

УДК 534.221

© 1990

## ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНЫХ ИОНОВ ЛИТИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА НИОБИЕВОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ

Ю. В. Иллосавский, Л. А. Кулакова

С целью выяснения влияния на упругие свойства термоактивационной релаксации характерных для стекол двухъямных дефектов исследованы скорости звука с частотой 14 и 42 МГц и их температурные зависимости  $\Delta v(T)/v_0$  ( $T=100\div 300$  К) в стеклах типа  $(M_2O)_x(P_2O_5)_y(Nb_2O_5)_{1-x-y}$ , где  $M=Rb, K, Na, Li$ . Показано, что введение более легких щелочных ионов приводит к увеличению как упругих постоянных, так и ангармонизма сетки стекла. В литиевых стеклах с узким распределением состояний ионов лития по энергиям активации обнаружена частотная дисперсия  $\Delta v(T)/v_0$  и выявлен термоактивационный вклад в  $\Delta v(T)/v_0$  подвижных ионов лития, состояния которых описываются системой двухъямных потенциалов.

Как показано в [1], двухъямные дефекты, приводящие к известным аномалиям тепловых и механических свойств при гелиевых температурах, не менее ярко проявляются и в области высоких температур. Однако при этом определяющий вклад в упругую релаксацию вносят уже не процессы туннелирования, а термоактивационные переходы. Именно ими обусловлено поглощение звука в многокомпонентных ниобиевофосфатных стеклах вплоть до 300 К.

В то же время, как обнаружено в [2], температурная зависимость скорости звука в рубидиевых стеклах при  $70\text{ К} \leq T \leq 300\text{ К}$  определяется ангармонизмом сетки стекла. Роль термоактивационных процессов оказывается незначительной, так как при широком распределении дефектов по энергиям активации, характерном для таких стекол (те же выводы верны и для  $K, Na$ -содержащих стекол), лишь малая часть их  $\epsilon \omega \tau_{cp} \leq 1$  дает вклад в изменение скорости звука с температурой.

Заметно влиять не только на поглощение звуковых волн, но и на температурную зависимость скорости их распространения термоактивационная релаксация должна в тех случаях, когда дефекты характеризуются

Экспериментальные данные (300 К) электропроводности  $\sigma$ , плотности  $\rho$ , скорости продольного звука  $v_0$  и упругих постоянных  $C_{11}$  в стеклах типа  $(M_2O)_x(P_2O_5)_y(Nb_2O_5)_{1-x-y}$ .

Ангармонические постоянные  $A$  и  $\gamma$  рассчитаны согласно (1)

Номер стекла	M	Атомный вес	Состав, мольн. %		$\sigma \cdot 10^7$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	$\rho$ , г · см <sup>-3</sup>	$v_0$ , см · с <sup>-1</sup>	$C_{11} \cdot 10^{-11}$ , г · с <sup>-2</sup> · см <sup>-1</sup>	A, эрг · см <sup>-3</sup> · К <sup>-1</sup>	$\gamma$
			x	y						
1	Rb	85.5	35	35	$1.2 \cdot 10^{-4}$	3.7	4.34	7.2	3.46	1.9
2	K	39.1	35	35	$1.9 \cdot 10^{-4}$	3.57	4.84	8.7	4.44	2.2
3	Na	23	35	35	$6 \cdot 10^{-4}$	3.45	5.19	9.9	8.24	2.9
4	Li	—	33.3	33.3	—	3.4	5.79	12.4	13.8	3.8
5		6.9	47.5	47.5	2.25	2.66	5.46	8.0	11.2	3.4
6		—	55	27.5	25	3.06	5.6	10.6	13.5	3.8

узким распределением по энергиям активации. Более узкое распределение характерно для двухъямных дефектов, образующихся при введении в ниобиево фосфатные стекла подвижных ионов лития [1]. Чтобы выявить то новое, что вносят в упругую релаксацию стекол такие ионы, в данной работе измерены скорости звука и их температурные зависимости для стекол состава  $(M_2O)_x(P_2O_5)_y(Nb_2O_5)_{1-x-y}$ , где  $M=Rb, K, Na, Li$ . В таблице приведены сведения об исследованных составах, а также экспериментальные значения некоторых параметров этих стекол. В дальнейшем приняты обозначения:  $\Delta v(T) = v(T) - v(T_0)$ ,  $v(T_0) = v_0$ ,  $T_0 = 300$  К. Скорость звука, как и в [2], измерялась методом совмещения СВЧ заполнения эхо-импульсов с относительной точностью  $10^{-4}$ . Температура изменялась в пределах 100—300 К.

На рис. 1 представлены экспериментальные температурные зависимости скорости звука для составов № 1—6. Видно, что с переходом к более легким ионам наблюдается значительное усиление  $\Delta v(T)/v_0$ . Это усиление особенно велико в составах № 5, 6 с большим содержанием лития. Казалось бы, это полностью согласуется с ожиданиями, сформулированными в начале статьи. Однако, располагая для этих составов независимыми данными по поглощению звука [1], мы можем, следуя процедуре, разработанной в [2], оценить термоактива-

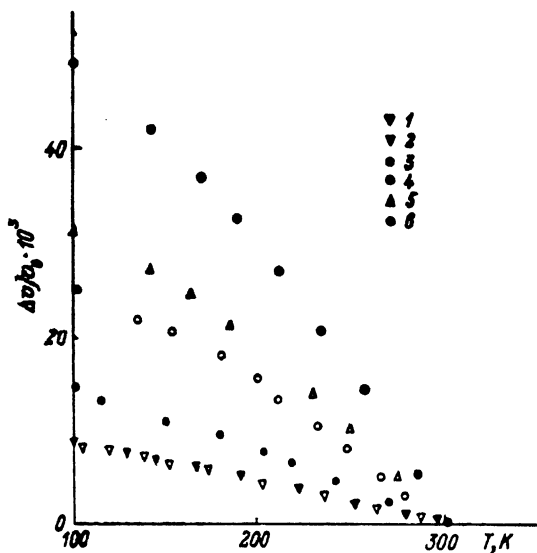


Рис. 1. Температурная зависимость скорости звука в соответствующих нумерации стеклах 1—6 (см. таблицу).  $f=14$  МГц.

ционный вклад в  $\Delta v(T)/v_0$  для каждого из составов. Действительно, как показано в [2], для системы дефектов, описываемых двухъямным потенциалом, этот вклад определяется формулой

$$\frac{(\delta v)_{\text{акт}}}{v_0} = -\frac{B^2}{8\rho v_0^2 kT} \int_0^\infty P(V) \frac{dV}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \frac{(\Delta v)_{\text{акт}}}{v_0} = \frac{\delta v(T)}{v_0} - \frac{\delta v(T_0)}{v_0}, \quad (1)$$

$B$  — константа деформационного потенциала,  $\omega = 2\pi f$  — частота звука,  $\tau = \tau_0 \exp(V/kT)$  — время релаксации,  $P(V)$  — функция распределения ионов лития по энергиям  $V$  активации. В [1] на основе данных по поглощению звука в этих стеклах было показано, что  $P(V)$  имеет вид двойного гауссова распределения

$$P(V) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{F}{V_{01}} e^{-(V-V_{m1})^2/2V_{01}^2} + \frac{1-F}{V_{02}} e^{-(V-V_{m2})^2/2V_{02}^2} \right], \quad (2)$$

где  $N_0$  — полная концентрация ионов;  $F$  — доля состояний, соответствующих первому из максимумов;  $V_{m1}$ ,  $V_{m2}$ ,  $V_{01}$ ,  $V_{02}$  — энергии активации и ширины соответствующих максимумов. Значения параметров (см. таблицу) взяты из этих же данных. Рассчитанные, согласно (1), (2), зависимости  $\Delta v(T)/v_0$  для соответствующих составов представлены на рис. 2 (7, 7'—9, 9'). Сравнивая расчетные зависимости с экспериментом, мы видим, что одного термоактивационного вклада недостаточно для того, чтобы объяснить наблюдаемый ход кривых  $\Delta v(T)/v_0$ .

Однако само наличие термоактивационного вклада такой величины подтверждается измерениями  $\Delta v(T)/v_0$  для разных частот (рис. 2). Уменьшение  $\Delta v(T)/v_0$  с переходом от частоты 14 МГц к частоте 42 МГц качественно и количественно согласуется с теоретическими предсказаниями (рис. 2, 8—8', 9—9') на основе формул (1), (2). С уменьшением концентрации ионов лития и расплыванием  $P(V)$  дисперсия уменьшается и для состава № 4 (рис. 2) она уже не превышает ошибки измерений.

Таким образом, можно констатировать, что в стеклах с большим содержанием лития заметную роль в упругой релаксации играет термоактивационный механизм. Но это не единственная возможная причина наблюдаемых изменений хода  $\Delta v(T)/v_0$ .

Как упоминалось раньше, в Rb, K, Na-содержащих стеклах упругая релаксация определяется главным образом ангармонизмом сетки стекла. Зададимся вопросом: как, помимо включения процессов термоактивационной

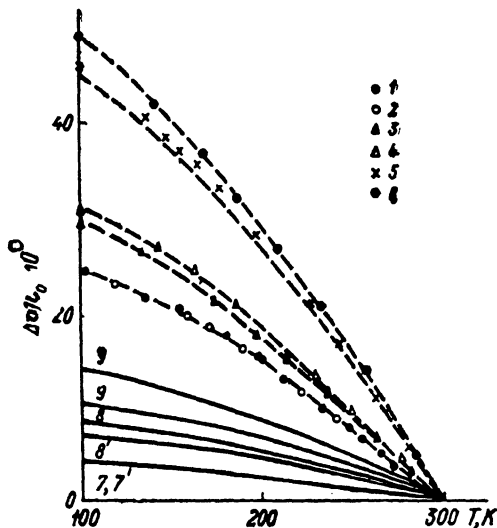


Рис. 2. Изменение скорости звука с температурой в литиевых стеклах № 4 (1, 2), № 5 (3, 4), № 6 (5, 6).  $f=14$  (2, 4, 6) и  $f=42$  МГц (1, 3, 5).

Сплошные линии — расчет  $(\Delta v)_{\text{анг}}/v_0$  по формулам (1) и (2) для  $f=14$  (7—9) и 42 МГц (7'—9') и составов № 4 (7, 7'), № 5 (8, 8'). № 6 (9, 9').

релаксации, может влиять на упругие свойства замена тяжелых щелочных ионов на легкие? Чтобы исключить возможное влияние других факторов, рассмотрим сначала стекла № 1—4 (см. таблицу), в которых содержание щелочных окислов и стеклообразователя одинаково (метаструктура). Имея к тому же практически одинаковую концентрацию щелочных ионов, они отличаются лишь типом иона. Экспериментальные данные относительно  $\Delta v(T)/v_0$  для этих стекол приведены на рис. 3.

Из таблицы видно, что уменьшению атомного веса иона сопутствует увеличение скорости звука и соответственно упругой постоянной  $C_{11}$ . Это согласуется с увеличением сил связи, наблюдаемым в различных твердых растворах при замене тяжелой компоненты на легкую. С другой стороны, температурная зависимость скорости звука при этом возрастает. Естественно отнести это на счет увеличения ангармонизма сил связи в сетке стекла при уменьшении размера иона.

Поскольку данные о теплоемкости стекол  $C(T)$  № 2—4 отсутствуют (для стекла № 1 она измерена нами в [2]), используем для оценки ангармонического вклада формулу из [2] в несколько обобщенном виде

$$\frac{(\Delta v)_{\text{анг}}}{v_0} = \frac{A}{3\rho v_0^2} \left[ T_0 - \frac{C(T)}{C(T_0)} T \right], \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность;  $A = \gamma^2 C_p(T_0)$  характеризует ангармонизм сетки стекла;  $\gamma$  — константа Грюнайзена. Если принять, что отношение  $C(T)/C(T_0)$  для всех составов одинаково и имеет вид, полученный в [2] для рубидиевого стекла, то расчет по формуле (3) для диэлектрических стекол действительно дает хорошее согласие с экспериментом (рис. 3, сплошные линии) при  $A$ , возрастающем по мере уменьшения размера иона (см. таблицу). В таблице приведены и значения констант  $\gamma$ , получающиеся из  $A$  в предположении, что теплоемкость во всех стеклах та же, что и в рубидиевом.

Полагая, что в литиевых стеклах изменение скорости звука с температурой складывается из активационного (рис. 2, 7—9) и ангармонического вкладов, получаем хорошее согласие с экспериментом (рис. 2, 1—6) при значениях  $A$  и  $\gamma$ , приведенных в таблице (ангармонический вклад для стекол № 4—6 оценивали так же, как и для № 1—3). Причем, как это видно из таблицы, при переходе от диэлектрических стекол с более тяжелыми ионами к литиевым также наблюдается возрастание ангармонизма

сетки стекла. С другой стороны, во всех литиевых стеклах ангармонические константы в рамках сделанных предположений отличаются мало. Отличия ангармонического вклада в  $\Delta v(T)/v_0$  в стеклах № 4—6 обуслов-

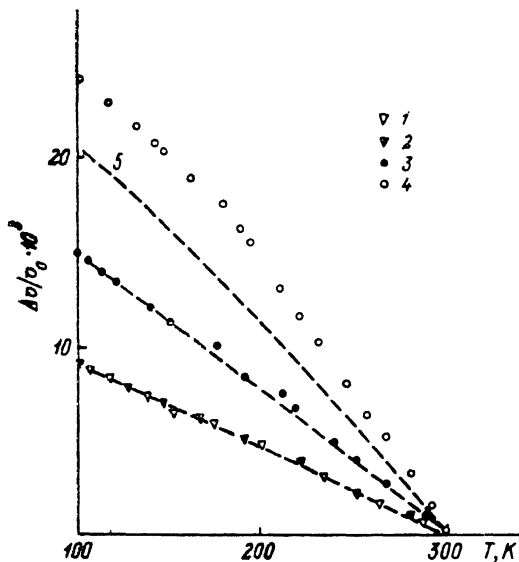


Рис. 3. Температурные зависимости скорости звука идентичны по структуре и отличающихся лишь типом щелочного иона стекла.

1 — Rb, 2 — K, 3 — Na, 4 — Li.  $f = 14$  и  $42$  МГц. Штриховые линии — расчет  $(\Delta v)_{\text{анг}}/v_0$  с параметрами из таблицы. Данные для кривой 5 получены из экспериментальных данных для № 4 вычитанием термоактивационного вклада (рис. 2, 7, 7').

лены изменениями  $\rho$  и  $v_0$ , связанными, по-видимому, со структурными различиями этих стекол.

Таким образом, проведенные исследования дали следующие результаты. Введение различных щелочных ионов в ниобиевофосфатные стекла приводит к изменению упругих свойств стекол. С уменьшением размера иона происходит увеличение как ангармонизма сетки стекла, так и ее жесткости, приводящее к росту упругих постоянных.

Температурная зависимость скорости звука в литиевых стеклах, имеющих систему подвижных ионов лития с более узким распределением состояний по энергиям активации, чем дефекты сетки стекла, при 100—300 К определяется двумя механизмами: релаксацией фононных мод сетки стекла и термоактивационной релаксацией ионов лития, состояния которых характеризуются системой двухъямных потенциалов.

#### Список литературы

- [1] Илизавский Ю. В., Кулакова Л. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2981—2991.  
 [2] Илизавский Ю. В., Кулакова Л. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 153—157.

Физико-технический институт  
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
 Ленинград

Поступило в Редакцию  
 20 апреля 1990 г.