

УДК 534.221

## МЕХАНИЗМЫ УПРУГОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ю. В. Иллосавский, Л. А. Кулакова, В. В. Тихонов

На основании температурных измерений скорости звука (10—300 К) в ниобиево-фосфатных стеклах с рубидием показано, что упругая релаксация в них является результатом конкуренции различных механизмов — через туннельный эффект, термоактивационную релаксацию, фононный ангармонизм. Проведена оценка относительной роли каждого из конкурирующих механизмов.

В работе [1] обнаружено, что акустическое поглощение в многокомпонентных фосфатных стеклах имеет характерные особенности: большую величину, линейную частотную зависимость коэффициента поглощения и независимость его от температуры в широком температурном интервале 30—300 К. Как показано там же, эти особенности объясняются термоактивационной релаксацией в системе двухуровневых дефектов, для которых в области низких температур определяющей релаксацией является туннельная (широко известная модель двухуровневых туннелирующих систем (ДУТС) [2]).

Возникает вопрос: как термоактивационная релаксация может сказываться на температурной зависимости скорости звука? Чтобы ответить на этот вопрос, в данной работе выполнены измерения скорости продольного звука в стеклах  $(\text{Rb}_2\text{O})_{0.35}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.35}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.3}$  для температур 10—300 К. Измерения велись методом совмещения СВЧ заполнения соответствующих эхо-импульсов [3] с относительной точностью  $10^{-4}$ . Данные о температурных зависимостях  $\Delta v/v = v(T) - v(T_0)$ , где  $T_0 = 300$  К, представлены на рис. 1. Результаты измерений для частот ( $f = \omega/2\pi$ ) 30 и 90 МГц в пределах точности эксперимента совпадали. В области низких температур (10—80 К), как видно из рис. 1, б, наблюдается логарифмическая зависимость  $\Delta v(T)/v$ . Это качественно согласуется с предсказаниями модели ДУТС [4] для релаксационного взаимодействия. При повышении температуры от 100 до 300 К наблюдается зависимость, близкая к линейной. Сходное поведение  $\Delta v/v$  при этих температурах наблюдалось и в некоторых других стеклах [5, 6].

Выясним, какой характер должна иметь  $\Delta v(T)/v$  при термоактивационной релаксации двухуровневых систем. В [7] рассмотрена общая задача о вкладе релаксационных процессов в изменение скорости звука  $\delta v/v$  для системы дефектов с двухъямным потенциалом. Используя подход [7] для термоактивационных процессов релаксации ( $V \leq kT$ ) при малой асимметрии  $\epsilon$  потенциальных ям ( $\epsilon \ll kT$ ), получаем

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

где  $\tau = \tau_0 \exp V/kT$ ,  $\tau_0$  — время жизни дефекта в основном состоянии,  $B$  — константа деформационного потенциала,  $\rho$  — плотность,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\delta v = v - v/\omega\tau \rightarrow \infty$ .

Как ранее было показано [1], в исследуемых стеклах имеет место такое широкое распределение дефектов по энергиям активации  $V$ , что в достаточно большом интервале  $\Delta V = V_{\max} - V_{\min}$  можно считать  $P(V) = \text{const} = \bar{P} = N_0 / \Delta V$ , где  $N_0$  — полная концентрация дефектов. Тогда выражение (1) после интегрирования принимает вид

$$\frac{(\delta v)_{\text{акт}}}{v_0} = -\frac{B^2 \bar{P}}{8\rho v_0^3} \left[ \frac{\Delta V}{kT} - \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + (\omega\tau_{\max})^2}{1 + (\omega\tau_{\min})^2} \right| \right], \quad (2)$$

где  $\tau_{\max} = \tau_0 \exp V_{\max}/kT$ ,  $\tau_{\min} = \tau_0 \exp V_{\min}/kT$ . Из (2) следует, что при  $\omega\tau_{\max} \gg 1$ ,  $\omega\tau_{\min} \ll 1$  температурная зависимость изменения скорости звука должна иметь линейный относительно обратной температуры характер

$$\frac{(\delta v)_{\text{акт}}}{v_0} = \frac{B^2 \bar{P}}{8\rho v_0^3} \left( \frac{V_{\min}}{kT} + \ln \omega\tau_0 \right), \quad (3)$$

т. е. качественно отличный от наблюдаемого на эксперименте. Для количественного сравнения с экспериментом подставим в (2), (3) параметры

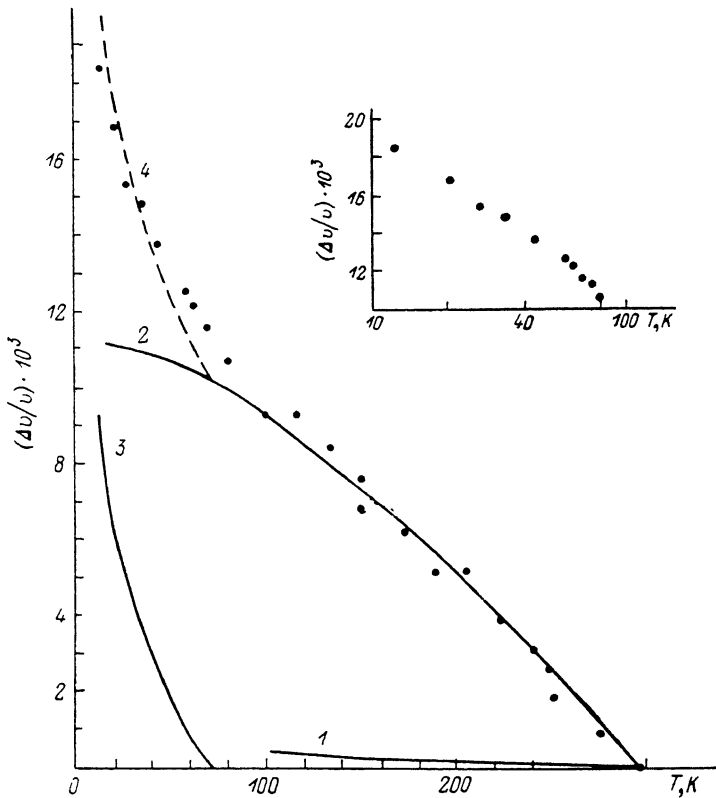


Рис. 1. Температурные зависимости скорости звука.

Точки — эксперимент, сплошные и штриховая кривые — теория. 1, 2 — соответственно термоактивационная и туннельная релаксации в системе дефектов; 3 — релаксационный вклад ангармонизма; 4 — результат суммарного воздействия ангармонизма и туннелирующих дефектов. На вставке —  $\Delta v/v$  в логарифмическом масштабе от  $T$ .

исследованных стекол, определенные в [1] из поглощения звука:  $B = 1.2$  эВ,  $\bar{P} = 6 \cdot 10^{45}$  Дж $^{-1}$ ·м $^{-3}$ ,  $\rho = 3.5$  г·см $^{-3}$ ,  $\tau_0 = 10^{-13}$  с,  $V_{\min} = 0.02$  эВ,  $V_{\max} = 0.3$  эВ,  $v_0 = 4.3 \cdot 10^3$  м·с $^{-1}$ . Учитывая, что  $\Delta v(T)/v(T_0) \simeq (\delta v(T) - \delta v(T_0))/v_0$ , получаем расчетную температурную зависимость  $\Delta v/v$  (рис. 1, кривая 1). Сравнивая теорию с экспериментом, видим, что термоактивационный вклад в скорость звука значительно меньше наблюдаемого и, следовательно, не он является главной причиной изменения скорости звука с температурой в исследованных стеклах.

С другой стороны, экспериментальная зависимость  $\Delta v/v$  в высокотемпературной ее части как по порядку величины, так и качественно напоминает характерную для кристаллов [8] и обусловленную ангармонизмом фононов. Для нахождения релаксационного вклада ангармонизма и скорость звука  $(\delta v)^{\text{анг}}/v$  воспользуемся приближением фононного континуума и для стекол. Так как в релаксационных системах

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\Delta C}{C} \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad \frac{\delta v}{v} = \frac{\Delta C}{2C} \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (4)$$

где  $C$  — упругая постоянная, то значение  $\Delta C/C$  можно получить из выражения для коэффициента решеточного поглощения  $\alpha^{\text{анг}}$  в кристаллах, которое имеет вид [9]

$$\alpha^{\text{анг}} = \frac{3}{2} \frac{C_v T \gamma^2}{\rho v^3} \frac{\omega^2 \tau_\phi}{1 + (\omega \tau_\phi)^2}. \quad (5)$$

Тогда

$$\frac{(\delta v)^{\text{анг}}}{v_0} = - \frac{C_v T \gamma^2}{3 \rho v_0^3} \frac{1}{1 + (\omega \tau_\phi)^2}, \quad (6)$$

где  $C$  — теплоемкость,  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена. Время релаксации фононов  $\tau_\phi$  в дебаевском приближении можно определить из теплопро-

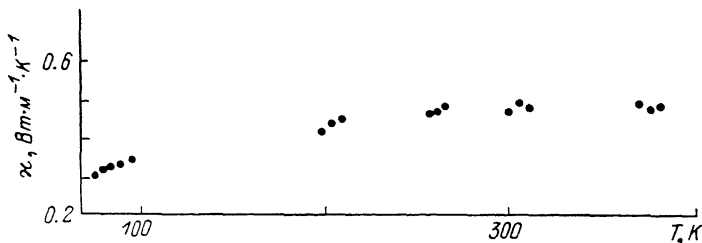


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности.

водности  $\kappa$  ( $\kappa = C_v \bar{v}^2 \tau_\phi / 3$ ). Нами были измерены температурные зависимости  $\kappa$  (рис. 2) и  $C_v$  (рис. 3). Оказывается, что в исследованном интервале температур ( $\tau_\phi < 10^{-11}$  с)  $\omega \tau_\phi \ll 1$  и, следовательно,

$$(\delta v)^{\text{анг}}/v_0 = -C_v T \gamma^2 / 3 \rho v_0^3 \quad (7)$$

Расчет  $(\Delta v)^{\text{анг}}/v$  (рис. 1, 2), согласно (7), со значениями  $C_v$  из наших данных (рис. 3) до  $T \approx 100$  К дает хорошее согласие с экспериментом при  $\gamma = 2$ . Полученное таким образом значение  $\gamma$  имеет величину, характерную для кристаллов. Аналогичный результат получен в работе [10], где из экспериментов по тепловому расширению для аморфного сплава при температурах, близких к комнатным, получены  $\gamma$ , характерные для кристаллического состояния. В то же время при низких температурах ( $T \approx 1.5$  К) анагармонизм этого аморфного сплава существенно выше кристаллического ( $\gamma \approx -20$ ). Теоретически возможные физические причины низкотемпературных аномалий  $\gamma$  рассмотрены в [11].

Итак, мы получаем на первый взгляд неожиданный результат. Изменение скорости звука в исследуемых стеклах при  $T > 100$  К связано не с термоактивационной релаксацией в системе дефектов, а с релаксацией ангармонической природы, вклад которой в поглощение звука ничтожно мал. На самом деле такой результат легко понять. Величина релаксационной добавки к скорости звука и затухание определяется соотношением  $\omega \tau$  (см. (4)). Как уже отмечалось, в исследованных стеклах  $\omega \tau_\phi \ll 1$ . Поэтому релаксационный вклад ангармонизма в изменение скорости звука максимален. Что же касается системы дефектов с широким распределением  $\tau$ , лишь часть из них, удовлетворяющих соотношению  $\omega \tau \ll 1$ , дает вклад в  $\delta v/v$ , поз-

тому в целом ангармонический вклад оказывается более существенным. В случае затухания — картина обратная, поскольку  $\alpha^{\text{анг}} \sim \omega \tau_{\phi}$ .

При  $T < 80$  К расчетная температурная зависимость ангармонического вклада отклоняется от экспериментальной и с уменьшением  $T$  выходит на насыщение (рис. 1, кривая 2), в то время как наблюдаемое на опыте изменение скорости звука в этой области температур возрастает примерно как логарифм обратной температуры (рис. 1, а). Именно к такого рода зависимости  $\delta v(T)/v$  приводит взаимодействие с ДУТС [4]. Это позволяет предположить, что при  $T < 100$  К в наших стеклах изменение скорости

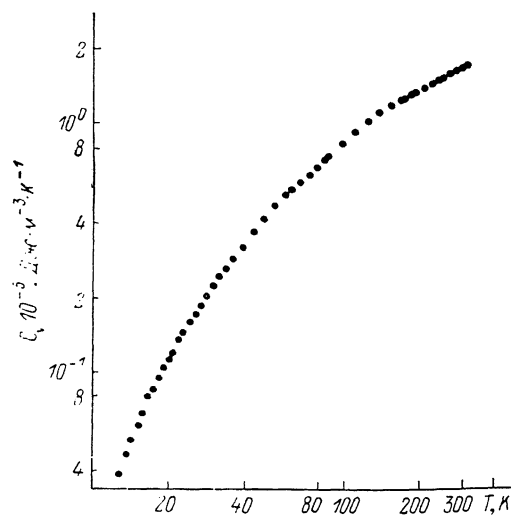


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости.

звуча с температурой определяется его взаимодействием с системой двухуровневых дефектов.

Ввиду отсутствия теории, описывающей результат одно-временного воздействия на  $\Delta v(T)/v_0$  механизмов туннельной и термоактивационной релаксации, привести для этих температур теоретическую зависимость  $\Delta v(T)/v_0$  не представляется возможным. Однако исходя из того, что при низких температурах туннельная релаксация должна превалировать, мы можем использовать здесь соответствующее выражение [4] (предполагая, как и всюду в работе, что  $\omega \tau_{\min} \ll 1$ ,  $P = \bar{P} = \text{const}$ )

$$\frac{(\Delta v)^{\text{тун}}}{v_0} = \frac{3}{2} \frac{\bar{P} B^2}{\rho v_0^2} \ln \frac{T_0}{T}. \quad (8)$$

Полагая  $T_0 = 70$  К, при прежних значениях остальных параметров получаем расчетную кривую 3 (рис. 1), которая в сумме с ангармоническим вкладом дает результирующую зависимость (кривая 4), близкую к экспериментальной. Из этого следует, что  $T \approx 70$  К в исследуемых стеклах можно считать температурой, при которой происходит переход от активационной к туннельным процессам релаксации. Это не противоречит грубой оценке соотношения соответствующих времен релаксации. Принимая  $\tau^{\text{акт}} \approx \tau_0 \exp(V/kT)$ ,  $\tau^{\text{тун}} = \tau_0 \exp(2d \sqrt{2mV}/\hbar)$ , где  $d$  — расстояние между минимумами в двухъямном потенциале,  $m$  — масса дефекта (принимая ее равной массе атома кислорода), при  $T = 70$  К получаем  $\tau^{\text{тун}} < \tau^{\text{акт}}$  для  $V > V_{\min}$  при разумных значениях параметра  $d \approx 0.2$  Å.

Таким образом, при температурах 100–300 К изменение скорости звука с температурой обусловлено ангармонизмом сетки стекла. При  $T < 70$  К существенное влияние на скорость начинает оказывать взаимодействие звука с двухуровневыми туннелирующими системами.

В заключение авторы приносят благодарность И. Н. Куликовой за проведение измерений теплопроводности и Ю. М. Гальперину за полезные обсуждения.

#### Список литературы

- [1] Илизавский Ю. В., Кулакова Л. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2981–2992.
- [2] Anderson W. P., Halperin B. I., Varma C. M. // Phys. Mag. 1972. V. 25. N 1. P. 1–9; Phillips W. A. // Low Temp. Phys. 1972. V. 7. N 3/4. P. 351–365.
- [3] Papadakis E. P. // J. Acoust. Soc. Am. 1967. V. 42. N 5. P. 1045–1051.
- [4] Hunklinger S., Arnold W. Physical Acoustics / Ed. W. P. Mason, R. N. Thurston. N. Y., 1967. V. 12. P. 155–215.
- [5] Doussineau P., Frenois C., Leisure R. G. et al. // J. Phys. (Paris). 1980. V. 41. N 10. P. 1193–1211.

- [6] Drake C. F., James B. W., Kheyrandish H., Yates B. // J. Non-Cryst. Sol. 1976. V. 20. N 3. P. 365—391.
- [7] Jäckle J., Piche L., Arnold W., Hunklinger S. // K. Non-Cryst. Sol. 1976. V. 20. N 3. P. 365—391.
- [8] McSkimin H. J. // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. N 8. P. 988—997.
- [9] Woodruff T. O., Ehrenreich H. E. // Phys. Rev. 1961. V. 123. N 5. P. 1553—1559.
- [10] Kasper W., Pott R., Herlach D. M., v. Lohneysen H. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. N 6. P. 433—435.
- [11] Galperin Yu. M., Gurevich V. L., Parshin D. A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 10. P. 6873—6885.

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

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1989 г.

---