

УДК 534.221

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ И СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ю. В. Иллосавский, Л. А. Кулакова

Исследовано поглощение гиперзвуковых волн (30 МГц—1.5 ГГц) сеткой и подвижными ионами лития щелочно-ниобиевофосфатных стекол в интервале температур 10—400 К. Все особенности поглощения объяснены в рамках обобщенной модели системы дефектов, описываемых двухъямным потенциалом. Определены параметры системы дефектов сетки стекла и подвижных ионов лития.

В [1-5] было обнаружено специфическое поведение тепловых (теплоемкость, теплопроводность) и акустических свойств стекол при низких ( $T \leq 1$  К) температурах, отличающееся от типичного для кристаллов. При этом основные особенности низкотемпературного поведения стекол имели общий характер, т. е. не зависели от их состава. Эти результаты стимулировали интенсивное теоретическое и экспериментальное изучение стекол, результатом которого явилось развитие модели двухуровневых туннелирующих систем (ДУТС) [6, 7], наиболее удачным образом объяснившей низкотемпературные особенности стекла. Позднее было показано, что и в области более высоких температур (вплоть до  $T \approx 100$  К) поведение стекол в отношении ряда свойств, в частности акустических, также характеризуется наличием специфических черт [8-10]. Интерпретация этих особенностей не имеет пока однозначного характера: используются модель ДУТС [9, 10], ее дальнейшее развитие с включением двухфононных процессов [11], многофононных процессов [12], модель квазилокальных гармонических колебаний [13, 14], термоактивационная модель [15-19] и др.

Экспериментальные исследования акустических свойств стекол в области средних и высоких температур затруднены большой величиной поглощения. Поэтому имеющиеся данные обычно ограничены областью либо низких температур, либо низких частот.

Важной разновидностью стекол являются стекла с суперионной проводимостью, или твердые электролиты. Подвижные ионы легко диффундируют сквозь сетку такого стекла, и поэтому уже при комнатной температуре возникает значительная ионная проводимость. Интерес к суперионным стеклам в последнее время возрос не только из-за технических применений, но и вследствие стремления понять динамику поведения подвижных ионов в неупорядоченных средах.

В данной работе изложены результаты изучения акустических свойств ниобиевофосфатных стекол системы  $(M_2O)_x(P_2O_5)_y(Nb_2O_5)_{1-x-y}$ , где M: Li, Na, K, Rb. Составы стекол с  $Li_2O$  обладают выраженной суперионной проводимостью и электрохромными свойствами. Между тем акустическими методами они ранее не изучались. С другой стороны, широкий набор составов позволил исследовать свойства как самой сетки стекла, так и системы подвижных ионов. Сочетание акустооптического и импульсного эхо-метода измерения поглощения звука, использованное в работе, позво-

дло существенно расширить диапазон звуковых частот  $f=30\div 1500$  МГц в интервале температур  $T=10\div 400$  К. Благодаря этому удалось выявить следующие особенности акустического поглощения сеткой  $\alpha_c$  многокомпонентного фосфатного стекла: 1) линейную частотную зависимость  $\alpha_c$  во всей исследованной области частот, 2) отсутствие температурной зависимости  $\alpha_c$  вплоть до температур  $T\approx 300$  К. Как удалось показать, эти особенности могут быть объяснены в рамках обобщенной модели двухуровневых дефектов. При этом низкотемпературная релаксация обусловлена процессами туннелирования. В области высоких температур поглощение сеткой стекла объясняется термоактивационными процессами при равномерном распределении по энергиям активации и узком распределении энергий асимметрии  $\epsilon$  потенциальных ям ( $\epsilon \ll kT$ ). Та же модель объясняет и акустическое поглощение подвижными ионами лития в приближении гауссова распределения по энергиям активации ионов. Определена связь между параметрами ионной системы, полученными из данных по поглощению звука и электропроводности.

## 1. Методика измерений и результаты

Стекла были получены из реактивов высокой чистоты с электрическим нагревом при температурах 900—1200 °С. Синтез проводился на воздухе. Параметры стекол [20] даны в табл. 1. Измерения поглощения продольного

Таблица 1  
Параметры исследованных стекол

№ п/п	Состав стекла, мольн. %						$\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$T_g, \text{К}$	$\sigma \cdot 10^7, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$			300 К	400 К
1	30				30	40	3.56	910	2	
2	33.3				33.3	33.3	3.4	870	2.5	
3	35				35	30				
4	45				45	10				
5	45				30	25	3.4	831	12	
6	47.5				47.5	5	2.5	705	2.25	
7	55				32.5	12.5	2.9	739	11	
8	55				27.5	17.5	3.06	740	25	
9	50				50			535		
10		50			50			580		
11		35			35	30		865	$6 \cdot 10^{-4}$	4
12			35		35	30		920	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$
13				35	35	30		912	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$

и поперечного звуков проводились двумя методами. Акустооптический метод, позволяющий регистрировать большие величины поглощения (до нескольких сотен дБ/см), использовался в диапазоне  $f=200\div 1500$  МГц и при  $T=100\div 400$  К. Методика измерений подобна описанной в [21]. Низкочастотные данные были получены импульсным эхо-методом [22]. Использовались образцы размером  $3.5 \times 3 \times 11$  мм. Звук возбуждался с помощью резонансных пьезопреобразователей из  $\text{LiNbO}_3$ , приклеиваемых к торцам. Температурные измерения велись в кристатах с холодным «пальцем»: азотном оптическом (до  $T\approx 100$  К) и гелиевом (до  $T\approx 10$  К). Данные о скорости звука в литиевых стеклах получены акустооптическим методом с погрешностью 5—10 %. В Na, K, Rb стеклах скорость измерялась методом Пападакиса [23]. Точность абсолютных измерений при этом была  $\sim 10^{-3}$ , относительных  $\sim 10^{-5}$ . Погрешность измерения коэффициента поглощения не превышала 5 %.

Данные по поглощению продольного и поперечного звуков при  $f=400$  МГц приведены в табл. 2. Здесь же представлены скорости звука для соответствующих составов. Частотные зависимости коэффициентов

поглощения продольных  $\alpha_L$  и поперечных  $\alpha_T$  звуковых волн представлены для наиболее характерных составов соответственно на рис. 1, 2. Для остальных составов они качественно близки к приведенным на этих

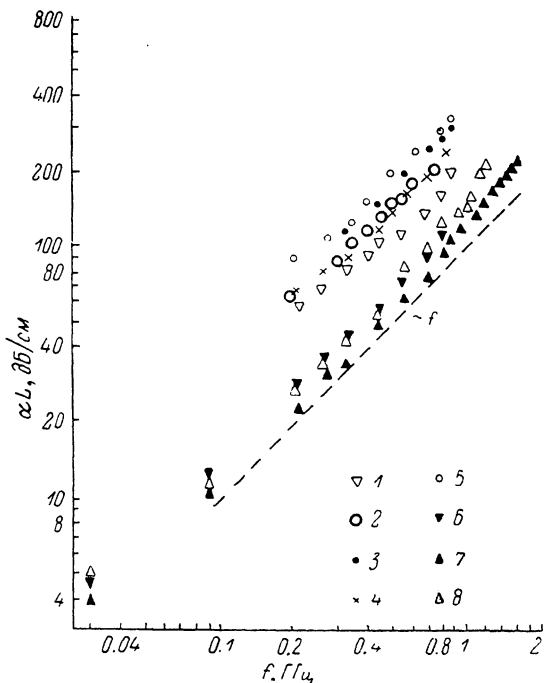


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициентов поглощения продольного звука при  $T=300$  К в стеклах (составы указаны в табл. 1) № 1 (1), № 3 (2), № 6 (3), № 7 (4), № 8 (5), № 11 (6), № 12 (7), № 13 (8).

рисунках. Обращает на себя внимание большое поглощение, особенно, в проводящих стеклах, где  $\alpha_L \approx 160$ ,  $\alpha_T \approx 330$  дБ/см при  $f=400$  МГц. Для сравнения приведем данные [24] по поглощению в кварцевом стекле: в этих же условиях  $\alpha_L=1$  дБ/см. Минимальное поглощение наблюдается в стеклах, содержащих оксиды натрия, калия, рубидия. С охлаждением до  $T \approx 100$  К (рис. 3, а) величина поглощения в литиевых стеклах уменьшается и становится почти такой же, как в Na, K, Rb-содержащих стеклах. При этом поглощение в последних с охлаждением практически не

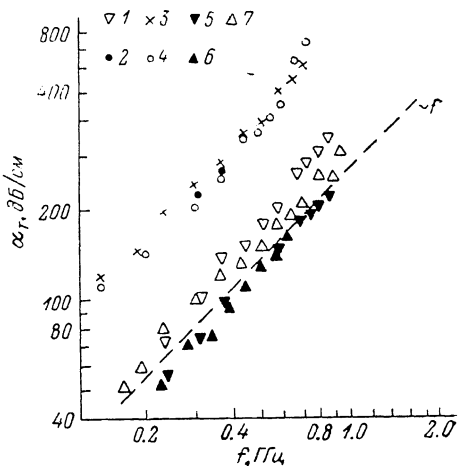


Рис. 2. Коэффициент поглощения поперечного звука при  $T=300$  К в стеклах № 1 (1), № 6 (2), № 7 (3), № 8 (4), № 11 (5), № 12 (6), № 13 (7).

меняется. Частотные зависимости как продольных, так и поперечных волн для всех составов близки к линейным. Характер частотных зависимостей при охлаждении сохраняется.

## 2. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные механизмы поглощения звука, их количественное и качественное соответствие нашим данным. Все наблюдавшиеся особенности не могут быть объяснены типичным для кристаллов ахизе-

Таблица 2

Экспериментальные данные по поглощению и скорости звука ( $f=400$  МГц) в исследованных стеклах

№ п/п	$v \cdot 10^{-5}, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$		$\alpha, \text{дБ} \cdot \text{см}^{-1}$		№ п/п	$v \cdot 10^{-5}, \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$		$\alpha, \text{дБ} \cdot \text{см}^{-1}$	
	$L$	$T$	$L$	$T$		$L$	$T$	$L$	$T$
1	7	3.4	95	130	8	7.1	3.2	160	250
2	6.3	3.3	95	180	9	5.6		82	
3			105		10	4.6		85	
4			110		11	4.7	2.8	55	100
5	5.7	3.9	110	230	12	4.6	2.6	45	90
6	6.8	3.7	140	260	13	4.25	2.42	55	100
7	5.6	2.9	115	330					

ровским механизмом, отражающим взаимодействие звука с тепловыми фононами [25]. Действительно, этот механизм существует при  $\omega\tau \ll 1$  ( $\omega=2\pi f$ ,  $\tau$  — время релаксации фононов). Именно этот случай, как следует из оценок  $\tau$  по нашим предварительным данным о теплопроводности

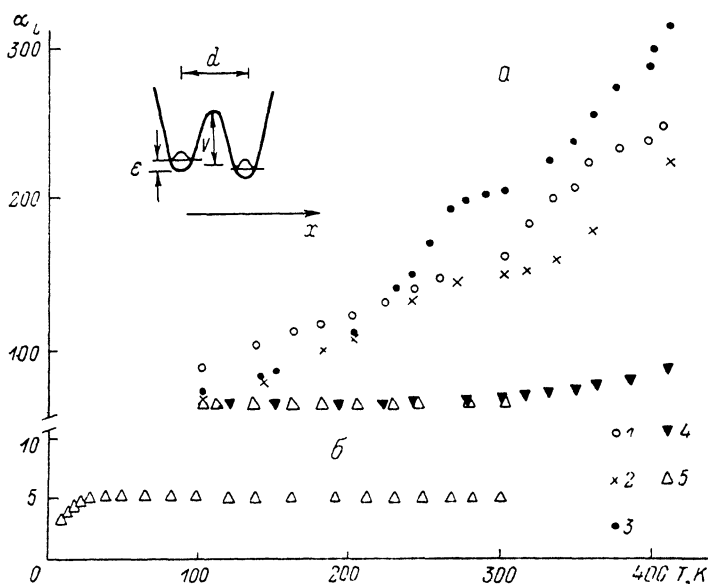


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольных волн в стеклах № 6 (1), № 7 (2), № 8 (3), № 11 (4), № 15 (5).

$a$  —  $f=470$ ,  $b$  — 30 МГц. На врезке — асимметричный двухямный потенциал.

$\chi$  и теплоемкости в исследованных стеклах, соответствует экспериментальной ситуации. Используя выражение для коэффициента поглощения [26] (здесь и далее мы будем иметь в виду коэффициент поглощения акустической мощности)

$$\alpha = 2\gamma^2\omega^2 T \chi / \rho v^5, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — константа Грюнайзена,  $\rho$  — плотность,  $v$  — скорость звука, получаем при  $T=300$  К,  $f=400$  МГц для рубидиевого стекла ( $\chi = 0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ )  $\alpha_L \approx 10^{-1}$  дБ/см. Таким образом, наблюдаемое поглощение, которое имеет линейную частотную зависимость (а не квадратичную, как следует из (1)) и которое на 2—3 порядка больше поглощения, обусловленного ангармонизмом фононной системы, является следствием специфического строения стекол.

Как видно из рис. 1, 2 и табл. 2, поглощение в литиевых стеклах примерно в два раза выше, чем в остальных. При этом проводимость в них

(табл. 1) выше на 4 порядка. Это дает основание предположить, что в этих стеклах существен вклад в поглощение  $\alpha_{\text{ион}}$ , обусловленный системой подвижных ионов лития. При охлаждении до  $T \approx 100$  К (рис. 3, а) этот вклад вымораживается и поглощение в этих стеклах приближается к поглощению в Na, K, Rb-содержащих стеклах. Последнее, таким образом, можно принять за поглощение  $\alpha_c$  фосфатной сеткой стекла. Этот вывод согласуется с тем, что проводимость в K, Rb-содержащих стеклах остается малой вплоть до  $T \approx 400$  К. Лишь в натриевом стекле при нагреве от 300 до 400 К наблюдается заметный рост проводимости (табл. 1) и появляется дополнительное поглощение (рис. 3, а). Таким образом, поглощение в литий-ниобиевофосфатных стеклах определяется двумя вкладами, возникающими вследствие взаимодействия с фосфатной сеткой стекла, с одной стороны, и системой подвижных ионов — с другой стороны.

а) Поглощение звука сеткой стекла.

Поведение  $\alpha_c$  в широком интервале температур исследовалось нами для продольных волн на примере рубидиевого стекла. Результаты ( $T = 9.5 \div 300$  К,  $f = 30$  МГц; рис. 3, б) обнаруживают любопытную особенность — в интервале температур  $T = 20 \div 300$  К поглощение не зависит от температуры. Между тем в большинстве стекол (вообще аморфных материалов) в этом диапазоне температур и частот наблюдается либо рост поглощения с температурой, либо релаксационные температурные максимумы, объясняемые термоактивационными процессами с узким гауссовым распределением энергий активации [1, 10, 19]. В ряде работ [1, 9, 10] аналогичное обнаруженному нами поведение  $\alpha$ , т. е. линейная частотная зависимость и температурное плато в поглощении, наблюдалось в области низких ( $T \approx 10$  К) температур и объяснялось моделью взаимодействия звука с ДУТС. Согласно этой модели [27], аморфный материал содержит некие образования (дефекты), каждому из которых соответствуют два состояния, или конфигурации с близкими энергиями. Образованиями этими могут быть атомы, ионы, молекулы или их группы. Иначе говоря, аморфный материал рассматривается как система двухъямных потенциалов (рис. 3, б) с некоторыми распределениями энергий асимметрии  $\epsilon$  ям, расстояний между ними  $d$ , потенциальных барьеров  $V$  и, следовательно, характеризующихся определенным распределением энергий расщепления  $E$  ( $E$  складывается из  $\epsilon$  и энергии туннелирования). Переходы с одного уровня на другой осуществляются благодаря туннелированию с поглощением (испусканием) акустического или теплового фонона. Существуют два вклада в поглощение. Первый — резонансный, обусловленный ДУТС, у которых  $E = \hbar\omega$ . Этот вклад обычно мал и проявляется при сверхнизких температурах ( $T \leq 1$  К). Второй вклад — релаксационное поглощение — происходит из-за релаксации разности населенностей уровней, энергия расщепления которых модулируется звуковой волной. При этом, если  $\hbar\omega \ll kT$ , основной вклад дают те дефекты, у которых  $E \leq kT$ , а  $V \gg kT$ . В случае  $\omega \tau_{\text{мин}}(T) \ll 1$  ( $\tau_{\text{мин}}(T)$  — минимальное время релаксации ДУТС с  $E \approx kT$ ) и равномерного распределения по  $\epsilon$  и параметру туннелирования  $\lambda$

$$\lambda = (2mV/\hbar)^{1/2} d, \quad (2)$$

где  $m$  — масса дефекта, выражение для коэффициента релаксационного поглощения имеет вид [27]

$$\alpha = \pi B^2 \bar{P} \omega / 4\rho v^3, \quad (3a)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\epsilon_{\text{max}} \Delta\lambda} \int \int P(\epsilon, \lambda) d\epsilon d\lambda = \frac{N_0}{\epsilon_{\text{max}} \Delta\lambda}. \quad (3б)$$

где  $B$  — константа деформационного потенциала,  $N_0$  — полное число дефектов на единицу объема. Здесь мы пользуемся представлением о том, что двухуровневые возбуждения с функцией распределения  $P(\epsilon, \lambda)$  существуют в области  $\epsilon < \epsilon_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{мин}} < \lambda < \lambda_{\text{max}}$ ,  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{мин}}$ . Учет двухфотонных процессов [11] не меняет выражения для  $\alpha$ .

Возможность наличия различных конфигураций структурных групп и их взаимного расположения, которые отвечают близким энергетическим состояниям в исследованных стеклах, подтверждается экспериментальными данными о длинах связей в фосфатных  $[(P-O) \approx 1.57 \text{ \AA}]$  и металлокислородных группах  $[(Nb-O) \approx 1.78 \div 2.3 \text{ \AA}]$  и о смещении полос поглощения в колебательных (ИК и КР) спектрах [28]. Поэтому воспользуемся приведенной моделью ДУТС и дадим количественные оценки согласно (3а), используя результаты измерения  $\alpha$  (рис. 3, б) при  $T \approx 20 \text{ К}$ . Оценить грубо  $B$  можно, используя статистическую обработку данных [29] зависимости  $B$  от температуры стеклования  $T_g$ , что дает значение  $B \approx 1.2 \text{ эВ}$  для рубидиевого стекла. Значение средней плотности состояний  $\bar{P} = 6 \times 10^{45} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ , полученное таким образом из наших данных, хорошо согласуется со значениями  $\bar{P}$  в других стеклах [29].

Рассмотренная система двухуровневых дефектов должна проявлять себя и при более высоких температурах. На это обстоятельство впервые обращено внимание в [11], где линейная частотная зависимость и температурное плато наблюдались до  $T \approx 100 \text{ К}$ . Для объяснения этих результатов авторы предположили, что релаксация осуществляется путем туннелирования с участием двухфононных процессов.

Однако в этой области температур, как нам кажется, более вероятными являются переходы из-за термоактивационных процессов. Преобладание их должно возрастать с повышением температуры. Поэтому именно термоактивационными процессами релаксации в системе двухуровневых дефектов мы в дальнейшем объясняем особенности поведения  $\alpha_c$  в области температур от 30 до 300 К.

Как видно из [16], модель ДУТС ( $V \gg kT$ ) может быть представлена как квантовое приближение обобщенной модели двухуровневых дефектов. При повышении температуры ( $kT \geq V$ ) процесс взаимодействия звука с системой этих дефектов следует рассматривать в термодинамическом приближении, т. е. релаксацию относить на счет термоактивационных процессов. Выражение для коэффициента поглощения в таком случае имеет вид

$$\alpha = \frac{B^2}{2\rho v^3 kT} \iint f(\epsilon) g(V) \operatorname{sech}^2 \frac{\epsilon}{2kT} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\epsilon dV, \quad (4)$$

где  $\tau = \tau_0 \exp(V/kT) \operatorname{sech}(\epsilon/2kT)$ ;  $\tau_0$  — обратная частота колебаний в основном состоянии (принимается  $\tau_0 = \text{const}$ );  $f(\epsilon)$ ,  $g(V)$  — соответствующие плотности состояний. Для активации эффективны барьеры, для которых  $V$  сравнимо с  $kT$ , поэтому предположение о малости асимметрии ( $\epsilon \ll V$ ) естественно переходит в предположение о том, что  $\epsilon \ll kT$ . Тогда (4) принимает вид

$$\alpha = \frac{B^2}{2\rho v^3 kT} \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} g(V) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dV, \quad (5)$$

где  $\tau = \tau_0 \exp(V/kT)$ . Если предположить равномерное распределение по  $V$ , получим

$$\alpha = \frac{B^2 g \omega}{2\rho v^3} [\operatorname{arctg}(\omega \tau_{\max}) - \operatorname{arctg}(\omega \tau_{\min})], \quad (6a)$$

$$g = \frac{1}{\Delta V} \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} g(V) dV = \frac{N_0}{\Delta V}, \quad \Delta V = V_{\max} - V_{\min}. \quad (6b)$$

При  $\omega \tau_{\max} \gg 1$ ,  $\omega \tau_{\min} \ll 1$  получаем выражение

$$\alpha = \pi B^2 g \omega / 4\rho v^3, \quad (7)$$

подобное выражению (3а), характеризующему поглощение системой в квантовом случае в аналогичных условиях, т. е. при  $\omega \tau_{\min} \ll 1$ .

Таким образом, при сделанных предположениях температурные и частотные зависимости релаксационного поглощения в квантовом и классическом случаях имеют одинаковый вид.

Используя соотношения (2), (3а), (3б), (6б) и (7) и экспериментальные данные по поглощению  $\alpha_L$  (рис. 1 и 3, б), мы можем определить все характерные параметры системы двухуровневых дефектов:  $\bar{P}$ ,  $\bar{g}$ ,  $N_0$ ,  $\epsilon_{\max}$ ,  $\Delta\lambda$  и  $\Delta V$ . Линейная частотная зависимость наблюдается в частотном интервале  $\omega = 2 \cdot 10^8 \div 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , независимость от температуры — для  $T = 30 \div 300 \text{ К}$ , т. е. в этом диапазоне частот и температур справедливо выражение (7). Используя приведенную ранее оценку для  $B$ , получаем значение  $\bar{g} = \bar{P} = 6 \cdot 10^{45} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Полагая  $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$  [27], из требования справедливости (7), т. е.  $\omega_{\max} \tau_{\min} \ll 1$ ,  $\omega_{\min} \tau_{\max} \gg 1$ , получаем оценку  $V_{\min} \ll 0.02 \text{ эВ}$ ,  $V_{\max} \gg 0.3 \text{ эВ}$ , что на основании (6б) дает значение кон-

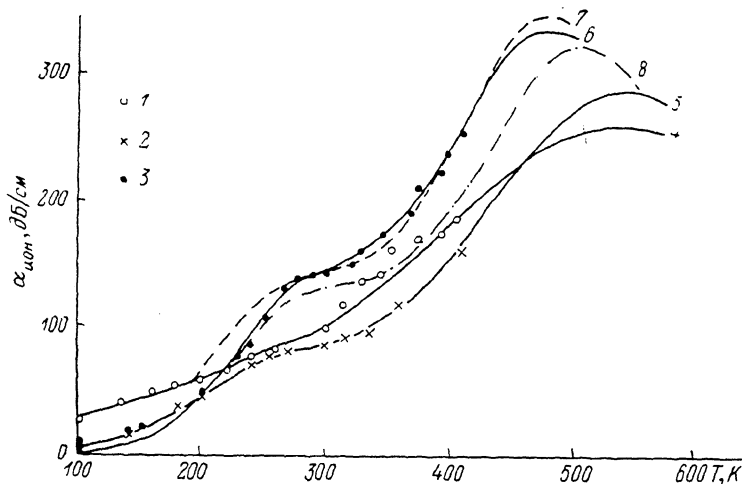


Рис. 4. Экспериментальная температурная зависимость ионной компоненты поглощения продольного звука в литийсодержащих стеклах № 6 (1), № 7 (2), № 8 (3).

4—8 — расчет с соответствующими параметрами: 4—6 — из табл. 3; для состава № 8 из табл. 3 с соответствующими изменениями: 7 —  $(V_{m1} - 0.025V_{m1})$ ,  $(V_{o1} + 0.07V_{o1})$ ,  $(V_{o2} + 0.14V_{o2})$ ; 8 —  $(V_{m2} + 0.05V_{m2})$ .

центрации дефектов  $N_0 \gg 2.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Теперь можно оценить  $\epsilon_{\max}$ . Учитывая экспериментальные данные о длинах связей в наших стеклах [28], можно принять  $d \approx 2 \text{ \AA}$ . Тогда, согласно (2), имея в виду, например, атом кислорода, получаем оценку для диапазона возможных значений параметра туннелирования  $\Delta\lambda \gg 9$ , что соответствует  $\Delta V \gg 0.3 \text{ эВ}$ . Отсюда на основании (3б) и вычисленного  $\bar{P}$  получаем  $\epsilon_{\max} \ll 2 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ , что подтверждает правомочность исходного предположения относительно малости асимметрии двухъямных потенциалов ( $\epsilon \ll kT$ ) в исследованной системе стекол. Таким образом, показано: 1) модель двухуровневых дефектов, основанная на модели, предложенной в [16], пригодна для описания взаимодействия звука с сеткой многокомпонентного фосфатного стекла; 2) система дефектов в этих материалах удовлетворительно описывается моделью глубоких двухъямных потенциалов с малой асимметрией.

б) Поглощение звука подвижными ионами. Ионное поглощение звука исследовалось нами подробно для литиевых стекол трех составов с различной электропроводностью. Температурная зависимость коэффициента  $\alpha_{\text{ион}}$  ионного поглощения (рис. 4) получена из температурной зависимости полного поглощения  $\alpha_L$  (рис. 3) путем вычитания не зависящей от температуры части  $\alpha_c$ , численно равной  $\alpha_L$  для рубидиевого стекла. Для описания взаимодействия ионной системы со звуком использовалась модель глубоких двухъямных потенциалов с малой асимметрией в приближении гауссова распределения энергий активации подвижных ионов. Вычисляя с помощью формулы (5)  $\alpha_{\text{ион}}(T)$ , можно установить, при

Таблица 3

Параметры ионной системы литиевых стекол

$\frac{N_0}{\text{п/п}}$	$\tau_0 \cdot 10^{-13}$ с	$10^{21} N_{01} \text{ см}^{-3}$	F	$V_{m1}$	$V_{m2}$	$V_{01}$	$V_{02}$	$\sigma \cdot 10^7$ Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$	$V_c$ , эВ	N
				эВ						
6	3.1	2.9	0.23	0.19	0.35	0.085	0.07	2.25	0.37	0.3 $N_0$
7	2.5	3.3	0.17	0.19	0.35	0.05	0.05	11	0.365	$N_0$
8	1.86	3.3	0.23	0.195	0.325	0.037	0.035	26	0.34	0.7 $N_0$

каких параметрах ионной системы (наиболее вероятной энергии активации  $V_m$ , ширине распределения  $V_0$  и др.) эта зависимость лучше всего согласуется с экспериментальной (рис. 4).

Такой расчет проводился ранее в [19] при обсуждении поглощения звука ионами серебра в боратных стеклах, где  $\alpha_{\text{ион}}(T)$  имела простой колоколообразный вид с одним максимумом. В нашем случае на экспериментальной зависимости  $\alpha_{\text{ион}}(T)$  (рис. 4) при 300 К для всех составов наблюдается участок в виде плато, а затем дальнейшее возрастание с температурой, как если бы существовали два типа дефектов с двумя различными наиболее вероятными энергиями активации. Поэтому при численной обработке данных в формулу (5) нами подставлялась более сложная функция распределения  $g(V)$ , представляющая собой сумму двух гауссовых распределений

$$g(V) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \left\{ \frac{FN}{V_{01}} \exp \left[ -\frac{(V - V_{m1})^2}{2V_{01}^2} \right] + \frac{(1-F)N}{V_{02}} \exp \left[ -\frac{(V - V_{m2})^2}{2V_{02}^2} \right] \right\}. \quad (8)$$

Результаты расчета даны сплошными кривыми на рис. 4. Величина деформационного потенциала принималась такой же, как и для сетки стекла ( $B=1.2$  эВ);  $N=N_0$  — полная концентрация ионов, согласно составу (табл. 1). Значения подгоночных параметров F,  $\tau_0$ ,  $V_0$  и  $V_m$  указаны в табл. 3. Чувствительность такого расчета к изменению параметров достаточно велика, что можно видеть на рис. 4, где кривыми 7, 8 представлен расчет температурных зависимостей поглощения с отклоненными от оптимальных (табл. 3) параметрами ( $\tau_0 - 0.1 \tau_0$ ), ( $V_{m1} - 0.025 V_{m1}$ ), ( $V_{01} + 0.07 V_{01}$ ), ( $V_{02} + 0.14 V_{02}$ ) и ( $V_{m2} + 0.05 V_{m2}$ ) соответственно.

Таким образом, из данных об ионном поглощении звука следует, что для ионов Li характерно наличие двух различных конфигураций, описываемых двухъямным потенциалом с энергетическими барьерами, сгруппированными вокруг энергий  $V_{m1}$  и  $V_{m2}$ . Величины максимумов  $V_{m1}$  и  $V_{m2}$  и ширина распределения энергий активации ионов лития  $V_{01}$  и  $V_{02}$  зависят от состава стекол. Следует отметить, что существенную роль при этом играет концентрация не только ионов лития, но и ионов ниобия. Как видно из таблиц 1, 3, увеличение концентрации ниобия приводит к уменьшению  $V_{m2}$ .

Какова природа этих двух конфигураций? Со структурной точки зрения исследуемые стекла можно рассматривать как смесь соединений типа  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в разных пропорциях. Относительно одного из этих соединений  $\text{LiNbO}_3$  точно известно [30], что состояние иона лития в нем действительно описывается двухъямным потенциалом, который при температуре выше фазового перехода становится симметричным. Расстояние между минимумами порядка 1 Å. Относительно структуры  $\text{LiPO}_3$  точных данных нет. Но если предположить, что и здесь ион лития может находиться в двух близких по энергии состояниях, то естественно связать систему дефектов с  $V_{m1}$  со структурными группами типа  $\text{LiNbO}_3$  (их процентное содержание меньше), а дефекты с  $V_{m2}$  отнести на счет групп  $\text{LiPO}_3$ .

Частотная зависимость ионного поглощения, как видно из рис. 5, близка к линейной. Расчет (сплошная кривая), согласно (5) и (8), с ис-



пользованием данных табл. 3 дает хорошее согласие с экспериментом. Как и в случае  $\alpha_c(\omega)$ , такой характер частотной зависимости качественно объясняется широким распределением энергий активации и соответственно времен релаксации. Действительно, при релаксационном механизме основной вклад в поглощение дает взаимодействия с теми ионами, для которых  $\omega\tau \approx 1$ . Чем шире распределение  $\tau$ , тем шире диапазон частот и температур, для которого находятся группы ионов, удовлетворяющие этому соотношению. Это и приводит к линейной частотной зависимости.

Естественно попытаться установить связь между параметрами ионной системы, полученными из акустических измерений, и теми, которые можно

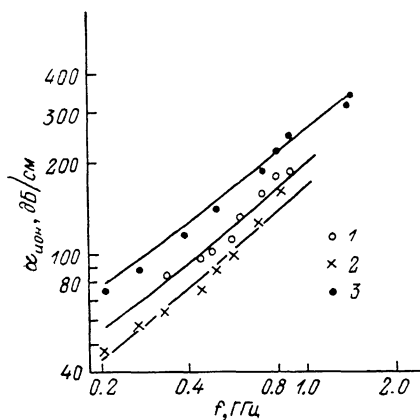


Рис. 5. Частотная зависимость ионной компоненты поглощения продольных волн для стекол № 6 (1), № 7 (2), № 8 (3).

Сплошные кривые — расчет с соответствующими параметрами из табл. 3.

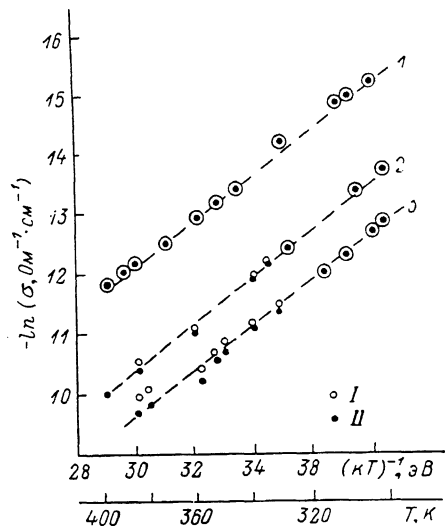


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности для составов № 6 (1), № 7 (2), № 8 (3).

Измерения велись на частоте 100 (I) и 1000 Гц (II).

получить из измерений ионной проводимости  $\sigma$  ( $\sigma = eN\mu$ , где  $e$  — заряд иона,  $N$  — концентрация подвижных ионов,  $\mu$  — их подвижность). Для того чтобы найти  $\mu$ , воспользуемся соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{e} \mu. \quad (9)$$

В случае неупорядоченных процессов коэффициент диффузии определяется выражением

$$D = a^2/6\tau^*. \quad (10)$$

где  $a$  — длина прыжка,  $\tau^*$  — время жизни иона. Из (9) и (10) для  $\sigma$  следует

$$\sigma = e^2 a^2 N / 6\tau^* kT. \quad (11)$$

Предполагая, что распределение времен релаксации определяется законом Аррениуса с наиболее вероятной энергией активации  $V_c$ , т. е.  $\tau^* = \tau_0^* \exp(V_c/kT)$ , получаем выражение для проводимости ионов

$$\sigma = \frac{e^2 a^2 N}{6\tau_0^* kT} \exp\left(-\frac{V_c}{kT}\right). \quad (12)$$

Температурная зависимость электропроводности исследованных составов стекол измерялась нами на переменном токе частотой 100 и 1000 Гц с помощью универсального моста (Е7-11). Результаты измерений (рис. 6) показывают слабую зависимость  $\sigma$  от частоты. Следовательно, близкую величину имеет проводимость и на постоянном токе. С другой стороны,

Видно, что проводимость действительно имеет активационный характер. Значения  $V_c$ , полученные обработкой результатов измерений с помощью формулы (12), представлены в табл. 3.

Поскольку и в проводимости, и в поглощении звука участвуют одни и те же ионы (лития), то в качестве  $\tau_0^*$  в (12) можно подставить  $\tau_0$ , определенное из поглощения звука (табл. 3). Используя величины  $V_c$  и  $\sigma$  из той же таблицы и полагая длину прыжка иона  $\simeq 1$  А, получаем для концентрации  $N$  подвижных ионов для каждого из составов значения, приведенные также в табл. 3. Видно, что для составов № 7 и 8 они близки к  $N_0$ , а для состава № 6 различие более существенное. Это, по-видимому, указывает на то, что в составах с малым содержанием Nb не все ионы лития могут принимать участие в проводимости.

Обсудим физический смысл энергетических барьеров, полученных из измерений поглощения звука, с одной стороны, и проводимости — с другой. В [19] для определения длины прыжка иона в формулу (12) подставляется в качестве  $V_c$  величина «акустического» барьера (температурная зависимость проводимости в [19] не измерялась). Правомочность этого подхода вызывает сомнения. Дело в том, что модель двухъямных потенциалов, хорошо объясняющая результаты акустических измерений, исходит из изолированности дефектов, т. е. предполагает взаимодействие звука с ионами, совершающими локальные переходы внутри некоторой нейтральной ячейки. При сквозной проводимости ионы переходят из одной ячейки в другую, что требует от них преодоления барьера протекания. Очевидно, что порог для сквозной проводимости должен быть выше «акустических» барьеров  $V_{m1}$  и  $V_{m2}$ , что и наблюдается нами на эксперименте.

Таким образом, исследование распространения звука в многокомпонентных фосфатных стеклах показало, что в этих стеклах поглощение звука в широком диапазоне частот и температур определяется взаимодействием с системой двухуровневых дефектов, характеризующей неупорядоченность структуры стекла. При этом данные о коэффициенте поглощения, соответствующие как низкотемпературной, так и высокотемпературной областям, дают обширную информацию о параметрах сетки стекла и подвижных ионов в проводящих стеклах. В частности, они позволяют определить как концентрацию дефектов, так и энергетические характеристики соответствующих им двухъямных потенциалов.

В заключение авторы выражают благодарность В. Л. Богданову и Е. Б. Федорушковой за предоставление образцов стекол, Ю. М. Гальперину и В. Д. Кагану за полезные обсуждения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Hunklinger S., Arnold W. Physical Acoustics / Ed. W. P. Mason., R. N. Thurston. Acad. N. Y., 1976, vol. 12, p. 155—215.
- [2] Zeller R. C., Pohl R. O. Phys. Rev. B, 1971, vol. 4, N 6, p. 2029—2041.
- [3] Heinke W., Winterling G. W., Drasfeld K. J. Acoust. Soc. Am., 1971, vol. 49, N 3, pt 3, p. 954—958.
- [4] Stephens R. B. Phys. Rev. B, 1973, vol. 8, N 6, p. 2896—2905.
- [5] Krause J. T. J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 8, p. 3035—3037.
- [6] Anderson W. P., Halperin B. I., Varma C. M. Phys. Mag., 1972, vol. 25, N 1, p. 1—9.
- [7] Phillips W. A. J. Low Temp. Phys., 1972, vol. 7, N 3/4, p. 351—365.
- [8] Krause J. T., Kurkjan C. R., Pinnow D. A., Sigety E. A. Appl. Phys. Lett., 1970, vol. 17, N 9, p. 367—368.
- [9] Prieur J. Y., Ciplis D. XVI Int. Conf. Low Temp. Phys. (L. T. 15) U. C. L. A. Los Angeles, U. S. A., August 1981.
- [10] Ciplis D., Prieur J. Y. J. Phys. (Paris) Coll. C6 suppl., 1981, vol. 42, N 6, p. 184—186.
- [11] Doussineau P., Frenois C., Leisure R. G. et al. J. Phys. (Paris), 1980, vol. 41, N 10, p. 1193—1211.
- [12] Fleurov V. N., Trakhtenberg L. I. J. Phys. C., 1986, vol. 19, N 28, p. 5529—5553.
- [13] Карпов В. Г., Паршин Д. А. ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 6, с. 2212—2227.
- [14] Клингер М. И., Карпов В. Г. ЖЭТФ, 1982, т. 82, № 5, с. 1687—1703.
- [15] Ng D., Sladek R. J. Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, N 10, p. 4017—4029.
- [16] Jückle J., Piche L., Arnold W., Hunklinger S. J. Non. Cryst. Sol., 1976, vol. 20, N 3, p. 365—391.
- [17] Duquesne J. Y., Belessa G. J. Non. Cryst. Sol., 1986, vol. 81, N 28, p. 319—336.

- [18] *Vacher R., Pelous J., Plicque F., Zazembowitch A.* J. Non. Cryst. Sol., 1981, vol. 45, N 3, p. 397—411.
- [19] *Carini G., Catroni M., Federico M., Galli G., Tripodo G.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 12, p. 7219—7224.
- [20] *Богданов В. Л., Кулакова Л. А., Федорушкова Е. Б.* Материалы II Всес. семинара-совещания «Механизмы релаксационных процессов в стеклообразных системах». Улан-Удэ, 1985.
- [21] *Дьяконов А. М., Илсасевский Ю. В., Кулакова Л. А.* ФТТ, 1972, т. 14, № 1, с. 95—103.
- [22] *Труэлл Р., Элбаум Ч., Чик Б.* Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. 304 с.
- [23] *Papadakis E. P.* J. Acoust. Soc. Am., 1967, vol. 42, N 5, p. 1045—1051.
- [24] *Krischer C. J.* Acoust. Soc. Am., 1970, vol. 48, N 5 pt 2, p. 1086—1092.
- [25] *Ахиезер А.* ЖЭТФ, 1938, т. 8, № 12, 1318—1329.
- [26] *Woodruff T. O., Ehrenreich H. E.* Phys. Rev., 1961, vol. 123, N 5, p. 1553—1559.
- [27] *Jäckle J. Z.* Physik, 1972, vol. 257, N 3, p. 212—223.
- [28] *Богданов В. Л., Федорушкова Е. Б., Януш А. М., Бровченко В. Г.* Материалы Всес. конф. «Фосфаты-87». Ташкент, 1987.
- [29] *Reichert U., Schmidt M., Hunklinger S.* Sol. St. Commun., 1986, vol. 57, N 5, p. 315—318.
- [30] *Samara G. A.* Ferroelectrics, 1987, vol. 73, N 1, p. 145—149.

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

Поступило в Редакцию  
26 апреля 1988 г.