

快离子导体玻璃滞弹性弛豫的 红外发散响应

丁 屹 俞文海
(中国科学技术大学物理系)

吴 昆 裕
(中国科学技术大学无线电电子学系)
1987年7月13日收到

本文依据 Ngai (倪嘉陵)的低频激发、弛豫、耗散理论和非晶态快离子导体的特点,提出了非晶态快离子导体的滞弹性弛豫理论。认为快离子导体玻璃中的超声吸收主要来源于与玻璃网络呈微弱联系的快离子的热激活弛豫及伴之而来的低能激发的损耗。理论成功地描述了超声吸收的频率、温度依赖关系,解释了弛豫时间分布理论所不能解释的快离子导体玻璃的实验特征。

一、引 言

基于非晶态快离子导体的电导率一般较对应晶态快离子导体电导率为高的事实,最近几年人们对非晶态快离子导体的兴趣越来越大。对于材料的无序对快离子运动的影响机制作了一系列的实验和理论研究,其中用声学方法研究非晶态材料滞弹性弛豫是研究这一机制的重要手段。

实验^[1-4]表明材料中存在异常强的超声吸收峰,峰温与频率满足 Arrhenius 关系,且峰值大小与快离子成分含量成正比,Minami^[1-3]等人认为超声吸收主要来源于在超声应力场作用下,快离子在非晶态结构中不同位置的短距离重排,但他们对吸收曲线的不对称及曲线较宽的原因未能给以很好解释。

我们认为结构无序与粒子和介质的动力学关联是紧密相关的,在超声应力场作用下,由于快离子之间及快离子与玻璃骨架间存在复杂的相互作用,快离子在局域态之间的跃迁激发体系中的某种关联态——低能激发,因而超声衰减来源于与玻璃网络呈微弱联系的快离子的热激活跃迁弛豫过程及伴之而来的低能激发的损耗。我们结合 Ngai^[5]的低能激发理论及实验事实,提出了描写非晶态快离子导体的滞弹性弛豫的理论。理论能解释超声吸收曲线的不对称性。曲线的宽度由红外发散指数 n 决定。当 $n = 0$ 时,曲线能为经典德拜超声吸收公式所描述。

二、弹性模量与超声衰减

当对材料施加一个超声应变场 ε_0 时, 材料中产生相应的应力 σ , 由于滞弹性弛豫效应, 应力逐渐松弛达到一个平衡值 $\sigma(0)$ (如图 1)。这可以用一个公式来表示

$$\sigma = [M_2 + (M_1 - M_2)\phi(t)]\varepsilon_0 \quad (1)$$

式中 M_1, M_2 分别为时间 t 等于零和 t 趋于无穷大时的弹性模量, $\phi(t)$ 为弛豫函数。

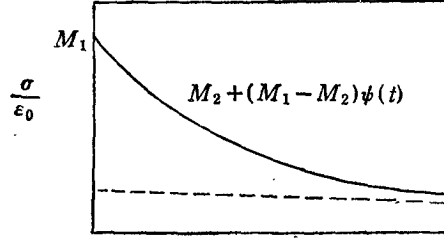


图 1 弛豫曲线

这弛豫过程是通过快离子的热激活跃迁扩散来进行的。如果不考虑快离子之间的动力学关联, 则与一般点缺陷引起的内耗情况相一致。弛豫函数 $\phi(t)$ 可写为指数形式: $\phi(t) = e^{-t/\tau}$ 。弛豫时间 τ 遵从 Arrhenius 公式: $\tau = \tau_0 e^{E/kT}$, 这里 E 为离子跃迁激活能。

但由于快离子之间及快离子与玻璃骨架间的动力学关联, 快离子的跃迁过程有记忆, 为非 Markov 过程, 弛豫时间 τ 成为与时间 t 有关的量。Ngai 把 Wigner 的量子能级统计理论用于凝聚态物质, 提出了凝聚态物质低频激发、弛豫、耗散的统一理论^[5]。依据 Ngai 的统一理论提供的物理图象, 我们可把快离子的弛豫率写为

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

式中 n 为红外发散指数 ($0 < n < 1$), $\gamma = 0.577$ 为 Euler 常数, E_c 为具有红外发散性质的低能激发上截止能量, τ_0 为不考虑关联态的激发和退激发时的弛豫时间。

弛豫函数 $\phi(t)$ 满足

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\phi(t)}{\tau} \quad (3)$$

利用初始条件 $t = 0$ 时, $\phi(0) = 1$, 联立(2),(3)式, 可得

$$\phi(t) = e^{-(\frac{t}{\tau_0})^{1-n}}, \quad (4)$$

式中

$$\tau_p = [(1-n)e^{n\gamma} E_c^n \tau_0]^{-\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

Gross 指出^[6]弹性模量 M 可表为

$$M = M_2 + (M_1 - M_2)i\omega \int_0^\infty \phi(t)e^{-i\omega t} dt \quad (6)$$

M_1, M_2 实际上分别为当频率趋于无穷大和零时的弹性模量 M_∞ 和 M_0 。对(6)式进行简

单变换后得

$$M = M_{\infty} + (M_0 - M_{\infty}) \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \left(-\frac{d\psi}{dt} \right) dt. \quad (7)$$

令 $M = M' + iM''$, 将(4)式代入(7)式, 并作变量代换 $x = t^{1-n}/[(1-n)e^{n\psi}E_c^*\tau_0]$ 后得

$$M' = M_{\infty} + (M_0 - M_{\infty}) \int_0^{\infty} e^{-x} \cos(\omega\tau_p x^{\frac{1}{1-n}}) dx, \quad (8)$$

$$M'' = (M_{\infty} - M_0) \int_0^{\infty} e^{-x} \sin(\omega\tau_p x^{\frac{1}{1-n}}) dx. \quad (9)$$

考虑一纵向声波在材料中传播, 由于滞弹性弛豫效应, 声波在传输过程中有能量损失, 设波传播方向为 z , ξ 为位移, 则波表示式为

$$\begin{aligned} \xi &= \xi_0 \exp(-\alpha z) \exp[i\omega(t - Z/V)] \\ &= \xi_0 \exp \left[i\omega \left\{ t - Z \left(\frac{1}{V} + \frac{\alpha}{i\omega} \right) \right\} \right] \\ &= \xi_0 \exp[i\omega(t - Z/V^*)]. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\frac{1}{V^*} = \sqrt{\frac{\rho}{M}}. \quad (11)$$

将(11)式分为虚部和实部, 可得

$$\frac{k^2 - \alpha^2}{\omega^2} = \rho M' / (M'' + M'''), \quad (12)$$

$$\frac{2k\alpha}{\omega^2} = \rho M'' / (M'' + M'''). \quad (13)$$

联立(12), (13)两式, 并考虑到声衰减系数 α 一般不大, 解得

$$\alpha = \frac{\omega}{2} \sqrt{\rho M''^2 / [M'(M'' + M''')]}, \quad (14)$$

$$V = \sqrt{(M'' + M''') / (\rho M')}. \quad (15)$$

需要说明的是, 对于横波, 也可得出类似的超声衰减系数与声速的表示式。

三、与实验的比较及讨论

由文献[4], 有

$$\tau_p \propto \exp \left[\frac{E_A}{(1-n)kT} \right]. \quad (16)$$

$E_A^* = E_A / (1-n)$ 称为表观激活能, 在快离子的跃迁过程中, 除克服势垒外(势垒高度相当于激活能), 还必须付出低能激发的损耗, 因而实验上测出的激活能应是表观激活能。

下面讨论超声衰减系数 α 及弹性模量表示式的性质。

(1) 当 $\omega\tau_p \ll 1$, 即低频、高温时

$$M' \approx M_0, \quad (17)$$

$$M'' \approx (M_\infty - M_0) \Gamma \left(\frac{1}{1-n} + 1 \right) \omega \tau_p, \quad (18)$$

$$\alpha \approx \frac{(M_\infty - M_0) \Gamma \left(\frac{1}{1-n} + 1 \right) \omega \tau_p}{2M_0} \sqrt{\frac{P}{M_0}}. \quad (19)$$

式中 $\Gamma(\dots)$ 为 Γ 函数.

(2) 当 $\omega \tau_p \gg 1$, 即高频、低温时

$$M' \approx M_\infty + (M_0 - M_\infty)(1-n) \cos \left[(1-n) \frac{\pi}{2} \right] \Gamma(1-n) \omega^{n-1} \tau_p^{n-1}, \quad (20)$$

$$M'' \approx (M_\infty - M_0)(1-n) \sin \left[(1-n) \frac{\pi}{2} \right] \Gamma(1-n) \omega^{n-1} \tau_p^{n-1}, \quad (21)$$

$$\alpha \approx \frac{1}{2} \omega^n \tau_p^{n-1} (M_\infty - M_0)(1-n) \sin \left[(1-n) \frac{\pi}{2} \right] \Gamma(1-n) \sqrt{\frac{\rho}{M_\infty}}. \quad (22)$$

(19), (22) 式说明在超声吸收曲线高温端, α 与 ω 的平方成正比, 这是与具体材料组分无关的普适性质, 在超声吸收曲线的低温端, α 与 ω 的 n 次方成正比.

图 2 和图 3 分别为 $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)_{0.4}$ 玻璃和 $(\text{AgI})_{0.4}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.2}$ 玻璃超声吸收峰两侧的 $\log \alpha - \log \omega$ 关系曲线. 实验数据分别取自文献[2]和文献[3]. 图 2 和图 3 与(19), (22)式的理论预言完全相符.

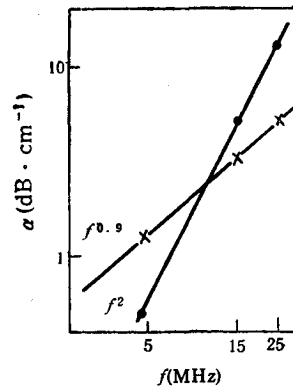


图 2 $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)_{0.4}$ 玻璃超声吸收峰两侧的 $\alpha-f$ 关系
● 为 $T = 370\text{K}$; × 为 $T = 143\text{K}$

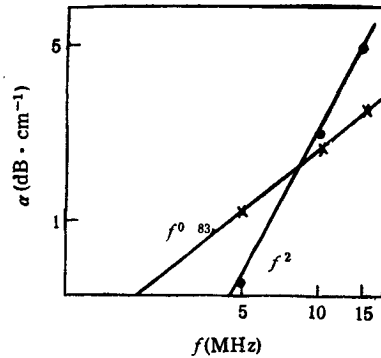
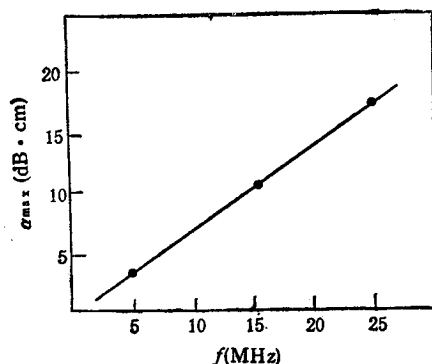
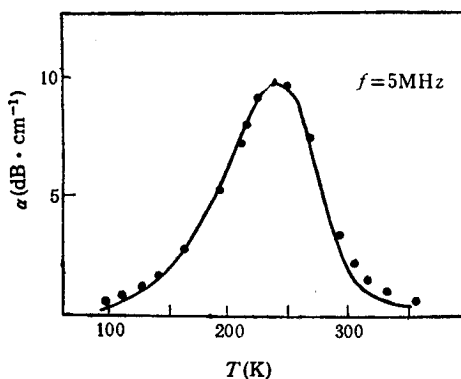
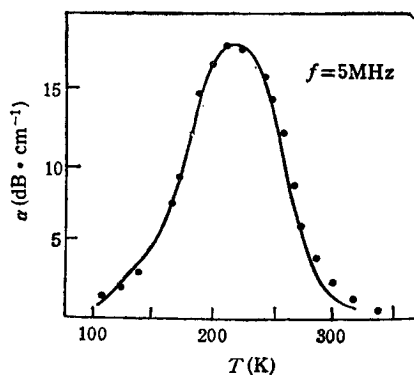


图 3 $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ 四元系玻璃超声吸收峰两侧的 $\alpha-f$ 关系
● 为 $T = 325\text{K}$; × 为 $T = 100\text{K}$

(3) 由(8), (9), (14)式可求得, 当 $\omega \tau_p \approx 1$ 时, 超声衰减系数 α 取极大值, 此时 $\alpha_{\max}$ 与 ω 成正比, 即是说超声衰减峰值近似与频率成正比.

图 4 为根据文献[1]中实验数据作出的 $(\text{AgI})_{0.4}[(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}]_{0.6}$ 材料的 $\alpha_{\max}-\omega$ 关系曲线. 显然这是一条直线, 与理论结论一致.

设对给定的材料, 在不同峰温、频率条件下的两个峰(峰 1、峰 2), 由(16)式有

图 4 $(\text{AgI})_{0.4}[(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}]_{0.6}$ 玻璃的超声吸收峰值与频率的关系图 5 $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3)_{0.4}$ 玻璃超声吸收系数与温度的关系曲线图 6 $\text{AgI}:\text{Ag}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ 四元系玻璃超声吸收系数与温度的关系曲线

$$\omega_1 e^{\frac{E_A^*}{kT_1}} = \omega_2 e^{\frac{E_A^*}{kT_2}} \quad (23)$$

由(23)式可以清楚地看出: 随频率 ω 的增加, 超声衰减曲线的峰温增大。这个结论与文献[1—4]给出的实验结果相符。

依据(8), (9), (14)和(16)式, 分别对 $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3)_{0.4}$ 和 $(\text{AgI})_{0.4}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.8/3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8/3}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.2/3}$ 玻璃的超声衰减实验数据进行了拟合。实验数据分别取自文献[2]和[3]。拟合曲线分别如图 5 和图 6 所示, 实线为理论曲线, 定出红外发散指数 n 分别为 0.9 和 0.83。

由图 5 和图 6 可以看出理论与实验数据的符合程度较好。需要说明的是, 在我们的拟合过程中, 减去了原实验数据中由于其它原因导致的几乎与温度无关的背景超声衰减。

四、结 语

本文依据 Ngai 的低能激发理论对非晶态快离子导体的滞弹性弛豫进行了描述, 认为材料中的超声衰减主要来源于与玻璃网络呈微弱联系的快离子的跃迁及跃迁过程中伴随的低能激发导致的损耗。本文的理论描述是成功的, 但本文没有考虑材料中快离子含

量对滞弹性的影响。事实上快离子成分含量对超声吸收峰值大小、吸收曲线宽度、跃迁激活能都有一定关系^[1-4]。

本文理论方法具有一定普适性,可应用于一般玻璃态物质。

- [1] G. Carini, M. Cutroni, M. Federico, G. Galli and G. Tripodo, *Phys. Rev.*, **B15**(1984), 7218.
- [2] G. Carini, M. Cutroni, M. Federico, G. Galli and G. Tripodo, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**(1983), 393.
- [3] G. Carini, M. Cutroni, M. Federico and G. Tripodo, *Solid State Wives*, **18 & 19**(1986), 449.
- [4] 吴昆裕、丁屹、俞文海, *物理学报*, **37**(1988), 57.
- [5] K. L. Ngai, *Comments on Solid State Physics*, **9**(1979), 127; *ibid.*, **9**(1980), 141.
- [6] B. Gross, *Kolloid-Z.*, **131**(1953), 161.

ANELASTIC RELAXATION WITH INFRARED DIVERGENCE SUPERIONIC GLASSES

DING YI YU WEN-HAI

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

WU KUN-YU

(Department of Radio and Electronic, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Based on the characteristic of superionic glasses and the infrared divergence response theory, we studied the anelastic relaxation of amorphous superionic conductors. We consider that the ultrasonic attenuation of superionic glasses is due to the thermal active relaxation process of mobile superions bonded weakly to the glassy network and the accompanying low energy excitation dissipation.

The theory can explain the experimental characteristics which failed to be interpreted by previous theory with distributed relaxation times. Our predictions agree well with available experimental data.