品的弹性常数基本上随 x 的增大而减小, 表明 AgI 含量的增加导致玻璃网络的软化, 即玻璃网络形成剂的相对减少, 使样品的弹性变差。

图7给出 $x = 0.50$, $f = 5.2\text{MHz}$ 时样品中纵波声速随温度的变化曲线。由于很大的声衰减, 故测不出 $160-215\text{K}$ 之间的声速值。在较低温度, 声速基本上保持不变; 在较高温度下, 随温度的升高, 声速逐渐减小, 这类似于文献[5]所述的非晶态 B_2O_3 中声速随温度的变化行为。

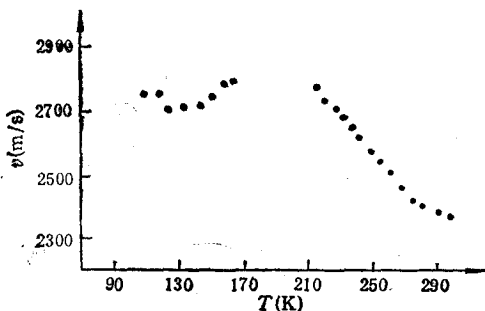


图7 $x = 0.50$, $f = 5.2\text{MHz}$ 时纵波声速与温度的关系

3. 与电导测量的比较

Minami 等人^[6]测量了非晶态快离子导体 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 的电导率. 他们的实验结果表明, 电导率 σ 随 AgI 含量的增加而线性增大, 与图 1 所示的超声衰减峰值随 AgI 含量的增加而变大是相对应的; 而 $x = 0.50, 0.60$ 时的电导激活能分别为 0.292eV 和 0.239eV , 与表 1 由超声实验给出的激活能也基本上一致. 这说明 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 玻璃的电性质和滞弹性性质有相同的微观机制, 即在电场和应力场作用下, 样品中 Ag^+ 离子运动有相似的行为.

四、IDR 理论解释

我们的超声实验结果表明, 所观察到的现象和与玻璃网络呈微弱联系的运动 Ag^+ 离子参与的热激活弛豫过程有关. 根据 Ngai^[7,9] 提出的 IDR 理论, 凝聚态物质中的任何耗散弛豫过程都伴随着大量低能关联态的激发和退激发, 因而快离子导体玻璃在周期性应力场作用下, 会产生关联态激发和退激发导致的超声衰减.

由 IDR 理论推出的广义感应率为^[9,10]

$$\chi(\omega) = \chi_0 \int_0^\infty e^{-x} e^{i(\omega\tau_p x^{\frac{1}{1-n}})} dx, \quad (4)$$

其中 n 为所谓的红外发散指数 ($0 \leq n < 1$); $\chi_0 = \frac{D_0^2}{k_B T}$, D_0 为电性或弹性偶极矩;

$\tau_p = [(1-n)e^{\gamma} E_c^n \tau_0]^{\frac{1}{1-n}}$, $\gamma = 0.5772$ 为 Euler 常数, E_c 为关联态激发能的上方“切断”, τ_0 为 Debye 弛豫时间; E_c 和 n 为 IDR 参数.

损耗正比于 $\chi(\omega)$ 的虚部 $\chi''(\omega)$, 相对损耗为

$$S = \chi''(\omega) / \chi_0. \quad (5)$$

并可得到下面的渐近式:

$$S = (1-n) \sin[(1-n)\pi/2] \Gamma(1-n) \omega^{n-1} \tau_p^{n-1} \quad (k_B T \ll E_A), \quad (6)$$

$$S = \Gamma\left(\frac{1}{1-n} + 1\right) \omega \tau_p \quad (k_B T \gg E_A). \quad (7)$$

而内耗与超声衰减的关系为

$$\frac{1}{Q_M} = \frac{2\alpha v}{\omega}, \quad (8)$$

其中 v 为声速. 由方程(6)–(8), 可得以下结论:

在高温时,

$$\alpha \propto \omega^2; \quad (9)$$

在低温时,

$$\alpha \propto \omega^n. \quad (10)$$

(4)式的虚部可写为

$$\chi''(\omega) = \chi_0 \int_0^\infty e^{-x} \sin\left(\omega\tau_p x^{\frac{1}{1-n}}\right) dx. \quad (11)$$

由(11)式求出极值条件

$$\omega\tau_p = \text{const} \approx 1. \quad (12)$$

文献[7]还给出

$$\tau_p \approx \frac{1}{\omega_p} \propto e^{E_A^*/k_B T}, \quad (13)$$

其中 $E_A^* = \frac{E_A}{1-n}$ 为表观激活能.

由(12),(13)式可得到

$$\frac{E_A^*}{k_B T} \log e = \frac{E_A^*}{k_B T} \log e - \log \frac{\omega}{\omega_0}. \quad (14)$$

(14)式含有超声衰减的频率和温度关系: 当频率不变时,随样品中 AgI 含量的增多,峰温向低温方向移动,这相应于表观激活能的减小,与图 1 的实验结果相符;当样品中 AgI 含量不变时,随频率的增高,峰温向高温方向移动,这与图 2、图 3 的实验结果一致.

(9)式和(10)式给出的峰温两侧声衰减与频率的关系也与图 2、图 3 所示的实验结果相同. 由图 2 等吸收峰低温侧数据可算出样品的红外发散指数(见表 3). 另外(11)式表示在频率相同的情况下,样品中纵波和横波的内耗相同,这也与图 5 的实验结果一致.

综上所述,Ngai 的 IDR 理论能较好地描述非晶态快离子导体 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 中超声吸收的主要特征.

表 3 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 玻璃的红外发散指数

x	0.50	0.60	0.67
n	0.65	0.61	0.57

五、结 论

1. 非晶态快离子导体 $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 中的超声衰减来源于与玻璃网络呈微弱联系的运动 Ag^+ 离子的热激活弛豫过程,运动 Ag^+ 离子主要来自 AgI, 而 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 中的 Ag^+ 离子主要形成共价键 $\text{Ag}-\text{O}-\text{P}$.

2. 200—240K 附近存在一个异常强的超声吸收峰. 随 AgI 含量的增加,吸收峰值变大,峰温向低温方向移动;固定 AgI 含量时,随频率的增高,峰温向高温方向移动,且峰吸收值变大;在峰的低温侧,声衰减与 $\omega^n (0 \leq n < 1)$ 成正比;在峰的高温侧,声衰减与 ω^2 成正比.

3. 随 AgI 含量的增大,样品的弹性变差,玻璃网络更易扭曲,以利于 Ag^+ 离子运动,这表现在离子运动的表观激活能随 AgI 含量的增大而减小.

4. 在应力场和电场作用下,样品中 Ag^+ 离子的运动有相似的微观机制.

5. 样品中的超声衰减与温度、频率、AgI 含量的关系同 IDR 理论做出的预言相一致.

本工作曾得到王大治、文亦汀、谢存毅、李健等同志的热情帮助,在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] G. Carini *et al.*, *Solid State Commn.*, **44**(1982), 1427.
- [2] G. Carini *et al.*, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 7219.
- [3] R. Bogue *et al.*, *J. De Physique, Colloque C10*, Supplement **46**(1985), C10—489.
- [4] R. Truell *et al.*, *Ultrasonic Method in Solid State Physics*, Academic Press, New York and London, (1969), p. 100—115.
- [5] S. Hunklinger and M. V. Schickfus, *Amorphous Solids Low Temperature Properties*, ed. by W. A. Phillips, New York, (1981), p. 86.
- [6] T. Minami *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **124**(1978), 1659.
- [7] K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.*, **9**(1979), 127.
- [8] K. L. Ngai *et al.*, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 2475.
- [9] 范希庆、王国樑、姜王也、戴培英、刘福绥, 物理学报, **34**(1985), 1270.
- [10] 范希庆、王国樑、刘福绥, 物理学报, **35**(1986), 896.

ACOUSTIC PROPERTIES OF AMORPHOUS SUPERIONIC CONDUCTOR $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$

WU KUN-YU DING YI

(Department of Radio and Electronics, University of Science and Technology of China;

Laboratory of Internal Friction and Solid Defect, Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei)

YU WEN-HAI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Amorphous superionic conductor $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7)_{1-x}$ system has been obtained by means of the liquid nitrogen rapid quenching technique. The ultrasonic attenuation and velocity of longitudinal and transverse sound waves in the samples for AgI with mol concentration $x=0.50, 0.60, 0.67, 0.75, 0.80$ were measured in the temperature range 77—300 K at the frequency of 2, 5, 10, 15 MHz. An anomalous strong ultrasonic absorption peak is observed at a temperature around 200—240 K with the characteristics of relaxation attenuation evidently. The attenuation peak was found to shifts to lower temperature and the peak attenuation value increases with increasing AgI content. In the experimental temperature region the internal friction Q_M^{-1} of longitudinal and transverse waves in the samples is almost equivalent. In the course of attenuation measurements the sound velocity, elastic moduli at room temperature and the dependence of sound velocity on AgI content were also measured.

The experimental data fit satisfactorily the unified theory of low frequency fluctuation, dissipation and relaxation process (i.e. infrared divergence response theory, briefly called as IDR) proposed by Ngai. The apparent activation energy and infrared divergence exponent of the samples were presented.