



LASER ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

LASER RAMAN ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΓΥΑΛΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Ε.Ι.Καμίτσος

Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα

Ερευνών. Βασ.Κωνσταντίνου 48, 116/35 ΑΘΗΝΑ

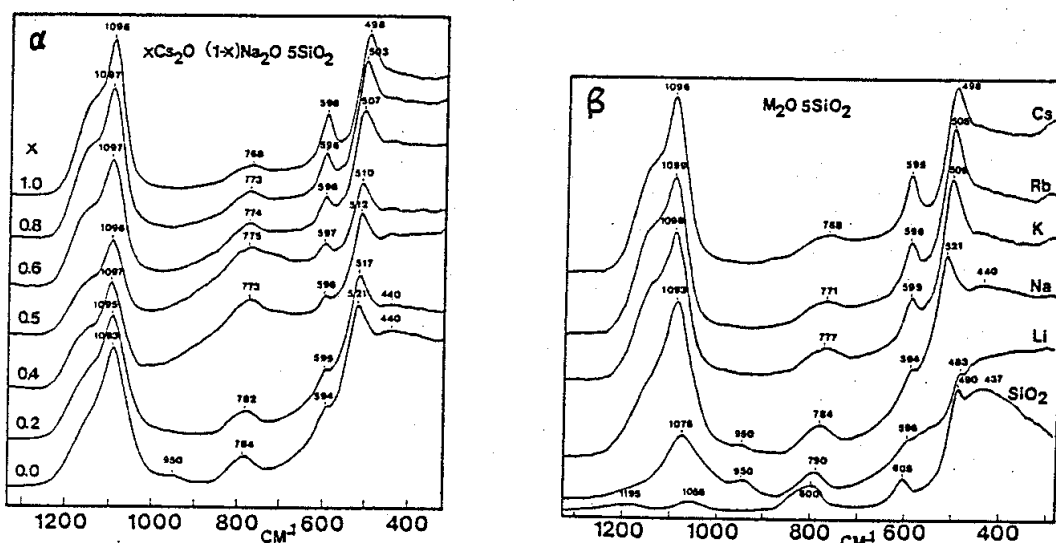
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα γυαλιά είναι άμορφα υλικά, τα οποία ενώ έχουν μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των κρυσταλλικών στερεών εν τούτοις δεν παρουσιάζουν εκτεταμένη περιοδικότητα δομής. Επομένως οι περισσότερες τεχνικές μελέτες της δομής των κρυσταλλικών στερεών (π.χ. X-Rays) δεν μπορούν να δώσουν επαρκείς απαντήσεις στο πρόβλημα της δομής των γυαλιών. Τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας, όπως UV-VIS, IR, RAMAN, έχουν εφαρμοστεί και συνεισφέρουν σημαντικές πληροφορίες στον καθορισμό των δομικών χαρακτηριστικών των γυαλιών, και των μεταβολών τους με την σύσταση και την θερμική ιστορία (1). Η φασματοσκοπία Raman, ιδιαίτερα μετά την χρήση των lasers, έχει αναδειχθεί σε ισχυρή τεχνική για την μελέτη άμορφων στερεών. Θα αναφέρουμε σε συντομία ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα, που μπορούν να προκύψουν από την μελέτη των φασμάτων Raman δύο διαφορετικών κατηγοριών γυαλιών οξειδίων.

ΓΥΑΛΙΑ ΜΙΚΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ (Mixed Alkali Glasses, MAG's)

Τα γυαλιά αυτά έχουν την γενική σύσταση

$xM_2O \cdot (1-x)M'_2O \cdot ArOq$, όπου $M, M' =$ αλκάλιο, $ArOq = B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5$ κ.λ.π. Η σημασία των γυαλιών αυτών έγκειται στο ότι ορισμένες φυσικές ιδιότητες τους εξαρτώνται σε έντονο βαθμό μη γραμμικά από το x (2). Η ιοντική αγωγιμότητα, για παράδειγμα, της σύστασης



Εικ. 1. Raman φάσματα γυαλιών, μικτών αλκαλίων (α) και απλών αλκαλίων (β)

$\chi=0.5$ είναι 5 ή 6 τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή της σύστασης $\chi=0$ ή 1. Για την εξήγηση του φαινομένου αυτού, που αναφέρεται σαν "Mixed Alkali Effect", MAE, έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες, χωρίς καμιά να είναι γενικά αποδεκτή. Το σημαντικό είναι ότι υπάρχουν πολύ λίγα δεδομένα για τις ατομικές αλληλεπιδράσεις, όπως κατιόντος-κατιόντος ή κατιόντος-πλέγματος, που σχετίζονται με το MAE.

Στην Εικ.1α παρουσιάζονται τα Raman φάσματα της σειράς $\chi \text{ Cs}_2\text{O} \cdot (1-\chi) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ και στην Εικ.2β τα φάσματα της σειράς $\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), για λόγους σύγκρισης. Θα περιοριστούμε στη ταινία γύρω στα 500 cm^{-1} , που οφείλεται στην κίνηση του οξυγόνου της γέφυρας Si-O-Si εκτός επιπέδου (rocking motion) (3). Η συχνότητα της ταινίας αυτής παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από την ακτίνα του κατιόντος, M^+ (Εικ.1β). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και από την ανάλογη ταινία των φασμάτων των MAG's (Εικ.1α), δηλαδή γραμμική εξάρτηση από το χ . Ο τρόπος συμπεριφοράς της ταινίας αυτής είναι σημαντικός, αν λάβουμε υπόψη μας ότι μερικές θεωρίες περί MAE βασίζονται στην

υπόθεση ότι η αλληλεπίδραση των διαφορετικών κατιόντων προκαλεί την δημιουργία μικροφάσεων πλούσιων σε Na^+ ή Cs^+ . Έτσι δημιουργούνται βαθμίδες συγκέντρωσης που επηρεάζουν έντονα την αγωγιμότητα. Αν αυτή η υπόθεση ήταν σωστή θα έπρεπε οι δονήσεις που επηρεάζονται σημαντικά από τα κατιόντα να δίδουν στα φάσματα Raman δύο κορυφές, προερχόμενες από την διαφορετική επίδραση των κατιόντων πάνω στο πλέγμα. Η παρουσία μίας μόνο κορυφής δείχνει ότι το πυριτικό πλέγμα υφίσταται μία μέση επίδραση από τα δύο διαφορετικά κατιόντα, τα οποία θα πρέπει επομένως να είναι στατιστικά τοποθετημένα στις κατάλληλες θέσεις του πλέγματος. Άρα θεωρίες για το ΜΑΕ, βασισμένες στην δημιουργία μικροφάσεων δεν μπορεί να είναι ορθές.

Άλλα αποτελέσματα, όπως η αύξηση της κατανομής της Si-O-Si γωνίας σε MAG's, μπορούν να προκύψουν από την συστηματική θεώρηση όλου του φάσματος Raman των MAG's(4).

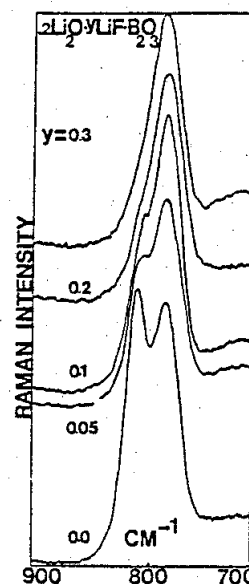
ΓΥΑΛΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (Fast Ionic Conducting Glasses, FIC)

Η παρασκευή γυαλιών με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, μέχρι και $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, έχει συγκεντρώσει αρκετό ενδιαφέρον λόγω των δυνατοτήτων που παρουσιάζουν τα συστήματα αυτά για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Μία τάξη τέτοιων γυαλιών παρίσταται από τον γενικό τύπο $\text{xM}_2\text{O} \cdot \text{yM}'_n\text{X} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, όπου $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ και $\text{X}^{n-}=\text{αλογόνο}, \text{S}^{=}, \text{SO}_4^{=}$ κ.λ.π. Ο μηχανισμός μεταφοράς ιόντος σε FIC γυαλιά δεν έχει ακόμη διαλευκανθεί. Επίσης δεν είναι γνωστός ο ρόλος του X^{n-} στην υψηλή αγωγιμότητα, ούτε και ο τρόπος και βαθμός επίδρασης του πάνω στο βορικό πλέγμα. Για το σύστημα $\text{xLi}_2\text{O} \cdot \text{yLiF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ πιστεύεται ότι η δομή του βορικού πλέγματος εξαρτάται μόνο από

τον λόγο $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ και είναι ανεξάρτητη από την παρουσία του LiF , το οποίο παρουσιάζεται κατά κάποιον τρόπο "διαλυμένο" μέσα στο πλέγμα (5,6).

Έχει διατυπωθεί όμως και η άποψη ότι σημαντικές δομικές αλλαγές επιφέρονται από το F^- , ακόμη και για σταθερό λόγο $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ (7).

Η φασματοσκοπία Raman μπορεί να δώσει απαντήσεις σε προβλήματα του είδους αυτού. Η Εικ.2 δείχνει τα φάσματα Raman της σειράς $0.2\text{Li}_2\text{O}$.



$y\text{LiF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Η αύξηση του y επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα φάσματα. Υπολογισμοί των δονητικών

Εικ.2. Raman φάσματα της σειράς $0.2\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{LiF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

φασμάτων βοριικών γυαλιών έχουν δείξει ότι η κορυφή στα 805cm^{-1} οφείλεται στην τελείως συμμετρική δόνηση "αναπνοής" του βοροξολικού δακτυλίου, στην οποία συμμετέχουν μόνο τα άτομα οξυγόνου (8,9). Όταν ένα ή δύο άτομα βορίου γίνονται τετραεδρικά η συχνότητα της δόνησης αυτής μετατοπίζεται στα 780cm^{-1} . Επομένως τα φάσματα της Εικ.2 δείχνουν ότι η προσθήκη LiF προκαλεί τη δημιουργία τετραεδρικών βορίων, άρα άμεσες δομικές μεταβολές. Μελέτη και των φασμάτων Infrared απαιτείται για την εξακρίβωση της ύπαρξης δεσμών B-F.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. "Glass Structure by Spectroscopy". J.Wong and C.Angell, Marcel Dekker, N.Y. 1976
2. J.Isard, J.Non-Cryst.Solids, 1, 235(1969)
3. R.Bell and Dean, J.Phys.3, 2111(1970); 4, 1214(1971)
4. E.I.Kamitsos and W.Risen, J.Non-Cryst.Solids 65,333(1984)
5. A.Levasseur et al, Solid State Ionics,1, 177(1980)
6. A.Geissberger et al, J.Non-Cryst.Solids, 49,117(1982)
7. D.Button et al, J.Non-Cryst.Solids,49, 129(1982)
8. T.Brill, Phillips Res.Repts.Suppl.No2, (1976)
9. C.Windisch and W.Risen, J.Non.Cryst.Solids 48, 307(1982)