

鹼金屬離子在鎂鋁氧化物玻璃中的運動機制

斯頌平

一、摘要

本計畫決定了 $R_2O-GeO_2-Ga_2O_3$ 玻璃系統($R=Li、Na、K、Cs$)的玻璃形成區域。在玻璃形成區域內再製備三系列之玻璃樣品,其組成為 $xR'_2O-(0.2-x)Cs_2O-0.65GeO_2-0.15Ga_2O_3$, 其中 R' 為 $Li、Na、K$, $x=0\sim 0.2$ 以每 0.02 增加。測量這些樣品之交流阻抗,然而計算出離子導電度與研究鹼金屬離子混合效應。我們發現由導電係數之分析、活化能之結果、與離子恢復時間的結果都顯示在 $Li-Cs$, $Na-Cs$ 混合的系列中有離子混合效應。而且此效應在 $Li-Cs$ 樣品系列中比在 $Na-Cs$ 樣品系列中顯著。在 $K-Cs$ 樣品系列中則看不出有離子混合效應。我們同時由 electric modulus 之虛部 M'' 與頻率之關係圖發現部分樣品可能有相分離的現象。而此現象會影響離子混合效應。

二、原理與目的

本計畫研究 $R_2O.GeO_2.Ga_2O_3$ 玻璃系統($R=Li、Na、K、Cs$)在離子導電度與離子混合效應。換言之就是研究鹼金屬離子的運動情形。在過去研究鹼金屬離子在 SiO_2, B_2O_3 等玻璃中運動之情形已經很多。對離子在此類玻璃中之運動情形有相當之瞭解。對於鹼金屬離子混合效應之研究也相當深入。此計畫有意義之點為 Ga_2O_3 是有條件之玻璃形成體(conditional glass former)。 Ga_2O_3 自己本身無法單獨形成玻璃,但與其他鹼金屬混合可形成玻璃。這與傳統玻璃形成體 SiO_2 不同,它們單獨即可形成玻璃。因此鹼金屬離子如何在含 Ga_2O_3 玻璃中運動,不同離子同時存在於同一玻璃中所產生的混合鹼金屬離子效應是否存在是本計畫的研究要點。

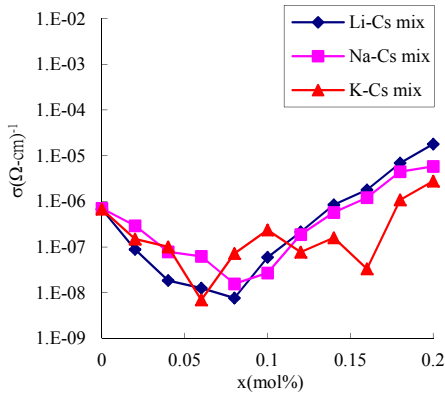
三、實驗

本計畫首先決定了各種含單一鹼金屬離子 $R_2O-GeO_2-Ga_2O_3$ ($R=Li、Na、K、Cs$)玻璃系統的玻璃形成區域。由各形成區域中,我們選擇玻璃在高溫熔融下容易從白金坩鍋中倒出而不裂,同時 Ga_2O_3 與 R_2O 含量高者為主要研究對象。在以上考量下,我們選擇玻璃組成 $0.2R'_2O-0.65GeO_2-0.15Ga_2O_3$ 為研究混合鹼金屬離子效應之玻璃。因此我們再製備三系列 $xR'_2O-(0.2-x)Cs_2O-0.65GeO_2-0.15Ga_2O_3$ 之混合鹼金屬離子玻璃樣品,其中 R' 為 $Li、Na、K$, $x=0\sim 0.2$ 以每 0.02 增加。測量交流阻抗的儀器為 HP4194 ac impedance analyzer 並配上 home-made 探頭可以測量溫度從室溫至 $700^\circ C$ 。頻率範圍為 $100Hz\sim 15MHz$ 。樣品大小約 $1cm\times 1cm\times 0.2cm$ 。

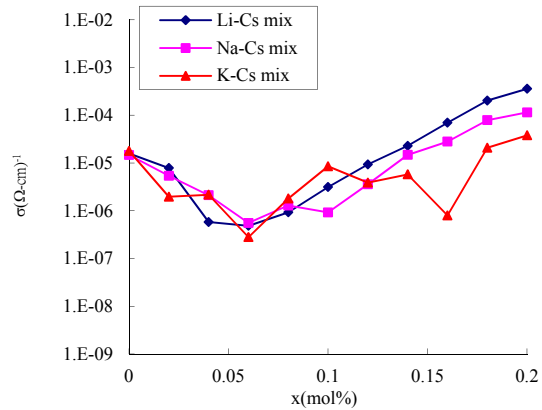
四、結果與討論

圖一與圖二分別為各系列玻璃在 $350^\circ C$ 與 $500^\circ C$ 之導電係數與混合鹼金屬離子含量變化之關係圖。

圖一與圖二顯示在 $Li-Cs$ mix、 $Na-Cs$ mix 系列之樣品中,雖然鹼金屬含量皆為 20mol%,但當 Li 或 Na 與 Cs 離子含量改變時,導電係數並沒有與含量呈線性改變,而是在 $x=0.08$ 時有一最小值。此種現象就是所謂的鹼金屬離子混合效應。在 $350^\circ C$ 時 $Li-Cs$ mix、 $Na-Cs$ mix 系列導電係數最大與最小值之比值分別為 23000、 $370(\Omega\cdot cm)^{-1}$ 。在 $500^\circ C$ 時 $Li-Cs$ mix、 $Na-Cs$ mix 系列導電係數最大與最小值之比值分別為 740、 $200(\Omega\cdot cm)^{-1}$ 。由此比值可知 $Li-Cs$ mix 的混合離子效應大於 $Na-Cs$ mix 的混合離子效應,同時此種效應在低溫時較明顯。但是此種效應在 $K-Cs$ mix 系列中似乎沒有。



圖一:300°C時導電係數與組成變化之關係



圖二:500°C時導電係數與組成關係圖

利用溫度與導電係數之關係圖與公式

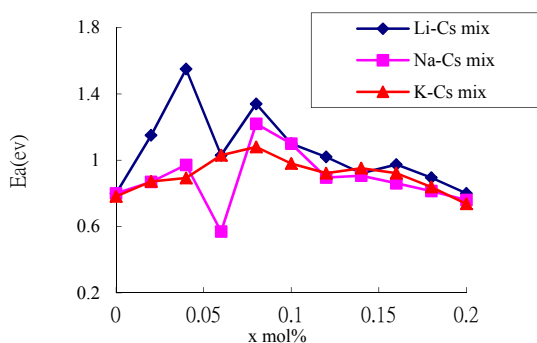
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

我們可計算出離子在玻璃中移動之活化能， E_a 。圖三為各混合鹼金屬玻璃系列 E_a 與含量變化之關係圖。

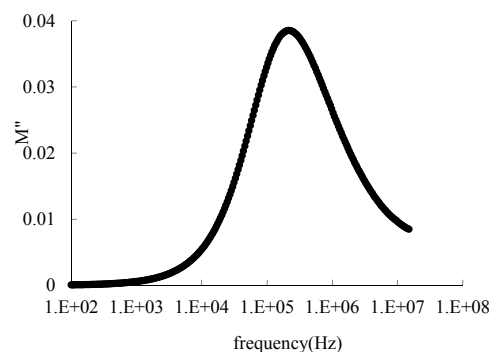
圖三顯示在 Li-Cs mix、Na-Cs mix 系列除了 $x=0.06$ 樣品，當鹼金屬離子含量變化時，活化能也有一極大值，而各系列之極大值不一樣。此種活化能隨鹼金屬離子含量變化的現象在許多鹼金屬離子混合效應中也有發現。

雖然實驗中測量樣品的阻抗 $Z^*=Z'+jZ''$ ，我們可將 Z^* 轉換成 electric modulus $M^*=j2\pi fC_0Z^*$ ，其中 f 為頻率、 C_0 為電極片間之電容。圖四為樣品 Na-Cs 系列中 $x=0.02$ ，溫度 400°C 時 electric modulus 之虛部 M'' 與頻率之關係圖。此圖為本實驗中典型之 M'' vs f 之圖。此圖中在 $f=211800\text{Hz}$ 有一峰值。而此頻率值之倒數 $4.7\times 10^{-6}\text{s}$ 稱為恢復時間， τ 。此時間代表離子受一電場擾動後，恢復到原來狀態之 characteristic time[4]。

圖五則為 Na-Cs mix 系列，部份樣品 τ 與溫度倒數之關係圖。由圖五顯示，當溫度升高時，恢復時間變小。表示離子容易恢復到原來狀態。除了 $x=0.06$ 樣品外，在同一溫度的 τ 值隨 x 之增加先變大然後變小。此種變化在 Li-Cs mix 系列亦如此。而在 K-Cs mix 系列中則沒有如此明顯。此種 τ 值隨 x 之變化與圖一或圖二中顯示的 σ 與 x 之變化皆顯示有鹼金屬離子混合效應。



圖三:活化能與組成關係圖



圖四:Na-Cs混合系列,x=0.02,T=400°C的M'' vs frequency(Hz)

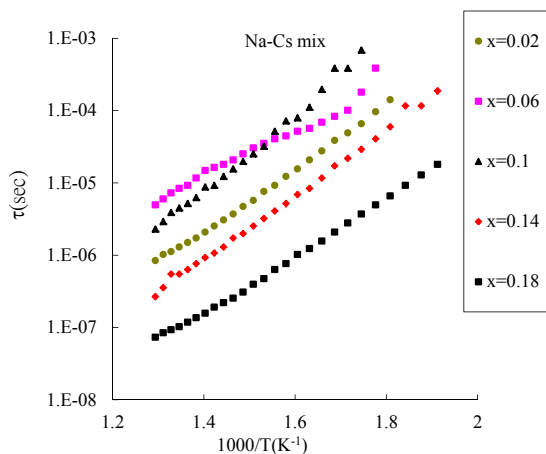
圖六為樣品 Na-Cs 混合系列 $x=0.06$ ，在溫度 300°C 時的 M'' vs f 的圖。圖中顯示有兩個極值的峰。此二峰顯示樣品中可能有兩種恢復時間，也就是有兩種恢復的機制。此種現象在 Li-Cs 混合系列 $x=0.06$ 與 K-Cs 混合系列 $x=0.06$ 與 0.16 皆存在。因此在導電係數、在活化能或在恢復時間的數據上會有在規律之外的現象發生。而以 K-Cs 混合系列最嚴重。

造成雖然這些兩種恢復時間的原因可能是這些玻璃中有相分離的現象，也就是樣品不是均勻的玻璃，樣品中有兩種組成不一樣的玻璃同時存在。一般而言，相分離嚴重時玻璃為不透明，但輕微的相分離樣品仍可透明。本實驗之玻璃皆為透明。顯示是輕微的相分離。由於部分玻璃有相分離，影響到混合離子效應。而此種影響以 K-Cs 混合系列最嚴重。

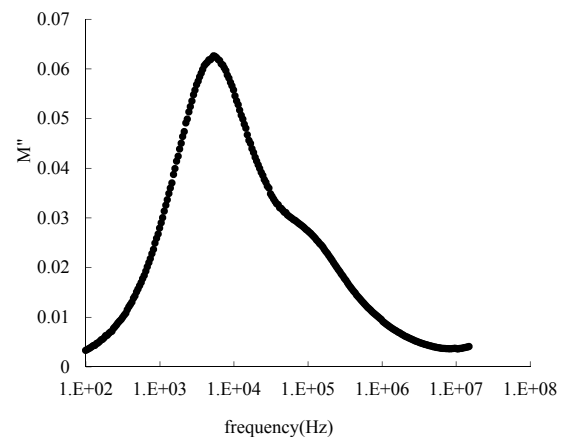
五、結論

本實驗完成了 $\text{R}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃系統($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)的玻璃形成區域的決定。同時也完成樣品的玻璃轉換溫度與密度之測量(因篇幅關係沒有包括在此報告中加以討論)。在鹼金屬混合離子效應方面，我們發現此效應存在於 Li-Cs, Na-Cs 混合系列中，但是在 K-Cs 混合系列中不明顯。不過我們也發現相分離的現象存在於部分玻璃樣品中，因此影響鹼金屬混合離子效應的分析。

總體言之目前已分析之數據包括玻璃形成區域、玻璃轉換溫度、密度之測量、導電係數、活化能，恢復時間等已相當足夠與完整構成一篇可發表之論文。至於更進一步分析 dielectric modulus 之 M' vs f 與 M'' vs f 圖形目前還在進行中。這些分析可以更進一步瞭解鹼金屬混合離子效應的機制。



圖五:Na-Cs系列各樣品恢復時間與溫度之關係圖



圖六:Na-Cs系列, $x=0.06, T=300^{\circ}\text{C}, M''$ vs f 關係圖