

Električni prijenos u molibdenovim i volframovim fosfatnim staklima

Renka, Sanja

Doctoral thesis / Disertacija

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:069649>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Sanja Renka

Električni prijenos u molibdenovim i volframovim fosfatnim staklima

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Dr. sc. Ana Šantić

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Sanja Renka

Electrical transport in molybdenum and tungsten phosphate glasses

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Dr. Ana Šantić

Zagreb, 2022.

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za funkcionalne materijale, Zavoda za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Ane Šantić, više znanstvene suradnice, u okviru poslijediplomskog sveučilišnog (dokorskog) studija Kemije, smjer Anorganska i strukturna kemija, na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživanje je provedeno u sklopu istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Detaljan uvid u mehanizme polaronske i ionske vodljivosti u oksidnoj staklo-(keramici)“ (HRZZ-IP-2018-01-5425).

Zahvale

Zahvaljujem dr. sc. Ani Šantić, mentorici ovog rada, na iskazanom povjerenju, profesionalnom vodstvu tijekom izrade doktorske disertacije i svim znanstvenim i životno korisnim savjetima. Vi ste mi bili najveći uzor.

Thanks to the whole group in Pardubice, especially Prof. L. Koudelka and Prof. P. Mošner, for the glass preparation and analysis regarding EPR and Raman spectroscopy. Also, thank you for giving me the opportunity to visit your University and learn from you.

Thanks to Dr. R. D. Banhatti for teaching me MIGRATION concept modelling and also for the challenges you put me through.

Thanks to Dr. G. Tricot for NMR spectroscopy analysis and interpretation of the experimental data.

Hvala cijeloj LMF grupi. Posebice Luki i Juraju koji su bili tu u mojim počecima, naučili me provođenju i analizi eksperimenta i uvijek bili spremni na diskusiju. Također hvala ekipi iz ureda, Marti, Sari, Teu i Mariji na ugodnoj radnoj atmosferi i susretljivosti.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama na podršci, utjehama i ohrabivanju tijekom izrade disertacije.

Veliko hvala mom Marinu koji je bio tu kad mi je najviše trebalo, kroz uspjehe i neuspjehe, kroz suze i smijeh, uvijek uz lijepu riječ i koristan savjet. Hvala ti što si uljepšavao svaki dan.

I najveće hvala mojim roditeljima koji su vjerovali u mene i koji su mi omogućili da dođem do svega onoga što želim. Vi ste mi bili najveći oslonac. Također hvala sestri i cijeloj užoj obitelji na podršci. Posebno hvala baki Ivki na neograničenoj ljubavi i dobroti...

S. R.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Oksidna stakla	4
2.1.1. Povijesni osvrt i definicija stakla.....	4
2.1.2. Termodinamička teorija nastajanja stakla.....	6
2.1.3. Kinetička teorija nastajanja stakla	7
2.1.4. Strukturna teorija nastajanja stakla.....	8
2.2. Fosfatna stakla.....	10
2.2.1. Struktura fosfatnih stakala	10
2.2.2. Fosfatna stakla s alkalijskim oksidima, Na_2O i Li_2O	12
2.2.3. Fosfatna stakla koja sadrže okside prijelaznih metala, WO_3 i MoO_3	14
2.3. Električna vodljivost u oksidnim staklima	17
2.3.1. Polaronska vodljivost.....	18
2.3.1.1. Aktivacijska energija preskoka polarona	18
2.3.1.2. Austin-Mott-ova jednadžba za polaronsku provodnost.....	20
2.3.1.3. Karakteristike polaronske vodljivosti u $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima	22
2.3.2. Ionska vodljivost	23
2.3.2.1. Model relaksacije skoka	24
2.3.3. Učinak miješanih staklotvoraca, MGFE.....	26
2.3.4. Učinak miješane ionsko-polaronske vodljivosti.....	28
2.4. Metode strukturne i termičke analize fosfatnih stakala	30
2.4.1. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonance.....	30
2.4.1.1. Primjena MAS-NMR spektroskopije u proučavanju fosfatnih stakala.....	33
2.4.2. Ramanova spektroskopija	34
2.4.2.1. Primjena Ramanove spektroskopije u proučavanju fosfatnih stakala.....	36
2.4.3. Spektroskopija elektronske paramagnetske rezonancije.....	38
2.4.4. Dilatometrija i razlikovna pretražna kalorimetrija	39
2.5. Metode analize električnih i dielektričnih svojstava fosfatnih stakala.....	41
2.5.1. Impedancijska spektroskopija	41
2.5.1.1. Spektri kompleksne električne impedancije.....	43

2.5.1.2. Spektri električne provodnosti.....	45
2.5.1.3. Spektri dielektrične permitivnosti.....	47
2.5.2. Analiza spektara električne provodnosti i dielektrične permitivnosti.....	48
2.5.2.1. „Model-free“ skaliranje spektara provodnosti.....	48
2.5.2.2. MIGRATION koncept modeliranja	50
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	53
3.1. Priprava stakla	53
3.1.1. Priprava binarnih volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala.....	53
3.1.2. Priprava ternarnih volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala s litijevim i natrijevim oksidom	54
3.2. Gustoća i molarni volumen	56
3.3. Termička analiza.....	56
3.4. Određivanje oksidacijskih stanja iona prijelaznih metala.....	56
3.5. Strukturna analiza	57
3.5.1. Ramanova spektroskopija.....	57
3.5.2. ³¹ P MAS-NMR spektroskopija.....	57
3.6. Impedancijska spektroskopija	57
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	59
4.1. Binarna serija fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃.....	59
4.1.1. Termička svojstva stakala i oksidacijska stanja volframovih i molibdenovih iona	59
4.1.2. Strukturna svojstva.....	61
4.1.2.1. Ramanova spektroskopija.....	61
4.1.2.2. ³¹ P MAS-NMR spektroskopija	65
4.1.3. Električna i dielektrična svojstva.....	66
4.1.3.1. DC provodnost i parametri Austin-Mott-ove jednadžbe	66
4.1.3.2. Utjecaj strukture na električnu provodnost.....	72
4.1.3.3. Dielektrična permitivnost.....	74
4.1.3.4. Skaliranje spektara provodnosti.....	76
4.1.3.5. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom	79
4.2. Ternarna serija litijevih fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃	85
4.2.1. Termička svojstva stakala i oksidacijska stanja volframovih i molibdenovih iona	85
4.2.2. Strukturna svojstva.....	87
4.2.2.1. Ramanova spektroskopija.....	87
4.2.2.2. ³¹ P MAS-NMR spektroskopija	89
4.2.3. Električna i dielektrična svojstva.....	94
4.2.3.1. DC provodnost i energija aktivacije	94

4.2.3.2. Utjecaj strukture na električnu provodnost.....	99
4.2.3.3. Dielektrična permitivnost.....	100
4.2.3.4. Skaliranje spektara provodnosti i Sidebottomova duljina.....	102
4.2.3.5. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti	107
4.3. Ternarna serija natrijevih fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃	111
4.3.1. Termička svojstva stakala i oksidacijska stanja volframovih i molibdenovih iona	111
4.3.2. Strukturna svojstva.....	113
4.3.2.1. Ramanova spektroskopija.....	113
4.3.2.2. ³¹ P MAS-NMR spektroskopija	115
4.3.3. Električna i dielektrična svojstva	119
4.3.3.1. DC provodnost i energija aktivacije	119
4.3.3.2. Utjecaj strukture na električnu provodnost.....	123
4.3.3.3. Dielektrična permitivnost.....	124
4.3.3.4. Skaliranje spektara provodnosti i Sidebottomova duljina.....	126
4.3.3.5. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom	131
4.4. Usporedba natrijevih i litijevih serija fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃.....	135
§ 5. ZAKLJUČAK	138
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	141
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	146
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

Električni prijenos u molibdenovim i volframovim fosfatnim staklima

Sanja Renka

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

U ovoj doktorskoj disertaciji istražen je utjecaj zamjene P_2O_5 s WO_3 i MoO_3 na strukturalna i električna svojstva binarnih fosfatnih te ternarnih fosfatnih stakala s konstantnim udjelom Li_2O odnosno Na_2O . Rezultati su pokazali značajno veću polaronsku provodnost WO_3 - P_2O_5 stakala u odnosu na MoO_3 - P_2O_5 stakla kao posljedicu klasteriranja WO_6 oktaedara za razliku od MoO_6 i MoO_4 poliedra koji se uglavnom jednoliko ugrađuju u fosfatnu mrežu. Također je utvrđena važnost terminalnih kisikovih atoma u prijenosu polarona čiji nedostatak uzrokuje smanjenje električne provodnosti. U staklima s Li_2O i Na_2O utvrđen je učinak miješanih staklotvoraca uslijed nastajanja miješanih volframovih/molibdenovih-fosfatnih jedinica koje ubrzavaju prijenos litijevih i natrijevih iona kroz staklenu mrežu. Za razliku od stakala s Na_2O , gdje je uočen maksimum DC provodnosti dodatkom WO_3 i MoO_3 , u staklima s Li_2O dobiven je porast provodnosti u cijelom području sastava zbog manjeg radijusa iona litija i posljedično njegove lakše difuzije.

(150 stranica, 76 slika, 20 tablica, 116 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: fosfatna stakla / električna svojstva / struktura / učinak miješanih staklotvoraca

Mentor: dr. sc. Ana Šantić, v. zn. sur., Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Rad prihvaćen: 7. prosinca 2022.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
3. dr. sc. Jasminka Popović, v. zn. sur., Institut Ruđer Bošković, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

Electrical transport in molybdenum and tungsten phosphate glasses

Sanja Renka

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

This doctoral thesis investigates changes in structural and electrical properties occurring upon the replacement of P_2O_5 by WO_3 and MoO_3 in binary and ternary phosphate glasses containing constant Li_2O and Na_2O content. Significantly higher electrical conductivity of WO_3 – P_2O_5 in comparison to MoO_3 – P_2O_5 glasses was ascribed to the clustering of WO_6 octahedra in contrast to MoO_6 and MoO_4 polyhedra which interconnect uniformly with phosphate network. The role of terminal oxygen atoms in polaron conduction was established and shown to be a key parameter which governs the polaron transport. Glasses containing Li_2O and Na_2O exhibited mixed glass former effect in which the formation of mixed tungsten/molybdenum-phosphate units facilitates the long-range mobility of lithium and sodium ions. In glasses with Na_2O , the maximum in DC conductivity was observed, while glasses with Li_2O showed increase in the whole compositional range due to the smaller radius of lithium ions and hence their easier diffusion.

(150 pages, 76 figures, 20 tables, 116 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: electrical properties / mixed glass former effect / phosphate glasses / structure

Supervisor: Dr. Ana Šantić, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Thesis accepted: 7th December 2022.

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor, Faculty of Science, University of Zagreb
2. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor, Faculty of Science, University of Zagreb
3. Dr. Jasminka Popović, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§ 1. UVOD

Svakodnevna potreba za boljim i sigurnijim elektrokemijskim uređajima poput solarnih i gorivnih ćelija, kemijskih senzora te krutih baterija, dovela je do intenzivnog proučavanja električki vodljivih oksidnih stakala. Na tom se području posebno ističu ekološki prihvatljiva fosfatna stakla s natrijevim odnosno litijevim ionima koja pružaju niz prednosti, od kemijske i termičke stabilnosti do ekonomične pripreme u širokom području sastava i u različitim oblicima (monoliti, tanki filmovi). Budući da im je jedan od nedostataka relativno niska električna vodljivost, razumijevanje dinamike prijenosa naboja, njihov međusobni odnos i utjecaj strukturnih karakteristika ključ je poboljšanja ovih materijala.

Električna svojstva stakla ovisna su o sastavu pa se tako ionska vodljivost opaža u staklima koja sadrže alkalijske okside (Na_2O , Li_2O itd.), a elektronska odnosno polaronska u staklima koja sadrže okside prijelaznih metala (WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 itd.). Jedan od jednostavnih pristupa poboljšanja električnih svojstava je povećanje koncentracije nositelja naboja, međutim novija istraživanja sve više ukazuju na važnost strukture u dinamici prijenosa iona i polarona u staklima. Najznačajniji primjer ovisnosti strukture i električne vodljivosti predstavlja učinak miješanih staklotvoraca (engl. *mixed glass former effect*, MGFE). Ovaj efekt pronađen je u sustavima s dva ili više staklotvorna oksida (P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 i SiO_2) u kojima se ionska vodljivost značajno povećava i postiže maksimalnu vrijednost kako se jedan staklotvorac zamjenjuje drugim pri konstantnom udjelu alkalijskih iona. Posljednjih se godina također ukazalo na povezanost polaronske vodljivosti i strukturne mreže stakla posebice u volframovim fosfatnim staklima u kojima klasteriranje WO_6 oktaedara omogućava brz prijenos polarona. S druge strane, ukoliko stakla sadrže ione i polarone kao nositelje naboja, istraživanja ukazuju na moguću interakciju pozitivno nabijenih iona te negativno nabijenih polarona (engl. *ion-polaron effect*) ili pak na postojanje miješane ionsko-polaronske vodljivosti. Navedeni učinci još uvijek nisu u potpunosti razjašnjeni, a razumijevanje međusobnog odnosa nositelja naboja i utjecaja strukturnih karakteristika na električnu provodnost predstavlja veliki izazov.

Cilj ove doktorske disertacije je razjasniti mehanizme i parametre koji utječu na polaronsku i/ili ionsku vodljivost u binarnim $\text{WO}_3/\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ i ternarnim $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}\text{-WO}_3/\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima kako bi se potakao njihov razvoj i primjena u elektrokemijskim uređajima. U tu je svrhu provedena detaljna strukturna, termička i električna analiza širokog područja sastava

stakala u kojima se P_2O_5 postupno zamjenjuje s WO_3 i MoO_3 . Osnovna namjera je ukazati na značajan utjecaj strukturnih karakteristika (poput međupovezanosti volframovih/molibdenovih i fosfatnih jedinica u staklenoj mreži) na dinamiku prijenosa iona i polarona. Svrha istraživanja binarnih $WO_3/MoO_3-P_2O_5$ stakala je odrediti način ugradnje volframovih i molibdenovih strukturnih jedinica u fosfatnu mrežu i njihov utjecaj na električnu vodljivost stakala što predstavlja temelj za istraživanje ternarnih serija koja dodatno sadrže Li_2O i Na_2O . U ternarnim serijama stakala svrha je pak ispitati mogućnost postojanja učinka miješanih staklotvoraca prema kojemu bi strukturne promjene nastale dodatkom WO_3 i MoO_3 u fosfatno staklo ubrzale pokretljivost iona te, također, ispitati mogućnost doprinosa polaronske vodljivosti.

Doktorska disertacija podijeljena je u nekoliko međusobno povezanih cjelina: literaturni pregled, eksperimentalni dio, rezultati i rasprava te zaključak. U *literaturnom pregledu* dana je najnovija definicija stakala i teorije nastajanja stakla te strukturni modeli fosfatnih stakala. Također su objašnjeni mehanizmi ionske i polaronske vodljivosti te učinci kojima se električna svojstva mogu prilagođavati. Drugi dio literaturnog pregleda odnosi se na metode analize termičkih, strukturnih i (di)električnih svojstava stakala s naglaskom na impedancijskoj spektroskopiji i metodama analize spektara dobivenih ovim metodom.

U *eksperimentalnom dijelu* opisan je način pripreme stakala te korištene eksperimentalne tehnike. Glavna metoda u istraživanju ove doktorske disertacije je impedancijska spektroskopija kojom su određena (di)električna svojstva stakala. ^{31}P MAS-NMR te Ramanova spektroskopija korištene su za dobivanje uvida u strukturne karakteristike, dok su fizička svojstva stakala poput temperature staklišta i udjela prijelaznih metalnih iona u različitim oksidacijskim stanjima istraživana metodom razlikovane pretražne kalorimetrije i dilatometrije te elektronske paramagnetske rezonancije.

Poglavlje *rezultati i rasprava* podijeljeno je u tri glavne cjeline koje se odnose na serije binarnih $WO_3/MoO_3-P_2O_5$ te ternarnih $Li_2O-WO_3/MoO_3-P_2O_5$ i $Na_2O-WO_3/MoO_3-P_2O_5$ stakala. U svakoj od navedenih cjelina predstavljeni su rezultati termičkih, strukturnih i električnih svojstava te analiza spektara provodnosti i permitivnosti postupcima skaliranja i modeliranja. Naglasak je stavljen na analizi istosmjerne DC provodnosti u ovisnosti o sastavu i strukturi stakala te izmjenične AC provodnosti i parametara koji se odnose na lokalizirano gibanje nositelja naboja. Rezultati su također kritički analizirani u kontekstu literaturno poznatih podataka. Na kraju poglavlja *rezultati i rasprava* dana je zasebna cjelina koja se odnosi na usporedbu svojstva stakala s Na_2O i Li_2O .

U *zaključku* su ukratko sumirani najvažniji rezultati o utjecaju strukturnih svojstava na električni prijenos u istraživanim volframovim i molibdenovim fosfatnim staklima. Poseban značaj ove doktorske disertacije leži u potpuno novim spoznajama koje se odnose na učinak miješanih staklotvoraca u sustavima u kojima se staklotvorni oksid zamjenjuje uvjetnim staklotvorcima, a koji je do sada bio potvrđen samo u sustavima s klasičnim staklotvornim oksidima. Osim toga, istraživanje potvrđuje važnost klasteriranja i po prvi puta pokazuje ključnu ulogu terminalnih kisikovih atoma u volframovim i molibdenovim poliedrima u brzom prijenosu polarona. Spoznaje u sklopu ove doktorske disertacije stoga pružaju nove poglede na mogućnosti prilagođavanja (engl. *fine-tuning*) doprinosa ionske i polaronske vodljivost „jednostavnim“ promjenama u sastavu i strukturi. Time se pospješuje razumijevanje načina poboljšanja i optimizacije ovih materijala što posljedično pridonosi i većoj funkcionalnosti modernih elektrokemijskih uređaja.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Oksidna stakla

2.1.1. Povijesni osvrt i definicija stakla

Staklo je jedno od najstarijih poznatih materijala koje u prirodi nastaje taljenjem kvarcnog pijeska pod utjecajem visokih temperatura od udara groma, meteora ili vulkanskih erupcija. Vulkansko staklo „opsidijan“ koristili su ljudi još u mlađem kamenom dobu kao oruđe, dok su prve staklene vaze i ornamenti potekli iz Egipta i Mezopotamije. Početkom nove ere, otkrivena je metoda puhanja stakla koja je omogućila izradu predmeta tankih stijenki, različitih oblika i ljepšeg izgleda, a ubrzo su se zbog svoje transparentnosti počeli primjenjivati kao prozori u crkvama. Velika prekretnica u proizvodnji stakala dogodila se tijekom industrijalizacije u 19. stoljeću kad je izumljena kadna peć za kontinuirano taljenje stakla što je omogućilo pripremu ravnog stakla velike površine čime je ono postalo sastavnim dijelom ljudskog života. Elektroničko upravljanje strojevima dodatno je ubrzalo proizvodnju i kvalitetu stakala u drugoj polovini 20. stoljeća, a znanstvena istraživanja prirode samog materijala omogućila su njegov intenzivan razvoj i primjenu u različitim područjima.^{1,2} Slikoviti prikaz razvoja stakla kroz povijest prikazan je na slici 1.



Slika 1. Razvoj stakla kroz povijest.

Definicija stakla mijenjala se kroz povijest sukladno razvoju i znanstvenim spoznajama o njegovim fizikalno-kemijskim svojstvima. Prve definicije stakla temeljile su se na čvrstom i nekristalnom stanju koje se dobije naglim hlađenjem taline izbjegavajući tako pravilno svrstavanje atoma u strukturi (kristalizaciju). Iako se dotiče temeljnih svojstava, ovako definirani pojam stakla nije bio potpun budući da postoje čvrsti i nekristalni materijali poput kserogela koji nisu stakla, a osim toga, naglo hlađenje taline, iako je najčešći, nije jedini način njihove pripreme. Nešto novija definicija potom je uključivala svojstva poput izotropnosti, homogenosti, odsustva granica faza te translacijske simetrije. Ipak, smatrati stakla amorfnim krutinama s potpuno neuređenom strukturom također nije bilo ispravno jer se pokazalo da posjeduju uređenost kratkog dosega (engl. *short-range order*, SRO) i srednjeg dosega (engl. *middle-range order*, MRO).³

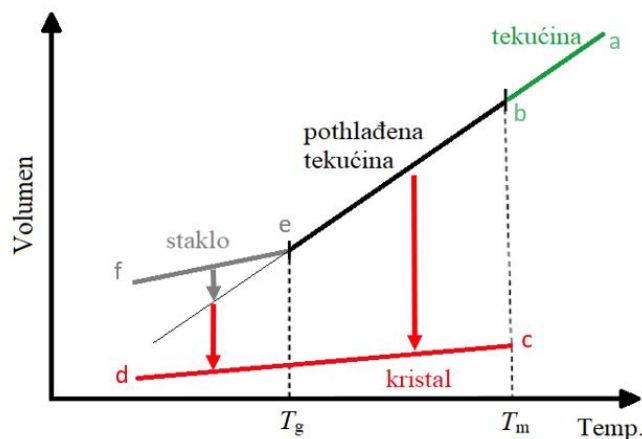
Preciznu i potpunu definiciju stakla iznijeli su 2017. godine E. D. Zanotto i suradnici⁴, uspoređujući svojstva stakla s krutinama i tekućinama. Prema njima, stakla imaju gustoću te mehanička i termička svojstva slična krutinama. Ono što ih pak čini srodnijima tekućinama jest izotropnost fizikalnih svojstava i neuređenost strukture dugog dosega koja odgovara ishodišnoj pothlađenoj tekućini (metastabilno stanje tekućine koja je ohlađena ispod temperature tališta). Unatoč sličnosti s krutim i tekućim tvarima, stakla posjeduju određene karakteristike svojstvene samo njima. Tako primjerice, svojstva stakla ne ovise samo o sastavu i trenutačnoj temperaturi i tlaku veći i prijašnjim uvjetima temperature i tlaka kojima su bili podvrgnuti. Također, zbog svoje neuređene strukture, stakla su termodinamički nestabilna pa tijekom *dugo* vremena spontano prelaze u pothlađenu tekućinu da bi na kraju kristalizirala.⁴ Stakleni prijelaz je također specifično svojstvo stakala, a označava temperaturu pri kojoj dolazi do strukturne relaksacije pothlađene tekućine i nastajanja stakla. Uzimajući u obzir navedene spoznaje, predložena je najnovija definicija stakla koja glasi: „*Staklo je neravnotežno, nekristalno čvrsto stanje tvari koje pokazuje stakleni prijelaz. Struktura stakla slična je ishodišnoj pothlađenoj tekući. Spontanom relaksacijom stakla prelaze u pothlađenu tekućinu da bi nakon dugo vremena kristalizirala.*“⁴ Treba napomenuti da se riječ *dugo* u ovoj definiciji odnosi na makroskopsku vremensku skalu stoga se za svakodnevnu upotrebu stakla mogu smatrati stabilnim krutinama.

Iako su ovi materijali poznati još od davnina, fenomen stvaranja stakla i dalje se intenzivno istražuje. Jedne od glavnih teorija uključuju termodinamičku, kinetičku i strukturnu čiji će temelji biti dani u sljedećim poglavljima.

2.1.2. Termodinamička teorija nastajanja stakla

Stakla tvore širok spektar kemijskih elemenata s različitim karakterom kemijskih veza od kovalentnih i ionskih do molekularnih, metalnih i vodikovih veza.² Danas su tehnološki najvažnija anorganska stakla čiju glavnu skupinu čine klasični staklotvorni oksidi (engl. *glass-formers*) poput SiO₂, B₂O₃, GeO₂ i P₂O₅ koji samostalno tvore strukturnu mrežu stakala te čine okosnicu oksidnih stakala. S druge strane, metalni oksidi poput MoO₃, WO₃, Al₂O₃, ZnO te V₂O₅ ne mogu samostalno tvoriti staklo već to čine jedino uz prisutnost dovoljne količine staklotvornog oksida zbog čega su u literaturi poznati kao uvjetni staklotvorci (engl. *conditional glass-formers*).^{5,6}

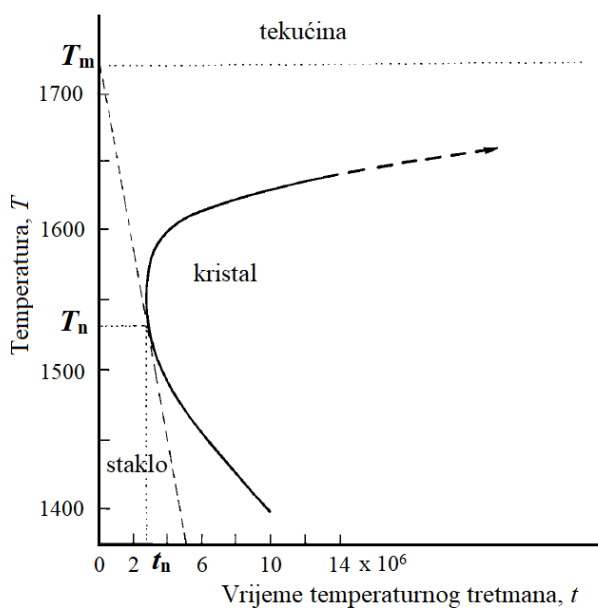
Naglo hlađenje taline (engl. *melt-quenching*) najčešća je metoda pripreme stakla. U ovoj metodi smjesa početnih reaktanata zagrijava se iznad temperature taljenja te potom naglo hladi na sobnu temperaturu ulijevanjem u kalupe. Ukoliko se smjesa početnih reaktanata ne može rastaliti ili je pak potrebno izrazito brzo hlađenje da se izbjegne proces kristalizacije, staklo se može pripremiti i drugim metodama poput sol-gel postupka, sprejanje plazmom, kondenzacijom para reaktanata itd.³ Na slici 2. prikazan je tipični dijagram nastajanja stakla odnosno kristalne faze iz početne taline, koji prati promjenu specifičnog volumena (ili entalpije) s temperaturom. Prema dijagramu, polaganim se hlađenjem volumen tekućine smanjuje do temperature taljenja, T_m , i prelazi u termodinamički stabilnije kristalno stanje ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$). U slučaju prenoglog hlađenja taline, prilikom čega atomi nemaju dovoljno vremena svrstati se u pravilno kristalno stanje, kristalni prijelaz izostaje i stvara se termodinamički metastabilno stanje pothlađene tekućine ($b \rightarrow e$). Daljnjim se hlađenjem volumen pothlađene tekućine smanjuje do trenutka kada sustav više ne može održavati ravnotežno stanje te dolazi do „zamrzavanja“ atoma u trenutačnim položajima i nastajanja stakla ($e \rightarrow f$). Navedeni prijelaz iz pothlađene tekućine u stakleno stanje odvija se pri temperaturi staklišta, T_g . Prijelaz iz staklenog stanja u kristalno stanje ($f \rightarrow d$) spontano se odvija nakon *dugo* vremena kao što je to definirano u poglavlju 2.1.1.^{4,6}



Slika 2. Ovisnost volumena o temperaturi za tekuće, kristalno i stakleno stanje.

2.1.3. Kinetička teorija nastajanja stakla

U teoriji, svaka talina može tvoriti staklo ukoliko je hlađenje dovoljno brzo da se izbjegne proces kristalizacije. Kinetika kristalizacije određenog sustava shematski se najčešće prikazuje takozvanim T - T - T (engl. *time-temperature-transformation*) dijagramom.¹ Slika 3 prikazuje T - T - T dijagram silicijeva dioksida iz kojeg se može vidjeti kako ovisno o brzini hlađenja ispod T_m može doći do kristalizacije ili nastajanja stakala. Maksimum krivulje koji odgovara temperaturi i vremenu nukleacije (T_n i t_n) označava najduže vrijeme hlađenja taline prilikom kojeg se još uvijek može dobiti staklo pri određenoj temperaturi. Drugim riječima, dok god je brzina hlađenja taline veća od brzine dane tangentom kroz maksimum krivulje, dolazi do nastajanja stakla.¹



Slika 3. Shematski prikaz T - T - T dijagrama silicijeva dioksida.¹

Budući da su nukleacija i rast kristala difuzijski kontrolirani procesi, bitno ovise o viskoznosti materijala iznad točke taljenja.⁵ Talina je viskoznija i sklonija vitrifikaciji time što su strukturne jedinice umreženije jakim vezama koje se odupiru pucanju i reorganizaciji strukture za proces kristalizacije.⁶ Tako primjerice SiO₂ na temperaturi iznad temperature taljenja (1715 °C) zbog jakih Si–O veza i lančane strukture ima viskoznost od 10⁷ Pa·s. Za usporedbu, voda kao i većina anorganskih tvari koje ne tvore stakla na sobnoj temperaturi ima nisku viskoznost od svega 0,001 Pa·s.⁶ Iako je viskoznost jedan od čimbenika za dobivanje stakala, nije nužan niti dovoljan uvjet budući da postoje tvari poput ZnCl₂ i TeO₂–PbO čije vodene otopine imaju nisku viskoznost, a ipak tvore staklo prilikom hlađenja.^{5,6}

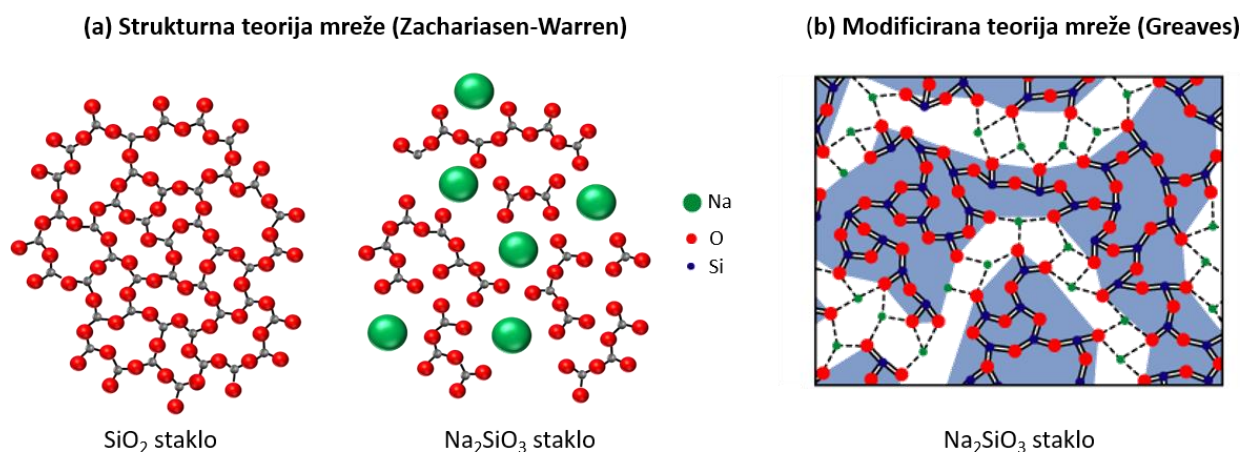
2.1.4. Strukturna teorija nastajanja stakla

Kao što je opisano u prethodnom poglavlju, stvaranje stakla iz taline kinetički je uvjetovano na način da brzina kristalizacije mora biti manja od brzine hlađenja. Unatoč tome, neki oksidi pri danim uvjetima lakše tvore staklo od drugih zbog čega je postavljena strukturna teorija nastajanja stakala koja povezuje prirodu kemijskih veza i strukturnih poliedara s potencijalom stvaranja stakla.

Temelje strukturne *teorije mreže* postavio je W. J. Zachariasen⁷, 30-ih godina prošlog stoljeća, dok ih je eksperimentalno upotpunio B. E. Warren rentgenskom difrakcijom na silikatnim staklima^{8–10}. Navedena teorija postavlja skup uvjeta za nastajanje neuređene trodimenzijske strukture oksidnih stakala. Prema teoriji mreže⁷, oksidi koji ulaze u strukturu stakla dijele se na tri skupine:

- (a) *Staklotvorci* poput SiO₂, P₂O₅ i B₂O₃ s koordinacijskim brojem (KB) kationa < 6 čiji se poliedri međusobno povezuju vrhovima preko premošćujućih kisikovih atoma stvarajući tako neuređenu strukturu dugog dosega (trodimenzijsku mrežu stakla, slika 4a, lijevo);
- (b) *Modifikatori mreže* odnosno alkalijski i zemnoalkalijski oksidi (KB kationa ≥ 6) čijim dodatkom dolazi do pucanja veza između poliedara staklotvoraca, nastajanja nepremošćujućih kisikovih atoma te smještanja kationa u nastale šupljine (slika 4a, desno);
- (c) *Intermedijeri* ili uvjetni staklotvorci poput MoO₃, WO₃, Al₂O₃ i ZnO koji se ugrađuju u mrežu klasičnih staklotvoraca te mogu dodatno stabilizirati strukturu stakala (KB kationa = 3-4) ili depolimerizirati strukturnu mrežu (KB kationa = 6-8).

Skoro pedeset godina kasnije, G. N. Greaves je predložio *modificiranu teoriju mreže*^{11,12} koja je i danas aktualna te potvrđena u mnogim eksperimentima i modelnim primjerima. Teorija je utemeljena na silikatnim staklima s natrijevim ionima modifikatora prema kojoj se struktura stakla opisuje kroz dva međusobno isprepletana i topološki različita područja. Jedno područje čini strukturalna mreža silicijevih tetraedara međusobno povezanih vrhovima preko kisikovih atoma (prema klasičnoj teoriji mreže), dok drugo područje čine otoci i kanali bogati ionima modifikatora (slika 4b). Ova teorija dobro opisuje svojstva oksidnih stakala s većim udjelima alkalijskih i zemnoalkalijskih iona poput učinka miješanih alkalijskih oksida¹³ (engl. *mixed alkali effect*, MAE).



Slika 4. Struktura stakla temeljena na (a) teoriji mreže prema Zachariasen-Warren-ovom modelu i (b) modificiranoj teoriji mreže prema Greaves-ovom modelu.

2.2. Fosfatna stakla

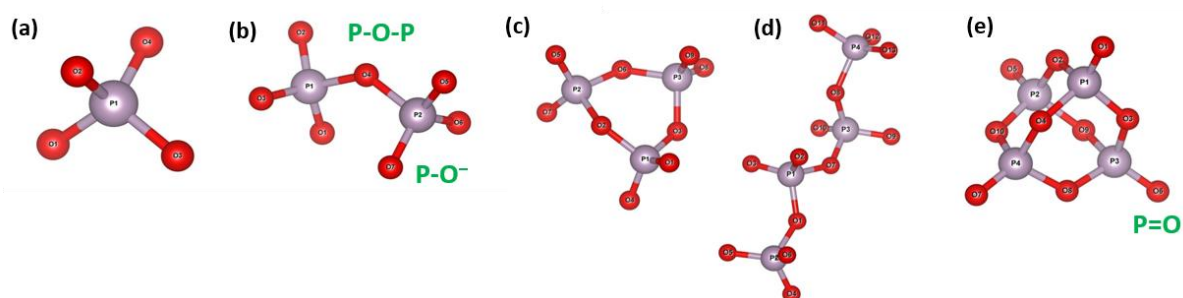
Za razliku od ostalih oksidnih stakala, fosfatna stakla posjeduju jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva zbog kojih se posljednjih godina intenzivno istražuju u različitim područjima uporabe. Tako primjerice visok koeficijent termičke ekspanzije alkalijskih aluminofosfatnih stakala te dobra kemijska stabilnost i niska temperatura obrade željezovih fosfatnih stakala pružaju mogućnost njihove uporabe kao hermetička brtvila. Biokompatibilna kalcijeva fosfatna stakla („biostakla“) i staklo-keramike pronalaze potencijalnu primjenu u medicini kao koštani i zubni implantati, dok se fosfatna stakla s metalima rijetkih zemalja poput Nd proučavaju za lasersku i optoelektroničku tehnologiju.^{3,14} Fosfatna stakla također mogu biti električki vodljiva zbog čega se sve više istražuju kao elektrolitni i katodni materijali u elektrokemijskim uređajima poput čvrstih baterija, gorivih i solarnih ćelija i sl. Ono što im daje prednost pred ostalim materijalima koji se primjenjuju u ovim uređajima su dobra termička i kemijska stabilnost odnosno mogućnost rada u širokom temperaturnom području i dugačak životni vijek. Na tom se području posebice ističu litijeva i natrijeva fosfatna stakla koja su ekološki prihvatljiva i ekonomična za pripravu u različitim oblicima od masivnih oblika („bulkova“), tankih filmova do minijaturnih oblika pogodnih za primjenu u malim elektroničkim instrumentima.^{3,15}

Fosfatna stakla mogu se pripremiti u širokom području sastava, što je također jedna od njihovih prednosti budući da makroskopska svojstva poput električne vodljivosti i termičke stabilnosti uvelike ovise o sastavu i strukturi samog stakla. U sljedećim će poglavljima biti dan naglasak na strukturalna svojstva fosfatnih stakala te na strukturne promjene nastale dodatkom alkalijskih oksida i oksida prijelaznih metala.

2.2.1. Struktura fosfatnih stakala

Fosfor je atom pete skupine periodnog sustava elemenata s pet valentnih elektrona i elektronskom konfiguracijom $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Najčešća oksidacijska stanja fosfora su +III i +V u spojevima fosforova(III) oksida, P_4O_6 , odnosno fosforova(V) oksida, P_4O_{10} (P_2O_5).³ Zbog stabilnosti oksidacijskog stanja, samo je P_2O_5 poznati staklotvorac čija je osnovna strukturalna jedinica fosfatni tetraedar sastavljen od centralnog P atoma i četiri kisikova atoma smještena u vrhovima tetraedra.^{1-3,14,16,17} Valentni elektroni razmješteni su u četiri hibridne *sp* orbitale i jednoj *3d* orbitali, a zbog međusobnog preklapanja orbitala dolazi do nastanka π vezujuće molekulske orbitale i delokalizacije valentnog elektrona.¹⁴ Upravo zbog delokalizacije elektrona izolirani fosfatni tetraedar posjeduje sve veze jednakih duljina.

Povezivanjem ortofosfatnih $[\text{PO}_4]^{3-}$ tetraedara vrhovima preko kisikovih atoma mogu se stvarati različite strukture od pirofosfata $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, cikličkih $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ klastera, dugačkih polifosfatnih lanaca $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)}$ do trodimenzijskih klastera opće formule $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)}$. U takvoj se strukturoj mreži razlikuju premošćujući kisikovi atomi (P–O–P), nepremošćujući kisikovi atomi (P–O[−]) i terminalni kisikovi atomi (P=O).² Optimizirane strukture navedenih jedinica prikazane su na slici 5.¹⁷



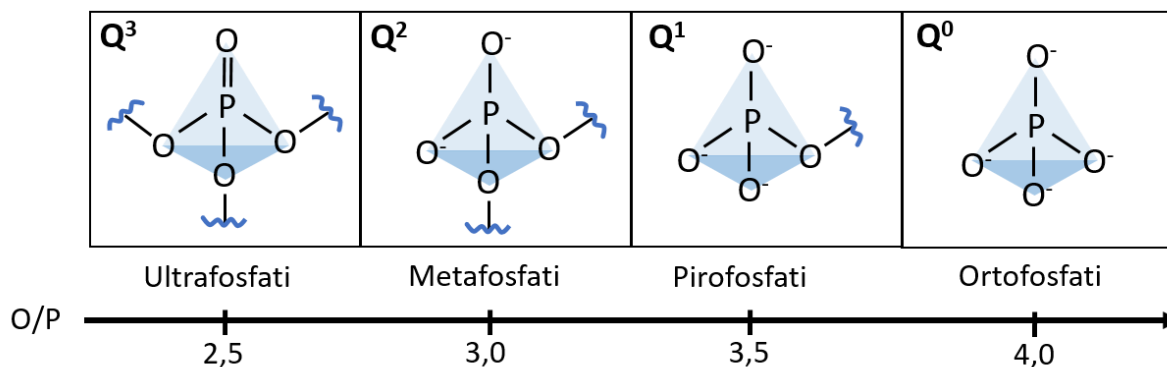
Slika 5. Optimizirane strukture različitih fosfatnih jedinica (a) ortofosfata $[\text{PO}_4]^{3-}$, (b) pirofosfata $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, (c) cikličke $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ molekule, (d) polimernog lanca $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ te (e) ultrafosfatne P_3O_{10} molekule.¹⁷

Kako bi se pojednostavnio opis strukture fosfatnih stakala odnosno stupanj polimerizacije fosfatne mreže, u literaturi se navedene strukturne jedinice označavaju Q^n notacijom gdje Q označava fosfatni tetraedar, a n broj premošćujućih kisikovih atoma.^{3,14,16} Prema toj notaciji struktura fosfatnih stakala može se opisati kao:

- (i) *ultrafosfatna*, trodimenzijska mreža sačinjena od međusobno povezanih Q^3 jedinica odnosno P_2O_5 molekula;
- (ii) *metafosfatna*, polimerni lanci ili cikličke strukture sačinjene od Q^2 jedinica odnosno PO_3^- aniona;
- (iii) *pirofosfatna*, sačinjena od Q^1 jedinica odnosno pirofosfatnih $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ aniona;
- (iv) *ortofosfatna*, sačinjena od izoliranih Q^0 jedinca odnosno ortofosfatnih $(\text{PO}_4)^{3-}$ aniona.

Stupanj polimerizacije fosfatne mreže stakla ovisi o omjeru kisikovih i fosforovih atoma koji je definiran sastavom stakala pa je tako za $[\text{O}]/[\text{P}] = 2,5$ struktura dominantno ultrafosfatna, za

[O]/[P] = 3,0 uglavnom metafosfatna, za [O]/[P] = 3,5 pirofosfatna i za [O]/[P] = 4,0 ortofosfatna.^{14,16} Navedena ovisnost shematski je prikazana na slici 6.

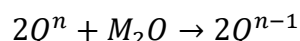


Slika 6. Omjer kisikovih i fosfatnih atoma (O/P) te pripadajuće vrste fosfatnih jedinica u staklu.

2.2.2. Fosfatna stakla s alkalijskim oksidima, Na_2O i Li_2O

Trodimenzijska strukturna mreža čistog fosfatnog stakla izrazito je higroskopska te u prisutnosti vlage dolazi do depolimerizacije i stvaranja P–OH veza. Iz tog se razloga u fosfatno staklo dodaju modifikatori poput alkalijskih oksida (Na_2O , Li_2O , K_2O itd.) koji kidaju P–O–P veze i stvaraju nepremošćujuće kisikove atome vezane uz katione modifikatora, P–O[−]M⁺ (M = metalni kation).¹⁴

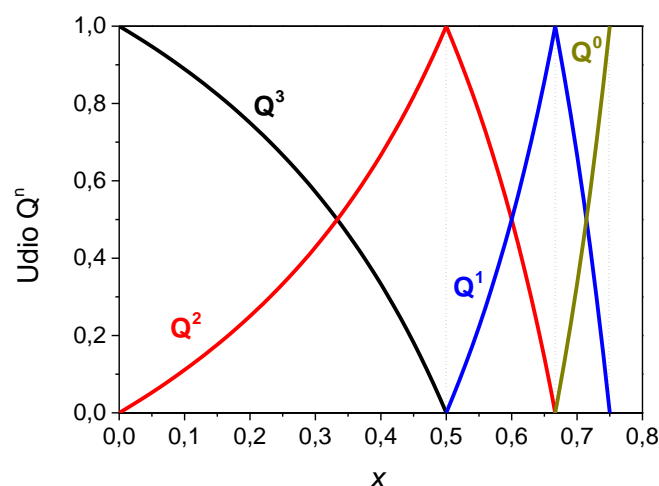
Ovisno o udjelu alkalijskih oksida (M_2O) fosfatna mreža može se depolimerizirati od ultrafosfatne do pirofosfatne prema pseudoreakciji:



U slučaju binarnih fosfatnih stakala s modifikatorima mreže, $x\text{M}_2\text{O}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, ustanovljen je Van Wazerov model (slika 7) prema kojemu se udjeli Q^n jedinica mogu odrediti iz sastava stakla prema jednadžbama u tablici 1¹⁴. Također se može izračunati omjer premošćujućih P–O–P (engl. *bridging oxygen*, BO) i terminalnih P=O i P–O[−] (engl. *terminal oxygen*, TO) kisikovih atoma prema jednadžbi: $BO/TO = 0,5(3 - 4x)$.

Tablica 1. Jednadžbe za određivanje udjela Q^n jedinica ovisno o području sastava $xM_2O(1-x)P_2O_5$ stakla gdje je x množinski udio.

Sastav stakla $xM_2O(1-x)P_2O_5$	Udio Q^n jedinica
$0 \leq x \leq 0,5$ (ultrafosfati i metafosfati)	$f(Q^3) = \frac{x}{1-x}$; $f(Q^2) = \frac{1-2x}{1-x}$
$0,5 \leq x \leq 0,67$ (metafosfati i pirofosfati)	$f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x}$; $f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x}$
$0,67 \leq x \leq 0,75$ (pirofosfati i ortofosfati)	$f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x}$; $f(Q^0) = \frac{3x-2}{1-x}$



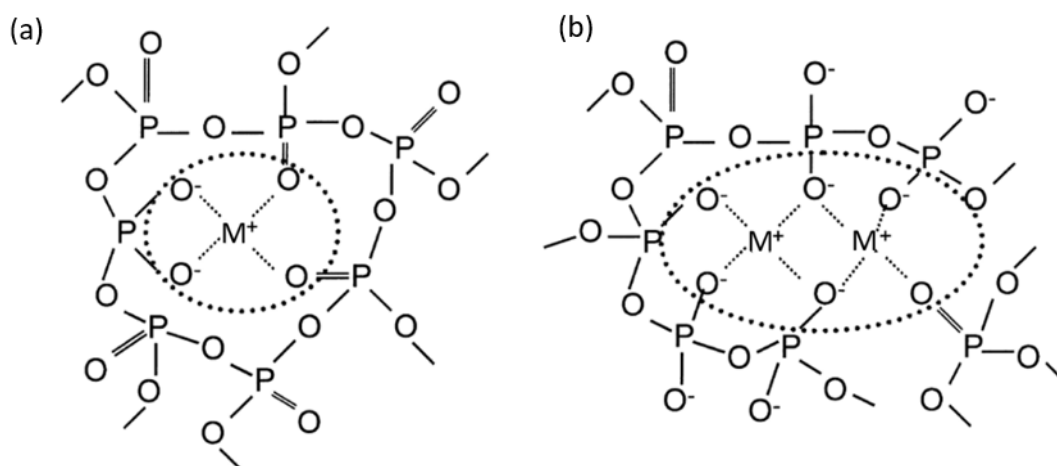
Slika 7. Van Wazerov model ovisnosti udjela različitih Q^n fosfatnih jedinica o sastavu $xM_2O(1-x)P_2O_5$ stakla.

Strukturni model koji opisuje koordinacijsko okruženje kationa modifikatora u fosfatnim staklima među prvima je predstavio U. Hoppe¹⁸. Prema tom modelu, struktura ultrafosfatnih stakala ovisi o broju terminalnih kisikovih atoma slobodnih za koordinaciju metalnih kationa (M^{v+} , gdje je v valencija iona) koji se za binarna stakla sastava $xM_2O(1-x)P_2O_5$ može izračunati iz relacije $M_{TO} = v(1/x)$. Uz pretpostavku da metalni kationi posjeduju koordinacijski broj (KB_M) sličan kao u odgovarajućim kristalnim fazama, U. Hoppe¹⁸ je postavio mogućnost postojanja dva strukturno različita područja sastava:

- (i) $M_{TO} > KB_M$ u kojemu je broj kisikovih atoma za koordinaciju metalnih iona veći od koordinacijskog broja metalnog iona stoga poliedri metalnih iona postoje kao izolirane jedinice u fosfatnoj mreži (slika 8a);

- (ii) $M_{TO} < KB_M$ u kojemu nema dovoljno terminalnih kisikovih atoma za koordinaciju metalnih centara stoga metalni ioni dijele slobodne kisikove atome. U ovom su slučaju poliedri metalnih iona povezani vrhovima te djeluju kao mostovi između susjednih Q^2 jedinica (slika 8b).

Na temelju rezultata dobivenih difrakcijskim i NMR metodama izračunato je da u litijevim i natrijevim ultrafosfatnim staklima promjena iz strukturnog područja (i) u strukturno područje (ii) dolazi pri sastavu od 20-25 % množinskih udjela litijeva i natrijeva oksida. Navedeni model dobro objašnjava opažena svojstva fosfatnih stakala poput minimuma u gustoći i temperaturi staklišta s povećanjem udjela natrijeva i litijeva oksida.^{14,18}



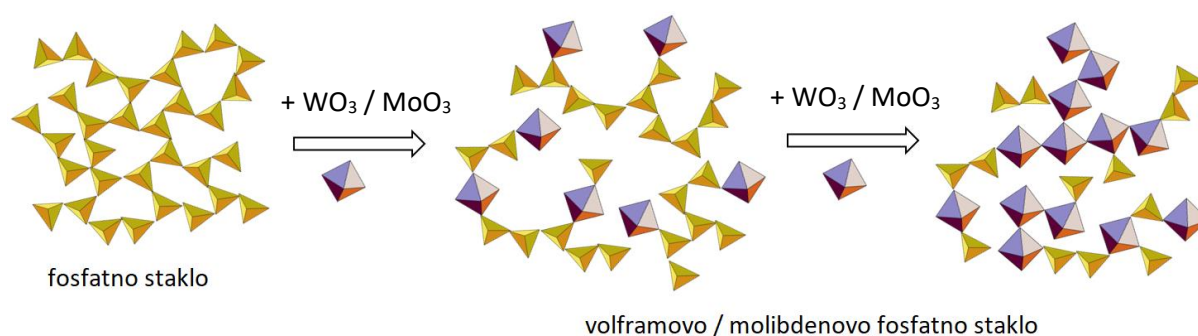
Slika 8. Shematski prikaz koordinacijskog okruženja kationa modifikatora (M^+) u fosfatnim staklima u slučaju (a) $M_{TO} > KB_M$ i (b) $M_{TO} < KB_M$.¹⁴

2.2.3. Fosfatna stakla koja sadrže okside prijelaznih metala, WO_3 i MoO_3

Kao što je spomenuto u poglavlju 2.1.2., WO_3 i MoO_3 su uvjetni staklotvorci te tvore staklo jedino uz prisutnost staklotvornog oksida. Za razliku od ostalih staklotvoraca, P_2O_5 omogućava pripremu stakala s WO_3 i MoO_3 u širokom rasponu sastava (do čak 80 % množinskog udjela) čime se poboljšavaju kemijska i termička stabilnost te uvode zanimljiva optička i električna svojstva.¹⁹ Budući da navedena svojstva uvelike ovise o sastavu i strukturi, strukturna karakterizacija ovih stakala predmet je mnogih istraživanja. Dosadašnja istraživanja fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 najviše su se temeljila na ternarnim i kvaternim staklima koja sadrže okside poput Li_2O ,²⁰⁻²³ Na_2O ,^{22,24} ZnO ,^{22,25,26} PbO ²⁷ i BaO ,²⁸ potom na pseudo-binarnim staklima tipa $NaPO_3-WO_3/MoO_3-P_2O_5$ ²⁹⁻³¹ te rjeđe na čistim binarnim $WO_3/MoO_3-P_2O_5$ ^{26,32,33}

staklima. Iz navedenih se istraživanja mogu izvesti sljedeći opći zaključci o strukturi volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala:

- (a) dodatak WO_3/MoO_3 uzorkuje depolimerizaciju fosfatne mreže i povezivanje MO_6 oktaedara ($M = \text{W}$ ili Mo) s PO_4 tetraedrima u meta-, piro- ili ortofosfatnim jedinicama i to vrhovima preko premošćujućih kisikovih atoma čime se stvara trodimenzijska volframova/molibdenova-fosfatna mreža (slika 9);
- (b) pri niskim udjelima WO_3/MoO_3 , MO_6 oktaedri su većinom izolirani s terminalnim $M\text{--O}$ vezama, dok se ugradnjom u fosfatnu mrežu povezuju s fosfatnim tetraedrima kroz premošćujuće $M\text{--O--P}$ veze;
- (c) pri visokim udjelima WO_3/MoO_3 dolazi do međusobnog povezivanja poliedara i stvaranja $W\text{--O--W}$ odnosno Mo--O--Mo veza (slika 9);
- (d) u slučaju ternarnih stakala s natrijevim i litijevim oksidom vidljiva je promjena koordinacijskog poliedra iz MO_6 oktaedra u MO_4 tetraedar s povećanjem udjela MoO_3 odnosno WO_3 .

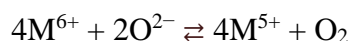


Slika 9. Shematski prikaz razvoja strukture fosfatnih stakala s dodatkom WO_3 i MoO_3 .

Termička svojstva stakala pod snažnim su utjecajem strukturnih karakteristika. Tako se primjerice sustavnim dodatkom molibdenova(VI) oksida u $\text{PbO--P}_2\text{O}_5$ ²⁷, $\text{BaO--P}_2\text{O}_5$ ²⁸, $\text{ZnO--P}_2\text{O}_5$ ²⁵ te NaPO_3 ²⁹ stakla uočava porast T_g vrijednost kao posljedica nastajanja P--O--Mo veza i povećanja međusobne povezanosti strukturnih jedinica. S druge strane, pri visokim udjelima MoO_3 dolazi do zamjene jačih P--O sa slabijim Mo--O vezama zbog čega T_g pada. Takva nelinearna ovisnost T_g vrijednosti o sastavu stakla tipičan je odraz učinka miješanih staklotvoraca u kojemu se zamjenom jednog staklotvorca drugim opaža maksimum u T_g vrijednosti. U ovom slučaju, iako MoO_3 nije klasični staklotvorac opaža se sličan učinak na termičku stabilnost stakala. S druge strane, dodatkom volframova(VI) oksida u $\text{ZnO--P}_2\text{O}_5$ ²⁶ ili

NaPO₃³⁰ staklo temperatura staklišta raste u cijelom području sastava budući da jače W–O veze zamjenjuju slabije P–O.

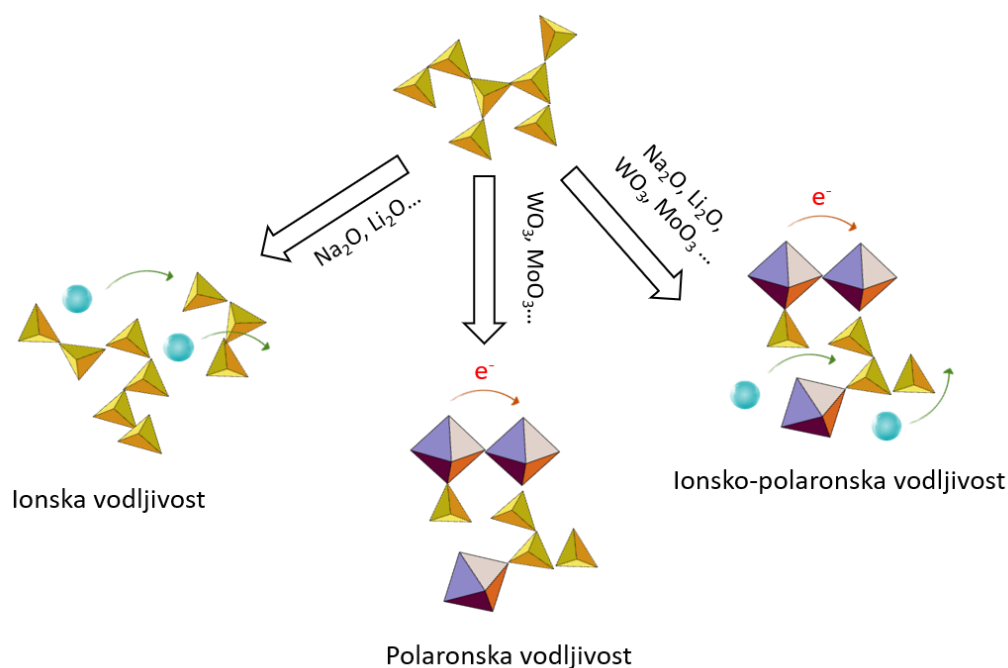
Stakla koja sadrže WO₃ i MoO₃ često su obojena zbog prisutnosti metalnih iona u nižim oksidacijskim stanjima odnosno apsorpcijske vrpce u vidljivom i bliskom-infracrvenom području spektra koja odgovara *d-d* elektronskim prijelazima.³¹ Najčešće se radi o W⁵⁺ i Mo⁵⁺ ionima nastalim u talini tijekom pripreme stakla i to redukcijom metalnih iona prema redoks reakciji:



Redoks reakcija u talini ovisi o parametrima poput temperature, atmosfere i vremena taljenja kao i okso-redukcijskom potencijalu početnih reagensa. Ukoliko se pak želi izbjeći proces redukcije i obojenje stakala, primjerice za primjenu u optičkim uređajima, u reakcijsku se smjesu dodaju različiti oksidansi poput CeO₂, Sb₂O₃ i sličnih.³¹ Osim za apsorpciju zračenja, W⁵⁺ i Mo⁵⁺ ioni u staklima mogu biti odgovorni za elektronsku vodljivost koja se odvija preko parova iona u različitim oksidacijskim stanjima (M⁵⁺/M⁶⁺) o čemu će biti riječ u poglavlju 2.3.1.

2.3. Električna vodljivost u oksidnim staklima

„Obična“ stakla na sobnoj temperaturi pokazuju svojstva izolatora ($\sim 10^{-11}$ - 10^{-19} ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$), dok električki vodljiva stakla pripadaju skupini poluvodiča ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-11} ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$). U proteklih nekoliko desetljeća, otkriće električki vodljivih stakala potaknulo je veliki interes za njihovu primjenu u elektrokemijskim uređajima. Posljedično su se mnoga istraživanja okrenula proučavanju mehanizama vodljivosti u staklima te parametara koji na nju utječu. Električna vodljivost u staklima može biti ionska kao posljedica difuzije iona (najčešće alkalijskih) kroz staklenu mrežu ili pak polaronska (elektronska) kao posljedica preskoka elektrona s iona prijelaznog metala nižeg na ion prijelaznog metala višeg oksidacijskog stanja. Ukoliko su u staklu prisutni alkalijski oksidi te oksidi prijelaznih metala, također je moguće opaziti doprinose oba tipa vodljivosti. Shematski prikaz različitih vrsta vodljivosti u fosfatnom staklu dan je na slici 10.

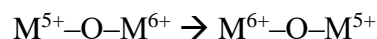


Slika 10. Shematski prikaz fosfatnog stakala s ionskom, polaronskom i ionsko-polaronskom vodljivošću.

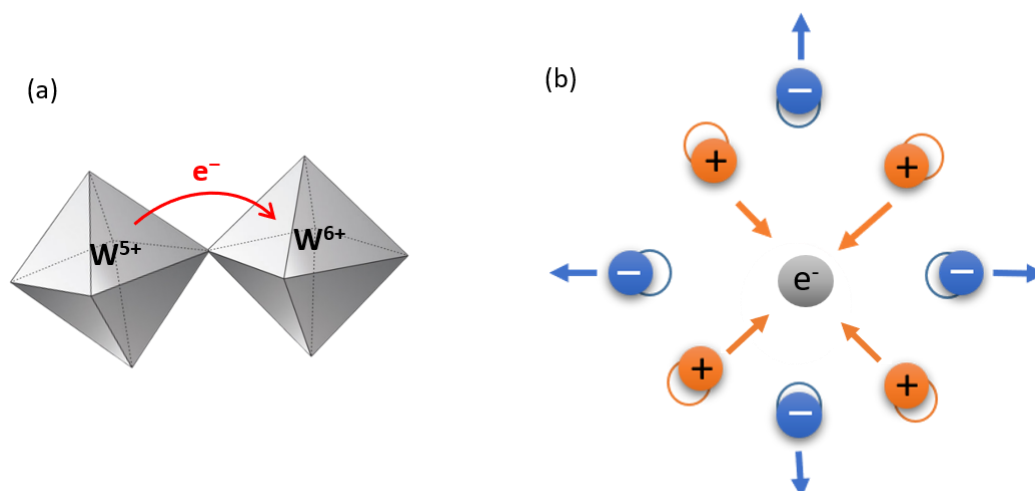
U ovom će poglavlju najprije biti riječ o mehanizmima polaronske i ionske vodljivosti, a potom o utjecaju sastava i strukture na električna svojstva kroz učinke miješanih staklotvoraca i miješane ionsko-polaronske vodljivosti.

2.3.1. Polaronska vodljivost

Električna vodljivost u oksidnim staklima koja sadrže okside prijelaznih metala opisuje se mehanizmom preskoka malog polarona (engl. *small polaron hopping mechanism*)³⁴⁻³⁷. U takvim je staklima prijenos naboja posljedica preskoka elektrona s iona prijelaznog metala nižeg oksidacijskog stanja na ion prijelaznog metala višeg oksidacijskog stanja (slika 11a):



Prilikom preskoka elektrona dolazi do pomaka okolnih atoma (iona) iz ravnotežnih položaja čime se stvara lokalna deformacija strukture i potencijalna jama u kojoj elektron ostaje zarobljen (slika 11b). Takav se elektron i lokalna deformacija strukture naziva „polaron“, a djeluje kao kvazičestica efektivne mase i određenog polumjera. Polaron se naziva „malim“ ukoliko deformacija strukture ima prostorni doseg sličan dimenzijama ćelije te je potencijalna jama zarobljenog elektrona lokalizirana na jednom ionu. Ukoliko pak distorzija strukture uključuje velik broj iona i prelazi dimenzije ćelije govori se o „velikom“ polaronu. Teoriju polaronske vodljivosti u staklima razvili su G. Austin i N. Mott^{34,35}, a u nastavku poglavlja bit će dane njezine glavne značajke.



Slika 11. (a) Preskok elektrona s iona prijelaznog metala nižeg na ion višeg oksidacijskog stanja i (b) lokalna distorzija strukture uzrokovana preskokom elektrona – polarona.

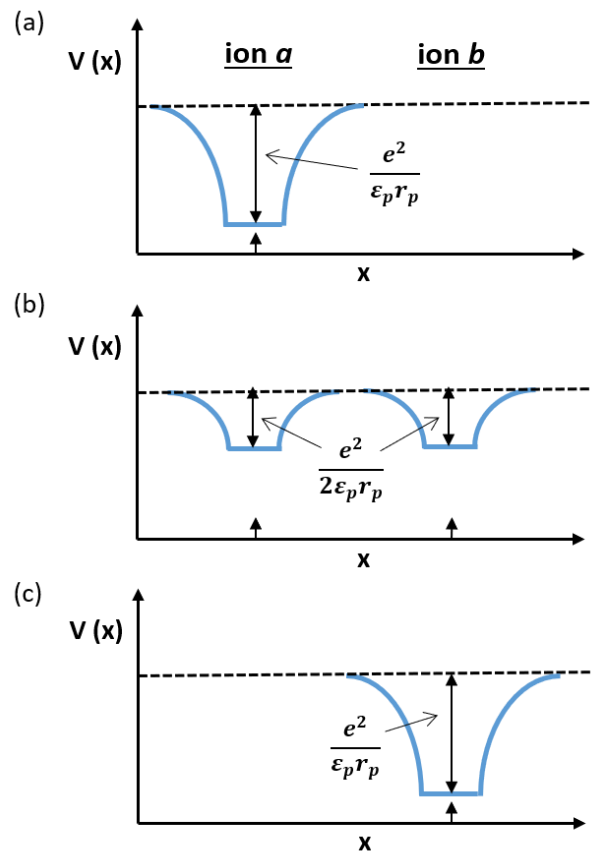
2.3.1.1. Aktivacijska energija preskoka polarona

Zbog neuređenosti strukture i stvaranja polarona, elektroni se u oksidnim staklima nalaze u lokaliziranim stanjima. Elektron je zarobljen u potencijalnoj jami sve dok ne dođe do takozvanog „slučajnog događaja“ kada se energije mjesta s vezanim elektronom i susjednog mjesta bez elektrona izjednače. Do izjednačavanja energija dolazi tijekom termičkih vibracija

rešetke zbog čega je ovaj proces fononski potpomognut. U tom trenutku, elektron ima mogućnost preskoka na slobodno mjesto, a najmanja aktivacijska energija potrebna za skok dana je izrazom³⁵:

$$W_H = \frac{1}{2}E_p = \frac{e^2}{4\varepsilon_p r_p} \quad (1)$$

gdje je $\varepsilon_p = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right)^{-1}$, a ε_s i ε_∞ statička i visoko-frekvencijska dielektrična konstantna, r_p je radijus polarona, a E_p energija vezanja malog polarona jednaka ukupnoj potencijalnoj energiji elektrona i popratne distorzije rešetke. Na slici 12 shematski je prikazan proces preskoka elektrona između iona na položajima a i b .³⁵



Slika 12. Shematski prikaz procesa gibanja polarona i potencijalnih jama (a) prije preskoka elektrona, (b) u trenutku termički aktiviranog stanja jednakih energija kada elektron može preskočiti i (c) nakon preskoka elektrona.

Prema H. R. Killiasu³⁸ jednadžba (1) vrijedi za slučaj kada je udaljenost između dva iona, R , velika. U suprotnom dolazi do preklapanja polarizacijskih oblaka iona te W_H ovisi o udaljenosti skoka elektrona:

$$W_H = \frac{e^2}{4\epsilon_p} \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{R} \right) \quad (2)$$

Da bi polaron bio „mali“, njegov radijus mora biti veći od iona na kojem se elektron nalazi, a manji od udaljenosti između dva iona, R . V. N. Bogomolov i D. N. Mirlin³⁹ su pokazali kako za kristalne sustave vrijedi relacija:

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \quad (3)$$

gdje je N broj mjesta (iona) po jedinici volumena.

Budući da su mjesta za skok elektrona u nekristalnim sustavima različitih energija, u izrazu za aktivacijsku energiju pojavljuje se dodatni član koji opisuje energiju neuređenosti sustava, W_D , a uključuje razliku energija susjednih mjesta a i b . Prema Miller-Abrahams-ovoj teoriji⁴⁰, energija neuređenosti aproksimativno se računa kao $W_D = \left(\frac{e^2}{\epsilon_s R} \right) K$, gdje je K konstanta reda veličine $\sim 0,3$. Uzimajući u obzir navedeni član, ukupna aktivacijska energija za skok polarona glasi:

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D + \left(\frac{W_D}{16W_H} \right) \quad (4)$$

Kako vrijedi da je energija neuređenosti manja od energije skoka polarona, $W_D < W_H$, jednadžba (4) se pojednostavljeno može izraziti kao³⁵:

$$W \approx W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (5)$$

2.3.1.2. Austin-Mott-ova jednadžba za polaronsku provodnost

Pod utjecajem električnog polja, slobodni elektroni u staklu prelaze iz jednog lokaliziranog stanja u drugo prema mehanizmu opisanom u prethodnom poglavlju. Općenito, električna provodnost, σ , ovisi o pokretljivosti i koncentraciji nositelja naboja:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (6)$$

gdje je n_i koncentracija, e_i električni naboj, a μ_i pokretljivost nositelja naboja i . U oksidnim staklima koja sadrže okside prijelaznih metala n i μ dani su izrazima³⁷:

$$n = CN \quad (7)$$

$$\mu = \left(\frac{eR^2}{k_B T} \right) P \quad (8)$$

prilikom čega je C udio iona prijelaznog metala u nižem oksidacijskom stanju u odnosu na ukupnu količinu iona prijelaznog metala, dok je N je ukupna koncentracija iona prijelaznog metala. U jednadžbi (8), k_B je Boltzmannova konstanta, T temperatura (K), R prosječna udaljenost skoka polarona i P vjerojatnost skoka polarona.

Vjerojatnost skoka polarona opisuje se umnoškom vjerojatnosti „slučajnog događaja“, kada su energije vezanog i slobodnog mjesta jednake, te vjerojatnosti preskoka elektrona u tom trenutku: $P = P_1 P_2$. Mehanizam preskoka polarona u trenutku slučajnog događaja može biti:

- (a) *Adijabatski* u kojem je vrijeme slučajnog događaja dovoljno dugačko te dolazi do preskoka elektrona na susjedno mjesto ($P_2 = 1$) prilikom čega je:

$$P = \nu_{ph} e^{-\left(\frac{W}{k_B T}\right)} \quad (9)$$

gdje je ν_{ph} frekvencija fonona;

- (b) *Neadijabatski* u kojem je vrijeme slučajnog događaja kratko te elektron može propustiti više događaja prije nego što skoči na susjedno mjesto ($P_2 \ll 1$) pa je tada:

$$P = \nu_{ph} e^{-\left(\frac{W}{k_B T}\right)} e^{-2\alpha R} \quad (10)$$

gdje član $e^{-2\alpha R}$, zajedno s faktorom tuneliranja α , opisuje vjerojatnost tuneliranja elektrona iz potencijalne jame.

Na temelju jednadžbi (6)-(10) G. Austin i N. Mott^{34,35} su iznijeli opću jednadžbu za istosmjernu provodnost, σ_{DC} , u staklima s polaronskim mehanizmom vodljivosti:

$$\sigma_{DC} = \frac{\nu_{ph} e^2 C(1-C)N}{k_B T R} e^{-2\alpha R} e^{-\left(\frac{W}{k_B T}\right)} \quad (11)$$

Jednadžba (11) može se usporediti s Arrheniusovom jednadžbom za temperaturnu ovisnost električne provodnosti:

$$\sigma_{DC} = \frac{\sigma_0^*}{T} e^{-\left(\frac{W}{k_B T}\right)} \quad (12)$$

Na temelju eksperimentalnih podataka se iz jednadžbe (12) određuje predeksponencijski faktor σ_0^* i energija aktivacije W za proces istosmjerne provodnosti. Iz predeksponencijskog se faktora potom može izračunati vjerojatnost tuneliranja koja govori radi li se o adijabatskom procesu ($e^{-2\alpha R} \approx 1$) ili neadijabatskom procesu preskoka malog polarona ($e^{-2\alpha R} \ll 1$).

2.3.1.3. Karakteristike polaronske vodljivosti u $WO_3-P_2O_5$ i $MoO_3-P_2O_5$ staklima

Općenito je prihvaćeno kako su glavni parametri koji određuju polaronsku vodljivost ukupna količina iona prijelaznih metala, udio iona prijelaznih metala u različitim oksidacijskim stanjima i njihova međusobna udaljenost.^{36,41,42} Iz jednadžbe (11) također slijedi da električna provodnost u staklima određenog sastava treba biti najveća za $C = 0,5$. Dok ova relacija vrijedi za željezova fosfatna stakla, mnoga druga poput $V_2O_5-P_2O_5$ i $CuO-P_2O_5$ stakala pokazuju odstupanja.³⁶ U ovom se slučaju pretpostavlja kako upravo nehomogenosti u strukturi (npr. klasteriranje) dovode do promjena u električnoj provodnosti.

A. Mansingh i suradnici^{43,44} proveli su jedno od prvih istraživanja električnih svojstava fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 , a temeljila su se na određivanju mehanizama polaronske vodljivosti iz parametara Austin-Mott-ove jednadžbe. Područje istraživanog sastava bilo je relativno usko, množinskih udjela od 60-85 % MoO_3 i 67-80 % WO_3 , te se pokazalo kako stakla koja sadrže WO_3 imaju veću električnu provodnost od analognih stakala s MoO_3 . Nešto kasnije, L. Murawski i suradnici³⁶ iznijeli su pregled dotadašnjih istraživanja električnih svojstva oksidnih stakala s oksidima prijelaznih metala te utvrdili kako se mehanizam preskoka malog polarona u $WO_3-P_2O_5$ i $V_2O_5-P_2O_5$ staklima odvija u adijabatskom režimu. Nasuprot tome, u $MoO_3-P_2O_5$ staklima utvrđen je neadijabatski karakter preskoka malog polarona.^{45,46} Dok su prethodna istraživanja bila temeljena isključivo na mehanističkom aspektu, N. Chopra i suradnici⁴² su pokušali odrediti utjecaj različitih oksida prijelaznih metala na polaronsku provodnost. Postavilo se pitanje zašto staklo sastava $50WO_3-50P_2O_5$ (% množinskog udjela) pokazuje do 5 redova veličine veću provodnost od stakla analognog sastava s MoO_3 . Prema njima, na proces provodnosti u fosfatnim staklima ne utječe samo udio različitih oksidacijskih stanja metalnih iona već i broj M-O-P veza koje, za razliku od M-O-M veza, usporavaju prijenos polarona. Iz toga slijedi da fosfatno staklo s WO_3 i većim brojem jakih W-O-W veza ima brži prijenos polarona nego staklo s MoO_3 u kojemu su slabije Mo-O-Mo veze zamijenjene inhibirajućim Mo-O-P vezama. Korak dalje u istraživanju napravili su J. Nikolić i suradnici²² pokazavši kako je veća provodnost stakla sastava $60WO_3-40P_2O_5$ od $60MoO_3-40P_2O_5$ (% množinskog udjela) posljedica intenzivnog klasteriranja WO_6 jedinica vidljivog u Ramanovim spektrima. Unatoč niskom udjelu W^{5+}/W_{uk} (< 2 %), stakla su pokazala visoke vrijednosti provodnosti upravo zbog W-O-W veza u klasterima koje pogoduju brzom prijenosu polarona.

Na temelju ovih istraživanja može se zaključiti kako strukturne karakteristike stakala mogu imati čak i jači utjecaj na električnu provodnost od parametara Austin-Mott-ove jednadžbe. S

druge strane, da bi se tako nešto dokazalo potrebno je istražiti serije stakala u širokom području sastava te detaljnom strukturnom karakterizacijom rasvijetliti poveznicu između strukturnih i električnih svojstava. Upravo je to jedan od glavnih ciljeva ove doktorske disertacije.

2.3.2. Ionska vodljivost

Ionska vodljivost u staklima posljedica je gibanja kationa ili aniona pod utjecajem električnog polja te ovisi o koncentraciji i pokretljivosti iona prema jednadžbi (6). Općenito se ionska vodljivost opisuje kao difuzija iona kroz staklenu mrežu putem skokova iona na mjesta kompenzirajućeg naboja. Prema Boltzmannovoj statistici, difuzijski koeficijent iona, D , koji vibrira frekvencijom ν_0 , u potencijalnoj jami energije E_m , ovisi o udaljenosti skoka d i geometrijskom faktoru α :

$$D = \frac{e\alpha d^2 \nu_0}{k_B T} e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \quad (13)$$

gdje je e naboj, k_B Boltzmannova konstanta, a T temperatura.⁴⁷ Budući da su pokretljivost iona i difuzijski koeficijent povezani Nernst-Einstein-ovom jednadžbom, $\mu k_B T = eD$, ionska se provodnost može prikazati kao:

$$\sigma = \frac{ne^2 \alpha d^2 \nu_0}{k_B T} e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \quad (14)$$

Uzimajući u obzir općeniti izraz za koncentraciju pokretljivih nositelja naboja:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T}} \quad (15)$$

(n_0 je ukupna koncentracija nositelja naboja, a E_d aktivacijska energija povezana s energijom stvaranja para defekt-ion), kombinacijom jednadžbi (14) i (15) dobiva se izraz za ionsku provodnost u staklima^{47,48}:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \alpha d^2 \nu_0}{k_B T} e^{-\frac{(E_m + E_d)}{k_B T}} \quad (16)$$

Prema eksperimentalnim mjerenjima, temperaturna ovisnost ionske provodnosti u staklima poprima Arrheniusov tip jednadžbe ekvivalentan jednadžbi (16):

$$\sigma_{DC} = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_{DC}}{k_B T}} \quad (17)$$

iz koje se izračunava predeksponencijski faktor σ_0 i energija aktivacije procesa istosmjerne provodnosti E_{DC} .

Jedan od glavnih problema u istraživanju ionski vodljivih stakala je određivanje pokretljivosti i koncentracije nositelja naboja te njihovog utjecaja na električnu provodnost. Iz

tog su razloga kroz povijest predlagani mnogi modeli koji opisuju mehanizme ionske vodljivosti u staklima, a od kojih su najznačajniji: Anderson-Stuart-ov model jakog elektrolita⁴⁹, Ravaine-Souquet-ov model slabog elektrolita⁵⁰, Funke-ov model relaksacije skoka⁵¹ te Bunde-Ingram-ov model dinamičke strukture⁵². Budući da su spektri ionske provodnosti u ovoj doktorskoj disertaciji analizirani modelom relaksacije skoka, u sljedećem će poglavlju biti prikazane njegove glavne značajke.

Osim koncentracije iona, ionska provodnost u staklima uvelike ovisi o njihovoj pokretljivosti koja pak snažno ovisi o sastavu i strukturnim karakteristikama stakla. Jedan od najboljih primjera ove ovisnosti jest učinak miješanih staklotvoraca⁵³ kojim se pokretljivost iona znatno povećava uvođenjem strukturnih promjena (više u poglavlju 2.3.3.). Drugi primjer međudjelovanja sastava/strukture i ionske provodnosti je učinak miješane ionsko-polaronske vodljivosti, a očituje se kao minimum u električnoj provodnosti prilikom zamjene alkalijskih (ili srebrovih) oksida s oksidima prijelaznih metala (više u poglavlju 2.3.4.). Uz navedene učinke, bitno je spomenuti i učinak miješanih alkalijskih oksida¹³ koji označava nelinearnu promjenu električne provodnosti (minimum) prilikom zamjene jednog alkalijskog (ili srebrovog) oksida s drugim. Učinak se najbolje objašnjava u okviru modela dinamičke strukture⁵² prema kojemu je vjerojatnost skoka iona jedne vrste značajno smanjena zbog energijski prilagođenih mjesta za skok iona druge vrste.

2.3.2.1. Model relaksacije skoka

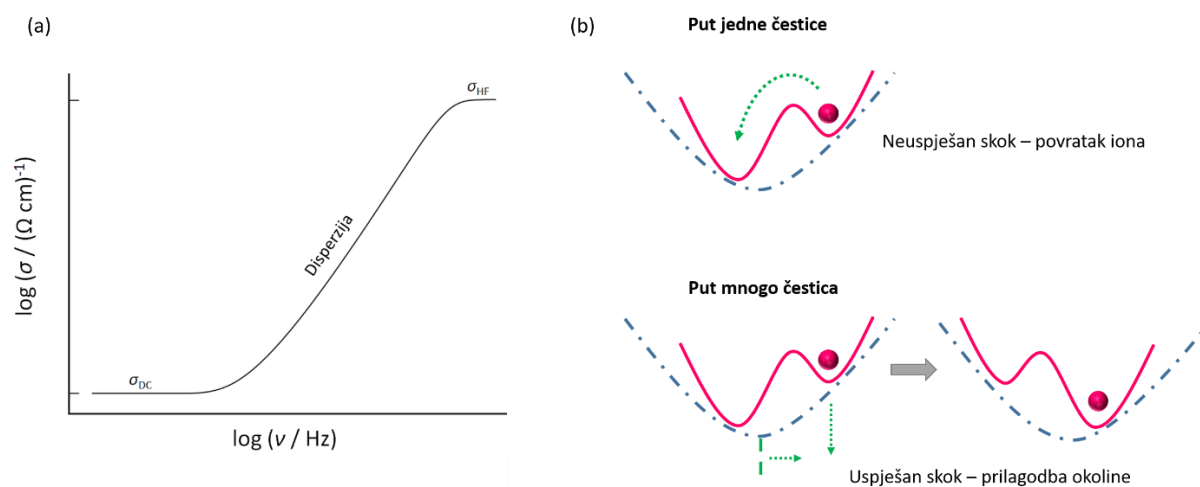
Model relaksacije skoka⁵¹ (engl. *jump relaxation model*, JRM) opisuje dinamiku iona kroz analizu spektara električne provodnosti, a predložio ga je K. Funke 1993. godine. Općenito se frekvencijska ovisnost električne provodnosti može mjeriti kroz čak 17 dekada frekvencijskog područja ($10^{-3} \text{ Hz} \leq \nu \leq 10^{14} \text{ Hz}$), a najviše informacija o dinamici skokova iona sadržano je upravo u području mjerenja impedancijske spektroskopije ($\approx 10^{-3}$ - 10^6 Hz).⁵⁴ Modelom relaksacije skoka opisuju se područja spektra provodnosti koja uključuju (i) frekvencijski neovisnu DC provodnost, σ_{DC} , i frekvencijski ovisnu AC provodnost, tzv. disperziju provodnosti, odnosno područje u kojem se provodnost monotono povećava s frekvencijom (slika 13a). Osim toga, model uzima u obzir i postojanje visoko-frekvencijskog *plateau-a*, σ_{HF} , koji se u staklima ne opaža budući da izlazi iz područja frekvencije mjerenja koje obuhvaća impedancijska spektroskopija ili je na višim frekvencijama prekriven vibracijskim doprinosima. Temelj modela čine četiri pretpostavke⁵⁵: (i) pokretljivi ioni su iste vrste, (ii) više

je mjesta za skok iona nego pokretljivih iona (iii) mjesta za skok iona su iste vrste te (iv) odbijajuća međudjelovanja između pokretljivih iona stvaraju „efekt kaveza“. Zbog efekta kaveza ioni se nalaze na određenim položajima i udaljenostima u ravnoteži s okolinom. Nakon skoka iona na susjedno mjesto moguća su dva puta relaksacije (slika 13b):

- (i) *put jedne čestice* (engl. *single particle route*) koji uključuje povratni skok iona na početno mjesto (neuspješan skok);
- (ii) *put mnogo čestica* (engl. *many particle route*) koji uključuje prilagodbu okoline na novi položaj iona odnosno pomicanje potencijalnog minimuma (efekta kaveza) kroz pomicanje susjednih iona (uspješan skok).

Dinamički gledano, put jedne čestice pridonosi provodnosti na visokim frekvencijama na način da se povećanjem frekvencije smanjuje vrijeme za detekciju povratnog skoka pa se svaki skok u toj vremenskoj skali gleda kao uspješan i provodnost raste. S druge strane, DC provodnosti pridonosi put mnogo čestica i gibanje iona dugog doseg. Osim frekvencijske ovisnosti, model objašnjava i temperaturnu ovisnost električne provodnosti. Povećanjem temperature raste brzina preuređenja okoline i uspješnih skokova iona, a posljedično i DC provodnost. S druge strane, smanjenjem temperature sve više skokova je neuspješno i DC provodnost pada.

MIGRATION koncept⁵⁶ (engl. *Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of IONs*) novija je izvedenica modela relaksacije skoka koji podrazumijeva skup funkcija i jednadžbi za generiranje modelnih krivulja na temelju kojih se opisuje dinamika iona u sustavu. Više o ovom postupku analize bit će dano u poglavlju 2.5.2.2.

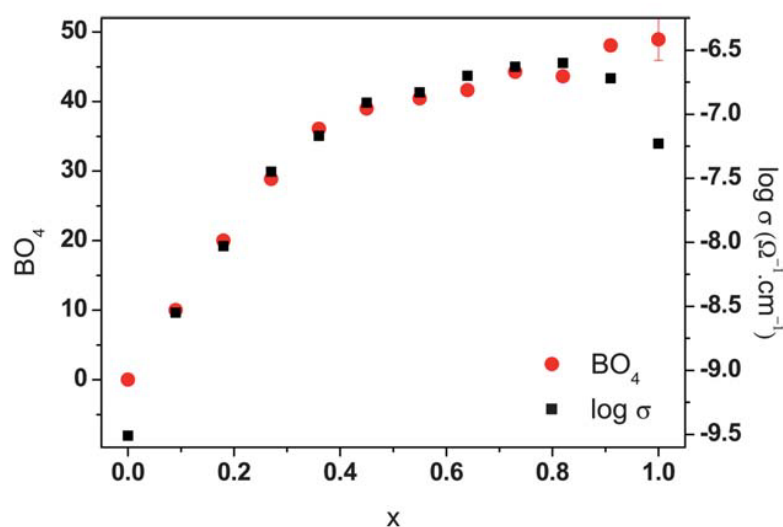


Slika 13. (a) Ovisnost električne provodnosti o frekvenciji prema modelu relaksacije skoka i (b) shematski prikaz modela relaksacije skoka putem jedne i mnogo čestica.

2.3.3. Učinak miješanih staklotvoraca, MGFE

Učinak miješanih staklotvoraca⁵³ (engl. *mixed glass former effect*, MGFE) odnosi se na nemonotonu promjenu ionske provodnosti prilikom sustavne zamjene jednog staklotvornog oksida drugim, uz konstantnu koncentraciju alkalijskih oksida. Zamjena staklotvoraca ima sličan učinak i na ostala svojstva poput temperature staklišta, T_g .

MGFE poznat je u sustavima s klasičnim staklotvorcima (P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 i SiO_2) među kojima su najviše istraživana borofosfatna^{53,57–64} i germanofosfatna^{65–68} stakla s natrijevim i litijevim oksidom. Učinak su među prvima zapazili T. Tsuchiya i T. Moriya⁵⁷ u borofosfatnim staklima s Na_2O i Li_2O te ga pripisali nastanku borofosfatne mreže tj. BPO_4 vrsta. S druge strane, u sličnom istraživanju Li_2O – B_2O_5 – P_2O_5 stakala⁵⁸, brži prijenos iona bio je pripisan nastanku BO_4 tetraedara. Kako bi se utvrdio uzrok povećanja provodnosti, u kasnijim se istraživanjima koristio niz metoda za određivanje strukture stakala: ^{31}P NMR spektroskopija u čvrstom stanju, Ramanova spektroskopija i spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS).^{53,59–64} Ovim metodama bio je omogućen uvid u lokalno okruženje strukturnih jedinica i međusobnu povezanost različitih poliedara staklotvoraca. Jedno od najnovijih objašnjenja MGFE u borofosfatnim staklima dali su B. Ragueneau i suradnici^{61,62} uočivši sličan trend porasta ionske provodnosti i nastanka BO_4 jedinica (slika 14). Prema njima, porastu provodnosti najviše pridonose kationi vezani uz BO_4 tetraedre koji su zbog većeg stupnja lokalizacije elektrona mobilniji od kationa vezanih uz meta- i pirofosfatne jedinice. S druge strane, pad provodnosti pri visokom udjelu B_2O_3 objasnili su nastankom BO_3 jedinica te prekidanjem brzih puteva prijenosa iona. Dok u borofosfatnim staklima miješane borofosfatne jedinice nemaju direktnog utjecaja na pokretljivost iona, K. Sklepić i suradnici^{65–67} su pokazali kako u germanofosfatnim staklima upravo miješane germanofosfatne jedinice ubrzavaju prijenos natrijevih i litijevih iona.



Slika 14. Usporedba ovisnosti relativnog udjela BO_4 jedinica i električne provodnosti pri sobnoj temperaturi za seriju stakla sastava $45Li_2O-55[xB_2O_3-(1-x)P_2O_5]$, $x = 0-1$ %.⁶¹

Već je spomenuto kako uvjetni staklotvorci poput WO_3 i MoO_3 samostalno ne mogu tvoriti staklo već jedino u prisutnosti klasičnih staklotvoraca. S druge strane, osim što se ugrađuju u strukturnu mrežu stakla, ovi oksidi također mogu pridonositi električnoj vodljivosti putem mehanizma malog polarona (poglavlje 2.3.1.). Istraživanja koja se odnose na zamjenu P_2O_5 s WO_3 i MoO_3 pri konstantnom udjelu alkalijskih oksida su rijetka te MGFE u ovim sustavima još nije potvrđen. Prva istraživanja proveli su N. B. Singh i suradnici⁶⁹ na staklima sastava $Na_2O-MoO_3-P_2O_5$ te B. V. R. Chowdari i suradnici^{20,21} na staklima sastava $Li_2O-MoO_3/WO_3-P_2O_5$. U oba slučaja uočen je porast električne provodnosti zamjenom P_2O_5 s oksidima prijelaznih metala, međutim unatoč sličnom učinku, objašnjena su se razlikovala. Porast provodnosti u litijevim staklima objašnjen je stvaranjem nepremošćujućih kisikovih atoma u fosfatnim skupinama, a u natrijevim staklima zajedničkom doprinosu ionske i polaronske vodljivosti. Kako bi potvrdili ili opovrgnuli prethodne spoznaje, L. Bih i suradnici^{70,71} su kvantitativno odredili doprinose ionske i polaronske vodljivosti metodom četiri kontakta (engl. *four point method*). Uočili su kako dodatkom MoO_3 u fosfatno staklo s 45 % množinskog udjela Na_2O i Li_2O ionska provodnost poprima maksimalnu vrijednost pri Mo/P omjeru približno jednakom 0,5 dok polaronska vodljivost raste u cijelom području sastava i doprinosi ukupnom trendu porasta električne provodnosti. U istim istraživanjima proučavan je i sustav s 25 % množinskog udjela alkalijskih oksida te je uočen minimum provodnosti. U ovom je slučaju prvotni pad pripisan ionskoj odnosno protonskoj vodljivosti koja dolazi od higroskopnosti

uzoraka, a porast isključivo polaronskoj vodljivosti. U najnovijem istraživanju S. Pershina i suradnici²³ su također uočili povećanje provodnosti dodatkom MoO₃ u fosfatno staklo s 50 % množinskog udjela Li₂O međutim bez detaljnije strukturne i električne analize pripisali su ga promjenama u strukturnoj mreži. U odnosu na prethodna istraživanja, Z. Zhang i suradnici⁷² su prvi upotrijebili suvremene tehnike NMR spektroskopije za određivanje strukturnih karakteristika kojima bi objasnili linearno povećanje provodnosti dodatkom MoO₃ u sustavu stakala 20LiCl–40Li₂O–(80–x)PO_{5/2}–xMoO₃, x = 0–70 %. U ovom je istraživanju pretpostavljena veća pokretljivost litijevih iona vezanih uz molibdenove jedinice nego fosfatne jedinice.

Na temelju pregleda istraživanja može se zaključiti kako učinak miješanih staklotvoraca još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Ono što u većini istraživanja nedostaje, a posebice se odnosi na fosfatna stakla s WO₃ i MoO₃, je detaljna strukturna analiza kojom bi se objasnile promjene u električnoj provodnosti. Također, izazov u istraživanju ovih stakala je to što promjene u električnoj provodnosti mogu biti odraz promijene pokretljivosti iona, ali i doprinosa polaronske vodljivosti kroz učinak miješane ionsko-polaronske vodljivosti (poglavlje 2.3.4.). Motivirano time, cilj ove doktorske disertacije je upotpuniti dosadašnja znanja odnosno odrediti utjecaj sastava i strukture na električni prijenos u Li₂O/Na₂O–MoO₃/WO₃–P₂O₅ staklima te odrediti mogućnost postojanja MGFE i/ili miješanog ionsko-polaronskog prijenosa naboja.

2.3.4. Učinak miješane ionsko-polaronske vodljivosti

Ionsko-polaronska vodljivost karakteristična je za stakla koja sadrže alkalijske i okside prijelaznih metala. U prethodnom je poglavlju bio naglasak na sustavima s konstantnim udjelom iona kao nositelja naboja kod koji se provodnost povećavala dodatkom WO₃ i MoO₃. U ovom će pak poglavlju biti riječ o sustavima kod kojih postupnom zamjenom alkalijskih oksida s oksidima prijelaznih metala dolazi do karakterističnog minimuma u električnoj provodnosti.

Učinak zamijene metalnih oksida na nelinearnu ovisnost električnog otpora u Na₂O–WO₃–P₂O₅ staklima opažen je još 1978. godine.⁷³ Skoro dvadeset godina kasnije J. C. Bazan i suradnici⁷⁴ primijetili su sličan efekt dodatkom Li₂O u volframovo fosfatno staklo, a pojavu minimuma u električnoj provodnosti objasnili su ionsko-polaronskim učinkom (engl. *ion-polaron effect*). Prema tom učinku, dodatkom Li₂O u WO₃–P₂O₅ staklo dolazi do interakcije pozitivno nabijenih Li⁺ iona s negativno nabijenim polaronima čime nastaju neutralne čestice

koje ne pridonose električnoj provodnosti. Posljedično se smanjuje udio polarona koji dominantno sudjeluju u električnom prijenosu i provodnost pada. S druge strane, do porasta provodnosti dolazi pri višim udjelima Li_2O gdje su litijevi ioni dominantni nositelji naboja. Ipak, u razjašnjavanju opaženih električnih svojstava u ovim istraživanjima nedostajalo je strukturne analize što se kasnije pokazalo jednim od ključnih faktora.

Detaljno istraživanje strukturnih i električnih svojstava četiri serije stakala, $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ i $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$, proveli su J. Nikolić i suradnici.^{22,75} U ovom istraživanju, pojava minimuma u električnoj provodnosti u volframovim serijama stakala pripisana je promjeni mehanizma iz dominantno ionskog (pri višim udjelima alkalijskih oksida) u dominantno polaronski (pri višim udjelima WO_3). S druge strane, u molibdenovoj seriji stakala, zamjenom Li_2O i Na_2O s MoO_3 uočene su male promjene električne provodnosti kao posljedica kompenzacije smanjenja doprinosa ionske provodnosti s povećanjem doprinosa polaronske provodnosti.

2.4. Metode strukturne i termičke analize fosfatnih stakala

2.4.1. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonance

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR) moćna je metoda za određivanje strukture anorganskih i organskih spojeva te materijala amorfne strukture poput stakla. Temelji se na analizi prijelaza između spinskih stanja jezgri sa spinom različitim od nule (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si ...) kao posljedica apsorpcije zračenja u radiovalnom području spektra.

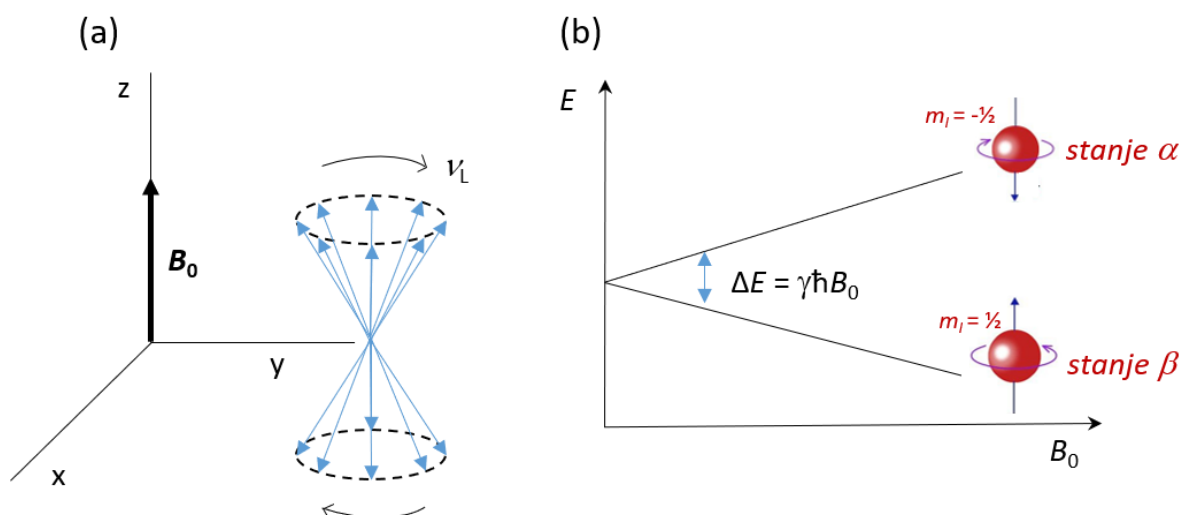
Efekt NMR može se najjednostavnije objasniti vektorskim modelom⁷⁶ prema kojemu se spinovi prikazuju kao vektori u koordinatnom sustavu koji precesiraju oko vanjskog magnetskog polja Larmorovom frekvencijom, ν_L , (slika 15a). Primjenom vanjskog magnetskog polja (B_0) na jezgre sa spinskim magnetskim momentom dolazi do cijepanja energijskih nivoa jezgri na $2I + 1$ energijskih razina (Zeemanov efekt), gdje je I kvantni broj nuklearnog spina koji može biti cijeli ili polucijeli broj ($0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$). U slučaju protona ili jezgre s $I = \frac{1}{2}$, spin može biti orijentiran u smjeru magnetskog polja (stanje α) te posjedovati nižu energiju nego u slučaju smjera suprotnom magnetskom polju (stanje β) (slika 15b). Orijentacija spina u magnetskom polju označava se nuklearnim magnetskim spinskim kvantnim brojem, m_I , a poprima vrijednosti $-I \leq m_I \leq +I$. Razlika energija između odvojenih energijskih nivoa jezgri ovisi o vanjskom magnetskom polju i dana je izrazom:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (18)$$

gdje je B_0 jakost magnetnog polja, γ magnetožirni omjer karakterističan za pojedinu jezgru te \hbar Plankova konstanta, h , podijeljena s 2π . Za prijelaz između energijskih nivoa (spinskih stanja) potrebna je frekvencija fotona ν_F čija energija odgovara energiji ΔE prilikom čega je $\nu_F = \nu_L$ te dolazi do rezonancije:

$$\nu_F = \nu_L = \gamma \hbar B_0 \quad (19)$$

U tom slučaju jezgra apsorbira foton zračenja i dolazi do promjene spinskog stanja što je u NMR spektru vidljivo kao oštar signal.^{76,77}



Slika 15. (a) Precesija spinova protona u vanjskom magnetskom polju B_0 i (b) ovisnost razlike između energije stanja α i β (ΔE) o vanjskom magnetskom polju.

Na izgled signala u NMR spektru utječu magnetske i električne interakcije jezgri (spin-spin sprezanje, kemijski pomak i kvadrupolno sprezanje) koje daju detaljnije informacije o strukturi spojeva. *Spin-spin sprezanje* označava utjecaj magnetskog momenta susjednih jezgri na promatranu jezgru što se u spektru vidi kao proširenje apsorpcijske linije. Proširenje signala ne ovisi o jačini vanjskog magnetskog polja već o magnetskom momentu jezgri i njihovoj međusobnoj udaljenosti čiji se doprinos može izračunati Van Vleckovom metodom.⁷⁷

Primjenom vanjskog magnetskog polja inducira se magnetsko polje elektrona koji okružuju jezgru što dovodi do njenog zasjenjenja. Pritom elektronska gustoća smanjuje utjecaj vanjskog magnetskog polja na jezgru te dolazi do promjene rezonantne frekvencije potrebne za apsorpciju zračenja. Rezonantna frekvencija tada iznosi:

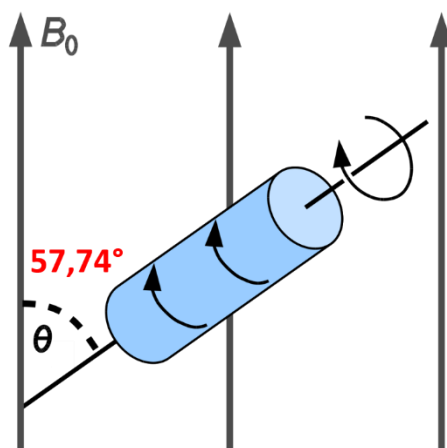
$$v_i = v_{ref}(1 - \sigma_{zz}) \quad (20)$$

gdje je v_{ref} referentna frekvencija nezasjenjene jezgre, a σ_{zz} komponentna pomaka koja sadrži izotropni i anizotropni doprinos.^{76,77} U spektru se efekt zasjenjenja očituje kao pomak signala od referentnog signala što se još naziva *kemijski pomak* jezgre. Kemijski pomak se prema tome definira kao razlika frekvencije proučavanog (v_i) i referentnog signala (v_{ref}) podijeljena s frekvencijom vanjskog magnetskog polja (v_0) te se izražava u ppm (engl. *parts per million*):

$$\frac{\delta_i}{ppm} = \frac{v_i - v_{ref}}{v_0} * 10^6 \quad (21)$$

Kvadrupolno sprezanje spinova podrazumijeva jezgre s kvantnim brojem $I > \frac{1}{2}$ koje karakterizira asimetrična raspodjela pozitivnog električnog naboja. Električni kvadrupolni moment, Q , takve jezgre interagira s gradijentom električnog polja kojeg generiraju okolni elektroni što uzrokuje promjene Zeemanovih energija jezgre (energijske razine). Kvadrupolne interakcije u NMR spektrima mogu uzrokovati pojavu ramena i divergencije signala te njihovo značajno proširenje.⁷⁷

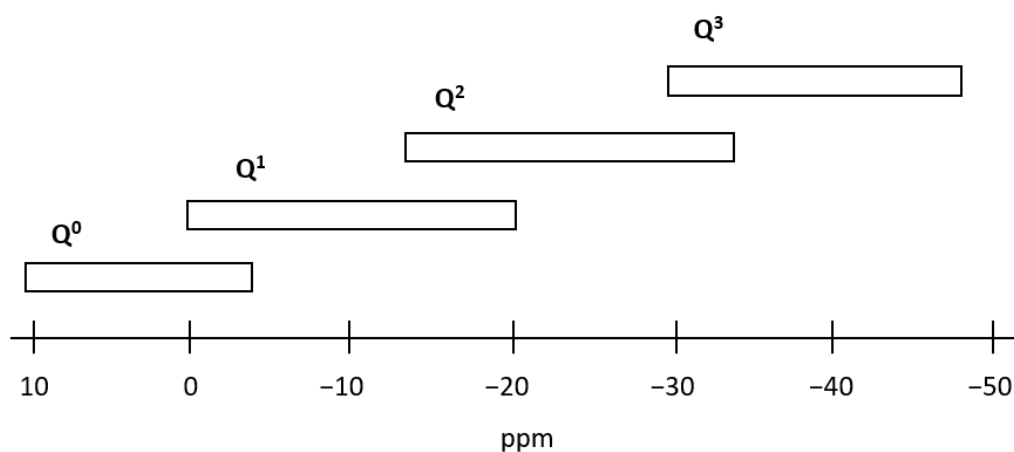
Analiza čvrstih uzoraka NMR spektroskopijom provodi se MAS tehnikom vrtnje pri magičnom kutu (engl. *magic-angle spinning*, MAS). Bez vrtnje uzorka, anizotropni doprinosi spinskih interakcija (spin-spin sprezanje, kemijski pomak i kvadrupolno sprezanje) uzrokovali bi značajna proširenja signala i gubitak strukturnih informacija. Budući da navedeni doprinosi imaju kutnu ovisnost od $1 - 3 \cos^2 \theta$, gdje je θ kut između nuklearnog vektora magnetizacije i vanjskog magnetskog polja, za odabrani kut θ od $54,74^\circ$ navedeni doprinosi iznose nula. Također, uzorak se pri magičnom kutu od $54,74^\circ$ mora vrtjeti frekvencijom većom od širine linije uzrokovane anizotropnim interakcijama kako bi se njihovi doprinosi smanjili i dobili uži signali u NMR spektrima (slika 16).⁷⁷



Slika 16. Prikaz vrtnje uzorka pri kutu od $54,74^\circ$ u MAS-NMR spektroskopiji.

2.4.1.1. Primjena MAS-NMR spektroskopije u proučavanju fosfatnih stakala

^{31}P MAS-NMR spektroskopija iznimno je korisna metoda u istraživanju strukture fosfatnih stakala budući da ^{31}P jezgra ima 100 %-tnu izotopnu zastupljenost, relativno visok magnetožirni omjer te spin od $\frac{1}{2}$ što olakšava analizu spektara. Na temelju kemijskog pomaka signala u NMR spektrima može se odrediti prisutnost pojedinih Q^n fosfatnih jedinica dok se dekonvolucijom samih signala može kvantificirati njihov relativni udio. Karakteristične intervale kemijskih pomaka za pojedine fosfatne jedinice opisao je u svom radu P. Mustarelli⁷⁸, a prikazani su na slici 17.

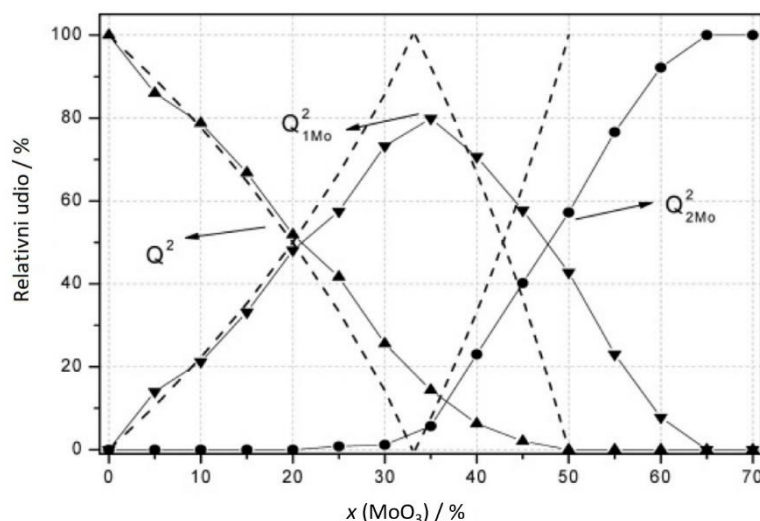


Slika 17. Intervali kemijskih pomaka pojedinih fosfatnih jedinica.⁷⁸

Jednu od prvih NMR studija na ultrafosfatnim staklima proveli su R. K. Brow i suradnici⁷⁹ pokazavši kako dodatak do 50 % množinskog udjela natrijeva oksida u fosfatno staklo uzrokuje depolimerizaciju Q^3 jedinica u Q^2 jedinice. Dobiveni kvantitativni udjeli jedinica dobro su se slagali s teorijskim Van Wazerovim modelom (poglavlje 2.2.2). U slučaju prisutnosti drugog staklotvornog oksida, analiza spektara može biti nešto kompleksnija. Primjerice kod borofosfatnih stakala, nastajanje P–O–B veza povećava kemijski pomak za 8-20 ppm zbog čega može doći do preklapanja signala različitih Q^n jedinica. U takvim se slučajevima vrlo često upotrebljavaju 2D NMR tehnike.³

Opsežna istraživanja strukture $\text{NaPO}_3\text{--WO}_3$ i $\text{NaPO}_3\text{--MoO}_3$ stakala proveli su C.C de Araujo³⁰ i S. H. Santagneli²⁹ koristeći 1D i 2D tehnike ^{31}P NMR spektroskopije u čvrstom stanju. Time je omogućeno raspoznavanje $Q^{(2)}_{0\text{Mo/W}}$, $Q^{(2)}_{1\text{Mo/W}}$, $Q^{(2)}_{2\text{Mo/W}}$ fosfatnih jedinica koje sadrže vezane poliedre prijelaznih metala (u korištenoj $Q^n_{m\text{Mo/W}}$ notaciji n označava ukupni broj P–O–P i P–O–Mo/W veza, a m broj P–O–Mo/W veza). Dekonvolucijom spektara $\text{NaPO}_3\text{--}$

MoO₃ stakala dobiveni su udjeli pojedinih strukturnih jedinica čiji se trend mogao relativno dobro opisati teorijskim binarnim modelom prema kojemu dodatak MoO₃ vodi prema postupnoj transformaciji Q⁽²⁾_{0Mo} u Q⁽²⁾_{1Mo} te potom u Q⁽²⁾_{2Mo} jedinice (slika 18).²⁹



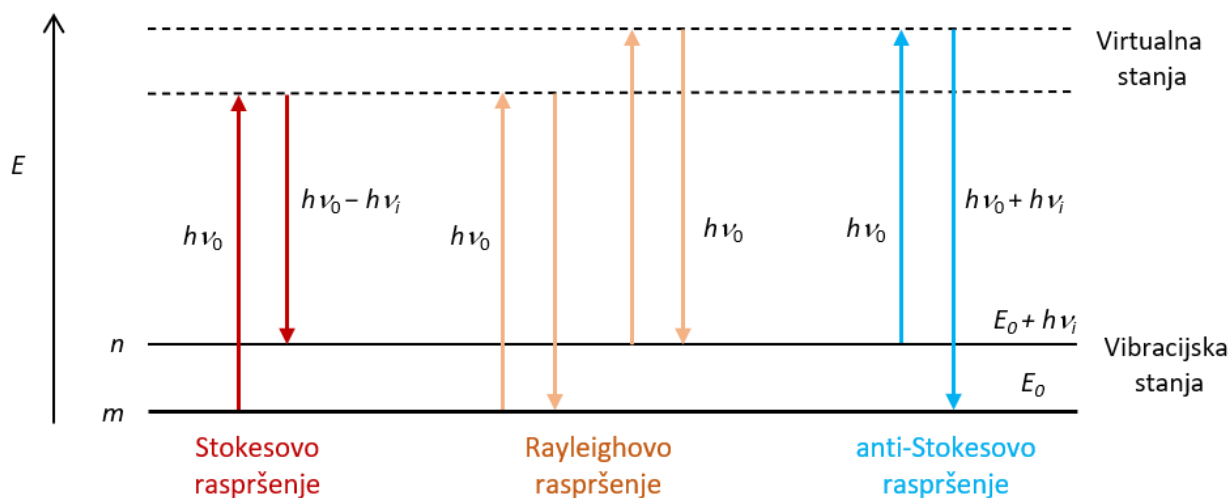
Slika 18. Relativni udjeli strukturnih jedinica dobiveni dekonvolucijom ³¹P MAS-NMR spektara serije stakala (100-x)NaPO₃-xMoO₃ (0 ≤ x ≤ 70 %). Isprekidane linije označavaju relativne udjele jedinica temeljene na teorijskom binarnom modelu.²⁹

2.4.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je analitička metoda za identifikaciju kemijskog sastava i strukturnih skupina u uzorku koja se temelji na raspršenju elektromagnetskog zračenja prilikom međudjelovanja s uzorkom. Interakcijom fotona laserskog zračenja i molekule dolazi do narušavanja elektronskog oblaka oko jezgre (polarizacije) te nastajanja kratko-živućeg nestabilnog stanja tzv. „virtualnog stanja“ iz kojeg se brzo otpušta foton.⁷⁶ Otpušteni foton može se raspršiti na dva načina:

- (a) *Elastično* – Rayleighovim raspršenjem prilikom čega upadni i izlazni foton imaju iste energije te se molekula iz virtualnog stanja vraća u isto energijsko stanje ili
- (b) *Neelastično* – Ramanovim raspršenjem prilikom čega upadni foton može imati energiju veću od izlaznog fotona (Stokesovo raspršenje) ili energiju manju od izlaznog fotona (anti-Stokesovo raspršenje). U prvom slučaju molekula iz osnovnog vibracijskog stanja prelazi u virtualno stanje i vraća se u više vibracijsko stanje dok u drugom slučaju

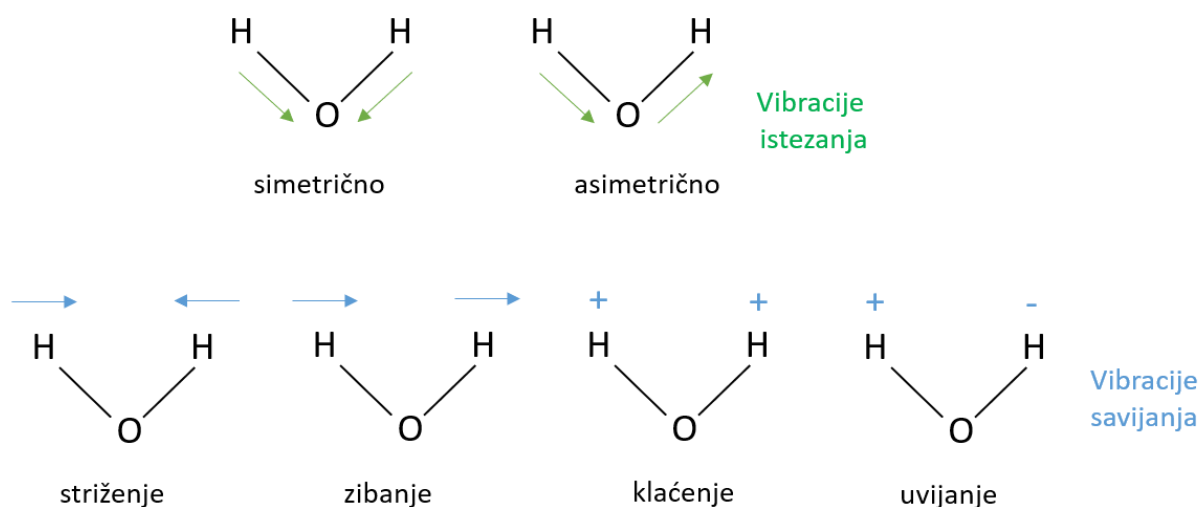
iz višeg vibracijskog stanja prelazi u virtualno stanje i vraća se u osnovno vibracijsko stanje (slika 19).



Slika 19. Shematski prikaz dijagrama Ramanova raspršenja (Stokesovo i anti-Stokesovo) i Rayleighova raspršenja fotona.

Ramanovo raspršenje manje je vjerovjatan proces od Rayleighovog raspršenja budući da se neelastično raspršuje tek jedan od 10^6 - 10^8 fotona. Također, prema Boltzmannovoj raspodjeli, većina se molekula pri sobnoj temperaturi nalazi u osnovnom vibracijskom stanju stoga je u Ramanovoj spektroskopiji Stokesovo neelastično raspršenje vjerojatniji proces od anti-Stokesovog.

Ramanovi spektri temelje se na neelastičnom raspršenju u kojima Ramanov pomak odgovara razlici frekvencije upadnog i raspršenog fotona. Budući da razlika energije prije i nakon raspršenja odgovara srednjem infracrvenom području, Ramanova spektroskopija komplementarna je metoda infracrvenoj spektroskopiji. Analiza metodama Ramanove i IR spektroskopije temelji se na analizi vibracija molekula koje se dijele na istežne vibracije (promjena duljine veze; simetrične i asimetrične) i vibracije savijanja (promjena kuta između veza; striženje, zibanje, klaćenje i uvijanje) (slika 20). Da bi određeni mod vibracije bio aktivan u Ramanovom spektru tijekom vibracije mora doći do promjene polarizabilnosti elektronskog oblaka oko molekule (izborno pravilo).⁷⁶ Budući da tijekom simetričnih vibracija dolazi do najveće promjene polarizabilnosti, može se zaključiti kako će vrpce simetričnog istežanja biti najintenzivnije u Ramanovim spektrima.



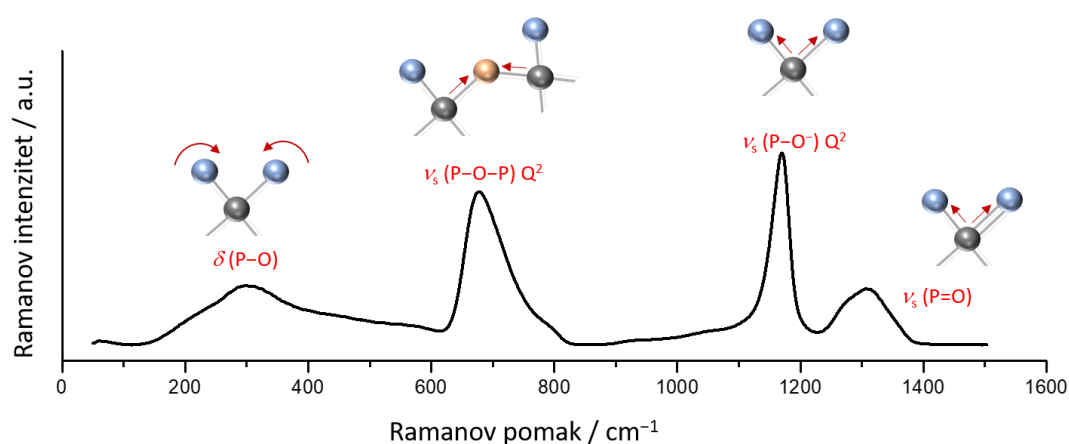
Slika 20. Shematski prikaz vibracija istezanja i savijanja.

2.4.2.1. Primjena Ramanove spektroskopije u proučavanju fosfatnih stakala

Ramanovi spektri stakala najčešće sadrže široke i difuzne vrpce kao posljedicu neuređenosti strukture dugog doseg. U većini se slučajeva analiza spektara temelji na seriji uzoraka u određenom kompozicijskom području prilikom čega se prati pomak te povećanje ili smanjenje intenziteta određenih vrpca. U proučavanju fosfatnih stakala, češće se koristi Ramanova spektroskopija od IR spektroskopije zbog užih i intenzivniji vrpca koje omogućavaju praćenje strukturnih promjena uzrokovanih čak i malim promjenama u sastavu. Spektri fosfatnih stakala sadrže vrpce u različitim frekvencijskim područjima koje odgovaraju vibracijama P–O veza u fosfatnom tetraedru, a dijele se na¹⁴:

- (a) simetrično i asimetrično istezanje nepremošćujućih P–O⁻ ili terminalnih P=O veza, $\nu(\text{P–O}^-)$ ili $\nu(\text{P=O})$ u Qⁿ fosfatnim jedinicama, u području od 1000-1400 cm⁻¹;
- (b) simetrično i asimetrično istezanje premošćujućih P–O–P veza, $\nu(\text{P–O–P})$ u Q¹, Q² i Q³ jedinicama, u području od 620-820 cm⁻¹;
- (c) vibracije savijanja fosfatnih tetraedara $\delta(\text{P–O})$, u području ispod 600 cm⁻¹.

Primjer spektra litijevog fosfatnog stakla koje sadrži navedene vibracije prikazan je na slici 21.



Slika 21. Ramanov spektar litijevog fosfatnog stakla s pripadajućim modovima vibracija fosfatnih jedinica.

Na temelju frekvencijskih područja i intenziteta vrpce, Ramanovom se spektroskopijom može pratiti depolimerizacija fosfatne mreže.^{14,80} Primjerice, sustavnim dodatkom litijeva oksida u ultrafosfatno staklo dolazi do pucanja P–O–P veza i stvaranja P–O⁻ veza čime se smanjuje povezanost fosfatne mreže i stvaraju fosfatne jedinice sve manjeg stupnja premoštenosti, od Q³ do Q⁰. Navedene promjene su vidljive u Ramanovim spektrima serije stakala, $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-70\%$, kao pomak dominantne vrpce istezanja nepremošćujućih kisikovih atoma s 1390 cm^{-1} (simetrično P=O istezanje u Q³) za $x = 0$ na 1180 cm^{-1} (simetrično PO₂ istezanje u Q²) za $x = 50\%$, potom na 1050 cm^{-1} (simetrično PO₃ istezanje u Q¹) za $x = 67\%$, te na 950 cm^{-1} (simetrično PO₄ istezanje u Q⁰) za $x = 70\%$.¹⁴

Ukoliko fosfatna stakla sadrže WO₃ ili MoO₃, karakteristične vrpce istezanja fosfatnih jedinica najčešće su prekrivene intenzivnim vrpčama istezanja M–O veza (M = W/Mo) koje odgovaraju:

- simetričnom istezanju nepremošćujućih M–O⁻ ili terminalnih M=O veza, $\nu_s(\text{M-O}^-)$ ili $\nu_s(\text{M=O})$ u MO₆ oktaedrima ili MO₄ tetraedrima, u području od $\sim 860-995\text{ cm}^{-1}$;
- simetričnom i asimetričnom istezanju premošćujućih M–O–M veza, $\nu(\text{M-O-M})$ u klasterima, u području od $\sim 750-880\text{ cm}^{-1}$;
- simetričnom istezanju premošćujućih P–O–M veza, $\nu_s(\text{P-O-M})$, u području od $\sim 380-400\text{ cm}^{-1}$.

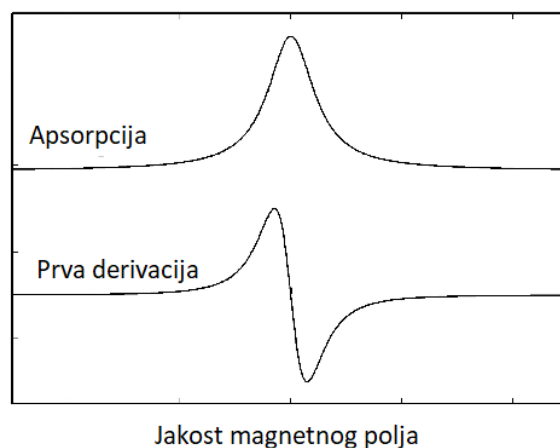
Na temelju Ramanovih vrpca u ovim područjima spektra može se zaključiti o prisutnosti različitih molibdenovih i volframovih poliedara (oktaedri i tetraedri), njihovoj povezanost s fosfatnim jedinicama te međusobnoj povezanost poliedara u klasterima.^{21–30}

2.4.3. Spektroskopija elektronske paramagnetske rezonancije

Metodom spektroskopije elektronske paramagnetske rezonancije (engl. *electron paramagnetic resonance spectroscopy*, EPR) istražuju se paramagnetske vrste poput iona prijelaznih metala ili radikala. Princip rada je vrlo sličan NMR spektroskopiji, ali se umjesto jezgri proučavaju interakcije nesparenih elektrona. Primjenom vanjskog magnetskog polja dolazi do cijepanja spinskih stanja nesparenog elektrona na $m_s = \pm \frac{1}{2}$ stanja, gdje je $m_s = -\frac{1}{2}$ stanje niže energije u smjeru magnetskog polja. Elektron može promijeniti spinsko stanje apsorpcijom fotona zračenja u mikrovalnom području čija frekvencija odgovara razlici energija spinskih stanja:

$$\Delta E = E_+ - E_- = h\nu = g\beta B \quad (22)$$

gdje je h Planckova konstanta, ν frekvencija zračenja, β Bohrov magneton, B jakost magnetskog polja i g , još poznat kao g -faktor, bezdimenzijska jedinica intrinzičnog magnetskog momenta elektrona koja za nespareni elektron najčešće iznosi 2,0023. Radi lakše interpretacije, EPR spektri najčešće se prikazuju kao prve derivacije apsorpcijskih spektara (slika 22).⁸¹

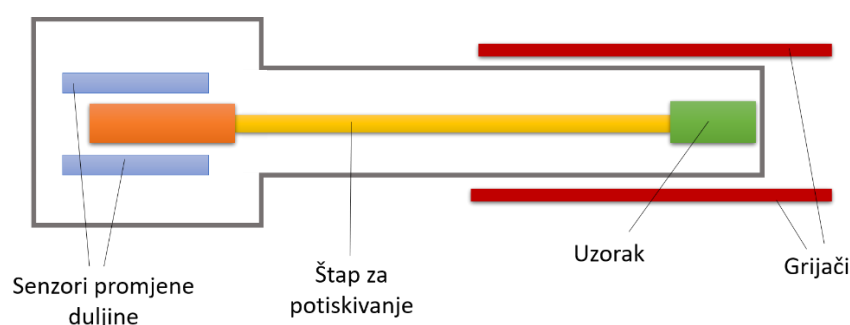


Slika 22. Primjer apsorpcijske linije u EPR spektru i njene prve derivacije.

U staklima koja sadrže okside prijelaznih metala poput WO_3 i MoO_3 , EPR spektroskopijom se može odrediti udio paramagnetskih vrsta, Mo^{5+} i W^{5+} , te njihovo koordinacijsko okruženje. Time se dobiva uvid u omjer različitih oksidacijskih stanja kao jedan od faktora koji utječu na električnu vodljivost stakala.

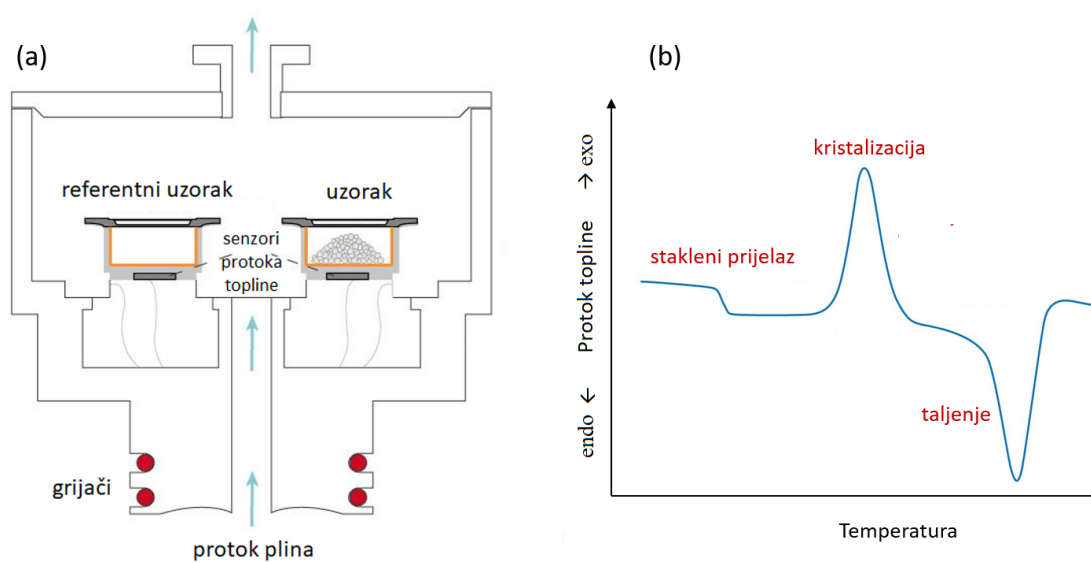
2.4.4. Dilatometrija i razlikovna pretražna kalorimetrija

Dilatometrija je metoda termičke analize kojom se mjeri promjena volumena uzorka (ekspanzija ili kontrakcija) s temperaturom. Tijekom mjerenja, u određenom temperaturnom intervalu, uzorak je u kontaktu sa štapom koji ga potiskuje konstantnom silom te prenosi promjene u duljini uzorka na senzore i mjerni sustav dilatometra.⁸² Na slici 23 shematski je prikazan sustav za dilatometrijska mjerenja. Metoda se najčešće koristi za određivanje termičke ekspanzije materijala te temperature faznih prijelaza i temperature staklišta u uzorcima koji pokazuju nagle promjene volumena s temperaturom.



Slika 23. Shematski prikaz sustava za dilatometriju.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) također je jedna od metoda termičke analize kojom se prati primljena ili oslobođena toplina u nekom temperaturnom intervalu kao posljedica promjene u strukturi materijala. Tijekom mjerenja, uzorak i referentni uzorak (najčešće prazna posudica) održavaju se na istoj temperaturi, a zbog termičkih događanja u uzorku dolazi do razlike u temperaturama posudica. U tom se trenutku mjeri snaga grijača potrebna da se uzorci održe na istoj temperaturi, a promjena energije vidljiva je kao maksimum ili minimum u DSC krivulji. DSC analizom stakala dobiju se informacije o temperaturi staklišta, T_g , temperaturi kristalizacije, T_c i temperaturi tališta, T_m . Shematski prikazi sustava za DSC mjerenje i tipične DSC krivulje stakla prikazani su na slici 24.



Slika 24. Shematski prikaz (a) sustava za DSC mjerenja i (b) tipične DSC krivulje stakla.

2.5. Metode analize električnih i dielektričnih svojstava fosfatnih stakala

2.5.1. Impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija je važna nedestruktivna metoda analize električnih i dielektričnih svojstva različitih materijala poput senzora i biosenzora, uređaja za pohranu energije poput baterija i solarnih ćelija, tkiva i ostalo.⁸³ U istraživanju stakala koristi se za proučavanje gibanja nositelja naboja, iona i elektrona, te procesa koji se dešavaju na granicama različitih faza (staklo/elektroda, amorfna/kristalna faza itd.).

Osnovni princip metode je pobuda uzorka izmjeničnim naponom određene frekvencije te mjerenje faznog pomaka i amplitude rezultantne struje na toj frekvenciji (slika 25). Omjerom napona i struje prema Ohmovom zakonu dobiva se kompleksna impedancija, a mijenjanjem frekvencije početnog napona impedancijski spektar u širokom frekvencijskom području.

Matematički se primijenjeni napon, $U(t)$, pri određenoj frekvenciji te rezultantna struja, $I(t)$, pri toj frekvenciji mogu izraziti kao:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (23)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (24)$$

gdje su U_0 i I_0 maksimalne vrijednosti napona odnosno struje, ω kutna frekvencija izražena kao $\omega = 2\pi f$, a θ fazna razlika između struje i napona. Impedancija je definirana Ohmovim zakonom kao omjer primijenjenog napona i rezultantne struje:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (25)$$

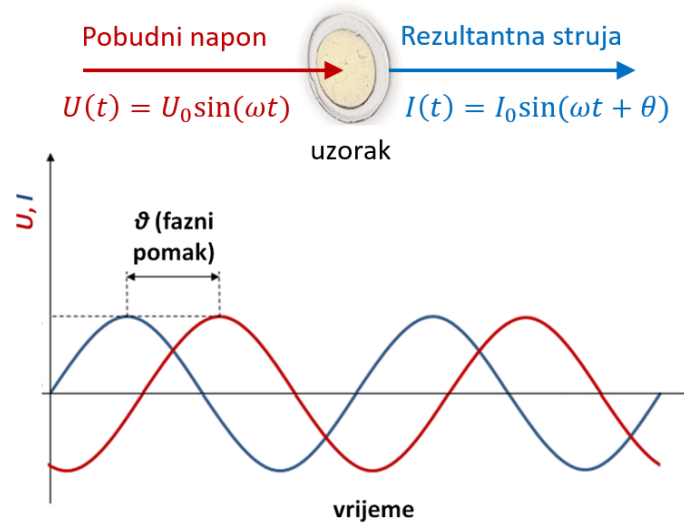
a zbog pomaka u fazi između napona i struje, ona je kompleksna veličina koja se opisuje polarnim ili pravokutnim koordinatama. Prema zapisu u polarnim koordinatama:

$$Z^*(\omega) = |Z^*| e^{i\theta} \quad (26)$$

gdje je i imaginarna jedinica, $i = \sqrt{-1}$, slijedi da je impedancija određena magnitudom $|Z^*(\omega)| = \frac{U_0(t)}{I_0(t)}$ i faznim kutom $\theta(\omega)$. Budući da su polarne i pravokutne koordinate međusobno povezane Eulerovom jednadžbom, $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\sin(\theta)$, impedancija se u pravokutnim koordinatama zapisuje kao:

$$Z^*(\omega) = |Z^*| \cos(\theta) + i|Z^*| \sin(\theta) = Z' + iZ'' \quad (27)$$

U tom je slučaju kompleksna impedancija određena realnim (Re) i imaginarnim (Im) dijelom prilikom čega joj je magnituda jednaka $|Z^*| = \sqrt{|Z'|^2 + |Z''|^2}$, a fazni kut $\tan\theta = Z'/Z''$.



Slika 25. Osnovni princip impedancijske spektroskopije te razlika u fazi primijenjenog napona i rezultantne struje.

Iz mjerenja kompleksne električne impedancije mogu se izračunati i druge kompleksne veličine koje opisuju električna/dielektrična svojstva materijala, a to su:

(a) *Električna admitacija*, $Y^*(\omega)$, definirana kao recipročna impedancija:

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad (28)$$

(b) *Električni modul*, $M^*(\omega)$, definiran kao:

$$M^*(\omega) = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (29)$$

gdje je C_0 kapacitet prazne ćelije koji se računa prema jednadžbi $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ (A je površina elektrode, d razmak između elektroda, a ε_0 permitivnost vakuumu)

(c) *Dielektrična permitivnost*, $\varepsilon^*(\omega)$, jednaka recipročnoj vrijednosti električnog modula:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (30)$$

(d) *Električna provodnost*, $\sigma^*(\omega)$, jednaka umnošku recipročne impedancije i parametara koji opisuju geometriju uzorka:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z^*} \cdot \frac{d}{A} = \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \frac{d}{A} = (\sigma' + i\sigma'') \cdot \frac{d}{A} \quad (31)$$

Rezultati mjerenja impedancijskom spektroskopijom najčešće se prikazuju u kompleksnoj ravnini kao ovisnost imaginarnog dijela o realnom ili spektroskopski kao ovisnost realnog odnosno imaginarnog dijela o frekvenciji. Iz prikaza električne impedancije, admitacije i

provodnosti može se dobiti uvid u električna svojstva materijala, a iz električnog modula i dielektrične permitivnosti u dielektrična svojstva materijala.

2.5.1.1. Spektri kompleksne električne impedancije

Ukoliko se u koordinatnom sustavu realni dio impedancije prikaže na osi x , a vrijednost imaginarnog dijela na osi y , dobije se spektar električne impedancije koji se još naziva „Nyquist-ov graf“. U takvom se spektru, pri određenoj frekvenciji, impedancija prikazuje kao vektor duljine $|Z^*|$, a kut koji vektor zatvara s osi x odgovara faznom kutu θ (slika 26a). Drugi način prezentacije rezultata impedancijske spektroskopije je takozvani „Bode-ov graf“ koji prikazuje frekvencijsku ovisnost iznosa impedancije $|Z^*|$ i faznog kuta θ .

Eksperimentalni spektri impedancije u kompleksnoj ravnini najčešće se opisuju modelom ekvivalentnog kruga sastavljenog od serijski ili paralelno spojenih elemenata poput otpornika (R), kondenzatora (C), zavojnice (L) ili takozvanih raspodijeljenih elemenata kao što je element konstantne faze (CPE) (engl. *Constant phase element*).⁸³ Pojedini elementi strujnog kruga povezani su s fizikalnim svojstvima materijala, npr. otpor s električnom provodnosti, a kondenzator s električnom polarizacijom, što omogućava određivanje električnih i dielektričnih parametara materijala koji se istražuje.

Impedancijski spektar prikazan na slici 26a najjednostavniji je tip spektra koji se sastoji od pravilne polukružnice s centrom na osi x , a opisuje ga paralelni spoj otpornika i kondenzatora. Takav RC krug ima nultočke u ishodištu i točki koja odgovara vrijednosti otpora R , a maksimum polukružnice definira se kao: $\omega_{max} = 1/RC$. Prema Kirchhoffovom pravilu, ukupna impedancija ovog paralelnog RC kruga, Z_{RC} , dana je zbrojem recipročnih impedancija otpornika ($Z_R = R$) i kondenzatora ($Z_C = 1/i\omega C$):

$$\frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (32)$$

Kapacitet pločastog kondenzatora, C , definira se kao $C = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$, gdje je ϵ_r relativna permitivnost materijala, ϵ_0 permitivnost vakuuma, A površina elektroda, a d razmak između elektroda.

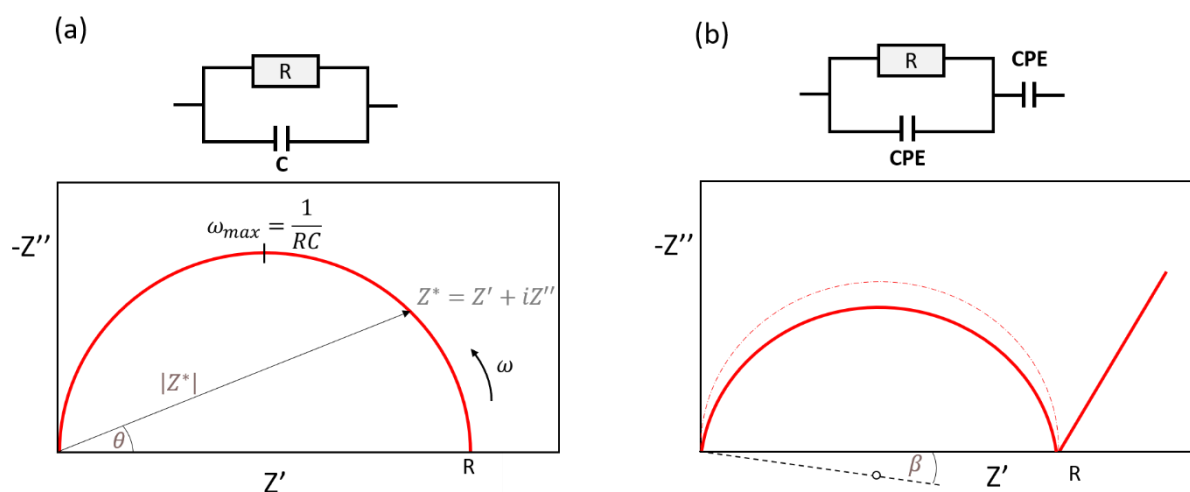
Zbog strukturne nehomogenosti te posljedično raspodjele relaksacijskih vremena u materijalu, impedancijske su polukružnice polikristalnih i amorfni uzoraka spljoštene, sa središtem ispod osi x i pripadajućim kutem otklona β (slika 26b). U tom se slučaju prilikom

modeliranja umjesto kondenzatora koristi element konstante faze, CPE, čija je impedancija jednaka:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^\alpha} \quad (33)$$

gdje je T konstanta, a α empirijska konstanta koja poprima vrijednosti od 0 do 1 ovisno o tome koliko je CPE sličan idealnom kondenzatoru ($\alpha = 1$) ili otporniku ($\alpha = 0$). Vrijednost kapaciteta materijala tada se može izraziti kao $C = T\omega_{max}^{\alpha-1}$.⁸³

Spektri impedancije mogu sadržavati više polukružnica i/ili „repove“ na niskim frekvencijama što ukazuje na različite procese koji se odvijaju u uzorku ili na granici elektrode i uzorka. Spektar kompleksne impedancije na slici 26b sadrži jednu polukružnicu koja odgovara električnom odazivu volumena uzorka („bulk“) i „rep“ na niskim frekvencijama koji odgovara efektu elektrodne polarizacije. Elektrodna polarizacija javlja se u uzorcima kod kojih dolazi do nakupljanja nositelja naboja na blokirajućim elektrodama zbog čega impedancija uzorka naglo raste. Efekt elektrodne polarizacije može se uočiti u materijalima s ionskim tipom vodljivosti u slučaju korištenja metalnih elektroda ili elektronskim tipom vodljivosti u slučaju grafitnih elektroda. Takvi se spektri modeliraju paralelnim spojem R-CPE kruga koji opisuje otpor i kapacitet uzorka te serijski spojenim CPE elementom koji opisuje nisko-frekvencijski „rep“.



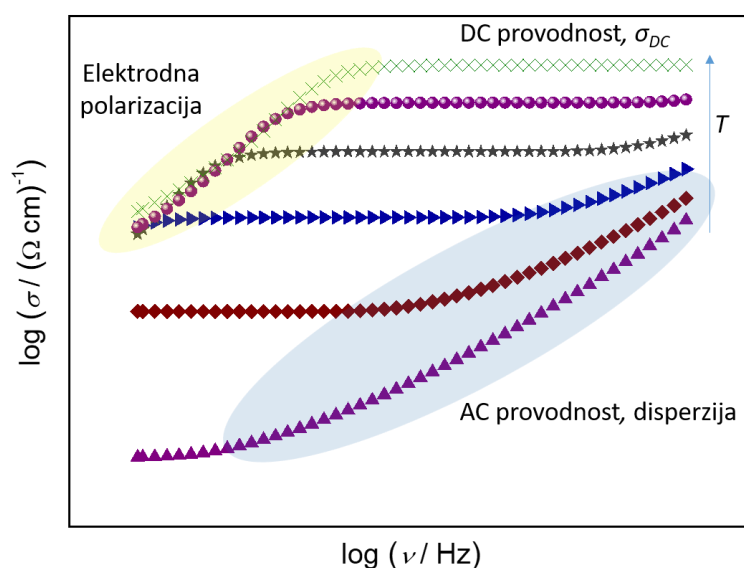
Slika 26. Prikaz impedancijske kompleksne ravnine za (a) paralelan RC krug i (b) paralelan R-CPE krug sa serijski spojenim CPE elementom.

Impedancijski spektri s nekoliko polukružnica ukazuju na više doprinosa električne provodnosti koji mogu odgovarati različitim kristalnim i amorfnim fazama ili granicama kristalnih zrna. Ovaj je slučaj čest kod staklo-keramika gdje se pomoću impedancijske spektroskopije mogu odvojiti električni doprinosi pojedinih faza.^{84,85} S druge strane, kod homogenih stakala s „jednostavnim“ impedancijskim spektrima više informacija o gibanju nositelja naboja dobiva se analizom spektara električne provodnosti i permitivnosti (poglavlje 2.5.2.)

2.5.1.2. *Spektri električne provodnosti*

Rezultati mjerenja električne provodnosti najčešće se prikazuju kao ovisnost logaritma realne provodnosti o logaritmu frekvencije. Do sada se pokazalo kako različiti strukturno neuređeni materijali imaju vrlo slične spektre električne provodnosti koje karakteriziraju frekvencijski neovisna DC provodnost i frekvencijski ovisna AC provodnost.⁸⁶ DC provodnost se najčešće uočava pri nižim frekvencijama i posljedica je gibanja nositelja naboja dugog doseg. Kao što je opisano u poglavlju 2.3.1 i 2.3.2., oba tipa provodnosti, ionska i polaronska, pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost koja se objašnjava termički aktiviranim skokovima nositelja naboja preko energijske barijere. Što je temperatura viša to su nositelji naboja pokretljiviji i DC provodnost raste.

Pri višim frekvencijama može se uočiti prelazak u disperziju provodnosti koja se opaža kao nagli porast s povećanjem frekvencije (AC provodnost). U ovom slučaju gibanje nositelja naboja je lokalizirano u kratkom dosegu te se povećanjem frekvencije povećava broj njihovih uspješnih skokova zbog čega provodnost raste. AC provodnost također raste s porastom temperature, a općenito je uočeno kako je aktivacijska energija značajno manja.⁸⁷ Točka prelaska iz DC u AC režim provodnosti pomiče se prema višim frekvencijama kako raste temperatura i pokretljivost nositelja naboja. Kod ionski vodljivih stakala, na najnižim se frekvencijama dodatno može uočiti pad provodnosti sa smanjenjem frekvencije kao posljedica elektrodne polarizacije. U ovom se slučaju ioni nagomilavaju na blokirajućoj metalnoj elektrodi stvarajući sloj koji djeluje kao izolator zbog čega provodnost pada. Tipični spektri električne provodnosti ionski vodljivih stakala na različitim temperaturama prikazani su na slici 27.



Slika 27. Tipični spektri provodnosti ionski vodljivih stakala u ovisnosti o temperaturi.

Ono što je iznenađujuće u fenomenu električnog prijenosa je vrlo slična frekvencijska ovisnost AC provodnosti različitih strukturno neuređenih materijala.^{86,88–90} Ova je pojava u literaturi poznata kao univerzalni dinamički odaziv (engl. *universal dynamic response*, UDR).^{86,91} Tradicionalan opis spektra električne provodnosti u okviru UDR teorije dan je Jonscherovom jednadžbom (eng. *Jonscher power law*)^{86,91}:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}^n \quad (34)$$

gdje je σ_{DC} istosmjerna provodnost, a σ_{AC} frekvencijski ovisna provodnost prilikom čega parametar n opisuje njenu eksponencijalnu ovisnost i aproksimativno iznosi $2/3$ ⁹¹. S vremenom se pokazalo kako parametar n nije konstantan već raste s porastom frekvencije zbog čega su novija istraživanja usmjerena na razvoj modela koji bolje opisuju prirodu eksponencijalne ovisnosti provodnosti. Jedan od poznatijih je Funkeov model relaksacije skoka⁵¹ (teorijski opisan poglavlju 2.3.2.1.) čiji će pristup modeliranju spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom biti opisan u poglavlju 2.5.2.2. Osim primjenom teorijskih modela, informacije o dinamici prijenosa naboja u različitim materijalima mogu se dobiti i postupcima skaliranja spektara provodnosti i permitivnosti o čemu će biti riječ u poglavlju 2.5.2.1.

2.5.1.3. Spektri dielektrične permitivnosti

Osim što uzrokuje gibanje pokretljivih nositelja naboja, primjena električnog polja na materijal uzrokuje makroskopsko i mikroskopsko usmjeravanje naboja i dipola odnosno polarizaciju. Polarizacija u materijalu može biti: (i) elektronska kao posljedica deformacije elektronskog oblaka, (ii) dipolna kao posljedica rotacije dipolnih momenata u smjeru primijenjenog električnog polja i (iii) prostorna kao rezultat razdvajanja slobodnih iona kationa i aniona na negativnoj odnosno pozitivnoj elektrodi što povećava ukupni dipolni moment.

Ukoliko se materijal nalazi u izmjeničnom električnom polju, električno polje, $E(t)$, i inducirani dielektrični pomak, $D(t)$, ovisni su o vremenu i povezani relacijom⁸³:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^* E(t) \quad (35)$$

gdje je ε_0 permitivnost vakuuma, a ε^* dielektrična permitivnost koja je zbog pomaka u fazi električnog polja i dielektričnog pomaka kompleksna veličina određena realnim i imaginarnim dijelom: $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$.

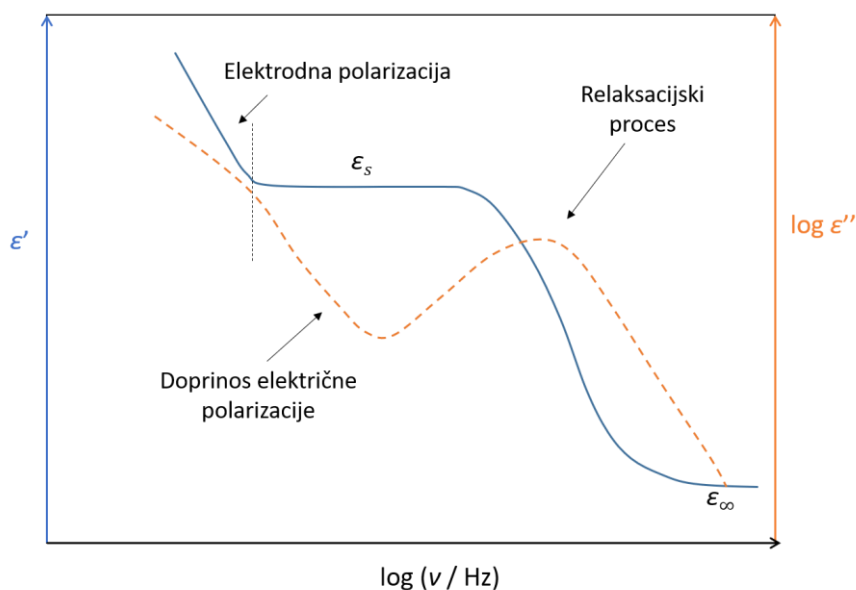
Slično kao i električna provodnost, rezultati kompleksne dielektrične permitivnosti najčešće se prikazuju kao ovisnost realnog i imaginarnog dijela o logaritmu frekvencije. Proces koji doprinose spektrima dielektrične permitivnosti (slika 28) u području mjerenja impedancijske spektroskopije su⁹²:

- (a) usmjeravanje molekulskih dipola (rotacijska difuzija) za koje je karakteristična pojava relaksacijskih procesa. Relaksacija dipola opaža se kao maksimum u spektru ovisnosti imaginarne permitivnosti, ε'' , o frekvenciji te kao stepenasti pad realne permitivnosti, ε' , s povećanjem frekvencije. Ova se pojava opisuje Debyevim modelom dielektrične relaksacije prema kojem na niskim frekvencijama orijentacija dipola slijedi promjene u električnom polju. Povećanjem frekvencije, dipoli se sve brže orijentiraju dok u jednom trenutku, zbog tromosti naboja, ne počinju zaostajati za električnim poljem što se odražava kao relaksacijski maksimum;
- (b) gibanje nositelja naboja (translacijska difuzija) odnosno električna provodnost zbog koje imaginarna permitivnost ε'' raste sa smanjenjem frekvencije;
- (c) gomilanje nositelja naboja na elektrodama odnosno efekt električne polarizacije vidljiv je na niskim frekvencijama kao porast realne permitivnosti ε' sa smanjenjem frekvencije.

Spektri realne permitivnosti također sadrže karakteristične vrijednosti nisko-frekvencijskog *plateau-a*, ε_s , i visoko-frekvencijskog *plateau-a*, ε_∞ , (slika 28). Nisko-frekvencijski *plateau* još je poznat kao statička permitivnosti, a povezan je s polarizacijskim procesima nositelja naboja

u odnosu na strukturnu mrežu stakla. Visoko-frekvencijski *plateau* je pak intrinzičko svojstvo materijala, poznato kao dielektrična konstanta, a rezultat je brzih polarizacijskih procesa u staklu poput deformacije elektronskih oblaka. Razlikom ovih dviju veličina dobiva se dielektrična snaga, $\Delta\varepsilon$, koja opisuje mjeru polarizacije nositelja naboja:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (36)$$



Slika 28. Ovisnost realnog i imaginarnog dijela permitivnosti o frekvenciji.

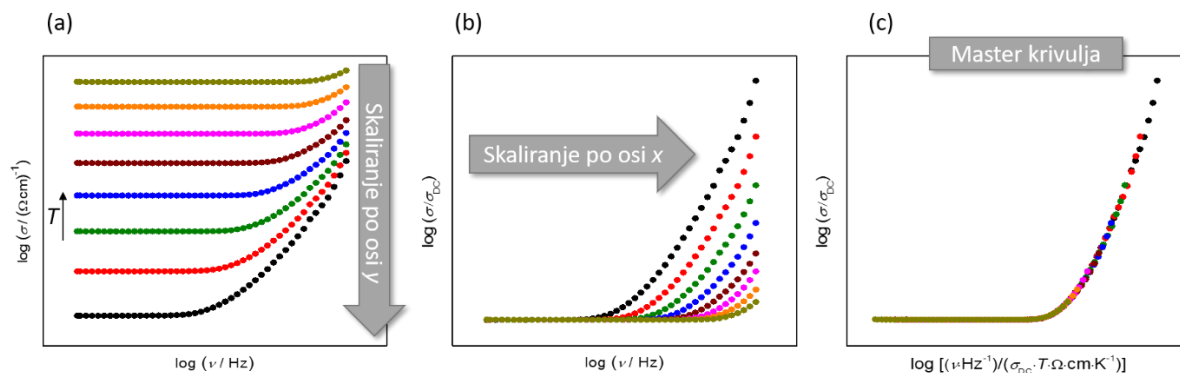
2.5.2. Analiza spektara električne provodnosti i dielektrične permitivnosti

Analiza spektara električne provodnosti podrazumijeva ispitivanje svojstava DC i AC provodnosti. DC provodnost najčešće se analizira u vidu ovisnosti o temperaturi ili sastavu. S druge strane, čest pristup u analizi frekvencijske ovisne provodnosti i permitivnosti temelji se na postupcima skaliranja njihovih spektara. Ovim se postupcima koji ne uključuju model („model-free“) dobiva informacija o promjeni dinamike nositelja naboja s temperaturom ili sastavom. Drugi pristup analizi je modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti iz kojeg se kvantitativno određuju parametri za opisivanje gibanja nositelja naboja na mikroskopskoj i makroskopskoj razini.

2.5.2.1. „Model-free“ skaliranje spektara provodnosti

Skaliranje spektara provodnosti postupak je kojim se pojedinačne izoterme provodnosti pokušavaju superponirati na zajedničku *master* krivulju koristeći odgovarajuće pomake po osi

x i y (slika 29). Ukoliko je skaliranje uspješno, potvrđuje se načelo vremensko-temperaturnog preklapanja (engl. *time-temperature superposition, TTS*) što znači da se mehanizam vodljivosti proučavanog materijala ne mijenja s temperaturom.



Slika 29. Postupak skaliranja spektara provodnosti (a) po osi y , (b) po osi x . (c) Uspješno konstruirana *master* krivulja provodnosti.

Općeniti matematički izraz za skaliranje provodnosti dan je Taylor-Isardovom relacijom^{89,90}:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = F\left(C \frac{\nu}{\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (37)$$

pri čemu je σ' realna provodnost, ν frekvencija, T temperatura, a C faktor pomaka. Faktor skaliranja osi y uvijek je σ_{DC} , dok faktor skaliranja osi x ovisi o odabiru parametra C . Ovisno o postupku skaliranja, C može uključivati različite vrijednosti poput temperature^{93,94}, gustoće broja nositelja naboja⁹⁵, dielektrične konstante⁹⁶ itd. U ovoj disertaciji primijenjena su dva postupka skaliranja:

- (a) Summerfieldovo skaliranje^{93,94} u kojem je konstanta C jednaka vrijednosti $1/T$ pa se prema jednadžbi (37) skaliranje provodnosti prikazuje kao ovisnost:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = F\left(\frac{\nu}{T \sigma_{DC}(T)}\right) \quad (38)$$

- (b) Sidebottomovo skaliranje⁹⁶ u kojem je konstanta C jednaka umnošku permitivnosti vakuumu, ϵ_0 , i dielektrične snage, $\Delta\epsilon$, a skaliranje se provodi prema izrazu:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = F\left(\frac{\epsilon_0 \Delta\epsilon \nu}{\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (39)$$

U oba postupka, os y spektra provodnosti skalira se faktorom σ_{DC} , dok se os x u slučaju Summerfieldovog postupka, skalira faktorom $T\sigma_{DC}$. Kako su DC provodnost i difuzija naboja u staklima povezane Nernst-Einsteinovom jednadžbom, Summerfieldovo skaliranje smatra se skaliranjem mobilnosti nositelja naboja. Iz toga slijedi da je u slučaju uspješne konstrukcije *master* krivulje jedina uloga temperature ubrzati ili usporiti gibanje nositelja naboja (grijanjem ili hlađenjem). Summerfieldovo skaliranje se najčešće pokazalo valjanim u slučaju oksidnih stakala s jednom vrstom nositelja naboja, bilo iona ili polarona.^{75,97} S druge strane, u slučaju stakala s miješanim doprinosima ionske i polaronske vodljivosti postoji mogućnost odstupanja od Summerfieldovog skaliranja zbog različite termičke aktivacije skokova iona odnosno polarona.⁷⁵ Iako su rijetka, odstupanja kod čistih ionski ili polaronski vodljivih stakala uglavnom se povezuju sa strukturnim karakteristikama zbog kojih dolazi do promjene gustoće broja nositelja naboja i/ili broja vodljivih puteva s temperaturom. U tom se slučaju primjenjuje Sidebottomovo skaliranje koje kao faktor pomaka uzima u obzir vrijednost dielektrične snage. Budući da je dielektrična snaga posljedica relaksacije nositelja naboja, ona *a priori* uključuje promjenu gustoće broja i prostornog doseg nositelja naboja.⁹⁶ Zbog toga se ovo skaliranje smatra univerzalnim te vrijedi u svim slučajevima kada se oblik spektra provodnosti ne mijenja s temperaturom.

Osim skaliranja spektara provodnosti po temperaturi, uspješno konstruirane *master* krivulje za stakla različitog sastava mogu se dalje superponirati na zajedničku *super-master* krivulju. Ovim se postupkom pak dobiva uvid u promjene dinamike prijenosa naboja sa sastavom stakla.

Spektri permitivnosti skaliraju se na sličan način kao i spektri provodnosti.⁹⁸ Međutim, kako su kompleksna provodnost i permitivnost povezane Kramers-Kronig-ovom relacijom, pomoću koje se jedna veličina može izvesti iz druge⁹⁹, za očekivati su slična svojstva skaliranja njihovih spektara. Iz tog se razloga ovim postupcima najčešće analiziraju samo spektri električne provodnosti.

2.5.2.2. *MIGRATION* koncept modeliranja

MIGRATION konceptom⁵⁶ modeliraju se spektri provodnosti i permitivnosti s ciljem razumijevanja dinamike nositelja naboja u strukturno neuređenim materijalima poput stakla, polimernih elektrolita, talina itd. Model koristi jednostavnu fizikalnu sliku događaja do kojih dolazi uslijed skoka iona na susjedno mjesto (poglavlje 2.3.2.1.), a opisuje ih skup vremenski ovisnih funkcija. Vremenska ovisnost funkcija se Fourierovom transformacijom pretvara u

frekvencijsku ovisnost čime se generiraju modelne krivulje za opis eksperimentalnih spektara provodnosti i permitivnosti.

Temelj koncepta čine tri funkcije. Prva, korelacijska funkcija, $W(t)$, izražava vjerojatnost uspješnog skoka, a opisuje relaksaciju jedne čestice. Nakon skoka iona, kreće relaksacija mnogo čestica koju opisuje funkcija neusklađenosti $g(t)$. Funkcija predstavlja normalizirani dipolni moment odnosno mjeru dipolnog momenta koji nastaje nakon skoka središnjeg iona, a na koji reagiraju susjedni pokretljivi ioni. Vrijednost funkcije $g(t)$, odnosno dipolni moment, s vremenom opada što se opisuje trećom funkcijom $N(t)$ koja uzima u obzir broj pokretljivih iona koji reagiraju na nastali dipolni moment. Navedene su funkcije međusobno povezane sljedećim jednadžbama⁵⁶:

$$-\frac{\dot{W}(t)}{W(t)} = -B\dot{g}(t) \quad (40)$$

$$-\frac{\dot{g}(t)}{g(t)} = \Gamma_0 W(t) N(t) \quad (41)$$

$$N(t) - N(\infty) = [Bg(t)]^{K-1} \quad (42)$$

gdje je B konstanta proporcionalnosti relaksacije jedne i mnogo čestica, Γ_0 veličina koja opisuje brzinu elementarnih skokova, $N(\infty)$ broj najbližih susjednih atoma do „centralnog atoma“ i K veličina koja opisuje prirodu odgovora na preskok iona. Funkcija $W(t)$, dobivena rješavanjem navedenih jednadžbi, i kompleksna provodnost povezane su Fourierovom transformacijom iz čega slijedi da je:

$$\frac{\sigma^*(\omega)}{\sigma(\infty)} = 1 + \int_0^\infty \dot{W}(t) e^{i\omega t} dt \quad (43)$$

gdje je σ_{HF} visoko-frekvencijski *plateau* kojeg model predviđa.

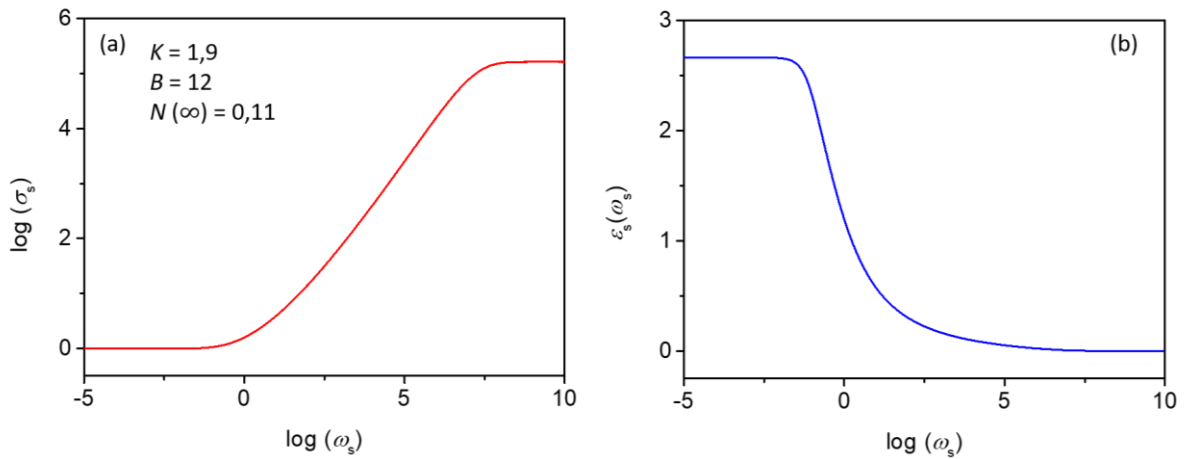
U analizi eksperimentalnih spektara MIGRATION konceptom koriste se *master* krivulje dobivene skaliranjem spektara provodnosti i permitivnosti. Skalirani izraz faktora vremenske korelacije prikazuje se kao $W_S(t_S) = \frac{W(t_S)}{W(\infty)}$, električne provodnosti kao $\sigma_S(\omega_S) = \frac{\sigma(\omega_S)}{\sigma_{DC}}$ te dielektrične permitivnosti kao $\varepsilon_S(\omega_S) = \left(\frac{\varepsilon_0 \omega_0}{\sigma_{DC}}\right) (\varepsilon(\omega_S) - \varepsilon(\infty))$. Skalirano vrijeme, t_S , i kutna frekvencija, ω_S , dani su izrazima $t_S = t\omega_0$ i $\omega_S = \omega/\omega_0$. Pri tome, kutna frekvencija početka disperzije, ω_0 (engl. *onset angular frequency*), označava početak frekvencijski ovisne provodnosti i opisuje brzinu uspješnih skokova. Iz jednadžbe (42) te navedenih skaliranih izraza slijedi da se spektar skalirane električne provodnosti može dobiti iz izraza:

$$\sigma_S(\omega_S) = 1 + \omega_S \int_0^{\infty} (W_S(t_S) - 1) \sin(\omega_S t_S) dt_S \quad (44)$$

a spektar skalirane dielektrične permitivnosti iz izraza:

$$\varepsilon_S(\omega_S) = \int_0^{\infty} (W_S(t_S) - 1) \cos(\omega_S t_S) dt_S \quad (45)$$

Spektri električne provodnosti i dielektrične permitivnosti generirani primjenom navedenih jednadžbi modelne su krivulje pomoću kojih se opisuju eksperimentalni spektri, slika 30.



Slika 30. Modelne krivulje spektra (a) provodnosti i (b) permitivnosti dobivene MIGRATION konceptom.

Prednost modeliranja u odnosu na „model-free“ postupke je to što daje kvantitativne podatke koji se mogu povezati s dinamikom iona u staklima. Parametri koji se dobiju opisivanjem eksperimentalnih spektra su K , B i $N(\infty)$. Parametar K određuje oblik spektra provodnosti posebice oko točke prelaska iz DC u AC režim provodnosti te se povezuje s lakoćom prijenosa nositelja naboja. Primjerice, u talinama i otopinama gdje je prijenos naboja relativno brz, parametar K najčešće iznosi 1, dok u slučaju staklenih elektrolita iznosi oko 2. Parametar B govori o širini disperzije odnosno vrijednosti visoko-frekvencijskog *plateau-a* koji model pretpostavlja, a $N(\infty)$ o broju najbližih atoma koji odgovaraju na nastali dipolni moment. Još jedna od bitnih veličina koja se dobije modeliranjem MIGRATION konceptom je prostorni doseg lokaliziranih skokova iona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$, definiran kao¹⁰⁰:

$$\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5} = \frac{6k_B \sigma_{DC} T}{N_v q^2} \cdot \frac{\varepsilon_S(0)}{\omega_0} \quad (46)$$

gdje je $\varepsilon_S(0)$ skalirani nisko-frekvencijski *plateau* u modelnoj krivulji permitivnosti.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava stakla

U ovom radu pripravljeno je šest serija stakala: (a) dvije serije binarnih fosfatnih stakala s WO_3 odnosno MoO_3 , (b) dvije serije ternarnih litijevih fosfatnih stakala s WO_3 odnosno MoO_3 i (c) dvije serije ternarnih natrijevih fosfatnih stakala s WO_3 odnosno MoO_3 . Stakla su pripravljena klasičnom metodom naglog hlađenja taline (engl. *melt-quenching*) za čiju su pripravu korištene komercijalno dostupne kemikalije analitičke čistoće:

- H_3PO_4 (85 % vodena otopina, PENTA)
- WO_3 (Sigma-Aldrich)
- MoO_3 (Sigma-Aldrich)
- Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich)
- Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich)

3.1.1. Priprava binarnih volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala

Serije stakala, $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %, pripravljene su iz željenih omjera polaznih spojeva H_3PO_4 te WO_3 odnosno MoO_3 . Smjesa homogeniziranih početnih spojeva najprije je kalcinirana polaganim zagrijavanjem do 600 °C te držana dva sata na toj temperaturi kako bi se uklonio višak vode. Smjesa je potom taljena na zraku u platinskim lončićima na temperaturi između 1300 i 1450 °C nakon čega je izlivena u prethodno zagrijani grafitni kalup (na temperaturi ispod T_g) i ostavljena da se ohladi do sobne temperature. Nakon određivanja točne vrijednosti temperature staklišta, uzorci su dodatno popušteni (eng. *annealing*) na temperaturi od 5 °C ispod temperature staklišta u trajanju od 2 sata.

Difrakcijom rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) utvrđena je amorfnost strukture svih stakala osim $81\text{WO}_3-19\text{P}_2\text{O}_5$ (% množinskog udjela) koje je pokazalo tragove djelomične kristalizacije. Točan sastav određen je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) opremljenim energijskom disperzivnom spektroskopijom (EDS) te je prikazan u tablici 2.

Pripravljena stakla su tamnoplave boje te su u radu označena prema sastavu odnosno množinskom udjelu oksida prijelaznog metala. Primjerice, oznaka W-61 odgovara staklu sastava $61\text{WO}_3-39\text{P}_2\text{O}_5$ (% množinskog udjela).

Tablica 2. Ciljani i točni (u zagradi) sastav fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 .

Staklo	Ciljani (točni) sastav / % množinskog udjela	
	WO_3	P_2O_5
W-50	40 (49,8)	60 (50,2)
W-61	50 (61,3)	50 (38,7)
W-66	60 (66,4)	40 (33,6)
W-71	70 (70,7)	30 (29,3)
W-81*	80 (81,3)	20 (18,7)
	MoO_3	P_2O_5
Mo-49	40 (49,1)	60 (50,9)
Mo-57	50 (56,9)	50 (43,1)
Mo-61	60 (60,9)	40 (39,1)
Mo-70	70 (69,8)	30 (30,2)
Mo-80	80 (80,2)	20 (19,8)

*Djelomično kristalizirani uzorak

3.1.2. Priprava ternarnih volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala s litijevim i natrijevim oksidom

Serije stakala, $x\text{WO}_3/\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{WO}_3/\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %, pripravljene su iz željenih omjera polaznih spojeva $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, H_3PO_4 te WO_3 odnosno MoO_3 . Smjesa homogeniziranih početnih spojeva najprije je kalcinirana polaganim zagrijavanjem do 600 °C te držana dva sata na toj temperaturi kako bi se uklonio višak vode. Smjesa je potom taljena u prekrivenim platinskim lončićima na temperaturi između 800 i 1300 °C nakon čega je izlivena u prethodno zagrijani grafitni kalup (na temperaturi ispod T_g) i ostavljena da se ohladi do sobne temperature. Uzorci sastava $50\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-10\text{P}_2\text{O}_5$ i $50\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-10\text{P}_2\text{O}_5$ su nakon prvog izlijevanja kristalizirali zbog čega su ponovno taljeni i hlađeni sve dok se nije dobilo homogeno staklo. Nakon određivanja točne vrijednosti temperature staklišta uzorci su dodatno popušteni (eng. *annealing*) na temperaturi od 5 °C ispod temperature staklišta u trajanju od 2 sata.

PXRD analiza utvrdila je amorfnost strukture svih stakala osim $50\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-10\text{P}_2\text{O}_5$ stakla koje je djelomično kristaliziralo. Analiza sastava litijevih fosfatnih stakala koja sadrže od $0-20$ % množinskih udjela WO_3 te od $0-30$ % množinskih udjela MoO_3 provedena je metodom spektroskopije elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (engl. *time-of-flight elastic recoil detection analysis*, ToF-ERDA) prilikom čega je utvrđeno odstupanje od željenog sastava od maksimalno ± 4 % množinskog udjela (tablica 3). Sastav pripremljenih $\text{WO}_3/\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ stakala određen je SEM-EDS metodom. Odstupanje točnog od

ciljanog udjela Na_2O iznosilo je ± 2 % množinskog udjela, a udjela WO_3 , MoO_3 i P_2O_5 ± 3 % množinskog udjela (tablica 4). Budući da odstupanja u ternarnim serijama nisu značajna, u nastavku doktorske disertacije korišteni su množinski udjeli ciljanog sastava za ove serije stakala. Također, stakla su označena prema ciljanom sastavu, odnosno množinskom udjelu oksida prijelaznog metala, pa tako primjerice oznaka 40W–NaP odgovara staklu ciljanog sastava $40\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}20\text{P}_2\text{O}_5$ (% množinskog udjela).

Boja priređenih stakala ovisi o vrsti i udjelu oksida prijelaznog metala pa je tako natrijevo fosfatno staklo bez oksida prijelaznih metala bezbojno, dok se dodatkom MoO_3 boja mijenja od svijetlo zelene do smeđe te potom do svijetlo smeđe. U slučaju dodatka WO_3 prati se promjena boje od plave do svijetlo zelene. Litijevo fosfatno staklo bez oksida prijelaznih metala također je bezbojno, dok se dodatkom MoO_3 boja mijenja od svijetlo zelene do tamno zelene, a u slučaju dodatka WO_3 od plave do tamnoplave.

Tablica 3. Ciljani i točni (u zagradi) sastav litijevih fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 .

Staklo	Ciljani (točni) sastav / % množinskog udjela		
	Li_2O	WO_3	P_2O_5
LiP	40 (43,2)	0	60 (56,8)
10W–LiP	40 (41,7)	10 (8,1)	50 (50,1)
20W–LiP	40 (41,6)	20 (16,3)	40 (42,0)
30W–LiP	40	30	30
40W–LiP	40	40	20
50W–LiP	40	50	10
	Li_2O	MoO_3	P_2O_5
LiP	40 (43,2)	0	60 (56,8)
10Mo–LiP	40 (43,6)	10 (9,2)	50 (47,2)
20Mo–LiP	40 (41,4)	20 (20,8)	40 (37,8)
30Mo–LiP	40 (40,7)	30 (29,0)	30 (30,3)
40Mo–LiP	40	40	20
50Mo–LiP	40	50	10

Tablica 4. Ciljani i točni (u zagradi) sastav natrijevih fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 .

Staklo	Ciljani (točni) sastav / % množinskog udjela		
	Na_2O	WO_3	P_2O_5
NaP	40 (39,9)	0	60 (60,1)
10W–NaP	40 (39,3)	10 (11,9)	50 (48,8)
20W–NaP	40 (39,2)	20 (22,2)	40 (38,6)
30W–NaP	40 (38,4)	30 (33,1)	30 (28,5)
40W–NaP	40 (39,1)	40 (42,3)	20 (18,6)
50W–NaP	40 (39,3)	50 (51,8)	10 (8,9)
	Na_2O	MoO_3	P_2O_5
NaP	40 (39,9)	0	60 (60,1)
10Mo–NaP	40 (39,8)	10 (9,3)	50 (50,9)
20Mo–NaP	40 (39,5)	20 (19,0)	40 (41,5)
30Mo–NaP	40 (39,4)	30 (28,4)	30 (32,2)
40Mo–NaP	40 (39,8)	40 (38,4)	20 (21,58)
50Mo–NaP*	40 (39,8)	50 (48,2)	10 (12,0)

*Djelomično kristalizirani uzorak

3.2. Gustoća i molarni volumen

Gustoća, ρ , svih stakala određena je Arhimedovom metodom u toluenu, a molarni volumen, V_M , izračunat je prema formuli $V_M = M/\rho$, gdje je M prosječna molarna masa stakla.

3.3. Termička analiza

Temperature staklišta, T_g , binarnih i ternarnih serija stakala s litijevim oksidom određene su metodom dilatometrije na monolitnim („bulk“) uzorcima veličine $5 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$ koristeći termomehanički analizator TMA 402 F3 (Netzsch) u inertnoj atmosferi dušika pri brzini grijanja od $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Ternarna stakla s natrijevim oksidom mjerena su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom na $\sim 100 \text{ mg}$ praškastog uzorka pomoću DTA 404 PC (Netzsch) uređaja. U ovom je slučaju korišten DSC način snimanja s brzinom zagrijavanja od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ te u temperaturnom intervalu od 30-1000 $^\circ\text{C}$.

3.4. Određivanje oksidacijskih stanja iona prijelaznih metala

Elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR) određeni su udjeli iona molibdena i volframa u različitim oksidacijskim stanjima. EPR spektri praškastih uzoraka snimljeni su na

sobnoj temperaturi korištenjem X-band ESR 221 Magnettech spektrometra fiksne frekvencije od ~9,5 GHz te mikrovalnog zračenja snage 10 mW. Iz dobivenih spektara izračunati su udjeli W^{5+}/W_{uk} i Mo^{5+}/Mo_{uk} pomoću Mn^{2+} standarda za određivanje koncentracije spinova u uzorcima.

3.5. Strukturna analiza

3.5.1. Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri stakala snimljeni su pri sobnoj temperaturi u području od 1500-200 cm^{-1} koristeći DXR Thermo Scientific Ramanov spektrometar s Nd:YAG laserskim zračenjem valne duljine pobude od 523 nm. Dobiveni spektri analizirani su u programu OriginPro 9.0.0. korištenjem alata *Peak Analyzer*¹⁰¹. U ovom programu napravljena je dekonvolucija spektara nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpce Gaussovom funkcijom.

3.5.2. ^{31}P MAS-NMR spektroskopija

^{31}P MAS-NMR spektri svih stakala snimljeni su Bruker AVANCE II spektrometrom pri magnetskom polju od 9,4 T i frekvenciji od 162,9 MHz. Praškasti uzorci stakala (~300 mg) mjereni su u cjevčici promjera 4 mm na frekvenciji vrtnje od 10 kHz s vremenom trajanja pulsa od 1,2 ms. Pulsevi su primijenjeni 16 puta uz relaksacijsko vrijeme odgode od 100 s. U slučaju binarnih fosfatnih stakala korištena je frekvencija vrtnje od 12,5 kHz s vremenom trajanja pulsa od 1,5 ms. Zbog prisutnosti paramagnetskih vrsta W^{5+} i Mo^{5+} korišteno je relaksacijsko vrijeme odgode od 5-15 sekundi. NMR spektri analizirani su koristeći program *DMfit*¹⁰² u kojem je napravljena njihova dekonvolucija.

3.6. Impedancijska spektroskopija

Za potrebe električnih mjerenja, uzorci stakala pripremljeni su u obliku tankih pločica promjera ~10 mm i debljine ~1 mm. Na obje strane uzoraka nanesen je tanki sloj zlata promjera 6 mm pomoću magnetrona Sputter Coater SC7620. Uzorak je potom postavljen u ćeliju za električna mjerenja između dvije elektrode.

Sustav za provođenje električnih mjerenja metodom impedancijske spektroskopije prikazan je na slici 31, a sastoji se od sljedećih komponenti: (a) analizatora koji mjeri realni i imaginarni

dio kompleksne impedancije (Novocontrol Alpha-AN dielektrični spektrometar), (b) ćelije s uzorkom, (c) kriostata i uređaja za kontrolu temperature (Novocontrol Novocool) i (d) računala sa softverskim paketom za kontrolu i analizu podataka (Novocontrol WinDETA 5.65.¹⁰³).



Sustav za impedancijsku spektroskopiju

Dio ćelije s uzorkom

Slika 31. Fotografija sustava za impedancijsku spektroskopiju u Laboratoriju za funkcionalne materijale na Institutu Ruđer Bošković te dijela ćelije s uzorkom između dviju elektroda.

Uzorci stakala mjereni su u atmosferi dušika u frekventijskom području od 10^{-2} do 10^6 Hz te u temperaturnom području od -90 °C do 250 °C s korakom od 30 °C ($\pm 0,2$ °C). Mjerenja su provedena na način da je pri svakoj temperaturi izmjereno cijelo frekventijsko područje. Iz dobivene vrijednosti kompleksne impedancije, Z^* , i geometrije uzorka, softverskim programom Novocontrol WinDETA 5.65., izračunate su vrijednosti električne provodnosti, σ^* , i dielektrične permitivnosti, ϵ^* , te analizirane u programu OriginPro 9.0.0¹⁰¹. Eksperimentalni spektri kompleksne impedancije određenih uzoraka analizirani su modeliranjem ekvivalentnim krugom korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata (engl. *Complex non-linear least square*, CNLS) pomoću komercijalno dostupnog programa Z-View¹⁰⁴. Modeliranjem su dobivene vrijednosti otpora uzorka na određenoj temperaturi, R , potrebne za izračunavanje vrijednost istosmjerne provodnosti, σ_{DC} . Spektri električne provodnosti i permitivnosti analizirani su „model-free“ postupcima skaliranja i MIGRATION konceptom modeliranja.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U poglavlju *rezultati i rasprava* najprije će biti riječ o binarnoj seriji fosfatnih stakala s volframovim(VI) i molibdenovim(VI) oksidom prilikom čega će biti prikazani i analizirani rezultati termičkih, strukturnih i električnih svojstava. Ova stakla čine temelj za razumijevanje ternarnih serija fosfatnih stakala koja uz WO_3 i MoO_3 sadrže litijev odnosno natrijev oksid. Termička, strukturna i električna svojstva ternarnih serija će potom biti dana u poglavljjima koja se odnose na stakla s Li_2O te Na_2O .

4.1. Binarna serija fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3

4.1.1. Termička svojstva stakala i oksidacijska stanja volframovih i molibdenovih iona

Množinski O/P omjer, gustoća, molarni volumen, temperatura staklišta i udio $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ odnosno $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ za fosfatna stakla binarne serije prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Množinski O/P omjer, gustoća, ρ , molarni volumen, V_m , temperatura staklišta, T_g , i udio $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ (%) odnosno $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ (%) za stakla iz serija $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %.

Staklo	O/P omjer	ρ (g cm^{-3}) $\pm 0,02$	V_m ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$) ± 2	$\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ (%)
W-50	4,0	4,02	44,3	680	1,9
W-61	4,8	4,55	41,1	662	0,2
W-66	5,4	4,75	41,2	760	1,0
W-71	6,2	5,00	41,0	721	0,5
W-81	8,9	5,68	37,7	735	0,5
					$\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ (%)
Mo-49	3,9	3,02	47,3	495	26,5
Mo-57	4,5	3,17	45,1	585	22,8
Mo-61	4,8	3,24	44,2	505	15,5
Mo-70	6,0	3,32	43,2	431	3,4
Mo-80	8,5	3,57	40,2	382	0,5

Iz tablice 5 se može vidjeti kako je za istraživana stakla $\text{O/P} \geq 3,9$. Povećanjem udjela WO_3 raste do 8,9 za W-81 staklo, a povećanjem udjela MoO_3 do 8,5 za Mo-80 staklo. Iz toga

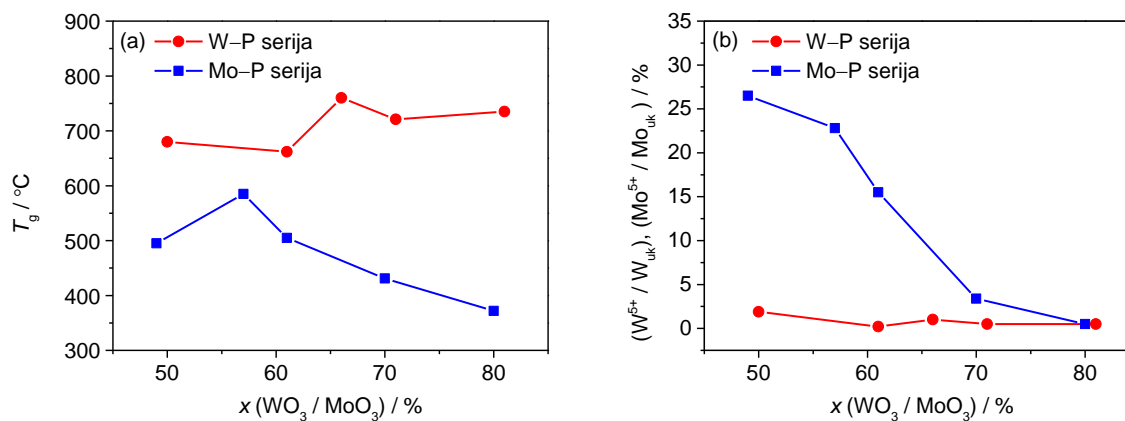
proizlazi da je fosfatna mreža u ovim staklima izrazito depolimerizirana s dominantnim ortofosfatnim jedinicama.

Gustoća stakala obje serije linearno raste dodatkom WO_3 i MoO_3 što je posljedica zamjene P_2O_5 ($M = 141,94 \text{ g mol}^{-1}$) manje molarne mase s WO_3 ($M = 231,84 \text{ g mol}^{-1}$) i MoO_3 ($M = 143,95 \text{ g mol}^{-1}$) veće molarne mase. Također, zbog veće molarne mase, stakla koja sadrže WO_3 imaju veću gustoću od stakala koja sadrže MoO_3 . S druge strane, molarni volumen monotono pada kako se veći broj kisikovih atoma u fosforovom oksidu zamjenjuje s manjim brojem kisikovih atoma u volframovom odnosno molibdenovom oksidu. Zbog relativno sličnog ionskog radijusa, 59 pm za Mo^{6+} i 60 pm za W^{6+} , uočavaju se slične vrijednosti molarnog volumena u obje serije stakala.

Na slici 32 prikazana je ovisnosti temperature staklišta i omjera $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ odnosno $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ o dodatku WO_3 i MoO_3 u fosfatno staklo. Poznato je da promjene u temperaturi staklišta mogu ukazati na promjene u strukturnoj mreži stakla budući da T_g ovisi o jačini veza, stupnju povezanosti strukturnih jedinica koji tvore mrežu te gustoći pakiranja kisikovih atoma. Početni porast T_g vrijednosti od 495 do 585 °C s dodatkom MoO_3 od $x = 49\text{-}57\%$ posljedica je većeg stupnja povezanosti molibdenovih i fosfatnih jedinica u strukturi. Daljnjim dodatkom oksida od $x = 61\text{-}80\%$ smanjuje se broj jakih P–O veza (599 kJ/mol^{105}), a povećava broj slabijih Mo–O veza (502 kJ/mol^{105}) zbog čega T_g vrijednosti padaju od 505 do 382 °C. Nasuprot tome, razlike u termičkim svojstvima stakala koja sadrže WO_3 u množinskim udjelima od 50 do 81 % su manje i variraju unutar 100 °C. U ovom je slučaju promjena T_g vrijednosti posljedica kompetitivnih učinaka: (i) zamjene slabijih P–O veza s jačim W–O vezama (720 kJ/mol^{105}) zbog čega T_g raste te (ii) dominantnog povezivanja WO_6 jedinica u klastere odnosno smanjenja povezanosti dvaju oksida zbog čega T_g pada. Prema trendu vidljivom na slici 32a, može se reći da T_g vrijednosti u $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ seriji stakala pokazuju blagi porast što znači da stvaranje jakih W–O–W veza najvećim dijelom utječe na temperaturu staklišta. Ukoliko se usporede dvije serije, veća gustoća i viša temperatura staklišta volframovih fosfatnih stakala, u odnosu na molibdenova, ukazuje na gušću, čvršću i termički stabilniju strukturu.

Kao što je opisano u poglavlju 2.3.1., jedan od parametara koji utječe na električnu provodnost stakala koja sadrže okside prijelaznih metala je udio metalnih iona u nižem oksidacijskom stanju. Iz tablice 5 i slike 32b može se vidjeti kako su vrijednosti $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ u volframovim fosfatnim staklima vrlo niske (1,9-0,5 %), dok su u molibdenovim fosfatnim staklima vrijednosti $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ više te padaju s povećanjem udjela MoO_3 od 26,5 % za Mo–49

staklo do 0,5 % za Mo–80 staklo. Navedena razlika posljedica je manjeg redoks potencijala volframa u odnosu na molibden zbog čega tijekom procesa taljenja nastaje manje W^{5+} od Mo^{5+} iona. Iz rezultata EPR-a se može zaključiti kako je dominantno oksidacijsko stanje volframa i molibdena u ovim stakalima +VI.



Slika 32. Ovisnost (a) temperature staklišta, T_g , i (b) omjera W^{5+}/W_{uk} odnosno Mo^{5+}/Mo_{uk} o množinskom udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $xWO_3-(100-x)P_2O_5$ i $xMoO_3(100-x)P_2O_5$, $x = 49-81$ %.

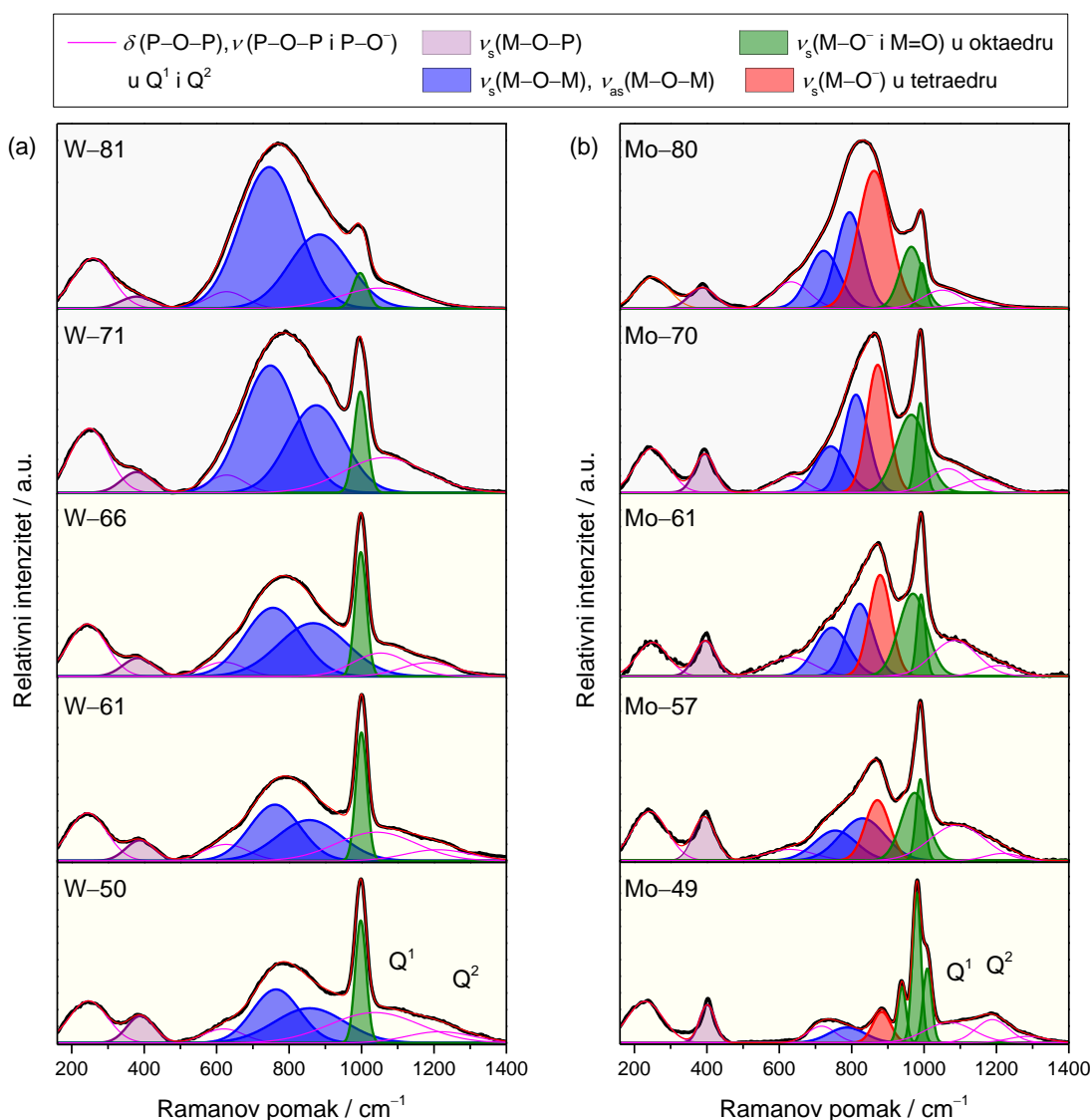
4.1.2. Strukturna svojstva

4.1.2.1. Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala te vrpce dobivene dekonvolucijom spektara nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju Gaussovom funkcijom prikazani su na slici 33. Eksperimentalni spektri (crna linija) analizirani su tako da je odabran najmanji broj vrpce čijim se zbrojem dobije spektar koji najbolje odgovara eksperimentalnom spektru (crvena linija). Prema slici 33 vidljivo je dobro poklapanje eksperimentalnih spektara te spektara dobivenih dekonvolucijom. Točni položaji vrpce te odgovarajući vibracijski modovi određeni na temelju literaturnih podataka^{14,22,24–27,106} prikazani su u tablici D1 i D2.

Spektri se sastoje od širokih difuznih vrpce koje se međusobno preklapaju što ukazuje na amorfnost strukture. Zbog jačeg raspršenja zračenja, u spektrima su dominantna istezanja metal-kisik veza. U seriji stakala sastava $xWO_3-(100-x)P_2O_5$, pri nižim udjelima WO_3 ($x \leq 66$ %) prisutna je intenzivna vrpca oko $998-1000 \text{ cm}^{-1}$ koja odgovara istezanju terminalnih

W=O odnosno W-O⁻ veza u WO₆ oktaedru, ν_s (W-O⁻ i W=O)_{okt} (slika 33a).^{26,106} Uz njih su prisutne široke i manje intenzivnije vrpce u području 750-880 cm⁻¹, a pripadaju simetričnom, ν_s (W-O-W), i asimetričnom, ν_{as} (W-O-W), istežanju W-O-W veze.^{26,106} Zbog manje energije vibracije simetričnog istežanja M-O-M veza, ova se vrpca pojavljuje pri nižim valnim brojevima u odnosu na vrpca asimetričnog istežanja. Povećanjem udjela WO₃, vrpce istežanja premošćujućih kisikovih atoma u W-O-W vezama postaju sve šire i intenzivnije te pri višim udjelima ($x \geq 71$ %) nadvladaju nad vrpcama istežanja terminalnih kisikovih atoma. Ovakav razvoj Ramanovih spektara ukazuje na postupno povezivanje WO₆ oktaedra u klastere odnosno stvaranje trodimenzijske mreže povezane W-O-W vezama. Dodatna naznaka klasteriranja uočava se u padu intenziteta vrpce na 381 cm⁻¹ s povećanjem udjela WO₃ koja odgovara vibraciji W-O-P veze, ν_s (W-O-P), i upućuje na smanjenje povezanosti WO₆ oktaedara i fosfatne mreže.^{22,26} Iako su vrpce vibracija veza fosfatnih skupina uglavnom prekrivene intenzivnim istežanjima metal-kisik veza, dekonvolucijom spektara može se dobiti uvid u razvoj fosfatne mreže. Prisutnost pirofosfatnih Q¹ i metafosfatnih Q² jedinica može se uočiti u spektrima fosfatnih stakala s x (WO₃) ≤ 66 %, prema vidljivim vrpcama istežanja P-O⁻ veza, ν (P-O⁻), pri 1037-1085 cm⁻¹ za Q¹ te pri 1218-1186 cm⁻¹ za Q².¹⁴ Iznad 66 % množinskog udjela WO₃, prisutna je samo vrpca istežanja pirofosfata pri 1064-1052 cm⁻¹ što ukazuje na depolimerizaciju metafosfatnih lanaca. Iz O/P omjera stakala može se pretpostaviti kako se depolimerizacija fosfatne mreže odvija do ortofosfatnih jedinica. Međutim, istežanje P-O⁻ veza u Q⁰, koje se tipično pojavljuje oko 1000 cm⁻¹, u Ramanovim spektrima nije moguće opaziti budući da je prekriveno intenzivnim vrpcama vibracija metal-kisik veza. Vibracije savijanja P-O-P veza, δ (P-O-P), prisutne su pri ≈620 i ≈250 cm⁻¹.



Slika 33. Ramanovi spektri serija stakala (a) $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %.

U seriji stakala sastava $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, dodatkom MoO_3 spektri pokazuju nešto drugačiju promjenu u strukturnoj mreži u odnosu na $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ seriju stakala (slika 33b). Najintenzivnija vrpca istezanja pri $980-994\text{ cm}^{-1}$ zajedno s vrpcom pri $939-965\text{ cm}^{-1}$ (te ramenom na 1012 cm^{-1} u spektru Mo-49 stakla) odgovara istezanjima terminalnih Mo-O^- i Mo=O veza u MoO_6 oktaedru, $\nu_s(\text{Mo-O}^- \text{ i } \text{Mo=O})_{\text{okt.}}$ ²⁵ Za razliku od stakala koja sadrže WO_3 , u spektrima stakala s MoO_3 pojavljuje se dodatna vrpca istezanja na $883-862\text{ cm}^{-1}$ povezana s vibracijama Mo-O^- veza u MoO_4 tetraedru, $\nu_s(\text{Mo-O}^-)_{\text{tet.}}$ ²⁵ Povećanjem udjela MoO_3 ,

intenzitet vrpce $\nu_s(\text{Mo-O}^- \text{ i Mo=O})_{\text{okt}}$ se smanjuje dok $\nu_s(\text{Mo-O}^-)_{\text{tet}}$ raste što upućuje na promjenu koordinacije molibdena iz MoO_6 oktaedra u MoO_4 tetraedar. Najznačajnija razlika dviju serija odražava se u intenzitetu vrpce istezanja M-O-M veza. Vrpce karakteristične za simetrično i asimetrično istezanje Mo-O-Mo veze u rasponu od $723\text{-}830\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{Mo-O-Mo})$ i $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O-Mo})$, su slabijeg intenziteta u odnosu na W-O-W veze u volframovim fosfatnim staklima. Intenzitet ovih vrpce se također povećava dodatkom MoO_3 , međutim povećanje je manje izraženo nego u $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ seriji stakala. S druge strane, vrpca pri $\approx 395\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara vibraciji Mo-O-P veza, $\nu_s(\text{Mo-O-P})$, intenzivna je kroz cijelu seriju stakala što ukazuje na progresivno povezivanje MoO_6 i MoO_4 poliedara s fosfatnim jedinicama.

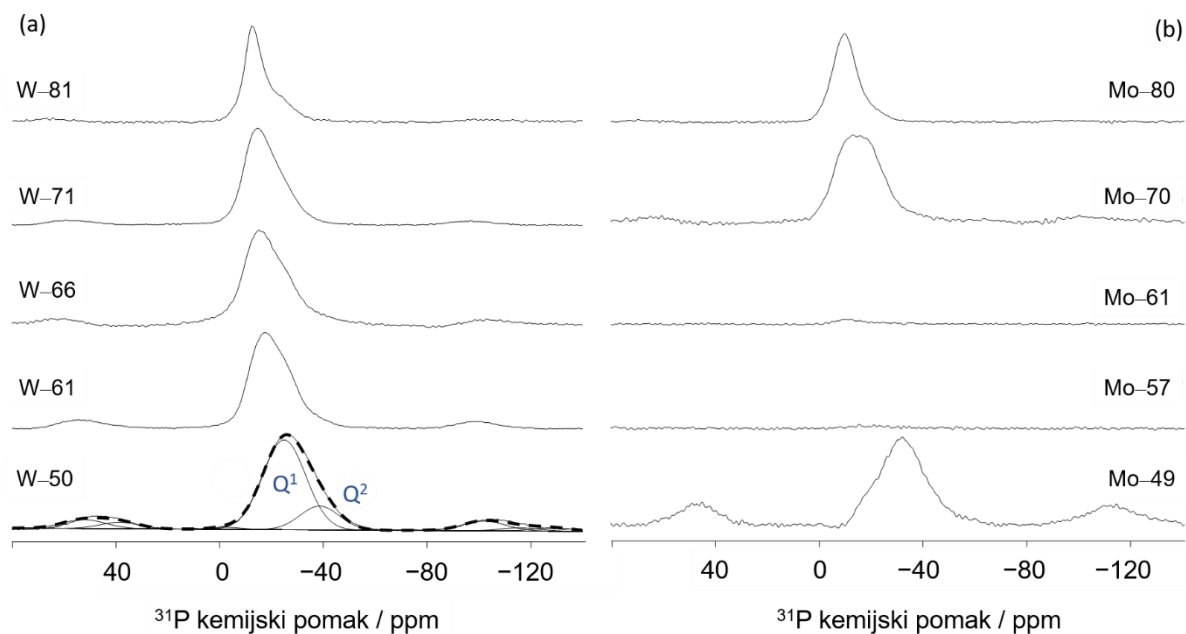
Unatoč razlikama, dvije serije stakala pokazuju i određene sličnosti u strukturi. Prvo, dodatak MoO_3 kao i WO_3 uzrokuje depolimerizaciju metafosfatnih lanaca tj. smanjenje intenziteta vrpce $\nu(\text{P-O}^-)$ u Q^2 pri $1189\text{-}1149\text{ cm}^{-1}$, te povećanje intenziteta vrpce $\nu(\text{P-O}^-)$ u Q^1 pri $1093\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. Vibracije savijanja P-O-P veza, $\delta(\text{P-O-P})$, prisutne su pri ≈ 625 i $\approx 250\text{ cm}^{-1}$, osim u Mo-49 staklu gdje vrpca pri 717 cm^{-1} odgovara simetričnom istezanju P-O-P veza u Q^1 , $\nu_s(\text{P-O-P})$. Drugo, u Ramanovim spektrima stakala za $x(\text{WO}_3) \leq 66\%$ i $x(\text{MoO}_3) \leq 61\%$ dominiraju intenzivne vrpce istezanja terminalnih M-O kisikovih atoma u oktaedrima (spektri označeni svijetlo-žutom bojom na slici 33). Međutim, za veće udjele MoO_3 i WO_3 , vrpce koje odgovaraju istezanju premošćujućih kisikovih atoma u M-O-M vezama počinju dominirati nad vrpcama istezanja terminalnih kisikovih atoma (spektri označeni svijetlo-sivom bojom na slici 33). U nastavku doktorske disertacije, ovaj će se omjer terminalnih i premošćujućih kisikovih atoma, kao i klasteriranje WO_6 oktaedara te međusobno povezivanje molibdenovih i fosfatnih jedinica, pokazati ključnim čimbenicima u određivanju električne vodljivosti ovih stakala (poglavlje 4.1.3.).

4.1.2.2. ^{31}P MAS-NMR spektroskopija

Strukturne promjene nastale dodatkom volframova(VI) oksida te molibdenova(VI) oksida u fosfatno staklo istražene su ^{31}P MAS-NMR spektroskopijom. Na slici 34 prikazani su NMR spektri obje serije binarnih stakala. Spektri fosfatnih stakala s WO_3 sadrže široke signale tipične za amorfnu strukturu osim spektra W-81 stakla koji zbog djelomične kristalizacije uzorka pokazuje nešto uži signal. S druge strane, spektri fosfatnih stakala s MoO_3 sadrže vrlo široke signale u slučaju Mo-49 i Mo-70 stakla te gotovo ravnu liniju u slučaju Mo-57 i Mo-61 stakla.

Poznato je da malena količina paramagnetskih vrsti skraćuje relaksacijsko vrijeme jezgri te se u slučaju korištenja kratkog relaksacijskog vremena odgode između primijenjenih pulseva može smanjiti njihov utjecaj na izgled spektara.¹⁰⁷ S druge strane, ukoliko je količina paramagnetskih vrsti visoka, dolazi do značajne interakcije paramagnetskih vrsti s jezgrama fosforovih atoma što može rezultirati proširenjem ili pak potpunim gubitkom signala. U slučaju istraživanih stakala, može se vidjeti kako je utjecaj paramagnetskih vrsti u spektrima stakala koja sadrže MoO_3 značajno jači nego u spektrima stakala s WO_3 . Ovaj je rezultat u skladu s rezultatima EPR-a (tablica 5) koji ukazuju na veću količinu Mo^{5+} iona u odnosu na W^{5+} ione. Posebice visok udio $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ za stakla od $x(\text{MoO}_3) = 49\text{-}70\%$ odražava se u malom mjerenom signalu (mali odnos signal-šum), proširenju te gubitku signala u ^{31}P MAS-NMR spektrima što onemogućava njihovu analizu.

S druge strane, u spektru W-50 stakla vidljiva su dva signala, pri $-24,7$ i $-36,6$ ppm, koji se na temelju prethodnih istraživanja $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ ²⁹ i $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ ³⁰ stakala mogu pripisati Q^1 i Q^2 jedinicama. Povećanjem udjela WO_3 , oba signala pomiču se prema pozitivnim vrijednostima kemijskog pomaka ukazujući na postupnu depolimerizaciju fosfatne mreže. Uzimajući u obzir da je u ovim staklima $\text{O/P} \geq 4,0$ (tablica 5), prema čemu slijedi da bi struktura stakala trebala sadržavati izolirane Q^0 jedinice, pojava Q^1 i Q^2 vrsta ukazuje na prisutnost kisikovih atoma koji nisu vezani niti za jedan fosforov atom. U ovom se slučaju navedeni kisikovi atomi mogu povezati s istima u W-O-W vezama što je u skladu s rezultatima Ramanove spektroskopije koji pokazuju značajno klasteriranje WO_6 oktaedara.



Slika 34. ^{31}P MAS-NMR spektri serija stakala (a) $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %.

4.1.3. Električna i dielektrična svojstva

4.1.3.1. DC provodnost i parametri Austin-Mott-ove jednadžbe

Spektri realnog dijela električne provodnosti pri različitim temperaturama za odabrana stakla iz binarnih serija $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ stakala prikazani su na slici 35, a tipični su i za ostala stakla u ovim serijama. Spektri pokazuju karakteristična svojstva polaronski vodljivih stakala s dva različita područja:

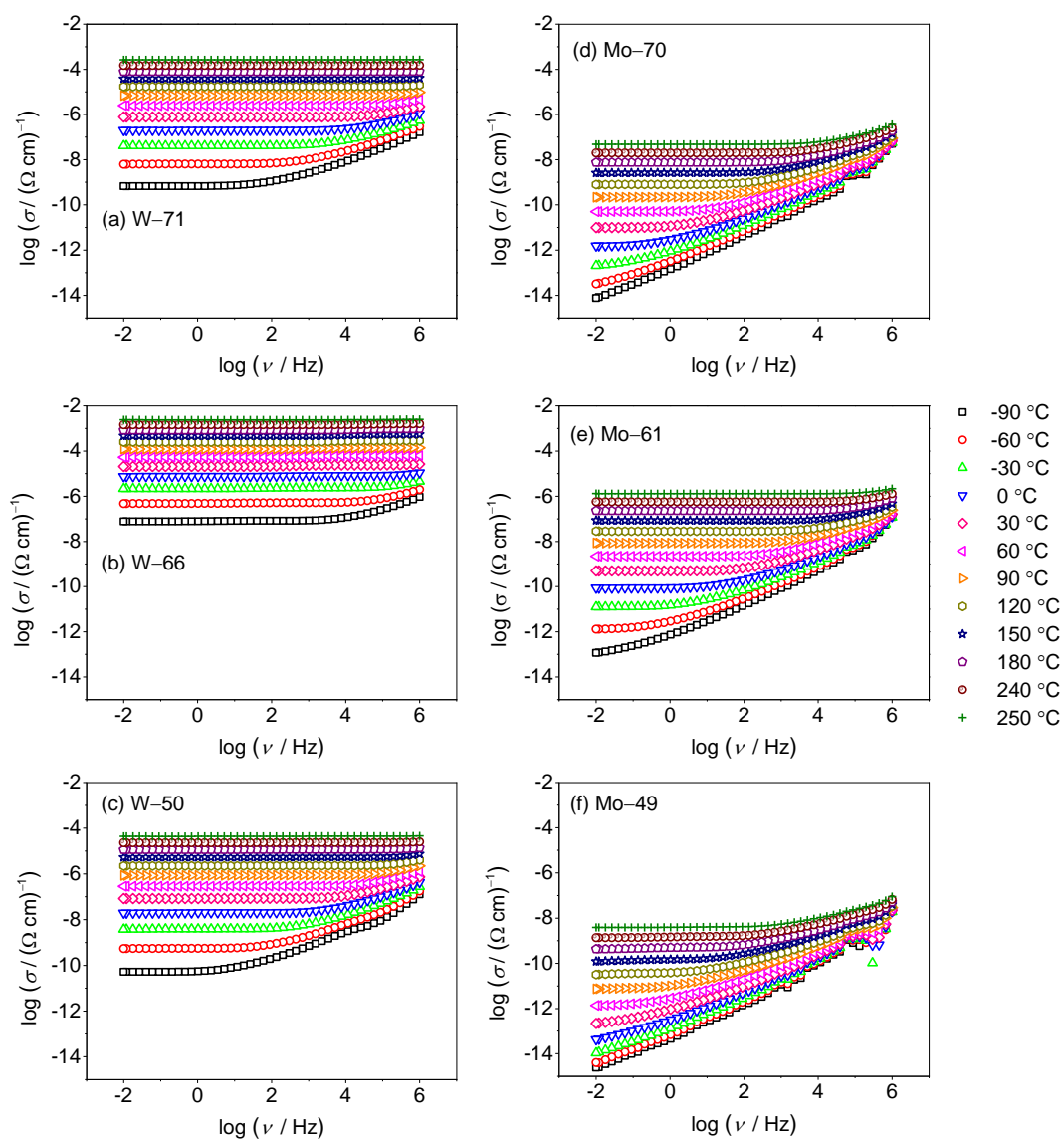
- plateau-om* odnosno frekvencijski neovisnim područjem koje odgovara vrijednosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , a posljedica je gibanja polarona dugog doseg a i
- disperzijom odnosno frekvencijski ovisnom provodnosti koja se pojavljuje na višim frekvencijama i nižim temperaturama te odgovara lokaliziranom gibanju polarona kratkog doseg a.

U spektrima volframovih fosfatnih stakala, DC provodnost dominira gotovo na svim temperaturama i u širokom frekvencijskom području, dok je disperzija vidljiva samo na najnižim temperaturama ($\approx -90-0$ °C) i najvišim frekvencijama. S druge strane, u spektrima molibdenovih fosfatnih stakala disperzija je izraženija te se na svim temperaturama proteže kroz šire frekvencijsko područje nego što je to u spektrima stakala s WO_3 . Pri najnižim

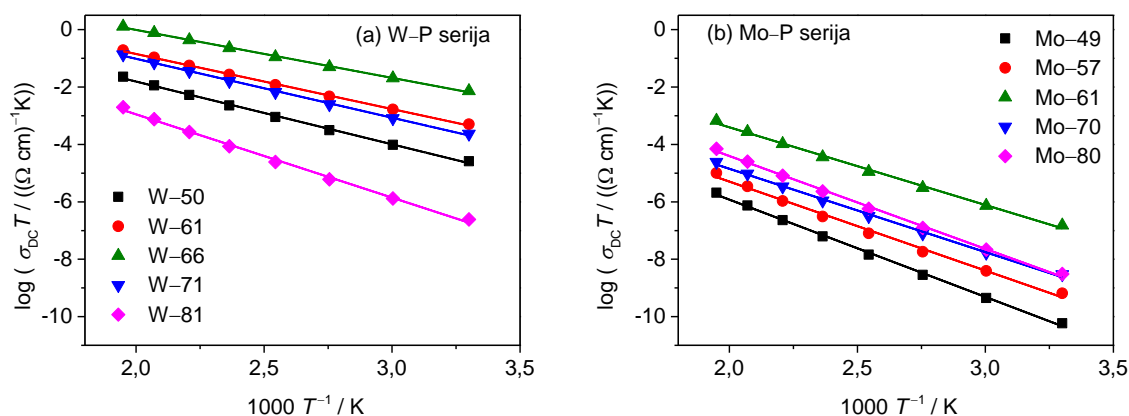
temperaturama i frekvencijama, *plateau* istosmerne provodnosti u staklima koja sadrže MoO₃ je slabo vidljiv ili pak potpuno izlazi iz frekvencijskog područja mjerenja te se vrijednosti σ_{DC} ne mogu odrediti iz spektra. U ovim su slučajevima, vrijednosti σ_{DC} određene iz vrijednosti otpora dobivenog modeliranjem kompleksne impedancije (slika D1). S druge strane, kada je DC *plateau* dobro definiran, vrijednosti σ_{DC} određene su direktno iz *plateau-a*. Povećanjem temperature, frekvencija prelaska iz DC provodnosti u disperziju pomiče se prema višim frekvencijama, a u staklima s volframovim oksidom, pri visokim temperaturama u potpunosti izlazi iz frekvencijskog područja mjerenja te se uočava samo DC *plateau*.

Ovdje treba napomenuti da djelomično kristalizirani uzorak W-81 ima slična obilježja spektra provodnosti kao i ostala stakla te njegovi impedancijski spektri ne sadrže dodatne polukružnice koje bi ukazale na električni odaziv kristalnih faza. Prema tome se može zaključiti kako je udio kristalne faze u ovom staklu relativno mali te ne utječe na makroskopska svojstva odnosno prijenos polarona dugog dosega.

Iz Austin-Mott-ove teorije^{34,35} polaronske vodljivosti, slijedi da je DC provodnost temperaturno aktivirana veličina prema jednadžbi (11) te pokazuje Arrheniusovo ponašanje. Kao što se može vidjeti na slici 36, DC provodnost za sva stakla pokazuje linearnu ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1/T$ prema kojoj je iz nagiba pravca izračunata energija aktivacije za DC provodnost, W , a iz odsječka na osi y predeksponencijski faktor σ_0^* . Uzimajući u obzir da je frekvencija fonona približno jednaka 10^{13} Hz, iz predeksponencijskog faktora izračunata je vjerojatnost tuneliranja polarona, $e^{-2\alpha R}$. Vrijednosti DC provodnosti na 30 °C, energije aktivacije i vjerojatnosti tuneliranja prikazane su u tablici 6.



Slika 35. Spektri električne provodnosti pri različitim temperaturama za odabrana stakla iz serija $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %.



Slika 36. Arrheniusov graf ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %.

Iz tablice 6 se može vidjeti kako je iznos faktora $e^{-2\alpha R} \ll 1$ što ukazuje na neadijabatski mehanizam preskoka malog polarona u istraživanim staklima. Ovaj je rezultat u skladu s istraživanjima $\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ stakala^{45,46} no u suprotnosti s istraživanjem kojeg su proveli L. Murawski i suradnici³⁶ koji su pokazali adijabatski mehanizam vodljivosti u $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ staklima. Treba napomenuti da se njihova analiza temeljila na određivanju temperature iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o aktivacijskoj energiji, W , za različite sastave volframovih fosfatnih stakala koji su do tada bili objavljeni. Prema ovoj analizi vrijedi da je mehanizam adijabatski u slučaju kada temperatura izračunata iz nagiba pravca (*nagib* = $-1/k_B T$) odgovara eksperimentalnoj temperaturi pri kojoj su odabrane vrijednosti σ_{DC} . Isti princip analize proveden je i u ovoj doktorskoj disertaciji na istraživanim volframovih fosfatnim staklima prilikom čega se temperatura određena iz nagiba pravca koja iznosi 567 °C značajno razlikovala od eksperimentalne temperature od 150 °C (slika D2). Time se dodatno potvrdio neadijabatski mehanizam vodljivosti u ovim staklima.

Osim vjerojatnosti tuneliranja, određen je i faktor tuneliranja, α , prosječna udaljenost između metalnih iona, $R = N^{-1/3}$, te radijus polarona³⁹ prema jednadžbi: $r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3}$. U navedenim izrazima parametar N označava ukupan broj metalnih iona po jedinici volumena, a računa se iz sastava stakla prema izrazu:

$$N = \frac{x\rho N_A}{M} \quad (47)$$

gdje je x množinski udio volframova odnosno molibdenova oksida, ρ gustoća stakala, N_A Avogadrova konstantna i M molarna masa stakala. Očekivano, ukupan udio iona prijelaznih metala linearno raste s povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 (tablica 6). Dobivene vrijednosti parametara α , R i r_p prikazane su u tablici 6 te su u skladu s literaturnim podacima za polaronski vodljiva stakla.^{41,43,44,46} Iz tablice se može vidjeti kako je u svim staklima radijus polarona, r_p , manji od međusobne udaljenosti iona prijelaznih metala, R , što u teoriji potvrđuje da se radi o mehanizmu preskoka malog, a ne velikog polarona.

Tablica 6. Vrijednosti DC provodnost, σ_{DC} , na 30 °C, energije aktivacije za DC provodnost, W , broja iona metala po jedinici volumena, N , prosječne udaljenosti između metalnih iona, R , radijusa polarona, r_p , vjerojatnosti tuneliranja, $e^{-2\alpha R}$ i faktora tuneliranja, α . Parametri opisuju polaronsku provodnost u serijama stakala $xWO_3-(100-x)P_2O_5$ i $xMoO_3-(100-x)P_2O_5$, $x = 49-81$ %.

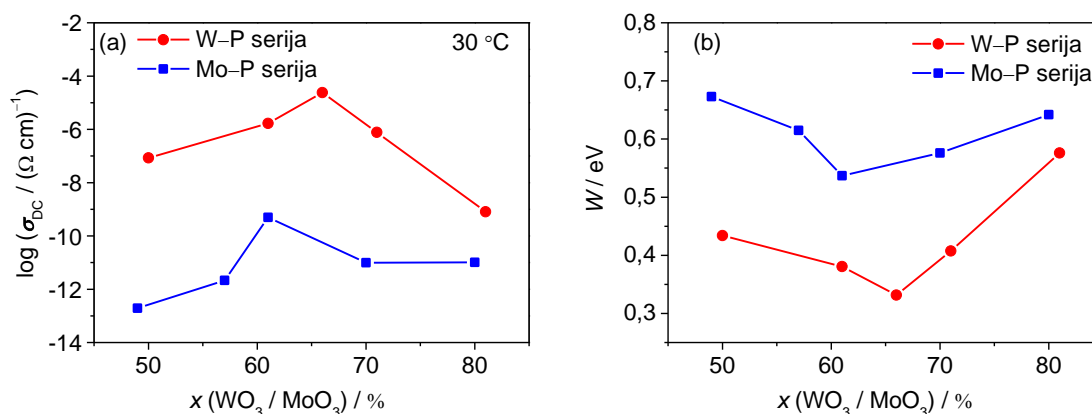
Staklo	$\sigma_{DC} / (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 30 °C	W (eV)	$N (\text{cm}^{-3})$ $\times 10^{21}$	$R (\text{Å}) =$ $N^{-1/3}$	$r_p (\text{Å})$	$exp(-2\alpha R)$	$\alpha (\text{Å}^{-1})$
W-50	$8,53 \times 10^{-8}$	0,43	6,48	5,36	2,16	$4,63 \times 10^{-4}$	0,72
W-61	$1,66 \times 10^{-6}$	0,38	8,49	4,90	1,98	$4,40 \times 10^{-3}$	0,55
W-66	$2,40 \times 10^{-5}$	0,33	9,38	4,74	1,91	$7,96 \times 10^{-4}$	0,75
W-71	$7,74 \times 10^{-7}$	0,41	10,4	4,58	1,85	$1,41 \times 10^{-3}$	0,72
W-81	$8,04 \times 10^{-10}$	0,58	12,9	4,26	1,72	$1,18 \times 10^{-3}$	0,79
Mo-49	$1,94 \times 10^{-13}$	0,67	6,24	5,43	2,19	$1,28 \times 10^{-5}$	1,04
Mo-57	$2,13 \times 10^{-12}$	0,62	7,60	5,09	2,05	$1,41 \times 10^{-5}$	1,10
Mo-61	$4,96 \times 10^{-10}$	0,54	8,31	4,94	1,99	$4,08 \times 10^{-5}$	1,02
Mo-70	$9,84 \times 10^{-12}$	0,58	9,76	4,68	1,89	$7,35 \times 10^{-5}$	1,02
Mo-80	$1,02 \times 10^{-11}$	0,64	10,2	4,37	1,76	$9,76 \times 10^{-4}$	0,79

Ovisnost DC provodnosti na 30 °C i energije aktivacije za DC provodnost o udjelu WO_3 i MoO_3 prikazana je na slici 37. U grafu ovisnosti σ_{DC} o sastavu fosfatnih stakala potrebno je obratiti pažnju na: (i) značajno veće vrijednosti DC provodnosti volframovih u odnosu na molibdenova fosfatna stakala te (ii) nemonotonu ovisnost DC provodnosti o udjelu oba oksida prijelaznih metala.

Veće vrijednosti električne provodnosti volframovih fosfatnih stakala opažaju se kroz cijelo područje sastava, posebice pri nižim udjelima oksida gdje stakla s WO_3 pokazuju oko šest redova veličine veću provodnost od stakala s MoO_3 ; $8,53 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za W-50 naspram

$1,94 \times 10^{-13} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za Mo-49 (slika 37a). Pri višim udjelima WO_3 i MoO_3 razlika u električnoj provodnosti je nešto manja, $8,04 \times 10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za W-81 u odnosu na $1,02 \times 10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za Mo-80 staklo. Trend električne provodnosti pokazuje nemonotonu ovisnost o udjelu oksida prijelaznih metala s maksimalnom vrijednosti električne provodnosti za $x(\text{WO}_3) = 66\%$ ($2,40 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$) i $x(\text{MoO}_3) = 61\%$ ($4,96 \times 10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$). Kod stakla s volframovim oksidom električna provodnost raste oko 3 reda veličine u području množinskih udjela od 50 do 66 % WO_3 nakon čega pada čak 5 redova veličine za $x(\text{WO}_3) = 81\%$ (tablica 6). Slično povećanje provodnosti od 3 reda veličine opaža se i u molibdenovim fosfatnim staklima množinskih udjela od 49 % do 61 % MoO_3 . S druge strane, pad provodnosti je nešto blaži, svega 2 reda veličine za $x(\text{MoO}_3) = 70\%$, nakon čega vrijednost σ_{DC} ostaje gotovo nepromijenjena za $x(\text{MoO}_3) = 80\%$.

Ovakav trend ovisnosti DC provodnosti o udjelu WO_3 i MoO_3 opaža se i na ostalim temperaturama (slika D3) prilikom čega se može vidjeti kako su porast i pad provodnosti u obje serije stakala izraženije na nižim temperaturama od onih na višim temperaturama mjerenja. Na slici 37b prikazana je ovisnost energije aktivacije o udjelu oksida prijelaznih metala koja očekivano pokazuje suprotnu ovisnost od trenda DC provodnosti.



Slika 37. Ovisnost (a) DC provodnosti na 30 °C i (b) energije aktivacije za DC provodnost o množinskom udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81\%$.

Jedan od važnih parametara Austin-Mott-ove jednadžbe (11) je udio iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju koji se izražava kao $C = M^{5+} / M_{\text{uk}}$. Prema jednadžbi, električna provodnost je veća u slučaju kada je parametar C veći. Međutim, rezultati ovih istraživanja

pokazuju upravo suprotno. Iako je električna provodnost volframovih fosfatnih stakala kroz cijelu seriju znatno veća od molibdenovih, vrijednosti W^{5+}/W_{uk} su za sve sastave manje od Mo^{5+}/Mo_{uk} (osim za W-81 i Mo-80 stakla gdje su podjednake). Ova je suprotnost posebno izražena usporedbom W-50 stakla gdje je $W^{5+}/W_{uk} = 1,9 \%$, a $\sigma_{DC} = 8,53 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ te Mo-49 stakla gdje je $Mo^{5+}/Mo_{uk} = 26,5 \%$, a $\sigma_{DC} = 1,94 \times 10^{-13} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. U ovom se slučaju opažene razlike u električnim provodnostima dviju serija mogu objasniti jedino razlikama u njihovoj strukturi.

4.1.3.2. Utjecaj strukture na električnu provodnost

Ramanova spektroskopija pokazala je kako su WO_6 oktaedri skloniji međusobnom povezivanju u klasterne, a MoO_6 i MoO_4 poliedri ugrađeni u fosfatnu mrežu (poglavlje 4.1.2.1.). Iz toga slijedi da je prijenos polarona brži, a samim time polaronska provodnost veća, kroz W-O-W veze u klasterima gdje su metalni ioni bliski jedni drugima. Za razliku od toga, u MoO_3 - P_2O_5 staklima je prijenos polarona usporen kao posljedica nepovoljnije strukturne mreže sastavljene od međusobno povezanih molibdenovih i fosfatnih jedinica gdje metalni ioni uglavnom sudjeluju u Mo-O-P vezama.

Slično objašnjenje predloženo je u radu J. Nikolića i suradnika²², međutim treba napomenuti kako je njihovo istraživanje bilo temeljeno na usporedbi stakala samo jednog sastava $60WO_3$ - $40P_2O_5$ i $60MoO_3$ - $40P_2O_5$ (% množinskog udjela). Ovom je doktorskom disertacijom pokazano kako veći udio W-O-W veza u volframovim, naspram Mo-O-P veza u molibdenovim fosfatnim staklima, utječe na veću električnu provodnost ovih stakala kroz široko područje sastava (od 49 do 81 % množinskih udjela), unatoč izrazito niskom udjelu W^{5+}/W_{uk} iona.

Nadalje, prema Austin-Mott-ovoj teoriji^{34,35}, za očekivati je monotonni porast električne provodnosti povećanjem udjela volframova i molibdenova oksida u fosfatnom staklu. Međutim, prema slici 37a može se vidjeti kako to u ovim staklima nije slučaj, već se u trendu električne provodnosti opaža maksimalna vrijednost za 66 % množinskog udjela WO_3 i 61 % množinskog udjela MoO_3 . Povećanje električne provodnosti u obje serije stakala može se povezati s nastankom klastera odnosno stvaranjem M-O-M veza između poliedara volframova odnosno molibdenova oksida koje ubrzavaju prijenos polarona. Međutim, električna se provodnost nakon $x(WO_3) = 66 \%$ odnosno $x(MoO_3) = 61 \%$ smanjuje unatoč tome što prema Ramanovoj spektroskopiji udio M-O-M veza i dalje raste. Ovaj neočekivani trend je posebice uočljiv u

WO₃-P₂O₅ seriji stakala u kojoj električna provodnost naglo pada usprkos intenzivnom klasteriranju. Iz Ramanovih spektara je pak vidljivo kako iznad 66 % množinskog udjela WO₃, WO₆ oktaedri počinju stvarati trodimenzijsku strukturnu mrežu povezujući se međusobno preko terminalnih kisikovih atoma. Takvo stvaranje klastera koje prati smanjenje terminalnih kisikovih atoma rezultira izrazito rigidnom strukturom koja je nepovoljna za strukturnu reorganizaciju u procesu preskoka polarona. Rigidna struktura posljedično usporava prijenos polarona i uzrokuje smanjenje električne provodnosti. Opažena je pojava najbolje vidljiva u W-81 staklu gdje drastični pad broja terminalnih kisikovih atoma odgovara najintenzivnijem padu električne provodnosti u seriji. Na sličan način može se objasniti i smanjenje provodnosti u MoO₃-P₂O₅ staklima kojeg, prema Ramanovim spektrima, također prati trodimenzijsko povezivanje molibdenovih jedinica i smanjenje broja terminalnih kisikovih atoma. S druge strane, električna provodnost nakon 70 % množinskog udjela MoO₃ gotovo da ostaje nepromijenjena zbog tetraedarskog okruženja metalnih iona i povezanosti s fosfatnim jedinicama koji i dalje održavaju prijenos polarona relativno konstantnim.

Ovi su rezultati u dobrom skladu s rezultatima istraživanja kojeg su P. Watthaisong i suradnici¹⁰⁸ proveli na kristalnom V₂O₅ koristeći računalne DFT+U metode. U navedenom su radu autori pokazali kako je najmanje povoljan put gibanja polarona upravo kroz rigidni kisikov atom povezan s tri vanadijeva atoma koji rezultira prijelaznim stanjem visoke energije. Nasuprot tome, zbog fleksibilnosti veza i prijelaznog stanja manje energije, preskok polarona u V-O-V vezama povoljniji je nego u OV₃ vezama, unatoč većoj udaljenosti između metalnih centara. Nepovoljni prijenos polarona se u istraživanim WO₃-P₂O₅ i MoO₃-P₂O₅ staklima odražava kao pad električne provodnosti uslijed trodimenzijskog povezivanja poliedara prijelaznih metala odnosno zamjene M-O-M veza s OM₃ vezama.

Osim što su za brzi prijenos polarona potrebne M-O-M veze, istraživanje u okviru ove doktorske disertacije po prvi je put ukazalo na važnost terminalnih kisikovih atoma i fleksibilnosti veza u prijenosu naboja. Time se pokazalo da klasteriranje nema nužno pozitivan učinak na polaronski prijenos već može i usporiti gibanje polarona i uzrokovati pad električne provodnosti ukoliko dođe do trodimenzijskog povezivanja poliedara metalnih oksida i nastajanja rigidnih klusterskih struktura.

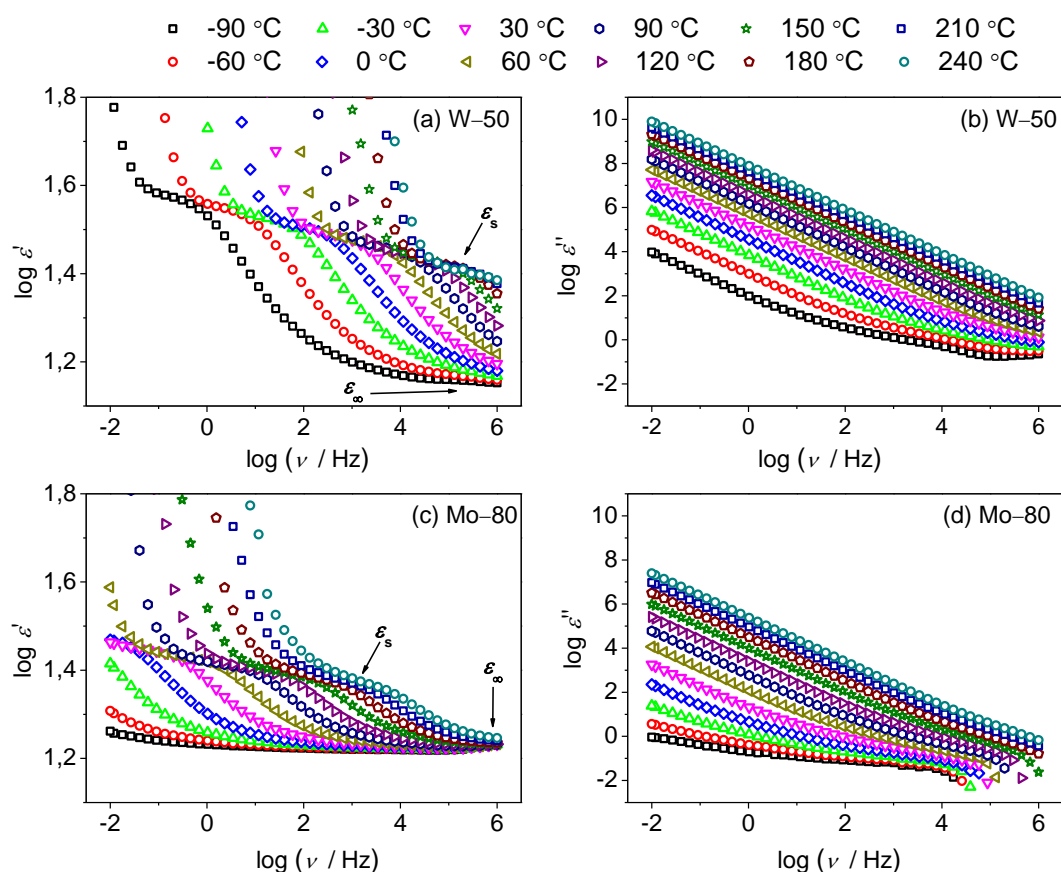
4.1.3.3. Dielektrična permitivnost

Spektri realnog i imaginarnog dijela dielektrične permitivnosti pri različitim temperaturama za W–50 i Mo–80 stakla prikazani su na slici 38, a tipični su i za ostala stakla u seriji. Na najvišim frekvencijama realna permitivnost, ε' , postiže konstantu vrijednost, ε_∞ , koja je rezultat brzih polarizacijskih procesa u staklu. Smanjivanjem frekvencije, ε' se povećava i postiže vrijednost nisko-frekvencijskog *plateau-a*, ε_s , povezanog s polarizacijskim procesima polarona u odnosu na strukturnu mrežu stakla, slika 38 (a i c). Istraživana stakla uglavnom pokazuju dobro definirani nisko-frekvencijski *plateau* što je omogućilo određivanje vrijednosti dielektrične snage na različitim temperaturama, prema izrazu: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$. Do odstupanja je došlo u spektrima Mo–49 i Mo–57 stakala u kojima je određivanje točne vrijednosti ε_s bilo otežano zbog doprinosa koji su djelomično maskirali frekvencijsko područje u kojem bi se *plateau* trebao nalaziti (primjer na slici D4a). Priroda takvih doprinosa nije točno jasna, međutim radi preciznijeg računa, dielektrična snaga je u navedenim staklima određena korištenjem relacije⁹⁸:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 f_0} \quad (48)$$

gdje f_0 označava „onset“ frekvenciju na kojoj započinje disperzija provodnosti, a određuje se pri vrijednosti električne provodnosti od $2\sigma_{DC}$ ($\sigma'(f_0) = 2\sigma_{DC}$).^{75,98} U tablici 7 prikazane su vrijednosti dielektrične snage za sva istraživana stakla te se može uočiti njihov pad s porastom temperature. Također, može se uočiti da je $\Delta\varepsilon$ za volframova fosfatna stakla određen samo do 90 °C zbog izlaska cjelokupnog polarizacijskog procesa iz frekvencijskog područja mjerenja. S druge strane, za molibdenova fosfatna stakla, $\Delta\varepsilon$ određen je samo za više temperature na kojima je bilo moguće odrediti ε_s , ε_∞ odnosno $\sigma'(f_0)$. Navedene su vrijednosti korištene u analizi svojstava skaliranja spektara provodnosti prema Sidebottomovom postupku (poglavljje 4.1.3.4.)

Za razliku od realnog dijela permitivnosti koje pokazuje karakterističnu frekvencijsku ovisnost te sadrži informacije o dinamici nositelja naboja (polarona), imaginarni dio permitivnosti, ε'' , na svim temperaturama pokazuje linearno povećanje sa smanjenjem frekvencije u log-log skali što je direktna posljedica doprinosa DC provodnosti, slika 38 (b i d).



Slika 38. Frekvencijska ovisnost (a i c) realnog, ϵ' , i (b i d) imaginarnog, ϵ'' , dijela permitivnosti pri različitim temperaturama za W-50 staklo i Mo-80 staklo.

Tablica 7. Vrijednosti dielektrične snage, $\Delta\epsilon$, pri različitim temperaturama za stakla iz serija $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81$ %.

Staklo	$\Delta\epsilon$						
	-90°C	-60°C	-30°C	0°C	30°C	60°C	90°C
W-50	21,99	20,05	18,38	17,15	16,12	15,16	14,13
W-61	20,45	18,78	16,57	14,96	12,56	11,89	10,68
W-66	37,53	35,10	33,17	31,91	30,48	-	-
W-71	37,70	32,79	27,00	23,01	21,35	19,57	17,58
W-81	58,89	56,71	-	-	-	-	-
	30°C	60°C	90°C	120°C	150°C	180°C	210°C
Mo-49*	21,45	19,86	15,98	14,29	12,39	11,27	10,17
Mo-57*	36,21	34,54	23,42	21,31	19,26	17,21	16,08
Mo-61	11,82	10,50	9,45	8,50	7,54	6,80	6,63
Mo-70	11,45	10,52	9,97	9,68	9,40	9,14	8,88
Mo-80	10,59	9,43	8,63	8,29	7,48	6,84	6,78

*Stakla u kojima su vrijednosti dielektrične snage određene prema jednadžbi (48)

4.1.3.4. Skaliranje spektara provodnosti

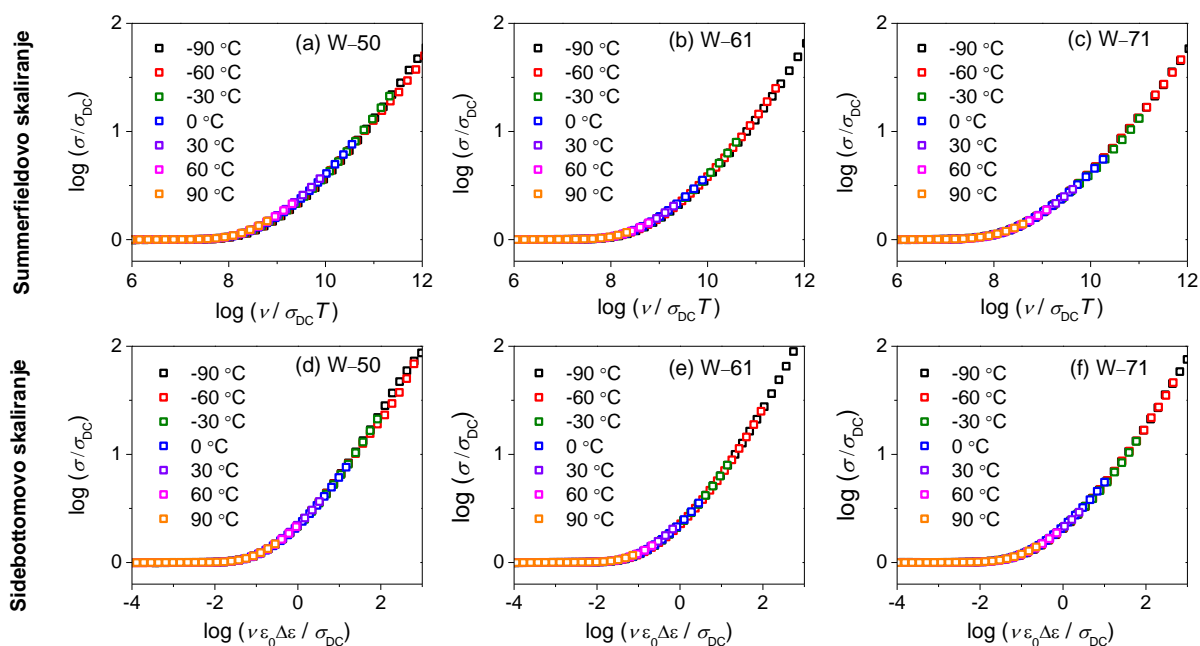
Svojstva skaliranja spektara provodnosti $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ stakala ispitana su primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka.

U seriji stakala $x\text{WO}_3\text{-(100-x)}\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 50\text{-}81$ %, konstrukcija *master* krivulja u oba postupka bila je uspješna za W-50, W-61, W-66 i W-71 uzorke čime se u ovim staklima potvrdilo načelo vremensko-temperaturne superpozicije i nepromijenjeni mehanizam polaronske vodljivosti s promjenom temperature. Dobivene *master* krivulje spektara provodnosti odabranih $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ stakala prikazane su na slici 39. S druge strane, Summerfieldovo skaliranje W-81 stakla pokazalo je značajno odstupanje. Ovdje je bitno napomenuti kako je PXRD analiza W-81 stakla pokazala tragove kristalizacije. Nehomogenosti u strukturi izazvane djelomičnom kristalizacijom mogu uzrokovati različitu dinamiku polarona u okruženjima različite energije (kristalno i amorfno) tj. različitu termičku aktivaciju polarona u ovim područjima te posljedično odstupanja od skaliranja. Iako prisutnost male količine kristalita u ovom uzorku utječe na lokalizirana gibanja polarona, ono ima zanemariv utjecaj na makroskopski transport kao što je opisano u poglavlju 4.1.3.1. Prema tome, zbog nehomogenosti uzorka koja utječe na lokalizirane preskoke polarona, W-81 staklo izuzeto je iz daljnje analize skaliranja.

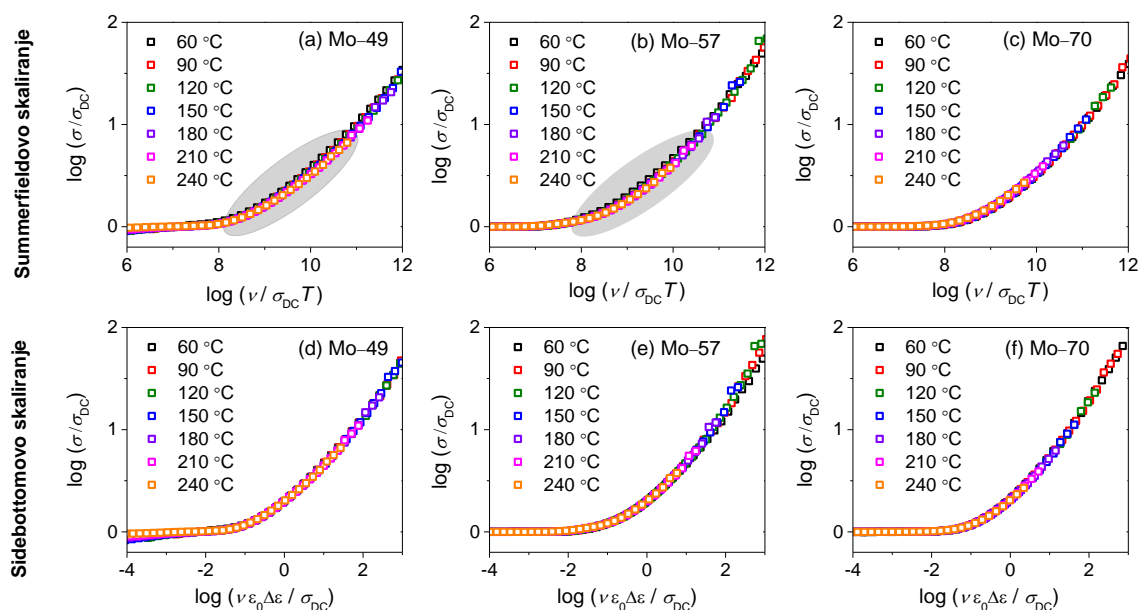
Skaliranje serije stakala $x\text{MoO}_3\text{-(100-x)}\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49\text{-}80$ %, Summerfieldovim i Sidebottomovim postupkom uspješno je provedeno za Mo-61, Mo-70 i Mo-80 stakla što je ukazalo na valjanost načela vremensko-temperaturne superpozicije u ovim materijalima. Međutim, Mo-49 i Mo-57 stakla pokazala su odstupanja od Summerfieldove *master* krivulje. Rezultati skaliranja spektara provodnosti odabranih $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ stakala prikazani su na slici 40. U odnosu na W-81 staklo koje također pokazuje odstupanje od Summerfieldovog skaliranja, Mo-49 i Mo-57 stakla su u potpunosti homogena te različita amorfna ili kristalna okruženja ne mogu biti uzrok neuspješnosti skaliranja. Međutim, prema Ramanovoj spektroskopiji, ova stakala sadrže vrlo slične udjele različitih koordinacijskih poliedara, MoO_4 tetraedara i MoO_6 oktaedara. Prema literaturnim podacima¹⁰⁹, Mo-O veze u tetraedru su nešto manje od istih veza u oktaedru, 1,8 Å za MoO_4 i 2,0 Å za MoO_6 . Prema tome, u ovom je slučaju moguće da oba tipa poliedara sudjeluju u prijenosu polarona s time da su zbog različite duljine i energije M-O veza, prijenosi polarona kroz tetraedre i oktaedre termički različito aktivirani što se odražava u nemogućnosti konstrukcije *master* krivulje Summerfieldovim postupkom.

Suprotno tome, pri višim udjelima MoO_3 , stakla najvećim dijelom sadrže MoO_4 tetraedre te je skaliranje zadovoljeno.

S druge strane, načelo vremensko-temperaturne superpozicije u Mo-49 i Mo-57 staklima potvrđeno je Sidebottomovim skaliranjem (slika 40 (d i e)). Ovaj je postupak bio uspješan budući da su spektri skalirani uzimajući u obzir dielektričnu snagu koja uključuje promjene u duljini skokova polarona s temperaturom. Do promjena u duljini skokova polarona može doći upravo zbog različitog koordinacijskog okruženja uz koje su vezani. Uspješnost konstrukcije Sidebottomove *master* krivulje u svim staklima potvrdila je univerzalnost ovog postupka te valjanost TTS načela u slučaju kada se oblik disperzije provodnosti pri različitim temperaturama ne mijenja.



Slika 39. Spektri provodnosti W-50, W-61 i W-71 stakala iz serije $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 50-81$ %, skalirani primjenom (a-c) Summerfieldovog i (d-f) Sidebottomovog postupka.

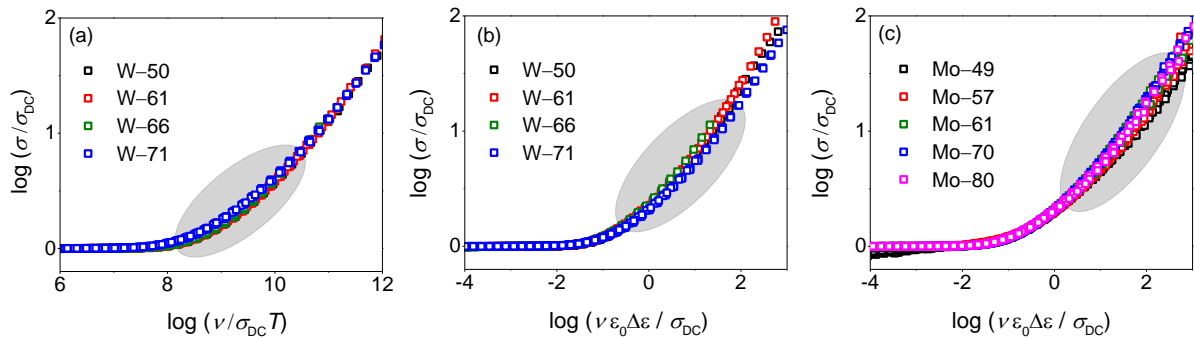


Slika 40. Spektri provodnosti Mo–49, Mo–57 i Mo–70 stakala iz serije $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-80$ %, skalirani primjenom (a-c) Summerfieldovog i (d-f) Sidebottomovog postupka.

Prema literaturi, kod stakala s jednom vrstom vodljivosti (ionskom ili polaronskom) primjena Summerfieldovog postupka obično rezultira *master* krivuljom provodnosti. Rijedak slučaj odstupanja pronađen je u teluritnim staklima¹¹⁰ te je objašnjen promjenama u gustoći broja i/ili duljini skokova nositelja naboja s temperaturom. U ovoj se doktorskoj disertaciji pokazalo kako neuspješnost Summerfieldovog postupka u čistim polaronskim staklima može biti posljedica promjena u termičkoj aktivaciji polarona koji su vezani uz metalni centar u tetraedarskom odnosno oktaedarskom okruženju što još jednom ukazuje na važnosti strukture u prijenosu polarona.

U sljedećem koraku, ispitana je mogućnost superponiranja dobivenih *master* krivulja na zajedničku *super-master* krivulju. Prema slici 41 (a i b) može se vidjeti da u slučaju oba postupka (Summerfieldova i Sidebottomova) nije dobivena zadovoljavajuća *super-master* krivulja provodnosti za različite sastave stakala. Isti je rezultat dobiven i za stakla iz $\text{MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ serije u kojoj *super*-skaliranje krivulja dobivenih Sidebottomovim postupkom (Summerfieldov postupak nije uzet u obzir jer je pokazao odstupanje za Mo–49 i Mo–57 stakla) nije rezultirao *super-master* krivuljom, slika 41c.

Do odstupanja od *super-master* skaliranja može doći u slučaju kada se oblik *master* krivulje spektara provodnosti mijenja ovisno o sastavu ili u slučaju kada je oblik spektra isti, ali je potrebno koristiti dodatni faktor pomaka po osi x kako bi se krivulje superponirale na zajedničku *super-master* krivulju. Budući da se primjenom faktora pomaka također nije uspjelo konstruirati *super-master* krivulju, pristupilo se ispitivanju oblika spektara provodnosti modeliranjem MIGRATION konceptom što je prikazano u sljedećem poglavlju.



Slika 41. Konstrukcija *super-master* krivulja preklapanjem *master* krivulja dobivenih (a) Summerfieldovim postupkom u $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima, (b) Sidebottomovim postupkom u $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima i (c) Sidebottomovim postupkom u $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima.

4.1.3.5. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom

Kako bi se dobio bolji uvid u dinamiku prijenosa polarona, spektri provodnosti i permitivnosti modelirani su primjenom MIGRATION koncepta. Modeliranjem je određen oblik krivulja provodnosti te karakterističan prostorni doseg lokaliziranog skoka polarona. Teorijske postavke samog modela dane su u poglavlju 2.5.2.2.

Spektri električne provodnosti i permitivnosti pri različitim temperaturama skalirani su na modelnu krivulju prema izrazima:

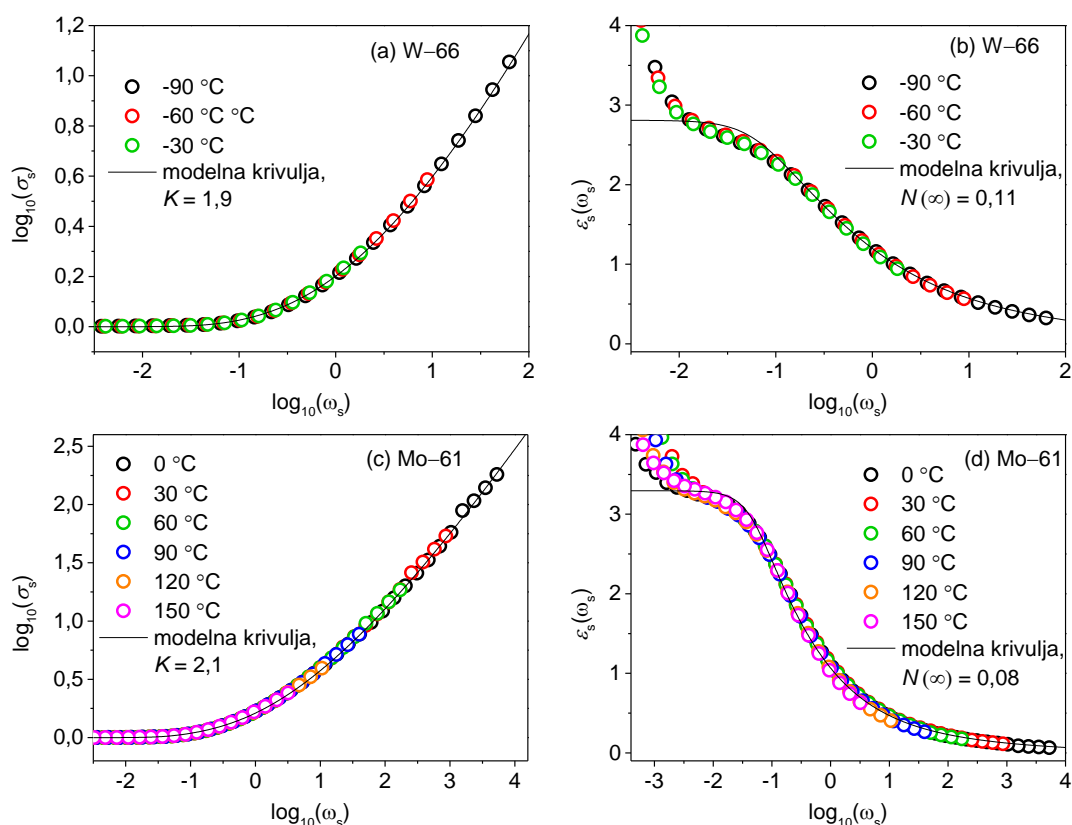
$$\sigma_s(\omega_s) = \frac{\sigma(\omega_s)}{\sigma_{DC}} \quad (49)$$

$$\varepsilon_s(\omega_s) = \left(\frac{\varepsilon_0 \omega_0}{\sigma_{DC}} \right) (\varepsilon(\omega_s) - \varepsilon(\infty)). \quad (50)$$

Prilikom skaliranja uzima se u obzir da je $\omega_s = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{\nu}{\nu_0}$, gdje je ν_0 frekvencija „onseta“ na kojoj počinje disperzija provodnosti. U prvom koraku analize, eksperimentalne izoterme provodnosti skalirane su na modelnu krivulju pomakom po osi y prema izrazu $\log\left(\frac{\sigma'(\nu)}{\sigma_{DC}}\right)$.

Potom je eksperimentalna krivulja pomaknuta po osi x , za iznos logaritma frekvencije „onseta“ $\log(\nu_0)$, tako da se postigne poklapanje s modelnom krivuljom. Prilikom skaliranja, oblik modelne krivulje, kojeg određuje parametar K , izabran je na način da najbolje odgovara obliku eksperimentalnih krivulja provodnosti. U sljedećem koraku analize, modelirani su spektri permitivnosti prema jednadžbi (49) uzimajući u obzir parametar ν_0 dobiven skaliranjem spektara provodnosti. Nakon što su se eksperimentalni spektri permitivnosti preklapili s modelnom krivuljom, određena je vrijednost *plateau-a* skalirane permitivnosti $\varepsilon_s(0)$ tako da se odredio parametar modelne krivulje $N(\infty)$ te očitana $\varepsilon_s(0)$ vrijednost.

Na slici 42 prikazani su modelirani spektri provodnosti i permitivnosti za W–66 i Mo–61 stakla. Spektri $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ stakala analizirani su pri najnižim temperaturama gdje je disperzija vidljiva u širokom frekvencijskom području, dok su spektri $\text{MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ stakala analizirani pri višim temperaturama na kojima je bio vidljiv doprinos DC provodnosti. U slučaju W–66 stakla, modelna krivulja koja najbolje opisuje spektre provodnosti ima vrijednost $K = 1,9$ te $N(\infty) = 0,11$. Kod Mo–61 stakala, K je nešto viši i iznosi 2,1 dok je $N(\infty) = 0,08$. Prilikom modeliranja ovih stakala B je iznosio 12. U tablici 8 navedeni su parametri modelnih krivulja K , B i $N(\infty)$ koji najbolje opisuju eksperimentalne spektre provodnosti i permitivnosti svih stakala iz obje serije zajedno s vrijednostima $\varepsilon_s(0)$ i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ određenih modelom. Iz analize je izostavljeno W–81 staklo zbog djelomične kristalizacije te Mo–49 staklo zbog loše definiranih nisko-frekvencijskih *plateau-a*, ε_s , koje nije bilo moguće modelirati.



Slika 42. Eksperimentalni spektri (a i c) provodnosti te (b i d) permitivnosti za W-66 i Mo-61 stakla skalirani na odgovarajuće modelne krivulje.

Tablica 8. Vrijednosti parametara MIGRATION koncepta za stakla iz serija $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 50-80\%$.

Staklo	K	B	$N(\infty)$	$\epsilon_s(0)$	$\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ (Å)
W-50	2,0	12	0,12	2,67	$1,47 \pm 0,06$
W-61	1,9	12	0,09	2,81	$1,27 \pm 0,05$
W-66	1,9	12	0,11	2,66	$1,21 \pm 0,03$
W-71	2,0	12	0,02	4,31	$1,53 \pm 0,02$
Mo-57	2,2	12	0,02	5,25	$2,08 \pm 0,07$
Mo-61	2,1	12	0,08	3,15	$1,11 \pm 0,03$
Mo-70	2,2	12	0,13	2,73	$1,06 \pm 0,05$
Mo-80	2,2	12	0,10	3,03	$0,92 \pm 0,03$

Rezultati modeliranja stakala pokazali su da je ovisnost parametra K o udjelu WO_3 i MoO_3 obrnuta ovisnosti DC provodnosti u obje serije te da su vrijednosti K za volframova fosfatna stakla manje od vrijednosti za molibdenova fosfatna stakla što također prati obrnuti trend DC

provodnosti (slika 43a). U seriji stakala s volframovim oksidom vrijednost parametra K pada od 2,0 za W-50 staklo do 1,9 za W-61 i W-66 stakla te potom raste na 2,0 za W-71 staklo. S druge strane, u seriji stakala s molibdenovim oksidom K pada s 2,2 za Mo-57 staklo na 2,1 za Mo-61 staklo da bi za Mo-70 i Mo-80 stakla vrijednost porasla na 2,2.

Prema literaturi⁶⁶, u većini ionski vodljivih stakala $K = 2,0$. Slučajevi za koje je $K > 2$ najčešće se povezuju sa smanjenom povezanosti puteva prijenosa naboja ili smanjenim brojem nositelja naboja. S druge strane, u željezovim fosfatnim staklima¹¹¹ koja također pokazuju polaronsku vodljivost parametar $K = 1,9$ što ukazuje na raniji prelazak iz lokaliziranog prijenosa naboja u prijenos dugog dosega. Prema tome, može se zaključiti da je prijenos naboja u W-66 staklu gdje je $K = 1,9$ lakši i brži nego u Mo-61 staklu gdje je $K = 2,1$, što je vidljivo i po većim vrijednostima DC provodnosti. Za razliku od željezovih fosfatnih stakala u kojima je pokazano da udio iona prijelaznih metala u različitim oksidacijskim stanjima ima ključnu ulogu u polaronskom prijenosu¹¹¹, u serijama volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala promjene u provodnosti usko su povezane sa strukturnim karakteristikama. Povećanje vrijednosti K s 2,1 u Mo-61 staklu na 2,2 u ostalim staklima s MoO_3 ukazuje na smanjeni broj dostupnih puteva prijenosa polarona u strukturnoj mreži stakala. S druge strane, smanjenje K s 2,0 za W-50 i W-71 stakla na 1,9 za W-61 i W-66 stakla ukazuje na brže lokalne relaksacije i pliće potencijalne jame koje omogućavaju brz prijenos polarona. Na temelju strukturnih svojstava $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ stakala može se zaključiti kako su upravo klasteri ti koji omogućavaju brze lokalne relaksacije i prijenos polarona kroz dvodimenzijnsku mrežu WO_6 oktaedara.

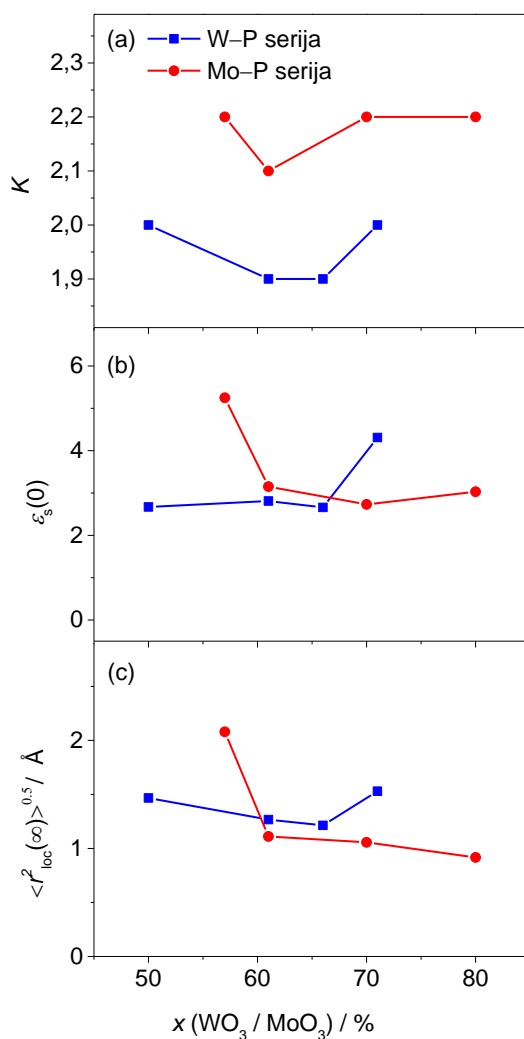
Vrijednosti $\varepsilon_s(0)$ se za stakla koja sadrže MoO_3 mijenjaju od 5,25 do 2,73 dok su u staklima koja sadrže WO_3 približno jednake 2,66-2,81 (osim za W-71 staklo gdje je $\varepsilon_s(0) = 4,31$), tablica 8. Prostorni doseg lokaliziranih skokova iona $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ izračunat je prema jednadžbi (46) iz dobivenih vrijednosti $\varepsilon_s(0)$ i ω_0 te je prikazan u tablici 8. Ova je veličina temperaturno neovisna, poput $\varepsilon_s(0)$, te je karakteristika materijala. Treba napomenuti da se izraz, N_v , u jednadžbi (46), odnosi na gustoću broja nositelja naboja koja se u polaronski vodljivim staklima računa kao:

$$N_v (\text{polaron}) = NC \quad (51)$$

gdje je N ukupan udio iona prijelaznih meta definiran prema jednadžbi (47), a $C = M^{5+}/M_{uk}$. Budući da se u istraživanim staklima pokazalo da parametar C nema značajnog utjecaja na DC provodnost, štoviše u $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima je izrazito malen iako su vrijednosti provodnosti visoke, u računu za $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ uzeto je u obzir da je $N_v = N$.

Na slici 43 (b i c) prikazan je trend ovisnosti $\varepsilon_s(0)$ i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ o sastavu. U molibdenovoj seriji stakala opaža se značajan pad vrijednosti oba parametra za Mo–61 staklo nakon čega se vrijednosti blago mijenjaju. Treba napomenuti da Mo–57 staklo, od svih modeliranih stakala MoO₃ serije, ima najmanju vrijednost DC provodnosti dok za Mo–61 staklo ona poraste kao posljedica povećanja broja Mo–O–Mo veza. Zbog bolje povezanosti metalnih iona u strukturnoj mreži Mo–61 stakla, doseg lokaliziranog preskoka polarona je manji te je prijenos polarona olakšan. Za razliku od toga, u W–71 staklu, odsutnost terminalnih kisikovih atoma te trodimenzijsko povezivanje WO₆ oktaedara uzrokuje povećano nakupljanje naboja u W–O–W–O–W mostovima u klasterima što se odražava kao porast vrijednosti $\varepsilon_s(0)$. Osim toga, zbog otežanog prijenosa polarona kroz takve klastere (opisano u poglavlju 4.1.3.2.) prostorni doseg skoka polarona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$, te parametar K također porastu.

Još jedna od značajnosti ove analize je činjenica da za razliku od ionski vodljivih stakla u sustavu miješanih staklotvoraca gdje doseg lokaliziranog skoka iona pokazuje sličnu ovisnost kao i gibanje iona dugog dosega⁶⁶, u istraživanim WO₃–P₂O₅ i MoO₃–P₂O₅ staklima pokazana je upravo obrnuta povezanost $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ i σ_{DC} . Suprotan trend ovih veličina dobiven je i u polaronskim Fe₂O₃–P₂O₅ staklima.¹¹¹ Takav rezultat još jednom potvrđuje različitost mehanizama polaronske i ionske vodljivosti u staklima gdje se u prvom slučaju prijenos naboja dešava putem polaronskih skokova, a u ionskim staklima putem prostornog gibanja nabijenih ionskih vrsta odnosno difuzije.



Slika 43. Trendovi ovisnosti (a) parametra K , (b) *plateau-a* skalirane permitivnosti, $\epsilon_s(0)$, i (c) prostornog doseg lokaliziranih skokova polarona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0.5}$, o udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 50-80\%$.

4.2. Ternarna serija litijevih fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃

4.2.1. Termička svojstva stakala i oksidacijska stanja volframovih i molibdenovih iona

Množinski O/P omjer, gustoća, molarni volumen, temperatura staklišta i udio W⁵⁺/W_{uk} odnosno Mo⁵⁺/Mo_{uk} za fosfatna stakla ternarne serije s Li₂O prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Množinski O/P omjer, gustoća, ρ , molarni volumen, V_m , temperatura staklišta, T_g , i udio W⁵⁺/W_{uk} (%) odnosno Mo⁵⁺/Mo_{uk} (%) za stakla iz serija $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %.

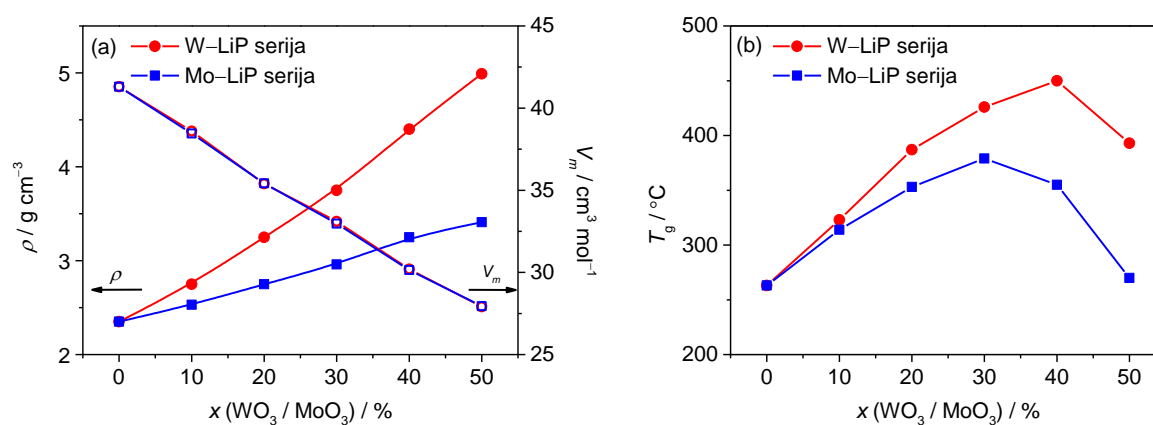
Staklo	O/P omjer	ρ (g cm ⁻³) ± 0,02	V_m (cm ³ mol ⁻¹)	T_g (°C) ± 2	W ⁵⁺ /W _{uk} (%)
LiP	2,8	2,35	41,3	263	-
10W-LiP	3,2	2,75	38,6	323	0,14
20W-LiP	3,8	3,25	35,4	387	0,08
30W-LiP	4,7	3,75	33,1	426	0,05
40W-LiP	6,5	4,40	30,2	450	0,01
50W-LiP	12,0	4,99	27,91	393	0,02
					Mo⁵⁺/Mo_{uk} (%)
LiP	2,8	2,35	41,3	263	-
10Mo-LiP	3,2	2,53	38,45	314	2,59
20Mo-LiP	3,8	2,75	35,42	353	1,02
30Mo-LiP	4,7	2,96	32,97	379	0,27
40Mo-LiP	6,5	3,25	30,14	355	0,10
50Mo-LiP	12,0	3,41	27,95	270	0,03

Iz tablice 9 se može vidjeti kako povećanjem udjela WO₃ i MoO₃ u Li₂O–P₂O₅ staklu O/P omjer raste od 2,8 do 12,0 što ukazuje na postupnu depolimerizaciju fosfatne mreže. U početnom staklu bez oksida prijelaznih metala, O/P = 2,8 iz čega slijedi da u strukturnoj mreži prevladavaju ultrafosfatne i metafosfatne jedinice. Dodatkom WO₃ i MoO₃ do 20 % množinskog udjela, O/P omjer raste do 3,8 što odgovara pretežno pirofosfatnoj strukturnoj mreži. Daljnjim dodatkom oksida, odnosno za $x \geq 30$ %, O/P omjer raste od 4,7 do 12,0 što sugerira izrazito depolimeriziranu fosfatnu mrežu u kojoj dominiraju ortofosfatne jedinice.

Gustoća stakala također raste dodatkom WO₃ i MoO₃ i to od 2,35 g cm⁻³ za početno LiP staklo do 4,99 g cm⁻³ za 50W-LiP te 3,41 g cm⁻³ za 50Mo-LiP staklo (slika 44a). Monotono povećanje gustoće posljedica je zamjene P₂O₅ ($M = 141,94$ g mol⁻¹) manje molarne mase s

WO_3 ($M = 231,84 \text{ g mol}^{-1}$) i MoO_3 ($M = 143,95 \text{ g mol}^{-1}$) veće molarne mase. Također, zbog veće molarne mase, stakla koja sadrže WO_3 imaju i veću gustoću od stakla koja sadrže MoO_3 (slika 44a). S druge strane, molarni volumen linearno pada kako se već broj kisikovih atoma u fosforovom oksidu zamjenjuje s manjim brojem atoma u volframovom odnosno molibdenovom oksidu. Zbog relativno sličnog ionskog radijusa, 59 pm za Mo^{6+} i 60 pm za W^{6+} , uočavaju se slične vrijednosti i podjednak pad molarnog volumena u obje serije.

Na slici 44b prikazana je nemonotona ovisnost temperature staklišta o udjelu WO_3 i MoO_3 u $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ staklima koja postiže maksimalnu vrijednost od 379 °C za 30Mo–LiP staklo te 450 °C za 40W–LiP staklo. Porast T_g vrijednosti od 263 °C za početno LiP staklo do 379 °C za 30Mo–LiP staklo posljedica je većeg stupnja povezanosti molibdenovih i fosfatnih jedinica u strukturi. Daljnjim dodatkom, do 50 % množinskog udjela MoO_3 , smanjuje se broj jačih P–O veza, a povećava broj slabijih Mo–O veza zbog čega T_g vrijednost pada do 270 °C. U litijevoj seriji stakala s WO_3 , T_g vrijednost također raste zbog gušće strukturne mreže nastale povezivanjem volframovih i fosfatnih jedinica. Međutim, zbog jačih W–O u odnosu na P–O i Mo–O veze, stakla koja sadrže WO_3 pokazuju veće vrijednosti temperature staklišta u odnosu na stakala s MoO_3 . Iz istog razloga T_g u staklima s WO_3 raste do 450 °C za 40W–LiP staklo dok se pad vrijednosti za 50W–LiP staklo može objasniti smanjenom povezanosti volframovih i fosfatnih jedinica.



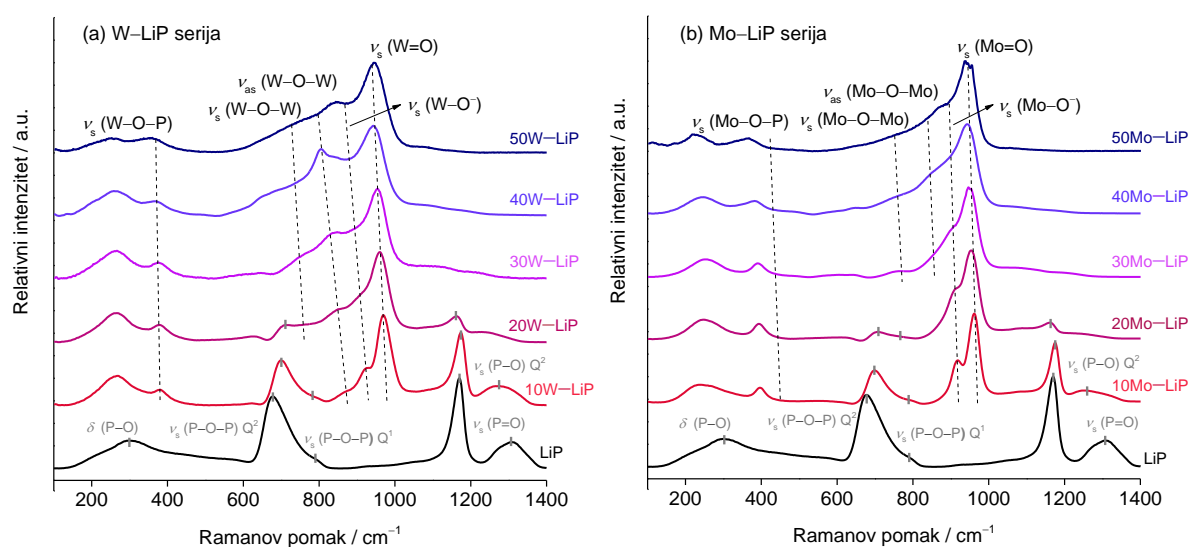
Slika 44. Ovisnost (a) gustoće, ρ , i molarnog volumena, V_m , te (b) temperature staklišta, T_g , o množinskom udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %.

Rezultati EPR-a pokazuju izrazito male količine iona metala u oksidacijskom stanju +V što je vidljivo u tablici 9 prema niskom udjelu $M^{5+}/M_{uk} < 2,6 \%$ ($M = W/Mo$). Povećanjem udjela WO_3 , vrijednost omjera W^{5+}/W_{uk} pada s 0,14 % za 10W–LiP staklo na 0,02 % za 50W–LiP staklo. Također, omjer Mo^{5+}/Mo_{uk} pada dodatkom MoO_3 s 2,59 % za 10Mo–LiP staklo na 0,03 % za 50Mo–LiP staklo. Izrazito niske vrijednosti i pad udjela M^{5+}/M_{uk} u obje serije stakala može se objasniti učinkom optičke bazičnosti¹¹² (engl. *optical basicity*) prema kojemu se u staklima s većom količinom alkalijskih oksida, zbog veće elektron-donorske snage kisikovih atoma, stabilizira više oksidacijsko stanje iona prijelaznih metala (+VI). U slučaju istraživanih stakala, dodatkom WO_3 i MoO_3 smanjuje se udio kiselog karaktera P_2O_5 dok se bazični karakter kroz seriju povećava zbog konstantnog udjela Li_2O ($x = 40 \%$) što se pak očituje u niskim vrijednostima M^{5+}/M_{uk} (tablica 9).¹¹²

4.2.2. Strukturna svojstva

4.2.2.1. Ramanova spektroskopija

Strukturne promjene nastale dodatkom WO_3 i MoO_3 u litijevo fosfatno staklo istraživane su Ramanovom spektroskopijom. Ramanovi spektri svih stakala prikazani su na slici 45, a sadrže široke difuzne vrpce specifične za amorfnu strukturu stakala. Spektri su dekonvoluirani nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpce Gaussovom funkcijom, a točni položaji vrpce i odgovarajući vibracijski modovi određeni na temelju literaturnih podataka^{14,24–26,30,113} prikazani su u tablicama D3 i D4.



Slika 45. Ramanovi spektri serija stakala (a) $xWO_3-40Li_2O-(60-x)P_2O_5$ i (b) $xMoO_3-40Li_2O-(60-x)P_2O_5$, $x = 0-50 \%$.

Spektar početnog LiP stakla sadrži dvije intenzivne vibracijske vrpce pri 1171 i 676 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnom istezanju nepremošćujućih kisikovih atoma, $\nu_s(\text{P-O}^-)$ u Q^2 , te simetričnom istezanju premošćujućih kisikovih atoma, $\nu_s(\text{P-O-P})$ u Q^2 jedinicama, dok rame pri 798 cm^{-1} odgovara $\nu_s(\text{P-O-P})$ u Q^1 jedinicama.^{21,30} Srednje intenzivne vrpce pri 1307 cm^{-1} te 298 cm^{-1} mogu se pripisati vibraciji istezanja P=O veze, $\nu_s(\text{P=O})$, te vibracijama savijanja P-O veza u fosfatnim jedinicama, $\delta(\text{P-O})$.¹⁴

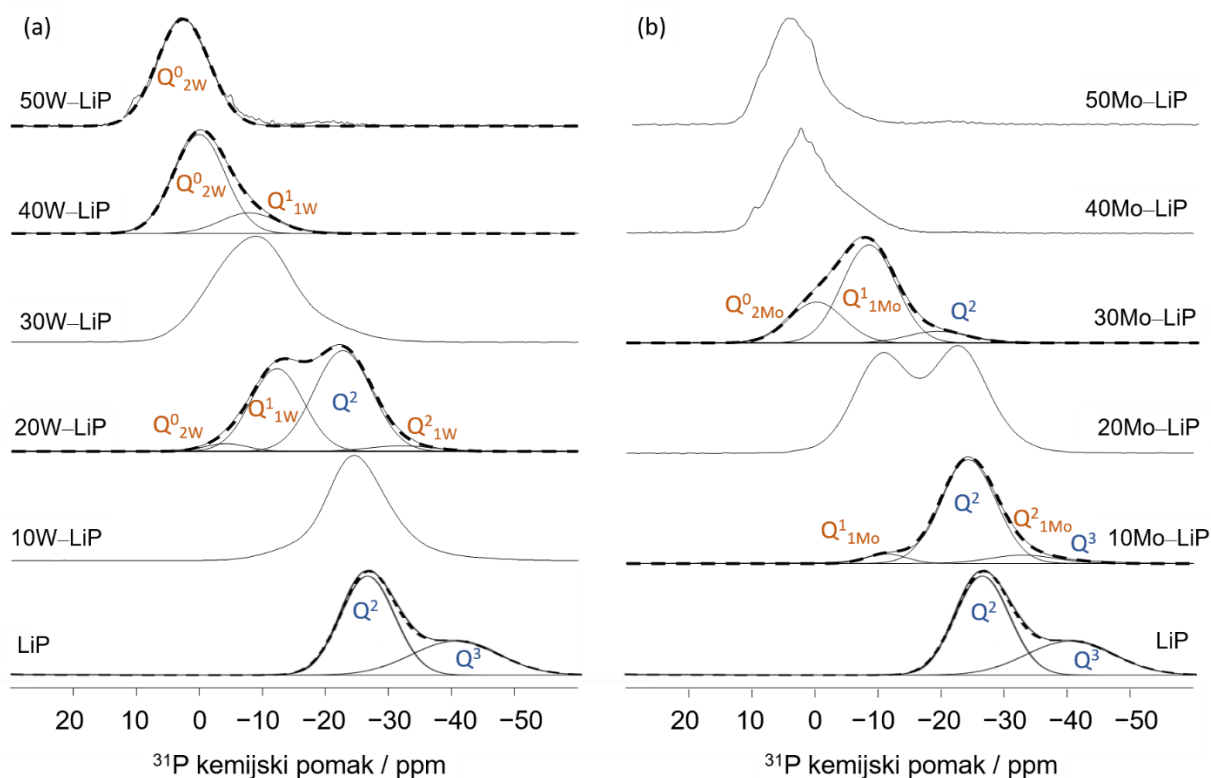
Dodatkom WO_3 i MoO_3 u litijevo fosfatno staklo pojavljuju se dominantne vrpce istezanja metal-kisik veza koje prekrivaju vrpce istezanja veza u fosfatnim skupinama što onemogućava njihovu analizu iznad 20 % množinskog udjela oba oksida prijelaznih metala. Tako za $x(\text{WO}_3) = 10\%$ dolazi do pojave intenzivnih vrpca pri 970 cm^{-1} te 923 cm^{-1} koje dominiraju u cijeloj seriji stakala, a mogu se pripisati simetričnim istezanjima W=O odnosno W-O⁻ veza, $\nu_s(\text{W=O})$ i $\nu_s(\text{W-O}^-)$.^{26,30} Povećanjem udjela WO_3 , položaji navedenih vrpca se pomiču prema nižim valnim brojevima što, prema literaturi^{21,24}, ukazuje na promjenu koordinacijskog okruženja volframovih iona u kojoj se dio WO_6 oktaedara pretvara u WO_4 tetraedre. Osim navedenih vrpca, u 10W-LiP staklu vidljive su i manje intenzivne vrpce pri 872 cm^{-1} i 748 cm^{-1} čiji intenzitet povećanjem udjela WO_3 blago raste, a pripisuju se simetričnom i asimetričnom istezanju W-O-W veza u klasterima, $\nu_{s/as}(\text{W-O-W})$.^{26,30} Povezanost WO_6 oktaedara s fosfatnim jedinicama vidljiva je u svim staklima kao vibracijska vrpca istezanja W-O-P veza, $\nu_s(\text{W-O-P})$, pri 381-374 cm^{-1} .

Serijski litijevih fosfatnih stakala s MoO_3 pokazuje vrlo sličan razvoj Ramanovih spektara kao i serija s WO_3 . U spektrima svih stakala prisutne su dominantne vrpce pri 947 cm^{-1} te 902 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnim istezanjima Mo=O odnosno Mo-O⁻ veza, $\nu_s(\text{Mo=O})$ i $\nu_s(\text{Mo-O}^-)$.^{24,25,29} Slično kao i u seriji stakala s WO_3 , ove se vrpce pomiču prema nižim valnim brojevima s povećanjem udjela MoO_3 što se prema literaturi^{21,24} također pripisuje promjeni koordinacijskog okruženja molibdena iz MoO_6 oktaedara u MoO_4 tetraedre. Osim toga, kroz cijelu seriju stakala opaža se vrpca na 376-398 cm^{-1} koja odgovara istezanju Mo-O-P veza, $\nu_s(\text{Mo-O-P})$, a ukazuje na međusobnu povezanost MoO_6 oktaedara s fosfatnim jedinicama. Za razliku od vrpca vibracija W-O-W veza koje su u seriji stakala s WO_3 prisutne već pri 10 % množinskog udjela, u seriji stakala s MoO_3 vibracijske vrpce Mo-O-Mo veza, $\nu_{s/as}(\text{Mo-O-Mo})$, pojavljuju se tek za $x(\text{MoO}_3) \geq 30\%$ što ukazuje na manji stupanj međusobnog povezivanja molibdenovih jedinica.^{24,29}

4.2.2.2. ^{31}P MAS-NMR spektroskopija

Strukturne promjene nastale ugradnjom WO_3 i MoO_3 u litijevo fosfatno staklo sastava $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50\%$, detaljno su istražene ^{31}P MAS-NMR spektroskopijom. Spektri svih stakala prikazani su na slici 46 te sadrže široke signale tipične za amorfnu strukturu s iznimkom spektara 40Mo–LiP i 50Mo–LiP stakala u kojima su vidljivi nešto užii signali (slika 46b). Budući da su navedena stakla u obliku pločica potpuno amorfna, što je potvrđeno PXR D mjerenjima i Ramanovom spektroskopijom, vrlo je vjerojatno da uslijed pripreme uzorka za NMR mjerenja (usitnjavanja u prah) dolazi do djelomične kristalizacije što rezultira pojavom užih signala.

U spektrima obje serije stakala vidljivo je pomicanje signala dodatkom WO_3 i MoO_3 prema pozitivnim vrijednostima kemijskog pomaka što upućuje na postepenu depolimerizaciju fosfatnih jedinica. Kako bi se dobio detaljniji uvid u strukturne jedinice prisutne u staklenoj mreži napravljena je dekonvolucija NMR spektara aproksimacijom signala Gaussovom funkcijom. Dekonvoluirani signali vidljivi su u spektrima početnog LiP stakla te 20W–LiP, 40W–LiP, 50W–LiP, 10Mo–LiP i 30Mo–LiP stakala, a krivulja određena njihovom sumom označena je crnom isprekidanom linijom. Dekonvolucijom spektara kvantificirani su relativni udjeli pojedinih jedinica u strukturnoj mreži te prikazani u tablici 10. U interpretaciji rezultata korištena je Q^n notacija gdje Q predstavlja fosfatni tetraedar, a n ukupan broj premoštenih kisikovih atoma u P–O–P vezama te proširena $Q^n_{mW/Mo}$ notacija gdje m označava broj premoštenih kisikovih atoma u P–O–W/Mo vezama. NMR spektri su uspoređeni i asignirani prema literaturnim podacima^{29,30}.



Slika 46. ^{31}P MAS-NMR spektri serija stakala (a) $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O}\text{-}(60\text{-}x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O}\text{-}(60\text{-}x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x=0\text{-}50$ %.

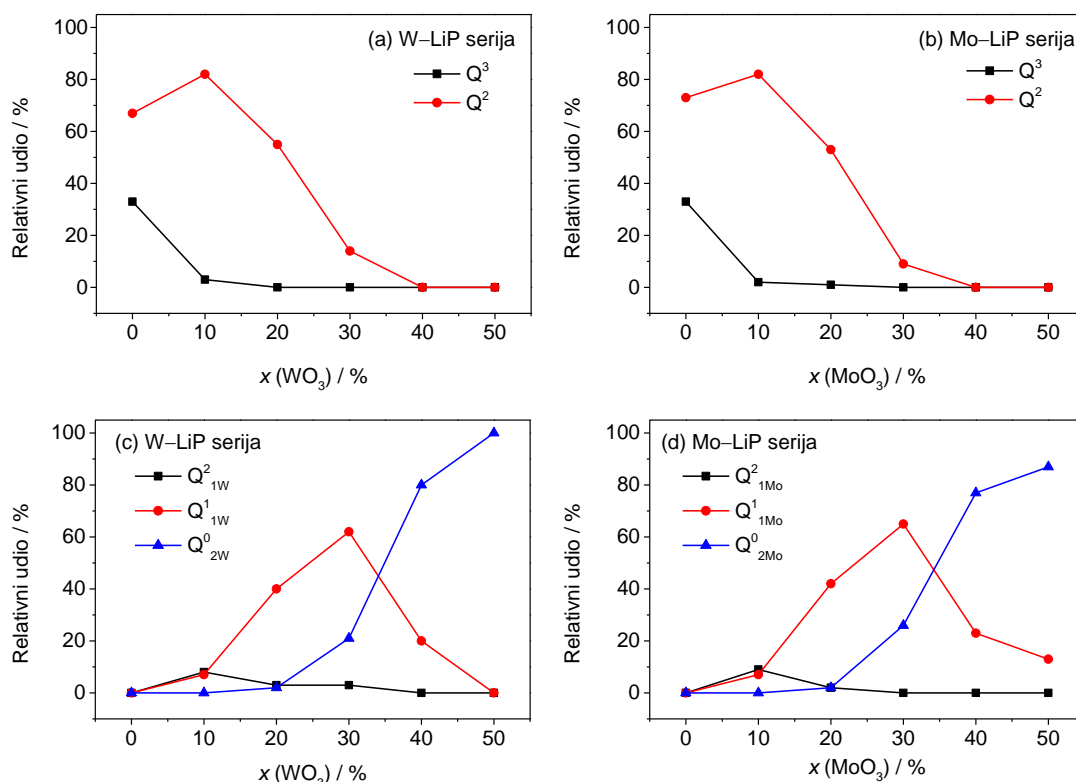
U spektru početnog LiP stakla dominiraju intenzivni signali pri $-26,2$ ppm i $-40,1$ ppm koji odgovaraju Q^2 i Q^3 jedinicama što je u skladu s O/P omjerom koji za ovo staklo predviđa postojanje ultrafosfata i metafosfata. Dodatkom 10 % množinskog udjela WO_3 odnosno MoO_3 pojavljuju se novi signali pri $-33,3$ ppm i $-14,7$ ppm koji odgovaraju $\text{Q}^2_{1\text{W}}$ i $\text{Q}^1_{1\text{W}}$ jedinicama te pri $-32,7$ i $-12,3$ koji odgovaraju $\text{Q}^2_{1\text{Mo}}$ i $\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$. Daljnjim dodatkom od 20 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 u spektrima se uočava dodatni signal pri $-4,0$ ppm odnosno $-1,5$ ppm koji se može pripisati $\text{Q}^0_{2\text{W}}$ odnosno $\text{Q}^0_{2\text{Mo}}$ jedinicama. Navedene „miješane“ $\text{Q}^2_{1\text{W}/\text{Mo}}$, $\text{Q}^1_{1\text{W}/\text{Mo}}$ te $\text{Q}^0_{2\text{W}/\text{Mo}}$ vrste nastaju vezanjem jednog ili dva W^{6+} odnosno Mo^{6+} iona na Q^2 , Q^1 te Q^0 fosfatnu jedinicu. U spektrima obje serije stakala za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \leq 20$ % prevladavaju Q^2 jedinice, za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 30$ % dominantne su $\text{Q}^1_{1\text{W}/\text{Mo}}$ jedinice dok je za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \geq 40$ % najviše $\text{Q}^0_{2\text{W}/\text{Mo}}$ jedinica. Ovakav razvoj ^{31}P MAS-NMR spektara upućuje na snažnu depolimerizaciju i ugradnju volframovih i molibdenovih jedinica u fosfatnu mrežu stakla.

Tablica 10. Parametri dobiveni dekonvolucijom ^{31}P MAS-NMR spektara $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %, stakala. δ označava kemijski pomak, a FWHM širinu signala na polovini maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM).

Staklo	Strukturna jedinica	δ / ppm ($\pm 0,3$)	FWHM / ppm ($\pm 0,6$)	Relativni udio / % (± 2)
LiP	Q^3	-40,1	16,3	33
	Q^2	-26,2	10,1	67
10W–LiP	Q^3	-39,3	13,0	3
	Q^2	-24,5	10,5	82
	$\text{Q}^2_{1\text{W}}$	-33,3	12,3	8
	$\text{Q}^1_{1\text{W}}$	-14,7	10,5	7
20W–LiP	Q^2	-22,7	10,8	55
	$\text{Q}^2_{1\text{W}}$	-31,0	12,5	3
	$\text{Q}^1_{1\text{W}}$	-12,7	10,0	40
	$\text{Q}^0_{2\text{W}}$	-4,0	8,0	2
30W–LiP	Q^2	-17,9	10,7	14
	$\text{Q}^2_{1\text{W}}$	-26,3	11,3	3
	$\text{Q}^1_{1\text{W}}$	-9,2	11,0	62
	$\text{Q}^0_{2\text{W}}$	-2,0	10,7	21
40W–LiP	$\text{Q}^1_{1\text{W}}$	-7,7	10,6	20
	$\text{Q}^0_{2\text{W}}$	0,2	9,6	80
50W–LiP	$\text{Q}^0_{2\text{W}}$	2,7	9,7	100
10Mo–LiP	Q^3	-39,1	13,0	2
	Q^2	-24,2	10,4	82
	$\text{Q}^2_{1\text{Mo}}$	-32,7	12,4	9
	$\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$	-12,3	9,6	7
20Mo–LiP	Q^3	-39,0	13,4	1
	Q^2	-22,6	10,6	53
	$\text{Q}^2_{1\text{Mo}}$	-31,5	12,8	2
	$\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$	-10,5	10,0	42
30Mo–LiP	$\text{Q}^0_{2\text{Mo}}$	-1,5	7,8	2
	Q^2	-18,9	11,0	9
	$\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$	-8,1	10,0	65
40Mo–LiP	$\text{Q}^0_{2\text{Mo}}$	-0,1	10,0	26
	$\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$	-5,7	10,0	23
50Mo–LiP	$\text{Q}^0_{2\text{Mo}}$	2,5	9,0	77
	$\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$	-2,1	10,0	13
	$\text{Q}^0_{2\text{Mo}}$	4,8	8,3	87

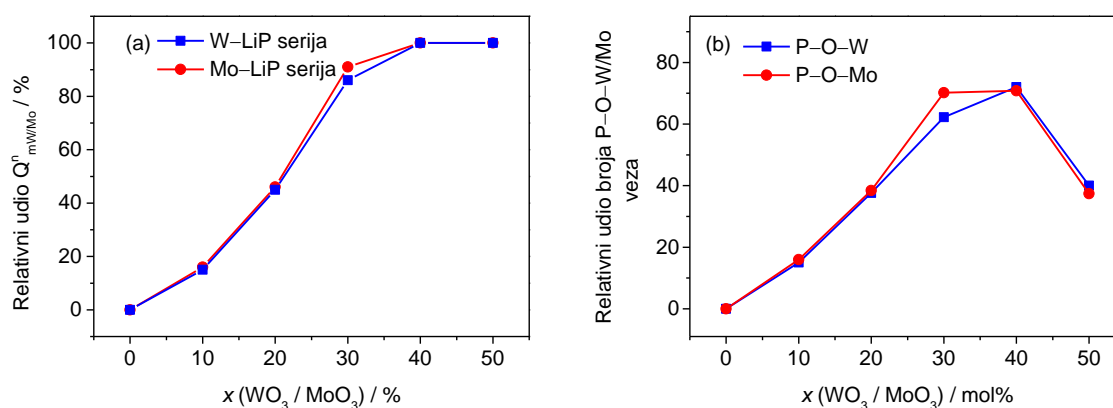
Radi lakše interpretacije rezultata, ovisnost relativnih udjela različitih strukturnih Q^n jedinica te „miješanih“ $\text{Q}^n_{\text{mW/Mo}}$ jedinica o sastavu stakla grafički je prikazana na slici 47. Obje serije stakala pokazuju gotovo identičan razvoj fosfatne mreže s povećanjem udjela WO_3 i

MoO₃ u kojem se opaža da se: (i) udio Q³ jedinica smanjuje te nestaje za 20 % množinskog udjela oba oksida prijelaznih metala i (ii) udio Q² jedinica nakon prvotnog povećanja na 82 %, za x (WO₃/MoO₃) = 10 %, naglo smanjuje na < 15 %, za x (WO₃/MoO₃) = 30 %, te potom nestaje za 40 % množinskog udjela oba oksida prijelaznih metala. Uspoređujući relativne udjele miješanih jedinica kroz obje serije stakala može se vidjeti vrlo sličan način ugradnje volframova i molibdenova oksida u fosfatnu mrežu. Udio Q²_{1W/Mo} jedinica u obje serije stakala raste samo za x = 10 % dok je u slučaju Q¹_{1W/Mo} jedinica vidljiv nagli porast udjela sa 7 % za x (WO₃/MoO₃) = 10 % na 62 % odnosno 65 % za 30W–LiP odnosno 30Mo–LiP staklo. Daljnjim povećanjem udjela WO₃ odnosno MoO₃ udio ovih jedinica se smanjuje te nestaje za 50W–LiP staklo odnosno pada na 13 % za 50Mo–LiP staklo. Nadalje, 2 % relativnog udjela Q⁰_{2W/M} jedinica pojavljuje se već u staklima s 20 % množinskog udjela WO₃ i MoO₃, dok do najznačajnijeg povećanja udjela ovih jedinica dolazi za x (WO₃/MoO₃) ≥ 40 % i to na račun smanjenja udjela Q¹_{1W/Mo} jedinica. U konačnici su u staklu s 50 % množinskog udjela WO₃ prisutne samo Q⁰_{2W} jedinice, dok su u staklu s 50 % množinskog udjela MoO₃ prisutne Q¹_{1Mo} te Q⁰_{2Mo} jedinice.



Slika 47. Ovisnost relativnih udjela (a i b) Qⁿ jedinica te (c i d) „miješanih“ Qⁿ_{mW/Mo} jedinica o sastavu za serije stakala x WO₃–40Li₂O–(60– x)P₂O₅ i x MoO₃–40Li₂O–(60– x)P₂O₅, x = 0–50 %.

Na slici 48a vidljivo je kako dodatak WO_3 i MoO_3 u litijevo fosfatno staklo u obje serije stakala uzrokuje nastajanje sličnog ukupnog udjela „miješanih“ $Q^n_{\text{mW/Mo}}$ jedinica (zbroj $Q^1_{\text{1W/Mo}}$ te $Q^0_{\text{2W/Mo}}$ jedinica). Dodatkom oba oksida prijelaznih metala do $x = 40\%$, ukupni se udio ovih jedinica naglo povećava te zadržava konstantnim za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 50\%$. Iz udjela različito vezanih fosfatnih i volframovih/molibdenovih jedinica te sastava stakla izračunat je relativan udio broja P–O–W odnosno P–O–Mo veza u strukturi stakala. Relativan udio broja P–O–W/Mo veza jednak je umnošku ukupnog udjela P prema sastavu stakla, relativnog udjela miješanih $Q^n_{\text{mW/Mo}}$ jedinica u % te broja vezanih volframovih odnosno molibdenovih iona. Primjerice, za staklo sastava $30\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}30\text{P}_2\text{O}_5$ koje sadrži 3 % Q^2_{1W} , 62 % Q^1_{1W} te 21 % Q^0_{2W} jedinica slijedi da je udio P–O–W veza jednak: $2 \times 0,3 \times [(3\% \times 1) + (62\% \times 1) + (21\% \times 2)] = 63$. Na slici 48b vidljiv je izraženi porast relativnog broja P–O–W i P–O–Mo veza s povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 do $x = 40\%$. S druge strane, za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 50\%$ broj miješanih P–O–W/Mo veza se smanji zbog smanjenja udjela fosforovih atoma u staklu te posljedično međusobnog povezivanja volframovih i molibdenovih jedinica vidljivog u Ramanovim spektrima ovih stakala.



Slika 48. Ovisnost (a) ukupnog relativnog udjela „miješanih“ $Q^n_{\text{mW/Mo}}$ jedinica i (b) relativnog udjela broja P–O–W te P–O–Mo veza za serije stakala $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50\%$.

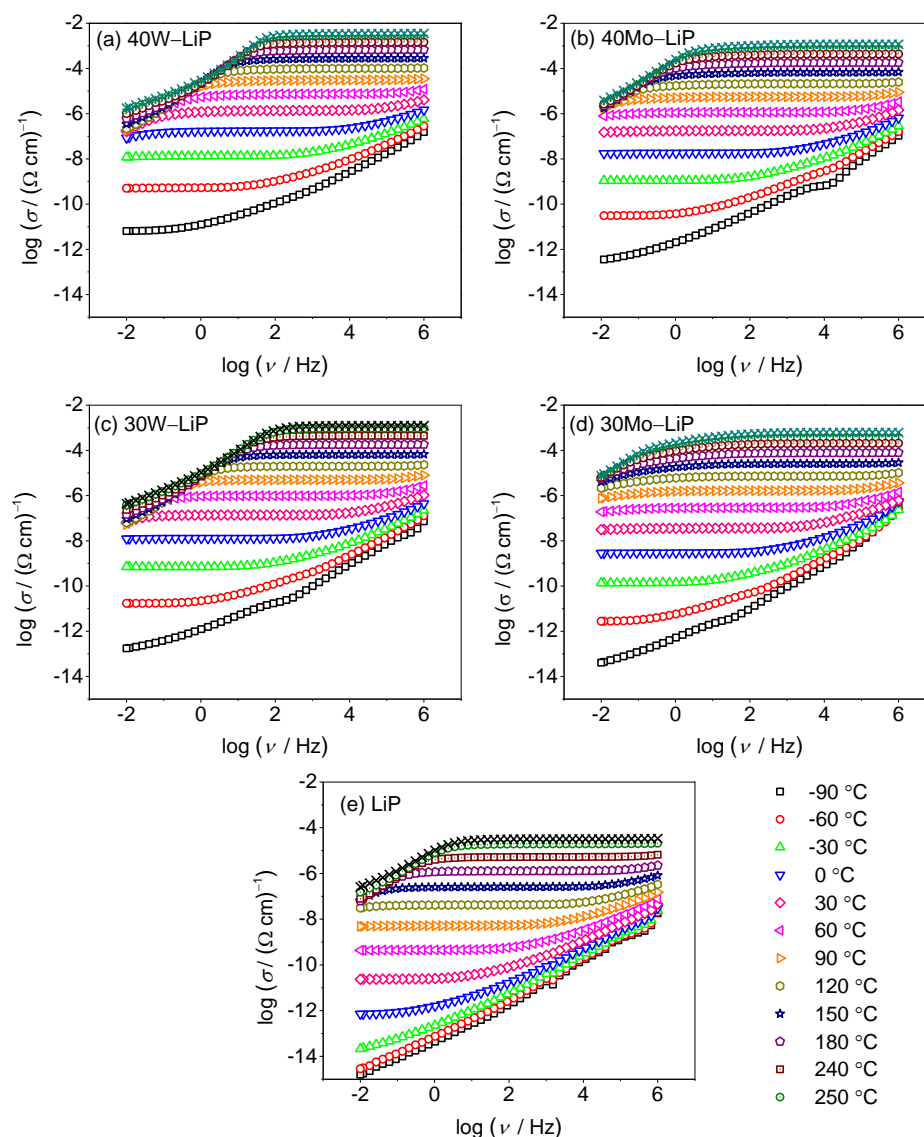
4.2.3. Električna i dielektrična svojstva

4.2.3.1. DC provodnost i energija aktivacije

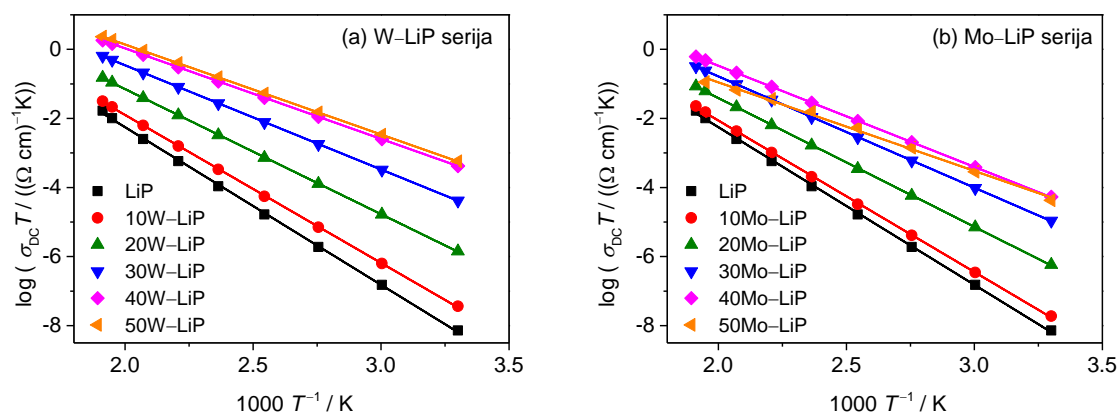
Spektri realnog dijela električne provodnosti pri različitim temperaturama za odabrana stakla iz ternarne $\text{WO}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ serije prikazani su na slici 49 te su tipični za ostala stakla u seriji. Spektri pokazuju karakteristična svojstva ionski vodljivih stakala s tri različita područja:

- (a) *plateau* odnosno frekvencijski neovisno područje koje odgovara vrijednosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , a posljedica je gibanja nositelja naboja (iona i/ili polarona) dugog doseg;
- (b) disperzija odnosno frekvencijski ovisna provodnost koja se pojavljuje na višim frekvencijama i odgovara lokaliziranom gibanju nositelja naboja kratkog doseg i
- (c) elektrodna polarizacija odnosno pad provodnosti na niskim frekvencijama i visokim temperaturama, a posljedica je nagomilavanja iona na elektrodama.

U spektrima provodnosti se također može vidjeti da DC provodnost raste s temperaturom što upućuje na termički aktivirane procese u skladu s Arrheniusovom jednadžbom (12). Za sva stakla dobivena je linearna ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1/T$ (slika 50), a iz nagiba pravca izračunata energija aktivacije za DC provodnost, E_{DC} . Vrijednosti električne provodnosti σ_{DC} , na 30 °C i energije aktivacije, E_{DC} , su za obje serije stakala prikazane u tablici 11.



Slika 49. Spektri električne provodnosti pri različitim temperaturama za odabrana stakla iz serija $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %.



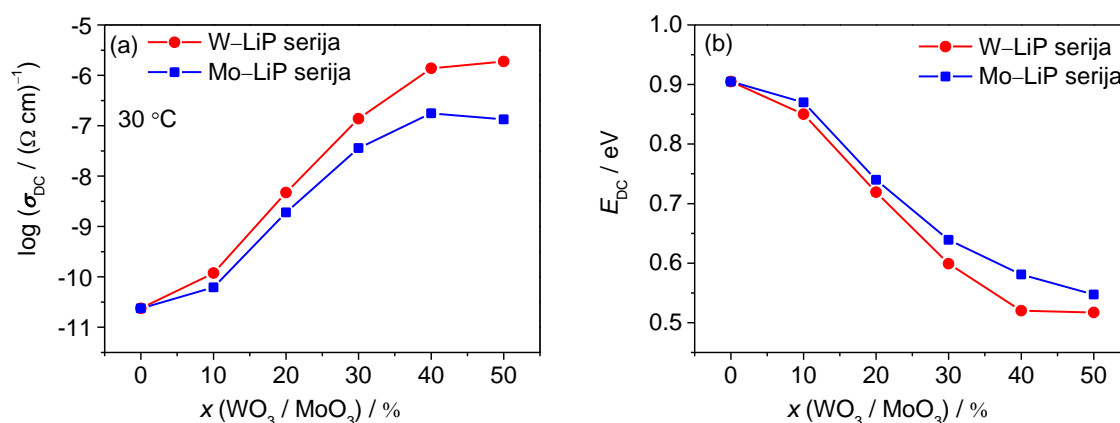
Slika 50. Arrheniusov graf ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50$ %.

Tablica 11. Vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , na 30 °C i energije aktivacije za DC provodnost, E_{DC} , za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50$ %.

Staklo	$\sigma_{DC} / (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 30 °C	E_{DC} (eV)
LiP	$2,39 \times 10^{-11}$	0,91
10W-LiP	$1,19 \times 10^{-10}$	0,85
20W-LiP	$4,70 \times 10^{-9}$	0,72
30W-LiP	$1,37 \times 10^{-7}$	0,60
40W-LiP	$1,38 \times 10^{-6}$	0,52
50W-LiP	$1,88 \times 10^{-6}$	0,52
LiP	$2,39 \times 10^{-11}$	0,91
10Mo-LiP	$6,20 \times 10^{-11}$	0,87
20Mo-LiP	$1,90 \times 10^{-9}$	0,74
30Mo-LiP	$3,60 \times 10^{-8}$	0,64
40Mo-LiP	$1,76 \times 10^{-7}$	0,58
50Mo-LiP	$1,41 \times 10^{-7}$	0,55

Ovisnost DC provodnosti pri 30 °C i energije aktivacije za DC provodnost o udjelu MoO_3 i WO_3 u litijevim fosfatnim staklima prikazana je na slici 51. U obje serije, dodatkom MoO_3 i WO_3 dolazi do značajnog porasta električne provodnosti u odnosu na početno LiP staklo ($\sigma_{DC} = 2,39 \times 10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$) i to do pet redova veličine za 50W-LiP ($\sigma_{DC} = 1,88 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$) te četiri reda veličine za 40Mo-LiP staklo ($\sigma_{DC} = 1,76 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$). Ovo je povećanje intenzivno do 40 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 dok se za $x = 50$ % navedenih oksida vrijednosti provodnosti zadržavaju gotovo jednakima. Također se može vidjeti da je

porast električne provodnosti izraženiji u staklima s WO_3 koja kroz cijelu seriju pokazuju veće vrijednosti od analognih stakla s MoO_3 . Sličan trend ovisnosti DC provodnosti o sastavu opaža se i na ostalim temperaturama (slika D5) međutim raspon porasta električne provodnosti je manji pri višim temperatura. Ovisnost energije aktivacije DC provodnosti o udjelu WO_3 i MoO_3 očekivano pokazuje obrnuti trend od trenda DC provodnosti, slika 51b.



Slika 51. Ovisnost (a) DC provodnosti na 30 °C i (b) energije aktivacije za DC provodnost o množinskom udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %.

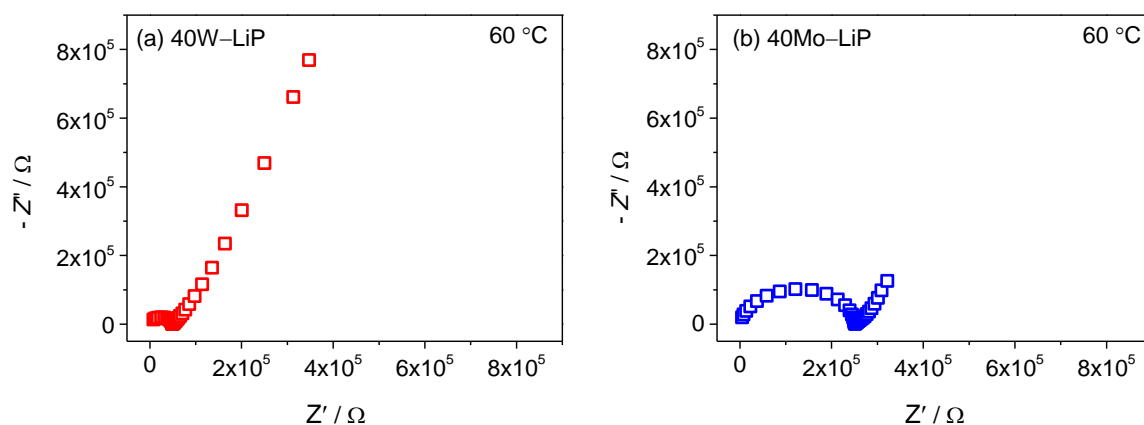
Slično povećanje električne provodnosti opazili su B. V. R. Chowdari i suradnici^{20,21} prilikom postepenog dodatka do 48 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 u fosfatno staklo s $x(\text{Li}_2\text{O}) = 40$ %. U njihovom je istraživanju rezultat bio objašnjen stvaranjem nepremošćujućih kisikovih atoma u PO_4 skupinama koje pogoduju bržem prijenosu litijevih iona. Međutim, treba napomenuti kako autori nisu razmatrali mogućnost (i) doprinosa polaronske vodljivosti povećanju ukupne električne provodnosti te (ii) stvaranja miješanih strukturnih jedinica i njihovog utjecaja na prijenos litijevih iona u germanatno-fosfatnim staklima⁶⁵⁻⁶⁷.

U analizi doprinosa polaronske vodljivosti u istraživanim staklima za početak treba razmotriti udio iona prijelaznih metala u nižim oksidacijskim stanjima. Prema tablici 9 može se vidjeti kako je omjer $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ te $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ za sva stakla izrazito nizak, a vrijednosti dodatno padaju povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 . Iako nizak udio prijelaznih metalnih iona u +V oksidacijskom stanju smanjuje mogućnost polaronske provodnosti, rezultati binarne serije stakala (poglavlje 4.1.) su pokazali kako klasteriranje volframovih i molibdenovih jedinica ima znatno veći učinak na električna svojstva. Međutim, prema rezultatima Ramanove

spektroskopije klasteriranje u $\text{WO}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ staklima je slabije izraženo te se volframove i molibdenove jedinice preferirano povezuju s fosfatnim jedinicama.

Također, u razmatranju usporedbe volframove i molibdenove serije stakala, postavlja se pitanje je li doprinos polaronske provodnosti uzrok veće električne provodnosti stakala s WO_3 u odnosu na stakla s MoO_3 ili se pak rezultat može povezati s većom pokretljivošću litijevih iona u volframovim fosfatnim staklima. Uvid u pokretljivost iona dvaju analognih stakala može se dobiti usporedbom njihovih impedancijskih polukružnica u kompleksnoj ravnini. Na slici 52 se može vidjeti veća elektrodna polarizacija (nisko-frekvencijski rep) u impedancijskom spektru 40W–LiP stakla nego u spektru 40Mo–LiP stakla na istoj temperaturi. Iz toga slijedi da su u volframovom fosfatnom staklu litijevi ioni pokretljiviji zbog čega se više nakupljaju na metalnim elektrodama i doprinose većoj elektrodnoj polarizaciji. Ukoliko bi doprinos polaronske vodljivost stakla s WO_3 bio značajan, za očekivati bi bilo da je učinak elektrodne polarizacije u 40W–LiP i 40Mo–LiP staklima podjednak.

Prema tome, uzimajući u obzir slabo izraženo klasteriranje volframovih i molibdenovih jedinica i nizak udio metalnih iona u +V stanju, može se zaključiti kako je doprinos polaronske provodnosti u obje serije stakala zanemariv, a povećanje provodnosti posljedica strukturnih promjena koje povoljno utječu na pokretljivost litijevih iona.



Slika 52. Spektar kompleksne impedancije pri 60 °C za (a) 40W–LiP i (b) 40Mo–LiP staklo.

4.2.3.2. Utjecaj strukture na električnu provodnost

Rezultati prikazani u prethodnom poglavlju pokazali su da dodatkom WO_3 i MoO_3 u litijevo fosfatno staklo dolazi do povećanja pokretljivosti litijevih iona što je tipično za učinak miješanih staklotvoraca. S druge strane, ono što nije tipično za ovaj učinak, su različiti trendovi temperature staklišta i DC provodnosti. Dok T_g vrijednosti postižu maksimum za $x(\text{MoO}_3) = 30\%$ te $x(\text{WO}_3) = 40\%$, vrijednosti DC provodnosti rastu do $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 40\%$ nakon čega se zadržavaju gotovo jednakima za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 50\%$.

Utjecaj strukture na električna svojstva litijevih fosfatnih stakala vidljiv je u sličnoj ovisnosti ukupnog udjela miješanih $Q^n_{\text{mW/Mo}}$ jedinica, P–O–W/Mo veza u strukturi stakala te DC provodnosti u rasponu od 0-40 % množinskih udjela WO_3 i MoO_3 (usporedba slike 48 i 51a). Sve tri veličine pokazuju porast s povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 iz čega se može zaključiti kako ugradnja poliedara volframa i molibdena u fosfatnu mrežu i nastajanje miješane volframove/molibdenove-fosfatne mreže uvelike ubrzava prijenos Li^+ iona i poboljšava električnu provodnost ovih materijala. S druge strane, može se pretpostaviti kako za 50 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 , odnosno svega 10 % množinskog udjela P_2O_5 , u strukturi stakla više ne dominiraju miješane jedinice već uglavnom poliedri volframa i molibdena koji pak čine strukturnu mrežu uređenijom te ograničavaju daljnji porast pokretljivosti litijevih iona.

Važno je napomenuti kako se na temelju rezultata ^{31}P MAS-NMR spektroskopije, koji ukazuju na gotovo identičan način ugradnje WO_3 i MoO_3 u fosfatnu mrežu, nije mogao utvrditi uzrok veće električne provodnosti volframovih u odnosu na molibdenova fosfatna stakla. Razlika u strukturi ovih dviju serija opažena je jedino Ramanovom spektroskopijom. Prema Ramanovim spektrima (slika 45), klasteriranje WO_6 oktaedara u litijevim fosfatnim staklima javlja se već pri 10 % množinskog udjela WO_3 te je intenzivnije za razliku od serije stakala s MoO_3 u kojima se vibracijske vrpce Mo–O–Mo veza pojavljuju tek pri 30 % množinskog udjela MoO_3 . Ovdje treba napomenuti kako se veća DC provodnost stakala s WO_3 također javlja već pri $x = 10\%$ što bi pak moglo značiti da osim nastajanja miješanih strukturnih jedinica, klasteriranje poliedara volframa i molibdena također može imati neposredan utjecaj na DC provodnost. Budući da veća neuređenost strukturne mreže omogućava veću pokretljivost litijevih iona, može se pretpostaviti kako nastajanje klastera u miješanoj volframovoj-fosfatnoj mreži dodatno unosi strukturne neuređenosti i otvara više puteva prijenosa litijevih iona nego što je to u slučaju homogenije molibdenove-fosfatne strukturne mreže. S druge strane, za $x = 50\%$ WO_3 i MoO_3 , vrlo je vjerojatno da intenzivno klasteriranje ima blago inhibirajući učinak

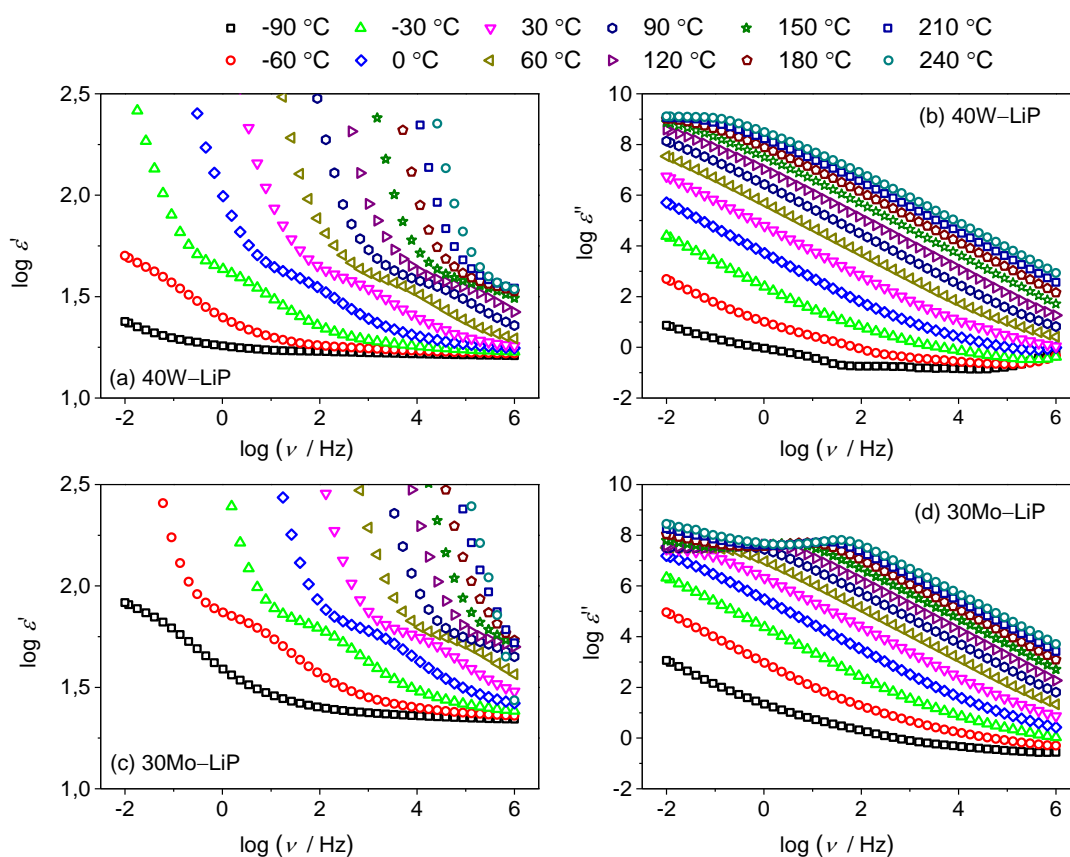
na ionsku dinamiku budući da pri visokim udjelima volframovih odnosno molibdenovih jedinica ono pridonosi uređenijoj strukturi.

Ovim se istraživanjem pokazalo kako se učinak miješanih staklotvoraca pronađen u litijevim borofosfatnim^{58,59,63,64} i germanofosfatnim staklima⁶⁶ može proširiti i na volframova fosfatna te molibdenova fosfatna stakala s Li_2O . Štoviše, rezultati ove doktorske disertacije su izuzetni jer se pokazalo kako se zamjenom klasičnog staklotvorca (P_2O_5) s uvjetnim (WO_3/MoO_3) može dobiti povećanje električne provodnosti od čak 5 redova veličine. Za razliku od toga, sustavi s klasičnim staklotvorcima postižu povećanje električne provodnosti od svega dva reda veličine.

4.2.3.3. Dielektrična permitivnost

Spektri realnog i imaginarnog dijela dielektrične permitivnosti pri različitim temperaturama za 40W–LiP i 30Mo–LiP stakla prikazani su na slici 53, a tipični su i za ostala stakla u seriji. Slično kao i za stakla binarne serije, frekvencijska ovisnost realne permitivnosti, ϵ' , sadrži visoko-frekvencijski, ϵ_∞ , te nisko-frekvencijski *plateau*, ϵ_s , povezan s polarizacijskim procesima pokretljivih litijevih iona, slika 53 (a i c). Sva stakla pokazuju dobro definirani nisko-frekvencijski *plateau* što je omogućilo određivanje vrijednosti dielektrične snage, $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. Prema tablici 12 može se vidjeti kako vrijednosti dielektrične snage padaju s porastom temperature.

Imaginarni dio permitivnosti se na svim temperaturama povećava sa smanjenjem frekvencije zbog doprinosa DC provodnosti, osim na najnižim frekvencijama i najvišim temperaturama gdje se zbog elektrodne polarizacije uočava pad, slika 53 (b i d).



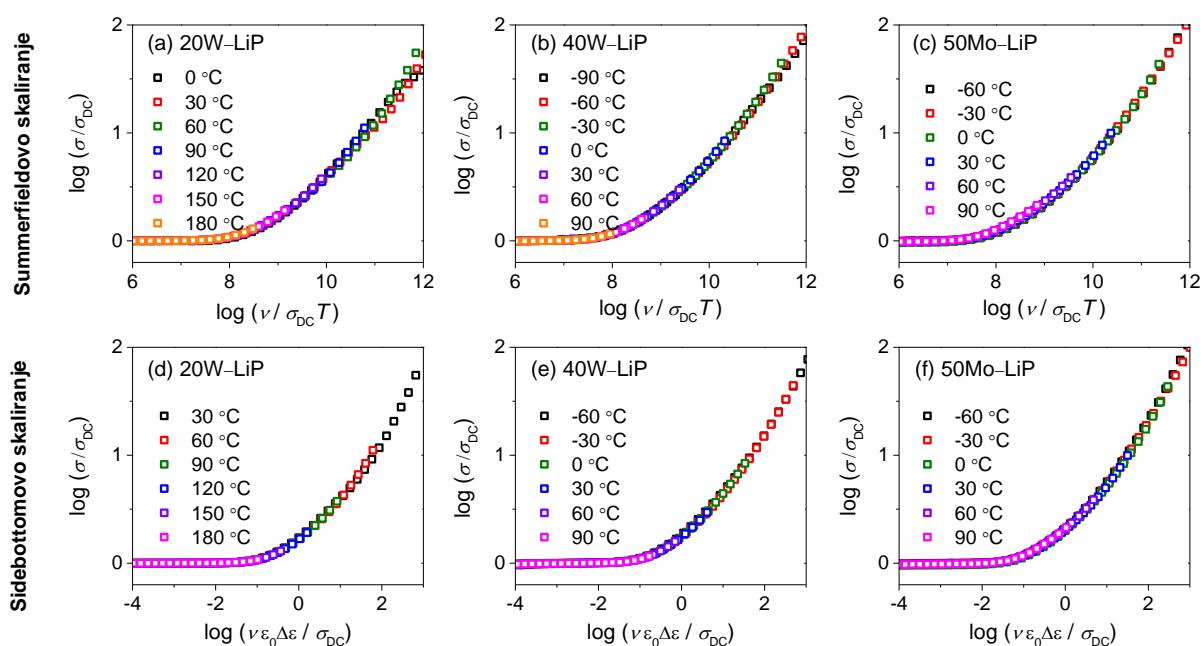
Slika 53. Frekvencijska ovisnost (a i c) realnog, ϵ' , i (b i d) imaginarnog, ϵ'' , dijela permitivnosti pri različitim temperaturama za 40W-LiP staklo i 30Mo-LiP staklo.

Tablica 12. Vrijednosti dielektrične snage, $\Delta\epsilon$, pri različitim temperaturama za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50$ %.

Staklo	$\Delta\epsilon$						
	-30 °C	0 °C	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C	150 °C
LiP	-	-	10,06	10,00	9,93	9,42	9,12
10W-LiP	-	-	13,03	12,66	12,33	12,10	11,59
20W-LiP	-	-	19,81	18,97	19,31	17,89	17,29
30W-LiP	32,31	28,57	27,39	25,79	23,11	21,71	-
40W-LiP	44,96	42,28	37,58	35,41	34,12	-	-
50W-LiP	48,32	42,42	39,66	36,22	-	-	-
Staklo	-30 °C	0 °C	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C	150 °C
LiP	-	-	10,06	10,00	9,93	9,42	9,12
10Mo-LiP	-	-	11,69	11,52	11,35	11,16	10,65
20Mo-LiP	-	-	17,57	17,52	17,00	16,21	15,70
30Mo-LiP	29,00	26,09	24,57	23,48	21,63	20,21	-
40Mo-LiP	38,34	34,52	32,37	29,15	24,85	-	-
50Mo-LiP	52,46	49,98	46,16	44,06	42,38	41,33	-

4.2.3.4. Skaliranje spektara provodnosti i Sidebottomova duljina

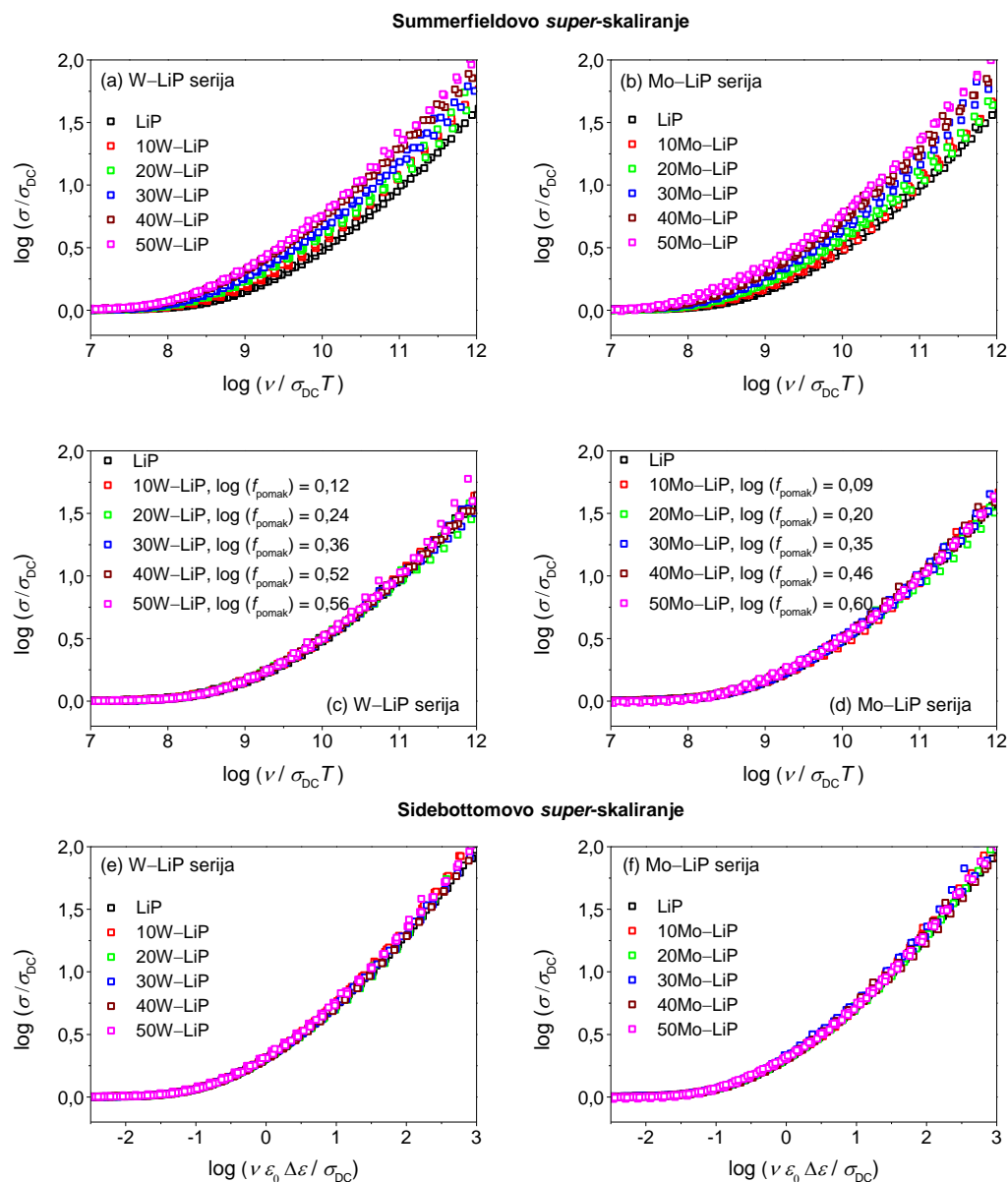
Svojstva skaliranja spektara provodnosti serija stakala $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O}\text{--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O}\text{--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50\%$, ispitana su primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka. Konstrukcija *master* krivulja u oba je postupka bila uspješna za sva stakla iz dviju serija čime se potvrdilo načelo vremensko-temperaturne superpozicije i nepromijenjeni mehanizam vodljivosti s promjenom temperature. Dobivene *master* krivulje prikazane su na slici 54 za 20W–LiP, 40W–LiP te 50Mo–LiP stakla. Dobiveni rezultat je u skladu s rezultatima iz literature⁹⁷ prema kojima je TTS princip zadovoljen u staklima s jednim tipom nositelja naboja (iona ili polarona). U slučaju značajnog doprinosa oba tipa vodljivosti, ionske i polaronske, moguće je opaziti odstupanja u skaliranju primjenom Summerfieldovog postupka zbog različite termičke aktivacije skokova iona i polarona kao što je to dobiveno u istraživanjima $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O}\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ stakala²². Valjanost Summerfieldovog postupka skaliranja u ovim staklima prema tome dodatno potvrđuje da u ovim staklima nema doprinosa polaronske provodnosti.



Slika 54. Spektri provodnosti 20W–LiP, 40W–LiP i 50Mo–LiP stakala iz serija $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O}\text{--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O}\text{--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50\%$, skalirani primjenom (a-c) Summerfieldovog i (d-f) Sidebottomovog postupka.

U sljedećem je koraku ispitan utjecaj sastava na frekvencijski ovisnu provodnost na način da su se dobivene *master* krivulje pokušale skalirati na *super-master* krivulju. Kao što je vidljivo na slici 55 (a i b), Summerfieldovim *super*-skaliranjem nije dobiveno preklapanje *master* krivulja već su krivulje u obje serije pomaknute prema nižim vrijednostima $\log(\nu/\sigma_{DC}T)$ s povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 . Koristeći pomak po osi x , $\log(f_{\text{pomak}})$, pojedinačne *master* krivulje pomaknute su na *master* krivulju LiP stakla koja je uzeta kao referentna. Na slici 55 (c i d) se može vidjeti kako je na taj način uspješno konstruirana *super-master* krivulja za obje serije stakala te kako faktor pomaka raste s udjelom WO_3 i MoO_3 na sličan način kao i DC provodnost. Blago odstupanje vidljivo je za 50Mo–LiP staklo gdje je $\log(f_{\text{pomak}})$ nešto veći nego u 40Mo–LiP staklu dok je DC provodnost malo niža.

Uspješnost *super*-skaliranja Summerfieldovim postupkom uz korištenje faktora pomaka podrazumijeva da se oblik krivulja za stakla različitog sastava ne mijenja. Prema tom se rezultatu može očekivati i valjanost Sidebottomovog skaliranja što je u ovim staklima i potvrđeno na temelju uspješne konstrukcije *super-master* krivulja ovim postupkom za obje serije stakala (slika 55 (e i f)).



Slika 55. Konstrukcija *super-master* krivulja za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O}\text{-(}60\text{-}x\text{)P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O}\text{-(}60\text{-}x\text{)P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50$ %, primjenom (a-d) Summerfieldovog i (e-f) Sidebottomovog postupka. Iznos faktora pomaka, $\log(f_{\text{pomak}})$, pojedine krivulje označen je u legendi.

B. Roling i suradnici su pomake u *master* krivuljama u Summerfieldovom *super*-skaliranju serije natrijevih boratnih stakala povezali s promjenama u gustoći broja nositelja naboja^{95,114}. Gustoća broja nositelja naboja se u ionskim staklima definira kao:

$$N_v(\text{ion}) = \frac{Ax\rho N_A}{M} \quad (52)$$

gdje je A stehiometrijski broj alkalijskih iona u alkalijskom oksidu, x množinski udio alkalijskog oksida, ρ gustoća stakala, N_A Avogadrova konstantna, a M molarna masa stakala. Nešto kasnije, D. L. Sidebottom je u istraživanju natrijevih germanatnih stakala u vrlo širokom području sastava pokazao da pomak u *master* krivuljama uzrokuju promjene u duljini skokova natrijevih iona sa sastavom.⁹⁶ D. L. Sidebottom je također definirao veličinu koja proizlazi iz Nernst-Einsteinove jednadžbe, a odnosi se na karakteristični doseg preskoka pokretljivih iona, L :

$$L^2 = \frac{6k_B}{N_v q^2} \frac{\sigma_{DC} T}{f_0} \quad (53)$$

gdje f_0 označava „onset“ frekvenciju početka disperzije provodnosti kao što je definirano u poglavlju 4.1.3.3. Ova je veličina, L , još poznata kao Sidebottomova duljina¹¹⁵.

Vrijednosti gustoće broja litijevih iona, N_v , i Sidebottomove duljine, L , za stakla iz istraživanih serija prikazane su u tablici 13. Budući da je udio Li_2O kroz cijelu seriju konstantan ($x = 40\%$), promjena u gustoći broja litijevih iona sa sastavom je zanemariva, a blago povećanje parametra N_v s $1,20 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ za LiP staklo na $1,73 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ za 50W–LiP odnosno $1,72 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ za 50Mo–LiP staklo (slika 56a) posljedica je povećanja gustoće stakala. Iz toga slijedi da je u obje serije stakala uzrok pomaka *master* krivulja u Summerfieldovom *super*-skaliranju promjena u prostornom dosegu skoka litijevih iona sa sastavom. Na slici 56b se može vidjeti kako Sidebottomova duljina gotovo pa linearno raste u cijelom području sastava povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 s početne vrijednosti od $0,93 \text{ \AA}$ za LiP staklo do $1,52 \text{ \AA}$ za 50W–LiP staklo odnosno $1,63 \text{ \AA}$ za 50Mo–LiP staklo.

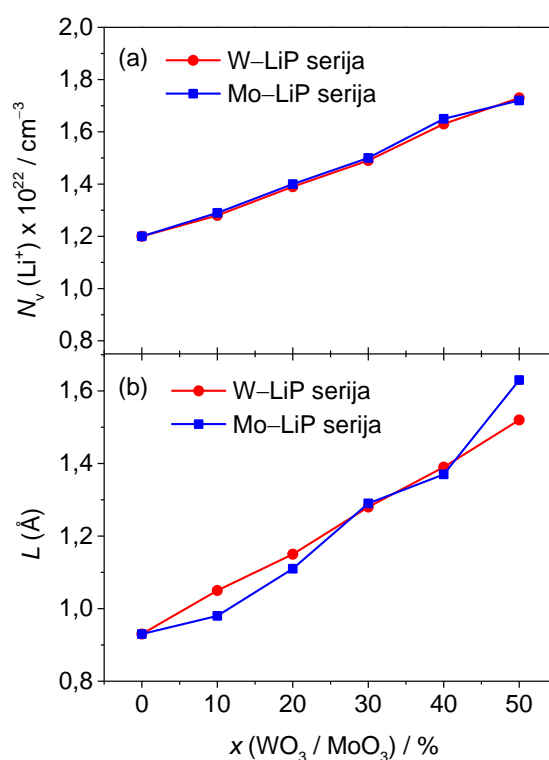
Povećanje karakterističnog dosega preskoka litijevih iona dodatkom WO_3 i MoO_3 prati i povećanje DC provodnosti do 40% množinskog udjela oba oksida prijelaznih metala. Međutim za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 50\%$, vrijednosti električne provodnosti se zadržavaju istima iako doseg lokaliziranog soka iona i dalje raste. Kao što je opisano u poglavlju 4.2.3.2., nastajanje miješane volframove/molibdenove-fosfatne mreže uzrokuje veću pokretljivost litijevih iona vezanih uz navedene jedinice, a prema vrijednostima Sidebottomove duljine slijedi da isti učinak ima i na doseg lokaliziranog preskoka Li^+ iona. S druge strane, dok dominantno volframova odnosno

molibdenova strukturna mreža za x (WO_3/MoO_3) = 50 % ograničava daljnje povećanje DC provodnosti, to nije slučaj i za doseg lokaliziranog preskoka litijevih iona koji se i dalje povećava. Iz toga slijedi kako uređenija strukturna mreža ima inhibirajući utjecaj na gibanje iona dugog doseg u odnosu na kratke lokalizirane preskoke na koje struktura dugog doseg nema utjecaj.

Također se može vidjeti kako su vrijednosti Sidebottomove duljine vrlo slične za obje serije stakala baš kao i ukupan udio „miješanih“ $Q_{\text{mW/Mo}}^n$ jedinica dok je DC provodnost veća u slučaju litijevih fosfatnih stakala s WO_3 . Iz navedenog slijedi kako je skok Li^+ iona kratkog doseg uglavnom vezan za $Q_{\text{mW/Mo}}^n$ jedinice te neovisan o klasteriranju poliedara volframova i molibdenova oksida koji utječu na makroskopsko gibanje Li^+ iona dugog doseg kao što je opisano u poglavlju 4.2.3.2.

Tablica 13. Vrijednosti gustoće broja litijevih iona, N_v , i Sidebottomove duljine, L , za stakla iz serija $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %.

Staklo	$N_v (\text{Li}^+) \times 10^{22} / \text{cm}^{-3}$	$L / \text{Å}$
LiP	1,20	0,93
10W–LiP	1,28	1,05
20W–LiP	1,39	1,15
30W–LiP	1,49	1,28
40W–LiP	1,63	1,39
50W–LiP	1,73	1,52
LiP	1,20	0,93
10Mo–LiP	1,29	0,98
20Mo–LiP	1,40	1,11
30Mo–LiP	1,50	1,29
40Mo–LiP	1,65	1,37
50Mo–LiP	1,72	1,63



Slika 56. (a) Gustoća broja litijevih iona, $N_v(\text{Li}^+)$, i (b) Sidebottomova duljina, L , u ovisnosti o udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %.

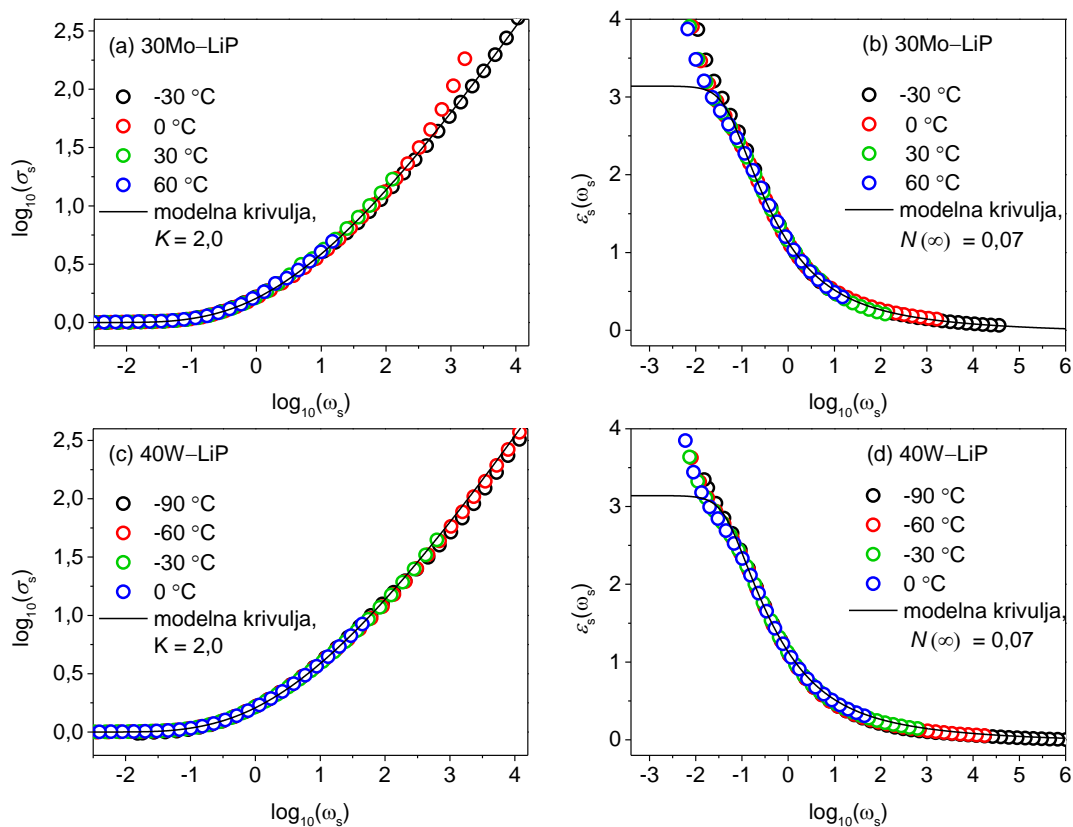
4.2.3.5. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti

Detaljniji uvid u dinamiku prijenosa naboja u staklima postignut je modeliranjem spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom. Teorijske postavke samog modela dane su u poglavlju 2.5.2.2., a detaljniji opis postupka modeliranja u poglavlju 4.1.3.5.

Na slici 57 prikazani su modelirani spektri provodnosti i permitivnosti za 30Mo–LiP i 40W–LiP stakla. Može se vidjeti dobro preklapanje eksperimentalnih spektara s modelnom krivuljom opisanom vrijednostima $K = 2,0$, $B = 12$ te $N(\infty) = 0,07$. Vrijednosti parametara modelnih krivulja, K , B i $N(\infty)$, koje su korištene za opisivanje eksperimentalnih spektara provodnosti i permitivnosti ostalih stakala prikazani u tablici 14 zajedno s vrijednostima $\varepsilon_s(0)$ i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ određenih modelom.

Modeliranjem litijevih fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 dobivena je nepromijenjena vrijednost parametra $K = 2,0$ (slika 58a) što je tipično za ionski vodljiva stakala s jednim tipom nositelja naboja.¹⁰⁰ Iz toga slijedi da strukturne promjene koje se javljaju dodatkom WO_3 i MoO_3 u fosfatno staklo ne mijenjaju oblik disperzije provodnosti odnosno ne utječu na prijelaz

iz DC provodnosti u lokalizirano gibanje litijevih iona kao ni na odgovor susjednih iona na skok iona. Sličan rezultat dobiven je i u sustavima s klasičnim miješanim staklotvorcima poput $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ⁶⁶, $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ⁶⁶ te $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ^{100,116}.



Slika 57. Eksperimentalni spektri (a i c) provodnosti te (b i d) permitivnosti za 30Mo-LiP i 40W-LiP stakla skalirani na odgovarajuće modelne krivulje.

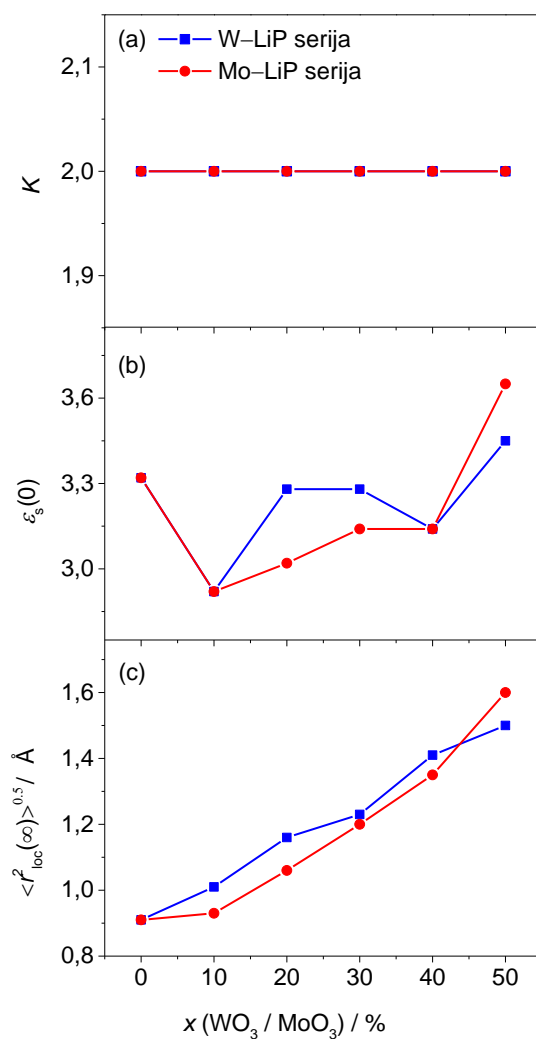
Tablica 14. Vrijednosti parametara MIGRATION koncepta za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Li}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %.

Staklo	K	B	$N(\infty)$	$\varepsilon_s(0)$	$\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ (Å)
LiP	2,0	12	0,06	3,32	$0,91 \pm 0,02$
10W–LiP	2,0	12	0,09	2,92	$1,01 \pm 0,03$
20W–LiP	2,0	12	0,06	3,28	$1,13 \pm 0,04$
30W–LiP	2,0	12	0,06	3,28	$1,23 \pm 0,05$
40W–LiP	2,0	12	0,07	3,14	$1,41 \pm 0,04$
50W–LiP	2,0	12	0,05	3,45	$1,50 \pm 0,03$
LiP	2,0	12	0,06	3,32	$0,91 \pm 0,02$
10Mo–LiP	2,0	12	0,09	2,92	$0,93 \pm 0,05$
20Mo–LiP	2,0	12	0,08	3,02	$1,06 \pm 0,06$
30Mo–LiP	2,0	12	0,07	3,14	$1,20 \pm 0,04$
40Mo–LiP	2,0	12	0,07	3,14	$1,35 \pm 0,01$
50Mo–LiP	2,0	12	0,04	3,65	$1,60 \pm 0,02$

Na slici 58 (b i c) prikazan je trend ovisnosti $\varepsilon_s(0)$ i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ o sastavu stakla. Vrijednosti $\varepsilon_s(0)$ pokazuju značajne oscilacije kroz obje serije stakala koje naizmjenično padaju za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 10$ i 40 % odnosno rastu za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 20, 30$ i 50 %. S druge strane, vrijednost $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ gotovo pa linearno raste dodatkom WO_3 i MoO_3 s početne vrijednosti od 0,91 Å za LiP staklo do 1,50 Å za 50W–LiP staklo te 1,60 Å za 50Mo–LiP staklo. Na sličan način kroz seriju stakala dolazi i do povećanja vrijednosti Sidebottomove duljine stoga se općenito može zaključiti kako ugradnja volframovih i molibdenovih jedinica u fosfatnu mrežu stvara pliće potencijalne jame koje pogoduju većoj pokretljivosti litijevih iona na (i) lokaliziranoj razini, opisanoj parametrima $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ i L , i (ii) makroskopskoj razini koju opisuje DC provodnost dugog doseg, σ_{DC} . Ipak, uređenija strukturna mreža koju uglavnom čine klasteri volframovih i molibdenovih poliedara pri $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 50$ % ima značajniji utjecaj na ograničenje povećanja pokretljivosti litijevih iona dugog doseg u odnosu na lokalizirane skokove čiji doseg i dalje raste.

Nadalje, može se primijetiti kako su vrijednosti doseg lokaliziranog preskoka iona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$, vrlo slične vrijednostima Sidebottomove duljine, L , (tablica 13 i 14). Ove dvije veličine uglavnom se razlikuju po načinu njihovog određivanja gdje se modeliranjem dobiva vrijednost *plateau-a* permitivnosti $\varepsilon_s(0)$ korištenog u računu za $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ (jednadžba 46), dok se iz eksperimentalnih spektara određuju vrijednosti frekvencije *onseta*, f_0 , korištene u računu za L (jednadžba 53). Dobivene vrijednosti su u skladu s istraživanjima koja su pokazala

kako su u staklima ove duljine vrlo slične zbog slabog utjecaja polarizabilnosti staklene mreže na dinamiku iona.^{65,66,100,116}



Slika 58. Trendovi ovisnosti (a) parametra K , (b) *plateau-a* skalirane permitivnosti, $\epsilon_s(0)$, i (c) prostornog doseg lokaliziranih skokova iona natrija, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0.5}$, o udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50$ %.

4.3. Ternarna serija natrijevih fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃

4.3.1. Termička svojstva stakala i oksidacijska stanja volframovih i molibdenovih iona

Množinski O/P omjer, gustoća, molarni volumen, temperatura staklišta i udio W⁵⁺/W_{uk} odnosno Mo⁵⁺/Mo_{uk} za fosfatna stakla ternarne serije s Na₂O prikazani su u tablici 15.

Tablica 15. Množinski O/P omjer, gustoća, ρ , molarni volumen, V_m , temperatura staklišta, T_g , i udio W⁵⁺/W_{uk} (%) odnosno Mo⁵⁺/Mo_{uk} (%) za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %.

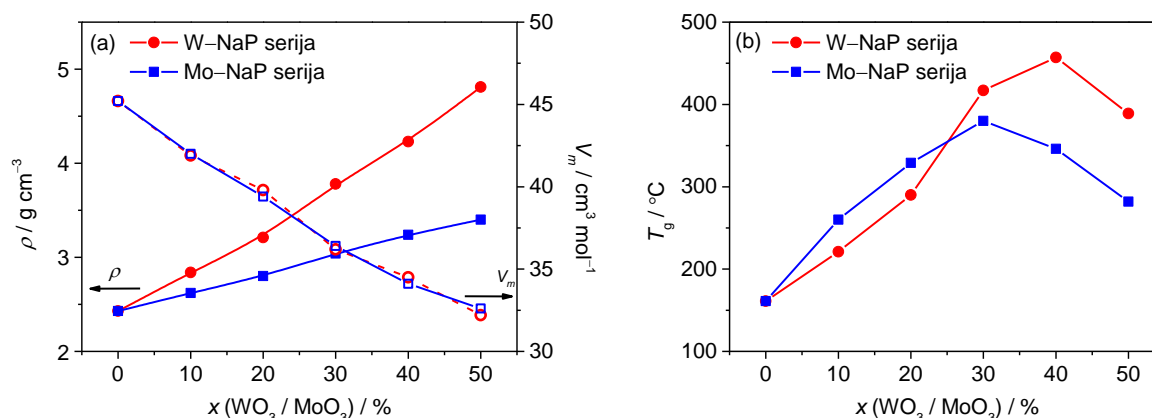
Staklo	O/P omjer	ρ (g cm ⁻³) ± 0,02	V_m (cm ³ mol ⁻¹)	T_g (°C) ± 2	W ⁵⁺ /W _{uk} (%)
NaP	2,8	2,43	45,2	161	-
10W–NaP	3,2	2,84	41,9	221	0,27
20W–NaP	3,8	3,21	39,8	290	0,12
30W–NaP	4,7	3,78	36,2	417	0,01
40W–NaP	6,5	4,23	34,5	457	0,02
50W–NaP	12,0	4,81	32,2	389	0,01
Mo⁵⁺/Mo_{uk} (%)					
NaP	2,8	2,43	45,2	161	-
10Mo–NaP	3,2	2,62	42,0	260	1,79
20Mo–NaP	3,8	2,80	39,4	329	0,87
30Mo–NaP	4,7	3,04	36,4	380	0,39
40Mo–NaP	6,5	3,24	34,1	346	0,01
50Mo–NaP	12,0	3,40	32,6	282	< 0,01

Množinski O/P omjer natrijevih fosfatnih stakala s WO₃ i MoO₃ zbog analognog sastava odgovara vrijednostima O/P omjera serije fosfatnih stakala s Li₂O stoga u ovom slučaju vrijede isti zaključci kao i u poglavlju 4.2.1.

Gustoća stakala natrijeve serije raste dodatkom WO₃ i MoO₃ od početnog NaP stakla gustoće 2,43 g cm⁻³ do 4,81 g cm⁻³ za 50W–NaP te 3,40 g cm⁻³ za 50Mo–NaP staklo (slika 59a). Monotono povećanje gustoće posljedica je zamjene P₂O₅ manje molarne mase s WO₃ i MoO₃ veće molarne mase. Iz istog razloga stakla s WO₃ imaju i veću gustoću od stakala s MoO₃. Molarni volumen kao i u litijevoj seriji pokazuje linearni pad s povećanjem udjela WO₃ i MoO₃ budući da se veći broj kisikovih atoma u fosforovom oksidu zamjenjuje manjim brojem atoma u volframovom odnosno molibdenovom oksidu (slika 59a). Također, zbog relativno

sličnog radijusa iona molibdena i volframa uočavaju se slične vrijednosti i podjednak pad molarnog volumena u obje serije natrijevih fosfatnih stakala.

Na slici 59b prikazana je ovisnost temperature staklišta o udjelu WO_3 i MoO_3 u $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ staklima koja poprima maksimalnu vrijednost od $380\text{ }^\circ\text{C}$ za 30Mo–NaP staklo te $457\text{ }^\circ\text{C}$ za 40W–NaP staklo. Porast T_g vrijednosti od $161\text{ }^\circ\text{C}$ za početno NaP staklo do $380\text{ }^\circ\text{C}$ za 30Mo–NaP staklo posljedica je većeg stupnja povezanosti molibdenovih i fosfatnih jedinica u strukturi. Daljnjim se dodatkom do 50 % množinskog udjela MoO_3 smanjuje broj jačih P–O veza, a povećava broj slabijih Mo–O veza zbog čega T_g vrijednosti padaju do $282\text{ }^\circ\text{C}$. Dodatkom WO_3 u $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ staklo, T_g vrijednosti također početno rastu zbog gušće strukturne mreže nastale povezivanjem volframovih i fosfatnih jedinica. Međutim, zbog jačih W–O u odnosu na P–O i Mo–O veze, porast T_g vrijednosti vidljiv je do 40 % množinskog udjela WO_3 gdje poprima vrijednost od $457\text{ }^\circ\text{C}$. S druge strane, pad T_g vrijednosti na $389\text{ }^\circ\text{C}$ za 50W–NaP staklo može se objasniti smanjenom povezanosti volframovih i fosfatnih jedinica. Također, zbog jačih W–O veza, vrijednosti temperature staklišta za $x(\text{WO}_3) \geq 30\%$ veće su u odnosu na analogna stakla s MoO_3 .



Slika 59. Ovisnost (a) gustoće, ρ , te molarnog volumena, V_m , i (b) temperature staklišta, T_g , o množinskom udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50\%$.

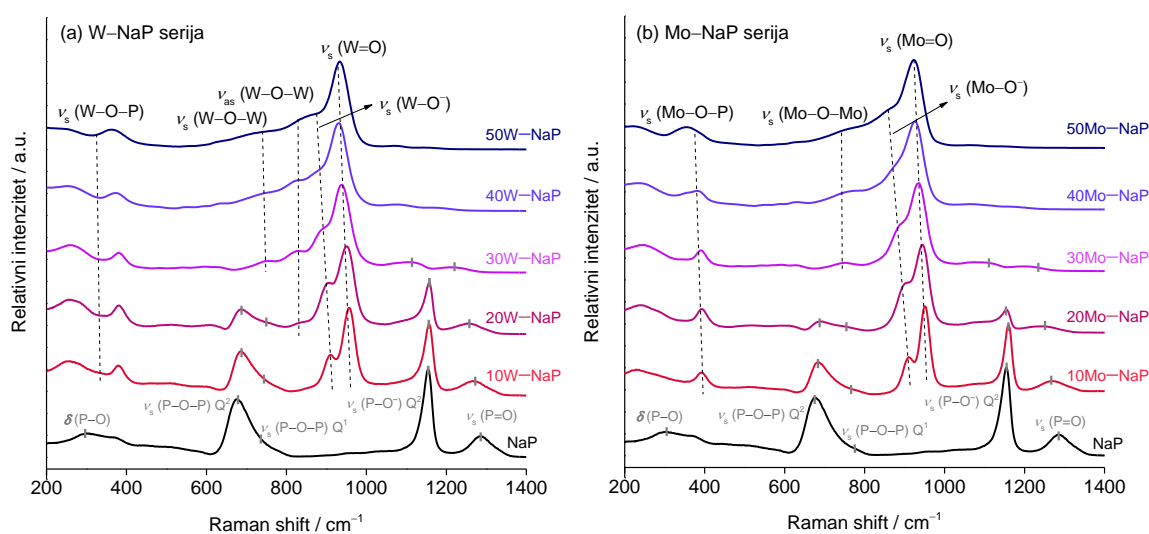
Prema rezultatima EPR-a prikazanim u tablici 15, udio $\text{M}^{5+}/\text{M}_{\text{uk}}$ ($\text{M} = \text{W}/\text{Mo}$) manji je od 1,8 % što znači da stakla sadrže izrazito male količine volframovih i molibdenovih iona u oksidacijskom stanju +V. Povećanjem udjela WO_3 , vrijednosti omjera $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ padaju s

0,27 % za 10W–NaP staklo na 0,01 % za 50W–NaP staklo. Također, omjer $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ pada dodatkom MoO_3 s 1,79 % za 10Mo–NaP staklo na $< 0,01$ % za 50Mo–NaP staklo. Dobiveni rezultati slični su kao i u seriji litijevih fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3 te se također mogu objasniti efektom optičke bazičnosti¹¹² objašnjenom u poglavlju 4.2.1.

4.3.2. Strukturna svojstva

4.3.2.1. Ramanova spektroskopija

Strukturne promjene nastale dodatkom WO_3 i MoO_3 u natrijevo fosfatno staklo istraživane su Ramanovom spektroskopijom. Ramanovi spektri svih stakala prikazani su na slici 60, a sadrže široke difuzne vrpce specifične za amorfnu strukturu. Spektri su dekonvoluirani nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpce Gaussovom funkcijom, a točni položaji vrpce i odgovarajući vibracijski modovi određeni na temelju literaturnih podataka^{24–26,30,80} prikazani su u tablicama D5 i D6.



Slika 60. Ramanovi spektri serija stakala (a) $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %.

Spektar početnog NaP stakla vrlo je sličan spektru LiP stakla. Sadrži dvije intenzivne vibracijske vrpce pri 1155 i 680 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnom istezanju nepremošćujućih kisikovih atoma, $\nu_s(\text{P-O}^-)$, te simetričnom istezanju premošćujućih kisikovih atoma, $\nu_s(\text{P-O-P})$, u Q^2 jedinicama dok rame pri 741 cm^{-1} odgovara simetričnom istezanju premošćujućih kisikovih atoma, $\nu_s(\text{P-O-P})$, u Q^1 jedinicama. Također su vidljive srednje intenzivne vrpce pri

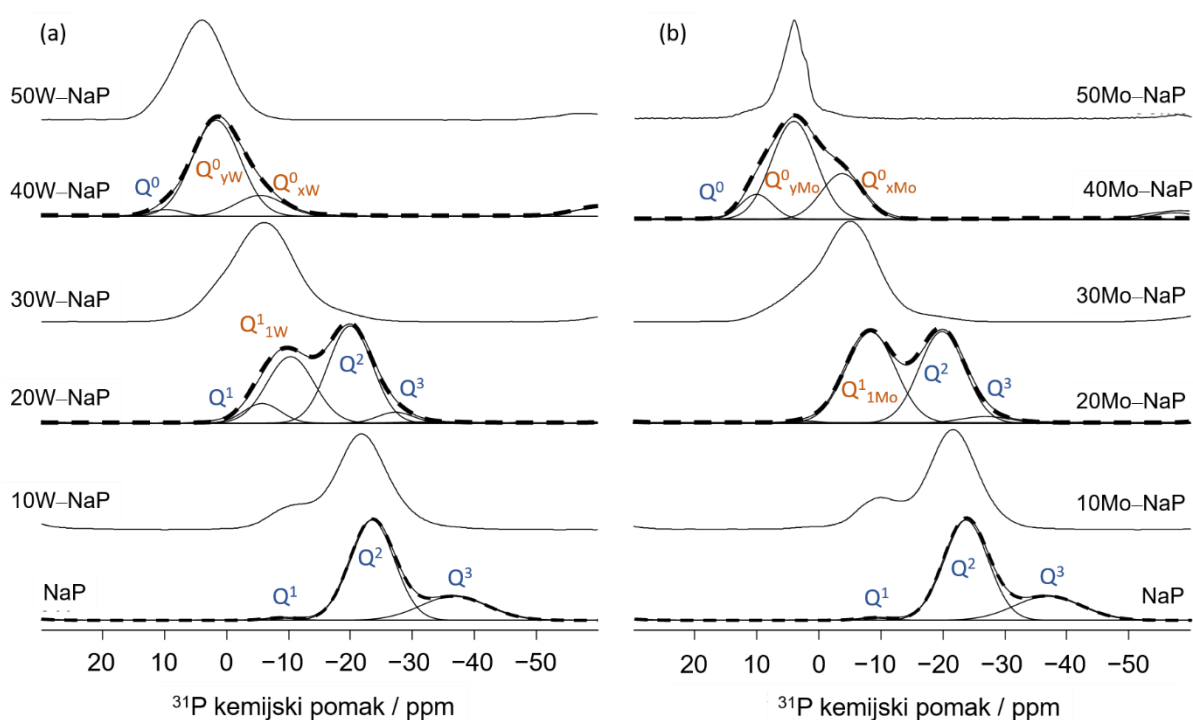
1285 cm^{-1} te 326 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibraciji istezanja P=O veze, ν_s (P=O), te vibracijama savijanja P–O veza, δ (P–O), u fosfatnim jedinicama. Spektri stakala s WO_3 i MoO_3 sadrže dominantne vrpce istezanja metal-kisik veza koje prekrivaju vrpce istezanja veza u fosfatnim skupinama te otežavaju njihovu analizu iznad 30 % množinskog udjela oba oksida prijelaznih metala.

Dodatkom 10 % množinskog udjela WO_3 u natrijevo fosfatno staklo dolazi do pojave intenzivnih vrpca pri 957 cm^{-1} te 910 cm^{-1} koje dominiraju kroz cijelu seriju stakala, a odgovaraju simetričnim istezanjima W=O odnosno W–O⁻ veza, ν_s (W=O) i ν_s (W–O⁻).²⁴ Povećanjem udjela WO_3 , položaji navedenih vrpca se pomiču prema nižim valnim brojevima što se prema literaturi²⁴ može pripisati promjeni koordinacijskog okruženja volframovih iona iz WO_6 oktaedara u WO_4 tetraedre. Kroz cijelu seriju stakala također su vidljive vrpce istezanja pri 370-382 cm^{-1} koje se mogu pripisati istezanju W–O–P veza, ν_s (W–O–P), što ukazuje na međusobnu povezanost volframovih i fosfatnih strukturnih jedinica. Manje intenzivne vrpce koje se kod 20W–NaP stakla pojavljuju pri 847 cm^{-1} te kod 30W–NaP stakla pri 755 cm^{-1} odgovaraju asimetričnom odnosno simetričnom istezanju W–O–W veza, $\nu_{s/as}$ (W–O–W), u klasterima. Intenzitet i širina ovih vrpca se dodatkom WO_3 blago povećava.

Vrlo sličan razvoj strukture pokazuju i Ramanovi spektri natrijevih fosfatnih stakala s MoO_3 . Kroz cijelu su seriju stakala dominantne vrpce simetričnog istezanja Mo=O odnosno Mo–O⁻ veza, ν_s (Mo=O) i ν_s (Mo–O⁻), koje se za 10Mo–NaP staklo nalaze pri 951 cm^{-1} odnosno 910 cm^{-1} , a dodatkom MoO_3 padaju prema nižim valnim brojevima. Slično kao i u staklima s WO_3 , pomak ovih vrpca prema literaturi²⁴ ukazuje na promjenu koordinacijskog okruženja iona molibdena iz MoO_6 oktaedara u MoO_4 tetraedre. Vrpca pri 360-393 cm^{-1} , vidljiva u spektrima svih stakala, odgovara istezanju Mo–O–P veza, ν_s (Mo–O–P). Za razliku od serije stakala s WO_3 , u staklima s x (MoO_3) ≥ 30 % prisutna je samo jedna vrpca koja odgovara simetričnom istezanju Mo–O–Mo veza, ν_s (Mo–O–Mo) te ukazuje na manje izraženo klasteriranje MoO_6 poliedara u ovim staklima.

4.3.2.2. ^{31}P MAS-NMR spektroskopija

Strukturne promjene nastale ugradnjom WO_3 i MoO_3 u $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ staklo detaljno su istražene ^{31}P MAS-NMR spektroskopijom. Spektri svih stakala prikazani su na slici 61 te sadrže široke signale tipične za amorfnu strukturu s iznimkom spektra 50Mo–NaP stakla u kojem je vidljiv znatno uži signal kao posljedica djelomične kristalizacije ovog uzorka (slika 61b). Iz tog razloga spektar 50Mo–NaP stakla nije dalje analiziran. Dodatkom WO_3 i MoO_3 , u spektrima je vidljivo pomicanje signala prema pozitivnim vrijednostima kemijskog pomaka što upućuje na postepenu depolimerizaciju fosfatnih jedinica. Kako bi se dobio detaljniji uvid u strukturne jedinice prisutne u staklenoj mreži napravljena je dekonvolucija NMR spektara aproksimacijom signala Gaussovom funkcijom. Na slici 61 vidljivi su dekonvoluirani signali u spektrima početnog NaP stakla, te stakala s 20 i 40 % množinskih udjela WO_3 i MoO_3 , a krivulja određena njihovom sumom označena je crnom isprekidanom linijom. Signali su uspoređeni i asignirani prema literaturnim podacima^{29,30} te su kvantificirani relativni udjeli pojedinih jedinica u strukturnoj mreži (tablica 16). U interpretaciji rezultata korištena je Q^n i $Q^n_{mW/Mo}$ notacija kao i u serijama litijevih fosfatnih stakala.



Slika 61. ^{31}P MAS-NMR spektri serija stakala (a) $x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x=0-50$ %.

U spektru početnog NaP stakla dominiraju intenzivni signali na $-23,5$ ppm i $-36,7$ ppm koji odgovaraju Q^2 i Q^3 jedinicama te slabije intenzivan signal na -9 ppm povezan s Q^1 jedinicom. Iako prema O/P omjeru u navedenom staklu trebaju biti prisutne ultrafosfatne i metafosfatne strukture, do pojave pirofosfatnih Q^1 jedinica dolazi zbog procesa disproporcioniranja¹⁴ tijekom taljenja prema jednadžbi: $2Q^2 \leftrightarrow Q^1 + Q^3$. Dodatkom WO_3 , pojavljuju se dva nova signala u spektru 10W–NaP stakla i to pri $-13,7$ ppm i $-27,9$ ppm koji odgovaraju Q^1_{1W} odnosno Q^2_{1W} jedinicama, a nastaju vezanjem jednog W^{6+} iona na Q^1 odnosno Q^2 jedinice. Slične strukturne jedinice otkrivene su i u spektru 10Mo–NaP stakla zbog signala pri $-29,1$ ppm i -11 ppm koje odgovaraju Q^2_{1Mo} i Q^1_{1Mo} . Navedene miješane $Q^2_{1W/Mo}$ i $Q^1_{1W/Mo}$ jedinice zajedno s Q^2 jedinicama dominiraju spektrima stakala do 30 % množinskog udjela WO_3 te 20 % množinskog udjela MoO_3 . S druge strane, u spektrima stakala s $x(WO_3) \geq 40$ % te $x(MoO_3) \geq 30$ % prevladavaju miješane $Q^0_{xW/Mo}$ te $Q^0_{yW/Mo}$ vrste u kojima je $x < y$. Prema literaturi²⁹, Q^0_{2Mo} jedinica pojavljuje se između 3 ppm i -3 ppm, a Q^0_{1Mo} jedinica oko 5 ppm. Uzimajući u obzir navedene pomake, opaženi signali pri 0 ppm i -5 ppm mogu se pripisati $Q^0_{2W/Mo}$ te $Q^0_{3W/Mo}$ jedinicama (prema tome je $x = 2$, a $y = 3$).

Tablica 16. Parametri dobiveni dekonvolucijom ^{31}P MAS-NMR spektara $xWO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$ i $xMoO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$, $x = 0-50$ %, stakala. δ označava kemijski pomak, a FWHM širinu signala na polovini maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM).

Staklo	Strukturna jedinica	δ / ppm ($\pm 0,5$)	FWHM / ppm ($\pm 0,5$)	Relativni udio / % (± 2)
NaP	Q^3	$-36,7$	12,7	22
	Q^2	$-23,5$	8,5	77
	Q^1	-9	6,5	1
10W–NaP	Q^3	$-33,3$	12,7	3
	Q^2	$-21,8$	8,5	77
	Q^1	$-8,5$	6,5	6
	Q^2_{1W}	$-27,9$	6,9	4
	Q^1_{1W}	$-13,7$	8,5	10
20W–NaP	Q^3	-32	11,3	1
	Q^2	-20	8,6	57
	Q^1	$-5,5$	6,9	7
	Q^2_{1W}	$-27,3$	6,7	3
	Q^1_{1W}	$-10,4$	8,7	31
	Q^0_{xW}	-1		1

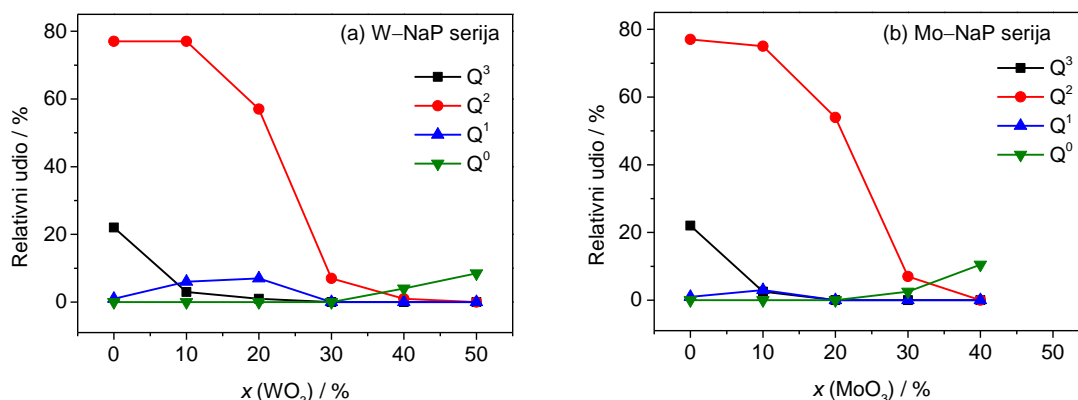
30W–NaP	Q^2	-17,5	8,3	7
	Q^1_{1W}	-7,2	9,5	70
	Q^0_{xW}	0	9,2	22
	Q^0_{yW}	-4,5	6,9	1
40W–NaP	Q^2	-16,5	8,0	1
	Q^0_{xW}	1,7	9,0	76
	Q^0_{yW}	-5,4	9,0	19
	Q^0	9,8	6,0	4
50W–NaP	Q^0_{xW}	4,1	8,0	86
	Q^0_{yW}	-2,2	8,5	5,5
	Q^0	10,1	6,0	8,5
10Mo–NaP	Q^3	-32,6	12,7	2,5
	Q^2	-21,7	8,4	75
	Q^1	-7,5	5,4	3,0
	Q^2_{1Mo}	-29,1	9	3,5
	Q^1_{1Mo}	-11	8,1	15
	Q^0_{xMo}	1,2	7	1
20Mo–NaP	Q^2	-19,8	8,7	54
	Q^2_{1Mo}	-26,9	9,5	3,5
	Q^1_{1Mo}	-8,3	9,5	42
	Q^0_{xMo}	2,2	6,0	0,5
30Mo–NaP	Q^2	-15,8	9,4	7,0
	Q^2_{1Mo}	-26,9	9,5	1,5
	Q^0_{xMo}	3,3	10,2	15,0
	Q^0_{yMo}	-5,2	9,7	74,0
	Q^0	8,1	7,7	2,5
40Mo–NaP	Q^0_{xMo}	4,2	8,5	58,0
	Q^0_{yMo}	-3,7	8	31,5
	Q^0	10	8	10,5
50Mo–NaP	NA*	NA	NA	NA

*NA – nije analizirano zbog kristalizacije uzorka

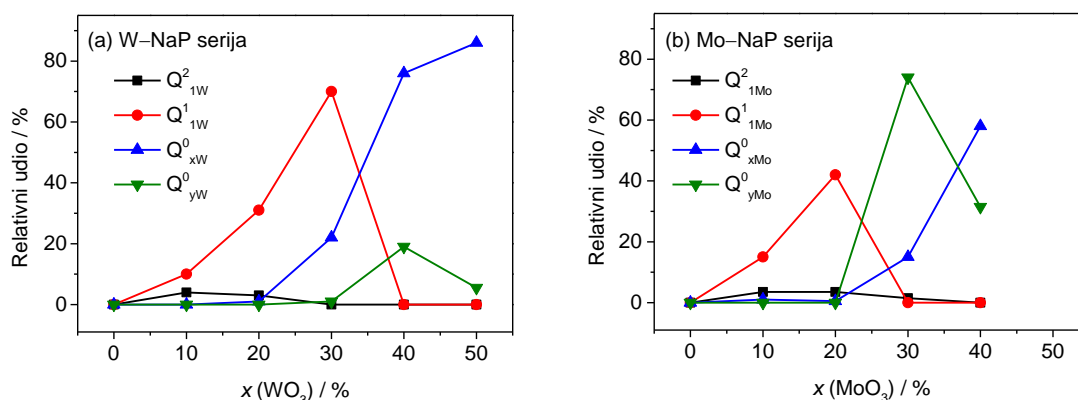
Radi lakše interpretacije rezultata, ovisnost relativnih udjela različitih strukturnih jedinica o sastavu stakla grafički je prikazana na slici 62 za Q^n jedinice te na slici 63 za „miješane“ $Q^n_{mW/Mo}$ jedinice. Obje serije stakala pokazuju sličan razvoj fosfatne mreže u kojoj Q^3 jedinice nestaju pri $x(WO_3) = 30\%$ te $x(MoO_3) = 20\%$ dok se udio Q^2 jedinica intenzivno smanjuje do $x(WO_3/MoO_3) = 40\%$ oba oksida prijelaznih metala (slika 62). U WO_3 seriji stakala, udio Q^1 jedinica raste do 20 % množinskog udjela za razliku od MoO_3 serije stakala gdje je porast vidljiv samo za 10Mo–NaP staklo. Iznad 30 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 u strukturi stakala prisutne su Q^0 fosfatne jedinice i to nešto većeg udjela u slučaju stakala s MoO_3 .

Udio Q^2 jedinica se u rasponu od 10-30 % množinskih udjela WO_3 i MoO_3 naglo smanjuje budući da dolazi do povezivanja volframovih i molibdenovih poliedara s fosfatnim jedinicama

te nastanka miješanih $Q^1_{1W/Mo}$, a potom i $Q^0_{xyW/Mo}$ jedinica (slika 63). Najveća razlika u strukturi dviju serija opaža se usporedbom 30W–NaP stakla u kojemu prevladavaju Q^1_{1W} jedinice i analognog 30Mo–NaP stakla s dominantnim Q^0_{yMo} jedinicama što ukazuje na bolju umreženost fosfatnih i molibdenovih jedinica. Ukoliko se pak uzmu u obzir samo miješane Q^0_{xyMo} i Q^0_{xyW} jedinice, njihov se najveći udio može opaziti pri 30 % množinskog udjela MoO_3 odnosno 40 % množinskog udjela WO_3 (slika 64a).



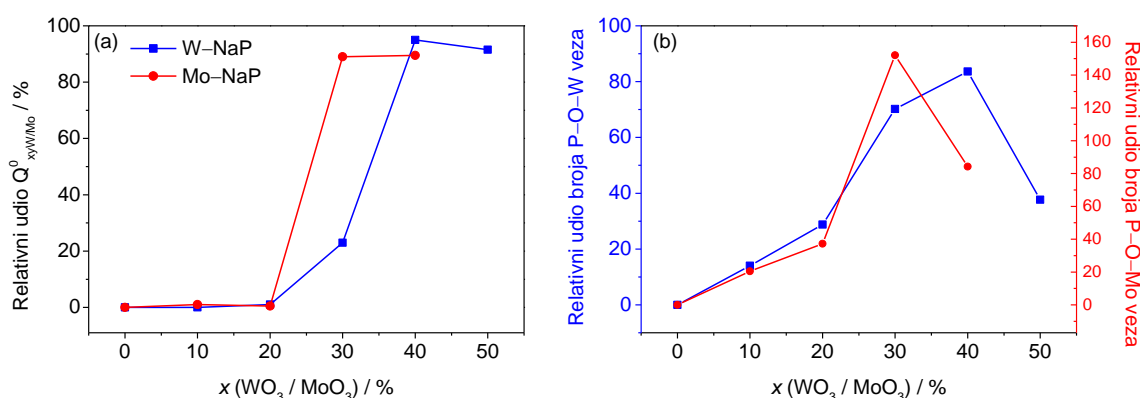
Slika 62. Ovisnost relativnih udjela Q^n jedinica o sastavu za serije stakala (a) $xWO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$ i (b) $xMoO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$, $x = 0-50$ %.



Slika 63. Ovisnost relativnih udjela $Q^n_{mW/Mo}$ jedinica o sastavu za serije stakala (a) $xWO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$ i (b) $xMoO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$, $x = 0-50$ %.

U sljedećem koraku, izračunat je relativan udio broja P–O–W/Mo veza na sličan način kao i u litijevim fosfatnim staklima (poglavlje 4.2.2.2.) uzimajući u obzir opis miješanih jedinica gdje je $x = 2$, a $y = 3$. Iz toga slijedi da za staklo sastava $30MoO_3-40Na_2O-30P_2O_5$, koje sadrži

1,5 % Q^2_{IMo} , 15,0 % Q^0_{xMo} te 74,0 % Q^0_{yMo} , udio P–O–Mo veza iznosi: $2 \times 0,3 \times [(1,5 \% \times 1) + (15,0 \% \times 2) + (74,0 \% \times 3)] = 152,1$. Ovisnost relativnog udjela broja P–O–W i P–O–Mo veza o udjelu WO_3 i MoO_3 prikazana je na slici 64b te pokazuje maksimalnu vrijednost pri 40 % množinskog udjela WO_3 te 30 % množinskog udjela MoO_3 . Prema tome se može zaključiti kako pri navedenim omjerima u strukturi stakala dolazi do maksimalne povezanosti volframovih odnosno molibdenovih i fosfatnih jedinica. Iz toga pak slijedi da je strukturna mreža za $x(\text{MoO}_3) < 30\%$ odnosno $x(\text{WO}_3) < 40\%$ pretežno fosfatna, sastavljena od Q^3 , Q^2 i Q^1 jedinica, dok je za više udjele WO_3 i MoO_3 dominantno volframova odnosno molibdenova s ortofosfatnim Q^0 jedinicama.



Slika 64. Ovisnost relativnog udjela (a) $Q^0_{xyW/Mo}$ jedinica i (b) relativnog udjela broja P–O–W/Mo veza o udjelu WO_3 i MoO_3 za serije stakala $x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50\%$.

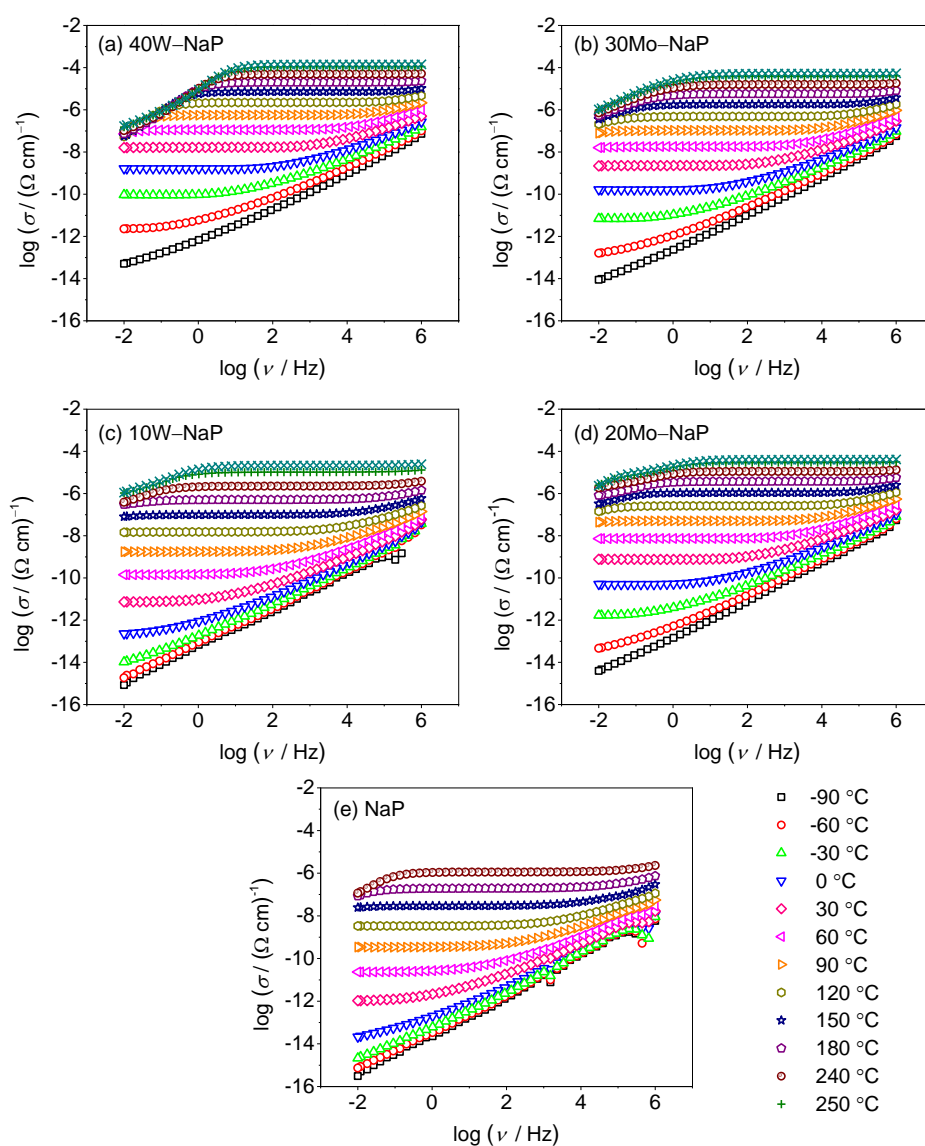
4.3.3. Električna i dielektrična svojstva

4.3.3.1. DC provodnost i energija aktivacije

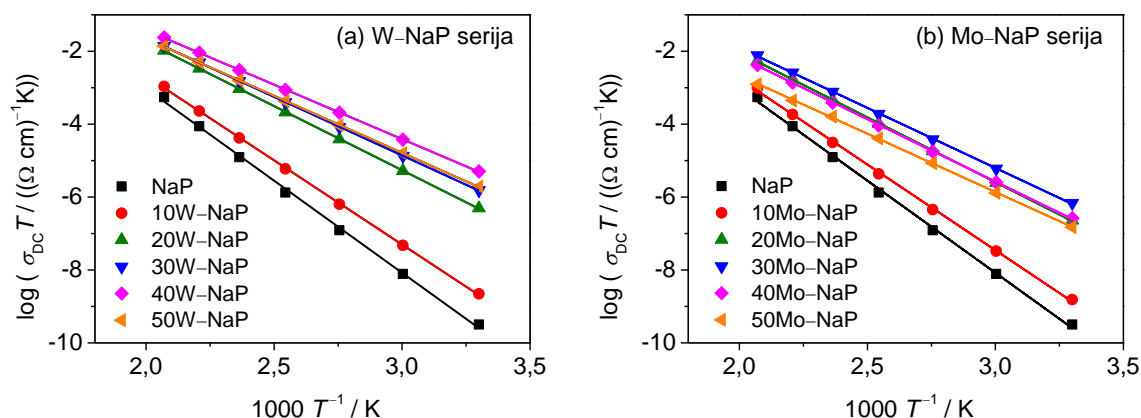
Spektri realnog dijela električne provodnosti pri različitim temperaturama za odabrana stakla iz ternarne $\text{WO}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ serije prikazani su na slici 65 te su tipični za ostala istraživana stakla. Kao i u litijevoj seriji, spektri provodnosti pokazuju tri područja karakteristična za ionski vodljiva stakla: DC *plateau*, disperziju provodnosti te elektrodnu polarizaciju. Navedena su područja detaljnije opisana u poglavlju 4.2.3.1. Pri najvišoj temperaturi mjerenja (250 °C), u NaP staklu uočena su odstupanja od tipičnog spektra provodnosti zbog niske temperature staklišta i mekšanja uzorka te stoga nisu prikazani na slici 65.

Treba napomenuti kako djelomično kristalizirani uzorak 50Mo–NaP pokazuje slična obilježja spektra provodnosti kao i ostala stakla te impedancijski spektri za sve temperature ne sadrže dodatne polukružnice koje bi ukazivale na električni odziv kristalnih faza. Prema tome se može zaključiti kako je udio kristalne faze u ovom staklu vrlo mali te ne utječe na električna svojstva ovog materijala.

Vrijednosti energije aktivacije za DC provodnost, E_{DC} , određene su prema Arrheniusovoj jednadžbi (12) iz nagiba pravca $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1/T$ koji za obje serije stakala pokazuje linearnu ovisnost (slika 66). Vrijednosti električne provodnosti, σ_{DC} , na 30 °C i energije aktivacije za DC provodnost, E_{DC} , su za obje serije stakala prikazane u tablici 17.



Slika 65. Spektri električne provodnosti pri različitim temperaturama za odabrana stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50\%$.



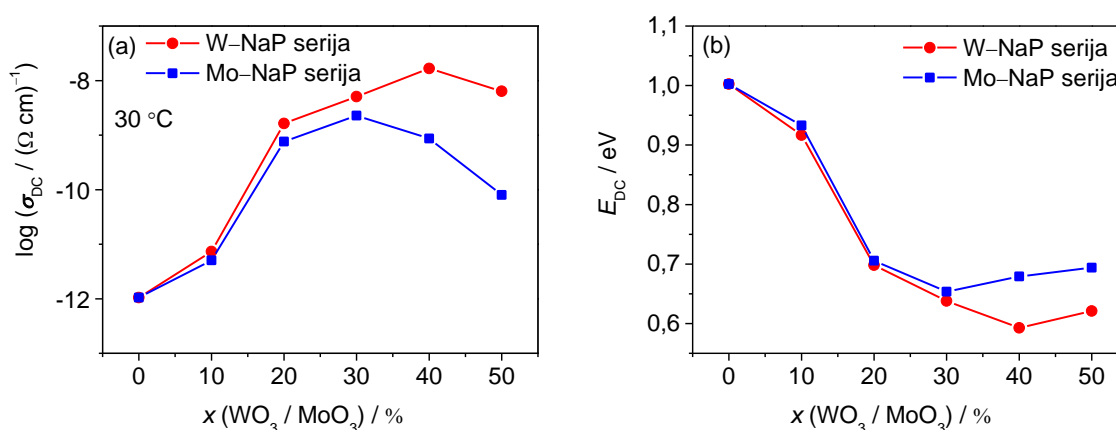
Slika 66. Arrheniusov graf ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O}\text{-}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O}\text{-}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50$ %.

Tablica 17. Vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , na 30 °C i energije aktivacije, E_{DC} , za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O}\text{-}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O}\text{-}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50$ %.

Staklo	$\sigma_{DC} / (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 30 °C	E_{DC} (eV)
NaP	$1,05 \times 10^{-12}$	1,00
10W-NaP	$7,32 \times 10^{-12}$	0,92
20W-NaP	$1,63 \times 10^{-9}$	0,70
30W-NaP	$5,08 \times 10^{-9}$	0,64
40W-NaP	$1,67 \times 10^{-8}$	0,59
50W-NaP	$6,40 \times 10^{-9}$	0,62
NaP	$1,05 \times 10^{-12}$	1,00
10Mo-NaP	$5,07 \times 10^{-12}$	0,93
20Mo-NaP	$7,59 \times 10^{-10}$	0,71
30Mo-NaP	$2,28 \times 10^{-9}$	0,65
40Mo-NaP	$8,67 \times 10^{-10}$	0,68
50Mo-NaP	$8,00 \times 10^{-11}$	0,69

Ovisnost DC provodnosti na 30 °C i energije aktivacije za DC provodnost o udjelu WO_3 i MoO_3 u $\text{Na}_2\text{O}\text{-P}_2\text{O}_5$ staklima prikazana je na slici 67. Može se vidjeti kako u obje serije stakala dodatkom navedenih oksida dolazi do nemonotonog povećanja vodljivosti s maksimalnom vrijednosti σ_{DC} za $x(\text{MoO}_3) = 30$ % ($2,28 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$) i $x(\text{WO}_3) = 40$ % ($1,67 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$). U obje serije stakala, najizraženiji se porast provodnosti javlja između 10 i 20 % množinskih udjela WO_3 i MoO_3 . Povećanje električne provodnosti početnog $40\text{Na}_2\text{O}\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$

stakla ($\sigma_{DC} = 1,05 \times 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 30°C) je čak četiri reda veličine u slučaju dodatka 40 % množinskog udjela WO_3 te tri reda veličine dodatkom 30 % množinskog udjela MoO_3 . Daljnjim povećanjem udjela ovih oksida provodnost pada i to izraženije u seriji stakala s MoO_3 . Također, pri $x = 40$ i 50 %, električna provodnost stakala koja sadrže WO_3 je oko dva reda veličine veća u odnosu na stakla koja sadrže MoO_3 . Sličan trend ovisnosti DC provodnosti o udjelu WO_3 odnosno MoO_3 opaža se i na ostalim temperaturama (slika D6) međutim porast i pad provodnosti u obje serije stakala izraženiji su na nižim u odnosu na više temperature. S druge strane energija aktivacije očekivano pokazuje obrnuti trend od DC provodnosti pa tako vrijednosti do 30 % množinskog udjela MoO_3 i 40 % množinskog udjela WO_3 padaju dok za više vrijednosti množinskih udjela ovih oksida one ponovno rastu (slika 67b).

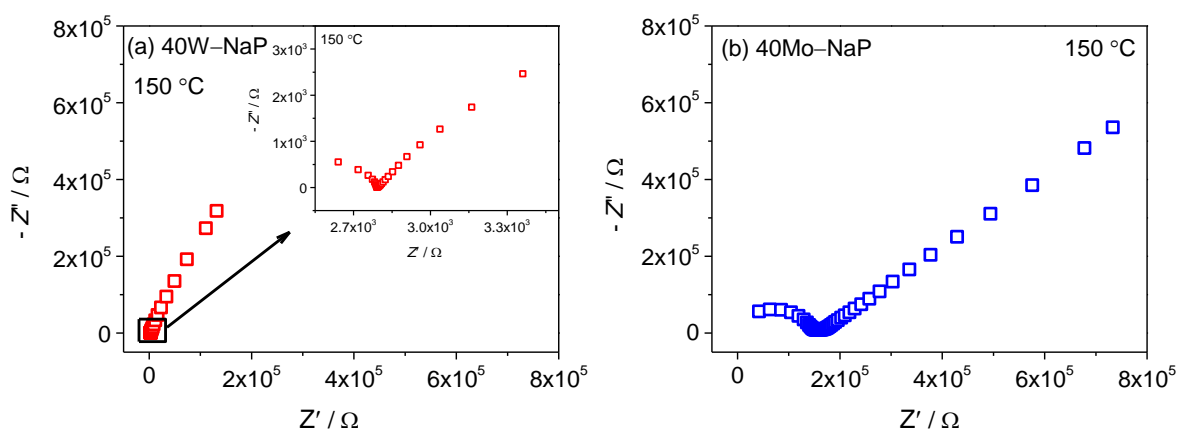


Slika 67. Ovisnost (a) DC provodnosti na 30°C i (b) energije aktivacije za DC provodnost o množinskom udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %.

Povećanje električne provodnosti dodatkom WO_3 i MoO_3 u ovim staklima može biti posljedica (i) doprinosa polaronske vodljivosti između parova $\text{W}^{5+}\text{--}\text{W}^{6+}$ odnosno $\text{Mo}^{5+}\text{--}\text{Mo}^{6+}$, (ii) strukturnih promjena koje ubrzavaju mobilnost natrijevih iona, kao što je to utvrđeno u slučaju stakala s Li_2O (poglavlje 4.2.), ili (iii) zajedničkog učinka navedenog. Slično kao i u serijama stakala s litijevim oksidom, udio $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ te $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$ u natrijevim fosfatnim staklima je izrazito nizak (tablica 15), a dodatkom WO_3 i MoO_3 vrijednosti dodatno padaju. Prema rezultatima Ramanove spektroskopije, klasteriranje u $\text{WO}_3\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ te $\text{MoO}_3\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ staklima je slabo izraženo, štoviše slabije nego u analognim staklima s Li_2O , te se volframove i molibdenove jedinice preferirano vežu u fosfatnu mrežu. Na temelju navedenog

može se pretpostaviti da je doprinos polaronske provodnosti i u ovim staklima zanemariv te da je povećanje provodnosti posljedica strukturnih promjena.

Slično kao i u litijevim fosfatnim staklima, stakla koja sadrže 40 i 50 % množinskih udjela WO_3 pokazuju značajno veću električnu provodnost od stakala analognog sastava s MoO_3 . Usporedbom impedancijskih spektara (slika 68) može se vidjeti znatno izraženiji nisko-frekvencijski rep odnosno elektrodna polarizacija u slučaju 40W–NaP stakla u odnosu na 40Mo–NaP staklo na istoj temperaturi. Štoviše, zbog izražene elektrodne polarizacije, odgovor volumena uzorka („bulka“) je u spektru 40W–NaP stakla vidljiv tek ukoliko se visokofrekvencijski dio uveća. Kao što je objašnjeno u poglavlju 4.2.3.1. na temelju jačeg efekta elektrodne polarizacije može se zaključiti kako su natrijevi ioni u staklima koja sadrže WO_3 pokretljiviji te je doprinos polaronske provodnosti zanemariv.



Slika 68. Spektar kompleksne impedancije pri 150 °C za (a) 40W–NaP i (b) 40Mo–NaP staklo.

4.3.3.2. Utjecaj strukture na električnu provodnost

Povezanost električnih i strukturnih svojstava vidljiva je u sličnim trendovima ovisnosti T_g i DC provodnosti o udjelu WO_3 i MoO_3 u Na_2O – P_2O_5 staklima (usporedba slike 59b sa slikom 67a). Obje veličine pokazuju maksimalne vrijednosti za $x(\text{MoO}_3) = 30\%$ te $x(\text{WO}_3) = 40\%$ što ukazuje na tipičan učinak miješanih staklotvoraca u ovim staklima (poglavlje 2.3.3.).

Prema rezultatima ^{31}P MAS-NMR spektroskopije maksimalne vrijednosti σ_{DC} odgovaraju i maksimalnom udjelu $Q_{xy\text{Mo}}^0$ i $Q_{xy\text{W}}^0$ jedinica te broju P–O–W/Mo veza pri $x(\text{MoO}_3) = 30\%$ te $x(\text{WO}_3) = 40\%$. Također, najveći porast DC provodnosti između 10 i 20 % množinskih udjela oba oksida odgovara i najvećem porastu udjela $Q_{1\text{W}}^1$ te $Q_{1\text{Mo}}^1$ jedinica u strukturi. Nakon 30 % množinskog udjela MoO_3 odnosno 40 % množinskog udjela WO_3 vrijednosti električne

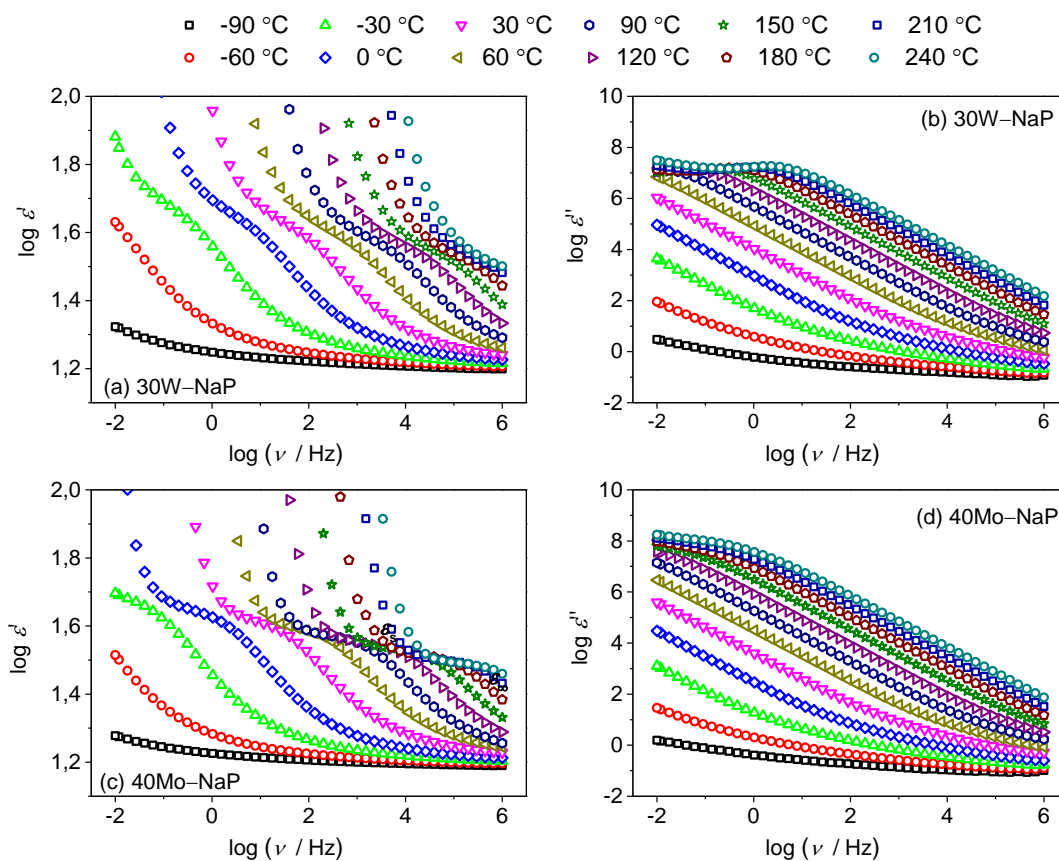
provodnosti padaju kao i broj P–O–W/Mo veza odnosno umreženost volframovih tj. molibdenovih i fosfatnih jedinica. Iz navedenog slijedi kako je uzrok povećanja pokretljivosti natrijevih iona direktno povezan s nastajanjem miješanih volframovih-fosfatnih tj. molibdenovih-fosfatnih strukturnih jedinica koje pogoduju difuziji Na⁺ iona kroz mrežu stakla. Pokretljivost natrijevih iona, a samim time i ionska provodnost, je najveća kada strukturna mreža sadrži maksimalan broj miješanih jedinica. U slučaju dominantno fosfatne odnosno dominantno volframove ili molibdenove strukturne mreže, ispod, odnosno iznad 30 % množinskog udjela MoO₃ te 40 % množinskog udjela WO₃, električna provodnost se smanjuje. S druge strane, unatoč većem udjelu Q⁰_{xyMo} jedinica u staklu s $x(\text{MoO}_3) = 30\%$, staklo analognog sastava s WO₃ pokazuje veće vrijednosti provodnosti što je odraz visokog udjela Q¹_{1W} jedinica koje i dalje doprinose bržem prijenosu Na⁺ iona.

Istraživanje serija stakala $x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50\%$ ponovno je ukazalo na postojanje učinka miješanih staklotvoraca u sustavima gdje se klasični staklotvorac (P₂O₅) zamjenjuje s uvjetnim (WO₃/MoO₃). Također, povećanje ionske provodnosti u slučaju stakala koja sadrže WO₃ je veće od do sada objavljenih sustava s dva klasična staklotvorca bilo da se radi o provodnosti natrijevih^{53,60} ili litijevih^{59,63,64} iona.

4.3.3.3. Dielektrična permitivnost

Spektri realnog i imaginarnog dijela dielektrične permitivnosti pri različitim temperaturama za 30W–NaP i 40Mo–NaP stakla prikazani su na slici 69 i tipični su za ostala stakla u seriji. Slično kao i kod stakla binarne serije te ternarne serije s Li₂O, frekvencijska ovisnost realne permitivnosti, ϵ' , pokazuje visoko-frekvencijski *plateau*, ϵ_∞ , te nisko-frekvencijski *plateau*, ϵ_s , koji predstavlja polarizacijske procese pokretljivih natrijevih iona, slika 69 (a i c). Razlikom tih dviju veličina određene su vrijednosti dielektrične snage, $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, te su prikazane u tablici 18. U spektrima stakala NaP, 10W–NaP, 10Mo–NaP te 50Mo–NaP područje *plateau-a* bilo je prekriveno utjecajem elektrodne polarizacije zbog čega su vrijednosti dielektrične snage određene prema jednadžbi (48). Utjecaj elektrodne polarizacije se u spektru očituje kao nagli porast dielektrične permitivnosti kao što je vidljivo na slici D4b. U tablici 18 se može vidjeti kako vrijednosti dielektrične snage za sva istraživana stakla padaju s porastom temperature (osim za 10Mo–NaP gdje variraju u rasponu od 15,01 i 15,71). Navedene su vrijednosti korištene u analizi svojstava skaliranja spektara provodnosti prema Sidebottomovom postupku.

Imaginarni dio permitivnosti se na svim temperaturama zbog doprinosa DC provodnosti povećava sa smanjenjem frekvencije, osim na najnižim frekvencijama i najvišim temperaturama gdje se zbog elektrodne polarizacije uočava pad, slika 69 (b i d).



Slika 69. Frekvencijska ovisnost (a i c) realnog, ϵ' , i (b i d) imaginarnog, ϵ'' , dijela permitivnosti pri različitim temperaturama za 30W-NaP staklo i 40Mo-NaP staklo.

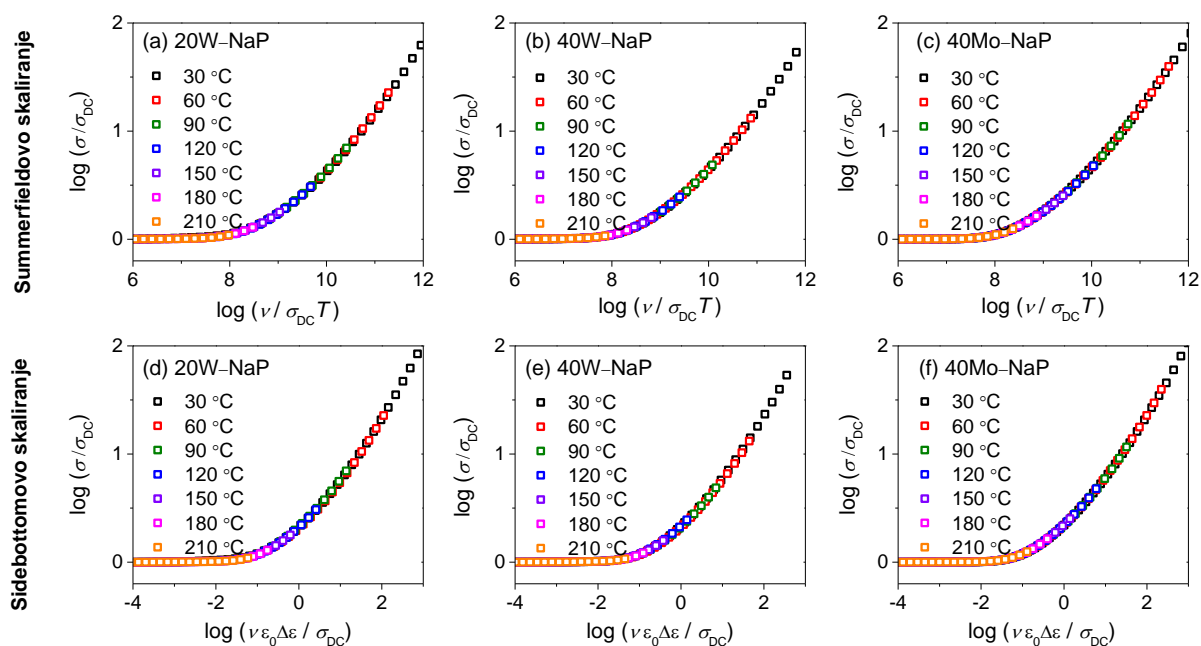
Tablica 18. Vrijednosti dielektrične snage, $\Delta\varepsilon$, pri različitim temperaturama za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50\%$.

Staklo	$\Delta\varepsilon$						
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C	150 °C	180 °C	210 °C
NaP*	-	13,27	12,78	12,47	12,18	11,76	-
10W–NaP*	15,29	15,27	15,08	14,98	14,74	14,65	-
20W–NaP	32,76	32,35	29,24	28,36	27,99	27,23	27,09
30W–NaP	33,60	33,42	31,37	29,05	28,32	28,22	27,64
40W–NaP	50,25	45,60	43,68	41,44	39,24	37,98	37,07
50W–NaP	46,74	43,75	41,37	39,78	37,63	36,17	35,31
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C	150 °C	180 °C	210 °C
NaP*	-	13,27	12,78	12,47	12,18	11,76	-
10Mo–NaP*	-	15,71	15,01	15,62	15,15	15,23	-
20Mo–NaP	34,17	32,96	31,23	30,11	29,30	28,17	27,70
30Mo–NaP	40,57	38,02	36,28	34,45	32,76	31,77	31,12
40Mo–NaP	40,03	37,45	35,98	33,95	32,67	31,81	30,94
50Mo–NaP*	8,39	7,97	7,81	7,01	6,71	6,55	-

*Stakla u kojima su vrijednosti dielektrične snage određene prema jednadžbi (48)

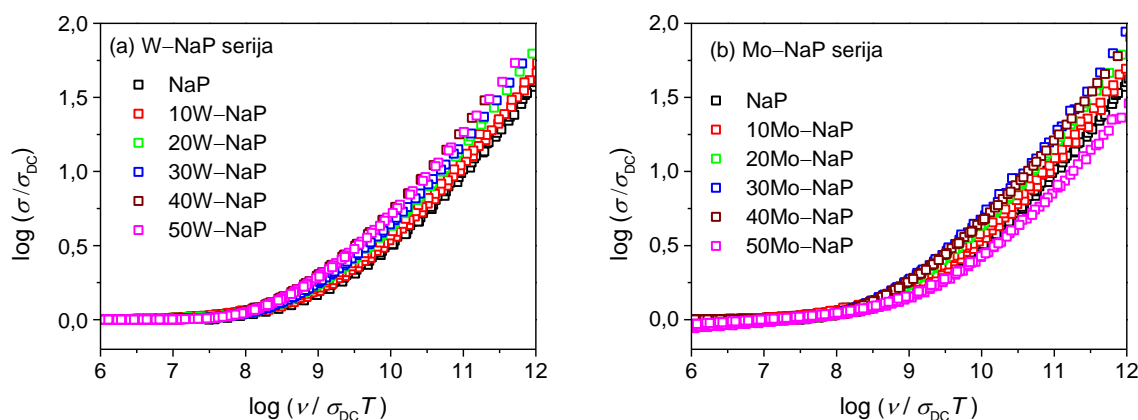
4.3.3.4. Skaliranje spektara provodnosti i Sidebottomova duljina

Svojstva skaliranja spektara provodnosti serija stakala $x\text{WO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{-}40\text{Na}_2\text{O-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{-}50\%$, ispitana su koristeći Summerfieldov i Sidebottomov postupak. Konstrukcija *master* krivulja ovim postupcima bila je uspješna za sva stakla iz obje serije čime je potvrđeno načelo vremensko-temperaturne superpozicije i nepromijenjeni mehanizam vodljivosti s promjenom temperature. Dobivene *master* krivulje prikazane su na slici 70 za odabrana 20W–NaP, 40W–NaP te 40Mo–NaP stakla. Slično kao i u litijevim fosfatnim staklima, valjanost Summerfieldovog postupka skaliranja u svim staklima potvrđuje jedan tip nositelja naboja, u ovom slučaju samo iona.



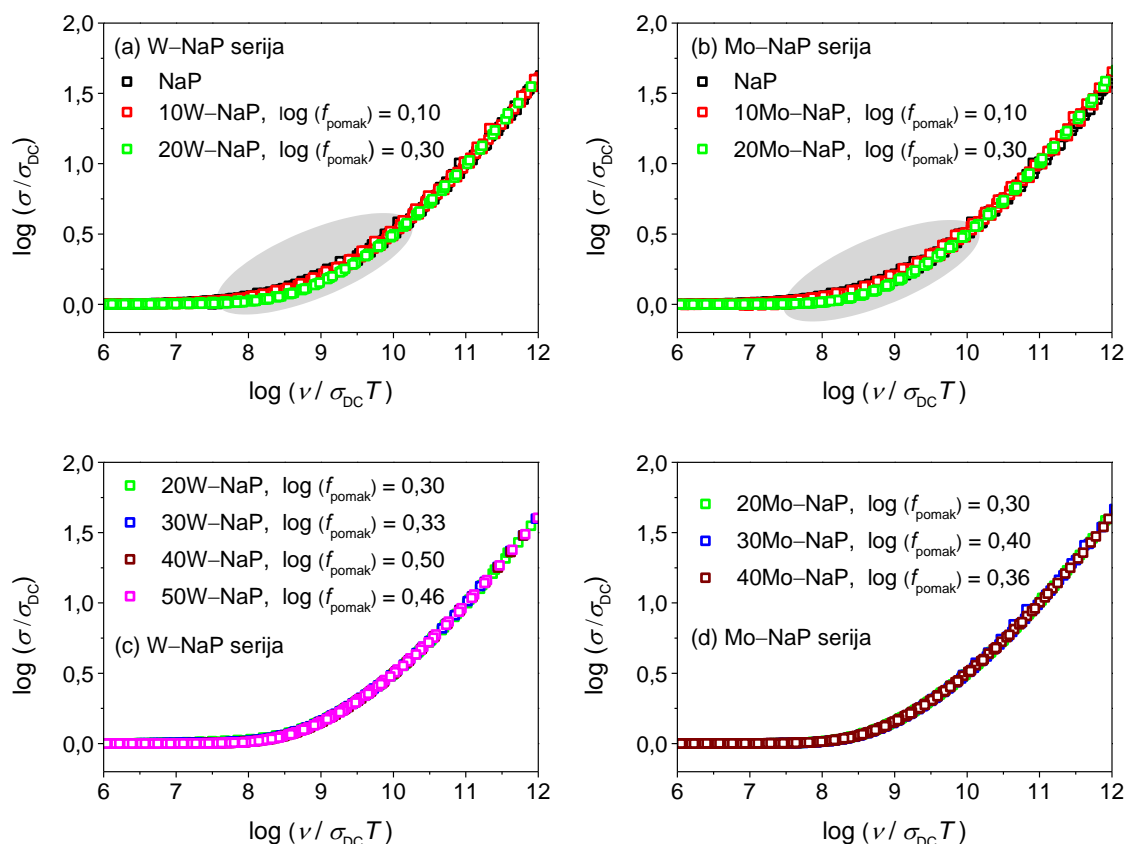
Slika 70. Spektri provodnosti 20W–NaP, 40W–NaP i 40Mo–NaP stakala iz serija $x\text{WO}_3$ – $40\text{Na}_2\text{O}$ – $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3$ – $40\text{Na}_2\text{O}$ – $(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0$ – 50 %, skalirani primjenom (a-c) Summerfieldovog i (d-f) Sidebottomovog postupka.

U sljedećem je koraku ispitano svojstvo skaliranja dobivenih *master* krivulja na *super-master* krivulju. Kao što je vidljivo na slici 71, Summerfieldovim *super*-skaliranjem nije dobiveno preklapanje *master* krivulja već su krivulje obje serije pomaknute prema nižim vrijednostima $\log(\nu/\sigma_{DC}T)$ s većim udjelom WO_3 i MoO_3 . Vidljivo odstupanje od pomaka uočava se kod 50Mo–NaP uzorka (slika 71b) koji je pomaknut prema višoj vrijednosti $\log(\nu/\sigma_{DC}T)$ u odnosu na NaP što je posljedica djelomične kristalizacije koja utječe na dinamiku iona kratkog doseg a te time na frekvencijski ovisnu provodnost. Iz tog razloga svojstva skaliranja ovog stakla nisu dalje analizirana.



Slika 71. Konstrukcija *super-master* krivulje za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O}\text{--}(60\text{--}x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50\%$, primjenom Summerfieldovog postupka.

Nadalje, primjenom odgovarajućeg pomaka po osi x , $\log(f_{\text{pomak}})$, pojedinačne *master* krivulje stakala pomaknute su na *master* krivulju NaP stakla koja je uzeta kao referentna krivulja. Iz slike 72 se može vidjeti kako faktor pomaka slijedi trend DC provodnosti te poprima maksimalnu vrijednost za $x(\text{MoO}_3) = 30\%$ te $x(\text{WO}_3) = 40\%$. Na ovaj su način uspješno konstruirane *master* krivulje (i) NaP i 10W-NaP odnosno 10Mo-NaP stakla (slika 72 (a i b)) te (ii) stakala koja sadrže od 20-50 % množinskih udjela WO_3 odnosno 20-40 % množinskih udjela MoO_3 (slika 72 (c i d)). *Master* krivulje stakala iz područja sastava (i) i (ii) nije moguće međusobno preklopiti što ukazuje na promjenu oblika disperzije provodnosti između 10 i 20 % množinskih udjela WO_3 i MoO_3 (sivo označeno područje na slici 72 (a i b)). Promjena oblika krivulje provodnosti podrazumijeva nemogućnost konstruiranja *super-master* krivulje primjenom ijednog postupka stoga Sidebottomovo *super*-skaliranje za ova stakala nije provedeno. U ovom je slučaju više informacija dobiveno modeliranjem spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom čime se omogućila kvantifikacija opaženih promjena (poglavlje 4.3.3.5.).



Slika 72. *Master* krivulje provodnosti pomaknute duž osi x primjenom odgovarajućeg faktora pomaka, $\log(f_{\text{pomak}})$, za stakla s (a) $x(\text{WO}_3) = 0\text{-}20\%$, (b) $x(\text{MoO}_3) = 0\text{-}20\%$, (c) $x(\text{WO}_3) = 20\text{-}50\%$, i (d) $x(\text{MoO}_3) = 20\text{-}40\%$. Iznos faktora pomaka pojedine krivulje označen je u legendi.

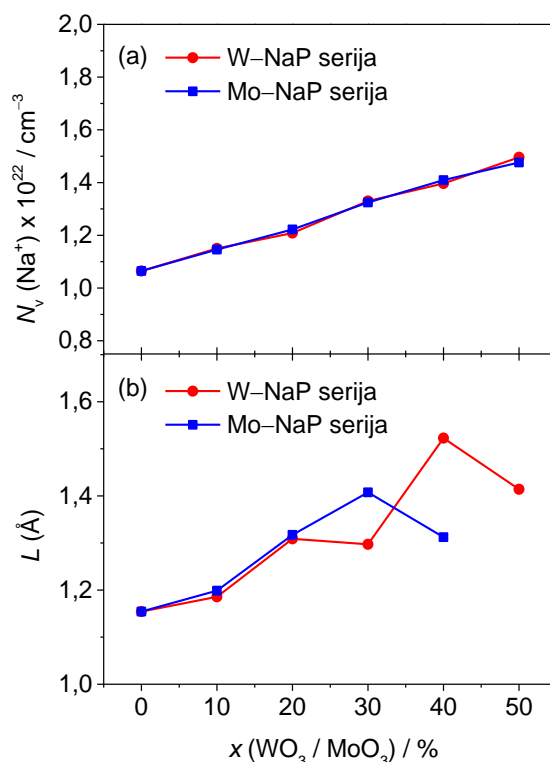
Kao što je već opisano u prethodnim poglavljima, općenito se pomak u *master* krivuljama povezuje s promjenama u gustoći broja nositelja naboja^{95,114} ili promjenama u doseg skoka nositelja naboja⁹⁶ sa sastavom. U obje serije stakala gustoća broja nositelja naboja, N_v , definirana prema jednadžbi (52), pokazuje blagi linearni porast s povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 (slika 73a, tablica 19). Ove male promjene odraz su povećanja gustoće stakala te se ne mogu povezati s trendom DC provodnosti koji u obje serije poprima maksimalnu vrijednost. Iz toga slijedi da je nemogućnost *super*-skaliranja odraz promjena u doseg skoka natrijevih iona. Navedena se veličina opisuje Sidebottomovom duljinom¹¹⁵, L , a definira je prema jednadžbi (53). Vrijednosti Sidebottomove duljine za sva stakala navedene su u tablici 19, a njihova

ovisnost o udjelu WO_3 i MoO_3 prikazana je na slici 73b. Može se vidjeti kako za sva stakla, osim 30W–NaP, vrijednosti L pokazuju sličan trend ovisnosti o sastavu kao i DC provodnosti s maksimalnom vrijednosti od 1,41 Å za $x(\text{MoO}_3) = 30\%$ te 1,52 Å za $x(\text{WO}_3) = 40\%$. Ovaj rezultat ukazuje na međusobnu ovisnost pokretljivosti natrijevih iona dugog doseg (σ_{DC}) te skokova iona na kratkim udaljenostima (L).

Nadalje, očita je i povezanost vrijednosti Sidebottomove duljine s razvojem $Q^1_{1W/Mo}$ jedinica pri niskim udjelima WO_3 i MoO_3 te $Q^0_{xyW/Mo}$ jedinica i P–O–Mo/W veza pri višim udjelima WO_3 i MoO_3 (usporedba slike 64b sa slikom 73b). Nešto niža vrijednost L za 30W–NaP staklo može se povezati s nižim udjelom Q^0_{xyW} strukturnih jedinica što ukazuje na činjenicu da su upravo Q^0_{xyW} jedinice odgovorne za prijenos natrijevih iona na kratkim udaljenostima. S druge strane, na makroskopskoj razini, u prijenosu natrijevih iona do izražaja dolazi i utjecaj ostalih strukturnih jedinica poput Q^1_{1W} .

Tablica 19. Vrijednosti gustoće broja natrijevih iona, N_v (Na^+), i Sidebottomove duljine, L , za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50\%$.

Staklo	N_v (Na^+) $\times 10^{22} / \text{cm}^{-3}$	$L / \text{Å}$
NaP	1,06	1,15
10W–NaP	1,15	1,19
20W–NaP	1,21	1,31
30W–NaP	1,33	1,30
40W–NaP	1,40	1,52
50W–NaP	1,50	1,41
NaP	1,06	1,15
10Mo–NaP	1,15	1,20
20Mo–NaP	1,22	1,32
30Mo–NaP	1,32	1,41
40Mo–NaP	1,41	1,31
50Mo–NaP	1,48	-



Slika 73. (a) Gustoća broja natrijevih iona, $N_v (\text{Na}^+)$ i (b) Sidebottomova duljina, L , u ovisnosti o udjelu WO_3 i MoO_3 iz serija stakala $x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50 \%$.

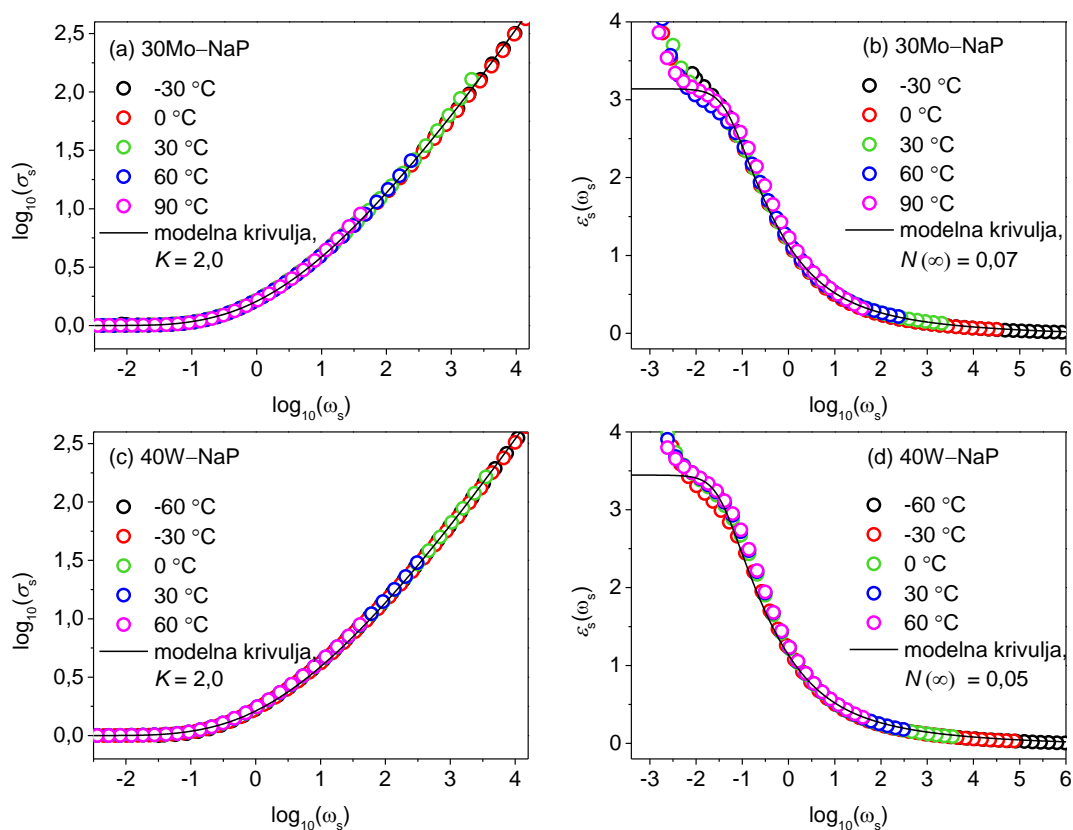
4.3.3.5. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom

Modeliranjem spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom dobiven je detaljniji uvid u dinamiku prijenosa natrijevih iona u fosfatnim staklima s volframovim i molibdenovim oksidom. Teorijske postavke samog modela dane su u poglavlju 2.5.2.2., a detaljniji opis postupka modeliranja u poglavlju 4.1.3.5.

Na slici 74 prikazani su modelirani spektri provodnosti i permitivnosti za 30Mo–NaP i 40W–NaP staklo. Može se vidjeti dobro preklapanje eksperimentalnih i modelnih krivulja vrijednosti $K = 2,0$, $B = 12$ i $N(\infty) = 0,07$ u slučaju 30Mo–NaP stakla te $N(\infty) = 0,05$ u slučaju 40W–NaP stakla. Vrijednosti parametara modelnih krivulja, K , B i $N(\infty)$, koje najbolje opisuju eksperimentalne spektre provodnosti i permitivnosti stakala zajedno s vrijednostima $\varepsilon_s(0)$ i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ određenih modelom prikazani u tablici 20.

Kao što je pretpostavljeno na temelju Summerfieldovog skaliranja (poglavlje 4.3.3.4.), u obje serije stakala dolazi do promjene oblika krivulja provodnosti između 10 i 20 % množinskih

udjela WO_3 i MoO_3 prilikom čega vrijedi da je $K = 2,2$ za krivulje s $x (\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 0\text{-}10\%$ te $K = 2,0$ za krivulje s $x (\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 20\text{-}50\%$ (slika 75a). Vrijednost $K = 2,0$ tipična je za ionski vodljiva stakla s jednim tipom nositelja naboja¹⁰⁰, međutim vrijednost $K = 2,2$ ukazuje na smanjeni broj dostupnih puteva prijenosa iona. Do promjene oblika krivulje dolazi u području između 10 i 20 % množinskih udjela MoO_3 i WO_3 u kojem se prema NMR spektroskopiji značajno mijenja lokalno strukturno okruženje oko natrijevih iona iz Q^2 fosfatnih jedinica s P–O–P vezama u $\text{Q}^1_{1\text{W/Mo}}$ jedinice s miješanim P–O–M vezama. Budući da je u istom području sastava opažen i najizraženiji porast DC provodnosti, može se zaključiti da za $x (\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \geq 20\%$ strukturna mreža sadrži povezanije i brže puteve prijenosa Na^+ iona što se odražava u strmijem obliku krivulje odnosno bržem prelasku iz lokaliziranog gibanja u DC provodnost. S druge strane, treba napomenuti kako se promjena u parametru K ne opaža sa smanjenjem provodnosti kod najviših udjela WO_3 i MoO_3 , a razlog tomu je činjenica da je to smanjenje značajno manje u odnosu na porast provodnosti od 10 do 20 % množinskih udjela ovih oksida.



Slika 74. Eksperimentalni spektri (a i c) provodnosti te (b i d) permitivnosti za 30Mo–NaP i 40W–NaP stakla skalirani na odgovarajuće modelne krivulje.

Tablica 20. Vrijednosti parametara MIGRATION koncepta za stakla iz serija $x\text{WO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i $x\text{MoO}_3\text{--}40\text{Na}_2\text{O--}(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0\text{--}50$ %.

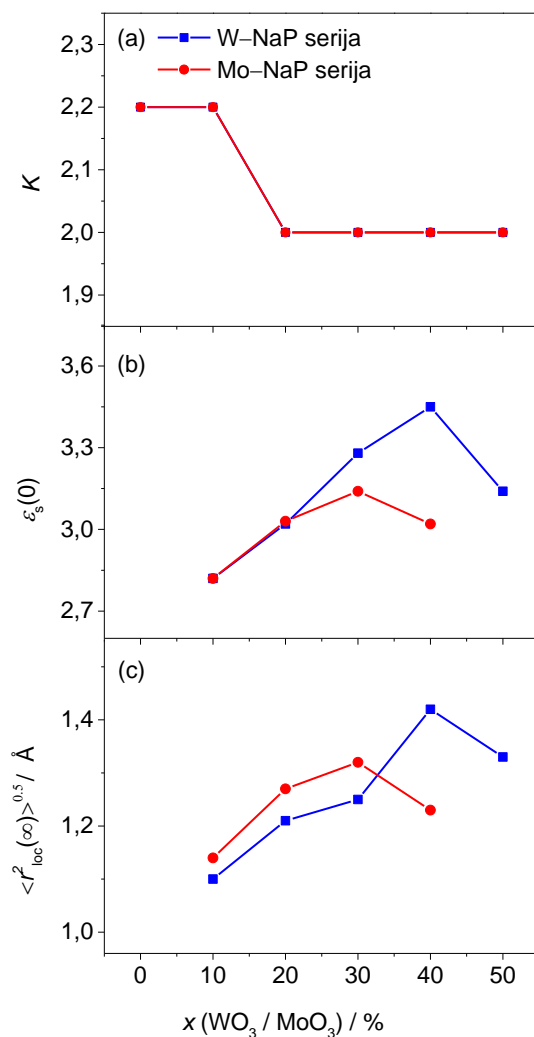
Staklo	K	B	$N(\infty)$	$\varepsilon_s(0)$	$\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ (Å)
NaP	2,2	12	0,02	-	-
10W–NaP	2,2	12	0,12	2,82	$1,10 \pm 0,05$
20W–NaP	2,0	12	0,08	3,02	$1,21 \pm 0,05$
30W–NaP	2,0	12	0,06	3,28	$1,25 \pm 0,04$
40W–NaP	2,0	12	0,05	3,45	$1,42 \pm 0,02$
50W–NaP	2,0	12	0,07	3,14	$1,33 \pm 0,01$
NaP	2,2	12	0,02	-	-
10Mo–NaP	2,2	12	0,12	2,82	$1,14 \pm 0,02$
20Mo–NaP	2,0	12	0,10	3,03	$1,27 \pm 0,02$
30Mo–NaP	2,0	12	0,07	3,14	$1,32 \pm 0,02$
40Mo–NaP	2,0	12	0,08	3,02	$1,23 \pm 0,02$
50Mo–NaP	2,0	12	0,08	-	-

Na slici 75 (b i c) prikazan je trend ovisnosti $\varepsilon_s(0)$ i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ o udjelu WO_3 i MoO_3 . Zbog nemogućnosti određivanja vrijednosti $\varepsilon_s(0)$ *plateau-a*, uzorci NaP te 50Mo–NaP nisu analizirani. Može se vidjeti kako oba parametra pokazuju povećanje s maksimalnom vrijednosti na $x(\text{MoO}_3) = 30$ % te $x(\text{WO}_3) = 40$ % kao što je to slučaj s DC provodnosti, udjelom $Q_{x,y\text{W/Mo}}^0$ jedinica odnosno P–O–Mo i P–O–W veza te Sidebottomovom duljinom. Iz toga slijedi da povezivanje fosfatnih tetraedara s volframovim i molibdenovim poliedrima stvara pliće potencijalne jame koje doprinose većoj pokretljivosti natrijevih iona (vidljivoj u povećanju vrijednosti $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ i L), a posljedično i većoj vrijednosti DC provodnosti.

S druge strane, za razliku od DC provodnosti, stakla koja sadrže MoO_3 imaju nešto veće vrijednosti $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ od stakala s WO_3 . Ovaj je rezultat posljedica većeg udjela P–O–Mo veza u odnosu na P–O–W veze koje, na lokaliziranoj razini, omogućavaju veći doseg skoka iona natrija. S druge strane, na makroskopskoj razini gdje se prati promjena DC provodnosti, na pokretljivost iona utječe i prisutnost $Q_{1\text{W/Mo}}^1$ jedinica koje staklu s 30 % množinskog udjela WO_3 omogućavaju veću električnu provodnost od analognog stakla s MoO_3 . Kao i u litijevim fosfatnim staklima, u obje serije se mogu opaziti sličnosti u trendovima $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ i L međutim vrijednosti Sidebottomove duljine su nešto više u odnosu na doseg lokaliziranog preskoka natrijevih iona.

Slične ovisnosti strukturnih promjena, DC provodnosti i lokaliziranih gibanja iona pronađene su u klasičnim MGFE sustavima poput natrijevih borofosfatnih^{100,116}, litijevih

borofosfatnih⁶⁶ te litijevih germanofosfatnih⁶⁶ stakala. Time se na još jednoj vrsti alkalijskih iona potvrdilo da zamjenom staklotvornog oksida P_2O_5 s uvjetnim staklotvoricima WO_3 i MoO_3 dolazi do istog učinka kao što je to u slučaju dodatka klasičnih staklotvoraca.



Slika 75. Trendovi ovisnosti (a) parametra K , (b) *plateau-a* skalirane permitivnosti, $\epsilon_s(0)$, i (c) prostornog dosega lokaliziranih skokova iona natrija, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0.5}$, o udjelu WO_3 i MoO_3 u serijama stakala $xWO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$ i $xMoO_3-40Na_2O-(60-x)P_2O_5$, $x = 0-50$ %.

4.4. Usporedba natrijevih i litijevih serija fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3

U ovom su poglavlju uspoređeni rezultati termičkih, strukturnih i električnih svojstava stakala s Li_2O sa svojstvima stakala analognih serija s Na_2O . Time je dobiven uvid u utjecaj različite veličine litijevih ($r(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$) i natrijevih ($r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$) iona na svojstva volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala.

Na slici 76a uočavaju se vrlo slični trendovi ovisnosti temperature staklišta o udjelu WO_3 i MoO_3 za litijeva i natrijeva fosfatna stakla s maksimalnim vrijednostima za $x(\text{MoO}_3) = 30 \%$ i $x(\text{WO}_3) = 40 \%$. Vrijednosti temperature staklišta litijeve serije su veće u odnosu na natrijevu seriju za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) < 30 \%$ što je posljedica manjeg radijusa litijevih iona koji omogućavaju veći stupanj međusobne povezanost fosfatnih i volframovih/molibdenovih jedinica. Za $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \geq 30 \%$, T_g vrijednosti su jednake za stakla s Li_2O i Na_2O što upućuje na neznan utjecaj veličine kationa na strukturnu mrežu u ovom području sastava.

Prema rezultatima ^{31}P MAS-NMR spektroskopije početno natrijevo odnosno litijevo fosfatno staklo razlikuju se u stupnju depolimerizacije fosfatne mreže. Budući da su natrijevi ioni veći od litijevih, za njihovo smještanje u fosfatnu mrežu potrebno je kidanje većeg broja P–O–P veza zbog čega su u ovim staklima prisutne Q^3 , Q^2 i Q^1 fosfatne jedinice dok su u litijevom fosfatnom staklu prisutne samo Q^3 i Q^2 jedinice. Dodatkom WO_3 i MoO_3 u početno LiP i NaP staklo dolazi do ugradnje volframovih i molibdenovih jedinica u fosfatnu mrežu i stvaranja miješanih volframovih-fosfatnih i molibdenovih-fosfatnih jedinica. U fosfatnom staklu s natrijevim ionima, povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 vidljiva je intenzivna depolimerizacija fosfatne mreže s razvojem strukturnih jedinica od $\text{Q}^3 \rightarrow \text{Q}^2 \rightarrow \text{Q}^1 \rightarrow \text{Q}^0$ dok su u staklima sa Li_2O vidljive su samo Q^3 i Q^2 jedinice. Također, uspoređujući miješane jedinice, u staklima s Na_2O na jednu Q^0 jedinicu vezana su dva ili tri Mo^{6+} odnosno W^{6+} iona, a u slučaju Li_2O samo dva. Prema tome, može se zaključiti da je strukturna mreža stakala s natrijevim ionima više depolimerizirana zbog njegovog većeg radijusa u odnosu na stakla s manjim litijevim ionima.

Prema slici 76b vidljiva je razlika u električnim svojstvima odnosno ovisnosti DC provodnosti o sastavu za stakala koja sadrže litijeve i natrijeve ione. Prvo, stakla s Na_2O pokazuju tipičan učinak miješanih staklotvoraca koji se očituje u sličnosti trendova ovisnosti temperature staklišta i DC provodnosti o sastavu. S druge strane, u staklima s Li_2O , σ_{DC} ne poprima maksimalnu vrijednost kao što je to slučaj s T_g vrijednostima već pokazuje drastičan

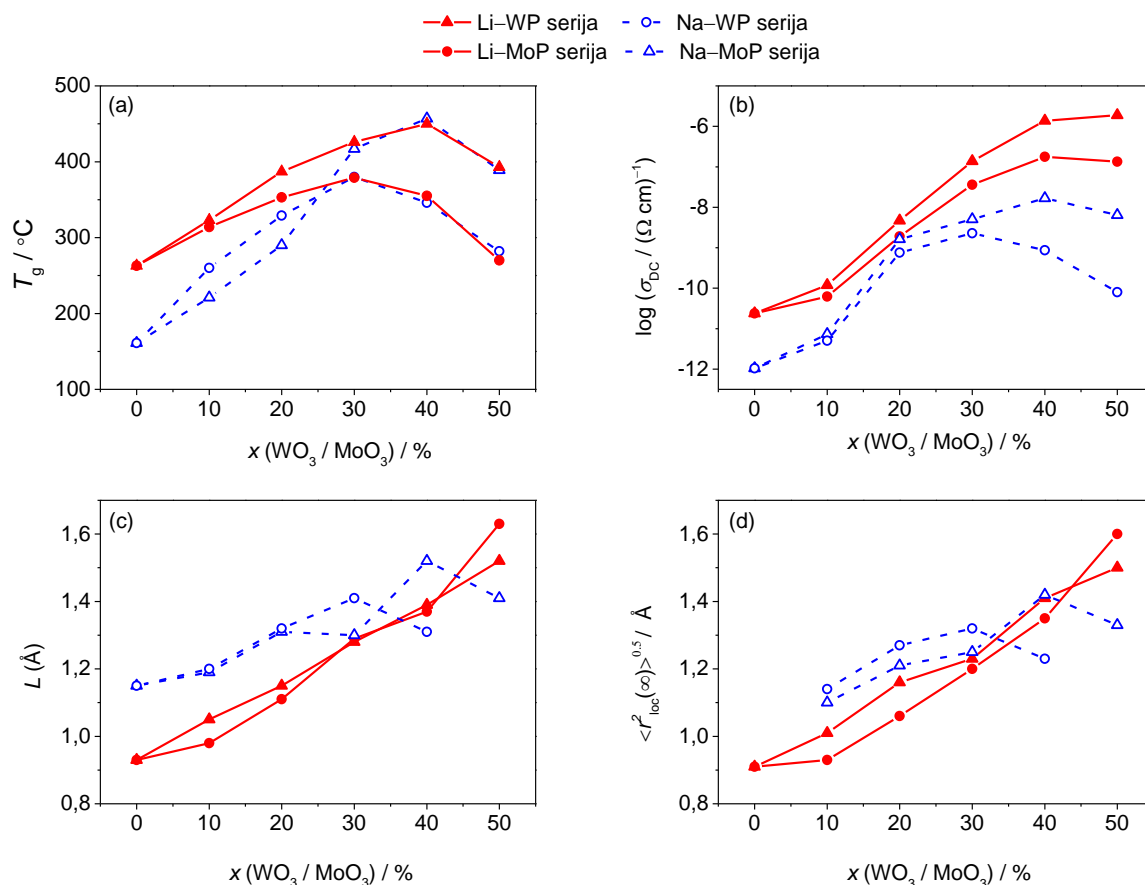
porast do 40 % množinskog udjela te zadržavanje visokih vrijednosti σ_{DC} za 50 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 . Drugo, DC provodnost je za stakla s Li_2O u cijelom području sastava značajno viša od provodnosti analognih stakala s Na_2O .

Kako što je već objašnjeno u poglavljima 4.2.3.2 te 4.3.3.2. dodatkom WO_3 i MoO_3 u fosfatno staklo dolazi do ugradnje volframovih i molibdenovih jedinica u fosfatnu mrežu stakla te stvaranja miješane volframove-fosfatne odnosno molibdenove-fosfatne strukturne mreže koja olakšava difuziju natrijevih i litijevih iona. U seriji stakala s Na_2O , pokretljivost natrijevih iona je najveća u slučaju maksimalne međupovezanosti P_2O_5 i WO_3/MoO_3 dok se za područje sastava u kojem prevladava volframova odnosno molibdenova strukturna mreža pokretljivost smanjuje. S druge strane, zbog manjeg radijusa, dominantno volframova odnosno molibdenova strukturna mreža ne predstavlja zapreke u prijenosu litijevih iona, kao što je to slučaj s natrijevim, te oni i dalje brzo difundiraju kroz strukturnu mrežu stakla. Upravo zbog manjeg radijusa i lakše difuzije, volframova i molibdenova stakla koja sadrže Li_2O pokazuju i veće vrijednosti električne provodnosti od stakala s Na_2O .

Uspješnost Summerfieldovog skaliranja spektara provodnosti potvrđena je u svim staklima. Modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom pokazalo je da za razliku od litijevih fosfatnih stakala u kojima je $K = 2,0$ u natrijevim fosfatnim staklima dolazi do promjene oblika krivulje s $K = 2,2$, za stakla s $x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \leq 10\%$, na $K = 2,0$, za stakla s $x = 20-50\%$ WO_3 i MoO_3 . Navedeni rezultat ukazuje na veću osjetljivost lokaliziranih skokova natrijevih iona na strukturne promjene. Do promjene oblika dolazi u području sastava u kojem se drastično mijenja lokalno strukturno okruženje s P–O–P vezama na okruženje s P–O–W/Mo vezama. Stvaranje P–O–W/Mo veza uvodi neuređenosti u strukturi čime se otvaraju novi putevi prijenosa iona koji u dominantnoj fosfatnoj strukturnoj mreži ($x(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \leq 10\%$) nisu dostupni za velike Na^+ ione u odnosu na manje Li^+ ione. Upravo se to očituje u promjeni oblika krivulje koji za natrijeva fosfatna stakla s više od 10 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 odgovara istom obliku kao i u seriji fosfatnih stakala s Li_2O .

U litijevim i natrijevim serijama fosfatnih stakala s povećanjem udjela WO_3 i MoO_3 dolazi do promjene u duljini prostornog doseg skokova iona, L , te lokaliziranih preskoka iona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$, (slika 76 (c i d)). Ovisnost ovih veličina o udjelu oksida prijelaznih metala prati trendove DC provodnosti za stakla s Na_2O , dok u staklima s Li_2O vrijednosti L i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ rastu u cijelom području sastava iako se vrijednosti DC provodnosti zadržavaju za 50 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 . Ovaj rezultat još jednom ukazuje na veću osjetljivost

natrijevih iona na lokalno strukturno okruženje u odnosu na male litijeve ione. Nadalje, vidljivo je kako stakla s Na₂O pokazuju više vrijednosti vrijednosti L i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ u odnosu na stakla s Li₂O što je pak obrnuto od trenda DC provodnosti. Slično ponašanje opaženo je i u natrijevim i litijevim germanofosfatnim staklima⁶⁵ te potvrđuje činjenicu da su veličine L i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$ karakteristika određenih iona (Na⁺ i Li⁺) te se ne mogu direktno uspoređivati.



Slika 76. Usporedbe trendova ovisnosti (a) temperature staklišta, T_g , (b) DC provodnosti na 30 °C, σ_{DC} , (c) Sidebottomove duljine, L , i (d) doseg lokaliziranog preskoka iona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$, o udjelu WO₃ i MoO₃ za litijeve i natrijeve serije stakala.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji uspješno su pripravljene dvije serije binarnih volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala te četiri serije ternarnih volframovih i molibdenovih fosfatnih stakala s konstantnim udjelom litijeva odnosno natrijeva oksida. Istražen je utjecaj zamjene P_2O_5 s WO_3 i MoO_3 na termička, strukturna i električna svojstva stakala, a glavni zaključci su sljedeći:

1. Binarna serija fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3

Istraživanja su pokazala da je polaronska vodljivost u staklima koja sadrže WO_3 i MoO_3 u potpunosti ovisna o strukturnim svojstvima, a ne parametrima poput udjela oksida prijelaznog metala i udjela iona metala u različitim oksidacijskim stanjima. Provodnost WO_3 - P_2O_5 serije stakala je čak šest redova veličine veća u odnosu na MoO_3 - P_2O_5 seriju stakala zbog međusobnog povezivanja WO_6 jedinica u klastere i stvaranja W-O-W-O-W veza pogodnih za brzi prijenos polarona. S druge strane, MoO_4 i MoO_6 poliedri imaju veću sklonost ugradnje u fosfatnu mrežu stvarajući P-O-Mo veze koje usporavaju prijenos polarona.

Ovisnost polaronske provodnosti o udjelu oksida prijelaznih metala pokazala je maksimalne vrijednosti za $x(MoO_3) = 61\%$ te $x(WO_3) = 66\%$. Povećanje provodnosti posljedica je klasteriranja volframovih i molibdenovih oksida. Međutim, provodnost drastično pada s daljnjim povećanjem udjela ovih oksida kada u strukturi stakala započne trodimenzijsko povezivanje molibdenovih odnosno volframovih jedinica čime se smanjuje broj terminalnih kisikovih atoma pogodnih za brzu strukturnu relaksaciju u procesu prijenosa polarona.

Postupcima skaliranja utvrđeno je načelo vremensko-temperaturne superpozicije odnosno neovisnost mehanizma vodljivosti o temperaturi za sva stakala. S druge strane, odstupanje od Summerfieldovog skaliranja u slučaju Mo-49 i Mo-57 stakla ukazuje na različitu termičku aktivaciju polarona vezanih uz Mo^{6+} ione u teraedarskom odnosno oktaedarskom okruženju.

Opažene promjene u obliku krivulja dobivene modeliranjem spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom dodatno su potvrdile snažan utjecaj strukture na polaronski mehanizam vodljivosti. Promjene su povezane sa smanjenjem broja dostupnih puteva prijenosa polarona u MoO_3 - P_2O_5 staklima odnosno povećanjem udjela W-O-W-O-W veza koje omogućavaju brzu strukturnu relaksaciju i veću provodnost WO_3 - P_2O_5 stakla.

2. Ternarna serija litijevih fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3

Zamjenom P_2O_5 s WO_3 i MoO_3 u fosfatnim staklima s konstantnim udjelom Li_2O dobiven je učinak miješanih staklotvoraca (MGFE) odnosno značajno povećanje DC provodnosti i to do pet redova veličine u slučaju volframova i oko četiri reda veličine u slučaju molibdenova oksida. Također, povećanje je kontinuirano do 40 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 dok se pri višem udjelu ovih oksida, $x = 50$ %, vrijednosti provodnosti zadržavaju gotovo jednakima. Za razliku od klasičnog MGFE gdje se uočava isti trend ovisnosti DC provodnosti i temperature staklišta o sastavu, u istraživanim staklima dobivene T_g vrijednosti ne pokazuju kontinuirano povećanje već maksimalnu vrijednost za $x (MoO_3) = 30$ % i $x (WO_3) = 40$ %.

Doprinos polaronske provodnosti u ovim staklima se pokazao zanemariv na temelju: (1) niskog udjela M–O–M veza u klasterima ($M = W/Mo$), (2) elektrodne polarizacije koja ukazuje na veću pokretljivost litijevih iona u WO_3 staklima, (3) valjanosti Summerfieldovog skaliranja spektara provodnosti i (4) niskog udjela iona metala u nižem oksidacijskom stanju.

Uvidom u strukturalna svojstva utvrđeno je da ugradnja WO_6 i MoO_6 oktaedara u fosfatnu mrežu i nastajanje neuređene volframove/molibdenove-fosfatne mreže uvelike ubrzava prijenos litijevih iona i poboljšava ionsku provodnost ovih materijala. S druge strane, pri 50 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 strukturnom mrežom dominiraju klasteri volframova i molibdenova oksida koji pak ograničavaju pokretljivost iona i daljnji porast provodnosti.

Valjanost Summerfieldovog postupka skaliranja potvrdila je neovisnost mehanizma vodljivosti o temperaturi, a modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti MIGRATION konceptom dodatno je potvrdilo očuvan oblik frekvencijske ovisnosti provodnosti za različite sastave. S druge strane, kroz seriju stakala dolazi do promjena veličina karakterističnih za skokove iona na kratkim udaljenostima (L i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$) koje do 40 % množinskog udjela WO_3 i MoO_3 pokazuju sličan trend ovisnosti o sastavu kao i DC provodnost. Dobiveni rezultati ukazuju na ovisnost prijenosa litijevih iona o vrsti i stupnju međusobne povezanosti fosfatnih i volframovih/molibdenovih jedinica u strukturnoj mreži.

3. Ternarna serija natrijevih fosfatnih stakala s WO_3 i MoO_3

U seriji natrijevih fosfatnih stakala, zamjenom P_2O_5 s WO_3 i MoO_3 uočen je klasični utjecaj miješanih staklotvoraca na ovisnost T_g i σ_{DC} vrijednosti o sastavu, s opaženim maksimumom u vrijednostima na $x (MoO_3) = 30$ % te $x (WO_3) = 40$ %. Dobiveni porast ionske provodnosti u

staklima s WO_3 iznosio je preko četiri reda veličine dok je u staklima s MoO_3 iznosio oko tri reda veličine.

Doprinos polaronske provodnosti pokazao se zanemariv na temelju sličnih opažanja utvrđenim u serijama stakala s Li_2O . Rezultati strukturne analize su pokazali da ugradnja volframovih i molibdenovih poliedara u fosfatnu mrežu odnosno nastanak P–O–W/Mo veza prati isti trend ovisnosti o sastavu stakla kao i ionska provodnost. Na temelju toga je zaključeno kako nastajanje miješanih volframovih-fosfatnih tj. molibdenovih-fosfatnih strukturnih jedinica pogoduje difuziji Na^+ iona kroz mrežu stakla.

Valjanost Summerfielddovog postupka skaliranja u svim staklima potvrdilo je načelo vremensko-temperaturne superpozicije i nepromijenjenost mehanizma ionske vodljivosti s temperaturom. S druge strane, modeliranje spektara provodnosti i permitivnosti ukazalo je na promjenu oblika krivulja koje su strmije za $x (\text{WO}_3/\text{MoO}_3) \geq 20 \%$ što je posljedica strukturnih promjena koje omogućuju brže puteve prijenosa natrijevih iona. Promjene u veličinama koje predstavljaju duljine lokaliziranih skokova iona, L i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{0,5}$, također prate trend ovisnosti nastanka miješanih volframovih/molibdenovih-fosfatnih jedinica i P–O–W/Mo veza koje ubrzavaju dinamiku natrijevih iona na mikroskopskoj i makroskopskoj razini.

4. Znanstveni doprinos istraživanja

Istraživanje provedeno u ovoj doktorskoj disertaciji daje cjelokupan uvid u mehanizme i parametre koji utječu na polaronsku i ionsku vodljivost u volframovim i molibdenovim fosfatnim staklima s Li_2O i Na_2O . U $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ staklima način na koji se međusobno povezuju jedinice volframa i molibdena u fosfatnom staklu ima ključnu ulogu u električnim procesima. Dok povezivanje ovih jedinica u lance značajno povećava električnu provodnost, trodimenzijsko povezivanje i stvaranje rigidne strukturne mreže s manjim brojem terminalnih kisikovih atoma ima negativan učinak na polaronski prijenos. Također, rezultati istraživanja ternarnih serija po prvi puta pokazuju da se učinak miješanih staklotvoraca može postići dodatkom uvjetnih staklotvoraca poput WO_3 i MoO_3 . Što je još važnije, povećanje električne provodnosti kao rezultat ovog učinka značajno je veće u istraživanim materijalima nego u sustavima s klasičnim staklotvorcima. Dobivena povećanja vodljivosti u istraživanim staklima značajan su korak u njihovom razvoju kao elektrolitnih i katodnih materijala, a rezultati istraživanja pružaju daljnje smjernice za unapređenje ovih materijala.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

α	konstanta elementa konstantne faze
α	faktor tuneliranja
α	geometrijski faktor
A	konstanta elementa konstantne faze
A	površina elektrode
AC	izmjenična struja, engl. <i>alternating current</i>
β	Bohrov magneton
β	kut odklona impedancijske polukružnice
B	jakost magnetskog polja
B	konstanta proporcionalnosti
BO	premošćujući kisikov atom, engl. <i>bridging oxygen</i>
C	udio iona prijelaznog metala u nižem valentnom stanju
C	kapacitet
C	faktor pomaka
C_0	kapacitet prazne ćelije u vakuumu
CNLS	kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata, engl. <i>complex nonlinear square fitting procedure</i>
CN _M	koordinacijski broj kationa
CPE	element konstantne faze, engl. <i>constant phase element</i>
δ	kemijski pomak
δ	vibracija savijanja, engl. <i>bending</i>
D	difuzijski koeficijent
D	dielektrični pomak
d	razmak između elektroda (debljina uzorka)
d	udaljenost skoka iona
DC	istosmjerna struja, engl. <i>direct current</i>
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija, engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
ε	električna permitivnost

ε_0	permitivnost vakuuma, $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ε_∞	visoko-frekvencijska vrijednost realnog dijela permitivnosti
ε_r	relativna permitivnost
ε_s	nisko-frekvencijski <i>plateau</i> realnog dijela permitivnosti, statička permitivnost
$\varepsilon_s(0)$	skalirani nisko-frekvencijski <i>plateau</i> permitivnosti
$\varepsilon_s(\omega_s)$	skalirana dielektrična permitivnost
ΔE_{DC}	energija aktivacije istosmjerne provodnosti
ΔE	energija aktivacije
$\Delta \varepsilon$	dielektrična snaga
E	električno polje
E_d	aktivacijska energija za stvaranje pokretljive vrste
E_m	energija potencijalne jame
E_p	energija vezanja polarona
EPR	elektronska paramagnetska rezonancija
e	naboj elektrona, $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
f	frekvencija
FWHM	širina na polovici maksimuma
h	Planckova konstanta, $h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$
γ	magnetožirni omjer
Γ_0	veličina koja opisuje brzinu elementarnih skokova
g	g-faktor
$g(t)$	funkcija neusklađenosti
I	jakost električne struje
I	kvantni broj nuklearnog spina
i	imaginarna jedinica
K	veličina koja opisuje prirodu odgovora na preskok središnjeg iona
K_B	koordinacijski broj
k_B	Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
L	Sidebottomova duljina
μ	pokretljivost nositelja naboja (iona ili polarona)
M	električni modul

M	prosječna molarna masa stakla
MAS	vrtnja pri magičnom kutu, engl. <i>magic angle spinning</i>
MGFE	učinak miješanih staklotvoraca, engl. <i>mixed glass network former effect</i>
MIGRATION	akronim za engl. <i>Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of the IONs</i>
M_{TO}	broj terminalnih kisikovih atoma
m	broj P–O–Mo/W veza u jedinici Q^n_m
m_I	nuklearni magnetski spinski kvantni broj
ν	vibracija savijanja, engl. <i>stretching</i>
ν_0	frekvencija početka disperzije provodnosti, engl. <i>onset frequency</i>
ν_0	frekvencija zračenja
ν_0	frekvencija vibracije iona
ν_0	frekvencija vanjskog magnetskog polja
ν_F	frekvencija foton
ν_i	rezonantna frekvencija
ν_L	Larmorova frekvencija
ν_{ph}	frekvencija fonona
ν_{ref}	referentna frekvencija nezasjenjene jezgre
N	ukupan udio prijelaznih metalnih iona
N_A	Avogadrova konstanta, $N_A = 6,0221412 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_v	broj alkalijskih ili prijelaznih metalnih iona po jedinici volumena (gustoća broja nositelja naboja)
$N(t)$	funkcija koja uzima u obzir broj pokretljivih iona koji reagiraju na djelovanje dipolnog polja
$N(\infty)$	broj najbližih susjednih atoma
NBO	nepremošćujući kisikov atom, engl. <i>non-bridging oxygen</i>
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
n	broj atoma fosfora
n	broj P–O–P veza u jedinici Q^n
n	koncentracija nositelja naboja
P	vjerojatnost
PXRD	rendgenska difrakcija na prahu (polikristalu), engl. <i>powder X-ray diffraction</i>

Q^n	tetraedarska jedinica s n premošćujućih kisikovih atoma
Q_m^n	tetraedarska jedinica s n P–O–P veza te m P–O–Mo/W veza
R	otpor
R	udaljenost između dva iona
RC	ekvivalentni krug sastavljen od kondenzatora i otpornika
R-CPE	ekvivalentni krug sastavljen od elementa konstantne faze i otpornika
r	udaljenost
r_p	radijus polarona
$r_{loc}^2(\infty)$	prostorni doseg lokaliziranog gibanja iona
ρ	gustoća stakla
σ	električna provodnost
σ_{AC}	frekvencijski ovisna provodnost
σ_{DC}	istosmjerna provodnost
σ_{HF}	visoko-frekvencijski <i>plateau</i> električne provodnosti
σ_{zz}	komponenta pomaka koja sadrži izotropni i anizotropni doprinos
$\sigma_S(\omega_S)$	skalirana električna provodnost
σ_0^*	faktor razmjernosti u Austin-Mott-ovoj jednadžbi
τ	vrijeme relaksacije
T	apsolutna temperatura
T_c	temperatura kristalizacije
T_g	temperatura staklišta
T_m	temperatura tališta
T_m	temperatura nukleacije
TO	terminalni atom kisika, engl. <i>terminal oxygen</i>
TTS	princip vremensko-temperaturnog preklapanja, engl. <i>time-temperature superposition principle</i>
T-T-T	termokinetički dijagram, engl. <i>time-temperature-transformation curve</i>
t	vrijeme
t_n	vrijeme nukleacije
θ	razlika u fazi
U	napon
UDR	univerzalni dinamički odaziv, engl. <i>universal dynamic response</i>

V	volumen uzorka
V_M	molarni volumen
ω	kutna frekvencija, $\omega = 2\pi f$
ω_0	kutna frekvencija početka disperzije, engl. <i>onset angular frequency</i>
ω_s	skalirana kutna frekvencija
ω_{max}	frekvencija maksimuma polukružnice
W	aktivacijska energija gibanja polarona
W_D	energija neuređenosti
W_H	aktivacijska energija skoka polarona
$W(t)$	faktor vremenske korelacije
$W_S(t_s)$	skalirani faktor vremenske korelacije
XPS	spektroskopija rendgenskim fotoelektronima
Y	električna admitancija
YAG	itrij-aluminijev granat
Z	impedancija
Z	naboj kationa
x	množinski udio

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, New York, 1994.
2. K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier, Oxford, 2002.
3. J. D. Musgraves i J. Hu, L. Calvez (ur.), *Handbook of Glass*, Springer, 2019.
4. E. D. Zanotto i J.C. Mauro, *J. Non. Cryst. Solids* **471** (2017) 490–495.
5. A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall, London, 1982.
6. A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, 2014.
7. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841–3851.
8. B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* **17** (1934) 249–254.
9. B. E. Warren i J. Biscece, *J. Am. Ceram. Soc.* **21** (1938) 49–54.
10. B. E. Warren i J. Biscob, *J. Am. Ceram. Soc.* **21** (1938) 259–265.
11. C. R. A. Catlow, *Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids*, Springer Dordrecht, 1994, str. 87–122.
12. G. N. Greaves, *J. Non. Cryst. Solids* **71** (1985) 203–217.
13. J. O. Isard, *J. Non. Cryst. Solids* **1** (1969) 235–261.
14. R. K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* **263** (2000) 1–28.
15. S. S. Das, P. K. Srivastava i N. B. Singh, *J. Non. Cryst. Solids* **358** (2012) 2841–2846.
16. I. Ahmed, H. Ren, J. Booth, J. Matthey i B. Court, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **63** (2019) 34–42.
17. P. Stoch, A. Stoch, M. Ciecinska, I. Krakowiak i M. Sitarz, *J. Non. Cryst. Solids* **450** (2016) 48–60.
18. U. Hoppe, *J. Non. Cryst. Solids* **195** (1996) 138–147.
19. M. Ataalla, A. S. Afify, M. Hassan, M. Abdallah, M. Milanova, H.Y. Aboul-Enein i A. Mohamed, *J. Non. Cryst. Solids* **491** (2018) 43–54.
20. B. V. R. Chowdari, K. L. Tan, W. T. Chia i R. Gopalakrishnan, *J. Non. Cryst. Solids* **128** (1991) 18–29.
21. B. V. R. Chowdari, K. L. Tan i W. T. Chia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **293** (1993) 325–336.
22. J. Nikolić, L. Pavić, A. Šantić, P. Mošner, L. Koudelka, D. Pajić i A. Moguš-Milanković, *J. Am. Ceram. Soc.* **101** (2018) 1221–1235.
23. S. V. Pershina, B. D. Antonov i I. I. Leonidov, *J. Non. Cryst. Solids* **569** (2021) 120944.
24. P. Mošner, O. Kupetska i L. Koudelka, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* **59** (2018) 213–220.

25. J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye i I. Gregora, *J. Non. Cryst. Solids* **356** (2010) 2509–2516.
26. L. Koudelka, J. Šubčík, P. Mošner, I. Gregora, L. Montagne i L. Delevoye, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* **53** (2012) 79–85.
27. L. Koudelka, I. Rösslerová, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne i B. Revel, *J. Non. Cryst. Solids* **357** (2011) 2816–2821.
28. L. Koudelka, P. Kalenda, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne i B. Revel, *J. Non. Cryst. Solids* **476** (2017) 114–121.
29. S. H. Santagneli, C. C. De Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro i Y. Messaddeq, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 10109–10117.
30. C. C. De Araujo, W. Strojek, L. Zhang, H. Eckert, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro i Y. Messaddeq, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3277–3284.
31. G. Poirier, F.S. Ottoboni, F.C. Cassanjes, Á. Remonte, Y. Messaddeq i S. J. L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 4481–4487.
32. Z. Černošek, M. Chládková i J. Holubová, *J. Solid State Chem.* **303** (2021).
33. U. Selvaraj, K. J. Rao, *Chem. Phys.* **123** (1988) 141–150.
34. I. G. Austin, N.F. Mott, *Adv. Phys.* **18** (1969) 41–102.
35. N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1968) 1–17.
36. L. Murawski, C. H. Chung i J. D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids* **32** (1979) 91–104.
37. J. D. Mackenzie i B. Nasu, *Physics of Disordered Materials*, Plenum Press, New York, 1985. str. 469–482.
38. H. R. Killias, *Phys. Lett.* **20** (1966) 5–6.
39. V. N. Bogomolov i D. N. Mirilin, *Phys. Status Solidi (A)* **27** (1968) 443–453.
40. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120** (1969) 745.
41. M. Sayer i A. Mansingh, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4629–4643.
42. N. Chopra, V. Gupta, A. Mansingh i G.K. Chadha, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **75** (1997) 249–259.
43. A. Mansingh, J. K. Vaid i R. P. Tandon, *J. Phys. C Solid State Phys.* **10** (1977) 4061–4066.
44. A. Mansingh, A. Dhawan, R. Tandon i J. Vaid, *J. Non. Cryst. Solids* **27** (1978) 309–318.
45. A. M. Al-Shukri, G. D. Khattak i M. A. Salim, *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 123–126.
46. M. H. Hekmat-Shoar, C. A. Hogarth i G. R. Moridi, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 889–894.
47. H. L. Tuller, D. P. Button i D. R. Uhlmann, *J. Non. Cryst. Solids* **40** (1980) 93–118.
48. A. Pradel i M. Ribes, *Mater. Sci. Eng. B* **3** (1989) 45–56.
49. O. L. Anderson i D. A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 573–580.
50. D. Ravaine i J. L. Souqiet, *Phys Chem Glas.* **18** (1977) 27–40.

51. K. Funke, *Pro S. Solid St Chem* **22** (1993) 111–195.
52. A. Bunde, M. D. Ingram i P. Maass, *J. Non. Cryst. Solids* **172–174** (1994) 1222–1236.
53. R. Christensen, G. Olson i S.W. Martin, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 16577–16586.
54. P. Heitjans i J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*, Springer, Berlin, 2005, str. 857–893.
55. K. Funke, *Solid State Ionics* **94** (1997) 27–33.
56. K. Funke i R. D. Banhatti, *Solid State Ionics* **169** (2004) 1–8.
57. Tsuchiya, *J. Non. Cryst. Solids* **39** (1980) 323–328.
58. A. Magistris, G. Chiodelli i M. Villa, *J. Power Sources* **14** (1985) 87–91.
59. F. Muñoz, L. Montagne, L. Pascual i A. Durán, *J. Non. Cryst. Solids* **355** (2009) 2571–2577.
60. D. Zielniok, C. Cramer i H. Eckert, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3162–3170.
61. B. Raguenet, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes i A. Pradel, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 17693–17704.
62. B. Raguenet, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes i A. Pradel, *Solid State Ionics* **208** (2012) 25–30.
63. M. Storek, R. Böhmer, S.W. Martin, D. Larink i H. Eckert, *J. Chem. Phys.* **137** (2012).
64. D. Larink, H. Eckert, M. Reichert i S. W. Martin, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 26162–26176.
65. K. Sklepić-Kerhač, Utjecaj miješanih staklotvoraca na električni prijenos u alkalijskim germano(boro)fosfatnim staklima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020
66. K. Sklepić, R.D. Banhatti, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka i A. Mogaš-Milanković, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 17641–17657.
67. A. Mogaš-Milanković, K. Sklepić, P. Mošner, L. Koudelka i P. Kalenda, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 3978–3987.
68. W. Wang, R. Christensen, B. Curtis, S.W. Martin i J. Kieffer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 1629–1641.
69. P.S. Tarsikka i B. Singh, *J. Non. Cryst. Solids* **124** (1990) 221–228.
70. L. Bih, M. El Omari, J.M. Reau, A. Nadiri i A. Yacoubi, M. Haddad, *Mater. Lett. (General Ed.)* **50** (2001) 308–317.
71. L. Bih, M. El Omari, J.M. Réau, M. Haddad, D. Boudlich, A. Yacoubi i A. Nadiri, *Solid State Ionics* **132** (2000) 71–85.
72. Z. Zhang, J. Ren i L. Hu, *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 6528–6535.
73. S. L. Kraevski, T. F. Evdokimov, U. F. Solonov i E. Shishmentseva, *Fiz. Khim. Stekla* **4** (1978) 366.
74. J. C. Bazan, J. A. Duffy, M. D. Ingram i M. R. Mallace, *Solid State Ionics* **86–88** (1996) 497–501.

75. A. Šantić, J. Nikolić, L. Pavić, R. D. Banhatti, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *Acta Mater.* **175** (2019) 46–54.
76. P. Novak i T. Jednačak, *Strukturalna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA Tiskara Varaždin, Varaždin, 2013.
77. C. J. Simmons i O.H. El-Bayoumi, *Experimental Techniques of Glass Science*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, SAD, 1993.
78. P. Mustarelli, *Phosphorus Res. Bull.* **10** (1999) 25–36.
79. R. Brow, R. Kirkpatrick i G.L. Turner, *J. Non. Cryst. Solids* **116** (1990) 39–45.
80. R. K. Brow, D. R. Tallant, J. J. Hudgens, S. W. Martin i A. D. Irwin, *J. Non. Cryst. Solids* **177** (1994) 221–228.
81. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.08%3A_EPR_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.08%3A_EPR_Spectroscopy) (preuzeto 24. kolovoza 2022)
82. <https://www.mff.cuni.cz/en/kfm/experimental-facilities/dilatometry-td> (preuzeto 25. kolovoza 2022)
83. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
84. L. Pavić, J. Nikolić, M. P. F. Graça, B. F. O. Costa, M. A. Valente, Ž. Skoko, A. Šantić i A. Moguš-Milanković, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **11** (2020) 97–111.
85. L. Pavić, K. Sklepić, Ž. Skoko, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 23312–23322.
86. A.K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673–679.
87. B. Roling, *Dielectr. Newsl.* (2002) 1–8.
88. J.O. Isard, *J. Non. Cryst. Solids* **4** (1970) 357–365.
89. J. C. Dyre i T. B. Schröder, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 873–892.
90. T. B. Schröder i J. C. Dyre, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 310–313.
91. D. L. Sidebottom, P. F. Green, i R. K. Brow, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5068–5071.
92. F. Kremer i A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, 2003.
93. S. Summerfield, *Philos. Mag. Part B* **52** (1985) 9–22.
94. S. Summerfield i P.N. Butcher, *Journal of Non-Crystalline Solids* **78** (1985) 135–138.
95. B. Roling, A. Happe, K. Funke i M. D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2160–2163.
96. D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3653–3656.
97. J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling i D. L. Sidebottom, *Reports Prog. Phys.* **72** (2009) 1–19.
98. D. L. Sidebottom, J. Zhang, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **62** (2000) 5503–5507.

99. M. Bakry i L. Klinkenbusch, *Adv. Radio Sci.* **16** (2018) 23–28.
100. R. D. Banhatti, C. Cramer, D. Zielniok, A. H. Jean Robertson i M. D. Ingram, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie* **223** (2009) 1201–1215.
101. OriginPro 9.0.0., OriginLab Corporation, SAD.
102. DMfit32, D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan i G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **40** (2002) 70–76.
103. WinDETA 5.65, Novocontrol Technologies, Njemačka
104. ZView 2.70, Scribner Associates, SAD
105. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton FL, 2005.
106. C. Y. Kim i R. A. Condrate, *J. Phys. Chem. Solids* **45** (1984) 1213–1218.
107. M. Lahaye, B. Doumert, B. Revel, K. Ben Tayeb, H. Vezin i G. Tricot, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 17288–17297.
108. P. Wathaisong, S. Jungthawan i S. Suthirakun, *RSC Adv.* **9** (2019) 19483–19494.
109. M. Fabian, E. Svab, M. Milanova i K. Krezhov, *J. Phys. Conf. Ser.* **755** (2016) 012005.
110. S. Murugavel, B. Roling, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 8–11.
111. A. Šantić, R. D. Banhatti, L. Pavić, H. Ertap, M. Yüksek, M. Karabulut i A. Moguš-Milanković, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 3999–4009.
112. J. A. Duffy, *J. Non. Cryst. Solids* **196** (1996) 45–50.
113. B. V. R. Chowdari, K. L. Tan i W.T. Chia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **239** (1993) 325–336.
114. B. Roling, *Solid State Ionics* **105** (1998) 185–193.
115. D. L. Sidebottom, P. F. Green i R. K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* **222** (1997) 354–360.
116. D. Zielniok, H. Eckert i C. Cramer, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 1–4.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Položaji maksimuma vibracijskih vrpci te odgovarajući vibracijski modovi u Ramanovim spektrima WO₃-P₂O₅ serije stakala.

Valni broj / cm ⁻¹ prema literaturi	Vibracijski mod	Valni broj / cm ⁻¹				
		W-50	W-61	W-66	W-71	W-81
400-650	δ (P-O)	246	246	244	249	259
380-390	ν_s (W-O-P)	390	387	388	380	380
400-650	δ (P-O)	620	629	626	628	628
755-780	ν_s (W-O-W)	764	755	756	749	746
840-880	ν_{as} (W-O-W)	857	854	867	875	885
935-995	ν_s (W=O)	998	1000	999	998	997
1030-1135	ν_s (PO ₃) Q ¹	1037	1085	1054	1064	1052
1140-1220	ν_s (PO ₂) Q ²	1216	1218	1186	-	-

Tablica D2. Položaji maksimuma vibracijskih vrpci te odgovarajući vibracijski modovi u Ramanovim spektrima MoO₃-P₂O₅ serije stakala.

Valni broj / cm ⁻¹ prema literaturi	Vibracijski mod	Valni broj / cm ⁻¹				
		Mo-49	Mo-57	Mo-61	Mo-70	Mo-80
400-650	δ (P-O)	229	242	250	248	251
386-403	ν_s (Mo-O-P)	401	396	396	395	388
400-650	δ (P-O)	-	629	633	629	633
730-760	ν_s (P-O-P) Q ¹	717	-	-	-	-
781	ν_s (Mo-O-Mo)	787	755	745	742	723
839	ν_{as} (Mo-O-Mo)	-	830	822	812	794
865-880	ν_s (Mo-O) _{tet}	883	871	879	872	862
875-970	ν_s (Mo-O) _{okt}	939	974	969	965	965
935-992	ν_s (Mo=O)	980, 1009	990	992	990	994
1030-1135	ν_s (PO ₃) Q ¹	1070	1092	1084	1067	1050
1140-1220	ν_s (PO ₂) Q ²	1189	1217	1207	1158	1149
1210-1275	ν_{as} (PO ₂) Q ²	1285	-	-	-	-

Tablica D3. Položaji maksimuma vibracijskih vrpce te odgovarajući vibracijski modovi u Ramanovim spektrima $\text{WO}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ serije stakala.

Valni broj / cm^{-1} prema literaturi	Vibracijski mod	Valni broj / cm^{-1}					
		LiP	10W-LiP	20W-LiP	30W-LiP	40W-LiP	50W-LiP
400-650	$\delta(\text{P-O})$	299,	266,	263,	261,	261,	
		470,	448,	473,	444,	438,	246
		575	617	612	628	649	
380-390	$\nu_s(\text{W-O-P})$	-	379	381	379	374	361
690-710	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^2$	678	699	705	-	-	-
730-760	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^1$	730	741	-	-	-	-
755-780	$\nu_s(\text{W-O-W})$	-	-	748	759	732	729
840-880	$\nu_{as}(\text{W-O-W})$	-	872	862	840	803	800
875-970	$\nu_s(\text{W-O}^-)$	-	923	931	912	871	869
935-995	$\nu_s(\text{W=O})$	-	968	961	957	946	947
980-1000	$\nu_s(\text{PO}_4) \text{ Q}^0$	-	986	1000	998	-	
1030-1135	$\nu_s(\text{PO}_3) \text{ Q}^1$	1120	1101	1132	1085	1031	1031
	$\nu_{as}(\text{PO}_3) \text{ Q}^1$	1156	1158	-	-	-	
1140-1180	$\nu_s(\text{PO}_2) \text{ Q}^2$	1168	1175	1163	1180	-	
1210-1275	$\nu_{as}(\text{PO}_2) \text{ Q}^2$	1273	1263	1243	-	-	
1300-1360	$\nu_s(\text{P=O})$	1316	1314	-	-	-	

Tablica D4. Položaji maksimuma vibracijskih vrpce te odgovarajući vibracijski modovi u Ramanovim spektrima $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ serije stakala.

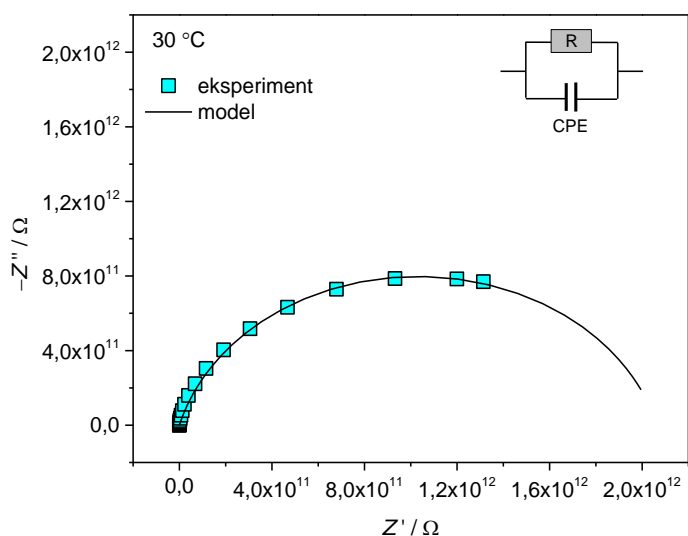
Valni broj / cm^{-1} prema literaturi	Vibracijski mod	Valni broj / cm^{-1}					
		LiP	10Mo-LiP	20Mo-LiP	30Mo-LiP	40Mo-LiP	50Mo-LiP
400-650	$\delta(\text{P-O})$	299,	241,	248,	250,	246,	229,
		470,	342,	332,	322,	470,	315,
		575	543	593	613	638	438
395-40	$\nu_s(\text{Mo-O-P})$		398	396	393	376	366
695-710	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^2$	678	698	706	-	-	
730-765	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^1$	730	733	739	-	-	
781	$\nu_s(\text{Mo-O-Mo})$	-	-	-	765	779	750
839	$\nu_{as}(\text{Mo-O-Mo})$	-	-	-	850	854	841
885-950	$\nu_s(\text{Mo-O}^-)$	-	919	927	924	923	901
935-990	$\nu_s(\text{Mo=O})$	-	962	958	953	950	947
980-1000	$\nu_s(\text{PO}_4) \text{ Q}^0$	-	990	-	-	-	
1040-1130	$\nu_s(\text{PO}_3) \text{ Q}^1$	1120	1096	1098	1059	1041	1034
	$\nu_{as}(\text{PO}_3) \text{ Q}^1$	1156	1164	-	-	-	
1140-1170	$\nu_s(\text{PO}_2) \text{ Q}^2$	1168	1176	1160	1170	-	
1230-1280	$\nu_{as}(\text{PO}_2) \text{ Q}^2$	1273	1256	1254	-	-	
1300-1360	$\nu_s(\text{P=O})$	1316	1323	-	-	-	

Tablica D5. Položaji maksimuma vibracijskih vrpce te odgovarajući vibracijski modovi u Ramanovim spektrima $\text{WO}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ serije stakala.

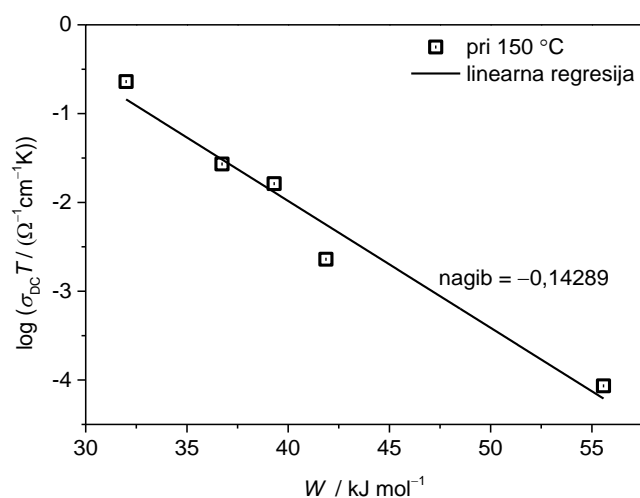
Valni broj / cm^{-1} prema literaturi	Vibracijski mod	Valni broj / cm^{-1}					
		NaP	10W–NaP	20W–NaP	30W–NaP	40W–NaP	50W–NaP
400-650	$\delta(\text{P-O})$	326, 503	269, 507, 596	262, 517, 609	267, 482, 600	262, 450, 648	227, 500, 650
380-390	$\nu_s(\text{W-O-P})$		380	382	380	375	370
690-710	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{Q}^2$	680	690	690	-	-	-
730-760	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{Q}^1$	741	741	744	-	-	-
755-780	$\nu_s(\text{W-O-W})$	-	-	-	755	755	755
840-880	$\nu_{as}(\text{W-O-W})$	-	-	847	832	840	854
875-970	$\nu_s(\text{W-O}^-)$	-	910	902	888	882	883
935-995	$\nu_s(\text{W=O})$	-	957	951	939	931	934
980-1000	$\nu_s(\text{PO}_4) \text{Q}^0$	-	982	999	991	987	-
1030-1135	$\nu_s(\text{PO}_3) \text{Q}^1$	1081	1130	1115	1070	1069	1043
	$\nu_{as}(\text{PO}_3) \text{Q}^1$	1145	1150	1147	-	-	-
1140-1180	$\nu_s(\text{PO}_2) \text{Q}^2$	1155	1158	1160	1122	1179	-
1210-1275	$\nu_{as}(\text{PO}_2) \text{Q}^2$	-	1268	1255	1213	-	-
1300-1360	$\nu_s(\text{P=O})$	1285	-	-	-	-	-

Tablica D6. Položaji maksimuma vibracijskih vrpce te odgovarajući vibracijski modovi u Ramanovim spektrima $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ serije stakala.

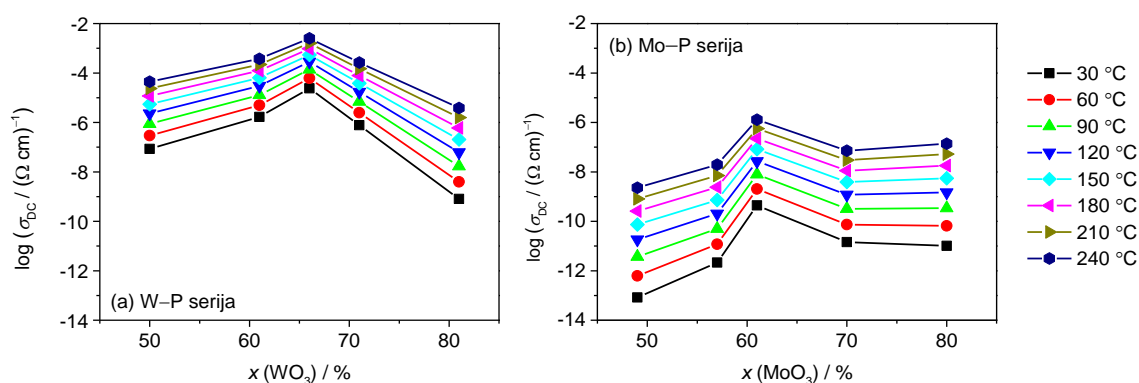
Valni broj / cm^{-1} prema literaturi	Vibracijski mod	Valni broj / cm^{-1}					
		NaP	10Mo–NaP	20Mo–NaP	30Mo–NaP	40Mo–NaP	50Mo–NaP
400-650	$\delta(\text{P-O})$	326, 503	231, 524, 593	244, 528, 605	244, 564, 619	240, 581, 631	226
380-390	$\nu_s(\text{Mo-O-P})$	-	393	393	391	377	360
690-710	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{Q}^2$	680	685	690	-	-	-
730-760	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{Q}^1$	741	730	732	748	-	-
755-780	$\nu_s(\text{Mo-O-Mo})$	-	-	-	-	775	771
875-970	$\nu_s(\text{Mo-O}^-)$	-	910	905	891	880	880
935-995	$\nu_s(\text{Mo=O})$	-	951	946	936	928	925
980-1000	$\nu_s(\text{PO}_4) \text{Q}^0$	-	985	980	980	985	-
1030-1135	$\nu_s(\text{PO}_3) \text{Q}^1$	1081	1082	1091	1080	1067	-
	$\nu_{as}(\text{PO}_3) \text{Q}^1$	1145	1151	1141	-	-	-
1140-1180	$\nu_s(\text{PO}_2) \text{Q}^2$	1155	1160	1156	-	-	-
1210-1275	$\nu_{as}(\text{PO}_2) \text{Q}^2$	-	1270	1243	1212	-	-
1300-1360	$\nu_s(\text{P=O})$	1285	-	-	-	-	-



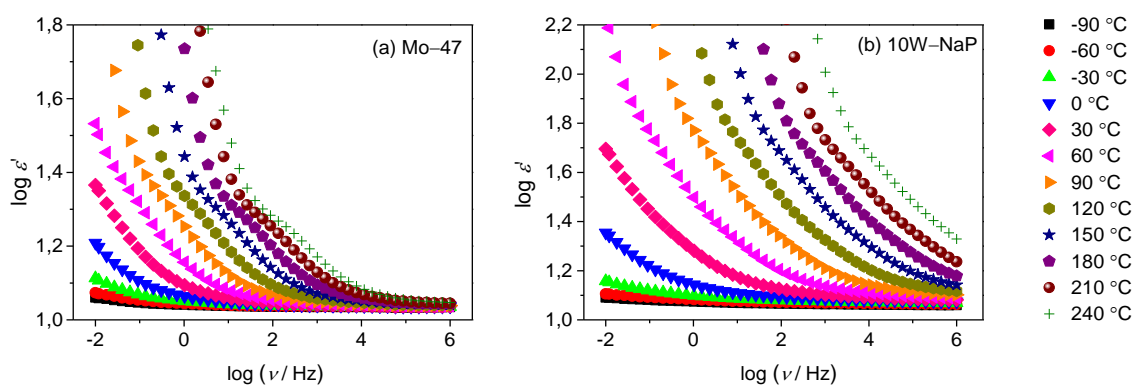
Slika D1. Kompleksna impedancijska ravnina za Mo-49 staklo na 30 °C. Točkama je označen eksperimentalni spektar, a linijom *fit* dobiven modeliranjem pripadajućim ekvivalentnim krugom. Iz modeliranja su određeni parametri $R = 2,06 \times 10^{12} \Omega$, $A = 3,41 \times 10^{-12}$ i $\alpha = 0,84$.



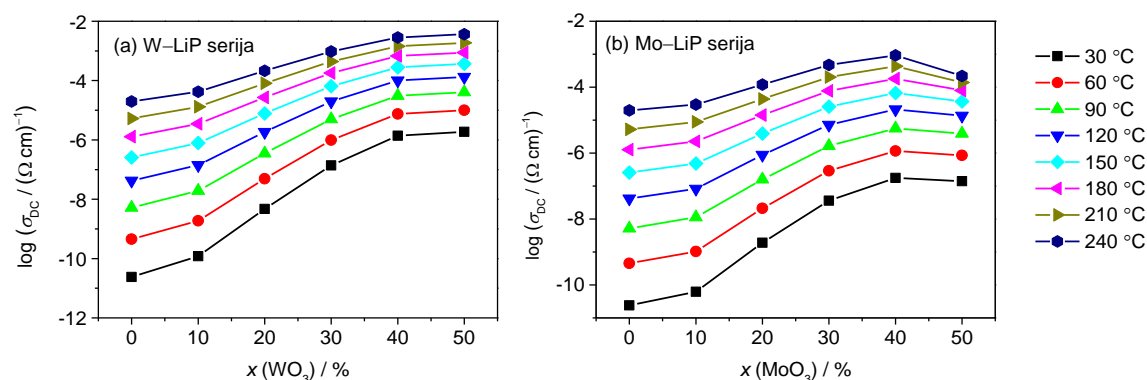
Slika D2. Linearna regresija ovisnosti energije aktivacije W o $\log(\sigma_{DC} T)$ za seriju stakala $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 50-81$ %.



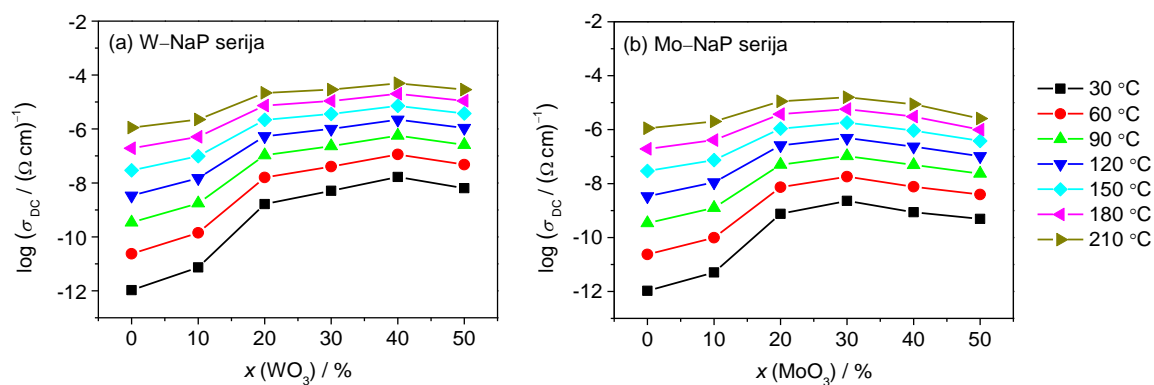
Slika D3. Ovisnost DC provodnosti na različitim temperaturama o udjelu WO_3 odnosno MoO_3 za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 49-81\%$.



Slika D4. Ovisnost realne dielektrične permitivnosti o frekvenciji pri različitim temperaturama za (a) Mo-47 i (b) 10W-NaP stakla.



Slika D5. Ovisnost DC provodnosti na različitim temperaturama o udjelu WO_3 odnosno MoO_3 za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3-40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50\%$.



Slika D6. Ovisnost DC provodnosti na različitim temperaturama o udjelu WO_3 odnosno MoO_3 za stakla iz serija (a) $x\text{WO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ i (b) $x\text{MoO}_3-40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 0-50 \%$.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Sanja Renka

Datum i mjesto rođenja: 17.09.1994., Ogulin

Radno iskustvo:

2019. – danas asistent, znanstveni novak, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za funkcionalne materijale

Obrazovanje:

2019. – danas Poslijediplomski studij kemije – smjer anorganska i strukturna kemija, Prirodoslovno matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb

2016. – 2019. Diplomski studij kemije – smjer istraživački, grane anorganska kemija i biokemija, Prirodoslovno matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb

2013. – 2016. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb

2009. – 2013. Gimnazija Bernardina Frankopana, Ogulin

Usavršavanja:

17.10. – 14.11.2021. Studijski boravak na Sveučilištu u Pardubicama, Fakultet kemijske tehnologije, Pardubice (Češka Republika)

02.04. – 04.12.2020. International Workshop on Impedance Spectroscopy (online)

25.11. – 27.11.2020. European School on Ceramics for Energy Conversion and Storage (online)

09.03. – 16.03.2020. ISIS Neutron Training Course, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Oxford (Ujedinjeno Kraljevstvo)

30.04. – 30.06.2018. Erasmus+ stručna praksa za studente, Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse (Francuska)

Nagrade:

2022. Najbolje usmeno priopćenje na VI. Simpoziju studenata doktorskih studija PMF-a
2021. Nagrada za najbolji znanstveni rad znanstvenika bez doktorata Zavoda za kemiju materijala u 2020. godini
2020. Najbolje postersko priopćenje na IV. Simpoziju studenata doktorskih studija PMF-a
2020. Najbolje usmeno priopćenje na XIII. Susretu mladih kemijskih inženjera

Znanstvene publikacije:

Sanja Renka objavila je pet znanstvenih radova, od toga su dva (red. broj 2. i 4. u Popisu radova) proizašla iz istraživanja u okviru ove doktorske disertacije (označen sa *). Rad koji predstavlja istraživanja ternarnih $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3/\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ stakala objavljen u *Physical Chemistry Chemical Physics* (red. broj 4.) odabran je za 2021 PCCP HOT ARTICLE Collection. Svi radovi su objavljeni u časopisima koje citiraju baze *Current Contents* i *Web of Science*.

Popis radova:

1. N. Baran, **S. Renka**, M. Raić, D. Ristić, M. Ivanda, Effects of Thermal Oxidation on Sensing Properties of Porous Silicon, *Chemosensors*, **10** (2022) 349-349
2. A. Šantić, J. Nikolić, **S. Renka**, L. Pavić, P. Mošner, L. Koudelka, G. Tricot, A. Moguš-Milanković, A versatile role of WO_3 and MoO_3 in electrical transport in phosphate glasses, *Solid state ionics*, **375** (2022) 115849.*
3. M. Foucaud, **S. Renka**, T. Klaser, J. Popović, Ž. Skoko, P. Mošner, L. Koudelka, A. Šantić, Sodium-Ion Conductivity and Humidity-Sensing Properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass-Ceramics, *Nanomaterials*, **12** (2022) 2; 240
4. **S. Renka**, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, A significant enhancement of sodium ion conductivity in phosphate glasses by addition of WO_3 and MoO_3 : the effect of mixed conventional–conditional glass-forming oxides, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23** (2021) 9761-9772.*
5. **S. Renka**, T. Klaser, S. Burazer, P. Mošner, P. Kalenda, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, High Electronically Conductive Tungsten Phosphate Glass-Ceramics, *Nanomaterials*, **10** (2020) 2515

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

Sanja Renka sudjelovala je na 13 znanstvenih skupova i to na 9 s usmenim priopćenjem te 4 s posterskim priopćenjem:

1. **S. Renka**, L. Pavić, G. Tricot, T. Hostinský, P. Kalenda, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *Enhanced mobility of lithium and sodium ions in phosphate glasses obtained by WO_3 and MoO_3 addition*, SSI-23, 2022, Boston (SAD), predavanje
2. **S. Renka**, L. Pavić, G. Tricot, T. Hostinský, P. Kalenda, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *Enhanced mobility of lithium and sodium ions in phosphate glasses obtained by WO_3 and MoO_3 addition*, PNCS-16, 2022, Canterbury (Ujedinjeno Kraljevstvo), predavanje
3. **S. Renka**, T. Klaser, S. Burazer, P. Mošner, P. Kalenda, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, *Controlled crystallization of tungsten phosphate glass - a pathway towards highly conductive glass-ceramics*, EPDIC-17, 2022, Šibenik, poster
4. **S. Renka**, T. Hostinský, P. Kalenda, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Šantić, *How to make lithium phosphate glasses better ionic conductors? – Effect of structural modification*, PhDSS-VI, 2022, Zagreb, predavanje
5. **S. Renka**, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, A. Šantić: Povećanje ionske vodljivosti natrijevog fosfatnog stakla dodatkom WO_3 i MoO_3 , SMLKI-14, 2022, Zagreb, predavanje
6. **S. Renka**, M. Foucaud, T. Klaser, P. Kalenda, P. Mošner, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *Effect of controlled crystallization on the ionic and electronic conductivity in phosphate glasses*, 27HSKIKI, 2021, Veli Lošinj, predavanje
7. **S. Renka**, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *The improvement of ionic conductivity of sodium phosphate glasses by addition of WO_3 and MoO_3* , MC15, 2021, online, poster
8. **S. Renka**, T. Klaser, S. Burazer, P. Mošner, P. Kalenda, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, *Fast electronic conduction in tungsten phosphate glass-ceramics*, ISSFIT-14, 2021, online, predavanje
9. **S. Renka**, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *How to improve the ionic conductivity in sodium phosphate glasses?*, ISE-10, 2021, online, predavanje

10. **S. Renka**, L. Pavić, P. Kalenda, P. Mošner, L. Koudelka, A. Šantić, *Structure-electrical properties relationship in polaronic $WO_3-P_2O_5$ and $MoO_3-P_2O_5$ glasses*, CMD2020GEFES, 2020, online, poster
11. **S. Renka**, L. Pavić, P. Kalenda, P. Mošner, L. Koudelka, A. Šantić, *Utjecaj strukture na električni transport molibdensko-fosfatnih i volframsko-fosfatnih stakala*, PhDss-IV, 2020, Zagreb, poster
12. **S. Renka**, L. Pavić, P. Kalenda, P. Mošner, L. Koudelka, A. Šantić, *Polaronska vodljivost u $WO_3-P_2O_5$ i $MoO_3-P_2O_5$ staklima*, SMLKI-XIII, 2020, Zagreb, predavanje
13. **S. Renka**, L. Pavić, P. Kalenda, P. Mošner, L. Koudelka, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, *Ionic conductivity in mixed-alkali aluminophosphate glasses*, ISE-9, 2019, Zagreb, predavanje