

# Štúdium relaxačných procesov v látkach metódou dynamického modelovania

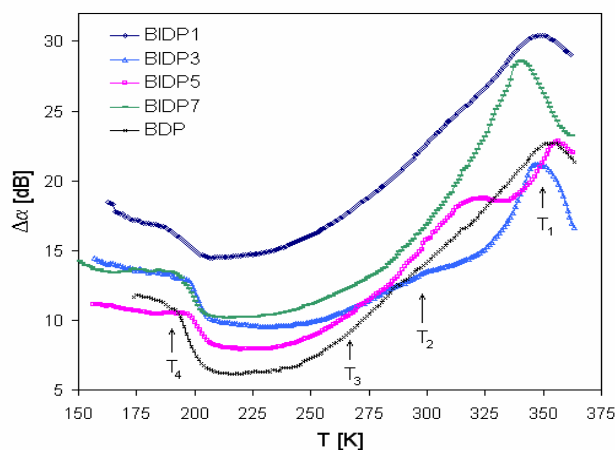
- Úlohy:**
- 1) Využitím metódy dynamického modelovania určte polohy maxim jednotlivých relaxačných procesov a stanovte hodnoty aktivačných energií týchto procesov.
  - 2) Porovnajte jednotlivé modely a stanovte najvhodnejší model charakterizujúci relaxačné procesy v látkach.
  - 3) Na základe meraní na tej istej vzorke pri rôznych frekvenciách stanovte hodnotu predexponenciálneho faktora  $\nu_0$  pre vzorku daného chemického zloženia.

## Teória:

Pri štúdiu iónovo vodivých skiel akustickou spektroskopiou všetky typy skiel poukazovali na Arrheniov typ relaxácie medzi teplotou maxima  $T_{max}$  a použitou frekvenciou  $\nu$  podľa vzťahu

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_a / k_B T_{max}) \quad (1)$$

kde  $\nu_0$  predstavuje predexponenciálny faktor ( $\nu_0 \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ) – typickú relaxačnú frekvenciu iónového preskoku,  $E_a$  je aktivačná energia jednotlivých relaxačných procesov,  $k_B$  je Boltzmannova konštanta ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$ ).



Obr. 1 Akustické útlmové spektrum iónovo vodivých skiel systému  $\text{CuI-CuBr-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ . Teploty  $T_1 - T_4$  predstavujú  $T_{max}$  hodnoty jednotlivých relaxačných mechanizmov.

uhlovú frekvenciu,  $\tau$  - relaxačný čas

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T_{max}) \quad (3)$$

$B$  je deformačný potenciál,  $N$  počet pohyblivých iónov,  $\nu$  rýchlosť zvukovej vlny,  $\rho$  hustota látky a  $T$  je termodynamická teplota. Ak je splnená podmienka

$$\omega\tau = 1 \quad (4)$$

vtedy akustický útlm  $\alpha$  dosahuje maximum. Avšak relaxačný fenomén pozorovaný v širokom spektre materiálov rôzneho zloženia poukazuje na mocninový zákon frekvenčnej závislosti. Debyeovská závislosť (2) charakterizujúca relaxačné procesy s nízkou koncentráciou iónov nadobudne tvar (tzv. power-low model):

$$\alpha \approx \frac{1}{T} = \left( \frac{(\omega\tau)^m}{1 + (\omega\tau)^{1+m+n}} \right) \quad (5)$$

Existencia štyroch teplotne aktivovaných relaxačných procesov iónov ( $E_{a1}, E_{a2}, E_{a3}$  a  $E_{a4}$ ) v teplotnom intervale 150 – 380 K je spájaná s rôznymi druhmi pascí pre  $\text{Cu}^+$  ióny. Nízko teplotné maximum ( $T_4$ ) je spájané s rýchlym transportom iónov a vysokoteplotné maximá jednotlivých relaxačných procesov ( $T_1, T_2, T_3$ ) sú spájané s pomalým pohybom iónov.

Útlm v látkach môžeme pre jednoduché relaxačné procesy popísať Debyeovským vzťahom:

$$\alpha = \Delta \left( \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2)$$

kde  $\alpha$  predstavuje akustický útlm,  $\Delta$  relaxačnú dĺžku ( $\Delta = NB^2 / (4\pi\rho\nu^3 k_B T)$ ),  $\omega$

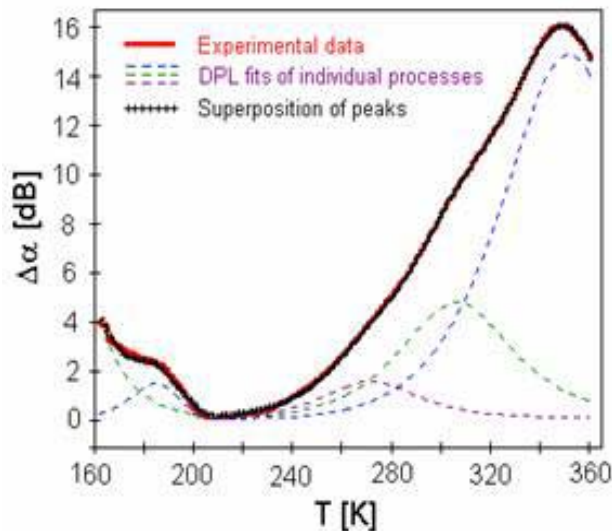
kde  $m, n$  predstavujú mocninové exponenty (nadobúdajú hodnoty od 0 do 1). Keď  $m = 1$  a  $n = 0$ , rovnica (5) sa zredukuje na rovnicu pre jednoduché Debyeovské procesy (2).

V literatúre sa často na popis mechanických strát a akustický útlm v látkach používa vzťah:

$$\alpha(\omega, T) \propto \left( \frac{1}{(\omega\tau)^{-n} + (\omega\tau)^m} \right) \quad (6)$$

tzv. double power law (DPL) model.

Na základe aplikácie vyššie spomínaných modelov v nameraných teplotných závislostiach akustického útlmu môžeme teoreticky modelovať jednotlivé relaxačné procesy v látkach, a tak usudzovať na fyzikálno-chemické vlastnosti jednotlivých skúmaných materiálov.



Obr. 2 Modelovanie relaxačných procesov v iónovo vodivých sklách systému  $\text{CuI-CuBr-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  (vzorka BIDP1) využitím experimentálne získaného akustického útlmového spektra pri frekvencii 18 MHz (plná čiara). Krížikmi onačená čiara reprezentuje najlepšiu simuláciu superpozície jednotlivých, prinajmenšom štyroch relaxačných procesov (prerušovaná čiara) v danom teplotnom intervale.

Vzorka	zloženie (v mol.%)			
	CuBr	CuI	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
BIDP1	2.27	15.91	54.55	27.27
BIDP2	4.55	13.63	54.55	27.27
BIDP3	6.82	11.36	54.55	27.27
BIDP5	9.09	9.09	54.55	27.27
BIDP6	11.36	6.82	54.55	27.27
BIDP7	13.63	4.54	54.55	27.27
BIDP8	15.91	2.27	54.55	27.27
BDP	18.18	-	54.55	27.27

Tab. 1 Počiatočné zloženie skiel (v mol.%)