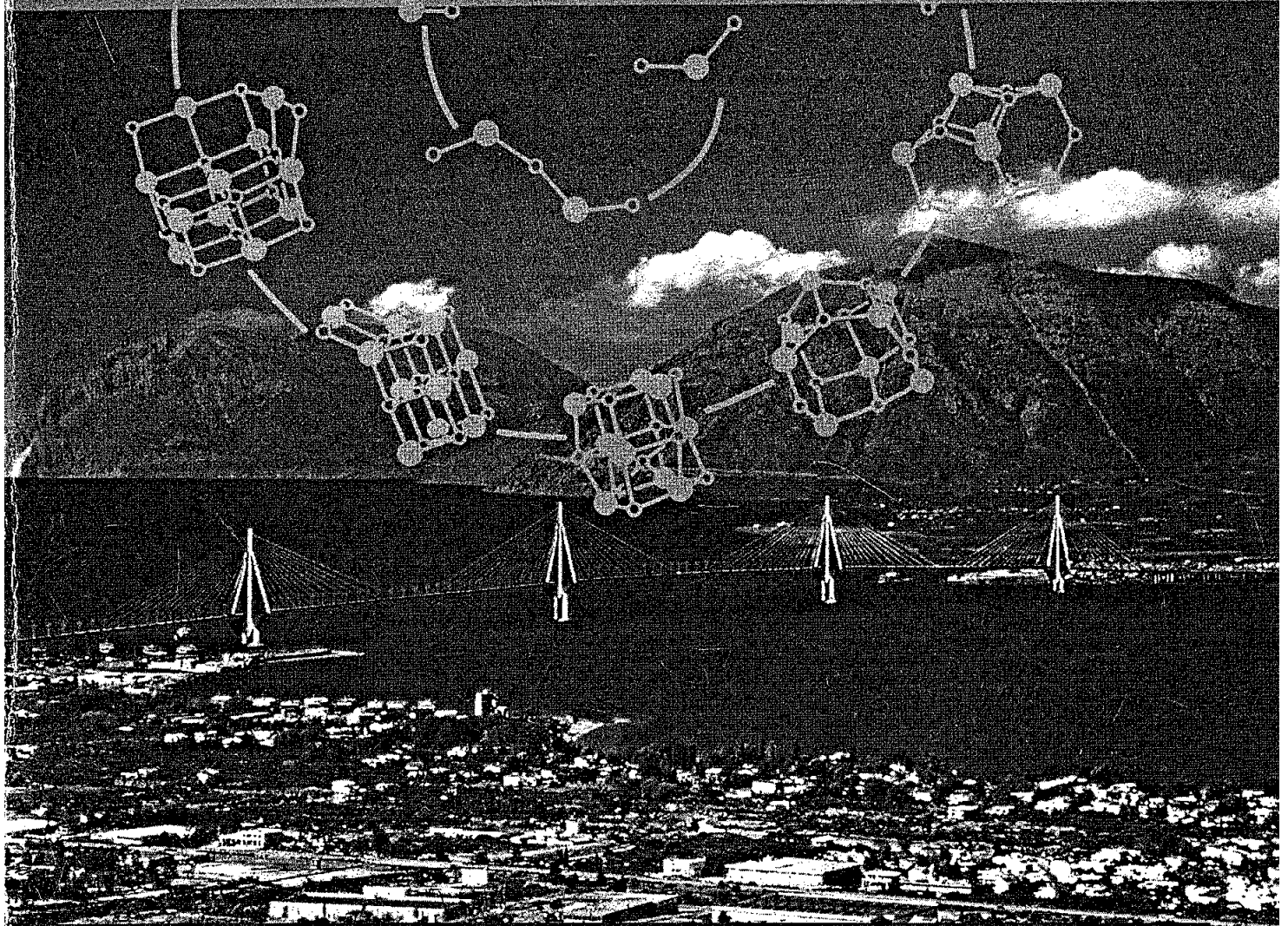


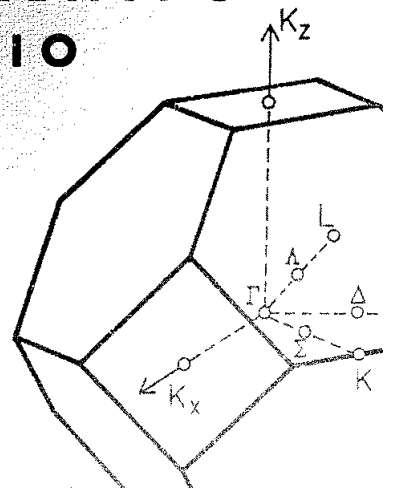
# XV ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ



**ΠΑΤΡΑ, 27-28-29 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1999**

**ΣΥΝΕΔΡΙΑΚΟ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ, ΡΙΟ  
[ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥΠΟΛΗ]**

**ΠΡΑΚΤΙΚΑ**



# ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΜΕΙΚΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΥΑΛΟΥΣ $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

Χ.Π.Ε. Βαρσάμης\*, Ε.Ι. Καμίτσος, Γ.Δ. Χρυσικός, Ι.Θ. Δάλμαρης και Ι.Δ. Κόνιαρης

*Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών  
Βασ. Κων/νου 48, Αθήνα 116 35*

Οι δομικές και διηλεκτρικές ιδιότητες τριβορικών υάλων μεικτών κατιόντων  $\text{Ag/Na}$   $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ , μελετήθηκαν μέσω φασματοσκοπιών υπερύθρου και ηλεκτρικής εμπέδησης. Η ανάλυση των φασμάτων μέσου υπερύθρου έδειξε ότι η τοπική δομή του πλέγματος χαρακτηρίζεται από μία μη-γραμμική μεταβολή ως προς το ποσοστό ανάμειξης των κατιόντων, η οποία περιγράφεται με την ισομερείωση  $\text{BO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{BO}_2\text{O}^-$  ( $\text{O}$ =γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου). Τα φάσματα άπω υπερύθρου δείχνουν την ύπαρξη κατιόντων  $\text{Ag}$  και  $\text{Na}$  σε γειτονικές πλεγματικές θέσεις καθώς και μεταβαλλόμενες αλληλεπιδράσεις κατιόντων-πλέγματος, με αλλαγή της χημικής σύστασης. Οι τιμές αγωγιμότητας  $\sigma_c$  και ενέργειας ενεργοποίησης εξαρτώνται επίσης μη-γραμμικά από τη σύσταση. Τα φάσματα  $M''(\omega)$  αναλύθηκαν με το φορμαλισμού  $KWW$  και υπολογίσθηκε η παράμετρος  $\beta$ , η οποία ευρέθη να αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας και του περιεχομένου της υάλου σε  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ο συντελεστής αποσύζευξης στη θερμοκρασία υάλωσης,  $\log R_c(T_g)$ , δείχνει ορνητική απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά με ανάμειξη των κατιόντων.

## Εισαγωγή

Το φαινόμενο μεικτών κατιόντων αποτελεί αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας τόσο από θεωρητική [1-3] όσο και από πειραματική άποψη [4-8], αλλά μέχρι σήμερα δεν έχει προταθεί μία γενικά αποδεκτή θεωρία. Εκδηλώνεται κατά την ανάμειξη διαφορετικών κατιόντων στην υάλο με την εμφάνιση ισχυρών μη-γραμμικών μεταβολών δυναμικών ιδιοτήτων, όπως η ιοντική αγωγιμότητα, ο διηλεκτρικός και μηχανικός εφesusχασμός. Οι πειραματικές μελέτες εστιάζονται κύρια σε διηλεκτρικές μελέτες του φαινομένου, ενώ οι δομικές μελέτες είναι αρκετά περιορισμένες [4-8]. Η κύρια ιδέα της παρούσας εργασίας είναι η ταυτόχρονη δομική και διηλεκτρική μελέτη του φαινομένου μεικτών κατιόντων σε υάλους  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , ένα σύστημα όπου εκδηλώνεται το φαινόμενο μεικτών κατιόντων [9,10]. Ο συνδυασμός δονητικής και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας έχει εφαρμοσθεί ήδη σε προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου μας στην περίπτωση τριβορικών υάλων αλκαλίων [11] και βορικών υάλων μεικτών αλκαλίων [6,7].

## Πειραματικό μέρος

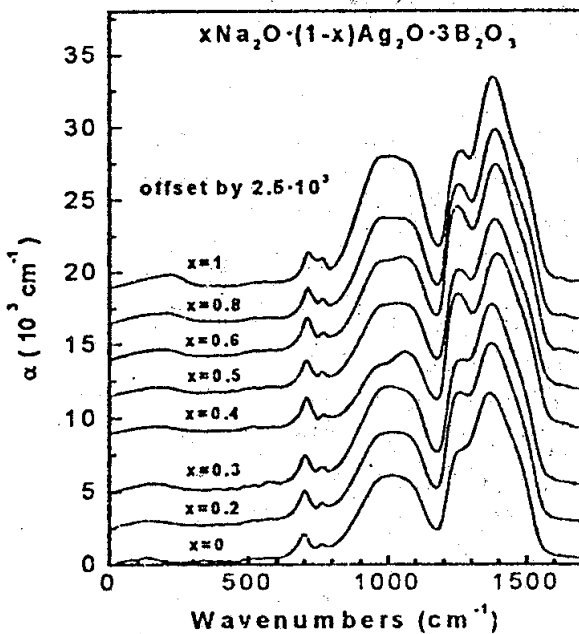
Οι υάλοι παρασκευάστηκαν από  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  και  $\text{B}_2\text{O}_3$  με ταχεία τήξη του τήγματος για τις φασματοσκοπικές μετρήσεις, και σε δισκία καθορισμένης γεωμετρίας (διάμετρος 1cm και πάχος  $1\text{mm} \pm 10\mu\text{m}$ ) για τις διηλεκτρικές μετρήσεις.

Τα φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας μετρήθηκαν στην περιοχή του υπερύθρου από  $30\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$  σε φωτόμετρο κενού (Bruker 113v) και σε γεωμετρία  $11^\circ$ . Οι διηλεκτρικές μετρήσεις έγιναν με αναλυτή ηλεκτρικής εμπέδησης (HP4192A) στην περιοχή συχνοτήτων  $5\text{Hz-}2\text{MHz}$  σε ειδική θερμοστατούμενη κυψελίδα.

## Αποτελέσματα και συζήτηση

### Δομή του βορικού πλέγματος

Τα φάσματα του συντελεστή απορρόφησης,  $\alpha(\nu)$ , υπολογισμένα από τα φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας μέσω του μετασχηματισμού Kramers-Kronig απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Χαρακτηρίζονται από ισχυρές ταινίες οι οποίες αποδίδονται ως εξής [12,13]:



Σχήμα 1: Φάσματα υπέρυθρου  $\alpha(\nu)$  υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .

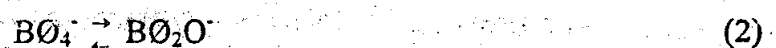
- 1180-1550  $\text{cm}^{-1}$ : ασύμμετρες δονήσεις έκτασης τριγωνικών βορικών μονάδων  $\text{BO}_3$  και  $\text{BO}_2\text{O}^-$
  - 780-1180  $\text{cm}^{-1}$ : ασύμμετρες δονήσεις έκτασης τετραέδρων  $\text{BO}_4^-$
  - 630-750  $\text{cm}^{-1}$ : δονήσεις κάμψης βορικού πλέγματος
  - κάτω από 300  $\text{cm}^{-1}$ : ταλαντώσεις κατιόντων  $\text{Ag}^+$  και  $\text{Na}^+$  στις πλεγματικές τους θέσεις.
- Ο λόγος  $A_r = A_4/A_3$  της ολοκληρωμένης έντασης στις χαρακτηριστικές περιοχές συνεισφοράς των μονάδων  $\text{BO}_4^-$  ( $A_4$ ),  $\text{BO}_3$  και  $\text{BO}_2\text{O}^-$  ( $A_3$ ), φαίνεται στο Σχήμα 2α. Είναι εμφανές ότι η δομή του υαλώδους βορικού πλέγματος μεταβάλλεται μη-γραμμικά με την ανάμειξη των κατιόντων, εμφανίζοντας ελάχιστο στην τιμή  $x=0.4$ . Το πειραματικό αυτό δεδομένο δείχνει την ύπαρξη του φαινομένου μεικτών κατιόντων στην τοπική δομή του υαλώδους πλέγματος, σε

συμφωνία με προηγούμενες μελέτες μας [6,7].

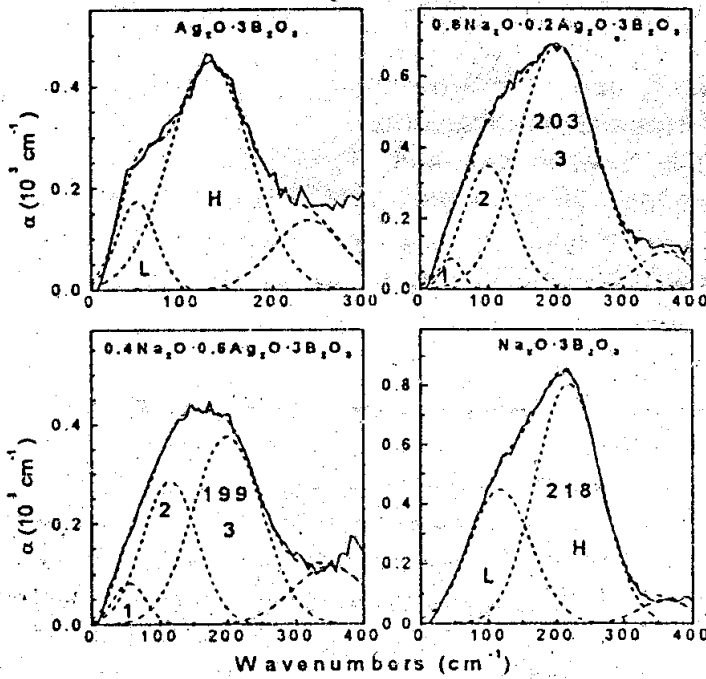
Λεπτομερέστερη χαρτογράφηση της δομής του πλέγματος επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό των γραμμομοριακών κλάσμάτων των δομικών μονάδων μέσω του συσχετισμού της ποσότητας  $A_r$  με το κλάσμα των τετραεδρικών μονάδων  $\text{BO}_4^-$ ,  $X_4$  [14]:

$$X_4 = A_r / (a_r + A_r) \quad (1)$$

όπου  $a_r$  είναι ο σχετικός συντελεστής απορρόφησης των τετραεδρικών ως προς τις τριγωνικές βορικές μονάδες. Οι τιμές  $a_r$  για τις δύο δυαδικές υάλους ( $x=0$ ,  $x=1$ ) υπολογίστηκαν από τα παρόντα δεδομένα υπέρυθρου ( $A_r$ ) και δεδομένα  $X_4$  από φασματοσκοπία NMR [5,15]. Θεωρώντας γραμμική την εξάρτηση του συντελεστή  $a_r$  από τη σύσταση, το κλάσμα  $X_4$  υπολογίζεται μέσω της Εξ.(1). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 2β. Η μη-γραμμική μεταβολή του  $X_4$  με την ανάμειξη των κατιόντων περιγράφεται μέσω της ισομερείωσης των μονάδων  $\text{BO}_4^-$  και  $\text{BO}_2\text{O}^-$  [12,13]:



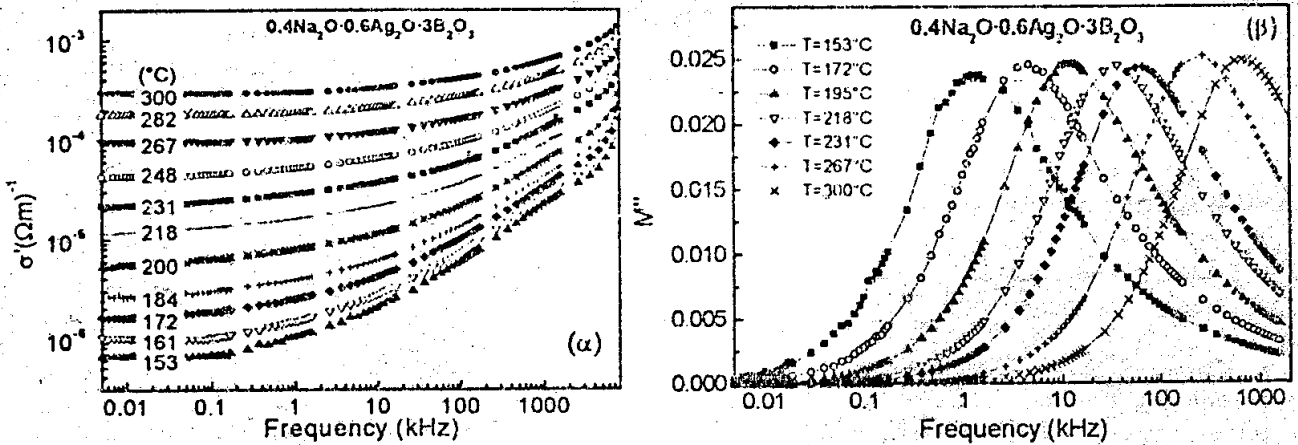
Σχήμα 2: (α) Λόγος ολοκληρωμένων εντάσεων,  $A_r$ , και (β) κλάσματα  $X_4$  ( $\blacksquare$ ),  $X_2$  ( $\blacktriangle$ ) υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .



Σχήμα 3: Φάσματα άπω υπέρυθρου υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .

$\text{Ag}^+$  (βλ. Σχήμα 3) δείχνοντας ότι η φύση των πλεγματικών θέσεων των κατιόντων, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων-πλέγματος, μεταβάλλονται με ανάμειξη των κατιόντων. Αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη ανόμοιων κατιόντων σε γειτονικές πλεγματικές θέσεις, δηλαδή στη στατιστική τους ανάμειξη στις μεικτές υάλους.

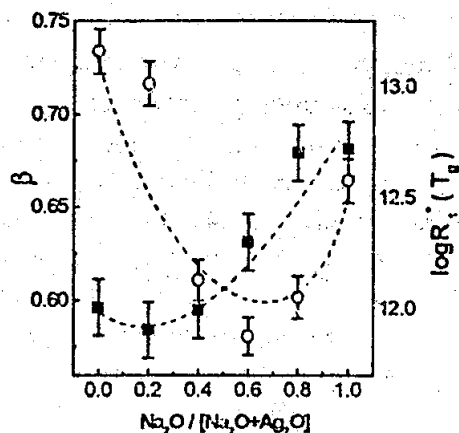
Διηλεκτρικές ιδιότητες



Σχήμα 4: (α) Αγωγιμότητα,  $\sigma'(\omega)$ , και (β) συνάρτηση μέτρου,  $M''(\omega)$ , της υάλου  $0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω των φασμάτων αγωγιμότητας,  $\sigma'(\omega)$ , και συνάρτησης μέτρου  $M''(\omega)$ . Χαρακτηριστικά παραδείγματα φαίνονται στο Σχήμα 4. Οι μετρούμενες τιμές dc αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης,  $E_a$ , χαρακτηρίζονται από μη-γραμμική συμπεριφορά με ανάμειξη των κατιόντων σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [10]. Η ανάλυση των φασμάτων  $M''(\omega)$  επιτρέπει τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των κατιόντων με υπολογισμό της παραμέτρου  $\beta$  [16]. Η παράμετρος  $\beta$  έχει τιμές μικρότερες της μονάδας δείχνοντας την ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κατιόντων και μεταβάλλεται μη-γραμμικά με ανάμειξη των κατιόντων επιδεικνύοντας αρνητική απόκλιση (Σχήμα 5). Αρα,

Τα φάσματα άπω υπέρυθρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 και για τις δυαδικές υάλους περιγράφονται με τρεις συνιστώσες τύπου Gauss: οι δύο πρώτες (H και L) αποδίδονται στις δονήσεις των κατιόντων στις πλεγματικές τους θέσεις, ενώ η τρίτη σε δόνηση παραμόρφωσης του βορικού πλέγματος [6,12]. Στην περίπτωση των μεικτών υάλων τα φάσματα περιγράφονται με τέσσερις συνιστώσες: οι συνιστώσες 1, 2, 3 αποδίδονται σε δονήσεις κατιόντων στις πλεγματικές τους θέσεις, ενώ η συνιστώσα υψηλότερης συχνότητας αποδίδεται σε δόνηση παραμόρφωσης του πλέγματος. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συχνότητα κορυφής της ταινίας H των κατιόντων  $\text{Na}^+$  μετατοπίζεται προς χαμηλότερες συχνότητες αντικαθιστώντας  $\text{Na}^+$  με



Σχήμα 5: Μέσες τιμές  $\beta$  (■) και συντελεστής αποσύζευξης στην  $T_g$  (○) για τις υάλους  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .

στο μεικτό σύστημα η αλληλεπίδραση μεταξύ των κατιόντων ισχυροποιείται. Η αύξηση του  $\beta$  με το ποσοστό του  $\text{Na}_2\text{O}$  συμφωνεί με προηγούμενη μελέτη μας [11]. Από τις τιμές  $\sigma_{dc}$  και  $E_a$  της παρούσας μελέτης και τιμές  $T_g$  από τη βιβλιογραφία [10] υπολογίσθηκε ο συντελεστής αποσύζευξης στην  $T_g$ ,  $\log R_t(T_g) = 14.3 + \log \sigma_{dc}(T_g)$ . Ευρέθη ότι ο  $\log R_t(T_g)$  έχει αρνητική απόκλιση από τη γραμμικότητα (Σχήμα 5). Συνεπώς, στο μεικτό σύστημα η σύζευξη κατιόντων-πλέγματος ισχυροποιείται προκαλώντας τη μείωση της ευκινησίας των κατιόντων.

## Συμπεράσματα

Ο συνδυασμός φασματοσκοπίας υπερύθρου και ηλεκτρικής εμπέδησης επιτρέπει την ταυτόχρονη μελέτη δομικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων και εφαρμόσθηκε στις μεικτές υάλους  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .

Η ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου έδειξε ότι η τοπική πλεγματική δομή μεταβάλλεται με μη-γραμμικό τρόπο με ανάμειξη των κατιόντων και εξηγείται με την ισομερείωση  $\text{B}\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ . Τα φάσματα άπω υπερύθρου δείχνουν τη μεταβολή της φύσης των πλεγματικών θέσεων υποδοχής των κατιόντων, την ύπαρξη ανόμοιων κατιόντων σε γειτονικές θέσεις και τη στατιστική ανάμειξη των κατιόντων στις μεικτές υάλους.

Η διηλεκτρική μελέτη έδειξε την ύπαρξη του φαινομένου μεικτών κατιόντων για την αγωγιμότητα  $dc$  και την ενέργεια ενεργοποίησης. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων είναι μη αμελητέες και μεταβάλλονται μη-γραμμικά με τη σύσταση. Επίσης, στο μεικτό σύστημα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων και κατιόντων-πλέγματος ισχυροποιούνται προκαλώντας τη μείωση της ευκινησίας των κατιοντικών φορέων φορτίου.

## Αναφορές

1. C.T. Moynihan and A.V. Lesikar, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 40
2. A. Bunde, M.D. Ingram and P. Maass, J. Non-Cryst. Solids 172-174 (1994) 1222
3. G.N. Greaves and K.L. Ngai, Phys. Rev. B 52 (1995) 6358
4. K. Kamiya, S. Sakka, K. Matusita and Y. Yoshinaga, J. Non-Cryst. Solids 38 (1980) 147
5. J. Zhong and P.J. Bray, J. Non-Cryst. Solids 111 (1989) 67
6. E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, G.D. Chryssikos and J.A. Kapoutsis, Chimica Chronica, New Series, 23 (1994) 245
7. E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, C.P. Varsamis and H. Jain, J. Non-Cryst. Solids 222 (1997) 59
8. J. Swenson, A. Matic, A. Brodin, L. Borjesson and W.S. Howells, Phys. Rev. B 58 (1998) 11331
9. K. Matusita, M. Ito, K. Kamiya and S. Sakka, Yogyo Kyokai Shi. 84 (1976) 496
10. J. Ruller and J.E. Shelby, Phys. Chem. Glasses 29 (1988) 209
11. G.D. Chryssikos, L. Liu, C.P. Varsamis and E.I. Kamitsos, J. Non-Cryst. Solids 235-237 (1998) 761
12. E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, G.D. Chryssikos, J.M. Hutchinson, A.J. Papin, M.D. Ingram and J.A. Duffy, Phys. Chem. Glasses 36 (1995) 141
13. C.P. Varsamis, E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, Phys. Rev. B 60 (1999) 3885.
14. G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsis, E.I. Kamitsos, A.P. Patsis and A.J. Pappin, J. Non-Cryst. Solids 167 (1994) 92
15. K.S. Kim and P.J. Bray, J. Non-Metals 2 (1974) 95
16. C.T. Moynihan, L.P. Boesch and L. Laberge, Phys. Chem. Glasses 14 (1973) 122