

**2^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ**

ΑΘΗΝΑ, 2-3 Δεκεμβρίου 1999



ΤΟΜΟΣ ΠΡΑΚΤΙΚΩΝ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ

ΣΧΕΣΕΙΣ ΔΟΜΗΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

I. Γιαννόπουλος και E.I. Καμίτσος

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
Βασ. Κωνσταντίνου 48, Αθήνα 116 35

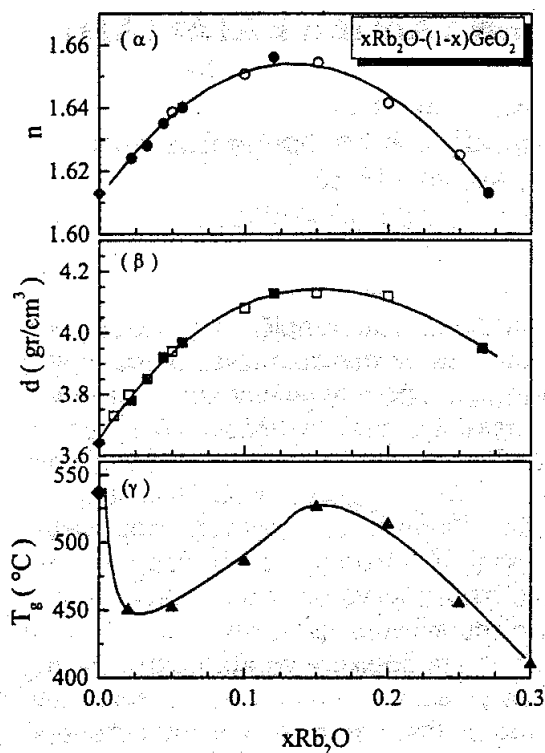
Περίληψη

Η έλλειψη εκτεταμένης περιοδικότητας στη δομή χαρακτηρίζει τις υάλους και καθιστά τις γνώσεις μας για την φύση των υλικών αυτών περιορισμένες σε σύγκριση με αντίστοιχα κρυσταλλικά υλικά. Η κατανόηση της δομής των υάλων και του τρόπου με τον οποίο επηρεάζει τις ιδιότητές τους αποτελεί ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα προβλήματα της φυσικοχημείας του στερεού. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα της δομικής μελέτης γερμανικών υάλων καλίου $xK_2O-(1-x)GeO_2$ με φασματοσκοπικές τεχνικές υπέρυθρου και Raman. Φυσικές ιδιότητες των γερμανικών υάλων αλκαλίων, όπως η πυκνότητα, ο δείκτης διάθλασης και η θερμοκρασία υάλωσης, παρουσιάζουν ακρότατα για ορισμένα περιεχόμενα σε οξειδίο του αλκαλίου (germanate anomaly effect). Για την κατανόηση του φαινομένου αυτού επιδιώκεται η ανάπτυξη συσχετισμών μεταξύ φυσικών ιδιοτήτων και δομικών χαρακτηριστικών της υάλου που προκύπτουν από την ανάλυση φασματοσκοπικών δεδομένων. Παρουσιάζονται προσομοιώσεις της πυκνότητας με βάση το είδος και την κατανομή των τοπικών πολυέδρων γερμανίου-οξυγόνου που απαρτίζουν την υάλο, και γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων με αναφορά στη διεθνή βιβλιογραφία.

1. Εισαγωγή

Η ανάπτυξη σχέσεων δομής-ιδιοτήτων αποτελεί διεθνώς πάγιο στόχο της επιστήμης των υλικών. Ειδικότερα, επιδιώκεται ο εντοπισμός και ο ακριβής έλεγχος των δομικών εκείνων χαρακτηριστικών που επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του υλικού. Η ύπαρξη εκτεταμένης περιοδικότητας στη δομή των κρυσταλλικών υλικών επιτρέπει την εφαρμογή πειραματικών τεχνικών περίθλασης (ακτίνες-X, νετρόνια, ηλεκτρόνια) και μαθηματικών ευρημάτων (π.χ. ζώνες Brillouin, καταστάσεις Bloch και κανόνες επιλογής) για τον ακριβή προσδιορισμό της δομής και την κατανόηση της επίδρασής της στις ιδιότητες του υλικού. Η απουσία εκτεταμένης περιοδικότητας στη δομή αποτελεί το κοινό γνώρισμα των άμορφων υλικών, αλλά ταυτόχρονα και τον βασικό λόγο για τον οποίο η ανάπτυξη συσχετισμών δομής-ιδιοτήτων υστερεί έντονα σε σχέση με τις αντίστοιχες γνώσεις για κρυσταλλικά υλικά. Οι υάλοι αποτελούν ιδιαίτερη κατηγορία των άμορφων υλικών, υπό την έννοια ότι παρουσιάζουν επιπλέον το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης (glass transition).

Η παρούσα εργασία εστιάζεται στην οικογένεια υάλων που έχουν ως βάση το οξειδίο του γερμανίου, GeO_2 . Υάλοι της οικογένειας αυτής συγκεντρώνουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον για οπτικές εφαρμογές στο υπέρυθρο, όπως σε οπτικές ίνες [1,2], νέα lasers υάλου [3-5] και κυματοδηγούς υπέρυθρου [6,7]. Οι οπτικές ιδιότητες της υάλου GeO_2 μπορούν να τροποποιηθούν κατά συνεχή και ελεγχόμενο τρόπο με προσθήκη αλκαλικού οξειδίου, M_2O , δίδοντας έτσι την δυνατότητα ανάπτυξης νέων εφαρμογών. Οι αλκαλικές γερμανικές υάλοι $xM_2O-(1-x)GeO_2$ που προκύπτουν καλύπτουν ευρύ πεδίο χημικών συστάσεων και τιμών φυσικών ιδιοτήτων [8]. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται παραδείγματα που αφορούν στην εξάρτηση του δείκτη διάθλασης, n , της πυκνότητας, d , και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης,



Σχήμα 1. Δείκτης διάθλασης (α), πυκνότητα (β) και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (γ) σε υάλους $x\text{Rb}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$.

T_g , από το περιεχόμενο της γερμανικής υάλου σε οξείδιο του ρουβιδίου [9]. Ο δείκτης διάθλασης και η πυκνότητα εμφανίζουν μέγιστη τιμή στην περιοχή 10-15 mol% Rb_2O , ενώ η T_g παρουσιάζει αντίστοιχο μέγιστο αλλά και ελάχιστο για πολύ μικρά αλκαλικά περιεχόμενα (~3 mol% Rb_2O). Η εμφάνιση ακροτάτων χαρακτηρίζει τις φυσικές ιδιότητες των αλκαλικών γερμανικών υάλων, και είναι ευρέως γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως germanate anomaly effect. Η ονομασία αυτή προέρχεται από το γεγονός ότι αντίστοιχες πυριτικές υάλου δεν εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά. Δηλαδή, προσθήκη οξειδίου του αλκαλίου στην ύαλο SiO_2 προκαλεί μονοτονική αύξηση της πυκνότητας και του δείκτη διάθλασης και αντίστοιχη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

Η προέλευση της 'γερμανικής ιδιαιτερότητας' εξακολουθεί να

παραμένει ένα από τα μυστικά της υαλώδους κατάστασης, παρά το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον που συγκεντρώνει διεθνώς τις τελευταίες δεκαετίες. Οι σχετικές μελέτες μέχρι τις αρχές της παρούσας δεκαετίας μπορούν να θεωρηθούν ότι συντείνουν στην άποψη περί αλλαγής του αριθμού σύνταξης του ατόμου του γερμανίου ως κύρια πηγή προέλευσης του germanate anomaly effect (κριτική θεώρηση των βασικών άρθρων της σχετικής βιβλιογραφίας έως το 1990 δίδεται στο άρθρο ανασκόπησης του Rawson [8]). Θεωρείται δηλαδή ότι, ενώ στην ύαλο GeO_2 το γερμάνιο εμφανίζει αριθμό σύνταξης τέσσερα (τετράεδρα γερμανίου-οξυγόνου, $N_{\text{Ge}}=4$), η προσθήκη αλκαλικού οξειδίου προκαλεί την αύξηση του αριθμού σύνταξης του γερμανίου σε έξι (οκτάεδρα γερμανίου-οξυγόνου, $N_{\text{Ge}}=6$). Η προτεινόμενη δομική αλλαγή ($N_{\text{Ge}}=4 \rightarrow N_{\text{Ge}}=6$) ενεργοποιείται στην περιοχή αλκαλικών περιεχομένων $0 < x < 0.15$. Η προσθήκη μεγαλύτερων αλκαλικών ποσών θεωρείται ότι τροποποιεί την δομή της υάλου μέσω ενός διαφορετικού μηχανισμού, δηλαδή μέσω της καταστροφής των γεφυρών Ge-O-Ge και της δημιουργίας τερματικών δεσμών Ge-O^\cdot (όπου O^\cdot =τερματικό άτομο οξυγόνου, non-bridging oxygen).

Τα πολύεδρα γερμανίου-οξυγόνου που θεωρείται ότι απαρτίζουν την δομή του υαλώδους πλέγματος φαίνονται στο Σχήμα 2. Ο συμβολισμός Q^i για τις τετραεδρικές δομές υποδηλώνει την ύπαρξη 4-*i* τερματικών ατόμων οξυγόνου, ενώ οι οκταεδρικές μονάδες γερμανίου (GeO_6^{2-}) περιλαμβάνουν μόνο δεσμικά άτομα οξυγόνου (O =δεσμικό άτομο οξυγόνου, bridging oxygen atom). Στην αύξηση της συνεκτικότητας του υαλώδους γερμανικού πλέγματος που

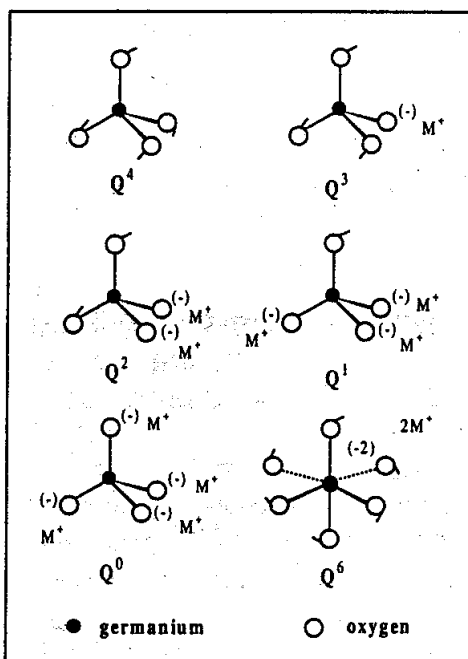
επιφέρει η δημιουργία των οκταεδρικών μονάδων γερμανίου, GeO_6^{2-} , αποδόθηκε η εμφάνιση μεγίστου στην πυκνότητα και τον δείκτη διάθλασης της υάλου [8].

Η παραπάνω δομική εικόνα, που φαινόταν να αποκτά γενικότερη αποδοχή στο πεδίο, αμφισβητήθηκε έντονα από τους Henderson και Fleet ως αιτία προέλευσης του germanate anomaly effect [10]. Οι παραπάνω ερευνητές υποστήριξαν την νέα άποψη ότι ο αριθμός σύνταξης του γερμανίου παραμένει αμετάβλητος ($N_{\text{Ge}}=4$) σε όλη την κλίμακα αλκαλικών περιεχομένων. Αντί της δημιουργίας των οκταέδρων GeO_6^{2-} , προτείνουν ότι προσθήκη αλκαλικού οξειδίου στην ύαλο GeO_2 επιφέρει συνεχή αύξηση του αριθμού των τερματικών δεσμών Ge-O^- ανά κέντρο γερμανίου (Σχήμα 2) και ταυτόχρονη αλλαγή στην τοπολογία του γερμανικού πλέγματος.

Όπως ήταν φυσικό οι νέες αυτές απόψεις, σε συνδυασμό με το τεχνολογικό ενδιαφέρον των γερμανικών υάλων, συγκέντρωσαν πρόσφατα έντονο ενδιαφέρον. Παρά τις συνεχιζόμενες μελέτες με τις πλέον σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές, εξακολουθεί να υπάρχει σύγχυση για την δομή των γερμανικών υάλων και την επίδρασή της στις φυσικές ιδιότητες. Αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες μόνον απόψεις από την πιο πρόσφατη βιβλιογραφία. Μελέτες με την τεχνική XPS [11] και φασματοσκοπία υπερύθρου [12] σε γερμανικές υάλους ρουβιδίου υποδηλώνουν ότι οι δύο προαναφερθέντες μηχανισμοί δομικών μεταβολών (δηλ., $N_{\text{Ge}}=4 \rightarrow N_{\text{Ge}}=6$ και δημιουργία τερματικών δεσμών Ge-O^-) συνυπάρχουν σε ευρεία περιοχή αλκαλικών περιεχομένων. Αντίθετα, μελέτες με σκέδαση νετρονίων [13,14] και φασματοσκοπία NMR [15] υποστηρίζουν την αρχική θεωρία περί αλληλουχίας των μηχανισμών αυτών [8]. Τέλος, έχει προταθεί και η άποψη περί δημιουργίας 'ανοκρυσταλλινών' με βάση τα οκτάεδρα GeO_6^{2-} [16], και της

επιφερόμενης ανακατανομής στον 'ελεύθερο όγκο' της υάλου με αύξηση του περιεχομένου της σε αλκαλικό οξείδιο [17].

Είναι προφανές από τα παραπάνω ότι υπάρχει ανάγκη συστηματικής μελέτης της δομής των γερμανικών υάλων και συσχέτισής της με τις φυσικές τους ιδιότητες. Η εργασία αυτή εντάσσεται σε ευρύτερο πρόγραμμα διερεύνησης των μηχανισμών τροποποίησης της δομής του υαλώδους γερμανικού πλέγματος με προσθήκη αλκαλικού οξειδίου, και ανάπτυξης συσχετισμών μεταξύ ιδιοτήτων και μικροδομικών χαρακτηριστικών της υάλου. Οι τεχνικές δονητικής φασματοσκοπίας (Raman και υπερύθρου) εφαρμόζονται για την μελέτη της υαλώδους δομής σε 'μικρή' κλίμακα (short-range order, 3-5 Å), δεδομένου ότι η ανάλυση των σχετικών δονητικών δεδομένων δεν απαιτεί την ύπαρξη εκτεταμένης



Σχήμα 2. Τοπικές δομικές μονάδες γερμανικών υάλων.

δομικής περιοδικότητας. Τα δομικά δεδομένα που προκύπτουν (φύση και κατανομή των γερμανικών πολυέδρων) χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την προσομοίωση της πυκνότητας γερμανικών υάλων καλίου. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης υποδεικνύουν ότι τόσο η δομή 'μικρής' κλίμακας, όσο και αυτή της 'μεσαίας' κλίμακας (medium-range order, 5–20 Å) καθορίζουν την πυκνότητα της υάλου. Συνεπώς, η 'γερμανική ιδιαιτερότητα' (germanate anomaly effect) που αφορά την πυκνότητα φαίνεται να ευρίσκει μια πλήρη δομική εξήγηση.

2. Πειραματικό Μέρος

Για την παρασκευή υάλων με χημική σύσταση $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες άνυδρων K_2CO_3 και GeO_2 , η αντίδραση των οποίων έγινε σε χωνευτήριο λευκοχρύσου σε θερμοκρασία 1150°C για περίπου 1 ώρα. Ακολούθως, ταχεία ψύξη του τήγματος μεταξύ δύο χαλύβδινων πλακών απέδωσε υάλους υπό μορφή δισκίων στην περιοχή συστάσεων $0 \leq x \leq 0.55$.

Τα φάσματα Raman των υάλων μετρήθηκαν σε φωτόμετρο Ramanor HG2S (Jobin-Yvon) με γεωμετρία σκέδασης 90° , χρησιμοποιώντας για διέγερση την δέσμη 488 nm (500 mW) ενός laser αργού (Spectra Physics 165). Για την αποφυγή υδρόλυσης κατά την διάρκεια καταγραφής του φάσματος, το δείγμα της υάλου τοποθετείται σε κατάλληλη οπτική κυψελίδα κενού.

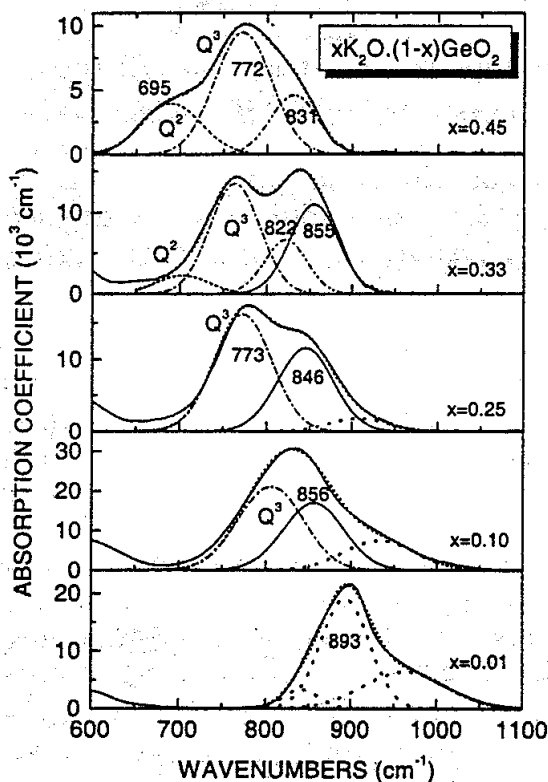
Τα φάσματα υπερέθρου κατεγράφησαν σε φωτόμετρο κενού τύπου Fourier-transform (Bruker IFS 113v), εφαρμόζοντας την τεχνική της κατοπτρικής ανακλαστικότητας (γωνία πρόσπτωσης 11°) στην συνεχή περιοχή συχνοτήτων $20-5000\text{ cm}^{-1}$. Η ανάλυση των φασμάτων κατοπτρικής ανακλαστικότητας έγινε με την μέθοδο Kramers-Kronig [18] ώστε να υπολογιστούν τα φάσματα του συντελεστή απορρόφησης στο υπέρυθρο που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Δομή του Υαλώδους Πλέγματος

Φασματοσκοπία Υπερέθρου

Προηγούμενες μελέτες γερμανικών υάλων με φασματοσκοπία υπερέθρου έδειξαν ότι η περιοχή υψηλών συχνοτήτων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την άντληση πληροφοριών σχετικά με τον αριθμό σύνταξης του γερμανίου με άτομα οξυγόνου [12,19]. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται μόνο η περιοχή υψηλών συχνοτήτων ($600-1100\text{ cm}^{-1}$) για ορισμένες χαρακτηριστικές συστάσεις υάλων $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$. Δεδομένου ότι οι δονήσεις έκτασης των δεσμών γερμανίου-οξυγόνου είναι ενεργές στην φασματική αυτή περιοχή, η προφανής ασυμμετρία της υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορετικών πολυέδρων γερμανίου-οξυγόνου, Q^i . Προκειμένου να διερευνηθεί η φύση των πολυέδρων αυτών γίνεται ανάλυση του φάσματος σε συνιστώσες ταινίες με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εύρεση του ελάχιστου αριθμού των συνιστωσών ταινιών που απαιτούνται ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή προσομοίωση του πειραματικού φάσματος [18].



Σχήμα 3. Ανάλυση φασμάτων υπέρυθρου υάλων $x\text{K}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{GeO}_2$ σε ταινίες Gauss.

Η ταινία στους 893 cm^{-1} ($x=0.01$) μπορεί να αποδοθεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης των γεφυρών Ge-O-Ge, όπως και στην μορφή quartz του GeO_2 [20]. Ο τρόπος αυτός δόνησης συμβολίζεται συνήθως με $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(4))$, όπου οι εντός παρενθέσεως αριθμοί αντιστοιχούν στον αριθμό σύνταξης του γερμανίου. Η ελάττωση της έντασης της ταινίας στους 893 cm^{-1} που επιφέρει η προσθήκη οξειδίου του καλίου ($x>0.01$) συνοδεύεται από σταδιακές αλλαγές στο φάσμα υπέρυθρου, που σηματοδοτούν την ανάπτυξη νέων δομικών μονάδων. Για παράδειγμα, η ταινία που αναπτύσσεται περί τους 850 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης γεφυρών που περιλαμβάνουν άτομα γερμανίου με οκταεδρική σύνταξη, $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(6))$ [12], και συνεπώς η παρουσία της υποδεικνύει την βαθμιαία

αλλαγή του αριθμού σύνταξης του γερμανίου από τέσσερα σε έξι. Η δημιουργία τερματικών δεσμών Ge-O⁻ σε τετράεδρα γερμανίου (Q^3) υποδεικνύεται επίσης από την παρουσία της ταινίας στην περιοχή 800 έως 770 cm^{-1} , $\nu(\text{Ge-O}^-)$, ενώ η ταινία που αναπτύσσεται περί τους 695 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε αντίστοιχη δόνηση γερμανικών τετραέδρων με δύο τερματικούς δεσμούς Ge-O⁻ (μονάδες Q^2).

Όπως έχουμε δείξει πρόσφατα [12] η συχνότητα $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(6))$ που προκύπτει από την ανάλυση του φάσματος υπέρυθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του αριθμού σύνταξης του γερμανίου μέσω της σχέσης:

$$K = \frac{CN \mu (A_A + A_X)^{1/3}}{(Z_A Z_X) \lambda^2} \quad (1)$$

η οποία ισχύει για απλές ενώσεις του γενικού τύπου AX_2 , όπως οι πολυμορφικές ενώσεις των GeO_2 , SiO_2 και BeF_2 [21]. Στην εξ. (1) CN είναι ο αριθμός σύνταξης του A, μ είναι η ανηγμένη μάζα της δόνησης, A_A και A_X οι ατομικοί αριθμοί των A και X αντίστοιχα, $(A_A + A_X)^{1/3}$ είναι ένας εμπειρικός όρος που περιγράφει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δεσμού A-X, Z_A και Z_X τα

αντίστοιχα σθένη, λ το μήκος κύματος της ταινίας απορρόφησης στο υπέρυθρο ($\lambda = v_{as}^{-1}$), και K μία σταθερά. Σε απλές ενώσεις, όπως τα οξείδια του γερμανίου και πυριτίου, η σταθερά λαμβάνει την τιμή $K=0.172$ όταν η ανηγμένη μάζα εκφράζεται σε ατομικές μονάδες (a.m.u.) και το μήκος κύματος σε μm .

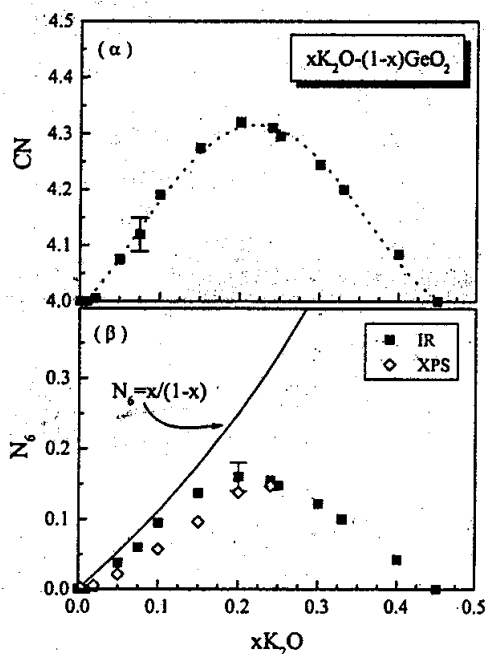
Για την δόνηση του δεσμού γερμανίου-οξυγόνου, που ενδιαφέρει εν προκειμένω, ισχύει $\mu = m_{\text{Ge}}m_{\text{O}}/(m_{\text{Ge}}+m_{\text{O}}) = 13.11 \text{ amu}$ (δηλ. απλό διατομικό μοντέλο), $A_{\text{Ge}}+A_{\text{O}}=40$ και $Z_{\text{Ge}}Z_{\text{O}}=8$. Συνεπώς, η παραπάνω σχέση απλοποιείται στην:

$$K = 5.6 \frac{CN}{\lambda^2} \quad (2)$$

όπου $\lambda = [v_{as}(\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(6))]^{-1}$. Χρήση των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (Σχ. 3) και εφαρμογή της εξ. (2) στις γερμανικές υάλους καλίου δίνει τον μέσο αριθμό σύνταξης του γερμανίου, CN , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4α. Η αύξηση του CN από την τιμή $CN=4$ με προσθήκη οξειδίου του καλίου πιστοποιεί την δημιουργία οκταεδρικών μονάδων, GeO_6^{2-} , στο υαλώδες πλέγμα. Η μέγιστη τιμή του αριθμού σύνταξης του γερμανίου, $CN=4.30$, παρουσιάζεται όταν $x=0.20$. Για μεγαλύτερα αλκαλικά περιεχόμενα η τιμή του CN μειώνεται συνεχώς, άρα και ο πληθυσμός των οκταεδρικών γερμανικών μονάδων.

Γνωρίζοντας την μέση τιμή του αριθμού σύνταξης του γερμανίου, είναι δυνατό να υπολογιστεί το κλάσμα των ατόμων γερμανίου σε οκταεδρική σύνταξη, N_6 . Εύκολα αποδεικνύεται ότι η παρακάτω σχέση συνδέει τα δύο μεγέθη:

$$N_6 = \frac{CN}{2} - 2 \quad (3)$$



Σχήμα 4. Μέσος αριθμός σύνταξης (α) και κλάσμα ατόμων γερμανίου σε οκταεδρική σύνταξη (β) σε υάλους $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$.

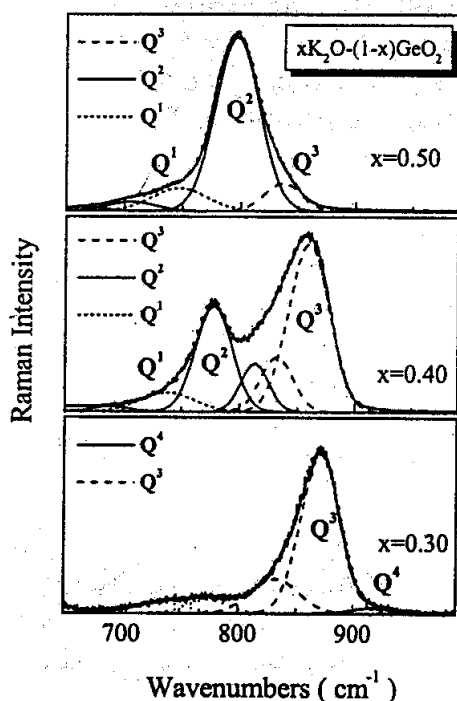
Στο Σχήμα 4β παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές του N_6 (εξ. (3)) ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του K_2O (x), και συγκρίνονται με θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση $N_6 = x/(1-x)$. Η θεωρητική τιμή του κλάσματος N_6 ισχύει εάν το αλκαλικό οξείδιο που προστίθεται στο GeO_2 δαπανάται μόνο για την δημιουργία οκταεδρικών μονάδων γερμανίου-οξυγόνου. Η απόκλιση των πειραματικών τιμών N_6

από την θεωρητική καμπύλη αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης και τερματικών δεσμών Ge-O⁻ σε τετραέδρα γερμανίου (Qⁱ, i=3, 2, 1, 0). Στο Σχ. 4β συγκρίνονται επίσης οι τιμές N₆ της μελέτης αυτής (IR) με αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από ανάλυση φασμάτων XPS στα ίδια δείγματα υάλων. Τα αποτελέσματα XPS της συνεργαζόμενης ομάδας του Παν/μίου του Lehigh [11] ευρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα υπερύθρου.

Η σύγκριση των τιμών N₆ στο Σχ. 4β δείχνει ότι για αλκαλικά περιεχόμενα 0<x<0.15 οι πειραματικές τιμές παρουσιάζουν σχετικά μικρή απόκλιση από την θεωρητική καμπύλη. Συνεπώς, μπορεί να προταθεί ότι ο μηχανισμός GeO₄→GeO₆²⁻ αποτελεί τον βασικό τρόπο αλλαγών της υαλώδους δομής στην περιοχή συστάσεων 0<x<0.15. Η απόκλιση του πειραματικού N₆ από την καμπύλη x/(1-x) στην περιοχή αυτή υποδεικνύει την ύπαρξη και τερματικών δεσμών Ge-O⁻, η δημιουργία των οποίων φαίνεται να επιταχύνεται για x>0.15 και να οδηγεί στον βαθμιαίο 'αποπολυμερισμό' της υάλου. Είναι προφανές ότι η πλήρης χαρτογράφηση της δομής της γερμανικής υάλου απαιτεί τον υπολογισμό των γραμμομοριακών κλάσμάτων και των υπολοίπων γερμανικών πολυέδρων, δηλαδή των τετραέδρων Qⁱ, 0≤i≤4. Για τον σκοπό αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμη η φασματοσκοπία Raman.

Φασματοσκοπία Raman

Είναι γνωστό ότι, λόγω των διαφορετικών κανόνων επιλογής που διέπουν τις φασματοσκοπικές τεχνικές Raman και υπερύθρου, στα φάσματα Raman κυριαρχούν οι συμμετρικοί τρόποι δόνησης ενώ στα φάσματα υπερύθρου



Σχήμα 5. Ανάλυση φασμάτων Raman υάλων xK₂O-(1-x)GeO₂ σε ταινίες Gauss.

παρουσιάζουν μεγάλη ενεργότητα οι ασύμμετροι τρόποι δόνησης. Έτσι, η δόνηση ασύμμετρης έκτασης των γεφυρών Ge-O-Ge που εξετάσαμε παραπάνω είναι ιδιαίτερα ενεργή στο υπέρυθρο, αλλά δίδει ασθενή ταινία στο φάσμα Raman. Τούτο φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 5 όπου παρουσιάζονται οι περιοχές υψηλών συχνοτήτων των φασμάτων Raman τριών υάλων γερμανικού καλίου, καθώς και το αποτέλεσμα της ανάλυσής τους σε συνιστώσες ταινίες. Η ασθενής συνιστώσα στους 915 cm⁻¹ (x=0.30) αποδίδεται στη δόνηση ν_{as}(Ge-O-Ge) γεφυρών που συνδέουν μονάδες Q⁴, ενώ οι υπόλοιπες ιδιαίτερα ισχυρές ταινίες προέρχονται από συμμετρικές δονήσεις έκτασης των τετραέδρων Qⁱ με τερματικούς δεσμούς Ge-O⁻ [12].

Ειδικότερα, για υάλους με συστάσεις 0.10<x≤0.30 η συνεχής αύξηση του πληθυσμού τετραεδρικών μονάδων με ένα τερματικό άτομο οξυγόνου (Q³) εκδηλώνεται με την σταδιακή αύξηση της σχετικής έντασης

της ταινίας Raman περί τους 870 cm^{-1} . Αυξάνοντας το αλκαλικό περιεχόμενο ($x > 0.33$) επέρχεται μείωση της συγκέντρωσης των μονάδων Q^3 , με ταυτόχρονη εμφάνιση μίας νέας ταινίας στους 765 cm^{-1} . Η ταινία αυτή αποκτά τη μέγιστη σχετική της ένταση όταν $x = 0.50$, και αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης των μονάδων Q^2 . Στα φάσματα Raman των υάλων με υψηλές τιμές του x αναπτύσσεται νέα ταινία περί τους 740 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης των μονάδων Q^1 . Η βαθμιαία ελάττωση της συχνότητας της συμμετρικής δόνησης έκτασης των μονάδων Q^1 , με αύξηση του αριθμού των δεσμών Ge-O, προέρχεται από τον εντοπισμό του φορτίου στα άτομα οξυγόνου που έχει ως συνέπεια την αύξηση του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού γερμανίου-οξυγόνου.

Οι σχετικές εντάσεις των ταινιών Raman των τετραέδρων γερμανίου-οξυγόνου με τερματικούς δεσμούς Ge-O χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τον υπολογισμό των γραμμομοριακών τους κλασμάτων.

Χαρτογράφηση της Δομής του Υαλώδους Γερμανικού Πλέγματος

Η ποσοτική ανάλυση-χαρτογράφηση της δομής του υαλώδους πλέγματος απαιτεί την γνώση των γραμμομοριακών κλασμάτων των επιμέρους δομικών μονάδων. Οι βασικές δομικές μονάδες που απαρτίζουν το γερμανικό πλέγμα είναι οι τετραεδρικές μονάδες Q^i ($0 \leq i \leq 4$) και οι οκταεδρικές μονάδες GeO_6^{2-} (Q^6) με γραμμομοριακά κλάσματα X_i και N_6 , αντίστοιχα. Στην ενότητα αυτή σκιαγραφείται η διαδικασία που αναπτύχθηκε για την ποσοτικοποίηση της δομής των γερμανικών υάλων με βάση τα φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου και Raman, ενώ η πλήρης ανάλυσή της δίδεται αλλού [22].

Όπως έχει δείχθει από την θεώρηση των φασμάτων υπερύθρου, η δομή των υάλων με αλκαλικό περιεχόμενο $0 \leq x \leq 0.30$ περιλαμβάνει τις 'πολυμερισμένες' τετραεδρικές μονάδες Q^4 , τις τετραεδρικές μονάδες με ένα τερματικό άτομο οξυγόνου Q^3 , και τις φορτισμένες οκταεδρικές μονάδες Q^6 . Με χρήση των εξισώσεων διατήρησης μάζας και φορτίου μπορεί να δείχθει ότι για συστάσεις $0 \leq x \leq 0.30$ ισχύει:

$$X_4 = 1 - \frac{2x}{1-x} + N_6 \quad (4)$$

$$X_3 = \frac{2x}{1-x} - 2N_6 \quad (5)$$

Δεδομένου ότι το κλάσμα N_6 είναι ήδη γνωστό, οι παραπάνω εξισώσεις δίδουν τα κλάσματα X_4 και X_3 στην περιοχή συστάσεων $0 \leq x \leq 0.30$. Για τον υπολογισμό των X_4 και X_3 λαμβάνεται ως N_6 ο μέσος όρος των τιμών υπερύθρου και XPS (δες Σχ. 4).

Η συμπλήρωση της δομικής εικόνας σε υάλους με μεγαλύτερα αλκαλικά περιεχόμενα ($x > 0.30$) απαιτεί τον υπολογισμό των γραμμομοριακών κλασμάτων X_i των τετραεδρικών μονάδων Q^i ($i=3, 2, 1$). Τούτο είναι δυνατό μέσω της ανάλυσης των φασμάτων Raman στην περιοχή $600-1000 \text{ cm}^{-1}$ (δες προηγούμενη ενότητα), από την οποία προκύπτει η σχετική ολοκληρωμένη

ένταση Raman A_i^{rel} για κάθε μονάδα Q^i . Το αντίστοιχο γραμμομοριακό κλάσμα X_i μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$X_i = \alpha_i A_i^{rel} \quad (6)$$

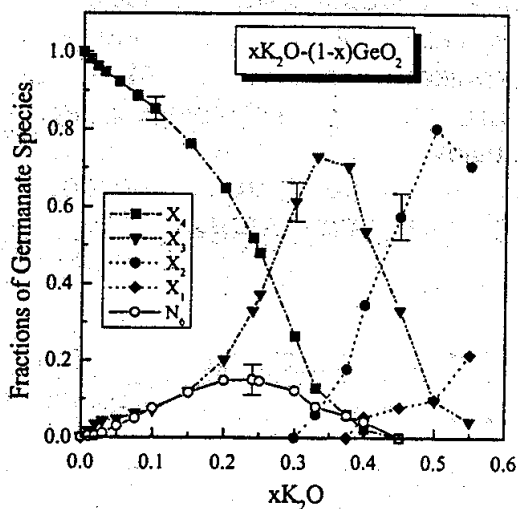
όπου α_i είναι ο συντελεστής σκέδασης Raman της μονάδας Q^i . Δεδομένου ότι δεν είναι γνωστές στη βιβλιογραφία οι τιμές των α_i για γερμανικά τετράεδρα Q^i , θα πρέπει να υπολογιστούν.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, όταν $0.30 \leq x \leq 0.50$ ο πληθυσμός των τετραεδρικών μονάδων Q^4 και Q^0 είναι αμελητέος. Συνεπώς, οι εξισώσεις ισορροπίας μάζας και φορτίου δίδουν:

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_i A_i^{rel} = 1 - N_6 - X_4 \approx 1 - N_6 \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_i A_i^{rel} n_i = \frac{2x}{1-x} - 2N_6 \quad (8)$$

όπου $n_i=4-i$ ($i=3, 2, 1$) είναι το ονομαστικό αρνητικό φορτίο της μονάδας Q^i , $2x/(1-x)$ είναι το συνολικό αρνητικό φορτίο ανά κέντρο γερμανίου, ενώ το N_6 είναι γνωστό. Για τον υπολογισμό των α_i ($i=3, 2, 1$) επιλύθηκαν ανά τρεις οι γραμμικές εξισώσεις (7) και (8) για τις υάλους $x=0.40$, $x=0.45$ και $x=0.50$,



Σχήμα 6. Γραμμομοριακά κλάσματα, X_i , των γερμανικών δομικών μονάδων Q^i σε υάλους $xK_2O-(1-x)GeO_2$.

κάνοντας την παραδοχή ότι τα α_i είναι ανεξάρτητα του x . Ετσι προέκυψαν τριάδες τιμών α_i , που έδωσαν τις μέσες τιμές: $\alpha_3=0.97$, $\alpha_2=1.04$, $\alpha_1=0.80$. Η γνώση των συντελεστών σκέδασης α_i δίδει την δυνατότητα άμεσου υπολογισμού των γραμμομοριακών κλασμάτων των μονάδων Q^i ($i=1, 2, 3$) μέσω της εξ. (6).

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα γραμμομοριακά κλάσματα X_i όλων των μονάδων, όπως προέκυψαν από τον συνδυασμό της ανάλυσης των φασμάτων υπερύθρου και Raman. Παρά τα σφάλματα που υπεισέρχονται στα διάφορα στάδια της ανάλυσης που προηγήθηκε (δηλ. ανάλυση φασμάτων υπερύθρου και Raman σε συνιστώσες ταινίες και σχετικές

παραδοχές) προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για την δομή του υαλώδους γερμανικού πλέγματος. Συγκεκριμένα, όταν $0 < x < 0.20$ ο μετασχηματισμός της δομής περιλαμβάνει την δημιουργία οκταέδρων γερμανίου-οξυγόνου, GeO_6^{2-} , με παράλληλη δημιουργία τετραεδρικών μονάδων Q^3 . Σε μεγαλύτερα αλκαλικά περιεχόμενα ($x > 0.25$) κυριαρχεί ο 'αποπολυμερισμός' του υαλώδους πλέγματος μέσω της δημιουργίας μονάδων Q^3 , Q^2 και Q^1 . Είναι ενδιαφέρον να τονιστεί ότι τα μέγιστα των κατανομών των μονάδων Q^3 και Q^2 παρουσιάζονται στις προβλεπόμενες στοιχειομετρίες ($x=0.33$ και $x=0.5$).

Με βάση την λεπτομερή καταγραφή της δομής του υαλώδους πλέγματος που σκιαγραφείται στο Σχ. 6 θα επιχειρηθεί στην επόμενη ενότητα η προσομοίωση της πυκνότητας των γερμανικών υάλων καλίου.

3.2 Προσομοίωση της Πυκνότητας Γερμανικών Υάλων

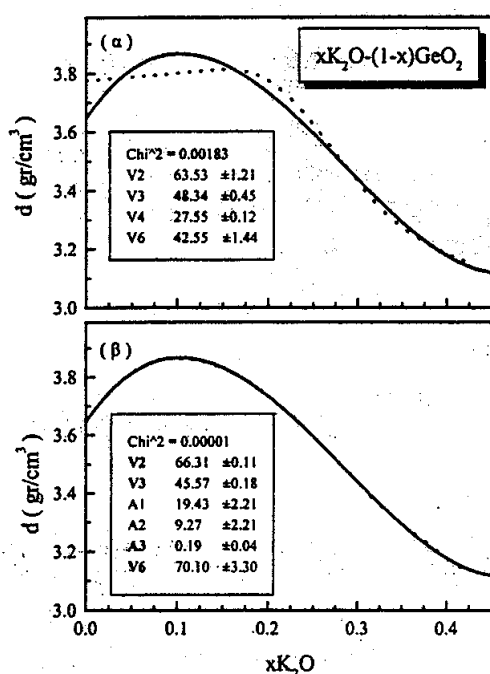
Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα πυκνότητας των γερμανικών υάλων καλίου υπό μορφή συνεχούς καμπύλης. Η καμπύλη αυτή αποτελεί την βέλτιστη προσέγγιση των πειραματικών τιμών πυκνότητας με πολυωνυμική συνάρτηση τρίτου βαθμού, για την διευκόλυνση των υπολογισμών του μοντέλου προσομοίωσης. Η βασική εξίσωση του μοντέλου προσομοίωσης της πυκνότητας είναι:

$$d(x) = \frac{M}{V} = \frac{\sum_i m_i X_i(x)}{\sum_i V_i X_i(x)} \quad (9)$$

όπου M , V είναι η μάζα και ο όγκος της υάλου, αντίστοιχα. Με m_i , V_i και X_i παριστώνται η μάζα, ο ενεργός όγκος, και το γραμμομοριακό κλάσμα της τοπικής δομικής μονάδας i . Ως βασικές δομικές μονάδες του γερμανικού πλέγματος θεωρούνται κατ' αρχήν οι τετραεδρικές μονάδες Q^i ($2 \leq i \leq 4$) και οι οκταεδρικές μονάδες GeO_6^{2-} (Q^6). Οι τιμές των γραμμομοριακών τους κλασμάτων $X_i(x)$, είναι αυτές που προέκυψαν από τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων Raman και υπέρυθρου (Σχ. 6). Οι μάζες m_i των μονάδων υπολογίζονται αθροίζοντας τις επιμέρους μάζες των ατόμων που τις απαρτίζουν (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Δομικές μονάδες και χαρακτηριστικά τους (μάζα, M_i , ενεργός όγκος, V_i , και ενεργός πυκνότητα, d_i) σε γερμανικές υάλους καλίου, $x\text{K}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.45$).				
Δομική Μονάδα	M_i (gr/mol)	V_i (cm^3/mol)	d_i (gr/cm^3)	
Q^4 GeO_2	104.6	28.68	3.65	
Q^3 $\text{KGeO}_{2.5}$	151.7	45.57	3.33	
Q^2 K_2GeO_3	198.8	66.31	3.00	
Q^6 K_2GeO_3	198.8	70.10	2.84	
Q_L^4	104.6	28.68	3.65	
Q_S^4	104.6	19.43	5.38	

Με βάση το μοντέλο υπολογίζονται οι τιμές των ενεργών όγκων V_i που ελαχιστοποιούν την απόκλιση μεταξύ πειραματικής και υπολογισμένης πυκνότητας (non-linear least squares fitting model). Σε πρώτη εφαρμογή του μοντέλου προσομοίωσης της πυκνότητας θεωρούμε ότι οι όγκοι V_i είναι ανεξάρτητοι του περιεχομένου της υάλου σε αλκαλικό οξείδιο, x . Το αποτέλεσμα της προσομοίωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 7α υπό μορφή εστιγμένης καμπύλης. Όπως φαίνεται, η προσέγγιση των πειραματικών τιμών της πυκνότητας είναι αρκετά ικανοποιητική για σχετικά υψηλά αλκαλικά περιεχόμενα ($x > 0.15$). Αντίθετα, το μοντέλο αδυνατεί να προσεγγίσει την πειραματική πυκνότητα στην περιοχή συστάσεων $0 < x < 0.15$. Συνεπώς, η θεώρηση μόνο της τοπικής δομής της υάλου, δηλ. της φύσης και του πληθυσμού των τοπικών πολυέδρων γερμανίου, αδυνατεί να περιγράψει πλήρως την εξάρτηση της πυκνότητας από το αλκαλικό περιεχόμενο.



Σχήμα 7. Προσομοιώσεις πυκνότητας βάσει της εξ. (9) με σταθερό (α) και μεταβαλλόμενο (β) ενεργό όγκο V_4 των μονάδων Q^4 σε υάλους $x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$. Η συνεχής γραμμή παριστά την πειραματική πυκνότητα και η εστιγμένη το αποτέλεσμα της προσομοίωσης.

πειραματικών τιμών της πυκνότητας, όπως είναι εμφανές από το Σχήμα 7β.

Ο ενεργός όγκος $V_4(x)$ που προκύπτει από το μοντέλο παρουσιάζεται στο Σχήμα 8α, ενώ οι υπόλοιποι ενεργοί όγκοι και οι αντίστοιχες πυκνότητες των δομικών μονάδων δίδονται στον Πίνακα 1. Η πτωτική τάση του όγκου $V_4(x)$ με αύξηση του x υποδεικνύει την σταδιακή ελάττωση του ενεργού όγκου των τετραεδρικών μονάδων Q^4 μέχρι μια ασυμπτωτικά σταθερή τιμή. Το άθροισμα

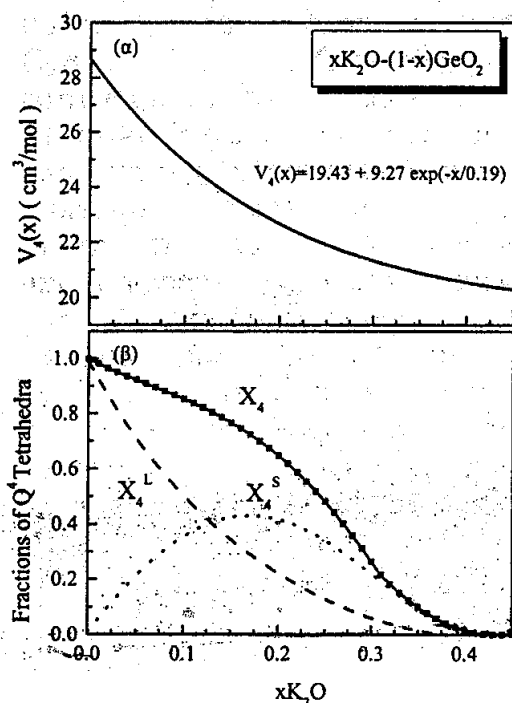
Είναι εμφανές ότι το μοντέλο απαιτεί την ανάπτυξη δομικών μονάδων μεγαλύτερης πυκνότητας (δηλαδή μικρότερου ενεργού όγκου), ώστε να αποδώσει την γρήγορη αύξηση της πυκνότητας της υάλου στα αρχικά στάδια προσθήκης K_2O στην ύαλο GeO_2 . Όπως προκύπτει από το Σχ. 6, στην περιοχή $0 < x < 0.15$ κυρίαρχη δομική μονάδα στην ύαλο είναι το τετράεδρο γερμανίου-οξυγόνου Q^4 με όλα τα άτομα οξυγόνου γεφυρωμένα (bridging), και με γραμμομοριακό κλάσμα X_4 της τάξης του 100-70%. Με βάση το δεδομένο αυτό και το αποτέλεσμα της πρώτης προσομοίωσης, θεωρείται στη συνέχεια ότι ο ενεργός όγκος V_4 των τετραέδρων Q^4 μεταβάλλεται με το αλκαλικό περιεχόμενο, δηλαδή $V_4 = V_4(x)$. Ευρέθη ότι συνάρτηση της μορφής:

$$V_4(x) = A_1 + A_2 \exp(-x/A_3) \quad (10)$$

όπου A_1 , A_2 , και A_3 είναι παράμετροι ανεξάρτητες του x , οδηγεί σε ικανοποιητική προσομοίωση των

A_1+A_2 εκφράζει τον αρχικό ενεργό όγκο των τετραεδρικών μονάδων Q^4 στην ύαλο GeO_2 , ενώ το A_1 τον τελικό όγκο. Ο ρυθμός μεταβολής του αρχικού όγκου εκφράζεται από την τιμή της A_3 .

Προκειμένου να διερευνήσουμε τις ευρύτερες δομικές μεταβολές που καθορίζουν την εξάρτηση του $V_4(x)$ από το x υπενθυμίζουμε στο σημείο αυτό προτάσεις από την βιβλιογραφία περί αλλαγής της τοπολογίας του γερμανικού πλέγματος σε συνάρτηση με το αλκαλικό περιεχόμενο. Ειδικότερα, έχει προταθεί ότι στην ύαλο GeO_2 τα τετράεδρα Q^4 σχηματίζουν μεγάλους (π.χ. 6-μελείς) δακτυλίους, οι οποίοι υφίστανται αναδιάταξη (rearrangement) προς μικρότερους (π.χ. 3-μελείς) δακτυλίους με προσθήκη αλκαλικού οξειδίου [10,12]. Τέτοιες μεταβολές στη δομή 'μεσαίας' έκτασης (medium-range order, 5–20 Å) σχετίζονται άμεσα με την αποτελεσματικότητα δόμησης του πλέγματος σε εκτεταμένη κλίμακα, και συνεπώς με την μεταβολή του ενεργού όγκου των δομικών μονάδων. Με βάση τα δεδομένα αυτά αποδίδουμε την ελάττωση του όγκου $V_4(x)$ στον μετασχηματισμό μεγάλων δακτυλίων των τετραέδρων Q^4 σε μικρότερους, περισσότερο συμπαγείς δακτυλίους (π.χ. 6-μελείς \rightarrow 3-μελείς).



Σχήμα 8. Ενεργός όγκος (α) και γραμμομοριακά κλάσματα (β) των τετραεδρικών μονάδων Q^4 σε ύαλους $xK_2O-(1-x)GeO_2$.

Ας υποθέσουμε ότι τα τετράεδρα Q^4 κατανέμονται σε μεγάλους (L) και μικρούς δακτυλίους (S), χωρίς να αποκλείεται η παρουσία και δακτυλίων ενδιάμεσου μεγέθους. Οι οριακές τιμές του $V_4(x)$ θα αντιστοιχούν στον ενεργό όγκο των μονάδων Q^4 σε σχηματισμούς μεγάλων δακτυλίων, V_4^L ($V_4^L = V_4^{\max} = A_1 + A_2$) και μικρών δακτυλίων, V_4^S ($V_4^S = V_4^{\min} = A_1$). Εάν $X_4^L(x)$ και $X_4^S(x)$ είναι τα μέρη του κλάσματος $X_4(x)$ των τετραέδρων γερμανίου Q^4 που κατανέμονται σε μεγάλους και σε μικρούς δακτυλίους, αντίστοιχα, τότε μπορεί να δειχθεί ότι:

$$X_4^S(x) = \frac{V_4^L - V_4(x)}{V_4^L - V_4^S} X_4(x) \quad (11)$$

$$X_4^L(x) = \frac{V_4(x) - V_4^S}{V_4^L - V_4^S} X_4(x) \quad (12)$$

Στο Σχήμα 8β παρουσιάζονται τα κλάσματα X_4^L και X_4^S ως προς το περιεχόμενο σε οξείδιο του καλίου, x . Είναι εμφανές ότι η κατανομή των

μικρών δακτυλίων εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή $x \approx 0.20$, όπου εμφανίζεται και το μέγιστο του κλάσματος των οκταεδρικών γερμανικών μονάδων, N_6 .

Όπως τονίστηκε στην εισαγωγή, πολλοί ερευνητές αποδίδουν το μέγιστο της πυκνότητας στην δημιουργία οκταεδρικών γερμανικών μονάδων [8], ενώ άλλοι στην δημιουργία περισσότερο συμπαγών δακτυλίων από τετράεδρα γερμανίου-οξυγόνου [10]. Τα αποτελέσματα της παρούσας ανάλυσης μπορούν να βοηθήσουν στην διερεύνηση της ορθότητας των διαφορετικών προτάσεων. Για τον σκοπό αυτό υπολογίζουμε τις ενεργές πυκνότητες, d_i , των διαφορετικών μονάδων που απαρτίζουν το υαλώδες πλέγμα. Τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 1, όπου έχει συμπεριληφθεί και η ενεργός πυκνότητα των τετραέδρων Q^4 σε μικρούς, Q^4_s , και μεγάλους σχηματισμούς, Q^4_L .

Όπως παρατηρείται, η ενεργός πυκνότητα των μονάδων Q^3 , Q^6 και Q^2 είναι μικρότερη αυτής των τετραέδρων Q^4 στην ύαλο GeO_2 , και συνεπώς η δημιουργία μόνο τέτοιων μονάδων με προσθήκη αλκαλικού οξειδίου θα οδηγούσε σε ελάττωση της πυκνότητας σε σχέση με αυτή της ύαλου GeO_2 . Το γεγονός ότι αυτό δεν παρατηρείται οφείλεται αποκλειστικά στο ότι οι δημιουργούμενοι σχηματισμοί Q^4_s είναι ιδιαίτερα "πυκνοί" ($d(Q^4_s) \approx 5.38 \text{ gr/cm}^3$). Συνεπώς, η αλλαγή της τοπολογίας του πλέγματος προς όφελος των δακτυλίων Q^4_s αντιστρέφει την εικόνα και οδηγεί τελικά σε αύξηση της πυκνότητας και στην εμφάνιση μέγιστου για $x \approx 0.10$.

4. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δομή υάλων $xK_2O \cdot (1-x)GeO_2$ ($0 \leq x \leq 0.45$) με φασματοσκοπικές τεχνικές Raman και υπερύθρου. Η ανάλυση των φασματοσκοπικών δεδομένων έδωσε την δυνατότητα πλήρους χαρτογράφησης της υαλώδους δομής, μέσω υπολογισμού των γραμμομοριακών κλασμάτων των τοπικών δομικών μονάδων που απαρτίζουν την ύαλο. Τα αποτελέσματα οδηγούν στους εξής μηχανισμούς μετασχηματισμού του γερμανικού πλέγματος καθώς αυξάνει το περιεχόμενο της ύαλου σε αλκαλικό τροποποιητή: Για αλκαλικά περιεχόμενα $0 < x < 0.30$ η δημιουργία οκταεδρικών μονάδων GeO_6^{2-} και τετραέδρων Q^3 με ένα τερματικό άτομο οξυγόνου συνιστούν τους βασικούς μηχανισμούς δομικών μεταβολών. Σε μεγαλύτερα αλκαλικά περιεχόμενα ($x > 0.30$) παρουσιάζεται αυξημένος ρυθμός δημιουργίας τερματικών ατόμων οξυγόνου σε τετράεδρα Q^3 , Q^2 και Q^1 , και το υαλώδες πλέγμα οδηγείται σε βαθμιαίο 'αποπολυμερισμό'.

Με βάση την γνώση της δομής του υαλώδους πλέγματος έγινε προσπάθεια προσομοίωσης της πυκνότητας των γερμανικών υάλων καλίου. Η θεώρηση μόνο των τοπικών δομικών πολυέδρων (τετράεδρα και οκτάεδρα γερμανίου-οξυγόνου) οδήγησε σε σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών πυκνότητας. Συνεπώς, μόνο η παρουσία οκταέδρων γερμανίου-οξυγόνου και τερματικών ατόμων οξυγόνου δεν αρκεί για την εξήγηση του germanate anomaly effect, όπως ήταν η μέχρι τώρα επικρατούσα αντίληψη. Η εισαγωγή στο μοντέλο προσομοίωσης και της εξάρτησης του ενεργού όγκου των τετραέδρων Q^4 από το αλκαλικό περιεχόμενο, x , που επιφέρει η τροποποίηση των δομών ενδιάμεσης έκτασης (αλλαγή της στατιστικής των δακτυλίων τετραέδρων Q^4), οδήγησε σε συμφωνία πειραματικών και υπολογισμένων τιμών πυκνότητας. Το

αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει τον ρόλο και της δομής ενδιάμεσης έκτασης στον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων των γερμανικών υάλων.

Ευχαριστίες. Ο Δρ. Χ. Βαρσάμης ευχαριστείται θερμά για την βοήθειά του σε θέματα προσομοιώσεων. Μέρος της εργασίας αυτής έχει χρηματοδοτηθεί από το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ'99 (έργο 99ΕΔ44) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας.

Βιβλιογραφία

1. K. Nassau, D.L. Chadwick and A.E. Miller, *J. Non-Cryst. Solids* **93**, 114 (1987).
2. M.E. Lines, *J. Non-Cryst. Solids* **103**, 279 (1988).
3. S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* **72**, 5853 (1992).
4. Z. Pan, S.H. Morgan, K. Dyer, A. Ueda and H. Liu, *J. Appl. Phys.* **79**, 8906 (1996).
5. M. Wachtler, A. Speghini, S. Pigorini, R. Rolli and M. Bettinelli, *J. Non-Cryst. Solids* **217**, 111 (1997).
6. D. Kip, S. Mendricks and P. Moretti, *Phys. Stat. Sol. A* **166**, R3 (1998).
7. Y. Watanade, J. Nishii, H. Moroyuki, G. Furuhashi, H. Hosono and H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 104 (1998).
8. H. Rawson, in *Materials Science and Technology*, ed. J. Zarzycki, (VCH, Weinheim, 1991), Vol. 9, pp. 281-324, and references therein.
9. O.V. Mazurin, M.V. Streltsina and T.P. Shvaika-Shvaikovkaya, in *Handbook of Glass Data* (Elsevier, 1985), Part B.
10. G.S. Henderson and M.E. Fleet, *J. Non-Cryst. Solids* **134**, 259 (1991).
11. W.C. Huang, H. Jain and M.A. Marcus, *J. Non-Cryst. Solids* **180**, 40 (1994); X. Lu, H. Jain and W.C. Huang, *Phys. Chem. Glasses* **37**, 201 (1996).
12. E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, C.P. Varsamis and H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* **222**, 59 (1997).
13. D.L. Price, A.J.G. Ellison, M.L. Saboungi, R.Z. Hu, T. Egami and W.S. Howells, *Phys. Rev. B* **55**, 11249 (1997).
14. T. Sato, M. Misawa, O. Yamashita, K. Yohsida, H. Ebata, K. Maruyama and H. Iyetomi, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 574 (1998).
15. R. Hussin, D. Holland and R. Dupree, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 440 (1998).
16. H.J. Weber and M. Haselhoff, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 708 (1998).
17. H.J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 220 (1999).
18. E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, H. Jain and W.C. Huang, *Phys. Rev. B* **54**, 9775 (1996).
19. E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos and H. Jain, *J. Phys. Chem.* **100**, 11755 (1996).
20. M.K. Murthy and E.M. Kirby, *Phys. Chem. Glasses* **5**, 144 (1964).
21. F. Dachille and R. Roy, *Z. Kristallogr.* **11**, 462 (1959).
22. Ι. Γιαννόπουλος, Διδακτορική Διατριβή υπό παρουσίαση (Πανεπιστήμιο Αθηνών).