

Utjecaj miješanih oksida prijelaznih metala na polaronsku vodljivost vanadatno-fosfatnih stakala

Razum, Marta

Doctoral thesis / Disertacija

2024

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:217:268746>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marta Razum

**UTJECAJ MIJEŠANIH OKSIDA PRIJELAZNIH
METALA NA POLARONSKU VODLJIVOST
VANADATNO-FOSFATNIH STAKALA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Dr. sc. Ana Šantić

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Marta Razum

**INFLUENCE OF MIXED TRANSITION METAL
OXIDES ON THE POLARONIC CONDUCTIVITY
OF VANADATE-PHOSPHATE GLASSES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

Dr. sc. Ana Šantić

Zagreb, 2024

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

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ani Šantić na uloženom trudu, stručnom vodstvu i korisnim savjetima tijekom izrade i pisanja disertacije.

Hvala dr. sc. Luki Paviću na svim diskusijama, korisnim savjetima i suradnjama koje su pridonijele mom znanstvenom radu.

Posebno hvala dr.sc. Jani Pisk koja je uz mene od samih početaka studentskih dana.

Hvala svima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ove doktorske disertacije.

Hvala svim sadašnjim i bivšim članovima LFMa - Kristini, Juraju, Sanji i Sari na ugodnoj radnoj atmosferi.

Najjače hvala ekipi iz „labosa do” Nives, Loreni, Andrei, Maji i Dominiku, koji su učinili ovo razdoblje prezabavnim. „A dajte dečki!”

Zahvaljujem svojoj najgoroj prijateljici Eleni na stalnoj podršci i prijateljstvu.

Na kraju, hvala mojoj obitelji – roditeljima Alojzu i Mirjani, braći Ivanu, Matiji i Lovri, te sestrama Katarini i Klari, za ljubav i podršku.

Sadržaj

SAŽETAK	XII
ABSTRACT	XIV
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Staklo.....	4
2.1.1. Nastajanje stakla.....	5
2.1.2. Strukturna teorija nastajanja oksidnih stakala	6
2.1.2.1. Fosfatno staklo	8
2.1.2.2. Vanadatno staklo	11
2.1.2.3. Vanadatno-fosfatno staklo.....	13
2.1.2.4. Utjecaj oksida prijelaznih metala MoO_3 , WO_3 i Fe_2O_3 na strukturu fosfatnog stakala	15
2.1.3. Oksidacijska stanja iona prijelaznih metala u fosfatnom staklu.....	17
2.2. Električna svojstva stakala.....	18
2.2.1. Teorija elektronskih vrpce	18
2.2.1.1. Model skoka polarona	22
2.2.1.1.1. Energija vezanja polarona	23
2.2.1.1.2. Aktivacijska energija gibanja polarona	25
2.2.1.1.3. Vjerojatnost skoka polarona.....	27
2.2.1.2. Mottova jednadžba za električnu provodnost.....	28
2.2.1.3. Temperaturna ovisnost električne provodnosti	29
2.2.2. Polaronska vodljivost u vanadatno-fosfatnim staklima	30
2.3. Instrumentne metode – teorijska osnovica	31

2.3.1. Diferencijalna termička analiza (DTA)	31
2.3.2. Ramanova spektroskopija	32
2.3.3. SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) magnetometrija	35
2.3.4. Mössbauerova spektroskopija.....	38
2.3.5. Impedancijska spektroskopija	41
2.3.5.1. Kompleksne veličine povezane s impedancijom	44
2.3.5.2. Spektri kompleksne impedancije i modeliranje ekvivalentnim krugom.....	45
2.3.5.3. Spektri električne provodnosti i svojstvo skaliranja.....	48
2.3.5.3.1. Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje	50
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	53
3.1. Priprava stakala	53
3.2. Karakterizacija stakala	55
3.2.1. Određivanje gustoće i molarnog volumena	55
3.2.2. Termička analiza.....	55
3.2.3. Određivanje oksidacijskih stanja iona prijelaznih metala.....	55
3.2.4. Strukturna analiza.....	56
3.2.5. Električna mjerenja.....	56
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	58
4.1. Serija binarnih stakala V₂O₅-P₂O₅	58
4.1.1. Fizikalna i termička svojstva.....	58
4.1.2. Strukturna svojstva.....	60
4.1.3. Magnetska mjerenja.....	65
4.1.4. Električna svojstva	66
4.1.4.1. Električna provodnost.....	66
4.1.4.1.1. DC provodnost.....	69
4.1.4.1.2. Frekvencijski ovisna provodnost	72
4.1.4.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje	73

4.1.4.1.2.2. Sidebottomovo skaliranje	76
4.1.4.2. Sidebottomova duljina i povezane veličine polaronskog transporta.....	78
4.1.4.3. Kompleksna impedancija.....	80
4.1.5. Utjecaj strukture na polaronski transport u vanadatno-fosfatnim staklima i usporedba s drugim binarnim staklima TMO-P ₂ O ₅ (TMO = WO ₃ , MoO ₃ i Fe ₂ O ₃)	81
4.2. Serija ternarnih stakala MoO₃-V₂O₅-P₂O₅ i WO₃-V₂O₅-P₂O₅.....	84
4.2.1. Fizikalna i termička svojstva.....	84
4.2.2. Strukturna svojstva.....	86
4.2.2.1. Molibdenova serija.....	86
4.2.2.2. Volframova serija	90
4.2.3. Magnetska mjerenja.....	94
4.2.4. Električna svojstva	95
4.2.4.1. Električna provodnost.....	95
4.2.4.1.1. DC provodnost.....	95
4.2.4.1.2. Frekvencijski ovisna provodnost	101
4.2.4.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje	101
4.2.4.1.2.2. Sidebottomovo skaliranje	105
4.2.4.2. Sidebottomova duljina i povezane veličine polaronskog transporta.....	106
4.3. Serija ternarnih stakala Fe₂O₃-V₂O₅-P₂O₅.....	108
4.3.1. Fizikalna i termička svojstva.....	108
4.3.2. Strukturna svojstva.....	109
4.3.3. Magnetska mjerenja.....	112
4.3.4. Električna svojstva	114
4.3.4.1. Električna provodnost.....	114
4.3.4.1.1. DC provodnost.....	114
4.3.4.1.2. Frekvencijski ovisna provodnost	118
4.3.4.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje	119
4.3.4.1.2.2. Sidebottomovo skaliranje	122

4.3.4.2. Sidebottomova duljina i povezane veličine polaronskog transporta.....	124
§ 5. ZAKLJUČAK.....	127
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ	130
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	133
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS.....	XXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

UTJECAJ MIJEŠANIH OKSIDA PRIJELAZNIH METALA NA POLARONSKU VODLJIVOST VANADATNO-FOSFATNIH STAKALA Marta Razum

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

U ovoj doktorskoj disertaciji istražena su strukturna i električna svojstva binarnih vanadatno-fosfatnih stakala, te ternarnih fosfatnih stakala u kojima je V_2O_5 zamijenjen s oksidima prijelaznih metala: WO_3 , MoO_3 i Fe_2O_3 . Struktura stakala istražena je Ramanovom spektroskopijom, a električna svojstva istražena su impedancijskom spektroskopijom. Istraživanje binarnog sustava pokazalo je da polaronska vodljivost u ovim staklima snažno ovisi o strukturi te je linearno povećanje vodljivosti s porastom udjela V_2O_5 posljedica ugradnje različitih vanadatnih poliedara koji se međusobno raznoliko povezuju u fosfatnoj mreži tvoreći višestruke pogodne puteve vodljivosti što povećava vjerojatnost polaronskih skokova. U ternarnim staklima zamjena V_2O_5 s WO_3/MoO_3 smanjuje polaronsku vodljivost, pri čemu se prijenos naboja odvija putem vanadatnih strukturnih jedinica. Kod stakala s Fe_2O_3 , vodljivost pokazuje duboki minimum pri 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 što se pripisuje prijelazu mehanizma iz transporta kroz dominantno vanadatnu strukturu u transport kroz strukturu s miješanim željeznim i vanadatnim jedinicama u kojoj ioni željeza doprinose polaronskom transportu.

(139 stranica, 60 slika, 20 tablica, 122 literaturna 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: električna svojstva/ impedancijska spektroskopija/ polaronska vodljivost/ struktura / vanadatno-fosfatna stakla

Mentor: dr. sc. Ana Šantić, znanstveni savjetnik

Rad prihvaćen: 3. srpnja 2024.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
2. dr. sc. Marijana Jurić, zn. savj., Institut Ruđer Bošković, Zagreb
3. dr. sc. Jasminka Kontrec, v. zn. sur., Institut Ruđer Bošković, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

INFLUENCE OF MIXED TRANSITION METAL OXIDES ON THE POLARONIC CONDUCTIVITY OF VANADATE-PHOSPHATE GLASSES

Marta Razum

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

In this doctoral dissertation, the structural and electrical properties of binary vanadate-phosphate glasses, as well as ternary phosphate glasses where V_2O_5 is replaced with transition metal oxides, WO_3 , MoO_3 , and Fe_2O_3 , were investigated. The glass structure was examined using Raman spectroscopy, while electrical properties were studied by impedance spectroscopy. Research on the binary system revealed that polaronic conductivity in these glasses strongly depends on structure, with a linear increase in conductivity with increasing V_2O_5 content being a consequence of incorporating different vanadate polyhedra that are interconnected in the phosphate network, forming multiple favourable conductivity paths that increase the likelihood of polaronic jumps. In ternary glasses, replacing V_2O_5 with WO_3/MoO_3 reduces polaronic conductivity, with charge transfer occurring through vanadate structural units. In Fe_2O_3 glasses, conductivity exhibits a deep minimum at 27% Fe_2O_3 molar fraction, attributed to a transition from transport through a predominantly vanadate structure to transport through a mixed iron-vanadate structure where iron ions contribute to polaronic transport.

(139 pages, 60 figures, 20 tables, 122 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: electric properties/ impedance spectroscopy/ polaronic conductivity/ structure/ vanadate-phosphate glasses

Supervisor: Dr. Ana Šantić, Scientific Advisor

Thesis accepted: 3 July 2024

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb
2. Dr. Marijana Jurić, Scientific Advisor, Ruđer Bošković Institute, Zagreb
3. Dr. Jasminka Kontrec, Senior research associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§ 1. UVOD

Kroz povijest čovječanstva oksidna stakla pronalazila su svoju primjenu, bilo kao ukrasni ili funkcionalni materijal, a suvremenim razvojem tehnologije ona nastavljaju biti nepresušna tema znanstvenih istraživanja. Ovisno o sastavu, oksidna stakla pokazuju različita kemijska i fizikalna svojstva. Fosfatna stakla pripadaju skupini oksidnih stakala čija se električna, magnetska i optička svojstva mogu lako prilagoditi dodatkom različitih oksida metala i to u širokom području sastava. Priprava novih fosfatnih stakala, te istraživanje odnosa strukture i svojstava od ključnog su značaja za njihovu potencijalnu primjenu. Posebice, električna svojstva fosfatnih stakala predmet su mnogih istraživanja jer ovi materijali ovisno o sastavu pokazuju ionsku i/ili elektronsku vodljivost. Prisustvom kationa kao što su Li^+ , Na^+ , K^+ ili Ag^+ , staklo pokazuje ionsku vodljivost. Dodatkom oksida prijelaznih metala poput V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 dolazi do elektronske vodljivosti putem prijelaza elektrona s iona prijelaznog metala u nižem oksidacijskom stanju na ion u višem oksidacijskom stanju. Tijekom ovog prijelaza elektron snažno međudjeluje s lokalnom strukturom te pomiče okolne ione iz ravnotežnih položaja. Takav elektron zajedno sa strukturnom distorzijom koju uzrokuje, naziva se polaron pa se elektronska vodljivost u staklima naziva polaronskom vodljivošću i opisuje se modelom preskoka malog polarona. Opće je prihvaćeno da polaronska vodljivost u staklima ovisi o ukupnoj količini oksida prijelaznog metala, udjelu iona prijelaznog metala u različitim oksidacijskim stanjima i njihovoj međusobnoj udaljenosti, dok su novija istraživanja pokazala da struktura stakla ima ključnu ulogu u ovom procesu. Nadalje, najnovija istraživanja pokazuju da ako je u sastavu stakla prisutno više oksida prijelaznih metala može doći do nelinearnih promjena u električnim svojstvima stakala što je posljedica učinka miješanih oksida prijelaznih metala tj. mogućnosti prijenosa elektrona između različitih iona prijelaznih metala. S obzirom na strukturnu složenost ovih stakala i mnoge parametre koje je potrebno razmotriti, istraživanja ovakvih sustava stakala predstavlja izazov. Općenito je malo istraživanja u ovom području, a u literaturi nije zabilježeno sveobuhvatno istraživanje strukturnih i električnih svojstava fosfatnih stakala s miješanim oksidima prijelaznih metala.

Cilj ove doktorske disertacije je razjasniti mehanizam polaronske vodljivosti u vanadatno-fosfatnim staklima te istražiti utjecaj dodatka WO_3 , MoO_3 i Fe_2O_3 na električni transport u ovim

materijalima. U tu je svrhu provedena detaljna strukturna i električna karakterizacija binarnih $V_2O_5-P_2O_5$ i ternarnih $MoO_3/WO_3/Fe_2O_3-V_2O_5-P_2O_5$ serija stakala. Svrha istraživanja binarnih te ternarnih vanadatno-fosfatnih stakala jest odrediti parametre koji utječu na polaronsku vodljivost, ispitati utjecaj udjela metalnih oksida i metalnih iona u različitim oksidacijskim stanjima te detaljno istražiti utjecaj strukture stakla na dinamiku polarona.

Disertacija je podijeljena u nekoliko međusobno povezanih cjelina. U Literaturnom pregledu definirani su osnovni pojmovi vezani uz oksidna stakla, opisani su strukturni modeli fosfatnih, vanadatnih i vanadatno-fosfatnih stakala te su objašnjeni mehanizmi elektronskog prijenosa u oksidnim staklima. Također, dan je pregled instrumentnih metoda korištenih u izradi ove doktorske disertacije s naglaskom na impedancijsku spektroskopiju kao glavnu metodu za električnu karakterizaciju navedenih serija stakala. U Eksperimentalnom dijelu opisana je metoda pripreme stakala i uvjeti korišteni u instrumentnim tehnikama. Struktura mreže stakla istražena je Ramanovom spektroskopijom, a njihova termička svojstva (staklište i temperatura kristalizacije) diferencijskom termičkom analizom. Nadalje, mjerenjem temperaturne ovisnosti magnetizacije SQUID-om i upotrebom Mössbauerove spektroskopije određen je udio iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju.

U poglavlju Rezultati i rasprava dan je detaljan prikaz rezultata dobivenih tijekom izrade ove doktorske disertacije. Poglavlje je podijeljeno na podpoglavlja ovisno o proučavanom sustavu tj. na binarni $V_2O_5-P_2O_5$ sustav, ternarni sustav s MoO_3 i WO_3 i na kraju na ternarni sustav s Fe_2O_3 . U svakom podpoglavlju obrađena su fizikalna svojstva, strukturne promjene do kojih dolazi porastom udjela V_2O_5 odnosno njegovom zamjenom s drugim oksidom prijelaznog metala, magnetska svojstva stakala te su prikazani rezultati impedancijske spektroskopije s naglaskom na električnu provodnost, temperaturnu ovisnosti provodnosti (parametri Mottove jednadžbe). Također, prikazana su i svojstva Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja spektara provodnosti čime je ostvaren uvid u dinamiku prijenosa polarona u proučavanim staklima u širokom području temperatura i frekvencija. Uz rezultate dan je kritički osvrt te su dobiveni rezultati povezani s literaturno poznatim podacima.

U Zaključku je prikazan kratki osvrt na dobivene rezultate te su dani zaključci o utjecaju miješanih oksida prijelaznih metala na strukturna i električna svojstva proučavanih stakala.

Istraživanje provedeno u okviru ove doktorske disertacije pruža nove spoznaje o mehanizmu električnog (polaronskog) transporta u vanadatno-fosfatnim staklima. Analiza električnih svojstava popraćena detaljnom strukturnom analizom, određivanjem udjela iona u

različitim oksidacijskim stanjima te termičkom analizom, pokazala je da ključnu ulogu u prijenosu polarona u istraživanim staklima ima struktura mreže stakla. Zbog toga je sustavno istraživanje vanadatno-fosfatnih stakala s oksidima prijelaznih metala, koje je provedeno u okviru ove disertacije, od velike važnosti za razumijevanje mehanizma polaronskog transporta i čimbenika koji na njega utječu. Ono predstavlja temelj za razvoj ovih materijala za primjene u raznim elektrokemijskim uređajima, npr. kao katode u krutim baterijama.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Staklo

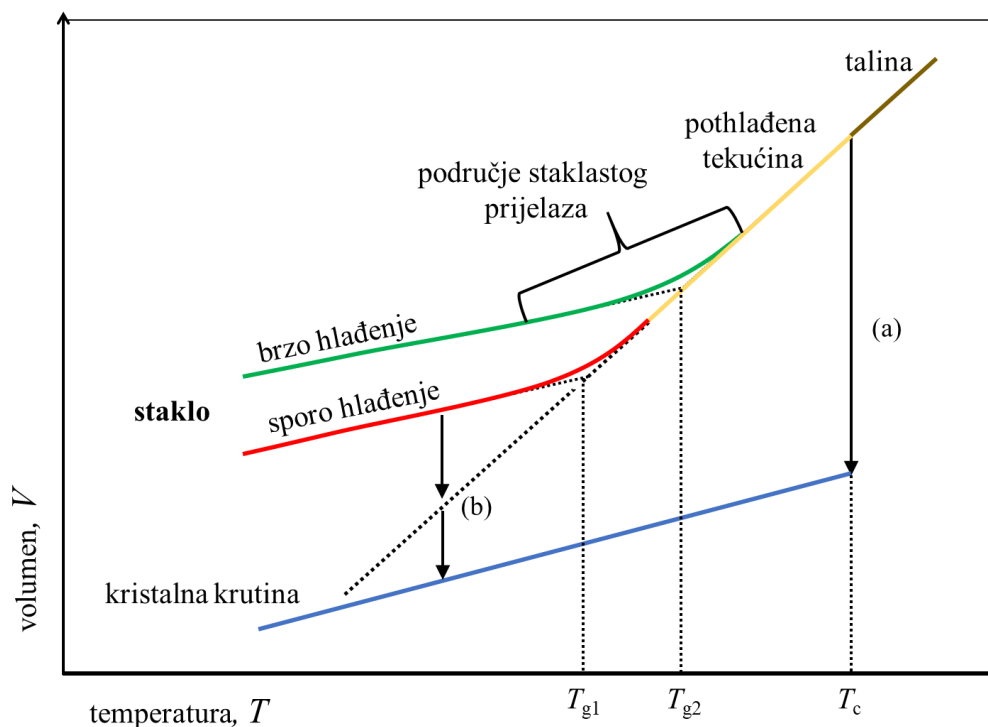
Prirodna stakla, poput opsidijana, postojala su davno prije pojave života na Zemlji. Prirodno staklo nastaje kada prirodni procesi izlože određene materijale iz Zemljine kore visokim temperaturama i brzo ih ohlade, rezultirajući staklastom strukturom. Na primjer, kod erupcije vulkana, lava bogata silicijem može se brzo ohladiti na površini Zemlje stvarajući staklo. Nadalje, udar munje može zagrijati pijesak na površini tla dovoljno da se on rastali i stvrdne u staklasti materijal poznat kao fulgurit. Također, intenzivni požari u prirodi mogu zagrijati stijene ili tlo dovoljno da se oni rastale i stvrdnu u staklastu masu. Svi ovi procesi rezultiraju prirodnim staklom koje se razlikuje od industrijski proizvedenog stakla. Prva sintetička oksidna stakla proizvedena su prije otprilike 6000 godina, a danas su ona sveprisutna u kućanstvima i primijenjena u visokoj tehnologiji. Upravo brzi razvoj tehnologije elektrokemijskih uređaja poput krutih (*solid-state*) baterija, senzora i gorivih ćelija postavlja visoke zahtjeve za pronalaskom, istraživanjem i uporabom novih električki vodljivih stakala.

Riječ „staklo“ tradicionalno se povezuje s anorganskim produktima taljenja koji su ohlađeni do čvrstog stanja bez kristalizacije. Dakle, jednostavno rečeno, staklo je amorfna krutina.¹⁻³ Karakteristike stakla kao amorfne krutine su uređenost kratkog dosega, odnosno odsutnost trodimenzijske periodičnosti svojstvene kristalima, te tzv. staklasti prijelaz.³ Staklasti prijelaz postupni je i reverzibilan prijelaz iz viskoznog ili gumastog stanja u čvrsto i relativno krhko stanje, sa snižavanjem temperature.² Stoga, svaka organska ili anorganska krutina koja pokazuje staklasti prijelaz jest staklo. Time, suvremena definicija stakla koju je predložio E. D. Zanotto 2017. godine glasi: „Staklo je neravnotežno, nekristalno čvrsto stanje tvari koje pokazuje staklasti prijelaz. Struktura stakla slična je strukturi ishodišne pothlađene tekućine, a stakla spontano prelaze u pothlađenu tekućinu da bi nakon dugo vremena kristalizirala.“⁴ U ovoj definiciji, „dugo“ se odnosi na vremenski period na makroskopskoj skali, što znači da se procesi koje opisuje traju kroz dugoročno razdoblje. Zbog toga, za svakodnevnu upotrebu, staklo se može smatrati stabilnom krutinom.

Sintetička stakla priređuju se postupcima kao što su naglo hlađenje taline, naglo hlađenje taline uz povišeni tlak, sol-gel proces itd. Klasičan i najčešći način pripreme stakala je naglim hlađenjem taline i očvršćivanjem bez kristalizacije. Stakla kao takva, u usporedbi s kristalima istog sastava, pokazuju niz prednosti kao što su relativno laka priprava u širokom rasponu kemijskog sastava te posljedično i lakša kontrola fizikalnih i kemijskih svojstava.⁵ Također, odlikuje ih svojstvo lakog oblikovanja u različite oblike, od monolita do tankih filmova.

2.1.1. Nastajanje stakla

Kako bi se razumjele neke od ključnih značajki i priroda stakla, poželjno je započeti s jednim od najpoznatijih dijagrama u znanosti o staklu - dijagramom ovisnosti volumena (ili entalpije) o temperaturi tijekom hlađenja taline do čvrste faze, **slika 1**. Dva su moguća ishoda koja se mogu dogoditi prilikom hlađenja taline i posljedično prijelaza u čvrstu fazu, a to su kristalizacija ili pothlađivanje bez kristalizacije. Ove prijelaze karakteriziraju specifične temperature T_c i T_g . Temperatura T_c je točka kristalizacije (ili taljenja), a T_g temperatura prijelaza u staklastu fazu. Hlađenje dovodi do smanjenja volumena taline i pri temperaturi kristalizacije talina prelazi u kristalnu krutinu (plava linija) (prijelaz a). S druge strane, pri dovoljno velikim brzinama hlađenja, kristalizacija izostaje zbog naglog povećanja viskoznosti, pa talina prelazi u staklo (zelena i crvena linija). Područje između T_c i T_g je područje u kojem je materijal pothlađena tekućina, odnosno talina ohlađena ispod temperature kristalizacije (žuta linija). S padom temperature gibljivost atoma postaje ograničena, struktura pothlađene tekućine se učvršćuje i prelazi u čvrstu fazu, odnosno staklo. Temperatura staklastog prijelaza T_g nije tako oštro definirana kao T_c te se T_g pomiče prema nižim vrijednostima kad se smanji brzina hlađenja, T_{g2} i T_{g1} .¹⁻³ Također, moguće je da staklo spontano prijeđe u pothlađenu tekućinu koja zatim kristalizira (prijelaz b).



Slika 1. Krivulja ovisnosti volumena o temperaturi pri nastajanju stakla i kristala.

S kinetičkog gledišta, staklo može nastati iz svake taline pod uvjetom da je brzina hlađenja dovoljno velika da se izbjegne kristalizacija, **slika 1**. Brzina hlađenja koja je potrebna kako bi iz taline nastalo staklo ovisi o vrsti početnih tvari koje se koriste za sintezu stakala, odnosno njihove sklonosti da tvore staklo. Na primjer, zbog izrazito velike sklonosti metala kristalizaciji, da bi došlo do nastanka metalnih stakala brzina hlađenja taline mora biti izrazito velika, ~1000 K/s.⁶ S druge strane, kod tvari koje pokazuju izrazitu sklonost stvaranju staklaste strukture relativno mala brzina hlađenja potrebna je da bi nastalo staklo. Kao primjer takvih spojeva, koji pokazuju veliku sklonost stvaranju staklaste strukture, pripadaju oksidi fosfora, silicija, bora, germanija, te su prema tome razvijene strukturne teorije nastajanja oksidnih stakala.^{1-3,5}

2.1.2. Strukturna teorija nastajanja oksidnih stakala

Prema teoriji koju je predložio V. M. Goldschmit, oksidi formule R_xO_y tvore stakla kada odnos radijusa kationa i kisikovog aniona ($r_k:r_a$) iznosi od 0,2 do 0,4.⁷ Takav omjer pretpostavlja tetraedarsku koordinaciju kationa pa se smatralo da samo takve strukture mogu tvoriti staklo. Najčešći oksidi za koje vrijedi ovaj uvjet su SiO_2 , B_2O_3 te P_2O_5 .⁷ Teorija koja je slijedila,

Teorija mreže, koju su W. J. Zachariasen i B. E. Warren razvili 30.-tih godina prošlog stoljeća, preciznije je opisivala povezanost atoma u nepravilnoj trodimenzijskoj prostornoj mreži stakla.⁸⁻¹⁰ Prema ovoj teoriji, pravila koja moraju biti zadovoljena kako bi nastala stakla oksida opće formule R_xO_y su: *i*) atom kisika ne smije biti vezan na više od dva atoma R, *ii*) kationi su koordinirani s malim brojem atoma kisika (najčešće tri ili četiri), *iii*) koordinacijski poliedri povezuju se samo preko vrhova i *iv*) najmanje tri vrha koordinacijskog poliedra moraju biti vezana na drugi poliedar gradeći tako trodimenzijsku mrežu.⁸ Dakle, oksidi s koordinacijskim brojem kationa 4 tvore tetraedre kao osnovne strukturne jedinice koje se međusobno povezuju preko tzv. premošćujućeg kisika. Nadalje, prema koordinacijskom broju kationa, oksidi koji ulaze u strukturu stakla podijeljeni su u tri skupine:

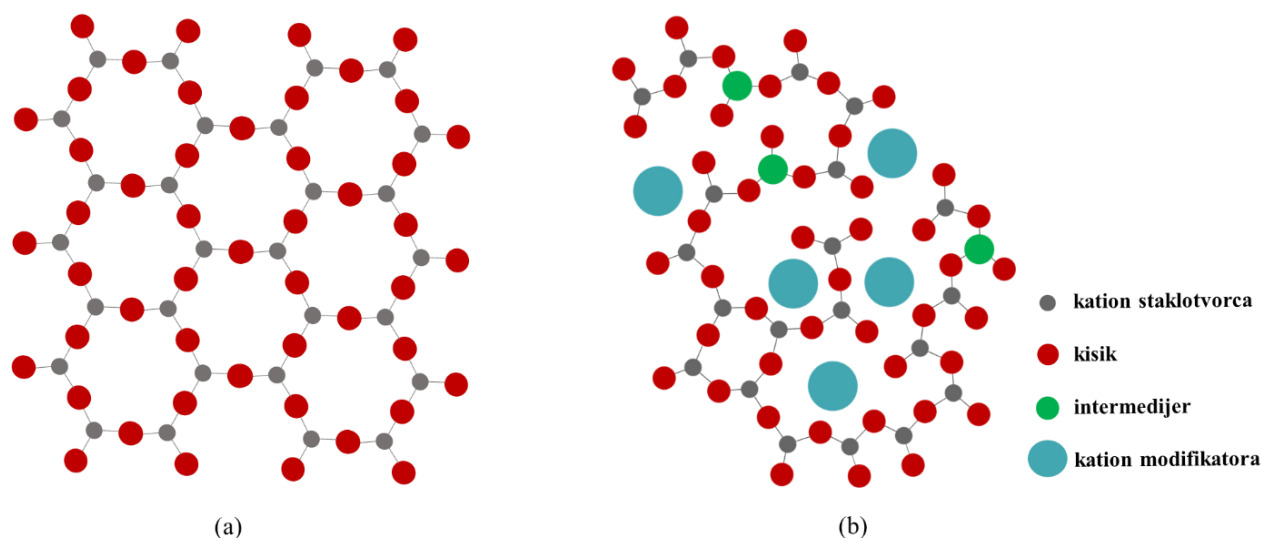
1. **Staklotvorci** – oksidi koji stvaraju trodimenzijsku strukturnu mrežu stakla (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) s koordinacijskim brojem kationa tri ili četiri.

2. **Modifikatori mreže** – alkalijski i zemnoalkalijski oksidi koji stabiliziraju nestabilnu strukturu staklotvorca, obično imaju koordinacijski broj kationa veći ili jednak šest.

3. **Intermedijeri** – oksidi poput Al_2O_3 , MgO , ZnO koji poboljšavaju fizikalno-kemijska svojstva stakla te zauzimaju središnji položaj između staklotvoraca i modifikatora. Ovisno o koordinacijskom broju, između četiri i šest, te o sastavu stakla, intermedijeri mogu neznatno ili značajno depolimerizirati mrežu stakala.¹¹

Noviji Greavesov model¹², *Modificirana teorija mreže*, predlaže da se struktura stakla formira kroz dvije isprepletene mreže, mreže staklotvoraca i modifikatora. Na primjer, struktura stakla koje sadrži SiO_2 (staklotvorac) i Na_2O (modifikator) sastoji se od mreže silikatnih tetraedara međusobno povezanih vrhovima te kanala i otoka bogatih ionima natrija. Ovaj model posebno dobro opisuje svojstva oksidnih stakala s alkalijskim i zemnoalkalijskim ionima.

Dakle, oksidna stakla imaju nepravilnu strukturnu mrežu građenu od malih međusobno povezanih poliedara, te ne postoji uređenje dugog doseg (engl. *long-range order*), ali može se uočiti uređenje kratkog doseg (engl. *short-range order*). **Slika 2.** je shematski prikaz nepravilne strukturne mreže oksidnog stakla u kojoj su prisutni i modifikatori mreže i intermedijeri, čija je uloga prethodno opisana.



Slika 2. Shematski dvodimenzijanski prikaz strukture (a) kristala i (b) oksidnog stakla koje sadrži ione modifikatora i intermedijera.

Skлонost stvaranju stakla ovisi o ravnoteži između sklonosti formiranja mreže i modifikacije mreže njenih sastavnih elemenata. Elementi koji čine mrežu teže stvaranju neprekidne, trodimenzijske mreže kemijskih veza, neophodne za formiranje stakla. S druge strane, modifikatori mreže narušavaju njezinu strukturu i unose strukturne nesavršenosti, što otežava proces stvaranja stakla.

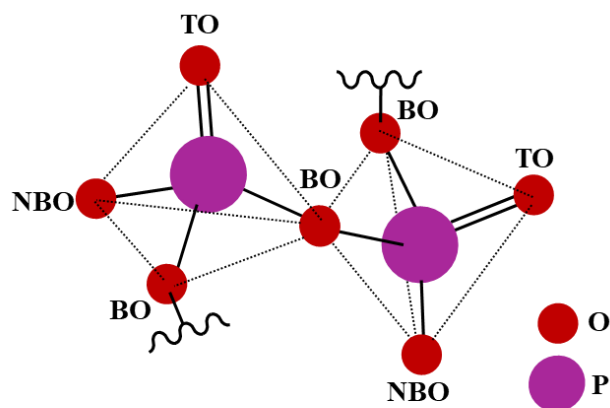
Određivanje vrste strukturnih jedinica koje tvore (ili modificiraju) staklo nije dovoljno za potpuni opis strukture stakla. Podaci o strukturi kratkog doseg (definirane neposrednom koordinacijskom okolinom iona) moraju se kombinirati s podacima o strukturi dugog doseg tj. načinu na koji se povezuju poliedri kako bi formirali veće strukture, te kako bi se stvorio odgovarajući strukturni opis stakla. Vibracijska spektroskopija i druge analitičke tehnike poput solid state NMR-a uobičajeno se koriste za istraživanje strukture stakala, a time i za dobivanje uvida u njihova fizikalno-kemijska svojstva.

2.1.2.1. Fosfatno staklo

Među oksidnim staklima, fosfatna su stakla tehnološki posebno zanimljiva zbog visokog termičkog koeficijenta širenja te niskog tališta i staklišta što pojednostavljuje pripremu. Nadalje, fosfatne taline dobro otapaju alkalijske i zemnoalkalijske okside te halogene i halkogene

spojeve što omogućava pripremu stakla s ciljanim fizikalno-kemijskim svojstvima.¹³ Čista fosfatna stakla kemijski su nestabilna i higroskopska, što ograničava njihovu primjenu. Dodatkom već spomenutih intermedijera i/ili modifikatora, posebice Fe₂O₃, WO₃, MoO₃, ZnO, Al₂O₃, moguće je značajno poboljšati njihovu kemijsku stabilnost.^{14,15} Također, dodatkom različitih oksida u fosfatna stakla moguće je prilagođavati njihova fizikalna svojstva što uključuje električnu vodljivost, mehaničku otpornost te optička i magnetska svojstva. Zbog toga fosfatna stakla nalaze široku primjenu u različitim tehnološkim područjima, kao što je pohranjivanje nuklearnog otpada, u medicini kao biomaterijali ili elektroliti i elektrodni materijali u elektrokemijskim uređajima.

Atom fosfora ima pet valentnih elektrona, [Ne]3s²3p³, te se osnovna fosfatna jedinica sastoji od središnjeg atoma fosfora (P) koji je okružen s četiri atoma kisika (O) raspoređenih u tetraedarsku konfiguraciju. Tetraedri se formiraju kroz stvaranje sp³ hibridnih orbitala iz vanjskih elektrona fosfora. Peti elektron prelazi u 3d orbitalu, što omogućava formiranje snažnih π-vezujućih molekularnih orbitala s 2p elektronima kisika. Prema tome, atom fosfora u interakciji s atomima kisika formira jednu dvostruku P=O vezu, TO (engl. *terminal oxygen*), i tri jednostruke veze koje su premošćujuće u čistom fosfatnom staklu. Dakle, četiri atoma kisika povezana su s atomom fosfora kovalentnim vezama, tvoreći stabilnu jedinicu PO₄, **slika 3.**

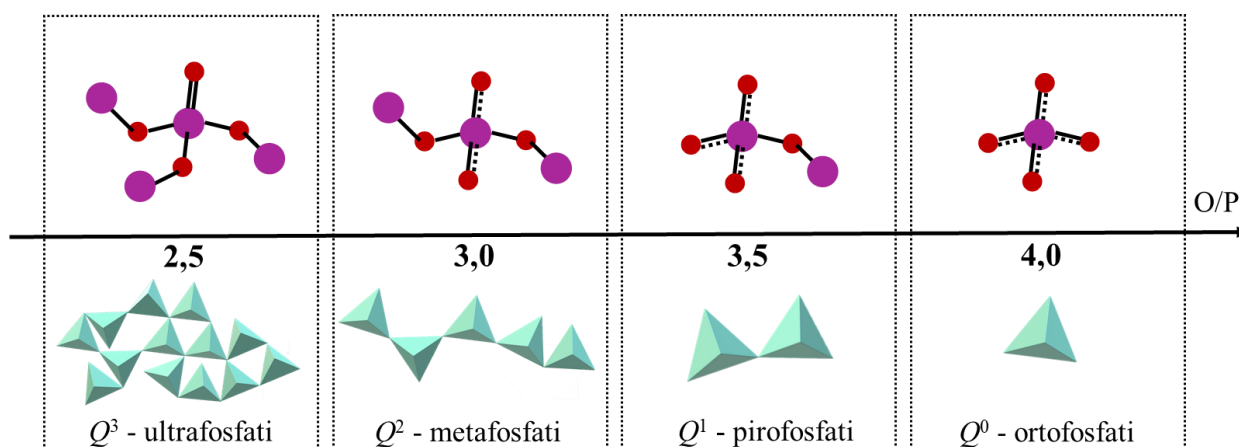


Slika 3. Prikaz međusobno povezanih tetraedara PO₄ u fosfatnom staklu. TO je terminalni atom kisika (engl. *terminal oxygen*), BO je premošćujući atom kisika (engl. *bridging oxygen*), NBO je nepremošćujući atom kisika (engl. *non-bridging oxygen*).

Fosfatni tetraedar, PO_4 , osnovni je građevni blok mreže fosfatnog stakla i povezuje se s drugim jedinicama PO_4 preko premošćujućih BO (engl. *bridging oxygen*) atoma kisika u veće prstenaste jedinice, linearne lančaste strukture ili u slojevitu strukturu. Fosfatne jedinice također se mogu povezati s drugim elementima kao što su alkalijski ili zemnoalkalijski metali, koji mogu djelovati kao modifikatori mreže koji depolimeriziraju fosfatnu mrežu i uvode nepremošćujuće atome kisika (engl. *non-bridging oxygen*, NBO). Jedna od posljedica ovakve strukturne modifikacije jest snižavanje staklišta, T_g .^{1,2} Također, nepremošćujući atomi kisika važna su strukturna značajka fosfatnih stakala posebno u pogledu ionske vodljivosti jer stvaraju strukturne defekte koji usporavaju transport iona.^{1,2} Naime, kationi koji difundiraju kroz strukturnu mrežu privlače se elektrostatskim silama prema negativno nabijenim nepremošćujućim kisikovim ionima, što usporava njihovu difuziju.

Opis strukture fosfatnog stakla slijedi istu nomenklaturu koju su uveli E. Lippmaa i sur.¹⁶ za silikate, te koja uzima u obzir broj premošćujućih atoma kisika po tetraedru i dovodi do dobro poznate Q^n terminologije gdje je n broj premošćujućih atoma kisika po fosfatnom tetraedru Q . Vrijednosti n u fosfatnim staklima mogu biti 3, 2, 1 ili 0. Posljedično, fosfatna mreža stakla može se sastojati od različitih fosfatnih struktura prikazanih na **slici 4**.

Čisto fosfatno staklo tvore ultrafosfatne Q^3 skupine u kojima fosfor gradi veze P–O–P i P=O koje su ujedno vrlo hidrofilne, što je razlog nestabilnosti ovih stakala u vodenom mediju. Pri dodavanju modifikatora, premošćujuće veze P–O–P pucaju i nastaju veze P–NBO gdje su terminalni kisikovi atomi vezani na katione modifikatora. Jednom kada se postigne sastav metafosfata, (MPO_3 ; M = modifikator), ostaju samo lanci ili prstenovi sačinjeni od jedinica Q^2 . Uslijed daljnjeg dodavanja modifikatora, fosfatna struktura se dalje depolimerizira, Q^2 jedinice prelaze u pirofosfatne Q^1 jedinice te potom u izolirane ortofosfatne Q^0 (PO_4^{3-}) grupe koje, zbog svoje visoke tendencije kristalizacije s kationima, određuju granicu stvaranja stakla u polifosfatnom području. Prema tome, ovisno o množinskom omjeru kisikovih i fosforovih atoma, $[O]/[P]$, koji je definiran sastavom stakla, različite fosfatne strukture mogu graditi fosfatna stakla.^{15,17} Od mreže tetraedara Q^3 (čisto P_2O_5 staklo) za $[O]/[P]=2,5$, metafosfatnih lanaca tetraedara Q^2 za $[O]/[P]=3,0$, do stakla temeljenih na malim dimernim pirofosfatnim jedinicama Q^1 ($[O]/[P]=3,5$) i izoliranim ortofosfatnim anionima Q^0 ($[O]/[P]=4,0$).



Slika 4. Shematski dvodimenzijanski prikaz fosfatnih jedinica s pripadajućim Q^n označavanjem.

2.1.2.2. Vanadatno staklo

Vanadijev (V) oksid (V_2O_5) nije klasičan staklotvorac poput fosforovog (V) oksida (P_2O_5), silicijevog (IV) oksida (SiO_2) ili borovog (III) oksida (B_2O_3) jer ima relativno visoko talište i njegova amorfnost struktura je bitno složenija. Vanadatna stakla mogu imati niz boja ovisno o koncentraciji vanadijevog (V) oksida te o oksidacijskim stanjima vanadija u staklu, u rasponu od zelene (+III), plave (+IV) te žute (+V).¹⁸ Ova stakla također su poznata po svom visokom indeksu loma i slaboj disperziji svjetlosti, što ih čini idealnim za upotrebu u optičkim lećama, prizmama i drugim optičkim primjenama. Jedno od jedinstvenih svojstava vanadatnih stakala je njihova sposobnost da mijenjaju boju kao odgovor na čimbenike okoline kao što su toplina ili svjetlost. Termokromizam, koji je rezultat promjene temperature, proizlazi iz različitih oksidacijskih stanja vanadijevih iona u staklu. Prelasci između oksidacijskih stanja uzrokuju promjenu apsorpcijskog spektra stakla, mijenjajući njegovu boju. Fotokromizam, s druge strane, nastaje pod utjecajem ultraljubičastog svjetla, čije djelovanje potiče elektronske prijelaze u vanadijevima ionima i rezultira promjenom boje stakla.¹⁹ Ovaj proces može biti reverzibilan, što znači da se boja stakla može vratiti u prvotno stanje kada izloženost svjetlosti prestane. Ova svojstva su važna ne samo za optičke primjene poput naočala s fotokromnim lećama, već i za električne primjene. Na primjer, vanadatna stakla s termokromnim svojstvima mogu se koristiti u prozorima s promjenjivom transparentnošću, što omogućuje kontrolu toplinskog ulaza u prostorije i učinkovitiju regulaciju unutarnje temperature. Osim toga, mogu se primijeniti i u sensorima i drugim elektroničkim uređajima gdje je važna kontrola apsorpcije

svjetlosti ili topline.²⁰ Vanadatna stakla također su intenzivno proučavana za njihovu potencijalnu upotrebu u uređajima za pohranu energije kao što su baterije i superkondenzatori zbog njihove visoke električne vodljivosti.²¹⁻²³

Sličnost stehiometrijske formule V_2O_5 , te elektronske konfiguracije, $[Ar] 3d^34s^2$, s onom P_2O_5 može sugerirati strukturnu sličnost s fosfatnim staklima, međutim struktura vanadatnih stakala višestruko je složenija. Kao prvo, ne postoji jedna osnovna građevna jedinica kao kod fosfatnih stakala (PO_4) već više njih, VO_n .

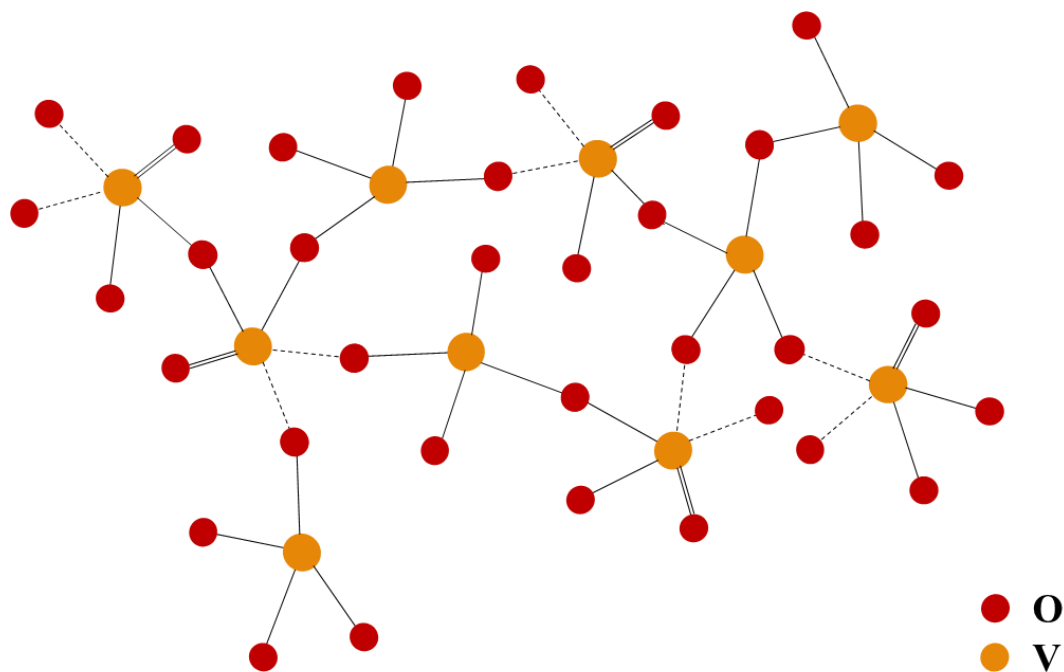
Visokoenergijskom difrakcijom rentgenskih zraka (engl. *High-energy X-ray diffraction*, HEXRD) u amorfnom V_2O_5 pokazano je kako najkraća veza u VO_n jedinici odgovara terminalnoj vezi $V=O$, te da vanadatne strukturne jedinice imaju različite konformacije i povezanosti.^{24,25} Također, ne mogu sve strukturne jedinice u staklu imati terminalnu dvostruku vezu $V=O$ već su kod nekih svi atomi kisika premošćujući.²⁴ Nadalje, važno je napomenuti kako tijekom pripreme vanadatnog stakla dolazi do redukcije vanadija i gubitka kisika. To rezultira nestehiometrijskom raspodjelom kisika gdje dio V^{5+} iona prelazi u V^{4+} , ali njihove međusobne interakcije u staklu još nisu u potpunosti razjašnjene.^{24,25}

Na molekulskoj razini, struktura stakla sastoji se od mreže poliedara VO_n , koji se mogu međusobno povezati u lance i druge strukturne motive, (**slika 5**).²⁴ Struktura stakla V_2O_5 još uvijek je predmet aktivnog istraživanja, ali uvriježeno je da mreža stakla sadrži strukturne jedinice s različitim lokalnim koordinacijskim okruženjem atoma vanadija:

1. tetraedarske jedinice: poliedri s koordinacijskim brojem **4** u kojima je atom vanadija okružen s četiri atoma kisika. Te se jedinice često nalaze na površini stakla V_2O_5 i mogu djelovati kao mjesta nukleacije za rast kristala.

2. piramidalne jedinice: poliedri s koordinacijskim brojem **5** u kojima je atom vanadija okružen s pet atoma kisika u iskrivljenoj piramidi. Te se jedinice nalaze u unutrašnjosti samog V_2O_5 stakla i mogu se međusobno povezati u obliku lanaca i drugih strukturnih motiva.

3. oktaedarske jedinice: poliedri s koordinacijskim brojem **6** u kojima je atom vanadija okružen sa šest atoma kisika u oktaedarskom rasporedu. Uglavnom su interpretirane kao iskrivljeni oktaedri VO_6 , odnosno kvadratne piramide VO_{5+1} .



Slika 5. Shematski prikaz strukture čistog vanadatnog stakla.

Najnovija istraživanja, koja su primjenom neutronske difrakcije proveli U. Hoppe i sur.^{24,25}, pokazala su da su glavne strukturne jedinice u čistom staklu V_2O_5 poliedri VO_4 i VO_5 te da je njihov udio u staklu podjednak. Također, utvrdili su da se poliedri međusobno povezuju preko vrhova te ako i postoje jedinice međusobno povezane preko bridova, njihov udio je izuzetno mali.

Opis strukture binarnih vanadatnih stakala uvijek je bio otežan zbog nedovoljnog razumijevanja strukture amornog V_2O_5 . S povećanjem koordinacijskog broja vanadija od $\sim 4,0$ za stakla $(V_2O_5)_{0,5}(MO)_{0,5}$, gdje M označava metal, do $\sim 4,5$ kod amornog V_2O_5 , očekivana je struktura između one amornog V_2O_5 i kristalnog V_2O_5 . Tako na primjer, dodatak MgO, SrO ili ZnO rezultira povećanjem udjela jedinica VO_4 koje se povezuju u lance te terminalnim atomima kisika koji koordiniraju ione metala.^{25,26} Dakle, dodatkom modifikatora u vanadatno staklo udjeli poliedara VO_4 i VO_5 se mijenjaju ovisno o prirodi, ali i udjelu modifikatora.

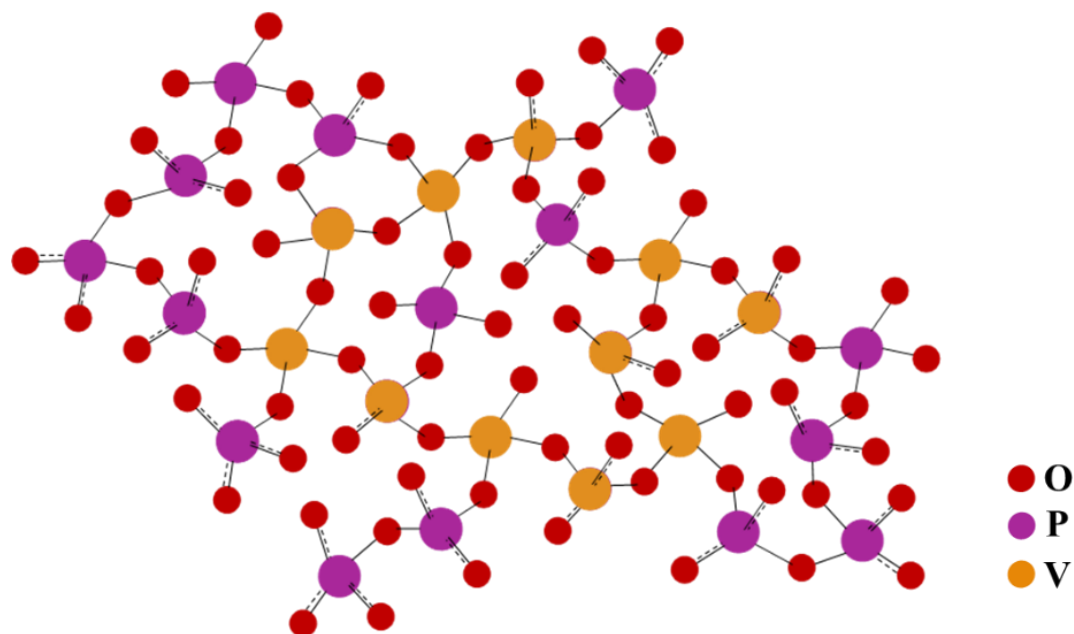
2.1.2.3. Vanadatno-fosfatno staklo

Dodatak V_2O_5 u fosfatna stakla, ima značajan učinak na fosfatnu mrežu stakla koja se mijenja ovisno o količini V_2O_5 . Pri niskim koncentracijama, $\chi \leq 0,05$, V_2O_5 djeluje kao modifikator mreže te blago depolimerizira fosfatnu mrežu uvodeći NBO atome bez značajne

promjene strukture fosfatnog stakla. Kako se koncentracija V_2O_5 povećava, u strukturi stakla nastaju novi strukturni motivi. Tako pri umjerenim koncentracijama V_2O_5 , $\chi = 0,05-0,2$ dolazi do nastanka vanadilnih iona (VO^{2+}) koji zamjenjuju neke od fosfatnih jedinica (PO_4) u strukturalnoj mreži. Prisutnost vanadilnih iona može stvoriti nove strukturne motive u staklu, poput lanaca. Kao rezultat toga, staklo postaje strukturno neuređenije. Pri visokim koncentracijama V_2O_5 ($\chi \geq 0,2$) vanadijeve strukturne jedinice postaju dominantna komponenta strukturne mreže. Posljedično, staklo se više ne može smatrati fosfatnim staklom, već vanadatno-fosfatnim staklom.

Jedan od glavnih učinaka dodavanja velike količine V_2O_5 u fosfatno staklo je stvaranje klastera vanadijevih strukturnih jedinica, kao što su V_4O_{12} , $V_{10}O_{28}$ ili čak većih klastera, koji postaju građevni blokovi mreže. Nadalje, jedinice VO_n mogu se povezivati, uz veze $V-O-V$, i preko mostova $V=O \cdots V$ čineći strukturnu mrežu još povezanijom, iako su navedeni mostovi ($V \cdots O$) najslabije veze u vanadatno-fosfatnom staklu.²⁵

U. Hoppe i sur. su na temelju rezultata neutronske difrakcije predložili strukture dva sastava binarnih vanadatno-fosfatnih stakala u kojima je $\chi(V_2O_5) = 0,5$ i $\chi(V_2O_5) = 0,73$.²⁵ Utvrđeno je da je staklo $(V_2O_5)_{0,5}(P_2O_5)_{0,5}$ sastavljeno od istih građevnih blokova kao i njegov kristalni analog $VOPO_4$, dakle, od kvadratnih piramida VO_5 spojenih preko vrhova. Fosfatne strukturne jedinice prisutne su u ovom staklu kao ortofosfatne, Q^0 , i pirofosfatne, Q^1 , grupe.²⁵ Također, važno je istaknuti kako su vanadatne jedinice povezane s fosfatnim tvoreći $P-O-V$ mostove, te je opažen mali udio veza $V-O-V$, ali i mostova $V=O \cdots V$. Porastom udjela V_2O_5 pokazano je da raste i udio veza $V-O-V$ te mostova $V=O \cdots V$, te se dio jedinica VO_5 transformira u jedinice VO_4 . U staklu sastava $(V_2O_5)_{0,73}(P_2O_5)_{0,27}$ omjer udjela jedinica $VO_5:VO_4$ iznosi 0,5, te daljnjim porastom udjela V_2O_5 on ostaje konstantan. Fosfatne jedinice u ovom staklu prisutne su samo u obliku ortofosfata, Q^0 .



Slika 6. Shematski prikaz vanadatno-fosfatnog stakla.

2.1.2.4. Utjecaj oksida prijelaznih metala MoO_3 , WO_3 i Fe_2O_3 na strukturu fosfatnog stakala

Oksidi prijelaznih metala dodaju se staklima kako bi promijenili njihova fizikalno-kemijska svojstva, kao što su mehanička čvrstoća, termička stabilnost, optički parametri i električna vodljivost.²⁷⁻²⁹ Učinak ovih oksida na strukturu i svojstva fosfatnih stakala ovisi o specifičnom prijelaznom metalu koji se koristi. Oksidi prijelaznih metala kao što su MoO_3 i WO_3 mogu se dodati u fosfatno staklo u velikoj količini (čak do 80 % množinskog udjela), te ovisno o množinskom udjelu, imaju ulogu modifikatora ili staklotvoraca. S druge strane, Fe_2O_3 u ovim staklima ima ulogu modifikatora i dodatak od > 50 % množinskog udjela u pravilu ne rezultira amorfnim materijalom (staklom) jer dolazi do spontane kristalizacije tijekom hlađenja taline. Za razumijevanje utjecaja dodatka oksida prijelaznih metala na svojstva fosfatnih stakala neophodno je poznavati strukturne modifikacije koje oni uzrokuju.

Dodatkom manjih količina MoO_3/WO_3 u fosfatna stakla dolazi do manjih promjena u strukturi izvornog stakla budući da oba oksida djeluju kao modifikatori mreže. Ugradnjom molibdenovih i volframovih strukturnih jedinica nastaju nepremošćujući atomi kisika, čime dolazi do prekida kontinuiranosti fosfatne mreže, a novonastali NBO vežu se s atomima molibdena/volframa što rezultira nastankom veza P–O–Mo odnosno P–O–W. Time dolazi do povećanja ukupne strukturne povezanosti stakla, a posljedično i do povećanja gustoće.

Istraživanja su pokazala da dodatkom ovih oksida dolazi do ugradnje različitih poliedara MoO_n i WO_n u fosfatnu mrežu, najčešće tetraedara i oktaedara, a pri velikim koncentracijama MoO_3/WO_3 dolazi i do njihovog međusobnog povezivanja, odnosno nastanka veza Mo-O-Mo odnosno W-O-W .^{27,29-36}

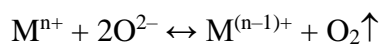
Dodatak oksida molibdena i volframa u fosfatna stakla povećava temperaturu staklastog prijelaza, gustoću i indeks loma. Budući da ioni molibdena i volframa u ovim staklima mogu biti u različitim oksidacijskim stanjima oni mogu utjecati i na električna svojstva. Također, mogu pojačati katalitičku aktivnost stvaranjem aktivnih mjesta za reakcije ili modificiranjem elektronske strukture stakla. Sveukupno, i molibden i volfram imaju značajan utjecaj na razna fizikalno-kemijska svojstva fosfatnih stakala i time igraju važnu ulogu u razvoju ovih materijala za potencijalnu primjenu.

Dodatak Fe_2O_3 također mijenja strukturalna i fizikalna svojstva fosfatnih stakla, ovisno o njegovoj koncentraciji i stupnju oksidacije iona željeza.^{37,38} Pri niskim koncentracijama, željezo djeluje kao modifikator mreže, slično volframu i molibdenu. Njegov dodatak povećava temperaturu staklastog prijelaza, gustoću, indeks loma i kemijsku stabilnost ovih stakala. Međutim, pri višim koncentracijama, željezo snažno depolimerizira fosfatnu mrežu stakla zbog čega dolazi do stvaranja kristalnih faza i općenito smanjenja staklotvornih svojstava taline/stakla. Što se tehnološke primjene tiče, manje se količine Fe_2O_3 dodaju fosfatnim staklima za moduliranje optičkih svojstava i boje stakla. Na primjer, ioni Fe^{2+} staklu daju zelenkasto-plavu boju, dok ioni Fe^{3+} daju žutu ili crvenkasto-smeđu boju. Također, zbog različitih oksidacijskih stanja željeza u ovim staklima i posljedično elektronske (polaronske) vodljivosti, ova se stakla intenzivno istražuju za primjenu kao elektrode u elektrokemijskim uređajima.

U konačnici, dobro je poznato da dodatak oksida prijelaznih metala u fosfatna stakla rezultira brojnim promjenama fizikalnih i kemijskih svojstava. Međutim, vrlo je malo studija o utjecaju ovih oksida na vanadatno-fosfatna stakla, osobito o njihovom dodatku u većim množinskim udjelima gdje dolazi do izražaja njihova sposobnost depolimerizacije strukturne mreže te drastičnih modifikacija svojstava. Stoga, istraživanje u okviru ove disertacije predstavlja važan iskorak u rasvjetljavanju odnosa strukture i svojstava ovih novih sustava oksidnih stakala s velikim potencijalom za tehnološku primjenu.

2.1.3. Oksidacijska stanja iona prijelaznih metala u fosfatnom staklu

Oksidacijska stanja iona prijelaznih metala imaju važnu ulogu u svojstvima fosfatnog stakla. Prisutnost više oksidacijskih stanja iona prijelaznih metala (M) u fosfatnom staklu posljedica je oksidacijsko-redukcijske reakcije koja se odvija u talini tijekom pripreme stakala:



Ravnoteža ove reakcije ovisi o nizu parametara, poput temperature, atmosfere i vremena taljenja i oksidacijsko-redukcijskog potencijala početnih reagensa. Za male koncentracije metalnih iona, bazičnost fosfatne taline ključna je u određivanju oksidacijskog stanja iona prijelaznog metala. Kada se fosfatna talina promatra kao otapalo, pri čemu fosfati pokazuju afinitet prema O^{2-} , oksidacijsko-redukcijska ravnoteža pomiče se prema reducirajućem stanju. Aktivnost iona kisika (O^{2-}) stoga je povezana s bazičnošću i sposobnošću stvaranja kompleksnih iona u talini stakla. Za stakla s višim koncentracijama prijelaznih metala, oksidacijska stanja iona prijelaznog metala uglavnom ovise o atmosferi, temperaturi i vremenu taljenja.

Oksidacijsko stanje prijelaznih metala povezano je s njihovom koordinacijom u strukturnoj mreži. Primjerice, visoka oksidacijska stanja mogu rezultirati većim brojem koordinacijskih veza, dok niža oksidacijska stanja uglavnom ostvaruju niža koordinacijska stanja s okolnim atomima. Koordinacija prijelaznih metala u velikoj mjeri određuje svojstva stakala, uključujući termičku stabilnost, ali i električna svojstva. Posebno treba istaknuti važnost oksidacijskih stanja za elektronsku (polaronsku) vodljivost, gdje raznolikost oksidacijskih stanja omogućuje širok spektar električnih svojstava stakla.

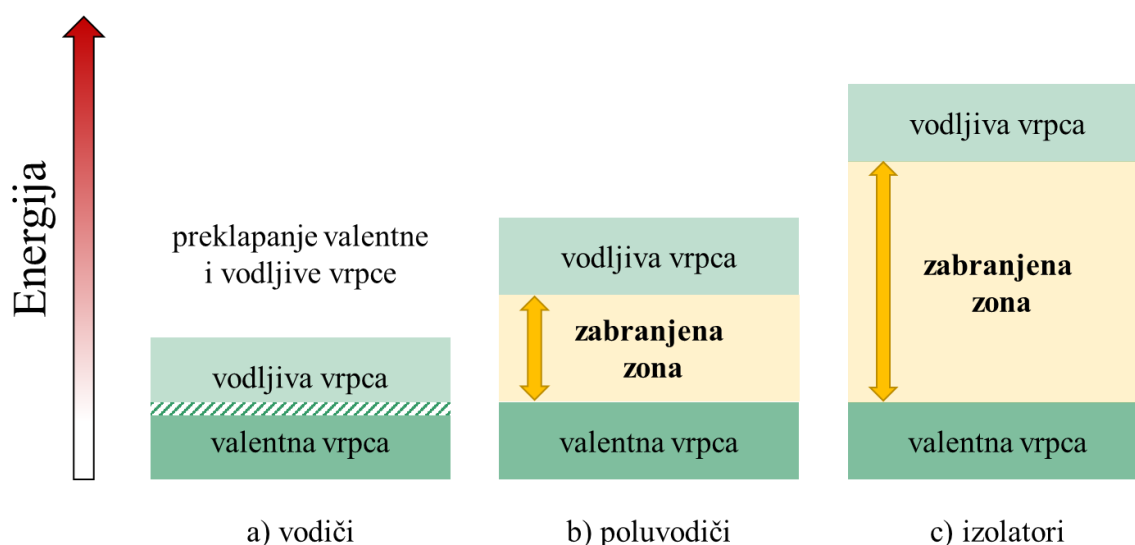
2.2. Električna svojstva stakala

Električna vodljivost oksidnih stakala posljedica je gibanja nositelja naboja, a ovisno o sastavu stakala nositelji naboja mogu biti elektroni i/ili ioni. Prema tome, u oksidnim staklima razlikujemo elektronsku, ionsku i miješanu elektronsko-ionsku vodljivost. Stakla koja sadrže okside prijelaznih metala, poput V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 i Fe_2O_3 pokazuju elektronsku vodljivost u kojoj je nositelj naboja (elektron) prostorno lokaliziran.³⁹⁻⁴³ U narednim poglavljima detaljno su opisani teorijski modeli elektronske vodljivosti u amorfnim materijalima, od modela koji se temelje na teoriji vrpce i dobro opisuju elektronsku vodljivost u kristalnim i amorfnim poluvodičima do mehanizma skoka malog polarona koji je opće prihvaćen model elektronske vodljivosti u oksidnim staklima.

2.2.1. Teorija elektronskih vrpce

Temeljna teorija koja opisuje elektronsku vodljivost u materijalima (vodičima, poluvodičima i izolatorima) jest *teorija elektronskih vrpce* prema kojoj svaki elektron ima dostupan skup dozvoljenih energijskih stanja koji tvore vrpcu.⁴⁴ Dozvoljena energijska stanja, odnosno vrpce odijeljena su tzv. *zabranjenom zonom*, odnosno elektron ne može imati energiju koja leži unutar zabranjene energijske zone. Stanja najviše energije koja su popunjena elektronima pripadaju *valentnoj vrpce*, a *vodljiva vrpca*, koja se nalazi neposredno iznad valentne vrpce, je najniža energijska vrpca u kojoj su neka stanja prazna. Ovisno o popunjenosti vodljive vrpce razlikuju se *vodiči*, *poluvodiči* i *izolatori*, **slika 7**. Kod poluvodiča i izolatora valentna vrpca sasvim je popunjena elektronima, a vodljiva je vrpca sasvim prazna. Vrpce su odvojene zabranjenom zonom, a prijelazi elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu postižu se termičkom pobudom. Izolatori imaju veliku zabranjenu zonu (obično više od 3 eV), što sprječava slobodno kretanje elektrona. Poluvodiči, poput silicija ili germanija, imaju manju zabranjenu zonu (od 0,5 do 3 eV), što im omogućuje da dobro vode struju pri povišenim temperaturama ili uz dodatak odgovarajućih atoma (dopiranje). Dopiranje je proces modifikacije električnih svojstava poluvodiča dodavanjem određenih atoma, poznatih kao dopandi, u njihovu kristalnu strukturu. Postoje dva glavna tipa dopiranja: dopiranje n-tipa i dopiranje p-tipa. Dopiranje n-tipa uključuje dodavanje atoma koji imaju višak elektrona, poput fosfora ili arsena (u odnosu na germanij i silicij), dok dopiranje p-tipa uključuje atome s manjkom elektrona, kao što su bor ili galij. Dopiranje n-tipa stvara slobodne elektrone koji

doprinosu vodljivosti poluvodiča, dok dopiranje p-tipa stvara „šupljine“ u valentnoj vrpici koje se ponašaju kao pozitivno nabijeni nositelji naboja. Ovaj proces omogućuje kontrolu električnih svojstava poluvodiča, što je ključno za razvoj elektroničkih komponenata poput dioda, tranzistora i integriranih krugova. Za vodiče, poput metala, ne postoji jasna zabranjena zona, jer elektroni u vodljivoj vrpici već imaju dovoljno energije da se slobodno kreću. Teorija vrpce objašnjava temperaturnu ovisnost elektronske vodljivosti u materijalima, pri čemu povećanje temperature povećava broj slobodnih nositelja naboja, što rezultira povećanom vodljivošću.



Slika 7. Podjela materijala ovisno o popunjenosti vodljive vrpce: a) vodiči, b) poluvodiči i c) izolatori.

Nadalje, raspodjela elektrona po dozvoljenim energijskim stanjima određena je Fermi-Diracovom raspodjelom koja daje vjerojatnost, $f(E)$, da će stanje energije E na temperaturi T biti zaposjednuto elektronom^{1,49}:

$$f(E) = 1 / [1 + \exp((E - E_F) / k_B T)] \quad (1)$$

gdje je E_F Fermijeva energija, k_B Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura.

Fermijeva energija, E_F , je energijski nivo koji određuje granicu između zauzetih i nezauzetih stanja čestica u sustavu. Pri apsolutnoj nuli, $T = 0$ K, vjerojatnost popunjavanja razina svih energija od najniže, E_0 , do najviše, E_F , je 1, $f(E) = 1$. Posljedično, sve energijske razine iznad E_F su prazne i za $E > E_F$ vrijedi $f(E) = 0$. Pri višim temperaturama, $T > 0$ K dio elektrona se

pobudi te prijeđe iz niže razine ($E \leq E_F$) na više razine ($E > E_F$). Time se vjerojatnost popunjavanja niže razine smanji, ali se za isto toliko i poveća vjerojatnost popunjavanja više razine, posljedično, jednako je vjerojatno da je granična razina, Fermijeva razina, prazna ili puna. Shodno tome, na bilo kojoj konačnoj temperaturi $f(E)=1/2$.

Fermijeva energija u metalima odgovara najvišem energijskom nivou popunjene valentne vrpce ili gornjem rubu valentne vrpce, u slučaju preklapanja prazne vodljive vrpce i popunjene valentne vrpce. Elektroni na Fermijevoj razini i bliskim razinama lako se mogu pobuditi jer je ostatak vrpce, ili valentna ili vodljiva koja prekriva valentnu, slobodan. Ti elektroni su odgovorni za visoku vodljivost metala. U nedopiranom poluvodiču, Fermijeva razina nalazi se u sredini energetske zabranjene zone, između gornjeg ruba valentne vrpce, E_V , i donjeg ruba vodljive vrpce, E_C . U poluvodiču p-tipa, Fermijeva razina smješta se između razine akceptora i valentne vrpce, dok se u poluvodiču n-tipa nalazi između razine donora i vodljive vrpce.

Broj elektronskih stanja po jedinici volumena s energijama između E i $E + dE$, odnosno gustoća stanja, definirana je kao $N(E)dE$ i ovisi o uređenosti strukture tvari. Tako definirana gustoća stanja, zajedno s faktorom popunjenosti, $f(E)$, daje ukupan broj nositelja naboja, n , unutar vrpce.

$$n = \int N(E)f(E) dE \quad (2)$$

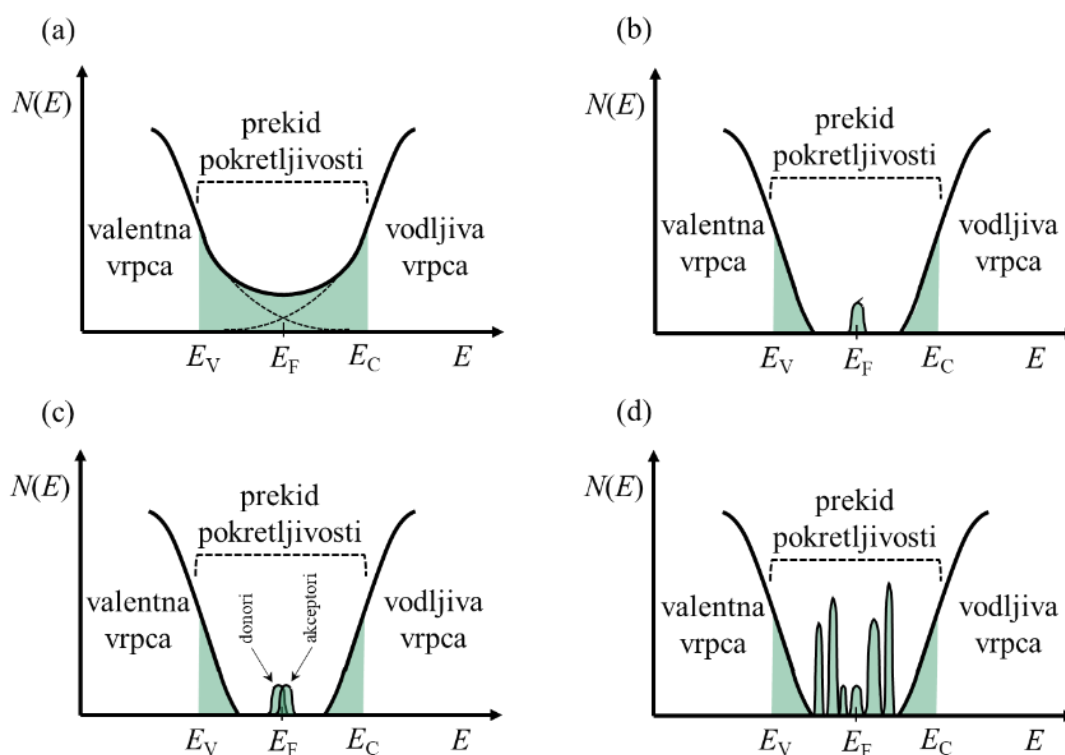
Nadalje, ukupna provodnost, σ , jednaka je:

$$\sigma = -e \int N(E)\mu(E)k_B T \partial f(E) / \partial E dE \quad (3)$$

gdje je e naboj elektrona, $N(E)$ gustoća stanja, $\mu(E)$ pokretljivost nositelja naboja s energijom E , k_B Boltzmannova konstanta i T temperatura.

Navedene teorije dobro opisuju elektronsku vodljivost u kristalima, ali u amorfni materijalima elektronski transport je znatno kompliciraniji zbog neuređenosti strukture i posljedično nepravilnog rasporeda energijskih vrpca što uzrokuje *lokalizaciju elektronskih stanja*, tzv. Andersonovu lokalizaciju.⁴⁵ Dakle, za razliku od kristalnog stanja kod kojeg su rubovi valentne i vodljive vrpce „oštri“, kod amorfni krutina elektronska stanja na krajevima vrpca postaju delokalizirana te nastaju tzv. „repovi“ vrpca (engl. *band tails*). Područja lokaliziranih stanja su područja prekida pokretljivosti (engl. *mobility gap*), a granica koja ih dijeli od delokaliziranih stanja naziva se granica pokretljivosti (engl. *mobility edge*).

Na **slici 8.** prikazani su različiti modeli elektronske strukture amorfnih čvrstih tvari.¹ U Cohen-Fritzsche-Ovshinskyjevom modelu, **slika 8(a)**, nizanje lokaliziranih elektronskih stanja s rubova valentne i vodljive vrpce je toliko naglašeno da je u sredini prekida pokretljivosti postignuto potpuno preklapanje. Kod Davis-Mottovog modela, **slika 8(b)**, ne dolazi do potpunog preklapanja lokaliziranih stanja već je nizanje ograničeno na udio od 1 eV unutar prekida pokretljivosti te se u sredini prekida pokretljivosti nalazi vrpca koja je posljedica strukturnih defekata kao što su vakancije ili „viseće“ veze (engl. *dangling bonds*). Nadalje, Marshall-Owenov model modificirana je verzija Davis-Mottovog modela prema kojem je vrpca u sredini podijeljena na donorske i akceptorske razine koje se preklapaju, **slika 8(c)**. Uz sve modele prikazana je i gustoća stanja „realnog“ stakla, **slika 8(d)**, prema kojoj se vidi da u području prekida pokretljivosti zapravo postoji velik broj vrpca.



Slika 8. Prikaz gustoće elektronskih stanja u amorfnim poluvodičima: (a) Cohen-Fritzsche-Ovshinskyjev (CFO) model, (b) Davis-Mottov model, (c) Marshall-Owenov model te (d) „realno“ staklo.

Elektroni koji se nalaze u lokaliziranom stanju nisu vodljivi, te su pri niskim temperaturama prijelazi elektrona između lokaliziranih stanja mogući samo fononski potpomognutim skokovima (engl. *phonon assisted hopping*), odnosno kvantno-mehaničkim tuneliranjem.

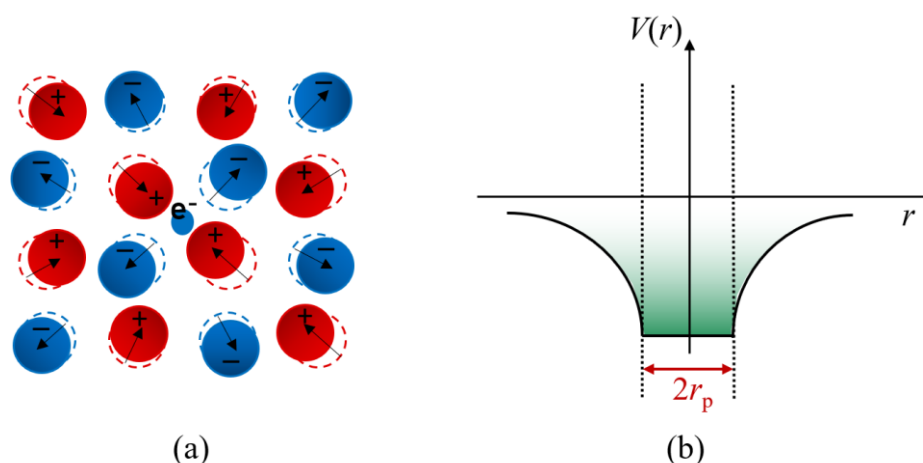
Fonon je kvant energije mehaničkih vibracija u čvrstoj tvari tj. vrsta kvazičestice, koja se može smatrati kvantiziranim zvučnim valom, slično kao što je foton kvantizirani svjetlosni val. Frekvencije fonona dijele se na optički mod i akustički mod. Kod optičkog moda, kojeg karakteriziraju kratke valne duljine, dva se atoma u jediničnoj ćeliji kreću nasuprot jedan drugome, dok u akustičnom modu, kojem su svojstvene veće valne duljine, pomak atoma ima istu amplitudu, smjer i fazu.

Na višim temperaturama dolazi do drugog mehanizma vodljivosti tj. porastom temperature elektroni se pobuđuju u delokalizirana stanja u ili iznad granice pokretljivosti te mehanizam vodljivosti nalikuje onom u kristalnom stanju s time da je pokretljivost elektrona smanjena zbog njegovog čestog „zarobljavanja“ i „oslobađanja“ iz bliskih lokaliziranih stanja ispod granica pokretljivosti.

Dakle, lokalizacija elektrona posljedica je neuređenosti strukture amorfni krutina, no to nije i jedini uzrok. Drugi uzrok lokalizacije elektrona u amorfni čvrstim tvarima je nastajanje polarona što je posebno slučaj kod stakala koja sadrže okside prijelaznih metala.^{39,41-43}

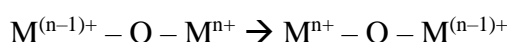
2.2.1.1. Model skoka polarona

Polaron se kao pojam prvi put pojavio 1933. godine u radu *Electron motion in crystal lattices* autora L.D. Landaua⁴⁶ u kojem je opisan kao nositelj naboja - elektron koji se polako kreće kroz ionski materijal. Gibanjem elektrona s jednog iona na drugi dolazi do njegovog snažnog međudjelovanja s okolnom strukturom. Ako se elektron dovoljno dugo zadrži blizu određenog ionskog mjesta, okolni ioni pomiču se iz ravnotežnih položaja kao što je ilustrirano na **slici 9**. Promjenom ravnotežnih položaja okolnih iona nastaje potencijalna jama u kojoj elektron ostaje zarobljen sve dok ne dođe do promjene položaja susjednih atoma. Takav elektron zajedno s induciranom distorzijom rešetke naziva se polaron i djeluje kao kvazi-čestica velike efektivne mase. Ovisno o prostornom dosegu inducirane distorzije razlikujemo „mali“ i „veliki“ polaron. U slučaju kada je prostorni doseg distorzije sličan dimenzijama ćelije govori se o „malom“ polaronu (engl. *small polaron*). No u slučaju kada doseg distorzije uključuje velik broj međuionskih udaljenosti, govori se o „velikom“ polaronu (engl. *large polaron*).



Slika 9. Prikaz nastajanja malog polarona: (a) skok elektrona na novi položaj središnjeg pozitivnog naboja uzrokuje pomicanje iona iz njihovih ravnotežnih položaja i preraspodjelu okoline te (b) stvaranje potencijalne jame.

U staklima koja sadrže okside prijelaznih metala poput V_2O_5 , Fe_2O_3 , MoO_3 i WO_3 , prijelazni metal prisutan je u različitim oksidacijskim stanjima pa je vodljivost posljedica prijelaza elektrona s iona u nižem oksidacijskom stanju na ione u višem:



Budući da u oksidnim staklima elektron uzrokuje relativno malu distorziju strukture dolazi do nastajanja malog polarona te se vodljivost opisuje modelom preskoka malog polarona (engl. *small polaron hopping*). Za razumijevanje ovog modela potrebno je definirati parametre poput energije vezanja polarona, aktivacijske energije gibanja polarona te vjerojatnosti samog skoka što je opisano u sljedećim poglavljima.

2.2.1.1.1. Energija vezanja polarona

Energija vezanja polarona (engl. *polaron binding energy*), E_p , odgovara ukupnoj potencijalnoj energiji elektrona i inducirane distorzije rešetke i određuje se iz razlike energija kada elektron ne utječe na susjedne ione i kada se oni relaksiraju odnosno pomiču iz ravnotežnih položaja. Potencijalna energija elektrona, $V(r)$, na ionskom mjestu u rešetci iznosi:

$$V(r) = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_s r) \quad (4)$$

gdje je e naboj elektrona, ε_0 permitivnost vakuuma, ε_s statička relativna permitivnost tvari i r udaljenost između ionskih mjesta. Kada elektron ne utječe na susjedne atome te ne dolazi do njihove promjene položaja, potencijalna energija elektrona je:

$$V(r) = e^2 / (4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty r) \quad (5)$$

gdje je ε_∞ relativna permitivnost tvari na visokoj frekvenciji. Pomicanje iona uzrokuje polarizaciju koja stvara potencijalnu jamu u kojoj je energija elektrona jednaka:

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty r} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad (6)$$

Jednadžba (6) je točna samo u slučaju $r < r_p$ gdje je r_p radijus potencijalne jame, odnosno radijus polarona, a član $\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right)$ je $\frac{1}{\varepsilon_{\text{eff}}}$ gdje je ε_{eff} efektivna permitivnost tvari pa se jednadžba (6) može napisati kao:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{eff}}r_p} \quad (7)$$

Zbog polarizacije tvari, energija elektrona je smanjena za $-e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{eff}}r_p)$, a energija potrebna za polarizaciju tvari jednaka je $(1/2)[e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{eff}}r_p)]$. Posljedično, energija vezanja polarona, E_p , jednaka je zbroju navedenih energija:

$$E_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{eff}}r_p} \quad (8)$$

Iz navedene jednadžbe očito je da energija vezanja polarona ovisi o radijusu polarona, r_p . Određivanje radijusa polarona za amorfne krutine eksperimentalno je zahtjevno, pa je uobičajeno koristiti relaciju koju su V. N. Bogomolov i D. N. Mirilin⁴⁷ predložili za kristalni TiO₂:

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

gdje je N gustoća broja iona prijelaznog metala tj. broj iona prijelaznog metala po jedinici volumena.

2.2.1.1.2. Aktivacijska energija gibanja polarona

Energija elektrona koji zauzima određeno ionsko mjesto ovisi o trenutnom položaju iona i interakcijama s okolnim elektronima i drugim atomima. Zbog vibracija rešetke, položaji iona konstantno se mijenjaju s vremenom pa se i energija vezanog elektrona mijenja s vremenom. Prijelaz elektrona s jednog mjesta u rešetci na drugo snažno ovisi o vibracijama koje određuju vjerojatnost tog skoka. Naime, u određenom trenutku energija mjesta na kojem se vezani elektron nalazi odgovara energiji mjesta najbližeg susjeda. U tom trenutku vjerojatnost prijelaza elektrona je najveća i ta pojava naziva se „slučajni događaj“. Samo u trenutku slučajnog događaja, uz pomoć termičkih vibracija rešetke tj. fonona, dolazi do prijelaza elektrona s jednog iona na drugi. **Slika 10.** prikazuje proces preskoka elektrona s iona A na ion B. U prvom koraku, elektron je „zarobljen“ u potencijalnoj jami uz ion A, **slika 10(a)**. Termičke vibracije uzrokuju već spomenuti „slučajni događaj“, odnosno stanje u kojem su potencijalne jame uz oba iona jednako duboke te elektron prelazi na ion B bez promjene energije, **slika 10(b)**, čime je skok ostvaren. Nakon toga elektron biva ponovno zarobljen u potencijalnoj jami uz ion B, **slika 10(c)**.

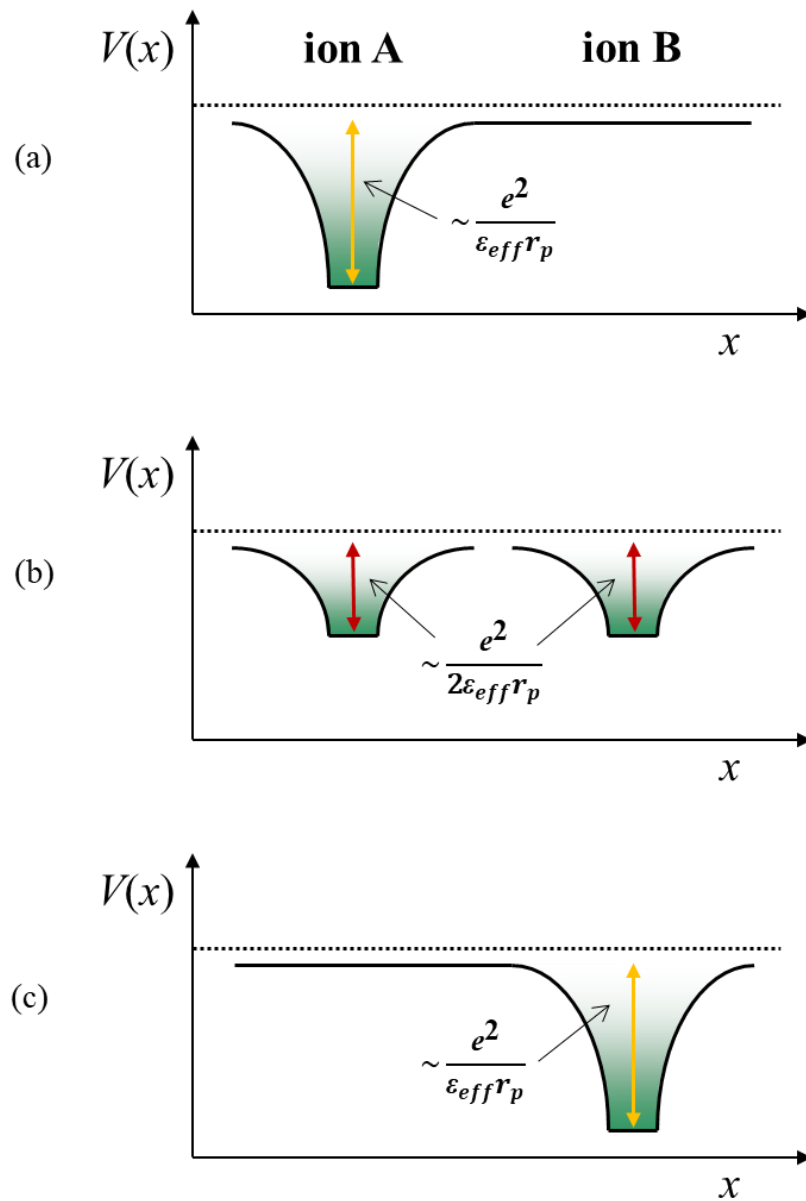
Energija cijelog procesa sastoji se od sljedećih članova:

1. energije podizanja razine elektrona na ionu A: $(1/2)[e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}r_p)]$
2. polarizacijske energije oslobođene s položaja iona A:
 $(1/8 - 1/2)[e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}r_p)] = - (3/8)[e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}r_p)]$
3. energije potrebne da se stvori potencijalna jama na ionu B: $(1/8)[e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}r_p]$

Zbrajanjem navedenih članova dobiva se izraz za aktivacijsku energiju skoka polarona (engl. *polaron hopping energy*), W_H :

$$W_H = (1/4)[e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}r_p)] = E_P / 2 \quad (10)$$

Dakle, aktivacijska energija skoka polarona, W_H , jednaka je polovini energije vezanja polarona, E_P .



Slika 10. Prikaz gibanja malog polarona: (a) elektron se nalazi u potencijalnoj jami uz ion A, (b) slučajni događaj u kojem elektron može prijeći na ion B i (c) elektron se nalazi u potencijalnoj jami uz ion B.

Ovdje valja naglasiti da jednačba (10) vrijedi samo kada je udaljenost između iona prijelaznih metala velika odnosno njihova koncentracija mala. Međutim, kada je koncentracija iona velika, smanjena je i njihova međusobna udaljenost te dolazi do preklapanja dva polarizacijska oblaka. U tom slučaju, aktivacijska energija skoka polarona, W_H , ovisi i o udaljenosti između iona, R , te iznosi:

$$W_H = (1/4)(e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}r_p))(1/r_p - 1/R) \quad (11)$$

Nadalje, u strukturno neuređenim sustavima, kao što je staklo, mjesta u kristalnoj rešetci nisu ekvivalentna pa se aktivacijskoj energiji skoka polarona mora pridružiti energija neuređenosti (engl. *disorder energy*), W_D , koja proizlazi iz energijske razlike između susjednih mjesta. Određivanje energije neuređenosti temelji se na Miller–Abrahamsovoj teoriji⁴⁸ za vodljivost dopiranih poluvodiča. Računa se kao termički aktivirana energija za slučajnu raspodjelu dopanda u poluvodiču široke vrpce i iznosi:

$$W_D = (e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_s R))K \quad (12)$$

gdje je e naboj elektrona, ϵ_s statička relativna permitivnost tvari, R prosječna udaljenost između iona prijelaznog metala i K je konstanta vrijednosti $\sim 0,3$ koju su odredili A. Miller i E. Abrahams.⁴⁸

Time je ukupna aktivacijska energija gibanja polarona u staklima jednaka:

$$W = W_H + W_D/2 + (W_D^2 / 16W_H) \quad (13)$$

Stakla koja u svom sastavu imaju okside prijelaznih metala obično pokazuju raspon aktivacijskih energija za skok polarona od 19,3 do 28,9 kJ mol⁻¹, dok su energije neuređenosti obično manje od 9,6 kJ mol⁻¹.⁴⁴ Budući da je energija neuređenosti, W_D , znatno manja od energije skoka polarona, W_H , ukupna aktivacijska energija polarona može se zapisati kao:

$$W \approx W_H + W_D/2 \quad (14)$$

2.2.1.1.3. Vjerojatnost skoka polarona

Vjerojatnost skoka polarona, P , umnožak je vjerojatnosti slučajnog događaja, P_1 , i vjerojatnosti prijelaza do kojeg dođe u trenutku slučajnog događaja, P_2 :

$$P = P_1P_2 \quad (15)$$

U trenutku slučajnog događaja, dva su moguća slučaja (procesa) za vjerojatnost prijelaza elektrona, P_2 :

1. *Adijabatski proces* u kojem elektron može pratiti vibracije rešetke. U ovom procesu je vrijeme trajanja slučajnog događaja dugačko u usporedbi s vremenom prijelaza elektrona na susjedno mjesto. S time je vjerojatnost skoka elektrona u trenutku slučajnog događaja velika, odnosno $P_2 = 1$.

$$P = v_{\text{ph}} \exp(-W/k_{\text{B}}T) \quad (16)$$

gdje je v_{ph} frekvencija fonona.

2. *Neadijabatski proces* u kojem je vrijeme trajanja slučajnog događaja kratko u usporedbi s vremenom prijelaza elektrona na susjedno mjesto. S obzirom na kratko vrijeme slučajnog događaja elektron može propustiti mnogo slučajnih događaja prije nego što skoči i time je vjerojatnost prijelaza elektrona mala, $P_2 \ll 1$.

$$P = v_{\text{ph}} \exp(-W/k_{\text{B}}T) \exp(-2\alpha R) \quad (17)$$

gdje $\exp(-2\alpha R)$ opisuje vjerojatnost tuneliranja elektrona iz potencijalne jame.

Pokretljivost polarona, μ , povezana je s vjerojatnosti skoka polarona relacijom:

$$\mu = (eR^2 / k_{\text{B}}T)P \quad (18)$$

gdje je R prosječna udaljenost između iona prijelaznog metala, a ostali simboli imaju prethodno definirana značenja.

2.2.1.2. Mottova jednadžba za električnu provodnost

Na temelju teorije difuzije, N. F. Mott je predložio jednadžbu kojom se opisuje temperaturna ovisnost istosmjernje provodnosti, σ_{DC} , (engl. *direct current*, DC) u staklima koja sadrže okside prijelaznih metala⁴⁹:

$$\sigma_{\text{DC}} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{W}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (19)$$

gdje je σ_0 predeksponencijski faktor, k_B Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura i W aktivacijska energija istosmjerne provodnosti. Predeksponencijski faktor σ_0 je pak definiran relacijom:

$$\sigma_0 = \left[\frac{C(1-C)v_0 e^2 N R^2}{k_B} \right] \exp(-2\alpha R) \quad (20)$$

gdje je C udio iona prijelaznog metala u nižem oksidacijskom stanju, v_0 frekvencija fonona, e naboj elektrona, N broj iona prijelaznog metala po jedinici volumena, R prosječna udaljenost između iona prijelaznih metala ($R = N^{-1/3}$), α brzina raspada valne funkcije, a ostali simboli imaju već prije definirana značenja. Ovdje treba naglasiti da se u slučaju neadijabatskog procesa umjesto frekvencije fonona ($v_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$), uzima frekvencija elektrona koja ima veću vrijednost $v_{el} \approx h/mR^2 \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Faktor $\exp(-2\alpha R)$ opisuje preklapanje valnih funkcija susjednih mjesta preskoka polarona (engl. *neighbouring hopping sites*) i ukazuje na adijabatski ili neadijabatski proces. U adijabatskom je procesu član $\exp(-2\alpha R) \approx 1$, dok je u neadijabatskom procesu $\exp(-2\alpha R) < 1$. Dakle, određivanjem tunelirajućeg faktora α iz predeksponencijskog faktora, σ_0 , moguće je potvrditi adijabatski ili neadijabatski mehanizam vodljivosti.

2.2.1.3. Temperaturna ovisnost električne provodnosti

Mehanizam polaronske vodljivosti ovisan je o temperaturi, te je prema Mottovom modelu moguće razlikovati tri temperaturna područja: 1. $T > \theta_D/2$; 2. $T = \theta_D/2$ i 3. $T < \theta_D/4$, gdje je θ_D Debyeova temperatura definirana relacijom:

$$k_B \theta_D = h v_0 \quad (21)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta i v_0 Debyeova frekvencija. Debyeova frekvencija za adijabatski slučaj iznosi $v_0 \approx v_{el} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, odnosno za neadijabatski $v_0 \ll v_{el} \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

U temperaturnom području $T > \theta_D/2$, mehanizam vodljivosti opisuje se preskocima malog polarona potpomognutim optičkim modovima fonona kao što je opisano u 2.2.1.1. U ovom procesu do skoka elektrona dolazi između najbližih susjednih iona te je aktivacijska energija vodljivosti, W , konstantna i jednaka zbroju energije skoka polarona, W_H , i polovici energije neuređenosti, W_D . U području $T = \theta_D/2$, optički fononi se „zamrznū“ i ne dolazi do jake

interakcije elektrona i rešetke te energija skoka polarona, W_H , postaje jednaka nuli. U ovom slučaju mehanizam fononski potpomognutog skoka elektrona više ne vrijedi. U nisko-temperaturnom području, $T < \theta_D/4$, mehanizam vodljivosti opisuje se skokom različitog dosega (engl. *variable range hopping, VRH*) što znači da najvjerojatniji skok nije između najbližih susjednih iona već između udaljenijih iona gdje je energijska razlika mala. U ovom području, energija skoka polarona, W_H , jednaka je nuli, a prijelaz elektrona potpomognut je termički aktiviranim akustičkim fononom. Raspodjela energija određena je prosječnom energijom nereda, W_D , te je ukupna aktivacijska energija gibanja polarona jednaka $W_D/2$ i mijenja se s temperaturom.

2.2.2. Polaronska vodljivost u vanadatno-fosfatnim staklima

Polaronska vodljivost u staklima prvi put je otkrivena upravo na binarnom vanadatno-fosfatnom sustavu te on pripada najistraženijoj obitelji polaronski vodljivih oksidnih stakala. E. P. Denton i sur.⁵⁰ istraživali su staklotvorna svojstva V_2O_5 i oksida poput P_2O_5 i TeO_2 , te su pokazali da dobivena stakla pokazuju poluvodička svojstva. Kasnije su studije pokazale da oksidna stakla koja sadrže druge okside prijelaznih metala poput WO_3 , MoO_3 i Fe_2O_3 također pokazuju polaronsku vodljivost. Međutim, stakla koja sadrže V_2O_5 imaju najveću polaronsku vodljivost među oksidnim staklima, koja doseže vrijednosti čak do $\sim 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na sobnoj temperaturi. Prema klasičnom poimanju mehanizma polaronske vodljivosti, ona ovisi o ukupnoj količini oksida prijelaznog metala i udjelu iona prijelaznog metala u različitim oksidacijskim stanjima. Raznolika oksidacijska stanja iona pak proizlaze iz redoks reakcije između iona prijelaznih metala i iona kisika u talini, pa njihov omjer ovisi o parametrima pripreme stakla što je objašnjeno u poglavlju 2.1.3. Međutim, najnovija istraživanja pokazala su da polaronska vodljivost u fosfatnim staklima koja sadrže WO_3 i MoO_3 nije ovisna o parametrima poput količine ovih oksida i udjela reduciranih iona prijelaznih metala. Umjesto toga, ključni čimbenik koji upravlja polaronskim prijenosom u ovim materijalima je struktura mreže, tj. način na koji se jedinice volframa i molibdena povezuju. Ako ove jedinice formiraju lance, polaronski prijenos je olakšan, dok njihova trodimenzijska povezanost, koja je nužno praćena smanjenjem broja fleksibilnih terminalnih kisikovih veza, rezultira otežanim transportom polarona zbog rigidnosti strukture. Snažan utjecaj strukturne mreže na prijenos polarona bilježi se i u vanadatno-fosfatnim staklima. Konkretno, pokazano je da promjena udjela reduciranih vanadijevih iona, V^{4+}/V_{uk} , pri konstantnoj ukupnoj količini vanadijevog

oksida u binarnim vanadatno-fosfatnim staklima, dovodi do maksimuma polaronske vodljivosti pri $V^{4+}/V_{uk} = 0,1 - 0,2$.^{43,51} Ove vrijednosti su znatno niže od očekivanih prema jednostavnom modelu preskoka polarona u kojem svi ioni vanadija jednako sudjeluju u transportu ($V^{4+}/V_{uk} = 0,5$) što ukazuje na važnu ulogu strukture.

Iako je provedeno mnogo istraživanja, zbog kompleksne strukture, transport u vanadatno-fosfatnim staklima još uvijek nije potpuno razjašnjen, a istraživanja ternarnih sustava u kojima dolazi do postupne zamjene vanadija drugim ionima prijelaznih metala jako su rijetka. Štoviše, učinak miješanih iona prijelaznih metala na polaronsku vodljivost u oksidnim staklima malo je istražen, stoga istraživanja u okviru ove disertacije predstavljaju važan iskorak u razumijevanju transportnih svojstava ovih materijala.

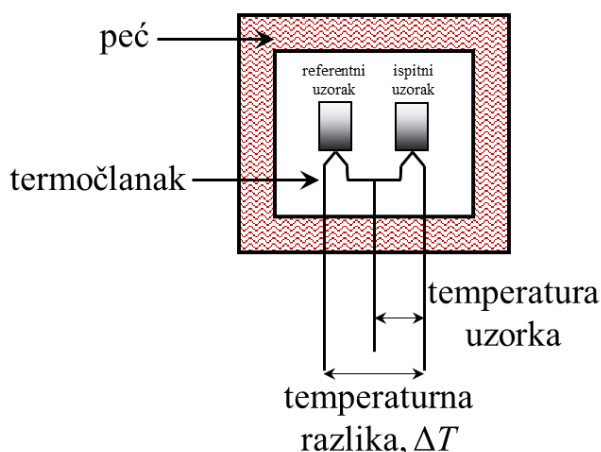
2.3. Instrumentne metode – teorijska osnovica

2.3.1. Diferencijalna termička analiza (DTA)

Diferencijalna (razlikovna) termička analiza, DTA, (engl. *differential thermal analysis*) je termoanalitička tehnika u kojoj se proučavani materijal i referentni uzorak podvrgavaju identičnom termičkom ciklusu tj. istom programu hlađenja ili grijanja te se prati temperaturna razlika između njih.^{52,53} Metoda je slična diferencijalnoj (razlikovnoj) pretražnoj kalorimetriji, DSC, (engl. *differential scanning calorimetry*) i intenzivno se koristi za istraživanje termičkog ponašanja stakala budući da daje informacije o termičkim događajima koji se događaju u staklu kao što su temperatura staklastog prijelaza, temperatura kristalizacije i temperatura taljenja.

U DTA instrumentu, **slika 11**, ispitivani i referentni uzorak stavljaju se u zasebne posude i zagrijavaju ili hlade kontroliranom brzinom, u jednakim uvjetima. Kao referentni materijal najčešće se koristi Al_2O_3 i SiC zbog velike stabilnosti u širokom temperaturnom području. Kada počne zagrijavanje u peći, referentni i ispitivani uzorak počinju se zagrijavati s malim kašnjenjem ovisno o njihovom toplinskom kapacitetu, a potom se zagrijavaju u skladu s temperaturom u peći. S obzirom na to da referentni uzorak ne prolazi ni kroz kakve promjene, njegova temperatura uz malo zaostajanje, slijedi temperaturu peći. No, u ispitivanom uzorku dolazi do odstupanja temperature uslijed faznih promjena i/ili reakcija. Kao što se može vidjeti iz sheme na **slici 11**, temperaturna razlika između posude s uzorkom i posude s referentnim uzorkom mjeri se pomoću dva termočlanka, po jedan za svaku posudu. Instrument je opremljen

grijačem za kontrolu temperature obje posude i sustavom za kontrolu temperature za održavanje konstantne brzine grijanja ili hlađenja. Kako se temperatura posude za uzorak i posude s referentnim uzorkom mijenja, razlika u temperaturi između dva termočlanka bilježi se kao funkcija temperature te ona pokazuje dolazi li do egzotermnog ili endotermnog procesa u materijalu.



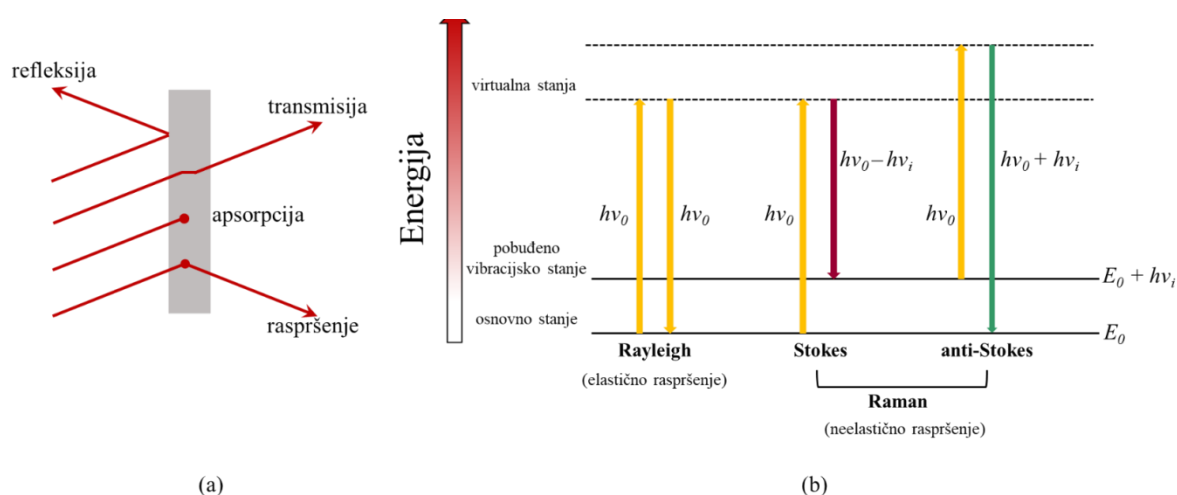
Slika 11. Shematski prikaz ćelije DTA uređaja.

2.3.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je vibracijska spektroskopija koja se temelji na raspršenju elektromagnetskog zračenja zbog međudjelovanja s uzorkom.⁵⁴ Nedestruktivna je metoda i daje informacije o vibracijskim, kemijskim i strukturnim svojstvima plinova, tekućina i krutina, odnosno pomoću nje mogu se identificirati različite funkcionalne skupine i kemijske veze u tvarima. Posebno je korisna za istraživanje amorfnih materijala poput stakla jer omogućava praćenje promjena u strukturnoj mreži stakla (povezanost strukturnih jedinica) s promjenom kemijskog sastava.⁵⁵

Kada elektromagnetsko monokromatsko zračenje ν_0 pada na uzorak (plin, krutinu ili tekućinu) većina zračenja se prenosi kroz sustav bez promjene energije, ali mali dio upadnog zračenja (približno 1 od 10^7 fotona) se rasprši, kao što je prikazano na **slici 12(a)**.⁵⁶ Raspršeno zračenje odgovara $\nu' = \nu_0 \pm \nu_i$. U molekulskim sustavima, energija raspršene svjetlosti nalazi se uglavnom u rasponu koji odgovara prijelazima između vibracijskih, rotacijskih i elektronskih energijskih razina. Ako je raspršenje elastično i upadni fotoni imaju istu energiju kao i raspršeni fotoni, proces se naziva Rayleighovo raspršenje i to je dominantna vrsta raspršenja, odnosno

pobuđena molekula vraća se u isto osnovno vibracijsko stanje i raspršuje svjetlost s istom frekvencijom ν_0 kao izvor pobude, **slika 12(b)**. Ako je raspršenje neelastično (raspršeni fotoni imaju drugačiju energiju od upadnih fotona), proces se naziva Ramanovo raspršenje, a raspršeni fotoni pokazuju pomak u energiji koji se naziva Ramanov pomak.⁵⁷ Drugim riječima, foton frekvencije ν_0 međudjeluje s molekulom koja je u trenutku interakcije u osnovnom vibracijskom stanju. Dio energije fotona prenosi se na Raman-aktivnu vibraciju s frekvencijom ν_i , a rezultirajuća frekvencija raspršene svjetlosti smanjuje se na $\nu_0 - \nu_i$. Ova Ramanova frekvencija naziva se Stokesova frekvencija. A ako je $\nu_0 + \nu_i$, ova Ramanova frekvencija naziva se "anti-Stokes".



Slika 12. Shematski prikaz (a) različitih interakcija elektromagnetskog monokromatskog zračenja s uzorkom i (b) energijskih prijelaza za Rayleighovo i Ramanovo raspršenje.

Stokesovo i anti-Stokesovo raspršenje ovise o promjeni polarizabilnosti molekula u vremenu, pa Ramanov spektar pokazuje samo one vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost.⁶⁰ Polarizabilnost, α , mjera je distorzije elektronske gustoće molekule kada se ona nalazi u vanjskom električnom polju.

Jakost električnog polja, E , mijenja se s vremenom:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (22)$$

gdje je E_0 maksimalna vrijednost električnog polja, a ν_0 frekvencija zračenja.

Vanjsko električno polje, E , uzrokuje pojavu električnog dipolnog momenta, P :

$$P(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (23)$$

gdje je α konstanta proporcionalnosti odnosno, polarizabilnost.

Anizotropno polarizabilne molekule imaju različitu polarizabilnost u različitim smjerovima molekule u odnosu na vanjsko električno polje, što je i uvjet za aktivnost u Ramanovoj spektroskopiji.^{56,57} Dakle, izborno pravilo za rotacijsko Ramanovo raspršenje jest anizotropna polarizabilnost molekule, a pravila za vibracijsko Ramanovo raspršenje, uz anizotropnu polarizabilnost, jest da se ta polarizabilnost mora mijenjati s vibracijama molekule.

Oksidna stakala pokazuju određenu razinu uređenosti kratkog doseg te vibracijska svojstva stakala ovise o vrsti atoma, njihovim položajima i povezanosti, odnosno o osnovnim strukturnim jedinicama prisutnim u njihovoj strukturi. Prisutnost osnovnih strukturnih jedinica, kao što su na primjer tetraedri PO_4 u fosfatnim staklima, određuju strukturne veličine kao što su duljina veza i njihova jačina. Za razliku od kristalnih tvari u kojima vibracije osnovnih jedinica rezultiraju diskretnim vrpčama u Ramanovom spektru, u Ramanovim spektrima amorfni tvari poput stakla, vrpce su difuzne zbog neperiodičnog rasporeda strukturnih jedinica. Zbog toga statistička distribucija vrijednosti strukturnih veličina rezultira širokim vibracijskim vrpčama.

Ramanovi spektrofotometri koriste izvor monokromatskog zračenja koje je usmjereno na uzorak. Zračenje, raspršeno pod nekim kutem (obično pod 90°) vodi se na monokromator, iz kojeg se propušta samo jedna valna duljina. Mjerenjem u području valnih duljina oko valne duljine izvora zračenja, dobiva se spektar. Spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta, koja odgovara valnoj duljini upadnog zračenja (Rayleighovo raspršenje), te skupa vrpce i/ili linija pri većim valnim duljinama (anti-Stokesovo raspršenje) i skupine vrpce i/ili linija pri manjim valnim duljinama (Stokesovo raspršenje) puno manjeg intenziteta. Ove potonje odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule. Energija spektroskopskog prijelaza se određuje razlikom energija iz Stokesove ili anti-Stokesove vrpce i valne duljine upadnog, monokromatskog zračenja. Kako su Stokesove i anti-Stokesove vrpce puno manjeg intenziteta od Rayleighovog raspršenog zračenja, potreban je izvor zračenja velikog intenziteta.⁵⁵⁻⁵⁷

2.3.3. SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) magnetometrija

Magnetometrija je općenito metoda koja se temelji na mjerenju magnetizacije M ili magnetskog momenta m uzorka.⁵⁸ Magnetizacija M homogenog uzorka definira se magnetskim momentom m po jedinici volumena V :

$$\vec{M} = \vec{m}/V \quad (24)$$

gdje simboli imaju već definirana značenja.

Budući da su magnetizacija i magnetski moment vektorske veličine, magnetometrija često mjeri samo jednu komponentu vektora magnetizacije, poput projekcije M na smjer primijenjenog magnetskog polja.

Ovisno o ponašanju u primijenjenom magnetskom polju, materijali se dijele na dijamagnete, paramagnete, feromagnete i antiferomagnete. Magnetsko svojstvo određeno je magnetskom susceptibilnosti materijala, χ , odnosno sposobnosti materijala da se polarizira pod utjecajem magnetskog polja. Određivanje susceptibilnosti materijala, odnosno određivanje njezine ovisnosti o temperaturi i izvanjskom magnetskom polju važno je za istraživanja magnetskih svojstava materijala. Dijamagneti su materijali koji, kada su izloženi magnetskom polju, pokazuju slabo odbijanje od tog polja, odnosno pokazuju negativne vrijednosti χ , te se ta vrijednost ne mijenja s promjenom temperature. Paramagneti, s druge strane, pokazuju slabo privlačenje prema magnetskom polju jer imaju nesparene elektrone koji su nasumice orijentirani u prostoru. Kada se paramagnetski uzorak postavi u izvanjsko magnetsko polje, magnetski momenti se orijentiraju paralelno sa smjerom magnetskog polja te pokazuju pozitivne vrijednosti χ . S porastom temperature, χ se kod paramagneta smanjuje. Feromagneti su materijali koji imaju snažnu sklonost privlačenju magnetskog polja i mogu zadržati trajni magnetski moment, čak i nakon što se magnetsko polje ukloni. Pokazuju velike vrijednosti χ koje s porastom temperature padaju.⁵⁸ S druge strane, antiferomagneti pokazuju slabo privlačenje prema magnetskom polju i χ su male pozitivne vrijednosti koje s porastom temperature rastu.

Prema Curie-Weissovoj teoriji,⁵⁸ magnetski momenti pojedinačnih atoma u materijalu poravnati su s vanjskim magnetskim poljem, ali također međusobno djeluju kako bi proizveli ukupni magnetski moment. Prema ovom zakonu, magnetska susceptibilnost materijala proporcionalna je inverznoj vrijednosti temperature umanjenoj za konstantu koja se naziva Weissova temperatura (θ). Weissova temperatura je mjera prosječne jakosti i orijentacije

pojedinačnih magnetskih momenata atoma u materijalu. Ako je Weissova temperatura pozitivna, materijal će pokazivati paramagnetsko ponašanje, a ako je negativna, materijal će pokazivati dijamagnetsko ponašanje. Na visokim temperaturama termička energija remeti poravnanje magnetskih momenata i smanjuje ukupni magnetski moment, što dovodi do smanjenja magnetske osjetljivosti. Međutim, na temperaturama ispod određene kritične temperature, dominiraju interakcije između magnetskih momenata što rezultira povećanjem magnetske osjetljivosti s padom temperature. Dakle, paramagnetizam Curievog tipa ima posebnu temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti:

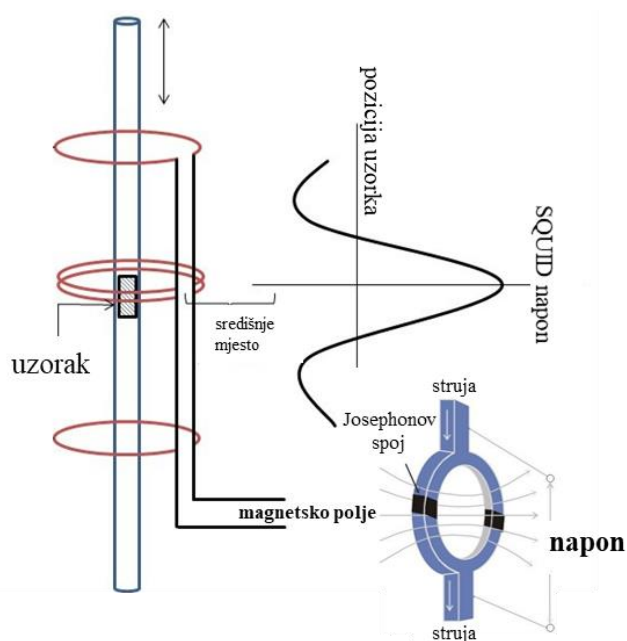
$$\chi(T) = C/(T - \theta) \quad (25)$$

gdje je C Curieova konstanta specifična za materijal.

Curie-Weissov zakon je pojednostavljeni model i ne uzima u obzir složenije učinke kao što su magnetske interakcije između atoma ili prisutnost kristalnih defekata. Međutim, omogućava razumijevanje ponašanja paramagnetskih materijala pri visokim temperaturama. Ferro- i antiferomagnetski materijali ne prate jednostavan Curie-Weissov zakon. Naime, pri niskim temperaturama dolazi do spontane interakcije između magnetskih momenata (spinova) nesparenih elektrona, što rezultira magnetskim uređenjem. Feromagnetski materijali pokazuju visoku vrijednost magnetske susceptibilnosti pri niskim temperaturama, koja brzo opada s porastom temperature. Kada temperatura prijeđe određenu vrijednost (feromagnetsku Curieovu temperaturu, T_C) materijal više nije feromagnetan već postaje paramagnetan i slijedi Curie-Weissov zakon.

Kompleksno magnetsko ponašanje materijala može se precizno mjeriti pomoću SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) instrumenta, koji omogućava izuzetno osjetljivo mjerenje i pri niskim temperaturama. SQUID je vrlo osjetljiv uređaj koji se koristi za mjerenje izuzetno slabih magnetskih polja s osjetljivošću reda veličine femtotesla (10^{-15} T).⁵⁹ SQUID se temelji na principu supravodljivosti, što je svojstvo potpunog odsustva električnog otpora pri vrlo niskim temperaturama. Sastoji se od supravodljive petlje koju prekidaju dvije slabe veze, koje su izrađene od tankog sloja nesupravodljivog metala ili izolacijskog materijala, **slika 13**.⁵⁹ Slabe veze djeluju kao Josephsonovi spojevi, koji su sićušni uređaji koji omogućavaju protok struje između dvije supravodljive elektrode odvojene tankom izolacijskom barijerom. SQUID radi na temelju Josephsonovog efekta* tj. kvantno-mehaničkog tuneliranja

Cooperovih parova** (parova elektrona) preko Josephsonovih spojeva. Kada se vanjsko magnetsko polje primijeni na SQUID, ono uzrokuje fazni pomak u Josephsonovim spojevima, što rezultira promjenom struje koja teče kroz supravodljivu petlju. Ova promjena struje uzrokuje promjenu napona na dva Josephsonova spoja, što zauzvrat proizvodi mjerljivi izlazni napon.⁵⁹ Mjerenjem ovog izlaznog napona može se točno odrediti magnetsko polje.



Slika 13. Shematski prikaz SQUID uređaja.

*Josephsonov učinak: električna struja teče između dva supravodiča čak i onda kada se između njih nalazi tanki sloj izolatora ili materijala koji nije supravodljiv. Takav spoj tankog izolatora i dva supravodiča naziva se Josephsonov spoj. Struja preko izolatora prelazi pomoću tuneliranja, a to je pojava da čestica svlada prepreku, u ovome slučaju izolator, i onda kada to ne predviđaju zakoni klasične fizike.

**Elektroni koji imaju suprotne momente i spinove (vlastite kutne količine gibanja) gibaju se u parovima koji se nazivaju Cooperovi parovi. Cooperovi parovi su parovi elektrona koji se kreću zajedno u kristalnoj rešetki supravodiča pri niskim temperaturama i nemaju gubitak energije pri gibanju kroz kristalnu rešetku.

Mjerenjem magnetske osjetljivosti materijala kao funkcije temperature i primijenjenog magnetskog polja, SQUID može pružiti informacije o elektronskoj strukturi i interakcijama iona u materijalu.⁶⁰

Za stakla koja sadrže okside prijelaznih metala poput V_2O_5 , WO_3 i MoO_3 SQUID predstavlja izuzetno koristan instrument jer omogućuje precizno određivanje udjela iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju. To je moguće zbog magnetskog momenta jednog nesporenog elektrona na svakom ionu, npr. V^{4+} , W^{5+} , Mo^{5+} dok su ioni V^{5+} odnosno W^{6+} i Mo^{6+} dijamagnetični zbog popunjenih orbitala. Udio iona prijelaznog metala u različitim oksidacijskim stanjima u staklima određuje se iz temperaturne ovisnosti magnetizacije, mjerene u određenom temperaturnom rasponu u konstantnom magnetskom polju. Čak i vrlo male količine paramagnetskih iona metala u staklima moguće je precizno odrediti zbog jedinstvene osjetljivosti SQUID magnetometra. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti $\chi(T)$ (masena magnetizacija \vec{M} podijeljena s magnetskim poljem) vrlo je dobro prilagođena Curie-Weissovom zakonu⁶⁴:

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S(S+1)P}{3Mk_B T} + \chi_D \quad (26)$$

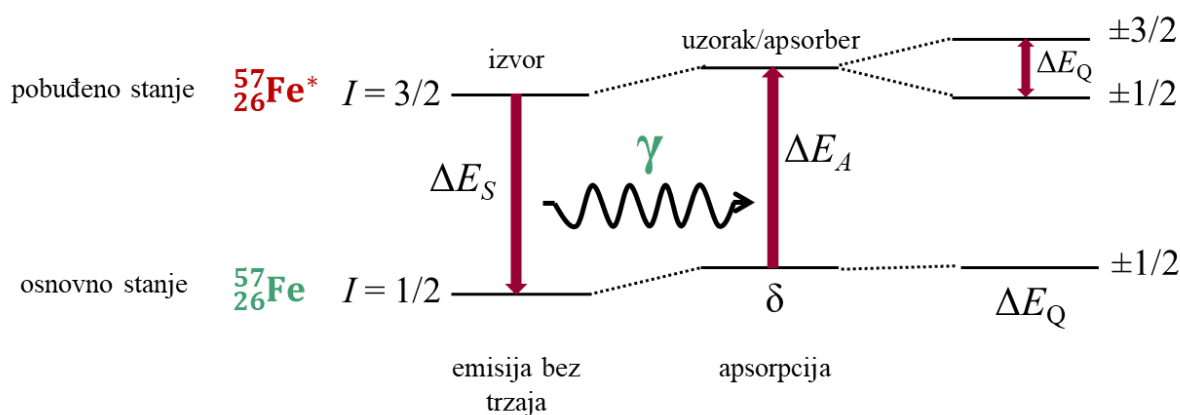
gdje je N_A Avogadrov broj, μ_B Bohrov magneton, k_B Boltzmannova konstanta, g žiromagnetski faktor čije su vrijednosti preuzete iz literature^{58,59,60}, spin $S = 1/2$ dolazi od jednog elektrona na svakom ionu V^{4+} , W^{5+} , Mo^{5+} i M je molarna masa stakla umanjena za umnožak parametra P i polovice molarne mase atoma kisika koji nedostaje zbog ravnoteže naboja. P je slobodni parametar koji je vrlo pouzdano podešen, a χ_D je aditivna konstanta uključena u opis dijamagnetskog doprinosa stakla. Ovaj model opisuje sustav izoliranih paramagnetskih centara i nema potrebe za uvođenjem interakcije između spinova jer su vrlo rijetki unutar stakla. Udio iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju u ukupnom broju iona prijelaznih metala određuje se dijeljenjem parametra P sa stehiometrijskim udjelom svih iona prijelaznih metala u staklu.

2.3.4. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerova spektroskopija je tehnika koja se temelji na apsorpciji i ponovnoj emisiji γ -zraka, i koristi se za proučavanje kristalne strukture, dinamike rešetke i magnetskih svojstava

te pruža uvid u elektronska i kemijska okruženja oko atomskih jezgri, i naposljetku, udjela iona u različitim oksidacijskim stanjima u materijalima koji sadrže elemente poput željeza, kobalta, nikla, i drugih prijelaznih metala. Tehnika koristi kombinaciju Mössbauerovog efekta i Dopplerovih pomaka za ispitivanje hiperfinskih prijelaza između pobuđenog i osnovnog stanja jezgre atoma.⁶¹⁻⁶³

Mössbauerov efekt je pojava koja uključuje emisiju bez trzaja i apsorpciju γ -zraka atomskih jezgri. Emisija bez trzaja znači da prilikom emisije γ -zraka atomska jezgra ostaje stabilna i ne mijenja svoje stanje kretanja ili oscilacija te se samo energijsko stanje jezgre mijenja. Dakle, kada atomska jezgra prijeđe iz stanja više energije u stanje niže energije, može emitirati γ -zrake, tj. fotone visoke energije. Slično tome, atomska jezgra može apsorbirati γ -zrake i prijeći u stanje više energije. U Mössbauerovom efektu, izvor γ -zraka je radioaktivni izotop u kristalnoj rešetci određenog materijala, koji prelaskom iz pobuđenog u osnovno stanje emitira γ -zrake koje padaju na proučavani uzorak. Emitirane γ -zrake imaju specifičnu energiju koja odgovara razlici energije između pobuđenog i osnovnog stanja jezgre, **slika 14**. Zbog očuvanja momenta, trzaj jezgre koja emitira obično se prenosi na rešetku, uzrokujući njezino vibriranje. Kada energija emitiranih γ -zraka odgovara energiji nuklearnog prijelaza, trzaj jezgre koja emitira može biti potpuno ili gotovo potpuno apsorbiran od strane rešetke. To se događa jer vibracije rešetke uzrokuju Dopplerov pomak u energiji γ -zraka koje „vide“ ciljane/proučavane jezgre. Ako Dopplerov pomak kompenzira energetska razliku između emitirane γ -zraka i razine energije ciljane jezgre, tada se trzaj može učinkovito eliminirati. Ova apsorpcija ili emisija γ -zraka bez trzaja omogućuje precizno usklađivanje energije između jezgri izvora i uzorka, što dovodi do oštrijih spektralnih linija i bolje rezolucije u Mössbauerovoj spektroskopiji.



Slika 14. Shematski prikaz Mössbauerovog efekta.

Ključni principi Mössbauerovog efekta su:

1) nuklearna rezonancija koja se događa kada energija γ -zraka koje jezgra emitira ili apsorbira odgovara razlici energije između dva nuklearna stanja,

2) emisija bez trzaja: budući da je energija γ -zraka velika, ona daje trzaj jezgri dok se emitira ili apsorbira. Međutim, u određenim okolnostima, trzaj se može učinkovito eliminirati, što rezultira onim što je poznato kao "emisija bez trzaja",

3) izomerni pomak: Mössbauerov efekt može se koristiti za mjerenje razlike između dva nuklearna stanja, što je povezano s magnetskim i elektronskim okruženjem jezgre u čvrstom materijalu. Ova razlika očituje se kao pomak u energiji γ -zraka, poznat kao izomerni pomak koji je jednak: $\delta = \Delta E_A - \Delta E_S$, gdje je ΔE_A razlika u energiji izvora prilikom emisije, a ΔE_S je razlika u energiji uzorka prilikom apsorpcije γ -zraka,

4) Dopplerov efekt: kada se izvor γ -zraka kreće u odnosu na promatrani uzorak, frekvencija i energija γ -zraka će se pomaknuti zbog Dopplerovog efekta.

Dakle, Mössbauerova spektroskopija uključuje nuklearne prijelaze koji su rezultat apsorpcije γ -zraka u uzorku. Ovaj prijelaz karakterizira promjena kvantnog broja nuklearnog spina, I . Uvjeti za apsorpciju ovise o gustoći elektrona oko jezgre, a broj dobivenih signala u spektru povezan je sa simetrijom spoja. Kao rezultat toga, mogu se dobiti strukturne informacije. Kada izvorna jezgra emitira γ -zrake, one se raspadaju u osnovno stanje. Energije emitiranih γ -zraka, E_γ , imaju raspon od 10 do 100 keV i dane su jednadžbom:

$$E_\gamma = E_r + D - R \quad (27)$$

gdje je E_r razlika u energiji između pobuđenog i osnovnog stanja jezgre izvora, D , Dopplerov pomak koji nastaje zbog prijelaznog gibanja jezgre, a R je energija trzaja jezgre. Energija trzaja općenito je 10^{-2} do 10^{-3} eV i dana je jednadžbom $R = E_\gamma^2 / 2mc^2$ gdje je m masa jezgre, a c je brzina svjetlosti.

Mössbauerova tehnika najčešće se koristi za istraživanje materijala koji sadrže željezo. Da bi se odredilo oksidacijsko stanje željeza pomoću Mössbauerove spektroskopije, određuje se nekoliko parametara:

- i) Izomerni pomak, δ , koji je osjetljiv na elektronsku strukturu i oksidacijsko stanje iona željeza. Različita oksidacijska stanja željeza rezultiraju različitim

vrijednostima izomernog pomaka. Na primjer, Fe(0) obično pokazuje manji izomerni pomak, dok Fe(+III) pokazuje veći izomerni pomak.

- ii) Kvadrupolno cijepanje, ΔE_Q , proizlazi iz interakcije između gradijenta električnog polja na jezgri željeza i električnog kvadrupolnog momenta nuklearnog prijelaza. Pruža informacije o lokalnoj simetriji oko iona željeza i može razlikovati različita oksidacijska stanja. Fe(+II) i Fe(+III) općenito pokazuju različite vrijednosti kvadrupolnog cijepanja.
- iii) Magnetsko hiperfino cijepanje, Δ_m , ioni željeza u različitim oksidacijskim stanjima mogu imati različite magnetske momente, što rezultira magnetskim hiperfinim cijepanjem. Prisutnost ili odsutnost magnetskog hiperfinog cijepanja u Mössbauerovom spektru može ukazivati na prisutnost paramagnetskih ili feromagnetskih vrsta željeza.

Analizom ovih parametara moguće je odrediti relativne udjele različitih oksidacijskih stanja željeza u uzorku te se mogu napraviti usporedbe s referentnim spektrima poznatih oksidacijskih stanja željeza kako bi se pomoglo u identifikaciji.

2.3.5. Impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija (IS) je nedestruktivna metoda koja se koristi za karakterizaciju električnih i dielektričnih svojstava materijala. Ovom metodom moguće je istražiti dinamiku vezanih ili pokretljivih nositelja naboja, iona i/ili elektrona, u homogenom jednofaznom materijalu, ali i na granicama različitih faza poput materijal-elektroda, amorfna-kristalna faza ili različitih kristalnih faza u materijalu.⁶⁴

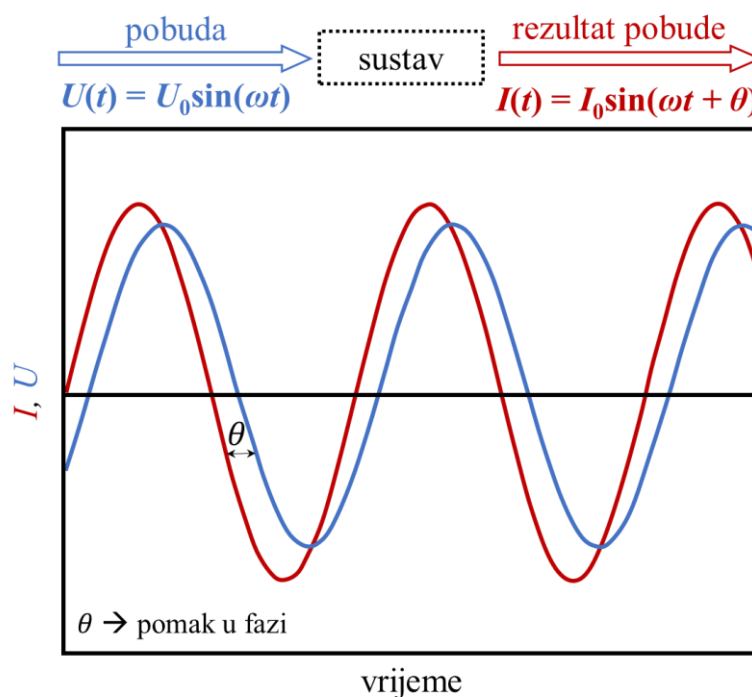
Mjerenja impedancijskom spektroskopijom mogu se u izvoditi u vakuumu, inertnoj (dušik, argon) ili oksidirajućoj atmosferi te pri različitim temperaturama. Sam uzorak je obično u obliku diska ili pravokutnog paralelepipeda, smješten u ćeliji s dvije identične elektrode spojene na uzorak. Osnovni princip mjerenja jest pobuda uzorka izmjeničnim naponom, $U(t)$, određene frekvencije te mjerenje faznog pomaka i amplitude resultantne struje $I(t)$, na toj frekvenciji, **slika 15**. Mijenjanjem pobudne frekvencije dobiva se impedancija sustava u širokom frekvencijskom području, odnosno impedancijski spektar.

Matematički se primijenjeni napon, $U(t)$, i resultantna struja, $I(t)$, izražavaju sljedećim jednadžbama:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (28)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (29)$$

gdje je U_0 maksimalna vrijednost napona, I_0 maksimalna vrijednost struje, ω kutna frekvencija ($\omega = 2\pi f$), t vrijeme, a θ fazna razlika između napona i struje.



Slika 15. Prikaz primijenjenog napona, $U(t)$, i rezultantne struje, $I(t)$, koji se koriste za računanje kompleksne impedancije, Z^* .

Prema Ohmovom zakonu električna impedancija definira se kao omjer primijenjenog napona i rezultantne struje:

$$Z^* = U(t)/I(t) \quad (30)$$

Zbog razlike u fazi između primijenjenog napona i rezultantne struje impedancija je kompleksna veličina koja se može izraziti preko polarnih ili pravokutnih koordinata:

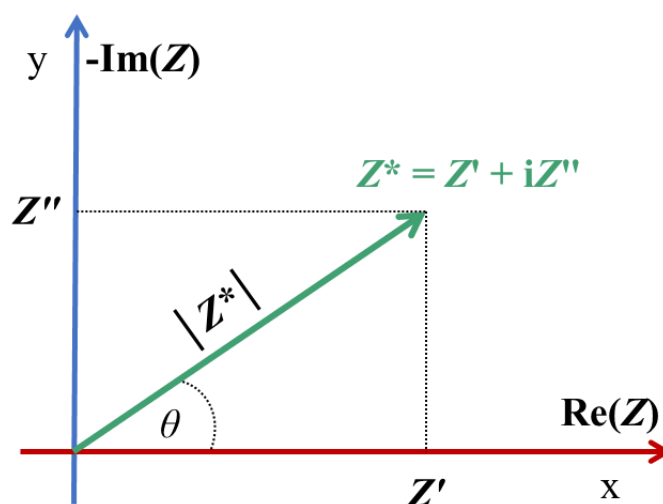
$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp(i\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (31)$$

gdje je $|Z^*(\omega)| = U_0(\omega)/I_0(\omega)$ iznos (modul) impedancije, $Z'(\omega)$ realna komponenta i $Z''(\omega)$ imaginarna komponenta impedancije.

U desnom pravokutnom koordinatnom sustavu, iznos i smjer planarnog vektora Z je određen točkom z te se može izraziti kao zbroj vektora okomitih komponentata Z' i Z'' duž koordinatnih osi, odnosno kompleksnim brojem:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (32)$$

gdje i predstavlja rotaciju za $\pi/2$ suprotno od smjera kazaljke na satu u odnosu na os x , **slika 16.**



Slika 16. Prikaz impedancije, Z^* , kao planarnog vektora u pravokutnom koordinatnom sustavu.

Pravokutne i polarne koordinate impedancije međusobno su povezane preko Eulerove relacije:

$$\exp(i\theta) = \cos\theta + i\sin\theta \quad (33)$$

što znači da su koordinate impedancije u pravokutnim koordinacijama:

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z^*| \cos\theta \quad (34)$$

$$\operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z^*| \sin\theta \quad (35)$$

Fazni kut impedancije je:

$$\tan\theta = Z''/Z' \quad (36)$$

A magnituda impedancije definira se kao:

$$|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (37)$$

2.3.5.1. Kompleksne veličine povezane s impedancijom

Iz kompleksne impedancije mogu se izvesti različite kompleksne veličine (imitancije) koje opisuju električna i dielektrična svojstva materijala te koje su međusobno povezane matematičkim jednadžbama:

1) kompleksna električna admitancija, Y^* , definirana je kao recipročna kompleksna impedancija, Z^* :

$$Y^* = (Z^*)^{-1} = Y' + iY'' \quad (38)$$

gdje je Y' realna, a Y'' imaginarna komponenta admitancije.

2) kompleksni električni modul, M^* , povezan je s kompleksnom impedancijom preko relacija:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (39)$$

$$C_0 = \epsilon_0 S/d \quad (40)$$

gdje je C_0 kapacitet prazne ćelije u vakuumu s površinom elektroda, S , i razmakom između elektroda, d , ϵ_0 je konstanta dielektrične permitivnosti vakuuma koja iznosi $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, a ω je kutna frekvencija ($2\pi f$). M' je realna, a M'' imaginarna komponenta električnog modula.

3) kompleksna dielektrična permitivnost, ε^* , koja je izražena kao recipročni kompleksni električni modul, M^* :

$$\varepsilon^* = (M^*)^{-1} = (i\omega C_0 Z^*)^{-1} = Y^* (i\omega C_0)^{-1} = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (41)$$

gdje je ε' realna, a ε'' imaginarna komponenta dielektrične permitivnosti.

Sažeti prikaz povezanosti imitancijskih funkcija prikazan je u **tablici 1**.

Tablica 1. Četiri osnovne imitancijske funkcije i njihove međusobne poveznice.

	Z^*	Y^*	M^*	ε^*
Z^*	Z^*	$(Y^*)^{-1}$	$(i\omega C_0)^{-1} M^*$	$(i\omega C_0 \varepsilon^*)^{-1}$
Y^*	$(Z^*)^{-1}$	Y^*	$i\omega C_0 (M^*)^{-1}$	$i\omega C_0 \varepsilon^*$
M^*	$i\omega C_0 Z^*$	$i\omega C_0 (Y^*)^{-1}$	M^*	$(\varepsilon^*)^{-1}$
ε^*	$(i\omega C_0 Z^*)^{-1}$	$(i\omega C_0)^{-1} Y^*$	$(M^*)^{-1}$	ε^*

Također, iz kompleksne impedancije može se izračunati kompleksna električna provodnost, σ^* , preko sljedeće relacije:

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \cdot \frac{d}{s} = \frac{d}{s} \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) = \sigma' + i\sigma'' \quad (42)$$

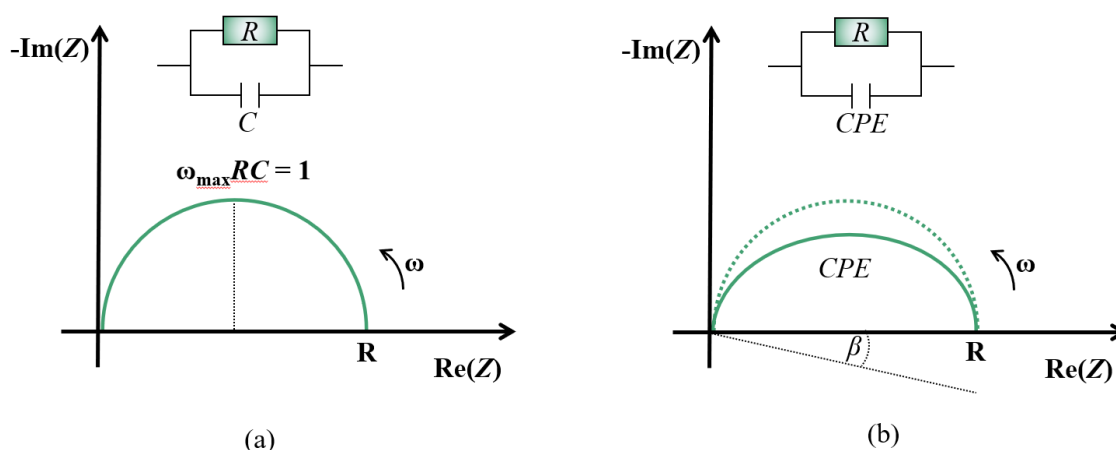
gdje je σ' realna, a σ'' imaginarna komponenta električne provodnosti.

Upravo je kompleksna električna provodnost veličina koja se najčešće analizira u istraživanjima električnih svojstava materijala te je u okviru ove disertacije detaljno istražena njezina ovisnost o frekvenciji i temperaturi za sva pripremljena stakla.

2.3.5.2. Spektri kompleksne impedancije i modeliranje ekvivalentnim krugom

Uobičajeni prikaz kompleksne impedancije temelji se na kompleksnoj ravnini u kojem se realna komponenta impedancije prikazuje na osi x , a imaginarna na osi y . Ovakva impedancijska kompleksna ravnina naziva se Nyquistov dijagram. Budući da imaginarna komponenta impedancije, Z'' , ima negativnu vrijednost prikazuje se u ravnini $(-Z'')$ vs. Z' .

Na slici 17(a) prikazan je najjednostavniji slučaj u kojem Nyquistov dijagram ima oblik polukružnice sa središtem na osi x .



Slika 17. Prikaz (a) impedancijske kompleksne ravnine pripadajućeg paralelnog RC kruga i (b) impedancijske kompleksne ravnine za paralelni krug R–CPE.

Analiza Nyquistovog dijagrama najčešće se provodi modeliranjem ekvivalentnim krugom u kojem se eksperimentalno dobivena impedancija aproksimira izračunatom impedancijom ekvivalentnog kruga kojeg čine različite kombinacije serijski ili paralelno spojenih pasivnih električnih elemenata poput otpornika (R), kondenzatora (C), zavojnica (L) ili tzv. raspodijeljenih elementa (engl. *distributed element*). Otpornici se suprotstavljaju protoku struje te je impedancija otpornika realna i ne ovisi o frekvenciji, što znači da se iz otpora otpornika može odrediti istosmjerna DC (engl. *direct current*) provodnost. Nasuprot tome, idealni kondenzator pohranjuje električnu energiju, te je kapacitet kondenzatora povezan s prostornom polarizacijom naboja u materijalu. Impedancija kondenzatora je, stoga, imaginarna veličina i mijenja se s frekvencijom te se definira kao $Z_C = (i\omega C)^{-1}$, gdje je C kapacitet pločastog kondenzatora. Posljedično, C je definiran kao $\epsilon_r \epsilon_0 S/d$ gdje je ϵ_r relativna permitivnost materijala, a ostali simboli imaju prethodno definirano značenje.

Ekvivalentni krug koji se koristi pri opisu najjednostavnijeg impedancijskog spektra oblika polukružnice sa središtem na osi x , koji je prikazan na slici 17(a), jest paralelni spoj otpornika, R, i kondenzatora, C. U takvom paralelnom R–C krugu ukupna impedancija, Z^* , je izražena

zbroyem recipročnih otpora elemenata, odnosno otpornika, realnog dijela, Z_R te kondenzatora, imaginarnog dijela, Z_C i iznosi:

$$1/Z^* = 1/Z_R + 1/Z_C \quad (43)$$

a uvrštanjem, impedancija elemenata kruga poprima sljedeći oblik:

$$Z^* = [Z_R / (1 + Z_R^2 (\omega C)^2)] - i [Z_R^2 (\omega C) / (1 + Z_R^2 (\omega C)^2)] \quad (44)$$

U grafičkom opisu, impedancijska polukružnica R-C kruga ima središte na osi x u vrijednosti $R/2$ i nultočke u ishodištu i u točki koja odgovara vrijednosti otpora, R , **slika 17(a)**. Maksimum polukružnice odgovara frekvenciji, ω_{\max} , za koju vrijedi $\omega_{\max} = 1/RC$, odnosno $1/\tau$, gdje je τ karakteristično vrijeme relaksacije. U realnim materijalima, zbog strukturne nehomogenosti i raspodjele relaksacijskih vremena, eksperimentalni impedancijski spektri najčešće nisu pravilne polukružnice, već polukružnice sa središtem ispod osi x i pripadajućim kutom odklona, β , **slika 17(b)**. Posljedično, impedancija se ne može opisati pasivnim elementima strujnog kruga već se umjesto kondenzatora upotrebljava raspodijeljeni element poput elementa konstantne faze, CPE (engl. *constant phase element*).⁶⁹ CPE odlikuju svojstva i otpornika i kondenzatora, a njegova impedancija, Z^*_{CPE} , definira se kao:

$$Z^*_{\text{CPE}} = 1/A(i\omega)^\alpha \quad (45)$$

gdje je A konstanta, α empirijska konstanta, $0 \leq \alpha \leq 1$. Za $\alpha = 1$, CPE djeluje kao idealan kondenzator, a za $\alpha = 0$ kao idealan otpornik. Slijedom navedenog, kada je α približno jednak 1, depresija polukružnice izostaje te veličina A odgovara kapacitetu materijala. Nadalje, kada α ima vrijednosti manje od 1, kapacitet, C , može se izračunati prema jednadžbi⁶⁵:

$$C = A(\omega_{\max})^{\alpha-1} \quad (46)$$

gdje svi simboli imaju već prije definirana značenja.

Treba napomenuti da različiti materijali obično imaju kompliciranije impedancijske spektre koji sadrže „repove“ ili više polukružnica zbog različitih efekata (elektrodna polarizacija) i/ili

heterogenosti uzorka (granice zrna, različite faze kod polikristalni materijala i staklo-keramika) i tada se primjenjuju složeniji ekvivalentni krugovi koji sadrže različite kombinacije navedenih elemenata.

2.3.5.3. Spektri električne provodnosti i svojstvo skaliranja

Električna provodnost, $\sigma^*(\omega)$, je kompleksna veličina određena realnom, $\sigma'(\omega)$, i imaginarnom, $\sigma''(\omega)$, komponentom kao što je to prikazano jednačbom 42.

Realna komponenta, σ' , odražava provodnost materijala uslijed gibanja naboja pod djelovanjem električnog polja, a imaginarna komponenta, σ'' , opisuje sposobnost materijala da pohrani električnu energiju. Rezultati impedancijske spektroskopije uobičajeno se prikazuju spektrima električne provodnosti tj. grafom ovisnosti realnog dijela provodnosti $\sigma'(\omega)$ o frekvenciji. Tipični spektri provodnosti za polaronski vodljiva stakla prikazani su na **slici 18**. Na nižim temperaturama, ovisnost električne provodnosti o frekvenciji može se podijeliti na dva dijela:

1. područje nižih frekvencija gdje je električna provodnost neovisna o frekvenciji, tzv. plateau. Vrijednost električne provodnosti u frekvencijski neovisnom dijelu jednaka je istosmjernoj (DC) provodnosti uzorka, σ_{DC} , i odgovara gibanju nositelja naboja (polarona) kroz dugi doseg i

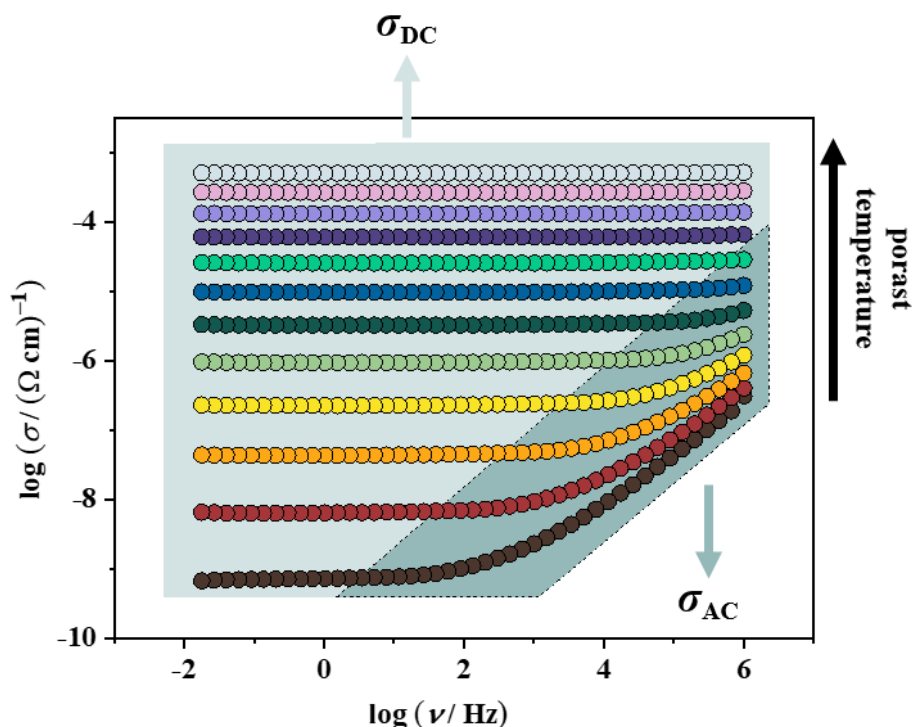
2. područje viših frekvencija gdje električna provodnost raste s povećanjem frekvencije i posljedica je gibanja nositelja naboja kratkog doseg. Frekvencijski-ovisna provodnost naziva se disperzija provodnosti.

Porastom temperature frekvencija na kojoj dolazi do prijelaza između DC provodnosti i disperzije pomiče se prema višim vrijednostima te naposljetku potpuno izlazi iz frekvencijskog područja impedancijske spektroskopije. Stoga spektri provodnosti na najvišim temperaturama pokazuju samo frekvencijski-neovisnu DC provodnost, **slika 18**.

Disperzija električne provodnosti prikazana na spektrima na nižim temperaturama na **slici 18** karakteristična je za različite materijale, bez obzira na njihov sastav, strukturu i svojstva pa se ovakav odgovor materijala na električnu pobudu naziva univerzalni dinamički odziv (engl. *universal dynamic response*, UDR).⁶⁶ UDR se može opisati Jonscherovom jednačbom^{66,67}:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}^n \quad (47)$$

gdje je σ_{DC} vrijednost frekvencijski neovisne DC provodnosti, σ_{AC} frekvencijski ovisna provodnost (područje disperzije), a n eksponencijski član koji se blago mijenja s porastom frekvencije.^{68,69} Upravo zbog promjene eksponencijskog člana, Jonscherova jednadžba samo približno opisuje frekvencijsku ovisnost električne provodnosti te su novija istraživanja usmjerena na razvoj novih modela koji opisuju prijenos nositelja naboja u materijalima, u širokom temperaturnom i frekvencijskom rasponu.⁷⁰⁻⁷⁶



Slika 18. Prikaz ovisnosti električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi za polaronsko staklo sastava $58V_2O_5-42P_2O_5$.

Uz analizu temperaturene ovisnosti DC provodnosti (poglavlje 2.2.1.2.), podaci o mehanizmu prijenosa nositelja naboja, mogu se dobiti postupcima skaliranja frekvencijski ovisne provodnosti. Skaliranje je postupak u kojem se spektri provodnosti, mjereni pri različitim temperaturama, preklapaju primjenom određenih faktora pomaka (skaliranja) za x i y os. Općeniti matematički izraz za postupak skaliranja je:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = f\left(c \frac{\nu}{\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (48)$$

gdje je σ' realna provodnost, ν frekvencija, T temperatura, a C faktor pomaka. Ovisno o postupku skaliranja konstanta C uključuje varijable kao što su temperatura, koncentracija nositelja naboja, dielektrična konstanta, itd. Kao faktor skaliranja y osi tj. osi provodnosti uvijek se koristi istosmjerna provodnost, σ_{DC} , a različiti postupci skaliranja koriste različite faktore skaliranja osi x , ovisno o već spomenutom faktoru C . Najčešće korišteni postupci skaliranja su Summerfieldovo⁷¹ skaliranje koje kao faktor C koristi recipročnu temperaturu, Rolingovo⁷² skaliranje koje uključuje koncentraciju nositelja naboja te Sidebottomovo⁷⁶ skaliranje koje koristi dielektričnu snagu. Ako postupkom skaliranja dolazi do potpunog preklapanja krivulja provodnosti nastaje *master* krivulja provodnosti, (engl. *conductivity master curve*) čime se zadovoljava uvjet vremensko-temperaturnog preklapanja (engl. *time-temperature superposition*, TTS). Uspješnosti postupka skaliranja ili nemogućnost istog daje vrijedne informacije o čimbenicima koji utječu na dinamiku nositelja naboja u proučavanom materijalu. U ovoj doktorskoj disertaciji dinamika polarona sustavno je istražena Summerfieldovim i Sidebottomovim skaliranjem pa su ovi postupci u nastavku detaljnije opisani.

2.3.5.3.1. Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje

Summerfieldovo skaliranje jedno je od najjednostavnijih postupaka skaliranja i opisano je jednadžbom⁷⁶:

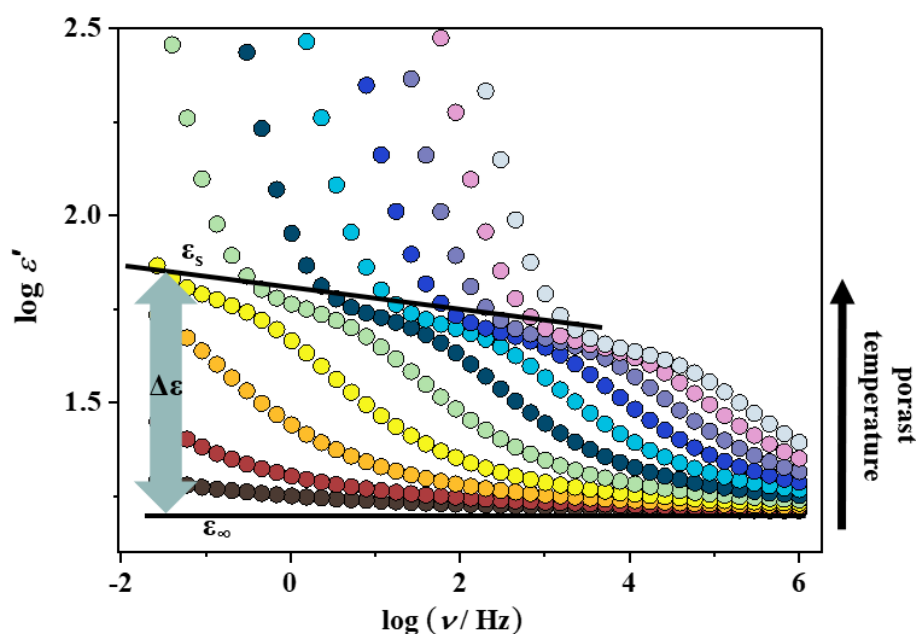
$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = f\left(\frac{\nu}{T\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (49)$$

gdje prema jednadžbi (48), faktor skaliranja osi x , C iznosi $1/T$. Uspješnost Summerfieldovog skaliranja ukazuje na to da promjena temperature utječe samo na dinamiku nositelja naboja, a ne i na mehanizam vodljivosti. Drugim riječima, porast temperature uzrokuje samo ubrzavanje nositelja naboja, a smanjenje njihovo usporavanje. S druge strane, odstupanje od Summerfieldovog skaliranja, bilo da se radi o pomaku spektara po osi x i/ili o različitom obliku frekvencijske ovisnosti provodnosti ukazuje na promjenu mehanizma vodljivosti odnosno na temperaturnu ovisnost koncentracije broja nositelja naboja i/ili mogućih vodljivih puteva u materijalu.^{75,77,78}

Sidebottomovo skaliranje, drugi je način skaliranja koji se smatra univerzalnim jer je pokazano da vrijedi za sve materijale kod kojih ne dolazi do promjene oblika disperzije provodnosti s temperaturom. Matematički izraz za Sidebottomovo skaliranje, gdje prema jednadžbi (48), konstanta C iznosi $\varepsilon_0\Delta\varepsilon$, glasi⁷⁶:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = f\left(\frac{\varepsilon_0\Delta\varepsilon\nu}{\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (50)$$

U jednadžbi (50), ε_0 je permitivnost vakuuma, a $\Delta\varepsilon$ dielektrična snaga materijala određena iz spektra permitivnosti razlikom srednje-frekvencijskog, ε_s , i visoko-frekvencijskog, ε_∞ , plateaua, **slika 19**. Veličina ε_∞ poznatija je kao dielektrična konstanta i posljedica je brzih polarizacijskih procesa u uzorku poput deformacije elektronskih oblaka, a ε_s odgovara polarizacijskim procesima nositelja naboja (iona ili polarona) u odnosu na fiksnu strukturnu mrežu stakla te se naziva statičkom permitivnošću.



Slika 19. Ovisnost realne dielektrične permitivnosti o frekvenciji na različitim temperaturama za polaronsko staklo sastava $58\text{V}_2\text{O}_5\text{-}42\text{P}_2\text{O}_5$.

Dakle, ključna veličina u Sidebottomovom skaliranju je dielektrična snaga, $\Delta\varepsilon$, koja odgovara relaksaciji nositelja naboja te se može izraziti kao⁷⁶:

$$\Delta\varepsilon = \frac{N_V q^2 \xi^2}{12\varepsilon_0 k_B T} \quad (51)$$

gdje je N_V gustoća broja nositelja naboja, q naboj, ξ tipični doseg preskoka nositelja naboja, a ostale veličine imaju prethodno definirana značenja.

Budući da dielektrična snaga uključuje promjenu gustoće broja nositelja naboja (N_V) i promjenu u doseg njihovih preskoka, (ξ) Sidebottomovo skaliranje valjano je u svim slučajevima u kojima ne dolazi do promjene oblika disperzije provodnosti bilo s promjenom temperature ili sastava materijala (stakla). Međutim, određivanje dielektrične snage, $\Delta\varepsilon$, iz eksperimentalnih podataka može biti problematično, posebice u materijalima u kojima različiti polarizacijski efekti ili njihova preklapanja prikrivaju plateau statičke permitivnosti, ε_s . U slučajevima kada je određivanje ε_s iz spektra dielektrične permitivnosti otežano ili potpuno nemoguće, statička permitivnost može se odrediti iz spektara provodnosti prema jednadžbi⁷⁹:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 f_0} \quad (52)$$

gdje je σ_{DC} DC provodnost na određenoj temperaturi, f_0 frekvencija za koju vrijedi $\sigma'(f_0) = 2\sigma_{DC}$ na istoj temperaturi, a ostale veličine imaju prethodno definirana značenja.

Osim skaliranja spektara provodnosti po različitim temperaturama, uspješno konstruirane *master* krivulje provodnosti materijala različitog sastava, npr. serije stakala, mogu se pokušati superponirati na zajedničku super *master*-krivulju provodnosti. Ovim se postupkom stječe uvid u promjene dinamike i mehanizma nositelja naboja s promjenom sastava stakla.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava stakala

U ovoj doktorskoj disertaciji pripravljene su četiri serije vanadatno-fosfatnih stakala: *i*) serija binarnih fosfatnih stakala s V_2O_5 i *ii*) tri serije ternarnih fosfatnih stakala u kojima je V_2O_5 postupno zamijenjen s MoO_3 , WO_3 i Fe_2O_3 :

- 1) $\chi V_2O_5 - (100 - \chi) P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %
- 2) $\chi MoO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 60$ %
- 3) $\chi WO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 67$ %
- 4) $\chi Fe_2O_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 10 - 47$ %

Stakla su pripravljena klasičnom metodom naglog hlađenja taline (engl. *melt quenching*) u Laboratoriju za funkcionalne materijale na Institutu Ruđer Bošković. Početne tvari analitičke čistoće, $NH_4H_2PO_4$, V_2O_5 i $MoO_3/WO_3/Fe_2O_3$, pomiješane su u željenom omjeru u homogenu smjesu. U platinskoj su posudici smjese postepeno zagrijavane do temperature taljenja. Tijekom postepenog zagrijavanja iz smjese je uklonjena voda i ostali plinoviti nusprodukti (NH_3), a ovisno o sastavu, temperature taljenja bile su u rasponu od 900 do 1300 °C, a vrijeme taljenja bilo je 90 min. Talina je potom izlivena u kalup od nehrđajućeg čelika kako bi nastalo staklo u obliku diska. Dobivena stakla su napušтана (engl. *annealing*) 24 h pri 50 °C ispod staklišta i potom polako ohlađena do sobne temperature. Amorfna priroda pripremljenih stakala potvrđena je *difrakcijom rentgenskog zračenja u praškastom uzorku* (engl. *Powder X-ray diffraction*, PXRD), a pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) opremljenom *energijskom disperzivnom spektroskopijom* (engl. *Energy dispersive spectroscopy*, EDS) određen je njihov točan kemijski sastav koji je prikazan u tablicama 2, 3, 4 i 5. Uzorci su označeni prema točnom sastavu tj. množinskom udjelu oksida prijelaznog metala, npr. uzorak sastava $50V_2O_5 - 50P_2O_5$, imenovan je 50V, itd.

Tablica 2. Točan i ciljani (u zagradi) sastav stakala serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$.

staklo	serija 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$	
	točan (ciljani) sastav stakla (% množinskog udjela)	
	V_2O_5	P_2O_5
41V	41,4 (40)	58,6 (60)
50V	49,6 (50)	50,4 (50)
58V	58,4 (60)	41,6 (40)
68V	68,4 (70)	31,6 (30)
78V	78,0 (80)	22,0 (20)
89V	89,2 (90)	10,8 (10)

Tablica 3. Točan i ciljani (u zagradi) sastav stakala serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$.

staklo	serija 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
	točan (ciljani) sastav stakla (% množinskog udjela)		
	MoO_3	V_2O_5	P_2O_5
11Mo	10,6 (10)	48,6 (50)	40,8 (40)
21Mo	21,2 (20)	39,4 (40)	39,4 (40)
31Mo	31,4 (30)	29,2 (30)	39,4 (40)
40Mo	40,3 (40)	19,6 (20)	40,1 (40)
52Mo	52,2 (50)	9,9 (10)	37,9 (40)
60Mo	60,4 (60)	/	39,6 (40)

Tablica 4. Točan i ciljani (u zagradi) sastav stakala serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$.

staklo	serija 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
	točan (ciljani) sastav stakla (% množinskog udjela)		
	WO_3	V_2O_5	P_2O_5
11W	10,8 (10)	47,2 (50)	42,0 (40)
21W	20,8 (20)	37,7 (40)	41,5 (40)
31W	30,7 (30)	28,4 (30)	40,9 (40)
40W	40,3 (40)	17,5 (20)	42,2 (40)
52W	52,4 (50)	8,9 (10)	38,7 (40)
67W	66,9 (60)	/	33,1 (40)

Tablica 5. Točan i ciljani (u zagradi) sastav stakala serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$.

staklo	serija 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
	točan (ciljani) sastav stakla (% množinskog udjela)		
	Fe_2O_3	V_2O_5	P_2O_5
10Fe	9,7 (10)	51,4 (50)	38,9 (40)
18Fe	18,4 (20)	39,3 (40)	42,3 (40)
27Fe	27,0 (30)	28,8 (30)	44,2 (40)
40Fe	40,4 (40)	21,7 (20)	37,9 (40)
47Fe	47,5 (50)	13,0 (10)	39,5 (40)

3.2. Karakterizacija stakala

3.2.1. Određivanje gustoće i molarnog volumena

Gustoća, ρ , stakala određena je pri sobnoj temperaturi Arhimedovom metodom koristeći etanol kao uranjajuću tekućinu. Mjerenja su napravljena na tri komada svakog pripremljenog stakla i izračunata je prosječna gustoća stakla. Molarni volumen, V_M , izračunat je prema relaciji:

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (53)$$

gdje je M prosječna molarna masa stakla.

3.2.2. Termička analiza

Termička svojstva stakla istražena su metodom *diferencijske termičke analize* (DTA) koristeći uređaj Mettler TG 50. Mjerenja je provela dr. sc. Jana Pisk na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu.

Za istraživanje je 30 mg praha stavljeno u otvoreni platinski lončić i zagrijavano brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u čistom kisiku, od sobne temperature do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati su analizirani primjenom softvera Mettler STARe 9.01. Iz DTA krivulja određena su staklišta, T_g , stakala.

3.2.3. Određivanje oksidacijskih stanja iona prijelaznih metala

Za određivanje udjela iona prijelaznih metala u različitim oksidacijskim stanjima u staklima korišten je SQUID magnetometar. Prof. dr. sc. Damir Pajić, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, je proveo ova mjerenja.

Magnetizacija je mjerena u konstantnom magnetskom polju od 0,1 T, od -271 °C do 26 °C. Iz sastava stakla i dobivenih podataka izračunat je udio V^{4+}/V_{uk} , te $(Mo^{5+} + V^{4+})/(Mo_{uk} + V_{uk})$, $(W^{5+} + V^{4+})/(W_{uk} + V_{uk})$.

Udio iona željeza u nižem oksidacijskom stanju u seriji 4 određen je ^{57}Fe Mössbauerovom spektroskopijom. ^{57}Fe Mössbauerovi spektri stakala izmjereni su pri sobnoj temperaturi konvencionalnom metodom konstantne akceleracije u prijenosnom načinu. Kao izvor korišten je ^{57}Co u Rh matrici s aktivnošću 925 MBq, dok je α -Fe služio kao referenca izomernih pomaka. Mösswinn 4.0 je korišten za analizu dobivenih spektara. Mjerenja i analize su napravljene u grupi dr. sc. Shire Kubukia na Kemijskom odsjeku Fakulteta znanosti i inženjerstva u Tokiju, Japan.

3.2.4. Strukturna analiza

Za istraživanje strukture stakala korištena je Ramanova spektroskopija, DXR Thermo Scientific Raman spektrometar, gdje je kao izvor zračenja za pobudu uzorka korišten Nd:YAG laser valne duljine 532 nm i snage 15 mW. Mjerenja su provedena u grupi dr. sc. Ladislava Koudelke, na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Pardubicama, Češka.

Spektri su snimani u području $200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ uz razlučivanje $1,5 \text{ cm}^{-1}$, s integracijskim vremenom od 50 s, a analizirani su u programu *OriginPro 9.0.0.* korištenjem alata *Peak Analyzer*. U ovom programu napravljena je dekonvolucija spektara nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpce Gaussovom funkcijom.

3.2.5. Električna mjerenja

Električna svojstva stakala istraživana su impedancijskom spektroskopijom u Laboratoriju za funkcionalne materijale na Institutu Ruđer Bošković. Sustav za provođenje električnih mjerenja metodom impedancijske spektroskopije sastoji se od analizatora koji mjeri realni i imaginarni dio kompleksne impedancije (Novocontrol Alpha-AN dielektrični spektrometar), ćelije s uzorkom, kriostata i uređaja za kontrolu temperature (Novocontrol Novocool) te računala sa softverskim paketom za kontrolu i analizu podataka (Novocontrol WinDETA 5.65.103).

Za električna mjerenja, uzorci su pripremljeni u obliku diska debljine $\sim 0,73 \text{ mm}$. Zlatne elektrode, promjera 5,4 mm, nanese su na obje strane diskova pomoću magnetrona Sputter

Coater SC7620. Električna svojstva istražena su mjerenjem kompleksne impedancije u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 1 MHz na temperaturama od -90 do 240 °C. Temperatura je kontrolirana s točnošću od $\pm 0,2$ °C. Mjerenja su provedena tako da je pri svakoj temperaturi izmjereno cijelo frekvencijsko područje. Iz dobivene vrijednosti kompleksne impedancije, Z^* , i geometrije uzorka, softverskim programom Novocontrol WinDETA 5.65., izračunate su vrijednosti električne provodnosti, σ^* , te analizirane u programu *OriginPro 9.0.0*. 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 *Zview2*. Modeliranjem su dobivene vrijednosti otpora uzorka na određenoj temperaturi, R , potrebne za izračunavanje vrijednosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} .

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom poglavlju rezultati istraživanja podijeljeni su prema serijama stakala, redom: binarna $V_2O_5-P_2O_5$ stakla, ternarna $MoO_3-V_2O_5-P_2O_5$ i $WO_3-V_2O_5-P_2O_5$ stakla koja su zbog sličnosti prikazana u istom podpoglavlju te $Fe_2O_3-V_2O_5-P_2O_5$ stakla.

4.1. Serija binarnih stakala $V_2O_5-P_2O_5$

4.1.1. Fizikalna i termička svojstva

Vrijednosti gustoće, molarnog volumena, staklišta te vrijednosti gustoće broja iona vanadija prikazane su u **tablici 6**. U svrhu lakšeg praćenja trenda promijena do kojih dolazi postupnom zamjenom P_2O_5 s V_2O_5 , vrijednosti gustoće i staklišta grafički su prikazane na **slici 20**.

Tablica 6. Vrijednosti gustoće (ρ), molarnog volumena (V_M), staklišta (T_g) i gustoće broja iona (N) vanadija za stakla iz serije 1: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

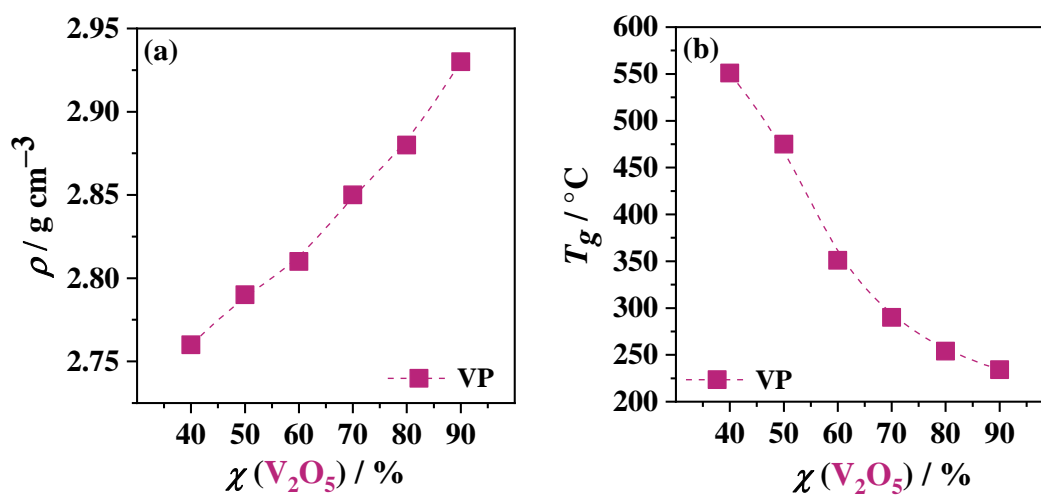
staklo	serija 1: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$			
	ρ g cm ⁻³ ±0,02	V_M cm ³ mol ⁻¹ ±0,03	T_g °C	$N \times 10^{22}$ cm ⁻³
41V	2,76	57,45	551	0,87
50V	2,79	57,98	475	1,03
58V	2,81	58,81	351	1,19
68V	2,85	59,38	290	1,39
78V	2,88	60,10	254	1,56
89V	2,93	60,61	234	1,77

U binarnoj seriji stakala dolazi do porasta gustoće i molarnog volumena s porastom udjela vanadijevog oksida, **tablica 6**. Gustoća stakla linearno raste od 2,76 do 2,93 g cm⁻³, što je povezano sa zamjenom lakših atoma fosfora težim atomima vanadija, **slika 20(a)**. Dobivene vrijednosti gustoće nešto su niže od vrijednosti koje su nedavno objavili Saiko i sur.⁸⁰, koji su također pokazali linearni porast gustoće s povećanjem množinskog udjela V_2O_5 do 90 %. Molarni volumen stakala raste s povećanjem udjela V_2O_5 , što je povezano sa zamjenom manjih atoma fosfora većim atomima vanadija, što rezultira samnjenjem gustoće pakiranja atoma.⁸¹⁻⁸³

Nadalje, porastom udjela V_2O_5 dolazi do porasta gustoće broja iona vanadija. Gustoća broja iona, N , povezana je sa sastavom stakla relacijom:

$$N = \frac{Ax\rho N_A}{M} \quad (54)$$

gdje je A stehiometrijski broj iona nositelja naboja u V_2O_5 (2), χ množinski udio V_2O_5 , ρ gustoća stakla, N_A Avogadrova konstanta i M molarna masa stakla. Očekivano, gustoća broja iona vanadija pokazuje linearni trend kroz cijelo područje sastava ove serije stakala.



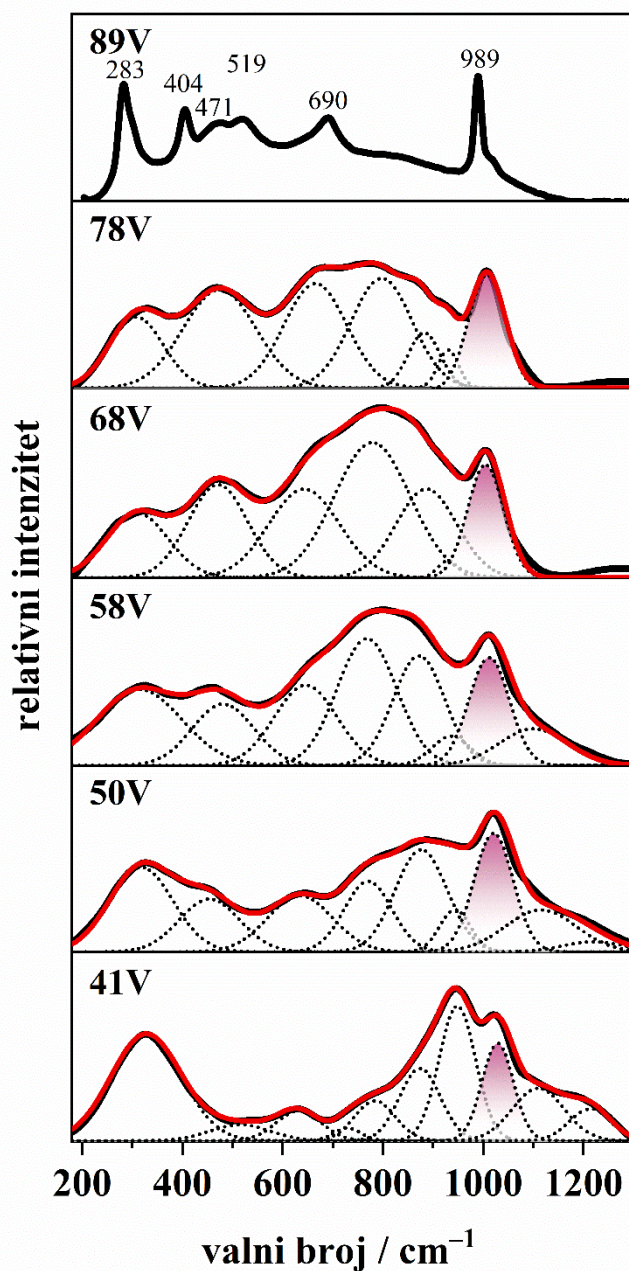
Slika 20. Ovisnost (a) gustoće, ρ , i (b) staklišta, T_g , o udjelu V_2O_5 za stakla iz serije 1: $\chi V_2O_5 - (100 - \chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89\%$.

S povećanjem udjela V_2O_5 , staklišta, T_g , kontinuirano pada od 551 do 234 °C, **slika 20(b)**. Opadajući trend T_g odražava nastajanje slabijih veza V–O–P i V–O–V uz istovremeno smanjenje broja jačih veza P–O–P i ukazuje na to da postupna ugradnja vanadijevih strukturnih jedinica slabi fosfatnu mrežu i smanjuje njezinu termičku stabilnost. Zanimljivo je da se, za razliku od gustoće i molarnog volumena koji pokazuju linearni trend unutar cijelog raspona sastava, temperatura staklastog prijelaza mijenja nelinearno, uz postojanje dva područja: do 68 % V_2O_5 u kojem T_g naglo pada i iznad 68 % V_2O_5 gdje je smanjenje značajno blaže. Sličan nelinearni pad T_g s porastom udjela V_2O_5 primijećen je u binarnim staklima V_2O_5 - P_2O_5 ⁸⁰ kao i u nekim drugim vanadatno-fosfatnim staklima poput $xV_2O_5 - 40CaO - (60 - x)P_2O_5$ ³⁷, a povezuje se s promjenom strukture stakla iz mreže koja je sastavljena od dominantno fosfatnih tetraedara u mrežu građenu od dominantno vanadijevih strukturnih jedinica. Nadalje, valja napomenuti da se temperatura kristalizacije stakla, T_c , pomiče prema nižim vrijednostima te se razlika između

temperatura kristalizacije i staklastog prijelaza, $\Delta T = T_c - T_g$, postupno smanjuje s povećanjem udjela V_2O_5 (**slika D1 u Dodatku**). Ovaj rezultat ukazuje na smanjenje termičke stabilnosti i otpornosti na kristalizaciju s ugradnjom vanadijevih jedinica u fosfatno staklo.

4.1.2. Strukturna svojstva

Ramanovi spektri svih stakala iz serije **1** sadrže široke vrpce karakteristične za staklo, a njihova analiza temelji se na dekonvoluciji nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpce Gaussovom funkcijom. Ramanove vrpce asignirane su prema literaturnim podacima za slične sastave stakla, a fosfatne jedinice u mreži klasificirane su prema njihovoj povezanosti oznakom Q^n , gdje n predstavlja broj premošćujućih atoma kisika po tetraedru PO_4 ($n = 0 - 3$). Iz evolucije Ramanovih spektara prikazanih na **slici 21.**, očito je da se struktura mreže postepeno mijenja s porastom udjela V_2O_5 . U **tablici 7** nalaze se područja vrpce i njihova asignacija.



Slika 21. Dekonvolucija Ramanovih spektara za stakla iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89$ %. Eksperimentalna krivulja označena je crnom linijom, crnim crtkanim linijama su označene pojedinačne vrpce određene dekonvolucijom eksperimentalnih podataka, a crvena linija predstavlja ukupni zbroj Gaussovih krivulja. Obojeni ružičasti signal odgovara istezanju veza V=O i karakterističan je za sva stakla u ovoj seriji.

Tablica 7. Područja valnih brojeva maksimuma vrpce u Ramanovim spektrima stakala iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89 \%$ i njihovi vibracijski modovi.

serija 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$	
valni broj / cm^{-1}	vibracijski mod
283 – 328	$\delta (\text{V-O})$ i $\delta (\text{P-O})$
404 – 515	$\delta (\text{V-O-V})$ i $\delta (\text{V-O-P})$
519	$\delta (\text{V-O})$
632 – 690	$\nu (\text{V-O-P})$ i $\nu (\text{V-O-V})$
729	$\nu (\text{P-O-P})$ Q^1
768 – 797	$\nu (\text{V-O-V})$
872 – 886	$\nu (\text{O-V-O})$
929 – 948	$\nu_s (\text{PO}_4)$ Q^0
989 – 1029	$\nu (\text{V=O})$
1100 – 1115	$\nu_s (\text{PO}_3)$ Q^1
1214 – 1220	$\nu_s (\text{PO}_2)$ Q^2

Ramanov spektar uzorka s najmanjim udjelom V_2O_5 , **41V**, pokazuje dominantne vrpce pri 328, 948, i 1029 cm^{-1} , te vrpce manjeg intenziteta pri 632, 784, 1110, i 1214 cm^{-1} . Najintenzivnija vrpca pri 948 cm^{-1} pripisuje se simetričnim vibracijama istezanja veza P-O^- u izoliranim ortofosfatnim Q^0 jedinicama, a vrpce umjerenog intenziteta pri 1110 i 1214 cm^{-1} povezane su s asimetričnim istezanjima terminalnih veza P-O^- u pirofosfatnim, Q^1 , dimerima odnosno metafosfatnim, Q^2 , lancima. Vrpce ispod $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama savijanja fosfatne mreže te povećanjem udjela V_2O_5 u staklu intenzitet tih vrpce postupno pada. S druge strane, uska vrpca pri 1029 cm^{-1} odgovara vibraciji istezanja kratkih terminalnih veza V=O u kvadratnim piramidama VO_5 , dok je manje intenzivna vrpca pri 874 cm^{-1} povezana s istezanjem veza O-V-O u vanadatnim jedinicama.^{15,84-86} Široke Ramanove vrpce pri 632 i 784 cm^{-1} mogu se povezati s vibracijama fosfatnih i vanadatnih jedinica. Naime, vrpca pri 632 cm^{-1} posljedica je vibracije istezanja veza P-O-P u metafosfatnim Q^2 lancima, ali i istezanja veza P-O-V u mješovitim vanadatno-fosfatnim jedinicama, dok se vrpca pri 784 cm^{-1} može pripisati premošćujućim vezama P-O-P u pirofosfatnim Q^1 jedinicama, kao i vibracijama istezanja veza V-O-V u međusobno povezanim vanadatnim jedinicama.^{15,87-90} Na temelju ovih rezultata može

se zaključiti da je staklo s 41 % množinskog udjela V_2O_5 pretežito sastavljeno od ortofosfatnih jedinica Q^0 s manjim udjelima pirofosfatnih Q^1 grupa, metafosfatnih lanaca Q^2 i kvadratnih piramida VO_5 povezanih s fosfatnim jedinicama premošćujućim atomima kisika.

U Ramanovom spektru stakla **50V** (slika 21) dominantna je vrpca pri 1020 cm^{-1} koja odgovara istezanjima veza $V=O$. Također, u spektru se opaža porast intenziteta vrpce pri 454 i 634 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama veza $V-O-P$ i $V-O-V$ u međusobno povezanim vanadatnim jedinicama. Ovaj rezultat ukazuje da u ovom staklu, jedinice vanadija nisu samo umrežene s fosfatnim skupinama, već postaju i međusobno povezane. Istovremeno, intenzitet vrpce koje odgovaraju vibracijama fosfatnih jedinica se smanjuje što se posebno dobro opaža u području većih valnih brojeva, iznad $\approx 1100\text{ cm}^{-1}$, u kojem nema vrpce povezanih s vanadatnim strukturama.

Značajne promjene u Ramanovim spektrima vidljive su za stakla s $\chi(V_2O_5) \geq 58\%$. Intenziteti vrpce u rasponu $420\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ i $600\text{--}905\text{ cm}^{-1}$ (tablica 7), koje se odnose na vibracije jedinica vanadija, snažno rastu, a smanjuje se intenzitet vrpce koje odgovaraju istezanju veza $P-O$ u fosfatnim jedinicama (slika 21). Budući da se za stakla s $\geq 68\%$ množinskog udjela V_2O_5 ne mogu više detektirati vrpce koje odgovaraju metafosfatnim i pirofosfatnim jedinicama (pri ≈ 1100 i $\approx 1210\text{ cm}^{-1}$) može se zaključiti da preostaju samo izolirane ortofosfatne jedinice. Ovakva evolucija Ramanskog spektra jasno ukazuje da strukturna mreža prolazi kroz postupnu transformaciju od pretežno fosfatne do pretežno vanadatne strukture s povećanjem udjela V_2O_5 . U skladu s tim, primjećuje se i povećanje vrpce pri $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ koja potječe od istezanja veza $V-O-V$ u metavanadatima što potvrđuje da dolazi do klasteriranja vanadatnih jedinica pri većim udjelima V_2O_5 .^{86,88,90,91}

Opažene promjene u fosfatnim jedinicama koje nastaju dodatkom V_2O_5 , od mješavine ortofosfata, pirofosfata i metafosfata do isključivo ortofosfatnih grupa za stakla s $\chi(V_2O_5) \geq 68\%$, vrlo dobro odgovaraju rezultatima neutronske difrakcije.²⁵ U navedenim studijama, utvrđeno je da stakla množinskog sastava $50V_2O_5\text{--}50P_2O_5$ i $56V_2O_5\text{--}44P_2O_5$ sadrže pretežno Q^0 jedinice s malim udjelom Q^1 jedinica, dok su u staklima s $\geq 71\%$ množinskog udjela V_2O_5 detektirane samo Q^0 jedinice.^{25,81}

Nadalje, zanimljivo je primijetiti da se vrpca povezana s istezanjem terminalne veze $V=O$ pomiče prema nižim valnim brojevima s povećanjem udjela V_2O_5 , dosežući vrijednost valnog broja od 1007 cm^{-1} za **78V** staklo. Ovaj pomak ukazuje da se veza $V=O$ produžuje s povećanjem udjela V_2O_5 , što bi moglo biti povezano s promjenom koordinacije vanadija tj.

postepenom promjenom vanadijevih poliedara od kvadratnih piramida VO₅ do piramida VO₄. Ovaj rezultat je u skladu s istraživanjima U. Hoppe i sur.^{24,25} koji su primjenom neutronske difrakcije pokazali da se terminalna veza V=O postupno produljuje te da se vanadijevi poliedri u fosfatnom staklu mijenjaju od kvadratnih piramida VO₅ do mješavine kvadratnih piramida VO₅ i piramida VO₄, kako množinski udio V₂O₅ raste od 50 do 100 % (amorfni V₂O₅).

Ramanov spektar stakla **89V** pokazuje oštre i bolje definirane vrpce, što upućuje na veći stupanj lokalnog strukturnog uređenja. Značajke spektra podsjećaju na one za amorfni V₂O₅,^{91,92} koji je sličan spektru kristalnog V₂O₅.⁹³ Najintenzivnija vrpca pri 989 cm⁻¹ odgovara istezanju terminalnih veza V=O, dok se vrpce pri 690 i 471 cm⁻¹ pripisuju asimetričnim i simetričnim istezanjima veza V–O–V.⁹³ Također, Ramanove vrpce na ≤ 400 cm⁻¹ povezane su s modovima savijanja vanadatnih jedinica. Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da se struktura mreže stakla s najvećim udjelom V₂O₅ sastoji od međusobno povezanih VO₅ i VO₄ jedinica s izoliranim ortofosfatnim grupama koje su sporadično ugrađene u vanadatnu mrežu.

Razvoj strukturne mreže vanadatno-fosfatnog stakla u dobroj je korelaciji s opaženom nelinearnom promjenom staklišta, T_g , **slika 20(b)**. Naime, s porastom množinskog udjela V₂O₅ do 68 % dolazi do progresivne depolimerizacije fosfatnih jedinica zbog ugradnje vanadatnih jedinica te staklišta snažno pada. Iznad 68 % množinskog udjela V₂O₅ strukturna mreža se uglavnom sastoji od vanadatnih jedinica koje su međusobno povezane vezama V–O–V te pri najvišim udjelima V₂O₅ i još slabijim V=O...V vezama,^{25,95} pokazujući znatno blaži pad staklišta.

Nadalje, dobiveni rezultati u dobrom su slaganju s množinskim omjerima O/P i O/V koji predstavljaju stupanj povezanosti fosfatne odnosno vanadatne mreže.¹⁵ Porastom udjela V₂O₅ vrijednost omjera O/P raste od 4,3 (što odgovara dominantno ortofosfatnoj strukturi) do čak 23,3, dok vrijednost omjera O/V pada od 6,0 do 2,8 što odgovara promjeni strukture iz dominantno ortofosfatne u dominantno metavanadatnu (**tablica 8**).

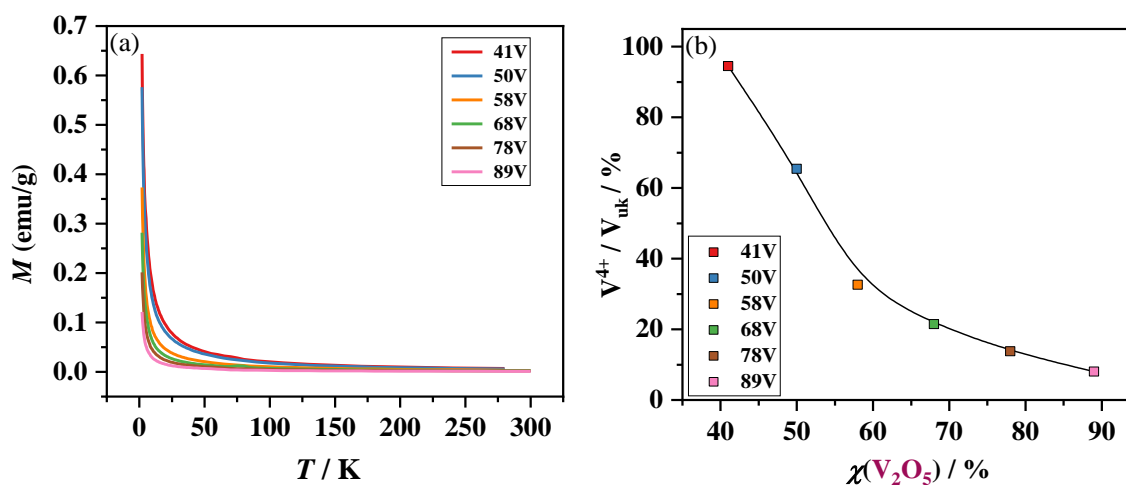
Tablica 8. Množinski omjer O/P i O/V.

staklo	serija 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$	
	O/P omjer	O/V omjer
41V	4,3	6,0
50V	4,9	5,0
58V	6,0	4,3
68V	7,9	3,7
78V	11,3	3,0
89V	23,3	2,8

4.1.3. Magnetska mjerenja

Udio V^{4+}/V_{uk} u binarnim staklima određen je iz temperaturne ovisnosti magnetizacije, $M(T)$, izmjerene u temperaturnom intervalu 2-300 K u magnetskom polju od 0,1 T, kao što je prikazano na **slici 22(a)**, korištenjem jednadžbe **26**. Omjer V^{4+}/V_{uk} kontinuirano pada s 93,8 % na 7,9 % s povećanjem $\chi(\text{V}_2\text{O}_5)$ od 41 do 89 % (**slika 22(b)** i **tablica 9**). Ovaj je rezultat u skladu s trendom smanjenja udjela iona V^{4+} s porastom V_2O_5 za mnoge sastave, od sličnih binarnih stakala $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ do složenijih sustava, kao što je $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{NaPO}_3$, $\chi = 0 - 80$ % i $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(50-\chi)\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 0 - 50$ %, ^{88,95} i povezan je s kiselom prirodom P_2O_5 koja favorizira ione V^{4+} .

U kiselim talinama fosfata, aktivnost O^{2-} je mala što rezultira stabilizacijom stanja V^{4+} . Porastom udjela V_2O_5 , i istovremenim smanjenjem udjela P_2O_5 , kiselost taline se smanjuje, aktivnost O^{2-} raste te raste udio iona V^{5+} .



Slika 22. (a) Krivulje temperaturne ovisnosti magnetizacije, $M(T)$, i (b) omjer V^{4+}/V_{uk} u ovisnosti o udjelu V_2O_5 za stakla iz serije **1**: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

Prema G. Tricotu i sur⁹⁵ prisutnost iona V^{4+} u fosfatnim staklima povećava vrijednosti T_g , što se također može vidjeti u proučavanim staklima iz identičnog nelinearnog trenda omjera V^{4+}/V_{uk} i T_g vrijednosti, **slike 20(b) i 22(b)**.

Udio iona vanadija u različitim oksidacijskim stanjima smatra se važnim parametrom za polaronsku vodljivost u staklima, stoga je njegova uloga detaljno analizirana u narednim poglavljima.

4.1.4. Električna svojstva

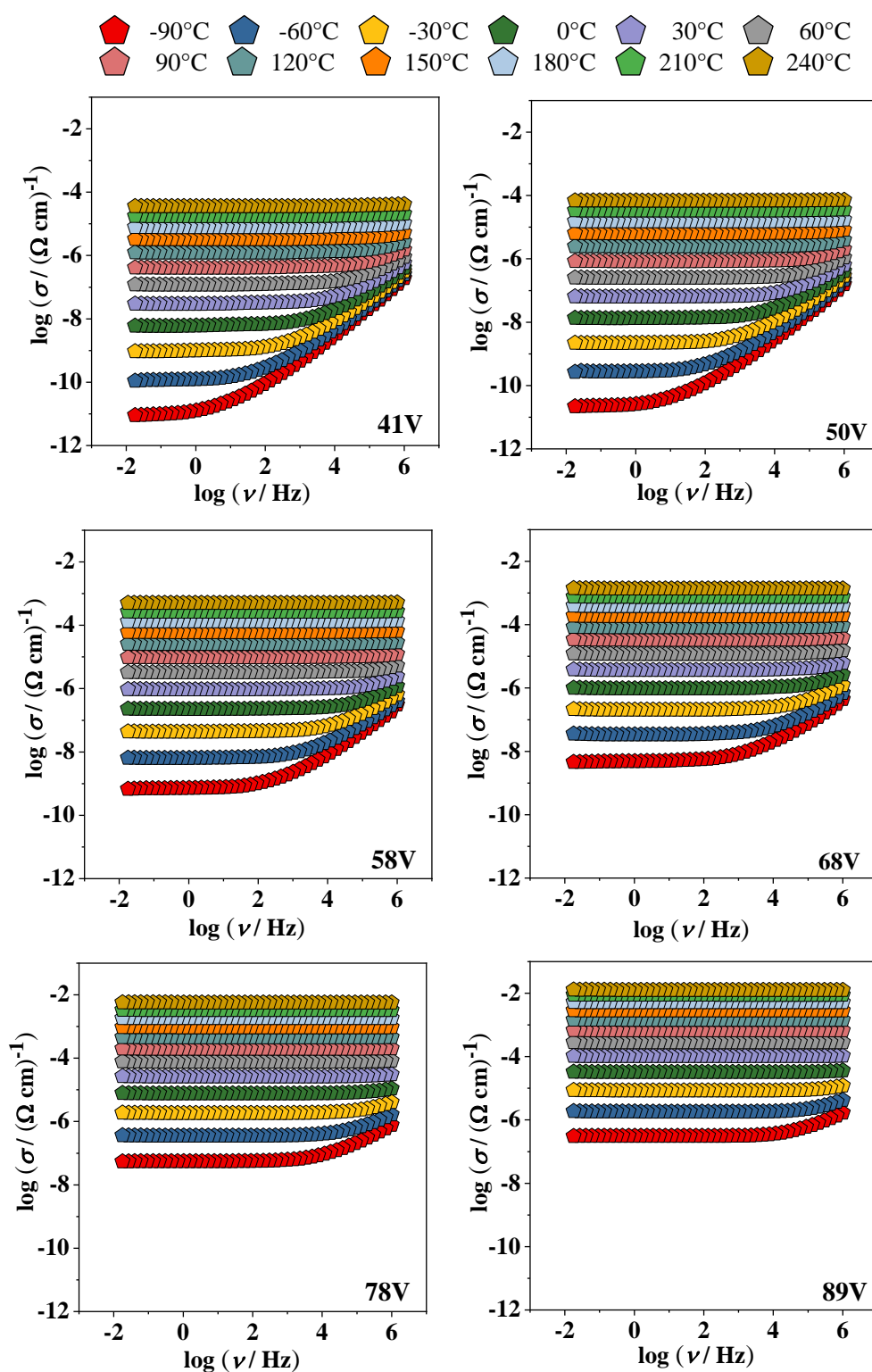
U ovom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja te analiza električnih veličina za stakla iz serije **1**: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %. Prikazana je detaljna analiza električne provodnosti u ovisnosti o frekvenciji i temperaturi te analiza izračunatih aktivacijskih energija u ovisnosti o sastavu stakla. Dinamika prijenosa naboja istraživana je primjenom postupaka Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja.

4.1.4.1. Električna provodnost

Kao što je objašnjeno u Literaturnom pregledu (poglavlje 2.3.5.1) električna provodnost, σ^* , je kompleksna veličina određena realnom, σ' , i imaginarnom, σ'' , komponentom. Na **slici 23** prikazana je ovisnost realne komponente provodnosti o frekvenciji u temperaturnom rasponu

od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ za sva stakla iz serije **1**. U svim spektrima može se uočiti područje frekvencijski neovisne provodnosti koje se pri nižim temperaturama pojavljuje pri nižim frekvencijama, a na višim temperaturama se proteže kroz cijelo frekvencijsko područje. Frekvencijski neovisna provodnost odgovara vrijednosti istosmjerne, σ_{DC} (*engl.* direct current, DC) provodnosti, tj. prijenosu nositelja naboja (polarona) dugog dosega. Izoterme pri nižim temperaturama, pokazuju i frekvencijski ovisnu provodnost na višim frekvencijama tj. disperziju provodnosti, kao posljedicu lokaliziranog gibanja polarona.

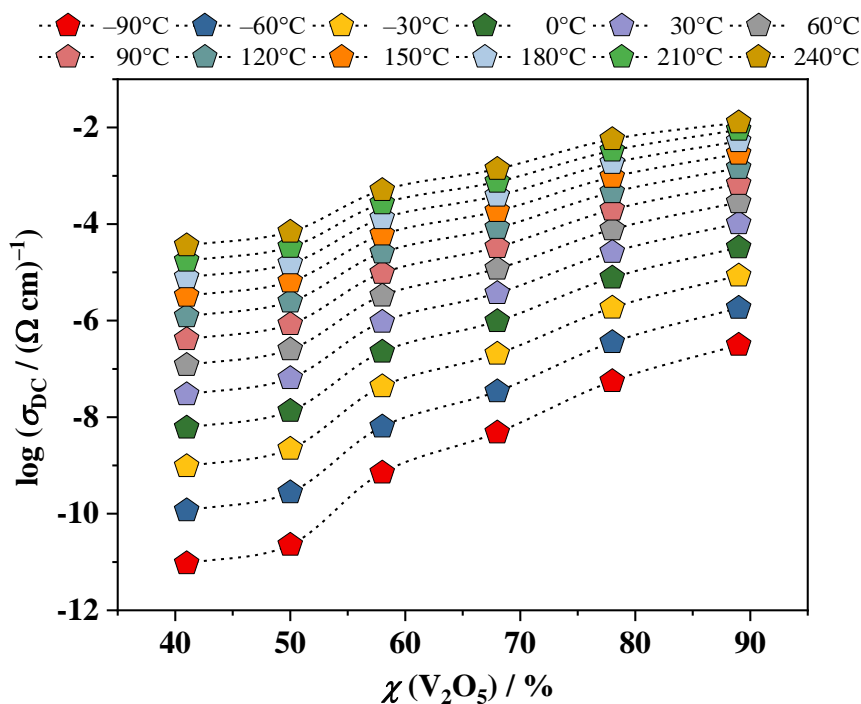
Kod svakog pojedinog uzorka može se uočiti kako se disperzija provodnosti pomiče prema višim frekvencijama porastom temperature te pri najvišim temperaturama potpuno izlazi iz frekvencijskog područja mjerenja.



Slika 23. Ovisnost realne komponente električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi za stakla iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89 \%$.

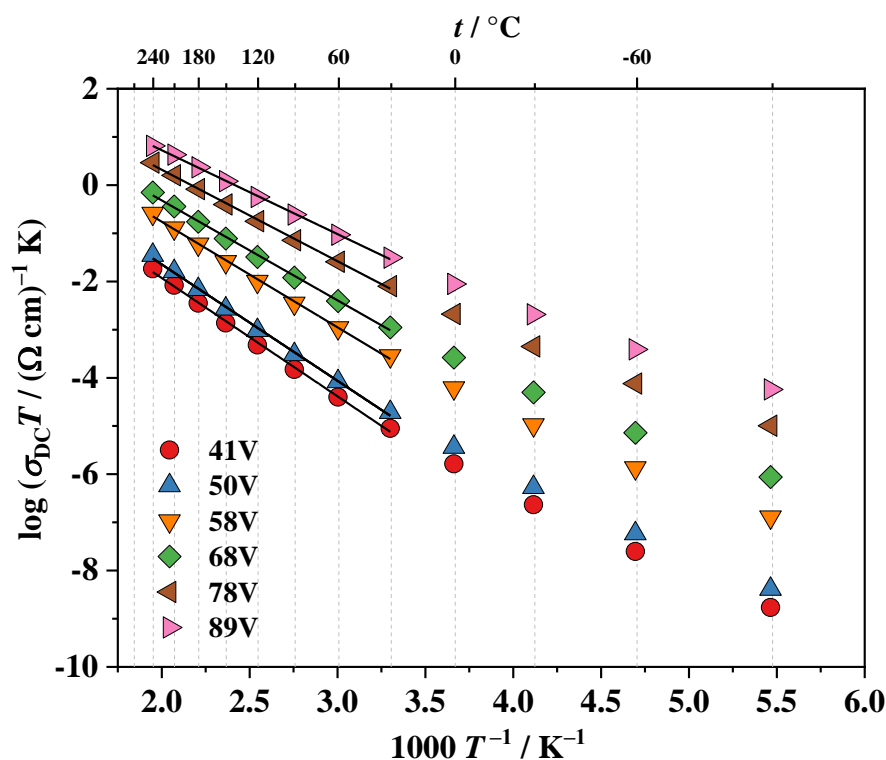
4.1.4.1.1. DC provodnost

Iz frekvencijski neovisne provodnosti očitane su vrijednosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , te su na **slici 24** prikazane u ovisnosti o množinskom udjelu V_2O_5 u cijelom temperaturnom rasponu za sve uzorke iz serije **1**. Uočava se kako porastom udjela V_2O_5 dolazi do porasta DC provodnosti te kako porastom temperature vrijednost DC provodnosti također raste.



Slika 24. Ovisnost istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , o množinskom udjelu V_2O_5 pri različitim temperaturama za sva stakla iz serije **1**: $\chi V_2O_5 - (100 - \chi) P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

Sva stakla iz serije **1** pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost DC provodnosti iznad 30 °C, te su aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , određene iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1000/T$ (**slika 25**) prema Mottovoj jednadžbi (19). Vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} i aktivacijske energije, E_{DC} , navedene su u **tablici 9** te su u ovisnosti o udjelu V_2O_5 prikazane na **slici 26(a)**. Pri temperaturama nižim od 30 °C može se uočiti blago odstupanje od linearnosti što ukazuje na prijelaz u mehanizam VRH tj. transport u kojem se skokovi polarona ne zbivaju samo između najbližih susjednih iona već i onih udaljenijih.^{39,40}



Slika 25. Ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o recipročnoj temperaturi za stakla iz serije **1**: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

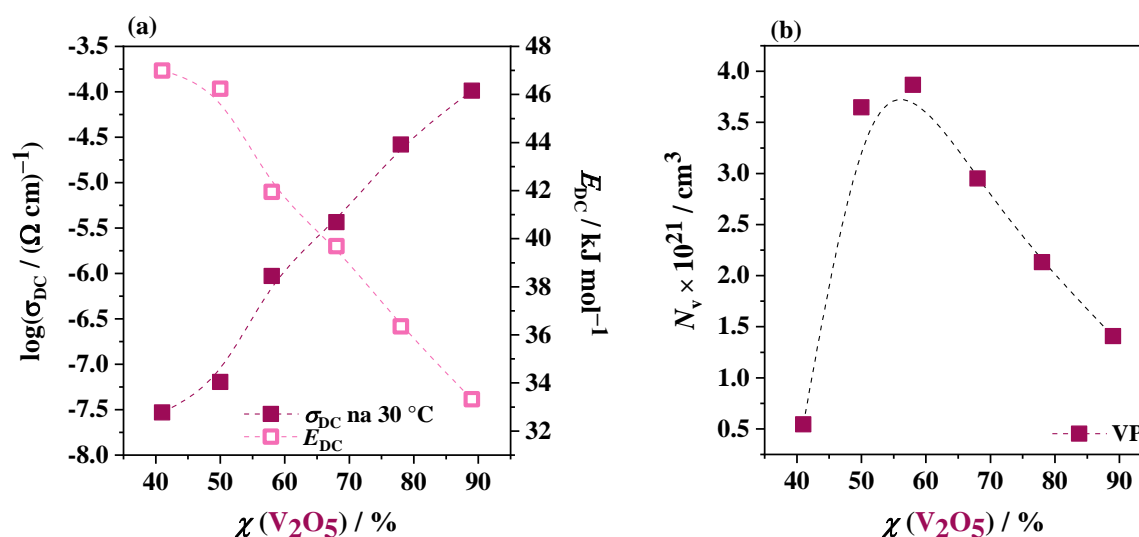
U mehanizmu skoka malog polarona, dakle u temperaturnom području iznad 30 °C za istraživana stakla, razlikuje se adijabatski i neadijabatski model koji se može odrediti iz analize predeksponencijskog faktora kao što je to opisano u poglavlju 2.2.1.2. Iz analize predeksponencijskih faktora, σ_0 , određeni su faktori tuneliranja, $\exp(-2\alpha R)$, za sva stakla iz serije **1**, kao što je navedeno u **tablici 9**. Kao frekvencija fonona uzeta je vrijednost od 10^{13} Hz.²⁸ Dobivene vrijednosti $\exp(-2\alpha R)$ su za sva stakla manje od 1 što znači da se polaroni u ovim materijalima gibaju po neadijabatskom modelu. Međutim, zanimljivo je primijetiti da vrijednosti faktora tuneliranja pokazuju porast s porastom udjela V_2O_5 i postižu vrijednost od čak $\exp(-2\alpha R) = 0,45$ što se može objasniti postupnim približavanjem adijabatskom karakteru polaronskog skoka. Doista, literatura izvještava o oba, adijabatskom^{96,97} i neadijabatskom^{43,98} modelu gibanja polarona u binarnim staklima $V_2O_5-P_2O_5$. Štoviše, vrijednosti faktora tuneliranja u vanadatno-fosfatnim staklima mnogo su veće u usporedbi s drugim polaronskim staklima kojima je pripisan neadijabatski režim skakanja polarona, kao što su: $WO_3-P_2O_5$ [$\exp(-2\alpha R) \approx 10^{-3}-10^{-4}$], $MoO_3-P_2O_5$ [$\exp(-2\alpha R) \approx 10^{-4}-10^{-5}$] i $Fe_2O_3-P_2O_5$ [$\exp(-2\alpha R) \approx 10^{-2}-10^{-3}$].^{28,36,99} Budući da u adijabatskom režimu polaron može pratiti vibracije strukturne

rešetke, te je stoga vjerojatnost njegovog skoka velika, približavanje adijabatskom režimu koje je utvrđeno kod istraživanih stakala objašnjava njihovu izrazito visoku polaronsku vodljivost posebice u usporedbi s drugim binarnim polaronskim staklima (poglavlje 4.1.5).

Tablica 9. Vrijednosti DC provodnosti (σ_{DC}) pri 30 °C, aktivacijske energije (E_{DC}) za DC provodnost, logaritma predeksponencijskog faktora ($\log\sigma_0$), udjela iona V^{4+} ($C=V^{4+}/V_{uk}$), gustoće broja nositelja naboja (N_V), faktora tuneliranja, $[\exp(-2\alpha R)]$, koje se odnose na istosmjernu vodljivost za stakla iz serije 1: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

staklo	serija 1: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$					
	σ_{DC}^* ($\Omega\text{ cm}^{-1}$) $\pm 0,5$ %	E_{DC} kJ mol $^{-1}$ $\pm 0,5$ %	$\log(\sigma_0/\Omega\text{ cm}^{-1}\text{ K})$ $\pm 0,5$ %	C	$N_V \times 10^{21}$ cm $^{-3}$	$\exp(-2\alpha R)$
41V	$2,95 \times 10^{-8}$	46,99	2,98	0,938	0,55	$4,3 \times 10^{-2}$
50V	$6,38 \times 10^{-8}$	46,24	3,18	0,649	3,62	$1,7 \times 10^{-2}$
58V	$9,37 \times 10^{-7}$	41,95	3,62	0,323	3,87	$4,5 \times 10^{-2}$
68V	$3,68 \times 10^{-6}$	39,69	3,82	0,213	2,95	$9,0 \times 10^{-2}$
78V	$2,63 \times 10^{-5}$	36,35	4,11	0,136	2,13	$2,4 \times 10^{-1}$
89V	$1,03 \times 10^{-4}$	33,32	4,20	0,079	1,41	$4,5 \times 10^{-1}$

* na 30 °C



Slika 26. Ovisnost (a) istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C i aktivacijske energije, E_{DC} , te (b) gustoće broja nositelja naboja, N_V , o udjelu V_2O_5 za stakla iz serije 1: $\chi V_2O_5-(100-\chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

Iz prikaza na **slici 26(a)** vidi se porast DC provodnosti od 3,5 reda veličine s porastom množinskog udjela V_2O_5 u fosfatnom staklu od 41 do 89 %. Očekivano, s porastom DC provodnosti pada vrijednosti aktivacijske energije, E_{DC} , koja pokazuje upravo suprotan trend. Vrijednosti E_{DC} odgovaraju vrijednostima za tipična polaronska stakla.^{51,80} Nadalje, koncentracija nositelja naboja tj. polarona, N_V , definira se kao gustoća broja reduciranih iona prijelaznog metala koji služe kao „izvor“ elektrona te ovisi o dva faktora: ukupnom udjelu V_2O_5 i udjelu iona vanadija u nižem oksidacijskom stanju (V^{4+}/V_{uk}). Iz **slike 26(b)** i **tablice 9**, opaža se da gustoća broja nositelja naboja, N_V , pokazuje maksimum za 58 % množinskog udjela V_2O_5 i ne pokazuje nikakvu korelaciju s trendom DC provodnosti, kao što je vidljivo na **slici 26(a)**. Ovaj rezultat nije potpuno neočekivan jer su prethodna istraživanja^{43,81} pokazala da određeni sastav stakla V_2O_5 - P_2O_5 s varijabilnim udjelom V^{4+}/V_{uk} ne pokazuje maksimum pri jednakoj količini iona V^{4+} i V^{5+} , već pri puno nižim vrijednostima V^{4+}/V_{uk} , što znači da ne postoji jasna korelacija polaronske provodnosti i gustoće broja nositelja naboja. Rezultati prikazani na **slici 26** jasno pokazuju da polaronska vodljivost u širokom rasponu udjela V_2O_5 ne ovisi o gustoći broja nositelja naboja što baca novo svjetlo na mehanizam skoka malog polarona.

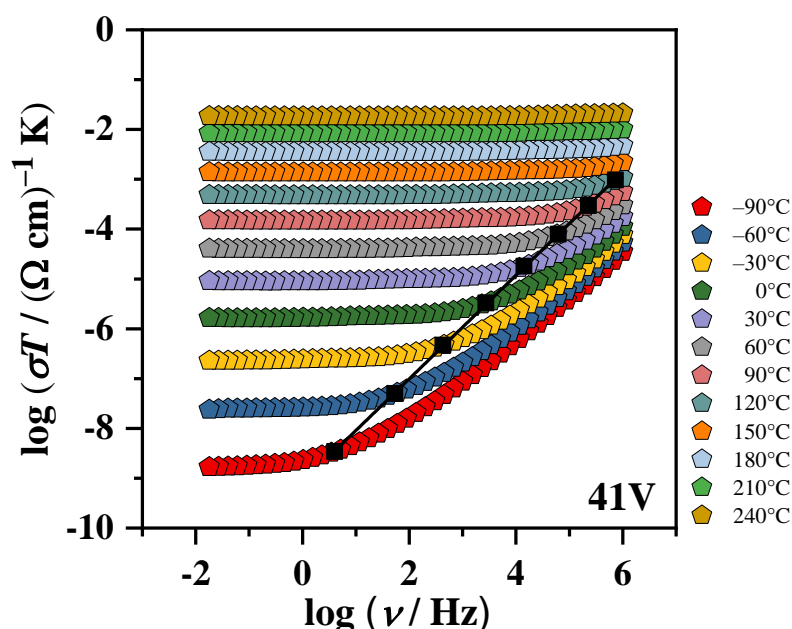
Povezanost DC provodnosti i udjela iona V^{4+} i V^{5+} dodatno je istražena sintezom stakala **78V** i **89V** pri različitim temperaturama taljenja, točnije pri 800 °C, 900 °C i 1000 °C. Udjeli V^{4+}/V_{uk} za oba stakla blago variraju, od 10 % (800 °C) do 14 % (900 °C) i 17 % (1000 °C) za staklo **78V**, te od 5 % (800 °C) do 8 % (900 °C) i 9 % (1000 °C) za staklo **89V**. Mjerenja pokazuju da nema razlike u DC provodnosti između stakala istog sastava (**slika D2** u **Dodatku**) što dodatno potvrđuje da udio vanadijevih iona u različitim oksidacijskim stanjima nije odlučujući faktor za prijenos polarona u ovim staklima. Umjesto toga, objašnjenje trenda provodnosti leži u strukturi mreže čija je uloga objašnjena u poglavlju 4.1.5.

4.1.4.1.2. Frekvencijski ovisna provodnost

Frekvencijski ovisna provodnost stakala istražena je analizom svojstava skaliranja spektara provodnosti primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka skaliranja. Detaljan opis navedenih postupaka skaliranja dan je u literaturnom pregledu.

4.1.4.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje

U Summerfieldovom postupku faktor skaliranja frekvencijske osi uključuje temperaturu. Literaturno je poznato da Summerfieldovo skaliranje vrijedi ako se linearnom regresijom točaka koje odgovaraju frekvenciji početka disperzije provodnosti, ν_0 , gdje je ν_0 određena tako da vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$ u prikazu ovisnosti $\log(\sigma T / (\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ K})$ o $\log(\nu / \text{Hz})$ dobiva pravac nagiba 1 ($\pm 0,02$).¹⁰⁰ Na **slici 27** prikazani su spektri provodnosti stakla **41V** s istaknutim pravcem dobivenim linearnom regresijom. Nagib pravca iznosi 1,02, a slične vrijednosti, točnije od 1,0 do 1,02 dobivene su za sva stakla iz serije **1**. Ovaj rezultat ukazuje na uspješnost konstruiranja *master* krivulje provodnosti primjenom Summerfieldovog skaliranja za sva stakla, što i pokazuje **slika 28**.

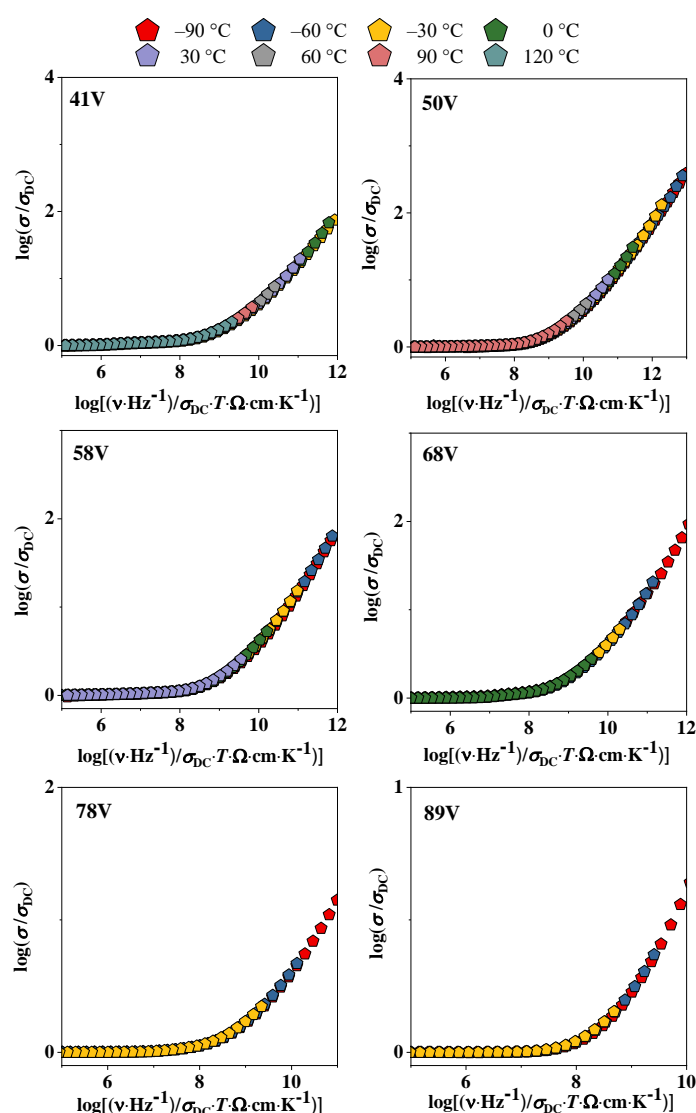


Slika 27. Spektri provodnosti za staklo **41V**. Crnim kvadratima označene su frekvencije početka disperzije provodnosti ν_0 , pri $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$. Pravac je dobiven linearnom regresijom.

Budući da je Summerfieldov postupak zapravo skaliranje pokretljivosti naboja, uspješna konstrukcija *master* krivulja provodnosti potvrđuje da je jedina uloga temperature da ubrza odnosno uspori dinamiku polarona u ovim staklima, a da pritom ne dolazi do promjene mehanizma vodljivosti. Drugim riječima, to znači da je i koncentracija polarona i prostorna duljina njihovog skoka neovisna o temperaturi.¹⁰¹ Ovdje treba naglasiti da se disperzija

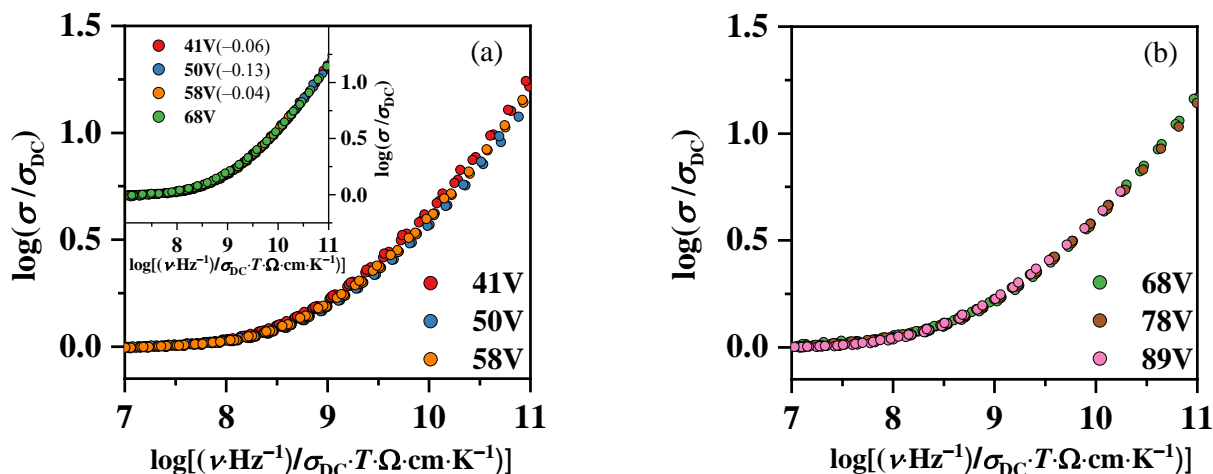
provodnosti kod svih stakala opaža u spektrima na najnižim temperaturama, tj. u području u kojem temperaturna ovisnost DC provodnosti pokazuje blago odstupanje od linearnog odnosa (**slika 25**) tj. u temperaturnom području mehanizma VRH polaronskog gibanja koji podrazumijeva skokove između daljnjih iona. To nadalje znači da je temperaturna ovisnost prostorne duljine skokova polarona u mehanizmu VRH toliko mala da se ne može detektirati iz postupaka skaliranja spektara provodnosti.

Također, uspješno skaliranje spektara provodnosti pokazuje da u ovim staklima ne dolazi do promjene oblika disperzije provodnosti s promjenom temperature čime je zadovoljen princip vremensko-temperaturne superpozicije (TTS).



Slika 28. Summerfieldovo skaliranje spektara provodnosti za stakla iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

Kako bi se utvrdilo dolazi li do promjena u dinamici polarona s promjenom sastava stakla u seriji **1**, provedeno je super-skaliranje u kojem su sve *master* krivulje provodnosti pojedinih uzoraka nacrtane na jednom grafu, **slika 29**.



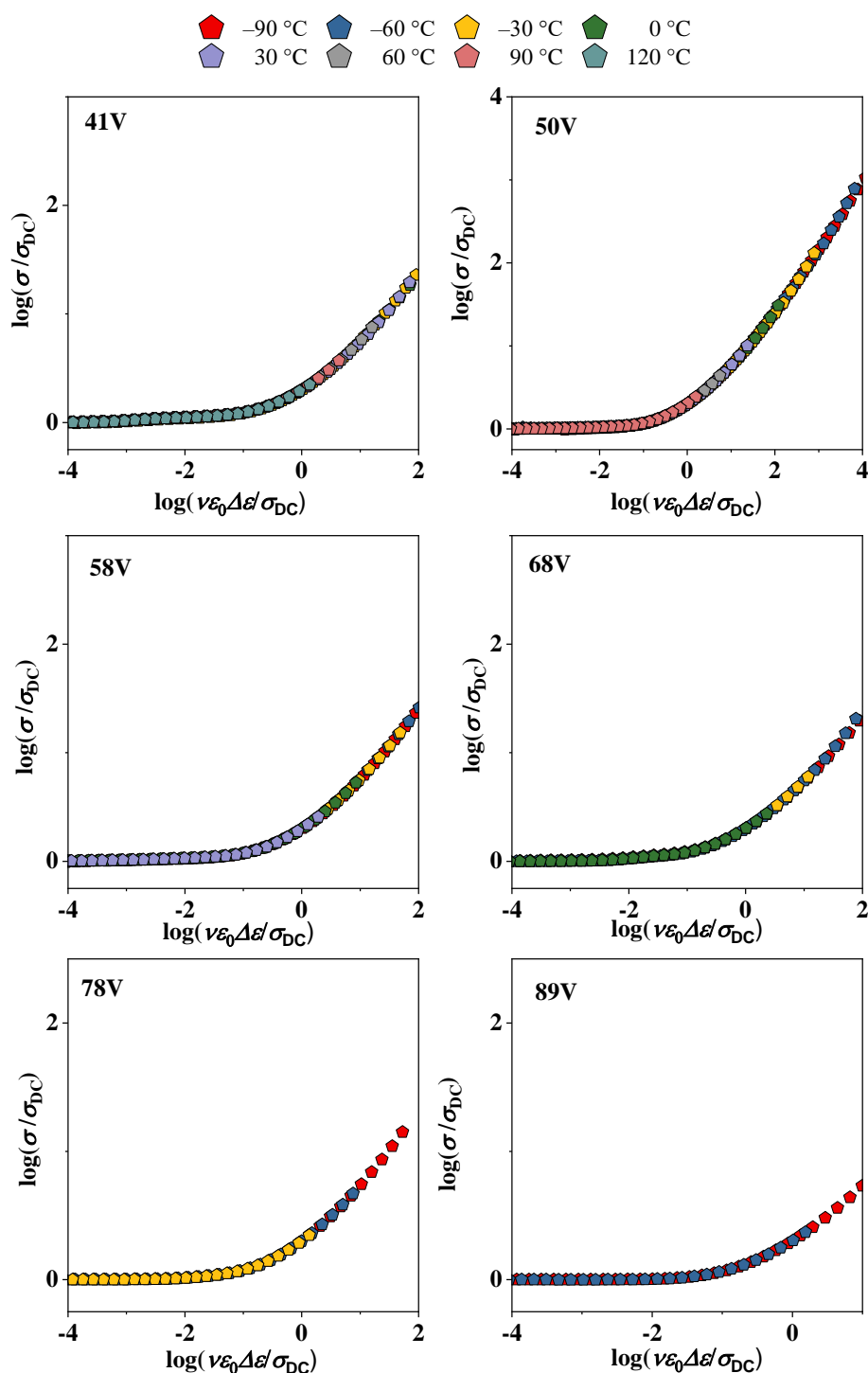
Slika 29. Preklapanje Summerfieldovih *master* krivulja provodnosti stakala iz serije **1**: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$ za (a) $\chi = 41 - 58\%$ i (b) $\chi = 68 - 89\%$. Umetak u slici (a) pokazuje *master* krivulje provodnosti uzoraka **41V**, **50V**, **58V** i **68V** (referentna krivulja) pomaknute po osi x . Logaritam faktora pomaka, $\log(f_{\text{pomak}})$ za navedene uzorke nalazi se u legendi.

Kao što se vidi na **slici 29(a)** *master* krivulje provodnosti za stakla s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) \leq 58\%$ pokazuju mala, ali uočljiva odstupanja od *super-master* krivulje, dok se za stakla s većim udjelom V_2O_5 *master* krivulje savršeno stapaju u zajedničku *super-master* krivulju, **slika 29(b)**. Kako bi se utvrdilo dolazi li do promjene oblika spektara provodnosti kod stakala s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) \leq 58\%$, spektri pojedinačnih stakala pomaknuti su po x -osi za proizvoljan iznos kako bi se konstruirala *super-master* krivulja. Nakon malih pomaka duž skalirane frekvencijske osi, *master* krivulje provodnosti stakala s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) \leq 58\%$ savršeno se poklapaju s *master* krivuljom stakla $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) = 68\%$, što potvrđuje da je oblik disperzije provodnosti isti za sva stakla u seriji **1**, umetak u **slici 29(a)**. Pomaci *master* krivulja provodnosti za stakla **41V**, **50V** i **58V** imaju vrlo male vrijednosti, $-0,06$, $-0,13$ i $-0,04$. Poznato je da u polaronskim^{28,102} i ionskim staklima¹⁰³, pojedinačne *master* krivulje spektara provodnosti, uz pretpostavku da im se oblik ne mijenja s promjenom sastava stakla, zahtijevaju veliko pomicanje duž osi frekvencije kako bi se potpuno poklopile. Prema literaturi, ovo pomicanje proizlazi iz promjene koncentracije

nositelja naboja i/ili promjene tipične duljine njihova skoka.^{76,101} U mnogim sustavima stakala, ove veličine su međusobno ovisne, pa promjena prve prati promjenu druge. Stoga, uspješno *super* skaliranje spektara provodnosti vanadatno-fosfatnih stakala s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) \geq 68\%$ otkriva netipičan slučaj u kojem promjena sastava stakla uzrokuje dva efekta koji se međusobno poništavaju: kontinuiranu promjenu koncentracije nositelja naboja (vanadijevih iona) i promjenu tipične duljine skoka polarona, a da pritom ne dolazi do značajne promjene njihovog lokalnog okruženja. Ova saznanja mogu se povezati s rezultatima mjerenja neutronske difrakcijom²⁵, koji pokazuju da se promjena koordinacije vanadija od kvadratnih piramida VO_5 do piramida VO_4 zaustavlja u staklima s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) \geq 73\%$. Uistinu, upravo u rasponu od 68 % do 89 % množinskog udjela V_2O_5 nisu potrebni pomaci po osi x , a za uzorke s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) \leq 68\%$, gdje dolazi do promjena koordinacije vanadija pojedinačne *master* krivulje provodnosti potrebno je pomaknuti po osi x da bi se međusobno preklapile. Ovaj rezultat implicira da stakla s većim udjelima V_2O_5 pokazuju isti mehanizam vodljivosti sa sličnim odgovorom lokalnog strukturnog okruženja na formiranje i prijenos polarona, bez obzira na količinu V_2O_5 i promjene u strukturi mreže koje se događaju.

4.1.4.1.2.2. Sidebottomovo skaliranje

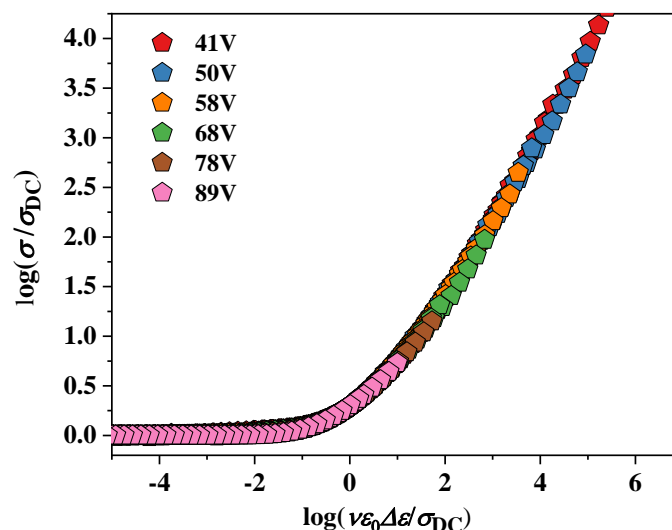
Za provjeru čimbenika koji utječu na način prijenosa naboja korišten je već opisan Sidebottomov postupak skaliranja. U Sidebottomovom skaliranju faktor skaliranja frekvencijske osi uključuje dielektričnu snagu $\Delta\epsilon$ koja se određuje iz spektra permitivnosti, kao što je to opisano u poglavlju 2.3.5.3.1. Važno je napomenuti da je zbog prikrivenosti srednje-frekvencijskog plateaua dielektrične permitivnosti, dielektrična snaga, $\Delta\epsilon$, određena računski prema jednadžbi 52. Na **slici 30** prikazane su *master* krivulje provodnosti dobivene primjenom Sidebottomovog skaliranja za sve uzorke iz serije **1**.



Slika 30. Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti za stakla iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

Kao što je i očekivano iz analize skaliranja Summerfieldovim postupkom za sva stakla iz serije 1 uspješno su dobivene *master* krivulje što ponovo potvrđuje princip vremensko-temperaturne

superpozicije. Nadalje, kao i kod Summerfieldovog skaliranja, preklopljene su pojedinačne *master* krivulje provodnosti kako bi se istražila valjanost Sidebottomovog super-skaliranja s promjenom sastava stakla kroz seriju, **slika 31**. Dobivena *super-master* krivulja provodnosti, bez potrebe za pomakom pojedinačnih *master* krivulja provodnosti duž x -osi, potvrđuje univerzalnost Sidebottomovog skaliranja.



Slika 31. Preklapanje Sidebottomovih *master* krivulja provodnosti svih stakala iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

4.1.4.2. Sidebottomova duljina i povezane veličine polaronskog transporta

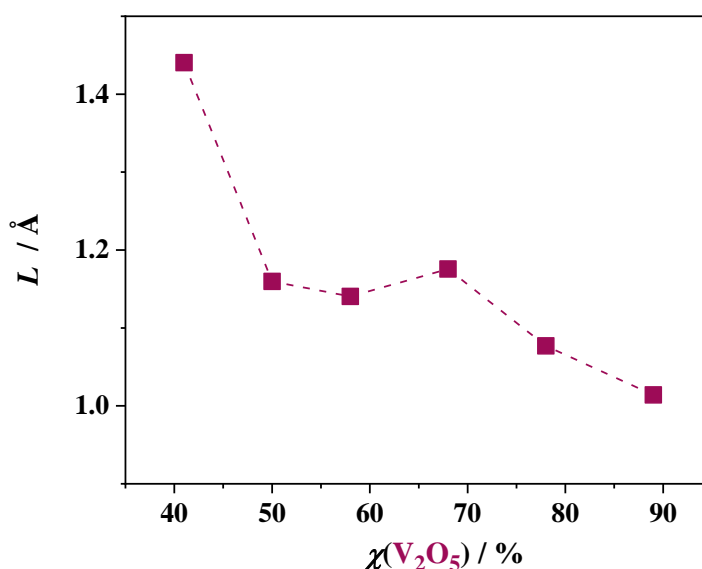
Prema klasičnoj teoriji skoka malog polarona,^{39,40,41} polaronski transport ovisi o prosječnoj udaljenosti između iona prijelaznog metala, R . Iz relacije $R = (N)^{-1/3}$ određena je prosječna udaljenost između iona vanadija. Posljedično porastu udjela V_2O_5 u staklima, prosječna udaljenost između iona vanadija se smanjuje, **tablica 10**. Također, parametar koji opisuje polaronski transport jest i radijus polarona, r_p koji je detaljno opisan u poglavlju 2.2.1.1. u literaturnom uvodu. Prema Bogomolov-Mirilinovoj jednadžbi (9) određen je radijus polarona. Također, posljedica porasta udjela V_2O_5 , odnosno gustoće broja vanadijevih iona je smanjenje radijusa polarona, čije vrijednosti se kreću od 1,96 Å za staklo **41V** do 1,55 Å za staklo **89V**, **tablica 10**. S druge strane, iz spektra provodnosti može se odrediti tipična dužina dosega skoka nositelja naboja (polarona) koja se naziva Sidebottomova duljina, L . Sidebottomova duljina temelji se na Nernst-Einsteinovoj jednadžbi te se računa iz izvedene relacije¹⁰⁴:

$$L^2 = \frac{6k_B \sigma_{DC} T}{N_v q^2 \nu_0} \quad (55)$$

gdje je ν_0 , frekvencija početka disperzije provodnosti za koju vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$, a svi simboli imaju već prije definirana značenja. Vrijednosti Sidebottomove duljine za stakla iz serije **1** nalaze se u **tablici 10**, a njihova ovisnost o udjelu V_2O_5 prikazana je na **slici 32**.

Tablica 10. Prosječna udaljenost (R) između vanadijevih iona, radijus polarona (r_p) i Sidebottomova duljina (L) za stakla iz serije **1**: $\chi V_2O_5 - (100 - \chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

staklo	serija 1: $\chi V_2O_5 - (100 - \chi)P_2O_5$		
	R (Å)	r_p (Å)	L (Å)
41V	4,86	1,96	1,44
50V	4,59	1,85	1,16
58V	4,37	1,76	1,14
68V	4,16	1,68	1,18
78V	4,00	1,61	1,08
89V	3,83	1,55	1,01



Slika 32. Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o udjelu V_2O_5 za stakla iz serije **1**: $\chi V_2O_5 - (100 - \chi)P_2O_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

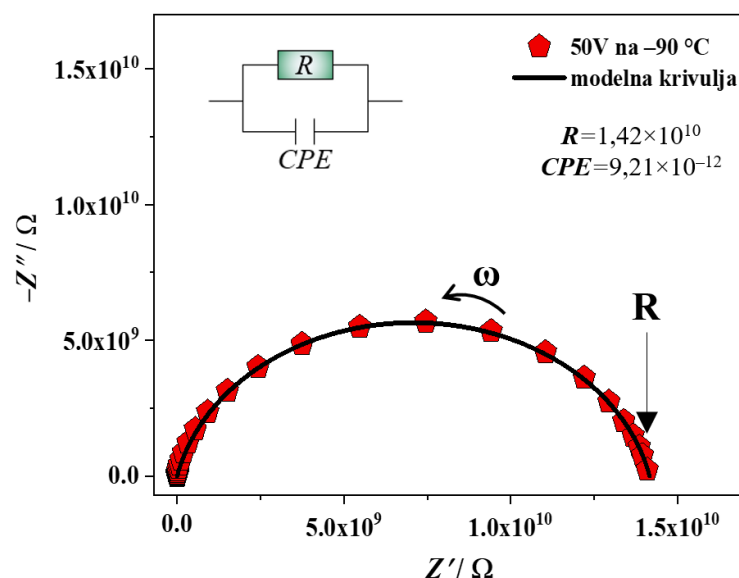
Iz **slike 32** vidi se da se Sidebottomova duljina smanjuje s povećanjem udjela V_2O_5 i pokazuje suprotan trend u odnosu na DC provodnost. Ovaj rezultat je u skladu s literaturom koja pokazuje da se duljina skoka polarona u željeznim-fosfatnim staklima¹⁰⁸ smanjuje s povećanjem gustoće broja nositelja naboja i DC provodnosti. Također, u binarnim fosfatnim staklima s WO_3 i MoO_3 ³⁶, promjene u tipičnoj duljini skoka polarona određene modeliranjem spektara provodnosti i permitivnosti pomoću **MIGRATION** koncepta (akronim za Mismatch Generated Relaxation for Accommodation and Transport of IONs) dobro koreliraju sa strukturnim promjenama i pokazuju suprotan trend u odnosu na DC provodnost. Iz **tablice 10** može se opaziti da su dobivene vrijednosti duljine skoka polarona u vanadatno-fosfatnim staklima prilično male. Za faktor ≈ 4 manje su od prosječne udaljenosti između vanadijevih iona, R , ali se u gruboj aproksimaciji mogu usporediti s udaljenostima veza vanadij–kisik. Kao što je već prije navedeno, strukturne jedinice vanadija imaju različite veze V–O: dvostruke V=O, jednostruke V–O, slabe V···O, koje karakteriziraju duljine od 1,58 Å do 2,03 Å.²⁵ Također, valja napomenuti da su vrijednosti L relativno bliske vrijednostima radijusa polarona izračunatima iz Bogomolov-Mirilinove jednadžbe. Ova korelacija ukazuje da Sidebottomova duljina, određena iz dinamičkih parametara kao što su spektri provodnosti, daje realniju procjenu dosega radijusa polarona u odnosu na vrijednosti izračunate Bogomolov-Mirilinove jednadžbe koja u obzir uzima samo gustoću broja vanadijevih iona, odnosno sastav i gustoću stakla.

4.1.4.3. Kompleksna impedancija

Na **slici 33** prikazana je kompleksna impedancijska ravnina stakla **50V**, kao reprezentativnog primjerka ne samo binarnih stakala već svih istraživanih stakala u okviru ove doktorske disertacije. Prikazana kompleksna impedancijska ravnina ima tipičan izgled za stakla s polaronskim mehanizmom vodljivosti zbog dobro definirane polukružnice bez dodatnih oblika poput polukružnica i/ili nisko-frekvencijskog „repa“ koji bi ukazivali na prisutnost ionske vodljivosti ili dodatne faze u sustavu.

Impedancijska polukružnica stakla **50V** modelirana je ekvivalentnim strujnim krugom koji se sastoji od paralelnog spoja otpornika i elementa konstantne faze (R-CPE krug), **slika 33**. Iz vrijednosti otpora, R , može se izračunati DC provodnost, σ_{DC} , prema jednadžbi: $\sigma^* = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S}$ koja je identična vrijednosti očitanoj iz *plateaua* u spektrima provodnosti. Budući da analiza

kompleksne impedancije i modeliranje ekvivalentnim krugom ne rezultira dodatnim informacijama o polaronskom transportu u ovim staklima, ona se nije sustavno provela, već se istraživanje temeljilo na analizi kompleksne električne provodnosti.



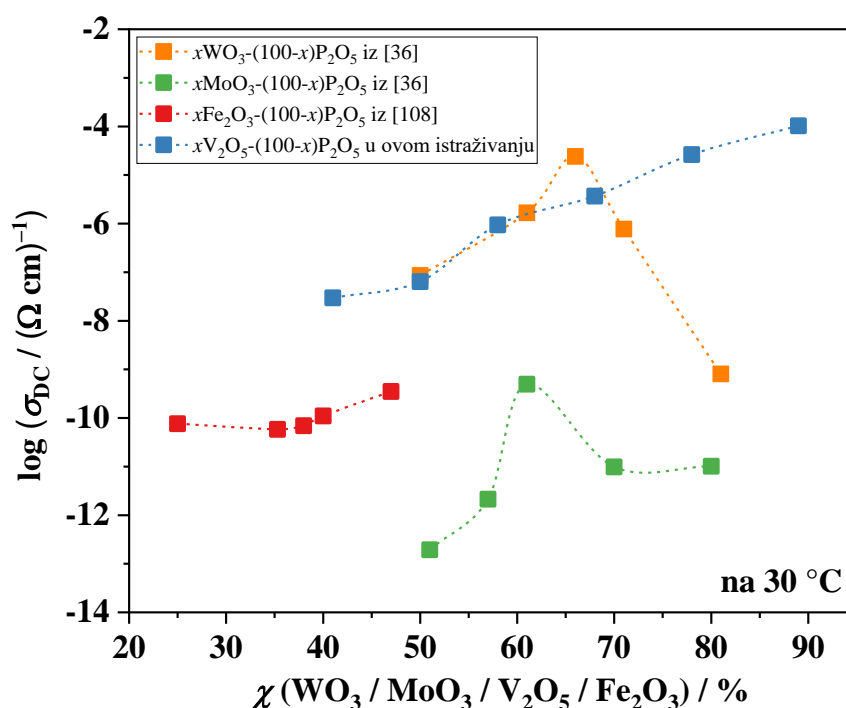
Slika 33. Kompleksna impedancijska ravnina za staklo **50V** pri temperaturi $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, pripadajući ekvivalentni krug i rezultati modeliranja. Točkama je označena eksperimentalna vrijednost, a linijom je označena krivulja dobivena modeliranjem ekvivalentnim krugom.

4.1.5. Utjecaj strukture na polaronski transport u vanadatno-fosfatnim staklima i usporedba s drugim binarnim staklima TMO- P_2O_5 (TMO = WO_3 , MoO_3 i Fe_2O_3)

Polaronska provodnost istraženih vanadatno-fosfatnih stakala i binarnih stakala TMO- P_2O_5 (TMO = MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3) prikazana je na **slici 34**. Iako usporedba odnosa strukture i vodljivosti među ovim sustavima nije izravna zbog različitih kemijskih i strukturnih svojstava oksida vanadija, volframa, molibdena i željeza, ipak se mogu dati neke opće usporedbe.

Sustav Fe_2O_3 - P_2O_5 pokazuje usko područje tvorbe stakla, s najviše $\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 45 - 50\%$, jer se Fe_2O_3 ugrađuje u fosfatnu mrežu kao modifikator stakla.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ U skladu s tim, DC provodnost ovih stakala samo se neznatno mijenja s povećanjem Fe_2O_3 . Također, vodljivost ovog sustava pokazuje jaku ovisnost o udjelu Fe^{2+} iona i pokazuje maksimum pri $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{uk}} \approx 50\%$.^{43,108} Stoga se promjene polaronske provodnosti u željezno-fosfatnim staklima mogu dobiti mijenjanjem omjera $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$ bilo promjenom vremena i temperature taljenja ili dodavanjem drugih oksida koji utječu na redukciju Fe^{3+} tijekom taljenja.^{99,105} Polaronska provodnost stakala na bazi

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ rijetko prelazi raspon $10^{-9}\text{-}10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pri 30°C .^{43,99,102,105,107,109} Za razliku od Fe_2O_3 , oksidi molibdena i volframa su uvjetni staklotvorci, što znači da ne mogu sami formirati staklo, ali to čine lako u prisutnosti staklotvornog oksida kao što je P_2O_5 . Stoga se oba ova oksida mogu dodati u velikim količinama u fosfatno staklo. Posljedično, DC provodnost mijenja se nekoliko redova veličine unutar raspona od $\chi(\text{WO}_3/\text{MoO}_3) = 50 - 80 \%$. Sustavi $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ i $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ne pokazuju ovisnost DC provodnosti o omjeru $\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}}$ ili $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{uk}}$.³⁶ U ovim staklima polaronski transport u potpunosti je određen strukturom mreže, točnije načinom na koji su strukturne jedinice volframa ili molibdena međusobno povezane u fosfatnoj mreži.³⁶ To je vidljivo iz maksimuma DC provodnosti pri $\chi(\text{MoO}_3) = 61 \%$ i $\chi(\text{WO}_3) = 66 \%$, **slika 34**. Ovaj prilično neočekivani trend provodnosti može se objasniti na sljedeći način: s porastom WO_3/MoO_3 do maksimalne provodnosti, dolazi do klasteriranja strukturnih jedinica volframa i molibdena u kojem se one međusobno povezuju u lance koji imaju fleksibilne terminalne veze W-O i Mo-O .³⁶ Takvi lanci imaju pozitivan učinak na formiranje i transport polarona i vodljivost se povećava. Iznad maksimalne vrijednosti provodnosti, jedinice volframa i molibdena počinju se međusobno povezivati trodimenzijski, uzrokujući smanjenje broja terminalnih veza W-O i Mo-O što čini mrežu krutom i stoga manje vodljivom. Stoga se, unatoč većoj količini jedinica volframa/molibdena i njihovoj manjoj udaljenosti, provodnost smanjuje. Još jedan zanimljiv rezultat koji proizlazi iz **slike 34** je daleko najniža provodnost stakala $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, posebno za sastave do $\chi(\text{MoO}_3) < 61 \%$. Niska provodnost molibdenovih fosfatnih stakala može se povezati sa sklonosti molibdena da se jednoliko ugrađuje u fosfatnu mrežu, čime se stvaraju veze Mo-O-P .³⁶ Iz tog razloga, broj veza Mo-O-Mo , koje inače djeluju kao dobri putevi vodljivosti, je smanjen, a polaronska provodnost je niska. Strukturne jedinice volframa, s druge strane, pokazuju veliku tendenciju klasteriranja što rezultira velikim brojem premošćujućih veza W-O-W-O-W koje olakšavaju polaronsku provodnost i stoga su ta stakla puno vodljivija.



Slika 34. Istosmjerna provodnost pri 30 °C za stakla različitih TMO-P₂O₅ (TMO = V₂O₅, WO₃, MoO₃ i Fe₂O₃) sustava.

Izrazito visoka polaronska provodnost stakala V₂O₅-P₂O₅ također se može povezati s klasteriranjem jedinica vanadija, kao što je uočeno u snažnom povećanju intenziteta vrpce koja odgovara vezama V–O–V u Ramanovim spektrima, **slika 21**. Međutim, za razliku od volframovih fosfatnih stakala, intenzitet Ramanove vrpce koja se odnosi na terminalne veze V–O ostaje jak čak i kod najvećih količina V₂O₅ što sugerira da mreža vanadata ne postaje progresivno kruta, već umjesto toga zadržava svoju fleksibilnost. Također, neutronska difrakcija^{24,25} stakala V₂O₅-P₂O₅ pokazala je da su strukturne jedinice u staklu koje sadrži χ(V₂O₅) = 50 % kvadratne piramide VO₅ koje su spojene vrhovima. S povećanjem količine V₂O₅, dio kvadratnih piramida VO₅ mijenja se u piramide VO₄ tako da se staklo V₂O₅ (amorfni V₂O₅) sastoji od mješavine jedinica VO₅ i VO₄ u jednakim udjelima.²⁴ Ovakvu vanadatnu strukturu karakteriziraju raznolike duljine veza i povezanost između vanadijevih poliedara. Kvadratna piramida VO₅ ima jednu kratku vezu V=O (0,158 nm), dvije jednostruke veze V–O (0,182 nm) i dvije slabije veze V–O (0,203 nm). Dok VO₄ ima dvije kratke veze V–O (0,167 nm) i dvije duže veze V–O (0,182 nm). Jedinice VO₅ i VO₄ međusobno se povezuju preko

mostova V–O–V koji nastaju od slabe veze jedinice VO₅ i kratkih veza jedinica VO₄, dok mostovi s jednostrukim vezama mogu povezivati bilo koje vanadatne jedinice.²⁴ Vrlo je vjerojatno da takva vrlo složena strukturna mreža nudi višestruke (fleksibilne) vodljive puteve preko različitih mostova V–O–V koji povećavaju vjerojatnost polaronskog skoka uzrokujući kontinuirano povećanje vodljivosti kako se količina tih jedinica povećava. Za usporedbu, u binarnim volframovim fosfatnim staklima nije zabilježena takva strukturna raznolikost. Na temelju Ramanovih spektara utvrđeno je da se volfram ugrađuje u fosfatnu mrežu u oktaedarskoj koordinaciji bez obzira na količinu WO₃, a međusobno povezivanje jedinica WO₆ uključuje značajno smanjenje broja terminalnih veza W–O kako količina WO₃ raste.^{110,111} Na temelju svega navedenog može se zaključiti da ključnu ulogu u prijenosu polarona u vanadatno-fosfatnim staklima, ali i u ostalim staklima s oksidima prijelaznih metala ima struktura mreže stakla, a ne udio iona prijelaznog metala u različitim oksidacijskim stanjima.

4.2. Serija ternarnih stakala MoO₃-V₂O₅-P₂O₅ i WO₃-V₂O₅-P₂O₅

4.2.1. Fizikalna i termička svojstva

Vrijednosti gustoće, molarnog volumena, staklišta i gustoće broja iona prijelaznih metala (vanadija i molibdena odnosno volframa) za stakla iz serije $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60\%$ i $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67\%$ prikazane su u **tablici 11** i **slici 35**.

Tablica 11. Vrijednosti gustoće (ρ), molarnog volumena (V_M), staklišta (T_g) i gustoće broja iona prijelaznih metala (N) (vanadija i molibdena/volframa) (N) za stakla iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije **3**: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

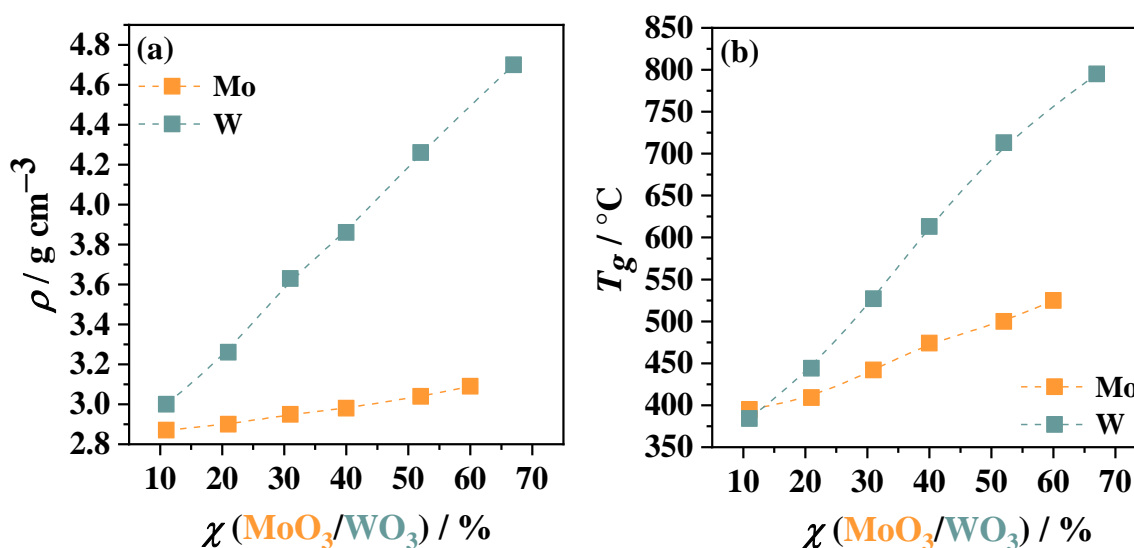
staklo	serija 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$			
	ρ g cm ⁻³ ±0,02	V_M cm ³ mol ⁻¹ ±0,03	T_g °C	$N(\text{V}+\text{Mo}/\text{W}) \times 10^{22}$ cm ⁻³
11Mo	2,87	56,30	395	1,15
21Mo	2,90	54,30	409	1,07
31Mo	2,95	52,27	442	1,03
40Mo	2,98	50,52	474	0,95
52Mo	3,04	48,34	500	0,89
60Mo	3,09	46,33	525	0,79
serija 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$				
11W	3,00	56,96	384	1,12
21W	3,26	53,89	444	1,07
31W	3,63	49,82	527	1,06
40W	3,86	48,11	613	0,96
52W	4,26	45,23	713	0,94
67W	4,70	43,01	795	0,94

Zamjenom V_2O_5 s MoO_3/WO_3 , dolazi do linearnog porasta gustoće stakala kroz obje serije, **slika 35(a)**. Stakla s WO_3 pokazuju znatno veće promjene u gustoći nego stakla s MoO_3 , što je i očekivano zbog razlike u molarnim masama MoO_3 i WO_3 : 143,94 g mol⁻¹ naspram 231,84 g mol⁻¹. Zbog porasta gustoće stakla te malih promjena u njegovoj molarnoj masi opaža se smanjenje molarnog volumena s dodatkom MoO_3/WO_3 .

Objе serije stakala pokazuju linearni porast staklišta sa zamjenom V_2O_5 s MoO_3/WO_3 , **slika 35(b)** što ukazuje na porast termičke stabilnosti stakla. Međutim, dok je taj porast umjeren u slučaju stakala s MoO_3 (od 395 °C za staklo **11Mo** do 525 °C za staklo **60Mo**), kod stakala koja sadrže WO_3 on je velik, od 384 °C za staklo **11W** do 795 °C za staklo **67W**. Dobro je poznato da promjene u staklištu odražavaju promjenu u strukturnoj mreži stakla jer T_g ovisi o jačini veza, stupnju povezanosti strukturnih jedinica koje tvore mrežu stakla te gustoći pakiranja kisikovih atoma. Prema tome, snažan porast T_g kod stakala s WO_3 direktna je posljedica zamjene slabijih veza V–O [$D_{298}^0(\text{V}–\text{O}) = 637 \text{ kJ mol}^{-1}$]⁸³ jačim vezama W–O [$D_{298}^0(\text{W}–\text{O}) = 720 \text{ kJ mol}^{-1}$]⁸³. S druge strane, veze Mo–O [$D_{298}^0(\text{Mo}–\text{O}) = 502 \text{ kJ mol}^{-1}$]⁸³ slabije su od veza V–O, pa se porast T_g može objasniti povećanjem stupnja povezanosti između molibdenovih i

fosfatnih jedinica i nastajanjem jakih veza P–O–Mo u staklu koje kompenziraju učinak zamjene jačih veza V–O slabijim vezama Mo–O.

Nadalje, gustoća broja iona prijelaznog metala (vanadij + molibden/volfram) blago pada postupnom zamjenom V_2O_5 s MoO_3/WO_3 što je posljedica stehiometrijskog sastava navedenih oksida.

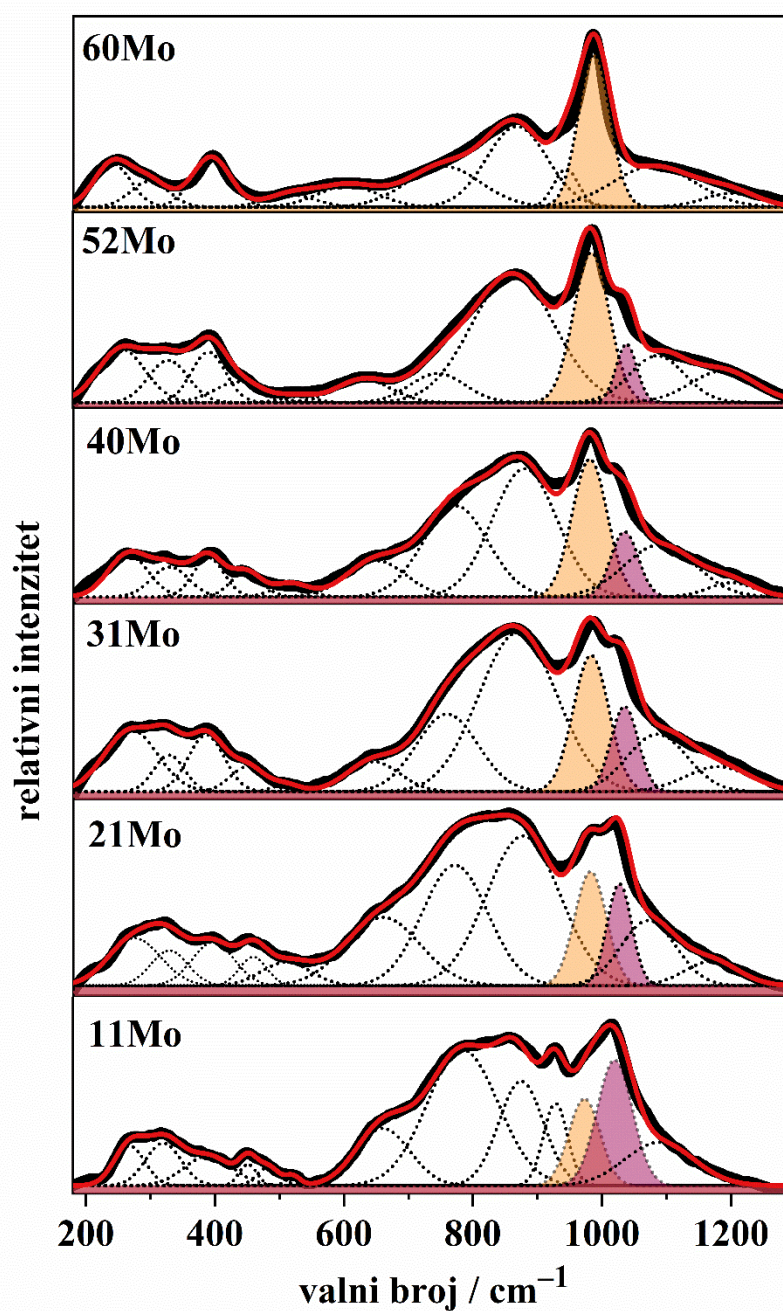


Slika 35. Ovisnost (a) gustoće, ρ , i (b) staklišta, T_g , o udjelu MoO_3 odnosno WO_3 za stakla iz serije 2: $\chi MoO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije 3: $\chi WO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

4.2.2. Strukturna svojstva

4.2.2.1. Molibdenova serija

Ramanovi spektri $\chi MoO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 60$ %, serije stakala prikazani su na slici 36, a u tablici 12 dani su položaji vrpca i pripadajući vibracijski modovi. Ramanov spektar početnog stakla 58V ($58 V_2O_5 - 42 P_2O_5$) detaljno je opisan u poglavlju 4.1.2.



Slika 36. Dekonvolucija Ramanovih spektara za stakla iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ %. Eksperimentalna krivulja označena je crnom linijom, crnim crtanim linijama su označene pojedinačne vrpce određene dekonvolucijom eksperimentalnih podataka, uz izraženu ružičastu vrpcu koja odgovara istežanju veza V=O i narančastu vrpcu koja odgovara istežanju veza Mo=O. Crvena linija predstavlja ukupan zbroj Gaussovih krivulja.

Tablica 12. Područja valnih brojeva maksimuma vrpce u Ramanovim spektrima stakala iz serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % stakala, njihovi vibracijski modovi te literaturni navodi iz kojih su preuzeti podaci za određivanje vrpce.

serija 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
valni broj / cm^{-1}	vibracijski mod	literaturni navod
240 – 298	δ (P–O)	(15,112)
319 – 330	δ (P–O) i δ (V–O)	(15,84,112)
386 – 397	$\nu_s(\text{Mo–O–P})$	(29,31,32)
437 – 459	δ (V–O–V)	(86,88,113)
510 – 527	δ (P–O)	(15,112)
630 – 660	$\nu(\text{V–O–P})$ i	(89,91,93,113)
745 – 784	$\nu_s(\text{P–O–P})$ Q^1 i $\nu(\text{V–O–V})$	(15,111,113)
862 – 880	$\nu_{s/as}(\text{Mo–O–Mo})$ i $\nu_s(\text{Mo–O}^-)_{\text{tet}}$	(29,31,32)
928	$\nu_s(\text{PO}_4) Q^0$	(15,112)
944	$\nu_s(\text{Mo–O}^-)_{\text{okt}}$	(29,31,32)
972 – 987	$\nu_s(\text{Mo=O})$	(29,31,32)
1019 – 1038	$\nu(\text{V=O})$	(84,85,87)
1072 – 1090	$\nu_s(\text{PO}_3) Q^1$	(15,112)
1170 – 1200	$\nu_s(\text{PO}_2) Q^2$	(15,112)

Kao što je opisano u poglavlju 4.1.2. Ramanov spektar početnog stakla **58V** pokazuje dominantne vrpce koje se odnose na vibracije vanadijevih strukturnih jedinica, točnije vrpce istezanja veza O–V–O (843 cm^{-1}) i V=O (1012 cm^{-1}). Zamjenom V_2O_5 s MoO_3 dolazi do postepene promjene Ramanovog spektra uslijed strukturnih promjena nastalih ugradnjom molibdenovih jedinica u mrežu stakla. Međutim, važno je naglasiti da se Ramanove vrpce koje odgovaraju vanadijevim, molibdenovim i fosfatnim strukturnim jedinicama u velikoj mjeri preklapaju stoga asignacija pojedinih vrpce nije jednoznačna kao kod binarnih stakala već je puno složenija.

Kod stakla s 11 % množinskog udjela MoO_3 najintenzivnije vrpce i dalje su one koje odgovaraju vibracijama vanadatnih jedinica budući da je udio V_2O_5 visok. Tako najintenzivnija vrpca pri 1019 cm^{-1} odgovara istezanju veze V=O, a opažaju se i jake vrpce koje su povezane

s vibracijama veza V–O–P (659 cm^{-1}) i V–O–V (451 cm^{-1}). Također, kod uzorka **11Mo** uočljiva je vrpca pri 928 cm^{-1} koja se pripisuje simetričnom istežanju terminalnih P–O⁻ veza u ortofosfatnim Q⁰ jedinicama [$v_s(\text{PO}_4)$] te vrpca pri 784 cm^{-1} koja se može pripisati istežanjima veza V–O–V, ali i premošćujućih veza P–O–P u pirofosfatnim (Q¹) jedinicama. Još jedna vrpca vezana uz pirofosfatne jedinice pojavljuje se pri 1089 cm^{-1} . Ova vrpca je vrlo slabog intenziteta i odgovara simetričnom istežanju terminalnih veza P–O⁻ u pirofosfatu [$v_s(\text{PO}_3)$]. Osim vrpce koje odgovaraju vanadatnim i fosfatnim jedinicama, u spektru stakla **11Mo** pojavljuje se i vrpca pri 972 cm^{-1} koja odgovara istežanju dvostruke veze Mo=O [$v_s(\text{Mo}=\text{O})$] u molibdenovim jedinicama. Uz to, prisutna je i vrpca pri 389 cm^{-1} koja odgovara simetričnim istežanjima veze Mo–O–P, te vrpca pri 875 cm^{-1} koja odgovara simetričnom istežanju terminalne veze Mo–O⁻ u tetraedru MoO₄ [$v_s(\text{Mo}-\text{O}^-)_{\text{tet}}$].

Porastom udjela MoO₃ dolazi do porasta intenziteta vrpce povezanih s molibdenskim strukturnim jedinicama. Točnije, kod stakla **21Mo** opaža se porast intenziteta vrpce pri 982 cm^{-1} koja odgovara vibraciji veze Mo=O te vrpce pri 397 cm^{-1} koja odgovara simetričnom istežanju veze Mo–O–P. Pojavljuje se i nova vrpca pri 1170 cm^{-1} koja odgovara simetričnom istežanju terminalnih P–O⁻ veza [$v_s(\text{PO}_2)$] u metafosfatnim (Q²) jedinicama. Ova vrpca je vrlo malog intenziteta i potvrđuje blagi, ali detektabilni porast umreženosti fosfatnih jedinica koje se povezuju u lančastu strukturu. Također, s porastom udjela MoO₃, i istovremenim smanjenjem udjela V₂O₅, smanjuje se intenzitet vrpce povezanih s vanadatnim strukturnim jedinicama. Daljnjim porastom množinskog udjela MoO₃ od 31 % do 52 %, dominantne postaju vrpce pri 869 cm^{-1} i 983 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnom istežanju terminalne veze Mo–O⁻ u tetraedru MoO₄ i veze Mo=O, a intenzitet vrpce pri 1035 cm^{-1} koja odgovara V=O istežanju kontinuirano slabi.

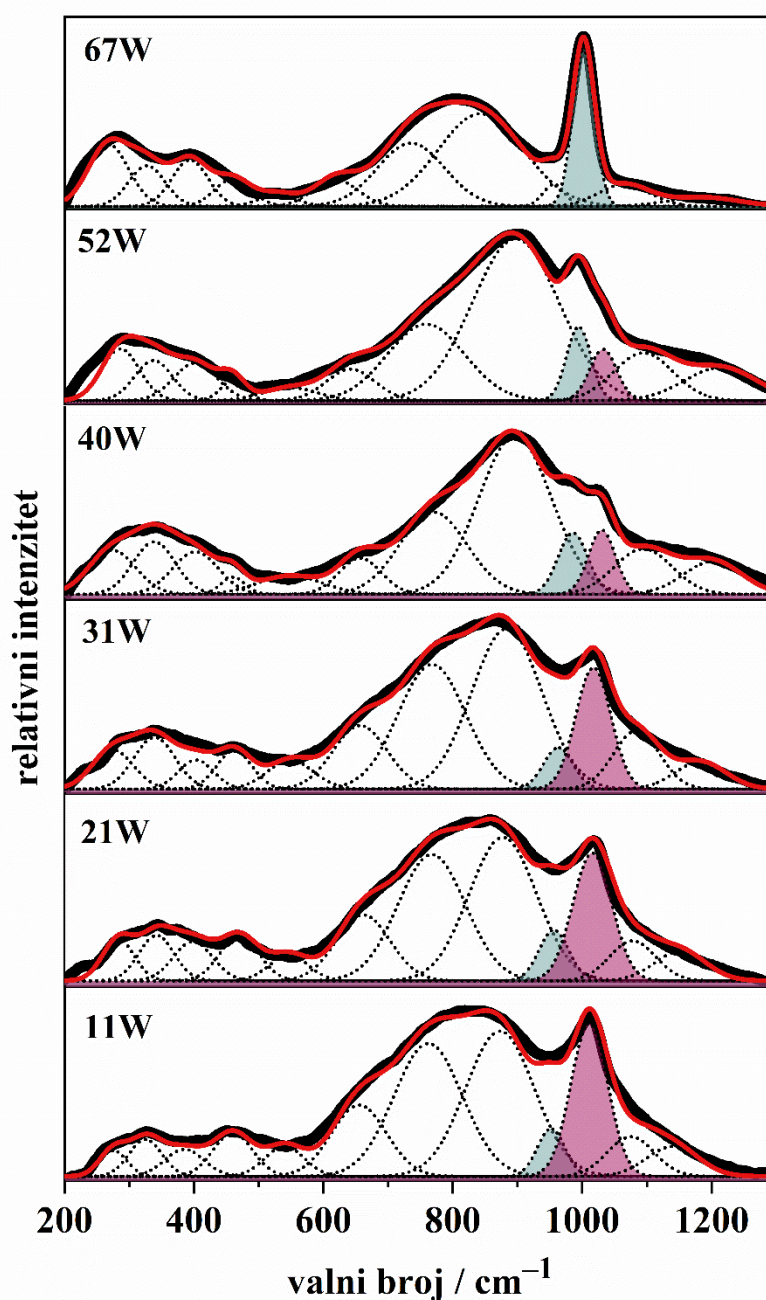
Uzorak **60Mo** binarno je molibdatno-fosfatno staklo bez V₂O₅, stoga se u njegovom Ramanovom spektru nalaze samo vrpce koje odgovaraju molibdenovim i fosfatnim jedinicama. Dominantna vrpca pri 987 cm^{-1} odgovara istežanju veze Mo=O, a jaka široka vrpca pri 868 cm^{-1} može se pripisati istežanju veze Mo–O⁻ u tetraedrima MoO₄, ali i istežanju premošćujućih atoma kisika u vezama Mo–O–Mo u međusobno povezanim molibdenovim jedinicama. Također, uočava se i vrpca pri 944 cm^{-1} koja odgovara simetričnom istežanju terminalne veze Mo–O⁻ u oktaedrima MoO₆ [$v_s(\text{Mo}-\text{O}^-)_{\text{okt}}$]. Važno je naglasiti da Ramanov spektar ovog stakla pokazuje i jaku vrpcau pri 393 cm^{-1} koja odgovara istežanjima veza Mo–O–P, što ukazuje na povezivanje molibdenovih i fosfatnih poliedara u strukturnoj mreži.

Na temelju razvoja Ramanovih spektara stakala serije $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ %, može se zaključiti da postupnom zamjenom V_2O_5 s MoO_3 dolazi do ugradnje molibdenovih jedinica u mrežu stakla. Pri nižim udjelima MoO_3 , prevladava tetraedar MoO_4 , a s porastom udjela MoO_3 uočava se vrpca odgovorna za istežanja $\text{Mo}-\text{O}^-$ u oktaedrima MoO_6 . Kroz cijelo područje sastava, intenzitet vrpce koja odgovara istežanjima veza $\text{Mo}-\text{O}-\text{P}$ ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) raste, što znači da se molibdenske jedinice preferirano povezuju s fosfatnim jedinicama. Ovaj rezultat u dobrom je slaganju s istraživanjima binarnih stakala $\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [$\chi\text{MoO}_3-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 49 - 81$ %]³⁶ i kvarternih stakala $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ [(30-0,5 χ) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}-\chi\text{MoO}_3-(30-0,5\chi)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 0 - 60$ %]⁶⁰. Međutim, iako je povezivanje molibdenovih i fosfatnih jedinica u ovim staklima naglašeno, treba navesti da se povezivanje molibdenovih jedinica s vanadatnim strukturama ne može potpuno isključiti budući da je zbog preklapanja detekcija vibracija veza $\text{Mo}-\text{O}-\text{V}$ nemoguća. Što se tiče vanadijevih jedinica, važno je primijetiti da se uz smanjenje intenziteta, vrpca koja odgovara vibracijama veze $\text{V}=\text{O}$ postepeno pomiče prema višim valnim brojevima s povećanjem udjela MoO_3 . Ovaj pomak označava produljenje veze $\text{V}=\text{O}$ i u skladu je s rezultatima Ramanove spektroskopije binarnih stakala $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$ u kojima se opaža pomak ove vrpce prema nižim valnim brojevima s porastom udjela V_2O_5 , **slika 21**. Budući da se u staklima $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ s dodatkom MoO_3 udio V_2O_5 smanjuje, može se zaključiti da se radi o istom učinku.

Razvoj strukturne mreže stakala iz serije $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ %, dobro se slaže s promjenama staklišta T_g i omjera O/P. S porastom udjela MoO_3 omjer O/P se smanjuje (**Tablica D3** u Dodacima) što odgovara polimerizaciji fosfatnih jedinica tj. prijelazu iz čiste ortofosfatne strukture u mrežu koja sadrži i manje količine pirofosfatnih i metafosfatnih jedinica. Također, porast broja jakih veza $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ i $\text{Mo}-\text{O}-\text{P}$ koje nastaju kao posljedica polimerizacije fosfatnih jedinica i ugradnje molibdenovih jedinica u fosfatnu mrežu uzrokuje povećanje staklišta usprkos zamjeni jačih veza $\text{V}-\text{O}$ onim slabijim $\text{Mo}-\text{O}$, **slika 35(b)**.

4.2.2.2. Volframova serija

Ramanovi spektri stakala iz serije $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ % prikazani su na **slici 37**, a u **tablici 13** su dani položaji vrpce i pripadajući vibracijski modovi. Kao što je prethodno navedeno, Ramanov spektar početnog stakla **58V** ($58\text{V}_2\text{O}_5-42\text{P}_2\text{O}_5$) detaljno je opisan u poglavlju 4.1.2.



Slika 37. Dekonvolucija Ramanovih spektara za stakla iz serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67\%$. Eksperimentalna krivulja označena je crnom linijom, crnim crtanim linijama su označene pojedinačne vrpce određene dekonvolucijom eksperimentalnih podataka, uz izraženu ružičastu vrpcu koja odgovara istezanju veza V=O, i sivu vrpcu koja odgovara istezanju veza W=O. Crvena linija predstavlja ukupni zbroj Gaussovih krivulja.

Tablica 13. Područja valnih brojeva maksimuma vrpce u Ramanovim spektrima stakala iz serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ % stakala, njihovi vibracijski modovi te literaturni navodi iz kojih su preuzeti podaci za određivanje vrpce.

serija 3 : $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
valni broj / cm^{-1}	vibracijski mod	literaturni navod
249 – 309	δ (P–O)	(15,112)
320 – 325	δ (P–O) i δ (V–O)	(15,84,112)
377 – 386	ν_s (W–O–P)	(27,30)
445 – 460	δ (V–O–V) i δ (V–O–P)	(86,88,113)
515 – 540	δ (P–O)	(15,112)
630 – 655	ν (P–O–V) i ν (V–O–V)	(85,86,88,91,113)
725 – 762	ν_s (P–O–P) Q^1 i ν (V–O–V)	(15,112,113)
750 – 890	$\nu_{s/as}$ (W–O–W) i ν_s (W–O ⁻) _{okt}	(27,30)
950	ν_s (PO ₄) Q^0	(15,112)
952 – 996	ν_s (W=O)	(27,30)
1010 – 1027	ν (V=O)	(84,85,87,113)
1060 – 1090	ν_s (PO ₃) Q^1	(15,112)
1139 – 1212	ν_s (PO ₂) Q^2	(15,112)

Kao i u prethodnom slučaju stakala koja sadrže molibdenov oksid, asignacija Ramanovih vrpce je otežana jer se velik broj vrpce koje odgovaraju volframovim jedinicama preklapa s vrpce vanadata i fosfata. Ipak iz promjena u Ramanovim spektrima mogu se izvesti neki zaključci. Kod stakla s 11 % množinskog udjela WO_3 i dalje je najintenzivnija vrpca pri 1011 cm^{-1} koja odgovara istezanjima veze V=O te vrpca pri 655 cm^{-1} koja odgovara istezanjima veza P–O–V. Nadalje, prisutna je i intenzivna vrpca pri 762 cm^{-1} koja je posljedica simetričnih istezanja premošćujućih veza V–O–V i P–O–P u pirofosfatnim (Q^1) jedinicama [ν_s (P–O–P)]. Uz već poznate vrpce, pojavljuju se i vrpce karakteristične za volframove strukturne jedinice: intenzivna vrpca pri 873 cm^{-1} koja odgovara terminalnim vezama W–O⁻ u oktaedrima WO_6 [ν_s (W–O⁻)_{okt}], te manje intenzivna vrpca pri 952 cm^{-1} koja odgovara vibraciji veze W=O. Daljnjim porastom udjela WO_3 i smanjenjem udjela V_2O_5 , vrpce karakteristične za vanadatne strukturne jedinice se smanjuju, a dolazi do porasta intenziteta vrpce volframovih strukturnih

jedinica. Kod uzoraka **40W** i **52W** dolazi do jačeg porasta intenziteta vrpce pri 980 cm^{-1} koja odgovara simetričnom istezanju veze $\text{W}=\text{O}$. Nadalje, široka vrpca pri 889 cm^{-1} najintenzivnija je vrpca i odgovara terminalnim vezama $\text{W}-\text{O}^-$ u oktaedrima WO_6 . U tom području se nalaze i vrpce karakteristične za simetrična i asimetrična istezanja veza $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ [$v_{s/as}(\text{W}-\text{O}-\text{W})$], međutim, može se primijetiti da se povećanjem množinskog udjela WO_3 do 52 % ova najintenzivnija vrpca postepeno pomiče prema višim valnim brojevima, a ne prema nižim na kojima se očekuje vrpca vibracije premošćujućih atoma kisika u vezama $\text{W}-\text{O}-\text{W}$. Na temelju toga može se zaključiti da u ovom području sastava stakla, volframove jedinice nemaju veliku tendenciju međusobnog povezivanja. S druge strane, s porastom udjela WO_3 dolazi do porasta intenziteta vrpce pri $\approx 390\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara simetričnom istezanju veza $\text{W}-\text{O}-\text{P}$ što pokazuje da dolazi do povezivanja oktaedara WO_6 s fosfatnim jedinicama. Međutim, u usporedbi s razvojem Ramanovih spektara stakala koja sadrže MoO_3 , ova je vrpca manje naglašena što znači da se volframove jedinice povezuju s fosfatnima u bitno manjoj mjeri od molibdenovih. Što se fosfatnih jedinica tiče, blagi porast vrpce pri najvišim valnim brojevima (≈ 1070 i $\approx 1200\text{ cm}^{-1}$) ukazuje na prisustvo pirofosfatnih (Q^1) i metafosfatnih (Q^2) struktura.

Binarni uzorak **67W** je volframovo fosfatno staklo te njegov Ramanov spektar nema vrpce koje odgovaraju vanadatnim strukturnim jedinicama. Najintenzivnija vrpca u spektru je ona koja odgovara istezanju $\text{W}=\text{O}$ i nalazi se pri 996 cm^{-1} . Također, pojavljuje se vrpca pri 950 cm^{-1} koja se pripisuje simetričnim istezanjima terminalnih veza $\text{P}-\text{O}^-$ u ortofosfatnim (Q^0) jedinicama [$v_s(\text{PO}_4)$]. Vrlo intenzivne vrpce pri 750 cm^{-1} i 835 cm^{-1} mogu se pripisati i asimetričnim i simetričnim istezanjima veza $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ [$v_{a/as}(\text{W}-\text{O}-\text{W})$] ukazujući na veliku tendenciju oktaedara WO_6 međusobnom povezivanju tj. stvaranju klastera.

Na temelju razvoja Ramanovih spektara stakala $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52\%$ može se zaključiti da se porastom udjela WO_3 volframovi oktaedri WO_6 ugrađuju u strukturnu mrežu primarno kao izolirane jedinice povezane s vanadatnim i fosfatnim grupama, bez velike sklonosti klasteriranju. Međutim, u binarnom volframovom fosfatnom staklu (**67W**) volframove jedinice intenzivno klasteriraju međusobno se povezujući vezama $\text{W}-\text{O}-\text{W}$.

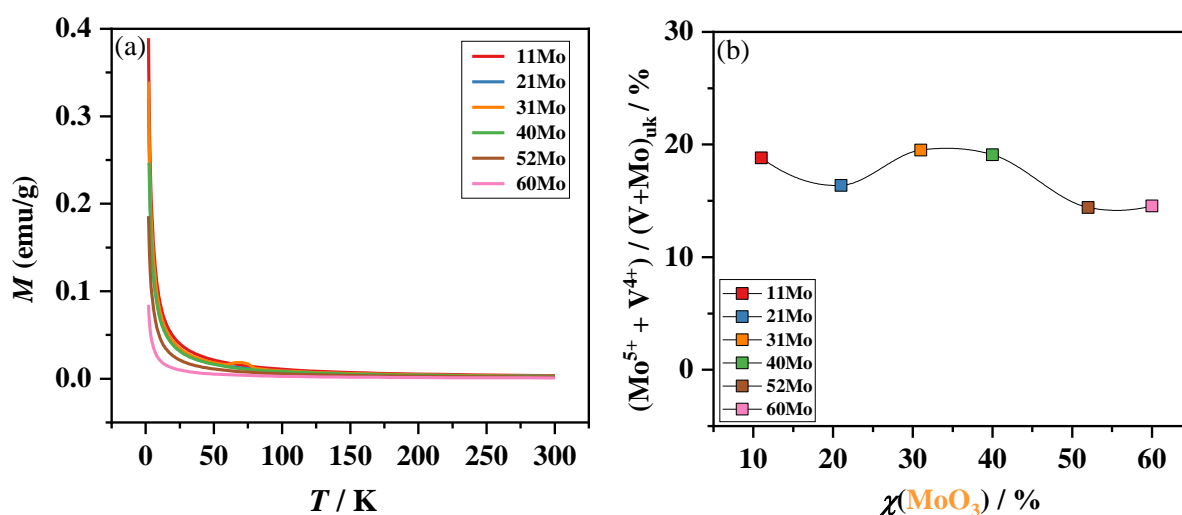
I u ovoj seriji stakala, strukturne promjene u skladu su s omjerom P/O i temperaturom staklišta. S povećanjem udjela WO_3 , omjer O/P se smanjuje od 5,8 do 5,1 odnosno 5,5 za staklo **67W** što za posljedicu ima povezivanje izoliranih ortofosfatnih skupina u piro- i metafosfatne jedinice. Također, kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, ugradnja volframovih jedinica s jakim vezama $\text{W}-\text{O}$ u mrežu stakla ima glavnu ulogu u velikom porastu T_g , **slika 35(b)**.

4.2.3. Magnetska mjerenja

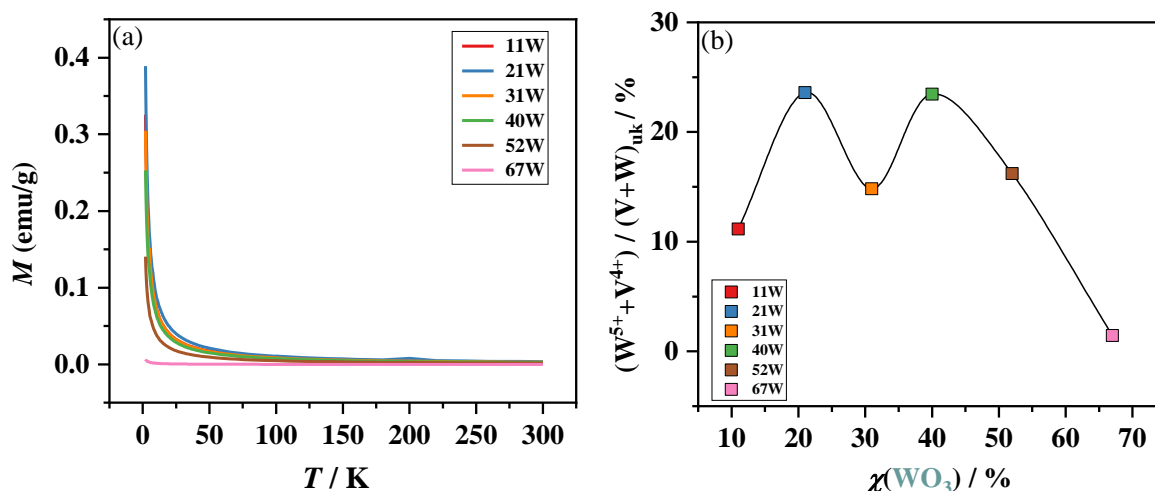
Ukupni udio iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju u ternarnim staklima $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ % određen je iz temperaturne ovisnosti magnetizacije, $M(T)$, izmjerene u temperaturnom intervalu 2-300 K u magnetskom polju od 0,1 T, korištenjem formule 26, kao što se može vidjeti na slikama 38(a) i 39(a),

Udio $(\text{V}^{4+}+\text{Mo}^{5+})/(\text{V}+\text{Mo})_{\text{uk}}$ mijenja se u rasponu od 19,5 do 14,4 % pokazujući blagi pad s porastom MoO_3 (slika 38(b) i tablica 14), a udio $(\text{V}^{4+}+\text{W}^{5+})/(\text{V}+\text{W})_{\text{uk}}$ s porastom WO_3 mijenja se u širem rasponu, od 11,2 do 23,6 %, bez očitog trenda, da bi za binarno staklo 67W odnos drastično pao (slika 39(b) i tablica 14). Izrazito mala vrijednost udjela reduciranih volframovih iona u binarnom staklu ($\text{W}^{5+}/\text{W}_{\text{uk}} = 1,4$ %) dobro je poznata u literaturi i povezuje se s slabim oksidativnim svojstvima WO_3 u fosfatnoj talini.^{60,100}

Mjerenjem magnetskog momenta uzorka zbrojeni su paramagnetski momenti svih iona, stoga je nemoguće razlikovati individualne doprinose V^{4+} i $\text{Mo}^{5+}/\text{W}^{5+}$. Međutim, dobivene vrijednosti su važne jer daju informaciju o ukupnom broju iona prijelaznih metala koji mogu djelovati kao „izvori“ elektrona u polaronskom transportu.



Slika 38. (a) Krivulje temperaturne ovisnosti magnetizacije, $M(T)$, i (b) omjer $(\text{Mo}^{5+} + \text{V}^{4+})/(\text{V} + \text{Mo})_{\text{uk}}$ u ovisnosti o udjelu MoO_3 za stakla iz serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ %.



Slika 39. (a) Krivulje temperaturne ovisnosti magnetizacije, $M(T)$, i (b) omjer $(W^{5+} + V^{4+}) / (V + W)_{uk}$ u ovisnosti o udjelu WO_3 za stakla iz serije 3: $\chi WO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 67 \%$.

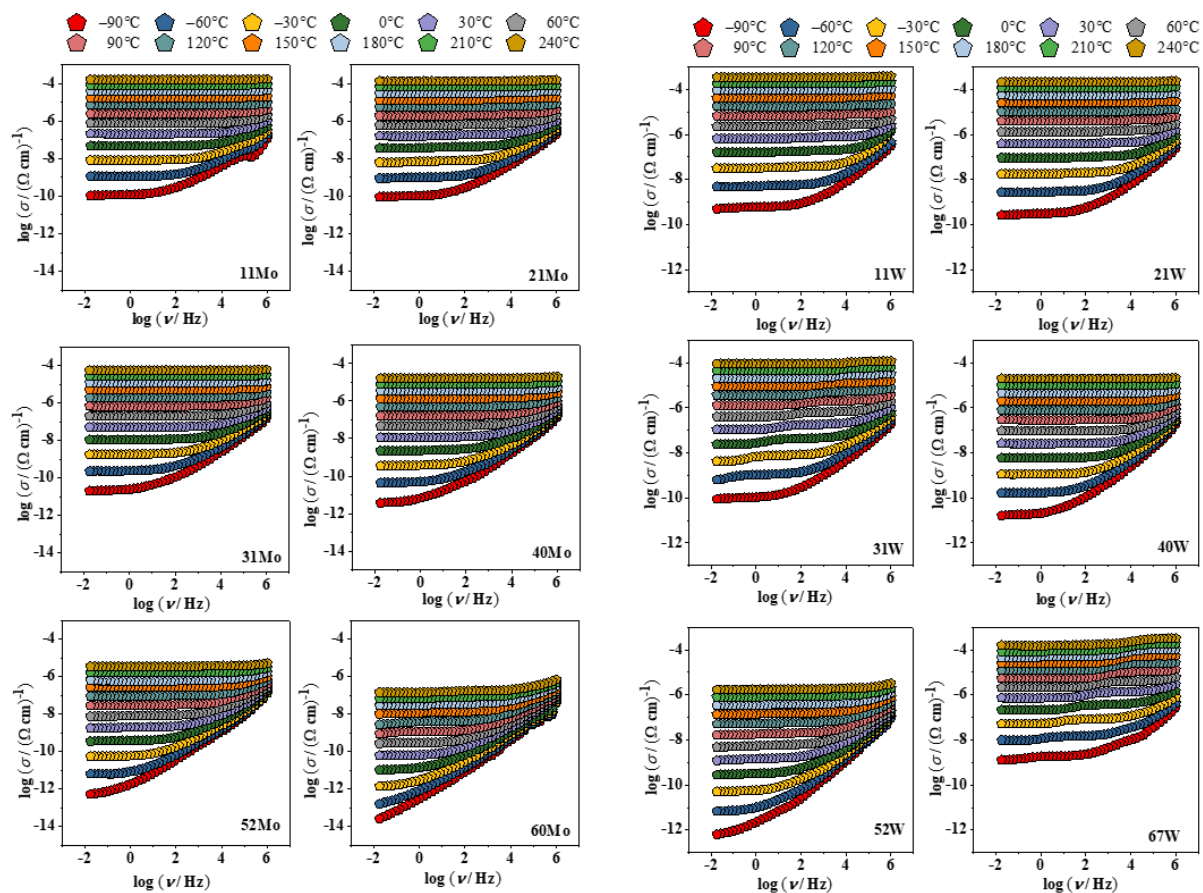
4.2.4. Električna svojstva

U ovom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja te analiza električnih parametara za stakla iz serije 2: $\chi MoO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 60 \%$ i serije 3: $\chi WO_3 - (60 - \chi) V_2O_5 - 40 P_2O_5$, $\chi = 11 - 67 \%$. Kao i u slučaju binarnih stakala, $\chi V_2O_5 - (100 - \chi) P_2O_5$, $\chi = 41 - 89 \%$, provedena je detaljna analiza polaronske provodnosti u ovisnosti o frekvenciji i temperaturi te sastavu i strukturi stakla. Dinamika prijenosa polarona istraživana je i primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka skaliranja.

4.2.4.1. Električna provodnost

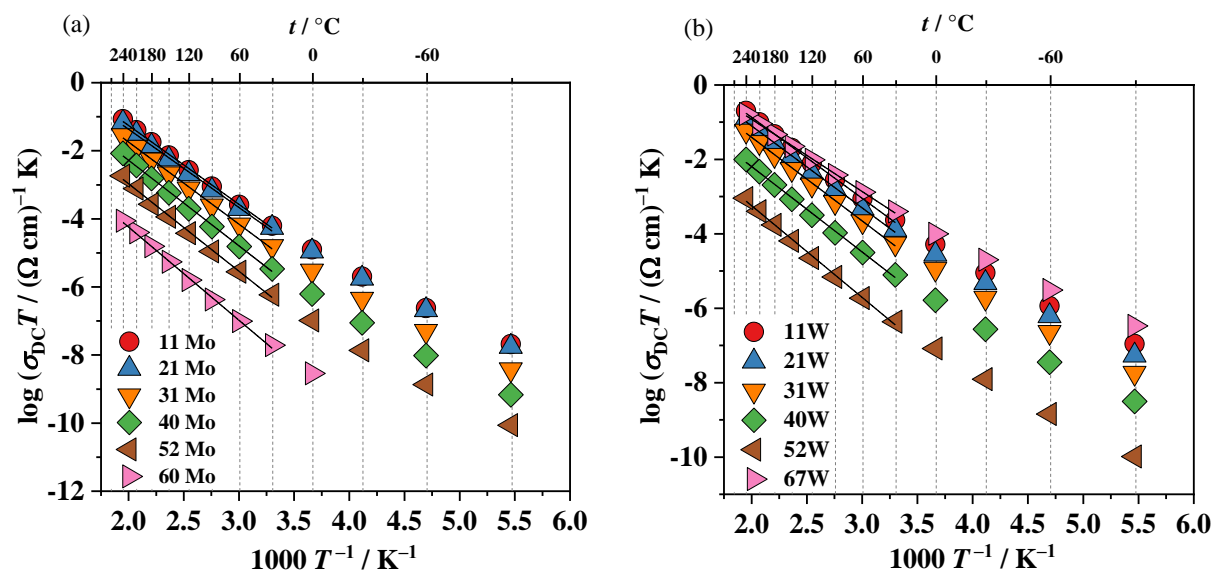
4.2.4.1.1. DC provodnost

Kao i kod binarne serije stakala, analiza električnih svojstava molibdenove i volframove serije započinje prikazom ovisnosti realne komponente provodnosti o frekvenciji, **slika 40**. Spektri provodnosti svih stakala iz ovih serija pokazuju iste značajke kao i spektri binarnih vanadatno-fosfatnih stakala (poglavlje 4.1.4.1.) koje uključuju disperziju provodnosti koja dominira pri nižim temperaturama i frekvencijski neovisnu provodnost (DC provodnost) pri višim temperaturama.



Slika 40. Ovisnost realne komponente električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi za stakla iz serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

Sva stakla iz obje serije pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost DC provodnosti iznad 30 °C, te su aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , određene iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{\text{DC}}T)$ o $1000/T$, **slika 41(a)** i **(b)**, prema Mottovoj jednadžbi (19). Vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , aktivacijske energije, E_{DC} i predeksponencijskog faktora, σ_0 , navedene su u **tablici 14** te su prikazane na **slici 42(a)** i **(b)** u ovisnosti o udjelu MoO_3/WO_3 . Pri temperaturama nižim od 30 °C i kod ovih se stakala može uočiti blago odstupanje od linearnosti što ukazuje na prijelaz u mehanizam VRH tj. transport u kojem se skokovi polarona ne zbivaju samo između najbližih susjednih iona već i onih udaljenijih.



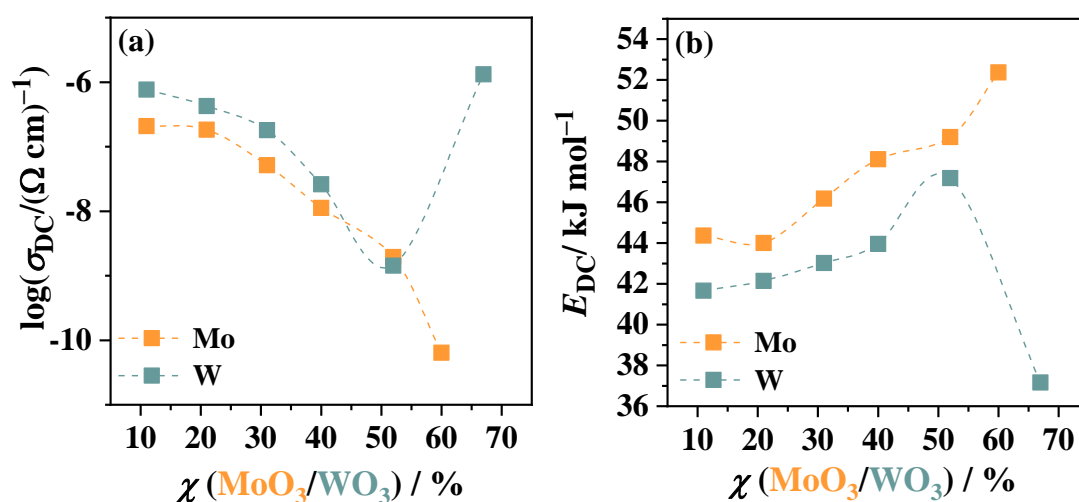
Slika 41. Ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o recipročnoj temperaturi za stakla iz (a) serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i (b) serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

Analizom preeksponencijskog faktora σ_0 , (20) određeni su faktori tuneliranja, $\exp(-2aR)$, za svaki uzorak iz serija 2 i 3. Dobivene vrijednosti $\exp(-2aR)$ su značajno manje od 1 te se može zaključiti kako se radi o potpuno neadijabatskom modelu skoka malog polarona u ovim staklima, **tablica 14**.

Tablica 14. Vrijednosti DC provodnosti (σ_{DC}) pri 30 °C, aktivacijske energije (E_{DC}) za DC provodnost, logaritma predeksponencijskog faktora ($\log\sigma_0$), udjela iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju, $(V^{4+}+Mo^{5+})/(V+Mo)_{uk}$ i $(V^{4+}+W^{5+})/(V+W)_{uk}$, gustoće broja iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju (N_V) i faktora tuneliranja [$\exp(-2\alpha R)$] za stakla iz serije 2: $\chi MoO_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije 3: $\chi WO_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

staklo	serija 2: $\chi MoO_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$					
	σ_{DC}^* ($\Omega\text{ cm}$) ⁻¹ ±0,5 %	E_{DC} kJ mol ⁻¹ ±0,5 %	$\log(\sigma_0/\Omega\text{cm})^{-1}\text{ K}$ ±0,5 %	$(V^{4+}+Mo^{5+}/W^{5+}) /$ $(V+Mo/W)_{uk}$ %	$N_V(V^{4+}+Mo^{5+}/W^{5+})$ $\times 10^{21}$ cm ⁻³	$\exp(-2\alpha R)$
11Mo	$2,07 \times 10^{-7}$	44,36	3,38	18,8	2,17	$3,7 \times 10^{-2}$
21Mo	$1,83 \times 10^{-7}$	44,00	3,23	16,4	1,75	$3,0 \times 10^{-2}$
31Mo	$5,14 \times 10^{-8}$	46,18	3,07	19,5	2,01	$1,9 \times 10^{-2}$
40Mo	$1,12 \times 10^{-8}$	48,11	2,75	19,1	1,81	$9,2 \times 10^{-3}$
52Mo	$1,95 \times 10^{-9}$	49,19	2,17	14,4	1,29	$3,1 \times 10^{-3}$
60Mo	$6,41 \times 10^{-11}$	52,37	1,23	14,5	1,14	$3,7 \times 10^{-4}$
serija 3: $\chi WO_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$						
11W	$7,65 \times 10^{-7}$	41,67	3,48	11,2	1,25	$7,3 \times 10^{-2}$
21W	$4,23 \times 10^{-7}$	42,14	3,30	23,6	2,53	$2,7 \times 10^{-2}$
31W	$1,81 \times 10^{-7}$	43,02	3,09	14,8	1,57	$2,4 \times 10^{-2}$
40W	$2,60 \times 10^{-8}$	43,96	2,40	23,4	2,25	$3,5 \times 10^{-3}$
52W	$1,43 \times 10^{-9}$	47,18	1,68	16,2	1,52	$9,1 \times 10^{-4}$
67W	$1,32 \times 10^{-6}$	37,16	2,96	1,4	0,13	$1,7 \times 10^{-1}$

* na 30 °C



Slika 42. Ovisnost (a) istosmjernne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C i (b) aktivacijske energije, E_{DC} , o udjelu MoO_3/WO_3 za stakla iz serije 2: $\chi MoO_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije 3: $\chi WO_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

Sustavnom zamjenom V_2O_5 drugim oksidom prijelaznog metala, MoO_3/WO_3 , dolazi do promjene u vrijednostima provodnosti, **slika 42(a)** i **tablica 14**. U seriji **2**, primjećuje se pad istosmjerne provodnosti od više od 3 reda veličine kako se V_2O_5 zamjenjuje s MoO_3 . Konkretno, vrijednost DC provodnosti pri $30\text{ }^\circ\text{C}$ za uzorak **11Mo** iznosi $2,07 \times 10^{-7}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$, dok je za binarno staklo **60Mo** koje ne sadrži V_2O_5 $\sigma_{DC} = 6,41 \times 10^{-11}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$. Aktivacijska energija za DC provodnost pokazuje suprotan trend od DC provodnosti, **slika 42(b)**, a vrijednosti se kreću u rasponu od 44,36 do 52,37 kJ mol^{-1} , te su one tipične za polaronski vodljiva stakla.^{51,80}

Kod serije **3**, u kojoj dolazi do zamjene V_2O_5 s WO_3 dolazi do sličnog pada vrijednosti DC provodnosti, od $7,65 \times 10^{-7}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$ za **11W** do $1,43 \times 10^{-9}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$ za uzorak **52W** (vrijednosti pri $30\text{ }^\circ\text{C}$). Međutim, DC provodnost binarnog stakla **67W** bez V_2O_5 pri $30\text{ }^\circ\text{C}$ je znatno viša, $\sigma_{DC} = 1,32 \times 10^{-6}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$.

U prethodnom poglavlju u kojem su opisana binarna vanadatno-fosfatna stakla, detaljno su analizirani faktori, poput udjela V^{4+} iona, koji se tradicionalno dovode u vezu s DC provodnosti. Pokazano je kako porastom ukupnog udjela V_2O_5 dolazi do kontinuiranog pada udjela V^{4+}/V_{uk} , a DC provodnost ima rastući trend zbog strukturne mreže stakla koju karakteriziraju višestruki pogodni putevi vodljivosti. U ovim staklima također gustoća broja iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju ne pokazuje korelaciju s trendom DC provodnosti. Naime, zamjenom V_2O_5 s MoO_3 i WO_3 u serijama **2** i **3**, ukupni udio iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju kao i gustoća broja ovih iona (N_V) malo se mijenja pokazujući blagi pad, **tablica 14**. Iznimka je jedino binarno staklo **67W** koje pokazuje značajno manje vrijednosti ovih parametara. S druge strane, DC provodnost kroz obje serije snažno pada, osim za binarno staklo **67W** kod kojeg DC provodnost naglo raste. Iako SQUID magnetometrijom nije moguće razlučiti pojedinačne doprinose udjela iona vanadija i molibdena/volframa u nižim oksidacijskim stanjima, ovi rezultati nedvojbeno pokazuju da polaronska vodljivost i u ovim staklima ne ovisi o udjelu reduciranih iona prijelaznih metala već strukturne karakteristike mreže stakla imaju glavnu ulogu u polaronskom transportu.

Kao što je pokazano analizom Ramanovih spektara, dodatkom MoO_3 dolazi do postupne ugradnje MoO_4 i MoO_6 jedinica u vanadatno-fosfatnu mrežu. Navedene strukturne jedinice međusobno se povezuju s fosfatnim skupinama stvarajući veze $Mo-O-P$ koje imaju inhibirajući učinak na prijenos polarona.^{60,109} Porastom udjela MoO_3 u ovim staklima raste udio veza $Mo-O-P$ te ne dolazi do značajnog klasteriranja molibdenovih jedinica tj. porasta udjela

premošćujućih veza Mo–O–Mo koje bi imale pozitivan utjecaj na polaronsku vodljivost. Ovaj je rezultat u skladu s literaturom koja pokazuje da do naglašenog klasteriranja molibdenovih jedinica u fosfatnim staklima dolazi pri $\geq 60\%$ množinskog udjela MoO₃.^{60,109} Prema tome, može se zaključiti da u ovim staklima ioni molibdena ne sudjeluju u polaronskoj vodljivosti. Transport polarona odvija se isključivo kroz vanadijeve strukturne jedinice čiji se udio i međusobna povezanost smanjuje kako raste udio MoO₃, što za posljedicu ima postepeni pad vodljivosti. Također, treba naglasiti da se gotovo ista DC provodnost za stakla koja sadrže 11 % i 21 % množinskog udjela MoO₃, **slika 42(a)**, može objasniti vrlo visokim udjelom vanadatnih jedinica čije povezivanje nije narušeno ugradnjom molibdenovih jedinica budući da se one primarno povezuju s fosfatnim jedinicama. Za veće udjele MoO₃, povezanost vanadijevih jedinica se smanjuje, time i pogodni putevi polaronskog transporta, te provodnost naglo pada.

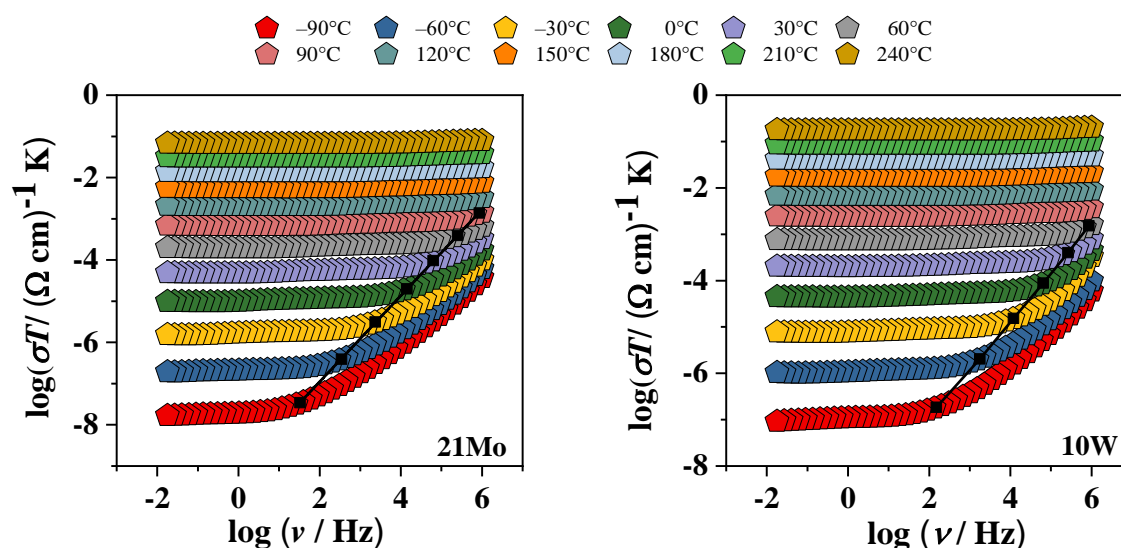
U slučaju zamjene V₂O₅ s WO₃ (serija **3**), dolazi do ugradnje WO₆ oktaedara u vanadatno-fosfatnu mrežu što rezultira vrlo sličnim učinkom na polaronsku vodljivost kao i kod stakala s MoO₃. Naime, dodatak volframovih jedinica ne može kompenzirati smanjenje vanadatnih jedinica koje određuju polaronski transport u ovim staklima te provodnost pada. Kroz cijelo područje sastava stakala s miješanim oksidima V₂O₅ i WO₃ ne dolazi do klasteriranja volframovih jedinica što se jasno opaža po pomaku široke Ramanove vrpce koja odgovara terminalnim vezama W–O⁻ (889 cm⁻¹) prema višim valnim brojevima s dodatkom WO₃, **slika 37**. S druge strane, kod binarnog stakla **67W**, klasteriranje WO₆ jedinica jako je izraženo što se opaža po intenzivnim Ramanovim vrpčama pri nižim valnim brojevima (750 cm⁻¹ i 835 cm⁻¹), **slika 37**, što rezultira velikim brojem premošćujućih veza W–O–W koje djeluju kao pogodni putevi za transport polarona te vodljivost snažno raste. U literaturi je dobro poznata sklonost volframovih jedinica međusobnom povezivanju u različitim sastavima fosfatnih stakala, od binarnih stakala WO₃-P₂O₅ do stakala s različitim oksidima poput ZnO, BaO, PbO što za posljedicu ima visoku polaronsku vodljivost stakla.^{27,36,60,110,111} Njihova jednolika ugradnja u vanadatno-fosfatnu mrežu stakla koja je potvrđena u seriji **3**, iako ima negativan učinak na polaronsku vodljivost, predstavlja važno, potpuno novo saznanje i potvrđuje ulogu strukturne mreže stakla u transportu polarona u ovim materijalima.

4.2.4.1.2. Frekvencijski ovisna provodnost

Svojstva skaliranja spektara provodnosti stakala iz serije **2** i **3** istražena su u dva koraka, skaliranjem po Summerfieldu te skaliranjem po Sidebottomu.

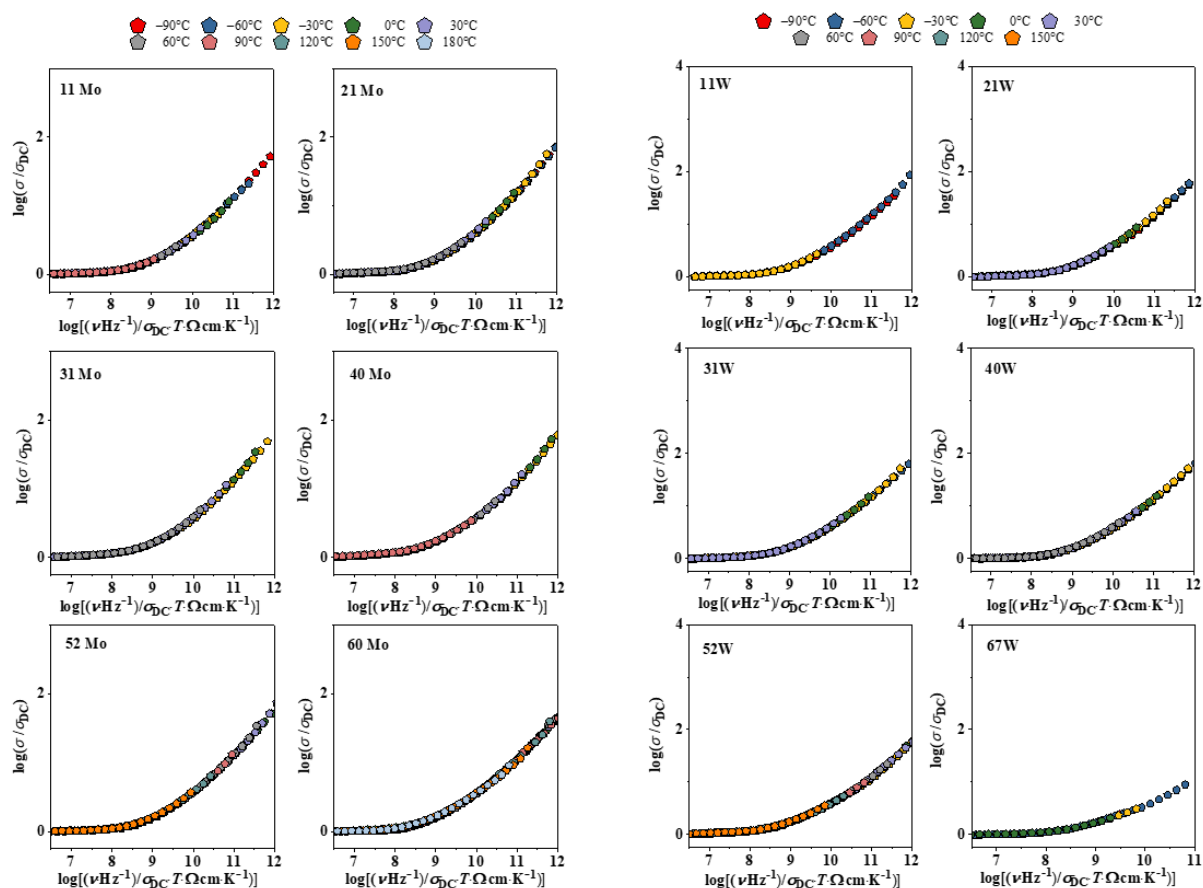
4.2.4.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje

Na **slici 43** prikazani su spektri provodnosti uzoraka **21Mo** i **11W** s pravcem dobivenim linearnom regresijom točaka koje odgovaraju frekvenciji početka disperzije provodnosti, ν_0 , gdje je ν_0 određena tako da vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$. Dobiveni nagibi pravaca su $1,00 \pm 0,02$ što ukazuje na valjanost Summerfieldovog skaliranja. Isti rezultat dobiven je za sva ostala stakla u obje serije.



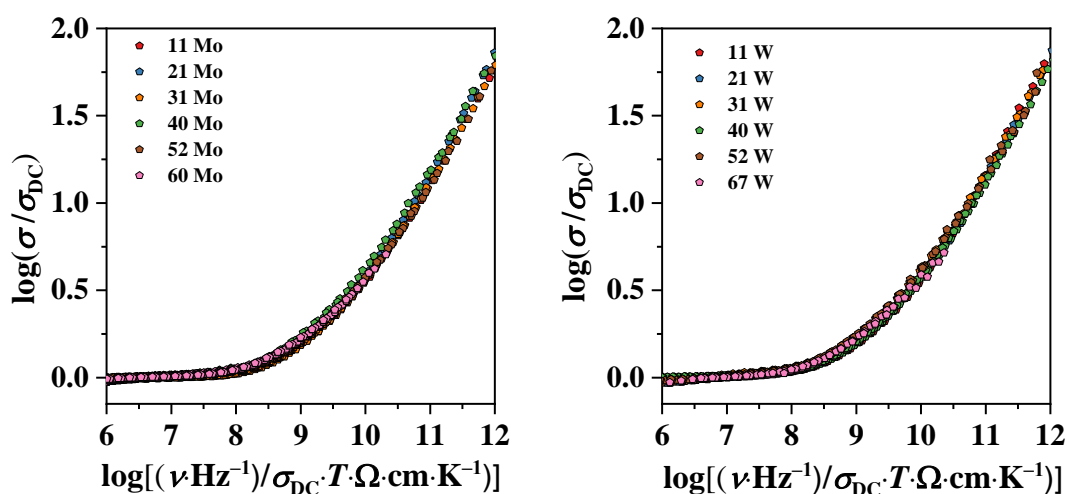
Slika 43. Spektri provodnosti za stakla **21Mo** i **10W**. Crnim su kvadratima označene frekvencije početka disperzije provodnosti, ν_0 , pri $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$. Pravac je dobiven linearnom regresijom.

Na **slici 44** su prikazane *master* krivulje provodnosti dobivene Summerfieldovim skaliranjem koje potvrđuju da je zadovoljen princip vremensko-temperaturne superpozicije za sve uzorke iz serija **2** i **3**. Također, valjanost Summerfieldovog skaliranja ukazuje da je gustoća broja polarona i prostorna duljina polaronskog transporta neovisna o temperaturi i u ovim staklima.¹¹³



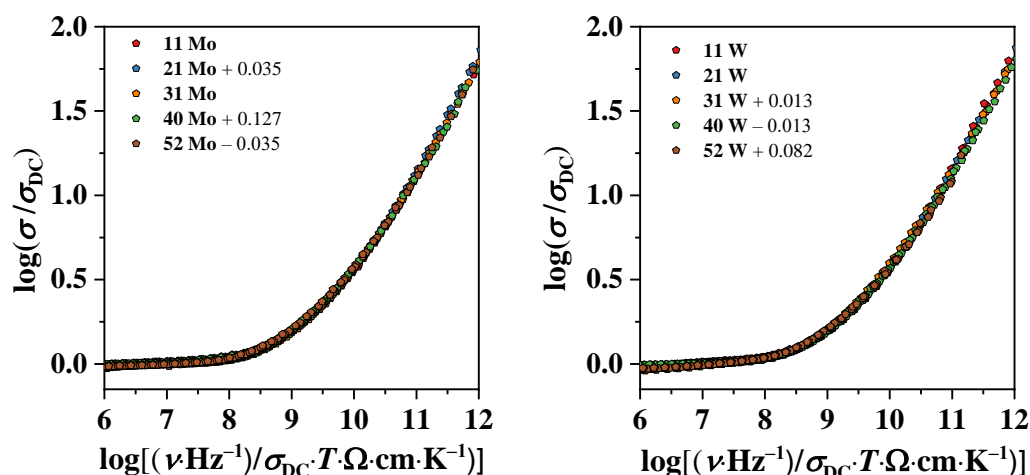
Slika 44. Summerfieldovo skaliranje spektara provodnosti za stakla iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije **3**: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

U narednom koraku *master* krivulje provodnosti stakala iz pojedine serije prikazane su na istom grafu kako bi se utvrdile promjene dinamike polarona do kojih dolazi s promjenom sastava stakla, **slika 45**.



Slika 45. Preklapanje Summerfieldovih *master* krivulja provodnosti svih stakala iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije **3**: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

Preklapanjem svih *master* krivulja uzoraka obje serije primjećuje se razlika u obliku disperzije provodnosti između stakala $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ % i binarnog uzorka **60Mo**, odnosno stakala $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ % i uzorka **67W**. Promjena oblika disperzije kod krajnjih binarnih uzoraka jasan je pokazatelj kako njihovo superponiranje niti uz pomake po osi x neće rezultirati nastankom *super-master* krivulja za pojedinačnu seriju. Za preostale ternarne uzorke provedena je analiza u kojoj su *master* krivulje pomaknute po osi x kako bi se utvrdilo dolazi li kod još nekog stakla do promjene oblika disperzije provodnosti, **slika 46**. Pomakom pojedinih *master* krivulja uzoraka $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ %, odnosno $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ % po osi x , dolazi do nastanka *super-master* krivulja čime je potvrđeno da se oblik disperzije provodnosti za ternarna stakla iz ovih serija ne mijenja, **slika 46**. Pomaci *master* krivulja provodnosti imaju vrlo male vrijednosti, **slika 46**. U literaturi se pomaci u super skaliranju *master* krivulja provodnosti povezuju s promjenama koncentracije nositelja naboja i/ili promjene tipične duljine njihova skoka.^{76,101} U istraživanim staklima, pomaci ne pokazuju korelaciju niti s promjenom udjela oksida prijelaznih metala niti s trendom DC provodnosti u serijama. Štoviše, pomaci imaju nasumične vrijednosti te njihov uzrok ostaje nerazjašnjen.

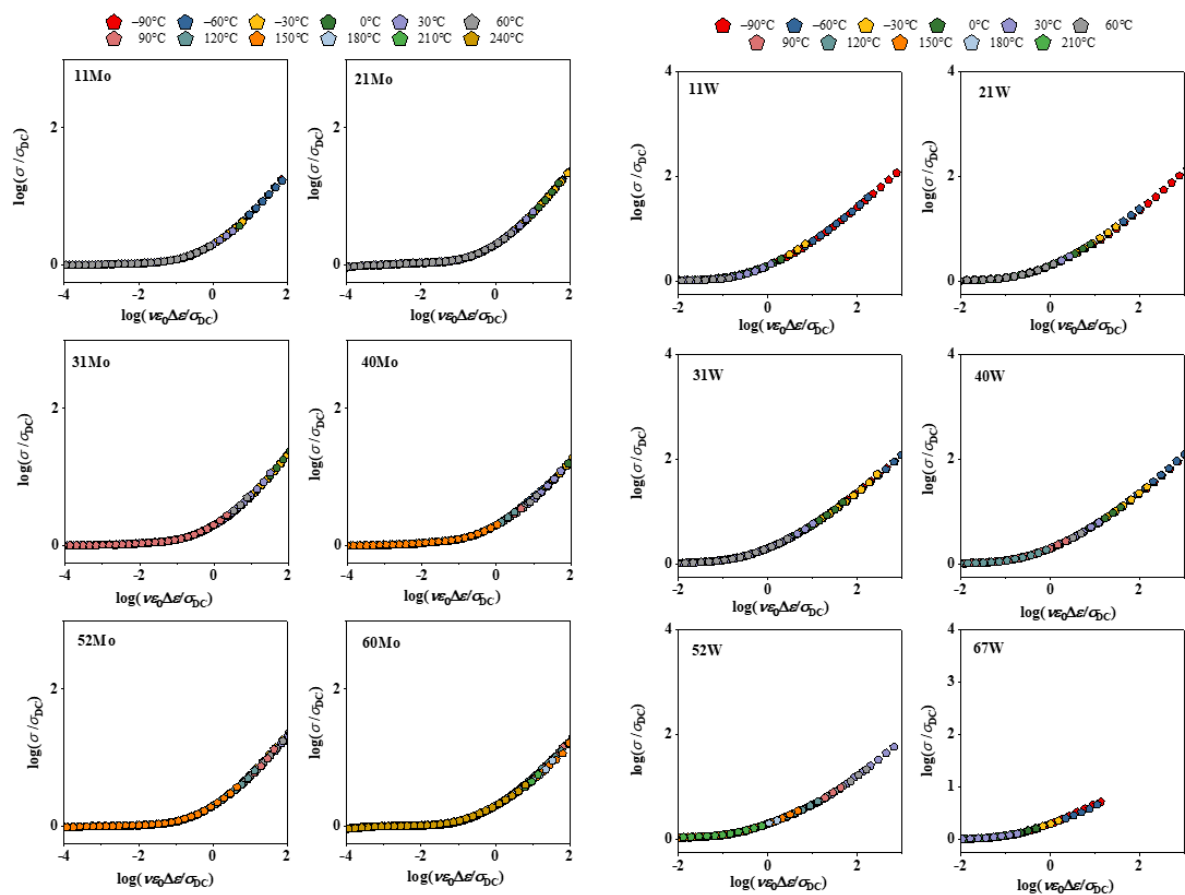


Slika 46. Preklapanje Summerfieldovih *master* krivulja provodnosti stakala iz serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ % i serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ %, uz pomak po osi x prema referentnoj krivulji uzoraka **11Mo** i **11W**. Logaritam faktora pomaka, $\log(f_{\text{pomak}})$ nalazi se u legendi.

Uspješna konstrukcija *master* krivulja provodnosti za pojedina stakla te njihova preklapanja u serijama 2 i 3, kao i odstupanje oblika disperzije provodnosti kod binarnih stakala **60Mo** i **67W** savršeno nadopunjuju opažene promjene u DC provodnosti, ali i strukturi. Naime, literaturno je poznato da u slučaju kada različite strukturne jedinice prijelaznih metala sudjeluju u transportu polarona dolazi do odstupanja od skaliranja zbog toga što se pokretljivost polarona kroz različite puteve vodljivosti tj. različite strukturne jedinice različito mijenja s temperaturom.³⁶ Stoga dobiveni rezultati potvrđuju da je u svim ternarnim sustavima transport polarona kontroliran isključivo vanadijevima, iako je analizom Ramanovih spektara pokazana ugradnja molibdenovih, odnosno volframovih strukturnih jedinica u mrežu stakla. Vodljivost preko isključivo vanadijevih jedinica rezultira i istim oblicima disperzija provodnosti što pak omogućuje nastanak *super-master* krivulja ternarnih uzoraka. S druge strane, uzorci **60Mo** i **67W** pokazuju malu, ali detektibilnu promjenu oblika disperzije provodnosti, čime je super-skaliranje *ipso facto* onemogućeno. Drugačiji oblik disperzije provodnosti kod ovih stakala može se pripisati transportu polarona kroz potpuno drugačiju mrežu stakla tj. kroz puteve vodljivosti koje uključuju molibdenove odnosno volframove strukturne jedinice.

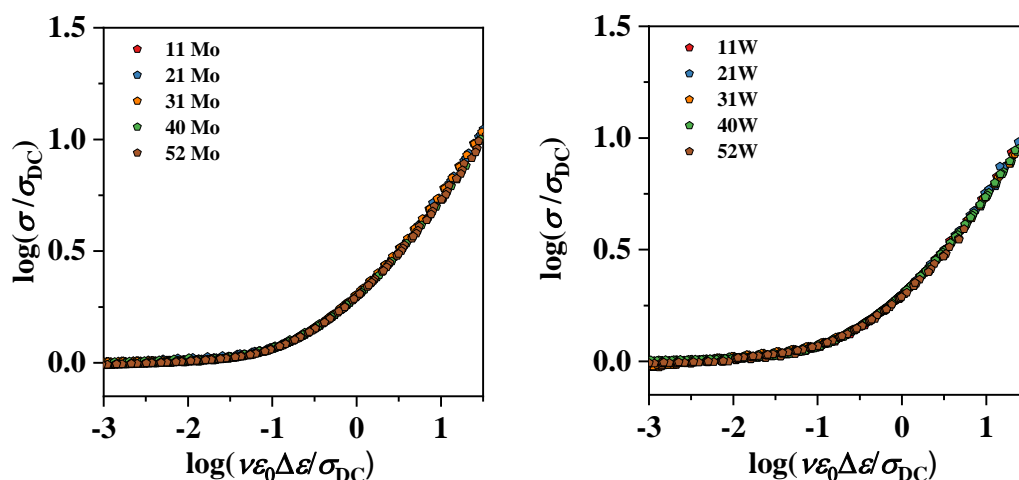
4.2.4.1.2.2. Sidebottomovo skaliranje

Na **slici 47** prikazane su dobivene *master* krivulje određene Sidebottomovim načinom skaliranja za sve uzorke iz serija **2** i **3**.



Slika 47. Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti za stakla iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ % i serije **3**: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

Kao što je i očekivano na temelju rezultata Summerfieldovog skaliranja, za sva stakla iz serija **2** i **3** i ovim postupkom mogu se konstruirati *master* krivulje provodnosti. Nadalje, pojedinačne *master* krivulje stakala iz serija **2** i **3**, izuzevši uzorke **60Mo** i **67W** čiji se oblik disperzije provodnosti mijenja, savršeno se preklapaju bez potrebe za pomakom duž osi x , što se vidi na **slici 48**. Ovi rezultati ponovo potvrđuju univerzalnost Sidebottomovog skaliranja prema kojoj je ovaj postupak uspješan dok god ne dolazi do promjene oblika disperzije provodnosti.



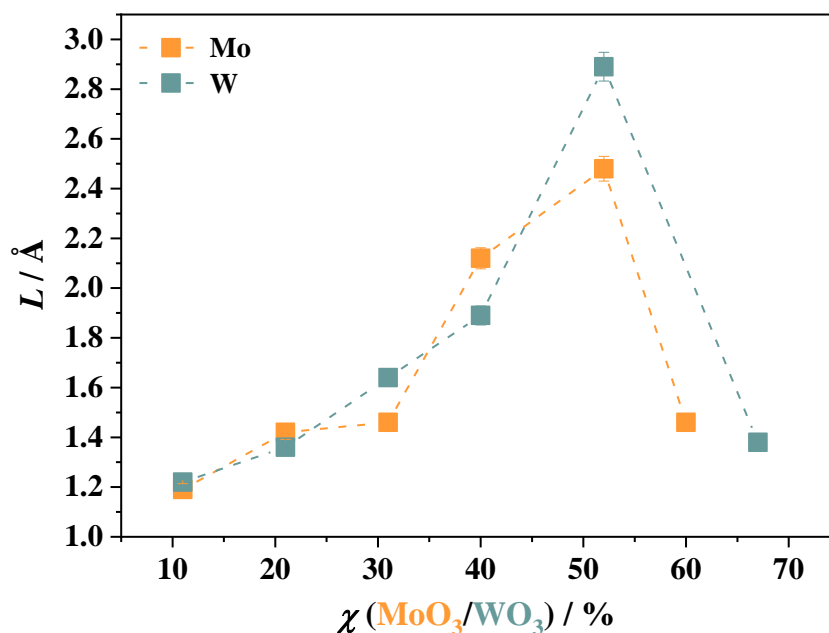
Slika 48. Preklapanje Sidebottomovih *master* krivulja provodnosti stakala iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ % i serije **3**: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 52$ %.

4.2.4.2. Sidebottomova duljina i povezane veličine polaronskog transporta

Prosječna udaljenost (R) između iona prijelaznih metala (V i Mo/W), radijus polarona (r_p) te Sidebottomova duljina (L) tj. karakteristični doseg preskoka malog polarona određen iz spektara provodnosti prema jednadžbi **55** prikazani su u **tablici 15**. **Slika 49** prikazuje ovisnost Sidebottomove duljine o množinskom udjelu MoO_3 odnosno WO_3 .

Tablica 15. Prosječna udaljenost (R) između iona prijelaznih metala (V i Mo/W), radijus polarona (r_p) i Sidebottomova duljina (L) za stakla iz serije **2**: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 11 - 60$ % i serije **3**: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

staklo	serija 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$			staklo	serija 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
	R (Å)	r_p (Å)	L (Å)		R (Å)	r_p (Å)	L (Å)
11Mo	4,58	1,85	1,19	11W	4,63	1,87	1,22
21Mo	4,92	1,98	1,42	21W	4,92	1,98	1,36
31Mo	5,30	2,14	1,46	31W	5,26	2,12	1,64
40Mo	5,99	2,41	2,12	40W	6,06	2,44	1,89
52Mo	7,39	2,98	2,48	52W	7,49	3,02	2,89
60Mo	5,03	2,03	1,46	67W	4,74	1,91	1,38



Slika 49. Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o udjelu MoO₃ odnosno WO₃ za stakla iz serije 2: χ MoO₃–(60– χ)V₂O₅–40P₂O₅, $\chi = 11 - 60$ % i serije 3: χ WO₃–(60– χ)V₂O₅–40P₂O₅, $\chi = 11 - 67$ %.

Porastom udjela MoO₃/WO₃ sva tri parametra pokazuju isti trend, tj. porast vrijednosti do 52 % množinskog udjela MoO₃/WO₃ te nagli pad za binarna stakla **60Mo** i **67W**. Ovaj je trend suprotna preslika trenda DC provodnosti, **slika 42(a)** i u skladu je s rezultatima istraživanja binarnih vanadatno-fosfatnih stakala (poglavlje 4.1.4.2.) te s literaturnim podacima koji pokazuju da se tipičan doseg polaronskog skoka (Sidebottomova duljina) smanjuje s povećanjem vodljivosti.^{36,104} Budući da se Sidebottomova duljina određuje iz frekvencijski-ovisnog dijela spektra provodnosti, te time daje informaciju o lokaliziranoj dinamici polarona, može se zaključiti da su u ovim staklima makroskopski transport polarona (DC provodnost) i njihova lokalizirana dinamika međusobno korelirani. S druge strane, odstupanje se opaža kod binarnog stakla **60Mo** koje pokazuje male vrijednosti i Sidebottomove duljine i DC provodnosti, **slika 42(a) i 49**. Ovaj rezultat pokazuje da su u binarnom molibdenovom fosfatnom staklu procesi gibanja polarona kroz dugi i kratki doseg međusobno slabo povezani što znači da njihova lokalizirana dinamika može biti brza, ali makroskopsko gibanje sporo. Uzrok ove pojave može biti jednolika ugradnja molibdenovih jedinica u fosfatnu mrežu

(poglavlje 4.2.2.1.) zbog čega su one slabo međusobno povezane što otežava polaronski transport kroz dugi doseg.

Također, treba primijetiti da su vrijednosti Sidebottomove duljine bliske vrijednostima radijusa polarona r_p izračunatih iz Bogomolov-Mirilinove jednadžbe što ponovo potvrđuje da, budući da su određene iz parametra polaronske dinamike, a ne iz sastava i gustoće stakla, daju realniju procjenu radijusa polarona u ovim materijalima.

4.3. Serija ternarnih stakala $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$

4.3.1. Fizikalna i termička svojstva

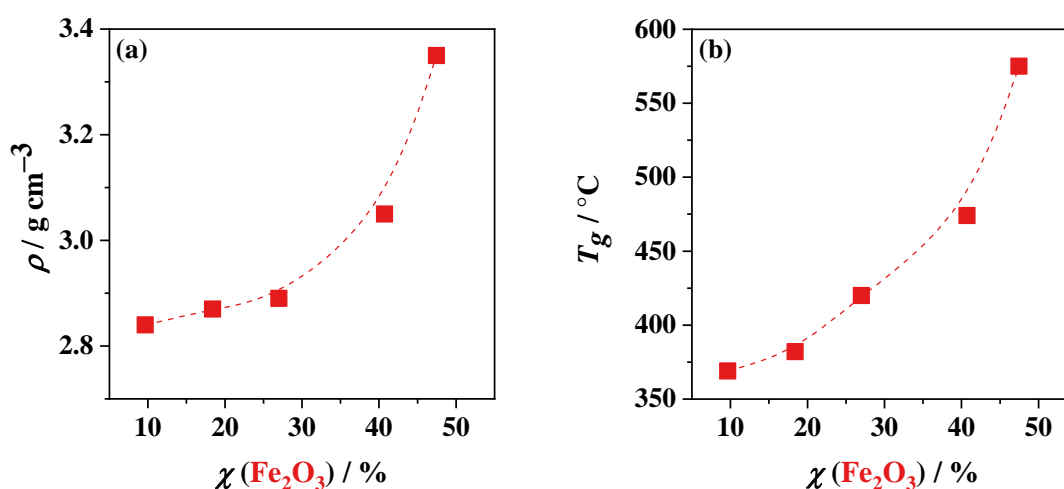
Vrijednosti gustoće, molarnog volumena, staklišta i gustoće broja iona prijelaznih metala (vanadij i željezo) za stakla iz serije $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(60-}\chi\text{)V}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %, prikazane su u **tablici 16**. U svrhu lakšeg praćenja trenda promjena do kojih dolazi postupnom zamjenom V_2O_5 s Fe_2O_3 , vrijednosti gustoće i staklišta su grafički prikazane na **slici 50**.

Tablica 16. Vrijednosti gustoće (ρ), molarnog volumena (V_M), staklišta (T_g) i gustoće broja iona željeza i vanadija (N) za stakla iz serije **4**: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(60-}\chi\text{)V}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

staklo	serija 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(60-}\chi\text{)V}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$			
	ρ g cm ⁻³ ±0,02	V_M cm ³ mol ⁻¹ ±0,03	T_g °C	$N(\text{V+Fe}) \times 10^{22}$ cm ⁻³
10Fe	2,84	57,81	369	1,27
18Fe	2,87	56,06	382	1,24
27Fe	2,89	54,75	420	1,23
40Fe	3,05	51,72	474	1,44
47Fe	3,35	46,63	575	1,57

Postupnom zamjenom V_2O_5 s Fe_2O_3 dolazi do nelinearnog porasta gustoće, **slika 50(a)**. U području sastava do 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 porast gustoće je relativno blag, a nagli porast se opaža za uzorke **40Fe** i **47Fe**. Dok je početni blagi porast posljedica zamjene lakših vanadijevih iona malo težim željezovim ionima, daljnji nagli porast gustoće ukazuje na značajne strukturne promjene do kojih dolazi pri velikim udjelima Fe_2O_3 . Naime, literaturno je poznato da se pri većim udjelima željezo intenzivno povezuje s fosfatnim jedinicama tvoreći

gustu, kompaktnu strukturnu mrežu stakla.^{51,114,115} Prema tome, može se zaključiti da je strukturna mreža u staklima koja sadrže ≤ 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 dominantno vanadatno-fosfatna, a u staklima s većim udjelom fosfatna umrežena željezovim ionima. Posljedica porasta gustoće stakla i malih promjena u molarnoj masi stakla jest negativni trend promjene molarnog volumena, V_M , **tablica 16**. Nadalje, s porastom udjela Fe_2O_3 , odnosno smanjenjem V_2O_5 , dolazi do nelinearnog porasta staklišta, **slika 50(b)**. Budući da staklišta i gustoća pokazuju istu ovisnost o udjelu Fe_2O_3 , može se zaključiti da ugradnja željeza u fosfatnu mrežu povećava umreženost fosfatnih jedinica što pospješuje termičku stabilnost stakla.

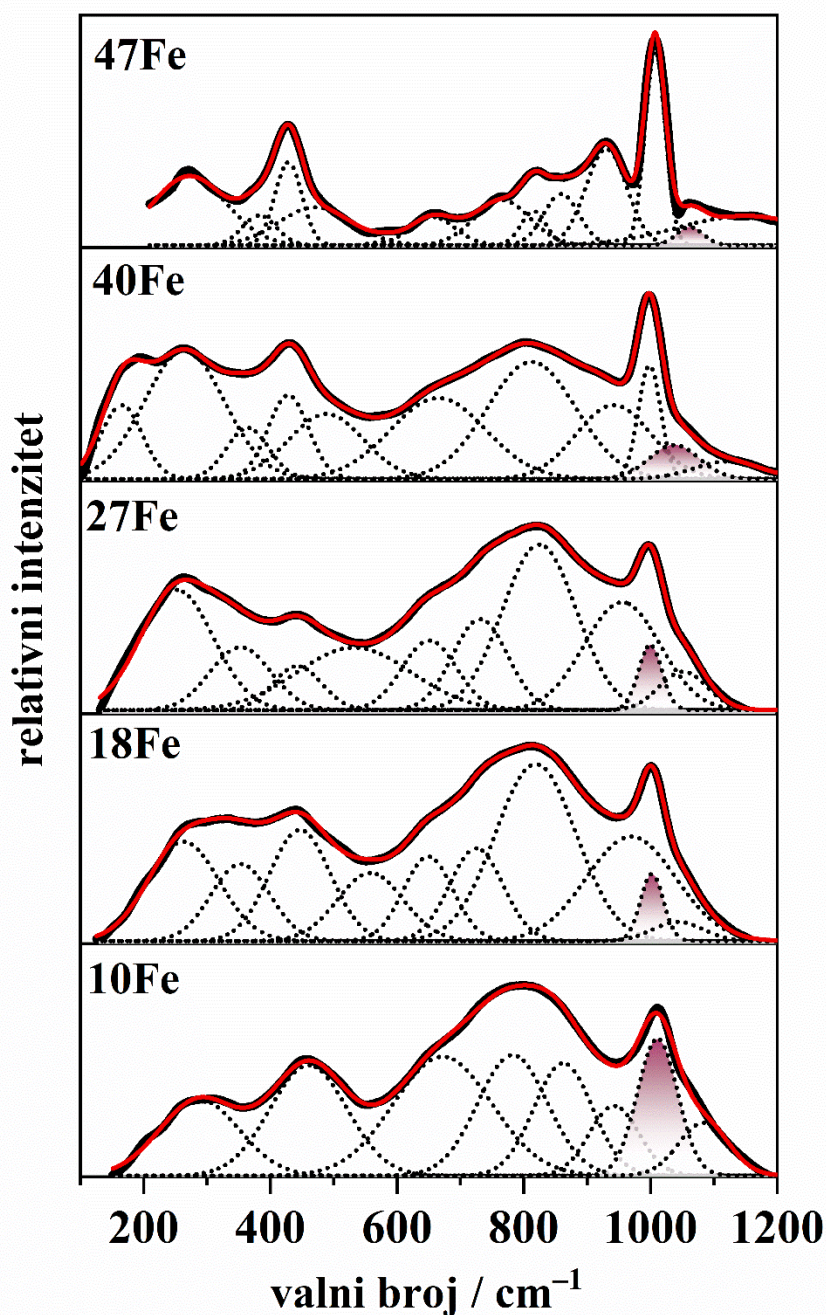


Slika 50. Ovisnost (a) gustoće, ρ , i (b) staklišta, T_g , o udjelu Fe_2O_3 za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

Zamjenom V_2O_5 s Fe_2O_3 dolazi i do sličnog nelinearnog porasta gustoće broja iona prijelaznog metala (vandij + željezo), **tablica 16**, što je prvenstveno povezano s porastom gustoće stakla.

4.3.2. Strukturna svojstva

Ramanovi spektri serije stakala $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ % prikazani su na **slici 51**, a u **tablici 17** dani su položaji vrpca i pripadajući vibracijski modovi.



Slika 51. Dekonvolucija Ramanovih spektara za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %. Eksperimentalna krivulja označena je crnom linijom, crnim crtkanim linijama su označene pojedinačne vrpce određene dekonvolucijom eksperimentalnih podataka, uz izraženu ružičastu vrpcu koja odgovara istežanju veza V=O. Crvena linija predstavlja ukupni zbroj Gaussovih krivulja.

Ramanov spektar uzorka s najmanjim udjelom Fe_2O_3 , **10Fe**, pokazuje dominantne vrpce pri 460, 671, i 1011 cm^{-1} , te vrpce manjeg intenziteta pri 288, 862, 942, i 1084 cm^{-1} . Sve dominantne vrpce odgovaraju istežanjima vanadatnih jedinica, odnosno, najintenzivnija vrpca pri 1011 cm^{-1} odgovara istežanju kratkih terminalnih veza $\text{V}=\text{O}$ u vanadatnim strukturnim jedinicama. Manje intenzivna vrpca pri 862 cm^{-1} povezana je s istežanjem veza $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ u vanadatnim jedinicama.^{15,84,85,87} Široke Ramanove vrpce pri 671 i 782 cm^{-1} mogu se povezati s vibracijama fosfatnih i vanadatnih jedinica. Naime, vrpca pri 671 cm^{-1} može se prije svega povezati s rastežanjem veza $\text{P}-\text{O}-\text{V}$ u mješovitim vanadatno-fosfatnim jedinicama^{88,89}, dok se vrpca pri 782 cm^{-1} može pripisati rastežanju premošćujućih kisika u vezama $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ međusobno povezanih vanadatnih jedinica^{87,90}, ali i vezama $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ u pirofosfatnim jedinicama Q^1 .¹⁵ Nadalje, vrpca pri 942 cm^{-1} pripisuje se simetričnim istežanjima veza $\text{P}-\text{O}^-$ u izoliranim jedinicama Q^0 , a vrpca pri 1084 cm^{-1} posljedica je simetričnih istežanja veza $\text{P}-\text{O}^-$ u dimernim pirofosfatnim jedinicama Q^1 . Na temelju navedenog može se zaključiti da je staklo **10Fe** sastavljeno od mreže vanadatnih jedinica povezanih ortofosfatnim jedinicama Q^0 i malim udjelom pirofosfatnih grupa Q^1 .

Ramanov spektar stakla **18Fe** izgleda slično spektru stakla **10Fe**. Iz dekonvolucije spektra očito je da dolazi do smanjenja intenziteta vrpce koja odgovara istežanju $\text{V}=\text{O}$ pri 1002 cm^{-1} te porasta intenziteta vrpce pri 969 cm^{-1} koja odgovara istežanju $\text{P}-\text{O}^-$ u jedinicama Q^0 . Kod uzorka **27Fe** vidljiv je daljnji porast intenziteta vrpce koje su odgovorne za savijanje i istežanje fosfatnih jedinica, a drastična promjena spektra vidljiva je kod uzorka **40Fe**. Osim što je najintenzivnija vrpca ona pri 998 cm^{-1} koja odgovara simetričnom istežanju $\text{P}-\text{O}^-$ u jedinicama Q^0 , velikog je i intenziteta vrpca pri 428 cm^{-1} koja odgovara savijanju veze $\text{Fe}-\text{O}$. I u Ramanovom spektru ovog stakla vidljiva je vrpca istežanja veze $\text{V}=\text{O}$ pri 1037 cm^{-1} , ali vrlo malog intenziteta. Kod uzorka **47Fe** najintenzivnije vrpce pri 1007 cm^{-1} i 428 cm^{-1} odgovaraju istežanjima veza $\text{P}-\text{O}^-$ u ortofosfatnim jedinicama Q^0 odnosno savijanju veza $\text{Fe}-\text{O}$. Također, u spektru su prisutne i slabe vrpce pri 1063 cm^{-1} i 760 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnim istežanjima nepremošćujućih $\text{P}-\text{O}^-$ i premošćujućih $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ veza u pirofosfatnim Q^1 jedinicama. Vrpce koje su povezane s istežanjem veza $\text{V}-\text{O}$ i $\text{V}-\text{O}-\text{P}$ su prisutne, ali su slabog intenziteta.

Ove promjene u Ramanovim spektrima ukazuju na evoluciju mreže stakla od vanadatno-fosfatne za $\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3) \leq 27\%$, do dominantno ortofosfatne za množinske udjele Fe_2O_3 veće od 27%. Ovaj razvoj strukturne mreže stakla u odličnom je slaganju s vrijednostima gustoće i

staklišta, **slika 50(a)** i **(b)**, koje naglo rastu za stakla koja sadrže 40 % i 47 % množinskog udjela Fe_2O_3 . Također, omjer O/P se kroz ovu seriju smanjuje s povećanjem udjela Fe_2O_3 , od 6,2 do 5,1 (vidi **tablicu D7** u Dodatku), što odgovara ortofosfatnoj strukturi s blagom tendencijom polimerizacije. Ovo opažanje je u skladu s utvrđenim prisustvom male količine pirofosfatnih dimernih Q^1 jedinica.

Tablica 17. Područja valnih brojeva maksimuma vrpce u Ramanovim spektrima stakala iz serije **4**: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %, njihovi vibracijski modovi te literaturni navodi iz kojih su preuzeti podaci za određivanje vrpce.

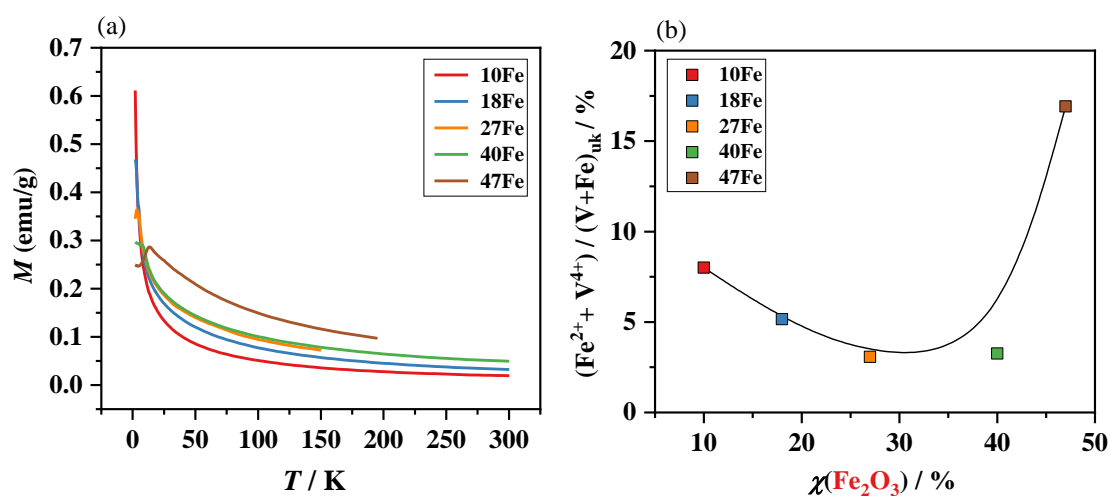
serija 4 : $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
valni broj / cm^{-1}	vibracijski mod	literaturni navod
165-269	δ (P–O)	(15,112)
352-372	δ (P–O) i δ (V–O)	(15,84,112)
428-460	δ (P–O–V) i δ (Fe–O)	(86,88,113)
649-671	ν (P–O–V) i ν (V–O–V)	(85,86,88,91,113)
725-790	ν_s (P–O–P) Q^1 i ν (V–O–V)	(15,112,123)
812-862	ν (O–V–O)	(85,86,88,91,113)
930-1010	ν_s (PO_4) Q^0	(15,112,122)
999-1062	ν (V=O)	(84,85,87,113)
1043-1084	ν_s (PO_3) Q^1	(15,112,122)

4.3.3. Magnetska mjerenja

Udio iona vanadija i željeza u nižem oksidacijskom stanju određen je pomoću SQUID-magnetometra, a udio iona željeza u različitim oksidacijskim stanjima pomoću ^{57}Fe Mössbauerove spektroskopije. Rezultati Mössbauerove spektroskopije pokazuju da su ioni Fe^{2+} prisutni samo kod uzorka **47Fe**, i to 31,5 %, od ukupnog udjela iona željeza, je u nižem oksidacijskom stanju (**slika D5** i **tablica D8**). Rezultati dobiveni istraživanjem magnetskih svojstava stakla **47Fe** nisu jednostavni za interpretaciju (**slika 52**), budući da ioni Fe^{2+} i Fe^{3+} imaju nesparene elektrone i posljedično magnetski moment te njihove doprinose nije moguće odijeliti. Drugim riječima, kod stakla **47Fe** paramagnetska faza uključuje doprinose ukupno tri iona: V^{4+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} . Također, kod ovog stakla dolazi do pojave maksimuma pri niskim

temperaturama što može biti naznaka spinskog nereda, superparamagnetizma ili složenijih nehomogenih uređenja, ali svakako ukazuje na značajne interakcije među spinovima koje se pretvaraju u dugodosežne korelacije. Ovaj rezultat nije potpuno neočekivan budući da većina metala posjeduje magnetski moment, tj. ioni Fe^{2+} i Fe^{3+} imaju svoje velike spinove (2 i 5/2).

Udjeli $\text{V}^{4+}/(\text{V}+\text{Fe})_{\text{uk}}$, $\text{Fe}^{3+}/(\text{V}+\text{Fe})_{\text{uk}}$ i $\text{Fe}^{2+}/(\text{V}+\text{Fe})_{\text{uk}}$ iona određeni rezultatima mjerenja SQUID magnetometrije i Mössbauerove spektroskopije prikazani su u **tablici 18**. Kroz cijelu seriju stakala udio $\text{V}^{4+}/(\text{V}+\text{Fe})$ je relativno malen i smanjuje se od ~8 % do ~2 % s povećanjem udjela Fe_2O_3 . Kod sastava stakala koja sadrže ≤ 40 % množinskog udjela Fe_2O_3 , nije došlo do redukcije iona željeza tijekom pripreme te je u ovim staklima željezo zadržalo kao Fe^{3+} . S druge strane, kod stakla koje sadrži 47 % množinskog udjela Fe_2O_3 ioni željeza prisutni su kao Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/(\text{V}+\text{Fe})_{\text{uk}}=32,5$ %) i Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+}/(\text{V}+\text{Fe})_{\text{uk}}=14,9$ %), dok je udio V^{4+} jako mali (~2 %). Ako se na temelju ovih podataka promotri ukupan udio iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju, $(\text{Fe}^{2+}+\text{V}^{4+})/(\text{V}+\text{Fe})_{\text{uk}}$, može se vidjeti da se on nemonotono mijenja od 8% do 17% s minimumom od 3,1% za staklo koje sadrži 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 , **slika 52(b)**.



Slika 52. (a) Krivulje temperaturne ovisnosti magnetizacije, $M(T)$, i (b) omjer $(\text{Fe}^{2+} + \text{V}^{4+})/(\text{V} + \text{Fe})_{\text{uk}}$ u ovisnosti o udjelu Fe_2O_3 za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3 - (60 - \chi)\text{V}_2\text{O}_5 - 40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

Tablica 18. Udijeli Fe^{3+} , Fe^{2+} i V^{4+} iona u staklima serije **4**: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ % dobiveni kombinacijom rezultata Mössbauerove spektroskopije i SQUID magnetometrije.

staklo	$\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ u staklu / %	Mössbauer spektroskopija / %		SQUID magnetometrija / %	Mössbauer spektroskopija + SQUID magnetometrija / %		
		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$	$(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}+\text{V}^{4+})/$ $(\text{Fe}+\text{V})_{\text{uk}}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{uk}}$	$\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{uk}}$
Fe10	9,66	0	100	17,7	100	0	8,0
Fe18	18,41	0	100	23,6	100	0	5,2
Fe27	27,00	0	100	30,1	100	0	3,1
Fe40	40,71	0	100	43,9	100	0	3,3
Fe47	47,47	31,5	68,5	49,4	32,6	14,9	1,9

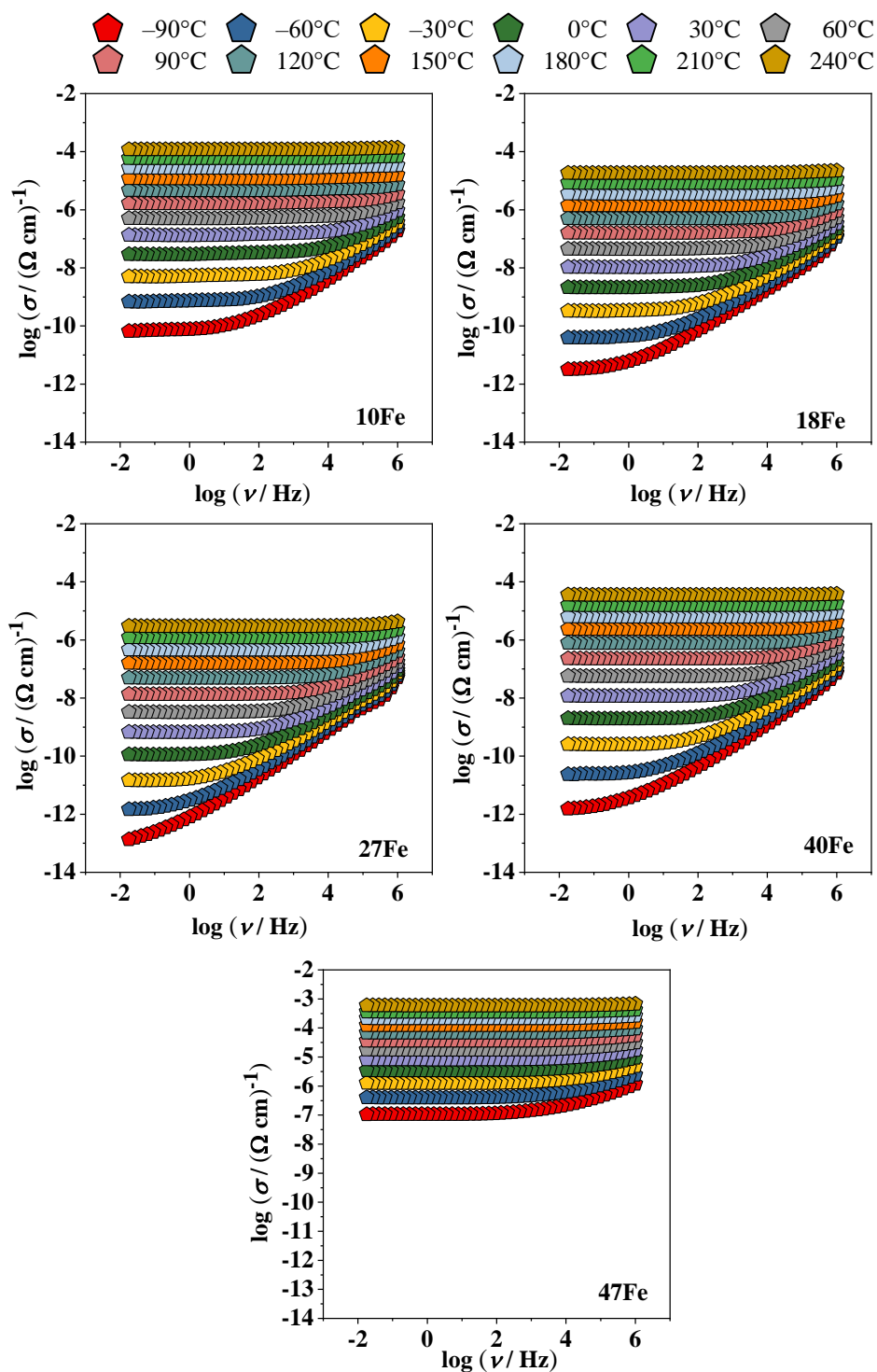
4.3.4. Električna svojstva

U ovom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja te analiza električnih parametara za stakla iz serije **4**: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %. Metodologija istraživanja električnih svojstava analogna je kao i za prethodno prikazane serije stakala.

4.3.4.1. Električna provodnost

4.3.4.1.1. DC provodnost

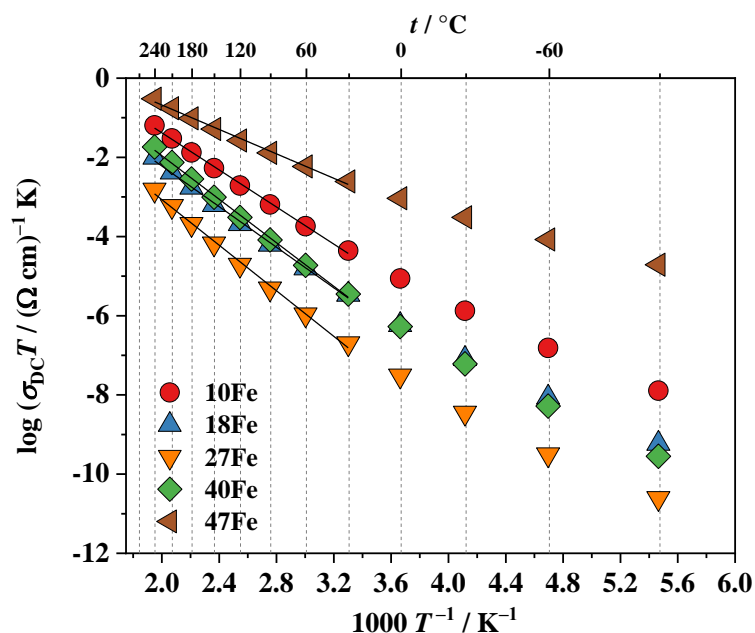
Grafovi ovisnosti realne komponente provodnosti o frekvenciji za sva stakla iz željezove serije prikazani su na **slici 53**. Spektri pokazuju iste karakteristike kao i spektri ostalih istraživanih stakala što uključuje dva karakteristična područja: frekvencijski neovisnu DC provodnost i disperziju provodnosti koja se opaža pri nižim temperaturama i višim frekvencijama.



Slika 53. Ovisnost realne komponente električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 10 - 47$ %.

Sva stakla iz ove serije pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost DC provodnosti u području od 30 °C do 240 °C, te su aktivacijske energije za istosmjernu DC provodnost, E_{DC} ,

određene iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1000/T$, **slika 54**, prema Mottovoj jednadžbi. U temperaturnom području ispod 30 °C dolazi do odstupanja od linearne ovisnosti što je u skladu s promjenom mehanizma polaronske vodljivosti u VRH mehanizam kao što je to potvrđeno i kod ostalih istraživanih serija stakala. Vrijednosti istosmjerne provodnosti, aktivacijske energije i predeksponencijskog faktora izražene su u **tablici 19**.



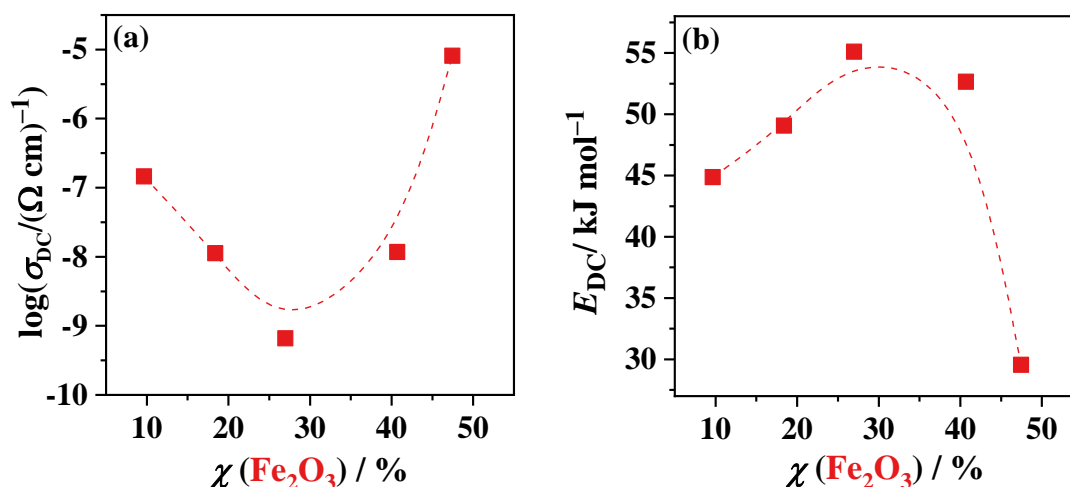
Slika 54. Ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o recipročnoj temperaturi za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 10 - 47$ %.

Analizom predeksponencijskog faktora σ_0 (jednadžba 20) određeni su tunelirajući faktori, $\exp(-2\alpha R)$, za sva stakla iz serije 4. Dobivene vrijednosti $\exp(-2\alpha R)$ su značajno manje od 1 te možemo zaključiti kako se radi o neadijabatskom modelu skoka malog polarona u staklima $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ (**tablica 19**).

Tablica 19. Vrijednosti DC provodnosti (σ_{DC}) pri 30 °C, aktivacijske energije (E_{DC}) za DC provodnost, logaritma predeksponencijskog faktora ($\log(\sigma_0)$), udjela iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju, $(V^{4+}+Fe^{2+})/(V+Fe)_{uk}$, gustoće broja iona prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju (N_V) i faktora tuneliranja [$\exp(-2aR)$] za stakla iz serije **4**: $\chi Fe_2O_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$, $x = 10 - 47$ %.

staklo	serija 4: $\chi Fe_2O_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$					
	σ_{DC}^*	E_{DC}	$\log(\sigma_0/\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ K}$	$(V^{4+}+Fe^{2+})/$ $(V+Fe)_{uk}$	$N_V(V^{4+}+Fe^{2+}) \times$ 10^{21}	$\exp(-2aR)$
	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$ $\pm 0,5 \%$	kJ mol^{-1} $\pm 0,5 \%$	$\pm 0,5 \%$	%	cm^{-3}	
10Fe	$1,45 \times 10^{-7}$	44,85	3,31	8,0	1,02	$3,2 \times 10^{-2}$
18Fe	$1,12 \times 10^{-8}$	49,08	2,91	5,2	0,64	$1,0 \times 10^{-2}$
27Fe	$6,59 \times 10^{-10}$	55,09	2,69	3,1	0,38	$5,4 \times 10^{-3}$
40Fe	$1,17 \times 10^{-8}$	52,64	3,54	3,3	0,47	$3,1 \times 10^{-2}$
47Fe	$8,10 \times 10^{-6}$	29,54	2,41	16,9	2,65	$2,2 \times 10^{-3}$

* na 30 °C



Slika 55. Ovisnost (a) istosmjjerne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C i (b) aktivacijske energije, E_{DC} , o udjelu Fe_2O_3 za stakla iz serije **4**: $\chi Fe_2O_3-(60-\chi)V_2O_5-40P_2O_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

Zamjenom V_2O_5 s Fe_2O_3 dolazi do nemonotone promjene DC provodnosti s dubokim minimumom za staklo s 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 , uzorak **27Fe** (slika 55(a) i tablica 19). Konkretno, vrijednost DC provodnosti pri 30 °C za staklo **10Fe** iznosi $1,45 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, dok je za uzorak **27Fe** $6,59 \times 10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Daljnjim porastom množinskog udjela Fe_2O_3 do

47 % postiže se vrijednost od $8,10 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Očekivano, trend promjene energije aktivacije obrnuti je od trenda provodnosti te se maksimalna vrijednost postiže za uzorak **27Fe**, $E_{DC} = 55,09 \text{ kJ mol}^{-1}$, kao što je vidljivo na **slici 55(b)**.

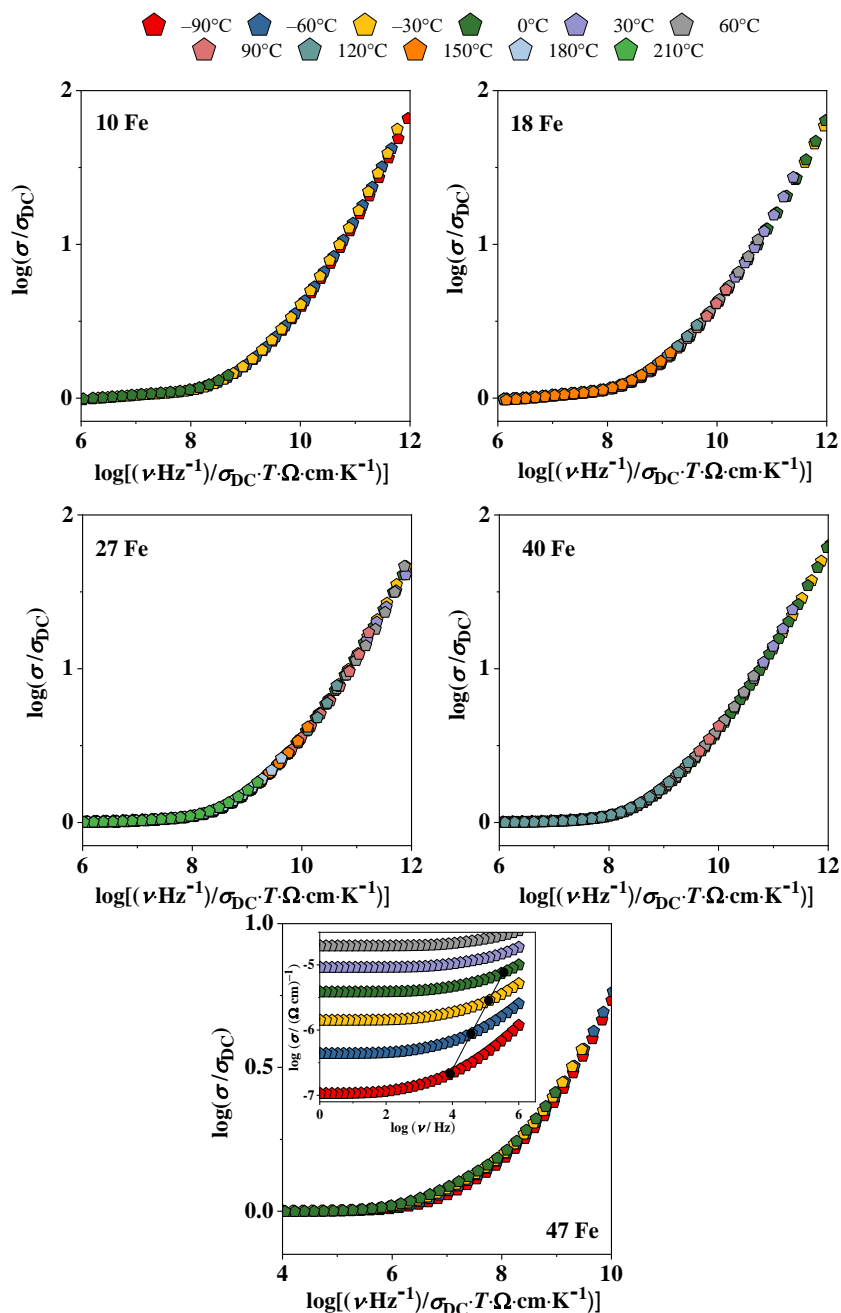
Opažene promjene σ_{DC} u ovoj seriji stakala pokazuju da, za razliku od molibdenovih i volframovih iona u prethodnim serijama stakala, željezovi ioni aktivno sudjeluju u polaronskom transportu u vanadatno-fosfatnim staklima. Točnije, u staklima koja sadrže do 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 u polaronskom transportu dominiraju vanadijevi ioni, stoga vodljivost pada kako se smanjuje udio V_2O_5 . No, za veće udjele Fe_2O_3 polaronska vodljivost raste zbog prijenosa u kojeg su uključeni i ioni željeza. Ovaj je prijelaz u dobroj korelaciji s promjenama opaženim u Ramanovim spektrima (**slika 51**) i trendu staklišta, T_g , (**slika 50(b)**), prema kojima se prijelaz strukturne mreže iz dominantno vanadatno-fosfatne u dominantno željezovo-fosfatnu događa upravo pri 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 . Također, važno je napomenuti da je željezo u najvodljivijem staklu iz ove serije, **47Fe**, u dva oksidacijska stanja, kao Fe^{2+} (14,9 %) i Fe^{3+} (32,6 %) (**tablica 18**) što otvara mogućnosti za višestruke puteve vodljivosti. Drugim riječima u ovom su staklu mogući skokovi elektrona preko različitih iona prijelaznih metala, odnosno putem homonuklearnih veza $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$ i $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$, ali i raznih heteronuklearnih, npr. veza $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$ i $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ što povećava vjerojatnost polaronskog transporta te time značajno povećava vodljivost. Točne doprinose iona vanadija i željeza u polaronskom transportu u ovom staklu nemoguće je razdijeliti no sigurno je da vanadij aktivno sudjeluje bez obzira na to što je u relativno malom udjelu [$\chi(\text{V}_2\text{O}_5) = 13 \%$]. Ovaj zaključak temelji se na činjenici da je literaturno poznato da binarno željezno-fosfatno staklo s približno jednakim množinskim udjelom Fe_2O_3 , $\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40 - 47 \%$ ima provodnost u rasponu od $1,1 \times 10^{-10}$ do $3,5 \times 10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (**slika 34**) što je skoro 5 redova veličine manje od vodljivosti stakla **47Fe**.¹⁰⁸ Prema tome, vrlo je vjerojatno da je prijenos koji se događa preko heteronuklearnih veza koje uključuju željezo i vanadij glavni uzrok izrazito visoke polaronske vodljivosti u ovom staklu.

4.3.4.1.2. Frekvencijski ovisna provodnost

Svojstva skaliranja spektara provodnosti stakala iz serije **4** istražena su u dva koraka, skaliranjem po Summerfieldu te skaliranjem po Sidebottomu. Načini skaliranja opisani su u literaturnom pregledu (poglavljje 2.3.5.3.1.).

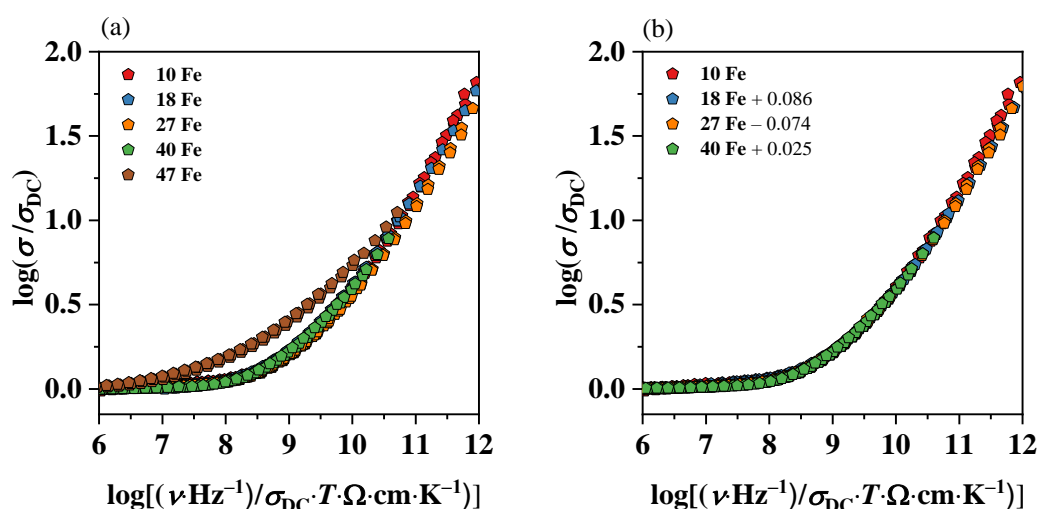
4.3.4.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje

Na slici 56 prikazane su pojedine *master* krivulje provodnosti svih stakala iz serije 4. Rezultati njihove analize potvrđuju valjanost principa TTS kod svih uzoraka osim kod stakla 47Fe. Ovaj rezultat potvrđuje da gustoća broja polarona i prostorna duljina polaronskog transporta ostaju konstantne tj. neovisne su o temperaturi za sastave stakala do ≤ 40 % množinskog udjela Fe₂O₃. S druge strane, odstupanje od Summerfieldovog skaliranja koje se opaža kod stakla 47Fe ukazuje na promjenu ovih parametara s temperaturom. Iako pomak izoterma provodnosti po osi x za staklo 47Fe nije naglašen, on jest značajan što se vidi iz nagiba pravca dobivenog linearnom regresijom točaka koje odgovaraju frekvenciji početka disperzije ν_0 na $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$ koji iznosi $0,96 \pm 0,01$ (umetak u grafu stakla 47Fe, slika 56). Naime, detaljna studija svojstava skaliranja provodnosti ionski i polaronski vodljivih stakala¹⁰⁰ pokazala je da za vrijednosti nagiba pravca izvan vrijednosti $1,00 \pm 0,02$ dolazi do odstupanja od Summerfieldovog skaliranja. Prema tome, primjena Summerfieldovog postupka kod stakla 47Fe ne rezultira *master* krivuljom provodnosti što se može povezati s dinamikom polarona u koju su uključeni različiti putevi vodljivosti koji su drugačije termički aktivirani. Kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, polaronskom transportu u ovom staklu doprinose i ioni vanadija i ioni željeza, a transport polarona vrlo vjerojatno uključuje različite puteve vodljivosti kroz homonuklearne i heteronuklearne veze između ovih iona. Za očekivati je da je mobilnost polarona kroz ove puteve različita tj. da se različito termički aktivira što se onda i detektira u Summerfieldovom skaliranju spektara provodnosti. Sličan rezultat literaturno je poznat kod binarnih molibdenovih-fosfatnih stakala kod kojih su u polaronskom transportu uključeni različiti poliedri molibdena, okatedri MoO₆ i tetraedri MoO₄, što rezultira različitim dinamikom polarona kroz puteve koje oni tvore.³⁶ Međutim, ovdje treba napomenuti da se kod binarnih vanadatnih-fosfatnih stakala (poglavlje 4.1.4.1.2.1.) nije uočilo odstupanje od Summerfieldovog skaliranja usprkos raznolikim putevima vodljivosti koji uključuju piramide VO₅ i VO₄. Na temelju toga može se zaključiti da su različiti vodljivi putevi oko iona vanadija u binarnim vanadatnim-fosfatnim staklima energijski vrlo slični te ne dolazi do detektabilne razlike u termički aktiviranoj mobilnosti polarona.



Slika 56. Summerfieldovo skaliranje spektara provodnosti za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 10 - 47$ %.

U idućem koraku istražen je utjecaj sastava i strukture na svojstva skaliranja spektara provodnosti superponiranjem pojedinačnih *master* krivulja provodnosti svih stakala iz serije na istom grafu, **slika 57**.



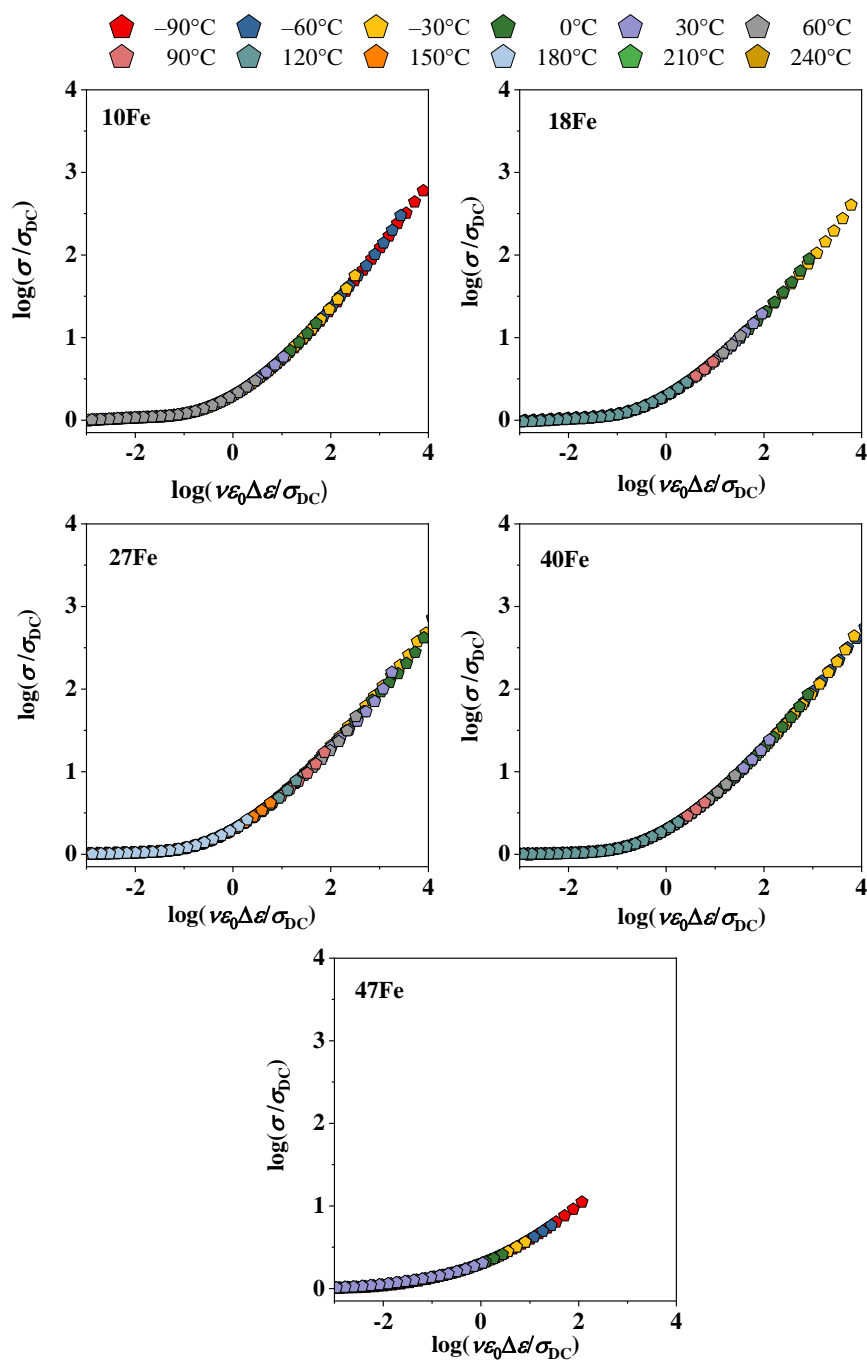
Slika 57. Super-skaliranje Summerfieldovih *master* krivulja provodnosti (a) svih stakala iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ % i (b) preklapanje Summerfieldovih *master* krivulja provodnosti za stakla s $\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 10 - 40$ %, uz pomak po osi x prema referentnoj krivulji uzorka **10Fe**. Logaritam faktora pomaka, $\log(f_{\text{pomak}})$ nalazi se u legendi.

Iako svaki uzorak u području sastava ≤ 40 % množinskog udjela Fe_2O_3 podliježe Summerfieldovom skaliranju, superponiranjem pojedinačnih *master* krivulja ne nastaje *super-master* krivulja, **slika 57(a)**. Ova stakla pokazuju blago odstupanje od super-skaliranja koje može biti posljedica *a)* promjene oblika disperzije provodnosti i/ili *b)* pomaka spektra po frekvencijskoj osi x . Kako bi se utvrdilo koji od navedenih faktora uzrokuje odstupanje od superponiranja, *master* krivulje provodnosti stakala **10Fe-40Fe** su pomaknute po osi x za potreban iznos. Na **slici 57(b)** prikazana je *super-master* krivulja dobivena pomakom pojedinih krivulja, pri čemu je referentna krivulja uzorka **10Fe**. Iz prikaza se vidi da se pojedinačne *master* krivulje provodnosti dobro preklapaju što potvrđuje nepromijenjeni oblik disperzije provodnosti te, stoga, vrlo slično lokalno strukturno okruženje polarona u ovim staklima. Kao i u prethodnom slučaju vanadatno-fosfatnih stakala s MoO_3 i WO_3 , vrijednosti pomaka ne pokazuju jasni trend s DC provodnosti niti s ostalim parametrima polaronskog transporta te njihov fizikalni značaj ostaje neobjašnjen (**slika 57(b)**). S druge strane, staklo **47Fe** pokazuje drastično različit oblik disperzije provodnosti, što se jasno vidi na **slici 57(a)**. Iako ovo staklo pokazuje odstupanje od Summerfieldovog skaliranja, oblik disperzije izotermi provodnosti ostaje nepromijenjen s temperaturom, što je potvrđeno njihovim jednostavnim pomakom po

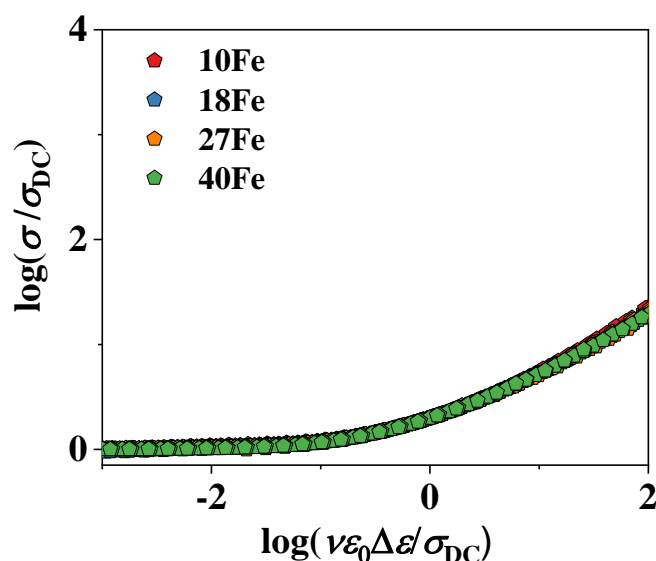
frekvencijskoj osi x . Različiti oblik frekvencijski ovisne provodnosti kod ovog stakla direktna je posljedica velikog doprinosa oba iona prijelaznog metala, željeza i vanadija, u polaronskom transportu kao što je to prethodno diskutirano.

4.3.4.1.2.2. Sidebottomovo skaliranje

Kao što je već bilo navedeno, princip Sidebottomovog skaliranja primijenjen je za daljnju analizu čimbenika koji utječu na način i vrstu prijenosa naboja u istraživanim sustavima. Na **slici 58** su prikazane dobivene *master* krivulje za sve uzorke iz serije **4**, kao dokaz da je zadovoljen princip TTS. Ovdje treba napomenuti da je *master* krivulja provodnosti dobivena i u slučaju **47Fe** stakla zbog nepromijenjenog oblika disperzije pri različitim temperaturama. Nadalje, *master* krivulje provodnosti stakala koji sadrže do 40 % množinskog udjela Fe_2O_3 su superponirane, što je vidljivo na **slici 59**, te dobivena *super-master* krivulja ponovo potvrđuje univerzalnost Sidebottomovog skaliranja.



Slika 58. Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti za stakla iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.



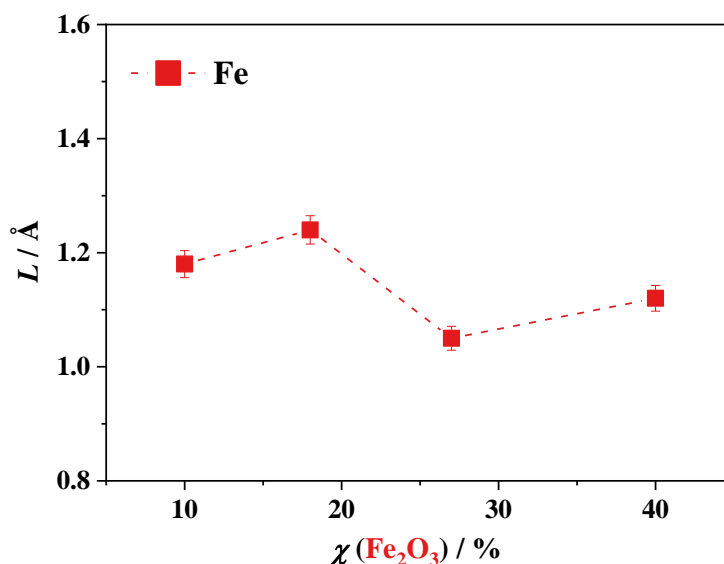
Slika 59. Preklapanje Sidebottomovih *master* krivulja provodnosti stakala iz serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5$ – $40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 40$ %.

4.3.4.2. Sidebottomova duljina i povezane veličine polaronskog transporta

Vrijednosti Sidebottomove duljine L , te ostale veličine povezane s prostornim dosegom dinamike polarona kao što su R i r_p prikazane su u **tablici 20**. Analiza frekvencijski ovisnog dijela spektara provodnosti primjenom Summerfieldovog skaliranja pokazala je da su gustoća broja polarona i tipična duljina skoka polarona temperaturno nepromjenjive veličine za stakla koja sadrže ≤ 40 % množinskog udjela Fe_2O_3 . Ovaj rezultat omogućava određivanje dosega polaronskog skoka odnosno Sidebottomove duljine primjenom jednadžbe (55). Međutim, kod stakla **47Fe** utvrđeno je odstupanje od Summerfieldovog skaliranja što znači da Sidebottomova duljina nije karakteristika materijala već je temperaturno ovisna te se stoga ne može razmatrati kao relevantan parametar polaronskog transporta. Nadalje, budući da se na temelju analize DC provodnosti i svojstava skaliranja spektara provodnosti može zaključiti da ioni oba prijelazna metala sudjeluju u polaronskom transportu, te njihove doprinose nije moguće razdijeliti, u izračunu sva tri parametra prostornog dosega skoka polarona (R , r_p i L) u obzir je uzet zbroj vanadijevih i željezovih iona.

Tablica 20. Prosječna udaljenost (R) između iona prijelaznih metala (V i Fe), radijus polarona (r_p) i Sidebottomova duljina (L) za stakla iz serije **4**: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

staklo	serija 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$		
	R (Å)	r_p (Å)	L (Å)
10Fe	4,28	1,73	1,18
18Fe	4,32	1,74	1,24
27Fe	4,34	1,75	1,05
40Fe	4,10	1,65	1,12
47Fe	4,00	1,61	



Slika 60. Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o udjelu Fe_2O_3 za stakla iz serije **4**: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 40$ %.

Iz **tablice 20** i **slike 60** može se vidjeti da se sva tri parametra malo mijenjaju s promjenom sastava stakla. Prosječna udaljenost između iona prijelaznih metala smanjuje se s $\sim 4,3$ Å za stakla s 10 – 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 na $\sim 4,0$ Å za staklo **47Fe** što je u skladu s velikim povećanjem polaronske provodnosti u području sastava od 27 do 47 % množinskog udjela Fe_2O_3 . S druge strane, Sidebottomova udaljenost L gotovo je konstantna za sva stakla. Ovaj rezultat može se objasniti drugačijom dinamikom lokaliziranog gibanja polarona u odnosu na

dinamiku dugog doseg (DC provodnost) koja snažno ovisi o sastavu i strukturi stakla. Vrlo je vjerojatno da je razlog ove pojave upravo aktivno sudjelovanje oba prijelazna metala u polaronskom transportu s različitim doprinosima kroz kratki doseg (lokalizirani skokovi u kojima je uključen doprinos svih iona) i dugi doseg (DC provodnost u kojoj dominira doprinos strukturno povoljnijih iona).

Kao i u prethodnim serijama stakala vrijednosti Sidebottomove duljine L bliske su vrijednostima radijusa r_p izračunatih iz Bogomolov-Mirilinove jednačbe što pokazuje da daju realniju procjenu doseg strukturne distorzije koju inducira nastajanje polarona u ovim materijalima.

§ 5. ZAKLJUČAK

Rezultati dobiveni sustavnim istraživanjem vanadatno-fosfatnih stakala i utjecaja postupne zamjene V_2O_5 s drugim oksidom prijelaznog metala na strukturna i električna svojstva ovih materijala mogu se sažeti u nekoliko zaključaka.

Istraživanja su pokazala da polaronska vodljivost približno linearno raste s povećanjem udjela V_2O_5 u fosfatnom staklu što se može povezati s ugradnjom vanadatnih jedinica u fosfatnu mrežu te njihovim međusobnim povezivanjem pri većim udjelima V_2O_5 . Suprotno klasičnoj teoriji skoka malog polarona, polaronska vodljivost u ovim staklima ne ovisi o udjelu vanadijevih iona u različitim oksidacijskim stanjima već isključivo o udjelu V_2O_5 te posljedično strukturi mreže stakla. Izrazito visoka polaronska vodljivost ovih stakala povezana je sa složenom strukturnom mrežom sastavljenom od različitih međusobno povezanih vanadijevih jedinica (kvadratnih piramida VO_5 i piramida VO_4) koju karakterizira značajan broj terminalnih veza $V-O$ što mrežu čini fleksibilnom te pogodnom za brzu strukturnu relaksaciju u procesu prijenosa polarona. Istovremeno, raznolikost vanadijevih strukturnih jedinica u mreži stakla omogućava višestruke vodljive puteve koji povećavaju vjerojatnost polaronskog skoka. Tome u prilog ide i činjenica da je na temelju analize parametara Mottove jednadžbe kod ovih stakala utvrđeno približavanje adijabatskom karakteru polaronskog transporta u kojem je vjerojatnost skoka velika budući da polaron može pratiti vibracije strukturne rešetke. Ovo strukturno svojstvo čini vanadatno-fosfatna stakla bitno različitim od drugih binarnih polaronskih stakala kao što su $MoO_3-P_2O_5$ i $WO_3-P_2O_5$, kod kojih strukturna mreža stakla postaje rigidna pri većim udjelima MoO_3/WO_3 te posljedično puno manje vodljiva.

Postupna zamjena V_2O_5 s MoO_3 i WO_3 u fosfatnom staklu uzrokuje sličan učinak koji se manifestira kao kontinuirano smanjenje polaronske vodljivosti što je ponovo povezano sa strukturnim svojstvima mreže stakla. U ovim ternarnim staklima dodatkom MoO_3 dolazi do postupne ugradnje tetraedara MoO_4 i oktaedara MoO_6 u vanadatno fosfatnu mrežu. Navedene molibdenove jedinice primarno se povezuju s fosfatnim skupinama bez naglašenog međusobnog povezivanja što ima inhibirajući učinak na prijenos polarona. Stoga je polaronska vodljivost u ovim staklima kontrolirana isključivo vanadatnim jedinicama čiji se udio i međusobna povezanost smanjuje kako se smanjuje udio V_2O_5 . U slučaju zamjene V_2O_5 s WO_3

dolazi do ugradnje oktaedara WO_6 u vanadatno-fosfatnu mrežu koji također nemaju tendenciju klasteriranja te stoga ne mogu kompenzirati smanjenje vanadatnih jedinica koje određuju polaronski transport. Jednolika ugradnja oktaedara WO_6 u vanadatno-fosfatnu mrežu stakla predstavlja novu spoznaju budući da je literaturno poznato da volframove strukturne jedinice u različitim sastavima fosfatnih stakala intenzivno agregiraju. Tako je i pokazano da potpunom izmjenom V_2O_5 s WO_3 , polaronska vodljivost raste više od tri reda veličine zbog intenzivnog klasteriranja volframovih jedinica u binarnom staklu $WO_3-P_2O_5$ koje u sastavu ne sadrži V_2O_5 . Stoga, jednolika ugradnja volframovih jedinica u vanadatno-fosfatnu mrežu stakla, iako ima negativan učinak na polaronsku vodljivost, ponovo potvrđuje ulogu strukturne mreže stakla u transportu polarona.

U seriji stakala u kojoj je V_2O_5 postupno zamijenjen s Fe_2O_3 dolazi do pojave dubokog minimuma polaronske provodnosti pri 27 % množinskog udjela Fe_2O_3 što se pripisuje prijelazu mehanizma iz transporta kroz dominantno vanadatnu strukturu u fosfatnoj mreži u transport kroz strukturu s miješanim željeznim i vanadatnim jedinicama. U staklima iz ove serije ioni oba prijelazna metala sudjeluju u polaronskom transportu te su pri većim množinskim udjelima Fe_2O_3 (> 27 %) mogući skokovi elektrona preko različitih iona prijelaznih metala, odnosno putem homonuklearnih veza $V^{4+}-O-V^{5+}$ i $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$, ali posebice putem različitih heteronuklearnih veza, npr. $Fe^{2+}-O-V^{5+}$ i $V^{4+}-O-Fe^{3+}$ što povećava vjerojatnost polaronskog transporta te time značajno povećava vodljivost.

Navedena svojstva polaronskog transporta u binarnim i ternarnim vanadatnim-fosfatnim staklima reflektiraju se i u dinamici polarona kroz kratki doseg. Naime, primjenom Summerfieldovog skaliranja spektara provodnosti utvrđeno je načelo vremensko-temperaturne superpozicije odnosno neovisnost mehanizma vodljivosti o temperaturi za sva stakla osim za ternarno staklo s najvećim udjelom Fe_2O_3 [$\chi(Fe_2O_3) = 47$ %]. Kod ovog je stakla Summerfieldovo skaliranje pokazalo odstupanje zbog doprinosa dvije vrste iona prijelaznog metala u polaronskom transportu tj. zbog različite temperaturne aktivacije mobilnosti polarona kroz različite puteve vodljivosti koji uključuju homonuklearne i heteronuklearne veze između iona vanadija i/ili željeza. Također, specifičan polaronski transport u ovom staklu uzrokuje i značajno različit oblik frekvencijski ovisne provodnosti u odnosu na ostala stakla iz ove serije. S druge strane, Sidebottomovo skaliranje i super-skaliranje spektara provodnosti pokazalo se uspješnim za sva stakla čime je također potvrđeno načelo vremensko-temperaturne superpozicije, ali i univerzalnost ovog postupka u primjeni u analizi polaronskih stakala.

Rezultati istraživanja svih stakala u okviru ove disertacije pokazali su da polaronska vodljivost ne ovisi o udjelima iona prijelaznih metala u različitim oksidacijskim stanjima već prvenstveno o strukturnim svojstvima mreže stakla. Također, istraživanja su pokazala da su vrijednosti tipičnog dosega polaronskog skoka poznatog kao Sidebottomova duljina vrlo bliske vrijednostima radijusa polarona izračunatih iz poznate Bogomolov-Mirilinove jednadžbe. Budući da se Sidebottomova duljina određuje iz parametara polaronske dinamike, točnije frekvencijski ovisne provodnosti koja je određena lokaliziranim transportom polarona, može se zaključiti da ona daju realniju procjenu dosega strukturne distorzije koju inducira nastajanje polarona od Bogomolov-Mirilinove jednadžbe koja se temelji isključivo na sastavu i gustoći stakla. Ovo ujedno predstavlja i prvo sustavno istraživanje Sidebottomove duljine u polaronski vodljivim sustavima, a rezultati sugeriraju novi način koji omogućuje preciznije određivanje radijusa polarona.

Istraživanje provedeno u okviru ove doktorske disertacije doprinijelo je boljem razumijevanju polaronskog transporta u vanadatno-fosfatnim staklima te utjecaja postupne zamjene V_2O_5 oksidima prijelaznih metala, MoO_3 , WO_3 i Fe_2O_3 . Temeljito su istražene promjene u strukturi stakla i njihova termička stabilnost, te je istraženo kako različiti parametri utječu na polaronsku vodljivost, ključnu za električna svojstva ovih materijala. U konačnici, ovo je istraživanje omogućilo dublje razumijevanje svojstava vanadatno-fosfatnih stakala i njihovih potencijalnih primjena.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

A	konstanta elementa konstantne faze
a	konstanta elementa konstantne faze
a	polarizabilnost
AC	izmjenična struja, engl. <i>alternating current</i>
β	kut odklona impedancijske polukružnice
β	koeficijent
BO	premošćujući kisikov atom, engl. <i>bridging oxygen</i>
C	udio iona prijelaznog metala u nižem valentnom stanju
C	kapacitet
CNLS	kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata, engl. <i>complex nonlinear square fitting procedure</i>
CPE	element konstantne faze, engl. <i>constant phase element</i>
d	razmak između elektroda, debljina uzorka
DC	istosmjerna struja engl. <i>direct current</i>
DTA	diferencijalna termička analiza, engl. <i>differential thermal analysis</i>
δ	vibracija savijanja, engl. <i>bending</i>
$\Delta\varepsilon$	dielektrična snaga
$\Delta\varepsilon_{calc}$	teorijska (računata) vrijednost dielektrične snage
$\Delta\varepsilon_{exp}$	eksperimentalno dobivena vrijednost dielektrične snage
E	električno polje
E_P	energija vezanja polarona
e	naboj elektrona, $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
ε	električna permitivnost
ε_0	permitivnost vakuuma, $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ε_r	relativna permitivnost
ε_s	statička permitivnost
f	frekvencija
G	električna vodljivost

h	Planckova konstanta, $h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$
I	jakost električne struje
i	imaginarna jedinica
k_B	Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N	broj iona prijelaznog metala po jedinici volumena
n	broj nositelja naboja
NBO	nepremošćujući kisikov atom, engl. <i>non-bridging oxygen</i>
ν	vibracija savijanja, engl. <i>stretching</i>
ν_0	frekvencija fonona
ν_{el}	frekvencija elektrona
ω	kružna frekvencija, $\omega = 2\pi f$
PXRD	rendgenska difrakcija na prahu (polikristalu), engl. <i>powder X-ray diffraction</i>
P	vjerojatnost
p	inducirani dipolni moment
Q	naboj
Q^n	tetraedarska jedinica s n premošćujućih kisikovih atoma
R	otpor
r	udaljenost
r_p	polumjer polarona
RC	ekvivalentni krug sastavljen od kondenzatora i otpornika
R-CPE	ekvivalentni krug sastavljen od elementa konstantne faze i otpornika
ρ	gustoća stakla
S	površina elektrode
σ	električna provodnost
σ_{AC}	frekvencijski ovisna provodnost
σ_{DC}	istosmjerna provodnost
σ_0	faktor razmjernosti u Mottovoj jednadžbi
T	apsolutna temperatura
T_c	temperatura kristalizacije
T_g	staklište
t	vrijeme

t	temperatura u °C
TMO	oksid prijelaznog metala, engl. <i>transition metal oxide</i>
TO	krajnji atom kisika, engl. <i>terminal oxygen</i>
θ	razlika u fazi
U	napon
V	volumen uzorka
W	aktivacijska energija gibanja polarona
W_H	aktivacijska energija skoka polarona
W_D	energija neuređenosti
Z	planarni vektor
Z	impedancija
X^*	kompleksna veličina
X'	realna komponenta kompleksne veličine X^*
X''	imaginarna komponenta kompleksne veličine X^*
X_C	otpor kondenzatora
χ	množinski udio

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. A.K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*. Nachdr. Boston: Acad. Press; 2005.
2. K.J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science Ltd.; 2002.
3. J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry; 2005.
4. E.D. Zanotto, J.C. Mauro, *J. Non. Cryst. Solids* **471** (2017) 490–495
5. Musgraves JD, Hu J, Calvez L. Springer Handbook of Glass. Springer Nature; 2019.
6. N. Liu, T. Ma, C. Liao, G. Liu, RMO Mota, J. Liu, i sur. *Sci Rep.* **11** (2021) 3903.
7. V.M. Goldschmidt, *Geochemische Vertaukungsfesetze Der Elemente*, Nordske Videnskaps-Akad., Mat-Naturvidensk Kl. 8, Oslo, Norveška, 1926.
8. W. J. Zachariassen, *J. Am. Ceram. Soc* **54** (1932) 3841–3851.
9. B. E. Warren, *Z. Krist. Petrogr.* **86** (1933) 349–358
10. B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc* **86** (1934) 1933.
11. W. Vogel (ur), *Glass Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg, 1994
12. G.N. Greaves, W. Smith, E. Giulotto, E. Pantos. *J. Non. Cryst. Solids* **222** (1997) 13–24.
13. B. Roling, MD. Ingram *J. Non. Cryst. Solids* **265** (2000) 113–9.
14. D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, *J. Non. Cryst. Solids* **241** (1998) 1–28
15. R.K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* **263** (2000) 1–28
16. E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, AR. Grimmer *Am. Chem* (2002)
17. G.N. Greaves, *S. Sen Adv. Phys.* **56** (2007) 1–166.
18. D. Kim, H.J. Kim, S.I. Yoo *J. Alloys Compd.* **836** (2020) 155333.
19. J. Yoon, W.K. Hong, Y. Kim, S.Y. Park *Sensors* **23** (2023) 6715.

20. A. Rani, R. Parmar, R.S. Kundu, *Opt. Mater.* **143** (2023) 114135
21. T. Aoyagi, T. Fujieda, T. Toyama, K. Kono, D. Takamatsu, T. Hirano i sur., *J. Non. Cryst. Solids* **453** (2016) 453:28–35.
22. G. Delaizir, V. Seznec, P. Rozier, C. Surcin, P. Salles, M. Dollé, *Solid State Ion.* **237** (2013) 22–7.
23. S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte, R. Nesper, *Sci Rep.* **4** (2014) 7113
24. U. Hoppe, A. Ghosh, S. Feller, A. Hannon, D. Keen, J. Neufeind, *J. Non. Cryst. Solids.* **572** (2021) 121120
25. U. Hoppe, N. Wyckoff, M. Schmitt, R. Brow, A. Schöps, A. Hannon, *J. Non. Cryst. Solids.* **358** (2012) 328 – 360
26. U. Hoppe, R. Kranold, E. Gattef, J. Neufeind, D. Keen, *Z.Naturforsch* **56** (2001) 478–488
27. L. Koudelka, I. Rösslerová, Z. Černošek, P. Mošner, *Phys.Chem.Glasses-B* **53** (2012) 86–92
28. A. Šantić, R.D. Banhatti, L. Pavić, H. Ertap, M. Yüksek, M. Karabulut, A. Moguš-Milanković, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 3999–4009.
29. J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye i sur., *J. Non. Cryst. Solids.* **356** (2010) 2509–2516.
30. C. de Araujo, W. Strojek, L. Zhang, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro i sur., *J Mater Chem.* **16** (2006) 3277–3284
31. S.H. Santagneli, C. de Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro i sur., *J Phys Chem B.* **35** (2007) 10109–10117.
32. L. Koudelka, I. Rösslerová, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *J. Non. Cryst. Solids.* **357** (2011) 2816–2821
33. P. Mošner, O. Kupetska, L. Koudelka *Phys.Chem.Glasses-B* **59** (2018) 213–220.
34. L. Koudelka, O. Kupetska, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *J. Non. Cryst. Solids.* **500** (2018) 42–48.
35. M. Markova-Velichkova, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Physica Status Solidi C* **8** (2011) 3159–3162.

36. S. Renka, R. Banhatti, G. Tricot, P. Kalenda, L. Pavić, P. Mošner i sur. *J Mater Chem C*. **11** (2023) 9627–9639
37. M. Moutataouia, J. Iaataren, M. Lamire *Glass Phys. Chem.* **46** (2020) 497–509.
38. A. Bianconi, A. Giovannelli, I. Dovoli, S. Stizza, L. Palladino L., O. Gzowski, L. Murawski *Solid State Commun.* **42** (1982) 547–551
39. I.G. Austin, N.F. Mott, *Adv. Phys.* **18** (1969) 41–102.
40. N.F. Mott, *J. Non. Cryst. Solids* **1** (1968) 1–17.
41. I.G. Austin, *J. Non. Cryst. Solids* **2** (1970) 474–483.
42. L. Murawski, O. Gzowski, *Phys. Status Solidi (A)* **19** (1973) K125–K128.
43. L. Murawski, C.H. Chung, J.D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids* **32** (1979) 91–104.
44. A.R. West *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
45. P.W. Anderson *Phys Rev.* **109** (1958) 1492–1505
46. L.D. Landau, *Phys Z Sowjet.* **3** (1933) 664.
47. V.N. Bogomolov, D.N. Mirilin, *Phys. Status Solidi (A)* **27** (1968) 443–453.
48. A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120** (1960) 745–755.
49. N.F. Mott, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
50. E.P. Denton, H. Rawson, J.E. Stanworth *Nature* **173** (1954) 1030–1032.
51. G.S. Linsley, A.E. Owen, F.M. Hayatee, *J. Non. Cryst. Solids* **4** (1970) 208–219.
52. S. Gaisford, V. Kett, P. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal society of chemistry, 2019., 280 str.
53. M.E. Brown, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*, Elsevier, 1998. 725 str.
54. D.A. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Mary Finch, Belmont, 1996.
55. C.J. Simmons, *Experimental techniques of glass science*, American Ceramic Society, 1993.

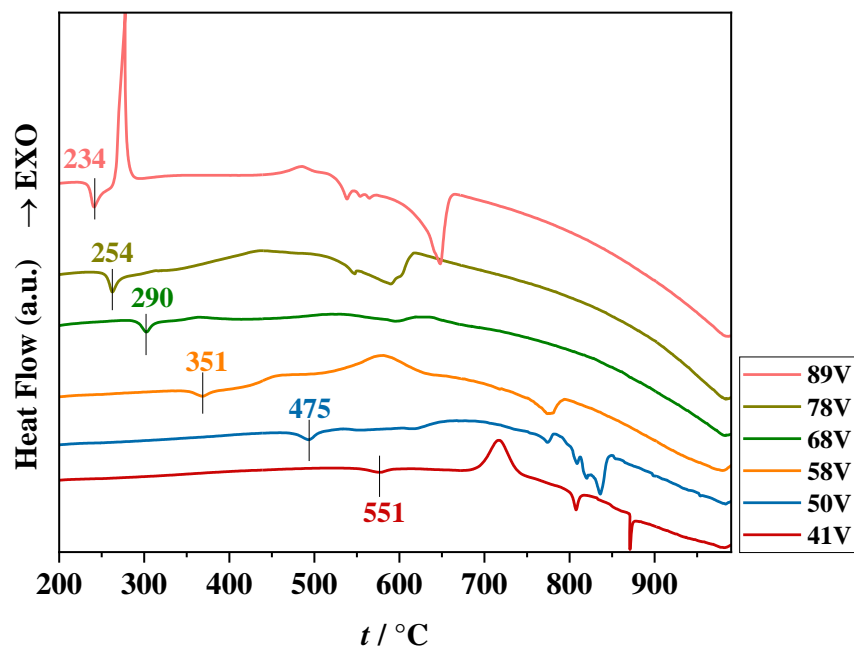
56. E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy – A practical approach*, John Wiley & Sons; 2019
57. J.R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier; 2003.
58. O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, New York, 1993
59. M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney, A. Ney, *J.Appl.Phys.* **124** (2018) 161101.
60. J. Nikolić, L. Pavić, A. Šantić, P. Mošner, L. Koudelka L, D. Pajić i sur., *J Am Ceram Soc.* **101** (2018) 1221–1235.
61. E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vértes, *Pure Appl. Chem.* **75** (2003) 801–858.
62. S.J. Clark, J. D. Donaldson, S. M. Grimes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **78** (1981) 93-136
63. P. Gütllich, B. Eckhard, A. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, 2010.
64. J.R. Macdonald, W.B. Johnson, I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, N. Wagner, M.C. McKubre i sur., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons; 2018
65. C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion.* **57** (2001) 9
66. A.K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673–679.
67. A.K. Jonscher, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2037–2060.
68. J.C. Dyre, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2456–2468.
69. K. Funke, C. Cramer, B. Roling, T. Saatkamp, M.D. Ingram, *Solid State Ionics* **85** (1996) 293–303.
70. S.R. Elliot, *Solid State Ionics* **70–71** (1994) 27–40.
71. S. Summerfield, *Philos. Mag. A* **52** (1985) 9–22.
72. B. Roling, A. Happe, K. Funke, M.D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2160–2163.
73. A.R. Kulkarni, P. Lunkemheimer, A. Loidl, *Solid State Ionics* **112** (1998) 69–74.
74. B. Roling, *Solid State Ionics* **105** (1998) 185–193.
75. A. Banday, S. Murugavel, *AIP Conf. Proc.* **1953** (2018) 090077-1–4.

-
76. D.L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3653–3656.
77. S. Murugavel, B. Roling, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 8–11.
78. S. Murugavel, B. Roling, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2564–2567.
79. D.L. Sidebottom, J. Zhang, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **62** (2000) 5503–5507.
80. I.A.Saiko, N.S. Saetova, A.A. Raskovalov, E.A. Il'inaN.G. Molchanova, N.I. Kadyrova, *Solid State Ion.* **345** (2020) 115180.
81. T. Aoyagi, S. Kohara, T. Naito, Y. Onodera, M. Kodama, T. Onodera i sur., *Sci. Rep.* **10** (2020) 1–4.
82. M. Du, K. Huang, Y. Guo, Z. Xie, H. Jiang, C. Li i sur., *J. Power Sources* **424** (2019) 91–99
83. W.M. Haynes *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press/Taylor and Francis Boca Raton, 2016
84. A.A. Raskovalov, N.S. Saetova, I.S. Popov, *Chimica Techno Acta.* **8** (2021) 1–11.
85. P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, *J. Raman Spectroscopy.***50** (2019) 1226–1244
86. W.J. Chung, K.H. Kim, Y.G Choi, D.W. Shin, *J Am Ceram Soc.* **93** (2010) 2292–2296
87. N. Vedeianu, O. Cozar, I. Ardelean, B. Lendl, D.A. Magdas, *Vib. Spectrosc.* **48** (2008) 259–262.
88. P. Hejda, J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková, *J. Non. Cryst. Solids.* **462** (2017) 65–71.
89. N. Kerkouri, M. Haddad, M. Et-Tabirou, A. Chahine, L. Laânab, *Phys. Rev. B Condens.* **406** (2011) 3142–3148.
90. I. Ardelean, D. Rusu, C. Andronache, V. Ciobotă, *Mater. Lett.* **61** (2007) 3301–3304.
91. S. Lee, *Solid State Ion.***165** (2003) 111–116.
92. C. Sanchez, J. Livage, J.P. Audiere, A. Madi, *J. Non. Cryst. Solids.* **65** (1984) 285–300.
93. M.B. Smirnov, E.M. Roginskii, K.S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, *Inorg Chem.* **57** (2018) 9190–9204.

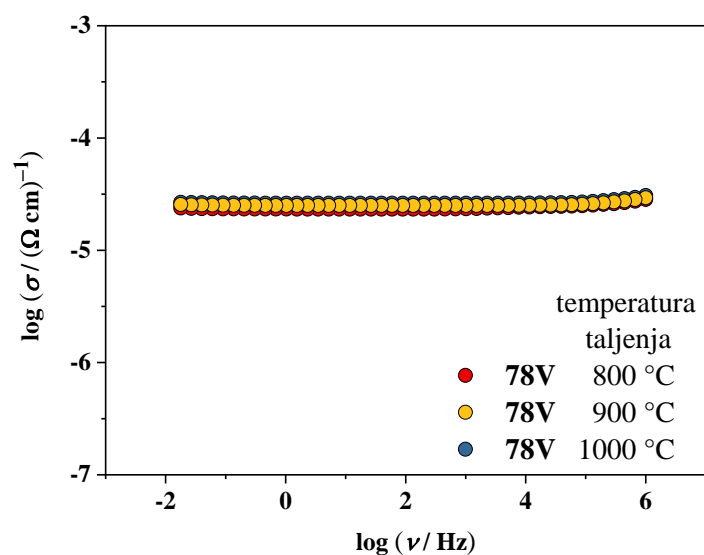
94. G. Tricot, H. Vezin, *J Phys Chem C*. **117** (2013) 1421–1427.
95. G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, V. Kostoj, *J. Non. Cryst. Solids*. **345–346** (2004) 56–60.
96. M. Sayer, A. Mansingh, *Phys. Rev. B*. **6** (1972) 4629–4643.
97. N. Tapia-Ruiz, A.R. Armstrong, H. Alptekin, M.A. Amores, H. Au, J. Barker i sur., *J Phys Energy*. **3** (2021) 031503.
98. G.N. Greaves *J. Non. Cryst. Solids*. **11** (1973) 427–446.
99. A. Moguš-Milanković, L. Pavić, H. Ertap, M. Karabulut, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (2012) 2007–2014.
100. A. Šantić, J. Nikolić, L. Pavić, R. Banhatti, P. Mošner, L. Koudelka i sur., *Acta Mater.* **175** (2019) 46–54
101. D.L. Sidebottom, *Rev Mod Phys*. **81**(2009) 999–1014.
102. L. Pavić, S. Fazinić, H. Ertap, M. Karabulut, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *Materials*. **13** (2020)
103. B. Roling, A. Happe, K. Funke, M.D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2160–2163.
104. D.L. Sidebottom, P.F. Green, R. Brow, *J. Non. Cryst. Solids*. **222** (1997) 354–360.
105. A. Šantić, A. Moguš-Milanković, *Croat. Chem. Acta*. **85** (2012) 245–254.
106. K.W. Hansen, *J Electrochem Soc.* **112** (1965) 994.
107. G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, M.G. Shumsky, W.B. Yelon i sur., *J. Non. Cryst. Solids*. **222** (1997) 144–152.
108. B. Šantić, A. Moguš-Milanković, D.E. Day *J. Non. Cryst. Solids*. **296** (2001) 65–73.
109. A. Šantić, J. Nikolić, S. Renka, L. Pavić, P. Mošner, L. Koudelka i sur., *Solid State Ion*. **375** (2022)
110. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *J. Non. Cryst. Solids*. **541** (2020) 120145.
111. L. Koudelka, I. Rösslerová, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *J. Alloys Compd.* **658** (2016) 377–384.
112. R. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non. Cryst. Solids*. **191** (1995) 45–55.

-
113. A. Chrissanthopoulos, C. Pouchan, G.N. Papatheodorou, *Z. Naturforsch A.* **56** (2001) 773–776.
114. C.F. Drake, J.A. Stephan, B. Yates, *J. Non. Cryst. Solids.* **28** (1978) 61–65.
115. B. Dutta, N.A. Fahmy, I.L. Pegg, *J. Non. Cryst. Solids.* **351** (2005) 1958–1966.
116. M. Shapaan, E.R. Shabaan, A.G. Mostafa, *Physica B: Condensed Matter.* **404** (2009) 2058–2064.
117. A.C. Wright, R.N. Sinclair, J.L. Shaw, R. Haworth, G.K. Marasinghe, D.E. Day, i sur., *Phys. Chem. Glasses B.* **53** (2012) 227–244
118. A.C. Wright, R.N. Sinclair, J.L. Shaw, R. Haworth, G.K. Marasinghe, D.E. Day, *Phys. Chem. Glasses B.* **49** (2008) 1–7.
119. A. Moguš-Milanković, A. Šantić, A. Gajović, D.E. Day, *J. Non. Cryst. Solids.* **296** (2001) 57–64.
120. A. Moguš-Milanković, D.E. Day, *J. Non. Cryst. Solids.* **162** (1993) 275–286.
121. A. Moguš-Milanković, D.E. Day, B.Šantić, *Phys. Chem. Glas.* **40** (1999) 69–74.
122. L. Zhang, R. Brow, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 3123–3130.

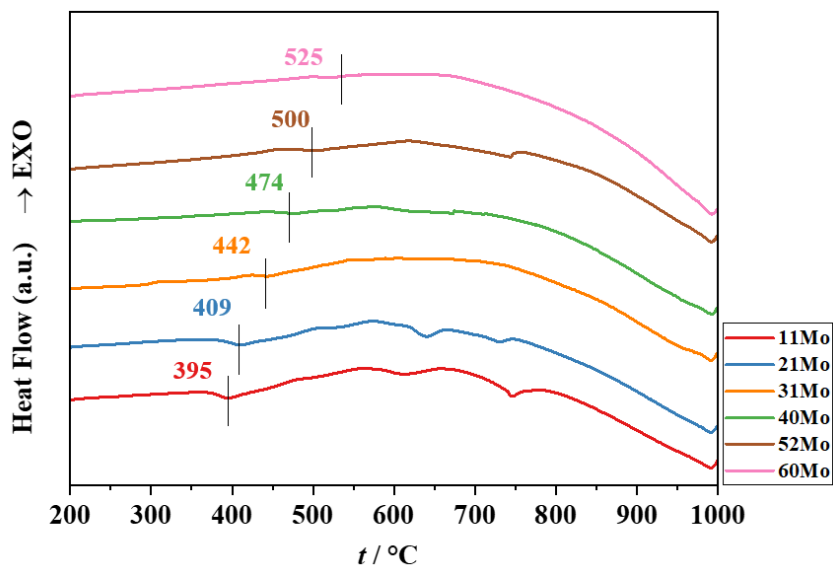
§ 8. DODATAK



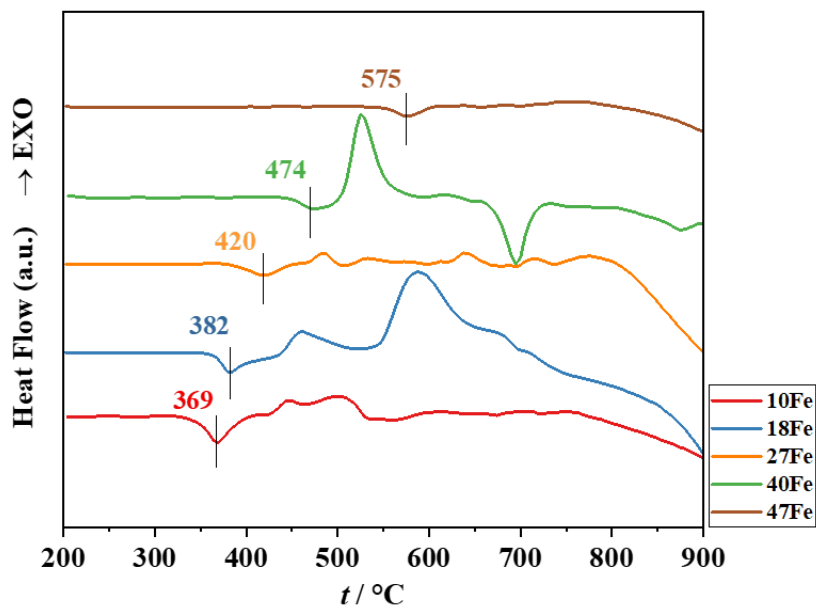
Slika D1. Termogrami serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89$ %.



Slika D2. Ovisnost realne komponente električne provodnosti σ' o frekvenciji pri 30 °C uzorka 78V pripremljenog na temperaturama 800 °C, 900 °C i 1000 °C.



Slika D3. Termogrami serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60 \%$



Slika D4. Termogrami serije 4: $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47 \%$.

Tablica D1. Položaji maksimuma vrpce iz Ramanovih spektara za sva stakla iz serije 1: $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 41 - 89$ %.

valni broj / cm^{-1}						vibracijski mod
41V	50V	58V	68V	78V	89V	
328	317	314	310	308	283	$\delta(\text{V-O})$ i $\delta(\text{P-O})$
					404	$\delta(\text{V-O-V})$
515	454	481	471	474	471	$\delta(\text{V-O-V})$ i $\delta(\text{V-O-P})$
					519	$\delta(\text{V-O})$
632	634	646	643	665	690	$\nu(\text{V-O-P})$ i $\nu(\text{V-O-P})$
					729	$\nu(\text{P-O-P}) Q^1$
784	770	768	778	797		$\nu(\text{V-O-V})$
874	876	872	886	882		$\nu(\text{O-V-O})$
948	943	936	929	930		$\nu_s(\text{PO}_4) Q^0$
1029	1020	1012	1009	1007	989	$\nu(\text{V=O})$
1110	1115	1100				$\nu_s(\text{PO}_3) Q^1$
1214	1220					$\nu_s(\text{PO}_2) Q^2$

Tablica D2. Položaji maksimuma iz Ramanovih spektara za sva stakla iz serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ %.

valni broj / cm^{-1}						vibracijski mod
11Mo	21Mo	31Mo	40Mo	52Mo	60Mo	
267	275	269	265	254	240	$\delta(\text{P-O})$
319	329	328	330	327	298	$\delta(\text{V-O})$ i $\delta(\text{P-O})$
389	397	386	390	389	393	$\nu_s(\text{Mo-O-P})$
451	459	450	448	437		$\delta(\text{P-O-V})$
482						$\delta(\text{V-O-V})$
521	510	510	517	527	516	$\delta(\text{V-O})$ i $\delta(\text{P-O})$
659	660	645	650	630	605	$\nu(\text{V-O-P})$
784	772	760	773	745	754	$\nu_s(\text{P-O-P}) Q^1$ i $\nu(\text{V-O-V})$
875	878	869	880	862	868	$\nu_{s/as}(\text{Mo-O-Mo})$ i $\nu_s(\text{Mo-O}^-)_{\text{tet}}$
928						$\nu_s(\text{PO}_4) Q^0$
					944	$\nu_s(\text{Mo-O}^-)_{\text{okt}}$
972	982	983	981	983	987	$\nu_s(\text{Mo=O})$
1019	1027	1035	1035	1038		$\nu(\text{V=O})$
1089	1072	1085	1090	1085	1080	$\nu_s(\text{PO}_3) Q^1$
	1170	1180	1200	1188	1200	$\nu_s(\text{PO}_2) Q^2$

Tablica D3. Množinski omjer O/P za stakla iz serije 2: $\chi\text{MoO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 60$ %.

staklo	serija 2
	omjer O/P
11Mo	5,9
21Mo	5,6
31Mo	5,5
40Mo	5,2
52Mo	5,2
60Mo	4,8

Tablica D4. Položaji maksimuma vrpci iz Ramanovih spektara za sva stakla iz serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

valni broj / cm^{-1}						vibracijski mod
11W	21W	31W	40W	52W	67W	
285	265	255	255	268	249	$\delta(\text{P-O})$
325	325	321	321	320	309	$\delta(\text{V-O})$ i $\delta(\text{P-O})$
385	382	386	386	386	377	$\nu_s(\text{W-O-P})$
460	455	447	445	445	445	$\delta(\text{P-O-V})$ i $\delta(\text{V-O-V})$
540	532	535	535	535	515	$\delta(\text{V-O})$ i $\delta(\text{P-O})$
655	650	645	645	630	605	$\nu(\text{V-O-P})$ i $\nu(\text{V-O-V})$
762	758	758	760	748	725	$\nu_s(\text{P-O-P})$ Q^1 i $\nu(\text{V-O-V})$
873	870	876	889	890	835	$\nu_{s/as}(\text{W-O-W})$ i $\nu_s(\text{W-O})_{\text{okt}}$
952	950	957	980	989	950	$\nu_s(\text{W=O})$
1011	1010	1012	1025	1027	996	$\nu(\text{V=O})$
1075	1074	1080	1090	1090	1060	$\nu_s(\text{PO}_3)$ Q^1
1139	1149	1180	1200	1212	1185	$\nu_s(\text{PO}_2)$ Q^2

Tablica D5. Množinski omjer O/P za stakla iz serije 3: $\chi\text{WO}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 11 - 67$ %.

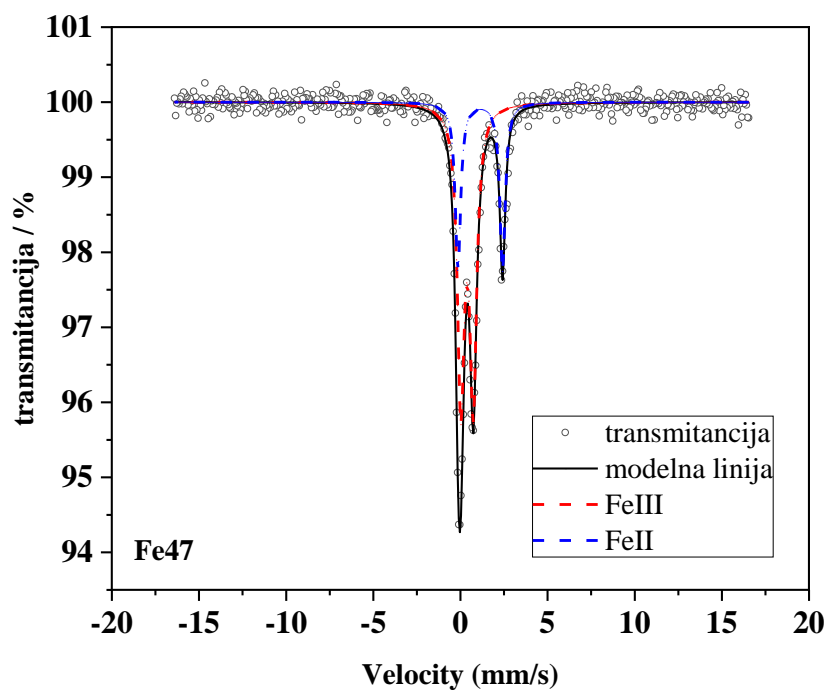
staklo	serija 3
	omjer O/P
11W	5,8
21W	5,5
31W	5,4
40W	5,1
52W	5,1
67W	5,5

Tablica D6. Položaji maksimuma vrpce iz Ramanovih spektara za sva stakla iz serije $4:\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

valni broj / cm^{-1}					vibracijski mod
10Fe	18Fe	27Fe	40Fe	47Fe	
			165		$\delta(\text{P-O})$
288	262	252	264	272	$\delta(\text{P-O})$
	352	352	364	382	$\delta(\text{V-O})$ i $\delta(\text{P-O})$
460	446	442	428	428	$\delta(\text{P-O-V})$ i $\delta(\text{Fe-O})$
	557	532	488	471	$\delta(\text{P-O})$
				582	$\delta(\text{P-O})$
671	649	650	664	656	$\nu(\text{V-O-P})$ i $\nu(\text{V-O-V})$
782					$\nu_s(\text{P-O-P}) Q^1$ i $\nu(\text{V-O-V})$
	725	731		766	$\nu(\text{P-O-P}) Q^1$
	818	824	812	815	$\nu_s(\text{P-O-P}) Q^1$ i $\nu(\text{O-V-O})$
862				859	$\nu(\text{O-V-O})$
942	969	955	941	930	$\nu_s(\text{PO}_4) Q^0$
			998	1007	$\nu_s(\text{PO}_4) Q^0$
1011	1002	999	1037	1062	$\nu(\text{V=O})$
1084	1043	1051	1121	1150	$\nu_s(\text{PO}_3) Q^1$

Tablica D7. Množinski omjer O/P za stakla iz serije $4:\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47$ %.

staklo	serija 4
	omjer O/P
10Fe	6,2
18Fe	5,5
27Fe	5,0
40Fe	5,5
47Fe	5,1



Slika D5. ^{57}Fe Mössbauerov spektar uzorka 47Fe.

Tablica D8. ^{57}Fe Mössbauerovi parametri izračunati za uzorke serije $\chi\text{Fe}_2\text{O}_3-(60-\chi)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, $\chi = 10 - 47\%$.

Uzorak	vrsta iona	A	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	I / %
Fe10	FeIII(Oh)	100	0,367	0,85	0,526
Fe18	FeIII(Oh)	100	0,348	0,884	0,519
Fe27	FeIII(Oh)	100	0,357	0,932	0,566
Fe40	FeIII(Oh)	100	0,33	0,859	0,621
Fe47	FeIII(Oh)	68,5	0,386	0,714	0,475
Fe47	FeII(Oh)	31,5	1,141	2,556	0,38

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Marta Razum

Datum rođenja: 23. rujna 1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

- 2000-2008 Osnovna škola Mihaela Šiloboda, Sv. Martin pod Okićem
- 2008-2012 Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Samobor
- 2012-2017 Prijediplomski studij Kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- 2017-2019 Diplomski studij Kemije – smjer istraživački, grane anorganska i analitička kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- 2019 Erasmus+ Internship, CNRS-LCC/IUT, Castres, Francuska
- 2020- Doktorski studij kemije – smjer anorganska i strukturna kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Nagrade

- 2022 Nagrada za najbolji poster na međunarodnoj konferenciji 16th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Canterbury, UK
- 2024 Nagrada za najbolje usmeno predavanje na međunarodnoj konferenciji 2nd International Conference On Spectroscopy In Materials Science, *Online*

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- 2014 – 2019 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu

Znanstveni radovi

1. Bafti, A, Razum, M, Topić, E, Agustin, D, Pisk, J, & Vrdoljak, V. (2021). *Implication of oxidant activation on olefin epoxidation catalysed by Molybdenum catalysts with aroylhydrazonato ligands: Experimental and theoretical studies*. *Molecular Catalysis*. 2021 512, 111764. 10.1016/j.mcat.2021.111764

2. Ali AS, Khan I, Zhang B, Razum M, Pavić L, Šantić A, Bingham PA, Nomura K, Kubuki S. *Structural, electrical and photocatalytic properties of iron-containing soda-lime aluminosilicate glass and glass-ceramics*. Journal of non-crystalline solids. 2021 Feb 1;553:120510. 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120510
3. Razum M, Pavić L, Ghussn L, Moguš-Milanković A, Šantić A. *Transport of potassium ions in niobium phosphate glasses*. Journal of the American Ceramic Society. 2021 Sep;104(9):4669-78. 10.1111/jace.17882
4. Čižmar T, Grčić I, Bohač M, Razum M, Pavić L, Gajović A. *Dual use of copper-modified TiO₂ nanotube arrays as material for photocatalytic NH₃ degradation and relative humidity sensing*. Coatings. 2021 Dec 6;11(12):1500. 10.3390/coatings11121500
5. Mošner P, Hostinský T, Koudelka L, Razum M, Pavić L, Montagne L, Revel B. *Structure-property correlation in sodium borophosphate glasses modified with niobium oxide*. Coatings. 2022 Oct 26;12(11):1626. 10.3390/coatings12111626
6. Razum M, Marijan S, Filho JC, Andrade AA, Silva AC, Dantas NO, Pisk J, Šantić A, Pavić L. *Mixed-Alkali Effect and Correlation to Glass Structure in Ionically Conductive P₂O₅-Al₂O₃-Na₂O-K₂O Glass System*. Coatings. 2023 Jan 14;13(1):185. 10.3390/coatings13010185
- *7. Ibrahim A, Arita Y, Ali AS, Khan I, Zhang B, Razum M, Pavić L, Šantić A, Homonnay Z, Kuzmann E, Hassaan MY. *Impact of adding Fe ions on the local structure and electrochemical performance of P₂O₅-V₂O₅ glass and glass ceramics used as a cathode in LIBs*. Journal of physics and chemistry of solids. 2023 Aug 1;179:111391. 10.1016/j.jpics.2023.111391
8. Marijan S, Razum M, Klaser T, Mošner P, Koudelka L, Skoko Ž, Pisk J, Pavić L. *Tailoring structure for improved sodium mobility and electrical properties in V₂O₅-Nb₂O₅-P₂O₅ Glass (es)-(Ceramics)*. Journal of physics and chemistry of solids. 2023 Oct 1;181:111461. 10.1016/j.jpics.2023.111461
9. Marijan S, Razum M, Sklepić Kerhač K, Mošner P, Koudelka L, Pisk J, Moguš-Milanković A, Skoko Ž, Pavić L. *The Crystallization Behavior of a Na₂O-GeO₂-P₂O₅ Glass System: A (Micro) Structural, Electrical, and Dielectric Study*. Materials. 2024 Jan 7;17(2):306. 10.3390/ma17020306
10. Ibrahim A, Watanabe S, Razum M, Pavić L, Homonnay Z, Kuzmann E, Hassaan MY, Kubuki S. *Structural, electrical, and electrochemical properties of a Na₂O-V₂O₅ ceramic nanocomposite as an active cathode material for a Na-ion battery*. Crystals. 2023 Oct 20;13(10):1521. 10.3390/cryst13101521
11. Hostinský T, Mošner P, Koudelka L, Razum M, Pavić L, Buryi M, Montagne L, Rankin A. *Correlation of thermal and electrical properties of silver germanophosphate glasses with*

their structural analysis by Raman and NMR spectroscopy. Materials chemistry and physics. 2024 Jun 1;319:129357. 10.1016/j.matchemphys.2024.129357

- *12. Razum M, Pavić L, Pajić D, Pisk J, Mošner P, Koudelka L, Šantić A. *Structure–polaronic conductivity relationship in vanadate–phosphate glasses.* Journal of the American Ceramic Society. 2024. 10.1111/jace.19911
13. Ibrahim A, Akiyama K, Khan I, Zhang B, Ali AS, Sinkó K, Rohonczy J, Homonnay Z, Kuzmann E, Razum M, Pavić L. *Novel sol-gel route for expanding the glass forming region of tin phosphate glass for secondary battery electrode applications.* Journal of Alloys and Compounds. 2024 May 21:174930. 10.1016/j.jallcom.2024.174930

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Razum, Marta; Pavić, Luka; Ghussn, Luciana; Moguš-Milanković, Andrea; Šantić, Ana Potassium mobility/transport in niobium phosphate glasses - the influence of structure // CMD2020GEFES. 2020. str. 89-89.
2. Razum, Marta; Pavić, Luka; Gavinho, S.R.; Teixeira, S. Soreto; Kumar Jakka, Sureh; Valente, M. A.; Graca, M. P. F.; Šantić, Ana Solid State Impedance Spectroscopy Study Bioglass 45S5 Doped with Fe // International Workshop on Impedance Spectroscopy : Abstract book. Chemnitz: Technische Universität Chemnitz, 2020. str. 34-35.
3. Razum, Marta; Pavić, Luka; Ghussn, Luciana; Moguš-Milanković, Andrea; Šantić, Ana Influence of structure on the transport of potassium ions in niobium phosphate glasses // Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a : knjiga sažetaka = PhD student symposium 2021 : book of abstracts / Barišić, Dajana (ur.). Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2021. str. 374-375.
4. Razum, Marta; Pavić, Luka; Čižmar, Tihana; Šantić, Ana Electronic conductivity in vanadium phosphate glasses // 10th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry: Book of Abstracts / Marcinek, Saša; Mikić, Dajana (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2021. str. 7-7.
5. Razum, Marta; Pavić, Luka; Ghussn, Luciana; Moguš-Milanković, Andrea; Šantić, Ana Electrical and structural properties of $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5$ glasses // Book of Abstracts presented at the 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14) / Petek, Urša; Gaberšček, Miran (ur.). Ljubljana: National Institute of Chemistry Ljubljana, 2021. str. 41-41.
6. Razum, Marta; Pavić, Luka; Čižmar, Tihana; Gajović, Andreja; Pajić, Damir; Šantić, Ana Vanadium phosphate glasses as potential energy materials // 15th International conference on materials chemistry (MC15): Book of poster Abstracts. The Royal Society of Chemistry, 2021. str. 211-211.
7. Razum, Marta; Pavić, Luka; Čižmar, Tihana; Gajović, Andreja; Pajić, Damir; Šantić, Ana Polaronic conductivity in vanadium phosphate glasses and the effect of molybdenum oxide addition // 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers and 5th Symposium

Vladimir Prelog: Book of Abstracts / Marković, Dean; Meštrović, Ernest; Namjesnik, Danijel et al. (ur.). Hrvatsko kemijsko društvo, 2021. str. 257-258.

8. Razum, Marta; Pavić, Luka; Pajić, Damir; Pisk, Jana; Mošner, Petr; Koudelka, Ladislav; Šantić, Ana Effects of MoO₃ and WO₃ on the structure and electronic transport in vanadium phosphate glasses // 6. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a : knjiga sažetaka = 6th Faculty of Science PhD student symposium : book of abstracts / Schneider, Petra (ur.). Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2022. str. 296-297.

9. Razum, Marta; Pavić, Luka; Pajić, Damir; Pisk, Jana; Čižmar, Tihana; Šantić, Ana Utjecaj molibdenovog(VI) oksida na strukturu i polaronsku provodnost vanadatno-fosfatnih stakala // XIV. susret mladih kemijskih inženjera: knjiga sažetaka = XIV Meeting of Young Chemical Engineers: Book of Abstracts / Žižek, Krunoslav; Katančić, Zvonimir; Kovačić, Marin (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2022. str. 27-27.

10. Razum, Marta; Pavić, Luka; Pajić, Damir; Pisk, Jana; Koudelka, Ladislav; Mošner, Petr; Šantić, Ana The effect of mixed transition metal oxides on the polaronic conductivity in vanadium phosphate glasses // 6th International Congress on Glass: Book of abstracts. 2022. str. 32-32.

11. Razum, Marta; Pavić, Luka; Pajić, Damir; Pisk, Jana; Koudelka, Ladislav; Mošner, Petr; Šantić, Ana Polaronic transport in vanadium phosphate glasses containing transition metal oxides // 16th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids: Programme and Abstracts. 2022. str. 144-144.

12. Razum, Marta; Pavić, Luka; Pajić, Damir; Pisk, Jana; Klaser, Teodoro; Mošner, Petr; Koudelka, Ladislav; Šantić, Ana Enhancement of polaronic conductivity in phosphate glasses containing iron (III) oxide by spontaneous crystallization // The European Powder Diffraction Conference EPDIC 17: Book of Abstracts. Zagreb: Croatian Association of Crystallographers, 2022. str. 158-158.

13. Razum, Marta; Pavić, Luka; Pajić, Damir; Pisk, Jana; Mošner, Petr; Koudelka, Ladislav; Šantić, Ana The Curious Case of Polaronic Transport in Vanadium Phosphate Glasses Containing Transition Metal Oxides // 15th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport ISSFIT-15: Book of Abstract / Šantić, Ana; Štefanić, Zoran (ur.). Zagreb: Hrvatska udruga kristalografa, 2023. str. 69-69.

14. Razum, Marta; Rosenwinkel, Mark; Mönich, Caroline; Portada, Tomislav; Cramer-Kellers, Conny; Schönhoff, Monika; Šantić, Ana Unleashing the Power of Ionic Liquids and Supramolecular Ionogels // VI. Symposiums on Supramolecular Chemistry: Book of Abstract / Frkanec, Leo; Namjesnik, Danijel; Tomišić, Vladislav (ur.). Zagreb, 2023. str. 24-24.