

**ΧVI ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ  
ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

**ΝΑΥΠΛΙΟ  
17-20 Σεπτεμβρίου 2000**

**ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ**

# ΜΕΛΕΤΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΛΙΘΙΟΥ ΜΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ

Χ.Π.Ε. Βαρσάμης, Α. Βεγίρη & Ε.Ι. Καμίτσος

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

*Περίληψη:* Παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και του αλκαλικού περιεχομένου στη μικροδομή ιοντικών βορικών υάλων λιθίου,  $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ . Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μοριακής δυναμικής σε συλλογές 256 σωματιδίων μέσα σε κυβική κυψελίδα, που αλληλεπιδρούν με ένα Born-Mayer-Huggins δυναμικό τροποποιημένο με όρους 3-σωματιδίων. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συγκρίνονται με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπιών NMR και υπερύθρου.

*Abstract:* The objective of this work is to investigate the effect of alkali content and temperature on the microstructure of lithium borate glasses,  $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ . We have applied the molecular dynamics technique to collections of ca. 256 particles confined inside a primitive cubic cell and interacting through a Born-Mayer-Huggins type of potential augmented with three-body angular terms. The results of this study have been discussed in relation with experimental structural data obtained by NMR and infrared spectroscopies.

Οι ιοντικές υάλτοι συγκεντρώνουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τεχνολογικές εφαρμογές, όπως σε ηλεκτροχημικές και οπτικές διατάξεις [1-2]. Ο σχεδιασμός του κατάλληλου υλικού για συγκεκριμένη εφαρμογή προϋποθέτει γνώση της εξάρτησης φυσικών ιδιοτήτων από τη δομή. Η απουσία περιδικότητας στην υαλώδη κατάσταση καθιστά αδύνατη την εφαρμογή τεχνικών που λειτουργούν επιτυχώς σε κρυσταλλικά υλικά. Η εφαρμογή προσομοιώσεων μέσω υπολογιστή αποτελεί εναλλακτική λύση για τη μελέτη μικρο- και μακροσκοπικών ιδιοτήτων των υάλων [3,4].

Η δομή τοπικής έκτασης βορικών υάλων λιθίου,  $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , σε θερμοκρασία δωματίου μελετήθηκε με τεχνικές NMR [5], υπερύθρου [6,7], Raman [8], σκέδασης νετρονίου [9] και μοριακής δυναμικής [3,4]. Είναι γενικά αποδεκτό ότι για αλκαλικά περιεχόμενα μέχρι  $x=0.25$  επικρατεί ο μετασχηματισμός τριγωνικών μονάδων  $\text{BO}_3$  σε φορτισμένα τετράεδρα  $\text{BO}_4^-$  ( $\text{O}$ : γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου), ενώ για  $x>0.25$  σχηματίζονται και τριγωνικές μονάδες με αγεφύρωτα άτομα οξυγόνου (NBO),  $\text{BO}_2\text{O}^-$  και  $\text{BO}_2^{2-}$  [8]. Η μελέτη των πλεγματικών θέσεων υποδοχής κατιόντων σε βορικές υάλους με φασματοσκοπία άπω-υπερύθρου κατέδειξε την ύπαρξη δύο διακριτών κατανομών [6,7,10], αλλά η δυνατότητα συνάθροισης των κατιόντων και ο τρόπος κατανομής τους στο πλέγμα αποτελούν ανοικτά ερωτήματα.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται με μοριακή δυναμική η δομή τοπικής έκτασης και τα περιβάλλοντα κατιόντων Li και ατόμων NBOs σε υάλους  $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , ως προς τη θερμοκρασία,  $T$ , και το περιεχόμενο της υάλου σε  $\text{Li}_2\text{O}$ . Μελετήθηκαν κατάλληλες συλλογές 256 σωματιδίων μέσα σε κυβική κυψελίδα που αντιστοιχούν στις συστάσεις  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  και  $0.5$ , με εφαρμογή περιοδικών οριακών συνθηκών, άθροισης Ewald και ολοκληρωτή predictor-corrector με σταθερά χρόνου 0.96 fs. Τα τήγματα αρχικής θερμοκρασίας 6000 K ψύχθηκαν σε πέντε κύκλους αποτελούμενους από ένα στάδιο γρήγορης ψύξης (2 ps) και χρόνο

ισορροπίας 10 ps. Ο τελικός κύκλος ψύξης έχει χρόνο ισορροπίας 30 ps, ενώ η καταγραφή των ιδιοτήτων γίνεται για χρόνο περίπου 60ps. Για την αλληλεπίδραση των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό Born-Mayer-Huggins:

$$V_{ij}(r) = A_{ij} \exp(-r/\rho) + z_i z_j e^2 / r \quad (1)$$

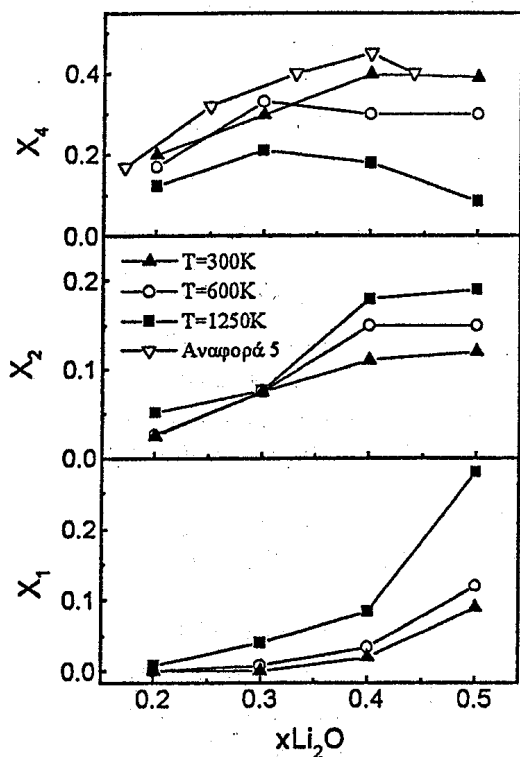
όπου

$$A_{ij} = 20.3545 (1 + z_i / \eta_i + z_j / \eta_j) \exp[(r_i + r_j) / \rho] \text{ (kJ/mol)} \quad (2)$$

$z_i$ ,  $\eta_i$ ,  $r_i$  είναι αντίστοιχα το φορτίο, ο αριθμός των ηλεκτρονίων στοιβάδας σθένους και η ιοντική ακτίνα του ιόντος  $i$ , ενώ  $\rho$  είναι η απωστική παράμετρος ( $\rho = 0.29 \text{ \AA}$ ). Στο δυναμικό συμπεριλήφθηκε και ο όρος αλληλεπίδρασης για τις γωνίες O-B-O:

$$V_{ijk} = 0.5 K_{ijk} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

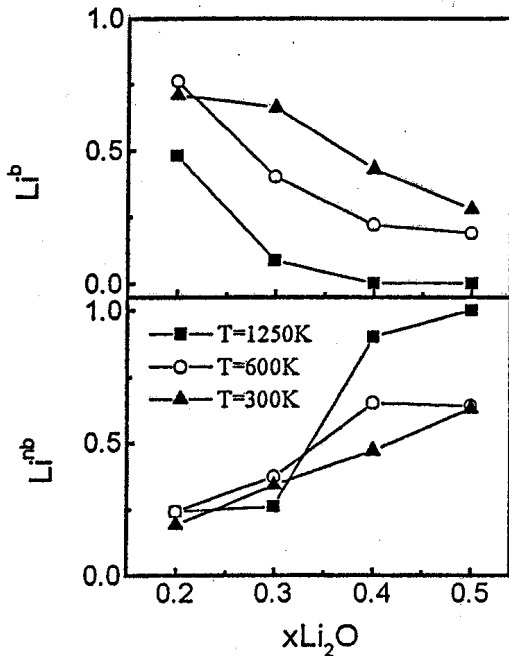
με  $K_{ijk}$  τη σταθερά αλληλεπίδρασης,  $\theta$  τη γωνία μεταξύ των δεσμών  $i-j$  και  $j-k$  και  $\theta_0$  τη γωνία ελάχιστης δυναμικής ενέργειας. Για τις παραμέτρους του δυναμικού χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές προηγούμενης μελέτης [4] που αναπαράγουν πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας IR και Raman.



Σχ. 1. Κλάσματα μονάδων  $B\theta_4^-$ ,  $X_4$ ,  $B\theta_2O^-$ ,  $X_2$ , και  $B\theta O_2^{2-}$ ,  $X_1$ , υάλων  $xLi_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  συναρτήσει της θερμοκρασίας

Τα αποτελέσματα που αφορούν στη δομή τοπικής έκτασης, εκφρασμένα σε γραμμομοριακά κλάσματα των τοπικών βορικών μονάδων, απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Τα κλάσματα των μονάδων  $B\theta_4^-$ ,  $X_4$ , υπολογίσθηκαν από τις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής B-O και τα κλάσματα μονάδων  $B\theta_2O^-$ ,  $X_2$ , και  $B\theta O_2^{2-}$ ,  $X_1$ , από την απαρίθμηση των ατόμων NBO ανά κέντρο βορίου με αριθμό σύνταξης 3. Ένα άτομο οξυγόνου χαρακτηρίζεται ως NBO εαν στη σφαιρική περιοχή του ακτίνας  $\approx 2 \text{ \AA}$  δεν υπάρχουν 2 άτομα βορίου. Η απόσταση αυτή αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο της ακτινικής συνάρτησης κατανομής B-O, το οποίο είναι σχεδόν ανεξάρτητο της θερμοκρασίας και σύστασης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, οι τιμές  $X_4$  σε θερμοκρασία δωματίου είναι σε συμφωνία με πειραματικές τιμές NMR [5]. Αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει ελάττωση του  $X_4$  δείχνοντας τη μετατροπή μονάδων

$B\text{O}_4^-$  σε τριγωνικές μονάδες με ένα ή δύο NBOs, σε συμφωνία με τις προβλέψεις υπολογισμών με στατιστική μηχανική [11] και τα αποτελέσματα NMR υψηλών θερμοκρασιών [12]. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις διαφορές που παρατηρήθηκαν σε βορικές υάλους αλκαλίων που έχουν την ίδια χημική σύσταση αλλά προέρχονται από διαφορετικές θερμικές διεργασίες ανόπτησης, ή ρυθμού ψύξης του αρχικού τήγματος [13].



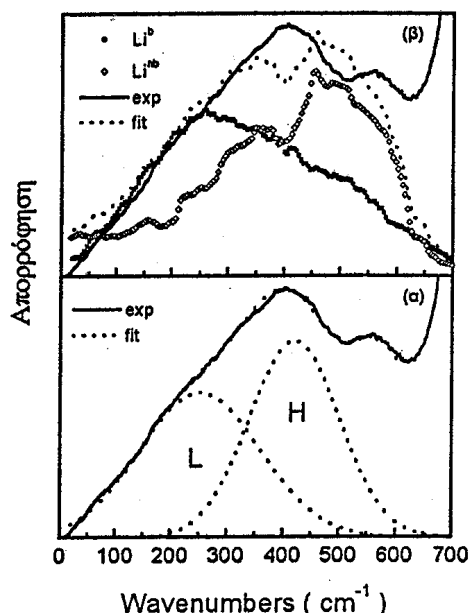
Σχ. 2. Κατανομή ιόντων Li σε περιβάλλοντα τύπου b και nb ως προς τη θερμοκρασία και τη σύσταση βορικών υάλων  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

κατιόντων Li στα διαφορετικά περιβάλλοντα απεικονίζεται στο Σχήμα 2, όπου φαίνεται η αύξηση του ποσοστού  $\text{Li}^{\text{nb}}$  με αύξηση της θερμοκρασίας και του αλκαλικού περιεχομένου της υάλου, σε συμφωνία με την αύξηση του ποσοστού δομικών μονάδων με NBOs (Σχ. 1). Ευρέθη όμως ότι ο ρυθμός αύξησης του ποσοστού  $\text{Li}^{\text{nb}}$  είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό των ατόμων NBO υποδηλώνοντας ότι ευνοείται η γεινίαση κατιόντων Li με άτομα NBO. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από το μέσο αριθμό ιόντων Li στη γειτονιά ατόμου NBO που αυξάνει από  $\approx 2$  σε  $\approx 3$  με αύξηση του  $x$ , ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Ο συνδυασμός με το μέσο αριθμό NBO στη γειτονιά NBO, που είναι σημαντικά μεγαλύτερος της μονάδας στις θερμοκρασίες 600 και 1250 K για συστάσεις  $x=0.4$  και  $0.5$ , συμφωνεί με την εικόνα ανοικτής πλεγματοικής δομής που οδηγεί στη δημιουργία καναλιών καταλλήλων για τη διάχυση των κατιοντικών φορέων φορτίου [14].

Ο διαχωρισμός των πλεγματοικών θέσεων των κατιόντων λιθίου σε κατηγορίες τύπου b και nb σχετίζεται άμεσα με τις δονήσεις έκτασης λιθίου-οξυγόνου,  $\nu(\text{Li}-\text{O})$ , που είναι ενεργές στο άπω-υπέρυθρο. Τα πειραματικά φάσματα χαρακτηρίζονται από την παρουσία ασύμμετρης ταινίας που αναλύεται σε δύο συνιστώσες ταινίες τύπου Gauss [6,7,10]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα δίδεται στο Σχήμα 3α για την υάλο με

Για τη διερεύνηση της φύσης των κατιοντικών πλεγματοικών θέσεων υποδοχής των ιόντων Li έγινε διάκριση τους ανάλογα με το χρόνο παραμονής των ιόντων  $\text{Li}^+$  σε μία συγκεκριμένη θέση. Θεωρώντας ως διακριτή τη θέση όπου ένα συγκεκριμένο ιόν Li βρίσκεται για χρόνο παραπάνω από 75% του συνολικού χρόνου, είναι δυνατό να διακριθούν δύο είδη πλεγματοικών θέσεων κατιόντων Li. Οι πρώτες αποτελούνται από γεφυρωμένα (bridging) άτομα οξυγόνου μονάδων  $B\text{O}_4^-$  και  $B\text{O}_3$  (b-είδος), ενώ οι δεύτερες από αγεφύρωτα (non-bridging) άτομα οξυγόνου μονάδων  $B\text{O}_2^-$  και  $B\text{O}_2^{2-}$  και γεφυρωμένα άτομα μονάδων  $B\text{O}_3$  (nb-είδος). Αντίστοιχα, τα κατιόντα Li ταξινομούνται ως  $\text{Li}^{\text{b}}$  και  $\text{Li}^{\text{nb}}$  εάν φιλοξενούνται σε περιβάλλοντα τύπου b ή nb. Επίσης, υπάρχουν κατιόντα μεικτού είδους (mixed,  $\text{Li}^{\text{m}}$ ) επειδή μοιράζουν το χρόνο παραμονής τους σε θέσεις τύπου b και nb. Η κατανομή των

σύσταση  $0.3\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.7\text{B}_2\text{O}_3$ . Οι συνιστώσες L ( $254\text{ cm}^{-1}$ ) και H ( $419\text{ cm}^{-1}$ ) έχουν αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης  $\nu(\text{Li-O})$  σε περιβάλλοντα με διαφορετικό αριθμό σύνταξης των ιόντων λιθίου και πυκνότητας αρνητικού φορτίου της θέσης υποδοχής τους [10]. Ειδικότερα, η ταινία H σχετίστηκε με κατιοντικές θέσεις μεγαλύτερης



Wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 Σχ. 3. (α) Πειραματικό φάσμα άπω υπερύθρου υάλου  $0.3\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.7\text{B}_2\text{O}_3$  [10] (β) Υπολογισμένα φάσματα κατιόντων Li,  $\Phi(\omega)$  σε περιβάλλοντα τύπου b,  $\text{Li}^b$ , και nb,  $\text{Li}^{nb}$ . Η διακεκομμένη γραμμή είναι γραμμικός συνδυασμός των φασμάτων  $\Phi(\omega)$  σε σύγκριση με πειραματικό φάσμα.

προέρχονται από δονήσεις  $\nu(\text{Li-O})$  σε περιβάλλοντα τύπου b και nb, αντίστοιχα.

### Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε από το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ99/ΕΔ44 της ΓΓΕΤ.

### Αναφορές

- [1] Minami T., J. Non-Cryst. Solids **95&96**, 107-118 (1987).
- [2] Ingram M.D., Current Opinion in Solid State and Materials Science **2**, 399-404 (1997).
- [3] Inoue H., Aoki N., Yasni I., J. Am. Ceram. Soc. **70**, 622-627 (1987).
- [4] Verhoef A.H., Den Hartog H.W., J. Non-Cryst. Solids **182**, 235-247 (1995).
- [5] Zhong J., Bray P.J., J. Non-Cryst. Solids **111**, 67-76 (1989).
- [6] Kamitsos E.I., Patsis A.P., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., J. Non-Cryst. Solids **126**, 52-67 (1990).
- [7] Verhoef A.H., Den Hartog H.W., J. Non-Cryst. Solids **182**, 221-234 (1995).
- [8] Kamitsos E.I., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., Phys. Chem. Glasses **28**, 203 (1987).
- [9] Swenson J., Borjesson L., Howells W.S., Phys. Rev. B **52**, 9310-9318 (1995).
- [10] Kamitsos E.I., Chryssikos G.D., Solid State Ionics **105**, 75-85 (1998).
- [11] Araujo R.J., J. Non-Cryst. Solids **58**, 201-208 (1983).
- [12] Stebbins J.F., Sen S., George A.M., J. Non-Cryst. Solids **192&193**, 298-305 (1995).
- [13] Varsamis C.P., Kamitsos E.I., Chryssikos G.D., Phys. Rev. B **60**, 3885-3898 (1999).
- [14] Greaves N.G., Phil. Mag. B **60**, 793-800 (1989).

πυκνότητας φορτίου και μικρότερου αριθμού σύνταξης του  $\text{Li}^+$ , ενώ η ταινία L σε θέσεις μικρής πυκνότητας φορτίου και μεγαλύτερου αριθμού σύνταξης. Μικροσκοπική ερμηνεία για την προέλευση των παραπάνω ταινιών επετεύχθη με υπολογισμό των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης ταχυτήτων,  $\Phi(t)$ , των κατιόντων  $\text{Li}^{nb}$  και  $\text{Li}^b$ :

$$\Phi(t) = \left\langle \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{v}_j(t) \cdot \bar{v}_j(0) \right) \right\rangle \quad (4)$$

όπου  $\bar{v}_j(t)$  είναι η ταχύτητα του ιόντος  $i$  στο χρόνο  $t$  και  $N$  ο συνολικός αριθμός κατιόντων  $\text{Li}^b$  ή  $\text{Li}^{nb}$ . Χαρακτηριστικό παράδειγμα της δονητικής πυκνότητας καταστάσεων  $\Phi(\omega)$ , που είναι ο μετασχηματισμός Fourier της  $\Phi(t)$ , φαίνεται στο Σχήμα 3β, όπου σύγκριση με τις πειραματικές συνιστώσες ταινίες δείχνει ότι οι ταινίες L και H