

Ультразвуковая релаксация при переходе кристалла CTSM в фазу протонного стекла

© Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 7 августа 1996 г.)

Исследован вязкоупругий отклик кристалла-суперпротонного проводника при переходе в состояние структурного стекла. Рассмотрен механизм ультразвуковой релаксации, связанный с диффузией разупорядоченных протонов. Установлена анизотропия термоактивационных параметров.

Структурное стеклование в суперпротонных проводниках представляется интересным явлением как само по себе, так и потому, что оно связано с высокой подвижностью протонов в этих веществах. К классу суперпротонных проводников относятся полученные в последнее время кристаллы семейства гидросульфатов и гидроселенатов щелочных металлов [1,2]. Все эти кристаллы характеризуются высокой степенью беспорядка в подсистеме водородных связей. Кристалл пентацезий тригидросульфатомоногидрат $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CTSM) — один из представителей этого семейства кристаллов. Ранее было установлено, что динамический беспорядок в сетке кислотных водородных связей, определяющий высокую протонную проводимость при высоких температурах, замораживается при понижении температуры. При этом, в частности, наблюдалась характерная долговременная диэлектрическая релаксация [2]. Позднее наблюдалось и характерное для переходов в состояние стекла поведение теплоемкости, причем и из диэлектрических, и из тепловых измерений получено одно и то же значение температуры стеклования ($T_g \approx 240\text{ K}$) [3]. Предварительные ультразвуковые исследования показали соответствие диэлектрической и механической релаксации при переходе кристалла CTSM в состояние структурного стекла. Цель настоящей работы — связать наблюдаемую низкотемпературную ультразвуковую релаксацию и анизотропию скорости и затухания звука в кристалле CTSM со спецификой его структуры, что важно для понимания механизма быстрой динамики протонов.

Измерялись скорость и затухание продольного звука вдоль гексагональной оси [001] и в базисной плоскости по направлению [100]. Использовалась эхо-импульсная методика при частоте ультразвука $\omega/2\pi = 10\text{ MHz}$. Образцы монокристалла CTSM представляли собой прямоугольные параллелепипеды объемом приблизительно 0.1 cm^3 . Измерения проводились в интервале температур 170–350 K в режиме термостатирования.

На рис. 1,2 приведены температурные зависимости изменения скорости и затухания звука вдоль двух кристаллографических направлений кристалла CTSM. В обоих случаях наблюдаются характерные

релаксационные аномалии: максимумы затухания и соответствующее дисперсионное изменение скорости звука при переходе от режима $\omega\tau \ll 1$ к режиму $\omega\tau \gg 1$ в результате роста с понижением температуры среднего времени релаксации τ . На этих рисунках показан чисто релаксационный вклад в изменение коэффициента затухания $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha_0$, т. е. из реально измеряемой величины вычитается фоновый вклад всех прочих механизмов затухания. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что помимо обычной для гексагонального кристалла анизотропии упругости наблюдается значительная анизотропия релаксационной аномалии: при распространении звуковой волны вдоль направления [100] коэффициент затухания приблизительно в 3.5 раза выше, чем для волны с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel [001]$. В этом же случае сильнее и дисперсия скорости звука. Кроме того, различаются температуры максимумов затухания звука: для $\mathbf{k} \parallel [001]$ имеем $T_m \approx 250\text{ K}$, а для $\mathbf{k} \parallel [100]$ $T_m \approx 225\text{ K}$. Значительная ширина пиков затухания звука ($\sim 100\text{ K}$) свидетельствует о некотором распределении времен релаксации, причем во втором случае это распределение должно быть шире.

Очевидно, что релаксационные потери связаны с разупорядоченностью структуры кристалла, и главный вопрос заключается в выяснении микроскопической природы наблюдаемой механической релаксации и анизотропии релаксации.

Известно, что структура гексагонального кристалла CTSM образована слоями SO_4 -тетраэдров, связанных водородными связями [4]. Имеются три типа разупорядоченных водородных связей. Водородные связи, образующие квазидвумерную сетку в базисной плоскости кристалла, таковы, что число структурно-эквивалентных положений протона в 3 раза превышает число самих протонов. Именно благодаря этому обстоятельству движение протонов в направлении [100] может быть энергетически более выгодным, чем в направлении [001], вдоль которого перескок протона менее вероятен из-за структурной неэквивалентности возможных его положений. Кроме того, все протоны разупорядочены на связях, занимая равновероятно два равновесных положения: O–H–O или O–H–O. Такая конфигурация водородных связей в кристалле

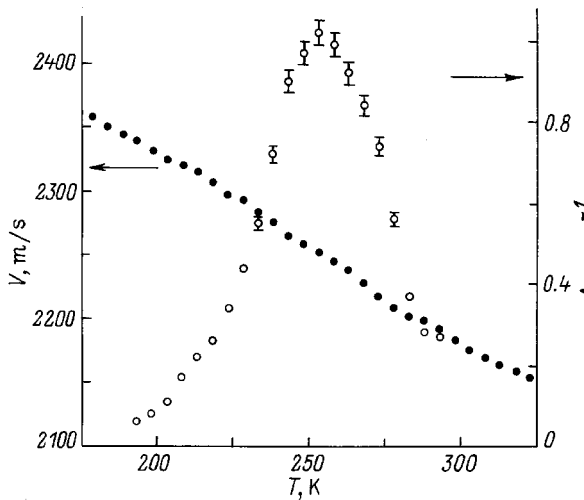


Рис. 1. Изменение скорости и затухания звука для направления [001].

СТСМ определяет анизотропию его проводимости при высоких температурах: вдоль направления [100] проводимость на два порядка превышает проводимость вдоль направления [001] [1].

В соответствии с особенностями структуры кристалла СТСМ можно предположить следующий механизм ультразвуковой релаксации. Взаимодействие протонов с внешним переменным упругим полем приводит к их периодическому перераспределению между возможными положениями на сетке водородных связей. Естественно, что этот процесс сопровождается потерями упругой энергии. Время установления нового квазиравновесного состояния (время релаксации τ) определяется временем уставления диффузионного равновесия. При совпадении периода внешней вынуждающей силы с временем релаксации, т. е. когда $\omega\tau \sim 1$, возникает релаксационный максимум. Поскольку время релаксации определяется диффузионным перемещением протонов, процесс имеет термоактивационный характер и определяется соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp[E/k_B T], \quad (1)$$

где τ_0 — период тепловых колебаний протона вблизи временного положения равновесия на связи, E — энергия активации, k_B — константа Больцмана. Анизотропия рассмотренного процесса следует из указанной выше неравнозначности диффузии протонов по структурно-эквивалентным и неэквивалентным позициям вдоль двух кристаллографических направлений кристалла СТСМ. Можно сделать оценку диффузионной длины. Используя экстраполированное к низким температурам значение среднего коэффициента самодиффузии $D \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, полученное для порошка СТСМ при высоких температурах [5], и значение $\tau \sim 10^{-7} \text{ s}$, следующее из

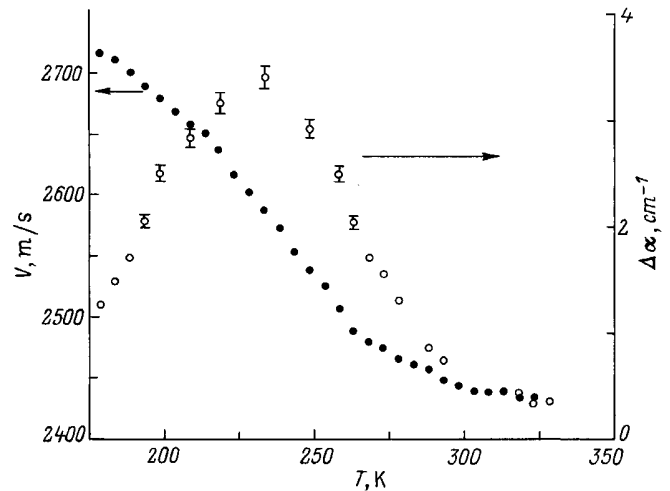


Рис. 2. Изменение скорости и затухания звука для направления [100].

условия $\omega\tau \sim 1$, получаем оценку длины скачка протонов $a \sim \sqrt{D\tau} \sim 10^{-8} \text{ cm}$. Таким образом, диффузия протонов в поле звуковой волны осуществляется на расстояниях порядка размера элементарной ячейки. Введенная выше энергия активации диффузии относится к протонам, совершающим локальные переходы в пределах одной ячейки.

Этот механизм механических потерь справедлив для любой неоднородной деформации решетки, т. е. фактически для продольных волн всех частот ультразвука. Действительно, на использованной частоте длина продольной акустической волны хотя и велика по сравнению с постоянной решетки ($ka \ll 1$), но все же конечна, т. е. деформация, создаваемая звуковой волной, всегда неоднородна. При этом основное взаимодействие звуковой волны с протонной подсистемой кристалла осуществляется через деформационный потенциал. Изменение энергии ΔE при деформации u и сила F , возникающая при распространении продольной звуковой волны вдоль оси симметрии (например, x) и приводящая к перераспределению протонов, определяются соотношениями

$$\Delta E = Bu,$$

$$F = -\frac{\partial \Delta E}{\partial x} = -B \frac{\partial u}{\partial x},$$

где B — константа деформационного потенциала (вообще говоря, тензорная величина).

Для количественного анализа полученных температурных зависимостей можно использовать обобщение на высокие температуры микроскопической теории структурной релаксации стекол при низких температурах [6]. Это обобщение двухуровневой модели неоднократно уже использовалось при описании высокотемпературной ультразвуковой релаксации в стеклах различного состава (см., например, [7,8]).

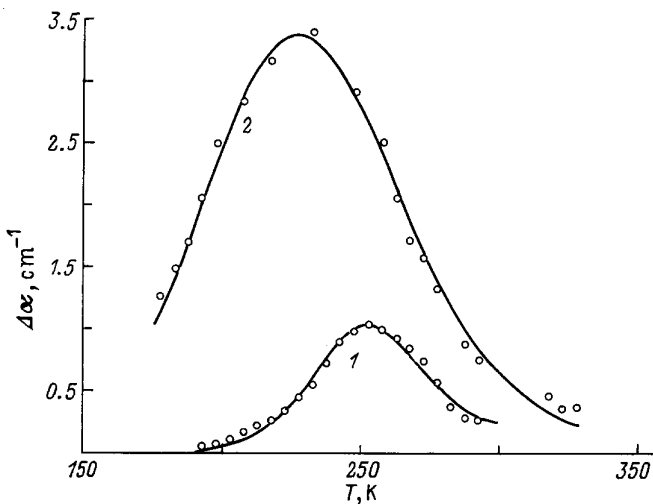


Рис. 3. Сравнение измеренных коэффициентов затухания звука с рассчитанным по формуле (2). 1 — $k||[001]$, 2 — $k||[100]$.

Для протонов всех Н-связей кристалла CTSM разумно предположить единственное время τ_0 . Тогда распределение времен релаксации в силу соотношения (1) сведется к распределению по возможным значениям энергии активации $f(E)$. Для релаксационного коэффициента затухания звука в этом случае имеем

$$\Delta\alpha = \frac{B^2}{4\pi\rho V^3 k_B T} \int f(E) \frac{\omega^2 \tau(E)}{1 + \omega^2 \tau^2(E)} dE, \quad (2)$$

где ρ — плотность кристалла, а $\tau(E)$ определяется соотношением (1). Вопрос о выборе функции распределения достаточно принципиален. Исходя из полученных экспериментально зависимостей, разумным приближением можно считать обычное гауссово распределение

$$f(E) = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} E_0} \exp\left[-\frac{(E - E_m)^2}{2E_0^2}\right], \quad (3)$$

где N — число релаксирующих структурных единиц (протонов) в единице объема, E_m — средняя энергия, E_0 — ширина распределения. Аналогично выражению (2) может быть записано выражение для релаксационного изменения скорости звука. Изменение же затухания всегда более информативно, и анализ его более принципиален.

Сопоставление экспериментальных результатов по затуханию звука в кристалле CTSM и соотношений (1)–(3) было проведено с помощью специальной программы оптимизации и метода наименьших квадратов (рис. 3). Выражение (2) может быть существенно упрощено исключением параметра τ_0 и подстановкой значения температуры максимума затухания T_m , полученного из соотношений $\omega\tau \sim 1$ и $\tau_m = \tau_0 \exp[E_m/k_B T_m]$. Подынтегральная функция

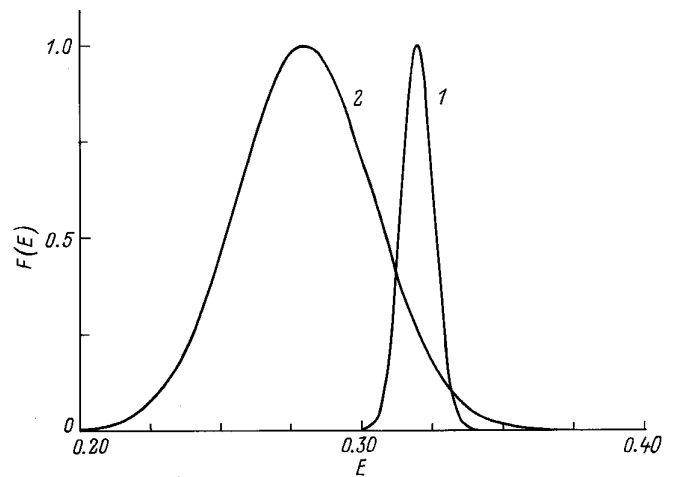


Рис. 4. Графики функции (4), построенные для двух пар активационных параметров. 1 — направление $[001]$, 2 — направление $[100]$.

в выражении (2) принимает тогда следующий вид:

$$F(E) \sim f(E) \operatorname{sech}(E - E_m). \quad (4)$$

Фактически эта функция описывает релаксационный отклик кристалла. Операция численного интегрирования также существенно упрощается при выборе физически разумных пределов интегрирования. Таким образом, были определены оптимальные значения активационных параметров релаксационных максимумов затухания звука: для направления $[001]$

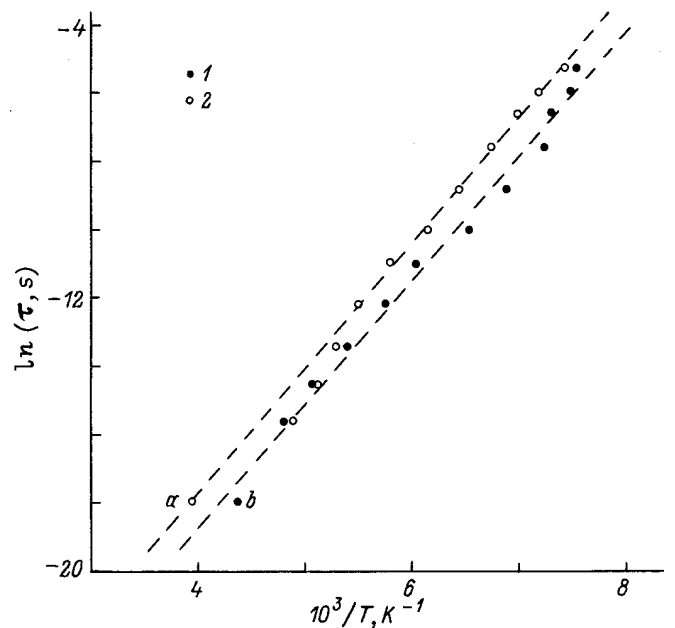


Рис. 5. Температурная зависимость среднего времени релаксации по данным диэлектрических [1] и ультразвуковых измерений (две нижние точки a, b). 1 — направление $[001]$, 2 — направление $[100]$.

$E_m = 0.32 \pm 0.01 \text{ eV}$ и $E_0 = 0.008 \pm 0.001 \text{ eV}$, для направления [100] $E_m = 0.28 \pm 0.01 \text{ eV}$ и $E_0 = 0.034 \pm 0.001 \text{ eV}$. Для коэффициентов NB^2 , определяющих максимальные значения затухания звука, получены величины $\sim 10^{-21}$ и $\sim 10^{-22} \text{ eV/cm}^3$ для направлений [001] и [100] соответственно. Поскольку число релаксирующих протонов приблизительно одинаково для обоих направлений распространения звука, различие значений NB^2 обусловлено, по-видимому, анизотропией деформационного взаимодействия. Действительно, оценка константы деформационного потенциала связана с изменением объема элементарной ячейки $B \sim \delta v/v$, а параметры ячейки кристалла СТSM вдоль двух направлений различаются более чем в 4 раза.

В выражении (3), описывающем случайность взаимодействия с квазиравновесной протонной конфигурацией, важен параметр $p = E_m/E_0$. Чем больше этот параметр, тем более упорядочена система. Состоянию стекла соответствует значение p , меньшее некоторого критического значения, зависящего от типа решетки. В модельных расчетах спиновых стекол, например, это значение составляет порядка единицы. Из полученных нами значений видно, что $p_{[001]} \approx 1$, а $p_{[100]} \approx 8$, т. е. для направления [100] имеется больший беспорядок, что согласуется и с результатами структурных исследований кристалла СТSM. В случае упругой деформации в базисной плоскости, где больше возможностей для перескоков протонов, функция распределения энергий активации становится шире, что указывает на возникновение новых состояний, а средняя энергия активации становится меньше. На рис. 4 приведены графики функции (4) для двух направлений кристалла СТSM, иллюстрирующие значительную анизотропию полученных активационных параметров.

Определенное по ультразвуковой релаксации значение средней энергии активации согласуется со значениями, полученными из диэлектрических измерений [1] ($0.28 \pm 0.03 \text{ eV}$) и из измерений коэффициента самодиффузии методом ЯМР [5] (0.33 eV). Но в первом случае точность определения температуры максимума диэлектрических потерь была недостаточна для нахождения анизотропии энергии активации, а во втором случае измерения проводились на порошках. Определялась анизотропия сквозной проводимости кристалла СТSM при высоких температурах [1], но энергия активации в этом случае имеет другой физический смысл. Вообще говоря, при диэлектрических измерениях наблюдается два процесса диэлектрической релаксации: низкочастотный (α -релаксация), характеризующий частотно-зависимую проводимость, и высокочастотный (β -релаксация), наблюдаемый в том же частотном диапазоне и том же температурном интервале [1,2]. Оба процесса имеют термоактивационный характер и описываются соотношением (1). Анизотропия сквозной проводи-

мости определялась из α -релаксации экстраполяцией соответствующей зависимости к значениям при $\omega = 0$.

С ультразвуковыми измерениями имеет смысл сравнивать только диэлектрическую β -релаксацию. На рис. 5 приведены данные диэлектрической дисперсии и ультразвуковых измерений в аррениусовских координатах. Диэлектрические измерения охватывают шесть декад по частоте ($10\text{--}10^6 \text{ Hz}$). Видно, что анизотропию энергии активации не удается определить из-за разброса определяемых при диэлектрических измерениях значений T_m . Поэтому, по-видимому, нельзя говорить о неоднозначности в определении из рис. 5 значения τ_0 . При усреднении ошибок измерения оно составляет $8 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ (величина, характерная для периода тепловых колебаний протона на Н-связи). Вместе с тем из сопоставления диэлектрических и ультразвуковых измерений можно заключить, что и диэлектрическая, и механическая релаксации имеют одну и ту же природу и связаны с локальными перемещениями протонов по разупорядоченной сетке водородных связей.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда и российского правительства (грант N J2D100) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-17754).

Список литературы

- [1] A.I. Baranov, O.A. Kabanov, B.V. Merinov, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **127**, 257 (1992).
- [2] А.И. Баранов, О.А. Кабанов, Л.А. Шувалов. Письма в ЖЭТФ **58**, 7, 542 (1993).
- [3] В.Н. Анисимова, А.И. Баранов, Е.Д. Якушкин. Изв. РАН. Сер. физ. В печати (1996).
- [4] B.V. Merinov, A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, J. Schneider, H. Schulz. *Solid State Ion.* **74**, 53 (1994).
- [5] A.M. Fajdiga-Bulat, G. Lahajnar, J. Dolinsek, J. Slak, B. Lozar, B. Zalar, L.A. Shuvalov, R. Blinc. *Solid State Ion.* **77**, 101 (1995).
- [6] J. Jackle, L. Piche, W. Arnold, S. Hunklinger. *J. Non-Cryst. Sol.* **20**, 36 (1976).
- [7] G. Carini, M. Cutroni, M. Federico, G. Galli, G. Tripodo. *Phys. Rev.* **B30**, 7219 (1984).
- [8] Ю.В. Илизавский, Л.А. Кулакова. ФТТ **30**, 2981 (1988).