

Utjecaj miješanih staklotvoraca na električni prijenos u alkalijskim germano(boro)fosfatnim staklima

Sklepić Kerhač, Kristina

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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:217:985387>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kristina Sklepić Kerhač

**UTJECAJ MIJEŠANIH STAKLOTVORACA NA
ELEKTRIČNI PRIJENOS U ALKALIJSKIM
GERMANO(BORO)FOSFATNIM STAKLIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Andrea Moguš-Milanković

Zagreb, 2020.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Kristina Sklepić Kerhač

**EFFECT OF MIXED GLASS NETWORK FORMERS
ON THE ELECTRICAL TRANSPORT IN ALKALI
GERMANO(BORO)PHOSPHATE GLASSES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Andrea Moguš-Milanković, Professor

Zagreb, 2020

Zahvaljujem mentorici, prof. dr. sc. Andrei Moguš-Milanković, na uloženom trudu, stručnom vodstvu i korisnim savjetima tijekom izrade i pisanja disertacije.

Prof. dr. sc. L. Koudelki i prof. dr. sc. P. Mošneru zahvaljujem na pripravi stakala i snimanju Ramanovih spektara.

Veliko hvala dr. sc. G. Tricotu na snimanju MAS NMR spektara te pomoći u analizi i interpretaciji eksperimentalnih podataka.

Zahvaljujem dr. sc. R. D. Banhatti na prenesenom znanju o korištenju MIGRATION koncepta u analizi ionske dinamike.

Veliko hvala Ani i Luki na svim diskusijama, korisnim savjetima, a najviše na prijateljskoj podršci.

Hvala i svim mladim LFM-ovcima, Juraju, Sanji, Marti i Arijeti na pridonošenju pozitivnoj radnoj atmosferi u završnoj fazi pisanja doktorata.

Zahvaljujem svojoj dragoj Nives na podršci, tješnju i ohrabrivanju kad je bilo najpotrebnije.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška na putu do ostvarivanja ovog cilja.

I najveće hvala Pavelu, Steli i Peri na velikom strpljenju, ljubavi i vjeri u mene!

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Staklo.....	3
2.1.1. <i>Teorije nastajanja stakla.....</i>	<i>4</i>
2.1.1.1. <i>Strukturne teorije nastajanja stakala.....</i>	<i>4</i>
2.1.1.2. <i>Kinetička teorija nastajanja stakla</i>	<i>5</i>
2.1.2. <i>Struktura oksidnih stakala</i>	<i>7</i>
2.1.2.1. <i>Fosfatno staklo.....</i>	<i>8</i>
2.1.2.1.1. <i>Utjecaj modifikatora na strukturu fosfatnog stakla.....</i>	<i>8</i>
2.1.2.2. <i>Boratno staklo.....</i>	<i>11</i>
2.1.2.2.1. <i>Utjecaj modifikatora na strukturu boratnog stakla.....</i>	<i>12</i>
2.1.2.3. <i>Germanatno staklo.....</i>	<i>13</i>
2.1.2.3.1. <i>Utjecaj modifikatora na strukturu germanatnog stakla</i>	<i>13</i>
2.2. Električna svojstva stakala.....	15
2.2.1. <i>Ionska vodljivost</i>	<i>15</i>
2.2.2. <i>Modeli ionske vodljivosti</i>	<i>17</i>
2.2.2.1. <i>Model jakog elektrolita.....</i>	<i>17</i>
2.2.2.2. <i>Model slabog elektrolita</i>	<i>18</i>
2.2.2.3. <i>Usporedba modela jakog i slabog elektrolita.....</i>	<i>18</i>
2.2.2.4. <i>Model dinamične strukture</i>	<i>19</i>
2.2.2.5. <i>Model relaksacije skoka.....</i>	<i>20</i>
2.2.2.5.1. <i>MIGRATION koncept</i>	<i>20</i>
2.3. Dielektrična svojstva stakala.....	24
2.4. Učinak miješanih staklotvoraca.....	27
2.5. Instrumentne metode – teorijska osnovica	29
2.5.1. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).....</i>	<i>29</i>
2.5.2. <i>Ramanova spektroskopija</i>	<i>31</i>
2.5.3. <i>Spektroskopija NMR u čvrstom stanju</i>	<i>34</i>
2.5.3.1. <i>Osnove spektroskopije NMR.....</i>	<i>34</i>
2.5.3.2. <i>Osnovne veličine u spektroskopiji NMR</i>	<i>36</i>

2.5.3.2.1. Relaksacijski procesi	36
2.5.3.2.2. Zasjenjenje i kemijski pomak.....	37
2.5.3.3. Međudjelovanje spinova	37
2.5.3.4. NMR tehnike.....	39
2.5.4. Impedancijska spektroskopija	41
2.5.4.1. Osnovni princip metode	41
2.5.4.2. Pobuda uzorka izmjeničnim naponom u određenom frekvencijskom području.....	42
2.5.4.3. Osnovne funkcije povezane s impedancijom.....	44
2.5.4.4. Analiza impedancijskog spektra.....	45
2.5.4.4.1. Elementi ekvivalentnog kruga	46
2.5.4.4.2. Jednostavni RC krugovi.....	47
2.5.4.4.2.1. Otpor paralelnog RC kruga.....	48
2.5.4.4.2.2. Element konstantne faze u paralelnom RC krugu	48
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	51
3.1. Priprava stakala	51
3.2. Određivanje gustoće i molarnog volumena	53
3.3. Termička analiza.....	53
3.4. Strukturna analiza	53
3.4.1. Ramanova spektroskopija	53
3.4.2. MAS NMR	53
3.5. Impedancijska spektroskopija	55
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	57
4.1. Fizička i termička svojstva	57
4.1.1. Fizička i termička svojstva – litijeve serije	57
4.1.2. Fizička i termička svojstva – natrijeve serije.....	60
4.2. Strukturna svojstva.....	62
4.2.1. Ramanova spektroskopija	62
4.2.1.1. Ramanova spektroskopija – litijeve serije	62
4.2.1.2. Ramanova spektroskopija – natrijeve serije	65
4.2.2. MAS NMR	70
4.2.2.1. MAS NMR – litijeve serije.....	70
4.2.2.2. MAS NMR – natrijeve serije	81
4.3. Određivanje električnih svojstava	92
4.3.1. Električna svojstva – litijeve serije	92
4.3.1.1. Kompleksna impedancijska ravnina	92
4.3.1.2. Električna provodnost i aktivacijske energije istosmjerne provodnosti.....	95

4.3.1.3.	<i>Dielektrična permitivnost i električni moduli</i>	<i>100</i>
4.3.1.4.	<i>Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje.....</i>	<i>106</i>
4.3.1.5.	<i>MIGRATION koncept.....</i>	<i>113</i>
4.3.2.	<i>Električna svojstva – natrijeve serije</i>	<i>117</i>
4.3.2.1.	<i>Kompleksna impedancijska ravnina</i>	<i>117</i>
4.3.2.2.	<i>Električna provodnost i aktivacijske energije istosmjerne provodnosti.....</i>	<i>119</i>
4.3.2.3.	<i>Dielektrična permitivnost i električni moduli</i>	<i>122</i>
4.3.2.4.	<i>Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje.....</i>	<i>126</i>
4.4.	Utjecaj strukturnih promjena na električna svojstva u litijevim serijama stakala	131
4.5.	Utjecaj strukturnih modifikacija na električna svojstva u natrijevim serijama stakala...	135
4.6.	Usporedba litijevih i natrijevih serija stakala	139
§ 5.	ZAKLJUČAK	145
§ 6.	POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	149
§ 7.	LITERATURNI IZVORI.....	155
§ 8.	ŽIVOTOPIS	XV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

UTJECAJ MIJEŠANIH STAKLOTVORACA NA ELEKTRIČNI PRIJENOS U ALKALIJSKIM GERMANO(BORO)FOSFATNIM STAKLIMA

Kristina Sklepić Kerhač

Laboratorij za funkcionalne materijale, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

Učinak miješanih staklotvoraca istraživani je u četiri serije $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}-(\text{B}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ stakala. Sustavnom zamjenom jednog staklotvorca, P_2O_5 , drugim, GeO_2 pri čemu udio alkalijskog iona ostaje nepromijenjen, dolazi do promjena u strukturi staklene mreže koje rezultiraju povećanjem električne provodnosti u svim istraživanim serijama stakala. U ternarnim je serijama lokalizirana difuzija pokretljivih Li^+ i Na^+ iona olakšana kontinuiranim promjenama u fosfatnoj mreži i nastajanjem miješanih germanofosfatnih strukturnih jedinica. S druge strane, u kvaternim serijama, prisutnost B_2O_3 , uzrokuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže i umrežavanje s B^4 jedinicama zbog čega su pri niskim udjelima GeO_2 vrijednosti DC provodnosti više od odgovarajućih stakala iz ternarne serija. Međutim, pri višim udjelima GeO_2 nastaju dodatne miješane jedinice koje utječu na umreženost staklene mreže. Nehomogenosti u staklenoj mreži stvaraju više zamki za Li^+ i Na^+ ione zbog čega je porast DC provodnosti slabije izražen. Također, litijeve serije pokazuju više vrijednosti DC provodnosti u odnosu na odgovarajuća stakla iz natrijevih serija jer manji ion Li^+ može lakše i brže difundirati kroz staklenu mrežu.

(159 stranica, 86 slika, 21 tablica, 109 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: ionski vodljiva stakla / kruti elektroliti / učinak miješanih staklotvoraca

Mentor: prof. dr. sc. Andrea Moguš Milanković, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju, IRB

Rad prihvaćen: 24. lipnja 2020.

Ocjenitelji: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, PMF
dr. sc. Ana Šantić, v. zn. sur., IRB
prof. dr. sc. Marijana Đaković, PMF



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

EFFECT OF MIXED GLASS NETWORK FORMERS ON THE ELECTRICAL TRANSPORT IN ALKALI GERMANO(BORO)PHOSPHATE GLASSES

Kristina Sklepić Kerhač

Laboratory for functional materials, Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, Zagreb

The mixed glass network former effect was investigated in four series of $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}-(\text{B}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ glasses. Systematic replacement of one glass network former, P_2O_5 , by another, GeO_2 , while keeping the alkali ion content constant, causes structural modifications of the glass network, resulting in electrical conductivity enhancement for all four glass series. In ternary series, localized diffusion of mobile Li^+ and Na^+ ions is facilitated by continuous changes in the phosphate network structure and the formation of mixed germanophosphate structural units. On the other hand, in quaternary series, the presence of B_2O_3 causes depolymerization of the phosphate network and cross-linkages with B^4 units, which makes the DC conductivity values higher than those for the corresponding glasses from ternary series at low germanate content. However, at higher GeO_2 content, additional mixed units are formed that affect the connectivity of the glass network. The inhomogeneities in the glass network create more traps for Li^+ and Na^+ ions, which makes the increase in DC conductivity less pronounced. Also, the lithium glasses show higher values of DC conductivity than the corresponding sodium glasses because the smaller Li^+ ion can diffuse more easily and faster through the glass network.

(159 pages, 86 figures, 21 tables, 109 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: ionically conducting glasses / mixed glass network former effect / solid electrolytes

Supervisor: Dr. Andrea Moguš Milanković, Senior Scientist, with permanent position, IRB and Professor

Thesis accepted: 24 June 2020

Reviewers: Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor, PMF
Dr. Ana Šantić, Senior Research Associate, IRB
Dr. Marijana Đaković, Associate Professor, PMF

§ 1. UVOD

Stalni porast specifičnih zahtjeva o skladištenju energije snažno potiče istraživanja novih staklenih i keramičkih materijala pogodnih za krute elektrolite u ionskim baterijama.¹⁻⁴ Posebna se pažnja pridaje povećanju stabilnosti i učinkovitosti baterija pa je posebno važno detaljno istražiti na koji način poboljšati ionsku vodljivost i druge karakteristike prijenosa naboja kod potencijalnih krutih elektrolita.

Idealni elektrolitni materijal trebao bi prenositi ione od anode do katode bez propadanja. Do sada korišteni tekući elektroliti imaju mnoge nedostatke, između ostalog usko temperaturno područje djelovanja i visoku fluidnost, dok materijali koji se istražuju kao elektroliti u čvrstom stanju pokazuju čitav niz prednosti. Nadalje, stakleni elektroliti pokazuju značajne prednosti u odnosu na kristalne materijale, a to su: široko područje sastava, izotropna ionska vodljivost, izostanak dodatnog doprinosa otpora granice zrna.⁵ Osim toga, stakla pokazuju dobru mehaničku stabilnost, široko područje elektrokemijske stabilnosti te posjeduju *otvorenu strukturu* (engl. *open structure*) pogodnu za visoku ionsku vodljivost.⁶

Ionska vodljivost jedan je od najvažnijih kriterija koji mora zadovoljiti materijal da bi postao dobar elektrolit. Stakla s miješanim staklotvorcima (engl. *mixed glass former*, MGF) pokazala su se dobrim kandidatima za upotrebu u ionskim baterijama u krutom stanju jer sustavnom zamjenom jednog staklotvorca drugim pri čemu udio modifikatora, najčešće oksida alkalijskih metala ostaje ista, dolazi do nelinearne promjene provodnosti.

Cilj je ove disertacije proučiti strukturne promjene koje nastaju sustavnim uvođenjem GeO₂ kao drugog staklotvorca, u (boro)fosfatno staklo koje sadrži 40 mol% oksida alkalijskog metala te istražiti utjecaj nastalih strukturnih promjena na električna svojstva. Budući da su u većini komercijalnih baterija korišteni litijevi spojevi, zbog ograničenosti njihovih prirodnih izvora i u potrazi za jeftinijim rješenjima za čvrste elektrolite, u posljednje se vrijeme koriste natrijevi spojevi zbog njihove veće prirodne zastupljenosti.^{7,8} Stoga je izazov istražiti razlike u strukturnim i električnim svojstvima sustava s miješanim staklotvorcima, P₂O₅, B₂O₃ i GeO₂ koji sadrže Li⁺ ili Na⁺ ione.

Disertacija je podijeljena u nekoliko većih međusobno povezanih poglavlja. U poglavlju 2. *Literaturni pregled* definirani su osnovni pojmovi, prikazani modeli nastajanja stakala te

strukturni modeli modificiranih fosfatnih, boratnih i germanatnih stakala. U nastavku su objašnjeni neki od postojećih mehanizama ionske vodljivosti u staklima te je dan pregled dosadašnjih istraživanja učinka miješanih staklotvoraca. Na kraju poglavlja prikazane su teorijske osnove metoda karakterizacije istraživanih stakala.

Poglavlje 3. *Eksperimentalni dio* sadrži opis pripreme istraživanih stakala te postavke primijenjenih eksperimentalnih tehnika. Istraživane su četiri serije stakala: litijeva i natrijeva germanofosfatna stakla te litijeva i natrijeva germanoborofosfatna stakla. Termička svojstva stakala istraživana su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Strukturne promjene nastale zamjenom staklotvoraca praćene su Ramanovom spektroskopijom (RS) i spektroskopijom nuklearne magnetne rezonancije (NMR) u čvrstom stanju. Električna i dielektrična svojstva stakala detaljno su istraživana impedancijskom spektroskopijom (IS).

U poglavlju 4. *Rezultati i rasprava* izloženi su rezultati istraživanja te je dan kritički osvrt na dobivene rezultate. Strukturne promjene nastale uvođenjem GeO_2 , u (boro)fosfatnu staklenu mrežu istraživane su u svim serijama stakala Ramanovom i spektroskopijom NMR. Primjenom novih naprednih 1D/2D NMR tehnika omogućeno je određivanje udjela različitih strukturnih jedinica koje koegzistiraju u staklu te istraživanje međudjelovanja između istih ili različitih strukturnih jedinica što je posebno važno za određivanje različitih koordinacijskih poliedara u strukturi stakala te stupnja njihove umreženosti. Nadalje, u ovom se poglavlju opisuju električna/dielektrična svojstva stakala istraživana korištenjem IS kako bi se detaljno istražili mehanizam ionske vodljivosti i relaksacijski procesi u staklima. U svim je istraživanim serijama potvrđen *pozitivni učinak* miješanih staklotvoraca, odnosno porast ionske provodnosti kao posljedica uvođenja drugog staklotvorca. Mehanizam vodljivosti te povezanost dinamike iona sa strukturom stakla istraživani su te interpretirani korištenjem nekoliko teorijskih modela: Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja te MIGRATON koncepta.

U poglavlju 5. *Zaključak* dan je kratak pregled novih spoznaja o učinku miješanih staklotvoraca u litijevim i natrijevim germano(boro)fosfatnim serijama stakala. Detaljna analiza i korelacija strukturnih, termičkih te električnih svojstava rezultirale su novim spoznajama i boljem razumijevanju mehanizma električnog prijenosa alkalijskih iona (Li^+ i Na^+) u germano(boro)fosfatnim staklima. Razjašnjeno je kako međudjelovanje između strukturnih jedinica staklotvoraca, P_2O_5 , B_2O_3 i GeO_2 utječe na pokretljivost Li^+ i Na^+ iona, odnosno kako promjene koordinacije pojedinih strukturnih jedinica staklotvoraca djeluju na pokretljivost alkalijskih iona. Mogućnost ugađanja željenih električnih svojstava jednostavnom promjenom sastava stakala posebno je važno za njihovu specifičnu primjenu kao kruti elektroliti za baterije u čvrstom stanju.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

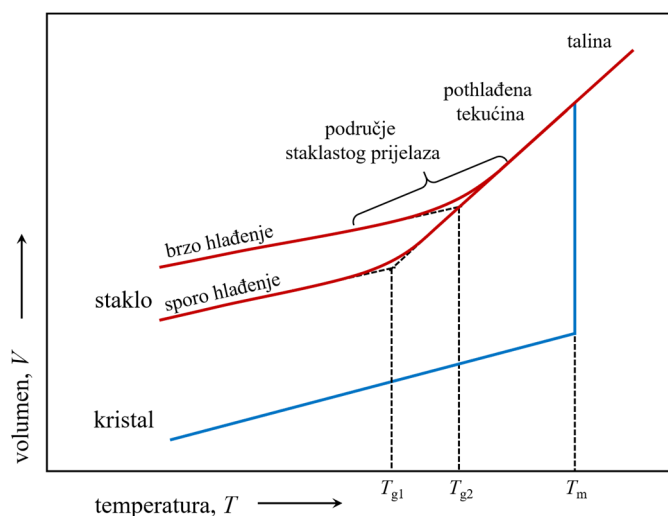
2.1. Staklo

Stakla su sveprisutna u našem svakidašnjem životu. Proizvodnja stakala taljenjem sirovina poznata je već tisućama godina. Egipatska stakla datiraju od 7000.g. pr. Kr. Prvi predmeti od stakla izrađivani su od opsidijana, prirodnog vulkanskog stakla, a tek su kasnije otkrivene prve metode proizvodnje i obrade stakala. Izumom puhanja stakla znatno je proširena njihova upotreba.

Kako definirati staklo? Najčešće korištena i najjednostavnija definicija glasi: staklo je amorfnu krutina.⁹ Iako su anorganska stakla najraširenija, stakla nisu nužno građena od anorganskih spojeva već mogu biti organska ili metalna. Također, stakla ne moraju biti pripravljena isključivo metodom hlađenja taline nego se mogu pripremiti i sol-gelnim procesom, kondenzacijom para taline ili neutronske ozračivanjem kristalnih materijala. Međutim, sva stakla imaju dvije zajedničke karakteristike: *i*) nedostatak periodične uređenosti dugog dosega te *ii*) postojanje temperaturnog područja staklastog prijelaza.¹⁰

Kako bi se detaljnije objasnilo područje staklastog prijelaza potrebno je proučiti krivulju ovisnosti volumena ili entalpije taline o temperaturi koja je prikazana na slici 1. Hladimo li talinu počevši od temperature znatno više od tališta dolazi do promjene strukturnog uređenja koja snažno ovisi o brzini hlađenja. Polaganim hlađenjem na temperaturu nižu od tališta, struktura postiže periodično uređenje dugog dosega, odnosno dolazi do kristalizacije materijala što je popraćeno naglim smanjenjem volumena na $V-T$ krivulji (plava krivulja na slici 1). Ako se tekućina brzo ohladi ispod tališta tako da se izbjegne kristalizacija dobiva se pothlađena tekućina. Struktura pothlađene tekućine se i dalje preuređuje kako bi postigla ravnotežno stanje, ali bez naglih promjena u volumenu. Daljnjim hlađenjem povećava se viskoznost pothlađene tekućine sve dok se ne postigne stanje u kojem je viskoznost toliko visoka da se atomi više ne mogu preslagivati, struktura je „zaleđena“. Takvo zaleđeno stanje zapravo je staklo, a temperaturno područje u kojem je volumen između ravnotežne tekućine i zaleđene krutine naziva se područje staklastog prijelaza. Temperatura koja odgovara početku područja staklastog prijelaza definira se kao staklište, T_g .¹⁰ Osim što staklište ovisi o sastavu taline, ovisi i o brzini

hlađenja pa se tako na slici 1 vidi da je pri bržem hlađenju staklište više, T_{g2} , odnosno pri sporijem hlađenju do staklastog prijelaza dolazi na nižoj temperaturi, T_{g1} .



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

Stakla u usporedbi s kristalima istog sastava pokazuju nekoliko prednosti: relativno laka priprava, mogućnost lakše kontrole svojstava i jednostavno oblikovanje. Ogroman interes za istraživanje oksidnih stakala proizlazi iz mogućnosti relativno lakog poboljšanja i prilagođavanja makroskopskih fizičkih i kemijskih svojstava pripravom stakala u širokom kompozicijskom području. Poznavanje strukture i svojstava materijala veoma je važno pri odabiru tih materijala za posebnu uporabu.

2.1.1. Teorije nastajanja stakla

2.1.1.1. Strukturne teorije nastajanja stakala

U literaturi su poznate brojne strukturne teorije nastajanja stakala, a neke od njih su od povijesnog značaja jer su postavile temelje za suvremene spoznaje o staklima. Jedna od najznačajnijih strukturnih teorija nastajanja stakala je *Zachariasenova* teorija (engl. *random network theory*) iz 1932. g. koju je kasnije eksperimentalno potvrdio *Warren*.¹¹ Prema *Zachariasenu*, oksidna su stakla građena od malih poliedara s kisikovim atomima u vrhovima povezanih preko vrhova u nepravilnu trodimenzijsku mrežu. *Zachariasen* također tvrdi da je energija potrebna za odvajanje iona iz staklene mreže usporediva energiji potrebnoj za odvajanje iona iz odgovarajuće kristalne strukture.^{9,12,13} U skladu s njegovim postavkama, pravila koja moraju biti zadovoljena za nastajanje stakla oksida opće formule A_mO_n su: *i*) kisikov atom vezan je za ne više od dva atoma A, *ii*) kationi su koordinirani s malim brojem

atoma kisika, najčešće 3 ili 4, *iii*) koordinacijski se poliedri povezuju samo preko vrhova, a ne preko bridova i stranica, *iv*) najmanje tri vrha koordinacijskog poliedra moraju biti vezana za drugi poliedar gradeći tako trodimenzijsku mrežu.¹¹

Ako se u staklenu mrežu uvode veliki kationi dolazi do pucanja premošćujućih veza, a kationi se smještaju u nastale praznine u narušenoj staklenoj mreži.¹⁴ Zachariassen je podijelio okside u staklima u tri skupine: *i*) staklotvorci (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2) s koordinacijskim brojem, $\text{KB} = 3$ ili 4 , *ii*) modifikatori mreže (Na_2O , K_2O , CaO , BaO) $\text{KB} \geq 6$, *iii*) intermedijeri koji mogu učvrstiti mrežu ($\text{KB} = 4$) ili dodatno narušiti mrežu ($\text{KB} = 6 - 8$) ali ne mogu sami tvoriti staklo (ZnO , Al_2O_3).¹⁴

Postoje još druge teorije o nastajanju stakla koje se temelje na prirodi veza u materijalu. *Smekal* u svojoj teoriji predlaže da stakla nastaju samo iz talina koje sadrže veze koje su po prirodi između čiste kovalentne i čiste ionske veze.¹⁰ *Stanworth* je pokušao kvantificirati koncept miješane veze koristeći Paulingov model, odnosno razvrstavajući okside u tri skupine ovisno o elektronegativnosti kationa. U prvu skupinu spadaju kationi čija veza s kisikom ima udio ionskog karaktera od 50 % i ponašaju se kao staklotvorci. U drugoj su skupini kationi s nižom elektronegativnošću, pa veza s kisikom ima veći ionski karakter. Oni ne grade staklo, ali mogu djelomično zamijeniti katione iz prve skupine i nazivaju se intermedijeri. Trećoj skupini pripadaju kationi s vrlo niskim vrijednostima elektronegativnosti pa njihova veza s kisikom ima izrazito ionski karakter. Budući da je njihova uloga u nastajanju stakla da modificiraju strukturu mreže sagrađene od staklotvorca, nazivaju se modifikatori.^{10,14} Jačina veze također je jedan od čimbenika korištenih za određivanje staklotvornih svojstava taline. *Sun* je zalagao teoriju prema kojoj jake veze sprečavaju preslagivanje taline u kristal prilikom hlađenja. Pritom je jačina veze definirana kao energija potrebna za disocijaciju oksida na atome u plinovitom stanju.¹⁰

2.1.1.2. Kinetička teorija nastajanja stakla

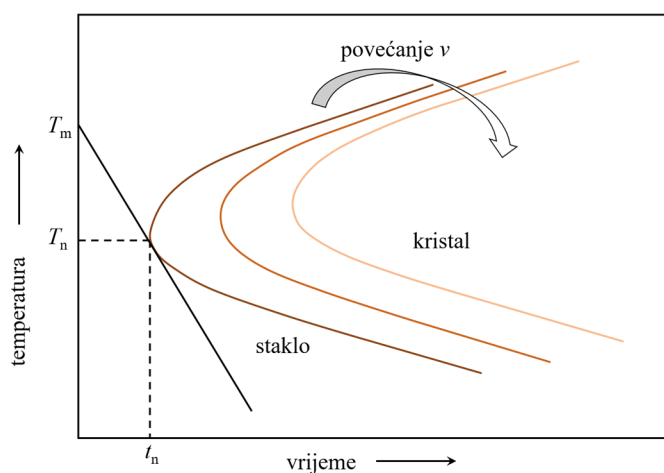
Istraživanja su pokazala da do nastajanja stakala dolazi u svim vrstama materijala: kovalentnim, ionskim, metalnim. Stakla mogu biti pripravljena od elemenata, jednostavnih kemijskih spojeva, složenih organskih molekula i legura.¹³ U načelu, svaki materijal može biti pretvoren u staklo ako se hladi dovoljno brzo da se izbjegne kristalizacija.

Kristalizacija uključuje dva procesa: nukleaciju (nastajanje jezgre) i kristalni rast. Proces i nukleacije i kristalnog rasta odvijaju se istovremeno prilikom hlađenja taline, a njihove se

brzine kontinuirano mijenjaju s opadanjem temperature. U izotermalnim je uvjetima volumni udio kristala u uzorku moguće opisati korištenjem Johnson–Mehl–Avrami jednadžbe⁹:

$$\frac{V_x}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_v U^3 t^4\right) \quad (1)$$

gdje je V_x volumen kristala, V je volumen uzorka, I_v je brzina nukleacije po jedinici volumena, U je linearna brzina rasta kristala dok t označava vrijeme na eksperimentalnoj temperaturi. Ako su poznate brzine nukleacije i rasta kristala na određenoj temperaturi moguće je izračunati vrijeme potrebno da nastane točno određeni udio kristala. Također, ako su poznate temperaturne ovisnosti tih veličina, moguće je izračunati vrijednosti u vremensko-temperaturnom području koje odgovaraju tom određenom udjelu kristala. Takve su krivulje poznate pod imenom vremensko-temperaturno-transformacijske krivulje (TTT, engl. *time-temperature-transformation curve*). Pomoću TTT krivulja moguće je odrediti kritičnu, odnosno najnižu brzinu hlađenja taline da nastane staklo. Slika 2 prikazuje takve krivulje, a njihov specifični oblik određen je termodinamičkim i kinetičkim veličinama koji utječu na brzine nukleacije i kristalnog rasta.¹⁰ Najkraće vrijeme potrebno za rast kristala na nekoj temperaturi nalazi se na vrhu nosa TTT krivulje i označava se s t_n , dok T_n označava odgovarajuću temperaturu.¹⁴



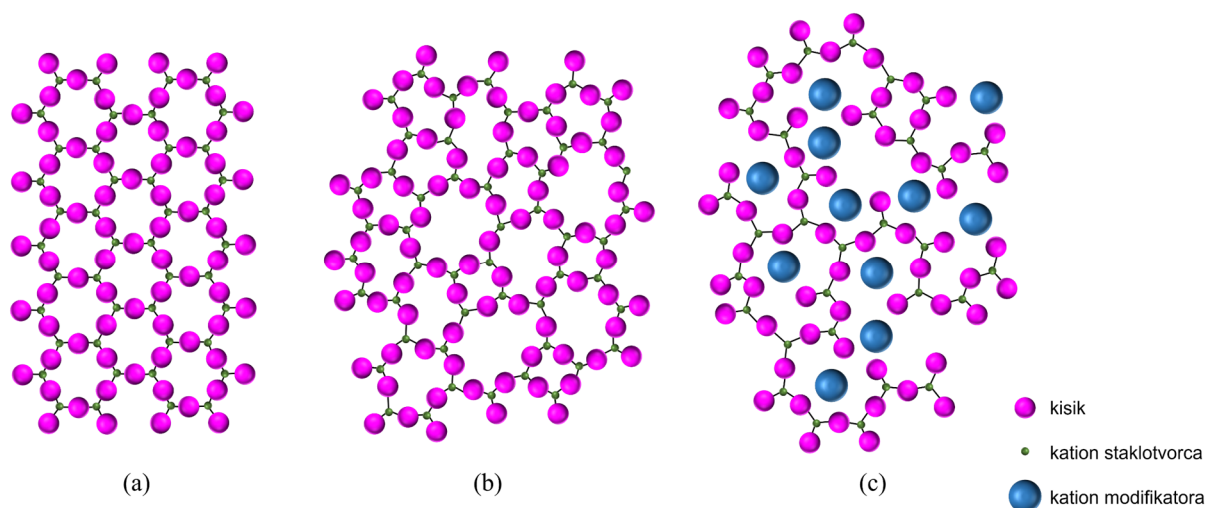
Slika 2. Vremensko-temperaturno-transformacijska krivulja.

*Uhlmann i Yinnon*¹⁵ saželi su čimbenike koji favoriziraju nastajanje stakla: *i*) visoka viskoznost na nosu TTT krivulje jer male brzine transporta dovode do manjih brzina nukleacije i rasta kristala, *ii*) odsutnost heterogenih nukleacijskih položaja, *iii*) velika kristal–tekućina međupovršinska energija koja smanjuje brzinu nukleacije, *iv*) u višekomponentnim sustavima – velika promjena koncentracije između tekućine i kristala.

2.1.2. Struktura oksidnih stakala

Oksidna su stakla građena od malih poliedara međusobno povezanih u nepravilnu prostornu mrežu. Okside koji stvaraju trodimenzijsku strukturu mrežu stakala nazivamo staklotvorci, a najčešće su to SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 . Nestabilna struktura staklotvoraca stabilizira se dodatkom modifikatora mreže, obično alkalijskim i zemnoalkalijskim oksidima. Odnos udjela modifikatora mreže i staklotvoraca utječe na brojna svojstva stakala, posebno na električnu vodljivost. Važno je, stoga, istražiti utjecaj promjena sastava stakala na električna, ali i na ostala fizička i kemijska svojstva.

Stakla grade nepravilnu strukturu mrežu što znači da u staklima ne postoji uređenje dugog doseg (engl. *long-range order*), ali možemo uočiti uređenje kratkog doseg (engl. *short-range order*). Kad govorimo o uređenju kratkog doseg mislimo na središnji atom i njegove prve susjede. Za određivanje strukture stakla osnovno je odrediti koordinaciju središnjeg atoma staklotvorca, a u sljedećem je koraku potrebno odrediti kako se koordinacijski poliedri međusobno povezuju.¹² Slika 3(a) shematski je prikaz kristala s periodičnom strukturom. S druge strane, slika 3(b) prikazuje nepravilnu strukturu mrežu oksidnog stakla građenog samo od staklotvorca u kojoj postoji lokalno uređenje, a utjecaj dodatka modifikatora na strukturu oksidnog stakla prikazan je na slici 3(c).



Slika 3. Shematski dvodimenzijski prikaz strukture kristala (a), oksidnog stakla (b), oksidnog stakla koji sadrži ione modifikatora (c).

2.1.2.1. Fosfatno staklo

Fosfatna stakla zbog svojih iznimnih svojstava imaju široko područje primjene. Niske vrijednosti tališta i mekšišta omogućuju laku pripravu i oblikovanje, a visoke vrijednosti koeficijenta toplinskog širenja fosfatnih stakala usporedive su s onima metalnim. Fosfatne taline dobro otapaju teške katione i anione što značajno utječe na svojstva stakala. Na primjer, dodatak srebrvog jodida u srebrvim fosfatnim staklima stvara superionske vodiče koji se primjenjuju kao elektroliti u baterijama u čvrstom stanju.¹⁶ S druge strane, poznato je da su fosfatna stakla kemijski nestabilna i higroskopna, što ograničava njihovu primjenu. Međutim, dodatak intermedijera poput ZnO, Al₂O₃ ili Fe₂O₃ značajno poboljšava kemijsku stabilnost pa se fosfatna stakla u novije vrijeme istražuju kao kandidati za pohranjivanje nuklearnog otpada.^{17,18} Također, istraživanja biokompatibilnosti fosfatnih stakala pretvaraju njihovu nestabilnost u vodenom mediju u prednost te se takva stakla primjenjuju u biomedicini.^{19,20}

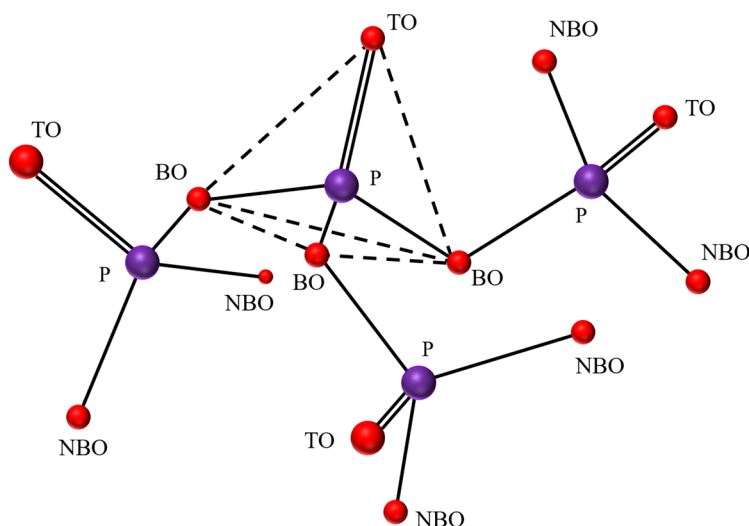
Opća je pretpostavka da je uređenost stakla u kratkom doseg slična kristalnoj strukturi staklotvorca potvrđena u slučaju fosfatnih stakala. Naime, talina dobivena iz heksagonske forme P₂O₅ sastoji se od izoliranih P₄O₁₀ molekula koje se prilikom postepenog hlađenja najprije povezuju u veće prstenaste jedinice, a zatim u linearne lančaste strukture i naposljetku u slojevit strukturu. Slojevi su međusobno povezani slabim van der Waalsovima vezama, a krutost strukture povećava se dodatkom oksida alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.⁹ Osnovna strukturalna jedinica fosfatnih stakala je PO₄ tetraedar. Budući da je fosfor peterovalentni ion, tetraedri nastaju zbog stvaranja *sp*³ hibridnih orbitala od vanjskih elektrona fosfora (3*s*² 3*p*³). Peti elektron prelazi u 3*d* orbitalu gdje se stvaraju jake π-vezujuće molekularne orbitale s 2*p* elektronima kisika.¹⁸ Atom fosfora s atomima kisika stvara jednu dvostruku P=O vezu i tri jednostruke veze koje su premošćujuće u čistom fosfatnom staklu. Mreža koja je povezana samo preko tri vrha tetraedra nestabilna je i zato čisto fosfatno staklo ima izrazito nisku vrijednost staklišta, *T*_g.¹⁰

2.1.2.1.1. Utjecaj modifikatora na strukturu fosfatnog stakla

Fosfatna stakla nisu sastavljena samo od staklotvoraca, već često sadrže i različite vrste modifikatora. Oksidi alkalijskih metala pripadaju skupini modifikatora mreže i ugrađuju se u strukturu stakla na način da metalni kationi zauzimaju najčešće intersticijske položaje. Modifikacija osnovne staklene mreže dodatkom metalnih oksida dovodi do nastajanja različito povezanih kisikovih atoma. U fosfatnoj mreži razlikujemo: *i*) premošćujuće atome kisika, BO

(engl. *bridging oxygen*), P–O–P; *ii*) nepremošćujuće atome kisika, NBO (engl. *non-bridging oxygen*), P–O⁻; *iii*) terminalne atome kisika, TO (engl. *terminal oxygen*), P=O.¹³ Povezivanje PO₄ tetraedara u fosfatnom staklu shematski je prikazano na slici 4.

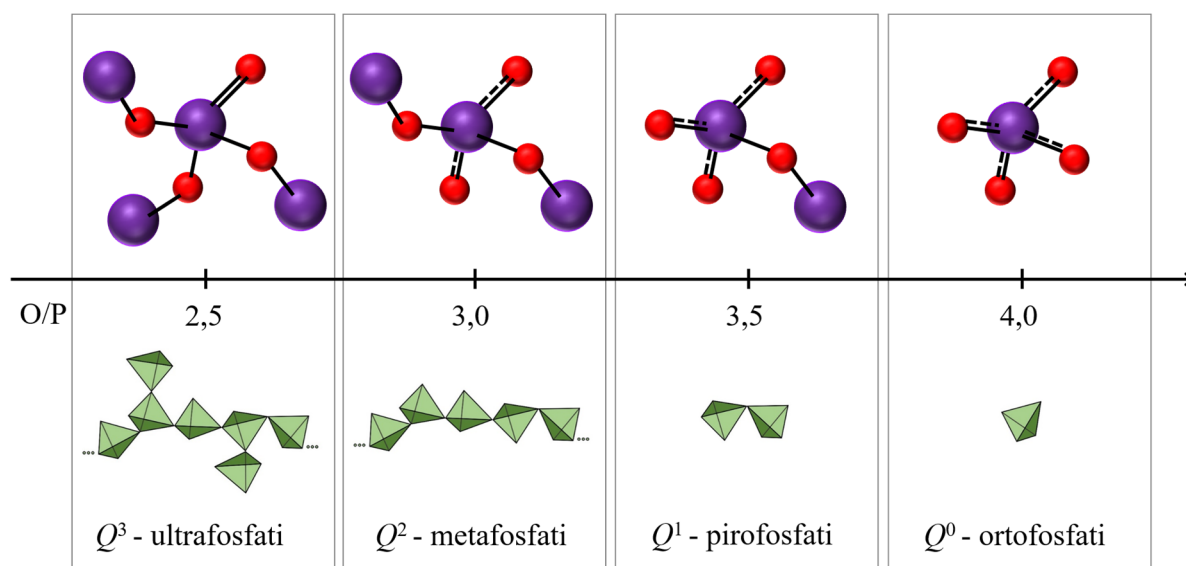
Dodatak oksida alkalijskih metala u čisto fosfatno staklo uzrokuje depolimerizaciju fosfatne mreže odnosno pucanje prstenastih struktura i nastajanje lančastih struktura različitih duljina uz povećanje broja NBO što dovodi do smanjenja umreženosti.^{9,19}



Slika 4. Prikaz međusobno povezanih tetraedara PO₄ u fosfatnom staklu.

Ovisno o stupnju povezanosti PO₄ tetraedri mogu stvarati različite fosfatne anione, što je shematski prikazano na slici 5. Tetraedri koji grade fosfatna stakla najčešće se obilježavaju Q^n notacijom, gdje n označava broj premošćujućih atoma kisika, BO, po jednom tetraedru. U fosfatnim staklima, n može biti 3, 2, 1 ili 0:

- $n = 3$ (Q^3) – PO₄ tetraedar s tri premošćujuća kisikova atoma javlja se u ultrafosfatima gdje se PO₄ tetraedri povezuju u trodimenzijsku mrežu.
- $n = 2$ (Q^2) – PO₄ tetraedar s dva premošćujuća kisikova atoma. Povezivanjem više od dvadeset PO₄ tetraedara nastaju polifosfati ili lančasti fosfati – metafosfati, (PO₃⁻) _{n} . Fosfatne tetraedarske jedinice mogu zatvarati prsten s najviše dvanaest tetraedara – ciklički fosfati.
- $n = 1$ (Q^1) – PO₄ tetraedar s jednim premošćujućim kisikom – dimerne, pirofosfatne jedinice, (P₂O₇)⁴⁻.
- $n = 0$ (Q^0) – izolirani PO₄ tetraedri bez premošćujućih kisikovih atoma – monomerne, ortofosfatne jedinice, PO₄³⁻.



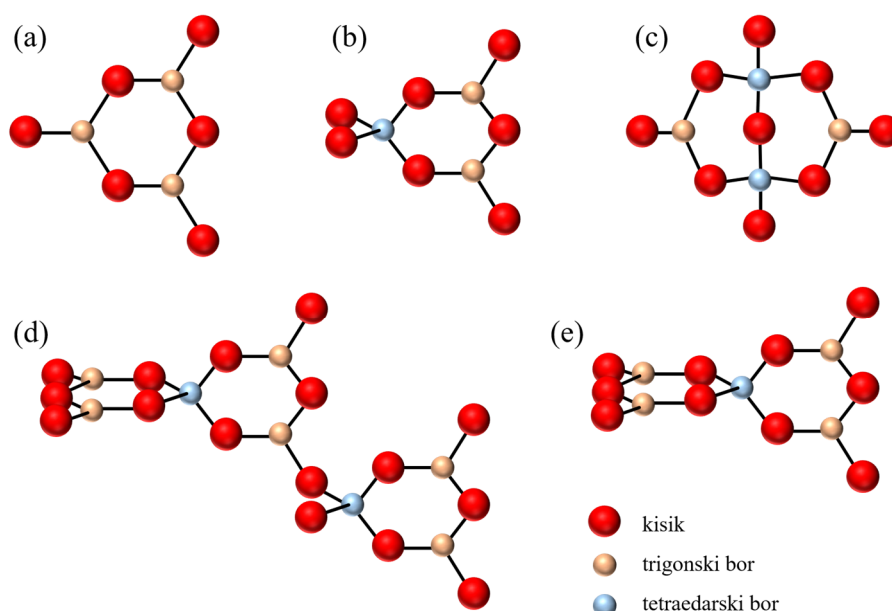
Slika 5. Prikaz fosfatnih jedinica s pripadajućim Q^n označavanjem i odgovarajućim molnim omjerima O/P.

Fosfatna stakla mogu se razvrstati prema molnom omjeru O/P koji određuje broj premošćujućih kisikovih veza sa susjednim PO_4 tetraedrima (vidi sliku 5). Omjer O/P u staklu ovisi o udjelu dodanog modifikatora. Što je udio modifikatora u staklu veći, veći je i omjer O/P, odnosno manji je stupanj povezanosti fosfatnih lanaca. U staklima u kojima je $2,5 < O/P < 3,0$ trodimenzijska mreža građena je od međusobno povezanih ultrafosfatnih, Q^3 , i metafosfatnih, Q^2 , jedinica. Fosfatna stakla s omjerom $O/P = 3,0$ građena su pretežno od metafosfatnih, Q^2 , jedinica povezanih u lančaste i prstenaste strukture koje grade mrežu. Struktura fosfatnih stakala u kojima je $O/P > 3,0$ sastoji se od Q^2 tetraedara vrhovima povezanih u dugačke lance koji završavaju s Q^1 , tetraedrima. Dužina tih lanaca kreće se od malog broja do nekoliko stotina PO_4 tetraedara. Prosječna dužina lanaca skraćuje se s povećanjem omjera O/P. U staklima u kojima je $O/P = 3,5$ prevladavaju dimerne jedinice sastavljene od dva Q^1 tetraedra. Naposljetku, u staklima čiji je $O/P > 3,5$ nastaju izolirani ortofosfatni, Q^0 , tetraedri.^{18,19}

2.1.2.2. Boratno staklo

Borov oksid, B_2O_3 , pokazuje izvrsna staklotvorna svojstva jer talina B_2O_3 ne kristalizira niti prilikom sporog hlađenja.¹³ Zbog velike otpornosti na djelovanje ionizirajućeg zračenja, velike propusnosti u ultraljubičastom (UV) i srednjem infracrvenom (MIR) spektralnom području, kao i zbog dobrih optičkih, akustičnih i piezoelektričnih svojstava boratna se stakla primjenjuju u kvantnoj elektronici i nelinearnoj optici.²¹ Također, zbog lakog oblikovanja i niskog koeficijenta toplinskog širenja upotrebljavaju se za izradu laboratorijskog posuđa. Mogu se pripremiti u širokom području sastava jer se u njihovu strukturnu mrežu mogu ugraditi drugi staklotvorci i modifikatori što omogućuje prilagodbu različitih svojstava ovih stakala što je od posebne važnosti za njihovu upotrebu.¹⁹ Dodatak B_2O_3 u fosfatna stakla poboljšava mehanička svojstva i njihovu kemijsku otpornost prema atmosferskoj vlazi.

Osnovna strukturna jedinica u čistom boratnom staklu je trigonska planarna BO_3 jedinica. BO_3 jedinice se preko premošćujućih kisika povezuju u 3D staklenu mrežu. U strukturi boratnog stakla prevladavaju boroksolni prsteni. Riječ je o šesteročlanom prstenu koji nastaje povezivanjem triju BO_3 jedinica, prikazano na slici 6(a). U tom prstenu zbog promjenjivosti kuta B–O–B može doći do izvrtanja prstena izvan ravnine. Prisutnost prstena u staklenoj mreži dokazana je prisutnošću karakteristične vrpce u Ramanovom spektru na 808 cm^{-1} .^{10,13}



Slika 6. Prikaz boratnih jedinica; boroksolni prsten (a), triborat (b), diborat (c), tetraborat (d), pentaborat (e).

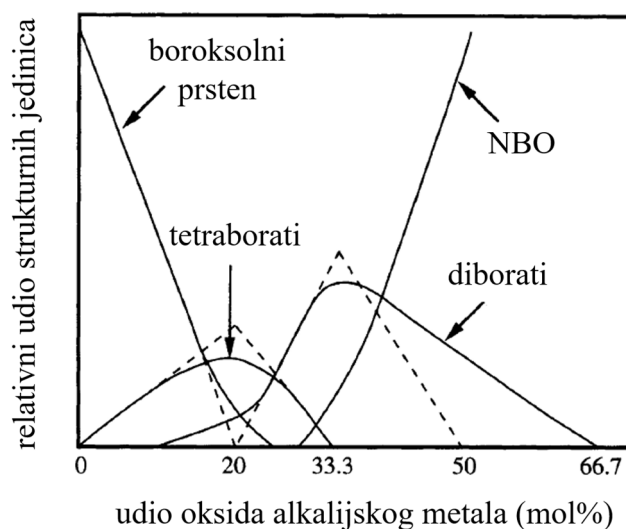
2.1.2.2.1. Utjecaj modifikatora na strukturu boratnog stakla

Uvođenje oksida alkalijskog metala u boratno staklo može rezultirati nastajanjem nepremošćujućih atoma kisika (NBO) ili promjenom trigonske koordinacije bora u tetraedarsku koordinaciju.⁹ Sposobnost bora da promjeni koordinacijski broj iz 3 u 4 rezultat je ponašanja kao Lewisova kiselina, tj. bor može primiti dodatni elektronski par s kisika pa neutralna, BO_3 jedinica prelazi u negativno nabijenu BO_4^- jedinicu. Negativni naboj u tetraedarskoj jedinici zapravo je delokaliziran preko cijele jedinice.

Istraživanja pokazuju da dodatak male koncentracije oksida alkalijskog metala u boratno staklo rezultira neuobičajenim trendovima nekih fizičkih veličina tih stakala, između ostalog uzrokuje porast staklišta, T_g , te smanjenje koeficijenta toplinskog širenja. Takve trendove moguće je objasniti promjenom koordinacijskog broja bora tj. prijelazom trigonskih boratnih jedinica, BO_3 , u tetraedarske, BO_4^- jedinice, bez nastajanja nepremošćujućih kisikovih atoma, NBO. U ovoj transformaciji, negativni naboj tetraedarskih jedinica neutralizira se pozitivnim nabojem alkalijskog kationa.¹⁰ Prijelazom iz trigonske u tetraedarsku koordinaciju povećava se ukupna umreženost strukture boratnog stakla što objašnjava porast staklišta, ali i druga svojstva (porast gustoće i kemijske otpornosti). Međutim, istraživanja su pokazala da kod određene koncentracije oksida alkalijskog metala T_g postiže maksimum i potom počinje padati. Takvo neobično ponašanje, koje nije opaženo u drugim staklima, npr. silikatnim, naziva se boratna anomalija.¹⁰

U početnim istraživanjima *boratna anomalija* objašnjavala se postepenom pretvorbom trigonske koordinacije bora u tetraedarsku bez kidanja boratne mreže sve do određene kritične koncentracije tetraedarskih jedinica (maksimum T_g), nakon koje daljnji dodatak oksida alkalijskog metala uzrokuje kidanje boratne mreže i nastajanje NBO. Međutim, novija istraživanja pokazuju da do kidanja boratne mreže dolazi pri višim vrijednostima koncentracije dodanog oksida alkalijskog metala od one pri kojoj dolazi do maksimuma T_g . Naime, otkriveno je da osim boroksolnih prstenova koji se pojavljuju u strukturi čistog boratnog stakla, u alkalijskom boratnom staklu dolazi do nastanka većeg broja novih strukturnih jedinica, prikazanih na slici 6(b-e).¹⁰

Dodatak značajnijih koncentracija oksida alkalijskog metala dovodi do potpunog nestajanja boroksolnih prstenova i pretvorbe tetraboratnih jedinica u diboratne jedinice. Slika 7 prikazuje kako dodatak oksida alkalijskog metala dovodi do pucanja staklene mreže i nastajanja NBO.¹⁰



Slika 7. Prikaz ovisnosti udjela boratnih strukturnih jedinica o udjelu dodanog oksida alkalijskog metala u boratnim staklima.

2.1.2.3. Germanatno staklo

Germanatna se stakla zbog svojih posebnih optičkih svojstava kao što su visok indeks loma te propusnost u infracrvenom području istražuju zbog moguće primjene u IR tehnologiji, optici i laserskim uređajima.²² Čisto germanatno staklo građeno je od međusobno povezanih GeO_4 tetraedara.⁹

2.1.2.3.1. Utjecaj modifikatora na strukturu germanatnog stakla

Dodatkom oksida alkalijskog metala u germanatno staklo pojavljuje se maksimum gustoće i indeksa loma slično kao kod alkalijskih boratnih stakala. Ova pojava naziva se germanatna anomalija i može se povezati sa specifičnim promjenama u germanatnoj strukturnoj mreži.²³

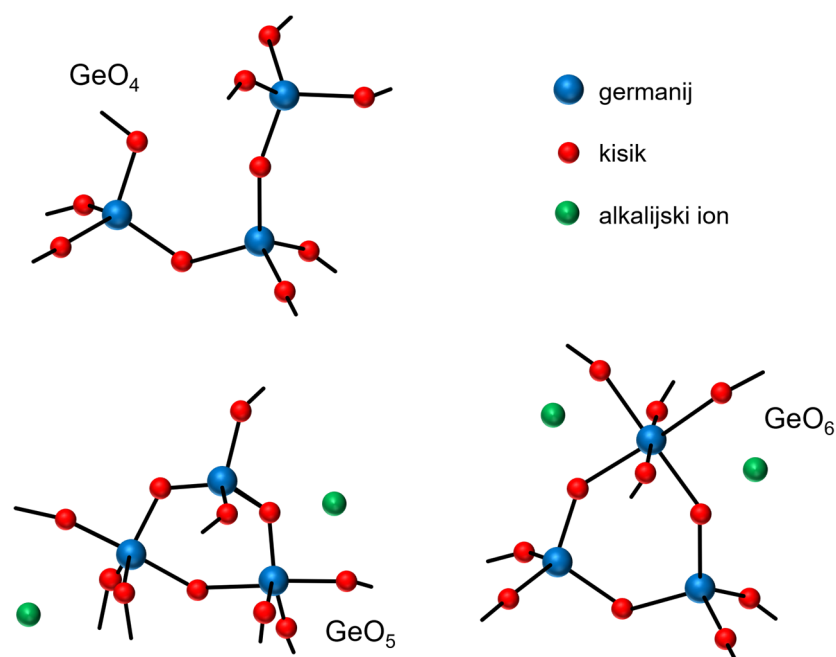
Naime, treba naglasiti da u kristalnim polimorfima GeO_2 koordinacija germanija može biti tetraedarska i oktaedarska. Zbog toga se prema prvobitnom modelu germanatna anomalija objašnjavala prijelazom tetraedarske u oktaedarsku koordinaciju germanija s povećanjem udjela oksida alkalijskog metala u staklu. Nakon što koncentracija oktaedarskih jedinica dosegne maksimum, daljnjim povećanjem koncentracije oksida alkalijskog metala dolazi do ponovnog nastajanja tetraedarskih jedinica i NBO.

Budući da ovaj model ne objašnjava trendove nekih veličina poput gustoće i T_g , *Henderson i Fleet*²⁴ dali su drugačije objašnjenje za *germanatnu anomaliju*. U predloženom modelu ne dolazi do stvaranja oktaedarskih germanatnih jedinica već se germanatni tetraedri spajaju u

tročlane prstene i pritom dolazi do njihovog iskrivljavanja i produživanja Ge-O veza. Međutim, tročlani prsteni tvore manje praznine od četvero- i šesteročlanih prstena koji postoje u čistom germanatnom staklu pa dolazi do povećanja gustoće alkalijskog germanatnog stakla. Prema ovom modelu NBO nastaju u cijelom području sastava ovih stakala, odnosno za sve koncentracije dodanog oksida alkalijskog metala. Nakon zasićenja mreže tročlanim prstenima ponovno dolazi do smanjenja gustoće alkalijskih germanatnih stakala.¹⁰

S obzirom na činjenicu da spektroskopija NMR daje nepotpune rezultate u istraživanju strukture germanatnih stakala, a istraživanja kalijevih germanatnih stakala neutronsom difrakcijom²⁵⁻²⁷ pokazala su da je teško iz difraktograma razlučiti koordinaciju germanija, GeO_5 ili GeO_6 , struktura germanatnih stakala i dalje ostaje djelomično nepoznata.

Novija istraživanja strukture binarnih alkalijskih germanatnih stakala predlažu postojanje germanata različitih koordinacija u alkalijskim germanatnim staklima. Tako je *Hannon*²⁸ u svom modelu pretpostavio postojanje GeO_4 , GeO_5 i GeO_6 strukturnih jedinica u binarnim alkalijskim germanatnim staklima čije su strukture prikazane na slici 8. Rezultati o koordinaciji germanija dobiveni modelom pokazali su dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima dobivenim neutronsom difrakcijom za cezijeva i natrijeva germanatna stakla.



Slika 8. Modeli koordinacije germanija u alkalijskim germanatnim staklima.

2.2. Električna svojstva stakala

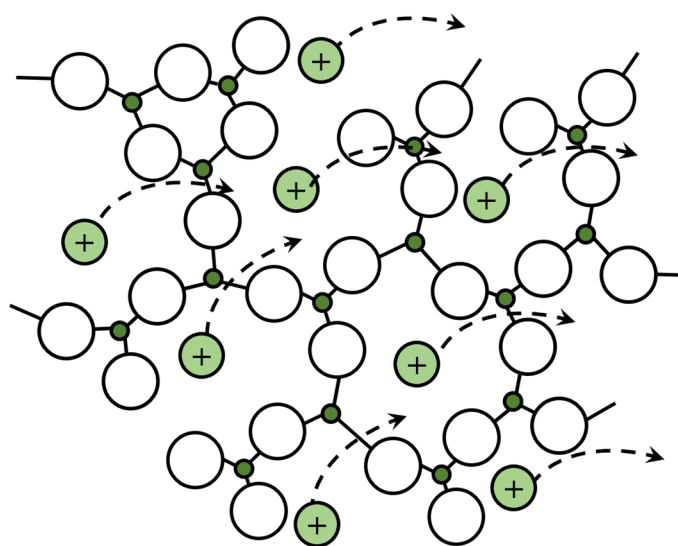
Električna je vodljivost posljedica gibanja nositelja naboja. Nositelji naboja, ovisno o sastavu stakala, mogu biti elektroni i/ili ioni, pa stoga ovisno o vrsti nositelja naboja, razlikujemo elektronsku, ionsku te miješanu elektronsko-ionsku vodljivost. Vrsta nositelja naboja i struktura stakala određuje mehanizam vodljivosti u staklima.

Električni prijenos u strukturno neuređenim sustavima intenzivno se istražuje zbog velike potrebe pronalaska materijala za nove generacije čvrstih elektrolita. Optimizacija električne vodljivosti u staklenim materijalima danas predstavlja izazov u tehnološkom i znanstvenom pogledu. Oksidna stakla kao čvrsti elektroliti pokazuju niz prednosti u odnosu na tekuće elektrolite kao npr.: jednostavnu pripravu (dizajn), otpornost na koroziju, visoku viskoznost i nisu eksplozivni. Osim kao čvrsti elektroliti, ionski vodljiva stakla nalaze široku primjenu u elektrokromnim zaslonima, kemijskim senzorima i elektrokemijskim uređajima.

Budući da su predmet istraživanja u ovoj disertaciji ionski vodljiva stakla u nastavku su detaljno obrađeni mehanizmi ionske vodljivosti u staklima.

2.2.1. Ionska vodljivost

Prijenos iona u staklima pretežito ovisi o prisutnosti kationa modifikatora koji mogu biti više ili manje pokretljivi i difundirati kroz neuređenu staklenu mrežu (slika 9). Zbog nedostatka uređenosti strukture dugog doseg, mehanizam ionske vodljivosti u staklima razlikuje se od onog u kristalima.



Slika 9. Shematski prikaz difuzije iona kroz neuređenu staklenu mrežu.

Ioni se u kristalu mogu kretati s jednog na drugi raspoloživi položaj samo ako kristalna rešetka nije savršeno uređena tj. ako postoje defekti strukture. Ionska se vodljivost u kristalu može opisati kao niz skokova iona s jednog mjesta u kristalnoj rešetci na drugo, pri čemu ioni savladavaju energijske barijere. U kristalu su sva mjesta u kristalnoj rešetci ekvivalentna pa su i energijske barijere jednake. Međutim, budući da staklo nema periodičnu strukturu sva mjesta u strukturi nisu ekvivalentna. Ako se staklo nalazi u električnom polju niske frekvencije ioni se gibaju u smjeru električnog polja i to brže duž nižih energijskih barijera, dok se nagomilavaju na mjestima visokih energijskih barijera što rezultira unutarnjom polarizacijom. Također, zbog visokog stupnja neuređenosti strukture u staklu postoji više mogućih položaja za smještaj pokretljivih kationa od ukupnog broja kationa što stvara pogodne uvjete za preskok iona.

Općenito, električna istosmjerna (engl. *direct current*, DC) provodnost, σ_{DC} , karakteristična je veličina koja povezuje gustoću struje, J , s jakošću električnog polja, E :

$$J = \sigma_{DC} E \quad (2)$$

Osim toga, istosmjerna provodnost se može definirati kao:

$$\sigma_{DC} = N_V q \mu \quad (3)$$

gdje je N_V gustoća nositelja naboja (iona), q naboj vodljivih iona, a μ je pokretljivost iona.

Prema Nernst–Einsteinovoj jednadžbi pokretljivost, μ ovisi o naboju iona, q , difuzijskom koeficijentu, D , i temperaturi, T :

$$\mu = \frac{qD}{k_B T} \quad (4)$$

S obzirom da se prema klasičnom modelu difuzije (engl. *random walk model*), difuzijski koeficijent može definirati kao $D = \xi^2 f_H / 6$ gdje je ξ srednji doseg preskoka iona, a f_H je brzina preskoka iona, izraz za σ_{DC} može se kombinacijom jednadžbi (3-4) izraziti kao:²⁹

$$\sigma_{DC} = \frac{N_V q^2 \xi^2}{6k_B T} f_H \quad (5)$$

Za većinu staklenih elektrolita, temperaturna ovisnost istosmjerne struje slijedi Arrheniusov zakon, što podržava teoriju mehanizma skoka iona po kojoj ionska provodnost ovisi o koncentraciji i pokretljivosti iona. Ostale veličine koje utječu na vodljivost stakla povezani su s energijama vezanja koje drže pokretljive ione u ravnotežnim položajima i migracijske energetske barijere koje ioni moraju savladati prilikom gibanja kroz staklenu mrežu.³⁰

2.2.2. Modeli ionske vodljivosti

Postoji čitav niz modela koji pokušavaju razjasniti mehanizme ionske vodljivosti u staklima. U nastavku teksta ukratko su objašnjeni neki od najznačajnijih.

2.2.2.1. Model jakog elektrolita

Anderson i Stuart³¹ primjenili su model jakog elektrolita (engl. *strong electrolyte model*) na stakla te definirali ionsku vodljivost kao rezultat difuzije pokretljivih iona od jednog do drugog energetski povoljnog položaja u staklenoj mreži. Prema tom modelu, ukupna aktivacijska energija vodljivosti, ΔE_A , jednaka je zbroju dvaju doprinosa, elektrostatske energije vezanja (engl. *electrostatic binding energy*), ΔE_B i energije naprezanja (engl. *strain energy*), ΔE_S . ΔE_B odgovara Coulombovim silama koje djeluju na ion koji se udaljava iz početnog ravnotežnog položaja, a jednaka je razlici Coulombovih potencijalnih energija iona kad je na polovici udaljenosti između dva ravnotežna položaja (maksimum potencijalne energije) i kad je u ravnotežnom položaju (minimum potencijalne energije). ΔE_S opisuje mehaničke sile koje ion mora savladati da bi prilagodio strukturu staklene mreže kako bi se mogao pomaknuti iz jednog ravnotežnog položaja na drugi (slika 10(a)).³⁰

$$\Delta E_A = \Delta E_B + \Delta E_S \quad (6)$$

$$\Delta E_B = \frac{\beta Z Z_0 e^2}{\gamma(r + r_0)} \quad (7)$$

$$\Delta E_S = 4\pi G r_0 (r - r_D)^2 \quad (8)$$

β je veličina konačnog premještanja (engl. *finite displacement factor*) koji ovisi o udaljenosti između iona, γ je veličina koja opisuje stupanj neutralizacije naboja između iona i susjednih atoma, a jednak je vrijednosti dielektrične konstante stakla, Z i r odnosno Z_0 i r_0 su naboj i radijus kationa odnosno kisika, r_D je radijus suženja mreže između dvaju kationskih položaja (engl. *doorway radius*) dok je G modul smičnosti stakla (engl. *shear modulus*).^{31,32} Jednadžba za ΔE_S naknadno je modificirana uvođenjem veličine λ koji označava duljinu preskoka između dvaju kationskih položaja te glasi:³³

$$\Delta E_S = 4\pi G (r - r_D)^2 \lambda \quad (9)$$

2.2.2.2. Model slabog elektrolita

Model slabog elektrolita (engl. *weak electrolyte model*) za stakla razvili su *Ravaine* i *Souquet*³⁴ opisujući energije ionske vodljivosti u staklima na sličan način kao kod elektrokemijskih procesa u otopinama. Njihova je pretpostavka da energija disocijacije kationa iz oksida alkalijskog metala predstavlja osnovnu energetska barijeru koju kation mora savladati u procesu vodljivosti. Nakon disocijacije kationa iz ravnotežnog položaja u kojem je naboj neutraliziran, kation se može slobodno gibati sve dok ne bude zarobljen na novom položaju kako bi kompenzirao naboj.^{30,34}

Disocijacija kationa iz oksida alkalijskog metala, npr. Na_2O , može se opisati jednačbom:



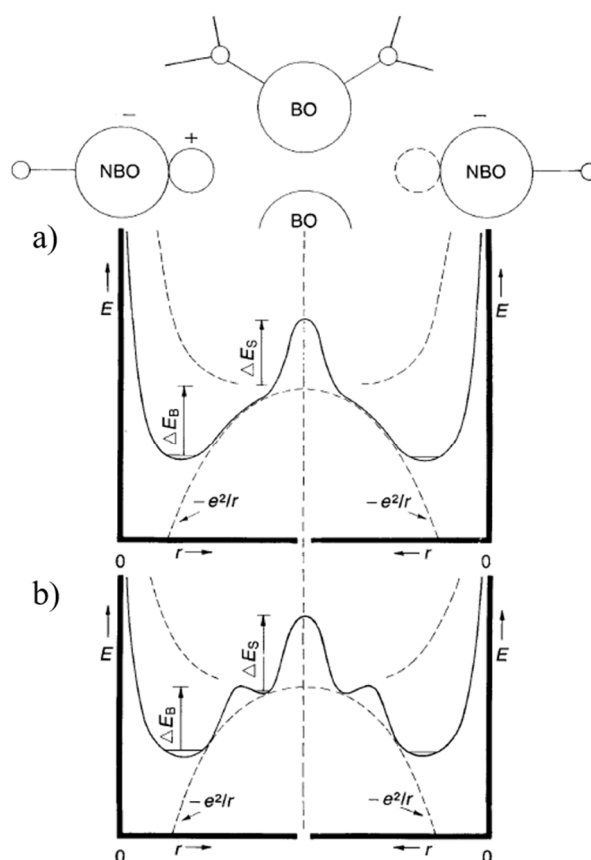
gdje su Na_2O i ONa^- nedisocirani i disocirani kationski položaji dok je Na^+ disocirani „slobodni“ kation. Tvorcii modela utvrdili su da je koncentracija pokretljivih naboja određena ravnotežom postignutom disocijacijom alkalijskog oksida i samo mali udio kationa sudjeluje u transportu.^{30,34}

2.2.2.3. Usporedba modela jakog i slabog elektrolita

U modelu jakog elektrolita pretpostavljeno je da svi kationi pridonose vodljivosti što prema jednačbi (3) znači da provodnost pokazuje linearnu ovisnost o koncentraciji kationa. Međutim, eksperimentalno opažena eksponencijalna ovisnost o sastavu upućuje da pokretljivost određuje trend provodnosti. S druge strane, pretpostavka modela slabog elektrolita je da samo mali broj kationa (ili aniona) u određenom trenutku pridonosi vodljivosti i pokretljivost iona ne ovisi o sastavu.³⁰

Martin i *Angell*³⁰ predložili su općeniti model ionske vodljivosti u staklima koji objedinjuje modele jakog i slabog elektrolita. U ovom pristupu modeli jakog i slabog elektrolita dva su krajnja slučaja općenitog modela ovisno o tome koji član više doprinosi ukupnoj energiji u istraživanim sustavima, energija vezanja ili naprežanja. Ukoliko vrijedi $\Delta E_B > \Delta E_S$ staklo se ponaša kao slabi elektrolit, a ako je $\Delta E_B < \Delta E_S$ staklo se ponaša kao jaki elektrolit. Međutim, ako su njihovi doprinosi podjednaki primjenjuje se općeniti model. Doprinos ΔE_S postoji i u modelu jakog i slabog elektrolita. Međutim, kako bi opisali disocijaciju u modelu slabog elektrolita *Martin* i *Angell* su uveli metastabilne položaje koji su energijski viši od ravnotežnih položaja. Ti su položaji, prikazani na slici 10(b) kao lokalni minimumi između globalnog minimuma ravnotežnih položaja i maksimuma energijske barijere koja odgovara energiji

naprezanja. Ti položaji privremeno stabiliziraju disocirani kation čineći ga tako dostupnim za ionsku vodljivost.³⁰



Slika 10. Potencijalna energija koju osjeća kation gibajući se kroz staklo od jednog do drugog ravnotežnog položaja u modelu jakog (a) i slabog (b) elektrolita.³⁰

2.2.2.4. Model dinamične strukture

Bunde i suradnici³⁵ predložili su model dinamične strukture (engl. *dynamic structure model*) koji se temelji na nastajanju fluktuacijskih puteva za transport iona kroz dinamičku strukturu stakla. Glavne postavke ovog modela su: *i*) ionski transport realiziran je mehanizmom preskoka iona, *ii*) pokretljivi ioni aktivno sudjeluju u nastajanju staklene mreže, te *iii*) struktura stakla mijenja se na lokalnoj razini i na temperaturama ispod T_g . Povezivanjem procesa preskoka iona s lokalnim strukturnim relaksacijama autori modela uočili su tzv. učinak pamćenja položaja (engl. *site memory effect*) i pretpostavili da je brzina preskoka iona određena redoslijedom zauzimanja praznih položaja za prihvata iona.

Ovaj je model prigodan za objašnjavanje ionske vodljivosti u sustavima s različitim vrstama vodljivih kationa, npr. A^+ i B^+ . Položaji u kojima su smješteni kationi specifični su za određeni

kation, za katione A^+ i B^+ to su položaji \bar{A} i \bar{B} . Ako zamislimo da alkalijski kation A^+ skače na prazan položaj \bar{A} , na kojem je prije toga također bio A^+ , okolina je već prilagođena za smještaj istovrsnog kationa. Skok A^+ na prazan položaj \bar{B} , na kojem je prije toga bio B^+ , nepovoljan je jer bi se okolina morala relaksirati za smještaj iona A^+ na taj položaj. Također, ako su položaji \bar{A} i \bar{B} prazni neko odgovarajuće vrijeme, $\tau_{\bar{A}}$ odnosno $\tau_{\bar{B}}$, dolazi do relaksacije u intersticijski položaj \bar{C} koji nije prilagođen prihvaćanju iona A^+ i B^+ . Tek nakon što ion A^+ ili B^+ provede određeno vrijeme duže od $\tau_{\bar{A}}$ odnosno $\tau_{\bar{B}}$ na položaju \bar{C} struktura se relaksira u položaj \bar{A} odnosno \bar{B} .

Također, uspjeh ovog modela je otkriće potencijske ovisnosti (engl. *power law*) ionske provodnosti o udjelu kationa u staklima koja sadrže samo jednu vrstu kationa.

2.2.2.5. Model relaksacije skoka

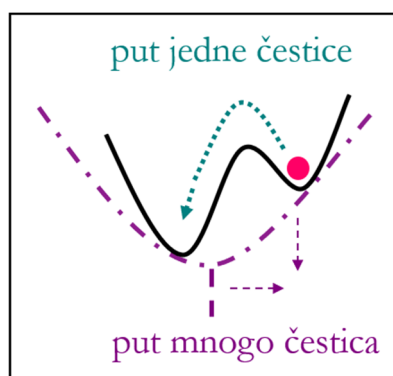
Značajan doprinos razumijevanju frekvencijske ovisnosti ionske vodljivosti kod stakala dao je *Funke* u modelu relaksacije skoka (engl. *jump relaxation model*).³⁶ U tome modelu frekvencijski ovisna provodnost tzv. disperzija provodnosti odgovara koreliranim skokovima iona naprijed-nazad koji su u snažnom međudjelovanju s lokalnim okruženjem. Nakon skoka iona iz početnog položaja taj ion više nije u ravnoteži sa svojom okolinom. Kako bi se ion zadržao na novom položaju, ostali ioni u njegovom okruženju moraju se pomaknuti ili se pak relaksacija može postići tako da se ion vrati na početni položaj.³⁶

2.2.2.5.1. MIGRATION koncept

MIGRATION (akronim za engl. *Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of the IONS*)³⁷ koncept Funkeov je nastavak modela relaksacije skoka kojim se opisuju relaksacijski procesi nastali u strukturno neuređenim materijalima zbog preskoka iona iz potencijalne jame, uzevši pritom u obzir i pokretljive ione u njegovoj okolini koji se prilagođavaju novonastaloj situaciji.

Fizikalna slika MIGRATION modela je sljedeća: ioni su u staklu raspoređeni na ekvivalentnim položajima pod utjecajem vremenski ovisnog efektivnog potencijala koji se sastoji od statičkog potencijala koji potječe od staklene matrice i vremenski ovisnog potencijala koji potječe od pokretljivih susjeda (slika 11). Na početku, $t = 0$, ion se nalazi na položaju potencijalnog minimuma iz kojeg preskače na susjedni položaj. Skok iona uzrokuje neusklađenost (engl. *mismatch*) između novog položaja iona i trenutnog uređenja njegovih

pokretljivih susjeda. Dva su moguća načina ponovnog uspostavljanja ravnoteže. Na putu jedne čestice (engl. *single-particle route*) ion skače natrag na početni položaj, a ukoliko ion ostane na novom položaju uzrokujući preslagivanje okolnih iona govorimo o putu mnogo čestica (engl. *many-particle route*). Ako ion ostane u novom položaju, skok je uspješan i pridonosi provodnosti dok u slučaju puta jedne čestice skok biva poništen i ne doprinosi provodnosti. Povećanjem frekvencije, smanjuje se vremenski interval promatranja ionske dinamike koji postaje prekratak da bi se dogodili neuspješni skokovi tj. sve veći udio skokova postaje uspješan i provodnost se povećava.³⁷



Slika 11. Shematski prikaz osnovnih fizikalnih postavki MIGRATION koncepta.

MIGRATION koncept temelji se na tri funkcije koje su definirane kako slijedi:³⁷

- i) $W(t)$ – faktor vremenske korelacije izražava vjerojatnost uspješnosti skoka, funkcija opisuje relaksaciju na putu jedne čestice.
- ii) $g(t)$ – funkcija neusklađenosti, opisuje relaksaciju na putu mnogo čestica. Funkcija neslaganja predstavlja normalizirani dipolni moment i mjera je dipolnog polja koje nastaje uslijed skoka središnjeg iona. Susjedni pokretljivi ioni reagiraju na djelovanje polja koje s vremenom opada.
- iii) $N(t)$ – funkcija koja uzima u obzir broj pokretljivih iona koji reagiraju na djelovanje dipolnog polja.

$$-\frac{\dot{W}(t)}{W(t)} = -B\dot{g}(t) \quad (11)$$

$$-\frac{\dot{g}(t)}{g(t)} = \Gamma_0 W(t) N(t) \quad (12)$$

$$N(t) - N(\infty) = [Bg(t)]^{K-1} \quad (13)$$

gdje je B konstanta proporcionalnosti relaksacije na putu jedne čestice i relaksacije na putu mnogo čestica, $B = -[\ln(W(\infty))]$, veličina Γ_0 opisuje brzinu elementarnih skokova, dok veličina K opisuje prirodu odgovora na preskok iona. Određivanjem veličine K , dobiva se informacija o lakoći prijenosa naboja u staklima. Također, K određuje oblik frekvencijske ovisnosti provodnosti, dok je B razlika između teorijskog visoko-frekvencijskog *plateau-a* kojeg predviđa ovaj model i eksperimentalnog nisko-frekvencijskog DC *plateau-a*.

Za $t = 0$, $W(0) = g(0) = 1$, dok za duži vremenski period funkcija neusklađenosti opada, a broj uspješnih skokova je veći: $W(\infty) \neq 0$, $g(\infty) = 0$, $N(\infty) \neq 0$. Ako je odaziv okoline kolektivno dinamičan, kao u talini ili u otopini, vrijednost K je blizu 1, a $N(t)$ ne ovisi o vremenu i jednak je $N(\infty)$. Za $K > 1$ opadanje $N(t)$ proporcionalno je ili brže od $g(t)$, odnosno jednako je $g(t)$ za $K = 2$ što je najčešći slučaj u staklenim elektrolitima.

Za obradu eksperimentalnih podataka MIGRATION konceptom koriste se *master* krivulje dobivene skaliranjem spektara provodnosti i permitivnosti. Kako bismo te funkcije skalirali definiran je skalirani izraz faktora vremenske korelacije kao: $W_s(t_s) = W(t_s)/W(\infty)$, $t_s = t \cdot \omega_0$, a $\omega_s = \frac{\omega}{\omega_0}$. Kutna frekvencija početka disperzije (engl. *onset angular frequency*), ω_0 je definirana kao $\omega_0 = \Gamma_0 \cdot W(\infty) = \Gamma_0 \cdot \exp(-B)$ i opisuje brzinu uspješnih skokova. Iz toga proizlazi da je:

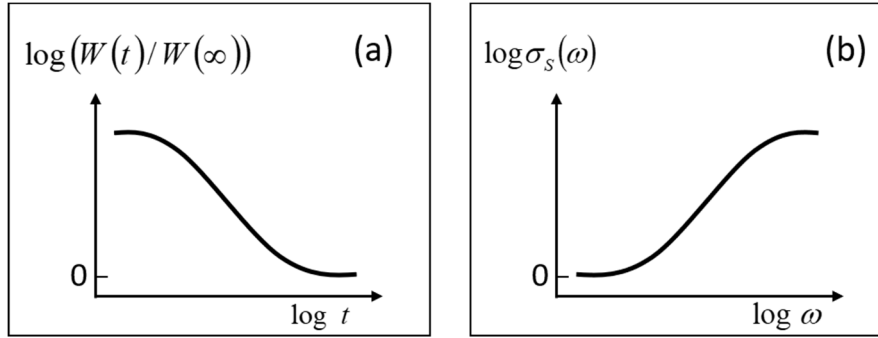
$$-\frac{dW_s(t_s)}{dt_s} = W_s^2(t_s) \cdot \ln(W_s(t_s)) \cdot \{(\ln(W_s(t_s)))^{K-1} + N(\infty)\} \quad (14)$$

$W_s(t_s)$ je uključena u izraze koji opisuju na koji se način eksperimentalno dobivene krivulje realnih dijelova provodnosti i permitivnosti koriste za dobivanje skaliranih spektara:

$$\sigma_s(\omega_s) = \frac{\sigma(\omega_s)}{\sigma_{DC}} = 1 + \omega_s \cdot \int_0^\infty (W_s(t_s) - 1) \cdot \sin(\omega_s t_s) dt_s \quad (15)$$

$$\varepsilon_s(\omega_s) = \frac{\varepsilon_0 \omega_0}{\sigma_{DC}} \cdot (\varepsilon(\omega_s) - \varepsilon(\infty)) = \int_0^\infty (W_s(t_s) - 1) \cdot \cos(\omega_s t_s) dt_s \quad (16)$$

Slika 12 prikazuje oblik dobivenih skaliranih krivulja $W_s(t_s)$ i $\sigma_s(\omega_s)$ koje se mogu smatrati modelnim krivuljama.



Slika 12. Shematski prikaz oblika funkcija $W(t)/W(\infty)$ u ovisnosti o vremenu (a) i $\sigma_s(\omega)$ u ovisnosti o kutnoj frekvenciji (b) u log-log skali.

Veza između frekvencijski ovisne provodnosti i korelacijskih funkcija MIGRATION koncepta koje opisuju dinamiku iona proizlazi iz teorije linearnog odaziva (engl. *linear response theory*).³⁸ Naime, frekvencijski ovisna provodnost proporcionalna je Fourierovoj transformaciji vremenski ovisne autokorelacijske funkcije gustoće struje. Znači, ako se pretpostavi da su svi pokretljivi ioni iste vrste i naboja, q , te ako se zanemare međukorelacije, Fourierova transformacija vremenski ovisne autokorelacijske funkcije gustoće struje daje spektre provodnosti koji odgovaraju doprinosu skokova iona, $\hat{\sigma}_{\text{hop}}(\omega)$:

$$\hat{\sigma}_{\text{hop}}(\omega) = \frac{N_V q^2}{3k_B T} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle_{\text{hop}} \exp(-i\omega t) dt \quad (17)$$

gdje je N_V gustoća nositelja naboja, q je naboj, a \mathbf{v} brzina pokretljivih iona.

Još jedna veličina koja proizlazi iz MIGRATION koncepta je prostorni doseg lokaliziranih skokova iona, $r_{\text{loc}}^2(\infty)$, koji je definiran kao:³⁹

$$\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle = 6D \frac{\varepsilon_S(0)}{\omega_0} = \frac{6k_B \sigma_{\text{DC}} T}{N_V q^2} \cdot \frac{\varepsilon_S(0)}{\omega_0} \quad (18)$$

gdje je D difuzijski koeficijent iona definiran Nernst-Einsteinovom jednažbom, ω_0 je kutna frekvencija koja odgovara dijelu spektra provodnosti na kojem počinje disperzija, a $\varepsilon_S(0)$ je skalirani nisko-frekvencijski *plateau* permitivnosti (skalirana statička permitivnost). Vrijednost te veličine naznaka je prirode potencijalne jame koju mreža stvara za pokretljive ione.

2.3. Dielektrična svojstva stakala

U materijalu na koji djeluje električno polje dolazi do polarizacije, odnosno razdvajanja pozitivnog i negativnog električnog naboja. Električna polarizacija je dinamički proces koji ovisi o strukturi te vrstama električnog naboja u materijalima. Mehanizmi polarizacije mogu uključivati makroskopsko i mikroskopsko premještanje naboja pa tako razlikujemo nekoliko vrsta polarizacije:⁴⁰

- i) Elektronska ili atomska polarizacija rezultat je pomicanja središta negativno nabijenog elektronskog oblaka u odnosu na pozitivnu jezgru atoma uslijed djelovanja električnog polja. Ovaj tip polarizacije prisutan je u svim materijalima, međutim, nestaje u odsutnosti električnog polja.
- ii) Ionska polarizacija prisutna je samo kod ionskih materijala, primjenom električnog polja dolazi do pomicanja kationa u jednom smjeru i aniona u suprotnom smjeru što rezultira povećanjem ukupnog dipolnog momenta.
- iii) Orijentacijska ili dipolna polarizacija prisutna je u materijalima koje imaju stalni dipolni moment te je rezultat rotacije tih dipolnih momenata u smjeru primijenjenog električnog polja.

Nadalje, ponašanje materijala može se promatrati u istosmjernom ili izmjeničnom električnom polju. Dielektrični se pomak, \mathbf{D} , za dielektrik u istosmjernom električnom polju može izraziti kao:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (19)$$

gdje je ε_0 permitivnost praznog prostora, ε_r je relativna permitivnost dielektrika, \mathbf{E} je vanjsko električno polje, a \mathbf{P} polarizacija. Polarizacija je definirana kao povećanje naboja na pločama kondenzatora priključenog na istosmjerni napon kada se između ploča nalazi dielektrik.

S druge strane, ako se dielektrik nalazi u izmjeničnom polju, električno polje i dielektrični pomak su funkcije vremena te je zbog razlike u fazi između električnog polja, $E(t)$, i dielektričnog pomaka, $D(t)$, relativna permitivnost kompleksna veličina, ε^* :

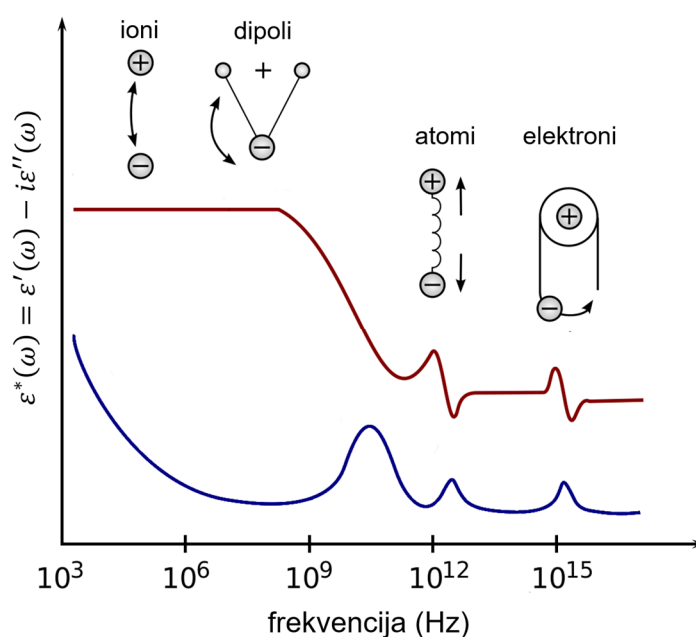
$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^* E(t) \quad (20)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (21)$$

gdje je ε' realna, a ε'' imaginarna komponenta kompleksne dielektrične permitivnosti. ε' i ε'' pokazuju različitu ovisnost o frekvenciji što je vidljivo na slici 13. U spektru realne komponente

permitivnosti, ϵ' , dvije su karakteristične vrijednosti: nisko-frekvencijski, statički, *plateau* ϵ'_s , nakon kojeg vrijednost permitivnosti pada s porastom frekvencije te na visokim frekvencijama ponovno dostiže *plateau*, ϵ'_∞ (detaljnije objašnjeno u poglavlju 4.3.1.3.). Za razliku od toga, u spektru imaginarne komponente permitivnosti, ϵ'' , koja se naziva faktorom gubitka (engl. *loss factor*), prisutan je relaksacijski maksimum.

U materijalima, stupanj i vrsta polarizacije, ovise o frekvenciji polja koje ju uzrokuje. Ovisno o frekvenciji izmjeničnog polja pobuđuju se različite vrste naboja u dielektričnom materijalu. Pri nižim frekvencijama vidimo doprinose iona i dipola u spektru permitivnosti jer je potrebno duže vrijeme za njihovu relaksaciju. S druge strane, na višim frekvencijama dipoli i ioni više ne mogu pratiti frekvenciju promjene smjera električnog polja pa tu prevladavaju atomski i elektronski procesi koji imaju kraće vrijeme relaksacije. Doprinosi različitih mehanizama polarizacije u spektrima realnog i imaginarnog dijela permitivnosti prikazani su na slici 13.



Slika 13. Frekvencijske ovisnosti realnog (crvena krivulja) i imaginarnog dijela (plava krivulja) kompleksne permitivnosti.

Ovisnost polarizacije dielektrika o frekvenciji izmjeničnog električnog polja objašnjava se *Debyevim modelom dielektrične relaksacije*.^{41,42} Prema tom modelu usmjeravanje dipola pod utjecajem električnog polja može se opisati zakonima gibanja čvrstog tijela u viskoznim tekućinama. Debyeova teorija pretpostavlja da molekule imaju sferni oblik, a dipoli su neovisni

u svom odazivu na izmjenično polje što rezultira jednim vremenom relaksacije. Na niskim frekvencijama, polarizacija slijedi promjene polja bez zaostajanja tj. u fazi je s poljem zbog male tromosti naboja u dielektriku. Međutim, porastom frekvencije tromost ometa polarizaciju, pa ona sve više zaostaje za električnim poljem. Debyeova teorija dielektrične relaksacije obično je primjenjiva za polarne plinove i razrijeđene otopine polarnih tekućina i polarnih krutina.⁴¹

U idealnom *Debyevom modelu* koji opisuje dielektričnu relaksaciju s karakterističnim vremenom relaksacije, τ (engl. *single relaxation time*), ovisnost kompleksne relativne permitivnosti o frekvenciji izražena je relacijom:⁴²

$$\varepsilon^* - \varepsilon'_{\infty} = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)} \quad (22)$$

Međutim, u većini materijala dipoli djeluju jedni na druge što utječe na njihov odaziv na izmjenično polje pa je kod realnih dielektrika Debyeova krivulja proširena ili asimetrična. Stoga je relaksacijski mehanizam u većini materijala, uključujući i ionska stakla ne-Debyeov proces s raspodjelom relaksacijskih vremena (engl. *distribution of relaxation time*). Dva su ponuđena objašnjenja koja opisuju takav odaziv. Prvi od njih je paralelna relaksacija, u kojem svaki od zasebnih mikroskopskih procesa slijedi Debyeov model, a raspodjela relaksacijskih vremena posljedica je strukturne neuređenosti. Dok drugi uključuje serijske procese u kojem se pojedinačni procesi opuštanja međusobno nastavljaju i svaki pojedinačni relaksacijski proces ograničava ostale uzrokujući raspodjelu relaksacijskih vremena.⁴³

Postoji nekoliko relacija koje opisuju raspodjelu relaksacijskih vremena:

$$\text{Cole-Cole jednadžba}^{44} \quad \varepsilon^* = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (23)$$

$$\text{Cole-Davidson jednadžba}^{45} \quad \varepsilon^* = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (24)$$

$$\text{Havriliak-Negami jednadžba}^{46} \quad \varepsilon^* = \varepsilon'_{\infty} + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (25)$$

gdje je τ vrijednost relaksacijskog vremena, a α i β su veličine raspodjele relaksacijskog vremena. Veličina α povezan je sa širinom relaksacijskog maksimuma imaginarne permitivnosti dok veličina β određuje njegovu asimetričnost. Vrijednosti tih veličina kreću se između 0 i 1, a za vrijednosti veličina $\alpha = 0$ i $\beta = 1$ jednadžbe poprimaju oblik Debyeve jednadžbe.⁴¹

2.4. Učinak miješanih staklotvoraca

Kao što je već spomenuto u uvodnom poglavlju, sustavna zamjena jednog staklotvorca s drugim, uz konstantnu koncentraciju nositelja naboja, najčešće alkalijskog iona, rezultira nelinearnom promjenom ionske vodljivosti što se naziva učinkom miješanih staklotvoraca (engl. *mixed glass network former effect*, MGFE).⁴⁷ Također, zamjena staklotvoraca utječe i na druga makroskopska svojstva poput staklišta (T_g) ili gustoće stakala.⁴⁸

Povećanje ionske vodljivosti pri sobnoj temperaturi prvi su put opazili *Magistris i suradnici* kao rezultat zamjene B_2O_3 s P_2O_5 uz konstantan udio Li_2O .⁴⁹ Električna vodljivost u proučavanom ternarnom sustavu bila je veća od vodljivosti u binarnom boratnom, odnosno binarnom fosfatnom staklu. Njihova je pretpostavka bila da je povećanje vodljivost rezultat veće pokretljivosti kationa vezanih na BO_4^- jedinice u odnosu na one vezane za meta- ili pirofosfatne jedinice. Nakon ovih prvih spoznaja, učinak miješanih staklotvoraca proučavan je na drugim sustavima koji sadrže različite staklotvorce (P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 , SiO_2).^{47,48,50–60} Ova su istraživanja željela razjasniti zašto međusobna zamjena staklotvoraca uzrokuje povećanje ili u nekim slučajevima i smanjenje vodljivosti⁶¹, odnosno kako uvođenje drugog staklotvorca mijenja strukturnu mrežu koja nadalje utječe na prijenos iona.

Jedan od najistraživanijih MGF sustava su alkalijska borofosfatna stakla u kojima su strukturne promjene proučavane nizom različitih metoda poput spektroskopije rendgenskim fotoelektronima (XPS), Ramanove spektroskopije te ^{31}P NMR spektroskopije u čvrstom stanju. Ta su istraživanja pokazala da je porast vodljivosti rezultat specifičnih strukturnih promjena u staklenoj mreži. Dodatak B_2O_3 uzrokuje depolimerizaciju fosfatne mreže, a utvrđeno je da dodatak do 30 mol% B_2O_3 više pogoduje nastajanju heteroatomskih P–O–B veza, a manje homoatomskih P–O–P i B–O–B veza.⁵⁴ Prema *Munozu i suradnicima*⁵⁵ borofosfatna je mreža građena od meta- i pirofosfatnih jedinica vezanih P–O–B vezama za boratne BO_4 i BO_3 jedinice. Veći udio B_2O_3 pogoduje većem broju P–O–B veza i pirofosfatnih jedinica.

U posljednje vrijeme razvoj novih NMR tehnika omogućio je detaljnije istraživanje strukture stakala, lokalnog uređenja strukturnih jedinica kao i međudjelovanja između strukturnih jedinica istih ili različitih staklotvoraca.^{52,57,58} Korištenjem spektrometra jakosti polja 18,8 T *Raguenet i suradnici* u strukturi stakala potvrdili su dvije različite koordinacije bora, BO_3 i BO_4 jedinice, a uspjeli su pokazati i postojanje dviju BO_4 jedinica u različitom okruženju.⁵⁸ Nadalje, istraživanja su pokazala da pri niskim udjelima B_2O_3 , povećanje vodljivosti odgovara povećanju broja BO_4 jedinica dok pri visokim udjelima B_2O_3 , vodljivost

pada. Takvo ponašanje moglo bi se objasniti činjenicom da alkalijski ioni koji sudjeluju u kompenzaciji naboja BO_4^- jedinica određuju trend vodljivosti jer su zbog delokalizacije naboja mobilniji od kationa koji su vezani na nepremošćujuće kisikove atome fosfatnih jedinica.⁵⁹

Učinak miješanih staklotvoraca istraživani su i u alkalijskim germanofosfatnim staklima. Strukturne promjene praćene su različitim metodama poput vibracijskih spektroskopija (IR, Ramanova), ^{31}P MAS NMR spektroskopije, spektroskopije rentgenske apsorpcije blizu ruba (XANES) te nedavno neutronske difrakcije.^{62–69} Neka od tih istraživanja potvrdila su postojanje GeO_6 jedinica samo pri niskim udjelima alkalijskog iona i visokim udjelima germanata.⁶² Značajan doprinos istraživanjima strukture alkalijskih germanofosfatnih stakala dali su *Ren i Eckert*⁶⁷ istražujući MAS NMR tehnikama strukturne promjene izazvane dodatkom GeO_2 u natrijevo fosfatno staklo. Rezultati njihovih istraživanja pokazuju da su ova stakla građena od ultra- i metafosfatnih jedinica međusobno povezanih preko tetraedarskih germanatnih jedinica. Također je utvrđeno da je nastajanje heteroatomskih P–O–Ge veza favorizirano u odnosu na homoatomske P–O–P i Ge–O–Ge veze te da alkalijski ion preferira fosfatni dio staklene mreže. *Behrends i Eckert*⁶⁹ su utvrdili da se u staklima s niskim udjelima germanata nelinearna ovisnost staklišta može objasniti međusobnim povezivanjem ultrafosfatne mreže s polimeriziranim germanatnim jedinicama u kojima Ge može biti koordiniran s 5 ili 6 kisikovih atoma. Pri višim udjelima GeO_2 , germanatni dio mreže također je modificiran, ali zbog preferencije kationa da modificiraju fosfatni dio mreže dolazi do nastajanja pirofosfatnih jedinica. Prisutnost GeO_6 jedinica potvrđena je neutronsom difrakcijom u eksperimentima koje su proveli *Hoppe i suradnici* u staklima s niskim udjelom GeO_2 (24 mol%).⁶⁸

U nedavno objavljenim istraživanjima borogermanatnih stakala *Martin i suradnici* ustanovili su da za sve proučavane sastave stakala, Na^+ ion preferira ugradnju u boratni dio mreže stvarajući pritom anionske tetraedarske jedinice BO_4^- .^{6,70} Osim toga, analiza Ramanovih spektrara upućuje na prisutnost oktaedarskih germanatnih jedinica u borogermanatnim staklima s visokim udjelom GeO_2 .⁷⁰

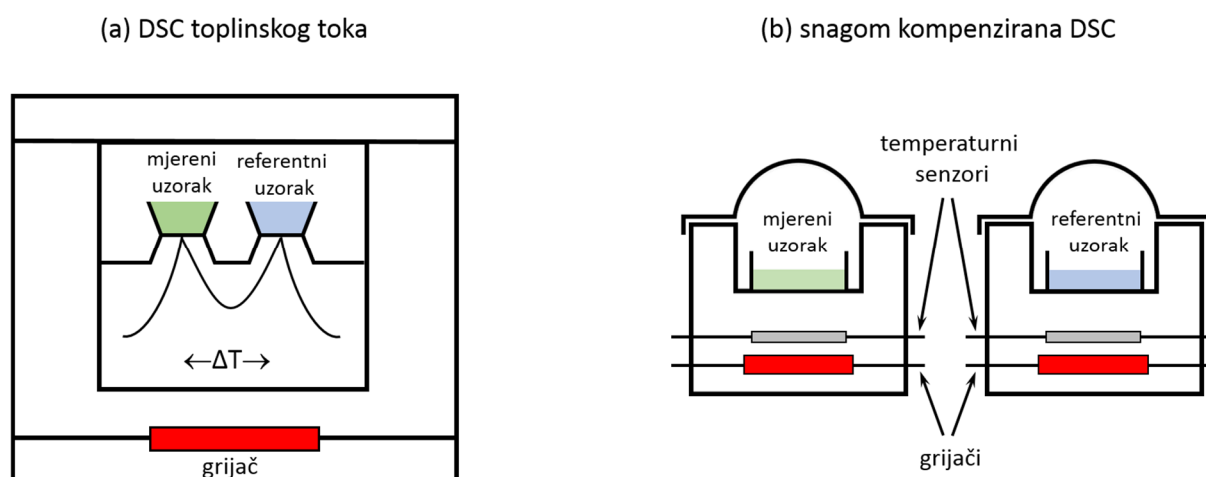
Iz literaturnog pregleda vidi se da unatoč iscrpnom istraživanju MGF sustava stakala, strukturne promjene kod alkalijskih germanofosfata nisu u potpunosti razjašnjene. S druge strane, mehanizmi vodljivosti u alkalijskim germano(boro)fosfatnim sustavima potpuno su neistraženi. To je razlog zbog kojeg je u ovoj disertaciji detaljno istražen mehanizam prijenosa Li^+ i Na^+ iona u miješanim germano(boro)fosfatnim staklima te su određene veličine koje utječu na vodljivost ovih materijala.

2.5. Instrumentne metode – teorijska osnovica

2.5.1. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Razlikovna pretražna kalorimetrija (*engl. differential scanning calorimetry, DSC*) je metoda termičke analize koja se temelji na praćenju razlike u toplinskom toku između mjenenoga i referentnoga uzorka kada se istraživani materijal izlaže promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. DSC tehnika koristi se za istraživanje termičkih svojstava različitih tipova materijala; polimera, metala, amorfnih, kristalnih, kompozita.

Ovisno o postavkama mjerenja, postoje dva tipa DSC metode, DSC toplinskog toka (*engl. heat flux DSC*) i snagom kompenzirana DSC (*engl. power compensating DSC*) koje su prikazane na slici 14.^{71,72} U DSC toplinskog toka, toplina se dovodi mjenenom i referentnom uzorku istovremeno, a pritom se prati promjena toplinskog toka izazvana promjenom temperature. Razlika u toplinskom toku određuje se na temelju kalorimetrijske kalibracije. S druge strane, u snagom kompenziranoj DSC, mjereni i referentni uzorak smješteni su u odvojene mjerne ćelije od kojih svaka ima svoj grijač i senzor za mjerenje temperature. Mjereni i referentni uzorak podvrgnuti su jednakom temperaturnom programu, i kada uslijed nekog termičkog događaja u mjenenom uzorku, dođe do razlike između temperatura mjenenog i referentnog uzorka uređaj podešava snagu na grijaču kako bi se te temperature izjednačile. Pritom se mjeri promjena snage (vezana ili oslobođena toplina) kao funkcija trenutne vrijednosti temperature mjenenog uzorka.⁷¹



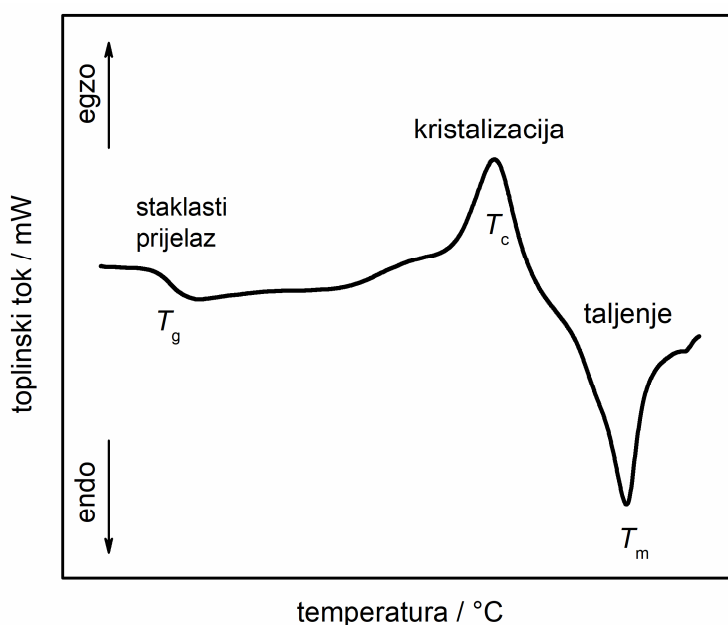
Slika 14. Tipovi DSC metode: DSC toplinskog toka (a) i snagom kompenzirana DSC (b).

Promjena ukupnog toplinskog toka, dQ/dt , može se definirati općenitom jednačinom:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (26)$$

gdje je c_p specifični toplinski kapacitet, dT/dt je brzina grijanja dok je $f(T, t)$ funkcija koja opisuje odaziv materijala (npr. taljenje, kristalizacija i sl.).⁷²

DSC tehnika koristi se za određivanje vrelišta, tališta, temperatura kristalizacije i sublimacije, staklišta, polimornih prijelaza. Osim toga koristi se i za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, entalpija faznih prijelaza kao i za istraživanje reakcijske kinetike. Na slici 15 prikazana je tipična DSC krivulja amornog materijala s označenim karakterističnim temperaturama: staklišta (T_g), tališta (T_m) i temperature kristalizacije (T_c).



Slika 15. DCS krivulja amornog materijala.

2.5.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija (RS) ubraja se u vibracijske spektroskopije, a temelji se na raspršenju elektromagnetskog zračenja zbog međudjelovanja s uzorkom.⁷³ Ova nedestruktivna metoda daje informacije o vibracijskim, kemijskim i strukturnim svojstvima plinova, tekućina i krutina. Ramanova spektroskopija posebno je korisna za istraživanje stakala i amorfni materijala zbog osjetljivosti na lokalnu strukturu pa se stoga koristi za određivanje i praćenje promjena u strukturi stakala s promjenom kemijskog sastava.⁷⁴

Usljed međudjelovanja elektromagnetskog zračenja i uzorka može doći do apsorpcije zračenja, refleksije, raspršenja ili zračenje može proći kroz uzorak bez međudjelovanja.⁷⁵

Jakost električnog polja elektromagnetskog vala, E , mijenja se s vremenom:

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (27)$$

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

Ako se molekula izloži elektromagnetskom zračenju, dolazi do pojave električnog dipolnog momenta, P :

$$P(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (28)$$

gdje je α konstanta proporcionalnosti koju nazivamo polarizabilnost. Polarizabilnost je mjera za sposobnost deformacije elektronskog omotača u odnosu na jezgru atoma.

Za male vibracijske pomake, q_i , promjenu polarizabilnosti izazvanu izlaganjem elektromagnetskom zračenju možemo opisati kao:¹⁹

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right) q_i \cos(2\pi\nu_i t) + \dots \quad (29)$$

gdje je α_0 polarizabilnost u ravnotežnom položaju, a ν_i je frekvencija vibracije molekule.

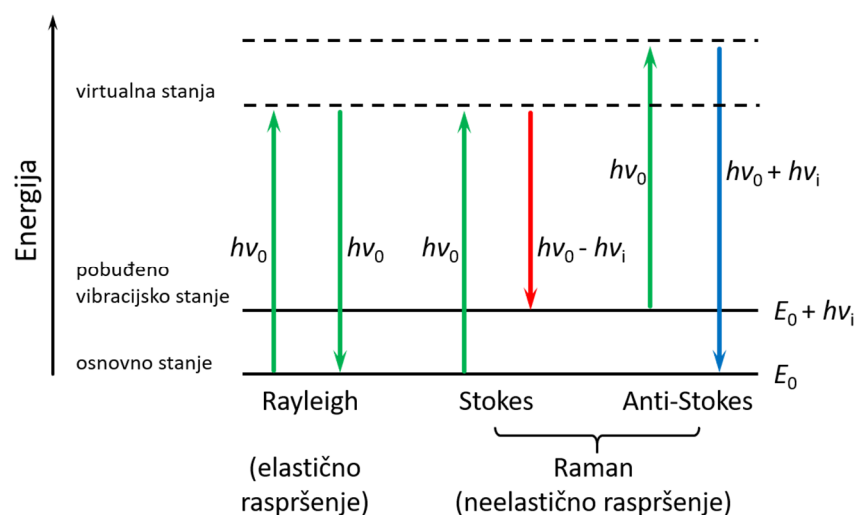
Kombinacijom jednažbi (27-29) dobivamo da je:

$$P(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_i E_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_i E_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] \quad (30)$$

Vibracija molekule aktivna je u Ramanovom spektru ukoliko tijekom vibracije dolazi do promijene polarizabilnosti, α .

Svaki član iz jednažbe (30) odgovara određenoj vrsti raspršenja ovisno o tome je li energija upadnog zračenja jednaka, veća ili manja od energije raspršenog zračenja. Ukoliko izlazni foton

ima istu energiju kao i foton koji je ušao u sustav govorimo o Rayleighovom raspršenju. Ako se energija izlaznog fotona razlikuje od upadnog riječ je o Ramanovom raspršenju. Isto tako kod Ramanovog raspršenja razlikujemo dva slučaja, kada izlazni foton ima manju energiju od upadnog fotona sustav dobiva energiju i taj slučaj nazivamo Stokesovim raspršenjem. Ukoliko izlazni foton ima veću energiju od upadnog fotona sustav gubi energiju i taj slučaj nazivamo anti-Stokesovim raspršenjem. S obzirom na to da se većina fotona raspršuje bez promjene energije, Rayleighovo raspršenje najintenzivniji je proces. Intenzitet Ramanovog raspršenja puno je manji jer samo jedan od $10^6 - 10^8$ raspršenih fotona doprinosi tom procesu. Pritom je anti-Stokesovo raspršenje slabije od Stokesovog i još više slabi kako se povećava frekvencija vibracija jer se smanjuje popunjenost pobuđenih vibracijskih stanja.^{73,75,76}



Slika 16. Shematski prikaz energijskih prijelaza za Rayleighovo i Ramanovo raspršenje.

Ramanov učinak dobio je ime prema indijskom fizičaru, Chandrasekhara Venkata Ramanu, koji je za otkriće neelastičnog raspršenja zračenja na materijalu dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1930. godine. Ramanovo raspršenje koristi se za dobivanje informacija o strukturi i svojstvima molekula na temelju njihovih vibracijskih prijelaza. Vibracija neke funkcionalne skupine rezultirat će vrpcom u specifičnom dijelu spektra tj. na karakterističnom valnom broju. Na položaj vibracijske vrpce mogu utjecati vodikove veze, konjugacija te induktivni i rezonantni učinak. Prema Hookovom zakonu, valni broj skupinske vrpce, $\tilde{\nu}$, definiran je kao:^{76,77}

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (31)$$

gdje je k konstanta sile dok je μ reducirana masa.

Intenzitet vibracijske vrpce u Ramanovom spektru proporcionalan je promjeni polarizabilnosti molekule. Vibracijama kod kojih se mijenja polarizabilnost ne dolazi do promjene električnog dipolnog momenta centrosimetrične molekule pa će se odgovarajuće vrpce pojaviti u Ramanovim spektrima, a izostati u infracrvenim spektrima.⁷⁵

Ramanov spektrometar sastoji od izvora svjetlosti, ćelije za uzorak ili držača uzorka, selektora valnih duljina (najčešće optička rešetka), detektora i sustava za obradu signala. Za izvor signala najpogodniji su laseri koji imaju veliku gustoću energije uz malu širinu (monokromatske) linije, s obzirom na to da je udio nekoherentnoga raspršenoga zračenja, na kojem se temelji Ramanov učinak, u ukupno raspršenom zračenju vrlo malen (< 1 %).⁷³

2.5.3. Spektroskopija NMR u čvrstom stanju

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) u čvrstom stanju je element-selektivna metoda za strukturnu i dinamičku karakterizaciju kristalnih i amorfnih materijala. Uporaba novih 2D MAS NMR tehnika omogućava i kvalitativnu i kvantitativnu analizu lokalnog okruženja strukture stakala, ali i na većim udaljenostima ako se prate korelacije kroz više veza.

2.5.3.1. Osnove spektroskopije NMR

Svaka atomska jezgra može se opisati pomoću dva kvantna broja: kvantni broj nuklearnog spina, I , te nuklearni magnetski spinski kvantni broj, m_I . Ovisno o broju protona i neutrona, I može biti cijeli ili polucijeli broj (0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2...). Broj mogućih orijentacija nuklearnih spinova u magnetskom polju jednak je $2I + 1$. Orijetacije spinova opisuju se kvantnim brojem, m_I , koji može imati vrijednosti $m_I = 1, I - 1, \dots, -I$.^{73,78}

Atomske jezgre za koje vrijedi $I > 0$ posjeduju magnetski moment, μ , koji se definira kao:

$$\mu = \gamma P \quad (32)$$

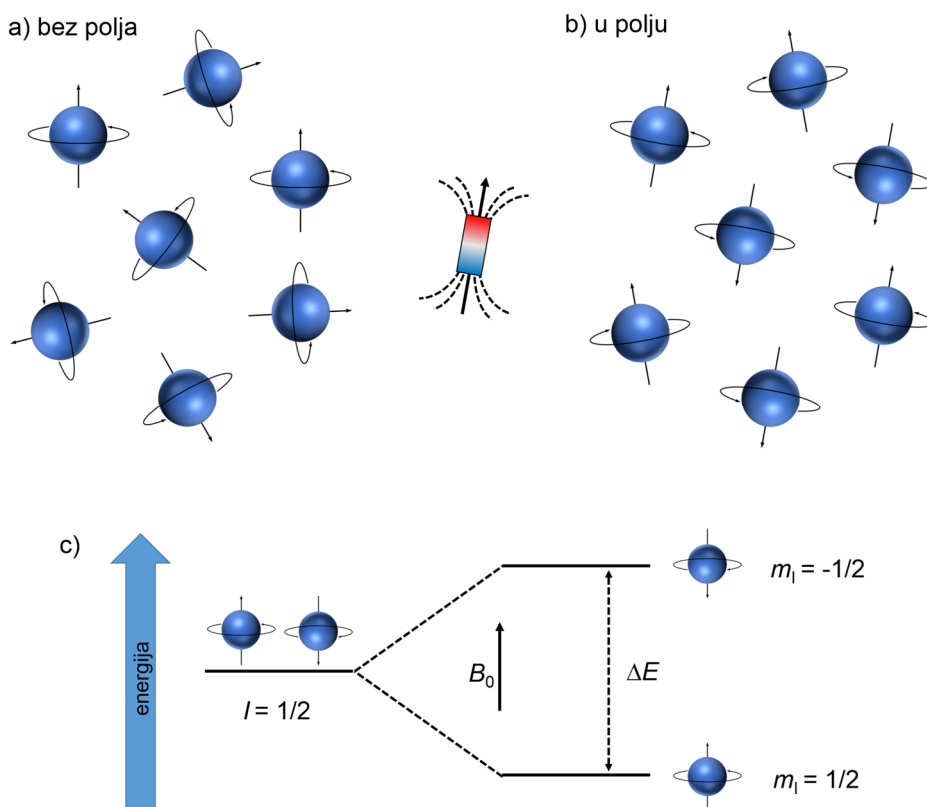
gdje je P spinska kutna količina gibanja čiji je iznos jednak $P = \sqrt{I(I + 1)}\hbar$, dok je γ magnetožirni omjer koji je karakterističan za svaki izotop. μ i P su vektorske veličine.

U odsutnosti vanjskog magnetskog polja atomske jezgre su proizvoljno orijentirane u prostoru. Međutim, ako su atomske jezgre u vanjskom magnetskom polju, B_0 , koje prema dogovoru ima smjer osi $+z$, dolazi do poravnanja magnetskih momenata jezgri paralelno i antiparalelno s obzirom na smjer vanjskog polja kao što je prikazano na slici 17. Energije jezgri u različitim orijentacijskim stanjima definirane su kao:^{79,80}

$$E_{m_I} = -m_I \gamma \hbar B_0 \quad (33)$$

Dopušteni prijelazi između susjednih stanja, $\Delta m_I = \pm 1$, mogu se potaknuti dovođenjem fotona elektromagnetskog zračenja određene frekvencije koja je jednaka Larmurovoj frekvenciji, odnosno frekvenciji precesije spinova jezgri oko vektora vanjskog magnetskog polja, B_0 , nakon čega dolazi do rezonancije. Pritom jezgra apsorbira zračenje i prelazi u pobuđeno stanje što se detektira kao NMR signal. Kutna frekvencija rezonancije jednaka je:

$$\omega = \gamma B_0 \quad (34)$$

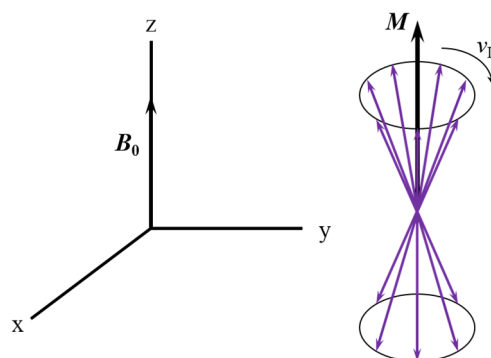


Slika 17. Orijentacije spinova jezgri bez prisutnosti polja (a) i u vanjskom magnetskom polju (b). Energijaska stanja spinova, $I = 1/2$ u odsutnosti polja i u prisutnosti vanjskog magnetskog polja, B_0 (c).

Spinovi jezgri mogu se pobuditi primjenom kratkih radiofrekvencijskih pulseva. Zbog razlike u napučenosti stanja niže i više energije, vektor ukupne magnetizacije, M_z , koji odgovara zbroju svih magnetskih momenata, ima smjer paralelan smjeru magnetskog polja, B_0 (slika 18):

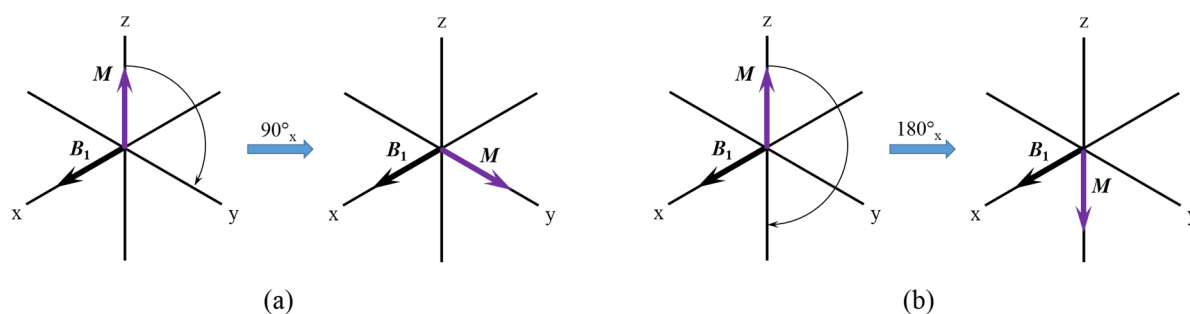
$$M_z = \frac{N\gamma^2\hbar^2P(P+1)}{3k_B T} B_0 \quad (35)$$

gdje je N broj jezgara po jedinici volumena, a T je temperatura u kelvinima.



Slika 18. Precesija spinova i vektor ukupne magnetizacije, \mathbf{M} , u vanjskom magnetskom polju, B_0 .

Kako bi se vektor ukupne magnetizacije nagnuo iz ravnotežnog položaja potrebno je primijeniti drugo magnetsko polje, B_1 , okomito na smjer B_0 i \mathbf{M} , kutne frekvencije ω_0 . Kut za koji će se zarotirati vektor ukupne magnetizacije nakon primjene pulsa naziva se pulsni kut, θ i ovisi o vremenu trajanja primjene pulsa, t_p (pulsna širina), jakosti primijenjenog magnetskog polja, B_1 te magnetožirnom omjeru, γ . Na slici 19. shematski je prikazana rotacija vektora magnetizacije nakon primjene različitih pulseva. Tako vidimo da puls od 90° po osi x okreće vektor magnetizacije s osi z u ravninu xy , dok puls od 180° po osi x okreće vektor magnetizacije s osi z na $-z$.



Slika 19. Rotacija magnetizacije nakon primjene pulsa od 90° (a) i 180° (b) u smjeru osi x .

2.5.3.2. Osnovne veličine u spektroskopiji NMR

2.5.3.2.1. Relaksacijski procesi

Vrijeme potrebno da se spinovi iz pobuđenog stanja vrate u osnovno stanje naziva se vrijeme opuštanja ili relaksacije. Razlikujemo dva osnovna procesa relaksacije spinova: longitudinalna ili relaksacija spin-rešetka, označena s T_1 i transverzalna ili relaksacija spin-spin označena s T_2 . Te se relaksacije opisuju Blochovim jednadžbama:⁷³

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1}\end{aligned}\quad (36)$$

gdje je M_0 ravnotežna magnetizacija, a M_x , M_y , i M_z su komponente magnetizacije na osi x , y , i z .

Relaksacija spin-rešetka predstavlja prijenos energije s pobuđenih jezgara na okolinu prilikom čega se ukupna magnetizacija vraća na os z , dok relaksacija spin-spin odgovara prijenosu energije između spinova koji precesiraju. Izgled spektara ovisi o vremenima relaksacije pa tako T_1 utječe na intenzitet, a T_2 na širinu signala.

2.5.3.2.2. Zasjenjenje i kemijski pomak

Atomska jezgra zasjenjena je od vanjskog magnetskog polja, B_0 , jer elektroni koji ju okružuju stvaraju lokalna magnetska polja pa je efektivno magnetsko polje koje jezgra osjeća, B_{ef} , manje.⁸¹

$$B_{\text{ef}} = B_0(1 - \sigma) \quad (37)$$

gdje je σ konstanta zasjenjenja. σ se može razlučiti na doprinose elektrona oko jezgre atoma: dijamagnetni (utjecaj s elektrona) i paramagnetni doprinos (utjecaj p ili d elektrona), doprinose od susjednih elektrona u molekuli (funkcionalne skupine) te doprinose okoline (otapalo).

Položaj pojedine jezgre u spektru iskazuje se kemijskim pomakom, δ_i , koji predstavlja pomak NMR signala pojedine jezgre u odnosu na referentni signal:

$$\delta_i / \text{ppm} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (38)$$

gdje je ν_i frekvencija opaženog signala jezgre u spektru, ν_{ref} je frekvencija referentnog signala, a ν_0 je frekvencija vanjskog magnetskog polja.

2.5.3.3. Međudjelovanje spinova

Međudjelovanje spinova može biti električno i magnetsko. Magnetsko međudjelovanje jezgre s okolnim elektronima rezultiraju magnetskim zasjenjenjem koje se opisuje pomoću kemijskog pomaka.

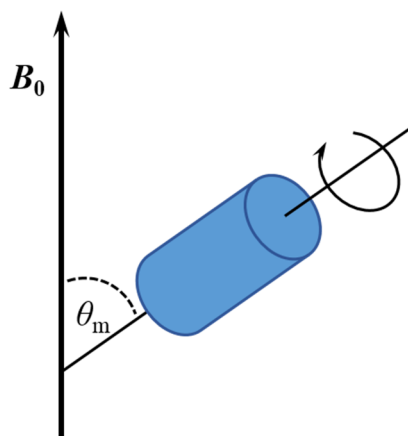
Električno kvadrupolno sprezanje uključuje međudjelovanje između električnih kvadrupolnih momenata jezgara za koje vrijedi $I > 1/2$ s gradijentima električnog polja koje generiraju okolni elektroni. Magnetsko dipolno sprezanje uključuje međudjelovanje između promatrane jezgre i drugih jezgara u njezinoj blizini, dok J -sprezanje opisuje spin-spin međudjelovanje zbog polarizacije veznih elektrona. Spin-spin sprega između istovrsnih jezgri naziva se homonuklearna sprega, dok spregu između različitih jezgara nazivamo heteronuklearna sprega.

U čvrstom stanju, svako od tih međudjelovanja ima anizotropni karakter, što znači da frekvencija rezonancije ovisi o orijentaciji molekule u magnetskom polju. Anizotropija kemijskog pomaka posljedica je nesferne raspodjele elektrona u okolini jezgre. Kemijski pomak moguće je rastaviti na zbroj izotropnog (δ_{iso}) i anizotropnog (δ_{CSA}) doprinosa:⁷³

$$\delta = \delta_{\text{iso}} + \frac{1}{2} \delta_{\text{CSA}} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \quad (39)$$

gdje su θ i φ kutevi koji definiraju položaj tenzora zasjenjenja u odnosu na vanjsko magnetsko polje, a η je faktor asimetrije ovisan o obliku molekule.

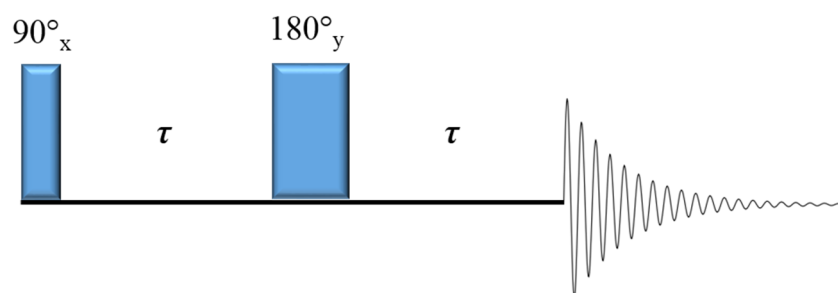
Kao posljedica anizotropije tih međudjelovanja signali u NMR spektrima čvrstih uzoraka znatno su širi od signala otopljenih uzoraka. Zato je potrebno smanjiti ili ukloniti anizotropna međudjelovanja što se postiže vrtnjom uzorka pri magičnom kutu (engl. *magic angle spinning*, MAS) što je prikazano na slici 20. Magični kut, θ_m iznosi $54,7^\circ$ jer tada faktor $(3 \cos^2 \theta - 1)$ iz jednadžbe (39) ima vrijednost nula. Uzorak je potrebno rotirati frekvencijom većom od širine linije uzrokovane anizotropnim međudjelovanjem kako bi se smanjio anizotropni doprinos. Ako se uzorak vrti manjom frekvencijom dolazi do pojave dodatnih signala (engl. *spinning sidebands*) na udaljenosti koja odgovara brzini vrtnje.^{73,78}



Slika 20. Prikaz vrtnje pri magičnom kutu, θ_m .

2.5.3.4. NMR tehnike

Skup svih pulseva korištenih za pobudu jezgre naziva se pulsni slijed. Jedan od osnovnih pulsni slijedova koji se koriste u velikom broju jedno- i višedimenzijских pulsni tehnika NMR naziva se pulsna jeka (slika 21). Primjenom pulsa od 90° uzduž osi x , magnetizacija se naginje okomito na smjer B_0 , odnosno prelazi s osi z u ravninu xy . Tijekom prvog perioda τ magnetizacija rotira u ravnini xy za kut $\omega_0\tau$. Zatim se primjenjuje drugi puls od 180° koji magnetizaciju prebacuje u zrcalno simetričan položaj u odnosu na ravninu yz . Magnetizacija se vraća u početni položaj tijekom drugog perioda τ pa tako možemo reći da je magnetizacija refokusrana pomoću spinske jeka.



Slika 21. Pulsni slijed za spinsku jeku.

Jednodimenzijски spektri (1D) NMR prikazuju ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku koji je proporcionalan Larmorovoj frekvenciji. Najjednostavniji pulsni slijed sastoji se od perioda pripreme i detekcije. U periodu pripreme jezgre se pobuđuju pulsom od 90° po osi x u trajanju vremena pobude, t_p . Nakon pobude, u periodu detekcije, koji je opisan pomoću vremena akvizicije t_a , zavojnica prima signal i bilježi ga kao slobodno opadanje magnetizacije (engl. *free induction decay*, FID). Taj se slijed ponavlja nekoliko puta kako bi se dobio što bolji odnos signala prema šumu. Detektirani signal u vremenskoj domeni prevodi se postupkom Fourierove transformacije u frekvencijsku domenu. Na temelju položaja i intenzitete signala u tako snimljenom NMR spektru mogu se odrediti određeni fragmenti ili funkcionalne skupine u proučavanom spoju.⁷³

U nekim se NMR tehnikama osim vanjskog magnetskog polja i pobudnog pulsa koristi i rasprezujuće polje, B_2 , koje se primjenjuje na spinove jezgri koji su u sprezi s detektiranim jezgrama. Takve tehnike nazivamo tehnikama dvostruke rezonancije. Za razliku od jednodimenzijских tehnika, u dvodimenzijским tehnikama (2D) NMR pulsni se slijed sastoji od nekoliko perioda: priprema, evolucija, miješanje i detekcija. Periodi pripreme i miješanja

sastoje se od pulseva ili klastera pulseva konstantne pulsne širine. Vrijeme evolucije povećava se za isti iznos nakon svakog ponavljanja pulsog slijeda čime se dobiva još jedna frekvencijska dimenzija, evolucijska dimenzija, F1. Period detekcije isti je kao kod 1D tehnika te rezultira signalom u detekcijskoj dimenziji, F2. Svakom signalu u 2D spektru NMR odgovara određeni intenzitet u F1 i F2 dimenziji te se takvi signali mogu prikazati u 3D prostoru ili pojednostavljeno u konturnom prikazu gdje gustoća kontura odgovara intenzitetu signala.

U ovoj su disertaciji za analizu strukturnih promjena u istraživanim staklima korištene 1D ^{11}B i ^{31}P MAS NMR tehnike dok su homo- i heteronuklearna međudjelovanja detaljno praćena pomoću novijih 2D tehnika, $^{11}\text{B}(^{11}\text{B})$ DQ–SQ i $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ D–HMQC čije su postavke detaljno opisane u eksperimentalnom dijelu.

2.5.4. Impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija (IS) je metoda koja se koristi za karakterizaciju električnih/dielektričnih svojstava materijala. Može se koristiti za istraživanje dinamike vezanih ili pokretljivih nosilaca naboja u volumenu uzorka ili u međugraničnom području bilo čvrstih ili tekućih materijala: ionskih vodiča, poluvodiča, miješanih elektronsko-ionskih vodiča, izolatora i dielektrika.⁸²

2.5.4.1. Osnovni princip metode

Mjerenja IS se izvode u ćeliji s dvije identične elektrode spojene na uzorak koji je zbog jednostavnosti geometrije obično u obliku diska ili pravokutnog paralelepipeda u vakuumu, inertnoj (argon, dušik) ili oksidirajućoj atmosferi. Uzorak se zatim pobuđuje tako što se na elektrode dovodi električni podražaj (poznati napon ili struja) te se mjeri odgovor na pobudu (rezultantna struja ili napon). Uobičajeno se pretpostavlja da svojstva sustava elektroda – materijal ne ovise o vremenu te je jedan od osnovnih ciljeva IS odrediti stacionarna svojstva sustava materijal-elektroda i njihove ovisnosti o kontroliranim veličinama (temperatura, atmosfera, primijenjeni hidrostatski tlak). Ukupni električni odgovor na pobudu rezultat je velikog broja temeljnih mikroskopskih procesa koji se odvijaju u ćeliji: prijenos nositelja naboja (iona i/ili elektrona) kroz uzorak, učinci na površini elektroda – uzorak (prijelaz kroz elektrodu ili gomilanje nositelja naboja na njoj ovisno o vrsti elektrode).

U impedancijskoj se spektroskopiji koristi nekoliko različitih vrsta električnih podražaja. Najčešći, a ujedno i standardni pristup mjerenju impedancije je primjena napona određene frekvencije na istraživani sustav i mjerenje faznog pomaka i amplitude rezultantne struje na toj frekvenciji. Mijenjanjem pobudne frekvencije dobiva se impedancija sustava u širokom frekvencijskom području tj. impedancijski spektar. Iznos primijenjenog napona treba biti dovoljno mali da odziv sustava bude linearan.

Veličine koje se mogu odrediti iz impedancijskih spektara mogu se podijeliti u dvije skupine: (a) one koje su obilježje ispitivanog materijala, kao što su vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivosti nositelja naboja te (b) one koje su obilježje dodirne granice elektrode i materijala.

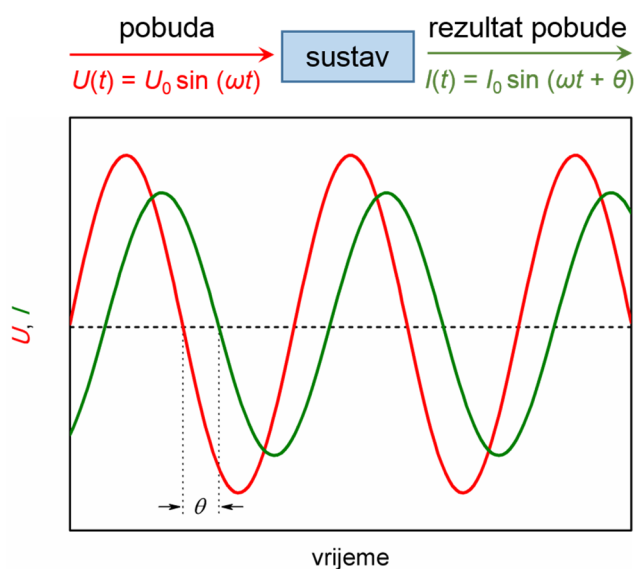
2.5.4.2. Pobuda uzorka izmjeničnim naponom u određenom frekvencijskom području

Djelovanje izmjeničnog napona, $U(t)$, određene frekvencije na sustav elektroda – uzorak uzrokuje struju, $I(t)$, koja je pomaknuta u fazi u odnosu na primijenjen napon, slika 22:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (40)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (41)$$

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 te iznosi nula za idealni otpornik.



Slika 22. Prikaz primijenjenog napona, $U(t)$ i rezultatne struje, $I(t)$, koji se koriste za računanje kompleksne impedancije, Z^* .

Električna impedancija, $Z^*(\omega)$, se prema Ohmovom zakonu definira kao omjer primijenjenog napona i rezultatne struje:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (42)$$

Zbog fazne razlike između napona i struje impedancija je kompleksna veličina:

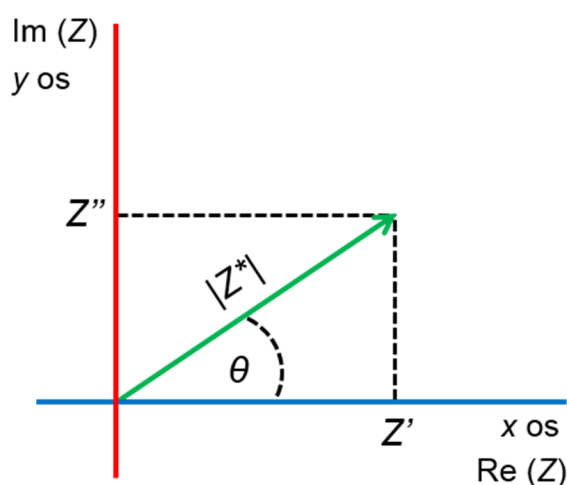
$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp(i\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (43)$$

gdje je $|Z^*(\omega)| = U_0(\omega)/I_0(\omega)$ iznos (modul) impedancije.

Kao što se vidi iz jednadžbe (43) kompleksna impedancija može se izraziti polarnom i pravokutnom formom. Iznos i smjer planarnog vektora Z u desnom pravokutnom koordinatnom sustavu može se izraziti kao vektorska suma okomitih komponenata a i b duž koordinatnih osi, odnosno kompleksnim brojem:

$$Z = a + ib \quad (44)$$

Imaginarna jedinica $i = \sqrt{-1}$ predstavlja rotaciju za $\pi/2$ suprotno od smjera kazaljke na satu u odnosu na x os.



Slika 23. Prikaz impedancije, Z^* , kao planarnog vektora u kompleksnoj ravnini.

Za pretvorbu između pravokutnih i polarnih koordinata impedancije primjenjuje se Eulerova relacija:

$$\exp(i\theta) = \cos \theta + i \sin \theta \quad (45)$$

Prema tome, pravokutne koordinate impedancije iznose:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z^*| \cos \theta \quad (46)$$

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z^*| \sin \theta \quad (47)$$

gdje je: $\operatorname{Re}(Z) \equiv Z'$ realna komponenta, $\operatorname{Im}(Z) \equiv Z''$ imaginarna komponenta, $|Z^*|$ iznos impedancije, i θ fazni kut.

Fazni kut impedancije jednak je:

$$\tan \theta = Z''/Z' \quad (48)$$

dok se iznos impedancije definira kao:

$$|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (49)$$

U standardnom IS mjeri se ovisnost impedancije o frekvenciji u području od mHz do nekoliko MHz.

2.5.4.3. Osnovne funkcije povezane s impedancijom

U impedancijskoj spektroskopiji razlikujemo nekoliko veličina, općenitog naziva imitancije, koje se mogu izvesti iz kompleksne impedancije, Z^* :

- i) Kompleksna električna admitancija, Y^* , definira se kao recipročna kompleksna impedancija, Z^* :

$$Y^* = (Z^*)^{-1} = Y' + iY'' \quad (50)$$

gdje je: Y' realna, a Y'' imaginarna komponenta admitancije. Realna komponenta, Y' , je uobičajeno poznata kao električna vodljivost.

- ii) Kompleksni električni modul, M^* , povezan je s kompleksnom impedancijom, Z^* , preko relacije:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (51)$$

gdje je: M' realna, M'' imaginarna komponenta električnog modula, a $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ kapacitet prazne ćelije u vakuumu s površinom elektroda, S , i razmakom između elektroda, d dok je ε_0 konstanta koja označava dielektričnu permitivnost vakuuma te iznosi $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

- iii) Kompleksna permitivnost, ε^* , se može izraziti kao recipročni kompleksni električni modul, M^* :

$$\varepsilon^* = (M^*)^{-1} = Y^*(i\omega C_0)^{-1} = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (52)$$

gdje je: ε' realna, a ε'' imaginarna komponenta permitivnosti. Realna komponenta, ε' , je poznata još i kao dielektrična konstanta.

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

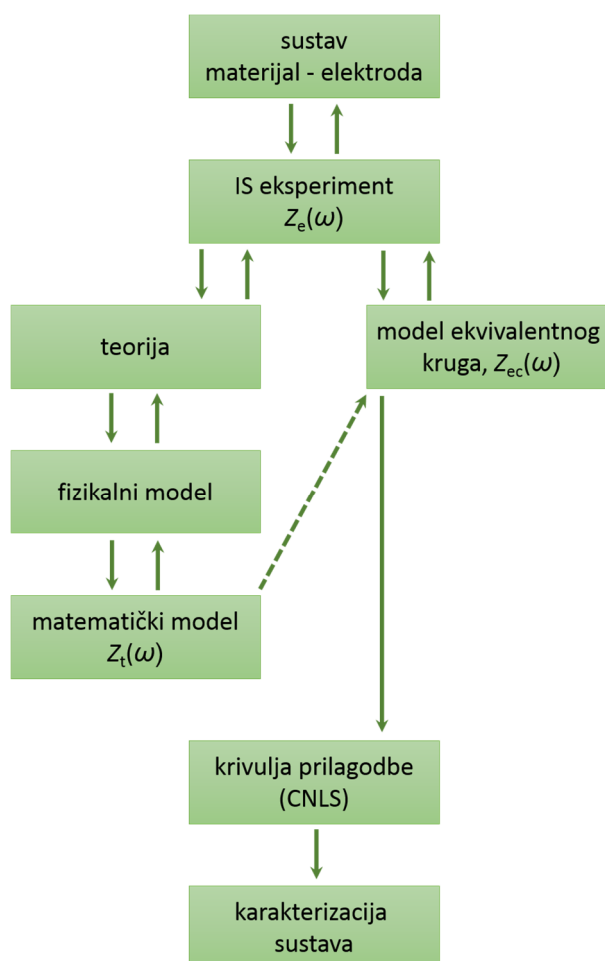
	Z^*	Y^*	M^*	ε^*
Z^*	Z^*	$(Y^*)^{-1}$	$(\mu)^{-1}M^*$	$(\mu\varepsilon^*)^{-1}$
Y^*	$(Z^*)^{-1}$	Y^*	$\mu(M^*)^{-1}$	$\mu\varepsilon^*$
M^*	μZ^*	$\mu(Y^*)^{-1}$	M^*	$(\varepsilon^*)^{-1}$
ε^*	$(\mu Z^*)^{-1}$	$(\mu)^{-1}Y^*$	$(M^*)^{-1}$	ε^*

$\mu = i\omega C_0$

Svaka od četiriju imitancijskih veličina jednostavno se može preračunati u bilo koju od preostalih veličina kako je prikazano u tablici 1. Također, sve su imitancijske veličine jednako važne za istraživanje električnih/dielektričnih svojstava u sustavu elektroda – materijal jer pokazuju različite frekvencijske ovisnosti ovisno o tome koji je proces naglašen u svakoj od njih.

2.5.4.4. Analiza impedancijskog spektra

Na slici 24 shematski je prikazan uobičajeni postupak analize veličina dobivenih impedancijskom spektroskopijom. Eksperimentalno dobivena impedancija, $Z_e(\omega)$, za određeni sustav elektroda – materijal može se analizirati korištenjem matematičkog modela kojim se dobiva teorijska impedancija, $Z_t(\omega)$, ili empirijski, ekvivalentnim krugom koji određuje vrijednost impedancije, $Z_{ec}(\omega)$. Određene veličine impedancije, $Z_t(\omega)$ i $Z_{ec}(\omega)$, mogu se usporediti s ekperimentalno izmjerenom impedancijom, $Z_e(\omega)$. Za matematičku prilagodbu (engl. *fitting*) impedancijskih podataka koristi se kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata (engl. *Complex Nonlinear Least Square Fitting*, CNLS).

Slika 24. Shematski prikaz određivanja svojstva materijala IS-om.⁸²

2.5.4.4.1. Elementi ekvivalentnog kruga

Zbog kompleksnosti matematičkih modela realnih sustava elektroda – materijal analiza impedancijskih spektara najčešće se provodi modeliranjem ekvivalentnim krugom. Pritom je izuzetno važno odabrati ekvivalentni krug koji odgovara fizikalnoj interpretaciji procesa u uzorku jer je moguće da različite kombinacije elemenata daju jednake vrijednosti impedancije ekvivalentnog kruga, $Z_{ec}(\omega)$.

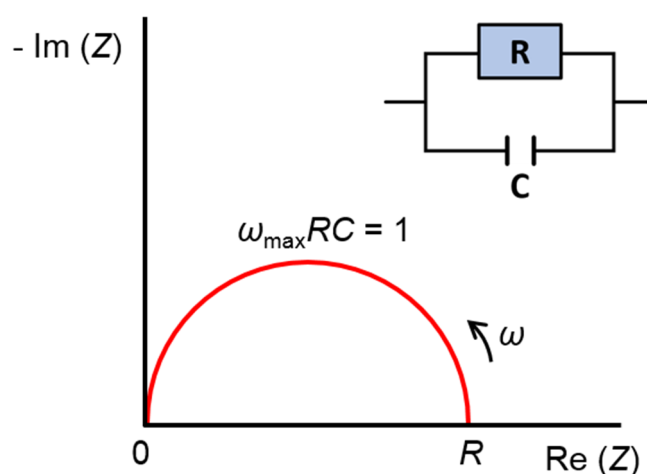
Eksperimentalno dobivena impedancija, $Z_e(\omega)$, približno se određuje se s izračunatom impedancijom ekvivalentnog kruga, $Z_{ec}(\omega)$, koji čine različite kombinacije serijski ili paralelno spojenih električnih elemenata kao što su idealni otpornik, kondenzator, zavojnica ili raspodijeljeni element (engl. *distributed element*). Iz otpora otpornika u ekvivalentnom krugu može se odrediti DC provodnost materijala dok je kapacitet kondenzatora povezan s prostornom

polarizacijom naboja u materijalu. U sljedećim poglavljima detaljno će se objasniti model ekvivalentnog kruga počevši od najjednostavnijeg.

2.5.4.4.2. Jednostavni RC krugovi

Za razumijevanje i tumačenje impedancijskih spektara veoma je bitna fizikalna interpretacija elemenata u odabranom ekvivalentnom krugu. Na oblik impedancijskog spektra utječu različiti čimbenici i procesi koji se odvijaju u sustavu elektroda – materijal pa je česti slučaj da eksperimentalni impedancijski spektri sadrže višestruke polukružnice ili karakteristične „repove“ (engl. *spur*) na niskim frekvencijama. Takvi realni sustavi prikazuju se složenim ekvivalentnim krugovima sastavljenim od različitih kombinacija paralelno ili serijski spojenih elemenata pri čemu se svakom od elementa pripisuje pojedini fizikalni proces.

Najjednostavniji ekvivalentni krug koji se koristi za opis eksperimentalnih rezultata mjerenja impedancijskom spektroskopijom paralelan je spoj otpornika, R , i kondenzatora, C , slika 25.



Slika 25. Prikaz paralelnog RC kruga i odgovarajuće impedancijske kompleksne ravnine.

Paralelan RC krug u kompleksnoj impedancijskoj ravnini odgovara polukružnici s centrom na osi x i nultočkama u ishodištu i u točki koja odgovara vrijednosti otpora, R , slika 25. Maksimum polukružnice odgovara frekvenciji, ω_{\max} , za koju vrijedi $\omega_{\max} = 1/RC = 1/\tau$ gdje je τ karakteristično vrijeme relaksacije.

2.5.4.4.2.1. *Otpor paralelnog RC kruga*

Recipročni ukupni otpor, odnosno u ovom slučaju, ukupna impedancija, Z^* , paralelnog RC kruga jednaka je zbroju recipročnih otpora elementa od kojih se sastoji, odnosno otpornika i kondenzatora:

$$1/Z^* = 1/R + 1/X_c = G + 1/X_c \quad (53)$$

gdje je G električna vodljivost otpornika, a X_c otpor kondenzatora (kapacitancija). Otpor koji kondenzator pruža pri prolasku izmjenične struje iznosi:

$$X_c = (i\omega C)^{-1} \quad (54)$$

gdje je $\omega = 2\pi f$, a C je kapacitet pločastog kondenzatora. Taj se kapacitet definira kao:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 S/d \quad (55)$$

gdje je ε_r relativna permitivnost materijala, ε_0 permitivnost vakuuma, S je površina elektroda, a d razmak između dviju elektroda.

Iz toga slijedi da je recipročna ukupna impedancija, Z^* , odnosno admitancija, Y^* , jednaka:

$$1/Z^* = Y^* = G + i\omega C \quad (56)$$

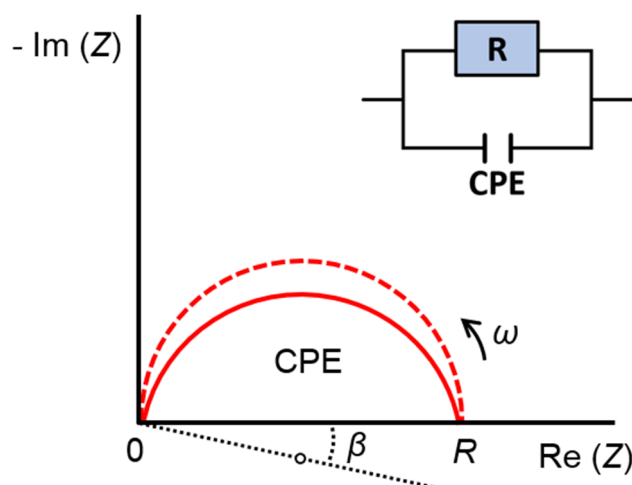
Kompleksna impedancija paralelnog RC kruga, Z^* , može se zatim izraziti kao:

$$Z^* = 1/(G + i\omega C) = G/(G^2 + \omega^2 C^2) - i\omega C/(G^2 + \omega^2 C^2) \quad (57)$$

iz čega proizlazi da je realna komponenta impedancije jednaka $Z'(\omega) = G/(G^2 + \omega^2 C^2)$, dok je imaginarna komponenta impedancije jednaka $Z''(\omega) = \omega C/(G^2 + \omega^2 C^2)$. Budući da $Z''(\omega)$, ima negativnu vrijednost, uobičajeno je impedanciju prikazivati u ravnini $(-Z''(\omega))$ vs. $Z'(\omega)$ pa se samim time impedancija često definira kao $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$.

2.5.4.4.2.2. *Element konstantne faze u paralelnom RC krugu*

U realnim sustavima, eksperimentalni impedancijski spektri najčešće nisu pravilne polukružnice pa se električni odziv materijala ne može približno odrediti idealnim električnim elementima. Zbog nehomogenosti sustava i raspodjele relaksacijskih vremena unutar odziva volumena, u spektru se opaža impedancijska polukružnica sa središtem ispod osi x i pripadajućim kutom otklona, β , slika 26.



Slika 26. Prikaz impedancijske kompleksne ravnine za paralelan krug R–CPE.

Takva polegnuta polukružnica opisuje se paralelnim spojem otpornika, R , i elementa konstantne faze, CPE, (engl. *constant phase element*).⁸³ CPE predstavlja združena svojstva otpornika i kondenzatora, a njegova se empirijska impedancija, Z_{CPE}^* , definira kao:

$$Z_{\text{CPE}}^* = 1/A(i\omega)^\alpha \quad (58)$$

gdje je A konstanta, a empirijska konstanta, $0 \leq \alpha \leq 1$. Za $\alpha = 1$, CPE djeluje kao idealan kondenzator, dok se za $\alpha = 0$ ponaša kao idealan otpornik.

Kada je α približno jednako 1, nema depresije polukružnice, a veličina A odgovara kapacitetu materijala. Međutim, kada je α manje od 1, kapacitet, C , može se izračunati prema jednadžbi:⁸⁴

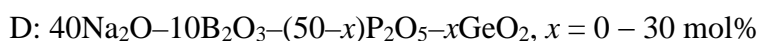
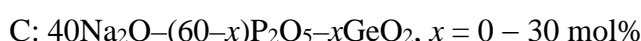
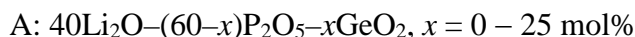
$$C = A(\omega_{\text{max}})^{\alpha-1} \quad (59)$$

gdje su A i α veličine elementa konstantne faze, a ω_{max} frekvencija maksimuma impedancijske polukružnice, slika 26.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava stakala

Učinak miješanih staklotvoraca istraživani je kod četiri serije stakala s različitim omjerima staklotvoraca i konstantnim udjelom alkalijskih oksida, Li_2O i Na_2O :



Sva su stakla pripravljena klasičnom metodom hlađenja taline. Početne tvari $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, (H_3BO_3) , H_3PO_4 i GeO_2 analitičke čistoće pomiješane su u homogenu smjesu u platinskoj posudici. Smjese su zagrijavane 2 h na 600 °C, kako bi se uklonila voda i ostali plinoviti nusprodukti (CO_2), a zatim taljene 30 min na $1100 - 1200$ °C (ovisno o sastavu). Talina je potom izlivena u prethodno zagrijani grafitni kalup kako bi se formiralo staklo u obliku pločice. Dobivena su stakla napuššana 30 min na temperaturi ispod staklišta i potom polako ohlađena do sobne temperature. Amorfnošću dobivenih stakala potvrđena je rentgenskom difrakcijom u prahu, a sastav istraživanih stakala prikazan je u tablicama 2 i 3. Stakla s većim udjelima GeO_2 od ovih istraživanih u disertaciji (litijeve serije: $x > 25$ mol%, natrijeve serije: $x > 30$ mol%) spontano kristaliziraju tijekom pripreme i nisu dio ovog istraživanja.

Tablica 2. Sastav stakala za serije A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

Staklo	Sastav stakla (mol%)			
	Li_2O	B_2O_3	P_2O_5	GeO_2
Serijska A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiPGe-0	40	-	60	0
LiPGe-5	40	-	55	5
LiPGe-10	40	-	50	10
LiPGe-15	40	-	45	15
LiPGe-20	40	-	40	20
LiPGe-25	40	-	35	25

Staklo	Sastav stakla (mol%)			
	Li ₂ O	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	GeO ₂
Seriya B: 40Li₂O–10B₂O₃–(50–x)P₂O₅–xGeO₂				
LiBPGe-0	40	10	50	0
LiBPGe-5	40	10	45	5
LiBPGe-10	40	10	40	10
LiBPGe-15	40	10	35	15
LiBPGe-20	40	10	30	20
LiBPGe-25	40	10	25	25

Tablica 3. Sastav stakala za serije C: 40Na₂O–(60–x)P₂O₅–xGeO₂ i D: 40Na₂O–10B₂O₃–(50–x)P₂O₅–xGeO₂

Staklo	Sastav stakla (mol%)			
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	GeO ₂
Seriya C: 40Na₂O–(60–x)P₂O₅–xGeO₂				
NaPGe-0	40	-	60	0
NaPGe-5	40	-	55	5
NaPGe-10	40	-	50	10
NaPGe-15	40	-	45	15
NaPGe-20	40	-	40	20
NaPGe-25	40	-	35	25
NaPGe-30	40	-	30	30
Seriya D: 40Na₂O–10B₂O₃–(50–x)P₂O₅–xGeO₂				
NaBPGe-5	40	10	45	5
NaBPGe-10	40	10	40	10
NaBPGe-15	40	10	35	15
NaBPGe-20	40	10	30	20
NaBPGe-25	40	10	25	25
NaBPGe-30	40	10	20	30

3.2. Određivanje gustoće i molarnog volumena

Gustoća stakala, ρ , određena je Arhimedovom metodom koristeći toluen kao tekućinu. Molarni volumen, V_M , izračunat je prema relaciji:

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (60)$$

gdje je M prosječna molarna masa stakla sastava $a\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-b\text{P}_2\text{O}_5-c\text{GeO}_2$ uz uvjet $a + b + c = 1$ za ternarne serije stakala, odnosno za kvaterne serije stakala $a\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-b\text{B}_2\text{O}_3-c\text{P}_2\text{O}_5-d\text{GeO}_2$ uz uvjet $a + b + c + d = 1$.

3.3. Termička analiza

Termička su svojstva stakala istraživana metodom *diferencijske pretražne kalorimetrije (DSC)* pomoću DTA 404 PC (NETZSCH). Mjerenja su sprovedena na praškastim uzorcima (100 mg) s prosječnom veličinom čestica $\sim 10 \mu\text{m}$ pri brzini grijanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u otvorenoj platinskoj posudici u atmosferi protočnog N_2 . Iz DSC krivulja određena su staklišta, T_g (sredina promjene toplinskog kapaciteta, c_p , u području staklastog prijelaza) i temperature kristalizacije T_c (početak prvog kristalizacijskog signala).

3.4. Strukturna analiza

3.4.1. Ramanova spektroskopija

Ramanovi spektri snimljeni su koristeći Horiba-Jobin Yvon LaBRam HR spektrometar na pločicama istraživanih stakala pri sobnoj temperaturi. Kao izvor zračenja za pobudu uzoraka korišten je Nd:YAG laser koji je emitirao zračenje valne duljine 532 nm i snage 15 mW. Spektri su snimani u području $1400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ uz razlučivanje $1,5 \text{ cm}^{-1}$ dok je ukupno integracijsko vrijeme bilo 50 s.

3.4.2. MAS NMR

^{31}P MAS NMR spektri snimljeni su BRUKER Avance spektrometrom u magnetskom polju 9,4 T i frekvenciji 162,9 MHz (serija A). Mjerenja su provedena u cjevčicama promjera 4 mm pri čemu je frekvencija vrtnje (ν_{rot}) bila 12,5 kHz s vremenom trajanja pulsa 2,5 μs . Primijenjeno je 16 snimaka uz relaksacijsko vrijeme odgode od 120 s.

^{31}P i ^{11}B MAS NMR spektri snimljeni su BRUKER Avance spektrometrom na frekvencijama 324,0 i 256,8 MHz u magnetskom polju 18,8 T (serija B). Za mjerenja je

korištena 3,2 mm $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ proba dok je frekvencija vrtnje iznosila, $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz. 1D ^{31}P MAS NMR spektri su snimljeni s vremenom trajanja pulsa 2,5 μs . Primijenjeno je 48 – 96 snimaka uz relaksacijsko vrijeme odgode od 180 s. 1D ^{11}B MAS NMR spektri su snimljeni uz trajanje pulsa od 1 μs , 2048 snimaka i $rd = 2$ s.

Povezanost fosfatnih i boratnih jedinica istraživana je koristeći 2D $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ D-HMQC (engl. *dipolar heteronuclear multiple-quantum coherence*) NMR sekvence.⁸⁵ Ova tehnika omogućava praćenje nastajanja miješanih P–O–B veza. Selektivna spinska jeka ^{11}B $\pi/2$ - τ - π - τ , snimljena je s π pulsom u trajanju od 18 μs i modulirana s dva $\pi/2$ pulsa u trajanju od 4 μs koji su primjenjeni na ^{31}P . Heteronuklearna dipolna inerakcija refokusirana je primjenom SR4^2_1 pulsog slijeda duljine 1 ms u ^{31}P dimenziji. 1024 (t_2) \times 22 (t_1) akvizicijskih točaka snimljeno je u uvjetima rotor-sinkroniziranim uvjetima ($\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz) s 256 – 512 snimaka i $rd = 2$ s.

2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ mape snimljene su koristeći DQ-SQ (engl. *double-quantum/single-quantum*) NMR sekvence dizajnirane posebno za kvadrupolarne jezgre.⁸⁶ Primjena $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ DQ-SQ tehnike rezultira 2D spektrima u kojima su vidljivi korelacijski signali prostorno bliskih parova jezgara, au ovom je doktoratu korištena za istraživanje nastajanja i prirode B–O–B veza. U rotor-sinkroniziranim uvjetima, 2048 (t_2) \times 70 (t_1) akvizicijskih točaka snimljeno je pri $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz, a heteronuklearna dipolna inerakcija refokusirana je tijekom 200 μs korištenjem BR2^1_2 pulsog slijeda sastavljenog od dva R2^2_1 pulsna slijeda i dva R2^2_{-1} pulsna slijeda. Svaki od t_1 koraka dobiven je pomoću 256 snimaka i $rd = 2$ s.

^{23}Na , ^{31}P i ^{11}B MAS NMR spektri snimljeni su BRUKER Avance spektrometrom na frekvencijama 211,7, 323,9 i 256,8 MHz u magnetskom polju 18,8 T (serije C i D). Za mjerenja je korištena 3,2 mm proba dok je frekvencija vrtnje iznosila, $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz.

^{23}Na MAS NMR spektri su snimljeni uz trajanje pulsa od 0,5 μs , 1024 snimaka i $rd = 2$ s. 1D ^{31}P MAS NMR spektri su snimljeni s vremenom trajanja pulsa 1,8 μs . Primijenjeno je 32 snimaka uz relaksacijsko vrijeme odgode od 300 s. 1D ^{11}B MAS NMR spektri su snimljeni uz trajanje pulsa od 1 μs , 2048 snimaka i $rd = 3$ s.

2D $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ D-HMQC NMR eksperimenti izvedeni su s $\pi/2$ pulsevima trajanja 10 μs za ^{11}B odnosno 3,6 μs za ^{31}P . 2048 \times 30 akvizicijskih točaka snimljeno je u uvjetima rotor-sinkroniziranim uvjetima s 256 snimaka i $rd = 2$ s. Heteronuklearno dipolno međudjelovanje refokusirano je primjenom SR4^2_1 pulsog slijeda duljine 500 μs u ^{31}P dimenziji.

$^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ korelacije istraživane su pomoću DQ–SQ NMR slijeda. 8192×100 akvizicijskih točaka snimljeno je s π pulsevima duljine $10 \mu\text{s}$, 128 snimaka i $\text{rd} = 4$ s. Heteronuklearno dipolno međudjelovanje refokusirano je primjenom $800 \mu\text{s}$ $\text{BR}2\frac{1}{2}$ pulsnog slijeda.

Zbog nepovoljnih NMR veličina ^{73}Ge izotopa germanija ($I = 9/2$, niske rezonantne frekvencije $1,48 \text{ MHz/T}$, niski udio u prirodnom elementu od $7,7 \%$), u ovom istraživanju nisu snimani ^{73}Ge NMR eksperimenti.

^{23}Na , ^{11}B i ^{31}P kemijski pomaci određeni su u odnosu na linije za NaCl na 0 ppm , NaBH_4 na $-42,06 \text{ ppm}$ i H_3PO_4 na 0 ppm . Dekompozicija svih NMR spektara napravljena je pomoću programa Dmfit⁸⁷.

3.5. Impedancijska spektroskopija

Za električna mjerenja korištene su ispolirane pločice stakala promjera $\sim 10 \text{ mm}$ i debljine $\sim 1 \text{ mm}$ na čije su obje strane nanese zlatne elektrode promjera 7 mm pomoću Sputter Coater SC7620. Pločice su bile pohranjene u eksikator do početka mjerenja.

Realna i imaginarna komponenta kompleksne impedancije mjerena je impedancijskim analizatorom (Novocontrol Alpha – AN dielektrični spektrometar) u širokom frekvencijskom ($0,01 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$) i u temperaturnom području ($183 - 513 \text{ K}$).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizička i termička svojstva

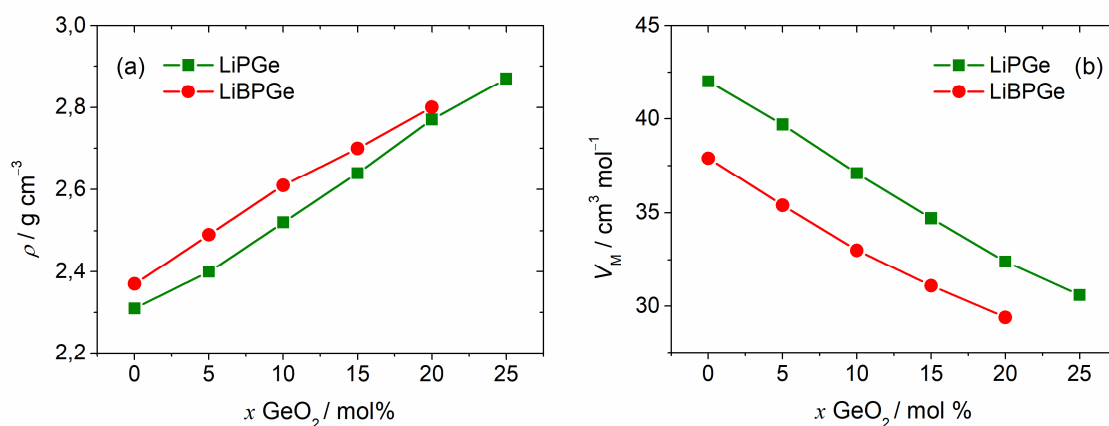
4.1.1. Fizička i termička svojstva – litijeve serije

Vrijednosti gustoće, ρ , i molarnog volumena, V_M , stakala iz serija A i B nalaze se u tablici 4 dok su njihove ovisnosti o dodanom udjelu GeO_2 prikazane na slici 27.

Tablica 4. Vrijednosti gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M i staklišta, T_g , za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

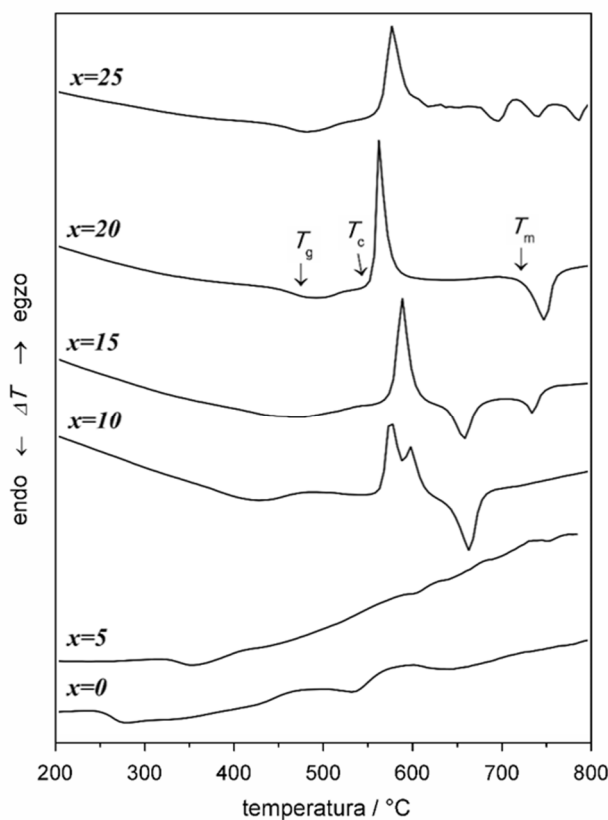
Staklo	ρ (g cm^{-3})	V_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)
Seriya A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$			
LiPGe-0	2,31	42,0	263
LiPGe-5	2,40	39,7	340
LiPGe-10	2,52	37,1	396
LiPGe-15	2,64	34,7	428
LiPGe-20	2,77	32,4	467
LiPGe-25	2,87	30,6	465
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$			
LiPBGe-0	2,37	37,9	367
LiPBGe-5	2,49	35,4	397
LiPBGe-10	2,61	33,0	433
LiPBGe-15	2,70	31,1	445
LiPBGe-20	2,80	29,4	449
LiPBGe-25	-	-	-

U LiPGe i LiPBGe serijama stakala, gustoća raste kako se povećava udio dodanog GeO_2 , odnosno smanjuje udio P_2O_5 , dok se s druge strane, vrijednost molarnog volumena smanjuje dodatkom GeO_2 u obje serije stakala.



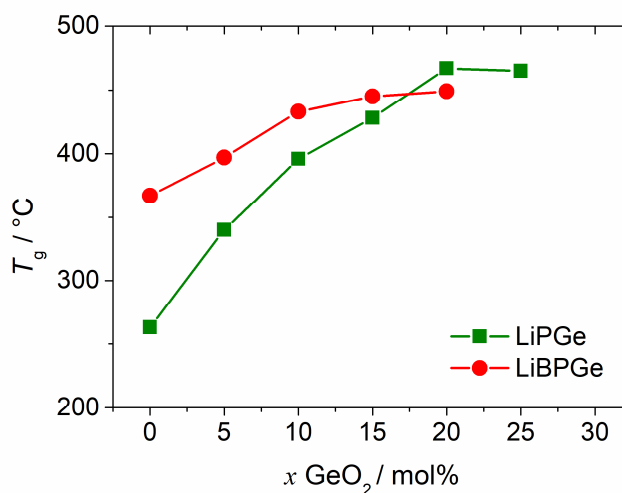
Slika 27. Ovisnost gustoće, ρ , (a) i molarnog volumena, V_M , (b) o udjelu dodanog GeO₂ za stakla iz serija A: 40Li₂O–(60– x)P₂O₅– x GeO₂ i B: 40Li₂O–10B₂O₃–(50– x)P₂O₅– x GeO₂.

Za određivanje termičkih svojstava istraživanih stakala korištena je metoda DSC. Slika 28 prikazuje DSC krivulje snimljene za stakla iz serije A kao tipične krivulje za sve istraživane serije stakala. Na slici su strelicama označeni termičke veličine stakala; staklište, T_g , temperatura kristalizacije, T_c , i temperatura taljenja (talište), T_m .



Slika 28. DSC krivulje za stakla iz serije A: 40Li₂O–(60– x)P₂O₅– x GeO₂.

Vrijednosti staklišta, T_g , za sva istraživana stakla iz serija A i B nalaze se u tablici 4. dok su krivulje ovisnosti T_g o udjelu GeO_2 prikazane na slici 29.



Slika 29. Ovisnost T_g o udjelu GeO_2 za serije A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Iz slike 29 vidi se kontinuirani rast T_g s porastom udjela GeO_2 do $x = 20 \text{ mol}\%$ za ternarnu LiPGe seriju stakala, odnosno $x = 15 \text{ mol}\%$ za kvaternu LiBPGe seriju stakala. Nakon toga, T_g postiže konstantnu vrijednost. Početni je porast vrijednosti T_g očekivani jer se u staklenoj mreži slabije P–O–P veze ($D_{298}^0(\text{O–P}) \approx 599 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹ zamjenjuju jačim P–O–Ge vezama ($D_{298}^0(\text{O–Ge}) \approx 659 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁸⁸

¹ Energija veze, D_{298}^0 , definirana je kao promjena standardne entalpije u reakciji disocijacije, tj. kidanja veze na 298 K.

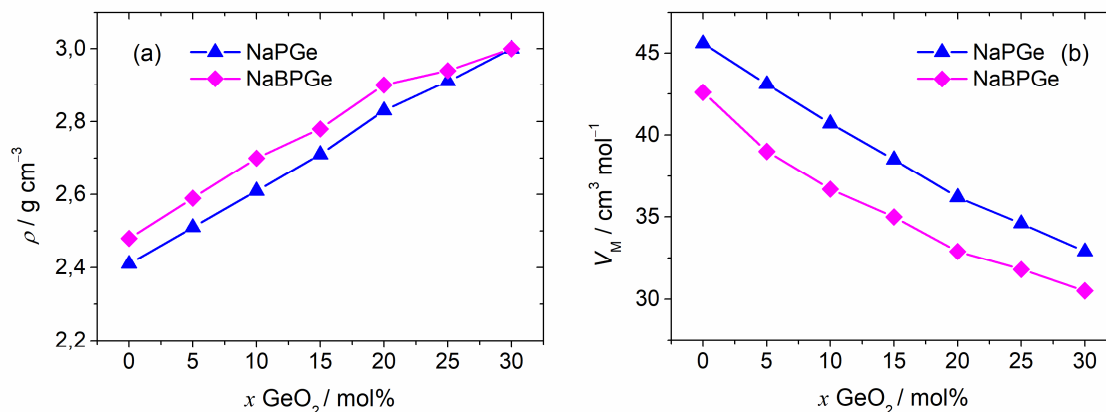
4.1.2. Fizička i termička svojstva – natrijeve serije

Vrijednosti gustoće, ρ , i molarnog volumena, V_M , stakala iz serija C i D nalaze se u tablici 5 dok su njihove ovisnosti o dodanom udjelu GeO_2 prikazane na slici 30.

Tablica 5. Vrijednosti gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M i staklišta, T_g , za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

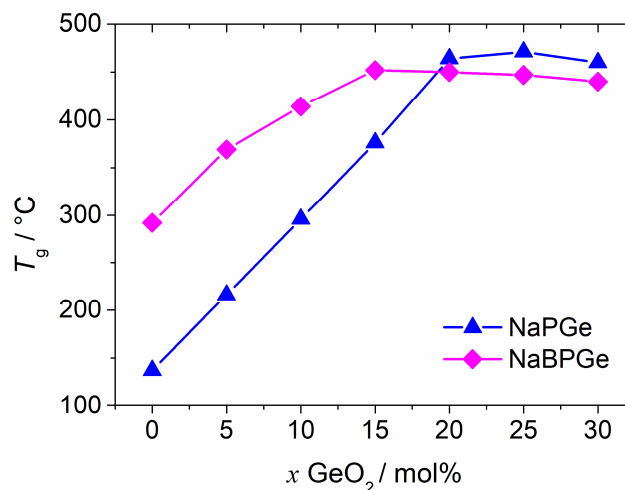
Staklo	ρ (g cm^{-3})	V_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)
Seriya C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$			
NaPGe-0	2,41	45,6	137
NaPGe-5	2,51	43,1	216
NaPGe-10	2,61	40,7	296
NaPGe-15	2,71	38,5	376
NaPGe-20	2,83	36,2	464
NaPGe-25	2,91	34,6	471
NaPGe-30	3,00	32,9	460
Seriya D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$			
NaPBGe-5	2,59	39,0	369
NaPBGe-10	2,70	36,7	414
NaPBGe-15	2,78	35,0	452
NaPBGe-20	2,90	32,9	450
NaPBGe-25	2,94	31,8	447
NaPBGe-30	3,00	30,5	440

Slično kao kod litijevih serija stakala, kod stakala iz natrijevih NaPGe i NaBGe serija vrijednosti gustoće rastu, dok vrijednosti molarnog volumena padaju povećanjem udjela GeO_2 u staklima iz pojedine serije.



Slika 30. Ovisnost gustoće, ρ , (a) i molarnog volumena, V_M , (b) o udjelu dodanog GeO_2 za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Ovisnost staklišta, T_g o udjelu GeO_2 u staklima iz serija C i D prikazana je na slici 31. Opažen je linearni rast T_g s porastom udjela GeO_2 do $x = 20$ mol% kod ternarne NaPGe serije odnosno do $x = 15$ mol% za kvaternu NaBPGe seriju stakala. Pri višim udjelima GeO_2 vrijednost T_g lagano opada daljnjim dodatkom GeO_2 . Sličan je trend primijećen u ternarnoj litijevoj seriji stakala.



Slika 31. Ovisnosti T_g o udjelu GeO_2 za serije C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

4.2. Strukturna svojstva

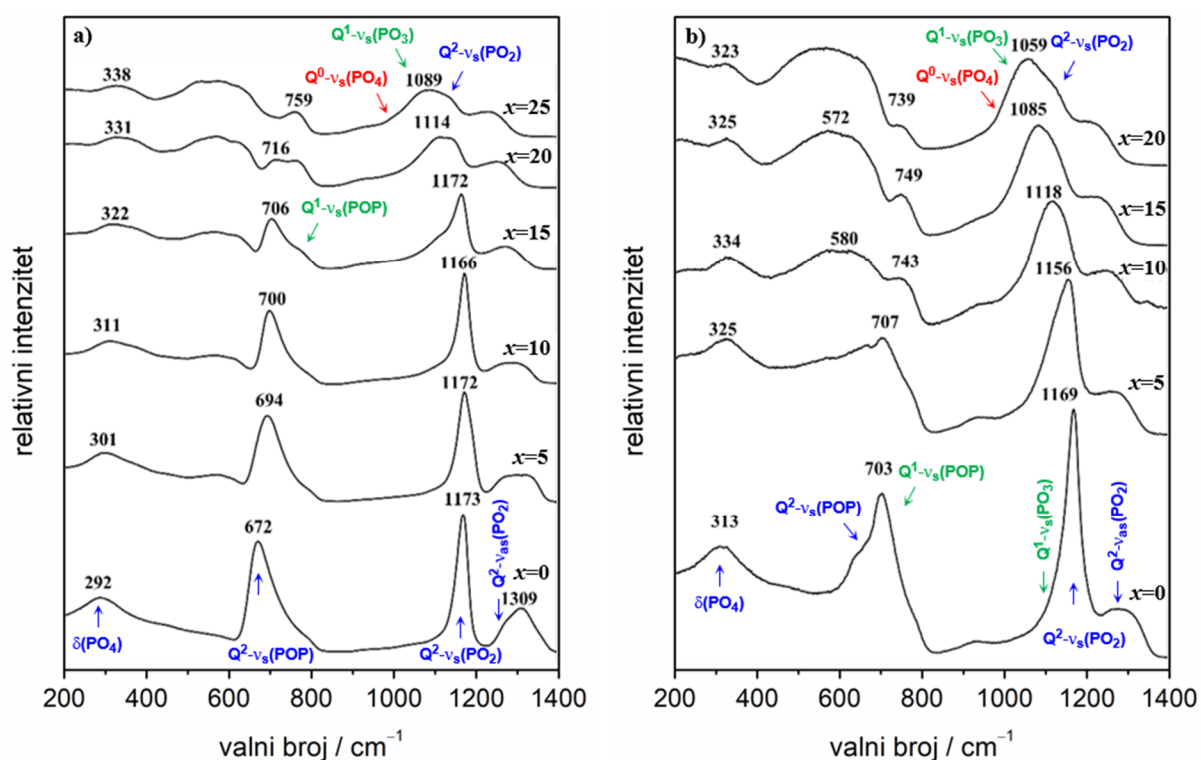
4.2.1. Ramanova spektroskopija

4.2.1.1. Ramanova spektroskopija – litijeve serije

Strukturna svojstva stakala iz LiPGe i LiBPGe serija istraživana su Ramanovom spektroskopijom kako bi se razjasnile promjene u struktornoj mreži uzrokovane zamjenom P_2O_5 s GeO_2 . Iz Ramanovih su spektara određene strukturne jedinice staklotvoraca u skladu s literaturnim podacima.^{18,65,89–92}

Općenito, vibracije istezanja i savijanja funkcionalnih skupina u Ramanovim spektrima fosfatnih stakala mogu se razvrstati u tri područja. U području visokih valnih brojeva, 1000 – 1400 cm^{-1} , nalaze se vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja $P-O^-$ veza, u srednjem frekvencijskom području, 600 – 800 cm^{-1} , vibracije su istezanja $P-O-P$ veza, dok vrpce na niskim valnim brojevima, 300 – 350 cm^{-1} , odgovaraju vibracijama savijanja $O-P-O$ veza.

Na slici 32. prikazani su Ramanovi spektri litijeve serija stakala, A i B, a položaji vrpce te odgovarajuće vibracije pripisane pojedinim vrcama prikazani su u tablici 6.



Slika 32. Ramanovi spektri za stakla iz serija A: $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$ (a) i B: $40Li_2O-10B_2O_3-(50-x)P_2O_5-xGeO_2$ (b).

U Ramanovom spektru početnog binarnog stakla iz serije A, LiPGe-0, koje ne sadrži GeO_2 , prevladavaju vrpce tipične za metatafosfatne jedinice. Izračunati O/P omjer za to staklo iznosi 2,83 što prema literaturi odgovara području između ultrafosfata i metafosfata. Vrpce na $\approx 1280 \text{ cm}^{-1}$ i 1173 cm^{-1} odgovaraju asimetričnim i simetričnim istezanjima P-O^- veza u metafosfatnim (Q^2) jedinicama dok se vrpca na 672 cm^{-1} pripisuje simetričnim istezanjima P-O-P veza u Q^2 jedinicama. Postepenim uvođenjem GeO_2 u fosfatnu mrežu, u spektrima stakala LiPGe-5 i LiPGe-10 ne dolazi do većih promjena, prevladavaju vrpce koje odgovaraju metafosfatnim jedinicama. Veće promjene vidljive su u spektru za LiPGe-15 staklo, gdje se uz metafosfatne vrpce, pojavljuju i dvije nove vrpce slabijeg intenziteta na $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ i $\approx 750 \text{ cm}^{-1}$ koje pripisujemo simetričnim istezanjima P-O^- i P-O-P veza u pirofosfatnim (Q^1) jedinicama. Te su nove vrpce znak da dodatak GeO_2 uzrokuje pucanje dugih metafosfatnih lanaca u staklenoj mreži. Povećanjem udjela GeO_2 , u LiPGe-20 i LiPGe-25 staklima, depolimerizacija napreduje što se vidi iz povećanja intenziteta vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja veza u Q^1 jedinicama. U spektru LiPGe-25 stakla, javlja se dodatna vrpca na $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ koja odgovara simetričnim istezanjima P-O^- veza u ortofosfatnim (Q^0) jedinicama potvrđujući napredovanje depolimerizacije fosfatne mreže.

Kod svih stakala koja sadrže GeO_2 u području $500 - 650 \text{ cm}^{-1}$ pojavljuje se široki maksimum koji odgovara istezanjima germanatnih strukturnih jedinica no zbog slabe razlučivosti i preklapanja vrpce teško ga je analizirati i pripisati vrpce istezanju određenih veza. Široki maksimum raste povećanjem udjela GeO_2 što ukazuje na ugrađivanje germanatnih jedinica u fosfatnu staklenu mrežu. Međutim, zbog slabe razlučivosti vrpce u ovom području i manjkavosti literaturnih podataka teško je odrediti koordinacijske poliedre germanija.

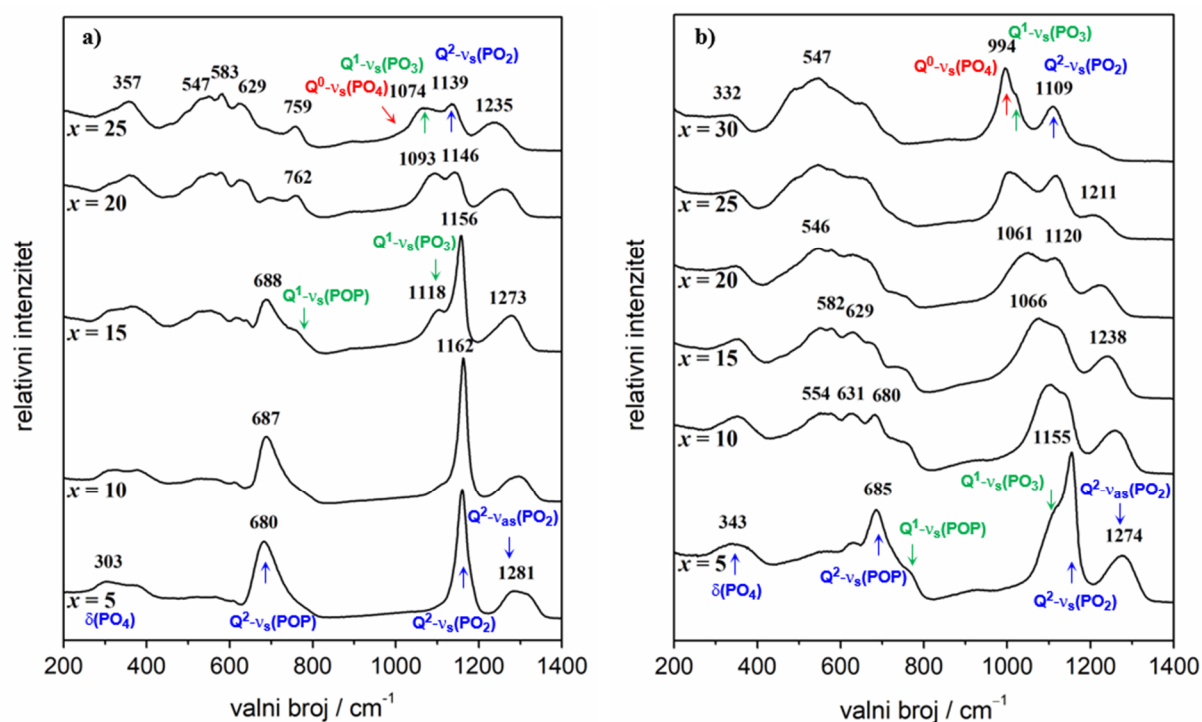
Tablica 6. Položaji vrpce iz Ramanovih spektara za serije A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ za područje valnih brojeva $1400 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

Vrpca	O/P	P=O	Q^2 $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$	Q^2 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$	Q^1 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$	Q^0 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$	Q^1 $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$	Q^2 $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$
Seriya A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$								
LiPGe-0	2,83	1309	≈ 1280	1173	-	-	-	672
LiPGe-5	2,95	1309	≈ 1280	1172	-	-	-	694
LiPGe-10	3,10	-	≈ 1280	1172	-	-	-	700
LiPGe-15	3,28	-	≈ 1280	1166	≈ 1100	-	≈ 750	706
LiPGe-20	3,50	-	≈ 1260	≈ 1160	1114	-	≈ 750	716
LiPGe-25	3,79	-	≈ 1260	≈ 1160	1089	≈ 1000	759	-
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$								
LiBPGe-0	3,20	-	≈ 1280	1169	≈ 1100	-	703	≈ 650
LiBPGe-5	3,39	-	≈ 1280	1156	≈ 1100	-	707	≈ 650
LiBPGe-10	3,63	-	≈ 1280	≈ 1150	1118	-	743	≈ 650
LiBPGe-15	3,93	-	≈ 1260	≈ 1150	1085	≈ 1000	749	≈ 650
LiBPGe-20	4,33	-	≈ 1260	≈ 1150	1059	≈ 1000	739	≈ 650

Na slici 32(b) prikazani su Ramanovi spektri stakala iz serije B, $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$, koja sadrži 10 mol% B_2O_3 . Usporedimo li spektre početnih stakala iz serija A i B, LiPGe-0 i LiBPGe-0, koja ne sadrže GeO_2 , možemo primijetiti da prisutnost B_2O_3 uzrokuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže. Naime, u spektru LiBPGe-0 stakla, uz prevladavajuće metafosfatne vrpce primjećuju se i vrpce koje odgovaraju pirofosfatima na $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ i $\approx 703 \text{ cm}^{-1}$. Omjer O/P za staklo LiBPGe-0 iznosi 3,20 što odgovara području između meta- i pirofosfatnih jedinica. Postepeni dodatak GeO_2 u kvaternoj LiBPGe seriji dodatno pospešuje skraćivanje fosfatnih lanaca pa su tako vrpce koje odgovaraju istežanjima veza u pirofosfatnim jedinicama jačeg intenziteta nego odgovarajuće vrpce u spektrima stakala iz ternarne LiPGe serije. Zbog niskog udjela B_2O_3 kao i preklapanja područja u kojem se javljaju boratne vrpce s područjem prevladavajućih fosfatnih vrpce boratne jedinice u Ramanovim spektrima istraživanih stakala nisu određene.

4.2.1.2. Ramanova spektroskopija – natrijeve serije

Istraživanja Ramanovom spektroskopijom sprovedena su i na staklima iz C i D serija. Slika 33(a) prikazuje razvoj Ramanovih spektara za stakla iz ternarne serije C, $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Za detaljnije određivanje položaja pojedinih vrpce te razdvajanje vrpce koji se preklapaju, napravljena je dekonvolucija Ramanovih spektara. Zbog bolje preglednosti velikog broja vrpce, rezultat dekonvolucije za odabrana stakla iz NaPGe i NaBPGe serija prikazan je za dva frekvencijska područja: $650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ u kojem prevladavaju vibracije fosfatnih skupina, slika 34, i $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ u kojem se javljaju vibracije germanatnih jedinica, slika 35. Određeni položaji vrpce i oznake vibracija pripisane pojedinim vrpceama za sva stakla iz natrijevih serija, C i D navedene su u tablici 7.



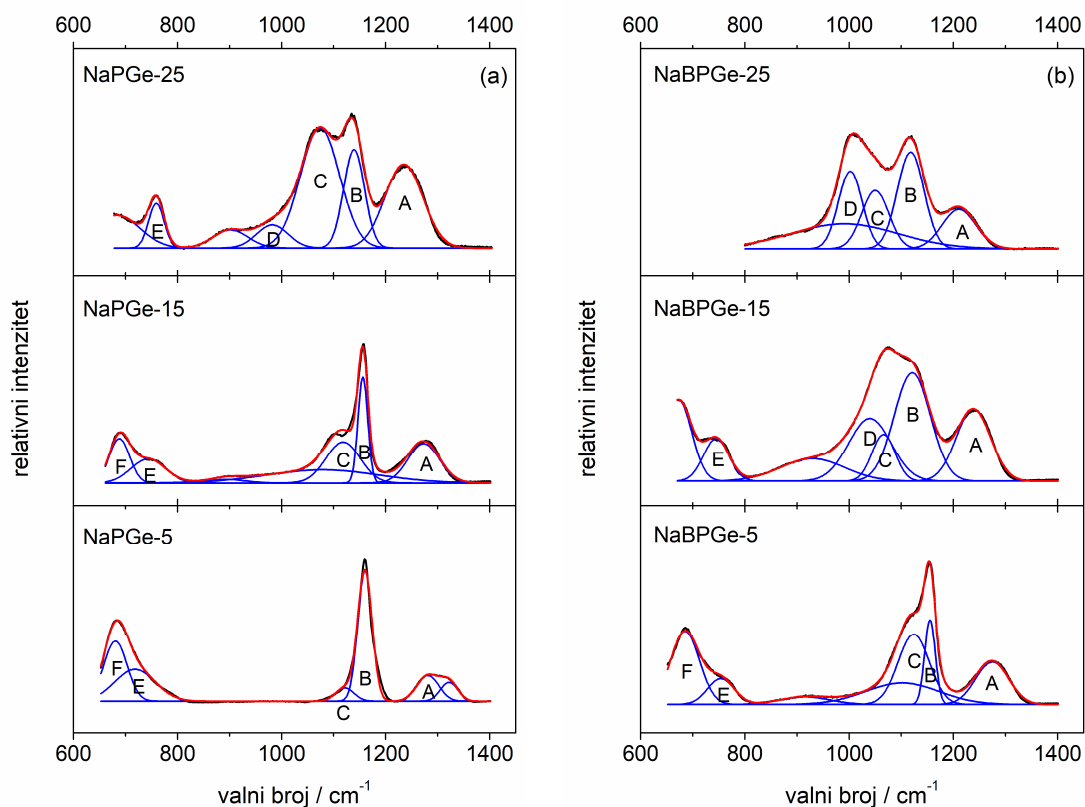
Slika 33. Ramanovi spektri za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

Slično kao i kod LiPGe-5 stakala, u spektru stakla NaPGe-5 prevladavaju vrpce tipične za metatafosfatna stakla. Vrpce na 1281 cm^{-1} (A) i 1160 cm^{-1} (B) odgovaraju asimetričnim i simetričnim istežanjima P–O⁻ veza u metafosfatnim (Q^2) jedinicama dok se vrpca na 680 cm^{-1} (F) pripisuje simetričnim istežanjima P–O–P veza u Q^2 jedinicama. Vrpce koje pripadaju istežanjima u metafosfatnim jedinicama prevladavaju i u spektrima stakala NaPGe-10 i NaPGe-

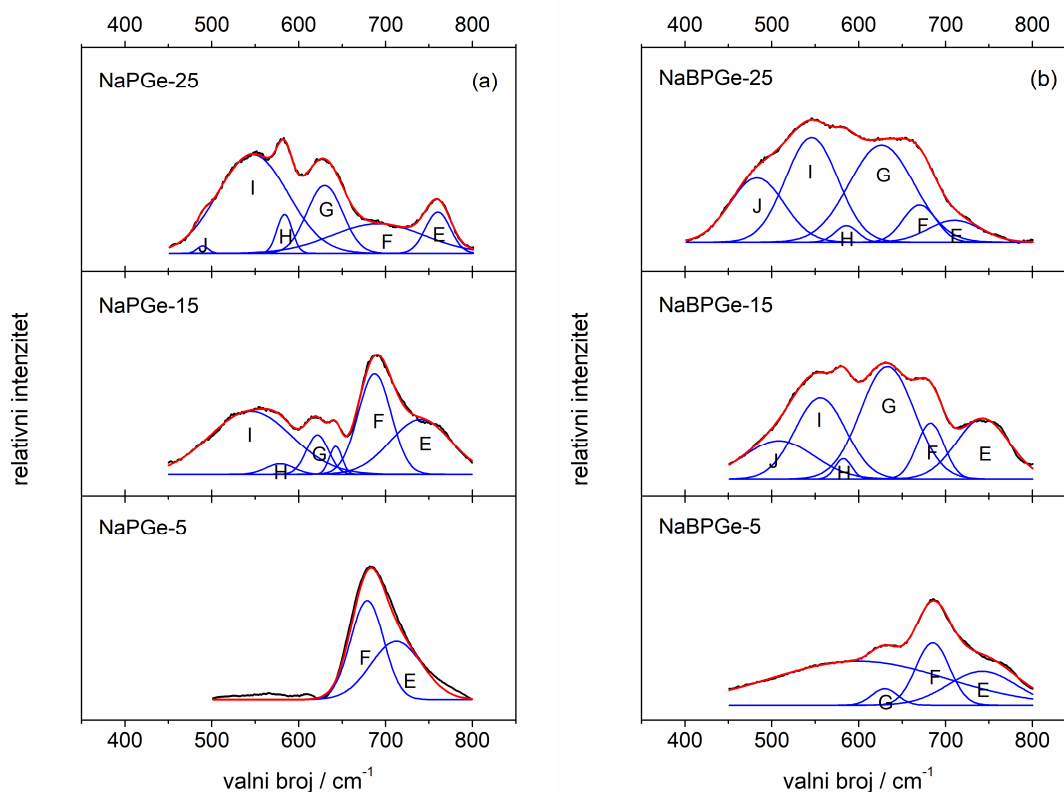
15, međutim u spektru NaPGe-15 javljaju se vrpce na 1118 cm^{-1} (C) i 743 cm^{-1} (E) koje odgovaraju simetričnim istezanjima P–O⁻ i P–O–P veza u pirofosfatnim (Q^1) jedinicama. Pojava tih vrpca ukazuje na depolimerizaciju fosfatne mreže zbog ugradnje GeO₂ u fosfatnu mrežu. S povećanjem udjela dodanog GeO₂, vrpce koje odgovaraju istezanjima u pirofosfatnim jedinicama postaju sve naglašenije te se njihovi intenziteti izjednačuju s intenzitetima Q^2 vrpca u spektrima NaPGe-20 i NaPGe-25 (slika 34(a)) potvrđujući da dodatak GeO₂ sukcesivno depolimeriza fosfatnu mrežu.

U području $650 - 500\text{ cm}^{-1}$ široka vrpca koja odgovara istezanjima germanatnih strukturnih jedinica raste povećanjem udjela GeO₂ zbog ugrađivanja germanata u fosfatnu staklenu mrežu (slika 35(a)). Vrpce u tom području teško je pripisati određenim vibracijama zbog njihovog preklapanja s vrpcama koje odgovaraju vibracijama istezanja i fosfatnih i boratnih jedinica. Štoviše, u prethodnim istraživanjima germanatnih sustava nekoliko je različitih interpretacija vrpca u ovom području. Neki autori pripisuju vrpce na $\approx 425\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 525\text{ cm}^{-1}$ u kalijevim i natrijevim germanofosfatnim staklima vibracijama istezanja veza u tro- i četveročlanim GeO₄ prstenima dok se vrpca na $\approx 570\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ pripisuje savijanju Ge–O–Ge veza zbog napreznja prstena.^{65,67,69}

S druge strane, istraživanja alkalijskih germanofosfatnih stakala pokazala su da u staklima s niskim udjelima GeO₂, koordinacija germanata može biti tetraedarska GeO₄ i oktaedarska GeO₆, uz mogućnost postojanja i GeO₅ jedinica.⁶⁵ Međutim, podaci iz literature koji se odnose na položaj vrpca koja odgovara simetričnom istezanju Ge–O–Ge veza u GeO₆ oktaedrima u binarnim germanatnim staklima su proturječni. S obzirom da se u Ramanovom spektru rutilnog GeO₂ intenzivna vrpca pojavljuje na 713 cm^{-1} , neki autori vrpcu na $\approx 670\text{ cm}^{-1}$ u germanatnim staklima pripisuju istezanju veza u GeO₆ oktaedrima,⁶⁵ dok prema drugim autorima ovom istezanju Ge–O–Ge veza u oktaedru pripada vrpca koja se nalazi na puno nižem valnom broju $\approx 600\text{ cm}^{-1}$.^{91,92} Iz toga proizlazi da je teško zaključivati o koordinaciji germanija u germanatnim staklima na temelju Ramanovih spektara.



Slika 34. Dekonvolucija fosfatnog dijela Ramanovih spektara za odabrane uzorke iz serija C: NaPGe-5, NaPGe-15 i NaPGe-25 (a) i serije D: NaBPGe-5, NaBPGe-15 i NaBPGe-25 (b). Eksperimentalna krivulja označena je crnom linijom, plavim linijama su označene pojedinačne vrpce određene dekonvolucijom eksperimentalnih podataka dok crvena krivulja predstavlja ukupni zbroj Gaussovih krivulja.



Slika 35. Dekonvolucija Ramanovih spektara u području valnih brojeva 500 – 800 cm^{-1} za odabrane uzorke iz serija C (a) i D (b). Eksperimentalna krivulja označena je crnom linijom, plavim linijama su označene pojedinačne vrpce određene dekonvolucijom eksperimentalnih podataka dok crvena krivulja predstavlja ukupni zbroj Gaussovih krivulja.

S druge strane, analiza Ramanovih spektara za stakla iz NaBPGe serije, pokazuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže u usporedbi s staklima iz NaPGe serije. Slično kao i kod prethodno analiziranih litijevih serija stakala razlog je prisutnost 10 mol% B_2O_3 . Izražene vrpce na $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ (C) i $\approx 750 \text{ cm}^{-1}$ (E) koje odgovaraju simetričnim istezanjima P–O⁻ i P–O–P veza u pirofosfatnim (Q^1) jedinicama primijećene su već u spektrima stakala s niskim udjelima GeO_2 , NaBPGe-5 i NaBPGe-10. Štoviše, vrpce koje se mogu pripisati germanatnim jedinicama pojavljuju se već u NaBPGe-5 spektru što upućuje na značajniju depolimerizaciju mreže i ugradnju germanata u fosfatnu mrežu. Za uzorke s najvećim udjelom GeO_2 , NaBPGe-25 i NaBPGe-30, pojavljuje se intenzivna vrpca na $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (D) koja odgovara simetričnom istezanju O–P–O veza u ortofosfatnim (Q^0) jedinicama.

Tablica 7. Molni O/P odnos i položaji vrpca iz Ramanovih spektara za serije C i D

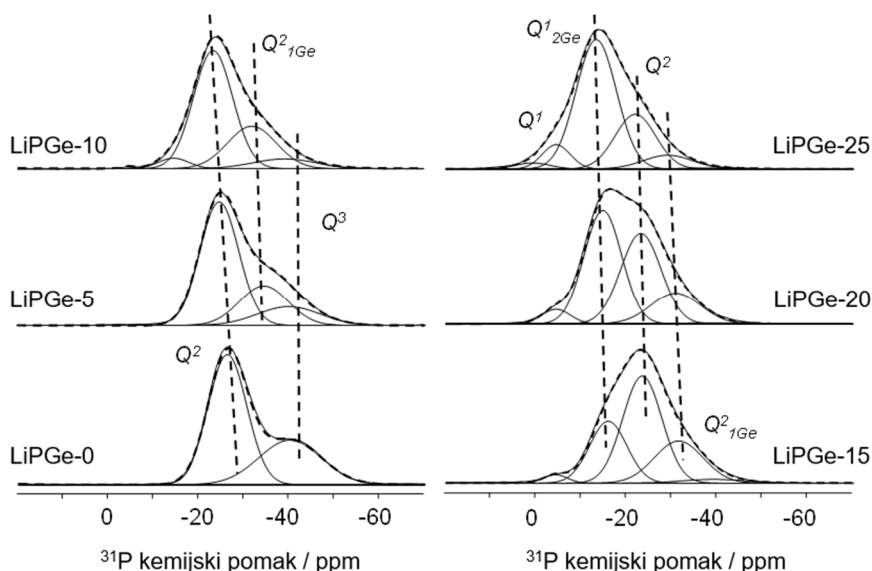
Vrpca	O/P	P=O	Q^2 $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$	Q^2 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$	Q^1 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$	Q^0 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$	Q^1 $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$	Q^2 $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$	$\delta(\text{GeOGe})$ prsten	$\delta(\text{GeOP})$	$\nu_{\text{s}}(\text{GeOGe})$ 3- i 4- člani GeO ₄ prsteni	
											I	J
Oznaka	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Seriya B: 40Na₂O-(60-x)P₂O₅-xGeO₂												
NaPGe-5	2,95	1322	1281	1160	-	-	712	680	-	-	-	-
NaPGe-10	3,10	1307	1269	1162	-	-	716	687	615	574	-	-
NaPGe-15	3,28	-	1273	1156	1118	-	743	688	621	578	544	-
NaPGe-20	3,50	-	1255	1146	1093	-	762	703	635	583	-	-
NaPGe-25	3,79	-	1235	1139	1074	982	759	691	629	583	547	489
Seriya D: 40Na₂O-10B₂O₃-(50-x)P₂O₅-xGeO₂												
NaBPGe-5	3,39	-	1274	1155	1124	-	753	685	630	-	-	-
NaBPGe-10	3,63	-	1259	1146	1100	-	751	680	631	581	554	-
NaBPGe-15	3,93	-	1238	1121	1066	-	745	672	629	582	556	508
NaBPGe-20	4,33	-	1223	1120	1061	-	745	678	634	582	546	-
NaBPGe-25	4,90	-	1211	1118	1050	1002	710	670	626	586	546	483
NaBPGe-30	5,75	-	1195	1109	1004	994	715	658	613	590	547	479

4.2.2. MAS NMR

4.2.2.1. MAS NMR – litijeve serije

Strukturne promjene nastale zamjenom dvaju staklotvoraca P_2O_5 s GeO_2 kod litijevih serija stakala A: $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$ i B: $40Li_2O-10B_2O_3-(50-x)P_2O_5-xGeO_2$ detaljno su istražene spektroskopijom MAS NMR.

Na slici 36 prikazani su 1D ^{31}P MAS NMR spektri za stakla iz ternarne serije A, $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$. Široki signali vidljivi na prikazanim spektrima tipični su za stakla i u skladu su s literaturnim podacima dobivenim NMR analizom fosfatnih stakla s miješanim staklotvorcima.^{48,50,51,56-58,85,93} Pomicanje signala prema pozitivnijim vrijednostima kemijskog pomaka povećavanjem udjela GeO_2 , upućuje na postepeno kidanje i skraćivanje fosfatnih jedinica. Kako bi se odredile različite fosfatne jedinice koje nastaju u staklenoj mreži zbog ugradnje GeO_2 napravljena je dekompozicija NMR spektara uz korištenje programa Dmfit⁸⁷. Relativni udjeli (%) pojedinih fosfatnih jedinica prikazani su u tablici 8 za sva stakla iz LiPGe serije.



Slika 36. Dekompozicija ^{31}P MAS NMR spektara stakala iz serije A: $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$.

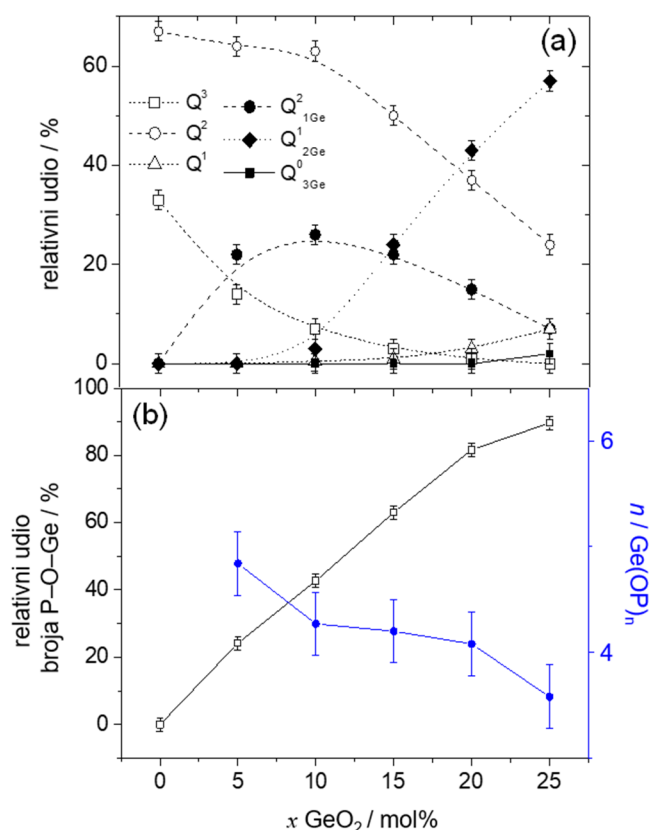
U analizi ^{31}P NMR spektara za označavanje nastalih fosfatnih jedinica korištena je Q^n_{mGe} notacija, gdje n predstavlja broj premošćujućih kisikovih atoma vezanih na fosfor dok m označava broj Ge^{4+} iona koji se preko kisika vežu na fosfatnu jedinicu tako da je ukupni broj premošćujućih kisikovih atoma, jednak $(n + m)$. Za fosfatnu jedinicu bez vezanog germanija, $m = 0$, što odgovara standardnoj Q^n notaciji.

Spektar binarnog LiPGe-0 stakla sastoji se od dva signala na $-40,1$ i $-26,2$ ppm koji se pripisuju Q^3 i Q^2 fosfatnim jedinicama. Dodatkom GeO_2 u fosfatnu mrežu, u spektru LiPGe-5 stakla, pojavljuje se treći signal na $-34,5$ ppm pripisan Q^2_{1Ge} jedinici koja nastaje vezanjem jednog Ge^{4+} iona na Q^3 fosfatnu jedinicu. Treba naglasiti da vrijednost kemijskog pomaka za Q^2_{1Ge} jedinice leži između vrijednosti kemijskih pomaka za Q^3 i Q^2 jedinice. U spektru LiPGe-10 stakla pojavljuje se i četvrti signal na $-14,6$ ppm koji odgovara Q^1_{2Ge} jedinici koja nastaje vezanjem jednog Ge^{4+} iona na Q^2_{1Ge} jedinicu ili dva Ge^{4+} iona na Q^3 fosfatnu jedinicu. Kod stakala s visokim udjelima GeO_2 , $x \geq 20$ mol%, u spektrima prevladava Q^1_{2Ge} jedinica, a pojavljuju se dva nova signala slabog intenziteta na $-4,4$ i $0,8$ ppm. Prvi je pripisan pirofosfatnoj Q^1 jedinici dok se drugi može pripisati trećoj fosfatnoj jedinici na koju su vezani Ge^{4+} ioni, Q^0_{3Ge} .

Tablica 8. ^{31}P NMR veličine određene dekompozicijom spektara za sva stakla iz serije A, $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$. Kemijski pomaci (δ_{iso}), širina na polovici maksimuma (FWHM) i relativni udjeli pojedinih jedinica prikazani su s greškama od $\pm 0,2$ ppm, $0,2$ ppm i 2 %.

Staklo	Q^n	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %	Q^n	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %
Seriya A: $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$								
LiPGe-0	Q^3	$-40,1$	$16,3$	$33,0$				
	Q^2	$-26,2$	$10,1$	$67,0$				
LiPGe-5	Q^3	$-39,9$	$16,3$	$14,0$	Q^2_{1Ge}	$-34,5$	$12,7$	$22,0$
	Q^2	$-24,6$	$10,1$	$64,0$				
LiPGe-10	Q^3	$-39,2$	$16,5$	$7,0$	Q^2_{1Ge}	$-32,0$	$12,7$	$26,5$
	Q^2	$-23,4$	$10,2$	$63,0$	Q^1_{2Ge}	$-14,6$	$8,1$	$3,0$
	Q^1	$-4,5$	$6,2$	$0,5$				
LiPGe-15	Q^3	$-39,3$	$16,5$	$3,0$	Q^2_{1Ge}	$-31,5$	$12,7$	$22,0$
	Q^2	$-23,4$	$10,3$	$50,0$	Q^1_{2Ge}	$-15,9$	$9,7$	$24,0$
	Q^1	$-4,5$	$6,2$	$1,0$				
LiPGe-20	Q^3	$-39,2$	$16,5$	$1,5$	Q^2_{1Ge}	$-30,8$	$12,9$	$15,0$
	Q^2	$-23,1$	$10,5$	$36,5$	Q^1_{2Ge}	$-14,7$	$9,8$	$43,5$
	Q^1	$-4,4$	$7,3$	$3,5$				
LiPGe-25	Q^2	$-21,9$	$10,5$	$25,0$	Q^2_{1Ge}	$-29,1$	$10,5$	$8,0$
	Q^1	$-4,4$	$7,3$	$8,0$	Q^1_{2Ge}	$-13,3$	$10,5$	$57,0$
					Q^0_{3Ge}	$0,8$	$9,18$	$2,0$

Razvoj pojedinih fosfatnih jedinica koje se pojavljuju dodavanjem GeO_2 u fosfatnu mrežu prikazan je na slici 37(a). Pri niskim udjelima GeO_2 , $x = 0 - 10$ mol%, u staklenoj mreži prevladavaju metafosfatne Q^2 jedinice. Udio Q^3 jedinica naglo se smanjuje jer vezanjem Ge^{4+} iona nastaju prve miješane $Q^2_{1\text{Ge}}$ jedinice. Porastom udjela GeO_2 , $x = 15 - 25$ mol%, smanjuju se udjeli Q^2 i $Q^2_{1\text{Ge}}$ jedinica najprije zbog nastajanja druge miješane jedinice $Q^1_{2\text{Ge}}$ i Q^1 jedinica, a zatim i $Q^0_{3\text{Ge}}$ jedinica u LiPGe-25 staklu. $Q^1_{2\text{Ge}}$ jedinice postaju prevladavajuće u spektrima LiPGe-20 i LiPGe-25 stakala.



Slika 37. Razvoj relativnih udjela (%) Q^n jedinica određenih dekompozijom ^{31}P MAS NMR spektara (a); relativni udio broja P-O-Ge veza određen iz ^{31}P NMR analize te broj P^{5+} iona vezanih P-O-Ge vezama za Ge^{4+} ion (b) za stakla iz serije A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Dvije su strukturne veličine izračunate na temelju analize ^{31}P MAS NMR spektara. Prva je relativni udio broja P-O-Ge veza određen na temelju relativnih udjela svake fosfatne jedinice na koju je vezan germanij i broja Ge^{4+} iona vezanih za svaku od fosfatnih jedinica normiran na ukupni udio fosfatnih iona u staklu. Relativni udio broja P-O-Ge veza = ukupan udio P (prema sastavu stakla) \times % Q^m_{mGe} (relativni udio fosfatne jedinice na koju je vezan Ge) \times m (broj vezanih Ge^{4+} iona); npr. za LiPGe-15 staklo (45 mol% P_2O_5) koje sadrži 22 % $Q^2_{1\text{Ge}}$ i 24 %

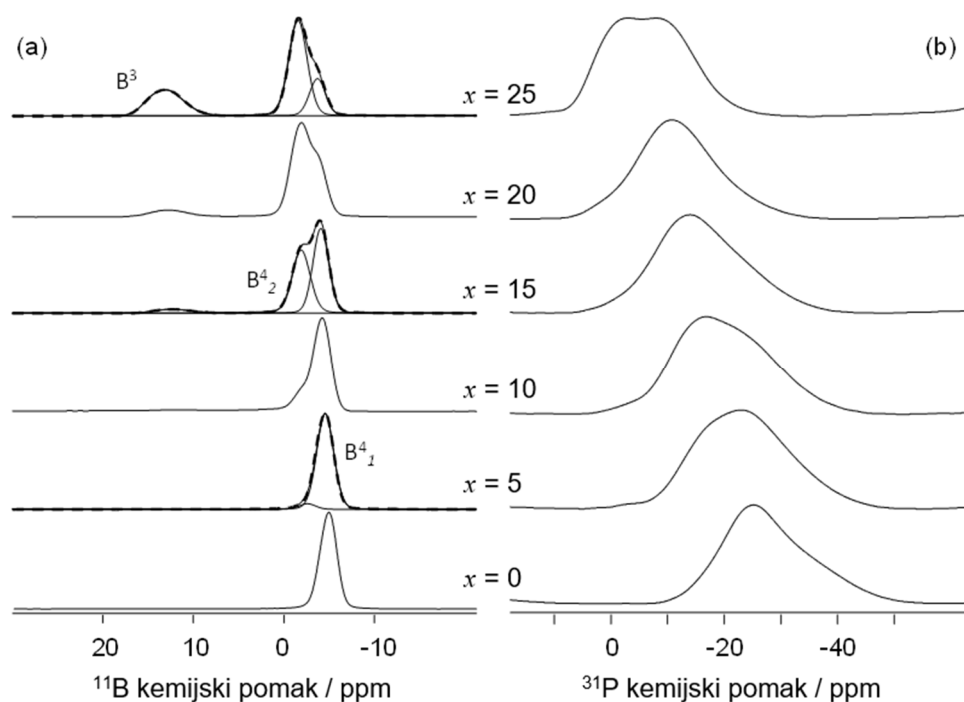
$Q^1_{2\text{Ge}}$ broj P–O–Ge veza jednak je $2 \times 45 \times ((22,0 \% \times 1) + (24,0 \% \times 2)) = 63 \%$. Slika 37(b) pokazuje kontinuiran rast relativnog udjela broja P–O–Ge veza s povećavanjem udjela GeO_2 što ukazuje na ravnomjerno ugrađivanje germanata u fosfatnu staklenu mrežu bez odvajanja fosfatne od germanatne mreže.

Druga veličina, određena ^{31}P MAS NMR analizom, broj n u označavanju $\text{Ge}(\text{OP})_n$, odgovara broju iona fosfora koji se preko kisikovih atoma vežu na germanijev ion. Veličina n izračunata je za svako staklo tako da je relativni udio broja P–O–Ge veza podijeljen s udjelom Ge^{4+} iona prema sastavu stakla, slika 37(b). Za LiPGe-5 staklo (5 mol% GeO_2) vrijednost $n = 24,2 / 5 = 4,8$ i zatim se smanjuje povećanjem udjela GeO_2 te za LiPGe-25 staklo vrijednost n iznosi 3,86. Pretpostavljajući da u istraživanom kompozicijskom području ne dolazi do stvaranja Ge–O–Ge veza i da su svi Ge^{4+} ioni prisutni u obliku $\text{Ge}(\text{OP})_n$, dobiveni broj n odgovara prosječnoj koordinaciji germanijevih iona. Drugim riječima, prema rezultatima prikazanim na slici 37(b), može se pretpostaviti da u LiPGe-5 staklu gdje je $n \approx 5$, germanati dolaze u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji s podjednakim udjelima iako ne treba isključiti niti mogućnost postojanja germanijevih iona s koordinacijskim brojem pet.

Nadalje, u području $x = 10 - 20$ mol% GeO_2 , vrijednost n polako se smanjuje što odgovara smanjenju udjela GeO_6 ili GeO_5 jedinica, odnosno povećanju broja GeO_4 jedinica. Daljnjim povećanjem udjela GeO_2 , za LiPGe-25 staklo, vrijednost $n < 4$ što pretpostavlja značajnu prisutnost tetraedarski koordiniranih Ge^{4+} iona, ali i nastajanje Ge–O–Ge veza.

Važno je napomenuti da su rezultati ^{31}P MAS NMR analize u skladu s rezultatima analize Ramanovih spektara i potvrđuju da uvođenje GeO_2 uzrokuje kontinuiranu depolimerizaciju fosfatne mreže te ugradnju germanata u fosfatnu mrežu što je lijepo vidljivo iz povećanja broja P–O–Ge veza.

Daljnja NMR analiza odnosi se na kvaterne litijeve serije stakala B, $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Slika 38 prikazuje 1D ^{11}B i ^{31}P MAS NMR spektre za stakla iz LiBPGe serije dok su u tablici 9 prikazani udjeli boratnih jedinica dobivenih dekompozicijom ^{11}B MAS NMR spektara.



Slika 38. ^{11}B (a) i ^{31}P MAS NMR spektri (b) za stakla iz serije B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

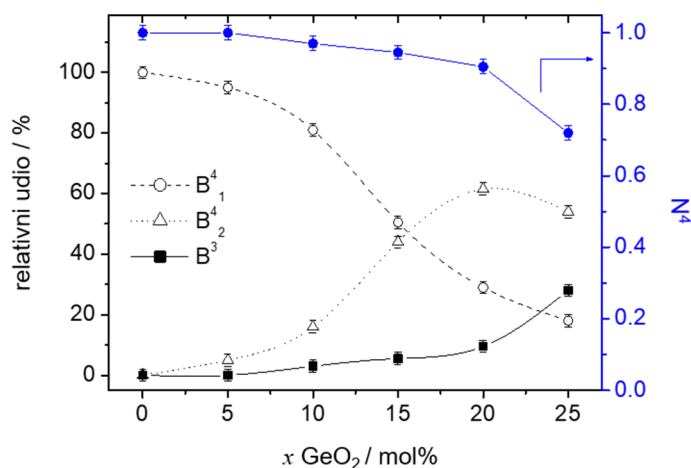
Za označavanje boratnih strukturnih jedinica korištena je B^n notacija, gdje n odgovara broju premošćujućih kisikovih atoma, odnosno koordinaciji atoma bora. Sa slike 38(a) vidi se da u spektru početnog LiBPGe-0 stakla, koje ne sadrži GeO_2 , postoji samo jedan signal na $-3,9$ ppm koji odgovara tetraedarskoj boratnoj jedinici, B^4 . Povećanjem udjela GeO_2 , u spektru LiBPGe-5 stakla pojavljuje se dodatni signal na $-1,8$ ppm koji također odgovara tetraedarskoj boratnoj jedinici, ali u drugačijem lokalnom okruženju. Kako bi se razlikovale te dvije tetraedarske boratne jedinice one su označene s B^{4_1} i B^{4_2} , a razlike u njihovom lokalnom okruženju objašnjene su na temelju 2D korelacijske NMR analize dalje u tekstu. Nadalje, pri višim udjelima GeO_2 , u spektru LiBPGe-15 stakla pojavljuje se i treći signal na $15,9$ ppm koji je pripisan trigonskoj boratnoj jedinici, B^3 .

Tablica 9. ^{11}B NMR veličine određene dekompozicijom spektara za sva stakla iz serije B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Kemijski pomaci (δ_{iso}), širina na polovici maksimuma (FWHM), relativni udjeli pojedinih jedinica, kvadrupolarna konstanta (C_Q) i parametar asimetrije (η_Q) prikazani su s greškama od $\pm 0,2$ ppm, 0,2 ppm, 1 %, 0,1 MHz i 0,1.

Staklo	B^4	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %	B^3	δ_{iso} / ppm	C_Q / MHz	η_Q	Relativni udio / %
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$									
LiBPGe-0	B^4_1	-3,9	2,1	100					
LiBPGe-5	B^4_1	-3,7	2,2	95,0					
	B^4_2	-1,8	2,1	5,0					
LiBPGe-10	B^4_1	-3,5	2,1	81,0	B^3	15,9	2,7	0,5	3,0
	B^4_2	-1,2	2,4	16,0					
LiBPGe-15	B^4_1	-3,3	2,0	50,5	B^3	15,7	2,8	0,5	5,5
	B^4_2	-1,1	2,3	44,0					
LiBPGe-20	B^4_1	-3,1	2,0	29,0	B^3	16,5	2,8	0,5	9,5
	B^4_2	-1,0	2,3	61,5					
LiBPGe-25	B^4_1	-2,9	2,1	18,0	B^3	16,6	2,9	0,5	28,0
	B^4_2	-0,8	2,3	54,0					

Kako bi se lakše pratile promjene u boratnoj mreži izazvane ugradnjom GeO_2 izračunata je veličina N^4 koja označava udio tetraedarskih boratnih jedinica u ukupnom broju svih boratnih jedinica, $N^4 = [\text{B}^4] / ([\text{B}^4] + [\text{B}^3])$. Razvoj relativnih udjela (%) triju boratnih jedinica te ovisnost veličine N^4 o udjelu germanata prikazani su na slici 39. Može se primijetiti da pri niskim udjelima GeO_2 , $x = 0 - 10$ mol%, u staklima prevladava tetraedarska B^4_1 jedinica. Povećanjem udjela GeO_2 , $x = 15 - 20$ mol%, udio B^4_1 naglo se smanjuje kako rastu udjeli B^4_2 i B^3 jedinica. Također, vrijednost N^4 polako pada s povećanjem udjela GeO_2 , $x = 5 - 20$ mol%, dok je za LiBPGe-25 staklo smanjenje vrijednosti N^4 izraženije zbog naglijeg porasta udjela trigonskih, B^3 jedinica.

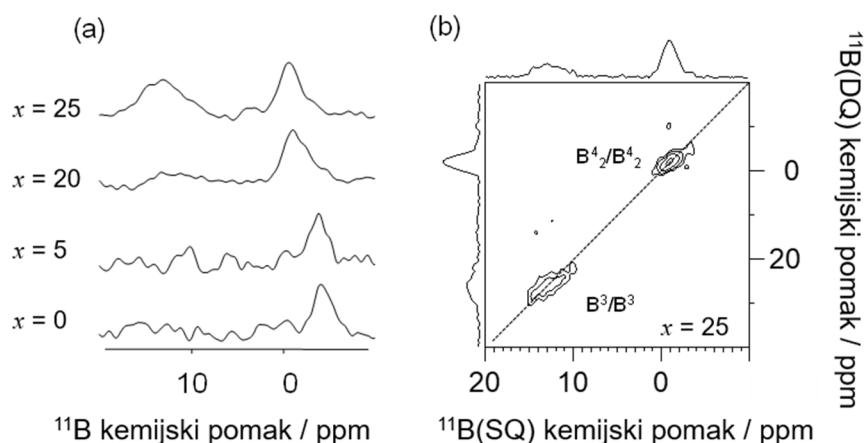
U prijašnjim istraživanjima $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ sustava, B^4_1 jedinica bila je opisana kao $\text{B}(\text{OX})_4$, gdje je $\text{X} = \text{P}$, B^4 dok je B^4_2 jedinica opisana kao $\text{B}(\text{OX})_{4-n}(\text{OB}^3)_n$.⁵⁸ Kako bi se odredile strukturne karakteristike ovih dviju B^4 jedinica te utvrdio utjecaj ugradnje germanata na organizaciju borofosfatne mreže napravljene su dodatne 2D korelacijske NMR analize za stakla iz LiBPGe serije.



Slika 39. Razvoj relativnih udjela (%) boratnih jedinica i N^4 omjera za stakla iz serije B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Reprezentativni rezultati $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ NMR analize, dobiveni metodom $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ DQ-SQ NMR, prikazani su na slici 40. 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ korelacijske mape prikazuju signale boratnih jedinica koje su blizu drugih boratnih jedinica, odnosno sudjeluju u nastajanju B-O-B veza. Pri niskim udjelima GeO_2 , $x = 0 - 5$ mol%, u 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ mapama je opažen signal slabog intenziteta koji prema svom položaju odgovara međudjelovanjima između B^4_1 jedinica. Postojanje $\text{B}^4_1\text{-O-B}^4_1$ veza dobro se slaže s prijašnjom asignacijom za B^4_1 jedinicu, $\text{B}(\text{OX})_4$ ($\text{X} = \text{P}, \text{B}^4$), što znači da je ona koordinirana samo s fosfatnim ili drugim tetraedarskim B^4 jedinicama.

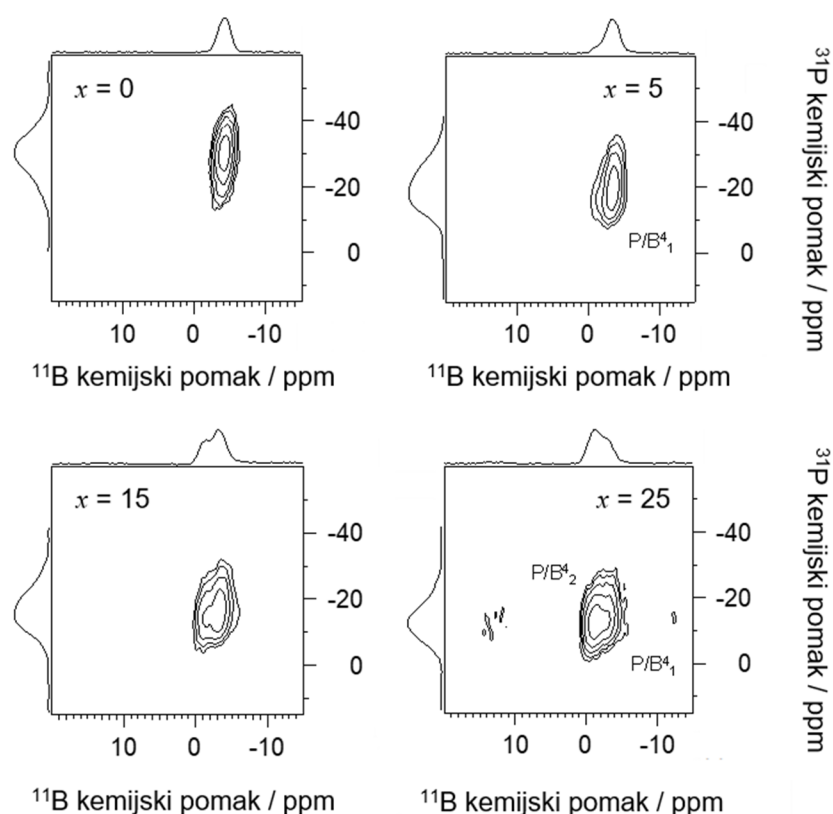
S druge strane, 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ korelacijska mapa za LiBPGe-25 staklo, slika 40(b), pokazuje da u formiranju B-O-B veza sudjeluju i tetraedarske B^4_2 i trigonske B^3 jedinice. 2D mapa sadrži samo dijagonalne signale što znači da u strukturi stakla nastaju $\text{B}^4\text{-O-B}^4$ i $\text{B}^3\text{-O-B}^3$ veze. S obzirom da u mapama nema izvandijagonalnih signala može se zaključiti da u ovim staklima ne nastaju $\text{B}^4\text{-O-B}^3$ veze, što se razlikuje od prijašnjih istraživanja borofosfatnih stakala u kojima je potvrđeno nastajanje $\text{B}^4\text{-O-B}^3$ veza.⁵⁸ Stoga je za ova stakla predložena drugačija asignacija za B^4_2 jedinicu, $\text{B}(\text{OX})_{4-n}(\text{OGe})_n$, što znači da se osim fosfatnih i drugih tetraedarskih B^4 jedinica na tu jedinicu veže i najmanje jedan Ge^{4+} ion.



Slika 40. Rezultati $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ homonuklearnog korelacijskog NMR: 1D filtrirani ^{11}B NMR spektar (a), 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ korelacijska mapa (b) za LiBPGe-25 staklo.

Za daljnju analizu potrebno je vratiti se na 1D ^{31}P MAS NMR spektre prikazane na slici 38(b). Dobiveni spektri pokazuju široke signale koje je teško razlučiti, a rezultat su preklapanja signala različitih fosfatnih jedinica od kojih je građena staklena mreža.

Kako je već ranije naglašeno, uvođenjem GeO_2 dolazi do pomicanja signala prema pozitivnijim vrijednostima kemijskog pomaka što upućuje na depolimerizaciju fosfatne mreže. Radi detaljnije analize strukturnih modifikacija u staklenoj mreži, odnosno praćenja korelacija fosfatnih jedinica s boratnim jedinicama stakla su istraživana $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ D-HMQC NMR metodom. Dobivene 2D $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ korelacijske mape prikazane su na slici 41 za LiBPGe-0, LiBPGe-5, LiBPGe-15 i LiBPGe-25 stakla.



Slika 41. $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ heteronuklearni korelacijski NMR spektri: 2D $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ mape za odabrana stakla iz serije B: LiBPGe-0, LiBPGe-5, LiBPGe-15 i LiBPGe-25.

Signal dobiven na 2D $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ mapi za LiBPGe-0 i LiBPGe-5 stakla odgovara nastajanju P–O–B 4_1 veza. Povećanjem udjela GeO $_2$, kod LiBPGe-15 stakla signal opažen u 2D mapi se proširuje što znači da osim P–O–B 4_1 veza nastaju i P–O–B 4_2 veze. S druge strane, u 2D mapama nema signala koji odgovaraju međudjelovanjima između fosfatnih i trigonskih B 3 jedinica, čak ni kod stakla s najvišim udjelom B 3 jedinica, LiBPGe-25. To je neočekivano jer je u prethodno istraživanim borofosfatnim sustavima potvrđeno nastajanje P–O–B 3 veza.⁵⁸

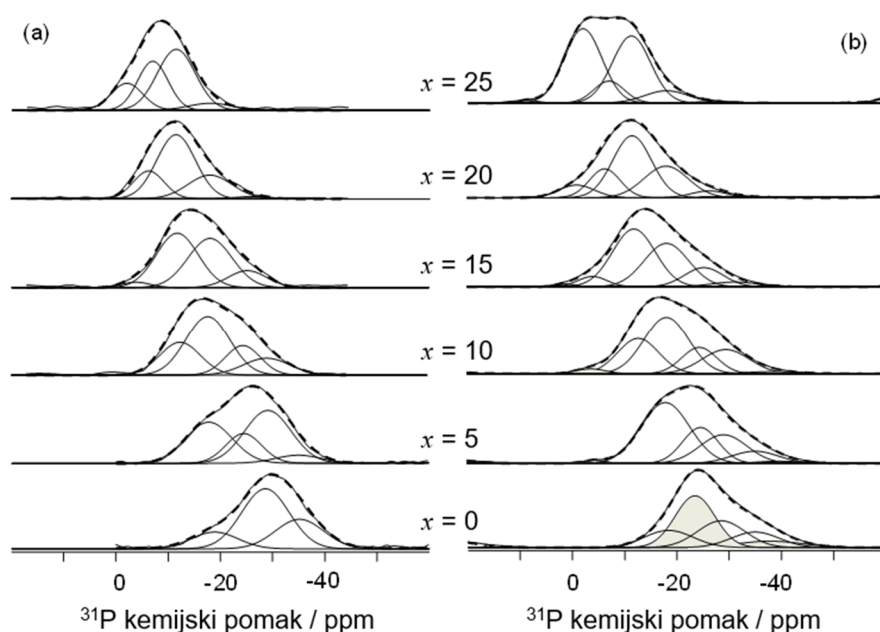
Budući da u staklima iz LiBPGe serije nema miješanih P–O–B 3 veza može se pretpostaviti da su B 3 jedinice povezane samo međusobno nastajanjem B 3 –O–B 3 veza i možda s ionima Ge $^{4+}$ što rezultira nehomogenošću staklene mreže i izdvajanja mreže trigonskih B 3 jedinica od jedinica koje se miješaju: tetraedarskih B 4 , fosfatnih i germanatnih jedinica.

Analiza 1D ^{31}P MAS NMR spektara napravljena je korištenjem ^{31}P projekcija 2D mapa kako bi se utvrdio utjecaj uvođenja germanata na borofosfatnu mrežu. Utvrđeno je da se staklena mreža ovih stakala sastoji od najmanje 6 različitih fosfatnih jedinica od kojih su neke vezane samo za boratne jedinice, neke su vezane samo za germanatne jedinice dok su druge

vezane i za atome bora i germanija. Cjelovita kvantitativna analiza onemogućena je za ovu kvaternu LiBPGe seriju zbog nedostatka informacija o broju vezanih Ge^{4+} iona.

Na slici 42(a) prikazane su ^{31}P projekcije 2D mapa na kojima je napravljena dekompozicija na minimalan broj komponenata. Signali u ovim projekcijama odgovaraju fosfatnim jedinicama na koje su vezane boratne jedinice. Za staklo LiBPGe-0 opažena su tri signala na $-18,5$, $-28,6$ i $-35,2$ ppm koji su pripisani Q^1_{1B} , Q^2_{1B} i Q^2_{2B} jedinicama. Nakon dodatka GeO_2 u spektru stakla LiBPGe-5 pojavljuje se novi signal na $-24,6$ ppm koji bi mogao biti rezultat promjena u borofosfatnoj mreži ili nastajanja nove miješane jedinice koja uključuje fosfatne, boratne i germanatne jedinice. Iako pojava novog signala upućuje na ugradnju germanata u borofosfatnu mrežu, zbog nemogućnosti snimanja korelacijskog NMR s ^{73}Ge izotopom, nije moguće odrediti broj vezanih atoma Ge/B na fosfatne jedinice, a samim time ni napraviti kompletnu kvantitativnu analizu spektara. Pojava dodatnih signala u spektrima stakala s višim udjelima GeO_2 potvrdila je da uvođenje GeO_2 izaziva velike strukturne modifikacije u borofosfatnoj mreži, rezultat čega je postojanje većeg broja različitih miješanih P/B/Ge jedinica.

NMR veličine dobivene iz analize 2D mapa korišteni su zatim za dekompoziciju 1D ^{31}P NMR spektara što je prikazano na slici 42(b) dok se udjeli određenih jedinica nalaze u tablici 10.



Slika 42. ^{31}P projekcije 2D D-HMQC mapa (a), dekompozicija 1D ^{31}P MAS NMR spektara (b) za stakla iz serije B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$; osjenčano su označene fosfatne jedinice na koje nije vezan bor.

Tablica 10. ^{31}P NMR veličine određene dekompozicijom spektara za sva stakla iz serije B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Kemijski pomaci (δ_{iso}), širina na polovici maksimuma (FWHM) i relativni udjeli pojedinih jedinica prikazani su s greškama od $\pm 0,2$ ppm, 0,2 ppm i 2 %.

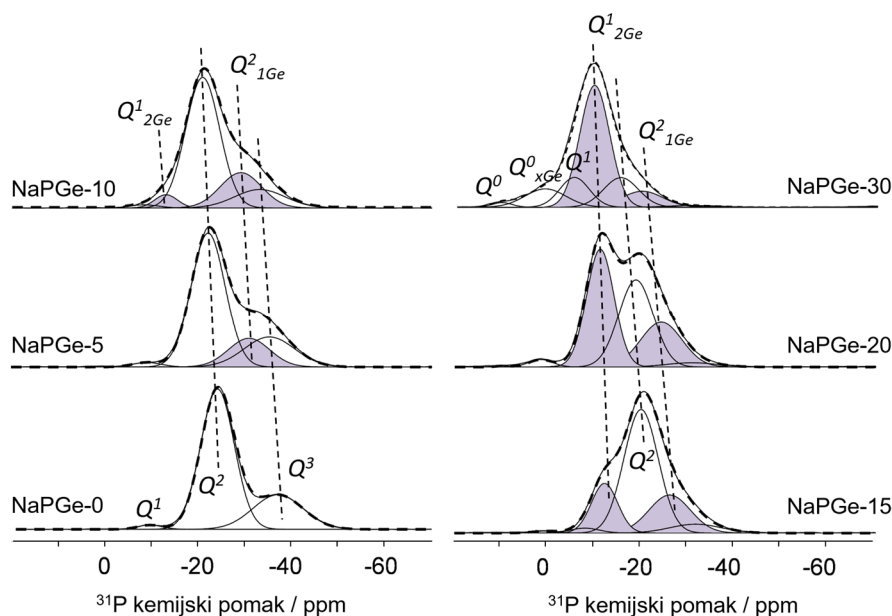
Staklo	Q^n	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %	Q^n	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$								
LiBPGe-0	$Q^2_{1\text{B}}$	-28,6	10,7	24,0	Q^3	-38,0	15,0	8,0
	$Q^2_{2\text{B}}$	-35,2	10,9	12,0	Q^2	-23,6	9,0	42,0
	$Q^1_{1\text{B}}$	-18,5	11,0	14,0				
LiBPGe-5	$Q^2_{1\text{B}}$	-29,0	10,5	20,0	Q^3	-38,7	13,0	2,5
	$Q^2_{2\text{B}}$	-35,0	10,4	8,0	Q^1	-4,5	6,0	2,0
	$Q^1_{1\text{B}}$	-17,8	10,8	46,0				
	Q^2_{BGe}	-24,6	8,0	21,5				
LiBPGe-10	$Q^1_{2\text{B}}$	-29,4	10,6	17,0	Q^3	-38,5	12,0	1,5
	$Q^1_{1\text{B}}$	-18,1	10,5	41,5	Q^1	-3,6	7,0	1,5
	Q^2_{BGe}	-24,6	8,0	16,0				
	Q^2_{BGe}	-12,7	9,0	22,5				
LiBPGe-15	$Q^1_{1\text{B}}$	-18,1	10,0	34,0	Q^2_{Ge}	-31,0	10,5	2,0
	Q^2_{BGe}	-25,2	8,3	11,0	Q^2_{Ge}	1,0	4,22	1,0
	Q^2_{BGe}	-12,1	9,5	41,0				
	Q^2_{BGe}	-4,0	6,5	11,0				
LiBPGe-20	$Q^1_{1\text{B}}$	-18,0	9,9	26,0	Q^2_{Ge}	-31,8	10,6	2,0
	Q^2_{BGe}	-26,3	8,0	4,0	Q^2_{Ge}	-1,0	8,0	8,5
	Q^2_{BGe}	-11,5	8,7	44,0				
	Q^2_{BGe}	-6,3	7,4	15,5				
LiBPGe-25	$Q^1_{1\text{B}}$	-18,0	10,0	8,5	Q^2_{Ge}	8,6	5,0	2,0
	Q^2_{BGe}	-11,3	8,6	40,0				
	Q^2_{BGe}	-7,0	6,9	9,5				
	Q^2_{BGe}	-2,0	8,5	40,0				

4.2.2.2. MAS NMR – natrijeve serije

Strukturne promjene u staklenoj mreži izazvane zamjenom staklotvoraca te povezivanje nastalih strukturnih jedinica u natrijevim germano(boro)fosfatnim staklima, serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i serija D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ istraživani su spektroskopijom MAS NMR.

Prvi korak bio je detaljna analiza ^{31}P MAS NMR spektara za stakla iz NaPGe serije. Razvoj spektara kao rezultat ugradnje GeO_2 u fosfatnu mrežu prikazan je na slici 43. Kako bi se odredile različite fosfatne jedinice i odredili njihovi udjeli napravljena je dekompozicija NMR spektara za sva stakla iz serije C. Relativni udjeli (%) pojedinih fosfatnih jedinica prikazani su u tablici 11.

Spektar početnog NaPGe-0 stakla, koje ne sadrži GeO_2 , sastoji se od dva intenzivna signala na $-23,7$ i $-36,7$ ppm, koji su pripisani metafosfatnim, Q^2 , i ultrafosfatnim, Q^3 , jedinicama, slično kao i kod LiPGe-0 stakla. Međutim, na $-8,9$ ppm opažen je dodatni signal slabog intenziteta, koji nije opažen u spektru LiPGe-0 stakla, a pripisan je pirofosfatnim, Q^1 jedinicama. Q^1 jedinice nastale su uslijed disproporcioniranja manjeg dijela Q^2 jedinica ($2Q^2 = Q^1 + Q^3$).



Slika 43. ^{31}P MAS NMR spektri snimljeni na 9,4 T za stakla iz serije C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Osjenčano su označene fosfatne jedinice vezane za atome germanija.

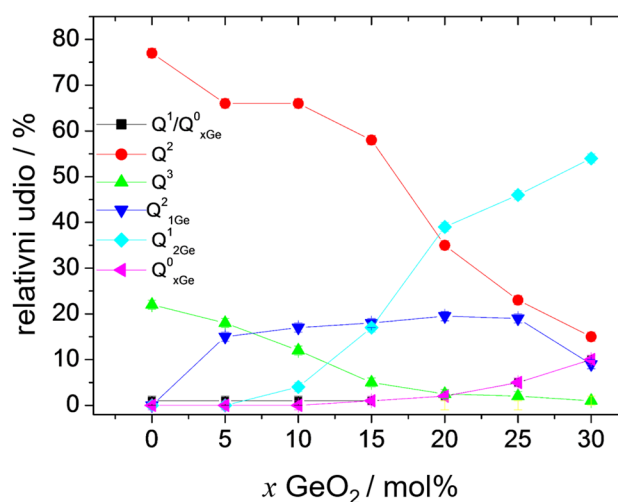
Spektri stakala koja sadrže GeO_2 prikazuju široke signale sastavljene od niza maksimuma koji se preklapaju zbog bliskih vrijednosti kemijskog pomaka što je očekivano u MGF sustavima.⁹⁴ U spektru NaPGe-5 stakla javljaju se novi signali koji potvrđuju da ugradnjom GeO_2 nastaju nove strukturne jedinice u staklenoj mreži. Novi se signal pojavljuje na $-30,8$ ppm i odgovara $Q^2_{1\text{Ge}}$ jedinici na koju je vezan jedan atom germanija. U spektru NaPGe-10 stakla pojavljuje se dodatni peti signal na $-12,9$ ppm pripisan $Q^1_{2\text{Ge}}$. Novi se signal pojavljuje i u spektru NaPGe-15 stakla na 1 ppm te je pripisan $Q^0_{x\text{Ge}}$ jedinicama za koje nije točno određen broj vezanih germanijevih iona.

Tablica 11. Relativni udjeli pojedinih jedinica određeni iz ^{31}P NMR spektara za sva stakla iz serije C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

Staklo	Q^n	Relativni udio / %	Q^n	Relativni udio / %
Serijska C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaPGe-0	Q^3	22,3		
	Q^2	76,7		
	Q^1	1		
NaPGe-5	Q^3	20,0	$Q^2_{1\text{Ge}}$	14,0
	Q^2	65,0		
	Q^1	1		
NaPGe-10	Q^3	10,0	$Q^2_{1\text{Ge}}$	20,0
	Q^2	63,0	$Q^1_{2\text{Ge}}$	5,0
	Q^1	0,5		
NaPGe-15	Q^3	3,0	$Q^2_{1\text{Ge}}$	15,0
	Q^2	60,0	$Q^1_{2\text{Ge}}$	21,0
NaPGe-20	Q^2	40,0	$Q^2_{1\text{Ge}}$	12,0
			$Q^1_{2\text{Ge}}$	45,0
			$Q^1/Q^0_{x\text{Ge}}$	2,0
NaPGe-25	Q^2	29,0	$Q^2_{1\text{Ge}}$	8,0
			$Q^1_{2\text{Ge}}$	57,0
			$Q^1/Q^0_{x\text{Ge}}$	5,0
NaPGe-30	Q^2	18,0	$Q^2_{1\text{Ge}}$	2,0
			$Q^1_{2\text{Ge}}$	66,0
			$Q^1/Q^0_{x\text{Ge}}$	12,0

Dvije dodatne promjene mogu se primijetiti u spektrima stakala s višim udjelima GeO_2 . Prva je promjena pomicanje kemijskog pomaka pripisanog pirofosfatnim Q^1 jedinicama prema pozitivnijim vrijednostima povećanjem udjela GeO_2 . Naime, u spektru NaPGe-0 stakla signal koji odgovara Q^1 jedinicama nalazi se na $-8,9$ ppm dok se u NaPGe-30 staklu pomiče na -5 ppm. Samo za usporedbu, u LiPGe staklima s ≥ 10 mol% GeO_2 , signal koji odgovara Q^1 jedinicama smješten je na $\approx -4,5$ ppm. Pomicanje položaja signala koji odgovara Q^1 jedinicama moglo bi se objasniti pojavom nove $Q^0_{x\text{Ge}}$ jedinice s većim brojem vezanih germanijevih iona za koju je vrijednost kemijskog pomaka slična onom za Q^1 jedinice pa je zbog velikog preklapanja signala teško je razdvojiti njihove doprinose kao i odrediti broj vezanih germanijevih iona.

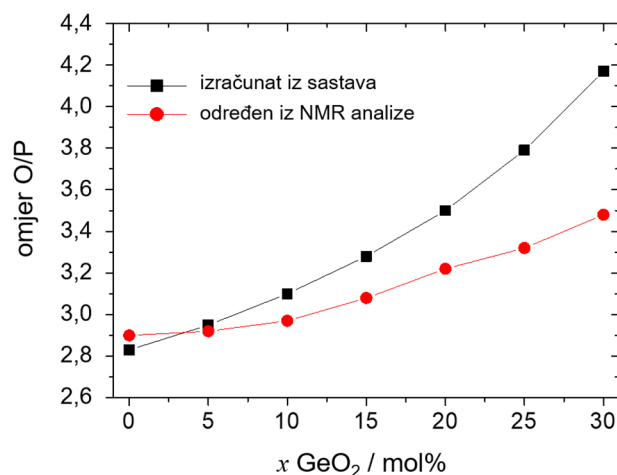
Druga je promjena pojavljivanje novog signala na 10 ppm u spektru NaPGe-30 stakla što je prema literaturi za $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ sustav blizu vrijednostima kemijskog pomaka za ortofosfatne, Q^0 jedinice.



Slika 44. Razvoj relativnih udjela (%) Q^n jedinica određenih dekompozijom ^{31}P MAS NMR spektara za stakla iz serije C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Na slici 44 koja prikazuje razvoj relativnih udjela (%) fosfatnih jedinica možemo vidjeti da pri niskim udjelima GeO_2 , $x = 0 - 15$ mol%, u strukturi stakala iz serije C, prevladavaju metafosfatne, Q^2 , jedinice. Povećanjem udjela GeO_2 , smanjuje se udio Q^3 i Q^2 jedinica prvo zbog nastajanja miješanih $Q^2_{1\text{Ge}}$, a zatim i $Q^1_{2\text{Ge}}$ jedinica. U staklima za koje je $x > 20$ mol% GeO_2 dolazi do daljnjeg smanjenja udjela Q^2 , ali i $Q^2_{1\text{Ge}}$ jedinica zbog nastajanja miješanih $Q^1_{2\text{Ge}}$ jedinica koje prevladavaju u staklenoj mreži.

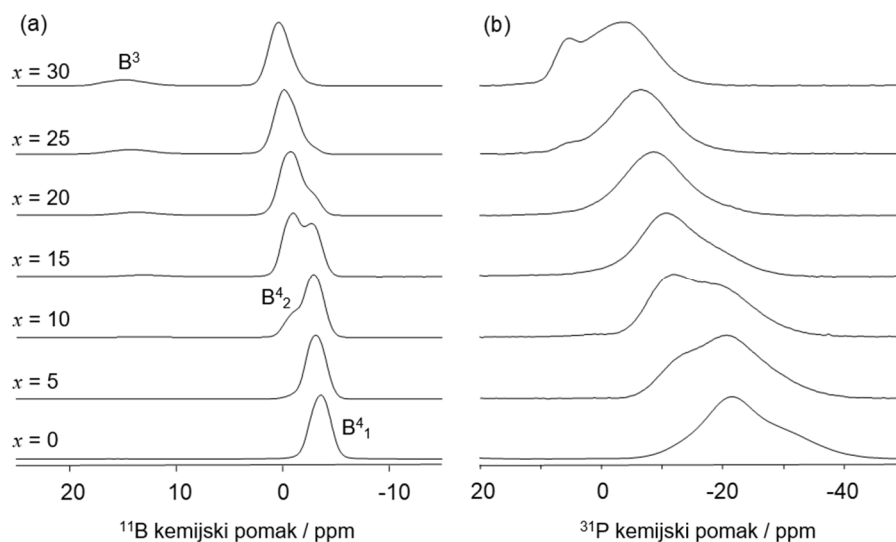
U idućem koraku, udjeli fosfatnih jedinica dobiveni iz NMR analize korišteni su za određivanje omjera O/P za svako staklo iz NaPGe serije. Dobivene vrijednosti O/P prikazane su na slici 45 zajedno s vrijednostima O/P omjera izračunatih iz sastava stakala.



Slika 45. Omjeri O/P određeni iz sastava stakala (kvadrati) te iz ³¹P MAS NMR analize (krugovi) za stakla iz serije C: 40Na₂O–(60–x)P₂O₅–xGeO₂.

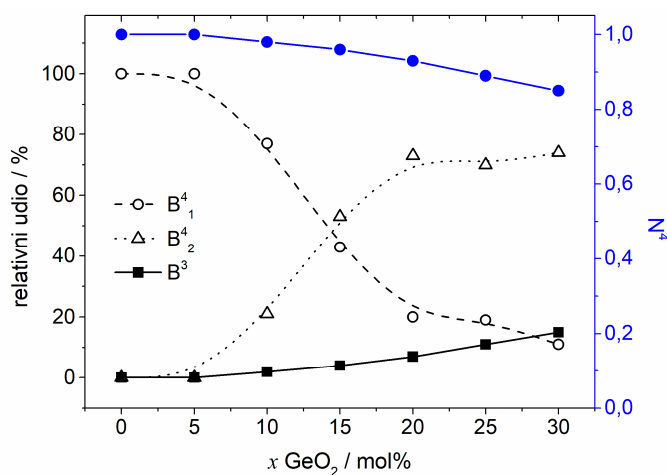
Sa slike 45 može se vidjeti da su vrijednosti uspoređenih omjera O/P bliske za niže udjele GeO₂ ($x = 0 - 5$ mol% GeO₂). Međutim, povećanjem udjela GeO₂, $x > 10$ mol%, vrijednosti O/P omjera određene na temelju NMR analize pokazuju sve niže vrijednosti u usporedbi s vrijednostima izračunatim iz sastava stakala. S obzirom na to da izračun omjera O/P pretpostavlja da su svi atomi kisika vezani za fosfor, opažene razlike mogu se pripisati postojanju kisika vezanih za germanij, odnosno nastajanju Ge–O–Ge veza u staklima s višim udjelima GeO₂.

Strukturne promjene u NaBPGGe seriji stakala, također su detaljno istražene pomoću spektroskopije MAS NMR. Slika 46(a) prikazuje ¹¹B NMR spektre snimljene na 18,8 T. Signali u području 3 – (–5) ppm odgovaraju različitim tetraedarskim, B⁴, jedinicama dok se pri višim udjelima GeO₂ pojavljuje signal slabog intenziteta u području 20 – 10 ppm koji odgovara trigonskoj, B³, boratnoj jedinici.



Slika 46. ^{11}B MAS NMR spektri (a); ^{31}P MAS NMR spektri (b) za stakla iz serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Dekompozicijom spektara sa slike 46(a) određene su sve boratne jedinice i određeni njihovi udjeli koji su prikazani u tablici 12. Razvoj udjela boratnih jedinica ovisno o udjelu GeO_2 prikazan je na slici 47. Pri niskim udjelima GeO_2 , signal na $-3,3$ ppm odgovara prvoj tetraedarskoj boratnoj jedinici, B^4_1 . U spektru NaBPGe-10 stakla pojavljuje se druga tetraedarska boratna jedinica, B^4_2 na 1 ppm koja prevladava u staklima $x > 15$ mol% GeO_2 .



Slika 47. Razvoj relativnih udjela (%) boratnih jedinica i N^4 omjera za stakla iz serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

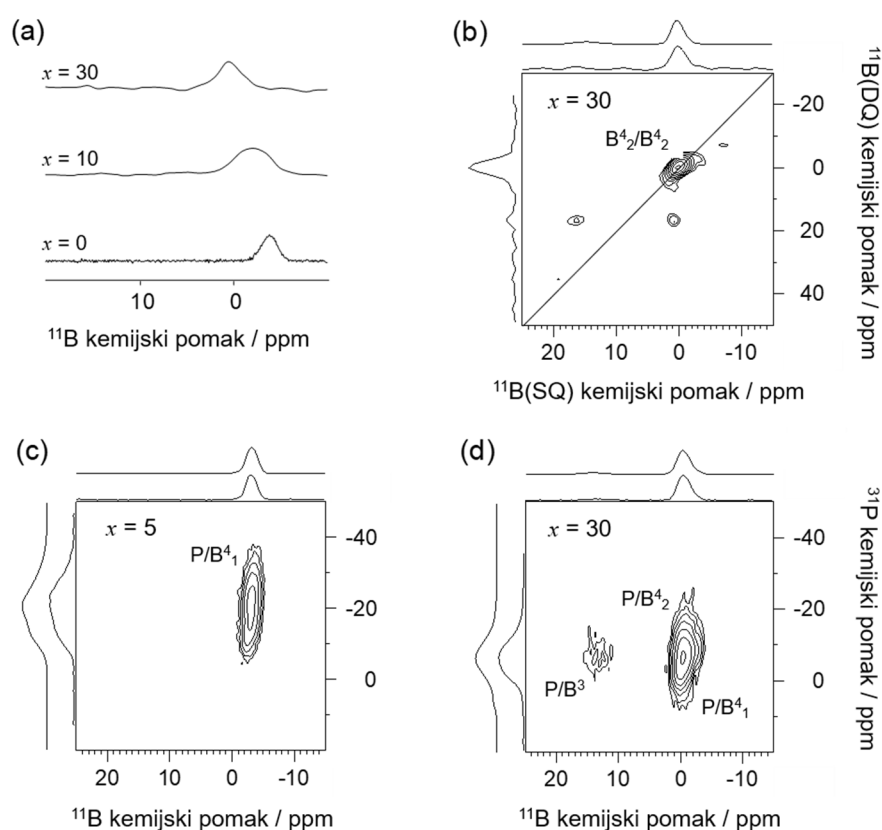
Također, plavom bojom je na slici 47 prikazan trend veličine N^4 , koji prikazuje udio tetraedarskih jedinica u ukupnom broju svih boratnih jedinica. N^4 je za niske udjele GeO_2 jednak jedinici, a povećanjem udjela GeO_2 polako opada zbog nastajanja B^3 jedinica čiji je udio u NaBPGe-30 staklu 15% od ukupnog udjela svih boratnih jedinica. Slični su trendovi razvoja boratnih jedinica opaženi i u LiBPGe seriji stakala, međutim, udio B^3 jedinica u LiBPGe-25 staklu je viši i iznosi 28% od ukupnog udjela svih boratnih jedinica.

Tablica 12. ^{11}B NMR veličine određene dekompozicijom spektara za sva stakla iz serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Kemijski pomaci (δ_{iso}), širina na polovici maksimuma (FWHM), relativni udjeli pojedinih jedinica, kvadrupolarna konstanta (C_Q) i parametar asimetrije (η_Q) prikazani su s greškama od $\pm 0,2$ ppm, 0,2 ppm, 1 %, 0,1 MHz i 0,1.

Staklo	B^4	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %	B^3	δ_{iso} / ppm	C_Q / MHz	η_Q	Relativni udio / %
Seriya D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$									
NaBPGe-0	B^4_1	-3,3	2,1	100					
NaBPGe-5	B^4_1	-3,1	2,1	100					
NaBPGe-10	B^4_1	-2,9	2,1	77,0	B^3	15,6	2,6	0,5	2,0
	B^4_2	-0,8	1,7	21,0					
NaBPGe-15	B^4_1	-2,8	1,9	43,0	B^3	15,6	2,6	0,5	4,0
	B^4_2	-0,8	1,9	53,0					
NaBPGe-20	B^4_1	-2,7	2,2	20,0	B^3	16,4	2,6	0,5	7,0
	B^4_2	-0,6	2,2	73,0					
NaBPGe-25	B^4_1	-1,7	2,0	19,0	B^3	16,8	2,6	0,5	11,0
	B^4_2	-0,1	2,0	70,0					
NaBPGe-30	B^4_1	-1,2	2,2	11,0	B^3	17,3	2,6	0,5	15,0
	B^4_2	0,5	2,1	74,0					

Kako bi se istražilo povezivanje boratnih i fosfatnih jedinica u mreži ovih stakala, dodatne su informacije dobivene iz korelacijskih 2D mapa. 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ korelacijske mape analizirane su kako bi se odredila razlika između lokalnih okruženja dviju tetraedarskih boratnih jedinica. Signal slabog intenziteta opažen u $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ mapi za NaBPGe-0 staklo, slika 48(a), upućuje na prisutnost drugih B^4 jedinica u kemijskom okruženju bora, odnosno nastajanje $B^4\text{-O-B}^4$ veza. Stoga je B^4_1 jedinica, isto kao u LiBPGe seriji, opisana kao $\text{B}(\text{OX})_4$ gdje je $\text{X} = \text{P}$, B^4 . Druga tetraedarska jedinica, B^4_2 , obično pokazuje korelaciju s trigonskim boratnim jedinicama i u

mnogim je istraživanjima opisana kao $B(OX)_{4-x}(OB^3)_x$.⁵⁸ 2D $^{11}B/^{11}B$ mapa prikazana na slici 48(b) za NaBPGe-30 staklo podupire takvu asignaciju. Naime, prisutnost dijagonalnog signala na slici 48(b) odgovara B^4-O-B^4 vezama, dok izvandijagonalni signali slabijeg intenziteta upućuju na postojanje manjeg broja B^4-O-B^3 veza. Također, iznenađujuće je da u spektrima nema dijagonalnih signala koji odgovaraju B^3-O-B^3 vezama iako prijašnja istraživanja u borofosfatnim staklima⁵⁸ pokazuju da se trigonske B^3 jedinice najčešće međusobno povezuju u planarnu boratnu mrežu kao kod LiBPGe serije. Pretpostavka je da zbog snažnog međudjelovanja trigonskih B^3 jedinica s germanatnim jedinicama ne dolazi do nastajanja B^3-O-B^3 veza već je većina B^3 jedinica vezana za germanatni dio mreže i manjim dijelom za B^4 jedinice.

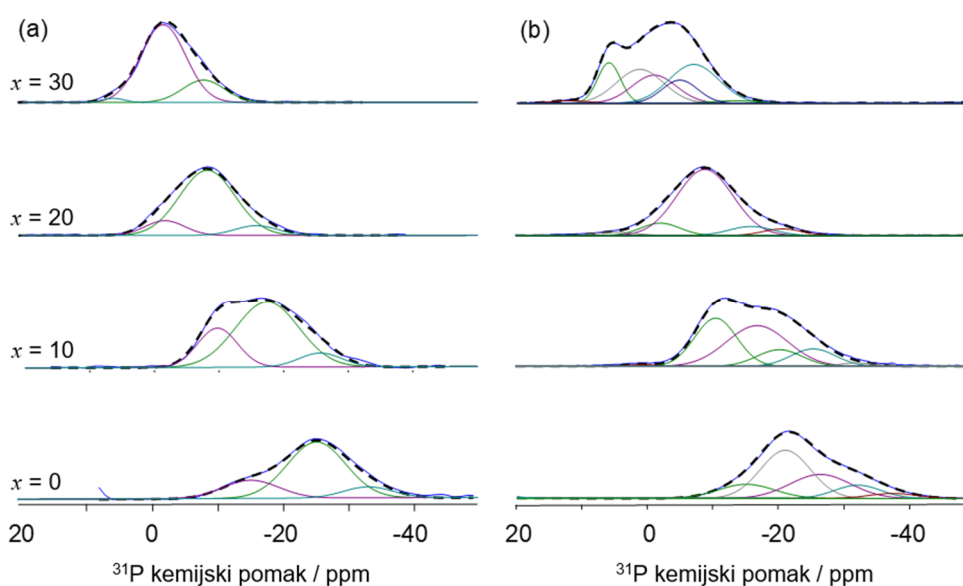


Slika 48. Rezultati $^{11}B/^{11}B$ homonuklearnog korelacijskog NMR: 1D filtrirani ^{11}B NMR spektar (a), 2D $^{11}B/^{11}B$ korelacijska mapa za NaBPGe-30 staklo (b), $^{11}B/^{31}P$ heteronuklearni korelacijski NMR spektri: 2D $^{11}B/^{31}P$ mape za odabrana stakla iz serije D; NaBPGe-5 (c) i NaBPGe-30 (d).

Nadalje, struktura fosfatne mreže istraživana je 1D ^{31}P MAS NMR spektroskopijom. Slika 46(b) prikazuje da se u dobivenim spektrima stakala iz serije D pojavljuju široki i asimetrični signali zbog preklapanja signala različitih fosfatnih jedinica koje postoje u staklenoj mreži. Pomak signala prema pozitivnijim vrijednostima kemijskog pomaka upućuje na depolimerizaciju fosfatne mreže povećanjem udjela GeO_2 .

Dodatne informacije o strukturnim promjenama u fosfatnoj mreži dobivene su iz 2D $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ korelacijskih mapa prikazanih na slici 48(c-d) za NaBPGe-5 i NaBPGe-30 stakla. Pri nižim udjelima GeO_2 , u 2D spektru NaBPGe-5 stakla (slika 48(c)) vidljivi su signali koji odgovaraju nastajanju veza između fosfatnih i B^4_1 jedinica, P-O-B^4 . Pri višim udjelima GeO_2 , B^4_2 jedinice također sudjeluju u formiranju P-O-B^4 veza (slika 48(d)). Valja naglasiti da se u 2D mapi NaBPGe-30 stakla (slika 48(d)) može primijetiti dodatni signal slabog intenziteta koji odgovara nastajanju P-O-B^3 veza.

S obzirom da je staklena mreža stakala iz D serije građena od velikog broja miješanih, fosfatnih, boratnih i germanatnih jedinica pokušaj određivanja njihovih udjela prikazan je na slici 49 i tablici 13.



Slika 49. Dekompozicija ^{31}P projekcije 2D D-HMQC mapa (a), dekompozicija 1D ^{31}P MAS NMR spektara (b) za stakla iz serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

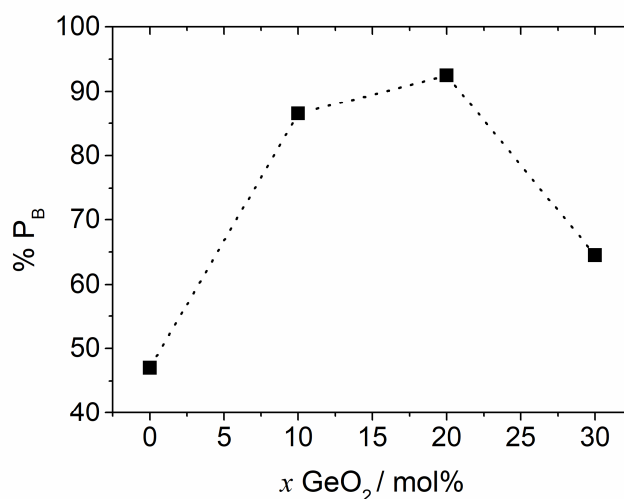
Najprije je napravljena dekompozicija ^{31}P projekcija 2D D-HMQC mapa jer one sadrže samo signale fosfatnih jedinica koje su vezane za boratne jedinice (slika 49(a)). Nakon određivanja

tih jedinica, na temelju dobivenih rezultata i položaja određenih borofosfatnih jedinica, napravljena je i dekompozicija 1D ^{31}P MAS NMR spektara kako bi se odredile preostale jedinice. Zbog kompliciranosti sustava i nemogućnosti određivanja broja vezanih atoma germanija nije moguće u potpunosti odrediti sve strukturne jedinice koje nastaju u staklenoj mreži stakala iz NaBPGe serije. Sa slike 49. i tablice 13. može se zaključiti da je u staklenoj mreži prisutno 5 do 7 različitih fosfatnih strukturnih jedinica.

Tablica 13. ^{31}P NMR veličine određene dekompozicijom spektara za sva stakla iz serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$. Kemijski pomaci (δ_{iso}), širina na polovici maksimuma (FWHM) i relativni udjeli pojedinih jedinica prikazani su s greškama od $\pm 0,2$ ppm, 0,2 ppm i 2 %.

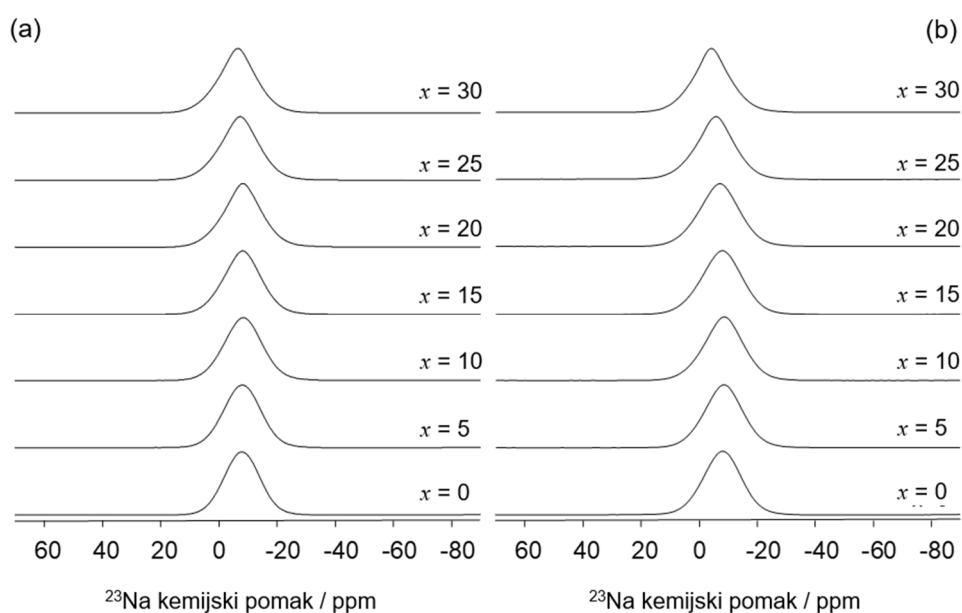
Staklo	Q^n	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %	Q^n	δ_{iso} / ppm	FWHM / ppm	Relativni udio / %
Seriya D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$								
NaBPGe-0	Q^1_{IB}	-15,5	10,1	13,0	Q^3	-37,0	9,0	5,0
	Q^2_{IB}	-26,4	10,9	24,0	Q^2	-21,0	9,0	47,0
	Q^2_{2B}	-34,2	8,4	10,0				
NaBPGe-10	Q^2_{B}	-10,4	7,5	34,0	Q^3	-32,0	8,0	1,5
	Q^1_{IB}	-16,9	11,0	40,5	Q^2	-20,0	8,0	11,0
	Q^2_{IB}	-25,6	8,0	12,0	$Q^?$	1,0	6,0	1,0
NaBPGe-20	Q^2_{B}	-2,0	7,0	8,5	$Q^?$	-20,6	7,1	5,0
	Q^2_{B}	-8,8	10,1	76,0	$Q^?$	4,9	7,2	2,5
	Q^2_{B}	-15,9	8,0	8,0				
NaBPGe-30	Q^2_{B}	6,1	4,1	13,0	$Q^?$	-13,0	8,5	21,0
	Q^2_{B}	-1,0	8,1	21,0	$Q^?$	-5,0	6,5	2,0
	Q^2_{B}	-6,9	9,0	30,5	$Q^?$	1,3	8,5	2,5
					$Q^?$	12,1	7,0	11,0

Još jedan način proučavanja utjecaja ugradnje GeO_2 u borofosfatnu mrežu je praćenje udjela fosfora vezanog za boratne jedinice, % P_B , ovisno o udjelu GeO_2 . Ta je veličina, prikazana na slici 50, određena iz rezultata dobivenih dekompozicijom ^{31}P NMR spektara. U području $x = 0 - 20$ mol% GeO_2 vrijednosti % P_B rastu i postižu maksimum za NaBPGe-20 staklo gdje udio fosfora u P-O-B vezama iznosi 90 %. Daljnjim porastom udjela GeO_2 dolazi do postepenog opadanja vrijednosti % P_B vjerojatno zbog nastajanja većeg broja P-O-Ge veza.



Slika 50. Ovisnost udjela fosfora vezanog za boratne jedinice, % P_B , o udjelu GeO_2 za stakla iz serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Kako bi se istražio utjecaj Na^+ iona na strukturne promjene u staklenoj mreži izazvane zamjenom staklotvoraca u staklima iz NaPGe i NaBPGe serija snimljeni su ^{23}Na MAS NMR spektri, slika 51.



Slika 51. ^{23}Na MAS NMR spektri snimljeni na 18,8 T za stakla iz serije C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i serije D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

U svim se spektrima pojavljuje jedan široki signal smješten oko -10 ppm što je u skladu s prijašnjim istraživanjima natrijevih germanofosfatnih stakala.⁶⁹ Ta su istraživanja također pokazala da su Na^+ ioni u germanofosfatnim sustavima većim dijelom vezani za fosfatne jedinice, a ne germanatne. Sa slike 51 vidi se da dodatak GeO_2 ne izaziva značajnije promjene u izgledu spektara. Kemijski pomak i širina signala isti su za stakla s $x = 0 - 15$ mol% GeO_2 iz ternarne NaPGe serije što znači da prisutnost GeO_2 ne utječe bitno na Na^+ ione. Za više udjele GeO_2 ($x = 20 - 30$ mol%), primijećene su samo blage promjene u obliku maksimuma (iz Gaussovog u miješani Gaussov/Lorenzov oblik krivulje) koje su vjerojatno uzrokovane međudjelovanjima Na^+ iona s germanatnim jedinicama.

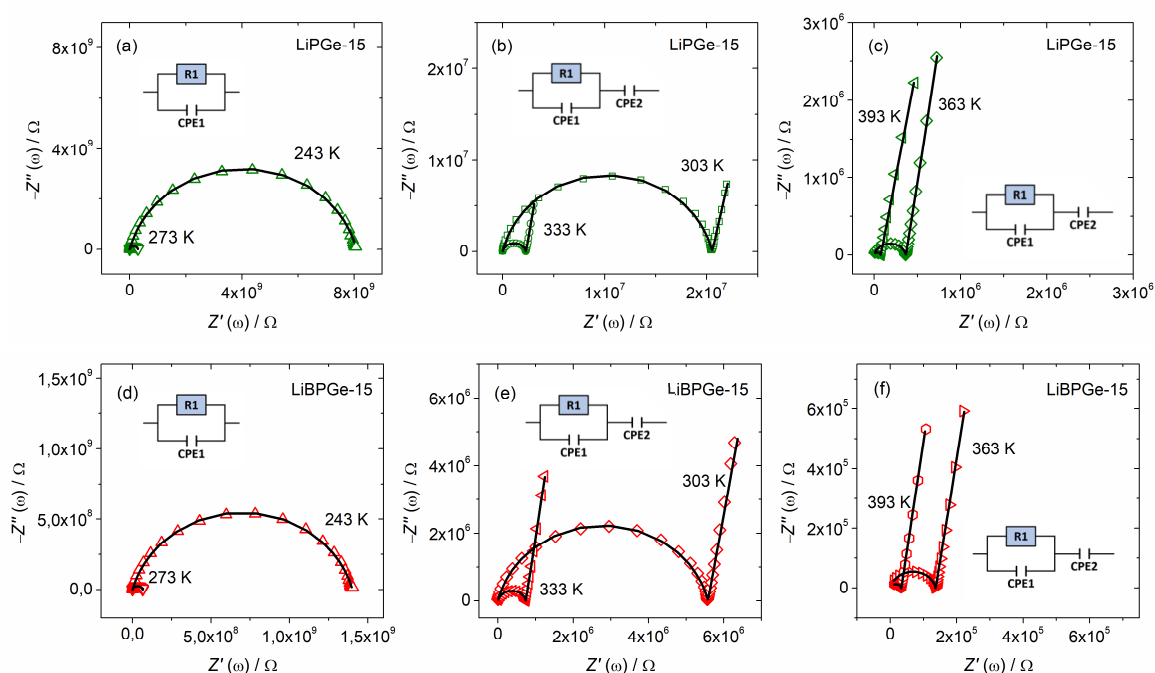
4.3. Određivanje električnih svojstava

U ovom su poglavlju prikazani rezultati mjerenja te analiza električnih i dielektričnih veličina za sve četiri serije stakala. Prikazana je analiza impedancije u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, detaljna analiza provodnosti u ovisnosti o frekvenciji i temperaturi te analiza izračunatih aktivacijskih energija. Istraživana je kompleksna dielektrična permitivnost, a dobivene su dielektrične veličine detaljno diskutirane. Također, prikazana je i analiza dielektrične relaksacije koristeći formalizam električnog modula te analiza pripadajućih aktivacijskih energija i relaksacijskih vremena. Dinamika prijenosa naboja istraživana je koristeći postupke Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja te MIGRATION koncepta.

4.3.1. Električna svojstva – litijeve serije

4.3.1.1. Kompleksna impedancijska ravnina

Tipični impedancijski spektar ionski vodljivog stakla sastoji se od visoko-frekvencijske polukružnice koja odgovara odzivu volumena uzorka i nisko-frekvencijskog linearnog dijela, tzv. repa (engl. *spur*) koji je rezultat elektrodne polarizacije odnosno nagomilavanja iona na metalnim elektrodama. Sjecište polukružnice s osi x na niskim frekvencijama odgovara vrijednosti otpora uzorka, R , na određenoj temperaturi. Slika 52 prikazuje impedancijske spektre u kompleksnoj ravnini za uzorke LiPGe-15 i LiBPGGe-15 na različitim temperaturama. Vrijednost otpora, R , smanjuje se povećanjem temperature što znači da je ionska vodljivost termički aktivan proces. Također, pri višim temperaturama zbog povećanja pokretljivosti Li^+ iona dolazi do značajnijeg nagomilavanja iona na elektrodama što rezultira dužim nisko-frekvencijskim repom (slika 52(c) i (f)).



Slika 52. Impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini za uzorke LiPGe-15 (a-c) i LiBPGe-15 (d-e) na različitim temperaturama. Simbolima je označena eksperimentalna impedancija dok crna linija označava teorijsku impedanciju.

Eksperimentalni su spektri kompleksne impedancije analizirani modeliranjem ekvivalentnim krugom primjenom kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata (engl. *Complex Non-Linear Least Square*, CNLS) i komercijalnog programa Z-View. Odgovarajući model ekvivalentnog kruga, temelji se na paralelnom krugu R-CPE, gdje R označava otpornik koji odgovara otporu uzorka, a CPE element konstantne faze koji približno određuje kapacitet uzorka. Element konstantne faze koristi se umjesto kondenzatora zbog spljoštenosti impedancijskih polukružnica. Da bi se opisali spektri kompleksne impedancije ionski vodljivih stakala kod kojih je prisutna elektrodna polarizacija, na paralelni R-CPE krug koji odgovara volumnom odzivu uzorka serijski se spaja drugi CPE kojim se modelira nisko-frekvencijski rep.

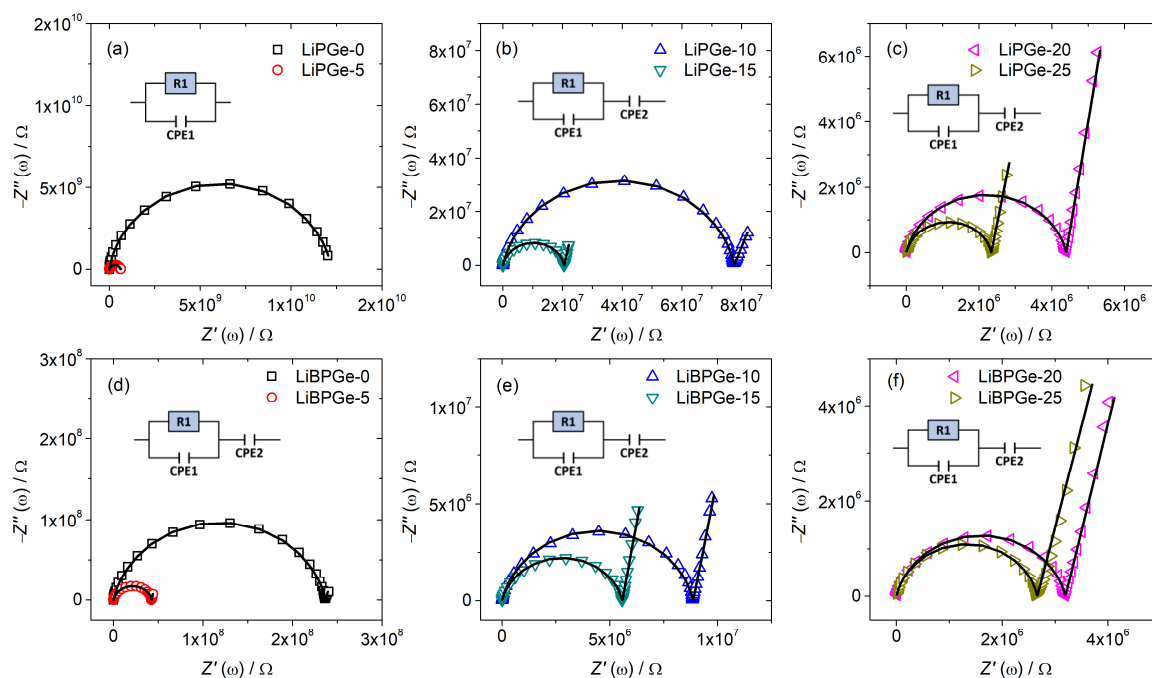
Veličine dobivene modeliranjem ekvivalentnog kruga: vrijednosti otpora, R , te veličine α i A elementa konstantne faze CPE, definirane u jednadžbi (58), na različitim temperaturama, prikazane su u tablici 14 za odabrana stakla, LiPGe-15 i LiBPGe-15. Na isti su način dobivene veličine za sva ostala stakla iz LiPGe i LiBPGe serija.

Tablica 14. Vrijednosti veličina ekvivalentnog kruga na različitim temperaturama za stakla LiPGe-15 i LiBPGe-15

T/K	R/Ω	$A_1/s \Omega^{-1}$	α	$A_2/s \Omega^{-1}$	α
LiPGe-15					
243	$8,09 \times 10^9$	$1,13 \times 10^{-11}$	0,852	-	-
273	$2,92 \times 10^8$	$1,68 \times 10^{-11}$	0,862	-	-
303	$2,05 \times 10^7$	$2,27 \times 10^{-11}$	0,868	$1,47 \times 10^{-6}$	0,871
333	$2,28 \times 10^6$	$2,84 \times 10^{-11}$	0,872	$2,32 \times 10^{-6}$	0,900
363	$3,66 \times 10^5$	$3,55 \times 10^{-11}$	0,872	$2,83 \times 10^{-6}$	0,910
LiBPGe-15					
243	$1,40 \times 10^9$	$1,63 \times 10^{-11}$	0,842	-	-
273	$6,50 \times 10^7$	$2,42 \times 10^{-11}$	0,851	-	-
303	$5,58 \times 10^6$	$3,17 \times 10^{-11}$	0,858	$2,46 \times 10^{-6}$	0,896
333	$7,40 \times 10^5$	$4,06 \times 10^{-11}$	0,860	$3,37 \times 10^{-6}$	0,912
363	$1,37 \times 10^5$	$4,70 \times 10^{-11}$	0,865	$4,05 \times 10^{-6}$	0,907

Na slici 53 prikazani su impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini za stakla različitih sastava iz serija A i B snimljeni na istoj temperaturi, 303 K. Povećavanjem udjela GeO_2 smanjuju se vrijednosti otpora, R , znači da se pokretljivost Li^+ iona povećava što doprinosi povećanju elektrodne polarizacije, vidljivo na slici 53 kao povećanje nisko-frekvencijskog repa.

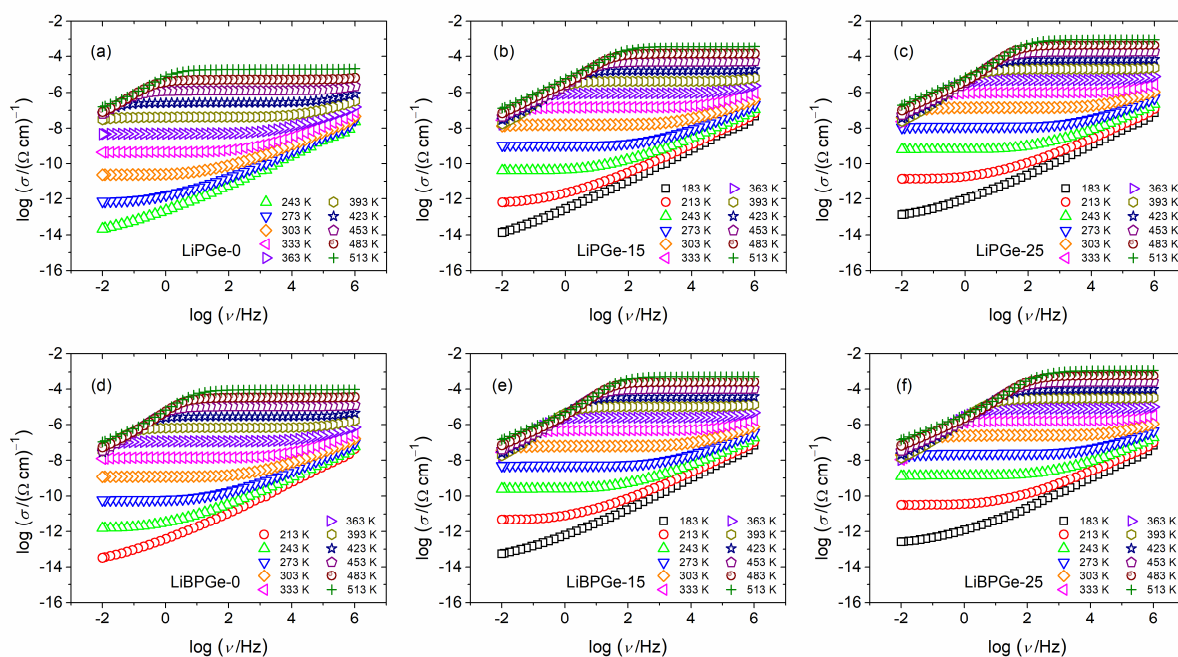
Slike 52 i 53 pokazuju dobro slaganje eksperimentalnih podataka (prazni simboli) i teorijske krivulje (crna linija) impedancije za sve temperature za obje litijeve serije stakala.



Slika 53. Impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini za stakla različitih sastava iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a-c) i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d-e) mjereni na 303 K. Simbolima je označena eksperimentalna impedancija dok crna linija označava teorijsku impedanciju.

4.3.1.2. Električna provodnost i aktivacijske energije istosmjernne provodnosti

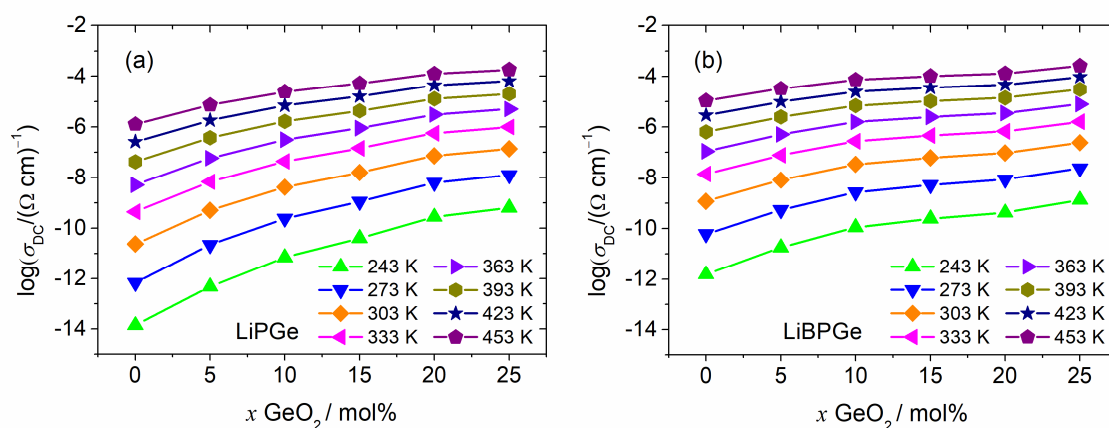
Drugi način prikaza i analize rezultata dobivenih impedancijskom spektroskopijom obuhvaća spektre električne provodnosti. Tipični spektri provodnosti za odabrana stakla iz LiPGe i LiBPGe serija prikazani su na slici 54. Tri su različita područja koje možemo razlučiti u spektrima. Pri niskim temperaturama i niskim frekvencijama provodnost ne pokazuje frekvencijsku ovisnost, a to područje konstantne vrijednosti provodnosti, tzv. *plateau*, odgovara istosmjernoj, DC provodnosti i rezultat je gibanja iona dugog doseg. Uz to, na niskim frekvencijama i visokim temperaturama dolazi do pada provodnosti zbog elektrodne polarizacije kao posljedice nagomilavanja iona na elektrodama. U području visokih frekvencija provodnost ovisi o frekvenciji, to je područje tzv. disperzije koje odgovara gibanju iona kratkog doseg. Prijelaz iz DC *plateau-a* u područje disperzije pomiče se prema višim frekvencijama porastom temperature.



Slika 54. Frekvencijska ovisnost provodnosti za odabrana stakla ($x = 0, 15$ i 25 mol%) iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a-c) i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d-f).

Dva su načina na koje je moguće odrediti vrijednosti DC provodnosti, jedan je direktno očitavanje vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , iz *plateau-a* spektara provodnosti, a drugi iz vrijednosti otpora, R , dobivenih modeliranjem ekvivalentnog kruga (tablica 14). Iz vrijednosti otpora, R , te geometrije uzorka; površine elektroda, A , i debljine stakla, d , prema jednadžbi $\sigma_{\text{DC}} = d/(R \times A)$ izračunate su istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , na različitim temperaturama za sve uzorke iz LiPGe i LiBPGe serija stakala.

Trendovi ovisnosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , o udjelu dodanog GeO_2 za sva istraživana stakla iz litijevih serija na različitim temperaturama prikazani su na slici 55. Dodatkom GeO_2 i porastom temperature, σ_{DC} raste. Ipak, rast provodnosti s porastom udjela GeO_2 jače je izražen na nižim temperaturama od onoga na višim temperaturama mjerenja.

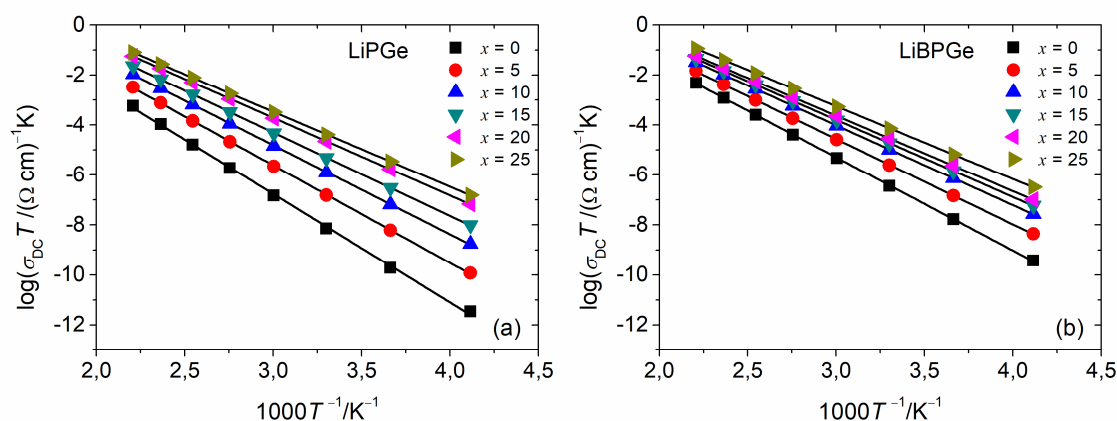


Slika 55. Ovisnost istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , o udjelu GeO_2 na različitim temperaturama za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

Aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , određene su iz nagiba pravaca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1/T$, slika 56, prema Arrheniusovoj jednadžbi:

$$\sigma_{DC}T = \sigma_0 \exp(-E_{DC}/k_B T) \quad (61)$$

gdje je σ_0 predeksponencijski faktor, k_B je Boltzmannova konstanta, a T je temperatura. Dobivene vrijednosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , i aktivacijske energije, E_{DC} , prikazane su u tablici 15 za sva stakla iz serija A i B.



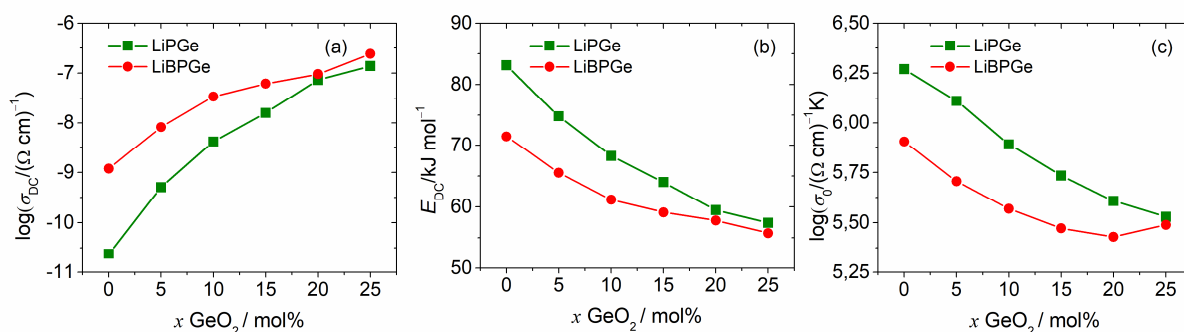
Slika 56. Ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

Tablica 15. Vrijednosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , i aktivacijske energije, E_{DC} , i predeksponencijskog faktora, σ_0 za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

Staklo	σ_{DC}^*	E_{DC}	$\log(\sigma_0/(\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ K})$
	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$ $\pm 0,5 \%$	kJ mol^{-1} $\pm 0,5 \%$	$\pm 0,5 \%$
Seriya A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$			
LiPGe-0	$2,38 \times 10^{-11}$	83,14	6,27
LiPGe-5	$5,09 \times 10^{-10}$	74,81	6,11
LiPGe-10	$4,16 \times 10^{-9}$	68,28	5,89
LiPGe-15	$1,59 \times 10^{-8}$	64,01	5,73
LiPGe-20	$7,30 \times 10^{-8}$	59,47	5,61
LiPGe-25	$1,38 \times 10^{-7}$	57,42	5,53
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$			
LiPBGe-0	$1,20 \times 10^{-9}$	71,46	5,90
LiPBGe-5	$8,18 \times 10^{-9}$	65,51	5,70
LiPBGe-10	$3,42 \times 10^{-8}$	61,15	5,57
LiPBGe-15	$6,14 \times 10^{-8}$	59,13	5,47
LiPBGe-20	$9,56 \times 10^{-8}$	57,79	5,43
LiPBGe-25	$2,42 \times 10^{-7}$	55,76	5,49

*na 303 K

Sažimajući izračunate vrijednosti, na slici 57 prikazane su ovisnosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , na 303 K, aktivacijske energije, E_{DC} , i predeksponencijskog faktora, σ_0 , o udjelu dodanog GeO_2 za stakla iz serija A i B.



Slika 57. Ovisnosti istosmjernih provodnosti, σ_{DC} , na 303 K (a), aktivacijskih energija, E_{DC} (b), i preeksponencijskog faktora, σ_0 (c), o udjelu GeO_2 za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Na slici 57(a-c) vidi se da vrijednosti za σ_{DC} , rastu dok se vrijednosti aktivacijskih energija, E_{DC} , i preeksponencijskog faktora, σ_0 , smanjuju povećanjem udjela GeO_2 u LiPGe i LiBPGe serijama stakala. U obje serije, najizraženiji se porast provodnosti pojavljuje pri dodatku od 5 mol% GeO_2 . Daljnjim povećavanjem udjela GeO_2 ($x > 5$ mol%) porast provodnosti postepeno se smanjuje i teži konstantnoj vrijednosti σ_{DC} .

Nadalje, uspoređujući vrijednosti ukupnog porasta provodnosti za LiPGe seriju ($x = 0 - 25$ mol%) sa serijom LiBPGe ($x = 0 - 25$ mol%) može se primijetiti porast provodnosti od četiri reda veličine za ternarnu A seriju, odnosno, dva reda veličine za kvaternu B seriju stakala. Također, treba naglasiti da je provodnost za stakla s istim udjelom GeO_2 iz LiBPGe serije veća od provodnosti stakala iz LiPGe serije. Osim toga, najveća razlika u provodnosti opažena je za stakla koja ne sadrže GeO_2 , za LiPGe-0 $\sigma_{DC} = 2,38 \times 10^{-11} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ i LiBPGe-0 $\sigma_{DC} = 1,20 \times 10^{-9} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 303 K. Porastom udjela GeO_2 ta se razlika u provodnosti smanjuje i kod stakala > 20 mol% GeO_2 vrijednosti σ_{DC} gotovo su identične te iznose $1,38 \times 10^{-7} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 303 K za LiPGe-25, odnosno $2,42 \times 10^{-7} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za LiBPGe-25 staklo. Očekivano, trendovi koje pokazuje energija aktivacije, E_{DC} , obrnuto su proporcionalni trendovima DC provodnosti.

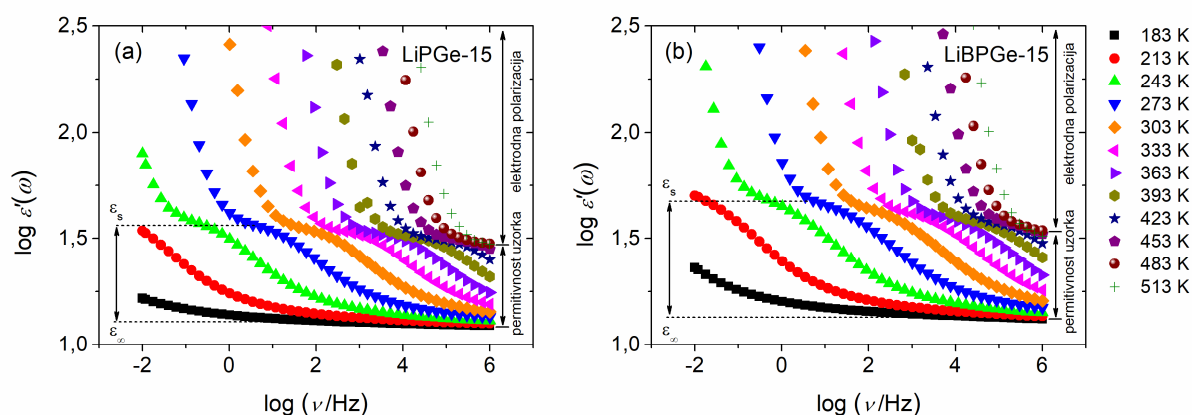
4.3.1.3. Dielektrična permitivnost i električni moduli

Za detaljnu analizu dielektričnih svojstava stakala istraživane su dvije veličine; kompleksna dielektrična permitivnost, $\varepsilon^*(\omega)$, i električni modul, $M^*(\omega)$. Kompleksna dielektrična permitivnost, $\varepsilon^*(\omega)$, definira se kao:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (62)$$

gdje su $\varepsilon'(\omega)$ i $\varepsilon''(\omega)$ realni i imaginarni dio kompleksne dielektrične permitivnosti.

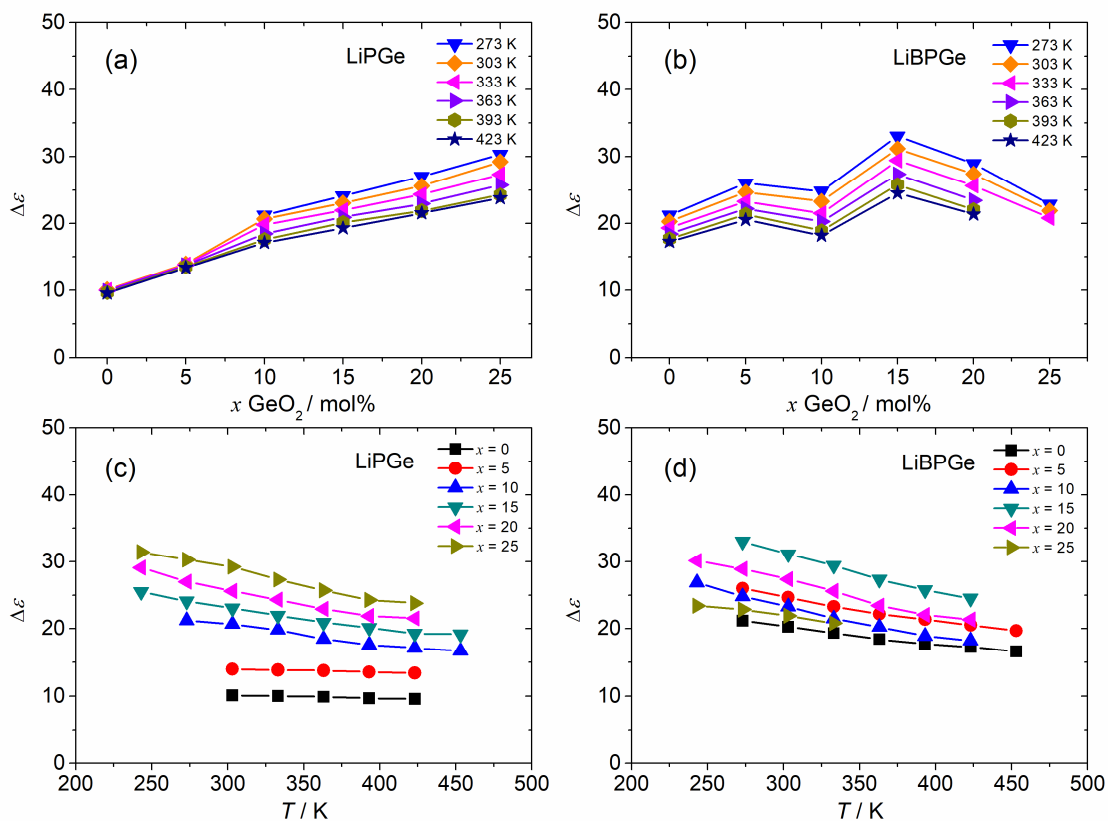
Slika 58 prikazuje spektre realne komponente dielektrične permitivnosti, $\varepsilon'(\omega)$, za uzorke LiPGe-15 i LiBPGe-15. Na visokim frekvencijama vrijednost realnog dijela permitivnosti doseže konstantnu vrijednost, označava se s ε_∞ , a rezultat je brzih polarizacijskih procesa u staklu. Sa sniženjem frekvencije, vrijednost $\varepsilon'(\omega)$, raste dok ne dostigne vrijednost nisko-frekvencijskog *plateau-a*, ε_S , tzv. statička permitivnost koja odgovara učinku polarizacije pokretljivih iona u odnosu na nepokretnu staklenu matricu. Razliku tih dviju veličina nazivamo dielektrična snaga relaksacije, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$.^{95,96} Daljnjim povećanjem frekvencije vidljiv je nagli porast dielektrične permitivnosti kao rezultat elektrodne polarizacije.



Slika 58. Frekvencijska ovisnost realnog dijela kompleksne permitivnosti, $\varepsilon'(\omega)$, za odabrana stakla LiPGe-15 (a) i LiBPGe-15 (b).

Trendovi ovisnosti $\Delta\varepsilon$ o udjelu dodanog GeO_2 za litijeve serije stakala prikazani su na slici 59(a-b). Za LiPGe seriju stakala, vrijednosti $\Delta\varepsilon$ kontinuirano rastu povećanjem udjela GeO_2 dok u LiBPGe seriji vrijednosti $\Delta\varepsilon$ naizmjenice rastu i padaju, postižući maksimalnu vrijednost za LiBPGe-15 staklo. S druge strane, trendovi ovisnosti $\Delta\varepsilon$ o temperaturi za stakla iz serija A i B, prikazani na slici 59(c-d), pokazuju pad vrijednosti $\Delta\varepsilon$ porastom temperature za sva stakla

osim LiPGe-0 i LiPGe-5 gdje promjenom temperature vrijednost $\Delta\varepsilon$ ostaje nepromijenjena. Potrebno je, ovdje, naglasiti da $\Delta\varepsilon$ predstavlja promjenu permitivnosti uslijed ionske relaksacije. S obzirom na to da vrijednost $\Delta\varepsilon$ ovisi o pokretljivosti iona, trendovi $\Delta\varepsilon$ odražavaju dinamiku preskoka pokretljivih Li^+ iona.



Slika 59. Trendovi ovisnosti $\Delta\varepsilon$ o udjelu GeO_2 (a-b) te o temperaturi mjerenja (c-d) za serije stakala A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

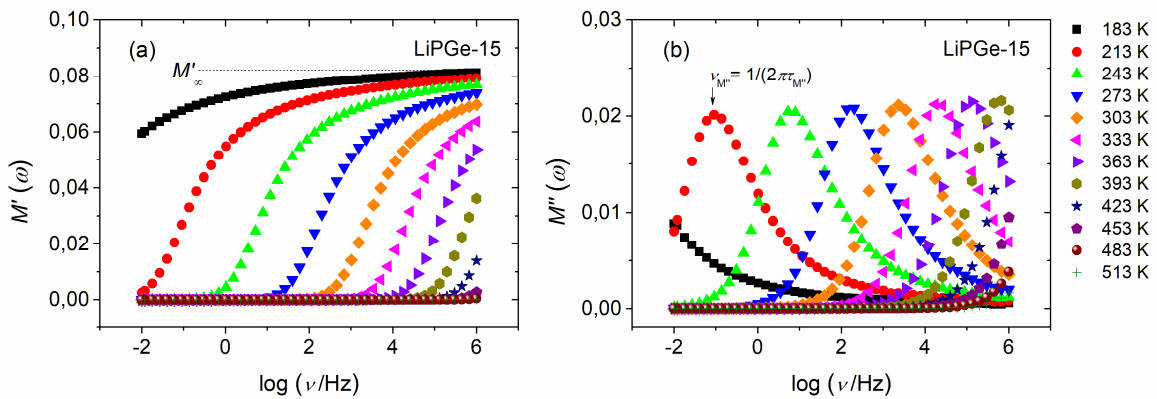
Drugi pristup interpretaciji električne relaksacije je prikaz rezultata dobivenih impedancijskom spektroskopijom koristeći formalizam električnog modula, $M^*(\omega)$.⁹⁷ Prednost je ovog formalizma u činjenici da se u analizi električne relaksacije smanjuje utjecaj elektrodne polarizacije.

Električni modul, $M^*(\omega)$, jednak je recipročnoj vrijednosti kompleksne dielektrične permitivnosti, $\varepsilon^*(\omega)$, te se definira kao:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\left((\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2\right)} + \frac{i\varepsilon''(\omega)}{\left((\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2\right)} \quad (63)$$

$$= M'(\omega) + iM''(\omega)$$

Slika 60 prikazuje frekvencijske ovisnosti $M'(\omega)$ i $M''(\omega)$ za staklo LiPGe-15 na različitim temperaturama mjerenja. Realni dio električnog modula, $M'(\omega)$ raste porastom frekvencije i na dovoljno visokoj frekvenciji doseže *plateau* koji odgovara vrijednosti zasićenja M'_∞ (slika 60(a)). S druge strane, imaginarni dio električnog modula, $M''(\omega)$ na određenoj frekvenciji, $\nu_{M''}$, postiže maksimum koji se porastom temperature mjerenja pomiče prema višim frekvencijama što upućuje na temperaturnu ovisnost električne relaksacije (slika 60(b)). Područje nižih frekvencija od frekvencije maksimuma $M''(\omega)$ odgovara gibanju nositelja naboja dugog doseg dok se područje viših frekvencija pripisuje gibanjima nositelja naboja kratkog doseg jer su gibanja lokalizirana unutar potencijalnih barijera.⁹⁸ Na spektrima prikazanim na slici 60(b) prisutan je jedan maksimum koji odgovara jednom relaksacijskom procesu.

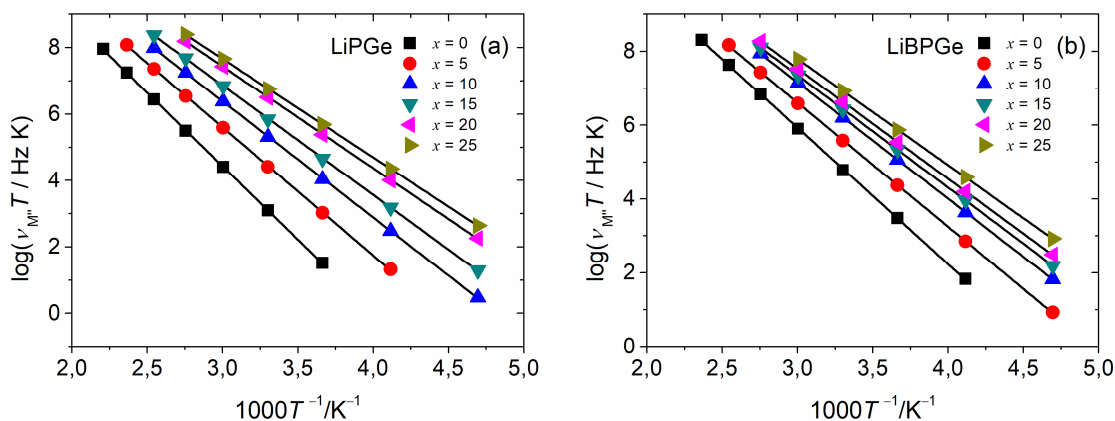


Slika 60. Frekvencijske ovisnosti realnog i imaginarnog dijela električnog modula, $M'(\omega)$ (a) i $M''(\omega)$ (b), za staklo LiPGe-15 na različitim temperaturama.

Iz temperaturne ovisnosti frekvencije maksimuma imaginarnog dijela električnog modula, $\nu_{M''}$, može se odrediti aktivacijska energija relaksacijskog procesa, $E_{M''}$, koristeći Arrheniusovu jednadžbu:

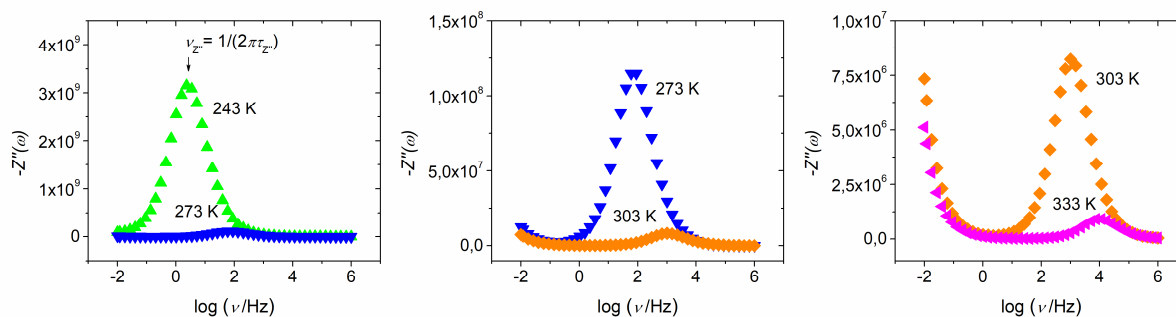
$$\nu_{M''}T = \nu_{0,M''} \exp(-E_{M''}/k_B T) \quad (64)$$

gdje je $\nu_{0,M''}$ predeksponencijski faktor, k_B je Boltzmannova konstanta, a T temperatura mjerenja. Aktivacijske su energije, $E_{M''}$, izračunate iz nagiba pravaca ovisnosti $\log(\nu_{M''}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, kao što je prikazano na slici 61.



Slika 61. Ovisnost $\log(\nu_{M''}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, za stakla iz serija A: 40Li₂O–(60– x)P₂O₅– x GeO₂ (a) i B: 40Li₂O–10B₂O₃–(50– x)P₂O₅– x GeO₂ (b).

Za usporedbu, relaksacijski su procesi istraženi i analizom spektara imaginarnog dijela impedancije, $Z''(\omega)$. Tipični spektri prikazani su na slici 62 za staklo LiPGe-15 na različitim temperaturama mjerenja. U ovim spektrima, kao i kod $M''(\omega)$, uočava se jedan relaksacijski maksimum na karakterističnoj frekvenciji, $\nu_{Z''}$. Maksimum u spektru $Z''(\omega)$ pomiče se prema višim frekvencijama porastom temperature mjerenja.

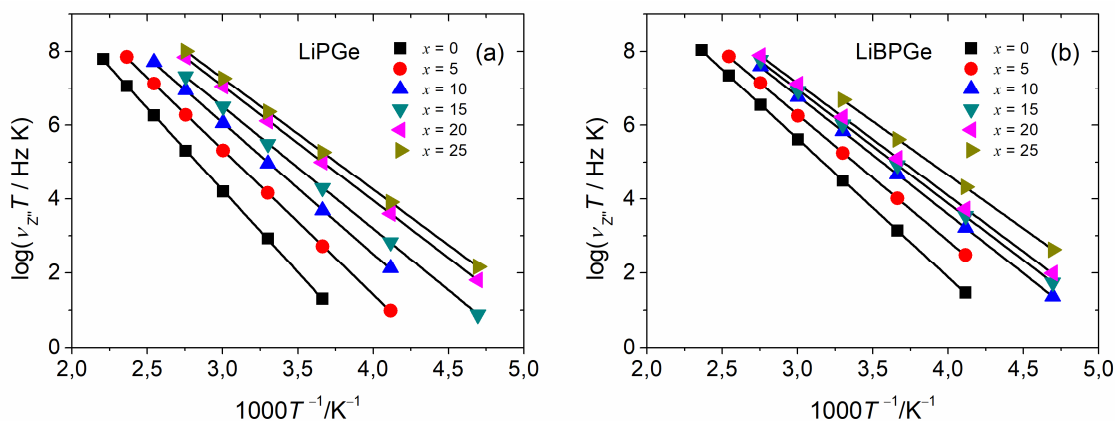


Slika 62. Frekvencijske ovisnosti imaginarnog dijela impedancije, $Z''(\omega)$, za staklo LiPGe-15 na različitim temperaturama.

Budući da je položaj relaksacijskog maksimuma impedancije temperaturno ovisan, aktivacijsku energiju relaksacije, $E_{Z''}$, moguće je također odrediti iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\nu_{Z''}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, slika 63, prema Arrheniusovoj jednadžbi:

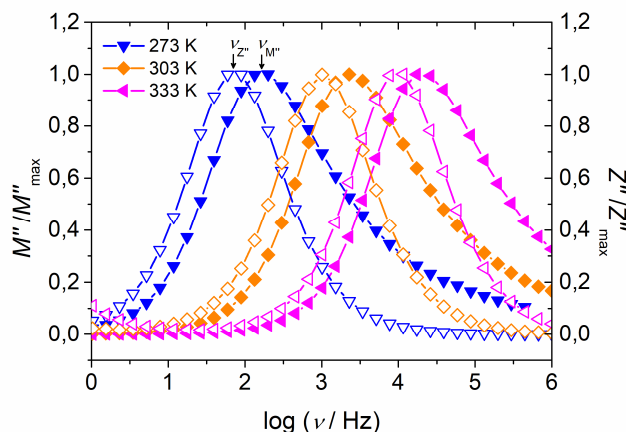
$$\nu_{Z''}T = \nu_{0,Z''} \exp(-E_{Z''}/k_B T) \quad (65)$$

gdje je $\nu_{0,Z''}$ predeksponencijski faktor, k_B je Boltzmannova konstanta, a T je temperatura.



Slika 63. Ovisnost $\log(\nu_{Z''}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

Slika 64 prikazuje frekvencijske ovisnosti normiranih funkcija $M''(\omega)$ i $Z''(\omega)$ na različitim temperaturama za staklo LiPGe-15. Funkcije su normirane po y-osi tako što su vrijednosti modula, odnosno impedancije podijeljene s vrijednosti modula odnosno impedancije na položaju maksimuma, M''_{\max} i Z''_{\max} dok je na x-osi frekvencija. U idealnom slučaju, maksimumi $M''(\omega)$ i $Z''(\omega)$ se preklapaju, što upućuje na nelokaliziranu relaksaciju Debayevog tipa s jednim relaksacijskim vremenom. Međutim, kod realnih dielektrika Debyeova je krivulja proširena ili asimetrična što se objašnjava raspodjelom relaksacijskih vremena koja proizlazi iz preklapanja pojedinih Debayevih krivulja s različitim vremena relaksacije.⁴³ Na slici 64 vidljivo je da se maksimum $\nu_{M''}$ pojavljuje na višim frekvencijama što upućuje na raspodjelu relaksacijskih vremena.⁹⁹



Slika 64. Normirani spektri imaginarnog dijela električnog modula, M''/M''_{\max} (prazni simboli), i impedancije, Z''/Z''_{\max} (puni simboli), na različitim temperaturama za staklo LiPGe-15.

Nadalje, vrijednosti aktivacijskih energija određenih iz modula, $E_{M''}$, i iz impedancije, $E_{Z''}$, prikazane u tablici 16, uspoređene su s vrijednostima aktivacijskih energija za provodnost, E_{DC} , (tablica 15). Vrijednosti $E_{M''}$, $E_{Z''}$ i E_{DC} vrlo su slične, što je još jedna potvrda da su procesi relaksacije i vodljivosti rezultat istog mehanizma što je i za očekivati s obzirom da LiPGe i LiBPGe stakla sadrže jednu vrstu nositelja naboja, a to su Li^+ ioni.

U daljnjoj analizi, odgovarajuća relaksacijska vremena, $\tau_{M''}$ i $\tau_{Z''}$, izračunata su preko relacija:

$$\tau_{M''} = 1/(2\pi\nu_{M''}) \quad (66)$$

$$\tau_{Z''} = 1/(2\pi\nu_{Z''}) \quad (67)$$

gdje su $\nu_{M''}$ i $\nu_{Z''}$ frekvencije maksimuma električnog modula i impedancije. Iz izračunatih se vrijednosti relaksacijskih vremena, $\tau_{M''}$ i $\tau_{Z''}$, prikazanih u tablici 16 vidi da se obje veličine smanjuju porastom udjela GeO_2 za obje serije, što drugim riječima znači, da je relaksacija brža u staklima s višim udjelima GeO_2 , pa tako za LiPGe-0 staklo $\tau_{M''}$ na 303 K iznosi $3,87 \times 10^{-2}$ s, dok za LiPGe-25 staklo iznosi $8,48 \times 10^{-6}$ s. Isto tako u LiBPGe seriji vrijednost $\tau_{M''}$ na 303 K smanjuje se s $7,96 \times 10^{-4}$ s, koliko iznosi za LiBPGe-0 staklo, na $5,65 \times 10^{-6}$ s za LiBPGe-25 staklo. Iz dobivenih se vrijednosti može zaključiti da manje vrijednosti relaksacijskih vremena, $\tau_{M''}$ i $\tau_{Z''}$, govore o povećanju pokretljivosti Li^+ iona.

Tablica 16. Vrijednosti aktivacijskih energija određenih iz imaginarnog električnog modula, E_M'' , i imaginarne impedancije, E_Z'' , te odgovarajuća relaksacijska vremena, τ_M'' i τ_Z'' za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

Staklo	E_M'' kJ mol ⁻¹	E_Z'' kJ mol ⁻¹	$\tau_M''^*$ s	$\tau_Z''^*$ s
Seriya A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiPGe-0	84,74	85,08	$3,87 \times 10^{-2}$	$5,69 \times 10^{-2}$
LiPGe-5	73,94	75,00	$1,86 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
LiPGe-10	66,97	68,18	$2,37 \times 10^{-4}$	$5,25 \times 10^{-4}$
LiPGe-15	63,13	63,44	$6,88 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-4}$
LiPGe-20	58,67	59,47	$1,51 \times 10^{-5}$	$3,73 \times 10^{-5}$
LiPGe-25	56,80	57,71	$8,48 \times 10^{-6}$	$2,09 \times 10^{-5}$
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiBPGe-0	70,86	71,83	$7,96 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-3}$
LiBPGe-5	64,43	65,62	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-4}$
LiBPGe-10	60,36	61,37	$3,02 \times 10^{-5}$	$7,05 \times 10^{-5}$
LiBPGe-15	58,30	59,13	$1,81 \times 10^{-5}$	$4,58 \times 10^{-5}$
LiBPGe-20	57,09	58,28	$1,14 \times 10^{-5}$	$2,88 \times 10^{-5}$
LiBPGe-25	55,07	55,63	$5,65 \times 10^{-6}$	$9,93 \times 10^{-6}$

*na 303 K

4.3.1.4. Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje

Poznato je da strukturno neuređene krutine, taline i tekućine daju slične spektre električne provodnosti.^{100,101} Objašnjenje za takvo slično ponašanje u materijalima različite strukture, ali i s različitim tipovima nositelja naboja dao je Jonscher opisujući ga kao univerzalni dinamički odaziv (engl. *universal dynamic response*).¹⁰⁰ U takvom tradicijskom pristupu analize frekvencijski ovisne provodnosti, ukupna provodnost jednaka je zbroju DC (istosmjernje) i AC (izmjenične) provodnosti. Pritom se AC provodnost opisuje zakonom potencija (engl. *power law*) pa izraz za frekvencijski ovisnu provodnost glasi: $\sigma'(\omega) = \sigma_{\text{DC}} + A\omega^s$ gdje je A konstanta proporcionalnosti koja određuje jačinu polarizacije, a s je eksponent koji predstavlja stupanj međudjelovanja između pokretljivih iona i staklene mreže. Međutim, eksperimentalno dobiveni spektri provodnosti pokazuju kontinuirani porast eksponenta s frekvencijom pa se takvo ponašanje može samo približno dobro opisati Jonscherovom relacijom.^{102,103} Zbog manjkavosti

takvog opisa za objašnjenje prijenosa naboja u neuređenim sustavima danas se koriste drugi modeli koji daju odgovor o dinamici iona.

Također, čitav niz važnih informacija o mehanizmu prijenosa naboja u ionskim staklima moguće je dobiti istraživanjem postupaka skaliranja spektara provodnosti. Skaliranje je postupak u kojem se spektri provodnosti mjereni na različitim temperaturama preklapaju primijenjujući određeni faktor skaliranja osi x i osi y . Općenito, za pojedini sastav stakla izotermne krivulje provodnosti obično se mogu preklopiti u jednu, tzv. *master* krivulju koristeći odgovarajuće postupke skaliranja. Dođe li do takvog preklapanja krivulja provodnosti može se reći da staklo ispunjava princip tzv. vremensko-temperaturnog preklapanja (engl. *time-temperature superposition principle*, TTS). To drugim riječima znači da oblik frekvencijski ovisne provodnosti ne ovisi o temperaturi.

Za uspješnu konstrukciju *master* krivulje provodnosti, vrijednosti provodnosti i frekvencije prikazane na osima potrebno je skalirati odgovarajućim faktorom skaliranja. Kao faktor skaliranja za provodnost odabrana je vrijednost DC provodnosti, σ_{DC} , dok se za skaliranje frekvencije koriste različiti faktori ovisno o odabiru postupka.

Za istraživanje mehanizama vodljivosti i dinamike iona u okviru ove disertacije korištena su dva postupka koja se ne temelje na modelima (engl. *model-free*); Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje. Tako u Summerfieldovom skaliranju faktor skaliranja frekvencije uključuje temperaturu, a u Sidebottomovom dielektričnu snagu.

Općeniti matematički izraz postupka skaliranja eksperimentalnih spektara provodnosti moguće je izraziti preko Taylor-Isardovog skaliranja:¹⁰¹

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = F\left(C \frac{\nu}{\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (68)$$

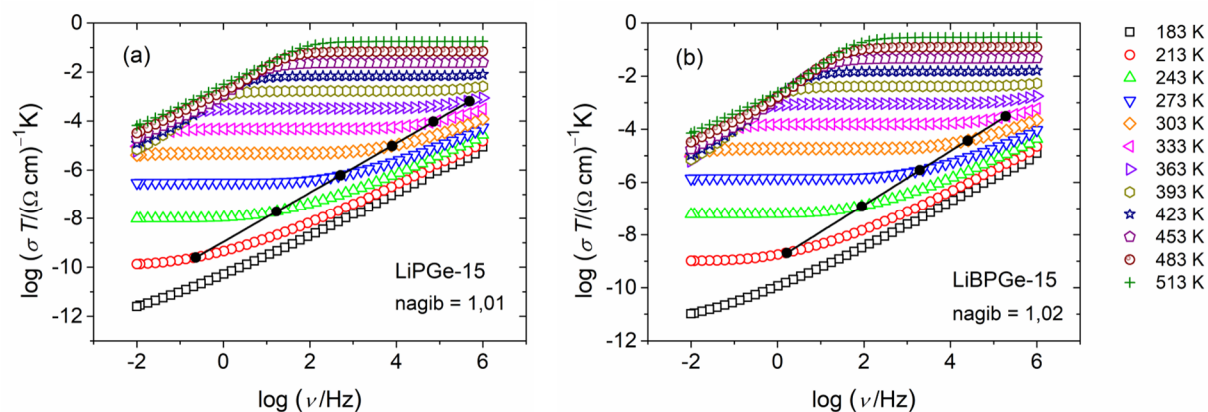
gdje je C konstanta koja ovisi o veličinama poput temperature, koncentracije nositelja naboja, dielektrične snage ili visoko-frekvencijske dielektrične konstante.

U Summerfieldovom skaliranju konstanta C jednaka je recipročnoj temperaturi, $1/T$, pa izraz za skaliranje ima oblik:¹⁰⁴

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = F\left(\frac{\nu}{T\sigma_{DC}(T)}\right) \quad (69)$$

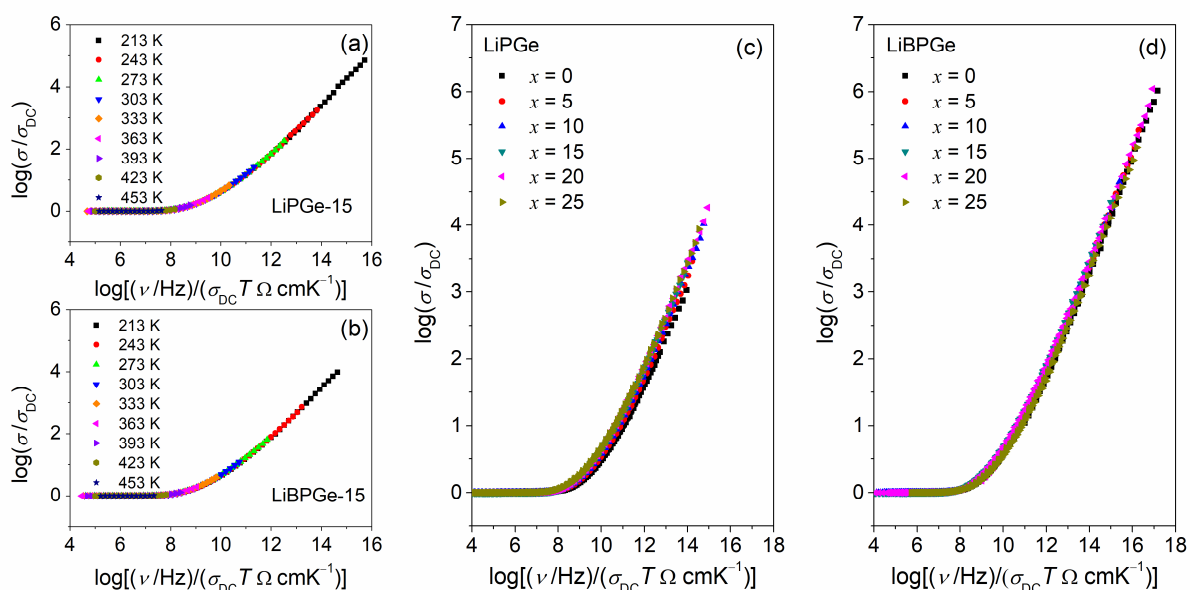
Summerfieldovo skaliranje vrijedi u slučajevima kad su umnožak $\sigma_{DC}T$ i frekvencija početka disperzije provodnosti, ν_0 , (engl. *onset frequency*) međusobno proporcionalni. Frekvencija *onseta*, ν_0 , određena je proizvoljno tako da vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$. Drugim riječima,

Summerfieldovo skaliranje je zadovoljeno ako se linearnom regresijom ovisnosti točaka koje odgovaraju ν_0 u prikazu ovisnosti $\log(\sigma'T)$ o $\log \nu$ dobiva pravac nagiba približno jedan (1). Tada je moguće uspješno dobiti *master* krivulju. Slika 65 pokazuje da je za staklo LiPGe-15 nagib tog pravca jednak 1,01 dok je za staklo LiBPGe-15 nagib jednak 1,02.



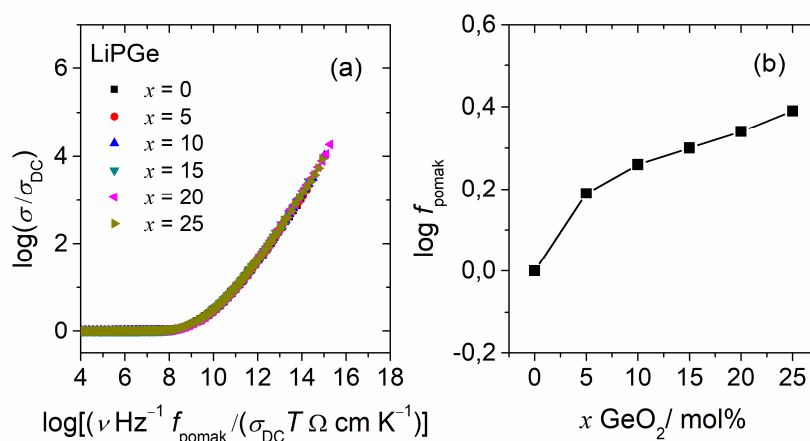
Slika 65. Spektri provodnosti za stakla LiPGe-15 (a) i LiBPGe-15 (b). S punim kružićima označene su frekvencije početka disperzije provodnosti, ν_0 , definirane prema $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$. Pravac je dobiven linearnom regresijom.

Kao što je navedeno, kod Summerfieldovog skaliranja provodnosti na osima je prikazana ovisnost $\frac{\sigma(\nu)T}{\sigma_{DC}T}$ o $\frac{\nu}{\sigma_{DC}T}$ u logaritamskoj skali po obje osi (slika 66). Summerfieldovo skaliranje može se promatrati kao skaliranje pokretljivosti nositelja naboja. Naime, ukoliko je ono zadovoljeno, uloga temperature je da ubrza ili uspori dinamiku nositelja naboja, a da se pri tome mehanizam vodljivosti ne mijenja. Preklapanje skaliranih izotermnih krivulja provodnosti govori da se oblik spektara provodnosti ne mijenja s temperaturom, a dobivene *master* krivulje za svako pojedinačno staklo potvrđuju da je zadovoljen TTS princip odnosno princip vremensko-temperaturne superpozicije. Slika 66(a-b) prikazuje *master* krivulje dobivene primjenom Summerfieldovog skaliranja za stakla LiPGe-15 i LiBPGe-15. Istim su postupkom Summerfieldovog skaliranja dobivene *master* krivulje za ostala stakla iz serija A i B, potvrđujući da su koncentracija i doseg preskoka nositelja naboja, u ovom slučaju Li^+ iona, neovisni o temperaturi.



Slika 66. Summerfieldovo skaliranje spektara provodnosti za staklo LiPGe-15 (a), staklo LiBPGe-15 (b), preklapanje *master* krivulja provodnosti svih stakla iz serije A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (c), preklapanje *master* krivulja provodnosti svih stakla iz serije B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d).

U daljnjem koraku, analizirana je dinamika Li^+ iona u pojedinoj seriji. Kako bi se utvrdilo dolazi li do nekih promjena u dinamici Li^+ iona promjenom sastava stakala preklapljenе su *master* krivulje provodnosti svih stakala iz LiPGe i LiBPGe serija, slika 66(c-d). *Master* krivulje pojedinačnih stakala iz ternarne LiPGe serije imaju isti oblik, međutim krivulje se ne preklapaju odnosno ne nastaje *supermaster* krivulja već su *master* krivulje pomaknute po osi x što se vidi na slici 66(c). U daljnjem postupku, da bi se dobila *supermaster* krivulja za LiPGe stakla, potrebno je primijeniti faktor pomaka, $\log(f_{\text{pomak}})$, po osi x . Vrijednost faktora pomaka određena je zasebno za svako LiPGe staklo kako bi se dobila *supermaster* krivulja, što je prikazano na slici 67(a). Sve su *master* krivulje provodnosti za stakla iz LiPGe serije pomicanе na *master* krivulju početnog LiPGe-0 stakla. Ipak, treba naglasiti, da iako sve krivulje imaju isti oblik, tek primjenom faktora pomaka nastaje *supermaster* krivulja, što može upućivati da dolazi do promjene gustoće nositelja naboja ili do promjene dosega preskoka iona. S obzirom da je u analiziranim serijama množinski udio Li_2O , jednak za sva stakla, promjene u gustoći nositelja naboja nisu velike pa je za pretpostaviti da je opaženi rezultat posljedica promjene dosega preskoka Li^+ iona s promjenom strukture stakala unutar serije.



Slika 67. Summerfieldovo skaliranje; *supermaster* krivulja provodnosti dobivena korištenjem faktora pomaka, f_{pomak} (a), ovisnost logaritma faktora pomaka o udjelu GeO_2 (b) za stakla iz serije A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Prikaz ovisnosti $\log(f_{\text{pomak}})$ o udjelu GeO_2 (slika 67(b)) pokazuje da povećanjem udjela GeO_2 dolazi do postepenog porasta vrijednosti faktora pomaka, f_{pomak} , a dobiveni trend može se usporediti s trendom povećanja σ_{DC} , za LiPGe stakla (slika 57(a)). Iz toga proizlazi da vrijednosti faktora pomaka, f_{pomak} , odražavaju promjene u strukturi stakla koje utječu na pokretljivost Li^+ iona.

S druge strane, za stakla iz LiBPGe serije preklapanjem *master* krivulja provodnosti dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja nastaje *supermaster* krivulja bez primjene faktora pomaka (slika 66(d)). Ovaj rezultat ukazuje da kod stakala LiBPGe serije ne dolazi do promjena dosega preskoka Li^+ iona s promjenom strukture stakala ili su te promjene zanemarive.

Kao što je već navedeno za daljnju provjeru faktora koji utječu na način i vrstu prijenosa iona u istraživanim sustavima stakala korišten je princip skaliranja kojeg je predložio Sidebottom, a može se opisati izrazom:⁹⁶

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)}\right) = F\left(\frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}{\sigma_{DC}(T)} \nu\right) \quad (70)$$

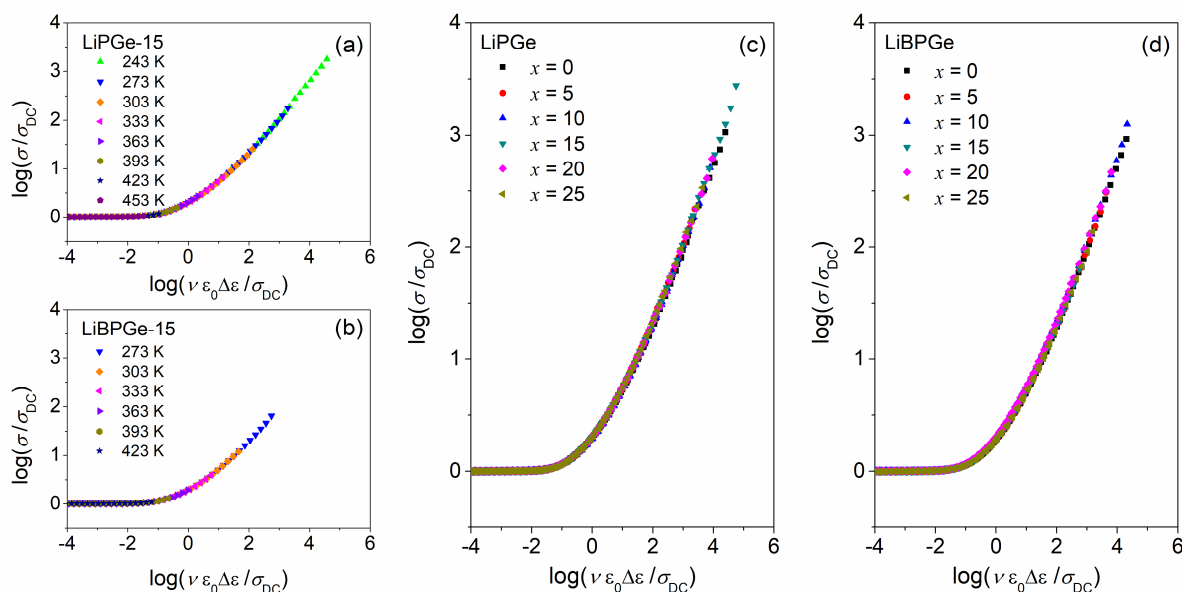
gdje je $\Delta\varepsilon$ veličina koja odgovara relaksaciji pokretljivih iona koji je ranije definiran kao dielektrična snaga (slika 58), a može se izraziti kao:^{29,96}

$$\Delta\varepsilon = \frac{N_V q^2 \xi^2}{12 \varepsilon_0 k_B T} \quad (71)$$

što je slično izrazu dobivenom za σ_{DC} (vidi jednadžbu (5)). Zbog toga su kod Sidebottomovog skaliranja uzete u obzir promjene u gustoći naboja, N_V , kao i promjene u doseg preskoka pokretljivih iona, ξ . Sidebottomovo skaliranje smatra se univerzalnim jer se ovim postupkom može dobiti *master* krivulja provodnosti za svaki materijal u kojem ne dolazi do promjene oblika frekvencijske ovisnosti provodnosti s promjenom temperature.¹⁰¹

Iz ovisnosti $\log(\sigma/\sigma_{DC})$ o $\log(\nu\varepsilon_0\Delta\varepsilon/\sigma_{DC})$ koristeći Sidebottomov postupak skaliranja provodnosti za različite temperature dobivene su *master* krivulje za odabrana LiPGe-15 i LiBPGe-15 stakla, slika 68(a-b). Na isti su način dobivene *master* krivulje za ostala stakla iz serija A i B.

Nadalje, pojedinačne *master* krivulje svih stakala iz LiPGe i LiBPGe serija su preklapljene kako bi se istražila valjanost Sidebottomovog skaliranja promjenom sastava stakala. Dobivene *supermaster* krivulje za obje serije, prikazane na slici 68(c-d), potvrđuju univerzalnost Sidebottomovog skaliranja. Također, valjanost Sidebottomovog skaliranja, za seriju A, ukazuje na to da u ovim staklima dolazi do promjene dosega preskoka iona s promjenom strukture.

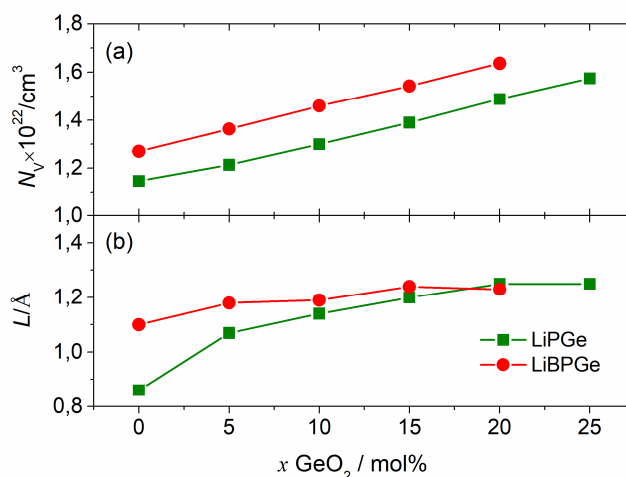


Slika 68. Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti za staklo LiPGe-15 (a), staklo LiBPGe-15 (b), *supermaster* krivulja provodnosti za seriju A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (c), *supermaster* krivulja provodnosti za seriju B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d).

Još jedna veličina koju je definirao Sidebottom, a proizlazi iz dobro poznate Nernst–Einsteinove jednadžbe (4-5) je karakteristični doseg preskoka pokretljivih iona, L :¹⁰⁵

$$L^2 = \frac{6k_B}{N_V q^2} \frac{\sigma_{DC} T}{(\omega_0/2\pi)} \quad (72)$$

L se još naziva i Sidebottomova duljina i to je veličina koja ne ovisi o temperaturi. Također, pretpostavlja da je eksperimentalna frekvencija koja odgovara početku disperzije provodnosti (frekvencija *onseta*), $\nu_0 = \omega_0/2\pi$, pri $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$, dobra mjera za brzinu preskoka iona, f_H , koji pridonose σ_{DC} . Gustoća nositelja naboja N_V , za LiPGe stakla, izračunata je kao: $2 \times 0,4 \times \rho \times N_A / (0,4 \times M_{Li_2O} + x \times M_{GeO_2} + (0,6 - x) \times M_{P_2O_5})$, gdje je ρ gustoća stakla, N_A je Avogadrova konstanta dok M označava molarnu masu odgovarajućeg oksida. Analogno tome izračunate su gustoće nositelja naboja za stakla iz LiBPGe serije. Vrijednosti gustoće nositelja naboja, N_V , i Sidebottomove duljine, L , za stakla iz obje serije nalaze se u tablici 17. Trendovi njihovih ovisnosti o udjelu GeO_2 za sva litijeva stakla prikazani su na slici 69.



Slika 69. Trendovi ovisnosti gustoće nositelja naboja, N_V (a) i Sidebottomove duljine, L (b) o udjelu GeO_2 za stakla iz serija A: $40Li_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$ i B: $40Li_2O-10B_2O_3-(50-x)P_2O_5-xGeO_2$.

U obje serije stakala primjećen je slabi linearni porast vrijednosti gustoće nositelja naboja, N_V , povećavanjem udjela GeO_2 . Također, više vrijednosti gustoće nositelja naboja dobivene su za stakla iz kvaterne serije B. S obzirom da je množinski udio Li_2O stalan u obje serije stakala ovaj slabi porast vrijednosti N_V rezultat je promjene gustoće stakala zbog promjene sastava stakala, odnosno zamjene P_2O_5 s GeO_2 .

Vrijednosti Sidebottomove duljine, L , rastu dodatkom GeO_2 u ternarnoj LiPGe seriji. S druge strane, u kvaturnoj LiBPGe seriji vrijednost L neznatno se mijenja povećanjem udjela GeO_2 . Također, vrijednosti L pri niskim su udjelima GeO_2 više za stakla iz LiBPGe stakla ako se usporede s LiPGe staklima i za LiPGe-0 staklo, L iznosi 0,86 Å, a za LiBPGe-0 staklo 1,10 Å. Pri višim udjelima GeO_2 , vrijednosti L se izjednačavaju za stakla iz obiju serija te za LiPGe-20 staklo vrijednost L jednaka je 1,25 Å dok za LiBPGe-20 staklo iznosi 1,23 Å.

Tablica 17. Vrijednosti gustoće nositelja naboja, N_V , dielektrične snage, $\Delta\epsilon$, frekvencije *onseta*, ν_0 i Sidebottomove duljine, L , za litijeve serije stakala A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

Staklo	N_V	$\Delta\epsilon^*$	ν_0^*	L
	$10^{22}/\text{cm}^3$		Hz	Å
Seriya A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiPGe-0	1,15	10,11	26,42	0,86
LiPGe-5	1,21	13,99	365,51	1,07
LiPGe-10	1,30	20,67	2268,82	1,14
LiPGe-15	1,39	23,05	8011,24	1,20
LiPGe-20	1,49	25,60	30924,31	1,25
LiPGe-25	1,57	29,21	52504,92	1,25
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiBPGe-0	1,27	20,27	741,65	1,10
LiBPGe-5	1,36	24,65	3949,12	1,18
LiBPGe-10	1,46	23,30	17163,27	1,19
LiBPGe-15	1,54	31,13	25124,65	1,24
LiBPGe-20	1,64	27,38	37505,93	1,23
LiBPGe-25	1,27	21,91	136113,12	-

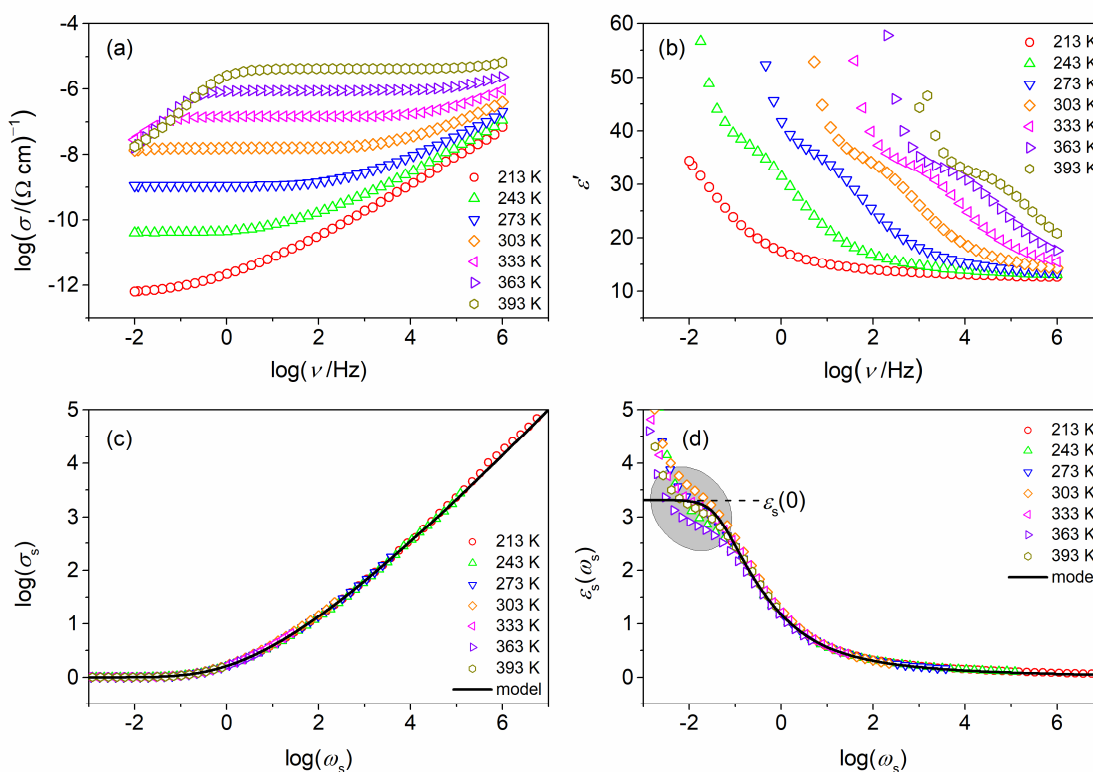
*na 303 K

4.3.1.5. MIGRATION koncept

Kako bismo dobili bolji uvid u mehanizme vodljivosti i prijenos pokretljivih iona, eksperimentalno dobiveni spektri provodnosti i dielektrične permitivnosti modelirani su koristeći MIGRATION koncept. Teorijske postavke MIGRATION koncepta detaljno su opisane u poglavlju 2.2.2.5.1. MIGRATION koncept posebno je koristan za istraživanje

dinamike iona jer omogućava određivanje karakterističnog prostornog doseg lokaliziranih ionskih skokova.

Eksperimentalni spektri provodnosti i permitivnosti za staklo LiPGe-15 prikazani su na slici 70(a-b). Nakon uklanjanja doprinosa elektrodne polarizacije spektri provodnosti i permitivnosti su skalirani koristeći MIGRATION koncept prema jednadžbama (15) i (16) (slika 70(c-d)).



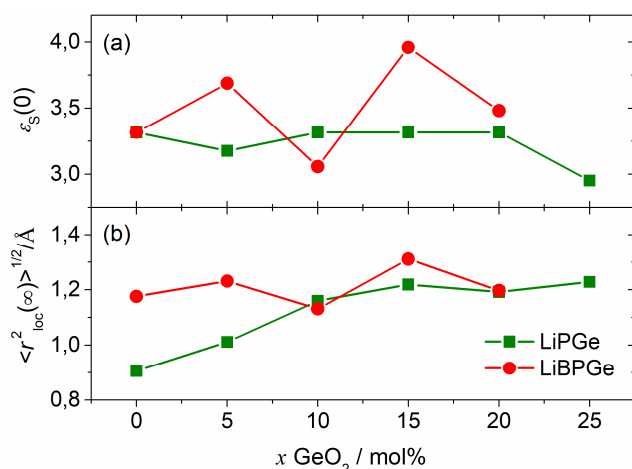
Slika 70. Eksperimentalni spektri provodnosti (a) i permitivnosti (b) za staklo LiPGe-15. Eksperimentalni spektri provodnosti (c) i permitivnosti (d) za staklo LiPGe-15 skalirani MIGRATION konceptom i modelne krivulje s veličinama $B = 25$, $K = 2$, $N(\infty) = 0,06$.

Uzimajući u obzir da je $\omega_s = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{\nu}{\nu_0}$, za svaku izotermu provodnosti (slika 70(a)), logaritam frekvencije *onseta*, $\log \nu_{0, \text{MIG}}$, određen je pomicanjem normirane eksperimentalne izoterme provodnosti $\log(\sigma'(\nu)/\sigma_{\text{DC}})$ na modelnu krivulju (slika 70(c)). Iz vrijednosti faktora pomaka svake eksperimentalne izoterme provodnosti po osi x na modelnu krivulju izračunate su odgovarajuće vrijednosti frekvencije *onseta*, $\nu_{0, \text{MIG}}$, i prikazane u tablici 18. Pritom je određena veličina oblika spektara provodnosti, K , koja najbolje odgovara obliku eksperimentalnih spektara provodnosti. Utvrđeno je da za sva stakla iz serija A i B, oblik eksperimentalnih spektara provodnosti najbolje odgovara izračunatoj modelnoj krivulji čija je vrijednost $K = 2,0$.

Ta vrijednost veličine K tipična je za mnoga ionski vodljiva boratna, germanatna i fosfatna stakla koja sadrže jednu vrstu iona alkalijskog metala.^{37,106}

Nadalje, kako bi se odredila vrijednost *plateau-a* permitivnosti $\varepsilon_s(0)$, eksperimentalni spektri permitivnosti prikazani na slici 70(b) pomaknuti su na odabranu modelnu krivulju kako je prikazano na slici 70(d). Zbog raspodjele vrijednosti u području *plateau-a* (posjenčani dio na slici 70(d)) posebno je važno odrediti pravu vrijednost veličine $N(\infty)$ prema kojoj se potom određuje vrijednost *plateau-a* $\varepsilon_s(0)$. Za staklo LiPGe-15 prikazano na slici 70(d) odabrana je odgovarajuća modelna krivulja s vrijednošću veličine $N(\infty) = 0,06$ prema kojoj je zatim određena vrijednost *plateau-a* skaliranih spektara permitivnosti, $\varepsilon_s(0) = 3,317$.

Nakon što su se odredile vrijednosti $\varepsilon_s(0)$ za sva istraživana stakla izračunat je prostorni doseg lokaliziranih skokova iona, $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle$ korištenjem jednadžbe (18). Veličina $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle$ karakteristična je za određeni materijal i temperaturno je neovisan. Vrijednosti *plateau-a* skalirane permitivnosti, $\varepsilon_s(0)$, i prostornog doseg lokaliziranih skokova iona, $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle$, prikazani su u tablici 18 za sva stakla iz serija A i B dok su njihovi trendovi ovisnosti o udjelu GeO_2 prikazani na slici 71.



Slika 71. Trendovi ovisnosti vrijednosti *plateau-a* skalirane permitivnosti, $\varepsilon_s(0)$, i prostornog doseg lokaliziranih skokova iona, $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$, o udjelu GeO_2 za stakla iz serija A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Vrijednosti, $\varepsilon_s(0)$, gotovo su konstantne u cijeloj LiPGe seriji, uz nešto veće odstupanje za staklo LiPGe-25, dok vrijednosti $\varepsilon_s(0)$ u seriji B naizmjenice padaju pa rastu s povećanjem udjela GeO_2 (slika 71(a)). Vrijednosti prostornog doseg $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ za LiPGe seriju rastu

povećavanjem udjela GeO_2 , pokazujući isti trend kao i trend provodnosti (slika 57(a)) Zanimljivo je, s druge strane, da prostorni doseg $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ za LiBPGe seriju pokazuje naizmjenično porast i pad vrijednosti povećanjem udjela GeO_2 (slika 71(b)), slično trendu $\varepsilon_s(0)$ s time da su promjene manje izražene.

Tablica 18. Veličine analize eksperimentalnih spektara provodnosti i permitivnosti dobiveni korištenjem MIGRATION koncepta

Staklo	K	$\varepsilon_s(0)$	$N(\infty)$	$\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ Å
Seriya A: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiPGe-0	2,0	3,317	0,06	0,906
LiPGe-5	2,0	3,177	0,07	1,011
LiPGe-10	2,0	3,317	0,06	1,160
LiPGe-15	2,0	3,317	0,06	1,219
LiPGe-20	2,0	3,317	0,06	1,192
LiPGe-25	2,0	2,927	0,09	1,227
Seriya B: $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
LiBPGe-0	2,0	3,317	0,06	1,176
LiBPGe-5	2,0	3,690	0,04	1,231
LiBPGe-10	2,0	3,057	0,08	1,131
LiBPGe-15	2,0	3,960	0,03	1,311
LiBPGe-20	2,0	3,483	0,05	1,197
LiBPGe-25	2,0	3,317	0,06	1,176

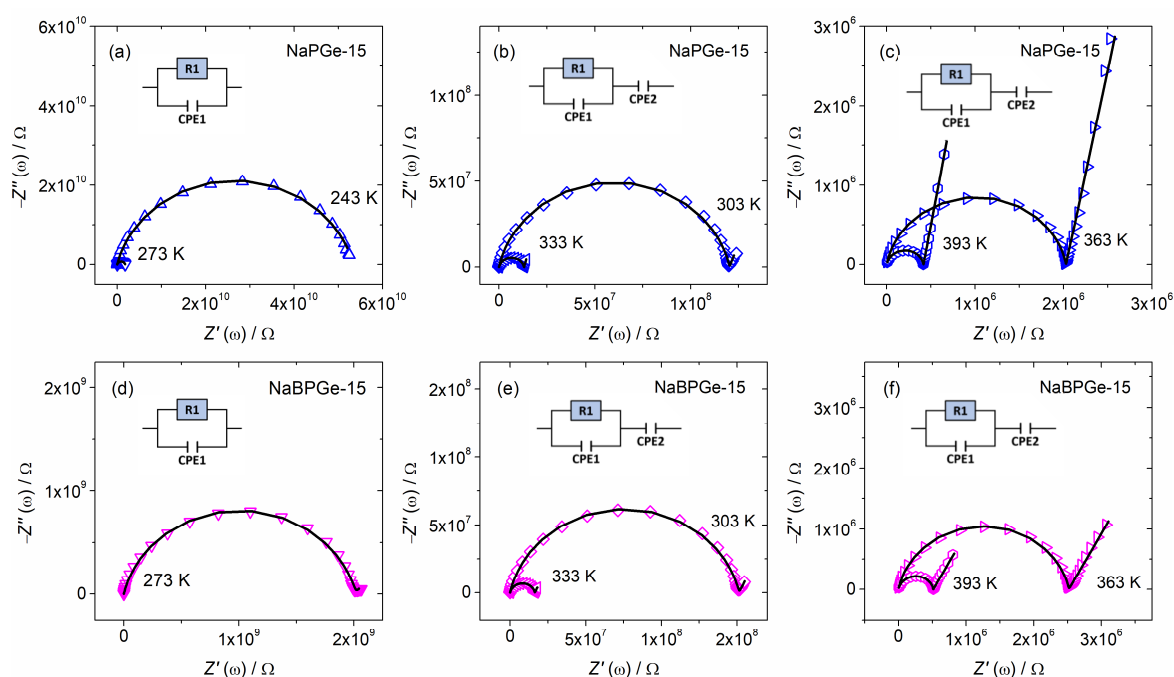
Također, može se primijetiti da su vrijednosti $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ dobivene koristeći MIGRATION koncept za stakla iz obiju litijevih serija slični izračunatim vrijednostima Sidebottomove duljine, L (tablica 17, slika 69(b)). Trendovi ovisnosti obiju veličina, $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ i L , o udjelu GeO_2 mogu se lijepo korelirati s promjenama opaženim u električnoj provodnosti, a koje su odraz strukturnih promjena koje će se detaljno analizirati i raspraviti u poglavljima 4.4. i 4.6.

4.3.2. Električna svojstva – natrijeve serije

Prije prelaska na prikaz rezultata analize električnih svojstava natrijevih serija, NaPGe i NaBPGe, potrebno je naglasiti da iako način mjerenja i analize za obje natrijeve serije, pokazuju naoko slične rezultate s rezultatima za LiPGe i LiBPGe serije, dobiveni rezultati izmjernih i izračunatih veličina, kao npr.: otpor, DC provodnost, aktivacijske energije, dielektrična snaga, Sidebottomova duljina, pokazuju značajno različite vrijednosti ovisno o kojoj se seriji radi. U poglavljima 4.5. i 4.6., ove će se razlike u vrijednostima pojedinih veličina detaljno opisati i raspraviti.

4.3.2.1. Kompleksna impedancijska ravnina

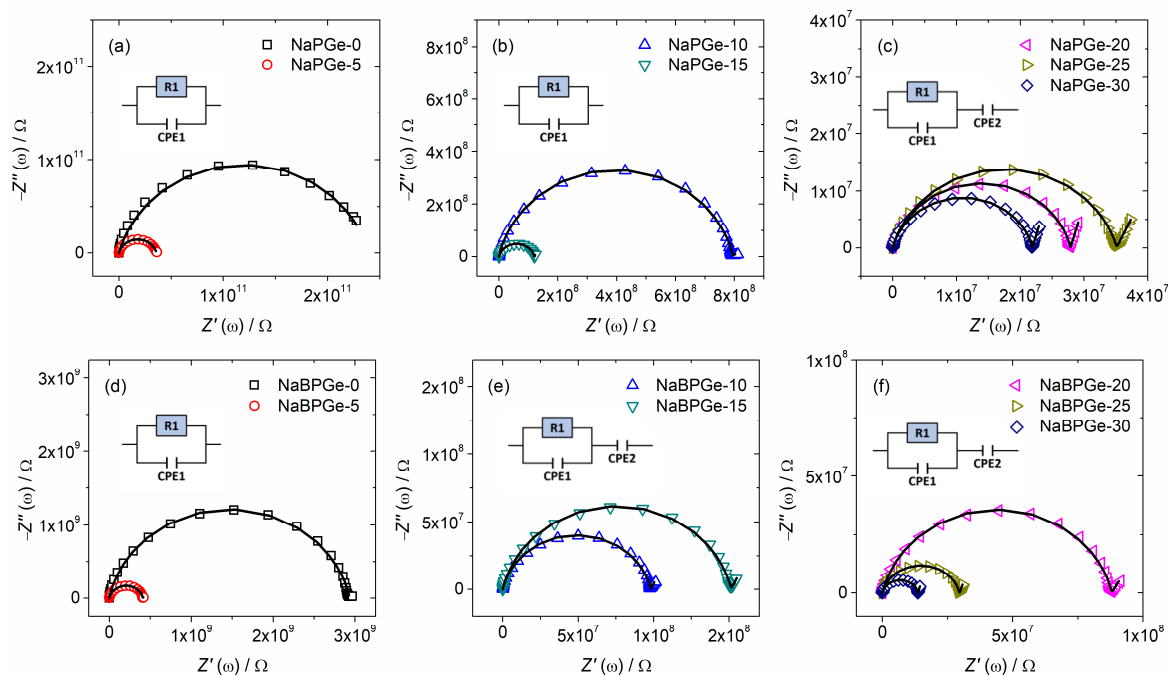
Impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini snimljeni za uzorke NaPGe-15 i NaBPGe-15 na različitim temperaturama prikazani su na slici 72. Kao i za spektre litijevih serija, impedancijski se spektri natrijevih stakala sastoje od jedne polukružnice i linearnog dijela, „repa“ što je karakteristika ionski vodljivih stakala. Svaki dobiveni impedancijski spektar za stakla iz NaPGe i NaBPGe serija opisan je modelom ekvivalentnog kruga na isti način kao i za litijeva stakla (poglavlje 4.3.1.1.)



Slika 72. Impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini za uzorke NaPGe-15 (a-c) i NaBPGe-15 (d-f) na različitim temperaturama. Simbolima je označena eksperimentalna impedancija dok crna linija označava teorijsku impedanciju.

S obzirom da sjecište polukružnice na x -osi na niskim frekvencijama odgovara otporu stakla, R , na određenoj temperaturi, sa slike 72 vidljivo je da se otpor, R , smanjuje povećanjem temperature, a „rep“ koji odgovara elektrodoj polarizaciji odnosno nagomilavanju Na^+ iona na elektrodi, se povećava. Moguće je, stoga, zaključiti da se porastom temperature povećava pokretljivost Na^+ iona prisutnih u NaPGe i NaBPGe staklima.

S druge strane, uspoređujući krivulje stakala s različitim udjelima GeO_2 , $x = 0 - 30$ mol%, snimljenih na istoj temperaturi, slika 73, vidi se da povećavanjem udjela GeO_2 , dolazi također do smanjenja vrijednosti otpora, R , za obje natrijeve serije. Zanimljivo je promotriti promjene otpora za svaku od natrijevih serija. Za seriju NaPGe, otpor R smanjuje se za približno četiri reda veličine za stakla u području gdje je udio GeO_2 , $x = 0 - 20$ mol% (od $R = 2,39 \times 10^{11} \Omega$ na 303 K za NaPGe-0 staklo do $R = 2,79 \times 10^7 \Omega$ za NaPGe-20 staklo) dok su vrijednosti R za stakla koja sadrže > 20 mol% GeO_2 unutar jednog reda veličine i iznose $R = 3,51 \times 10^7 \Omega$ za NaPGe-25 staklo te $R = 2,19 \times 10^7 \Omega$ na 303 K za NaPGe-30 staklo. Kod stakala s > 20 mol% GeO_2 , u impedancijskim se spektrima pojavljuje „rep“ koji ukazuje na povećanu pokretljivost Na^+ iona, vidljivo na slici 73(c).

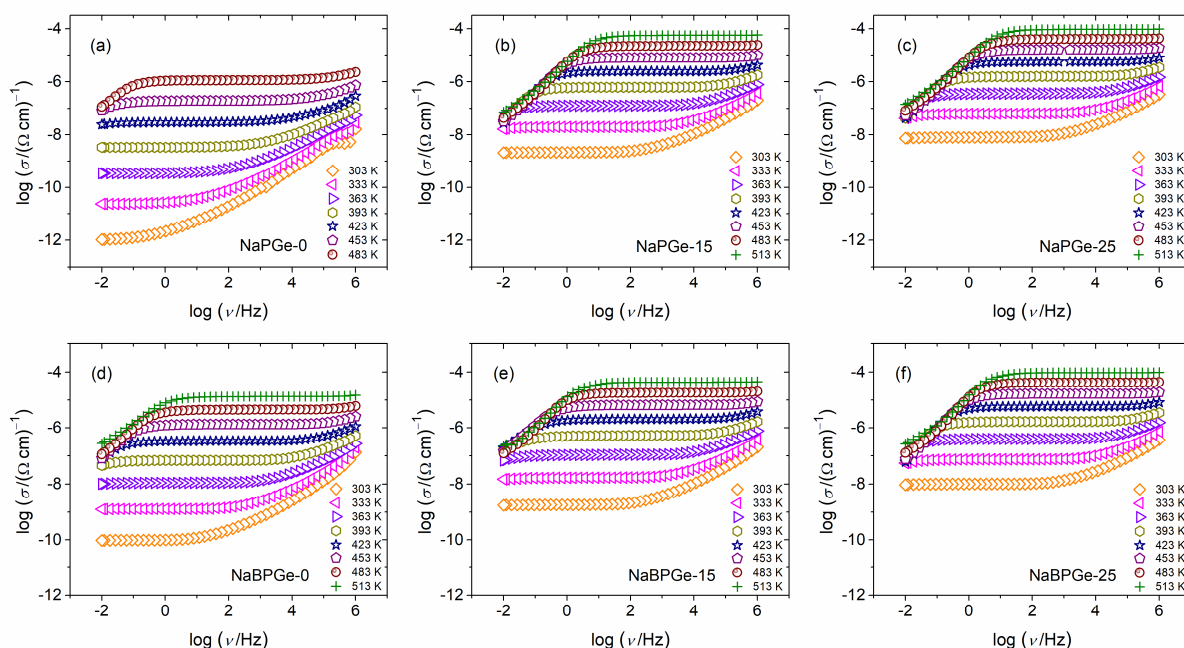


Slika 73. Impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini za stakla različitih sastava iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a-c) i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d-f) mjereni na 303 K. Simbolima je označena eksperimentalna impedancija dok crna linija označava teorijsku impedanciju.

Kod stakala iz NaBPGe serije, koja sadrže B_2O_3 , impedancijski spektri pokazuju nagli pad otpora, R , za stakla s udjelom GeO_2 , $x = 0 - 10$ mol%, da bi nakon laganog porasta za staklo NaBPGe-15, otpor R slabo padao do vrijednosti $R = 1,37 \times 10^7 \Omega$ na 303 K za NaBPGe-30 staklo, koja je bliska vrijednosti R za NaPGe-30 iz serije C.

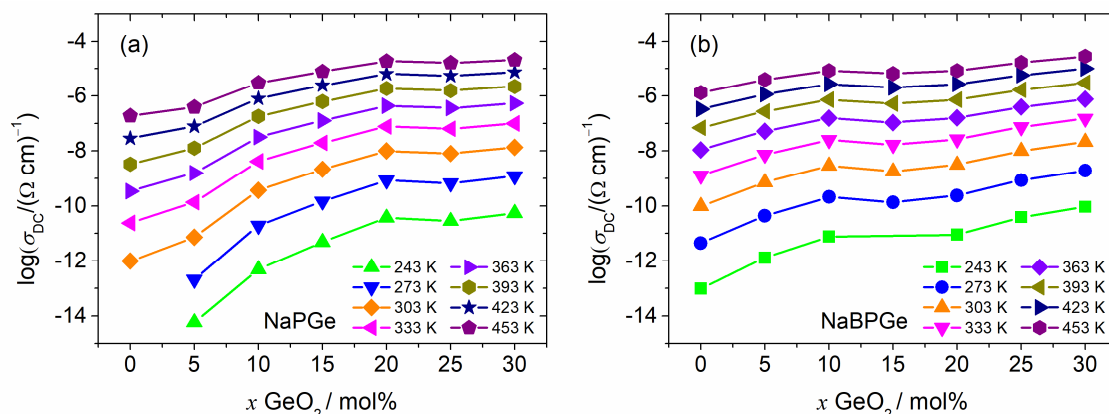
4.3.2.2. Električna provodnost i aktivacijske energije istosmjerne provodnosti

Spektri provodnosti za odabrana stakla s udjelom GeO_2 , $x = 0, 15$ i 25 mol% iz natrijevih serija, C i D, prikazani su na slici 74. Kao i kod litijevih serija stakala, spektri provodnosti pokazuju tri domene karakteristične za ionski vodljiva stakla, a to su: DC *plateau*, disperziju i elektrodnu polarizaciju. Svako od ovih područja detaljno je opisano u poglavlju 4.3.1.2.



Slika 74. Spektri provodnosti za odabrana stakla ($x = 0, 15$ i 25 mol%) iz serija C: $40Na_2O-(60-x)P_2O_5-xGeO_2$ (a-c) i D: $40Na_2O-10B_2O_3-(50-x)P_2O_5-xGeO_2$ (d-f).

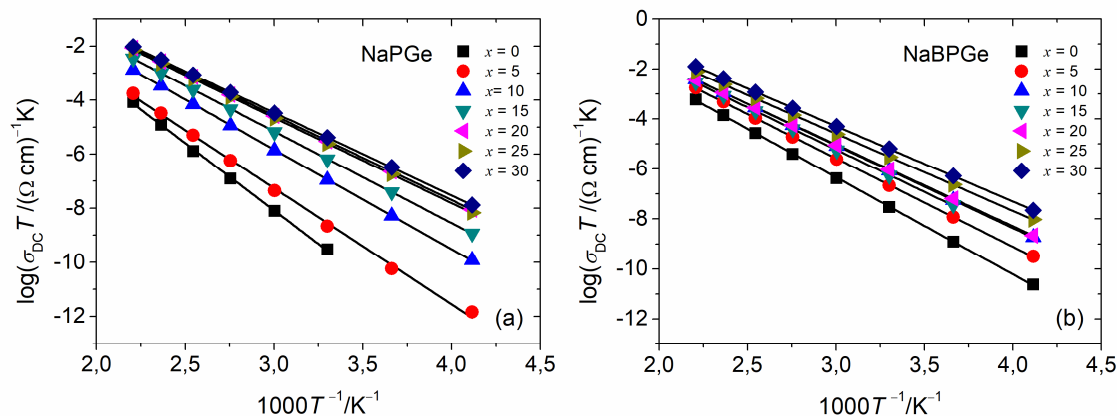
Vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , za sva stakla iz NaPGe i NaBPGe serija izračunate su prema jednadžbi $\sigma_{DC} = d/(R \times A)$, iz vrijednosti otpora, R , određenih modeliranjem kompleksne impedancije te geometrije elektroda. Trendovi ovisnosti DC provodnosti, σ_{DC} , o udjelu dodanog GeO_2 za NaPGe i NaBPGe serije stakala na različitim temperaturama prikazani su na slici 75.



Slika 75. Ovisnost istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , o udjelu GeO_2 na različitim temperaturama za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

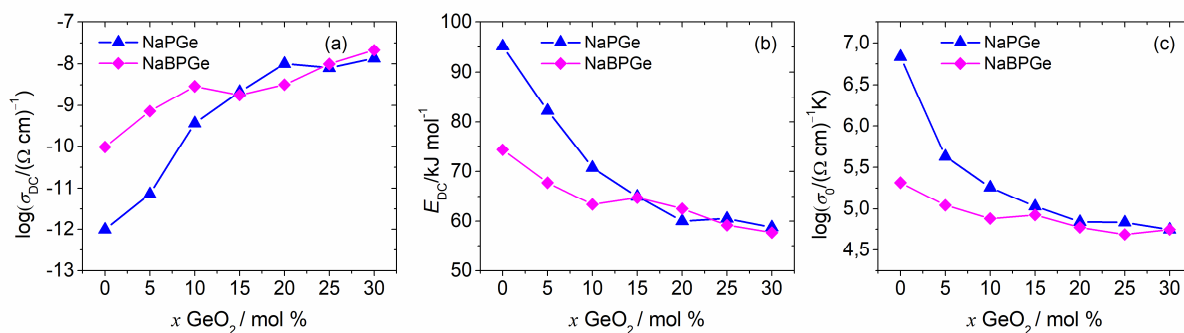
Dodatkom GeO_2 , σ_{DC} raste, a trend porasta σ_{DC} uočen je na svim temperaturama kod obje NaPGe i NaBPGe serije stakala. Sa slike 75 može se vidjeti da je na nižim temperaturama 243 – 303 K, povećanje provodnosti za serije C i D izraženije kako udio GeO_2 raste dok je na višim temperaturama, 333 – 453 K, porast provodnosti usporen. Na primjer, u NaBPGe seriji za NaBPGe-0 staklo, $\sigma_{DC} = 9,81 \times 10^{-14} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 243 K poraste na $\sigma_{DC} = 9,17 \times 10^{-11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za NaBPGe-30 staklo, a to odgovara povećanju za tri reda veličine. S druge strane, vrijednost σ_{DC} na 453 K iznosi $1,32 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za NaBPGe-0 staklo odnosno $2,83 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za NaBPGe-30 staklo što je porast od jednog reda veličine.

Nadalje, određene su aktivacijske energije, E_{DC} , za stakla iz C i D serija iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o recipročnoj temperaturi $1/T$ što je prikazano na slici 76.



Slika 76. Ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

U daljnjem su koraku analizirane ovisnosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , na 303 K, aktivacijske energije, E_{DC} , i predeksponencijskog faktora, σ_0 , o udjelu dodanog GeO_2 za NaPGe i NaBPGe stakla, slika 77, dok su njihove vrijednosti navedene u tablici 19.



Slika 77. Ovisnosti istosmjerne provodnosti, σ_{DC} , na 303 K (a), aktivacijske energije, E_{DC} (b), i predeksponencijskog faktora, σ_0 (c), o udjelu GeO_2 za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

Uspoređujući trendove DC provodnosti, σ_{DC} , za natrijeva stakla, (slika 77(a)) vidimo da je ukupni porast provodnosti veći u ternarnoj seriji C. Istosmjerna provodnost za ternarnu NaPGe seriju, raste za četiri reda veličine i dostiže maksimum za NaPGe-20 staklo, gdje vrijednost σ_{DC} iznosi $1,00 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. S druge strane, vrijednost provodnosti stakala s višim udjelima GeO_2 slabo se mijenja te iznosi $8,02 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za staklo NaPGe-25 odnosno $1,35 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ za staklo NaPGe-30. Kod kvaterne NaBPGe serije, provodnost naglo raste do NaBPGe-10 stakla, potom se neznatno smanji za staklo NaBPGe-15 da bi kod stakala s većim udjelima GeO_2 , $x = 20 - 30 \text{ mol\%}$, provodnost kontinuirano rasla.

Uspoređujući istosmjerne provodnosti stakala s istim udjelom GeO_2 u obje natrijeve serije, C i D, može se ustvrditi da su vrijednosti provodnosti za D seriju koja sadrži B_2O_3 , za dva reda veličine više u području s udjelom GeO_2 $x = 0 - 10 \text{ mol\%}$, slika 77(a) i tablica 19. Daljnjim povećavanjem udjela GeO_2 , za preostala stakla, $x \geq 15 \text{ mol\%}$, vrijednosti provodnosti neznatno se razlikuju za stakala iz NaPGe i NaBPGe serije što ukazuje da povećanje udjela GeO_2 slabije utječe na pokretljivost Na^+ iona. Krivulje ovisnosti aktivacijske energije, E_{DC} , i predeksponencijskog faktora, σ_0 , o udjelu GeO_2 pokazuju sličan trend, koji je obrnuto proporcionalan trendu DC provodnosti.

Tablica 19. Vrijednosti otpora, R , istosmjernje provodnosti, σ_{DC} , i aktivacijske energije, E_{DC} , i predeksponencijskog faktora, σ_0 za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

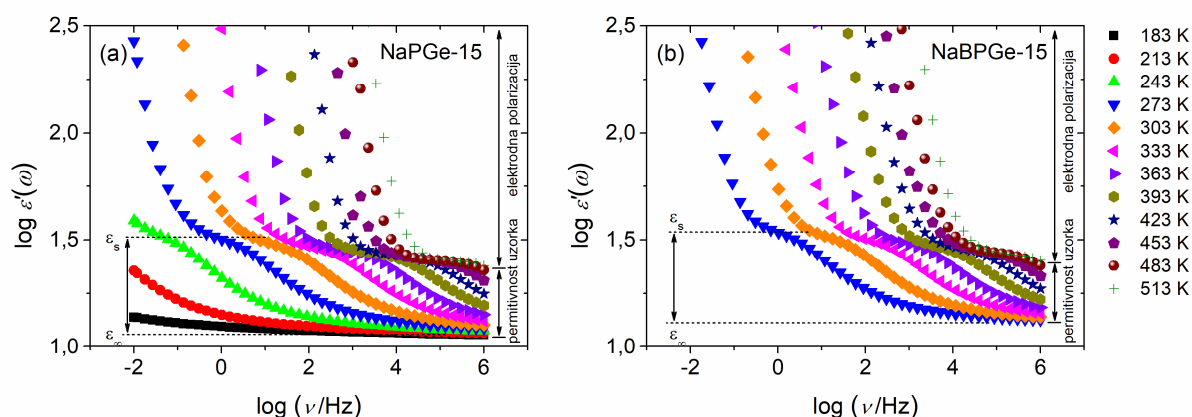
Staklo	R^*	σ_{DC}^*	E_{DC}	$\log(\sigma_0/(\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ K})$
	Ω $\pm 0.5\%$	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$ $\pm 0,5 \%$	kJ mol^{-1} $\pm 0,5 \%$	$\pm 0,5 \%$
Seriya C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaPGe-0	$2,39 \times 10^{11}$	$9,88 \times 10^{-13}$	96,77	7,08
NaPGe-5	$3,58 \times 10^{10}$	$7,19 \times 10^{-12}$	86,45	6,24
NaPGe-10	$7,96 \times 10^8$	$3,67 \times 10^{-10}$	71,23	5,40
NaPGe-15	$1,20 \times 10^8$	$2,15 \times 10^{-9}$	65,29	5,11
NaPGe-20	$2,79 \times 10^7$	$1,00 \times 10^{-8}$	60,01	4,88
NaPGe-25	$3,51 \times 10^7$	$8,02 \times 10^{-9}$	60,42	4,87
NaPGe-30	$2,19 \times 10^7$	$1,35 \times 10^{-8}$	58,84	4,78
Seriya D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaBPGe-0	$2,93 \times 10^9$	$9,70 \times 10^{-11}$	74,34	5,32
NaBPGe-5	$4,09 \times 10^8$	$7,25 \times 10^{-10}$	67,77	5,04
NaBPGe-10	$9,82 \times 10^7$	$2,89 \times 10^{-9}$	63,39	4,88
NaBPGe-15	$1,52 \times 10^8$	$1,79 \times 10^{-9}$	64,78	4,92
NaBPGe-20	$8,83 \times 10^7$	$3,18 \times 10^{-9}$	62,54	4,77
NaBPGe-25	$2,96 \times 10^7$	$9,93 \times 10^{-9}$	59,18	4,69
NaBPGe-30	$1,37 \times 10^7$	$2,12 \times 10^{-8}$	57,67	4,75

*na 303 K

4.3.2.3. Dielektrična permitivnost i električni moduli

Daljnji korak su istraživanja dielektričnih svojstava stakala za obje natrijeve serije, koja su analizirana na način opisan u poglavlju 4.3.1.3. Detaljno su istraživane dielektrične veličine: kompleksna permitivnost, $\varepsilon^*(\omega)$, i kompleksni električni modul, $M^*(\omega)$.

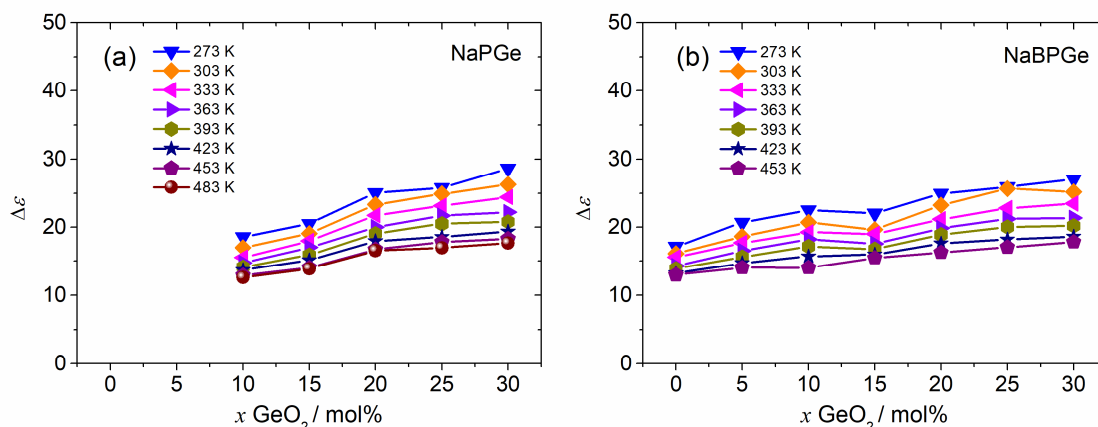
Spektri realne komponente, $\varepsilon'(\omega)$, dielektrične permitivnosti za uzorke NaPGe-15 i NaBPGe-15 prikazani su na slici 78.



Slika 78. Frekvencijska ovisnost realnog dijela kompleksne permitivnosti, $\varepsilon'(\omega)$, za odabrana stakla NaPGe-15 (a) i NaBPGe-15 (b).

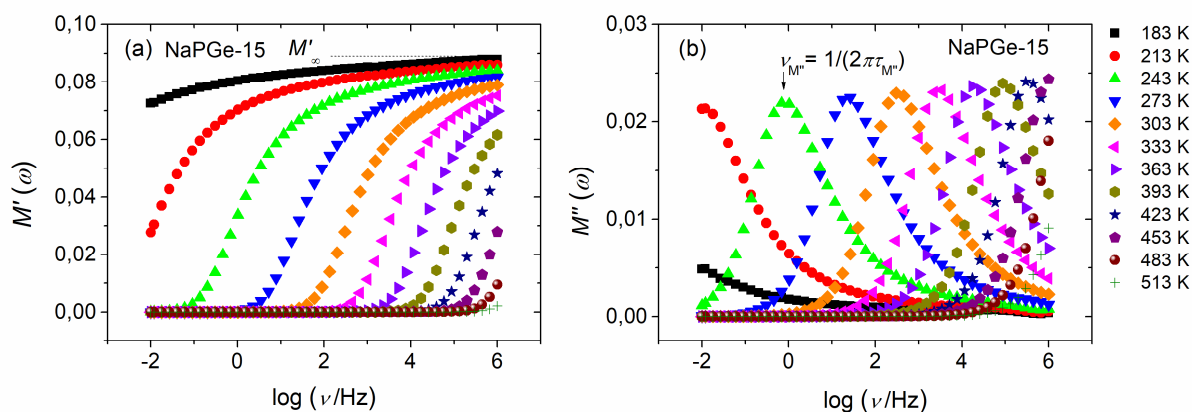
Vrijednosti ε_∞ određene su iz visoko-frekvencijskog *plateau-a* realnog dijela permitivnosti, $\varepsilon'(\omega)$. Kako se frekvencija smanjuje, permitivnost raste do konstantne vrijednosti, do tzv. nisko-frekvencijskog *plateau-a*, ε_S , koji predstavlja polarizacijske procese pokretljivih Na^+ iona, slika 78. Međutim, vrijednost dielektrične snage relaksacije, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ ponekad je teško odrediti za ionski vodljiva stakla jer može biti prekrivena elektrodnom polarizacijom čiji se utjecaj vidi kao nagli porast $\varepsilon'(\omega)$ što onemogućava određivanje vrijednosti *plateau-a*, ε_S . Ipak, za stakla iz serija NaPGe i NaBPGe na kojima je *plateau* dobro izražen određene su vrijednosti $\Delta\varepsilon$. Treba naglasiti da u slučaju istraživanih stakala, $\Delta\varepsilon$ predstavlja količinu promjene permitivnosti nastale zbog relaksacije Na^+ iona.

Trendovi ovisnosti $\Delta\varepsilon$ o sastavu te o temperaturi mjerenja prikazani su na slici 79 za stakla iz NaPGe i NaBPGe serija. Vidimo da vrijednost $\Delta\varepsilon$ raste s porastom udjela GeO_2 za stakla iz obje natrijeve serije na svim temperaturama (slika 79). Zbog utjecaja elektrodne polarizacije i slabe mogućnosti određivanja vrijednosti *plateau-a* ε_S , vrijednosti $\Delta\varepsilon$ za NaPGe-0 i NaPGe-5 stakla nisu određene.



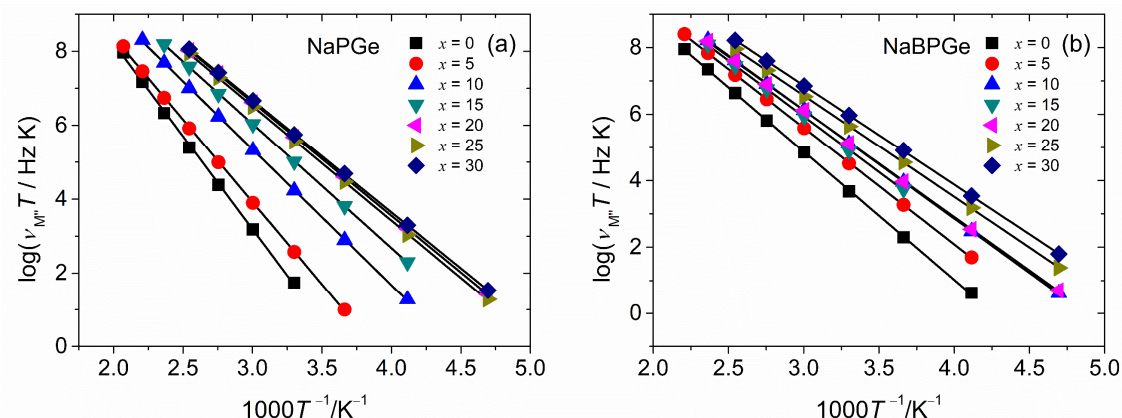
Slika 79. Trendovi ovisnosti $\Delta\epsilon$ o udjelu GeO_2 za natrijeve serije stakala C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

Daljnji je korak analiza električnih modula, $M^*(\omega)$, za stakla iz NaPGe i NaBPGe serija. Slika 80 prikazuje spektre realne i imaginarne komponente električnog modula, $M'(\omega)$ i $M''(\omega)$, za staklo NaPGe-15 na različitim temperaturama mjerenja. Na slici 80, vidi se *plateau* M'_∞ u spektrima $M'(\omega)$, odnosno jedan relaksacijski maksimum u spektrima $M''(\omega)$ koji se pomiče prema višim frekvencijama porastom temperature. Karakteristična frekvencija maksimuma, $\nu_{M''}$ na različitim temperaturama određena je na vrhu maksimuma.



Slika 80. Frekvencijske ovisnosti realnog i imaginarnog dijela električnog modula, $M'(\omega)$ i $M''(\omega)$, za staklo NaPGe-15 na različitim temperaturama.

Budući da frekvencija maksimuma električnog modula, $\nu_{M''}$, pokazuje Arrheniusovu ovisnost o temperaturi (jednadžba (64)) izračunate su aktivacijske energije relaksacije, $E_{M''}$, iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\nu_{M''}T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, za sva stakla iz NaPGe i NaBPGe serija, prikazano na slici 81.



Slika 81. Ovisnost $\log(\nu_{M''} T)$ o recipročnoj temperaturi, $1/T$, za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (a) i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (b).

I za stakla iz NaPGe i NaBPGe serija analizirani su relaksacijski maksimumi u impedancijskim spektrima $Z''(\omega)$ te su određene pripadajuće aktivacijske energije, $E_{Z''}$, i relaksacijska vremena, $\tau_{Z''}$ na isti način kao za litijeve serije. Izračunate vrijednosti aktivacijskih energija $E_{M''}$ i $E_{Z''}$ sadržane su u tablici 20 i uspoređujući ih s vrijednostima E_{DC} vidi se da su gotovo identične.

Relaksacijska vremena, $\tau_{M''}$ i $\tau_{Z''}$, izračunata su koristeći jednadžbe (66) i (67) za sva stakla iz NaPGe i NaBPGe serija. I u ovom slučaju, kao kod litijevih serija vidimo da vrijednosti $\tau_{M''}$ i $\tau_{Z''}$ padaju s povećavanjem udjela GeO_2 u obje istraživane serije što znači da je relaksacija brža kod stakala s većim udjelima germanata.

Tablica 20. Vrijednosti aktivacijskih energija određenih iz električnog modula, E_M'' , i impedancije, E_Z'' , te odgovarajuća relaksacijska vremena, τ_M'' i τ_Z'' za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

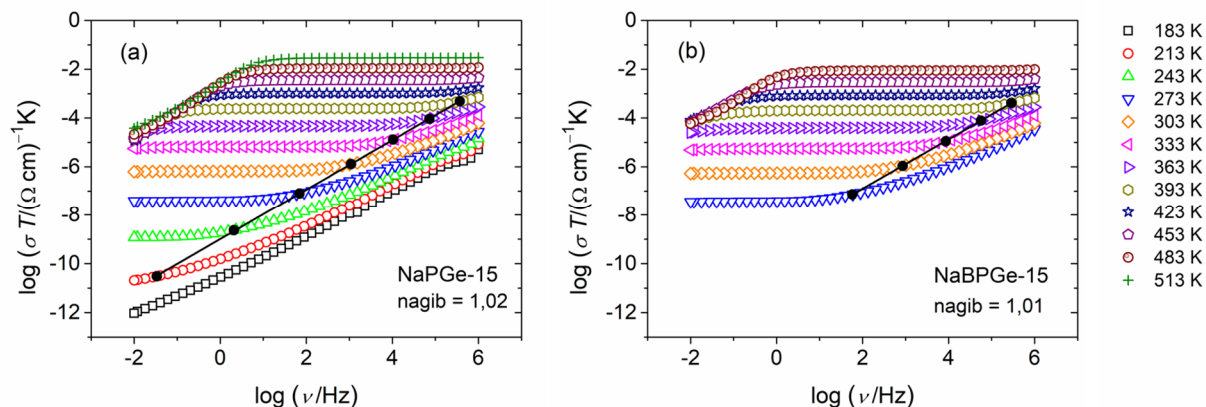
Staklo	E_M''	E_Z''	$\tau_M''^*$	$\tau_Z''^*$
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	s	s
Seriya C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaPGe-0	96,24	96,64	0,872	1,53
NaPGe-5	85,47	86,08	0,129	0,240
NaPGe-10	70,39	71,46	$2,82 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-3}$
NaPGe-15	64,43	65,71	$4,66 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$
NaPGe-20	58,84	60,70	$1,11 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-4}$
NaPGe-25	59,39	61,21	$1,32 \times 10^{-4}$	$3,23 \times 10^{-4}$
NaPGe-30	58,07	59,34	$8,63 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-4}$
Seriya D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaBPGe-0	73,84	75,88	$1,03 \times 10^{-2}$	$2,07 \times 10^{-2}$
NaBPGe-5	67,21	68,41	$1,47 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-3}$
NaBPGe-10	62,49	64,03	$3,71 \times 10^{-4}$	$8,19 \times 10^{-4}$
NaBPGe-15	64,18	65,46	$6,16 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-3}$
NaBPGe-20	61,55	63,21	$3,63 \times 10^{-4}$	$8,19 \times 10^{-4}$
NaBPGe-25	58,36	59,57	$1,11 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-4}$
NaBPGe-30	57,10	58,60	$5,20 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-4}$

*na 303 K

4.3.2.4. Summerfieldovo i Siddebottomovo skaliranje

Nadalje, detaljna analiza mehanizama vodljivosti i dinamike Na^+ iona u natrijevim serijama stakala sprovedena je koristeći Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti. Postupak skaliranja detaljno je opisan u odlomku 4.3.1.4. za litijeva stakla.

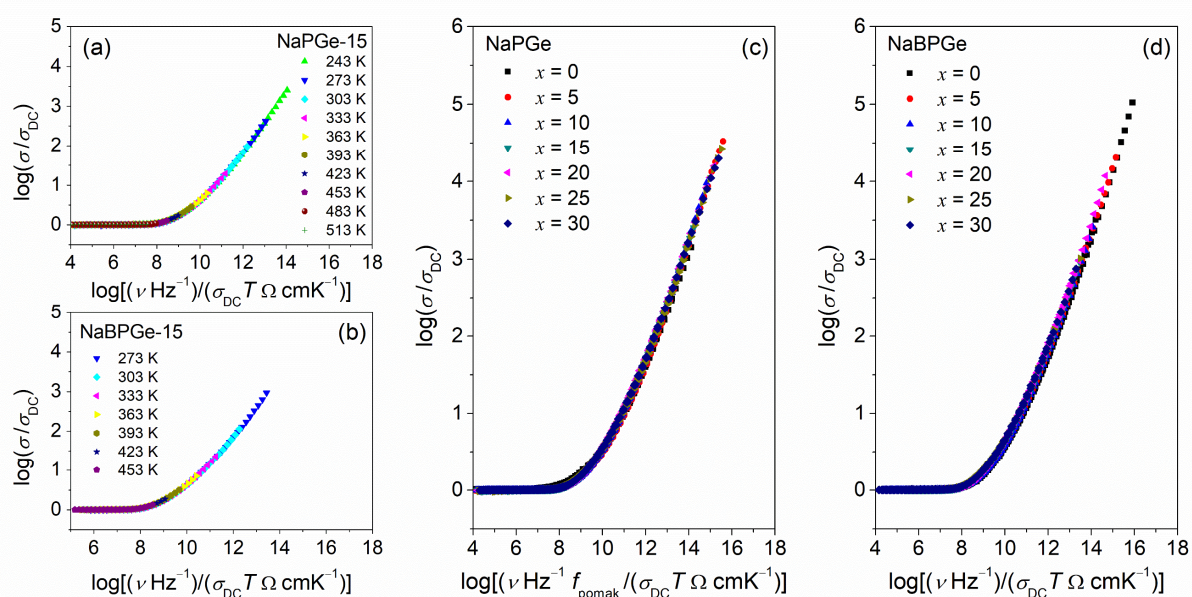
Krivulje ovisnosti $\log(\sigma'T)$ o $\log \nu$ za stakla NaPGe-15 i NaBPGe-15 prikazane su na slici 82. Linearnom regresijom točaka koje odgovaraju frekvencijama *onseta*, ν_0 , na pojedinim izotermama, dobiveni su pravci nagiba jedan (1). Isti su pravci dobiveni za sva stakla iz serija C i D, što pretpostavlja uspješno preklapanje izotermih spektara provodnosti odnosno nastajanje *master* krivulje primjenom Summerfieldovog skaliranja.



Slika 82. Spektri provodnosti za stakla NaPGe-15 (a) i NaBPGe-15(b). S punim kružićima označene su frekvencije početka disperzije provodnosti definirane na $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$.

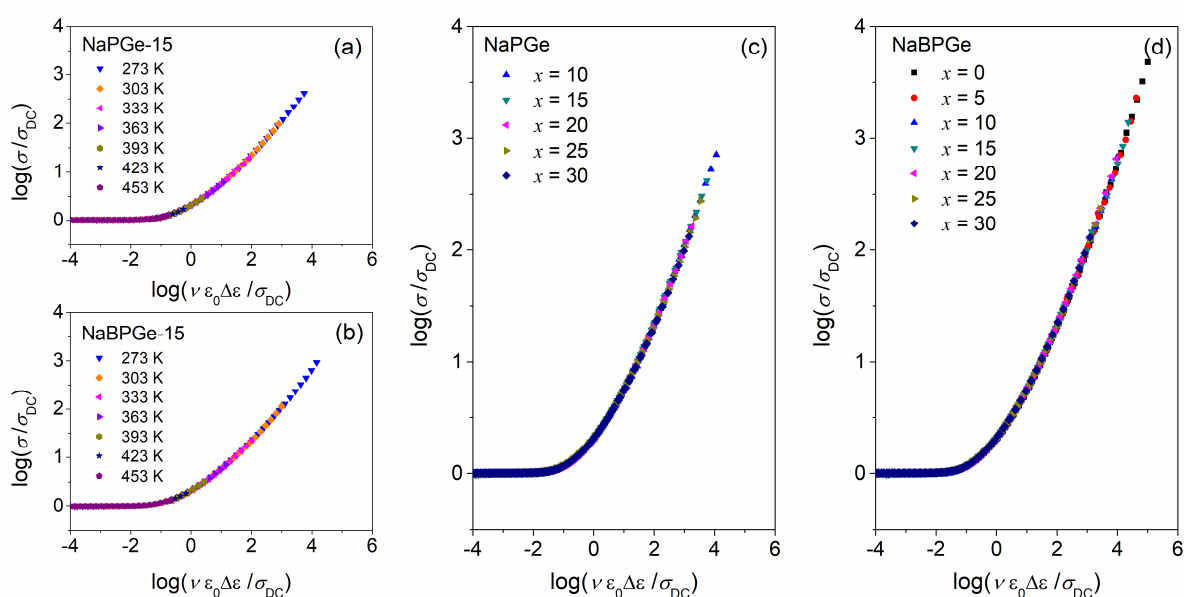
Rezultati Summerfieldovog skaliranja za odabrana stakla, NaPGe-15 i NaBPGe-15, prikazani su na slici 83(a-b). Budući da individualne izotermne krivulje provodnosti padaju u jednu *master* krivulju provodnosti primjenjujući postupak gdje je x -os $\log(\nu/\sigma_{DC}T)$, a y -os $\log(\sigma/\sigma_{DC})$, zadovoljen je TTS princip. To znači da je mehanizam vodljivosti istraživanih stakala temperaturno neovisan. Na isti način dobivene su *master* krivulje provodnosti za sva preostala stakla iz serija C i D.

Nadalje, preklapanjem pojedinačnih *master* krivulja provodnosti za različite sastave stakala iz NaPGe i NaBPGe serija ispitana je mogućnost konstrukcije *supermaster* krivulja. *Supermaster* krivulja za stakla iz NaPGe serije dobivena je primjenom Summerfieldovog postupka skaliranja spektara provodnosti te uz primjenu faktora pomaka, f_{pomak} , po osi x slično kao i za litijevu A seriju (slika 83(c)). S druge strane, za NaBPGe stakla *supermaster* krivulja je dobivena Summerfieldovim postupkom skaliranja bez upotrebe faktora pomaka (slika 83(d)). Iz toga se može zaključiti da se dinamika Na^+ iona u ternarnoj NaPGe seriji razlikuje od dinamike u kvaturnoj NaBPGe seriji pa je za pretpostaviti da u NaPGe seriji dolazi do promjene dosega preskoka Na^+ iona i/ili većih promjena u koncentraciji pokretljivih Na^+ iona što je u nastavku istraženo primjenom Sidebottomovog skaliranja.



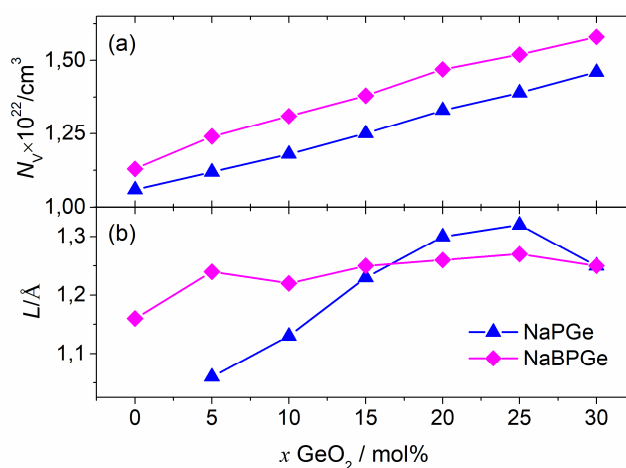
Slika 83. Summerfieldovo skaliranje za staklo NaPGe-15 (a), staklo NaBPGe-15 (b), preklapanje *master* krivulja provodnosti koristeći faktor pomaka za seriju C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (c), preklapanje *master* krivulja provodnosti za seriju D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d).

Sidebottomovo skaliranje, kao faktor skaliranja frekvencijske x -osi uključuje, kao što je već kod analize litijevih stakala navedeno, dielektričnu snagu, $\Delta\varepsilon$, koja predstavlja mjeru relaksacije pokretljivih Na^+ iona, zbog čega ovaj postupak skaliranja uzima u obzir i promjene gustoće nositelja naboja i promjene doseg preskoka iona. Za odabrana stakla NaPGe-15 i NaBPGe-15, dobivene *master* krivulje provodnosti, nastale iscertavanjem ovisnosti $\log(\sigma/\sigma_{\text{DC}})$ o $\log(\nu\varepsilon_0\Delta\varepsilon/\sigma_{\text{DC}})$, prikazane su na slici 84(a-b). Na isti način dobivene su *master* krivulje provodnosti za sva preostala stakla iz serija C i D. Štoviše, *master* krivulje provodnosti za različite sastave stakala iz obiju serija, savršeno se preklapaju tvoreći *supermaster* krivulje, slika 84(c-d). Nastala *supermaster* krivulja provodnosti za NaPGe stakla dobivena Sidebottomovim skaliranjem ukazuje na to da se doseg preskoka pokretljivih Na^+ iona u ovim staklima mijenja uz blage promjene gustoće nositelja naboja.



Slika 84. Sidebottomovo skaliranje za staklo NaPGe-15 (a), staklo NaBPGe-15 (b), *supermaster* krivulja provodnosti za seriju C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (c), *supermaster* krivulja provodnosti za seriju D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (d).

Vrijednosti gustoće naboja, N_V , izračunate su za stakla iz serija C i D na isti način kao i za litijeve serije. Također, za sva stakla iz serija C i D izračunate su vrijednosti Sidebottomove duljine, L , koristeći jednadžbu (72). Vrijednosti N_V i L za stakla iz serija C i D sadržane su u tablici 21 dok su njihove ovisnosti o udjelu GeO_2 prikazane na slici 85.



Slika 85. Trendovi ovisnosti gustoće nositelja naboja, N_V (a) i Sidebottomove duljine, L (b) o udjelu GeO_2 za stakla iz serija C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$.

U natrijevim serijama stakala, slično kao i kod litijevih serija, gustoća nositelja naboja, N_V , linearno raste s povećavanjem udjela GeO_2 . Međutim, promjena vrijednosti N_V je slabo izražena budući da je množinski udio Na_2O jednak za sva stakla.

Vrijednosti Sidebottomove duljine, L , također pokazuju slične trendove kao i kod litijevih serija. U ternarnoj seriji C, L raste s povećavanjem udjela GeO_2 te postiže maksimum za staklo NaPGe-25 nakon čega lagano pada za staklo NaPGe-30 (slika 85(b)). S druge strane, u kvaternoj seriji D, porast vrijednosti za L slabije je izražen te se može reći da se za stakla u kojima je $x > 5$ mol% L neznatno mijenja.

Tablica 21. Vrijednosti gustoće nositelja naboja, N_V , dielektrične snage, $\Delta\varepsilon$, frekvencije oneta, ν_0 i Sidebottomove duljine, L , za natrijeve serije stakala C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ i D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$

Staklo	N_V $10^{22}/\text{cm}^3$	$\Delta\varepsilon^*$	ν_0^* Hz	L Å
Seriya C: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaPGe-0	1,06	-	0,77	-
NaPGe-5	1,12	-	6,45	1,06
NaPGe-10	1,18	16,99	216,14	1,13
NaPGe-15	1,25	19,08	1095,85	1,23
NaPGe-20	1,33	23,34	4670,89	1,30
NaPGe-25	1,39	24,90	3131,84	1,32
NaPGe-30	1,46	26,31	5244,45	1,25
Seriya D: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$				
NaBPGe-0	1,13	16,13	60,59	1,16
NaBPGe-5	1,24	18,63	377,928	1,24
NaBPGe-10	1,31	20,69	1491,42	1,22
NaBPGe-15	1,38	19,66	853,10	1,25
NaBPGe-20	1,47	23,24	1322,21	1,26
NaBPGe-25	1,52	25,68	3834,42	1,27
NaBPGe-30	1,58	25,21	8128,30	1,25

*na 303 K

Zbog sličnosti trendova Sidebottomove duljine, L , i $\langle n_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ iz MIGRATION koncepta opaženih za litijeva stakla, kod natrijevih serija stakala promjene dosega preskoka iona praćene su samo preko Sidebottomove duljine, L .

4.4. Utjecaj strukturnih promjena na električna svojstva u litijevim serijama stakala

U prethodnom su poglavlju, 4.3. *Određivanje električnih svojstava*, iscrpno opisane i analizirane promjene električnih i dielektričnih svojstava istraživanih litijevih i natrijevih serija stakala, a u sljedeća je tri poglavlja analiziran utjecaj promjena u strukturnoj mreži nastalih dodatkom GeO_2 na prijenos i pokretljivost Li^+ iona i Na^+ iona.

Prvo je analiziran utjecaj miješanih staklotvoraca u dvije litijeve serije: $40\text{Li}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (A) i $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (B). U obje serije provodnost, σ_{DC} , raste kao posljedica zamjene jednog staklotvorca, P_2O_5 , drugim, GeO_2 pri čemu je udio modifikatora, Li_2O zadržan konstantnim (slika 57(a)).

Počevši s ternarnom serijom A, vidljiv je nagli skok provodnosti, σ_{DC} , za približno četiri reda veličine u području $x = 0 - 20$ mol% GeO_2 . S druge strane, porast σ_{DC} , izmjeren na sobnoj temperaturi za kvaternu seriju B, manje je izražen. Nadalje, vrijednost provodnosti, σ_{DC} , za početno LiBPGe-0 staklo, koje sadrži B_2O_3 , za dva je reda veličine viša od σ_{DC} za početno LiPGe-0 staklo u A seriji. Promatrajući dobivenu vrijednost za tipični doseg preskoka pokretljivih Li^+ iona, L , vidi se da za početno LiPGe-0 staklo iznosi 0,86 Å dok početno LiBPGe-0 staklo ima višu vrijednost 1,10 Å, tablica 17. Slično se ponašaju i izračunate vrijednosti za prostorni doseg lokaliziranih skokova iona, $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$, tablica 18. Budući da veće vrijednosti za L i $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$, upućuju na veću pokretljivost Li^+ iona može se reći da 10 mol% udjela B_2O_3 uzrokuje povećanu provodnost kod LiBPGe stakala.

Osim toga, budući da je množinski udio Li_2O isti u LiPGe i LiBPGe serijama stakala, razlog povećanju provodnosti s promjenom sastava stakala treba tražiti u strukturnim promjenama nastalim dodatkom GeO_2 u fosfatnu odnosno borofosfatnu mrežu.

Razvoj Ramanovih spektara za obje serije pokazuje sve izraženiju depolimerizaciju fosfatne mreže povećanjem udjela germanata u staklu (slika 32). Također, može se primijetiti da stakla iz kvaterne serije LiBPGe, koja sadrži 10 mol% B_2O_3 , pokazuju bržu depolimerizaciju od odgovarajućih stakala iz ternarne LiPGe serije.

Analiza ^{31}P MAS NMR spektara za stakla iz serije A prikazanih na slici 36 također potvrđuje da dodatak GeO_2 u fosfatnu mrežu uzrokuje pucanje i skraćivanje fosfatnih lanaca te nastajanje novih miješanih germanofosfatnih strukturnih jedinica. Iz trendova ovisnosti relativnih udjela određenih dekompozicijom ^{31}P MAS NMR spektara o dodanom udjelu GeO_2 prikazanih na slici 37(a) vidi se da u ternarnoj seriji, LiPGe, povećanjem udjela GeO_2 , dolazi

do smanjenja udjela ultrafosfatnih, Q^3 i metafosfatnih jedinica, Q^2 , a povećava se udio miješanih germanofosfatnih jedinica, Q^2_{1Ge} i Q^1_{2Ge} što je pokazatelj ugrađivanja GeO_2 u fosfatnu mrežu. Dodatna veličina koja ukazuje na ravnomjerno ugrađivanje GeO_2 je relativni udio broja P–O–Ge veza koji linearno raste s povećanjem udjela GeO_2 (slika 37(b)). Ipak, za LiPGe-25 staklo primijećen je nešto slabiji porast relativnog udjela broja P–O–Ge veza, a s obzirom da je za to staklo n u $Ge(OP)_n$ manji od 4 pretpostavlja se da dolazi do nastajanja Ge–O–Ge veza.

Važno je naglasiti da kontinuirano povećanje relativnog udjela broja P–O–Ge veza u staklenoj mreži (slika 37(b)) odgovara porastu DC provodnosti u LiPGe seriji (slika 57(a)). To znači da povećanje umreženosti staklene germanofosfatne mreže stvara pliće potencijalne jame koje doprinose većoj pokretljivosti mobilnih Li^+ iona, što se lijepo vidi u porastu dosega lokaliziranih skokova Li^+ iona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ (tablica 18).

Pored toga, utvrđeno je da početni dodatak, do 10 mol% GeO_2 , uzrokuje nagli porast T_g , σ_{DC} , ali i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ iako u strukturnoj mreži nastaju tek Q^2_{1Ge} jedinice koje stvaraju relativno mali broj P–O–Ge veza. Kod stakala s $x > 15$ mol% GeO_2 nastaju i druge miješane germanofosfatne jedinice, Q^1_{2Ge} jedinice što uzrokuje značajniji porast broja P–O–Ge veza, međutim, porast vrijednosti za ove tri veličine, T_g (slika 29), σ_{DC} (slika 57(a)) i $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ (slika 71(b)) postaje manje izražen. Razlog tome, vjerojatno je, početak nastajanja Ge–O–Ge veza što čini staklenu mrežu nehomogenom.

Valja naglasiti da je sličnost trendova ovisnosti T_g i σ_{DC} o udjelu staklotvorca karakteristična za mnoge sustave stakala s miješanim staklotvorcima.^{39,48,58,107} Ako se usporede slika 29 i slika 57(a) vidi se da to vrijedi za obje litijeve serije. Porast T_g s porastom udjela GeO_2 još je jedan pokazatelj ugradnje germanata u fosfatnu mrežu što ima za posljedicu čvršću umreženost staklene strukture. Nagli porast T_g , slično kao i σ_{DC} , jače je izražen za ternarnu LiPGe seriju.

S druge strane, NMR analiza za kvaterna stakla iz LiBPGe serije potvrđuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže, stvaranje kraćih, pirofosfatnih jedinica, već kod LiBPGe-0 stakla. Depolimerizacija fosfatnih jedinica, uzrokovana prisustvom B_2O_3 , pogoduje ugradnji GeO_2 u staklenu mrežu, a to nadalje stvara strukturu s velikim brojem miješanih P/B/Ge jedinica (vidi tablicu 10). U ovim je staklima vrlo teško odrediti udjele svih strukturnih jedinica, fosfatnih, germanatnih, boratnih jer nije moguće točno odrediti broj B i Ge atoma vezanih na P atome u strukturnoj mreži. Unatoč tome, dobiveni su strukturni parametri koji se razlikuju od rezultata prijašnjih istraživanja borofosfatnih staklenih sustava.^{48,58}

U staklima s niskim udjelom GeO_2 , borati su u staklenoj mreži prisutni u obliku tetraedarskih B^4_1 jedinica na koju se mogu vezati fosfatne jedinice ili druge tetraedarske boratne jedinice (slika 38(a)). S povećanjem udjela GeO_2 , uz postojeću B^4_1 jedinicu pojavljuje se i druga tetraedarska B^4_2 jedinica na koju se osim fosfatnih ili tetraedarskih boratnih jedinica vežu i germanatne jedinice. U staklima s najvećim udjelom GeO_2 dolazi do promjene koordinacije bora pa se uz tetraedarske boratne jedinice u ^{11}B MAS NMR spektrima pojavljuje i signal neutralne trigonske, B^3 jedinice (slika 38(a)).

Korištenjem novih 2D tehnika, dizajniranim posebno za ovakve sustave stakala, ispitivano je međusobno povezivanje fosfatnih i boratnih jedinica detaljnom analizom 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ te $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ korelacijskih mapa za stakla iz LiBPGe serije (slike 40 i 41). Analiza 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ mapa pokazuje da u istraživanim staklima, postoji međudjelovanje tetraedarskih boratnih jedinica s drugim tetraedarskim boratnim jedinicama, stvarajući $\text{B}^4\text{--O--B}^4$ veze. S druge strane kod viših udjela GeO_2 trigonske se boratne jedinice, B^3 , vežu samo međusobno pa nastaju $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ veze. U $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ mapama nisu pronađeni izvandijagonalni signali koji bi upućivali na međudjelovanje tetraedarskih, B^4 , s trigonskim, B^3 , boratnim jedinicama. Za razliku od ovog istraživanja, u prijašnjim istraživanjima litijevih borofosfatnih stakala potvrđeno je postojanje $\text{B}^4\text{--O--B}^3$ međudjelovanja, dok su signali koji odgovaraju $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ vezama pronađeni samo kod stakala s višim udjelima trigonskih, B^3 , jedinica.⁵⁸

Nadalje, analiza 2D $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ mapa pokazala je da se samo tetraedarske, B^4 , boratne jedinice vežu za fosfatne jedinice dok se neutralne trigonske B^3 jedinice ne vežu za fosfatni dio mreže što također nije u skladu s prijašnjim istraživanjima borofosfatnih stakala gdje su pronađeni signali koji odgovaraju P--O--B^3 međudjelovanjima.⁵⁸ Iz toga proizlazi da se trigonske boratne jedinice vežu međusobno, nastajanjem $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ veza, a vjerojatno su povezane i za germanate jedinice. To drugim riječima znači, da se stvara izolirana $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ mreža, ali i da se sve nastale strukturne jedinice međusobno ne povezuju, što staklenu mrežu čini nehomogenom.

Već je ranije istaknuto da stakla iz LiBPGe serije pokazuju više vrijednosti σ_{DC} od stakala iz LiPGe serije zbog povećane pokretljivosti Li^+ iona koja je rezultat brže depolimerizacije fosfatne mreže u staklima koja sadrže 10 mol% B_2O_3 . Također, tetraedarske boratne B^4 jedinice prisutne u staklenoj mreži zbog delokalizacije negativnog naboja slabije vežu Li^+ ione što povećava njihovu pokretljivost i uzrokuje značajniji porast provodnosti u području do $x = 10$ mol% GeO_2 . To je u dobrom slaganju s prijašnjim istraživanjima koja su pokazala da povećanje σ_{DC} odgovara povećanju udjela tetraedarskih boratnih jedinica u borofosfatnim staklima.^{47,108}

Daljnim porastom udjela GeO_2 , $x > 10$ mol%, provodnost sporije raste da bi se kod $x = 20$ mol% GeO_2 vrijednost provodnosti za LiBPGe-20 staklo gotovo izjednačila s vrijednosti provodnosti za LiPGe-20 staklo.

Zadržimo se ipak u području stakala s $x > 10$ mol% GeO_2 gdje T_g i σ_{DC} rastu sporije. Promotrivši vrijednosti za veličine $\epsilon_s(0)$ i $\langle \tau_{loc}^2(\infty) \rangle^{1/2}$ (slika 71(b)) koji odražavaju lokalne pomake Li^+ iona vidi se da se vrijednosti mijenjaju zbog nastajanja različitih strukturnih jedinica. Te se nastale miješane P/B/Ge strukturne jedinice ponašaju kao Coulombove zamke, a ne kao otvoreni prolazi za difuziju Li^+ iona. Ipak, vrijednosti za Sidebottomovu duljinu, L , ostaju konstantnima za cijelu LiBPGe seriju stakala (slika 69(b)). Dakle, usporeni porast provodnosti rezultat je vjerojatno nadmetanja dvaju učinaka. Naime, tetraedarske boratne, B^4 , jedinice zbog delokalizacije negativnog naboja djeluju kao pliće potencijalne jame u kojima se Li^+ ioni kraće zadržavaju što im daje veću pokretljivost i povećava provodnost. S druge strane, nehomogenost staklene mreže uzrokovana prisutnošću izoliranih otoka sastavljenih od mreže trigonskih B^3 jedinica usporava difuziju Li^+ iona.

4.5. Utjecaj strukturnih modifikacija na električna svojstva u natrijevim serijama stakala

U ovom poglavlju razmotrit će se utjecaj miješanih staklotvoraca na dvije natrijeve serije: $40\text{Na}_2\text{O}-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (C) i $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$ (D). U obje natrijeve serije, zamjena staklotvorca P_2O_5 sa staklotvorcem GeO_2 rezultira povećanjem DC provodnosti (slika 77(a)). U ternarnoj je NaPGe seriji, dodatkom GeO_2 zabilježen nagli skok provodnosti od čak 4 reda veličine. S druge strane, u kvaturnoj NaBPGe seriji, skok provodnosti je manje je izražen i nakon dodatka od 10 mol% GeO_2 vrijednosti za σ_{DC} pokazuju neznatnu promjenu.

I u ovom slučaju, za pozitivan učinak miješanih staklotvoraca na električnu provodnost, odgovori su potraženi u povezanosti sa strukturnim promjenama nastalim ugradnjom GeO_2 u staklenu mrežu.

Razvoj Ramanovih spektara serija NaPGe i NaBPGe stakala, slično kao i kod litijevih stakala, pokazuje da dodatkom GeO_2 dolazi do postupene depolimerizacije fosfatne mreže. Skraćivanje se dugačkih metafosfatnih lanca odražava smanjenjem intenziteta vrpce pripisanih Q^2 jedinicama te pojavom vrpce koje pripisujemo pirofosfatnim, Q^1 jedinicama, a pri višim udjelima GeO_2 , pojavljuju se i vrpce koje odgovaraju ortofosfatnim, Q^0 jedinicama (slika 33). Važno je naglasiti da kod stakala iz NaBPGe serije, kao i kod LiBPGe stakala, prisustvo B_2O_3 , uzrokuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže vidljivu već u spektru NaBPGe-0 stakla.

Nadalje, napravljena je detaljna analiza NMR spektara kako bi se odredile strukturne jedinice koje nastaju u staklima iz NaPGe i NaBPGe serija, a napredne 2D tehnike omogućile su istraživanje međusobnog povezivanja tih strukturnih jedinica, odnosno lokalne strukture istraživanih stakala.

^{31}P MAS NMR spektri stakala iz ternarne NaPGe serije, prikazani na slici 43 pokazuju dosta sličnosti sa spektrima iz ternarne LiPGe serije. Dodatak GeO_2 uzrokuje skraćivanje fosfatnih lanaca i ugrađivanje germanatnih jedinica u strukturu što se može lijepo pratiti na slici 44. S povećanjem udjela GeO_2 smanjuju se udjeli Q^3 i Q^2 jedinica koje prevladavaju u početnom NaPGe-0 staklu, a raste udio $Q^{2}_{1\text{Ge}}$ jedinica koje potvrđuju ugradnju germanatnih jedinica u fosfatnu mrežu. Daljnjim povećanjem udjela GeO_2 dolazi do povećanja udjela druge miješane germanofosfatne jedinice, $Q^1_{2\text{Ge}}$ koja nastaje vezivanjem drugog atoma germanija na $Q^{2}_{1\text{Ge}}$ jedinicu. Nastajanjem $Q^1_{2\text{Ge}}$ jedinica, udio $Q^{2}_{1\text{Ge}}$ neznatno se mijenja u području $x = 5 - 25$ mol% GeO_2 dok kod NaPGe-30 stakla udio $Q^{2}_{1\text{Ge}}$ naglo pada zbog nastajanja miješanih $Q^0_{x\text{Ge}}$ jedinica.

Uspoređujući vrijednosti T_g i σ_{DC} kod NaPGe stakala, vidi se da one postepeno rastu sve do $x = 20$ mol% GeO_2 dok se daljnjim porastom udjela GeO_2 , ove vrijednosti neznatno mijenjaju (slike 31 i 77(a)). Dakle, može se zaključiti da je početno povećanje σ_{DC} snažno povezano s dodatkom GeO_2 u staklenu mrežu. Povećanje udjela $Q^2_{1\text{Ge}}$ i $Q^1_{2\text{Ge}}$ jedinica potvrđuje da se germanati ugrađuju u fosfatnu mrežu. Nastajanjem Ge–O–P veza povećava se umreženost strukture stakala što rezultira porastom T_g te stvaranjem boljih vodljivih puteva za Na^+ ione. S druge strane, blagi porast DC provodnosti za $x > 20$ mol% GeO_2 može se pripisati nastajanju Ge–O–Ge veza čime se blago zaustavlja porast vodljivih puteva za Na^+ ione budući da se oni većim dijelom vežu za fosfatni dio mreže.

Trend porasta σ_{DC} s porastom udjela GeO_2 kod NaPGe stakala prati i trend Sidebottomove duljine, L . Naime, vrijednosti L kontinuirano rastu što upućuje na povećanje pokretljivosti Na^+ iona. S druge strane, pad vrijednosti L za NaPGe-30 staklo odgovara smanjenju pokretljivosti Na^+ iona.

Nadalje, analiza NMR spektara stakala iz NaBPGe serije, pokazuje razlike u strukturi ako se uspoređuje s LiBPGe serijom. Već je ranije utvrđeno da prisustvo 10 mol% B_2O_3 kod NaBPGe stakala poremeti povezanost fosfatne mreže. U ^{11}B MAS NMR spektrima NaBPGe-0 i NaBPGe-5 stakala pojavljuje se signal koji odgovara tetraedarskoj B^4_1 jedinici (slika 46(a)). Daljnim povećanjem udjela GeO_2 pojavljuju se signali druge tetraedarske B^4_2 te trigonske B^3 jedinice. Međutim, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ korelacijske mape pokazuju da se uz jaki signal koji odgovara međudjelovanju tetraedarskih jedinica, odnosno nastajanju $\text{B}^4\text{--O--B}^4$ veza, u ovim staklima pojavljuje i slabi signal koji odgovara $\text{B}^4\text{--O--B}^3$ vezama što znači da se mali broj trigonskih jedinica veže za tetraedarske boratne jedinice (slika 48(b)). Dakle, povezanost se strukturnih jedinica u NaBPGe staklima razlikuje od onih u LiBPGe staklima. Naime, u NaBPGe staklima s $x > 15$ mol% GeO_2 , borati se međusobno povezuju stvarajući $\text{B}^4\text{--O--B}^4$ i $\text{B}^4\text{--O--B}^3$ veze, ali ne i $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ veze koje su prisutne u LiBPGe staklima. Uspoređujući ove rezultate s literaturnim podacima za litijeva borofosfatna stakla gdje je potvrđeno nastajanje $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ veza⁵⁸, odsutnost signala koji odgovara $\text{B}^3\text{--O--B}^3$ vezama za NaBPGe stakla prilično je neobična, ali razlog tome mogao bi biti niski udio trigonskih, B^3 jedinica (15 % za NaBPGe-30 od ukupnog udjela borata). Također, iz analize $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ korelacijskih mapa može se zaključiti da se pri niskim udjelima GeO_2 fosfatne jedinice vežu za B^4_1 , stvarajući P--O--B^4_1 veze dok je pri višim udjelima GeO_2 uočeno međudjelovanje fosfatnih jedinica s obje tetraedarske boratne jedinice, B^4_1 i B^4_2 , ali i slabo međudjelovanje s trigonskim B^3 jedinicama, kroz P--O--B^3 veze

(slika 48(c-d)). Ovi rezultati pokazuju da su B³ jedinice manjim dijelom vezane za B⁴ i fosfatne jedinice, a većim dijelom za germanatne jedinice, za razliku od litijeve LiBPGe serije gdje je većina B³ jedinica vezana međusobno tvoreći B³-O-B³ mrežu.

Analizirajući električna svojstva NaBPGe stakala može se reći da je ukupni porast σ_{DC} slabije izražen od porasta provodnosti za NaPGe stakla. Najveći je porast σ_{DC} , dva i pol reda veličine, primijećen kada se u borofosfatno staklo doda 10 mol% GeO₂ (slika 77(a), tablica 19). Također, vrijednosti σ_{DC} u području $x = 0 - 10$ mol% GeO₂ više su za stakla iz NaBPGe serije, nego za odgovarajuća stakla iz NaPGe serije (slika 77(a)). Ranije je već naznačeno da prisutnost od 10 mol% B₂O₃ doprinosi bržoj depolimerizaciji fosfatne mreže, ali i ugradnji anionskih B⁴ jedinica što omogućava lakšu difuziju Na⁺ iona kroz staklenu mrežu. Naime, pokretljivost Na⁺ iona je veća jer su slabije vezani za negativno nabijenu jedinicu zbog delokalizacije naboja B⁴ jedinica.

Za NaBPGe stakla u području $x = 15 - 30$ mol% GeO₂ opažene su samo manje promjene vrijednosti σ_{DC} , što se može objasniti nastajanjem velikog broja miješanih B/P/Ge jedinica od kojih neke djeluju kao zamke, a druge stvaraju otvorene prolaze za Na⁺ ione. Usporavanje porasta σ_{DC} ujedno je i rezultat smanjenja udjela negativno nabijenih tetraedarskih B⁴ boratnih jedinica odnosno povećanja udjela neutralnih trigonskih B³ jedinica čime se usporava porast pokretljivosti Na⁺ iona. To je u dobrom slaganju s literaturnim podacima koji pokazuju da pojava B³ jedinica u istraživanim borofosfatnim staklima dovodi po prekidanja vodljivih puteva koje formiraju B⁴ jedinice što dovodi do smanjenja pokretljivosti iona, odnosno do smanjenja provodnosti.^{48,58}

Zanimljivo je, nadalje, primijetiti da se vrijednosti σ_{DC} za NaBPGe stakla koja sadrže $x = 15-30$ mol% GeO₂ izjednačavaju s provodnošću stakala iz NaPGe serije ukazujući da je staklena mreža u obje serije podjednako otvorena za prijenos Na⁺ iona.

Uspoređujući promjene vrijednosti σ_{DC} i T_g u NaBPGe seriji jasno se vidi da te dvije veličine pokazuju sličan trend. U području do $x = 15$ mol% GeO₂, vrijednosti T_g rastu, a nakon toga vrijednosti T_g lagano padaju (slika 31). Ovakovo ponašanje pokazuje da su i σ_{DC} i T_g odraz promjena nastalih u strukturi stakala s miješanim staklotvorcima.

Slično ponašanje pokazuju i trendovi Sidebottomove duljine, L , pokazujući porast u području $x = 0 - 5$ mol% GeO₂. Stakla s višim udjelima GeO₂, $x = 10 - 30$ mol%, pokazuju konstantne vrijednosti za L , što pokazuje da iako se struktura u ovim staklima mijenja, karakteristični se doseg preskoka Na⁺ iona ne mijenja, (slika (85(b), tablica 21).

Također, uspoređujući vrijednosti Sidebottomove duljine, L , za odgovarajuća stakla iz obiju natrijevih serija vidi se da su pri niskim udjelima GeO_2 vrijednosti L veće za stakla iz NaBPGe serije. Za stakla s višim udjelima GeO_2 , $x = 15 - 30$ mol%, vrijednosti L se izjednačavaju za obje serije.

Nakon ovih odvojenih detaljnih analiza utjecaja promjene strukture litijevih i natrijevih stakala na promjene električnih svojstava, sljedeće je poglavlje posvećeno analizi razlika u prijenosu i dinamici Li^+ iona i Na^+ iona u istraživanim serijama stakala.

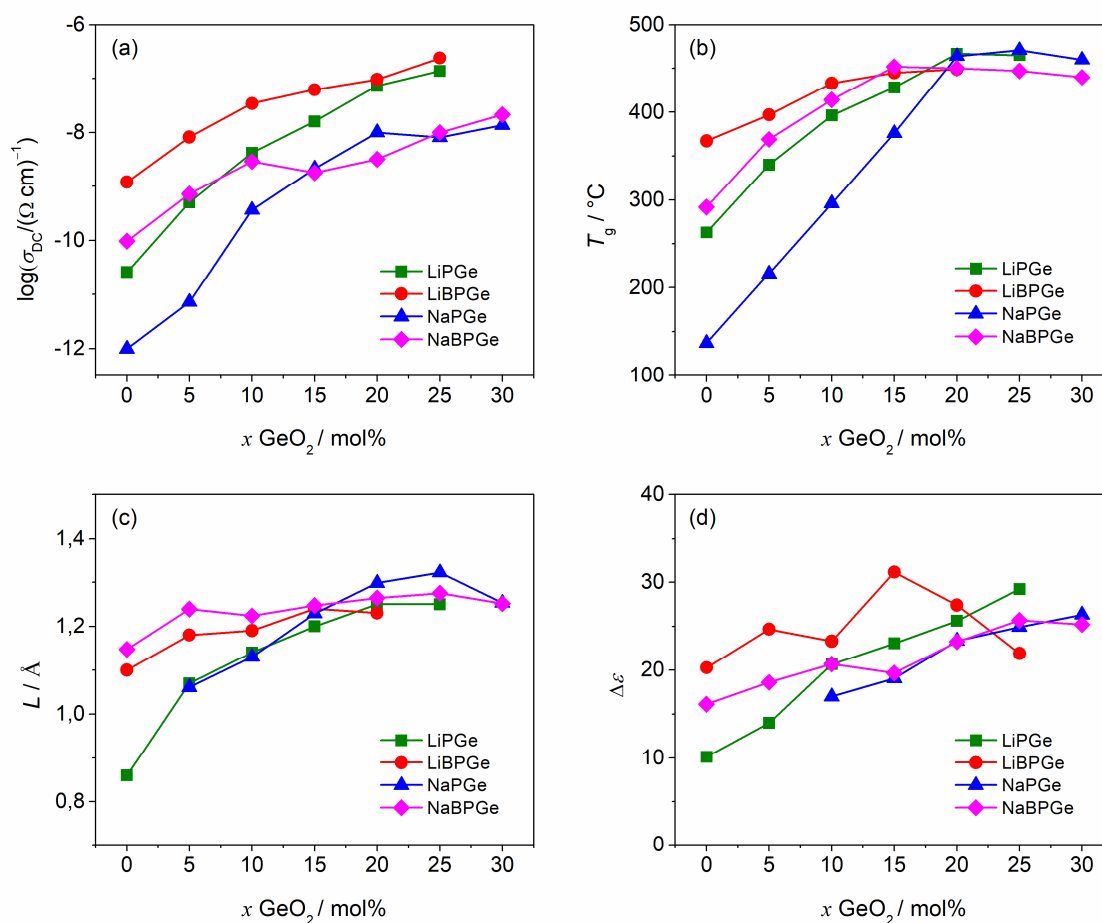
4.6. Usporedba litijevih i natrijevih serija stakala

Kako bi se dobio bolji uvid u svojstva prijenosa iona i utjecaj veličine kationa na strukturne promjene i vodljivost rezultati analize strukturnih i električnih svojstava za dvije serije litijevih (boro)germanofosfatnih stakala uspoređeni su s rezultatima analiza analognih natrijevih serija stakala.

Prvo promotrimo promjene strukturne mreže istraživanih serija stakala. Strukturne promjene u litijevim i natrijevim serijama pokazuju slično ponašanje što se vidi iz odgovarajućih Ramanovih i NMR spektara. Uspoređujući promjene strukture u LiPGe i NaPGe staklima može se ustvrditi da ugradnjom GeO_2 dolazi do kontinuirane promjene strukturne mreže od metafosfatnih dugih lanaca do kraćih dimernih pirofosfatnih jedinica koje stvaraju čvrstu P–O–Ge mrežu s naznakama nastajanja Ge–O–Ge veza.

U daljnjem smo koraku usporedili promjene električne provodnosti za sve četiri serije stakala i dali odgovore kako zamjena jednog staklotvorca, P_2O_5 s drugim, GeO_2 , utječe na promjene u strukturnoj mreži u ovim istraživanim staklima miješanih staklotvoraca.

Karakteristika tipična za mnoge sustave stakala s miješanim staklotvorcima je sličnost trendova ovisnosti temperature staklišta, T_g , odnosno DC provodnosti, σ_{DC} , o udjelu GeO_2 što je i očekivano, s obzirom da su obje veličine odraz stupnja povezanosti staklene mreže (slika 86(a-b)).



Slika 86. Trendovi ovisnosti vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , na 303 K (a), staklišta, T_g (b), Sidebottomove duljine, L (c) i dielektrične snage, $\Delta\varepsilon$ (d) o udjelu GeO_2 za litijeve i natrijeve serije stakala.

Dodatak GeO_2 u fosfatnu mrežu uzrokuje cijepanje i skraćivanje fosfatnih lanaca praćeno kontinuiranim porastom broja P–O–Ge veza što rezultira porastom umreženosti kod LiPGe i NaPGe serija stakala. Prijenos Li^+ i Na^+ iona stoga je olakšan jer povećana povezanost staklene mreže stvara bolje vodljive puteve. Novonastale miješane germano-fosfatne jedinice djeluju kao pliće potencijalne jame posebno za pokretljive Li^+ ione što u ternarnim LiPGe staklima olakšava njihovu difuziju i povećava provodnost. Naime, uspoređujući σ_{DC} za stakla iz LiPGe i NaPGe serija vidi se da je σ_{DC} za LiPGe stakla za dva reda veličine viša od vrijednosti za NaPGe stakla. Ova razlika u DC provodnosti upućuje da veličina iona ima utjecaja na električna svojstva. Manji Li^+ ioni, čiji je ionski radijus jednak 76 pm lakše difundiraju kroz staklenu mrežu od većih Na^+ iona čiji je ionski radijus 102 pm. S druge strane, iako je umreženost preko P–O–Ge veza skromna (nastajanje $\text{Q}^2_{1\text{Ge}}$), stakla koja sadrže do 10 mol% GeO_2 u obje LiPGe i

NaPGe serije, pokazuju nagli porast vrijednosti za σ_{DC} i T_g potvrđujući da depolimerizacija fosfatnih lanaca i ugradnja GeO_2 povećava umreženost u staklu, a nastale miješane germanofosfatne jedinice olakšavaju prijenos Li^+ i Na^+ iona. Kod LiPGe i NaPGe stakala s >15 mol% GeO_2 , povezanost strukturne mreže značajno raste (nastajanje $\text{Q}^1_{2\text{Ge}}$) međutim, u tome području sastava pojavljuju se i $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ veze čime se prekidaju vodljivi putevi pokretljivih iona Li^+ i Na^+ iona što uzrokuje usporen rast σ_{DC} i T_g .

Nadalje, razmatrajući rezultate skaliranja spektara provodnosti utvrđeno je da Summerfieldovo i Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti vrijedi za sva istraživana stakla iz natrijevih i litijevih serija čime je zadovoljen TTS princip.

Također, neuspješnost Summerfieldovog super-skaliranja spektara provodnosti, a valjanost Sidebottomovog super-skaliranja za LiPGe i NaPGe serije stakala upućuje na činjenicu da u tim serijama dolazi do promjene gustoće nositelja naboja i/ili prostornog doseg preskoka pokretljivih iona. S obzirom da je udio Li_2O i Na_2O u istraživanim staklima konstantan, gustoća nositelja naboja pokazuje samo slabi linearni porast kao rezultat povećanja udjela GeO_2 , i ne utječe znatno na promjene DC provodnosti. S druge strane, promjene prostornog doseg lokaliziranih preskoka iona $\langle r_{\text{loc}}^2(\infty) \rangle^{1/2}$, te trendovi ovisnosti Sidebottomove duljine, L , o udjelu GeO_2 prate trendove DC provodnosti ako se uspoređuju stakla s istim alkalijskim ionom, slika 86(c) što pokazuje da se u ovim serijama dolazi do značajne promjene tipičnih prostornih doseg preskoka pokretljivih iona.

Međutim, s obzirom da NaPGe stakla u usporedbi s LiPGe staklima pokazuju više vrijednosti Sidebottomovih duljina, L , što je obrnuto vrijednostima DC provodnosti, može se zaključiti, da su vrijednosti prostornog doseg preskoka iona karakteristika određenog iona, bilo Li^+ ili Na^+ iona, te se vrijednosti L ne mogu direktno uspoređivati za sustave s različitim ionima.

Daljnja analiza posvećena je kompliciranijim LiBPGe i NaBPGe serijama stakala. Uspoređujući litijeva i natrijeva germanoborofosfatna stakla, može se reći da obje serije pokazuju naoko slična strukturna obilježja, ali detaljna NMR analiza korištenjem naprednih 2D tehnika otkriva značajne razlike u povezanosti boratnih jedinica.

U staklima iz LiBPGe serije, boratne su jedinice međusobno povezane $\text{B}^4-\text{O}-\text{B}^4$ i $\text{B}^3-\text{O}-\text{B}^3$ vezama, a staklena mreža ne sadrži $\text{B}^4-\text{O}-\text{B}^3$ ili $\text{P}-\text{O}-\text{B}^3$ veze, slike 40 i 41. Drugim riječima, u LiBPGe staklima dolazi do povezivanja B^3 jedinica samo s germanitnim i s drugim B^3

jedinicama koje na taj način grade izoliranu B^3-O-B^3 mrežu. Budući, da svi poliedri nastali u staklu nisu međusobno povezani može se zaključiti da je LiBPGe staklena mreža nehomogena.

U slučaju NaBPGe stakala međusobnom povezanošću boratnih jedinica nastaju B^4-O-B^3 i B^4-O-B^4 veze dok izostaju B^3-O-B^3 veze što znači da su B^3 jedinice vezane većim dijelom za germanatni dio mreže, a manjim dijelom za tetraedarske boratne i fosfatne jedinice, slika 48.

DC provodnost za LiBPGe stakla za dva je reda veličine viša od σ_{DC} za NaBPGe stakla, u području sastava < 10 mol% GeO_2 , slika 86(a). Dvije su važne činjenice koje treba naglasiti. Prvo, manji Li^+ ioni brže se i lakše gibaju kroz staklenu mrežu od većih Na^+ iona. Drugo, u ovom području sastava borati su u staklenoj mreži prisutni u obliku B^4 jedinica čiji je negativni naboj delokaliziran pa je međudjelovanje s Li^+ i Na^+ ionima slabije, odnosno njihova je pokretljivost veća što uzrokuje nagli rast σ_{DC} za obje LiBPGe i NaBPGe serije.

Međutim, kod LiBPGe stakala koja sadrže $> 10 - 15$ mol% GeO_2 porast σ_{DC} lagano se smanjuje slično kao i kod NaBPGe stakala gdje se nakon $x = 10$ mol% GeO_2 , vrijednosti za σ_{DC} mijenjaju unutar jednog reda veličine, tablice 15 i 19. Naime, u tom području sastava pada udio B^4 jedinica, a raste udio B^3 jedinica.

Nakon pojave B^3 jedinica u području > 10 mol% GeO_2 u LiBPGe staklima dolazi do usporavanja porasta vrijednosti σ_{DC} . Ovakovo ponašanje pokazuje da se povećanjem udjela GeO_2 zbog izostanka B^4-O-B^3 veza i nastajanja izolirane B^3-O-B^3 mreže prekidaju vodljivi putevi za Li^+ ione. Međutim, činjenica da je udio B^3 jedinica relativno nizak (28 % od ukupnog udjela boratnih jedinica za LiBPGe-25 staklo) upućuje da se i druge novonastale miješane B/P/Ge jedinice ponašaju kao Coulombove zamke za pokretljive Li^+ ione što dodatno smanjuje porast vrijednosti σ_{DC} . U slučaju LiBPGe stakala vrijednosti Sidebottomove duljine, L , pokazuju slabi porast povećanjem udjela GeO_2 što odgovara trendu σ_{DC} . Nešto je drugačija slika kod trenda za dielektričnu snagu, $\Delta\epsilon$, koji pokazuje poraste i padove vrijednosti koji se mogu pripisati promjenama u pojavljivanju različitih strukturnih jedinica u staklenoj mreži.

S druge strane, povezanost boratnih jedinica kod NaBPGe stakala različita je ako se uspoređuje s LiBPGe serijom. S obzirom da kod NaBPGe stakala koja sadrže > 10 mol% GeO_2 , boratne B^4 i B^3 jedinice međusobno stvaraju veze, te da se B^3 jedinice pretežito vežu s germanatnim jedinicama, gradeći B^3-O-Ge veze, može se zaključiti da povezivanje germanatnih i boratnih jedinica ovisi o prirodi alkalijskog atoma. Čini se da pad σ_{DC} za NaBPGe-15 staklo i zatim nezatni porast u vrijednostima σ_{DC} kod viših udjela GeO_2 ovisi, s jedne strane, o međusobnoj povezanosti nastalih strukturnih jedinica i s druge strane, o manjoj

pokretljivosti većih Na^+ iona. Zanimljivo je spomenuti da relativno mali udio nastalih B^3 jedinica, samo 10 – 15 % od ukupnog udjela boratnih jedinica kod udjela $\text{GeO}_2 > 15 \text{ mol\%}$, može „zakočiti“ difuziju Na^+ iona kroz staklenu mrežu koja je u osnovi građena od P-O-Ge i P-O-B^4 veza.

Dakle, valja zaključiti da u kvaternim LiBPGe i NaBPGe staklima prisustvo B_2O_3 od samo 10 mol% ima za posljedicu bržu depolimerizaciju fosfatne mreže te nastajanje P-O-B^4 veza što doprinosi povećanju σ_{DC} . Nadalje, uvođenje GeO_2 uzrokuje nastajanje novih strukturnih jedinica čije međusobno povezivanje utječe na prijenos Li^+ i Na^+ iona kroz staklenu mrežu. Takovo ponašanje podrazumijeva da Li^+ i Na^+ ioni nailaze na veći broj zamki što objašnjava zašto σ_{DC} s porastom GeO_2 slabije raste. Ovo je posebno uočljivo u NaBPGe seriji gdje Na^+ ioni zbog svoje veličine teže prolaze kroz staklenu mrežu.

Također, valja napomenuti da je u prijašnjim istraživanjima učinka miješanih staklotvoraca opažen maksimum (ili rjeđe minimum) provodnosti u sustavima s potpunom zamjenom staklotvoraca. Dakle, drugi staklotvorac se uvodi u binarno staklo i postepeno se povećava njegov udio sve dok se u potpunosti ne zamijeni prvi staklotvorac i dobije se ponovo binarni sustav dok se maksimum provodnosti postiže u području miješanih staklotvoraca. Takva potpuna zamjena staklotvoraca nije bila moguća u ovom istraživanju jer dolazi do spontane kristalizacije u pripravi stakla koja sadrže $> 30 \text{ mol\% GeO}_2$. Može se stoga zaključiti da je opaženi porast DC provodnosti rezultat učinka miješanih staklotvoraca te usporavanje porasta provodnosti upućuje na približavanje maksimumu.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji istraživana je utjecaj strukturnih modifikacija nastalih zamjenom jednog staklotvorca, P_2O_5 , drugim, GeO_2 , na električna svojstva, u četiri serije stakala. Udio modifikatora, Li_2O odnosno Na_2O , konstantan je u sve četiri serije, a sve promjene električnih veličina posljedica su strukturnih promjena.

U istraživanim serijama stakala opažen je pozitivan učinak miješanih staklotvoraca, čije je osnovno obilježje znatno povećanje σ_{DC} kao rezultat ugradnje drugog staklotvoraca u strukturnu mrežu stakla.

U ternarnim LiPGe i NaPGe serijama stakala, NMR analizom određeni su udjeli strukturnih jedinica nastalih depolimerizacijom fosfatne mreže i ugradnjom germanatnih jedinica. Također, nove 2D NMR tehnike pokazale su se posebno korisnima za istraživanje kompliciranih kvaternih LiBPGe i NaBPGe stakala budući da pružaju uvid u međusobne povezanosti različitih B/P/Ge strukturnih jedinica odnosno lokalno okruženje pojedinih jedinica, što dodatno rasvjetljava njihov utjecaj na stvaranje vodljivih puteva koji omogućavaju lakši prijenos Li^+ i Na^+ iona.

Naime, korelacija rezultata istraživanja strukture i dinamike prijenosa iona pokazuje da je u ternarnim LiPGe i NaPGe staklima difuzija pokretljivih Li^+ i Na^+ iona olakšana kontinuiranim promjenama fosfatne mreže i nastajanjem miješanih germanofosfatnih strukturnih jedinica. Povećana umreženost rezultira plicim potencijalnim jamama za smještaj Li^+ i Na^+ iona i postepenim porastom prostornog doseg preskoka iona, a samim time i porastom DC provodnosti.

U kvaternim LiBPGe i NaBPGe serijama, prisutnost 10 mol% B_2O_3 , uzrokuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže i povezivanje s B^4 jedinicama. Dodatkom GeO_2 nastaje čitav niz dodatnih miješanih P/B/Ge jedinica koje utječu na daljnju umreženost staklene strukture. Brža depolimerizacija fosfatne mreže u staklima s B_2O_3 , te veća pokretljivosti Li^+ i Na^+ iona koji se zadržavaju u blizini negativno nabijenih B^4 jedinica razlozi su zbog kojih kvaterna LiBPGe i NaBPGe stakla pokazuju više vrijednosti σ_{DC} u odnosu na odgovarajuća stakla iz ternarnih serija u području sastava < 15 mol% GeO_2 .

S druge strane, u području sastava > 15 mol% GeO_2 , detaljna analiza povezanosti boratnih i fosfatnih jedinica korištenjem naprednih korelacijskih 2D $^{11}B/^{11}B$ i $^{11}B/^{31}P$ NMR metoda ukazala je na zanimljive i neočekivane razlike u LiBPGe i NaBPGe staklima.

Utvrđeno je da u LiBPGe seriji stakala, dolazi do određenog stupnja nehomogenosti zbog nemiješanja trigonskih B^3 jedinica s ostalim prisutnim P/ B^4 stakturnim jedinicama u staklenoj mreži već dolazi do stvaranja B^3-O-B^3 mreže. S druge strane, u NaBPGe seriji stakala B^3 jedinice većim su dijelom vezane za germanatne, a manjim dijelom za tetraedarske boratne i fosfatne jedinice. Ovakova povezanost strukturnih jedinica u staklenoj mreži LiBPGe i NaBPGe stakala pogoduje stvaranju većeg broja zamki za Li^+ , odnosno Na^+ ione, što utječe na njihovu pokretljivost i dovodi do smanjenja porasta σ_{DC} pri višim udjelima GeO_2 .

Nadalje, zbog razlike u veličini iona, litijeve serije pokazuju više vrijednosti σ_{DC} u odnosu na odgovarajuća stakla iz natrijevih serija. Iako istraživanja pokazuju da razlika u veličini ovih iona ima slabi utjecaj na strukturnu mrežu stakala manji Li^+ ioni mogu lakše i brže difundirati kroz staklenu mrežu dok je pokretljivost Na^+ iona manja u usporedbi s Li^+ ionima.

Može se, dakle, zaključiti da međusobna povezanost različitih P/B/Ge jedinica koje se pojavljuju u istraživanim staklima miješanih staklotvoraca, ima ključnu ulogu za pokretljivost odnosno difuziju Li^+ i Na^+ iona iako, ne treba zanemariti niti utjecaj prirode i veličine iona na dinamiku prijenosa Li^+ i Na^+ iona kroz staklenu mrežu.

Istraživanje dinamike prijenosa iona korištenjem Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja spektara provodnosti još je jednom potvrdila opravdanost njihove primjene u rasvjetljavanju učinka miješanih staklotvoraca u staklima s jednom vrstom kationa kao nositeljem naboja. Dobivene *master* krivulje provodnosti korištenjem Summerfieldovog skaliranja za sva stakla iz istraživanih serija pokazuju da je zadovoljen princip vremensko temperaturnog preklapanja to jest, da temperatura ubrzava (grijanje) ili usporava (hlađenje) gibanje iona dok mehanizam vodljivosti ostaje nepromijenjen. Nadalje, primijenjujući Sidebottomovo skaliranje spektara provodnosti u svim istraživnim staklima, dobivene *master* i *supermaster* krivulje potvrđuju njegovu univerzalnost.

Prostorni doseg lokaliziranih skokova iona, $\langle r_{loc}^2(\infty) \rangle^{1/2}$, određen korištenjem MIGRATION koncepta pokazuje slične trendove kao i vrijednosti Sidebottomove duljine, L , što je u dobroj korelaciji s trendovima DC provodnosti.

Osnovni zaključci istraživanja u okviru ove disertacije su sljedeći:

- i)* neprekinuta depolimerizacija fosfatne mreže ugradnjom drugog staklotvorca, jedan je od osnovnih čimbenika koji omogućuje prilagođavanje međusobne povezanosti germanatnih i fosfatnih jedinica čime se prilagođavaju vrijednosti ionske vodljivosti u sustavima miješanih staklotvoraca, kao što je to slučaj u istraživanim Li/Na germano(boro)fosfatnim staklima
- ii)* nove 2D NMR tehnike pridonose boljem uvidu u lokalnu strukturu i povezanost staklene mreže
- iii)* MIGRATION koncept omogućuje određivanje prostornog doseg lokaliziranih skokova iona i time bolje razumijevanje dinamike difuzije u ovim Li/Na germano(boro)fosfatnim staklima

Istraživanje sprovedeno u ovoj disertaciji doprinijelo je boljem razumijevanju mehanizama provodnosti Li^+ i Na^+ iona, u sustavima stakala s miješanim staklotvorcima, P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3 . Strukturne promjene do kojih dolazi u ovim staklima zamjenom jednog staklotvorca drugim te njihov utjecaj na značajan porast ionske provodnosti detaljno su istraženi u okviru ovog doktorskog rada.

Odabir stakala s miješanim staklotvorcima kao mogućim krutim elektrolitima u čvrstim ionskim baterijama opravdan je, budući da se kontroliranom zamjenom jednog staklotvorca s drugim, ionska provodnost jednostavnom promjenom sastava, može prilagoditi.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

1D	jednodimenzijski
2D	dvodimenzijski
α	veličina raspodjele relaksacijskog vremena
α	polarizabilnost
α	konstanta elementa konstantne faze
A	konstanta elementa konstantne faze
A	površina elektrode
AC	izmjenična struja (engl. <i>alternating current</i>)
B	konstanta proporcionalnosti relaksacije
β	veličina raspodjele relaksacijskog vremena
β	veličina konačnog premještanja, engl. <i>finite displacement factor</i>
β	kut odklona impedancijske polukružnice
B_0	vanjsko magnetsko polje
B_{ef}	efektivno magnetsko polje
BO	premošćujući kisikov atom, engl. <i>bridging oxygen</i>
C	kapacitet
C_0	kapacitet prazne ćelije u vakuumu
CNLS	kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata, engl. <i>Complex Nonlinear Least Square Fitting</i>
c_p	specifični toplinski kapacitet
CPE	element konstantne faze, engl. <i>Constant Phase Element</i>
C_Q	kvadrupolarna konstanta
d	razmak između elektroda
d	debljina stakla
D	difuzijski koeficijent
D	dielektrični pomak
δ	kemijski pomak
δ	vibracija savijanja, engl. <i>bending</i>
D_{298}^0	energija disocijacije veze, engl. <i>bond dissociation energy</i>

DC	istosmjerna struja (engl. <i>direct current</i>)
δ_{CSA}	anotropni kemijski pomak, engl. <i>chemical shift anisotropy</i>
$\Delta\varepsilon$	dielektrična snaga relaksacije
ΔE_A	ukupna aktivacijska energija vodljivosti
ΔE_B	elektrostatska energije vezanja, engl. <i>electrostatic binding energy</i>
ΔE_S	energija naprezanja, engl. <i>strain energy</i>
D-HMQC	engl. <i>dipolar heteronuclear multiple-quantum coherence</i>
δ_{iso}	izotropni kemijski pomak
DQ-SQ	engl. <i>double quantum – single quantum</i>
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija
E	jakost električnog polja
E	aktivacijska energija
ε	permitivnost
ε_0	permitivnost praznog prostora, $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ε_∞	visoko-frekvencijska vrijednost realnog dijela permitivnosti
ε_r	relativna permitivnost dielektrika
ε_s	statička permitivnost, nisko-frekvencijski <i>plateau</i> realnog dijela permitivnosti
$\varepsilon_s(0)$	skalirani nisko-frekvencijski <i>plateau</i> permitivnosti
F1	evolucijska frekvencijska dimenzija
F2	detekcijska frekvencijska dimenzija
FID	slobodno opadanje magnetizacije, engl. <i>free induction decay</i>
f_H	brzina preskoka iona
f_{pomak}	faktor pomaka po osi x
FWHM	širina na polovici maksimuma
γ	magnetožirni omjer
G	električna vodljivost
γ	veličina koja opisuje stupanj neutralizacije naboja između iona i susjednih atoma
G	modul smičnosti stakla, engl. <i>shear modulus</i>
$g(t)$	funkcija neusklađenosti

Γ_0	brzina elementarnih skokova
η	faktor asimetrije ovisan o obliku molekule
η_Q	parametar asimetrije
i	imaginarna jedinica
I	kvantni broj nuklearnog spina
I	električna struja
IR	infracrveno područje spektra
IS	impedancijska spektroskopija
I_v	brzina nukleacije po jedinici volumena
φ	kut koji definira položaj tenzora zasjenjenja u odnosu na vanjsko magnetsko polje
J	gustoća struje
k	konstanta sile
K	veličina koja opisuje prirodu odgovora na preskok središnjeg iona
k_B	Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
KB	koordinacijski broj
L	Sidebottomova duljina
λ	duljina preskoka između dvaju kationskih položaja
μ	pokretljivost iona
μ	reducirana masa
μ	magnetski moment
M	električni modul
M	prosječna molarna masa stakla
MAS	vrtnjom pri magičnom kutu, engl. <i>magic angle spinning</i>
MGFE	učinak miješanih staklotvoraca, engl. <i>mixed glass network former effect</i>
m_1	nuklearni magnetski spinski kvantni broj
MIGRATION	akronim za engl. <i>Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of the IONs</i>
MIR	srednje infracrveno područje spektra
M_z	vektor ukupne magnetizacije
n	broj premošćujućih kisikovih atoma u jedinici Q^n
n	cijeli broj

ν	frekvencija
ν	vibracija savijanja, engl. <i>stretching</i>
$\tilde{\nu}$	valni broj
N	broj jezgara po jedinici volumena
$N(t)$	funkcija koja uzima u obzir broj pokretljivih iona koji reagiraju na djelovanje dipolnog polja
ν_0	frekvencija zračenja
N^4	udio tetragonskih boratnih jedinica u ukupnom broju svih boratnih jedinica
N_A	Avogadrova konstanta, $N_A = 6,0221412 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
NBO	nepremošćujući kisikov atom, engl. <i>non-bridging oxygen</i>
ν_i	frekvencija vibracije molekule
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
ν_0	frekvencija početka disperzije provodnosti, engl. <i>onset frequency</i>
N_V	gustoća nositelja naboja
P	polarizacija
P	spinska kutna količina gibanja
q	naboj vodljivih iona
θ	kut koji definira položaj tenzora zasjenjenja u odnosu na vanjsko magnetsko polje
θ	fazna razlika
Q	toplinski tok
θ	pulsni kut
q_i	vibracijski pomak
Q^n	tetraedarska jedinica s n premošćujućih kisikovih atoma
r	radijus kationa
ρ	gustoća
R	otpor
$r_{\text{loc}}^2(\infty)$	prostorni doseg lokaliziranog gibanja iona
RC	ekvivalentni krug sastavljen od kondenzator i otpornika
R-CPE	ekvivalentni krug sastavljen od elementa konstantne faze i otpornika

r_D	radijus suženja mreže između dvaju kationskih položaja, engl. <i>doorway radius</i>
r_o	radijus kisika
RS	Ramanova spektroskopija
S	površina elektrode
σ	konstanta zasjenjenja
σ	električna provodnost
σ_0	predeksponencijski faktor u Arrheniusovoj jednadžbi
t	vrijeme
T	temperatura
τ	vrijeme relaksacije
T_1	longitudinalna ili relaksacija spin-rešetka
T_2	transverzalna ili relaksacija spin-spin
t_a	vrijeme akvizicije spektra
T_c	temperatura kristalizacije
T_g	staklište
T_m	talište
TO	terminalni kisikov atom, engl. <i>terminal oxygen</i>
t_p	pulsna širina
TTS	princip vremensko-temperaturnog preklapanja, engl. <i>time-temperature superposition principle</i>
TTT	vrijeme-temperatura-transformacija, engl. <i>time-temperature-transformation</i>
U	napon
U	linearna brzina rasta kristala
UV	ultraljubičasto područje spektra
v	brzina pokretljivih iona
V	volumen
V_M	molarni volumen
V_x	volumen kristala
ω	kutna frekvencija
ω	kutna frekvencija rezonancije

$W(t)$	faktor vremenske korelacije
ξ	srednji doseg preskoka iona
X'	realna komponenta kompleksne veličine X^*
X''	imaginarna komponenta kompleksne veličine X^*
X^*	kompleksna veličina
XANES	spektroskopija rentgenske apsorpcije blizu ruba
X_c	otpor kondenzatora
XPS	spektroskopija rendgenskim fotoelektronima
Y	električna admitancija
YAG	itrij-aluminijev granat
Z	naboj kationa
Z	električna impedancija
Z_e	eksperimentalna impedancija
Z_{ec}	impedancija dobivena pomoću ekvivalentnog kruga
Z_o	naboj kisika
Z_t	teorijska impedancija

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. M. Duclot i J. L. Souquet, *J. Power Sources* **97–98** (2001) 610–615.
2. A. G. Ritchie, *J. Power Sources* **136** (2004) 285–289.
3. N. J. Dudney, u G. A. Nazri i G. Pistoia (ur.), *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, New York, 2003.
4. M. Tatsumisago, M. Nagao i A. Hayashi, *J. Asian Ceram. Soc.* **1** (2013) 17–25.
5. C. Cao, Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao i W.-Q. Han, *Energy Storage* **2** (2014) (25)1–10.
6. W. Wang, R. Christensen, B. Curtis, D. Hynek, S. Keizer, J. Wang, S. Feller, S. W. Martin i J. Kieffer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 15942–15952.
7. M. D. Slater, D. Kim, E. Lee i C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 947–958.
8. A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda i M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* **3** (2012) (856)1–5.
9. Arun K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, New York, 1994.
10. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
11. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841–3851.
12. R. H. Doremus, *Glass Science*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
13. K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier Science, Oxford, UK, 2002.
14. W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
15. D. R. Uhlmann i N. J. Kreidl, *Glass science and technology*, Academic Press, Inc., San Diego, 1990.
16. B. Roling i M. D. Ingram, *J. Non. Cryst. Solids* **265** (2000) 113–119.
17. D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray i P. Hrma, *J. Non. Cryst. Solids* **241** (1998) 1–12.
18. R. K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* **263** (2000) 1–28.
19. G. N. Greaves i S. Sen, *Adv. Phys.* **56** (2007) 1–166.
20. L. L. Hench, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **17** (2006) 967–978.
21. B. V. Padlyak, S. I. Mudry, Y. O. Kulyk, A. Drzewiecki, V. T. Adamiv, Y. V. Burak i I. M. Teslyuk, *Mater. Sci. Pol.* **30** (2012) 264–273.
22. G. E. Rachkovskaya i G. B. Zakharevich, *J. Appl. Spectrosc.* **74** (2007) 86–89.
23. G. S. Henderson, *J. Non. Cryst. Solids* **353** (2007) 1695–1704.
24. G. S. Henderson i M. E. Fleet, *J. Non. Cryst. Solids* **134** (1991) 259–269.
25. U. Hoppe, R. K. Brow, B. C. Tischendorf, P. Jóvári i a C. Hannon, *J. Phys. Condens. Matter* **18** (2006) 1847–1860.

26. U. Hoppe, G. Walter, R. K. Brow, N. P. Wyckoff, A. Schöps i A. C. Hannon, *Solid State Commun.* **143** (2007) 403–407.
27. U. Hoppe, G. Walter, R. K. Brow i N. P. Wyckoff, *J. Non. Cryst. Solids* **354** (2008) 3400–3407.
28. A. C. Hannon, D. Di Martino, L. F. Santos i R. M. Almeida, *J. Non. Cryst. Solids* **353** (2007) 1688–1694.
29. D. L. Sidebottom, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 999–1014.
30. S. W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1767–1784.
31. O. L. Anderson i D. A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 573–580.
32. M. Ingram, *Solid State Ionics* **94** (1997) 49–54.
33. D. K. McElfresh i D. G. Howitt, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) C-237-C-238.
34. D. Ravaine i J. Souquet, *Phys. Chem. Glas.* **19** (1978) 115–120.
35. A. Bunde, M. D. Ingram i P. Maass, *J. Non. Cryst. Solids* **172–174** (1994) 1222–1236.
36. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **22** (1993) 111–195.
37. K. Funke i R. D. Banhatti, *Solid State Ionics* **169** (2004) 1–8.
38. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12** (1957) 570–586.
39. R. D. Banhatti, C. Cramer, D. Zielniok, a. H. J. Robertson i M. D. Ingram, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **223** (2009) 1201–1215.
40. W. D. Callister, *Materials science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
41. C. Zhao, C. Z. Zhao, M. Werner, S. Taylor i P. Chalker, *Nanoscale Res. Lett.* **8** (2013) (456)1–12.
42. A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 2014.
43. S. R. Elliott, *Solid State Ionics* **70–71** (1994) 27–40.
44. K. S. Cole i R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341–351.
45. D. W. Davidson i R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1484–1490.
46. S. Havriliak i S. Negami, *J. Polym. Sci. Part C* **14** (1966) 99–117.
47. R. Christensen, G. Olson i S. W. Martin, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 16577–16586.
48. D. Zielniok, C. Cramer i H. Eckert, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3162–3170.
49. A. Magistris, G. Chiodelli i M. Villa, *J. Power Sources* **14** (1985) 87–91.
50. D. Larink, H. Eckert, M. Reichert i S. W. Martin, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 26162–26176.
51. M. Storek, R. Bohmer, S. W. Martin, D. Larink i H. Eckert, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) (124507)1–12.
52. G. Tricot, B. Raguenet, G. Silly, M. Ribes, A. Pradel i H. Eckert, *Chem. Commun. (Camb)*. **51** (2015) 9284–9286.

53. R. V. Salodkar, V. K. Deshpande i K. Singh, *J. Power Sources* **25** (1989) 257–263.
54. T. D. Tho, R. P. Rao i S. Adams, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* **52** (2011) 91–100.
55. F. Munoz, L. Montagne, L. Pascual i A. Duran, *J. Non. Cryst. Solids* **355** (2009) 2571–2577.
56. D. Raskar, M. T. Rinke i H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 12530–12539.
57. M. T. Rinke i H. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 6552–6565.
58. B. Ragueneat, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes i A. Pradel, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 17693–17704.
59. B. Ragueneat, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes i A. Pradel, *Solid State Ionics* **208** (2012) 25–30.
60. R. Christensen, J. Byer, G. Olson i S. W. Martin, *J. Non. Cryst. Solids* **358** (2012) 826–831.
61. M. Storek, M. Adjei-Acheamfour, R. Christensen, S. W. Martin i R. Böhmer, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 4482–4495.
62. S. Kumar, S. Murugavel i K. J. Rao, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 5862–5873.
63. S. Kumar i K. J. Rao, *Solid State Ionics* **170** (2004) 191–199.
64. M. R. Sahar, A. W. M. A. Hussein i R. Hussin, *J. Non. Cryst. Solids* **353** (2007) 1134–1140.
65. G. S. Henderson i R. T. Amos, *J. Non. Cryst. Solids* **328** (2003) 1–19.
66. H. M. Wang i G. S. Henderson, *J. Non. Cryst. Solids* **354** (2008) 863–872.
67. J. Ren i H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 12747–12763.
68. U. Hoppe, N. P. Wyckoff, R. K. Brow, M. Von Zimmermann i A. C. Hannon, *J. Non. Cryst. Solids* **390** (2014) 59–69.
69. F. Behrends i H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 10271–10283.
70. B. Curtis, D. Hynek, S. Kaizer, S. Feller i S. W. Martin, *J. Non. Cryst. Solids* **500** (2018) 61–69.
71. P. J. Haines (ur.), *Principles of thermal analysis and calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
72. Michael E. Brown (ur.), *Handbook of thermal analysis and calorimetry, Vol. 1 Principles and practice*, Elsevier B.V., Amsterdam, 1998.
73. P. Novak i T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA Tiskara Varazdin, Varazdin, 2013.
74. C. J. Simmons i O. H. El-Bayoumi, *Experimental techniques of glass science*, American Ceramic Society, Ohio, 1993.
75. E. Smith i Geoffrey Dent, *Modern Raman spectroscopy – A practical approach*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005.
76. J. R. Ferraro, K. Nakamoto i C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2003.

77. H. Günzler i H.-U. Gremlich (ur.), *IR Spectroscopy An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
78. H. Eckert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **88** (2018) 263–295.
79. H. Eckert, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **24** (1992) 159–293.
80. M. J. Duer (ur.), *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 2001.
81. V. I. Bakhmutov, *Solid-state NMR in Materials Science, Principles and Applications*, CRC Press, Tazlor and Francis Group, Boca Raton, 2012.
82. E. Barshoukov i J. R. Macdonald (ur.), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
83. A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectrics Press Ltd., London, 1983.
84. C. H. Hsu i F. Mansfeld, *Corrosion* **57** (2001) 747–748.
85. G. Tricot, J. Trébosc, F. Pourpoint, R. Gauvin i L. Delevoye, u G. A. Webb (ur.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 1. izd. Elsevier Ltd., 2014, str. 145–184.
86. Q. Wang, B. Hu, O. Lafon, J. Trébosc, F. Deng i J. P. Amoureux, *J. Magn. Reson.* **200** (2009) 251–260.
87. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan i G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **40** (2002) 70–76.
88. D. R. Lide (ur.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton FL, 2005.
89. J. J. Hudgens, R. K. Brow, D. R. Tallant i S. W. Martin, *J. Non. Cryst. Solids* **223** (1998) 21–31.
90. L. L. Velli, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Möncke i D. Ehrt, **46(2)** (2005) 178–181.
91. H. Verweij i J. Buster, *J. Non. Cryst. Solids* **34** (1979) 81–99.
92. T. N. Ivanova i V. N. Bykov, **2010** (2010) 678–680.
93. H. Eckert, *Diffus. Found.* **6** (2016) 144–193.
94. G. Tricot, *Annu. Reports NMR Spectrosc.* **96** (2019) 35–75.
95. D. Sidebottom, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14507–14516.
96. D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3653–3656.
97. P. B. Macedo, C. T. Moynihan i R. Bose, *Phys. Chem. Glas.* **13** (1972) 171–179.
98. H. K. Patel i S. W. Martin, *Solid State Ionics* **53–56** (1992) 1148–1156.
99. R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 1491–1506.
100. A. K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673–679.
101. T. Schroder i J. Dyre, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 873–892.
102. C. Cramer, K. Funke, B. Roling, T. Saatkamp, D. Wilmer, M. D. Ingram, A. Pradel, M. Ribes i

- G. Taillades, *Solid State Ionics* **86–88** (1996) 481–486.
103. K. Funke, C. Cramer, B. Roling, T. Saatkamp, D. Wilmer i M. D. Ingram, *Solid State Ionics* **85** (1996) 293–303.
104. S. Summerfield, *Philos. Mag. B* **52** (1985) 9–22.
105. D. L. Sidebottom, P. F. Green i R. K. Brow, *J. Non. Cryst. Solids* **222** (1997) 354–360.
106. K. Funke, R. D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanici, C. Martiny i I. Ross, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3155–3167.
107. T. D. Tho, R. Prasada Rao i S. Adams, *Eur. Phys. J. E. Soft Matter* **35** (2012) (8)1–11.
108. L. M. Funke i H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 3196–3205.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Kristina Sklepić Kerhač rođena je 14.07.1985. godine u Čakovcu.

Obrazovanje:

2012. – sada Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, doktorand

2004. – 2009. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, dipl. ing. kemije

2000. – 2004. Gimnazija Čakovec, Čakovec

Radno iskustvo:

2012. – 2020. asistent, znanstveni novak, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za funkcionalne materijale

Znanstveni radovi u časopisima: 9 u WoS bazi

1. L. Pavić, **K. Sklepić**, Ž. Skoko, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Ionic conductivity of lithium germanium phosphate glass-ceramics, *J. Phys. Chem. C* **123** (38) (2019) 23312–23322.
2. ***K. Sklepić**, R.D. Banhatti, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Insights from local network structures and localized diffusion on the ease of lithium ion transport in two mixed glass-former systems, *J. Phys. Chem. C* **121** (33) (2017) 17641–17657.
3. *A. Moguš-Milanković, A., **K. Sklepić**, P. Mošner, L. Koudelka, P. Kalenda, Lithium-ion mobility in quaternary boro-germano-phosphate glasses, *J. Phys. Chem. B* **120** (16) (2016) 3978–3987,
4. A. Moguš-Milanković, A. Šantić, L. Pavić, **K. Sklepić**, Iron phosphate glass-ceramics, *Croat. Chem. Acta* **88** (4) (2015) 553–560.
5. A. Moguš-Milanković, **K. Sklepić**, M. Čalogović, M. Marcuš, K. Prskalo, B. Janković, Z. Tarle, Impedance as a measure of setting reaction in glass ionomer cements, *J. Non-Cryst. Solids* **389** (2014) 93–103.

6. **K. Sklepić**, M. Vorokhta, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Electrical mobility of silver ion in $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses, *J. Phys. Chem. B* **118** (41) (2014) 12050–12058.
7. *A. Moguš-Milanković, **K. Sklepić**, H. Blažanović, P. Mošner, M. Vorokhta, L. Koudelka, Influence of germanium oxide addition on the electrical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Power Sources* **242** (2013) 91–98.
8. *P. Mošner, M. Vorokhta, L. Koudelka, L. Montagne, B. Revel, **K. Sklepić**, A. Moguš-Milanković, Effect of germanium oxide on the structure and properties of lithium borophosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **375** (2013) 1–6.
9. A. Moguš-Milanković, **K. Sklepić**, Ž. Skoko, L. Mikac, S. Musić, D. Day, Influence of nanocrystallization on the electronic conductivity of zinc iron phosphate glass, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (1) (2012) 303–311.

Priopćenja na znanstvenim skupovima: 5 (2 usmena i 3 posterska priopćenja)

1. **K. Sklepić Kerhač**, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, The role of structural changes in sodium ion transport mechanism in phosphate glasses, 26HSKIKI, Šibenik, 2019, Knjiga sažetaka str. 206. (poster)
2. **K. Sklepić**, P. Mošner, G. Tricot, Ž. Skoko, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Investigation of Mixed Glass Former Effect and Thermally Induced Crystallization in $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ Glasses, 25HSKIKI, Poreč, 2017, Knjiga sažetaka str. 89. (predavanje)
3. **K. Sklepić**, Ž. Skoko, S. Musić, L. Mikac, A. Moguš-Milanković, Utjecaj strukturnih promjena izazvanih induciranom kristalizacijom na električna svojstva $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ stakla, Znanstveno-stručni skup o industrijskoj kristalizaciji, Zagreb, 2015, Knjiga sažetaka str. 31. (poster)
4. **K. Sklepić**; P. Mošner; L. Koudelka; A. Moguš-Milanković, Utjecaj „miješanih“ staklotvoraca na strukturna i električna svojstva $\text{Li}_2\text{O}-(\text{B}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ stakala, 24HSKIKI, Zagreb, 2015, Knjiga sažetaka str. 141. (poster)

5. **K. Sklepić**, L. Pavić, Ž. Skoko, S. Musić, L. Mikac, A. Moguš-Milanković, Korelacija između električne vodljivosti i mikrostrukture ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ stakla, 22HSKIKI, Zagreb, 2011, Knjiga sažetaka str. 37. (predavanje)

Sažeci u zbornicima skupova: 10