



ŽILINSKÁ UNIVERZITA
V ŽILINE

JOZEF KÚDELČÍK • PETER HOCKICKO

AKUSTICKÁ SPEKTROSKOPIA PERSPEKTÍVNYCH MATERIÁLOV 1

prof. RNDr. Jozef Kúdelčík, PhD.
doc. PaedDr. Peter Hockicko, PhD.

Akustická spektroskopia perspektívnych materiálov 1

Žilinská univerzita v Žiline
EDIS-vydavateľstvo UNIZA
2025

Táto monografia bola vydaná s finančnou podporou
Vedeckej grantovej agentúry KEGA č. 006ŽU-4/2024 a KEGA č. 003TU Z-4/2024

Vedecký redaktor prof. RNDr. Peter Bury, CSc.

Recenzenti prof. Ing. Alena Pietriková, CSc.
prof. Ing. Monika Rychtáriková, PhD.

Za odbornú, jazykovú a technickú úroveň publikácie zodpovedajú autori.

Vydala Žilinská univerzita v Žiline/EDIS-vydavateľstvo UNIZA

© Jozef Kúdelčík, Peter Hockicko, 2025

ISBN 978-80-554-2154-4

OBSAH

Obsah.....	3
Predhovor.....	5
1 Úvod.....	7
2 Využívané techniky akustickej spektroskopie.....	13
2.1 Možnosti akustickej spektroskopie	13
2.2 Meranie rýchlosti.....	14
2.3 Meranie akustického útlmu	16
3 Iónovo vodivé sklá.....	19
3.1 Charakteristika štruktúr skiel s rýchlym transportom iónov	19
3.2 Relaxačné a transportné vlastnosti iónovo vodivých skiel.....	22
3.2.1 Relaxačné a transportné vlastnosti iónových skiel získané metódami akustickej a mechanickej spektroskopie.....	26
3.2.2 Modelovanie relaxačných procesov v sklách	33
3.2.3 Frekvenčná analýza elektrickej vodivosti.....	34
3.2.4 Transportné vlastnosti iónovo vodivých skiel pozorované metódami spektroskopie elektrickej vodivosti	36
3.3 Štruktúrne a transportné vlastnosti iónovo vodivých skiel typu CuI – CuBr – Cu ₂ O – P ₂ O ₅ (+ MoO ₃).....	41
3.4 Štruktúrne a transportné vlastnosti iónovo vodivých skiel typu LiPON.....	45
4 Experimentálne výsledky štúdia iónovo vodivých skiel akustickou a dielektrickou spektroskopiou.....	51
4.1 Vyšetrované materiály – Iónovo vodivé skla.....	53
4.2 Interpretácia experimentálnych výsledkov.....	55
4.3 Výsledky štúdia iónovo vodivých skiel	56
4.3.1 Akustické spektrá iónovo vodivých skiel a ich analýza využitím metódy dynamického modelovania	56
4.3.2 Merania jednosmernej a striedavej vodivosti	65
4.3.3 Analýza a porovnanie výsledkov získaných z akustických a elektrických meraní ...	77
4.3.4 Analýza metafosfátových skiel.....	83
4.3.5 Vyšetrovanie borofosfátových skiel	89
4.4 Výsledky analýzy iónovo vodivých skiel.....	97
Literatúra pre 1. až 4. kapitulu	100

5	Akustická spektroskopia magnetických kvapalín	105
5.1	Magnetická kvapalina	105
5.2	Zariadenia na merania magnetických kvapalín	109
5.2.1	Akustický spektrometer DT-100	109
5.2.2	Akustický spektrometer	109
5.2.3	Rheometer/viscosimeter Haake MARS III	111
5.3	Magnetické kvapaliny na báze oleja	112
5.3.1	Vplyv typu oleja MK na akustický útlm	115
5.3.2	Vplyv magnetického poľa a teploty	117
5.3.3	Modely anizotropie akustického útlmu	121
5.3.4	Shliomisov, Mondnov a Morozovov model	123
5.3.5	Anizotropia magnetických kvapalín	126
5.4	Magnetická kvapalina na báze vody	130
5.5	Magnetoreologické kvapaliny	137
5.6	Magnetická kvapalina s funkcionalizovanými nanorúrkami	142
5.7	Dielektrická spektroskopia magnetických kvapalín	146
5.7.1	Frekvenčná analýza permitivity	146
5.7.2	Vplyv magnetického poľa na dielektrické vlastnosti magnetických kvapalín	148
	Literatúra pre 5. kapitolu	156

PREDHOVOR

Predkladaná monografia Akustická spektroskopia perspektívnych materiálov I ponúka analýzu a výsledky štúdia vyšetrovaných materiálov s využitím hlavne akustických vln vyšších frekvencií, ktoré sú doplnené a porovnávané s výsledkami získanými štandardnými elektrickými meraniami.

Po krátkom historickom pohľade na využitie akustických metód pri štúdiu materiálov nasleduje v druhej kapitole opis techník akustickej spektroskopie v súčinnosti s technikami elektrickej vodivosti. Tretia kapitola ponúka charakteristiku skiel s rýchlym transportom iónov. Následne štvrtá kapitola prezentuje experimentálne výsledky štúdia iónovo vodivých skiel akustickými metódami, doplnené o výsledky získané z elektrických meraní. Piata kapitola ponúka výsledky získané akustickou spektroskopiou magnetických kvapalín.

Monografia vznikla ako súčasť riešenia projektov KEGA č. 006ŽU-4/2024 a KEGA č. 003TU Z-4/2024.

Ďakujeme recenzentom prof. Ing. Alene Pietrikovej, CSc., a prof. Ing. Monike Rychtárikovej, PhD., a vedeckému redaktorovi prof. RNDr. Petrovi Buryemu, CSc., za ich starostlivé prečítanie rukopisu a následné cenné rady a pripomienky, ktoré pomohli skvalitniť túto publikáciu.

Autori

1 Úvod

Akustické metódy ako tzv. neelektrické metódy sa už pomerne dlho a úspešne využívajú pri štúdiu fyzikálnych vlastností tuhých látok. Významnú oblasť využitia akustických vln predstavuje ich interakcia s nosičmi náboja či už ide o voľné elektróny alebo náboje viazané na rozhraniach v polovodičoch alebo tiež ióny v iónových kryštáloch a sklách.

Otázku interakcie elektrických nábojov s akustickou vlnou podrobne skúmali mnohé práce už v 60. rokoch minulého storočia a následne i neskôr. Predpokladalo sa pritom, že na rozhraní polovodiča s dielektrikom alebo kovom, kde dochádza k vzniku porušenia elektroneutrality, treba očakávať efekty oveľa výraznejšie ako v objeme materiálu, kde poruchy elektroneutrality bývajú malé. Štúdium problému elektroakustickej odozvy pri výskyte potenciálového skoku v materiáloch sa preto javilo ako veľmi perspektívne i s ohľadom na možné praktické využitie.

Prevažná časť prác z oblasti interakcie akustických vln s nosičmi náboja v období druhej polovice 70. rokov [1, 2, 3] rozoberala otázky vzniku nábojových centier a predpokladal sa ich vplyv na transportné parametre. Na možný súvis s akustickými parametrami látok poukazovali staršie práce z oblasti výskumu organických polymérov. Z daných prác bolo možné usudzovať na súvis elektrických a akustických strát spôsobovaných pohybom nábojových centier viazaných na amorfnú sieť.

Pri vyšetrovaní akustoelektrických vlastností vrstevnatých štruktúr v 80. rokoch bolo zistené, že akustoelektrický efekt možno využiť na kontrolu homogenity $\text{SiO}_2\text{-Si}$ vrstiev pri výrobe mikroelektronických zariadení a na skúmanie procesov vo vnútri vrstevnatých štruktúr, zisťovanie zmien vlastností štruktúry vyvolaných poruchami v tenkej vrstve SiO_2 v polovodičovom substráte alebo na rozhraní Si-SiO_2 [4]. Vzhľadom na to, že optická a elektrická kontrola homogenity vrstvy bola prácna a neposkytovala úplný obraz o vlastnostiach štruktúry, je vhodnejšie použiť na kontrolu homogenity štruktúry registráciu elektrického signálu vybudenej akustickou vlnou privádzanou na systém elektród, medzi ktorými je umiestnená vyšetrovaná štruktúra. Analýzou relaxačných procesov v obvodoch bolo možné študovať významné procesy nielen pre akustoelektrické aplikácie, ale aj získavať informácie o transporte v silných poliach, o iónovej polarizácii a dynamike vývoja povrchového náboja na rozhraní i objemového náboja v polovodiči. Potvrdilo sa, že dynamika vývoja akustoelektrického signálu je takmer úplne daná vlastnosťami samotnej štruktúry [5]. Experimentálnym vyšetrovaním a rozborom akustických a striedavých dielektrických strát sa taktiež preukázala ich spoločná spojitosť s pohybmi v amorfnej sieti. Už vtedy predbežné výsledky štúdia relaxačných procesov potvrdzovali využiteľnosť akustoelektrických javov aj na heteroprechodoch, čím sa ukázali ako originálna metodika, ktorú možno využiť i pre širšiu škálu štúdia materiálov.

V ďalšom období sa preto centrum pozornosti prenieslo z oblasti vyšetrovania objemových materiálov na vyšetrovanie vrstiev, pričom hlavnou úlohou bolo presondovanie najperspektívnejších smerov využitia akustoelektrických javov na štúdium polovodičových vrstevnatých štruktúr. Ako najperspektívnejšie sa javilo priame vyšetrovanie akustoelektrického signálu generovaného priamo vo vrstvách (kov- $\text{SiO}_2\text{-Si}$ – MIS štruktúry).

Pri štúdiu amorfných materiálov (Se, Se-Te) sa pozornosť sústredila na pohyb nábojových centier a elektrických strát, vplyv nelineárnej akustickej vlny na elektrickú vodivosť, dynamiku pohybu amorfnej siete vo vrstvách a taktiež akustoelektrický jav. Z akustických meraní boli stanovené počty nábojových centier overené metódou elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR). Zistilo sa, že poruchy na väzbách amorfnej štruktúry spojené s prítomnosťou nábojových centier sú akusticky detegovateľné. Sledoval sa taktiež vplyv experimentálnych podmienok (vonkajšie časové konštanty, hrúbka väzby, rozmery

a pod.) na zmeny akustoelektrického signálu v závislosti od naloženého vonkajšieho poľa a jeho zmien [6]. Taktiež v polovici 80. rokov boli publikované zmienky o využití povrchových akustických vln na vyšetrovanie elektrických relaxácií za vzniku priečného elektroakustického signálu na vzorke [7]. Na základe nových poznatkov o akustoelektrických interakciách s nábojmi, resp. dipólovými centrami vo vrstevnatých štruktúrach obsahujúcich aspoň jednu polovodičovú vrstvu, sa overovali možnosti sledovania takýchto interakcií na využitie akustoelektrických vlastností v mikroelektronike v integrovaných meničoch, či už v úlohe snímačov alebo generátorov mechanických kmitov. Podarilo sa tiež ukázať možnosť priamej generácie povrchovej akustickej vlny, nájst' nové varianty väzby povrchovej akustickej vlny v piezosubstrátoch s nábojovou štruktúrou v polovodiči a na rozhraniach. Taktiež sa vyšetrovala kinetika nábojového transportu, resp. zmien nábojových stavov na rozhraní, interakcia akustickej vlny s nábojovými centrami vytváranými hlbokým záchyтом elektrónov, akustoelektrická interakcia s nábojovými a polarizačnými centrami v polovodivých vrstvách a overenie možnosti využitia interakcií.

Začiatkom 90. rokov boli skúmané a objasnené mechanizmy vzniku tranzientného akustoelektrického signálu pri prechode objemovej ultrazvukovej vlny bariérovým rozhraním a analyzovala sa možnosť jeho využitia ako akustickej modifikácie metódy DLTS. Rozoberali sa možnosti sledovania tranzientných javov vznikajúcich po skokovej zmene napätia privádzaného na bariéru a možnosti určovania relaxačných časov z časového priebehu tranzientného akustoelektrického signálu. Výsledky boli verifikované vyšetrovaním štruktúr MOS na báze Si n a p typu. Pri štúdiu generácie zvuku nábojovým zoskupením v MOS štruktúrach sa pozorovali výrazné tranzientné efekty s relaxačnými časmi, ktoré sa značne menili s okamžitým stavom vonkajších podmienok. Bola preto navrhnutá metodika s objemovou a povrchovou akustickou vlnou a rôzne modifikácie registrácie tranzientných javov pre oblasť krátkych relaxačných časov ($10^{-2} - 10^{-5}$ s). Taktiež boli spresnené poznatky o vzniku tranzientného elektrického signálu pri elektromagnetickej väzbe systémov s bariérou na povrchovú akustickú vlnu šíriacu sa v piezoelektrickom substráte. Skúmali sa tiež možnosti využitia tranzientného akustického signálu na vyšetrovanie relaxačných časov, využitie objemových akustických vln na štúdium elektrickej relaxácie v polovodičoch, možnosti vyšetrovania nábojových relaxačných procesov povrchovými akustickými vlnami (PAV) a taktiež využitie tranzientného transversálneho akustického signálu (TAS) na určovanie hlbokých prímiesových hladín, resp. relaxačných mechanizmov.

Súčasnú využitie akustických metód vo fyzike tuhých látok je ťažké si predstaviť bez využitia objemových a povrchových vln a ich interakcií. Povrchové akustické vlny predstavujú cenný nástroj vyšetrovania vo fyzike tenkých vrstiev, povrchových javov a nedeštruktívneho testovania materiálov.

V poslednom období sa venuje značná pozornosť materiálom s rýchlym prenosom iónov hlavne kvôli zvyšujúcemu sa záujmu o skladovanie energie, netradičné zdroje energie a možnostiam ich využitia v moderných elektrochemických zariadeniach, batériách a palivových článkoch. Súčasná energetická situácia si vyžaduje vývoj nových, netradičných zdrojov energie. Dôležitou otázkou pre vedcov ostáva stabilita elektrolytov a ich schopnosť odolávať korozívnemu vplyvu reaktantov a výskum teplotnej oblasti ich použitia. Prudký rozvoj nových iónových vodičov nastal v 70. rokoch v súvislosti s energetickou krízou. Spočiatku sa výskum zamerával len na kryštalické materiály, pretože sa uvažovalo o nutnosti prítomnosti vysoko usporiadanej nepohyblivej mriežky v materiáloch vykazujúcich iónovú vodivosť. Neskôr sa zistilo, že vysokousporiadaná štruktúra nie je nevyhnutnou podmienkou pre rýchly prenos iónov v tuhých látkach, a preto sa pozornosť vedcov upriamila na oblasť keramických elektrolytov, pričom bolo identifikovaných viac ako 100 systémov s rýchlym prenosom iónov, ktoré mali vysoké iónové vodivosti ($\sigma > 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) už pri izbových teplotách a súčasne i nízke aktivačné energie [8]. Potom sa sústredila pozornosť na sklené

materiály, patriace medzi amorfné látky, hlavne kvôli ich niektorým výhodám oproti kryštalickým tuhým elektrolytom. V posledných rokoch sa výskum upriamuje na sklá vykazujúce rýchly prenos iónov, pričom pozornosť sa venuje hlavne rýchlosti chladenia, chemickému zloženiu, transformačnej teplote, mikroštruktúre a ich vplyvu na vodivosť iónovo vodivých skiel, ako i samotným mechanizmom transportu náboja.

Vysoká iónová vodivosť tuhých elektrolytov je zapríčinená vysokou koncentráciou pohyblivých iónov a rýchlosťou preskokov už pri izbovej teplote. Keďže typické iónové hoppingové procesy sú pozorovateľné v rozsahu 10 – 100 MHz, ultrazvukové (akustické) techniky sa ukazujú ako veľmi vhodné na štúdium týchto procesov v tuhých elektrolytoch. Z akustických meraní možno získať základné informácie o mechanických interakciách medzi akustickými vlnami a skeletnou štruktúrou obsahujúcou mobilné ióny. Experimentálne techniky vhodné pre ultrazvukové štúdie pevných elektrolytov sa ukázali porovnateľné s tými technikami, ktoré umožňovali študovať štrukturálne a fázové prechody, dislokácie a elastické konštanty a iné vlastnosti materiálov, avšak na rozdiel od týchto techník umožňovali akustické metódy nedeštruktívne testovanie. Niektoré relaxačné procesy skúmané mechanickou spektroskopiou pri nízkych frekvenciách (3 – 110 Hz) sa ukázali ako korešpondujúce s elektrickými relaxáciami pre to isté zloženie skiel testovaných vo frekvenčnom rozsahu 100 Hz – 1 MHz. Akustické relaxácie vo frekvenčnej oblasti MHz sa taktiež ukázali ako dobre korešpondujúce s nízkofrekvenčnými relaxáciami [9], avšak v porovnaní s nízkofrekvenčnými meraniami sa ultrazvukové merania javia citlivejšie, a teda vhodnejšie na štúdium relaxačných procesov v iónovo vodivých sklách.

Ďalšími nenahraditeľnými materiálmi elektronického priemyslu sú polovodiče. Možno ich považovať za základné materiály tohto priemyslu, pretože ich vlastnosti môžeme účelovo meniť pridávaním prímies, ktorými môžu byť cudzie atómy, nečistoty, defekty kryštalickej mriežky, a tak ovplyvňovať časť života nabitých nosičov, a tým aj činnosť súčiastok a zariadení, napr. rýchlych spínačov, diód emitujúcich svetlo (LED), taktiež procesy difúzie, oxidácie, rekryštalizácie atď. Preto je potrebné kontrolovať výskyt rôznych typov defektov, aby bolo možné vhodne upravovať vlastnosti polovodičov tvoriacich aktívnu časť väčšiny elektronických súčiastok. Už koncom 50. rokov minulého storočia boli vďaka experimentom urobeným na kremíku a germániu pochopené mikroskopické vlastnosti a úloha plytkých nečistôt. Avšak vo vyšetrovaní hlbokých centier sa významný pokrok dosiahol až v posledných tridsiatich rokoch, keď boli vyvinuté nové experimentálne a teoretické techniky spojené s technologickými záujmami a potrebami, so snahou porozumieť pozorovaným vlastnostiam materiálov a niekedy aj s akademickou zvedavosťou. Tak to bolo aj v prípade záujmu o GaAs v optoelektronických súčiastkach pre veľmi rýchle pamäte a logické obvody. V posledných rokoch stúpol záujem hlavne o heteroprechody a ich aplikácie v mikroelektronike (napr. heteroprechodové tranzistory FET).

V oblasti elektroniky značnú pozornosť v poslednom období zohráva mikroelektronika a nanotechnológia. Úlohou mikroelektroniky je vytvárať elektronické zariadenia malých rozmerov (integrované obvody) s veľkou funkčnou schopnosťou, malou spotrebou energie, vysokou spoľahlivosťou a nízkou cenou. Nové technológie si vyžadujú stále menšie súčiastky, ostrejšie priechody a väčší počet krokov prípravy. Defekty ovplyvňujú vlastnosti integrovaných obvodov, preto je potrebné hľadať spôsoby, ako dané defekty odstrániť alebo aspoň minimalizovať ich vplyv. Keďže dané defekty vytvárajú lokalizované energetické stavy v zakázanom pásme, je možné ich zisťovať viacerými experimentálnymi technikami.

Akustické metódy sa ukazujú ako veľmi citlivý indikátor zmien v rozložení priestorového náboja v polovodičoch spôsobených zmenou vonkajších podmienok, či už elektrickým poľom, teplotou, ožiarením alebo inými vplyvmi. Jednou z ich predností je rýchla odozva na zmeny odohrávajúce sa v sústave, čo umožňuje štúdium i relatívne rýchlych relaxačných procesov.

Výhodou A-DLTS taktiež je, že umožňuje zisťovať aj hlboké centrá, ktoré inými metódami nie je možné detegovať.

Fyzikálna akustika hrá dôležitú úlohu v neustálom rozvoji nášho chápania fyziky tuhých látok. Atómy, ktoré vytvárajú kryštalickú alebo amorfnú štruktúru, tvoria médium, cez ktoré sa šíria všetky druhy mechanických vibrácií, akustické vlny, pričom niektoré z nich sa môžu šíriť aj kvapalinami. Ak majú vlnové dĺžky väčšie, ako sú veľkosti a rozostupy medzi atómami, akustické vlny sa šíria ako v spojitom prostredí. Medzi charakteristické parametre akustických vĺn patria okrem frekvencie aj fázová rýchlosť a útlm. Meraním týchto parametrov ako funkcií teploty, frekvencie, elektrického alebo magnetického poľa, prípadne osvetlenia možno získať značné množstvo informácií o fyzikálnych vlastnostiach vyšetřovaných materiálov.

V poslednej kapitole sú rozoberané a analyzované vlastnosti magnetických kvapalín na báze transformátorových olejov a vody, magnetoreologické kvapaliny a uhlíkové nanorúrky s magnetickými nanočasticami. Magnetické kvapaliny, koloidné suspenzie magnetických častíc v kvapalnom médiu za prítomnosti surfaktantu, sú moderné materiály nachádzajúce uplatnenie v širokom rozsahu technických a biomedicínskych aplikácií. Ako materiál magnetických nanočastíc sa používajú obvyčajne ferity (vzorec $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$, kde M najčastejšie predstavuje železo, nikel alebo kobalt) a z nich najčastejšie magnetit ($\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$). Ich výhodou je oxidačná stálosť a netoxickosť, čo je dôležité pri medicínskych aplikáciách. Na prípravu nanočastíc sa väčšinou používa chemická cesta, a to vyzrážanie z roztoku (pre magnetit s obsahom železa) solí nadbytkom zásady. Surfaktant plní v magnetickej kvapaline dve funkcie. Prvou je, že zabráňuje oxidácii častice, druhou, že spôsobuje repulziu častíc v magnetickej kvapaline, aby sa zabránilo ich zhľukovaniu do klastrov. Bežný surfaktant použitý v nepolárnej kvapaline, ako je transformátorový minerálny olej, pozostáva z polárnej zložky (hlavičky) a nepolárnej zložky (chvostika). Úlohou nosnej kvapaliny je vytvárať priestor, v ktorom sa častice prioritne rozptyľujú pôsobením Brownovho pohybu. Magnetické kvapaliny majú široké využitie v technike, ako napr. pri separácii zlata zo zlatonosnej rudy, v zotrvačných tlmičoch, reproduktoroch, kozmonautike, tesniacich zariadeniach či v transformátoroch. Magnetická kvapalina na báze transformátorového oleja má potenciál použitia v transformátoroch, keďže aj tak sa v oleji nachádzajú rôzne nečistoty z objemu transformátora, kde isto patria i ferity rôznych rozmerov. Pridaním magnetických častíc do transformátorového oleja sa zvyšuje účinnosť chladenia a magnetické častice do koncentrácie 1 % zvyšujú aj dielektrickú pevnosť. Ďalšou dôležitou oblasťou využitia magnetických kvapalín je medicína. Na biologické a medicínske aplikácie sú najvýhodnejšie magnetické kvapaliny na báze vody, resp. fyziologického roztoku. V tomto okruhu sa používajú pri čistení odpadových vôd, na transport liečiva, pri nukleárnej magnetickej rezonancii, hypertermii a pod.

Pomocou akustickej spektroskopie sa študujú najprv základné vlastnosti bez prítomnosti magnetického poľa. Ďalej je tu predstavený akustický spektrometer skonštruovaný na katedre fyziky, ktorý je schopný merať útlm a rýchlosť v študovaných magnetických kvapalinách v závislosti od magnetického poľa a teploty. Toto meranie je možné vďaka zmenšenej meracej komôrke s objemom 3 ml. Pomocou tohto zariadenia sa študovali štrukturálne zmeny v študovaných magnetických kvapalinách na báze rôznych olejov vplyvom magnetického poľa a v závislosti od teploty. Pomocou teoretických modelov a na základe merania anizotropie akustického útľmu boli vypočítané i veľkosti a tvary nanočasticových štruktúr. Z meraní vyplynulo, že magnetické pole spôsobuje spájanie magnetických nanočastíc do dvojíc, trojíc alebo väčších zoskupení – klastrov, v závislosti od veľkosti magnetického poľa. Tieto štruktúry sú prioritne zoskupené v smere magnetického poľa, čo dokázali merania anizotropie – meranie útľmu v závislosti od uhla medzi smerom vlnového vektora akustickej vlny a magnetickej indukcie. S narastaním teploty sa veľkosť štruktúr zmenšovala, čo zodpovedalo čoraz menšej zmene akustického útľmu. Pri teplote nad 50 °C sa pri magnetickom poli do 200 mT

nepozorovala už žiadna zmena útlmu s magnetickým poľom, čiže Brownov tepelný pohyb rozbil všetky vznikajúce štruktúry.

V poslednej časti sú opísané základné dielektrické javy v magnetických kvapalinách, typy polarizačných procesov, charakteristika lokálneho poľa v dielektriku a vplyv striedavého elektrického poľa na komplexnú permitivitu zodpovedajúcimi modelmi. Dielektrická spektroskopia vedie k lepšiemu pochopeniu javov polarizácie a relaxácie média v závislosti od frekvencie. Hlavnými makroskopickými veličinami každého média a samozrejme magnetickej kvapaliny sú komplexná permitivita a stratový činiteľ. Ak je frekvencia striedavého poľa nízka, trvanie polcyklu je dlhšie v porovnaní so zodpovedajúcim „časom relaxácie“ dipólov; v tomto prípade sa maximálne prejaví polarizácia spôsobená orientáciou dipólov a reálna zložka komplexnej permitivity dosahuje vyššie hodnoty. Taktiež sa dá pozorovať výrazný nárast komplexnej permitivity pri veľmi nízkych frekvenciách, čo sa vysvetľuje účinkom priekletródovej polarizácie. Ide o dobre známy jav vznikajúci z akumulácie priestorových nábojov pri povrchu elektródy, ktoré tienia nízkofrekvenčnú dielektrickú disperziu. Je tiež pozorované nízkofrekvenčné lokálne maximum stratového činiteľa, ktoré sa vplyvom nanočasticových štruktúr posúva do nižších frekvencií. Pri vysokých frekvenciách, kde je trvanie polcyklu v porovnaní s relaxačným časom veľmi krátke, nie sú dipóly schopné sledovať zmenu intenzity elektrického poľa a čo spôsobuje vplyv polarizácie a teda aj pokles reálnej permitivity.

Merania pomocou dielektrickej spektroskopie sa uskutočňovali pomocou dvoch základných konfigurácií, a to buď bez alebo s aplikáciou vonkajšieho magnetického poľa. V prvom prípade možno skúmať polarizačné a relaxačné procesy, pričom pri aplikácii magnetického poľa zo zmeny týchto procesov možno študovať štrukturálne zmeny v magnetickej kvapaline. Tento efekt je známy ako efekt magneto-dielektrickej anizotropie. Dielektrické správanie magnetických tekutín sa tiež mení s relatívnou orientáciou elektrického a magnetického poľa. Anizotropia v mikroštruktúre magnetických kvapalín je spôsobená tvorbou predĺžených aglomerátov, ktoré sú orientované rovnobežne so smerom magnetického poľa. Merania dielektrickej a akustickej spektroskopie veľmi dobre korešpondujú, teda podobný vplyv magnetického poľa a teploty sa sledoval ako pri akustickom útlme, tak aj pri dielektrických parametroch.

Vzhľadom na vyššie spomínané možnosti a doterajšie výsledky štúdia štruktúr a materiálov využitím akustických vln možno konštatovať, že akustické metódy sú vhodné na štúdium širokej škály materiálov, vrátane polovodičových štruktúr a iónových skiel, magnetických kvapalín, kde môžu výrazne prispieť ku skúmaniu vybraných fyzikálnych vlastností týchto materiálov, ako aj ich vnútorných interakcií, a to taktiež v prípadoch nedostupných pre iné metódy.

2 VYUŽÍVANÉ TECHNIKY AKUSTICKEJ SPEKTROSKOPIE

2.1 *MOŽNOSTI AKUSTICKEJ SPEKTROSKOPIE*

Akustická spektroskopia je technika využívaná na analýzu materiálov a štruktúr pomocou zvuku alebo ultrazvuku. Technika je založená na meraní zmien ich parametrov (rýchlosť, zmena fázy, absorpcia, a iné) vplyvom šírenia sa v študovanom materiáli a prebiehajúcich procesov v nich. Na našom pracovisku ju používame už dlhé roky a preto aj naše pracovisko patrí k vynikajúcim laboratóriám zameraným na tento typ diagnostiky [1].

Akustická spektroskopia má široké využitie v rôznych odvetviach vedy a priemyslu a prináša niekoľko výhod:

- **Nedeštruktívnosť:** Jednou z hlavných výhod akustickej spektroskopie je to, že je nedeštruktívna. To znamená, že môžete analyzovať materiál bez toho, aby ste ho poškodili alebo zmenili jeho štruktúru. Táto vlastnosť je dôležitá napríklad pri analýze umelohmotných materiálov, biologických vzoriek alebo historických artefaktov.
- **Rýchlosť a presnosť:** Akustická spektroskopia dokáže poskytnúť rýchle a presné výsledky. Rýchlosť analýzy je obzvlášť dôležitá v priemyselných aplikáciách, kde je potrebné rýchlo kontrolovať kvalitu materiálov a procesov.
- **Všeobecnosť:** Akustická spektroskopia môže byť použitá na testovanie širokého rozsahu materiálov, vrátane kovov, plastov, kvapalín, plynov a dokonca aj biologických vzoriek. To z nej robí veľmi univerzálnu analytickú metódu.
- **Detekcia chýb:** Táto technika je veľmi užitočná pri detekcii chýb, trhlín a pórov v materiáloch, čo ju robí obľúbenou v priemysle, kde je dôležitá kontrola kvality.
- **Málo náročná príprava vzorky:** Pripravenie vzorky na analýzu akustickou spektroskopiou je často jednoduchšie v porovnaní s inými analytickými metódami, ako sú napríklad chemické analýzy.
- **Menšie náklady:** V porovnaní s niektorými inými analytickými technikami môže byť akustická spektroskopia nákladovo efektívnejšia.
- **Aplikácie v medicíne:** Akustická spektroskopia sa využíva v lekárskej diagnostike, napríklad na zobrazovanie tkanív (sonografia) a detekciu patologických zmien v tele.
- **Ekologická bezpečnosť:** Metóda nepoužíva škodlivé látky ani žiarenie, čo znamená, že je ekologicky šetrná a bezpečná pre operátorov.
- **Výskumné aplikácie:** Používa sa aj v rôznych vedeckých disciplínach na skúmanie vlastností materiálov a objavovanie nových javov.

Celkovo povedané, akustická spektroskopia je dôležitý nástroj na kontrolu kvality, diagnostiku a výskum materiálov a procesov. Je vhodná na rôzne aplikácie, kde je potrebná rýchla, presná a nedeštruktívna analýza.

Experimentálne sledovanie relaxačných procesov akustickými metódami je motivované snahou získať informácie o procesoch prebiehajúcich v materiáloch, o defektoch, stavoch na rozhraniach a následne poznať vplyv technologických postupov, vonkajších parametrov na vlastnosti látok využitím interakcie akustickej vlny so skúmanou látkou.

Akustické metódy sa javia ako veľmi vhodné na štúdium relaxačných mechanizmov tak v iónovo vodivých sklách, ako aj hlbokých centier v polovodičoch a polovodičových štruktúrach. Keďže akustické vlny sa šíria v kovoch, ale aj v dielektrikách či polovodičoch, na rozdiel od elektromagnetických vln, je možné nimi skúmať širokú škálu materiálov. Akustická spektroskopia patrí medzi neelektrické metódy, odpadá tu často problém s prípravou elektród, ktoré môžu do istej miery viesť k zmene a poškodeniu povrchu vzorky. Použitie akustických

metód je v určitých prípadoch výhodnejšie ako použitie tradičných metód. Akustické metódy významne prispievajú ku skúmaniu štruktúry a vnútorných interakcií v prípadoch nedostupných pre iné metódy. Akustické vlny sú pri šírení sa v materiáloch sprevádzané rôznymi efektmi, ktorých základ predstavujú deformácia a zmena teploty vytvorené akustickou vlnou. Ak sa obmedzíme len na malé amplitúdy mechanických výchyliek spôsobených akustickou vlnou, potom je nutné uvažovať o závislosti rýchlosti šírenia a koeficienta absorpcie akustických kmitov od fyzikálnych vlastností prostredia a meniacich sa vonkajších podmienok (teplota, elektrické pole, osvetlenie atď.). Istou nevýhodou však môže byť nutnosť vytvorenia rovinného usporiadania a veľkosť skúmaných vzoriek.

Zdroje nepresnosti pri akustických meraniach sú závislé od použitej metodiky merania a presnosti meracej aparatury. Napríklad pri nízkych frekvenciách (< 100 kHz) sú hlavné chyby meraní spôsobené ťažkosťami so započítaním vplyvu väzby vyšetrovaných vzoriek a vstupu a výstupu akustických kmitov. V megahertzovej oblasti sú najpodstatnejšie difrakčné chyby meraní spôsobené tým, že meničmi reálne vytvárané akustické polia sa podstatne odlišujú od rovinných. Pri gigahertzových frekvenciách hlavným príspevkom k nepresnostiam je nedokonalá paralelnosť a rovinnosť, ako aj drsnosť povrchov skúmaných vzoriek. Je preto potrebné regulovať interakciu akustických vln s prostredím takým spôsobom, aby sa jednotlivé mechanizmy interakcií výrazne neovplyvňovali a merania boli bez zmeny systematických chýb. To však závisí od toho, do akej miery je možné oddeliť jednotlivé príspevky k zmenám rýchlosti a absorpcie akustických vln pochádzajúcich od rôznych mechanizmov interakcie. Keďže sú pre rôzne mechanizmy charakteristické rôzne časy priestorovej a časovej relaxácie, možno príspevky od rôznych mechanizmov k parametrom charakterizujúcim šírenie akustických vln rozdeliť pomocou výberu frekvencie kmitov.

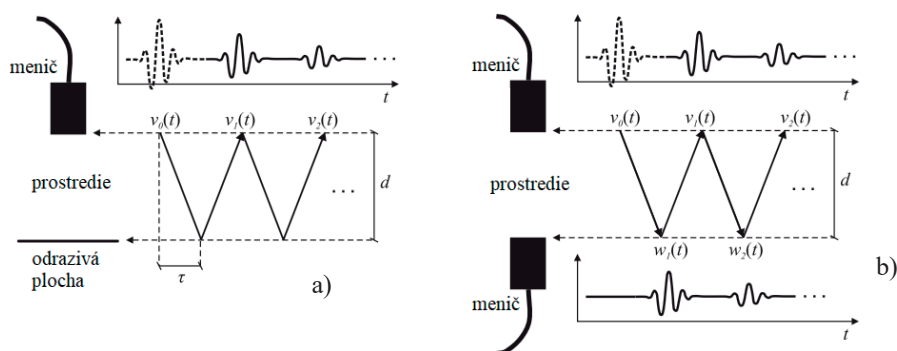
2.2 MERANIE RÝCHLOSTI

Akustické merania rýchlosti v kryštalických pevných látkach majú dva rôzne ciele, podľa ktorých ich možno rozdeliť. Na jednej strane je potrebné veľmi presné absolútne meranie rýchlosti, aby sa určili adekvátne vlastnosti súvisiace s mriežkovými vibráciami tuhej látky. Medziatómové sily súvisia s modulmi pružnosti, a teda s rýchlosťami akustických vln. Vzťahy medzi týmito veličinami a nameranými rýchlosťami elastických vln sú také, že vyžadujú presné určenie rýchlosti. Na druhej strane existuje možnosť merania rýchlosti elastických vln, ktorá súvisí so zmenami alebo rozdielmi medzi dvoma stavmi tuhej látky. Táto aplikácia meraní rýchlosti je dôležitá v prípadoch, keď sa koncentrácia defektov rôznych typov zvyšuje alebo znižuje v dôsledku niečoho, čo súvisí s látkou. Zmeny veličín, ako je koncentrácia nečistôt, hustota dislokácií, oblasti poškodenia ožiarení, teplota, nosiče náboja, steny magnetických domén, vakencie, intersticiály a fázové prechody, všetky majú svoj vplyv pri zmene rýchlosti vysokofrekvenčných vln v pevných látkach. V tomto prípade sú zaujímavé zmeny rýchlosti a absolútna presnosť nie je zvyčajne potrebná, ale dôležitá je vysoká citlivosť na takéto zmeny, pretože sú zvyčajne dosť malé.

Stanovenie absolútnych hodnôt rýchlosti metódami pulzného echa vyžaduje meranie časových intervalov a meranie hrúbky vzorky. Keďže hrúbku vzorky je možné merať celkom presne na $\pm 0,1$ mm, ostáva len meranie časových intervalov, napr. osciloskopom. Pri meraní časových intervalov je potrebné eliminovať chyby, ktoré môžu byť spôsobené vonkajšími vlastnosťami, ako je čas nábehu impulzu, dĺžka impulzu, tvar impulzu, frekvencia opakovania, charakteristiky prijímacieho systému a v neposlednom rade prevodník a väzba. Nameraná rýchlosť je nezávislá od akustickej frekvencie okrem prípadu, keď samotný materiál vykazuje disperziu.

Rôzne systémy na meranie času echa impulzu či určenie rýchlosti možno rozdeliť nasledujúco: (1) Metódy pulzného echa: a) detekcia echa pomocou digitálneho oneskorenia, b) zobrazenie vysokofrekvenčných pulzov a digitálne oneskorenie, c) metóda pulznej interferencie, d) zvuková metóda a e) metóda dlhého pulzu a (2) metódy spojitých vln: a) rezonancia, b) kompozitné oscilátory [2].

V rámci monografie sa zameriame len na detekciu echa cez digitálne oneskorenie – pomocou osciloskopu. Tieto ultrazvukové (akustické) meracie techniky používajú vysielateľ a prijímač v jednom ultrazvukovom meniči, ktorý je schopný generovať a prijímať vlnu. Merateľné informácie v tomto prípade obsahujú len zmeny amplitúdy (útlm) a fázy (fázovej rýchlosti) medzi meranými signálmi. Najbežnejšie používané konfigurácie meničov sú pulzné echo, prechodový prenos (obr. 2.1). V prípade malého útlmu sa používajú konfigurácie pulzného echa, zatiaľ čo pre väčší útlm, ako je v magnetickej kvapaline, sa používa metóda dvoch meničov.



Obr. 2.1 a) Ilustrácia konfigurácie impulz – echo pri kolmom dopade, kde d označuje vzdialenosť medzi meničom a odrazovou plochou a τ predstavuje čas šírenia. Prerušovaný signál $v_0(t)$ predstavuje emitovaný signál a vo všeobecnosti ho nie je jednoduché získať z meranej sekvencie. Analýza sa často obmedzuje na ozveny idúce po sebe $v_m(t)$ pre $m \geq 1$, reprezentované plnou čiarou. Menič môže byť ponorený do (tekutého) prostredia, pripravený k nádobe obklopujúcej prostredie alebo pripojený k povrchu (pevného) prostredia. b) Zobrazenie kombinovanej konfigurácie prechodového prenosu a konfigurácie impulzného echa s použitím dvoch paralelných meničov [2].

Výpočet rýchlosti je potom jednoduchý a závislý od počtu použitých meničov (jeden alebo dva) a tomu zodpovedajúceho zariadenia na určenie času šírenia podľa vzťahov:

$$v = 2d/\tau \quad \text{alebo} \quad v = d/\tau. \quad (2.1)$$

Druhá možnosť stanovovania rýchlosti je priamo z osciloskopického záznamu, kde vieme priamo odčítať čas medzi dvoma maximami $\Delta t = t_2 - t_1$ (obr. 2.2) a podľa počtu použitých meničov.

Použitie jedného meniča nielen značne zjednodušuje snímanie a hardvérové požiadavky, ale tiež zvyšuje možnosť použitia reciprocity na ozveny idúce po sebe. Pri jednom meniči sa však často vyžaduje schopnosť oddeliť budiaci signál od nameranej odozvy. Toto môže byť problematické na malé vzdialenosti v kombinácii s nízkofrekvenčnými meničmi, t. j.

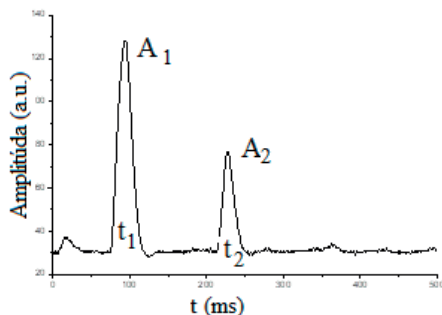
keď je čas prechodu cez prostredie kratší ako časová šírka signálu. Automaticky sa problém vyrieši vyššími frekvenciami meniča, čo uľahčuje lepšie rozlíšenie signálu od odozvy.

2.3 MERANIE AKUSTICKÉHO ÚTLMU

Pri akustickej spektroskopii môže byť akustická vlna generovaná pomocou piezoelektrického meniča, ktorý je v kontakte so skúmaným prostredím. Základným merateľným parametrom je akustický útlm

$$\alpha = 20 \frac{1}{d} \ln \frac{A_1}{A_2}, \quad (2.2)$$

kde d je vzdialenosť medzi snímajúcimi meničmi/polohami, $A_1(x)$ a $A_2(x+d)$ sú amplitúdy akustickej vlny vo vzájomnej vzdialenosti d , jednotka útlmu α je (dB/m). V našom prípade sme použili dvojsondovú metódu, kde amplitúdy dvoch maxim akustickej vlny idúcich po sebe sa merajú jedným z meničov v rôznych časoch (obr. 2.2).



Obr. 2.2 Zaznamenané amplitúdy akustickej vlny meničom v závislosti od času

Vo všeobecnosti útlm akustickej vlny pozostáva z viacerých zložiek

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\eta + \alpha_T + \alpha_S, \quad (2.3)$$

kde α_0 predstavuje koeficient intrinšickej absorpcie kvapalnej a pevnej fázy, α_η je absorpcia spôsobená vzájomným trením medzi (nano)časticou a nosnou kvapalinou, α_T zodpovedá tepelnej výmene medzi nanočasticou a kvapalinou, α_S sú straty, ktoré sú dôsledkom rozptylu akustickej vlny na nanočasticách.

Vo všeobecnom ponímaní je útlm akustickej vlny v kvapalinách spôsobený viskozitou a vedením tepla (pričom ostatné vplyvy pri tomto priblížení je možné zanedbať) daný pomocou Stokes-Kirchhoffovho vzťahu [3, 4]

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho v^3} \left(\frac{4}{3} \eta + \lambda_T \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right), \quad (2.4)$$

kde f je frekvencia ultrazvukovej (akustickej) vlny, ρ je hustota kvapaliny, λ_T je tepelná vodivosť, v je rýchlosť akustickej vlny, c_p je tepelná kapacita pri stálom tlaku a c_v je tepelná kapacita pri stálom objeme. Posledný výraz v zátvorke predchádzajúceho vzťahu predstavuje objemovú viskozitu η_v , čím daný vzťah prejde na tvar:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho v^3} \left(\frac{4}{3} \eta + \eta_v \right). \quad (2.5)$$

Niekedy sa namiesto akustického útlmu používa stratové číslo $\delta = \alpha / f^2$, ktoré je frekvenčne nezávislé.

Pri šírení ultrazvukového vlnenia v materiáloch jeho intenzita so vzrastajúcou vzdialenosťou od zdroja klesá v dôsledku jednak geometrických faktorov (odraz, lom, rozptyl) a taktiež absorpcie vlnenia v dôsledku vnútorného trenia kmitajúcich častíc, relaxácie a transportu častíc. Jednou z najčastejších metód akustických meraní je meranie útlmu akustickej vlny šíriacej sa prostredím.

3 IÓNOVO VODIVÉ SKLÁ

3.1 CHARAKTERISTIKA ŠTRUKTÚR SKIEL S RÝCHLYM TRANSPORTOM IÓNOV

Rýchly prenos iónov v tuhých látkach je v súčasnosti študovaným javom pozorovaným v skupinách materiálov označovaných v literatúre ako Fast Ionic Conductor (FIC), Glass Electrolytes, Ion Conductive Glasses. Požiadavky kladené na tieto materiály sú jednoduchá výroba, vysoká chemická odolnosť, schopnosť rýchleho prenosu iónov, dosahovanie vysokých hodnôt iónových vodivosti (10^{-1} až $10^1 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) a nízkych aktivačných energií už pri izbovej alebo mierne zvýšenej teplote (zvyčajne však maximálne do 100°C).

Oproti kryštalickým tuhým elektrolytom majú sklené elektrolyty isté výhody: iónová vodivosť skiel je izotropná, vylučuje problémy s rozhraním zŕn v kryštalickej keramike, jednoduchá, ľahšia a lacnejšia výroba, je tu možnosť kontinuálnej zmeny zloženia, možnosť zmeny štruktúry skla zmenou jeho tepelnej histórie závislej od rýchlosti chladenia skloviny, dobrá mechanická pevnosť, vysoká chemická odolnosť a schopnosť rýchleho prenosu iónov už pri izbových teplotách, možnosť spájania s inými materiálmi, možnosť prípravy tenkostenných štruktúr (filmov a kapilár) atď.

Ako už bolo spomínané, iónovo vodivé materiály sa dnes využívajú v batériách, galvanických článkoch, v potenciometrických senzoroach, v optických vlnovodoch, pri konštrukcii palivových článkov, čidiel a sond využívaných pri sledovaní koncentrácií látok v plynnom prostredí, v taveninách, pri výrobe iónovo selektívnych elektród. Sklené elektrolyty sú súčasťou kondenzátorov, coulometrov, časových spínačov, senzorov, nachádzajú svoje uplatnenie ako elektródové materiály na displeje v elektrochemických zariadeniach, využívajú sa ako elektrochemické pumpy alebo titrátoary, slúžia ako energetické zdroje elektromobilov. V súčasnosti sa bežne vyrábajú primárne články so sklenými elektrolytmí obsahujúcimi Li^+ vodivé ióny napríklad pre kardiostimulátory [5, 6].

Elektrické vlastnosti skiel (hodnoty iónovej a elektrónovej vodivosti) sú predovšetkým určené vlastnosťami vodivých iónov, zložením skiel a ich vnútornou štruktúrou [6]. Pri nízkych teplotách sa na vedení prúdu podieľajú ióny alkalických kovov, čo naznačuje podstatný vplyv chemického zloženia na elektrické vlastnosti [7]. Ďalším z kritérií vysokej iónovej vodivosti tuhých elektrolytov je malý iónový polomer pohyblivých iónov [8]. Vodivosť skla do značnej miery ovplyvňuje tiež elektrónová konfigurácia vodivého iónu.

Typické chemické zloženie skiel s rýchlym prenosom iónov možno vyjadriť systémom [6]: $\text{MeX} - \text{Me}_2\text{O} - \text{M}_m\text{O}_n$, kde $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag}$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Si}, \text{B}, \text{P}$ atď.

Všetky východiskové zložky ovplyvňujúce vlastnosti a štruktúru výsledného skla možno zaradiť do troch kategórií:

- sklotvorné látky,
- modifikátory,
- dopujúce látky.

Sklotvorné látky tvoria kovalentné zlúčeniny, najčastejšie binárne oxidy alebo sulfidy nekovov, prípadne polokovov (P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeS_2 , B_2S_3 atď.) [6]. Tieto zlúčeniny sú schopné samotné tvoriť sklá už po ochladení taveniny. V iónovo vodivých sklách si zachovávajú pôvodné priestorové usporiadanie atómov kyslíka alebo síry okolo stredových atómov (tetraedrické, trojuholníkové alebo oktaedrické), no ich vzájomné prepojenie do trojrozsomernej siete sa postupným pridávaním modifikátorov čiastočne alebo až úplne odstraňuje [6]. Použitím dvoch aniónových skupín (jav zmiešaných aniónov) alebo dvoch sklotvorných zložiek možno získať sklené elektrolyty s vysokou vodivosťou.

Modifikátory sú oxidy kovov s výrazne iónovejším charakterom a ich štruktúra v sklách je výrazne odlišná od ich štruktúry v čistom kryštalickom stave [8]. Tieto zlúčeniny priamo interagujú so sklotvornými látkami a vytvárajú makroanióny, pričom kovové katióny modifikátora sú pevne pútané iónovou alebo čiastočne aj kovalentnou väzbou s uvedenými aniónmi [6]. Pri superiónovo vodivých oxidových sklách sú to takmer len oxidy Ag_2O , Li_2O a Cu_2O .

Doplňujúce látky sú takmer výlučne halogenidy – jodidy, chloridy a bromidy kovov, napr. AgI , CuI , LiI , CuBr , CuCl a iné, ktoré už buď ako samostatné alebo ich modifikácie v kryštalickom stave dosahujú vysoké hodnoty vodivosti. Tieto zlúčeniny majú značne iónový charakter a ich halogenidové anióny nie sú včlenené do makromolekulových reťazcov skiel a ani iným spôsobom neovplyvňujú lokálnu štruktúru základného skeletu skiel vytvoreného pôsobením modifikátora na sklotvornú látku. Môžu však významne ovplyvňovať štruktúru skiel na stredné a dlhé vzdialenosti [9].

Hodnotu vodivosti ovplyvňuje aj štrukturálny typ základného skeletu skla, ktorý závisí od mólového pomeru modifikátora ku sklotvornému oxidu. Rýchly prenos iónov môže byť prevádzaný niekedy žiaducou, inokedy nežiaducou elektrónovou vodivosťou. Vo všeobecnosti je príspevok elektrónovej vodivosti pri sklách nižší, ako pri kryštalických materiáloch. Spôsobujú to hlavne neperiodické zmeny potenciálu v neusporiadanej štruktúre skla, čo je výhodnou vlastnosťou najmä pri aplikáciách elektrolytov v batériových článkoch. Pri sklách s rýchlym prenosom iónov má elektrická vodivosť v celom rozmedzí teplôt elektrolytický charakter a riadi sa, podobne ako v roztokoch, Faradayovými zákonmi. Iónová vodivosť súvisí s transportom hmoty a uplatňuje sa v elektrolytoch, v taveninách iónových kryštálov a v keramike. Je charakterizovaná migráciou nositeľov iónového náboja, pričom riadiacou jednotkou je elektrické pole [10]. Elektrónová vodivosť je bez transportu hmoty a je charakteristická hlavne pre kovy, no stretneme sa s ňou aj pri špeciálnych sklách a keramike.

Pohyb iónov je úzko spojený so štruktúrou skla. Sklo je amorfná pevná látka, ktorá zvyčajne vzniká zatuhnutím taveniny bez kryštalizácie a na rozdiel od kryštálov nemá pravidelné usporiadanie (translačnú súmernosť) na dlhšiu vzdialenosť. Jednu z prvých predstáv o štruktúre skiel vytvoril Zachariasen. Jeho model bol založený na prítomnosti neusporiadanej štruktúry v celom objeme skla. Nepravidelnosť usporiadania vysvetľoval tým, že pri ochladzovaní taveniny prítomné anióny vytvárajú polymerizáciou trojrozmernú sieť. Táto sieť nemá pravidelné usporiadanie, pretože aniónové skupiny sú na seba viazané len spoločnými rohmi a nie hranami či plochami, pričom uhol väzby v štruktúrnej jednotke má premenlivú veľkosť. Prítomnosť katiónov vnesených do skla modifikátormi spôsobí zvýšenie nepravidelnosti siete. Modifikátory taktiež spôsobia porušenie celistvosti základného skeletu skla (tvorba nemostíkových kyslíkov). Neskoršie vytvorené technológie už pripúšťajú existenciu usporiadaných oblastí rôznej veľkosti a v rôznom množstve v štruktúre skla v závislosti od jeho zloženia a jeho tepelnej histórie.

Výslednú štruktúru katiónovo vodivých skiel zložených v najjednoduchšom prípade len z dvoch základných zložiek možno opisovať ako spojenie dvoch štruktúrnych podmriežok, a to zvyčajne makromolekulovej aniónovej podmriežky a podmriežky tvorenej všetkými katiónmi kovu. Značná časť katiónov kovu v uvedenom dvojzložkovom systéme je v silnej interakcii s aniónovým skeletom, a teda nie je schopná prenosu náboja. Ak k dvom základným zložkám – sklotvornej látke a jej modifikátoru – pridáme ďalšiu, najčastejšie halogenid alebo sulfid daného kovu, ktorý už často samotný ako kryštalická látka dosahuje vysoké hodnoty iónovej vodivosti, dôjde ku kvalitatívne odlišnej situácii v štruktúre a vlastnostiach iónovo vodivých skiel. Takto možno nenáročným spôsobom pripraviť sklený materiál rôzneho tvaru a veľkosti, ktorý dosahuje vysoké hodnoty iónovej vodivosti.

Všetky materiály s rýchlym prenosom iónov majú spoločnú štrukturálnu charakteristiku, ktorá zahŕňa štruktúrne zoskupenie s vyššou usporiadanosťou (tunely, vrstvy alebo

trojrozmerné zoskupenia) tvoriace jednu nepohyblivú iónovú podmriežku doplnenú o vysoko neusporiadanú doplnkovú podmriežku, v ktorej nosiče sú náhodne rozložené a v ktorej počet ekvivalentných polôh je väčší ako počet využiteľných iónov, ktoré by ich zaplnili. Tieto miesta nízkeho potenciálu, ktoré predstavujú podmriežku nosičov, musia poskytnúť spojitú dráhu transportu nevyhnutné pre optimálny pohyb iónov. Aj preto je v sklách vysoká koncentrácia nosičov náboja.

Vo všeobecnosti sa v štruktúre tuhej látky môžu pohybovať katióny aj anióny. V praxi sa však ukázalo, že vzhľadom na menší polomer sú pohyblivejšími katióny. V najznámejších sklených elektrolytoch je prenos elektrického náboja realizovaný pohybom katiónov Li^+ , Na^+ , Ag^+ alebo Cu^+ [5]. Výskumy ukázali, že najlepšimi katiónovými vodičmi sú sklá obsahujúce katióny Ag^+ . Sklá zloženia $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{M}_m\text{O}_n$ ($\text{M} = \text{P}, \text{B}, \text{S}, \text{As}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}$) dosahujú vodivosti rádovo $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Avšak vysoká cena a deficit striebra a jeho zlúčenín vytvorili potrebu výskumu nových sklotvorných systémov s náhradou striebra inými lacnejšími kovmi, ktorých vlastnosti sú podobné a dosahujú porovnateľné hodnoty iónových vodivostí. Vodivosti skiel obsahujúcich katióny alkalických kovov sú o niekoľko rádov nižšie ako vodivosti skiel obsahujúcich katióny Ag^+ , čo súvisí s rozdielnou konfiguráciou ich valenčnej vrstvy (alkalické ióny p^6 konfigurácia, Ag^+ d^{10} konfigurácia). Katión Cu^+ má podobnú elektrónovú konfiguráciu ako katión Ag^+ , avšak má menší iónový polomer, čím sú vytvorené dobré predpoklady na dosiahnutie vysokých iónových vodivostí skiel obsahujúcich tento vodivý ión [11]. Vodivé elektrolyty s Cu^+ sa javia ako veľmi perspektívne materiály hlavne pri vyšších teplotách, kde prevyšujú i systémy s Ag^+ iónovou vodivosťou. Z teoretického hľadiska tu existuje dobrá príležitosť dosiahnuť vodivosť pri izbových teplotách porovnateľnú s najlepšimi Ag^+ sklami [6].

Dosiahnutie vysokých hodnôt iónových vodivostí výrazne ovplyvňuje nielen charakter vodivého iónu, ale aj štruktúra základného skeletu skiel. Na začiatku sa výskum orientoval na oblasť klasických sklotvorných oxidov SiO_2 a B_2O_3 , neskôr snaha o dosiahnutie vysokých vodivostí vyústila do prípravy skiel v systémoch obsahujúcich netypické sklotvorné oxidy, ako napr. Nb_2O_5 , P_2O_5 , MoO_3 , Te_2O_5 , V_2O_5 , WO_3 a ďalšie [12]. Značná pozornosť sa v súčasnosti venuje fosforečným sklám obsahujúcim Ag^+ a Cu^+ vodivé ióny pre ich výbornú sklotvornosť v širokom intervale zložení, pretože dosahujú porovnateľné vodivosti, niektoré vodivé sklá Cu^+ dokonca pri vyšších teplotách dosahujú vyššie hodnoty vodivosti ako vodivé sklá s Ag^+ [13]. Variabilnosť štruktúry základného skeletu skla znásobuje možnosti miešania viacerých sklotvorných oxidov, známe sú sklá pripravené v systémoch sklotvorných oxidov $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5$.

V iónovo vodivých sklách niektorých typov obsahujúcich halogenidy sa pri miešaní dvoch rôznych halogenidov (tzv. jav zmiešaných aniónov) pozorovala pozitívna odchýlka od aditivity elektrickej vodivosti [14]. Miešanie aniónov teda spôsobuje opačný efekt ako pri jave zmiešaných katiónov, pri ktorom bola pozorovaná negatívna odchýlka od aditivity elektrickej vodivosti. Získané poznatky pri skúmaní skiel pripravených v systéme $\text{CuI} - \text{CuCl} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ukázali, že zvýšenie vodivosti môže byť výrazne ovplyvnené štruktúrou základného fosforečnanového skeletu pripravených skiel. Podstata diskutovaného zvýšenia vodivosti ako dôsledku zmiešavania aniónov nebola doposiaľ v literatúre objasnená.

Sklotvornosť a elektrické vlastnosti skiel v systéme $\text{CuX} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) boli čiastočne preskúmané meraním jednosmernej elektrickej vodivosti, štúdiom infračervených spektier, termickou analýzou, RTG práškovou analýzou [15, 16]. Ukázalo sa, že je potrebné preskúmať ďalšie vlastnosti týchto skiel hlavne na vyšetrovanie možnosti zvýšenia vodivosti miešaním tak rôznych halogenidov medi, ako i sklotvorných zložiek vrátane ich rôznych zastúpení. Keďže proces prípravy katiónovo vodivých sklených elektrolytov z oxidov prechodových prvkov spôsobuje často pozorované zmeny oxidačných stavov prechodných

kovov, je možné študovať elektrické vlastnosti zmiešaných, napr. fosforečno-molybdénových alebo fosforečno-volfrámových skiel obsahujúcich katióny medi.

Ukazuje sa, že výborná sklotvornosť v systéme $\text{CuX} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) v širokom intervale pomeru $\text{Cu}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5$ vytvára možnosti prípravy širokého spektra stabilných skiel s rozličnou štruktúrou ich základného skeletu. Posúdením vplyvu štruktúry skeletu na vodivosť halogenidom medi dopovaného skla môžeme optimalizovať zloženie skla z hľadiska dosiahnutia požadovaných transportných vlastností Cu^+ iónov.

Ako materiály perspektívne pre potenciálne lítium-iónové batérie sa študovali fosfátové a borofosfátové systémy. V súčasnosti sklá a sklokeramiky systému $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ vykazujú vodivosti rádozo od 10^{-3} do 10^{-5} S/cm pri izbových teplotách. Ukázalo sa, že nízka prítomnosť hliníka, prípadne bóru značne zlepši transportné vlastnosti skiel v dôsledku vzniku nových štruktúr v skle už pri izbových teplotách.

3.2 RELAXAČNÉ A TRANSPORTNÉ VLASTNOSTI IÓNOVO VODIVÝCH

SKIEL

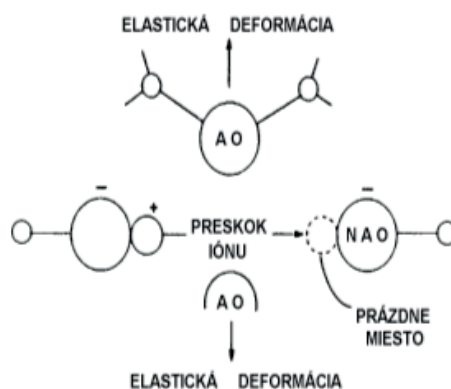
Pri interpretácii iónových relaxačných mechanizmov v sklách sa využívajú rôzne modely. Difúzia iónov v bežných látkach môže prebiehať formou preskokov kvantovomechanickým tunelovaním za pomoci tepelných fonónov, pričom ióny väčšinu času zotrvávajú v potenciálovej jame. Čas pobytu v potenciálovej jame je v porovnaní s časom preskoku omnoho dlhší. Ióny sú rozmiestnené vo svojich špecifických miestach, pričom frekvencia ich pohybu k okraju potenciálovej jamy (pokusy o preskok) je pomerne nízka [6].

Naproti tomu v superiόνových vodičoch sú ióny rozmiestnené vo veľkom počte miest (prítomnosť neusporiadanej mriežky) a energetická bariéra pre pohyb iónov je pomerne nízka, pričom amplitúda kmitov je veľmi vysoká. Pohyb iónov v tuhých elektrolytoch sa často opisuje modelom tzv. *kooperatívneho pohybu*, keď si dva ióny, ktoré sú vo fáze, udržiavajú konštantnú medziiónovú vzdialenosť. Ak jeden z iónov, nachádzajúci sa na dne potenciálovej jamy, začne stúpať, druhý ión, ktorý bol na vrchole bariéry, začne padať do potenciálovej jamy. Inou formou kooperatívneho pohybu je ich *intersticiálny pohyb*. Dva ióny vyskytujúce sa v regulárnej a intersticiálnej polohe kooperujú tak, že intersticiálny ión zamieňa ión v regulárnej pozícii, čím ho vytesňuje do ďalšej, susednej intersticiálnej polohy [6].

Všeobecne akceptovateľná teória mechanizmu transportu iónov, ktorá by poskytovala komplexné informácie o interakciách ión – ión a ión – sklená sieť, zatiaľ neexistuje. Štúdium v tejto oblasti sa zameriava hlavne na tri otázky: kde sa nachádzajú ióny, ako sa tam dostali a ako sa v týchto polohách správajú. Prenos iónov v sklách sa často prirovnáva k transportu iónov v kvapalinách, kde jednou z vytvorených teórií mechanizmu transportu iónov je teória *slabého elektrolytu* [11]. Táto teória predpokladá, že pri danej teplote sú ióny rozdelené na pohyblivé a nepohyblivé. Neasociované ióny sa nachádzajú v intersticiálnych polohách, zatiaľ čo asociované ióny sú viazané na nemostíkové kyslíky. K vodivosti prispieva len určitá časť z celkového počtu iónov daného typu. Zvyšok ostáva asociovaný, čím sa stáva nepohyblivým. Pohyblivosť iónov pritom nezávisí od zloženia skla. Zmenou zloženia dochádza k zmene vodivosti, ktorá závisí od koncentrácie nosičov náboja [5]. Súčet disociačnej a migračnej energie určuje hodnotu aktivačnej energie pohybu iónov. Disociačná a migračná energia korešponduje s elektrostatickou väzbovou energiou a energiou spojenou s otvorením štruktúry a vytvorením dráh, cez ktoré môžu prechádzať ióny [17]. Vysoká iónová vodivosť je spájaná s nízkou aktivačnou energiou.

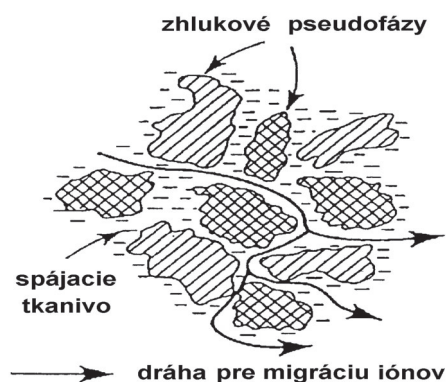
Podľa „klasickzej“ teórie Andersona a Stuarta [18] vypracovanej pre alkalické silikátové sklá ióny preskakujú zo svojich energetických jám do najbližších voľných vakantných polôh v štruktúre skla, pričom musia prekonať energetickú bariéru. Tá je daná súčtom dvoch zložiek,

z ktorých jedna prislúcha elektrostatickej väzbovej sile a druhá je spojená s expanziou lokálnej štruktúry a vytvorením dráhy pre pohyb iónov medzi východiskovými a konečnými polohami [19]. Obr. 3.1 ukazuje jednoduchú vizualizáciu modelu preskoku iónov z jedného miesta na druhé. V tomto jednoduchom modeli umiestnenie katiónov požaduje iba výskyt nemostíkových atómov kyslíka [18]. Nedostatkom tohto modelu je, že je použiteľný len v prípade, že sú ióny rozdelené na pohyblivé a nepohyblivé. Preto ďalší autori túto teóriu reinterpretovali a rozšírili.



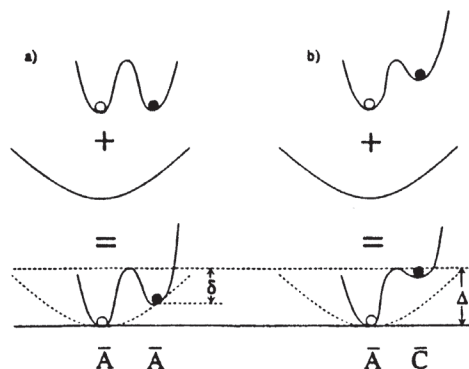
Obr. 3.1 Preskok iónov v kremičitom skle podľa Andersonovho-Stuartovho modelu [23] (NAO – nemostíkové atómy kyslíka)

Nový pohľad na mechanizmus transportu iónov priniesol *model náhodných polôh*. Ten predpokladá širokú kontinuálnu distribúciu daných iónov v stavoch s rozličnou voľnou energiou, teda prítomné ióny nie sú presne rozdelené na pohyblivé a nepohyblivé. Zmena vodivosti v závislosti od zloženia je kontrolovaná predovšetkým zmenou pohyblivosti iónov [5]. Pomocou *modelu difúzných dráh* [11] sa Minami zase pokúsil objasniť mechanizmus vodivosti skiel obsahujúcich dva rôzne anióny.



Obr. 3.2 Zhlukovo-tkanivový (cluster-tissue) model znázorňujúci klastre a spojitú fázu s vodivostnými dráhami priaznivými pre pohyb iónov [20]

V posledných rokoch sa vodivosť sklenených elektrolytov obsahujúcich Ag^+ soli a niektoré ďalšie kationy kovov najčastejšie vysvetľuje pomocou tzv. *zhlukovo-tkanivovej (cluster-tissue) štruktúry*. Podľa tejto teórie sa v skle nachádzajú relatívne uzatvorené oblasti – zhluky (klastre) s vyššou usporiadanosťou (obr. 3.2) [20], ktoré sú obklopené spojitou fázou, štruktúrne neusporiadanejšou a otvorenejšou s vytvorenými dráhami vhodnými pre migráciu iónov [18].



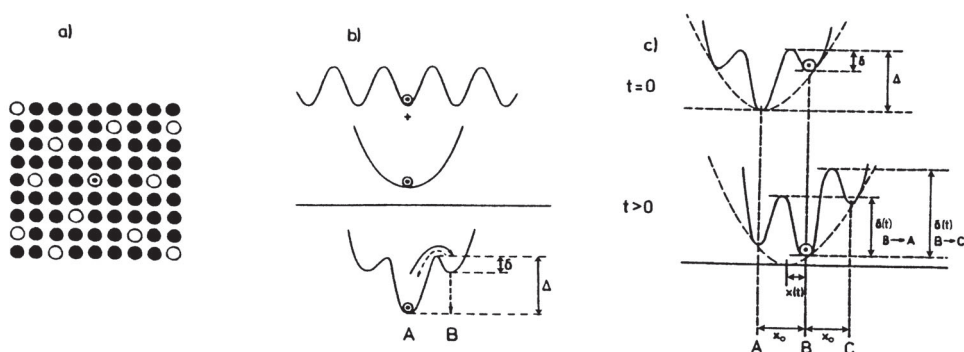
Obr. 3.3. Typické jednotlivé časticové potenciály spájané s preskokom iónov (v čase $t = 0$ s) z a) $\bar{A}$ do $\bar{A}$ a z b) $\bar{A}$ do $\bar{C}$. Každý z efektívnych potenciálov konštruovaný na a) a b) pozostáva z dvoch podmienok: miesta citlivého potenciálu na vrchole a tzv. kľetkového výsledného potenciálu [23].

S rozvojom nových techník merania elektrických vlastností kryštálov, skiel a tavenín v širokom rozsahu frekvencií a získaním nových výsledkov sa v literatúre objavili nové teórie objasňujúce pohyb iónov. Z nich je vhodné spomenúť predovšetkým model dynamickej štruktúry (DSM) a preskokový relaxačný model („jump relaxation model“ JRM) [18, 21, 22].

Jednou zo základných ideí modelu dynamickej štruktúry je, že pohyblivé A^+ ióny vytvárajú optimálne prispôbenie $\bar{A}$ miest pre seba, keď je sklo utvárané tavením, pokiaľ tiež existujú menej výhodné $\bar{C}$ miesta. Nositeľ náboja si po obsadení voľnej polohy v štruktúre skla polohu pretvára a prispôbuje, pričom si poloha po opustení iónu na istý čas zachováva predošlý charakter a ostáva vhodnou pre daný druh pohyblivého iónu. Ak sa na prenose zúčastňuje viacero druhov iónov, bude vodivosť závislá od toho, do akej miery budú tieto polohy obsadzované „vhodným“ druhom iónov, resp. do akej miery dochádza pri ich obsadzovaní k nesúladu [22]. Na obr. 3.3 môžeme vidieť konštrukciu efektívnych potenciálov predpokladaných iónovým preskokom z miest $\bar{A}$ do $\bar{A}$ a z $\bar{A}$ do $\bar{C}$.

Táto konštrukcia je vytvorená superpozíciou výsledného potenciálu citlivého na polohy a kľetkového potenciálu. Aj keď sa môžeme domnievať, že výška bariéry z $\bar{A}$ do $\bar{C}$ je podobná ako z $\bar{A}$ do $\bar{A}$, preskoky z $\bar{A}$ do $\bar{C}$ sú prakticky vždy neúspešné pre lepší návrat z $\bar{C}$ do $\bar{A}$, ktorý je následkom pomerne malého vrcholu bariéry z $\bar{C}$ do $\bar{A}$ [23].

Ak sú dva druhy miest, $\bar{A}$ a $\bar{C}$, pôvodný preskokový relaxačný model vysvetlí iba preskok cez $\bar{A}$ miesta. To druhé $\bar{A}$ hrá úlohu „odrazových stupňov“ pre translačnú difúziu. Na druhej strane neúspešné preskokové série z $\bar{A}$ do $\bar{C}$ a do $\bar{A}$ vyžadujú zvláštnu pozornosť. Tieto príslušné zmeny boli pozorované na rôznych skloformujúcich systémoch [24]. Miesta $\bar{A}$ a $\bar{C}$ totiž v taveninách ešte neexistujú. Vytvárajú sa až pri chladení, keď sa sklo formuje.



Obr. 3.4 Preskokový relaxačný mechanizmus. a) ióny ($\odot$) v podmriežke; b) účinný jednoduchý časticový potenciál; c) vývoj potenciálu po preskoku, $\delta(0)$ tu predstavuje počiatočnú hodnotu potenciálovej bariéry pre spätočný preskok [25].

Základná idea preskokového relaxačného modelu je znázornená na obr. 3.4, pričom sú dané štyri predpoklady [25]:

- preskok iónov je rovnaký,
- existuje viac polôh na obsadenie, ako je samotných iónov,
- dostupné polohy sú rovnaké,
- existujú odpudivé interakcie medzi pohyblivými iónmi.

Pretože existuje klieťkový efekt, ióny majú tendenciu zostať v určitej vzdialenosti od seba. Ak ión skočí k susednému miestu (v čase $t = 0$ s), spôsobí to nerovnováhu, ktorá je opísaná klieťkovým efektom potenciálu (prerušovaná čiara na obr. 3.4 c). Po preskoku sú možné dve protichodné cesty relaxácie. Ión môže skočiť späť na svoje pôvodné miesto alebo susedné pohyblivé ióny sa znovu usporiadajú v dôsledku ich vlastného hoppingového pohybu. Druhý postup vplýva na pohyblivosť klieťkového efektu, čiže na vznik nového absolútneho potenciálového minima pre centrálny ión na novom mieste. To je však iba v tom prípade, že počiatočný preskok sa ukáže užitočný a prispeje k jednosmernej vodivosti. V pôvodnej verzii preskokového relaxačného modelu sa však vyskytol problém prezentácie riešenia so stupňom stotožnenia.

Rozšírením preskokového relaxačného modelu zahrnujúceho model dynamickej štruktúry [26] vznikol všeobecnejší zjednotený model polohovej relaxácie („unified site relaxation“ (USRM)) [21]. Pomocou týchto modelov sa podarilo komplexnejšie objasniť transport iónov v sklených elektrolytoch, a to aj v systémoch, ktoré pomocou starších teórií boli ťažšie vysvetliteľné [27]. V iónových vodičoch ióny kmitajú vo svojich potenciálových jamách a difundujú cez potenciálové bariéry pri každej teplote, pretože ich aktivačná energia je malá. Zvýšením ich teploty vzrastie ich kinetická energia, rozkmity iónov sú väčšie a preskoky sa stávajú častejšími.

Aj napriek dlhej histórii vývoja modelu transportu iónov stále neexistuje jednotne akceptovateľná teória, ktorá by objasňovala transport iónov vo všetkých sklených elektrolytoch. Použitelnosť jednotlivých modelov je nutné preskúmať v každom sklotvornom systéme osobitne. Kľúčom k vytvoreniu univerzálnej teórie vodivosti a transportu iónov sú presné poznatky o štruktúre iónovo vodivých skiel [5]. V tomto smere môžu výrazne prispieť známe akustické metódy, predovšetkým meranie akustického útlmu ako funkcie teploty a frekvencie, z ktorých na základe modelovania termálne aktivovaných relaxačných procesov súvisiacich s akustickou vlnou možno usudzovať o dejoch prebiehajúcich v skúmaných materiáloch.

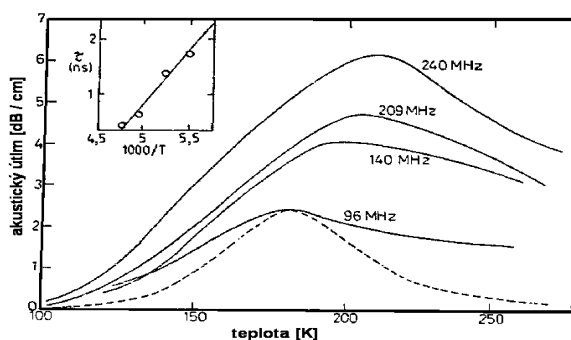
3.2.1 Relaxačné a transportné vlastnosti iónových skiel získané metódami akustickej a mechanickej spektroskopie

Dynamické procesy v sklených materiáloch s rýchlym iónovým transportom sa stali nesmierne zaujímavými odvtedy, čo iónový transport podstatne ovplyvnil ich praktické použitie. Značná pozornosť sa v súčasnosti venuje základnému experimentálnemu štúdiu transportných mechanizmov v sklách, ktoré sú menej preskúmané ako v kryštalických materiáloch aj napriek faktu, že transportné mechanizmy v sklách s rýchlym iónovým transportom sú vyšetřované viac ako len posledných dvadsať rokov.

Vodivostné spektrum iónových sklených vodičov ako jedna z najčastejšie používaných techník odráža základné znaky relaxačných a transportných pohybov mobilných iónov, ktoré súvisia s rôznymi druhmi centier. Avšak kompletne vodivostné spektrum v širokom teplotnom a frekvenčnom pásme bolo namerané iba v ojedinelých prípadoch.

Akustická spektroskopia sa javí ako vhodná technika na štúdium relaxácii v sklách pri teplotách pod T_g bodom. Relaxačné procesy vyskytujúce sa v rôznej časovej veľkosti môžu byť detegované v jednom experimente z korešpondujúcich akustických stratových pík rozložených na teplotnej škále pri izochorických meraniach. Klasické štúdie mechanických útlmových vlastností skiel [28] poukazujú na existenciu relaxačného módu, ktorý je spájaný s transportom pomalých iónov. Naproti tomu elektrické vlastnosti skiel sú zvyčajne dominantné pri transporte viacerých mobilných iónov. Avšak z elektrických meraní nie je možné získať toľko informácií o pomalých relaxačných procesoch ako z akustických.

Súvis akustických, resp. mechanických a elektrických vlastností skiel je známy už dlhší čas. Je založený na ovplyvňovaní pohybu elektrických nábojových centier, resp. elektrických dipólov mechanickými vlastnosťami amorfnej siete. Keďže sa vlastnosti tejto siete v širokej oblasti teplôt značne menia, možno očakávať i odlišné efekty vzájomného súvisu elektrických a akustických vlastností, a teda budú sa vyžadovať i odlišné teoretické prístupy k ich výkladu [29].



Obr. 3.5 Merania útlmu pozdĺžnych akustických vĺn na kryštáli Na β -Al₂O₃. Hodnoty relaxačných časov získané z nameraných údajov sú znázornené v Arrheniovej závislosti [31].

Dôležité kritérium pre použiteľnosť akustickej spektroskopie na detegovanie pomalých relaxácií pri teplotách pod bodom T_g je rozsah vhodných frekvencií. Akustické merania urobené v širokom frekvenčnom a teplotnom rozsahu môžu charakterizovať rôzne relaxačné procesy podľa zodpovedajúcich transportných mechanizmov vďaka silnej akusto-iónovej interakcii [31]. Pri aplikovanej nízkej frekvencii je pravdepodobnejšia separácia na teplotnej škále medzi stratovými píkmi T_g a transportnými stratami skiel. V širšom rozsahu frekvencií je možné získať presnejšie hodnoty aktivačných energií relaxačných procesov.

Z parametrov charakterizujúcich akustické vlastnosti materiálov, t. j. rýchlosti a útlmu akustickej vlny, sa útlm javí ako vhodná veličina pri štúdiu pevných elektrolytov, pretože jeho merania vedú k charakteristickým píkom, ktoré sú zapríčinené rezonančnými interakciami v spojení s iónovými hoppingovými procesmi.

Metódu akustickej spektroskopie využili na štúdium transportných vlastností skúmaných skiel doposiaľ viacerí autori. Medzi prvými merali útlm pozdĺžnych vĺn Almond a West [31] na vzorkách kryštálu Na β -Al₂O₃ a ich experimentálne výsledky poukázali na jedno hlavné útlmové maximum, ktoré sa posúvalo k vyšším teplotám s rastúcou frekvenciou akustickej vlny (obr. 3.5). Teplotná závislosť relaxačného času τ , získaného z polohy maxima píku ($\omega\tau = 1$), vykazovala Arrheniovu závislosť

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (3.1)$$

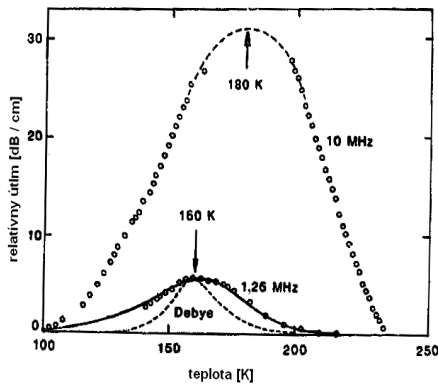
znázornenú vo vnútri obr. 3.5 (E_a je aktivačná energia, k_B je Boltzmannova konštanta, T je termodynamická teplota). Ultrazvukové útlmové píky boli prisudzované hoppingu sodíkových iónov. Na opis experimentálnych výsledkov bol použitý mocninový zákon [31]

$$\alpha \propto \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-n} \right]^{-1}, \quad (3.2)$$

pričom pre najlepšie hľadanie exponentov mocninového zákona boli určené hodnoty parametrov $m = 1$, $n = 0,65$. Je zrejmé, že útlmové píky sa značne odlišujú od jednoduchého Debyeovho píku znázorneného prerušovanou čiarou.

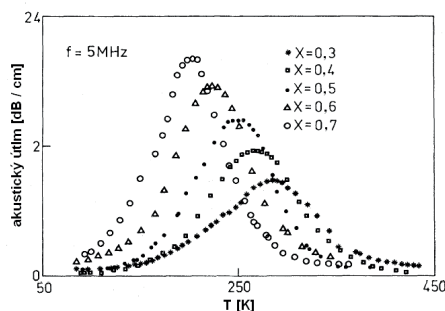
Na obr. 3.6 je znázornená teplotná závislosť útlmu pozdĺžnych akustických vĺn frekvencie 1,25 a 10 MHz pre vzorku zloženia 3AgI-Ag₂MoO₄ obsahujúcu Ag⁺ ióny [31]. Tepelne aktivované píky sú aj v tomto prípade širšie ako Debyeov pík znázornený na porovnanie pri frekvencii 1,25 MHz prerušovanou čiarou. Avšak útlm je v porovnaní s predchádzajúcimi vzorkami β -Al₂O₃ omnoho väčší a údaje pri 10 MHz meraní sú z tohto dôvodu nekompletné (znázornené prerušovanou čiarou). Amplitúda píku pri meranej frekvencii 1,25 MHz však bola podobná ako pri predchádzajúcej vzorke.

Zo štúdia týchto vzoriek sa ukázalo, že akustické techniky skúmali tie isté základné hoppingové procesy v iónovo vodivých sklách ako elektrické. Skúmalo sa taktiež niekoľko sád skiel s variabilným zložením AgI, pričom všetky sklá poukazovali na široký, termálne aktivovaný útlmový pík [32].



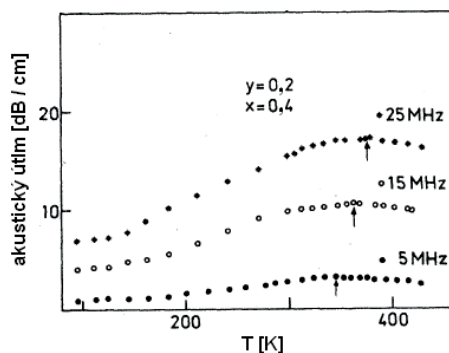
Obr. 3.6 Merania útlmu pozdĺžnych akustických vĺn v sklách zloženia 3AgI-Ag₂MoO₄. Plná čiara pri 1,25 MHz predstavuje modelovanie [31].

V sérii skiel $x(\text{AgI})-(1-x)(\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3)$ [33] teplota útlmového píku klesala s narastajúcim obsahom AgI priamoúmerne s korešpondujúcim poklesom aktivačnej energie. Okrem toho amplitúdy útlmových píkov výrazne rástli s obsahom AgI, napriek tomu, že celková koncentrácia Ag^+ iónov bola približne konštantná pre túto sadu. Na obr. 3.7 je znázornený akustický útlm pozdĺžnych vĺn ako funkcia teploty v skle zloženia $(\text{AgI})_x[(\text{Ag}_2\text{O})_{0,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}]_{1-x}$ pri rôznych koncentráciách AgI ($x \geq 0,3$). Posun maxima teplotnej závislosti akustického útlmu s narastaním ultrazvukovej frekvencie akustickej vlny je znázornený na obr. 3.8.



Obr. 3.7 Akustický útlm ako funkcia teploty pre sadu vzoriek skiel zloženia $(\text{AgI})_x[(\text{Ag}_2\text{O})_{0,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}]_{1-x}$ [35]

Pozorované anomálie môžu byť spájané s termálne aktivovanými relaxačnými procesmi ovplyvnenými striebornými iónmi slabo spojenými so sklenou sieťou. Akustické útlmové píky spájané s iónovým hoppingovým procesom pozorované v dvoch rozdielnych skupinách tuhých elektrolytov, vzorkách $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a iónových sklách Ag^+ , poukázali na podobné hodnoty aktivačných energií, ako boli získané z relaxačných meraní elektrických vodivostí. Útlmové píky boli evidentne nedebyeovského charakteru, ich tvar možno opísať Jonscherovou univerzálnou funkciou [34] tak dobre ako aj distribúciou relaxačných časov. Pre dané vzorky sa taktiež ukázala blízka podobnosť medzi tvarom mechanických a elektrických píkov a hodnotami použitých exponentov mocninového zákona pri opise oboch závislostí.

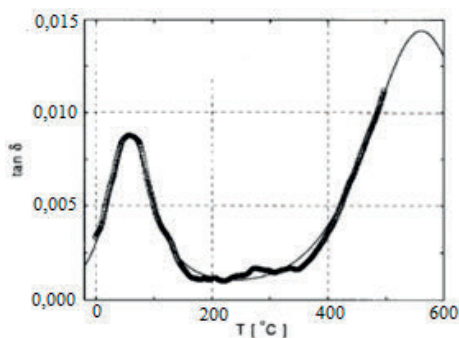


Obr. 3.8 Akustický útlm ako funkcia teploty pri rôznych frekvenciách pre vzorku zo sady skiel zloženia $(\text{AgI})_x[(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}]_{1-x}$. Posun teplotných píkov s frekvenciou je evidentný [35].

Všetky závislosti s pozorovanými relaxačnými píkmi sú aj pri týchto sklách širšie ako Debyeov pík a to môže byť interpretované existenciou distribúcie relaxačných časov následkom náhodných odchýlok v lokálnom usporiadaní systému. Distribúcia relaxačných časov klesá s narastaním teploty a (alebo) frekvencie. Toto zúženie distribúcie s narastajúcou teplotou a frekvenciou predpovedá viacero modelov. Relaxačná dĺžka (zodpovedajúca ploche pod píkom teplotnej závislosti akustického útlmu) je závislá od počtu častíc zúčastňujúcich sa na relaxačnom procese, t. j. počtu preskakujúcich iónov.

Zo spojitosti súvislosti medzi „akustickými“ a „elektrickými“ aktivačnými energiami vyplynulo, že ten istý preskokový mechanizmus reguluje dynamiku Ag iónov v jednosmernom elektrickom poli a v útlmovom poli. V AgI-Ag₂O-B₂O₃ sklách termálne aktivované preskoky strieborných iónov medzi intersticiálmi v sieti sú zdrojom akustických útlmových pík. Z analógie preskokového mechanizmu v elektrickom poli a útlmovom poli akustickej vlny bolo možné determinovať preskokovú vzdialenosť, ktorej správanie v AgI podporuje myšlienku existencie dvoch typov pohyblivých iónov. To sa zakladalo na prítomnosti dvoch rôznych polôh pre strieborné ióny: bórovej siete a jodidových domén.

Porovnanie medzi distribúciami relaxačných časov pozorovaných v nízkofrekvenčnej (Hz), ultrazvukovej (MHz) a hyperzvukovej (GHz) oblasti frekvencií viedlo Börjessona k tvrdeniu, že jednoduchý model zakladajúci sa na distribúcii aktivačných energií nemôže dostatočne vysvetliť pozorované zúženie distribúcie relaxačných časov s narastajúcou frekvenciou. Preto sa autorovi zdalo vhodnejšie na aproximovanie použiť tzv. KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) funkciu. Börjesson taktiež porovnaním hyperzvukovej relaxačnej dĺžky s dĺžkou pozorovanou pri ultrazvukovej a nízkofrekvenčnej relaxácii zistil, že počet iónov zúčastnených na relaxácii je konštantný (v rámci 15 %) vo vyššom teplotnom rozsahu (140 – 500 K). Z tohto tvrdenia vyplýva, že teplotná závislosť iónovej vodivosti je zapríčinená skôr nárastom pohyblivosti vodivostných iónov ako nárastom ich počtu.



Obr. 3.9 Mechanické útlmové spektrum skla Na₂O-2MgO-4SiO₂ pri frekvencii $\nu = 1$ Hz (krúžky) a fitovanie (plná čiara) [28]

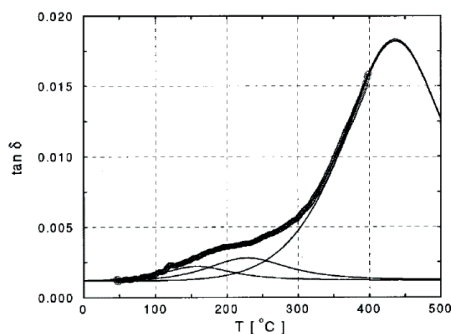
Analýzou mechanických strát ($f = 0,01 - 200$ Hz) v dôsledku iónových relaxačných procesov v kremičitanových sklách [28] bolo zistené, že frekvenčná závislosť všetkých útlmových pík mechanických strát je veľmi podobná, aj keď závislá od zloženia skiel a povahy transportných procesov. Nízkoteplotný pík javí ako „potlačený“ vzhľadom na intenzitu vysokoteplotného píku, toto „potlačenie“ nízkoteplotného píku sa javí ako sprievodný jav ďalších strednoteplotných strát z interakcie jednomocných katiónov.

Pozorovania Shelbyho a Daya [36] na jednoduchých alkalických a zmiešaných alkalických kremičitých sklách, Liua a Angella [23] v AgI rýchlych iónových sklách, Greena

[37] v $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ sklách ukázali, že šírka útlmového píku nie je výrazne závislá od zloženia skiel ani od povahy základných relaxačných procesov.

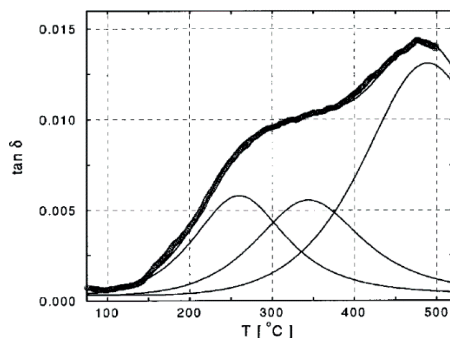
Z analýzy spektra mechanických strát sodíkového kremičitanového skla a zmiešaných alkalicko-alkalicko zemitých skiel [28] vyplynulo rozdelenie na niekoľko typov skiel:

- Sklá ako napr. $\text{Na}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$ a $\text{Na}_2\text{O}-2\text{MgO}-4\text{SiO}_2$ (NMS), v ktorých môžeme pozorovať nízkoteplotný stratový pík. Na obr. 3.9 je znázornené teoretické priblíženie sa experimentálnym údajom superpozíciou jedného nízkoteplotného píku, ktorý môže byť spájaný s rýchlym Na^+ iónovým transportom a ďalším vysokoteplotným pikom súvisiacim s pomalším transportom iónov alkalických zemín. Nárast útlmu pri vyšších teplotách je jasne spojený s prítomnosťou iónov Mg^{2+} . Maximum vysokoteplotného píku nebolo detegované pri frekvencii $\nu = 1$ Hz, avšak je ho možné detegovať pri nižších frekvenciách. Z Arrheniových závislostí z mechanického útlmového a vodivostného spektra boli stanovené aktivačné energie relaxačných procesov (1,44 eV a 0,77 eV).
- Sklá, kde alkalický iónový transportný pík je „potlačený“ a pri vyšších teplotách sú prítomné evidentne dva stratové píky. Stratové spektrum v tomto prípade (napr. sklo $\text{Na}_2\text{O}-2\text{BaO}-4\text{SiO}_2$) môže byť teoreticky interpretované ako superpozícia dokonca troch stratových píkov s rôznymi aktivačnými energiami (obr. 3.10). Hodnota aktivačnej energie nízkoteplotného píku je taká istá, ako bola určená z merania jednosmernej vodivosti ($E_a^{dc} = 1,15$ eV). Tento pík môže byť spájaný s Na^+ iónovým transportom. Pík je však zreteľne menší ako zodpovedajúci Na^+ pík v predchádzajúcom prípade a). Vysokoteplotné straty ($T > 300$ °C) sú zreteľne spájané s prítomnosťou Ba^{2+} v skle. Na ďalšom obr. 3.12 sú zaznamenané Arrheniove závislosti získané z útlmových a vodivostných spektier týchto zmiešaných kationových skiel. Nízkoteplotný útlmový pík je prisudzovaný spojeniu transportu obidvoch alkalických iónov, nazývaný aj „zmiešaný alkalický pík“. V porovnaní s jednoduchými kationovými sklami nie je tu zreteľný súvis medzi nízkoteplotnými aktivačnými energiami získanými z akustických meraní a meraní jednosmernej elektrickej vodivosti. Ako však autori tvrdia, aktivačná energia zmiešaného alkalického píku je zvyčajne vyššia ako energia získaná z jednosmerných meraní. V porovnaní s jednoduchými zmiešanými alkalickými sklami (obr. 3.9, obr. 3.10) stredoteplotný pík zmiešaného skla zloženia $0,5\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{K}_2\text{O}-2\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ s aktivačnou energiou $E_a^a = 1,77$ eV (obr. 3.11) sa javí ako „potláčaný“ intenzívnejším vysokoteplotným pikom ($E_a^a = 2,18$ eV), ktorý je zreteľne spojený s prítomnosťou Ca^{2+} v skle. Otázkou však ostáva, či tieto stredoteplotné píky identifikované na obr. 3.10 a obr. 3.11 nie sú tzv. „vodné píky“ [28].

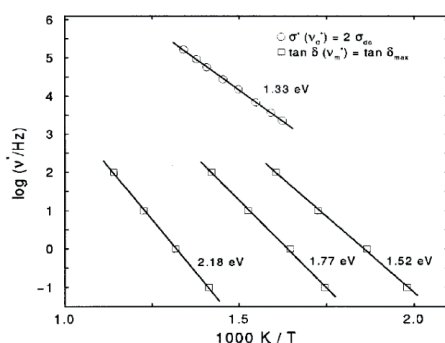


Obr. 3.10 Mechanické útlmové spektrum skla $\text{Na}_2\text{O}-2\text{BaO}-4\text{SiO}_2$ pri frekvencii $\nu = 1$ Hz (krúžky) a fitovanie (plná čiara) [28]

Na obr. 3.11 je útlmové spektrum skla zloženia $0,5\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{K}_2\text{O}-2\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ interpretované superpozíciou troch píkov s aktivačnými energiami $E_a^a = 1,52$ eV, $E_a^a = 1,77$ eV a $E_a^a = 2,18$ eV. Aktivačná energia nízko-teplotného píku je však vyššia, ako bola určená z meraní jednosmernej vodivosti ($E_a^{dc} = 1,33$ eV).



Obr. 3.11 Mechanické útlmové spektrum skla $0,5\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{K}_2\text{O}-2\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ pri frekvencii $\nu = 1$ Hz (krúžky) a fitovanie (plná čiara) [28]

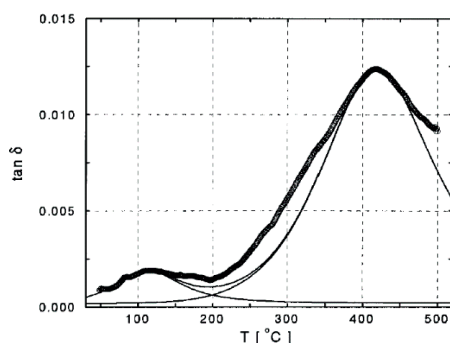


Obr. 3.12 Arrheniove závislosti charakteristických frekvencií ν_m^* a ν_σ^* získaných z mechanického útlmového a vodivostného spektra skla $0,5\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{K}_2\text{O}-2\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ [28]

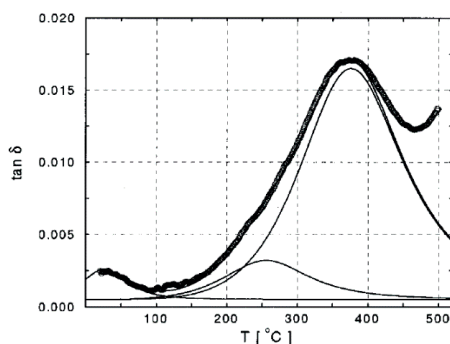
- c) Sklá, pri ktorých je alkalický iónový transportný pík „potlačený“, avšak nie je zrejmé, koľko stratových píkov existuje pri vyšších teplotách. Typickým príkladom je útlmové spektrum skla $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ (obr. 3.13). Na prvý pohľad sa zdá, že spektrum obsahuje dva stratové píky. Avšak toto namerané spektrum sa nepodarilo vhodne interpretovať superpozíciou dvoch píkov. Núka sa variant predpokladajúci existenciu tretieho útlmového píku v oblasti stredných teplôt. Tento predpoklad uplatnený na spektre skiel $1,5\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ vidieť na obr. 3.14, kde vysokoteplotné píky týchto skiel sú teoreticky modelované superpozíciou dvoch píkov. Je však často ťažké rozhodnúť, koľko píkov v útlmovom spektre vlastne existuje.

Frekvenčná závislosť mechanických strát pri iónovom transporte v sklách poukazuje na univerzálne správanie analogické univerzálnemu správaniu pozorovanému vo frekvenčnej oblasti nízko-frekvenčných elektrických strát v sklách [38, 39, 40]. Mechanický útlm a potenciálna energia pohyblivých iónov však vo všeobecnosti súvisia so štruktúrou skla,

na rozdiel od elektrických meraní, kde spojenie medzi elektrickým poľom a mobilnými iónmi závisí od náboja iónov a hoppingovej vzdialenosti. Efekt potlačenia nízko-teplotného píku je väčší pri menších odchýlkach medzi aktivačnými energiami vysoko- a nízko-teplotných píkov. Keď menšie alkalické ióny sú čiastočne nahradené väčšími alkalickými iónmi, efekt „potlačenia“ alkalického píku je zjavnejší a rozdiel medzi aktivačnou energiou alkalického píku a zmiešaného píku je väčší. Napríklad efekt „potlačenia“ je zreteľnejší v Li-Na sklách v porovnaní s Li-K sklami. Existencia rôznych relaxačných procesov zodpovedá za nízko-teplotné a vysokoteplotné stratové píky, respektíve malo by to úzko súvisieť s faktom, že rýchle alkalické ióny sú zapojené v oboch difúzných procesoch. Spojenie viacerých procesov by malo byť zodpovedné za dodatočné relaxačné módy, ktoré boli pozorované ako strednoteplotné straty v spektre s „potlačenými“ nízko-teplotnými píkmami.



Obr. 3.13 Mechanické útlmové spektrum skla $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ pri frekvencii $\nu = 1$ Hz (krúžky) a fitovanie (plná čiara) [28]



Obr. 3.14 Mechanické útlmové spektrum skla $1,5\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ pri frekvencii $\nu = 1$ Hz (krúžky) a modelovanie (plná čiara). Teplotné straty sú fitované pomocou dvoch píkov [28].

Otvorenou otázkou ostáva [25, 39 – 44], ako sa spoja „rýchle“ a „pomalé“ procesy, keď sa zapoja rôzne atomárne druhy. V sklách obsahujúcich alkalické katióny a katióny alkalických zemín je dôležité skúmať, ako ďaleko budú jednomocné a dvojmocné katióny produkované rôznym relatívnym množstvom zložiek skiel reagovať na toto „spojenie“ alebo či budú prisudzované zmenám v štruktúre skla.

3.2.2 Modelovanie relaxačných procesov v sklách

Formálne teórie všetkých relaxačných procesov v sklách sú si podobné. V zriadených systémoch obsahujúcich nízku koncentráciu pohyblivých iónov môže byť akustický útlm opísaný Debyeovským vzťahom charakterizujúcim jednoduché relaxačné procesy, v ktorých sa jednotlivé iónové skoky odohrávajú nezávisle. V týchto prípadoch môžeme útlm akustickej vlny opísať funkciou [30]:

$$\alpha = \Delta \left(\frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad (3.3)$$

kde parameter Δ je relaxačná dĺžka, ktorá determinuje veľkosť útlmového píku. Tento parameter je spojený s deformačným potenciálom B vzťahom

$$\Delta = NB^2 / (4\pi\rho v^3 k_B T), \quad (3.4)$$

pričom N predstavuje množstvo pohyblivých iónov, v je rýchlosť zvukovej vlny a ρ je hustota materiálu. Výraz v okrúhlych zátvorkách opisuje *Debyeov pík*. Akustický útlm poukazuje na maximum, keď relaxačný čas τ je porovnateľný s periódou ($1/\omega$) a súčin $\omega\tau = 1$.

Vzťahom

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T_{max}) \quad (3.5)$$

je daný najpravdepodobnejší relaxačný čas, kde E_a predstavuje aktivačnú energiu preskokov cez bariéru medzi dvoma potenciálovými minimami, $1/\tau_0 \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ je typická relaxačná frekvencia iónového preskoku a T_{max} predstavuje teplotu maxima.

Všetky nami vyšetrované relaxačné píky boli širšie ako Debyeov pík [35]. To môže vyplývať z existencie distribúcie relaxačných časov kvôli náhodným odchýlkam v lokálnom usporiadaní systému, čo je typické pre amorfné materiály. Na základe toho, že relaxačné straty nie sú veľké, môžeme pre akustický útlm v prípade distribúcie $f(\tau)$ relaxačných časov písať [35]

$$\alpha = \frac{\Delta}{2v} \int \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} f(\tau) d\tau. \quad (3.6)$$

Následne môže byť distribúcia relaxačných časov spájaná s distribúciou aktivačnej energie reprezentujúcou bariéry, ktoré musia ióny prekonať pri pohybe do najbližších možných polôh.

Mnohé priblíženia závisia od predpokladu, že migrácia iónov môže byť považovaná za súbor neinteragujúcich Debyeovských procesov. Avšak v tuhých látkach sú koncentrácie mobilných iónov väčšie a vodivostné mechanizmy sú považované za kooperujúce. Relaxačný fenomén pozorovaný v širokej rôznorodosti materiálov poukazuje na mocninový zákon frekvenčnej závislosti. Spojitosť s Debyeovským správaním je vyjadrená vzťahom [31]

$$\alpha \approx \frac{1}{T} \left(\frac{(\omega\tau)^m}{1 + (\omega\tau)^{1+m+n}} \right), \quad (3.7)$$

kde m a n sú mocninové exponenty, ktorých hodnoty sú medzi 0 a 1. Keď $m = 1$ a $n = 0$, predchádzajúca rovnica sa redukuje na rovnicu pre jednoduchý Debyeovský proces (3.3).

Na modelovanie mechanických strát sa v poslednom čase najčastejšie používajú dve funkcie [28]. Prvou je Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) funkcia

$$\Phi(t, T) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (3.8)$$

kde $0 < \beta \leq 1$. Akustický útlm je potom daný nasledujúcou rovnicou

$$\alpha(\omega, T) \propto \int_0^\infty \left(- \frac{d\Phi(t)}{dt} \right) \sin(\omega t) dt. \quad (3.9)$$

Druhou je Double Power Law (DPL) funkcia udávajúca priamo závislosť útlmu

$$\alpha(\omega, T) \propto \frac{1}{(\omega\tau)^{-n} + (\omega\tau)^m}, \quad (3.10)$$

kde m a n sú mocninové exponenty, ktorých hodnoty sú medzi 0 a 1. Využitím predchádzajúcich funkcií môžeme modelovať útlmové spektrum iónovo vodivých skiel.

Analýzou mechanických strát v iónových sklách bol pre tieto materiály nájdený Arrheniov typ závislosti medzi teplotným píkum a použitou frekvenciou f v tvare:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T_{pik}}\right), \quad (3.11)$$

kde predexponenciálny faktor f_0 mal hodnotu $\sim 10^{14}$ Hz ($10^{13.5}$ Hz $< v_0 < 10^{14.5}$ Hz). Pri meraniach akustického útlmu vykonaných pri rôznych frekvenciách rozloženie relaxačných píkum na teplotnej stupnici T_{pik} korešponduje s rozložením energií E_a .

Akustický útlm α je niekedy vyjadrovaný cez vnútorné trenie (internal friction) Q vzťahom:

$$Q^{-1} = \frac{\alpha\lambda}{\pi} = \frac{\alpha v}{f\pi}, \quad (3.12)$$

kde v je rýchlosť akustickej vlny a f je frekvencia.

3.2.3 Frekvenčná analýza elektrickej vodivosti

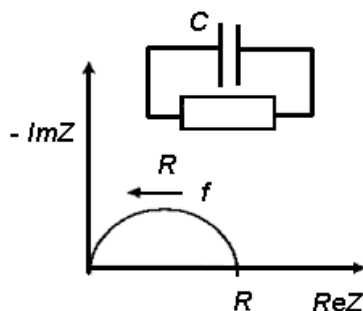
Metóda frekvenčnej analýzy elektrickej vodivosti vychádza z predstavy, že meraný systém môže byť reprezentovaný obvodom zloženým z odporov a kapacít – tzv. ekvivalentným obvodom (obr. 3.15). Na analýzu jednotlivých prvkov obvodu je vhodné získané hodnoty impedancií zakresliť do komplexnej roviny, pričom imaginárnu zložku predstavuje kapacitná zložka impedancie a reálnu predstavuje odporová zložka impedancie. Meracím zariadením FLUKE PM 6306 RCL boli merané parametre vzoriek, pričom ekvivalentný obvod bol reprezentovaný paralelným zapojením odporu R a kapacity C . V komplexnej rovine by impedančná závislosť tohto zapojenia mala tvar polkružnice, ktorej nízkofrekvenčná časť by pretínala reálnu os v mieste R (obr. 3.15). Impedancia takéhoto obvodu je daná vzťahom:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C. \quad (3.13)$$

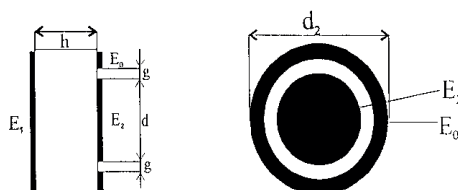
Avšak namerané hodnoty impedancií Z boli prepočítané na hodnoty impedancií príslušných vzoriek s jednotkovým objemom $|Z^x|$ podľa vzťahu:

$$|Z^x| = \pi \frac{(d+g)^2}{4h} |Z|, \quad (3.14)$$

kde d je priemer elektródy, g je šírka medzikružia a h je hrúbka vzorky (obr. 3.16). Z je impedancia meraná medzi meracou a napäťovou elektródou. Hodnoty merných impedancií $|Z^x|$ a uhlov φ v polárnych súradniciach je možné prepočítať do pravouhlých súradníc, prepočtom by sa získali hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie, ktoré by po vynesení do komplexnej roviny bodov vytvorili impedančné spektrum charakteristické pre dané materiály. Hodnoty odporov je možné určiť ako priesečníky impedančných kriviek prislúchajúcich daným teplotám s reálnou osou. Prevrátené hodnoty týchto údajov potom predstavujú merné elektrické vodivosti pri danej teplote.



Obr. 3.15 Ekvivalentný obvod, ktorým je reprezentovaný meraný systém

Obr. 3.16 Usporiadanie elektród na vzorke skla pri meraní trojbodovou metódou. E_0 je ochranná, E_1 napäťová, E_2 meracia elektróda.

Vzhľadom na to, že impedančný analyzátor FLUKE PM 6306 priamo zaznamenával pri každej teplote (približne od 150 K do 360 K; niekedy až 430 K s rýchlosťou ohrevu $\sim 1 \text{ K}/120 \text{ s}$) a pri frekvenciách (0, 50, 100, 200, 500, 1000, ..., 1 000 000 Hz) hodnoty R , L , C vzorky reprezentovanej ekvivalentným obvodom a namerané údaje boli zapisované do súboru v počítači, bolo možné po skončení merania zo súboru dát a znalostí parametrov vzorky pomocou impedančnej analýzy určiť objemovú jednosmernú a striedavú elektrickú vodivosť, permitivitu a ďalšie elektrické parametre sklenených vzoriek a následne z týchto hodnôt vytvárať a analyzovať vodivostné spektrá pre skúmané vzorky. Z vypočítaných hodnôt jednosmernej elektrickej vodivosti boli vynášané semilogaritmické závislosti ako funkcia $1/T$. Tieto teplotné závislosti vykazovali v určitých teplotných intervaloch lineárny priebeh, pričom hodnoty jednosmernej elektrickej vodivosti σ_{dc} spĺňali Arrheniovu závislosť.

Z grafov metódou lineárnej regresie sa pre jednotlivé lineárne úseky určovali hodnoty aktivačnej energie E_a^{dc} pre predpokladané relaxačné procesy. Vzhľadom na súvislosť medzi komplexnou permitivitou ε^* a reálnou zložkou komplexnej vodivosti σ

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\sigma/(\omega\varepsilon_0), \quad (3.15)$$

z čoho pre vodivosť vyplýva

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'', \quad (3.16)$$

možno hodnoty exponentov v známom Jonscherovom zákone určovať aj z frekvenčných závislostí reálnej a imaginárnej zložky komplexnej permitivity. Vychádzajúc z predchádzajúceho vzťahu možno pre imaginárnu zložku komplexnej permitivity písať:

$$\varepsilon'' = \sigma \omega^{-1} / \varepsilon_0 \cong K \omega^{s-1}. \quad (3.17)$$

Využitím dielektrickej relaxačnej spektroskopie a určením stratového faktora (5.35) boli z Arrheniovej závislosti medzi frekvenciou a teplotou maxima $\tan \delta$ taktiež určované hodnoty aktivačných energií jednotlivých procesov súvisiacich s dielektrickými vlastnosťami.

Taktiež z teplotného spektra frekvenčných závislosti $\operatorname{tg} \delta$, z ktorých na základe vzťahu zodpovedajúceho maximu frekvenčnej závislosti ($\omega\tau = 1$) možno určovať relaxačné časy z ktorých na základe Arrheniovhov vzťahu medzi relaxačným časom τ a teplotou maxima $T_{\max}$

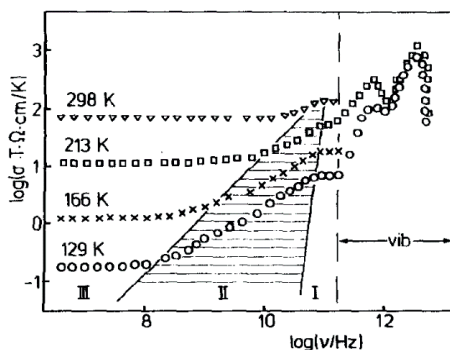
$$\tau = \tau_0 \exp\{E_a^{\operatorname{tg}\delta} / k_B T_{\max}\} \quad (3.18)$$

je možné určovať hodnoty aktivačnej energie $E_a^{\operatorname{tg}\delta}$.

Porovnaním jednotlivých aktivačných energií transportných a relaxačných procesov získaných rôznymi technikami možno usudzovať, či existuje súvis medzi procesmi, ktoré ovplyvňujú tak elektrické (dielektrické), ako aj akustické straty v študovaných materiáloch.

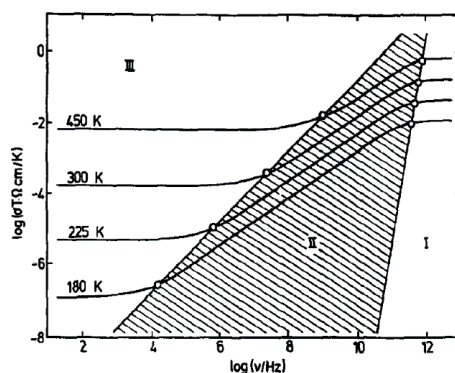
3.2.4 Transportné vlastnosti iónovo vodivých skiel pozorované metódami spektroskopie elektrickej vodivosti

Vo vodičoch s rýchlym transportom iónov dynamika hoppingového pohybu mobilných iónov určuje ostrosť ich vodivostného spektra. Preto sa analýza komplexného vodivostného spektra mnohým autorom javila ako užitočná na získanie detailov vzájomných vzťahov transportného a relaxačného hoppingového správania iónov. Vodivostné spektrum kryštalických, polykryštalických a amorfných látok je približne rovnaké.



Obr. 3.17 Vodivostné spektrum kryštálu RbAg_4I_5 pri rôznych teplotách [45]

Na obr. 3.17 možno pozorovať komplexné vodivostné spektrum kryštálu RbAg_4I_5 pri štyroch rôznych teplotách. Evidentné maximum vodivosti nad 200 GHz je zapríčinené vibračným pohybom iónov. Na druhej strane vodivosť pozorovaná pri nižších frekvenciách, v režimoch I, II, III, je zapríčinená hoppingovým pohybom mobilných strieborných iónov. Za povšimnutie stojí, že II označuje disperzný režim, zatiaľ čo v režimoch I a III je vysokofrekvenčné, resp. nízko-frekvenčné plató. Vodivostné spektrum typických iónovo vodivých pevných látok možno schematicky znázorniť na obr. 3.18. Zaujímavosťou je, že vodivostné spektrum iónových skiel sa čiastočne odlišuje od charakteristického správania iónových kryštálov (obr. 3.18) [45], čo možno vysvetliť zjednoteným polohovým relaxačným modelom [21].



Obr. 3.18 Typické vodivostné spektrum získané z preskokového relaxačného modelu [45]

Štúdium univerzálnosti striedavej vodivosti všeobecne v neusporiadaných tuhých látkach viedlo k týmto hlavným záverom [46]:

- a) pri vysokých frekvenciách reálna časť vodivosti $\sigma'(\omega)$ sleduje mocninový zákon
- $$\sigma'(\omega) \propto \omega^n, \quad (3.19)$$

smerom k nízkym frekvenciám dochádza k postupnému prechodu k frekvenčne nezávislej vodivosti,

- b) odchýlky od tohto mocninového zákona korešpondujú s exponentom n nachádzajúcim sa v rozmedzí hodnôt 0,6 až 1,0, pričom tento exponent mierne narastá s frekvenciou,
c) pri stálej frekvencii exponent n narastá s klesajúcou teplotou a pre teplotu blížiacu sa k absolútnej nule sa exponent blíži k 1,0,
d) jednosmerná vodivosť a frekvencia dielektrického stratového píku sú Arrheniovsky teplotne závislé od tej istej aktivačnej energie.

Správanie striedavej vodivosti v iónovo vodivých kryštáloch, sklách a polyméroch možno teda opísať tzv. „univerzálnym zákonom“ alebo „univerzálnou dynamickou odozvou“, ktorá je zložená z frekvenčne nezávislej a silno frekvenčne závislej časti [38]:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s, \quad (3.20)$$

kde

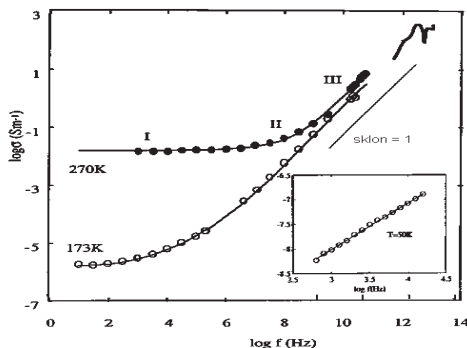
$$\sigma(0) = \sigma_0 \exp(-E_a^{dc}/k_B T), \quad (3.21)$$

a exponent $0 < s \leq 1$. Parameter $s = 1$ bol pozorovaný pri relatívne nízkych teplotách, čo poukazuje na limitujúce správanie ako na univerzálny fenomén.

Merania pri teplotách vyšších ako 100 K napríklad v sklách zloženia 0,5Ag₂S-0,5GeS₂ (obr. 3.20) [48] naznačujú, že výsledky získané v úzkej teplotnej a frekvenčnej oblasti tohto skla môžu byť aproximované použitím nasledujúcej rovnice

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^{s_1} + B\omega^{s_2}, \quad (3.22)$$

kde s_1 a s_2 predstavujú hodnoty exponentov. Jednoduchým modelovaním možno odhadnúť hodnoty parametrov A , B , s_1 a s_2 (obr. 3.21). Hodnota jednosmernej vodivosti $\sigma(0)$ bola odhadnutá z plata nízkofrekvenčnej časti krivky [48]. Kým hodnota parametra s_1 (~0,53) zostávala v celom teplotnom rozsahu konštantná, parameter s_2 sa rozptyľoval okolo hodnoty 1,15. Parametre A a B sa ukázali teplotne aktivované s aktivačnými energiami $E_{a1}^{ac} = 0,13$ eV a $E_{a2}^{ac} = 0,05$ eV (obr. 3.20).

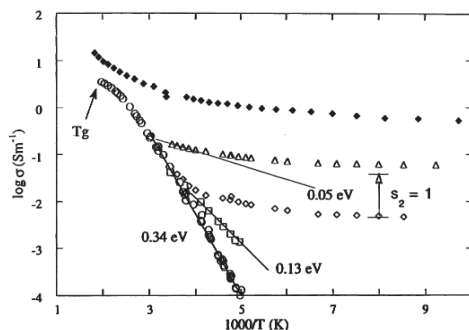


Obr. 3.19 Frekvenčná závislosť vodivosti pre sklá zloženia $0,5\text{Ag}_2\text{S}-0,5\text{GeS}_2$ pri teplotách 50, 173, a 270 K. Plná čiara predstavuje modelovanie [47].

Vzhľadom na tieto skutočnosti bolo možné vzťah (3.22) prepísať do tvaru:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a^{dc}}{k_B T}\right) + A_0 \exp\left(-\frac{E_{a1}^{ac}}{k_B T}\right) \omega^{s_1} + B_0 \exp\left(-\frac{E_{a2}^{ac}}{k_B T}\right) \omega^{s_2}. \quad (3.23)$$

Najlepšia zhoda s experimentom bola dosiahnutá metódou najmenších štvorcov, keď $E_{a1}^{ac} \sim 0,13 \text{ eV}$, ale hodnota $E_{a2}^{ac} < 0,001 \text{ eV}$, čo poukazovalo na to, že tretí člen predchádzajúcej rovnice nebol vhodný pre tento prípad.

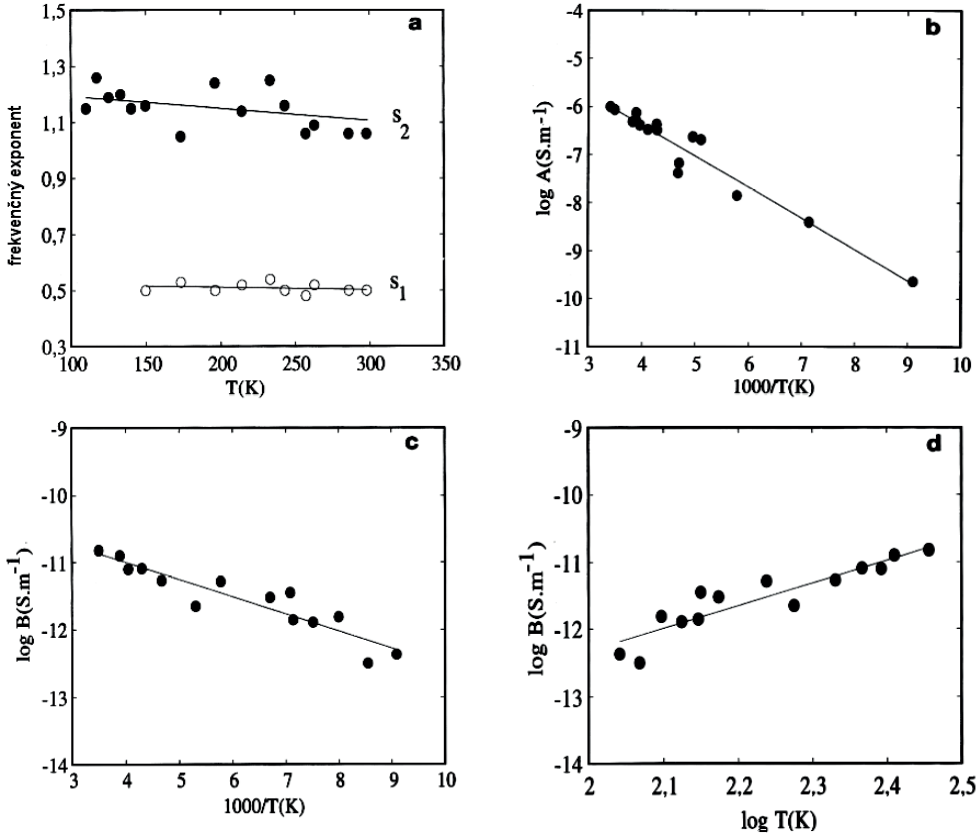


Obr. 3.20 Teplotná závislosť vodivosti pre sklo $0,5\text{Ag}_2\text{S}-0,5\text{GeS}_2$ (○ d. c. vodivosť, □ 10 MHz, ◇ 100 MHz, △ 1 GHz, ♦ 26,5 GHz) [47]

Nový pokus o priblíženie sa experimentálnym hodnotám bol urobený za predpokladu, že tretia oblasť môže byť opísaná použitím *atomárneho dvojbariérového potenciálového modelu (ADWP – atomic double well potential model)* [48]. V tomto prípade sa predchádzajúca rovnica upraví na tvar:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a^{dc}}{k_B T}\right) + A_0 \exp\left(-\frac{E_a^{ac}}{k_B T}\right) \omega^{s_1} + B_0' T^\gamma \omega^\alpha, \quad (3.24)$$

kde γ a α sú konštanty.



Obr. 3.21 Teplotná závislosť parametrov s_1 , s_2 (a), A (b), B (c, d) určená z aproximácie závislosti $\log \sigma$ od $\log f$ [47]

Aj v ďalších prácach sa uskutočňovali merania buď v nízкотеплотnej alebo vysokofrekvenčnej oblasti na štúdium mechanizmov v sklách a určenie hodnôt exponentov. Pri nízкотеплотných meraniach ($T < 150$ K) sa ukázalo, že namerané údaje môžu byť vysvetlené pomocou *ADWP* modelu, pričom frekvencný exponent bol v tomto prípade blízky hodnotám 1 – 1,15 [49]. Taktiež sa skúmala vodivosť vo vysokofrekvenčnom intervale (GHz) pri izbovej teplote na lítiovo vodivých oxidových sklách [50], pričom hodnota príslušného frekvencného exponentu bola približne rovná 1. Porovnanie experimentálnych údajov s predpokladom vybraných modelov je na ilustráciu zosumarizované v tabuľke 3-1; pre všetky skúmané sklá v oblastiach, kde bola aplikovaná univerzálna dynamická odozva, boli hodnoty parametra s_1 v rozsahu 0,5 – 0,6 a aktivačné energie E_{a1}^{ac} v súvislosti s E_a^{dc} dané vzťahom

$$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}. \quad (3.25)$$

Ngaiov *väzobný model (CM)* [51], Funkeho *preskokový relaxačný model (JRM)* [25], Dietrichov-Bundeho *model mriežkového plynu (LGM)* [53] a Elliottov *difúzne riadený relaxačný model (DCRM)* [52] boli navrhnuté na analýzu všeobecných vlastností skiel. Zatiaľ čo štyri modely predpokladajú nelineárny frekvencný exponent, DCRM uvažuje o konštantnej hodnote parametra s_1 blízkej hodnote 0,5. Viacero modelov striedavých vodivostí pre amorfné

vodiče radšej predpovedá frekvenčný exponent ≤ 1 [53, 55, 56]. *Zjednotený relaxačný model (USRM)* [21] založený na coulombovskej a sieťovej relaxácii môže vysvetliť dva rozptýlené komponenty vo frekvenčnej závislosti vodivosti: jeden s kvázi lineárnym frekvenčným exponentom, druhý so „superlineárnym“ frekvenčným exponentom, pričom oba sú termálne aktivované.

Ďalšie priblíženie založené na existencii lokalizovaných relaxačných procesov ako *ADWP* model môže objasniť lineárnu frekvenčnú závislosť vodivosti. V tomto prípade vodivosti v treťom režime predpokladá objavenie mocnínovej závislosti s teplotou. Toto priblíženie je zaujímavé v tom, že môže vysvetliť rozdielne správanie málo vodivých a supervodivých skiel.

Frekvenčné závislosti iónovej vodivosti skiel s vysokým obsahom alkalických zložiek ($x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$) taktiež poukázali na *univerzálnu dynamickú odozvu (UDR)* [38], s hodnotou exponentu $s_1 \approx 0,5-0,6$. Avšak pri nízkych frekvenciách a vysokých teplotách bola pozorovaná súčtová odchýlka vodivosti od jednosmerného plata [34]. Táto odchýlka, ktorá je zreteľnejšia pri vysokej kapacite v tom istom frekvenčnom rozsahu, je niekedy pripisovaná polarizácii elektród [34].

Tabuľka 3-1. Porovnanie experimentálnych výsledkov s predpokladom niekoľkých modelov [47]

Experimentálne údaje	$s_1 \approx 0,5 - 0,6$	$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}$	(oblasť III) $s_2 > 1$ ($\omega^\alpha T^\gamma$)	
Väzobný model (CM)	$0 < s_1 \leq 1$	$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}$	-	[51]
Preskokový relaxačný model (JRM)	$0 < s_1 \leq 1$	$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}$	-	[25]
Difúzne riadený relaxačný model (DCRM)	$s_1 = 0,5$	$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}$	-	[52]
Model mriežkového plynu (LGM)	$0 < s_1 \leq 1$	$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}$	$s_2 > 1$	[53]
Zjednotený relaxačný model (USRM)	$0 < s_1 \leq 1$	$E_{a1}^{ac} = (1 - s_1)E_a^{dc}$	$s_2 > 1$ $\exp(-E_{a2}^{ac}/k_B T)$	[21]
Atomárny dvojbariérový potenciálový model (ADWP)	-	-	$\omega^\alpha T^\gamma$ $\alpha \geq 1$	[48]

Ako vidieť z porovnávaní prechádzajúcich vzoriek skiel, existujú tu isté špecifiká v závislosti od chemického zloženia materiálov, od ktorého sa odvíjajú jeho fyzikálne vlastnosti, špecifické správanie pri zmene teploty a frekvencie. V dôsledku toho sú pre opis správania rôznych typov skiel vhodné rôzne modely. Snahou je vytvoriť čo najuniverzálnejší model. V ďalšom sa naša pozornosť sústredila na štúdium halogenidových skiel obsahujúcich Cu^+ ióny a skiel s Li^+ iónmi.

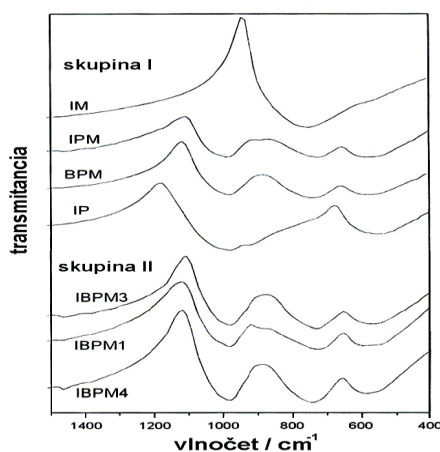
3.3 ŠTRUKTÚRNE A TRANSPORTNÉ VLASTNOSTI IÓNOVO VODIVÝCH SKIEL TYPU $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{MoO}_3)$

Štúdiom sklenených systémov obsahujúcich rôzne vodivé katióny (Ag^+ , Li^+ a Na^+), ako už bolo spomínané, sa zistilo, že najvyššiu vodivosť dosahovali sklá obsahujúce vodivé katióny Ag^+ [57]. Vzhľadom na to, že aj ióny Cu^+ majú podobnú elektrónovú konfiguráciu ako ióny Ag^+ a zároveň menší iónový polomer ako Ag^+ ióny, nehovoriac o vysokej cene striebra, dalo sa očakávať, že sklené systémy s Cu^+ iónmi sa stanú, čo sa týka vodivosti, ekvivalentnými doteraz pripraveným Ag^+ iónovým vodičom. Vynoril sa však problémom, ktorý predstavuje ľahká oxidácia jednomocných meďných iónov Cu^+ na dvojmocné Cu^{2+} a taktiež disproportionácia na Cu^0 a Cu^{2+} v procese prípravy skiel [13]. Je však známe, že dostatočne vysoký obsah kyslých oxidov v tavenine, ako napr. P_2O_5 , dokáže ióny medi stabilizovať. Tento fakt naznačil vhodnosť použitia P_2O_5 pri príprave Cu^+ iónovo vodivých skiel. Fosforečné sklá obsahujúce Cu^+ ióny sú vo všeobecnosti dobrými vodičmi dosahujúcimi vysoké hodnoty vodivosti už pri izbových teplotách, pričom najvyššie hodnoty vodivosti boli dosiahnuté v systémoch s vysokým obsahom halogenidov meďných CuI a CuBr [58]. Bolo tiež zistené, že ióny Cu^+ , ktoré sa do skla dostanú vo forme halogenidov, prispievajú k celkovej vodivosti neporovnateľne väčšou mierou ako ióny medi obsiahnuté v Cu_2O . Z toho vyplýva, že obsah halogenidov v skle je veľmi dôležitým faktorom vplývajúcim na vodivosť. Podstatné však nie je len množstvo dopujúcej látky, ale aj jej druh. Pri sledovaní systému fosforečnanových skiel zloženia $\text{CuX} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) [59] sa zistilo, že zatiaľ čo hodnoty vodivosti skiel obsahujúcich CuI a CuBr sú približne rovnaké, vodivosti skiel, kde sa ako dopujúca soľ použil CuCl , boli asi o jeden rád nižšie. Ďalej bolo zistené [60], že hodnoty vodivosti Ag^+ a Cu^+ vodivých skiel so zodpovedajúcim zložením obsahujúcim jodidy sú porovnateľné. Hodnoty vodivosti skiel obsahujúcich CuBr alebo CuCl boli o jeden rád vyššie ako hodnoty v systémoch skiel s Ag^+ iónmi so zodpovedajúcim zložením. Boli taktiež pripravené a skúmané aj dvojzložkové systémy obsahujúce len sklotvorný oxid a modifikátor. Ako sa ukázalo, vodivosť takýchto systémov bola nízka. Napríklad v skle zloženia v mol % 50 $\text{Cu}_2\text{O} - 50 \text{P}_2\text{O}_5$ bola nameraná hodnota vodivosti $\sigma_{298\text{K}}$ len 10^{-6} S.m^{-1} . Táto hodnota sa však výrazne zvýši, keď sa pri príprave použije vhodná zmes dvoch sklotvorných oxidov. Pri skle s rovnakým obsahom Cu_2O zloženia v mol % 50 $\text{Cu}_2\text{O} - 6,3 \text{P}_2\text{O}_5 - 43,7 \text{MoO}_3$ už bola nameraná vodivosť $\sigma(298\text{K})$ až $7,2 \cdot 10^{-1} \text{ S/m}$ [61].

Ako sa ukázalo, na vodivosť skiel okrem ich zloženia vplývajú aj iné skutočnosti. Jednou z nich je mólový pomer $n = n(\text{modifikátor}) / n(\text{sklotvorný oxid})$. Ak je napríklad vo fosforečných iónovo vodivých sklách tento pomer rovný trom, sklá budú obsahovať hlavne izolované tetraedrické ortofosforečnanové anióny PO_4^{3-} . Ak pomer bude rovný dvom, hlavnou zložkou budú kondenzované difosforečnanové anióny $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$. Pri ďalšom znižovaní obsahu modifikátora sa pozorovala tvorba rôzneho stupňa kondenzovaných jednotiek, a to až po tvorbu polymérnych metafosforečnanových reťazcov zložených z PO_3^- aniónov (ak $n = 1$).

Keďže ióny PO_4^{3-} majú vyšší záporný náboj na nemostíkovo viazaných kyslíkoch ako ióny $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, bude aj elektrostatická interakcia medzi nimi a nosičmi náboja Cu^+ väčšia ako v prípade $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ iónov. To však spôsobí obmedzenie pohyblivosti Cu^+ iónov, a tým aj zníženie hodnôt vodivosti. Tieto skutočnosti vedú k záveru, že aj pri konštantnom obsahu dopujúcej látky v skle postupným pridávaním modifikátora, a tak narúšaním základného polymérneho aniónového skeletu dochádza k zvyšovaniu čiastkového záporného náboja lokalizovaného na nemostíkovo viazaných kyslíkoch a následne k znižovaniu vodivosti [62]. Ako príklad možno uviesť výsledky práce [14], v ktorej boli porovnávané elektrické vlastnosti metafosforečnanových a ortofosforečnanových Cu^+ vodivých sklenených systémov. Na porovnanie, metafosforečné sklo zloženia v mol % 40 $\text{CuI} - 30 \text{Cu}_2\text{O} - 30 \text{P}_2\text{O}_5$ (mólový

pomer $n = 1$) malo vodivosť pri izbových teplotách rádovo 10^{-1} S.m^{-1} , v prípade ortofosforečnanového skla zloženia v mol % 40 CuI – 45 Cu₂O – 15 P₂O₅ (mólový pomer $n = 3$) s rovnakým obsahom dopujúcej látky, ale s nižším obsahom sklotvorného oxidu bola vodivosť pri izbových teplotách rádovo 10^{-2} S.m^{-1} [14]. Nižšia vodivosť ortofosforečnanových skiel v porovnaní s metafosforečnanovými sklami je zapríčinená silnejšou elektrostatickou interakciou medzi pohyblivými Cu⁺ iónmi a trojmocnými ortofosforečnanovými aniónmi PO₄³⁻ v dôsledku väčšej elektrostatickej väzbovej energie. Avšak nižší molárny objem ortofosforečnanových skiel v porovnaní s molárnym objemom metafosforečnanových skiel korešponduje s hustejšou štruktúrou ortofosforečnanových skiel, ktorá je spojená s vyššou elastickou napätou energiou ortofosforečnanových skiel [14].



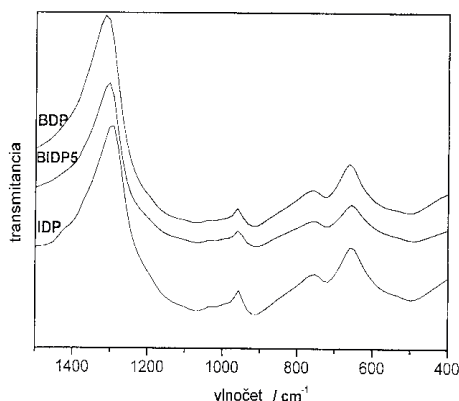
Obr. 3.22 Infračervené spektrá vybraných vzoriek skiel sady I a II [64]

Prívetký obsah halogenidov med'ných, ako i druh použitého halogenidu však nepriaznivo vplyva na schopnosť tvoriť sklo [63]. Je známe, že vodivosť alkalických silikátových skiel exponenciálne rastie s obsahom alkalického oxidu v skle. Avšak pri skúmanom jave zmiešaných katiónov, keď sa použijú dva druhy alkalických iónov, sa hodnoty vodivosti javia negatívnymi odchýlkami od pravidla aditivity. Príčina tohto poklesu pohyblivosti katiónov v katiónovo zmiešaných sklách a aniónov v aniónovo zmiešaných sklách [21] je v dôsledku ich vzájomných interakcií. Naopak, pohyblivosť aniónov v katiónovo zmiešaných sklách a katiónov v aniónovo zmiešaných sklách je vyššia. Keďže na konečnú vodivosť skiel vplyva hlavne pohyblivosť katiónov, dá sa teda očakávať, že jej hodnoty sa zvýšia práve v sklách obsahujúcich dva typy aniónov. Predpokladá sa tiež tvorba nových vhodných polôh pre katióny pri začleňovaní nových štruktúrnych jednotiek do sklenej siete pri pridávaní novej sklotvornej zložky. Pozitívne odchýlky vodivosti možno teda pozorovať v prípade použitia dvoch rôznych sklotvorných oxidov, ako i v prípade použitia rôznych halogenidových aniónov. Pri skúmaní systému CuI – CuBr – Cu₂O – MoO₃ [61] bola zaznamenaná pozitívna odchýlka vodivosti, ktorá dosiahla svoje maximum pri mólovom pomere CuBr/(CuBr + CuI) = 0,15. Pri skúmaní metafosforečnanového systému CuI – CuCl – Cu₂O – CuPO₃ [14, 59] sa postupnou kombináciou pomeru CuI/CuCl dosiahlo zvýšenie vodivosti, ktorá mala maximum pri mólovom pomere CuCl/(CuCl + CuI) = 0,75.

Na identifikáciu základných fosforečnanových štruktúrnych jednotiek v pripravených sklách bola použitá infračervená spektroskopia [61, 64]. Na obr. 3.22 je znázornené infračervené spektrum vybraných vzoriek zo sady I a II charakterizovanej v tabuľke 3-2.

V záznamoch vzoriek skupiny I s označením IM bol pozorovaný len jeden značne široký a intenzívny pás s minimom okolo 750 cm^{-1} a s nevýrazným ramenom približne pri 900 cm^{-1} . Poloha a intenzita uvedeného pásu, ako aj jeho ramena bola jednoznačne priradená k vibráciám $\nu_3(\text{MoO}_4)$ a $\nu_1(\text{MoO}_4)$ monomérmne tetraedrického aniónu MoO_4^{2-} . Pri vzorke IP boli pozorované dva široké a značne intenzívne pásy s minimami okolo 980 cm^{-1} a 540 cm^{-1} , ktoré možno jednoznačne priradiť k vibráciám $\nu_3(\text{PO}_4)$ a $\nu_4(\text{PO}_4)$ monomérmnych tetraedrických aniónov PO_4^{3-} . Pri ďalších vzorkách skupiny I s označením IPM a BPM boli taktiež pozorované energeticky najvyšší prvý pás s minimom okolo 980 cm^{-1} a energeticky najnižší tretí pás s minimom pozorovaným okolo 580 cm^{-1} , ktoré možno priradiť vibráciám $\nu_3(\text{PO}_4)$ a $\nu_4(\text{PO}_4)$ monomérmnych tetraedrických aniónov PO_4^{3-} , pričom stredný pás s minimom pozorovaným okolo 730 cm^{-1} možno rovnako ako pri vzorke len z molybdénového skla (označenie IM) priradiť k vibrácii $\nu_3(\text{MoO}_4)$. Sklá s označením IPM a BPM obsahujú teda ako dominantné zložky monomérmne tetraedrické anióny PO_4^{3-} a MoO_4^{2-} . Ako vyplýva z porovnania spektier skiel zo skupiny II (s označením IBPM3, IBPM1 a IBPM4) so spektrami skiel zo skupiny I (s označením IPM a BPM), skúmané sklá skupiny I a II obsahujú ako dominantné štruktúrne zložky len tetraedrické anióny PO_4^{3-} a MoO_4^{2-} . Určité zmeny v závislosti od mólového pomeru dopujúcich soli CuI/CuX boli pozorované len v celkovom charaktere a polohe minima druhého a tretieho pásu (okolo 740 cm^{-1} a okolo 570 cm^{-1}). Samostatné dopujúce soli CuI a CuBr v študovanej oblasti neprejavili žiadne absorpčné pásy, a teda pravdepodobne výraznejšie neovplyvňujú zloženie a štruktúru základného oxidového skeletu skiel, a teda nie sú ani včleňované do tohto skeletu [64]. Na obr. 3.23 je znázornené infračervené spektrum vybraných vzoriek zo sady III charakterizovanej v tabuľke 3-3. V záznamoch všetkých skúmaných vzoriek sady III boli v oblasti 1500 cm^{-1} až 400 cm^{-1} pozorované štyri rôzne široké a intenzívne pásy s minimami okolo 1070 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 740 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Relatívne úzke symetrické pásy 910 cm^{-1} a 740 cm^{-1} možno jednoznačne priradiť vibráciám $\nu_{as}(\text{POP})$ a $\nu_s(\text{POP})$, ktoré sú charakteristické pre všetky kondenzované tvary fosforečnanových aniónov. V oblasti s minimom okolo 500 cm^{-1} priradenej pre deformačné vibrácie skupín PO_x rôzneho zloženia (napr. pre vibrácie $\delta(\text{PO}_2)$, $\delta(\text{PO}_3)$ ale aj pre deformačnú vibráciu s označením $\nu_4(\text{PO}_4)$), sa nachádza značne široký a nesymetrický pás. Z polohy a tvaru tohto pásu však nemožno jednoznačne usudzovať na štruktúru a zloženie fosforečnanových aniónov v tejto sústave skiel.

Energiou najvyšší pás s minimom okolo 1070 cm^{-1} je značne široký a zložený z pásov pravdepodobne prislúchajúcich k vibráciám rôzneho typu, prípadne zloženia fosforečnanových aniónov. Táto oblasť je typická ako pre symetrické a asymetrické vibrácie koncových skupín PO_3 ($\nu_{as}(\text{PO}_3)$ a $\nu_s(\text{PO}_3)$) pre rôznym spôsobom kondenzované fosforečnanové anióny, tak aj pre symetrické vibrácie skupín PO_2 (vibrácia $\nu_s(\text{PO}_2)$) v makroaniónoch. Rameno až samostatný pás okolo 980 cm^{-1} umožňuje predpokladať prítomnosť monomérmnych skupín PO_4^{3-} (vibrácia $\nu_3(\text{PO}_4)$). Nepozorovanie samostatného pásu alebo výraznejšieho ramena v oblasti nad 1200 cm^{-1} (možná vibrácia $\nu_{as}(\text{PO}_2)$) súčasne však vylučuje prítomnosť vyššie kondenzovaných fosforečnanových aniónov, ako sú trifosforečnany a iné [61].



Obr. 3.23 Infračervené spektrá vybraných vzoriek skiel s označením BDP, BIDP5 a IDP sady III [61]

Z vyššie uvedenej analýzy infračervených spektier možno usúdiť, že príslušné sklá sady III obsahujú ako výrazne dominantné zložky len difosforečnanové anióny $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, pričom prítomnosť výrazne minoritných zložiek aniónov PO_4^{3-} a $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ nemožno úplne vylúčiť. Na rozdiel od III. sady sklá I. a II. sady, ako výrazne dominujúce zložky obsahovali tetraedrické anióny PO_4^{3-} a MoO_4^{2-} . Samotné dopujúce soli CuI a CuBr nepreukázali žiadne absorpčné pásy.

Tabuľka 3-2 Chemické zloženie (v mol. %), koncentrácie iónov ($[\text{Cu}^+]$ a $[\text{NBO}]$) a mólový objem (V_m) vzoriek sady I a II [64] $[\text{NBO}]$ – koncentrácia NBO (počet nemostíkovo viazaných atómov kyslíka), vypočítaná z mólového objemu a zloženia skla, ze/X – hodnota priemerného záporného náboja na NBO v skupine PO_4^{3-} a/alebo MoO_4^{2-} , V_m – mólový objem, [61]

Sklo	CuI/ mol %	CuBr/ mol %	Cu_3PO_4 mol %	Cu_2MoO_4 mol %	ze/X	$[\text{Cu}^+]_{\text{CuX}}$ $/10^{27} \text{ m}^{-3}$	$[\text{Cu}^+]_{\text{Cu}_2\text{O}}$ $/10^{27} \text{ m}^{-3}$	$\Sigma[\text{Cu}^+]$ / 10^{27} m^{-3}	$[\text{NBO}]$ / 10^{27} m^{-3}	$V_m/10^{-3}$ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
IP	40	0	60	0	0,750	4,8052	21,6235	26,4288	28,8314	50,1287
IPM	40	0	30	30	0,625	4,9362	18,5106	23,4468	29,6170	48,7989
BPM	0	40	30	30	0,625	5,1572	19,3394	24,4966	30,9430	46,7078
IM	40	0	0	60	0,500	5,1020	15,3060	20,4080	30,6120	47,2128
IBPM2	35	5	30	30	0,625	4,9555	18,5833	23,5388	29,7333	48,6081
IBPM3	30	10	30	30	0,625	4,9841	18,6904	23,6745	29,9047	48,3296
IBPM5	25	15	30	30	0,625	5,0052	18,7696	23,7748	30,0314	48,1257
IBPM1	20	20	30	30	0,625	5,0473	18,9272	23,9745	30,2835	47,7249
IBPM4	10	30	30	30	0,625	5,1013	19,1299	24,2312	30,6079	47,2192

Tabuľka 3-3 Chemické zloženie (v mol %), koncentrácie iónov $[Cu^+]$ pochádzajúcich z CuX , Cu_2O alebo oboch, koncentrácia nemostikovo viazaných atómov kyslíka $[NBO]$, mólový objem (V_m) vzoriek sady III, ze^-/X – hodnota priemerného záporného náboja na NBO v skupinách $P_2O_7^{4-}$

Sklo	CuI/ mol%	CuBr/ mol%	$Cu_4P_2O_7$ mol%	$ze^-/$ X	$[Cu^+]_{CuX}/$ $10^{27} m^{-3}$	$[Cu^+]_{Cu_2O}/$ $10^{27} m^{-3}$	$\Sigma[Cu^+]/$ $10^{27} m^{-3}$	$[NBO]/$ $10^{27} m^{-3}$	$V_m/10^{-3}$ $m^3 mol^{-1}$
IDP	40	0	60	0,667	3,24	19,45	22,69	29,18	74,30
BIDP1	35	5	60	0,667	3,25	19,47	22,71	29,21	74,22
BIDP2	30	10	60	0,667	3,26	19,61	22,87	29,41	73,71
BIDP3	25	15	60	0,667	3,27	19,63	22,90	29,44	73,64
BIDP5	20	20	60	0,667	3,29	19,72	23,01	29,58	73,28
BIDP6	15	25	60	0,667	3,30	19,81	23,11	29,71	72,96
BIDP7	10	30	60	0,667	3,31	19,87	23,19	29,81	72,72
BIDP8	5	35	60	0,667	3,32	19,97	23,29	29,95	72,38
BDP	0	40	60	0,667	3,33	19,99	23,32	29,98	72,31

Keďže infračervené spektrá všetkých skúmaných skiel pripravenej sady sú takmer zhodné so spektrami niektorých skiel pripravených v sústave $Cu_2O - P_2O_5$ (teda bez prídavku dopujúceho halogenidu), možno predpokladať, že v skúmaných sústavách dopujúce soli CuI a CuBr pravdepodobne výraznejšie neovplyvňujú zloženie a štruktúru základného oxidového skeletu skiel vytvoreného len z modifikátora Cu_2O a sklotvorného oxidu P_2O_5 .

Z meraní [65] bolo zistené, že vodivosť skiel s celkovým obsahom halogenidov medi 40 mol % (skupina B – $(40 - y) CuI - y CuBr - 30 Cu_2O - 30 P_2O_5$) je takmer o dva rady vyššia ako pri sklách s obsahom halogenidov 20 mol % (skupina A – $(20 - x) CuI - x CuBr - 40 Cu_2O - 40 P_2O_5$, pre všetky pomery $CuBr / (CuBr + CuI)$). Z toho vyplynulo, že celkový obsah halogenidov v sklách má výrazný vplyv na ich vodivosť. Naproti tomu neboli pozorované podstatné zmeny vodivosti pri zmene pomeru $CuBr/(CuBr + CuI)$ v skupine skiel A a B. Na základe týchto skutočností bolo možné konštatovať, že miešanie dvoch halogenidov sa nejaví ako efektívny spôsob zvyšovania vodivosti skiel v študovanom systéme (tabuľka 3-2, tabuľka 3-3).

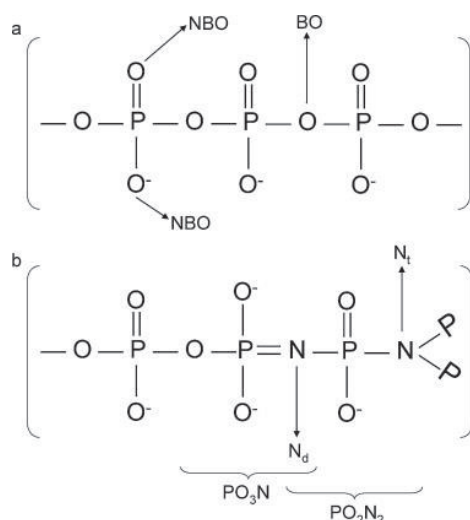
3.4 ŠTRUKTÚRNE A TRANSPORTNÉ VLASTNOSTI IÓNOVO VODIVÝCH

SKIEL TYPU LIPON

Snahou výskumníkov v oblasti skiel s rýchlym prenosom iónov je hľadať nové elektrolytické materiály cez kombináciu rôznych skloformujúcich a sieťostabilizujúcich materiálov, ako sú hliník, bór a ďalšie, a stabilizovať ich pomocou oxynitridov. Fosfátové sklá patria medzi technologicky významné materiály pre ich variabilnosť v aplikáciách zahrnujúcich sklo-kovové spojenia, biomedicínske komponenty, rýchle iónové vodiče, sklo-keramické kationové výmenníky a optické zariadenia [66]. Pochopenie vzťahov medzi štruktúrou a materiálom a výsledné fyzikálne vlastnosti sú rozhodujúcim faktorom pre racionálny dizajn, optimalizáciu a modifikáciu budúcich materiálov.

Na rozdiel od kvapalných elektrolytov môže použitie pevných elektrolytov v dobíjaciach batériách poskytnúť množstvo výhod, ako je vysoká spoľahlivosť, tepelná a mechanická stabilita, obmedzenie samovoľného vybíjania a dlhšia životnosť, absencia kontaminácie elektródových materiálov, minimalizácia rizika výbuchu, rovnako ako možnosť miniaturizácie cez výrobu tenkých filmov.

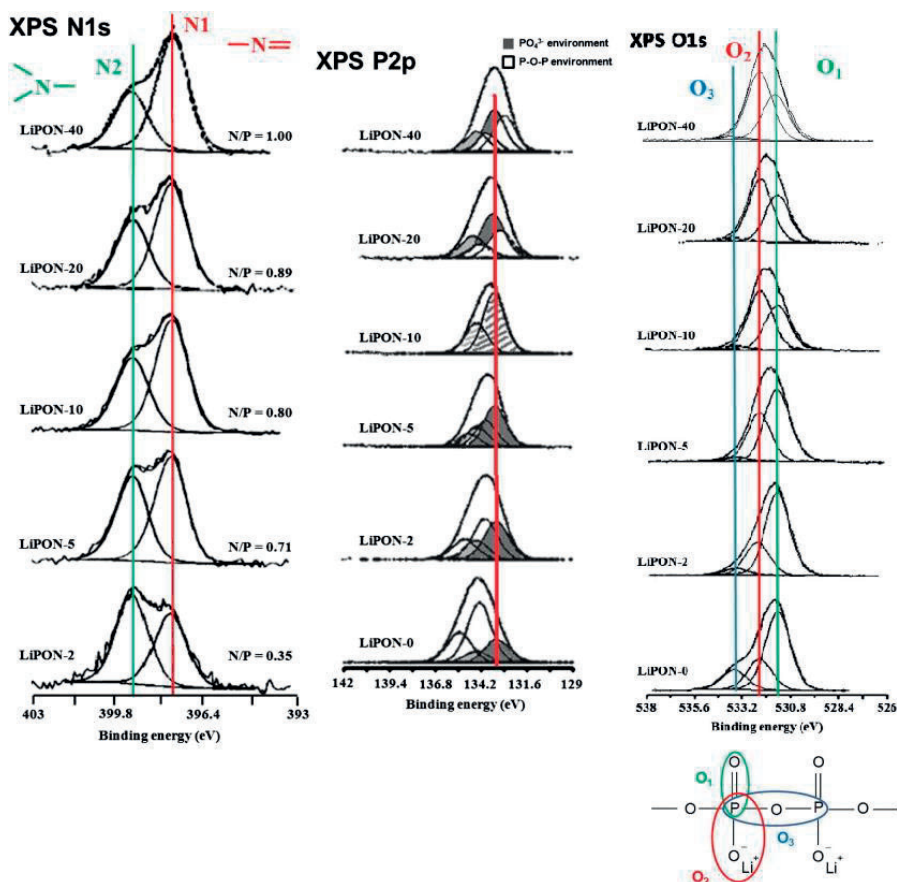
Vytvorenie tenkých elektrolytických filmov LiPON v 90. rokoch v Oak Ridge laboratories Batesom a jeho spolupracovníkmi dal začiatok novému poľu výskumu, ktorý dokázal byť vysoko produktívny. Zistilo sa, že dusík začlenený do štruktúry deponovaného filmu zvyšuje elektrickú vodivosť, okrem toho je elektrochemicky a mechanicky stabilný a môže tiež pôsobiť ako bariéra proti rastu povlakov na anóde Li. Wang pri štúdiu elektrickej vodivosti lítiových fosfátových skiel [67] ako prvý navrhol vysvetlenie pre zvýšenie elektrickej vodivosti pri náhrade kyslíka dusíkom, ktoré bolo založené na znížení elektrostatickej energie medzi LiPON a referenčným materiálom Li_3PO_4 .



Obr. 3.24 Schematické znázornenie štrukturálnych rysov nájdených vo fosfátovom skle (a) a v oxynitridovom fosfátovom skle (b). Pre zloženie metafosforečnanových skiel je štruktúra postavená z PO_4 tetraedra s dvoma nemostíkovými kyslíkmi (NBO) v skupine a jedného mostíkového kyslíka (BO). Každý BO delia dve susediace fosfátové skupiny. V oxynitridovej štruktúre skla, a to buď v dvojkoordinovaných atómov dusíka (N_D), alebo v trojkoordinovaných (N_T), náhrada za kyslík v PO_4 skupinách vedie k vytvoreniu skla dvoma stavebnými jednotkami tetrahedra PO_3N a PO_2N_2 [70].

Amorfny charakter materiálu a prítomnosti dusíka zvyšuje vodivosť. Nárast vodivosti súvisí s tvorbou P-N väzieb, ktoré nahradia P-O väzby, čo vedie k väčšiemu zosieťovaniu aniónovej siete. Po nitridácii sa výrazne zvyšuje chemická odolnosť, rovnako ako mechanická a tepelná stabilita fosfátových skiel [68]. Počas substitúcie dusík/kyslík mostíkové (BO) a nemostíkové kyslíky (NBO) sú nahradzované dvojkoordinovanými $-\text{N} = (\text{N}_\text{t})$ a trojkoordinovanými $-\text{N} < (\text{N}_\text{d})$ dusíkovými formami [69]. Oxynitridová sklená sieť je formovaná PO_4 a novými PO_3N a PO_2N_2 tetraedrami [69] (obr. 3.24), ktoré zvyšujú hustotu zosieťovania, ktoré viedlo k výraznej zmene vlastností skla. Proces nitridácie je vykonávaný cez dobre zavedené pravidlo pre substitúciu definované rovnosťami $2\text{N}_\text{t} = 3\text{BO}$ a $2\text{N}_\text{d} = 2\text{NBO} + 1\text{BO}$, ktoré sú založené na substitúcii 3O^{2-} s 2N^{3-} , ako navrhol Marchand a kol. [70]. Dusík je ľahší ako kyslík, zvýšenie hustoty jasne ukazuje, že štruktúra oxynitridových skiel je oveľa

kompaktnejšia než zodpovedajúca základnému oxidovému sklu. Zvýšená hustota zosieťovania tvorbou P-N a P=N väzieb vytvára nové a silnejšie prepojenie medzi fosfátovými reťazcami. Podiel nemostíkových kyslíkov sa zvyšuje vzhľadom na celkové množstvo oboch BO a NBO. Mechanizmus vplyvu dusíka na vodivosť možno preto vysvetliť nasledujúco: na začiatku nitridácie by vyššia hustota zosieťovania zavedená atómami dusíka mala uľahčiť prenos lítia medzi fosfátovými reťazcami; rovnakým spôsobom by vyšší obsah NBO vytvorených nitridáciou mohol zvýšiť počet hoppingových miest pre Li^+ ióny vytvorením častí s nižšími aktivačnými energiami s následným nárastom elektrickej vodivosti [68].



Obr. 3.25 XPS spektrá tenkých filmov LiPON deponovaných pri rôznych rýchlostiach prúdu dusíka [71]

Meraniami XPS bolo potvrdené, že zníženie pomeru mostíkových kyslíkov (BO) k nemostíkovým kyslíkom (NBO) napomáha mobilite lítiových iónov, čo následne zvyšuje vodivosť [71]. Fleutot a kol. taktiež študovali variácie rôznych foriem kyslíka cez XPS, pričom rozlišovali tri druhy atómov kyslíka vo filmoch: P=O (nemostíkové), P-O⁻ (nemostíkové) a P-O-P (mostíkové), ktoré sú v priamej súvislosti so štruktúrou skla fosfátu (obr. 3.25). Ako ukazuje obrázok, P-O-P klesá s obsahom dusíka a jeho množstvo je oveľa nižšie ako súčet štruktúr P=O a P-O⁻ pre všetky N/P pomery [71]. Avšak toto rozdelenie typov kyslíka je opäť založené na modeli opisujúcom štruktúru alkalických metafosforečnanových skiel, čo opäť

zavádza nový zdroj nejasností, pretože cieľová vzorka, na ktorej bol LiPON film vytvorený, nie je z metafosforečnanového skla. Autori teda navrhujú mechanizmus, ktorým sú mostíkové oxidy nahradzované hlavne trojkoordinovanými atómami dusíka.

Fosfátové a borofosfátové systémy študovali viacerí autori ako materiály pre potenciálne lítium-iónové batérie. V súčasnosti vykazujú sklá a sklokeramiky systému $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ vodivosti rádovo od 10^{-3} do 10^{-5} S/cm pri izbových teplotách a lepšie výkony ako elektrolyty vo všetkých tuholátkových zariadeniach [72]. Taktiež aj lítiové iónovo vodivé sklá boli študované vzhľadom na ich potenciálne aplikácie ako tuhé elektrolyty v batériách [72]. Elektrolyty LiPON vykazujú vodivosť $2 \cdot 10^{-6}$ Scm $^{-1}$ pri izbovej teplote a aktivačné energie 0,55 eV [68], filmy LiPON dosahovali vodivosti $3,3 \cdot 10^{-6}$ Scm $^{-1}$ pri izbových teplotách [76], dlhú termálnu stabilitu v kontakte s lítiom a taktiež boli úspešne začlenené do mikrobaterií a elektrochemických zariadení [73].

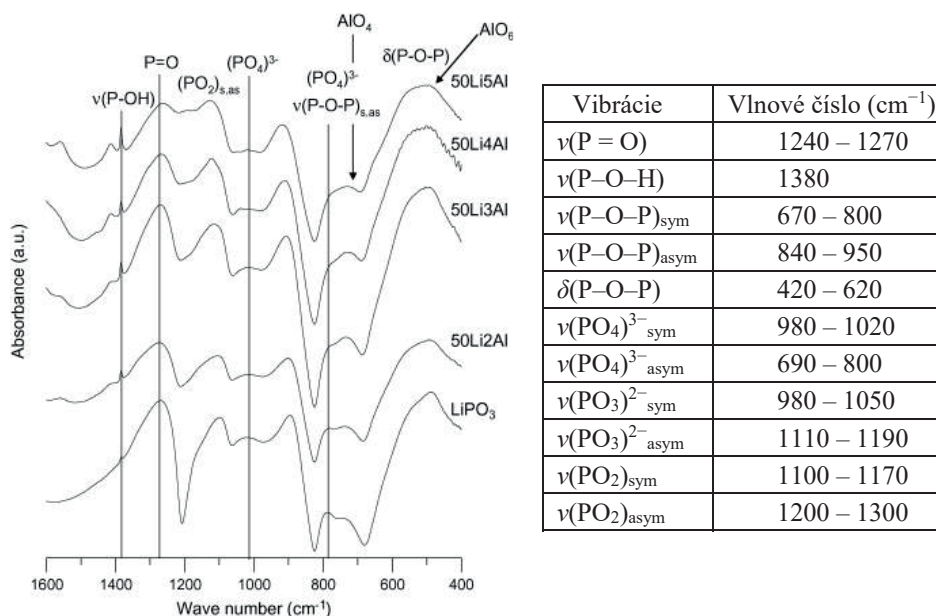
V ďalších štúdiách bolo ukázané, že nízka prítomnosť hliníka značne zlepši transportné vlastnosti skiel v dôsledku vzniku nových štruktúr v skle (obr. 3.26), t. j. iónovú vodivosť, chemickú stálosť, bez produkcie veľkých zmien transformačnej teploty alebo koeficientu tepelnej rozpínivosti [72]. Vplyv príspevku B_2O_3 v lítiových fosfátových sklách s aplikáciou ako tuholátkových elektrolytov pre batériové systémy ukázal zlepšenie vodivosti pri izbových teplotách po pridaní bóru [74].

Dôvod na zvýšenie elektrickej vodivosti fosfátov, rovnako ako v silikátových oxynitridových sklách, stále nie je úplne vysvetlený. Wang a kol. [67] predpokladajú, že zvýšená hustota zosieťovania sklenej siete po nitridácii má rovnakú úlohu na vodivosť ako efekt zmiešaných aniónov. Pomocou Andersonovho a Stuartovho modelu Wang predpokladá [67], že pokles elektrostatickej energie, keď väzby P-O sú nahrádzané viacerými kovalentnými väzbami P-N, môžu spôsobiť zvýšenie iónovej vodivosti cez pokles v elektrostatickej aktivačnej energii. Avšak Unuma a kol. [75] tiež poukázali na to, že nárast napätia a tlakovej energie v sieti cez inkorporáciu dusíka by mal spôsobiť opačný efekt, teda zvýšenie celkovej aktivačnej energie pre vodivosť. To znamená, že efekt inkorporácie dusíka do sklenej siete je stále kontroverzný [68].

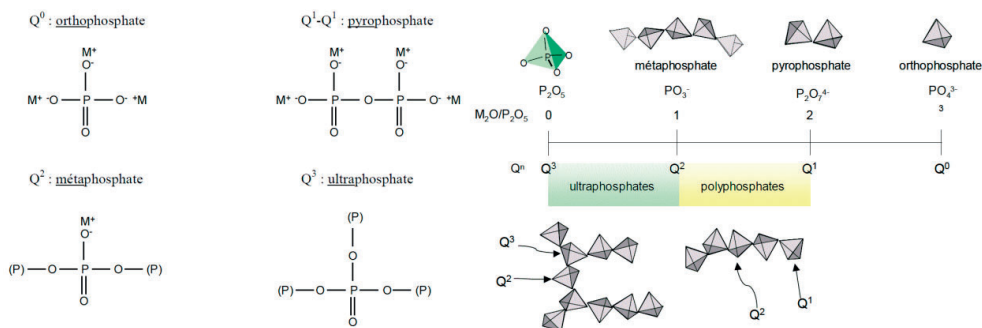
Obr. 3.26 poukazuje na infračervené spektrum LiPO_3 a lítiových alumíniových skiel [72]. Spektrá poukazujú na charakteristické píky korešpondujúce s rôznymi vibračnými módmí tetraedra PO_4 tak dobre ako s väzbami P-O-P. Intenzívne pásy v spektre korešpondujú s P-O-P, P=O a $(\text{PO}_4)^{3-}$ vibračnými skupinami a čiastočne s PO_2 skupinami. Ako hlavné štruktúrne jednotky sa vo fosforečnanových sklách môžu v závislosti od pomeru $\text{M}_2\text{O/P}_2\text{O}_5$ (M pre lítiové sklá predstavuje Li) nachádzať ortofosforečnany: Q^0 , pyrofosforečnany: Q^1 - Q^1 , metafosforečnany: Q^2 a ultrafosforečnany: Q^3 (obr. 3.27)

- Q^0 -skupiny – tvoria osamotené tetraédre $(\text{PO}_4)^{3-}$ bez mostíkových atómov kyslíka,
- Q^1 -skupiny – reprezentujú buď koniec reťazcov alebo pyrofosforečnanové skupiny, ktoré sú získané z depolymerizácie fosfátových reťazcov, keď sa obsah P_2O_5 redukuje vstupom napr. hliníka do skiel. Bolo zistené, že Q^1 -fosforečnanové skupiny narastajú s obsahom hliníka,
- Q^2 -skupiny s dvoma mostíkovými atómami kyslíka viazanými na susedné atómy fosforu, typické pre metafosforečnanové skupiny.
- Q^3 -skupiny s tromi mostíkovými atómami kyslíka viazanými na susedné atómy fosforu.

Prítomnosť štruktúrnych jednotiek je možné zisťovať z meraní XPS, FTIR, NMR atď.



Obr. 3.26 FTIR spektrá systému skiel $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ a hlavné vibračné módy typické pre štruktúrne skupiny vo fosfátových sklách [72]



Obr. 3.27. Štruktúrne jednotky fosforečnanových skiel v závislosti od mostíkových atómov kyslíka [76]

Keďže aj akustická spektroskopia je schopná z analýzy útlmových teplotných závislosti detegovať relaxačné a transportné procesy, rozhodli sme sa danou metódou vyšetriť vzorky skiel pripravených na báze LiPON. K dispozícii sme mali tri vzorky zo sady pripravenej v Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) v Madride v Španielsku. Najvyššia jednosmerná vodivosť nájdená pri danom type skiel bola $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ pre sklo $\text{Li}_{1,35}\text{PO}_{2,73}\text{N}_{0,30}$. Metódami akustickej spektroskopie boli na našom pracovisku vyšetřované vzorky $\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{3,11}$ (B), $\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,80}\text{N}_{0,21}$ (BN) a $\text{Li}_{1,35}\text{PO}_{3,18}$ (C). Dané merania sú analyzované a výsledky z nich interpretované v ďalších kapitolách.

Tabuľka 3-4 Chemické zloženie sady oxynitridových fosfátových skiel (v mol. %), T_g body, hustota, aktivačné energie vodivosti a predexponenciálny faktor [68]

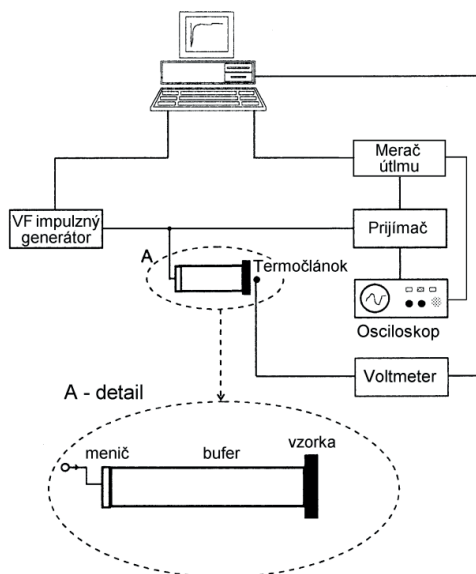
sklo	wt.% N ₂	T_g	hustota (g cm ⁻³)	E_a (eV)	Log(σ_0)
	($\pm 0,3$)	(± 2 °C)	($\pm 0,01$)	($\pm 0,01$)	(σ_0 in S cm ⁻¹)
LiPO ₃	–	311	2,33	0,76	4
LiPO _{2,97} N _{0,02}	0,4	329	2,32	0,69	3,2
LiPO _{2,69} N _{0,21}	3,6	–	2,38	0,69	3,5
LiPO _{2,57} N _{0,29}	5,0	–	2,39	0,70	3,6
Li _{1,22} PO _{3,11}	–	310	2,35	0,71	3,9
Li _{1,22} PO _{3,03} N _{0,05}	0,8	318	2,38	0,62	2,9
Li _{1,22} PO _{2,93} N _{0,12}	1,9	334	2,37	0,66	3,4
Li _{1,22} PO _{2,80} N _{0,21}	3,5	351	2,40	0,64	3,3
Li _{1,35} PO _{3,18}	–	309	2,36	0,68	3,7
Li _{1,35} PO _{2,99} N _{0,13}	2,1	327	2,38	0,60	2,9
Li _{1,35} PO _{2,73} N _{0,30}	4,7	343	2,42	0,63	3,3

4 EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY ŠTÚDIA IÓNOVO VODIVÝCH SKIEL AKUSTICKOU A DIELEKTRICKOU SPEKTROSKOPIOU

Metódy merania elektrickej vodivosti môžeme všeobecne rozdeliť podľa použitého elektrického prúdu na jednosmerné a striedavé; podľa počtu a usporiadania elektród na dvojbodové, trojbodové, štvorbodové a viacbodové. V súčasnosti sa pri štúdiu iónovo vodivých skiel využívajú prevažne metódy pracujúce so striedavým prúdom, pretože pri použití jednosmerného prúdu dochádza v sklených elektrolytoch k transportu hmoty, čo môže spôsobiť polarizáciu elektród a tým aj vznik predpätia. Značný problém predstavuje výber a príprava vhodných elektród. Použitím trojbodovej metódy sa eliminuje vplyv povrchovej vodivosti. Povrchová vodivosť skiel závisí aj od vytvorenia veľmi tenkej vrstvy vodnej pary na povrchu skla pri teplotách do 100 °C [10]. Pri meraní elektrickej vodivosti sa môže prejaviť aj vplyv odporov kontaktov, tento problém však trojbodová metóda nerieši. Plochy elektród by mali byť presne definované, dôležitý je aj kontakt s elektrolytom, časová stálosť a stálosť v celom intervale meraných teplôt. Najlepšie týmto požiadavkám vyhovujú kontakty pripravené vákuovým naparovaním alebo katódovým naprašovaním vhodných kovov (Au, Pt, Rh, Cu) na vzorku pomocou masky. Ako vhodná metóda na meranie elektrickej vodivosti iónovo vodivých skiel sa javí metóda frekvenčnej analýzy elektrickej vodivosti.

Spojením výsledkov získaných z teplotných závislostí akustického útlmu (*akustickej spektroskopie*) s výsledkami získanými z meraní tak jednosmernej, ako i striedavej elektrickej vodivosti (*vodivostná spektroskopia*) možno získať komplexnejšiu informáciu o relaxačných a transportných procesoch v skúmaných materiáloch a zároveň aj o charakterových vlastnostiach jednotlivých perspektívnych materiálov [77 – 89].

Schéma experimentálneho zariadenia na meranie akustického útlmu v sklách je na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Bloková schéma zariadenia na meranie akustického útlmu v iónovo vodivých sklách

Vysokofrekvenčným (vf) impulzom privedeným z vf impulzného generátora (v našom prípade MATEC Pulse Modulator & Receiver Model 6600 a 7700) na piezoelektrický menič boli generované akustické (ultrazvukové) vlny daných frekvencií. Tie po prechode kremenným tyčovým bufferom (časovým oddeľovačom) a vzorkou spojenou s bufferom väzbou boli odrážané od opačných stien rozhraní a späť na menič a nim produkovaný elektrický signál bol privádzaný na prijímač, kde po následnom porovnaní a stanovení hodnoty útlmu akustického signálu pomocou merača útlmu (MATEC Attenuation Recorder Model 2470A) bola táto hodnota spolu s teplotou vzorky meranej pomocou termočlánku uložená do pamäte počítača. Útlm akustickej vlny vo vzorke bol vizuálne pozorovaný pomocou osciloskopu. Impulzný generátor pracoval s opakovacou frekvenciou okolo 200 Hz. Ak uvážime, že časový interval medzi dvoma susednými echami je čas prechodu ultrazvukovej vlny cez dvojnásobok hrúbky vzorky a rýchlosť zvukových vln vo vyšetrovaných látkach je zvyčajne okolo 5000 m/s, vo vzorke hrubej 1 cm by bola vzdialenosť susedných ech 4 μ s. Na druhej strane bude možné pozorovať zreteľné echá vtedy, keď šírka susedných ech bude menšia ako ich vzdialenosť. Preto bol pri meraní použitý kremenný buffer, aby bolo možné oddeliť infiltrovaný signál generátora od signálu pochádzajúceho z relatívne krátkej vzorky (hrúbka približne 1,5 – 2 mm pre iónovo vodivé sklá). Na spúšťanie jednotlivých zariadení slúžil osobný počítač ako synchronizačná jednotka. Monitorovaním útlmového echa pomocou merača útlmu a zaznamenávaním relatívnej zmeny útlmu pri poklese (prípadne náraste) teploty o 1K (rýchlosťou približne 1K/120 s) s využitím termočlánku boli sledované a do pamäte počítača zaznamenávané experimentálne údaje, ktoré sa následne po meraní vyhodnocovali do teplotných závislostí akustického útlmu $\alpha = \alpha(T)$ pre jednotlivé vzorky.

Vzhľadom na to, že akustické pole generované meničom je rozbiehavé, bolo potrebné použiť takú veľkú plochu meniča, aby bol efekt rozbiehania zväzku eliminovaný, čo sa zaistilo tým, že plocha vzorky bola väčšia ako plocha meniča (priemer 5 mm). Aby všetky elementy akustického poľa generovaného meničom mali aj po odraze od opačného konca vzorky rovnakú vzdialenosť, čím by sa zamedzilo deformácii a ostrosti ech, bolo potrebné zabezpečiť paralelnosť koncov vzorky. Konce vzorky boli zrezané a vybrúsené tak (leštenie do 1 μ m), aby boli navzájom rovnobežné.

Merania sa uskutočnili s využitím piezoaktívnych meničov (SiO_2 [$f_r = 13, 18, 27 \text{ MHz}$] alebo LiNbO_3 [$f_r = 5 \text{ MHz}$]). Pre prechod akustickej vlny z meniča do buffra, ako i z buffra do vzorky, bolo potrebné získať adekvátne spojenie medzi nimi, čo je možné zabezpečiť spojením meniča a vzorky pomocou tenkej vrstvy kvapaliny alebo pevnej látky známej pod pojmom väzba. Jednou z požiadaviek na väzbu je, aby mala dostatočne malú viskozitu, čo zabezpečí kvalitné spojenie medzi väzbou a povrchom vzorky. Ďalšou z požiadaviek ostáva, aby bol zabezpečený stály stav väzby v širokom teplotnom rozsahu požadovanom experimentom, pretože ako je známe, vzhľadom na rôzne teplotné rozťažnosti meniča a materiálu vzorky dochádza pri nízkych teplotách k zmenám rozmerov a štruktúrnym fázovým prechodom väzby. Treba pripustiť, že vytváranie väzieb je „Achillovou pätou“ [50]. Ako úspešná sa pri praktických aplikáciách ukázala väzba vytvorená z vazelíny (Nonaq stop-cock) pri generácii pozdĺžnych vln. Pre analýzu iónovo vodivých skiel typu LiPON boli použité komerčne vyrábané väzobné gély – Sonotech® High Temperature Couplants a to Sono 600 (od 0 ° do 600 °F) a Pyrogel (od -50 ° do 800 °F), ktoré umožnili realizovať merania aj do vyšších teplôt (do 300 °C). Úspech jednotlivých väzieb závisí jednak od vlastností vzorky, jednak od skúmaného teplotného rozsahu a často je správna väzba dosiahnutá metódou pokusov a omylov [50]. Zlyhanie väzby spôsobí zmiznutie echa, čo znemožní meranie teplotnej závislosti útlmu.

Pri štúdiu tuhých elektrolytov nie je až také dôležité meranie absolútneho útlmu vzorky, pretože zaujímavejším sa javí meranie relatívnej zmeny útlmu ako funkcie teploty. To istým spôsobom aj vyhovuje našim meraniam, pretože napriek najlepšie pripraveným technikám

merania útlmových procesov sa objaví v sérii ech vplyv meniča, väzbových strát, difrakcie a porúch samotnej vzorky. Tieto efekty možno eliminovať práve monitorovaním iba prvých dvoch ech spojených s prechodom akustickej vlny cez dvojnásobnú hrúbku vzorky.

Amplitúdy ultrazvukových ech sú zvyčajne vyjadrené v decibeloch, pričom v našich podmienkach bol merací rozsah 0 – 20 dB. Jednotlivé amplitúdy ech mohli byť stanovené s presnosťou približne 0,1 dB. V konečnom dôsledku môžu byť útlmové merania vyjadrené aj v normovanej podobe ako dB/cm (útlm v dB na jednotku akustickej časti vzorky).

4.1 VYŠETROVANÉ MATERIÁLY – IÓNOVO VODIVÉ SKLA

Príprava iónovo vodivých skiel na báze iónov Cu^+ bola realizovaná na Katedre keramiky, skla a cementu FCHPT STU v Bratislave [61, 64].

Tabuľka 4-1 Východiskové zloženie zmesi na prípravu skiel $\text{CuI}(\text{CuBr}) - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$: systém I

Vzorka	Zloženie (v mol. %)				
	CuI	CuBr	Cu_2O	P_2O_5	MoO_3
IP	25,000	-	56,250	18,750	-
IPM	25,000	-	46,875	9,375	18,750
BPM	-	25,000	46,875	9,375	18,750
IM	25,000	-	37,500	-	37,500

Ako prvé sady skiel boli vytvorené dva systémy $\text{CuI}(\text{CuBr}) - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ (tabuľka 4-1) na skúmanie vplyvu rôznej koncentrácie skloformujúcich oxidov a modifikátora (systém I, tabuľka 4-1) a rôznej koncentrácie halogenidov (systém II, tabuľka 4-2) na transportné procesy v sklách. Neskôr boli špeciálne pripravené sklá zloženia $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (tabuľka 4-3) na akustické a elektrické merania s cieľom skúmania javu zmiešaných halogenidov v procese transportu Cu^+ iónov.

Tabuľka 4-2 Východiskové zloženie zmesi na prípravu skiel $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$: systém II

Vzorka	Zloženie (v mol. %)				
	CuI	CuBr	Cu_2O	P_2O_5	MoO_3
IBPM 2	21,875	3,125	46,875	9,375	18,750
IBPM 3	18,750	6,250	46,875	9,375	18,750
IBPM 5	15,625	9,375	46,875	9,375	18,750
IBPM 1	12,500	12,500	46,875	9,375	18,750
IBPM 4	6,250	18,750	46,875	9,375	18,750

Tabuľka 4-3 Východiskové zloženie zmesi na prípravu skiel CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅: systém III

Vzorka skla	Zloženie (v mol.%)			
	CuI	CuBr	Cu ₂ O	P ₂ O ₅
IDP	18,18	0	54,55	27,27
BIDP1	15,91	2,27	54,55	27,27
BIDP2	13,63	4,55	54,55	27,27
BIDP3	11,36	6,82	54,55	27,27
BIDP5	9,09	9,09	54,55	27,27
BIDP6	6,82	11,36	54,55	27,27
BIDP7	4,55	13,63	54,55	27,27
BIDP8	2,27	15,91	54,55	27,27
BDP	0	18,18	54,55	27,27

Z dôvodu prehľadnosti sa v ďalšej časti práce používajú už iba označenia v skrátenej forme, ktoré súčasne vyjadrujú zloženie skiel a približné pomerné zastúpenie dopujúcich solí. Napr. IDP označuje sklo s difosforečnanovými aniónmi, ktoré obsahuje ako dopujúcu soľ iba CuI, BDP označuje sklo s difosforečnanovými aniónmi, ktoré obsahuje ako dopujúcu soľ iba CuBr, BIDP2 halogenidovo zmiešané sklo s rôznym pomerným zastúpením dopujúcich solí CuI a CuBr.

Proces prípravy skiel možno rozdeliť do troch na seba nadväzujúcich krokov – proces homogenizácie a tavenia východiskovej zmesi, mechanický transport taveniny medzi miestom tavenia a miestom riadeného ochladzovania a proces chladenia.

Na výrobu jednotlivých skiel boli použité komerčne dodávané chemikálie CuI, CuBr, Cu₂O a P₂O₅ (Fluka). Náväžok surovínovej zmesi mal hmotnosť 15 g a dôraz sa kládol na homogenizáciu zmesi po jej navážení. Tavenie zmesi prebiehalo v elektrickej peci v ochrannej dusíkovej atmosfére (sada I a II) a argónovej atmosfére (sada III), aby sa minimalizoval vplyv okolia a súčasne aj možnosť oxidácie kationtov Cu⁺ na Cu²⁺. Zbavenie vlhkosti argónu sa realizovalo prechodom cez molekulové sito. Miešanie v stanovených pomeroch v kremennej ampule pri teplote tavenia približne 700 °C trvalo približne 90 minút. Potom bola tavenina prudko ochladená vyliatím medzi dve mosadzné formy a následne stlačená. Takto sa pripravili na kontrolu vždy dve až tri vzorky skla daného zloženia kruhového tvaru s priemerom približne 20 mm (plocha ≈ 1 cm²) a hrúbkou približne 1 – 2 mm. Straty hmotnosti počas tavenia boli <1 %. Keďže sklá boli značne hygroskopické, bolo ich potrebné po vyliatí a ochladení zataviť do PVC fólií a pred použitím uchovávať v exsikátore.

Na overenie amorfnosti pripravených skiel bola použitá *röntgenová difrakčná analýza* (RTG). Tá potvrdila amorfnosť všetkých vzoriek, lebo RTG záznamy neobsahovali výrazné difrakčné maximá. Keďže sa hmotnosť tavených skiel podstatne nelíšila od hmotnosti východiskových zmesí, nerobil sa chemický rozbor pripravených vzoriek. Na určenie štruktúry pripravených skiel sa použila *infračervená spektroskopia* (IČ) (obr. 3.22, obr. 3.23). Infračervené spektrá všetkých skúmaných skiel boli takmer zhodné s IČ spektrami niektorých skiel pripravených v sústave Cu₂O – P₂O₅, teda bez prídavku dopujúceho halogenidu meďného. Na určenie hodnôt transformačnej teploty T_g sa použila *difrakčná skenovacia kalorimetria* (DSC), nazývaná tiež aj *entalpická termická analýza*, pričom bol použitý diferenčný

kompenzačný kalorimeter DSC-60 SHIMADZU. Meranie prebiehalo v internej atmosfére dusíka v rozsahu teplôt od 50 °C do 350 °C, pričom rýchlosť ohrevu vzorky bola 10 °C min⁻¹ [61]. Katódovým naprašovaním boli na skúmaných vzorkách vytvorené elektródy nanosením zmesi Au a Pt. Naprašovanie prebiehalo 110 sekúnd pri napätí 550 V a prúde 45 mA použitím zariadenia BALZERS – SCD 050. Aby vytvorené elektródy mali presne definovaný tvar, pri naprašovaní sa ako maska použili kovové krúžky.

Tabuľka 4-4 Zloženie a vlastnosti vyšetrovaných skiel systému $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$: systém IV

Vzorka	Zloženie	% N ₂	T _g [°C]	Hustota [g/cm ³]
B	Li _{1,22} PO _{3,11}	-	310	2,35
BN	Li _{1,22} PO _{2,80} N _{0,21}	3,5	351	2,40
C	Li _{1,35} PO _{3,18}	-	309	2,36

Ako posledná sada skiel boli vyšetrované materiály pracujúce na báze iónov Li⁺ zloženia $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 55; 57,5$ mol%) pripravené v Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) v Madride v Španielsku. Sklá boli získané konvenčnou taveninovou technikou z materiálov Li₂CO₃ a (NH₄)₂HPO₄. Jednotlivé komponenty boli vážené a zmiešané, žihané v porcelánových téglíkoch v elektrickej peci do 450 °C, potom tavené v peci v propánovej atmosfére počas 1 hodiny pri teplotách od 800 °C až 1000 °C v závislosti od zloženia. Výsledné zloženie skiel bolo dané molekulárnym vzorcom Li_{1,22}PO_{3,11} a Li_{1,35}PO_{3,18} pre koncentráciu 55 a 57,5 mol% Li₂O [68]. Oxynitridové lítiumfosfátové sklá boli získané amonólzou základných skiel v Al₂O₃ plynotesných rúrkových peciach pri teplotách od 600 °C až 750 °C počas 3 hodín. Základné sklá boli umiestnené do grafitových foriem a pec bola zahrievaná na danú teplotu pri konštantnej rýchlosti ohrevu 10 K/min pri toku N₂. Vzorky boli narezané na disky s hrúbkou 1 – 2 mm, priemerom 10 mm a zlaté elektródy boli naprášené na oboch stranách diskov ako kontakty pre elektrické merania. Pri nami realizovaných akustických a elektrických meraniach boli použité 3 vzorky z pripravenej sady s opisom v tabuľke 4-4.

4.2 INTERPRETÁCIA EXPERIMENTÁLNYCH VÝSLEDKOV

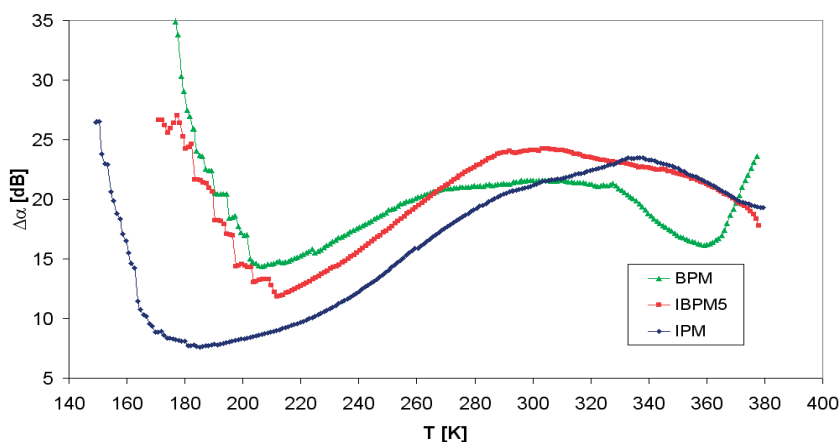
Zvolené techniky, ktoré boli opísané v predchádzajúcej časti, boli využité pri vyšetrovaní relaxačných procesov a s nimi spojených fyzikálnych vlastností skiel s iónovou vodivosťou typu CuI(CuBr) – Cu₂O – (P₂O₅ + MoO₃), CuI – CuBr – Cu₂O – (P₂O₅ + MoO₃), CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅ a typu $x\text{Li}_2\text{O} - (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ metódami akustickej, vodivostnej a dielektrickej relaxačnej spektroskopie.

Z meraných teplotných závislostí akustického útlmu pri rôznych frekvenciách na vzorkách iónovo vodivých skiel a následným modelovaním relaxačných procesov v jednotlivých sklách boli určované hodnoty aktivačných energií jednotlivých transportných a relaxačných procesov, ktoré sa následne porovnávali s hodnotami získanými z objemových jednosmerných a striedavých meraní elektrických vodivostí skiel s využitím impedančnej analýzy, teplotných a frekvenčných závislostí reálnej a imaginárnej zložky permitivity (prípadne ich pomeru) metódami dielektrickej relaxačnej spektroskopie.

4.3 VÝSLEDKY ŠTÚDIA IÓNOVO VODIVÝCH SKIEL

4.3.1 Akustické spektrá iónovo vodivých skiel a ich analýza využitím metódy dynamického modelovania

Už prvé merania akustického útlmu iónovo vodivých skiel systému $0,3\text{CuI} - 0,4375\text{Cu}_2\text{O} - 0,0875\text{P}_2\text{O}_5 - 0,1750\text{MoO}_3$ poukázali na jeden hlavný útlmový pík s maximom pri izbových teplotách, ktorý súvisel s relaxačným procesom. Taktiež sa poukázalo na súvislosť medzi útlmom pozdĺžnych akustických vln a elektrickou vodivosťou, pričom boli potvrdené minimálne dva druhy relaxačných mechanizmov.

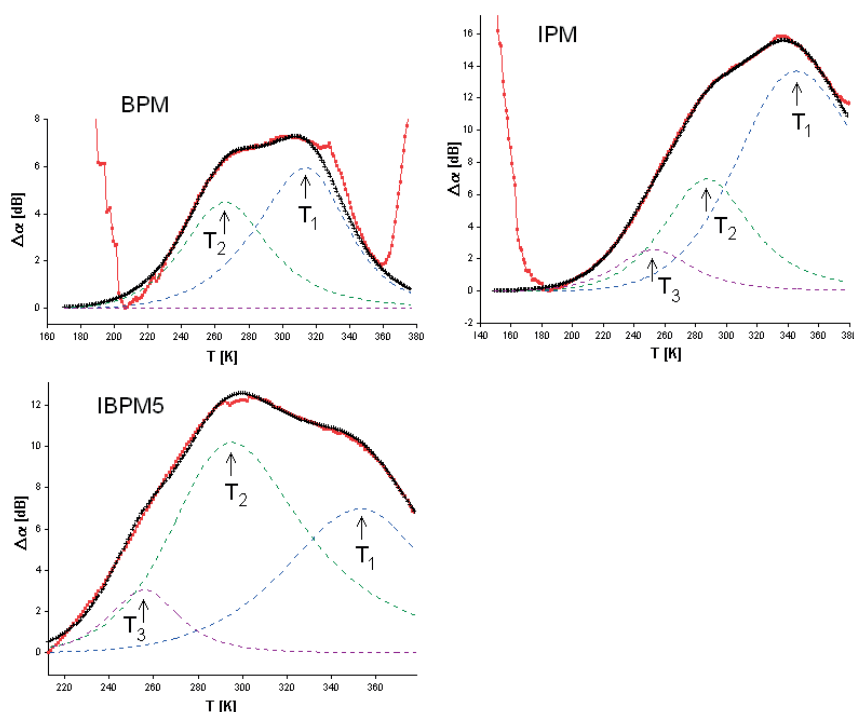


Obr. 4.2 Teplotná závislosť akustického útlmu meraného pri frekvencii 13 MHz pri vzorkách BPM, IBPM5 a IPM

V ďalšom štúdiu sme sa zamerali na skúmanie komplexnejších systémov skiel typu $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ (systémy I a II – tabuľka 4-1 a tabuľka 4-2). Avšak z daných systémov vzoriek bolo možné na akustické merania vybrať len tri vzorky, a to s označením IPM, BPM, IBPM5, ktorých hrúbka bola dostatočná na to, aby navzájom nesplývali echá odrazené od vzorky a bolo možné dané meranie vyhodnotiť. Koncentrácie skloformujúcich oxidov a modifikátora (na porovnanie v tabuľke 4-1 a tabuľke 4-2) boli pre vzorky BPM, IPM, IBPM5 rovnaké, pričom koncentrácie halogenidov (vzájomný pomer CuI/CuBr) sa menili. Snahou bolo určiť vplyv iónov medi na transportné a relaxačné procesy v závislosti od koncentrácie jednotlivých komponentov halogenidov.

Merania teplotnej závislosti akustického útlmu vo všetkých sledovaných vzorkách (akustické spektrum) (obr. 4.2) indikujú jedno zreteľné maximum útlmu, v ktorom môžeme rozoznať dva oddelené píky s rôznymi pozíciami pri každej vzorke. Okrem zreteľného maxima s dvoma píkmami vo vzorke BPM sa ukazuje tiež rýchly útlmový nárast pri vyššej teplote poukazujúci na ďalšie maximum, ktoré pravdepodobne súvisí s transformačným bodom (T_g). Dva píky poukazujú na dva možné relaxačné procesy s nízkymi aktivačnými energiami. Na dva mechanizmy poukázali aj merania elektrickej vodivosti, neskoršia analýza však poukázala na existenciu ďalšieho relaxačného mechanizmu. Útlmové spektrum môže byť vysvetľované predpokladom, že teplotné píky sú spôsobené difúznymi procesmi rôznych druhov iónov. Pri rezonancii, keď ióny absorbujú najviac energie akustickej vlny, sa pozoruje maximum útlmu. Nami nameranú teplotnú závislosť akustického útlmu môžeme považovať

za superpozíciu niekoľkých jednoduchých relaxačných procesov, ktorých maximá píkovo možno predpokladať v miestach výraznej zmeny (nárastu či poklesu) priebehu závislosti.



Obr. 4.3 Modelovanie jednotlivých relaxačných procesov z teplotnej závislosti útlmu meraného pri frekvencii 13 MHz pre vzorku BPM, IPM a IBPM5 (červená čiara – experimentálne údaje, čierna čiara – superpozícia jednotlivých relaxačných procesov, farebné prerušované čiary – modelované jednotlivé relaxačné procesy)

Keďže štúdium mechanických strát v iónových sklách poukázalo na Arrheniov typ relaxácie medzi teplotným píkovo a použitou frekvenciou, z akustického spektra využitím metódy dynamického modelovania pomocou DPL relaxačného modelu (obr. 4.3) boli určené teploty maxim píkovo jednotlivých modelovaných relaxačných procesov a boli vypočítané ich aktivačné energie (tabuľka 4-5).

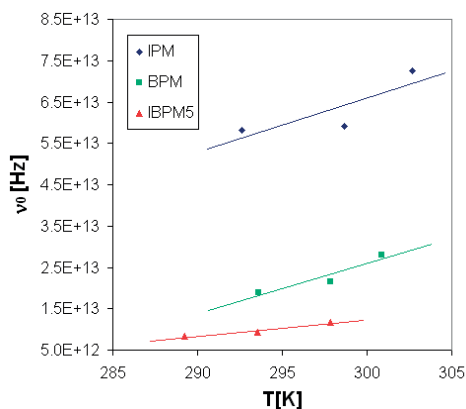
Tabuľka 4-5 Sumár aktivačných energií určených z hodnôt teplotných maxim jednotlivých relaxačných procesov využitím metódy dynamického modelovania ($\Delta E^a_a = \pm 0,01$ eV)

Vzorka skla	E^a_{a1} (eV)	E^a_{a2} (eV)	E^a_{a3} (eV)
BPM	0,43	0,34	-
IPM	0,47	0,39	0,34
IBPM5	0,48	0,40	0,35

Porovnaním spektier všetkých troch vzoriek zo systému $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ a získaných aktivačných energií relaxačných procesov možno konštatovať:

- v rámci maxima útlmu môžeme pri každej vzorke rozoznať dva zreteľné píky s rôznymi pozíciami, pričom modelovanie poukázalo pri dvoch vzorkách aj na tretí relaxačný proces;
- prvý relaxačný proces, pri vyšších teplotách (T_1), súvisí s koncentraciami halogenidov (rôzne E_{al}^a), najvýraznejší je pri vzorke IPM s maximálnou koncentráciou CuI (CuI = 25 mol. %, CuBr = 0 mol. %), majoritný je pri vzorke BPM s maximálnou koncentráciou druhého halogenidu CuBr (CuI = 0 mol. %, CuBr = 25 mol. %), pri vzorke vytvorenej zmiešaním oboch halogenidov je tento proces potlačený na úkor druhého relaxačného procesu;
- druhý relaxačný proces, pri izbových teplotách (T_2), jednoznačne súvisí s koncentráciou halogenidov (potvrdenie javu zmiešaných halogenidov), najväčší počet iónov sa na ňom zúčastňuje pri vzorke IBPM5, pri ktorej je koncentrácia halogenidov CuI a CuBr nenulová (CuI = 15,625 mol. %, CuBr = 9,375 mol. %). Pri tejto vzorke je dokonca výraznejší, ako prvý relaxačný proces;
- tretí relaxačný proces, pri nižších teplotách (T_3), je zanedbateľný oproti predchádzajúcim dvom relaxačným procesom (pri vzorke BPM je dokonca neidentifikovaný), z čoho možno usudzovať na nízky počet iónov zúčastňujúcich sa na tomto procese.

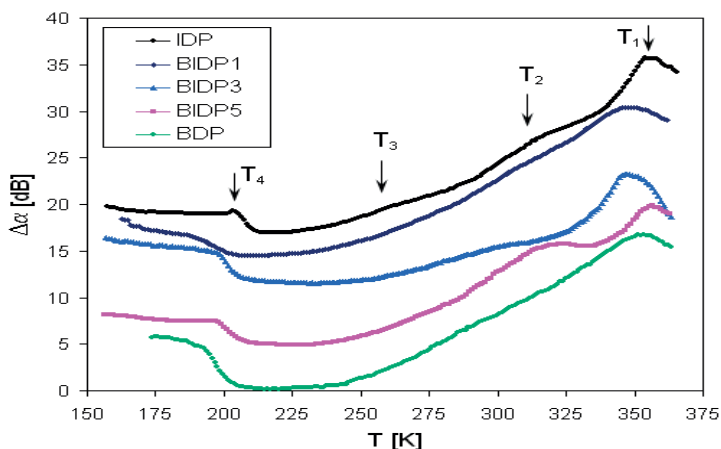
Všetky relaxačné procesy boli modelované DPL modelom (3.10), pričom nájdené hodnoty koeficientov m , n boli pri všetkých troch vzorkách rovnaké ($m = 0,27$ a $n = 0,42$). (Pri zmiešaných alkalicko-alumíniosilikátových sklách zloženia $x\text{Na}_2\text{O} - (3 - x)\text{CaO} - 4\text{SiO}_2$ bolo urobené aproximovanie DPL modelom s parametrami $m = 0,26$ a $n = 0,41$ [28].)



Obr. 4.4 Teplotná závislosť predexponenciálneho faktora skúmaných vzoriek pri rôznych frekvenciách

Využitím aktivačných energií vypočítaných z Arrheniových závislostí a hodnôt teplôt korešpondujúcich s maximami pík z meraní akustického útlmu pri rôznych frekvenciách (13, 18, 27 MHz) boli získané hodnoty predexponenciálneho faktora, ktorý je závislý od teploty (obr. 4.4) a ktorého hodnota taktiež súvisí s chemickým zložením vzorky. V prvom priblížení môžeme predpokladať, že teplotná závislosť predexponenciálneho faktora je lineárnou funkciou teploty ($v = v_0 T + \text{const}$). Z výsledkov možno usudzovať, že príčinou rôznych hodnôt predexponenciálneho faktora jednotlivých vzoriek pri danej teplote je rôzny vzájomný pomer koncentrácií ich zložiek CuI a CuBr, pretože koncentrácie skloformujúcich oxidov a modifikátora sú v prípade týchto vzoriek rovnaké.

V ďalšom štádiu bola vyšetrovaná kompletnejšia sada vzoriek skiel (systém III – tabuľka 4-3) zloženia $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, špeciálne pripravená tak pre akustické, ako aj elektrické merania (hrubšie vzorky). Ako dopujúce soli boli použité jodid meďný CuI a bromid meďný CuBr , a to v takom množstve, aby bol celkový obsah dopujúcich solí vo výslednom skle konštantný – 40 mol. %. Ako sklotvorná látka sa použil oxid fosforečný P_2O_5 , ako modifikátor bol použitý oxid meďný Cu_2O . Na prípravu skiel bol použitý taký pomer modifikátora a sklotvornej látky (1 : 2), aby výsledný produkt obsahoval hlavne čiastočne kondenzované difosforečnanové štruktúrne jednotky $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [61] a ich zloženie aby bolo možné približne vyjadriť $40 (\text{CuI} + \text{CuBr}) - 60 \text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

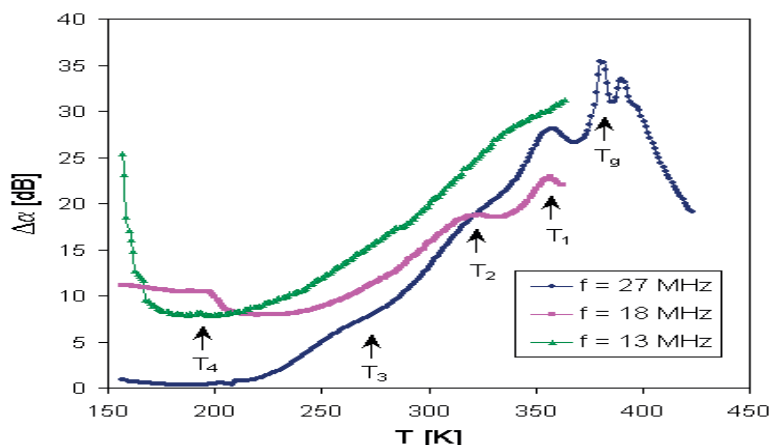


Obr. 4.5 Akustické útlmové spektrum vybraných iónovo vodivých skiel rôzneho zloženia merané pri frekvencii 18 MHz. Jednotlivé závislosti sú vzájomne posunuté kvôli lepšiemu rozlíšeniu.

Ak porovnáme nami namerané spektrum akustického útlmu tejto sady skiel (obr. 4.5) so spektrom mechanických strát získaným meraniami iných autorov, aj keď iných skiel (obr. 3.13, obr. 3.14), môžeme pozorovať istú podobnosť v priebehu a tvare nízкотеплотného a vysokотеплотného píku.

Merania teplotných závislostí akustického útlmu poukazujú pri všetkých vzorkách tejto sady na jedno hlavné relatívne široké útlmové maximum, v rámci ktorého môžeme ľahko rozoznať prinajmenšom dva separované píky s rôznymi polohami maxím pre každú vzorku. Ďalší pík môžeme pozorovať pri nižších teplotách.

Ako je vidieť z nasledujúceho obr. 4.6, citlivosť meraní teplotných závislostí akustického útlmu sa zvyšuje s narastajúcou frekvenciou. Merania pri vyšších frekvenciách sú teda vhodnejšie na presnejšie určovanie polôh maxím jednotlivých predpokladaných relaxačných procesov. Možno sa domnievať, že distribúcia jednotlivých iónov zúčastňujúcich sa na danom relaxačnom procese sa s narastajúcou frekvenciou bude postupne zmenšovať. Pri všetkých troch frekvenciách je zrejмый vysokотеплотný pík s maximom pri teplote T_1 , ktorý sa s rastúcou frekvenciou stáva výraznejší a posúva sa k vyšším teplotám. Pri frekvenciách 18 a 27 MHz je možné pozorovať zreteľný druhý pík (T_2), ktorý pri frekvencii 13 MHz splýva s hlavným útlmovým píkom. Zaujímavosťou je aj štvrtý nízкотеплотný pík (T_4), ktorý bol identifikovaný len pri meraní s frekvenciou 18 MHz. Z grafov možno predpokladať, že tento proces je pri frekvencii 13 MHz posunutý do nami už nemeranej nízкотеплотnej oblasti a pri frekvencii 27 MHz je posunutý k vyšším teplotám tak, že zreteľne ovplyvňuje tretí relaxačný proces (T_3), pozorovateľný voľným okom len pri tejto frekvencii.



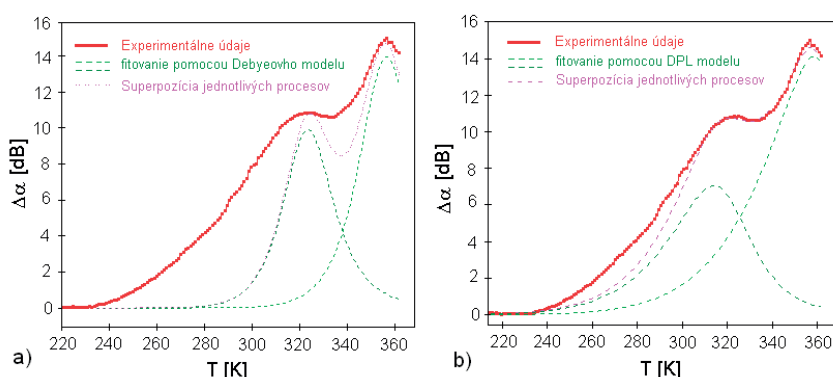
Obr. 4.6 Teplotné závislosti akustického útlmu meraného pri frekvenciách 13, 18, 27 MHz pre vzorku BIDP5

Pomocou akustických meraní realizovaných pri frekvencii 27 MHz bolo taktiež možné určiť hodnoty T_g bodu súvisiaceho s transformáciou vzorky, ktoré boli v dobrej zhode s výsledkami získanými pomocou diferenčnej termálnej analýzy (DTA) [61] (tabuľka 4-6).

Tabuľka 4-6 Sumár transformačných teplôt určených z akustických meraní v porovnaní s hodnotami určenými meraniami DTA

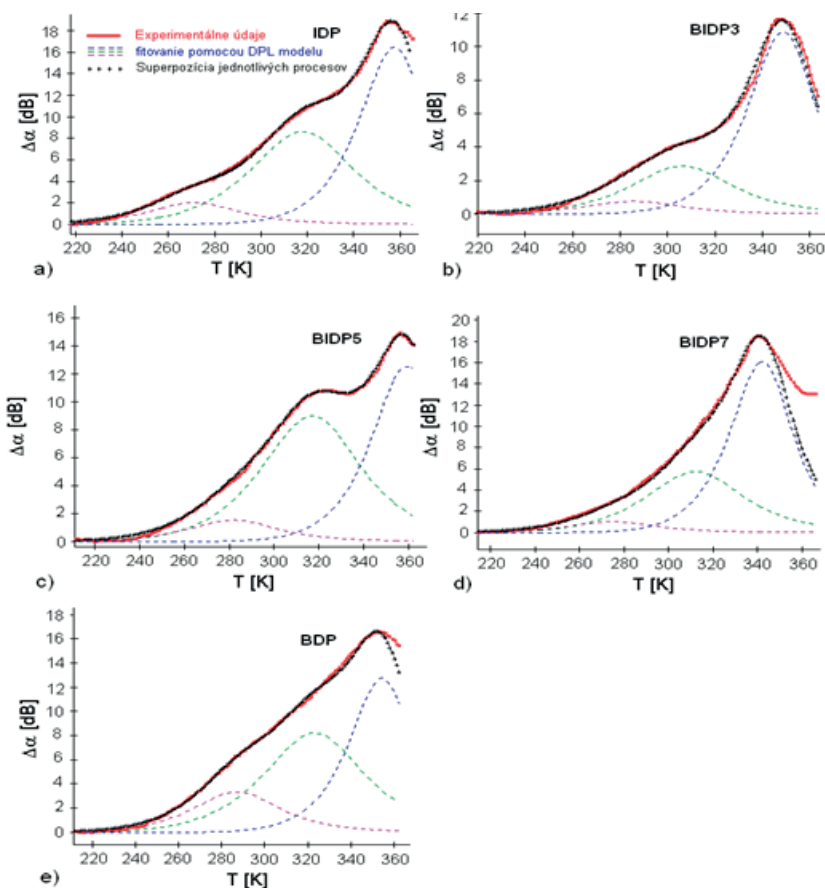
Vzorka skla	T_g^a (K)	T_g^{DTA} (K)
IDP	-	387,55
BIDP1	385	386,55
BIDP2	384	384,15
BIDP3	390	381,85
BIDP5	380	378,15
BIDP6	379	376,75
BIDP7	377	378,85
BIDP8	372	373,95
BDP	379	372,35

Vzhľadom na to, že na základe už skôr spomínaných vzťahov je možné namerané údaje teplotných závislostí akustického útlmu vyjadriť matematicky ako superpozíciu jednoduchých relaxačných procesov, bol v ďalšej etape navrhovaný model, na základe ktorého sa nám podarilo presnejšie stanoviť polohu teploty maxima píku a vplyv jednotlivých relaxačných procesov, na základe čoho boli určené hodnoty aktivačných energií skúmaných procesov a pomery jednotlivých relaxačných procesov.



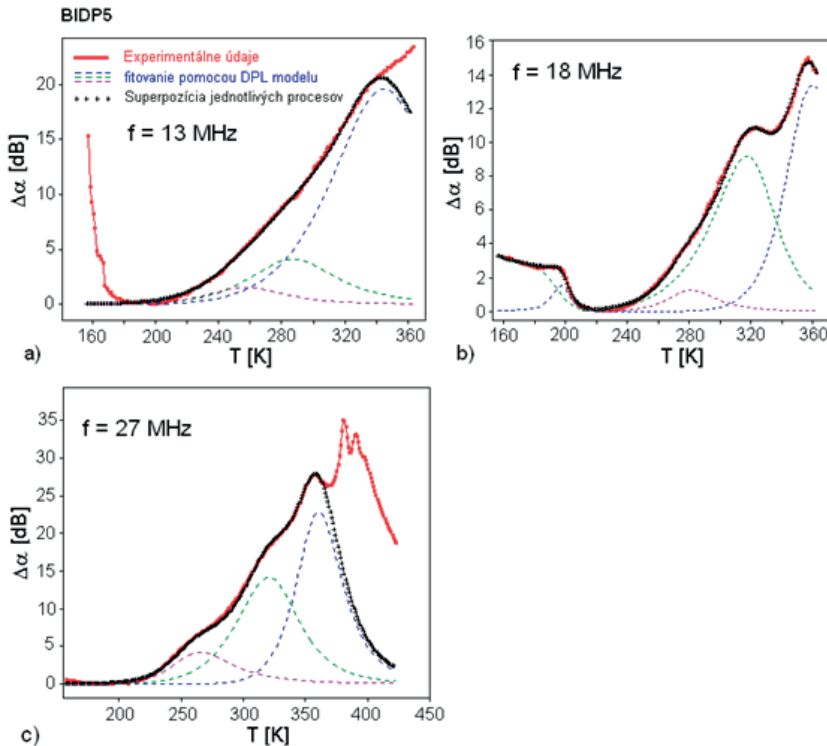
Obr. 4.7 Akustický útlm vzorky BIDP5 (plná červená čiara) a jeho fitovanie použitím Debyeovho modelu (a) a DLP modelu (b) ako superpozícia (fialová čiara) dvoch relaxačných procesov (svetlo- a tmavozelené prerušované čiary)

Keďže v teplotnej závislosti akustického útlmu sú pri všetkých vzorkách (napr. pri vzorke BIDP5) pozorovateľné v rámci hlavného útlmového maxima dva výrazne píky v teplotnom intervale od 220 K až do teploty T_g bodu, náš prvý predpoklad pri modelovaní a analýze relaxačných procesov v sklách systému III bol, že v rámci tohto teplotného intervalu možno relaxačné procesy vyjadriť ako superpozíciu dvoch jednoduchých relaxačných procesov. Ako vidieť z obrázkov (obr. 4.7 a), b), Debyeov model [31], opisujúci jednoduché relaxačné procesy, nie je vhodný na štúdium relaxačných procesov v nami skúmaných sklách daného zloženia. Lepšie výsledky dáva modifikovaný, tzv. DPL model, avšak ani najlepším modelovaním jednotlivých relaxačných procesov a ich superpozíciou sa nám nepodarilo pokryť celú teplotnú závislosť akustického útlmu jednotlivých vzoriek. Z toho vyplynulo, že je potrebné uvažovať o treťom relaxačnom procese s maximom pri teplote okolo 280 K. Na nasledujúcich obr. 4.8 a), b), c), d) je znázornené modelovanie relaxačných procesov v sklách ako superpozícia troch procesov opísaných DPL modelom ($m = 0,35$; $n = 0,56$ pre všetky procesy a vzorky systému III) – keďže sa už pri prvých pokusoch modelovania ukázal DPL model ako vhodnejší – v teplotnom intervale od 220 K do teploty T_g bodu pre vybrané vzorky IDP (a), BIDP3 (b), BIDP5 (c), BIDP7 (d) a BDP (e).



Obr. 4.8 Modelovanie relaxačných spektier pre vzorky a) IDP, b) BIDP3, c) BIDP5, d) BIDP7, e) BDP sady III využitím DPL modelu. Čierna (krížiková) čiara predstavuje vizuálne najlepšie modelovanie experimentálne získaných údajov (červená čiara) superpozíciou troch relaxačných procesov (prerušované čiary).

Porovnávaním modelovaných spektier získaných superpozíciou jednotlivých relaxačných procesov pomocou DPL modelu v jednotlivých vybraných vzorkách možno konštatovať, že pri danom type vzoriek (systém III) hlavný relaxačný proces reprezentovaný píkum s maximom pri vyšších teplotách (340 – 360 K) – modrá krivka – má pri všetkých vzorkách približne rovnaký priebeh. Najvýraznejšie ovplyvňuje zmena chemického zloženia druhý relaxačný proces (zelená krivka). Tretí relaxačný proces (fialová krivka) súvisí so zmenou vzájomného pomeru CuI/CuBr len minimálne. Analýza pomerného zastúpenia jednotlivých relaxačných procesov bude urobená neskôr.



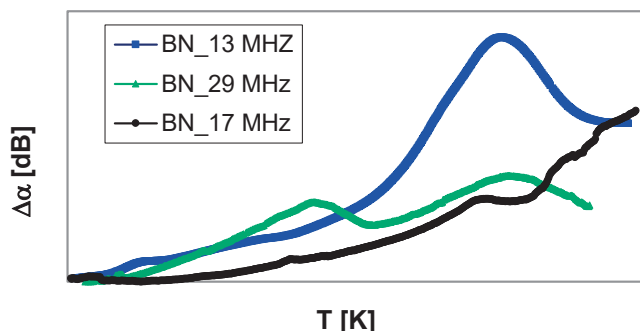
Obr. 4.9 Akustické spektrum (plná červená čiara) vzorky BIDP5 merané pri frekvencii 13 (a), 18 (b) a 27 MHz (c). Krížikmi označená čierna čiara (prekrývajúca sa na väčšine miest s plnou červenou) predstavuje najlepšie fitovanie pomocou DPL modelu ako superpozíciu jednotlivých relaxačných procesov (prerušovaná modrá, zelená a fialová čiara).

Z hodnôt teplôt maxim modelovaných pík a využitím vzťahu (3.10) boli stanovené hodnoty aktivačných energií jednotlivých relaxačných procesov, ktoré sú zaznamenané v tabuľke 4-8. Pozorované píky hlavného útlmového maxima akustického spektra poukazujú na relaxačné procesy s aktivačnými energiami, z ktorých niektoré, ako sa neskôr analýzou ukázalo, sú veľmi blízke hodnotám energií získaných z elektrických meraní (tabuľka 4-8).

Existencia štyroch termálne aktivovaných relaxačných procesov iónov (s aktivačnými energiami E_{a1}^a , E_{a2}^a , E_{a3}^a a E_{a4}^a – obr. 4.9 b) je spájaná s pravdepodobne rôznymi druhmi centier pre Cu^+ ióny. Nízko teplotný pík (E_{a4}^a) sa zvyčajne spája s rýchlym transportom iónov, píky pri vyšších teplotách (E_{a1}^a , E_{a2}^a , E_{a3}^a) sú spájané s pomalým pohybom iónov [28].

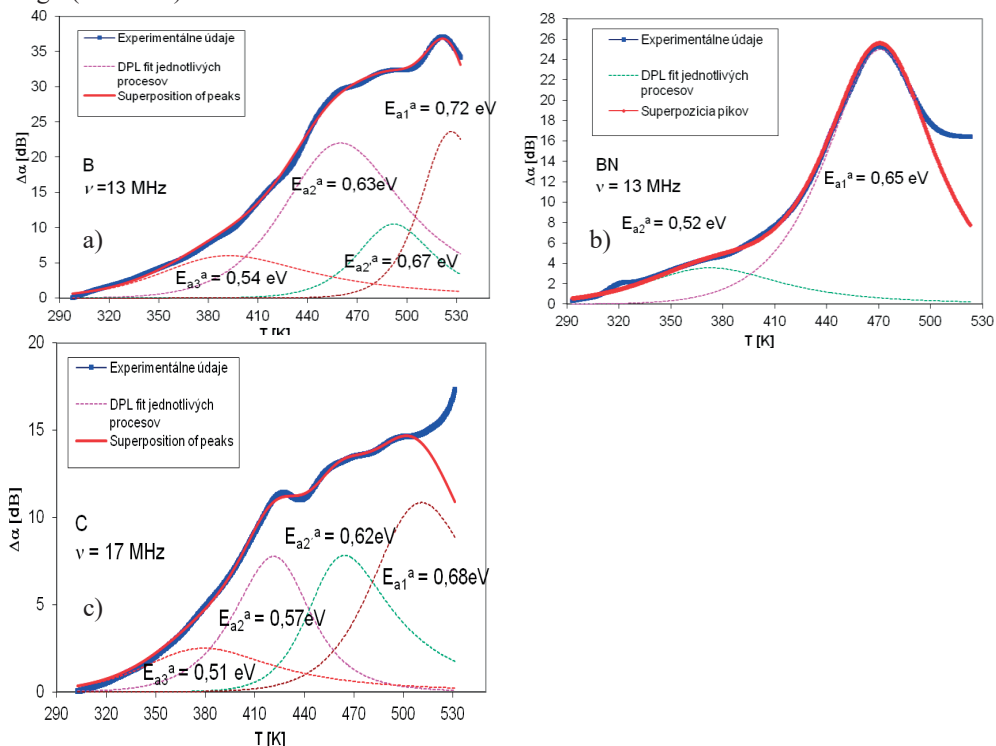
Z porovnania akustických spektier všetkých vzoriek skiel systému $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ vyplýva, že jednotlivé relaxačné procesy tej istej vzorky majú rôzne hodnoty aktivačných energií, ale tie isté relaxačné procesy rôznych vzoriek majú blízke hodnoty aktivačných energií. Všetky relaxačné procesy boli modelované DPL modelom (3.10), keďže sa ukázal ako najvhodnejší, pričom nájdené hodnoty koeficientov m , n boli vo všetkých relaxačných procesoch rovnaké ($m = 0,27$ a $n = 0,42$ pre sadu vzoriek systému $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ a $m = 0,35$ a $n = 0,56$ pre sadu vzoriek systému $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$). Z tohto porovnania vyplýva, že voľba správneho modelu a modelových koeficientov je úzko spätá s chemickými komponentmi jednotlivých sád vzoriek.

Pri štúdiu skiel štvrtej sady – LiPON – bolo taktiež potvrdené, že ostrosť jednotlivých píkovo teplotného akustického spektra je výraznejšia pri vyšších frekvenciách (obr. 4.10).



Obr. 4.10 Teplotné závislosti akustického útlmu meraného pri frekvenciách 13, 17, 29 MHz na vzorke BN

Využitím DPL modelu boli modelované teplotné akustické spektrá jednotlivých vzoriek, pričom bolo detegovaných niekoľko procesov súvisiacich s rôznymi hodnotami aktivačných energií (obr. 4.11).



Obr. 4.11 Akustické spektrum (plná modrá čiara) vzorky B (a) a BN (b) merané pri frekvencii 13 MHz a C (c) merané pri frekvencii 17 MHz. Křídlikmi označená červená čiara (prekrývajúca sa na väčšine miest s plnou modrou čiarou) predstavuje najlepšie fitovanie pomocou DPL modelu ako superpoziciu jednotlivých relaxačných procesov (prerušovaná oranžová, ružová, zelená a hnedá čiara).

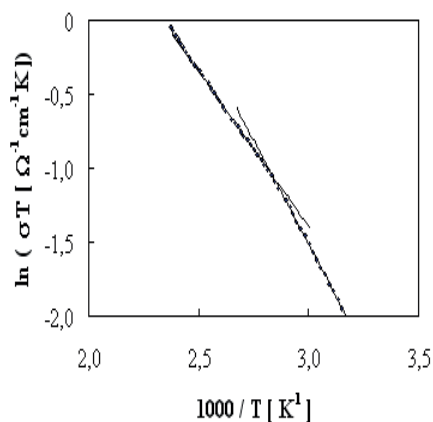
Vzhľadom na to, že merania sa na každej vzorke realizovali niekoľkokrát (aspoň raz pri každej frekvencii), za pozornosť stojí, že dominantný pík pri vyšších teplotách (400 – 500 K) sa po niekoľkých teplotných cykloch štiepi na viaceré, čo je možné vysvetliť vznikom nových štruktúrnych jednotiek, centier, klastrov spájaných s transportom hmoty. Výpočtom obsahov pod jednotlivými píkmi boli stanovené váhové parametre jednotlivých relaxačných procesov (relaxačná dĺžka – súvisiaca s počtom častíc zúčastňujúcich sa relaxačného procesu).

Zistilo sa, že dominantné procesy pri každej vzorke majú aktivačnú energiu okolo $E_a^a = 0,65 \text{ eV}$ (pri vzorke BN daný relaxačný proces predstavuje 84,3 % z celého spektra – meranie pri frekvencii 13 MHz), $E_a^a = 0,63 \text{ eV}$ pri vzorke B (45 %) (13 MHz) a $E_a^a = 0,68 \text{ eV}$ pri vzorke C (43 %) (17 MHz). Váhové parametre jednotlivých relaxačných procesov celého teplotného spektra pre dané vyšetrované vzorky môžeme zapísať nasledujúco:

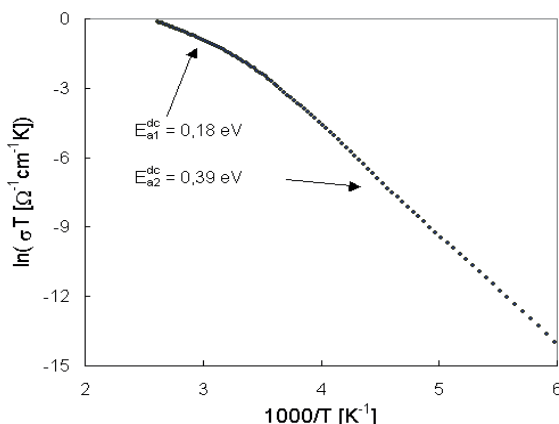
- vzorka B: $E_{a1}^a = 0,72 \text{ eV}$ (26%), $E_{a2}^a = 0,63 \text{ eV}$ (45 %), $E_{a2}^{a'} = 0,67 \text{ eV}$ (13 %), $E_{a3}^a = 0,54 \text{ eV}$ (16 %),
- vzorka BN: $E_{a1}^a = 0,65 \text{ eV}$ (84 %), $E_{a2}^a = 0,52 \text{ eV}$ (16 %),
- vzorka C: $E_{a1}^a = 0,68 \text{ eV}$ (43 %), $E_{a2}^a = 0,57 \text{ eV}$ (20 %), $E_{a2}^{a'} = 0,62 \text{ eV}$ (25 %), $E_{a3}^a = 0,51 \text{ eV}$ (12 %).

4.3.2 Merania jednosmernej a striedavej vodivosti

Elektrické merania jednosmernej a striedavej vodivosti vo frekvenčnom rozsahu 50 Hz – 1 MHz boli realizované v teplotnom rozsahu od 110 (90) °C do približne 130 °C (pre sklá I. – III. sady) a od izbových teplôt do 300 °C pre sklá IV. sady. Už prvé experimentálne vyšetrovanie teplotnej závislosti jednosmernej vodivosti (obr. 4.12) iónovo vodivého skla systému 0,3CuI – 0,4375Cu₂O – 0,0875P₂O₅ – 0,1750MoO₃ poukázalo na dva možné vodivostné mechanizmy s aktivačnými energiami 0,18 eV a 0,24 eV určenými z Arrheniovoho vzťahu (3.21) podobne, ako to bolo v prípade akustických meraní. Vzhľadom na to, že predexponenciálny faktor σ_0 je funkciou teploty, bol v Arrhenioových grafoch jednosmernej vodivosti použitý faktor σT . V ďalšom štúdiu sme sa zamerali na skúmanie komplexnejších systémov skiel, a to typu CuI – CuBr – Cu₂O – (P₂O₅ + MoO₃) (systém I a II), v ktorých koncentrácia skloformujúcich oxidov (systém I) a Cu⁺ iónov (systém II) bola rôzna (tabuľka 3-2).

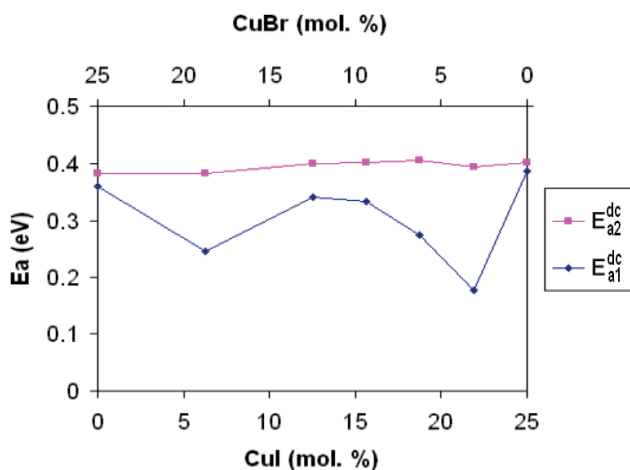


Obr. 4.12 Arrheniov graf jednosmernej elektrickej vodivosti pre sklo CuI–Cu₂O–P₂O₅–MoO₃

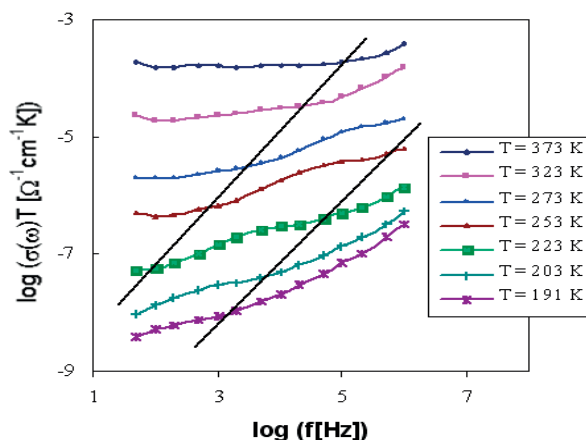


Obr. 4.13 Arrheniov graf jednosmernej elektrickej vodivosti vzorky IBPM2

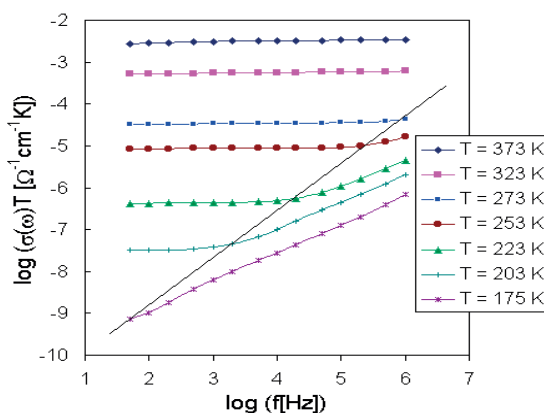
Meranie komplexných impedancií umožnilo získať hodnoty jednosmernej a striedavej vodivosti vzoriek skiel v danom teplotnom rozsahu. Typické výsledky meraní jednosmernej vodivosti ako funkcie teploty vzoriek systémov I a II sú reprezentované vzorkou IBPM2 na obr. 4.13. Všetky teplotné závislosti jednosmernej vodivosti skiel spĺňali Arrheniovu závislosť. Teplotná závislosť jednosmernej vodivosti jednoznačne naznačuje dva transportné mechanizmy s energiami E_{a1}^{dc} a E_{a2}^{dc} pre vyššie a nižšie teploty (tabuľka 4-7).

Obr. 4.14 Aktivačné energie E_{a1}^{dc} a E_{a2}^{dc} ako funkcie zloženia skiel pre CuI (CuBr)

Aktivačné energie určené z meraní jednosmernej vodivosti ako funkcie zloženia skiel pre zmiešané CuI/CuBr halogenidy obsahujúce tie isté koncentrácie (v mol. %) modifikátora (Cu_2O) a skloformujúcich komponentov ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$) sú sumarizované v tabuľke 4-7) a graficky spracované na obr. 4.14.



Obr. 4.15 Frekvenčná závislosť striedavej vodivosti vzorky IPM (systém I)



Obr. 4.16 Frekvenčná závislosť striedavej vodivosti vzorky IBPM5 (systém II)

Všetky vzorky pripravených skiel mali vysokú iónovú vodivosť už pri izbovej teplote ($10^{-2} - 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). U vzoriek systému II, ktoré mali vždy tú istú molárnu hodnotu skloformujúcich oxidov, sa namerali veľmi blízke hodnoty aktivačných energií E_{a2}^{dc} charakteristické pre transportný mechanizmus pri nižších teplotách. Blízke hodnoty aktivačných energií E_{a2}^{dc} majú tiež vzorky IPM a BPM systému I, obsahujúce tie isté koncentrácie $\text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ komponentov. Pretože aktivačné energie E_{a2}^{dc} sú prakticky konštantné pre rôzny pomer CuI/CuBr halogenidov a pre ten istý skloformujúci systém, môžeme tento jav prisudzovať pohyblivým iónom Cu^+ spájaným s tými istými aniónovými centrami rozdelenými v sieti s daným skloformujúcim systémom. Avšak aktivačné energie E_{a1}^{dc} charakterizujúce iónový transport pri vyšších teplotách závisia od vzájomného pomeru CuI a CuBr zodpovedného za koncentráciu Cu^+ iónov a poukazujú na úlohu oboch komponentov v procese transportu Cu^+ iónov (jav zmiešaných halogenidov) [14, 59, 61].

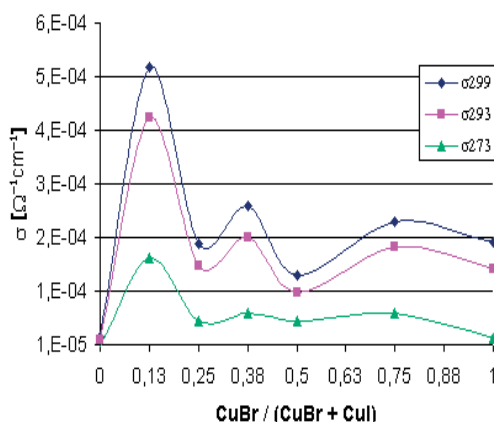
Súbor frekvenčných závislostí striedavých vodivostí skiel pri rôznych teplotách reprezentujú vzorky IPM (systém I) (obr. 4.15) a IBPM5 (systém II) (obr. 4.16).

Kým vo frekvenčných závislostiach skiel systému II reprezentovaných vzorkou IBPM5 je naznačený jeden zlom, charakterizujúci prechod od jedného vodivostného procesu k druhému, frekvenčné závislosti skla IPM zo systému I ukazujú evidentne ďalšie skoky v spektrách striedavých vodivostí poukazujúce na ďalšie transportné preskokové procesy, ktoré môžu byť vysvetľované napatrne modifikovaným relaxačným modelom [45] a spájané s viacerými druhmi centier. Vzorky obsahujúce iba jeden druh halogenidov a dva druhy skloformujúcich oxidov (systém I) evidentne poukazujú na ďalší preskokový transportný mechanizmus v porovnaní so vzorkami obsahujúcimi dva druhy halogenidov (systém II).

Tabuľka 4-7 Sumár aktivačných energií počítaných z Arrheniových grafov jednosmerných vodivostí skúmaných systémov skiel I a II

Systém I ($\Delta E_a^{dc} = \pm 0,01$ eV)			Systém II ($\Delta E_a^{dc} = \pm 0,01$ eV)		
Vzorka skla	E_{a1}^{dc} (eV)	E_{a2}^{dc} (eV)	Vzorka skla	E_{a1}^{dc} (eV)	E_{a2}^{dc} (eV)
IP	0,30	0,50	IBPM 2	0,18	0,39
IPM	0,39	0,40	IBPM 3	0,27	0,41
BPM	0,36	0,38	IBPM 5	0,33	0,40
IM	0,24	0,32	IBPM 1	0,34	0,40
			IBPM 4	0,25	0,38

Čo sa týka hodnôt vodivosti skúmaných skiel, tie so zvyšujúcou sa teplotou rástli vo všetkých prípadoch, z čoho možno predpokladať, že prenos náboja bol sprostredkovaný iba iónmi Cu^+ . So zväčšujúcim sa obsahom MoO_3 v sklách možno predpokladať tvorbu nových vhodných polôh pre Cu^+ ióny pri začleňovaní nových štruktúrnych jednotiek do sklenej siete pridávaním sklotvornej zložky, zvýšenie počtu nemostíkových kyslíkov a polarizovateľnosti kyslíkových aniónov, z čoho vyplýva výrazné zníženie aktivačnej energie.

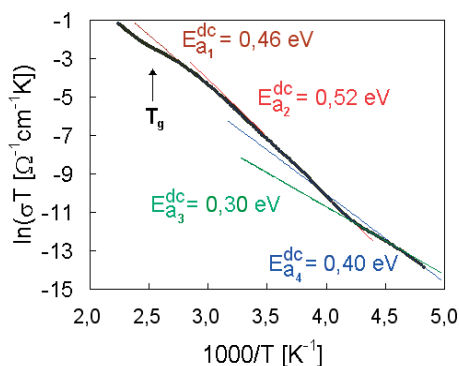


Obr. 4.17 Závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti od molárneho zloženia pri rôznych teplotách

Pre pohyb iónov Cu^+ je rozhodujúca distribúcia aniónov v skelete skiel. Ako vidieť z obr. 4.17, vodivosť skiel v sústave $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ v závislosti od molárnej koncentrácie $\text{CuBr}/(\text{CuBr} + \text{CuI})$ pri stálej koncentrácii skloformujúcich oxidov MoO_3 a P_2O_5

a modifikátora Cu_2O sa mení so zmenou teploty pri vzorkách systému II a čiastočne aj I. Maximálna hodnota elektrickej vodivosti pri izbovej teplote je $5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a bola pozorovaná pri molárnom pomere halogenidov 0,125. Daná grafická závislosť potvrdzuje pozitívnu odchýlku vodivosti od pravidla aditivity.

Toto grafické znázornenie do istej miery zodpovedá obr. 4.14, na ktorom je znázornený súvis aktivačnej energie E_{a1}^{dc} v závislosti od koncentrácie CuBr. Miesto maximálneho nárastu vodivosti ($\text{CuBr}/(\text{CuBr} + \text{CuI}) = 0,125$) zodpovedá minimálnej hodnote aktivačnej energie E_{a1}^{dc} ($\text{CuBr} = 3,18$; $\text{CuI} = 21,88$ v mol. %). To isté platí aj pre hodnotu ($\text{CuBr}/(\text{CuBr} + \text{CuI}) = 0,75$) ($\text{CuBr} = 18,75$; $\text{CuI} = 6,25$ mol. %). V mieste nulovej koncentrácie CuBr a v rovnakom pomere oboch zložiek CuI a CuBr dosahuje aktivačná energia maximálne hodnoty, pričom vodivosť je v týchto miestach minimálna. Z pozorovania vyplýva jednoznačný súvis medzi aktivačnou energiou relaxačného procesu pri vyšších teplotách a jednosmernou elektrickou vodivosťou. V mieste s maximálnou elektrickou vodivosťou bola pozorovaná minimálna aktivačná energia relaxačného procesu a opačne. Táto pozorovaná pozitívna odchýlka od pravidla aditivity vodivosti súvisiaca s javom zmiešaných aniónov je v súlade s poklesom aktivačnej energie vodivostného procesu, ktorý je spôsobený zväčšením koncentrácie Cu^+ iónov v systéme ako dôsledok zmeny štruktúry základného skeletu skiel. Zväčšenie koncentrácie Cu^+ iónov má za následok zmenšenie vzdialeností pre ich preskok do protihľej polohy.



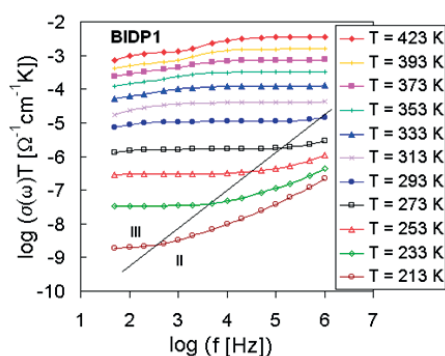
Obr. 4.18 Arrheniov graf jednosmernej vodivosti pre vzorku skla BIDP1 (systém III)

V ďalšom štádiu boli urobené súbežne akustické aj elektrické merania na vzorkách systému III zloženia $\text{CuI-CuBr-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. Reprezentatívny výber nami nameraných teplotných závislostí jednosmernej vodivosti je znázornený na obr. 4.18 (pri vzorke BIDP1). V Arrheniových grafoch teplotných závislostí jednosmerných vodivostí sú pod T_g bodom zreteľné štyri rôzne zlomy pre všetky skúmané vzorky tejto sady, čo indikuje viacero relaxačných procesov (s predpokladanými aktivačnými energiami E_{a1}^{dc} , E_{a2}^{dc} pri vyšších, E_{a3}^{dc} , E_{a4}^{dc} pri nižších teplotách).

V porovnaní s predchádzajúcimi sadami vzoriek systémov I a II je pozoruhodné, že dovtedy pri meraniach jednosmerných vodivostí nebol pozorovaný až taký zreteľný zlom v oblasti nižších teplôt. Energie E_{a1}^{dc} a E_{a4}^{dc} sa javia pri väčšine vzoriek sady III porovnateľné, menšie odchýlky môžu byť spôsobené nepresnosťou merania pri nízkych teplotách v dôsledku obmedzenia meracej aparatury. Z elektrických meraní však nebolo jasné, či ide v prípade relaxačných procesov reprezentovaných energiami E_{a1}^{dc} a E_{a4}^{dc} o rôzne alebo ten istý relaxačný proces, pričom v prípade toho istého mechanizmu by mechanizmy reprezentované energiami E_{a2}^{dc} a E_{a3}^{dc} predstavovali len prechodové fázy medzi tým istým relaxačným procesom.

Odpoveď na túto otázku dali až akustické merania a následne modelovanie akustických spektier (obr. 4.9).

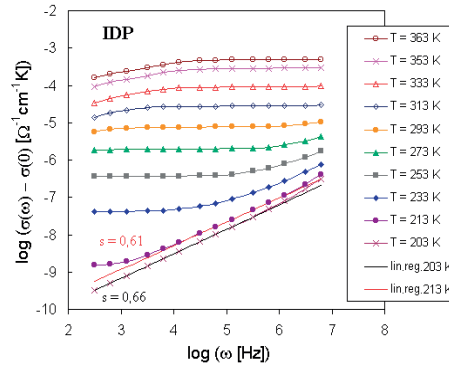
Spektrum striedavej vodivosti pri vzorke skla BIDP1 ako reprezentantovi sady III je znázornené na obr. 4.19. Vzhľadom na limitovaný frekvenčný a teplotný rozsah boli pozorované iba dva režimy komplexného vodivostného spektra spojené s preskokovým procesom, označované ako II a III (podľa obr. 3.18), ktoré sú charakterizované odlišným sklonom vo frekvenčnej závislosti a oddelené zlomovou čiarou, pričom režim II bol pozorovaný iba pri nízkych teplotách a vyšších frekvenciách. Nami namerané spektrum striedavej vodivosti korešponduje s kompletnými spektrami vodivosti ostatných vzoriek skiel (obr. 3.17, obr. 3.18) [45]. Nedebyeovský charakter relaxácie vedie k poznatku, že časová konštanta spätných preskokových procesov narastá s časom. Tento predpoklad vedie vo frekvenčnej závislosti vodivosti v nízkofrekvenčnej oblasti k plató, ktoré bolo pozorované pri našich meraniach sád vzoriek v oblasti izbových teplôt (obr. 4.19, obr. 4.20).



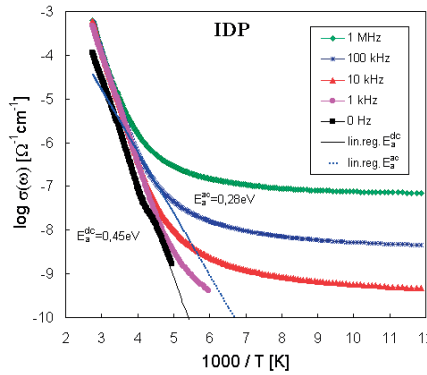
Obr. 4.19 Frekvenčná závislosť striedavej vodivosti vzorky BIDP1 pri rôznej teplote

Spektrum striedavej vodivosti tejto sady skiel poukazuje na určité skoky vodivosti v rámci plató, a to pri nižších frekvenciách a vyšších teplotách. Táto odchýlka striedavej vodivosti od jednosmerného plató je u niektorých autorov spájaná s polarizáciou elektród [34]. Prechod od frekvenčne nezávislej oblasti k frekvenčne závislej naznačuje zlomová čiara oddeľujúca oblasti s označením II a III súvisiace s prinajmenšom dvoma vodivostnými procesmi reprezentovanými preskokovými mechanizmami iónov. Avšak jednosmerné merania elektrickej vodivosti poukazujú na viaceré možné transportné procesy. Tvar Arrheniovej závislosti jednosmernej vodivosti poukazuje na možné asociačné a disociačné procesy (obr. 4.18) spájané s vytváraním, resp. zánikom defektov. Zmeny sklonu vo frekvenčnej závislosti jednosmernej vodivosti môžu takto súvisieť s týmito procesmi.

Využitím tzv. „univerzálneho zákona“ boli aproximované frekvenčné závislosti elektrickej vodivosti, pričom boli určené hodnoty parametrov s a A (obr. 4.20).



Obr. 4.20 Frekvenčná závislosť elektrickej vodivosti pri vzorke IDP

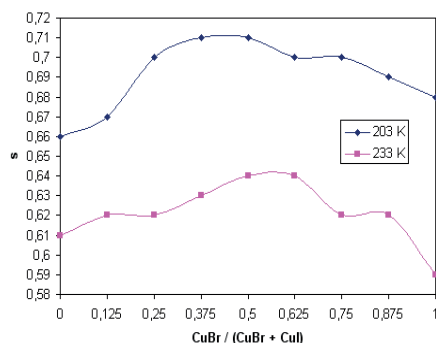


Obr. 4.21 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti pri vzorke IDP

Z teplotnej závislosti vodivosti v semilogaritmickej škále ($\log \sigma$ od $1/T$) ilustrovanej na obr. 4.21 bolo možné určiť hodnoty aktivačných energií E_a^{ac} pre všetky vzorky sady ($E_a^{ac} = 0,28 \text{ eV}$ pri IDP) a v danom teplotnom intervale bol nájdený vzťah medzi aktivačnými energiami určenými z jednosmernej a striedavej vodivosti, ktorý možno vyjadriť

$$E_a^{ac} \approx s E_a^{dc}, \quad (4.1)$$

(v našom prípade $E_a^{dc} = E_{aI}^{dc}$). Teplotné závislosti striedavej vodivosti pri vyšších frekvenciách však už nevykazovali ďalšie zlomy, ako to bolo v prípadoch jednosmernej vodivosti. Vplyv zloženia a teploty na hodnotu parametra s je znázornený na obr. 4.22. Hodnoty parametra s ($s = 0,5 - 0,8$ pre danú vzorku IDP a teplotný interval) poukazujú na teplotnú závislosť odlišnú od výsledkov z meraných sad chalkogénnych skiel iných autorov [47], kde parameter s zostával konštantný v celom skúmanom teplotnom rozsahu.



Obr. 4.22 Exponent s ako funkcia molárneho zloženia $\text{CuBr}/(\text{CuBr} + \text{CuI})$ (v mol. %) pri dvoch rôznych teplotách

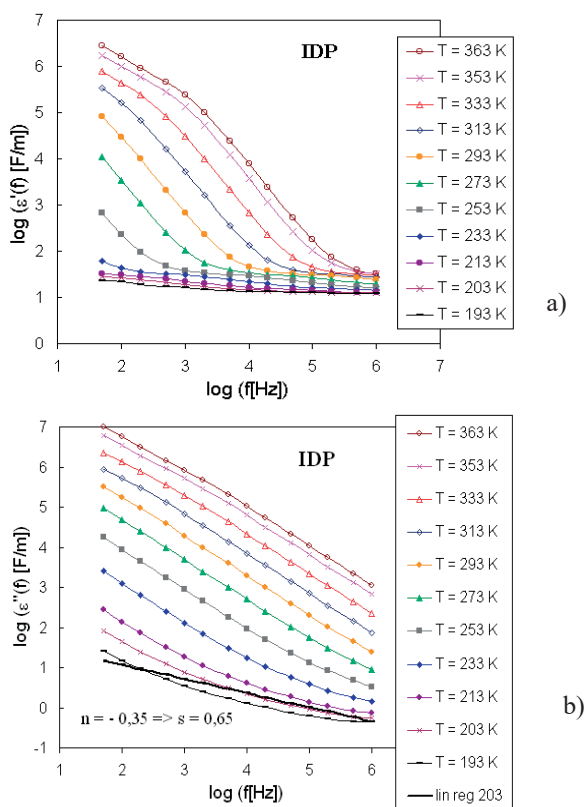
Z analýzy vodivostných spektier vyplynuli nasledujúce skutočnosti:

- 1) reálna časť striedavej vodivosti je zložená z dvoch častí, nezávislej a frekvenčne závislej,
 - 2) pri vysokých frekvenciách a nízkych teplotách spĺňa frekvenčná závislosť elektrickej vodivosti $\sigma(\omega)$ mocninový zákon $\sigma(\omega) \propto \omega^s$,
 - 3) pri stálej frekvencii exponent s narastá s klesajúcou teplotou (môžeme predpokladať, že $s \rightarrow 1,0$ pre $T \rightarrow 0$),
 - 4) exponent s pri nami skúšanom type iónovo vodivých skiel zloženia $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ sa nachádza v intervale $0,5 - 0,7$ pri použitom teplotnom rozsahu (predpokladáme, že pre celý teplotný interval by sa s menilo v intervale $(0 - 1)$),
 - 5) pozorovaná prídavná odchýlka striedavej elektrickej vodivosti od jednosmerného platô je spájaná s rôznymi hoppingovými centrami,
 - 6) teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti má výrazne menší sklon ako závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti, z čoho možno usudzovať na nižšie hodnoty E_a^{ac} v porovnaní s E_a^{dc} ,
 - 7) exponent s je závislý od chemického zloženia skiel,
 - 8) parameter A a jednosmerná elektrická vodivosť $\sigma(0)$ sú arrheniovsy závislé.
- S využitím týchto poznatkov môžeme opísať frekvenčnú závislosť elektrickej vodivosti iónových skiel pre nami použitý frekvenčný a teplotný interval nasledujúcou rovnicou:

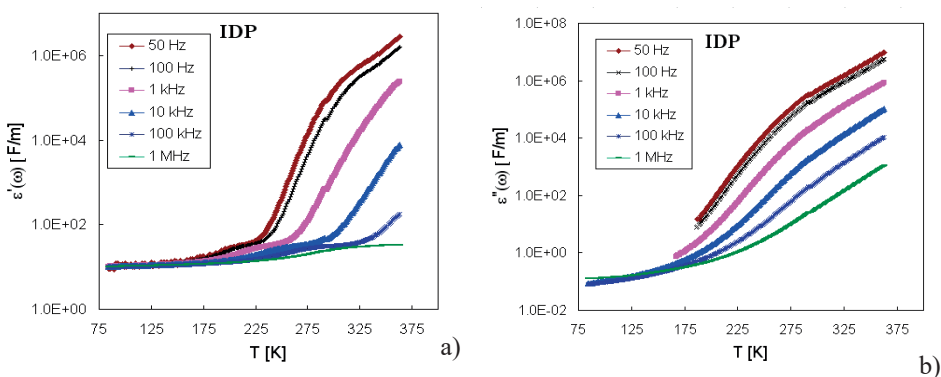
$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a^{dc}}{k_B T}\right) + A_0 \exp\left(-\frac{E_a^{ac}}{k_B T}\right) \omega^s, \quad (4.2)$$

kde σ_0 a A_0 sú predexponenciálne faktory.

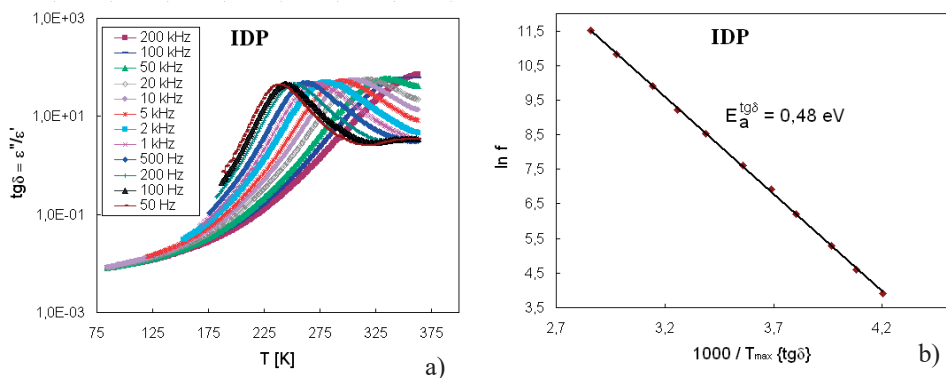
Meranie frekvenčných a teplotných závislostí reálnej a imaginárnej zložky permitivity (obr. 4.23, obr. 4.24) a následne určenie faktora $\lg \delta$ potvrdili typické správanie iónových skiel. Z Arrheniovej závislosti (obr. 4.25 b) medzi frekvenciou a teplotou maxima $\lg \delta$ bola určená hodnota $E_a^{\lg \delta}$, ktorá, ako sa ukázalo, je vo veľmi dobrej zhode s jednou z aktivačných energií určených akustickými aj elektrickými meraniami.



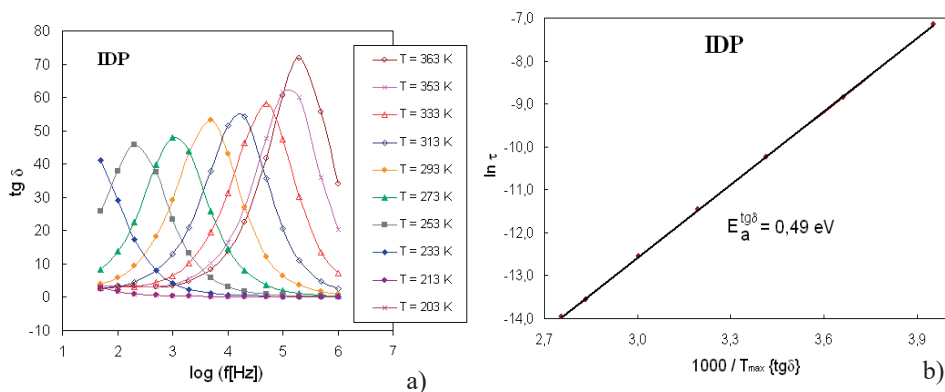
Obr. 4.23 Frekvenčná závislosť a) reálnej zložky a b) imaginárnej zložky komplexnej permitivity pre reprezentatívnu vzorku IDP



Obr. 4.24 Teplotná závislosť a) reálnej zložky a b) imaginárnej zložky komplexnej permitivity pre reprezentatívnu vzorku IDP



Obr. 4.25 a) Teplotná závislosť dielektrických strát $\text{tg}\delta$ pre reprezentatívnu vzorku IDP; b) Arrheniova závislosť frekvencie a teploty maxima dielektrických strát $\text{tg}\delta$ pre vzorku IDP

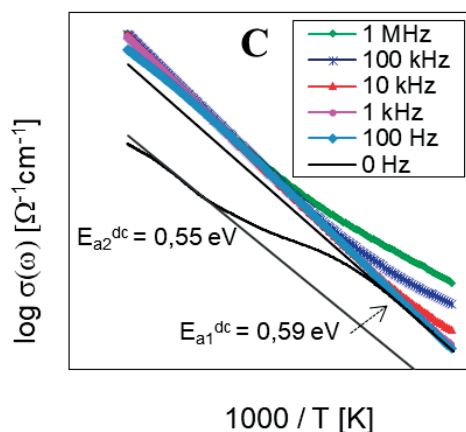


Obr. 4.26 a) Frekvenčná závislosť dielektrických strát $\text{tg}\delta$ pre reprezentatívnu vzorku IDP; b) Arrheniova závislosť relaxačného času a teploty maxima dielektrických strát $\text{tg}\delta$ pre reprezentatívnu vzorku IDP

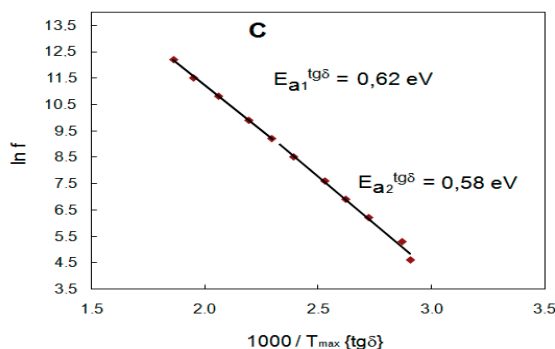
Aplikovaním vzťahu (3.17) na logaritmickú frekvenčnú závislosť imaginárnej zložky permitivity (obr. 4.23 b) pri vzorke IDP bola využitím metódy lineárnej regresie v oblasti nízkych teplôt a vyšších frekvencií stanovená smernica dotyčnice $n = -0.35$, z ktorej bol určený parameter $s = n + 1 = 0.65$, ktorý je v dobrej zhode s hodnotou tohto parametra určeného z logaritmickú frekvenčnej závislosti vodivosti (obr. 4.20, $s = 0.66$).

Z hodnôt teplôt maxim zodpovedajúcich meracím frekvenciám boli využitím dielektrickej relaxačnej spektroskopie stanovené hodnoty aktivačných energií pre všetky skúmané vzorky danej sady, ktoré sú zaznamenané a zároveň porovnávané spolu s ďalšími hodnotami aktivačných energií získaných z akustických a elektrických meraní v tabuľke 4-8. Na obr. 4.26 a), b) pre reprezentatívnu vzorku IDP sú znázornené frekvenčné závislosti $\text{tg}\delta$ (dielektrické spektrum) pri rôznych teplotách, z ktorých na základe vzťahu zodpovedajúceho maximu frekvenčnej závislosti ($\omega\tau = 1$) boli určené príslušné relaxačné časy, z ktorých využitím Arrheniovho vzťahu bola určená hodnota aktivačnej energie $E_a^{\text{tg}\delta}$. Hodnoty aktivačných energií získané z teplotných a frekvenčných závislostí $\text{tg}\delta$ sú v dobrej zhode aj

s predchádzajúcimi výsledkami (na porovnanie obr. 4.25 b) a obr. 4.26 b). Taktiež z Arrheniovej závislosti bola určená hodnota predexponenciálneho faktora $\tau_0 = 1,38 \cdot 10^{-13}$ s.

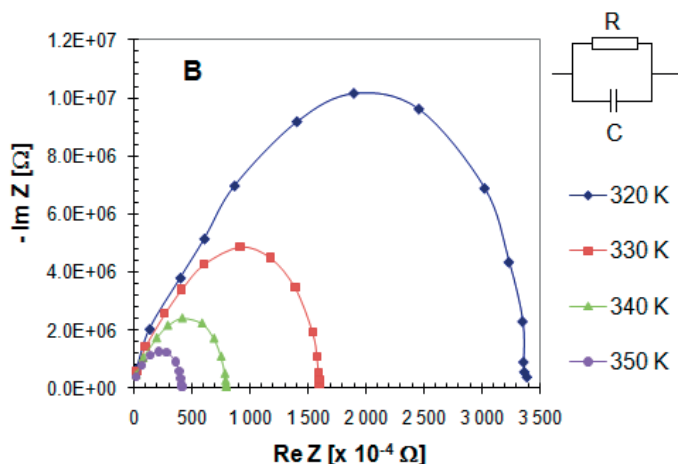


Obr. 4.27 Teplotná závislosť jednosmernej a striedavej vodivosti pre vzorku skla C



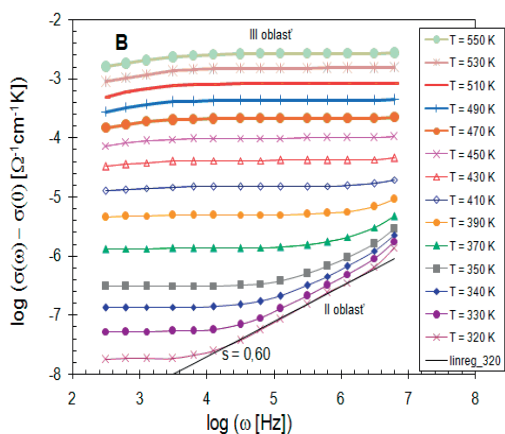
Obr. 4.28 Arrheniova závislosť frekvencie a teploty maxima dielektrických strát $tg \delta$ pre vzorku C

Analýzou IV. sady skiel boli zistené obdobné korelácie medzi jednosmernou a striedavou vodivosťou (obr. 4.27 – obr. 4.31), ako to bolo v prípade predchádzajúcej sady skiel. Analýzou jednosmerných a striedavých meraní na vzorku C boli určené jednak blízke hodnoty aktivačných energií ($E_{a1}^{dc} = 0,59$ eV, $E_{a2}^{tg \delta} = 0,58$ eV) (obr. 4.27 a obr. 4.28), čo môže poukazovať na ten istý detegovaný proces, ale aj rozdielne hodnoty aktivačných energií, ktoré poukazujú na rozdielne transportné a relaxačné procesy. Dané hodnoty aktivačných energií sú však v dobrej zhode s výsledkami získanými z akustických meraní.

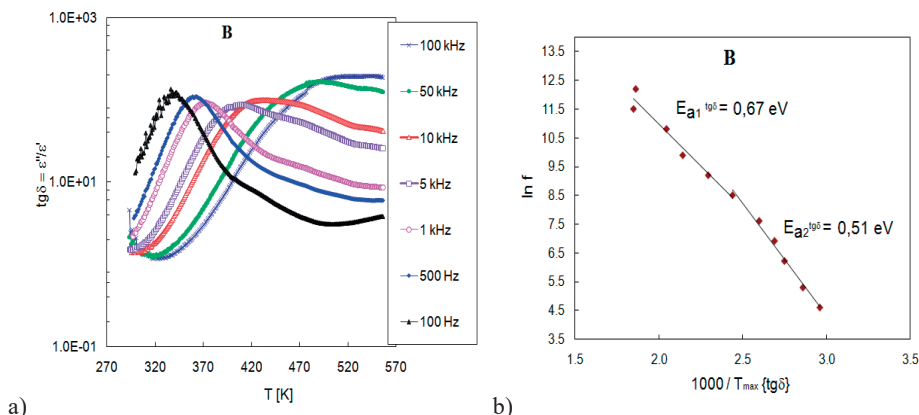


Obr. 4.29 Nyquistov diagram pre vzorku skla B

Z grafu striedavej vodivosti pre vzorku B možno usudzovať na prinajmenšom dva vodivostné mechanizmy (oblasť II a III, obr. 4.30). Využitím dielektrickej relaxačnej spektroskopie boli konštruované grafy teplotných závislostí stratového faktora $\text{tg } \delta$ pri rôznych frekvenciách, pomocou ktorých boli konštruované Arrheniove grafy a následne z týchto grafov určované aktivačné energie (obr. 4.31 a), b). Z meraní striedavých vodivostí (analýza dielektrických strát) boli detegované dva procesy ($E_{a1}^{\text{tg}\delta} = 0,67 \text{ eV}$ a $E_{a2}^{\text{tg}\delta} = 0,51 \text{ eV}$), ktorých aktivačné energie sú v porovnateľnej zhode s aktivačnými energiami získanými z akustických meraní. Pomocou Nyquistovho diagramu (obr. 4.29) je možné určovať hodnoty jednosmernej vodivosti, z Arrheniových grafov jednosmernej vodivosti boli taktiež detegované dva transportné procesy.



Obr. 4.30 Frekvenčná závislosť striedavej vodivosti vzorky B pri rôznych teplotách



Obr. 4.31 a) Teplotná závislosť dielektrických strát $\text{tg } \delta$ pre vzorku skla B; b) Arrheniova závislosť frekvencie a teploty maxima dielektrických strát $\text{tg } \delta$ pre vzorku B

4.3.3 Analýza a porovnanie výsledkov získaných z akustických a elektrických meraní

Experimentálny výskum sady iónovo vodivých skiel systému $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ (sada I a II) potvrdil dôležitý vplyv chemického zloženia na mechanizmus iónového transportu. Pritom skutočnosť, že aktivačné energie stanovené z meraní elektrickej vodivosti a akustického útlmu majú veľmi blízke hodnoty (tabuľka 4-5 a tabuľka 4-7) poukazuje na to, že tie isté mechanizmy môžu ovplyvňovať elektrické a akustické straty v iónovo vodivých sklách. Relaxačný charakter akustických i elektrických meraní je tu zrejme spôsobený preskokovým pohybom iónov.

Štúdiom ďalšej kompletnej sady skiel systému $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (sada III) boli určené hodnoty aktivačných energií získaných tak z akustických, ako aj elektrických (dc a ac) meraní, ktoré sú na porovnanie zosumarizované v tabuľke 4-8.

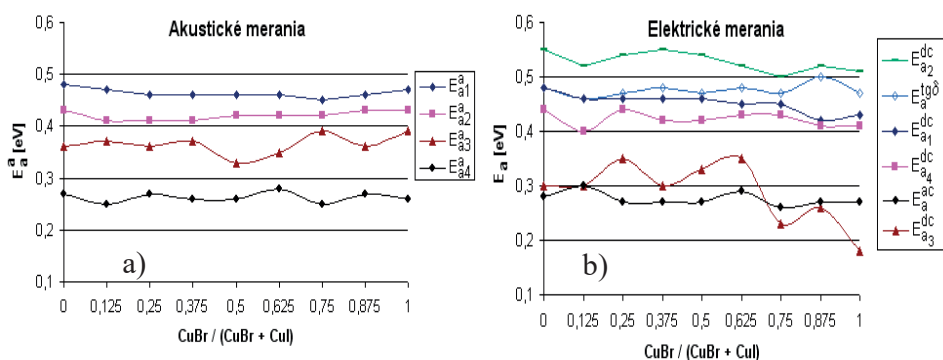
Grafická závislosť jednotlivých aktivačných energií od pomeru jednotlivých halogenidových komponentov $\text{CuBr}/(\text{CuBr} + \text{CuI})$ zodpovedných za koncentráciu pohyblivých iónov Cu^+ je znázornená na obr. 4.32 a), b).

Z analýzy závislosti na obr. 4.32 a) a b) vyplýva, že energie E_{a1}^a a E_{a2}^a takmer vôbec nesúvisia so zmenou koncentrácie dopujúcich látok, pri E_{a3}^a a E_{a4}^a sú tieto zmeny taktiež minimálne. To isté možno pozorovať aj pri elektrických meraniach, avšak pri energiách s iným označením (E_{a1}^{dc} a $E_{a2}^{\text{tg}\delta}$). Porovnaním hodnôt aktivačných energií určených z akustických a elektrických meraní možno konštatovať, že hodnoty E_{a1}^a sú veľmi blízke E_{a1}^{dc} a $E_{a2}^{\text{tg}\delta}$, taktiež hodnoty E_{a2}^a sú blízke hodnotám E_{a4}^{dc} , E_{a4}^a zodpovedá E_{a3}^{dc} , niektoré z hodnôt E_{a3}^a síce zodpovedajú príslušným hodnotám E_{a3}^{dc} , avšak tvar ich závislosti je odlišný. Hodnotám E_{a2}^{dc} nezodpovedá žiadna z hodnôt aktivačných energií určených akustickými meraniami.

Porovnaním aktivačných energií získaných z akustických a elektrických meraní sady vzoriek zloženia $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (systém III) ako funkcie molárneho zloženia so sadou vzoriek zloženia $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ (systémy I a II) možno konštatovať, že pri III. skúmanej sade nebola pozorovaná až taká závislosť aktivačnej energie pre E_{a1}^{dc} od molárneho zloženia halogenidov, ako to bolo v prípade predchádzajúcej sady (na porovnanie obr. 4.32 a) a obr. 4.14). To môže súvisieť s javom miešania skloformujúcich oxidov v spojení s javom zmiešaných aniónov (sklá z I. a II. sady).

Tabuľka 4-8 Hodnoty aktivačných energií počítaných z modelov teplotných závislosti akustického útlmu, Arrheniových grafov jednosmernej vodivosti, teplotných závislosti striedavej vodivosti a pomerov permitivít v sklách zloženia CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅ (systém III). Pre porovnanie sú farebne odlišené stĺpce s zodpovedajúcimi si hodnotami aktivačných energií, ktoré indukujú tie isté relaxačné procesy.

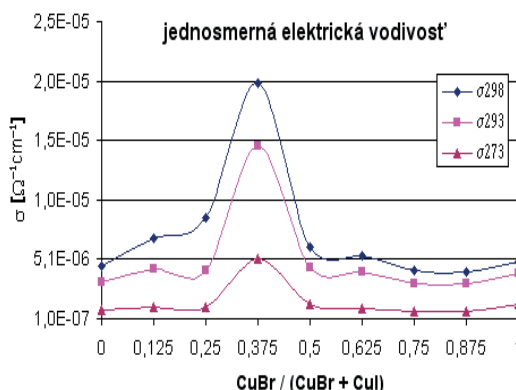
Vzorka skla	Akustické merania				Elektrické merania					
	$(\Delta E_a^a = \pm 0,01 \text{ eV})$				$(\Delta E_a = \pm 0,01 \text{ eV})$					
	E_{a1}^a [eV]	E_{a2}^a [eV]	E_{a3}^a [eV]	E_{a4}^a [eV]	E_{a1}^{dc} [eV]	E_{a2}^{dc} [eV]	E_{a3}^{dc} [eV]	E_{a4}^{dc} [eV]	E_a^{ac} [eV]	$E_a^{tg\delta}$ [eV]
IDP	0,48	0,43	0,36	0,27	0,48	0,55	0,30	0,44	0,28	0,48
BIDP1	0,47	0,41	0,37	0,25	0,46	0,52	0,30	0,40	0,30	0,46
BIDP2	0,46	0,41	0,36	0,27	0,46	0,54	0,35	0,44	0,27	0,47
BIDP3	0,46	0,41	0,37	0,26	0,46	0,55	0,30	0,42	0,27	0,48
BIDP5	0,46	0,42	0,33	0,26	0,46	0,54	0,33	0,42	0,27	0,47
BIDP6	0,46	0,42	0,35	0,28	0,45	0,52	0,35	0,43	0,29	0,48
BIDP7	0,45	0,42	0,39	0,25	0,45	0,50	0,23	0,43	0,26	0,47
BIDP8	0,46	0,43	0,36	0,27	0,42	0,52	0,26	0,41	0,27	0,50
BDP	0,47	0,43	0,39	0,26	0,43	0,51	0,18	0,41	0,27	0,47



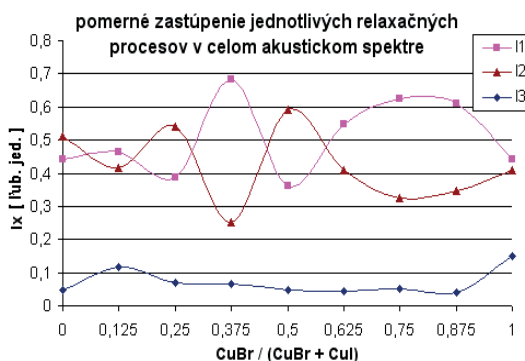
Obr. 4.32 a) Aktivačné energie skiel systému CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅ získané z akustických meraní ako funkcie molárneho zloženia CuBr/(CuBr + CuI) (v mol. %); b) Aktivačné energie skiel systému CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅ získané z elektrických meraní ako funkcie molárneho zloženia CuBr/(CuBr + CuI) (v mol. %)

Na obr.4.32 možno porovnať pomerné zastúpenie jednotlivých relaxačných procesov v akustických spektrách vzoriek systému CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅ v závislosti od molárnej koncentrácie CuBr/(CuBr + CuI). Možno konštatovať, že tretí relaxačný proces s maximom pri teplotách okolo 270 K nezávisí od koncentrácie halogenidov a v porovnaní s prvým a druhým procesom je zanedbateľný. Ióny zúčastňujúce sa na tomto procese nebudú ovplyvňovať transportné vlastnosti skiel podstatne. Odtiaľ vyplýva, že prvý a druhý relaxačný proces sú si

navzájom doplnkové, pričom ako výraznejší sa javí relaxačný proces prejavujúci sa pri vyšších teplotách, z čoho možno usudzovať, že za straty, prípadne absorpciu energie je zodpovedný tento relaxačný proces. Keďže obsah plochy pod krivkami jednotlivých relaxačných procesov zodpovedá absorpcii energie akustickej vlny, možno hľadať istú súvislosť medzi elektrickou vodivosťou a akustickým útlmom. Už na prvý pohľad z porovnania obr. 4.33 a obr. 4.34 je zrejmé, že maximum elektrickej vodivosti nastáva pri tej istej koncentrácii, pri ktorej bol pozorovaný maximálny prvý relaxačný proces (pri molárnom pomere halogenidov 0,375).



Obr. 4.33 Jednosmerná vodivosť pri rôznych teplotách, $\sigma_{273,298,293}$ skiel systému CuI – CuBr – Cu₂O – P₂O₅ ako funkcia molárneho zloženia CuBr/(CuBr + CuI) (v mol. %)



Obr. 4.34 Závislosť jednotlivých relaxačných procesov akustického spektra zastúpených v hlavnom píku od pomeru CuBr/(CuBr + CuI)

Tvar závislosti elektrickej vodivosti od koncentrácie jednotlivých zložiek CuBr/(CuBr + CuI) pri prvej polovici vzoriek s vyššou koncentráciou CuI (až do CuBr/(CuBr + CuI) = 0,5) má zodpovedajúci priebeh ako tvar pomerného zastúpenia prvého relaxačného procesu v závislosti od koncentrácie určeného akustickými meraniami. Je pozoruhodné, že druhá polovica vzoriek s prevažujúcou koncentráciou CuBr vykazuje túto závislosť skôr v súlade s pomerným druhým relaxačným procesom zastúpeným v akustickom spektre.

Nami skúmané sklá I. až III. sady boli pripravené na účelom skúmania javu zmiešaných aniónov (II. a III. sada) a javu zmiešavania sklotvorných zložiek (I. a II. sada). Ako vyplynulo z infračervených (IČ) spektier, nami skúmané sklá možno klasifikovať ako sklá obsahujúce jeden typ katiónov Cu⁺ a viacero typov diskretných, monoménych, čiastočne kondenzovaných,

prípadne polymérnych fosforečnanových (sada I, II a III) a molybdénanových (sada I a II) aniónov. Pre pohyb iónov Cu^+ v skúmaných sklách sa ukázala rozhodujúca distribúcia aniónov v skelete skiel. Samostatné dopujúce soli – halogenidy medi CuI a CuBr neboli súčasťou základného skeletu a neovplyvňovali fosforečnanové a molybdénanové štruktúrne jednotky.

V infračervených spektrách I. a II. skupiny (obr. 3.22) bol pozorovaný energeticky najvyšší prvý a najnižší tretí pás, ktoré možno priradiť vibráciám monomérnych tetraedrických aniónov PO_4^{3-} . Stredný pás možno priradiť vibráciám monomérnych tetraedrických aniónov MoO_4^{2-} . V závislosti od mólového pomeru dopujúcich solí CuI/CuBr bola pozorovaná zmena v polohe minima a v celom charaktere druhého a tretieho absorpčného energetického pásu. Vo všetkých vzorkách I. a II. skupiny sa ako výrazne dopujúce zložky potvrdili len monoméne tetraedrické oxoanióny príslušných sieťotvorných oxidov. Z priebehov akustických a vodivostných meraní je evidentné, že zmiešavanie halogenidových aniónov má vplyv tak na hodnoty vodivosti, ako aj na akustické spektrá. V akustických spektrách (obr. 4.3) boli pozorované dva výrazné procesy, ktoré možno spájať práve s prítomnosťou daných fosforečnanových a molybdénanových monoméne tetraedrických oxoaniónov (PO_4^{3-} , MoO_4^{2-}). Keďže lokálne elektrické pole v okolí trojmocného oxoaniónu PO_4^{3-} je väčšie ako pole v okolí dvojmocného oxoaniónu MoO_4^{2-} , elektrostatická interakcia medzi pohyblivými iónmi Cu^+ a nepohyblivými fosfátovými aniónmi je silnejšia ako medzi Cu^+ iónmi a nepohyblivými molybdénanovými aniónmi. Preto možno prvý relaxačný proces s vyššími hodnotami aktivačných energií pri sklách I. a II. sady spájať práve s centrami typu PO_4^{3-} a druhý, s určenými menšími hodnotami aktivačných energií, spájať s centrami typu MoO_4^{2-} . Oba relaxačné procesy taktiež súvisia s iónmi Cu^+ interagujúcimi s aniónmi I^- a Br^- , čo sa hlavne prejavilo nárastom píku súvisiacim s druhým relaxačným procesom a pri zmene koncentrácie CuI/CuBr . Tretí, nevýrazný relaxačný proces s nižšími hodnotami aktivačných energií, možno spájať s čiastočne kondenzovanými alebo polymerickými reťazcami, prípadne s väčšími celkami skeletnej štruktúry skiel a Cu^+ iónmi naviazanými na túto štruktúru pomocou nemostíkových atómov kyslíka, ktoré sú menej pohyblivé a nezúčastňujú sa výrazne na vodivostnom procese.

V IČ spektrách III. sady (obr. 3.23) boli pozorované štyri rôzne široké a intenzívne pásy. Energiou najvyšší pás bol zložený z pásov prislúchajúcich vibráciám koncových skupín PO_3 pre rôznym spôsobom kondenzované fosforečnanové anióny a vibráciám „vnútorných“ skupín PO_2 . Značne široký a nesymetrický pás možno priradiť k deformačným vibráciám skupín PO_x rôzneho zloženia. Zo spektier taktiež možno predpokladať prítomnosť monomérnych skupín PO_4^{3-} . Úzke a symetrické pásy možno priradiť k vibráciám charakteristickým pre všetky kondenzované tvary fosforečnanových aniónov. Využitím uvedenej analýzy sa usúdilo [61], že sklá ako výrazne dominantné zložky obsahujú čiastočne kondenzované difosforečnanové anióny $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, pričom prítomnosť výrazne minoritných skupín, ako sú monoméne tetraedrické skupiny PO_4^{3-} a trifosforečnany $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ nemožno vylúčiť. Na základe našich výsledkov z akustickej a vodivostnej spektroskopie sa však javí, že by mohli byť v štruktúre vyšetrovaných skiel prítomné aj tieto, prípadne ďalšie minoritné skupiny. Modelovaním útlmových spektier boli pri sklách sady III potvrdené prinajmenšom tri relaxačné procesy, ktoré možno spájať so spomínanými centrami. Prvé dva relaxačné procesy, ako vyplynulo z našich meraní, pozorovaní a porovnávaní, veľmi citlivo reagujú na náhradu CuI za CuBr , takže sú ovplyvňované kationmi Cu^+ interagujúcimi s halogenidovými aniónmi I^- a Br^- . Keďže v transmisných IČ spektrách III. sady boli zistené tie isté minimá ako pri sklách I. a II. sady, súvisiace s vibráciami monomérnych tetraedrických aniónov PO_4^{3-} , možno predpokladať, že tieto štruktúrne jednotky sa budú taktiež nachádzať v sklách III. sady. Vzhľadom na to, že aktivačné energie prvého relaxačného procesu získané z akustických meraní pri sklách I. a II. sady (IPM a IBPM5) sú veľmi blízke aktivačným energiám skiel III. sady (prípadne súhlasné – BIDP1, IDP), možno predpokladať, že prvý relaxačný proces je späť

s fosforečnanovými monomérmie tetraedrickými oxoaniónmi PO_4^{3-} . Ortofosforečnanový anión PO_4^{3-} je trojmocným oxoaniónom a lokálne elektrické pole v jeho okolí je silnejšie ako lokálne elektrické pole v okolí difosforečnanového aniónu $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, takže aj elektrostatické interakcie medzi pohyblivými Cu^+ iónmi a ortofosforečnanovými aniónmi sú silnejšie ako medzi Cu^+ iónmi a difosforečnanovými aniónmi. Keďže difosforečnanové anióny $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ majú nižší záporný náboj na nemostíkovo viazaných kyslíkoch ako ióny PO_4^{3-} , je ich elektrostatická interakcia medzi nosičmi náboja Cu^+ nižšia ako v prípade PO_4^{3-} , čo možno spájať s nižšími aktivačnými energiami druhého relaxačného procesu. Vzhľadom na to, že v akustických spektrách bol pozorovaný aj tretí relaxačný proces s ešte nižšími hodnotami aktivačných energií, možno ho spájať s centrami, ktorých elektrostatická interakcia s nosičmi náboja Cu^+ bude ešte menšia ako v prípade tetraedrických PO_4^{3-} a difosforečnanových aniónov $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Týmto podmienkam vyhovujú práve trifosforečnany $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$. Tretí relaxačný proces nesúvisí so zamenou CuI/CuBr , keďže jeho pomerné zastúpenie bolo pri všetkých vzorkách danej sady približne rovnaké, ale súvisí so skeletnou štruktúrou skiel III. sady, ktorá je pri všetkých vzorkách rovnaká, z čoho možno predpokladať, že nesúvisí ani s Cu^+ iónmi poskytovanými halogenidmi. Možno sa domnievať, že tento proces súvisí iba s Cu^+ iónmi naviazanými na skeletnú štruktúru iónovo vodivých skiel pomocou nemostíkových atómov kyslíka, ktoré sú menej pohyblivé a nezúčastňujú sa výrazným spôsobom na vodivostnom procese. Ďalšie nevýrazné relaxačné procesy pri nižších teplotách možno spájať s čiastočne kondenzovanými fosforečnanovými aniónmi, prípadne s polymerickými reťazcami či väčšími štruktúrnymi celkami tvoriacimi skeletnú štruktúru tohto typu skiel.

Už v sklách zloženia $(20-x)\text{CuI} - x\text{CuBr} - 40\text{Cu}_2\text{O} - 40\text{P}_2\text{O}_5$ a $(40-y)\text{CuI} - y\text{CuBr} - 30\text{Cu}_2\text{O} - 30\text{P}_2\text{O}_5$ pri stálej koncentrácii skloformujúceho oxidu P_2O_5 a modifikátora Cu_2O bolo potvrdené, že celkový obsah halogenidov v sklách má významný vplyv na ich vodivosť [65]. Nami skúmaný systém III, zložený zo skiel tvorených z jedného sklotvorného oxidu, preukázal zvýšenie vodivosti (obr. 4.33) s maximom pri vzájomnom mólovom pomere $\text{CuBr}/(\text{CuBr} + \text{CuI}) = 0,375$, pričom maximálna hodnota vodivosti bola rádu $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pri izbových teplotách. Sklá I. a II. sady, obsahujúce ako hlavné ortofosforečnanové anióny príslušných sieťotvorných oxidov (fosforečno-molybdénanové sklá) PO_4^{3-} a MoO_4^{2-} , dosahovali o rád vyššiu vodivosť pri izbových teplotách ako difosforečnanové sklá III. sady. Túto skutočnosť možno vysvetliť vyššou reálnou koncentráciou pohyblivých Cu^+ iónov v sklách tvorených ortofosforečnanovými a molybdénanovými aniónmi a tým, že elektrická vodivosť skiel klesá s veľkosťou záporného náboja lokalizovaného na nemostíkových atómoch kyslíka, ktoré spôsobujú „pritŕhovanie“ a tým aj spomaľovanie pohybu Cu^+ iónov.

Pri sadách II a III bol potvrdený jav zmiešaných aniónov spolu s pozorovanou pozitívnou odchýlkou od pravidla aditivity vodivosti, pričom výraznejšie odchýlky boli pozorované pri sklách s dvoma sklotvornými oxidmi (II. sada). Pri sklách I. sady bol potvrdený jav zmiešavania sklotvorných oxidov. Na základe týchto skutočností možno konštatovať, že miešanie dvoch halogenidov nie je až taký efektívny spôsob zvyšovania vodivosti v študovaných systémoch skiel, ako to je v prípade zmiešavania sklotvorných zložiek spolu s miešaním halogenidov.

Pri sklách IV. sady bolo zistené, že maximálna hodnota vodivosti pri izbových teplotách je rádovo $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Z analýzy infračervených spektier skiel LiPO_3 (IV. sada skiel) vyplynulo [72], že charakteristické píky korešpondujú s vibračnými módmie tetraedra PO_4 ($\nu(\text{PO}_4)^{3-}_{\text{sym,asym}}$) tak dobre ako aj s P-O-P väzbami ($\nu(\text{P-O-P})_{\text{sym,asym}}$ a $\delta(\text{P-O-P})$) a PO_2^- skupinami ($\nu(\text{PO}_2)^-_{\text{sym,asym}}$). Využitím NMR (Nuclear Magnetic Resonance) bolo zistené [69], že vzorka skla označená ako C (neobsahujúca dusík) je zložená z typu Q^2 (metafosforečnanového zloženia s dvomi mostíkovými atómami kyslíka viazanými na susedné atómy fosforu, cyklické anióny $(\text{PO}_3^-)_n$) a štruktúrnych jednotiek Q^1 (pyrofosforečnany zložené z jedného mostíkového atómu kyslíka viazaného na susedný atóm fosforu, skupiny $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$).

Okrem toho oxynitridové sklo označené ako BN obsahuje ďalšie skupiny: PO_3N a PO_2N_2 , ktoré sú výsledkom náhrady kyslíka za dusík [69]. Dva relaxačné procesy nájdené modelovaním akustických spektier možno spájať s danými štrukturálnymi celkami – lítiovými iónmi viazanými na nemostíkové atómy kyslíka prítomné v Q^2 fosfátových štruktúrach – metafosforečnanoch alebo Q^1 pyrofosforečnanoch. Okrem toho je potrebné zobrať do úvahy, že nemostíkové atómy kyslíka patriace k oxynitridovým tetraedrom PO_3N a PO_2N_2 formovaným počas nitridácie môžu prispievať ďalšími relaxačnými procesmi.

Porovnaním akustických a elektrických meraní realizovaných na vzorkách danej sady bolo zistené, že hodnoty aktivačných energií pre vzorku BN sú nižšie v porovnaní s hodnotami získaných energií pri vzorke B. Bolo zistené, že dusík ovplyvňuje elektrickú vodivosť vzhľadom na štrukturálne zmeny v samotnej vzorke skla [68]. Niektorí autori [67] predpokladajú, že pokles elektrostatickej energie, keď sú väzby P-O nahradzované kovalentnejšími P-N väzbami, môže spôsobiť zníženie elektrostatickej aktivačnej energie, a tým aj zvýšenie iónovej vodivosti. Vplyv dusíka na vodivosť možno vysvetliť vyššou hustotou zosieťovania vovádzaním atómov dusíka, ktorá by mala uľahčiť prenos lítiových iónov medzi fosfátovými reťazcami. Väčšie množstvo nemostíkových atómov kyslíka vytvorených nitridáciou by mohlo zvýšiť počet hoppingových miest pre Li^+ ióny vytvorením vodivostných ciest s nižšou aktivačnou energiou, a tým aj zvyšujúcou sa elektrickou vodivosťou [68].

Určené hodnoty aktivačných energií získaných tak z akustických, ako aj elektrických (dc a ac) meraní na sklách IV. sady sú pre porovnanie zosumarizované v tabuľke 4-9.

Tabuľka 4-9 Hodnoty aktivačných energií počítaných z modelov teplotných závislostí akustického útlmu, Arrheniových grafov jednosmernej vodivosti, teplotných závislostí striedavej vodivosti a pomerov permitív v sklách zloženia $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 55; 57,5$ mol. %) (systém IV)

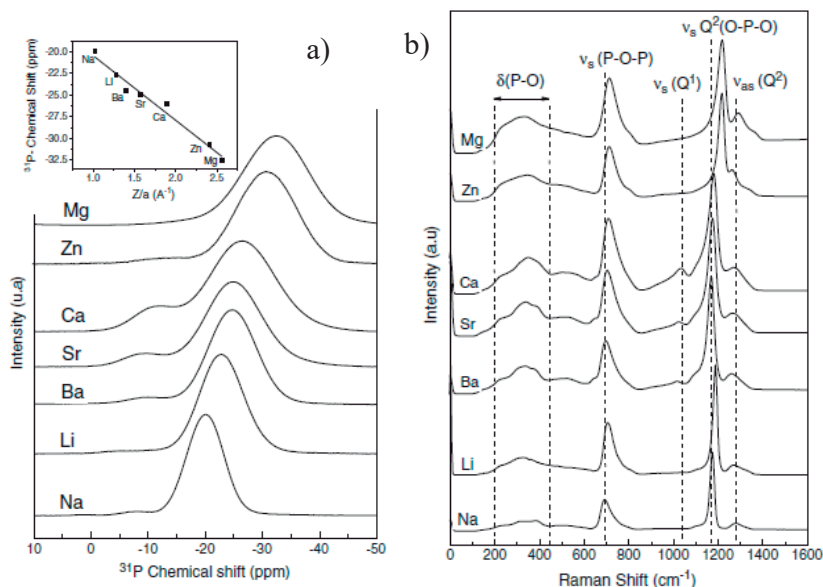
Vzorka skla	Akustické merania ($\Delta E_a = \pm 0,01$ eV)				Elektrické merania ($\Delta E_a = \pm 0,01$ eV)			
					D.C.		A.C.	
	f [MHz]	E_{a1}^a [eV]	E_{a2}^a [eV]	E_{a3}^a [eV]	E_{a1}^{dc} [eV]	E_{a2}^{dc} [eV]	E_{a1}^{tg} [eV]	E_{a2}^{tg} [eV]
B	13	0,72	0,67 (0,63)	0,54	0,61	0,56	0,67	0,51
	29	0,7	0,65	0,52				
C	13	0,68	0,55	0,52	0,59	0,55	0,62	0,58
	17	0,68	0,62 (0,57)	0,51				
BN	13	-	0,65	0,52	0,60	0,54	0,64	0,52
	17	0,67	0,64	0,54				
	29	-	0,63	0,52				

Za dominantné štruktúrne jednotky v danom type skiel možno považovať metafosforečnany (skupina Q^2) a pyrofosforečnany (skupina Q^1). Keďže skúmané vzorky prešli viacerými teplotnými cyklami a boli detegované aj ďalšie relaxačné procesy, nemožno v daných vzorkách vylúčiť prítomnosť aj ortofosforečnanových skupín (Q^0), ktorých prítomnosť v sklách LiPO_3 potvrdili aj IČ merania (prítomnosť skupín PO_4^{3-}) (obr. 3.26). Vzhľadom na to, že ortofosforečnanový anión PO_4^{3-} je trojmocným oxoaniónom a lokálne elektrické pole v jeho okolí je silnejšie ako lokálne elektrické pole v okolí

pyrofosforečnanového aniónu $P_2O_7^{4-}$ – a to je väčšie ako v prípade metafosforečnanového aniónu (skupiny PO_3^-), aj elektrostatické interakcie medzi pohyblivými Li^+ iónmi a ortofosforečnanovými aniónmi sú silnejšie ako medzi Li^+ iónmi a difosforečnanovými aniónmi a tie sú zasa silnejšie ako v prípade metafosforečnanového aniónu. Keďže difosforečnanové anióny $P_2O_7^{4-}$ majú nižší záporný náboj na nemostíkovo viazaných kyslíkoch ako ióny PO_4^{3-} , je ich elektrostatická interakcia medzi nosičmi náboja Li^+ nižšia ako v prípade PO_4^{3-} , čo možno spájať s nižšími aktivačnými energiami druhého relaxačného procesu. Tretí relaxačný proces s najnižšími hodnotami aktivačných energií možno spájať s metafosforečnanmi PO_3^- , ktorých elektrostatická interakcia s nosičmi náboja Li^+ bude ešte menšia ako v prípade pyrofosforečnanových aniónov $P_2O_7^{4-}$ (druhý relaxačný proces) a tetraedrických PO_4^{3-} aniónov (procesy s najvyššími hodnotami aktivačných energií). Vzhľadom na percentuálne zastúpenie jednotlivých relaxačných procesov možno predpokladať, že najväčšie zastúpenie v skúmaných vzorkách majú pyrofosforečnany. Keďže v rámci teplotných cyklov dochádza k štiepeniu hlavného útlmového píku pri akustických meraniach na ďalšie píky, možno predpokladať, že vo vzorkách dochádza k štruktúrnym zmenám, ktoré môžu súvisieť s depolymerizáciou skupín Q^2 a vznikom skupín Q^1 .

Vzhľadom na známe súvislosti medzi dielektrickými stratami a akustickou absorpciou a porovnaním akustických a elektrických meraní môžeme predpokladať, že hlavné relaxačné mechanizmy indikované z akustických spektier zodpovedajú hlavným transportným mechanizmom určeným z elektrických meraní. Tento fakt potvrdzujú aktivačné energie získané z akustickej, dielektrickej a vodivostnej spektroskopie, ktoré majú tie isté alebo veľmi blízke hodnoty aktivačných energií, z čoho možno usudzovať, že tie isté mechanizmy ovplyvňujú akustické aj elektrické procesy v iónovo vodivých sklách.

4.3.4 Analýza metafosfátových skiel

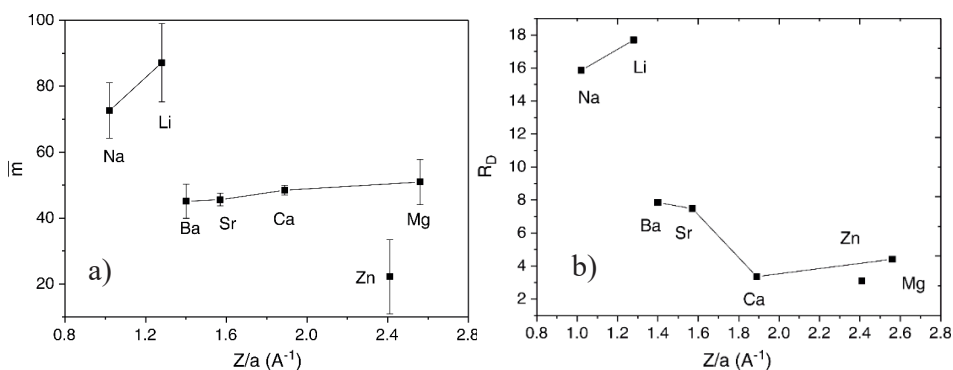


Obr. 4.35 a) ^{31}P MAS NMR spektrá metafosfátových skiel so zložením $50MO.50P_2O_5$ ($M = Mg, Zn, Ca, Sr$ a Ba) a $50M'O.50P_2O_5$ a $M' = Li, Na$. Vnútorý obrázok znázorňuje chemické posuny ^{31}P MAS NMR vzoriek skla v závislosti od kationového potenciálu; b) Ramanove spektrá $50MO.50P_2O_5$ ($M = Mg, Zn, Ca, Sr$ a Ba) a $50M'O.50P_2O_5$ a $M' = Li, Na$ [90].

Hlavnou charakteristikou metafosfátových skiel je, že pomer O/P je rovný 3. Pri metafosfátovom zložení má každý fosfátový tetraéder v priemere dva mostíkové atómy (BO), ktoré sa spájajú s inými fosfátovými jednotkami, a dva nemostíkové atómy (NBO), ktoré sú k dispozícii na koordináciu s interkorporátnymi iónmi kovov. Výsledky IR a Ramanovej spektroskopie pre metafosfátové sklá dokázali dominanciu skupín Q^2 (kde Q^n sa vzťahuje na tetraédre PO_4 so spojitosťou n).

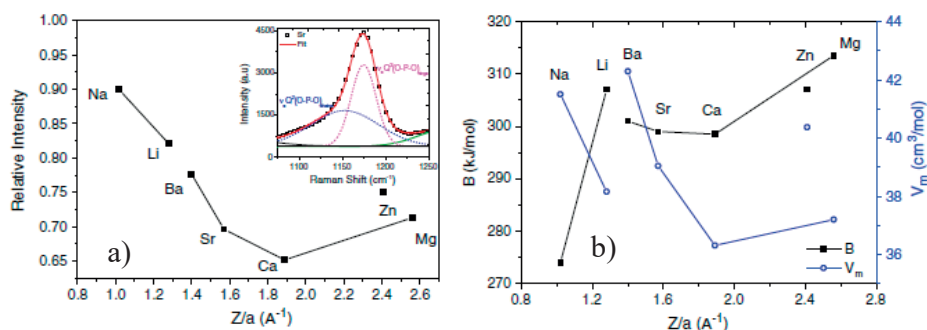
Nami vyšetrované metafosfátové sklá patria do skupiny metafosfátových skiel s prídavkom modifikátora v rámci skupiny kovov alkalických zemín (Ba, Sr, Ca a Mg). Dôvodom výberu modifikátora bolo skúmanie vplyvu modifikátora na sieť skla, kde je náboj konštantný a mení sa len iónový polomer. Na obr. 4.35 sú znázornené spektrá ^{31}P MAS NMR, ktoré preukazujú dominantnú tvorbu štruktúrnej vzorky Q^2 . Prítomnosť malého množstva štruktúrnych jednotiek Q^1 je spôsobená nestoichiometrickým zložením, ako sa uvádza v [90]. V článku [90] je prezentovaná komplexná štúdia o metafosfátových sklách s modifikátorom z kovov alkalických zemín.

Skupinu vzoriek pre náš výskum poskytol Ústav keramiky a skla v Madride. Merania viskozity ukázali, že viskozita skiel je dôležitou otázkou, ktorá má veľký vplyv na štrukturálne parametre. Viskózný tok môže poukázať na pevnosť skla. Parameter kinetickej krehkosti je znázornený na obr. 4.36 a) v závislosti od kationového potenciálu, zo závislosti sa zistil nárast kinetickej krehkosti so zvyšovaním Z/a (pomer náboja a iónového polomeru) pri metafosfátových sklách alkalických zemín. Ďalšou charakteristikou na určenie krehkosti je Doremusov pomer znázornený na obr. 4.36 b). Predstavuje pomer aktivačnej energie viskózneho toku pre vysoké aj nízke viskózne rozsahy.



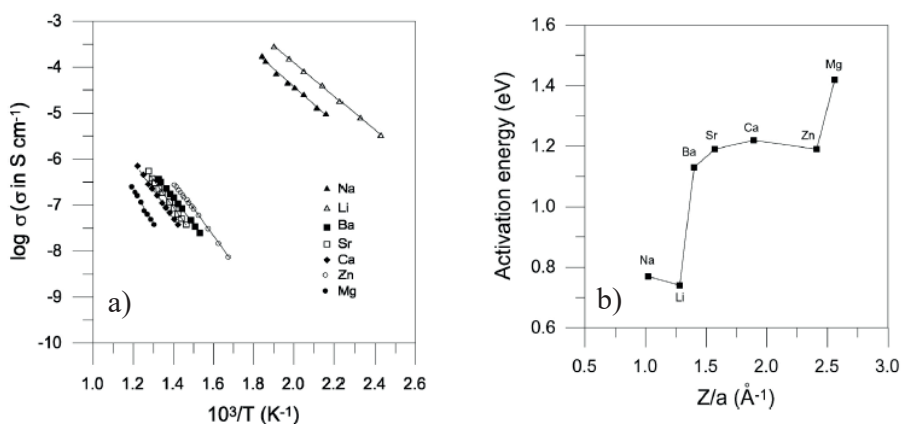
Obr. 4.36 a) Kinetická krehkosť alkalických, alkalicko-zemitých a zinkofosfátových skiel v závislosti od kationového potenciálu; b) Doremusov pomer alkalických, alkalicko-zemitých a zinkofosfátových skiel v závislosti od kationového potenciálu [90]

Doremusov pomer sa zvyšuje s kationovým potenciálom pri skupine skiel metafosforečnanov alkalických zemín. Na obr. 4.37 b) je znázornená závislosť molárneho objemu a pevnosti jednoduchej väzby pri sklách alkalických a metafosforečnanov alkalických zemín od kationového potenciálu. Metafosfátové sklá majú štruktúru založenú na reťazcoch alebo kruhoch z jednotiek Q^2 . Množstvo relatívnej intenzity sa skúma na zistenie pomeru medzi reťazcami a prstencami v štruktúre skla.



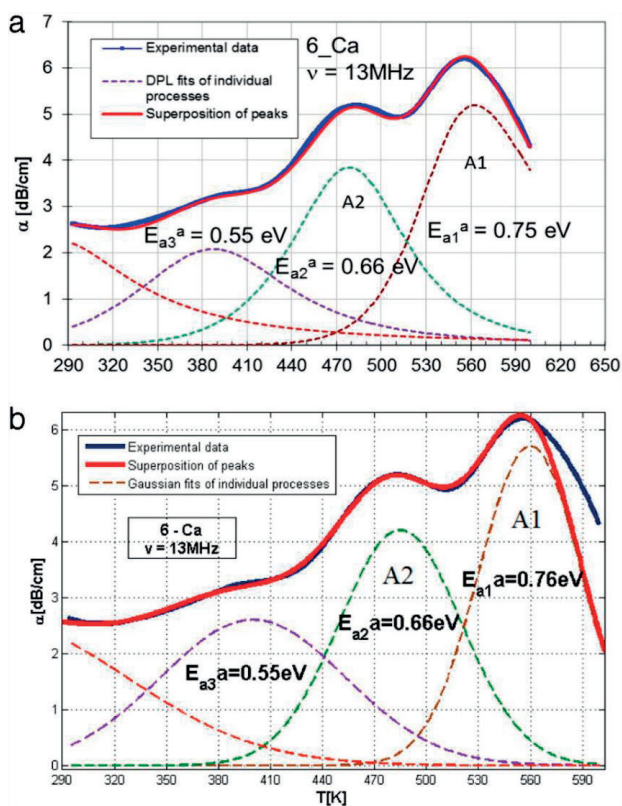
Obr. 4.37 a) Relatívna intenzita alkalických, alkalicko-zemitých a zinkovo-fosfátových skiel v závislosti od kationového potenciálu. Vnútný obrázok znázorňuje dekonvolučné Ramanove spektrá v špecifickom pásme do dvoch gaussianov reprezentujúcich prítomnosť usporiadania reťazcov a prstencov. b) Molárny objem a priemerná pevnosť jednoduchkej väzby v alkalických, alkalicko-zemitých a metafosforečnanových sklách zinku v závislosti od kationového potenciálu [90].

Na základe dielektrickej relaxačnej spektroskopie boli skúmané elektrické parametre materiálov alkalických a alkalicko-zemitých metafosfátových skiel na Ústave keramiky a skla v Madride a boli určené parametre elektrickej vodivosti ($\log \sigma$ od $1000/T$). Taktiež boli určené hodnoty aktivačných energií z elektrickej vodivosti, ktoré sú v dobrej zhode s nami získanými výsledkami.



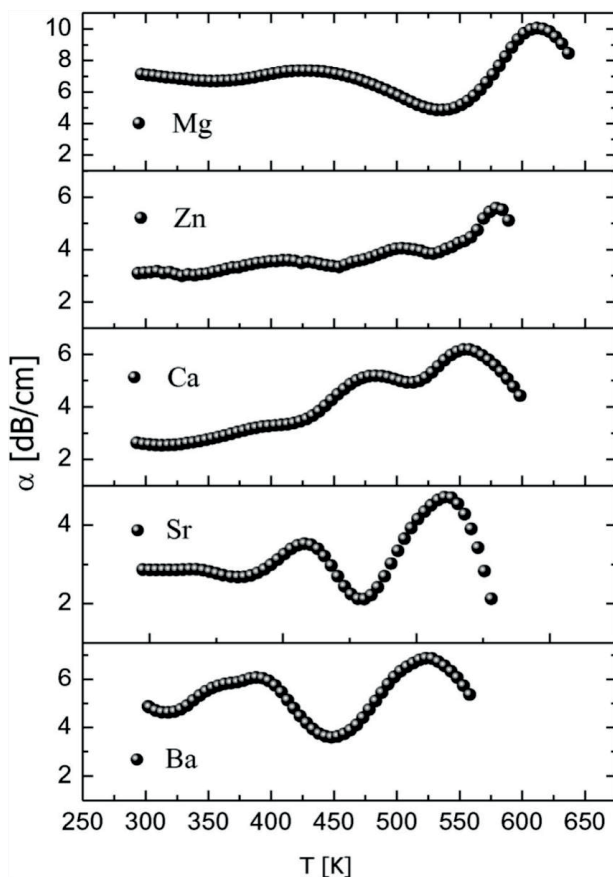
Obr. 4.38 a) Arrheniova závislosť vodivosti alkalických a alkalicko-zemitých metafosfátových skiel; b) Zmena aktivačných energií pre iónovú vodivosť v závislosti od kationového potenciálu

Na vyhodnotenie experimentálnych údajov pre alkalicko-zemitú metafosfátovú skupinu boli použité dva modely (DPL a Gaussova funkcia), obr. 4.39. Výsledná superpozícia jednotlivých modelovaných relaxačných procesov je v dobrej zhode s nameraným akustickým útlmom.



Obr. 4.39 Akustické útlmové spektrá $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ v závislosti od teploty merané pri frekvencii 13 MHz (plná čiara) modelované DPL a) a Gaussovou funkciou b), ktoré označujú niekoľko predpokladaných relaxačných procesov (prerušované čiary).

Akustický útlm pozdĺžnej vlny s frekvenciou 13 MHz je znázornený na obr. 4.40 v závislosti od teploty pre skúmanú skupinu metafosfátových skiel. Pozorovali sa široké píky s charakteristickou teplotou maxima píku. Ako bolo uvedené v predchádzajúcom texte, teplotná závislosť absorpčného píku pod T_g bodom odhalila zhodu s aktivačnou energiou procesu iónového preskoku interkorporovaného katiónu modifikátora. Teplota maxima píku sa zvyšuje v poradí $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Zn} < \text{Mg}$, s rovnakou tendenciou sa zvyšuje aj kationový potenciál iónov modifikátorov (pomer náboja a iónového polomeru). Podobný trend T_g bodu pre tieto sklá daného zloženia bol publikovaný v literatúre [90].

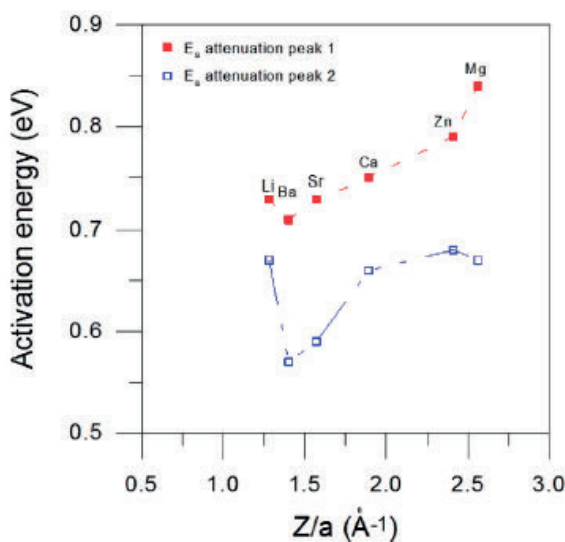


Obr. 4.40 Teplotná závislosť akustického útlmu pri skúmaných vzorkách alkalicko-zemitého a zinkofosfátového skla meraná pri frekvencii 13 MHz

Hodnota teploty transformácie skla súvisí s pevnosťou väzby, takže na prvý pohľad sa ukazuje súvislosť relaxačného procesu skúmaného ultrazvukovými meraniami s pevnosťou väzby sklenenej matrice. Štúdia viskozity, ktorú poskytla Muñoz-Senovilla, L. a kol., preukázala dôležitý vplyv vzťahu medzi pevnosťou väzby sklenej matrice a molárnym objemom (obr. 4.37 b), ktorý môže priniesť vysvetlenie správania metafosfátových skiel. Kinetická krehkosť má vzostupnú tendenciu od Na po Li, ako aj od Ba po Mg metafosfátového zloženia skiel. Medzi metafosfátovým systémom Li a Ba sa však pozoruje pokles, ktorý by sa mal vysvetliť oveľa vyšším molárnym objemom vzorky Ba skla.

Zmeny aktivačnej energie pri procese iónovej vodivosti možno ľahko vysvetliť pomocou modelu Andersona a Stuarta. Celková aktivačná energia pre vedenie podľa modelu Andersona a Stuarta má dve časti, energia napätia sa zvyšuje od pevnosti väzby iónu k okolitým kyslíkom a väzbová energia súvisí s pevnosťou sklenej siete určujúcej ľahkosť difúzie nosičov náboja. Teda čím vyšší je kationový potenciál, tým vyššia je pevnosť väzby kov – kyslík a to prispieje k zvýšeniu celkovej aktivačnej energie.

Napriek tejto skutočnosti môžeme vziať do úvahy aj iný faktor ako veľkosť iónov Li a polarizovateľnosť Zn, ktoré sú zodpovedné za ich nižšie hodnoty aktivačných energií vodivosti.



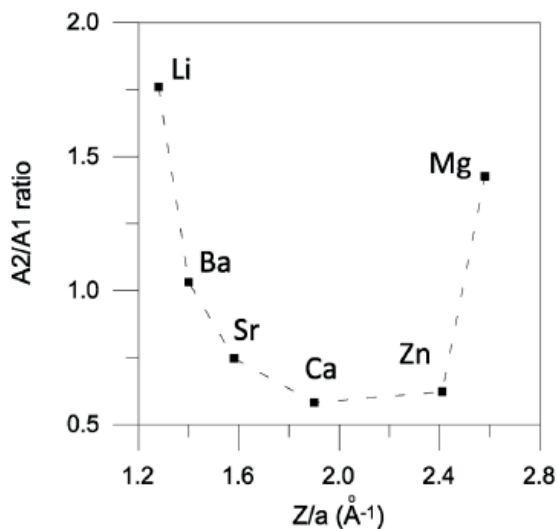
Obr. 4.41 Aktivačné energie pre vysokoteplotný pík a nízokoteplotný pík metafosfátových skiel alkalicých zemín, pozorované v akustických útlmových spektrách

Ramanove spektrá alkalicke-zemitých skiel boli merané [90] a zmeny Ramanových posunov boli pripísané symetrickému rozťahovaniu vibrácií väzieb O-P-O v dvoch typoch preskupených kruhov alebo reťazcov. Obidva sa zvyšujú s kationovým potenciálom modifikátora, s výnimkou skiel Li a Ba, kde došlo k miernemu poklesu. Klesajúca tendencia sa pozoruje aj v nameraných hodnotách aktivačnej energie vysokoteplotného píku z akustickej spektroskopie. Tieto tendencie naznačujú úzky vzťah medzi aktivačnou energiou akustického útlu a priemernou pevnosťou jednoduché väzby (obr. 4.41).

Na obr. 4.42 je znázornený vyhodnotený pomer medzi plochami vrcholov akustických strát A2, vyskytujúcich sa pri nízkej teplote, a A1, vyskytujúcich sa pri vysokej teplote, v nameraných spektrách. Smerom zľava doprava je viditeľný pokles pomeru A2/A1 medzi vzorkami metafosfátového skla Li a Zn a potom prudký nárast od Zn k Mg sklám. Možná interpretácia tejto tendencie vychádza z predpokladu rozdielného príspevku jednotlivých relaxačných procesov, ak sa tieto pripisujú mechanizmu preskokov iónov kovov v rôznych štruktúrnych usporiadaniach.

Štruktúrne údaje znázornené na obr. 4.37 a) súvisia s Ramanovými posunmi väzieb O-P-O v dvoch štruktúrnych formáciách – kruhy alebo reťazce – a interpretujú sa v závislosti od pomerov kruhov a reťazcov v sklách v závislosti od kationového potenciálu modifikátora.

Môžeme si všimnúť, že pomer medzi plochami absorpčných píkov A1 a A2 (obr. 4.42) sa mení rovnako ako pomer medzi Ramanovými intenzitami reťazcov a prstencov, ktorý bol publikovaný [90]. Znamená to teda, že vyšší kationový potenciál modifikátora znamená vyšší podiel reťazcov v štruktúre. Preto sa predpokladá, že dva píky pozorované z útlmových spektier by mohli súvisieť s relaxáciou iónov v stavebnej jednotke PO_4 , ktoré vytvárajú reťazce súvisiace s A1 (vysokoteplotný pík) alebo prstence súvisiace s A2 (nízokoteplotný pík).



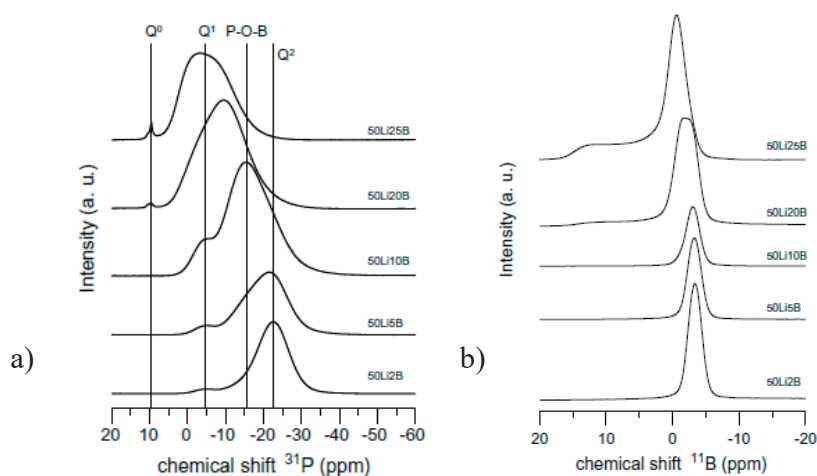
Obr. 4.42 Závislosť pomeru medzi plochami nízkych teplotných pík A2 a vysokých teplotných pík A1 od katiónového potenciálu modifikátora. Prerušovaná čiara predstavuje vodiacu líniu pre oči.

4.3.5 Vyšetrovanie borofosfátových skiel

Borofosfátové sklá sú v centre záujmu výskumníkov kvôli ich využitiu v tuhých elektrolytoch; viaceré z nich vykazujú vysokú chemickú odolnosť a z teoretického hľadiska vykazujú zaujímavú vlastnosť, akou je MGFE – The Mixed Glass Former Effect [76].

MGFE opisuje nelineárnu zmenu iónovej vodivosti pri zmene podielu skloviny medzi dvoma binárnymi sklovinami siete pri zachovaní konštantného obsahu modifikujúceho oxidu [91]. Zloženie skúmaných MGF v tejto práci je $50R_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (50-x)P_2O_5$ ($R = Li$ alebo Na). B_2O_3 je jedným z najznámejších sklotvorných činidiel, s prídavkom druhého sklotvorného činidla P_2O_5 sa znižuje teplota topenia, mäknutia a hustota skiel. V porovnaní s fosfátovými sklami sú borofosfátové sklá tuhšie [91, 92].

Správanie vodivosti v závislosti od koncentrácie B_2O_3 súviselo s prítomnosťou štruktúrnej jednotky v sklovitej sieti borofosfátových skiel. Bližší pohľad na štruktúrnú vzorku je potrebný na interpretáciu skúmaného vodivostného správania borofosfátových skiel. Na obr. 4.43 a) sú znázornené spektrá ^{31}P MAS NMR borofosfátových skiel lítia s priradenými štruktúrnymi jednotkami podľa hodnoty vibračných pík. Je známe, že metafosfátové sklá sú vybudované z Q^2 skupín, ktoré sa skladajú z dvoch BO a dvoch NBO a sú usporiadané do dlhých polymérnych reťazcov [74]. Ako však vidíme na obr. 4.43 a), spektrá ^{31}P MAS NMR vykazujú vznik ďalšej štruktúrnej vzorky Q^1 a Q^0 , ktoré sú výsledkom poklesu obsahu P_2O_5 a ich vznik je znakom procesu depolymerizácie sklovitej siete. Taktiež vibračné píky sa pripisujú prítomnosti väzieb P-O-B, ktoré vznikajú substitúciou B_2O_3 za P_2O_5 .



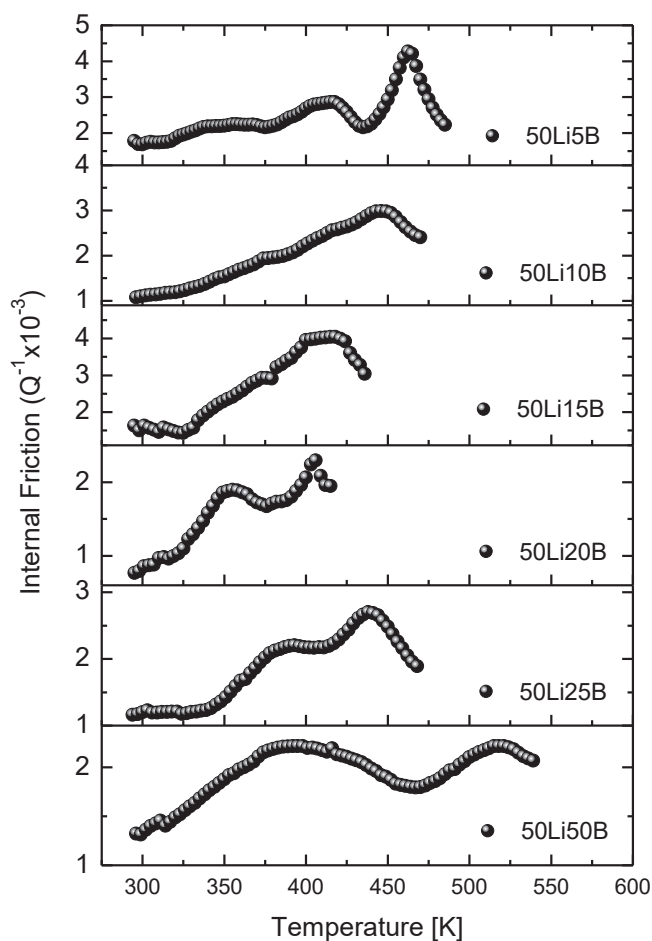
Obr. 4.43 ^{31}P MAS NMR spektrá borofosfátového skla s koncentráciou B_2O_3 od 2 do 25 mol. %;
b) ^{11}B MAS NMR spektrá borofosfátového skla s koncentráciou B_2O_3 od 2 do 25 mol. % [74]

Zmena koncentrácie B_2O_3 v sklách Li borofosforečnanu sleduje zmenu štruktúrnych jednotiek, pričom so zvyšujúcou sa koncentráciou B_2O_3 sa zvyšujú skupiny Q^1 a P-O-B a znižujú sa štruktúrne jednotky Q^2 . Spektroskopické štúdie ^{11}B MAS NMR pre borofosfátové sklá podľa [76] a [74] ukázali, že ich štruktúry obsahujú štruktúrne jednotky BO_4 a BO_3 . Štvornásobné atómy bóru sa pozorujú pri koncentrácii bóru od 0 do 20 mol. %, pričom vyššia koncentrácia ako 20 mol. % bóru súvisí s trigonálnymi jednotkami BO_3 [74]. Schéma vzniku štvorväzbového bóru, kde sa NBO v tetraédri P_2O_5 viaže s jedným NBO nachádzajúcim sa v BO_3 a vytvára dva tetraédre, je znázornená na obr. 4.44 [93].



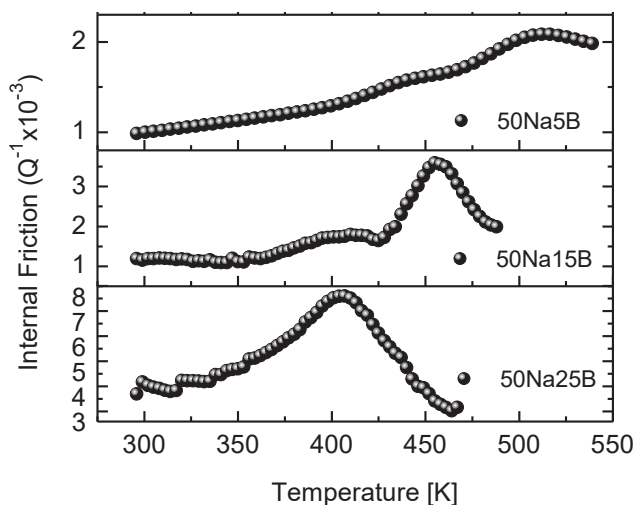
Obr. 4.44 Tvorba nemostíkového kyslíka so zmiešaným účinkom v systéme borofosfátového skla s Li [93]

Akustický útlm pozdĺžnej vlny s frekvenciou 13 MHz je reprezentovaný v podobe vnútorného trenia a znázornený na obr. 4.45 a obr. 4.46 v závislosti od teploty pre skúšanú skupinu skiel s Li a Na borofosforečnanmi. Pozorovali sa aj široké píky s charakteristickou teplotou maxima píku. Teplota maxima píku ($A1$ – vysokoteplotný pík aj $A2$ – nízokoteplotný pík) pre systém Li borofosforečnanu klesá pri obsahu B_2O_3 do 20 mol. %, potom stúpa pri obsahu B_2O_3 25 – 50 mol. %, obr. 4.45.



Obr. 4.45 Teplotná závislosť vnútorného trenia skúmaných vzoriek skiel z Li borofosfátového skla

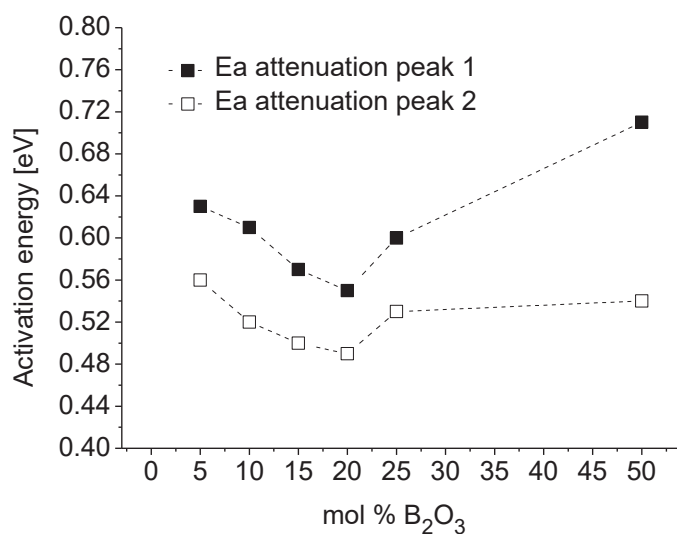
Maximálna teplota absorpčného píku pri systéme Na borofosforečnanu klesá v rozsahu 5 – 25 mol. % obsahu B_2O_3 , obr. 4.46. Vypočítané aktivačné energie z mechanických absorpčných spektier majú podobné správanie ako aktivačné energie pre vedenie, ktoré sú uvedené v tabuľke 4-10.



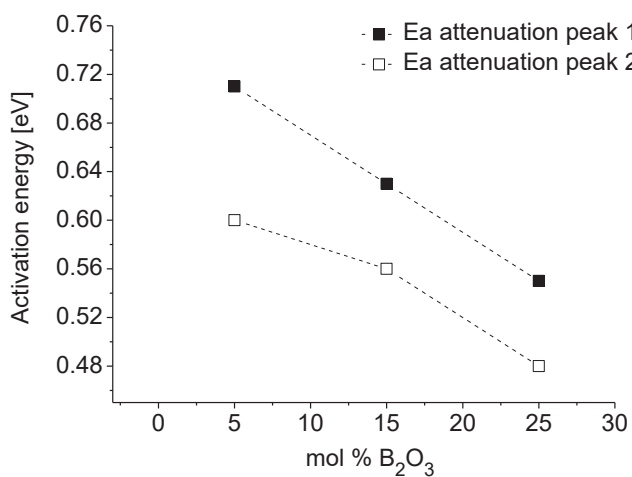
Obr. 4.46 Teplotná závislosť vnútorného trenia skúmaných vzoriek skiel z Na borofosfátového skla

Tabuľka 4-10 Aktivačné energie dvoch dominantných relaxačných procesov a rýchlosť pozdĺžnej vlny pri sklách z Li a Na borofosforečnanu a sklách z metafosforečnanu alkalickejch zemín

vzorka	Ea-A2 [eV $\pm 0,01$]	Ea-A1 [eV $\pm 0,01$]	v [m/s]
50Li5B	0,56	0,63	5008
50Li10B	0,52	0,61	5049
50Li15B	0,5	0,57	5479
50Li20B	0,49	0,55	5345
50Li25B	0,53	0,6	5476
50Li50B	0,54	0,71	6648
50Na5B	0,6	0,71	4214
50Na15B	0,56	0,63	4220
50Na25B	0,48	0,55	4643
Ba(PO ₃) ₂	0,57	1,13	n.d.
Sr(PO ₃) ₂	0,59	1,19	n.d.
Ca(PO ₃) ₂	0,66	1,22	n.d.
Mg(PO ₃) ₂	0,67	1,42	n.d.

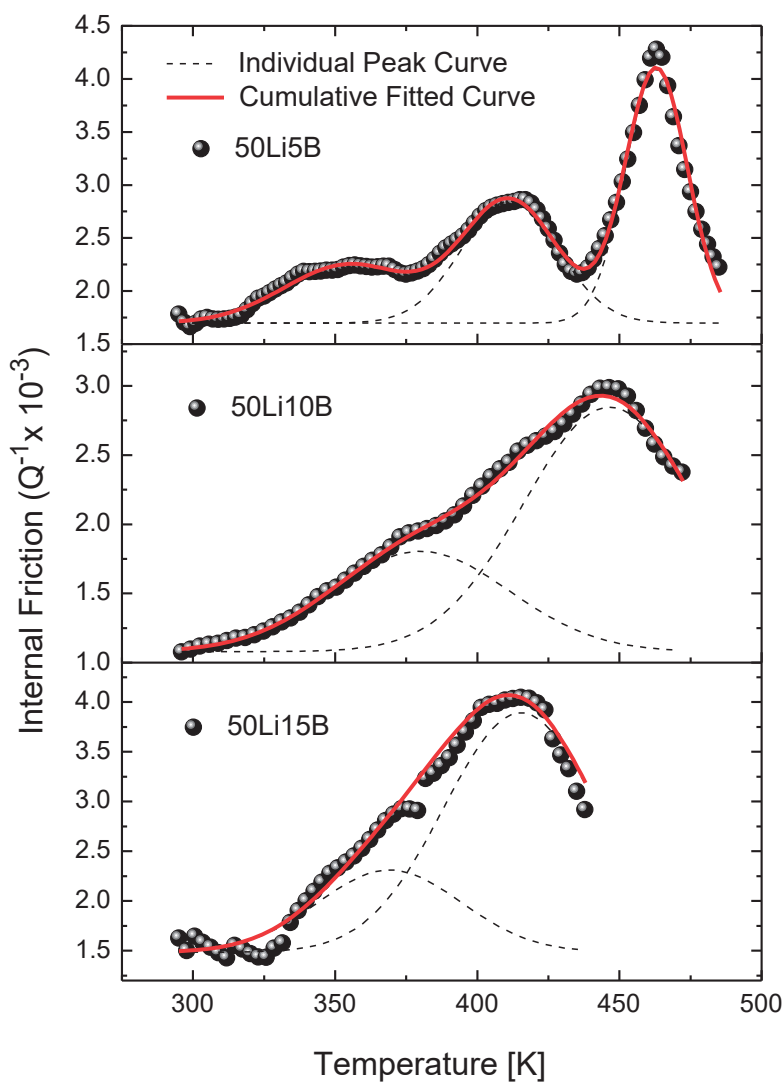


Obr. 4.47 Aktivačné energie pre vysokoteplotný a nízokoteplotný pík skiel s Li borofosfátom v závislosti od obsahu B_2O_3

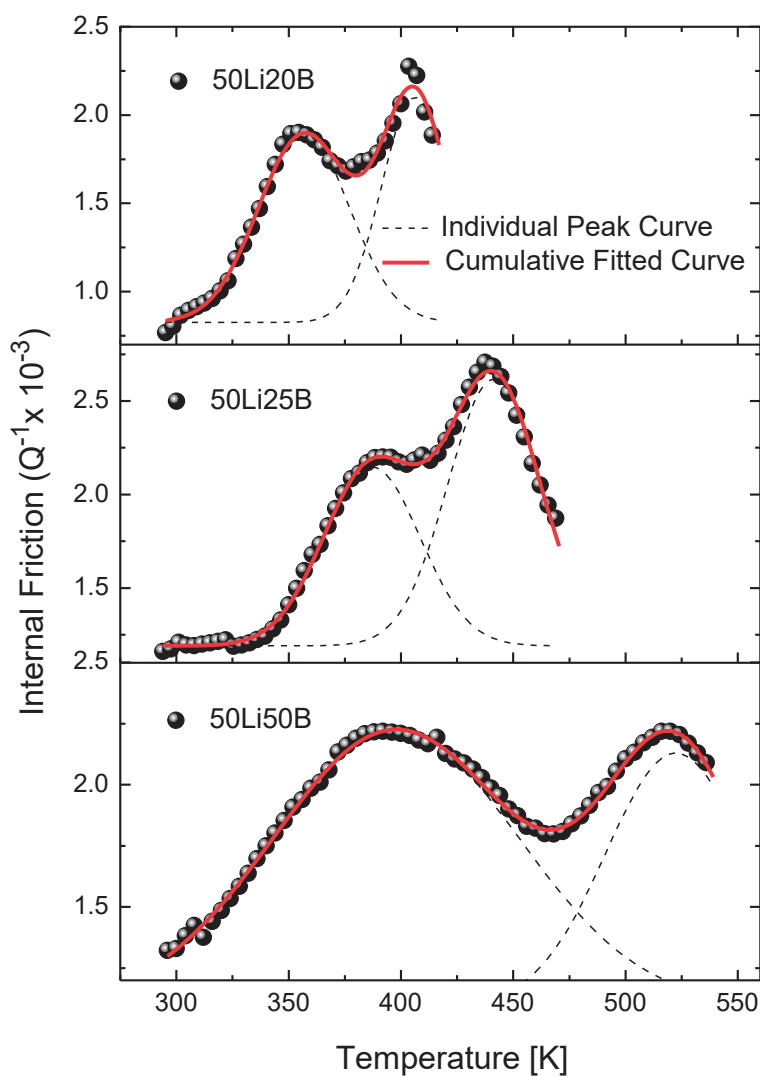


Obr. 4.48 Aktivačné energie pre vysokoteplotný a nízokoteplotný pík skiel s Na borofosfátom v závislosti od obsahu B_2O_3

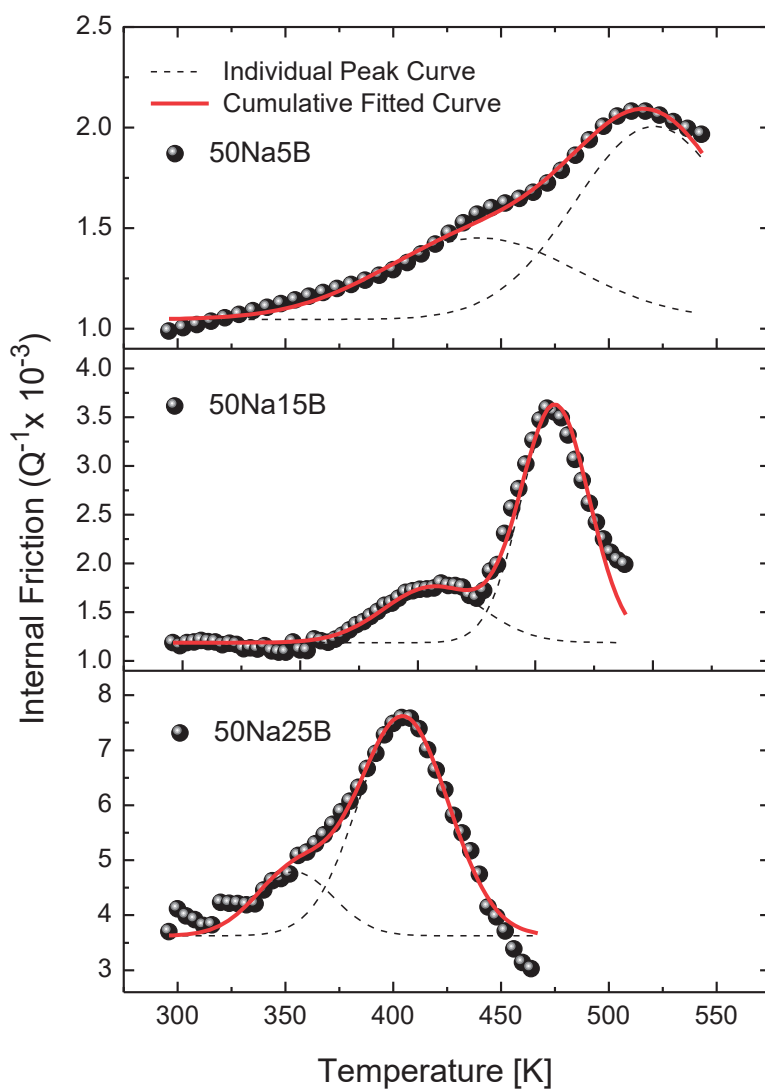
Na opis jednotlivých relaxačných procesov a výpočet aktivačných energií pre vysokoteplotné a nízokoteplotné píky bola použitá Gaussova funkcia. Proces fitovania je znázornený na obr. 4.49 – obr. 4.51.



Obr. 4.49 Teplotná závislosť vnútorného trenia skúmaných vzoriek skiel z Li borofosforečnanu s koncentráciou B_2O_3 5 – 15 mol. %, meraná pri frekvencii 13 MHz



Obr. 4.50 Teplotná závislosť vnútorného trenia skúmaných vzoriek skiel z Li borofosforečnanu s koncentráciou B_2O_3 20 – 50 mol. %, meraná pri frekvencii 13 MHz



Obr. 4.51 Teplotná závislosť vnútorného trenia skúmaných vzoriek skiel z Na borofosforečnanu s koncentráciou B_2O_3 5 – 25 mol. %, meraná pri frekvencii 13 MHz

4.4 VÝSLEDKY ANALÝZY IÓNOVO VODIVÝCH SKIEL

Štúdium fyzikálnych vlastností tuhých látok akustickými metódami sa javí ako význačná, do istej miery nedeštruktívna metóda vyšetrovania ich fundamentálnych vlastností. Akustické metódy možno úspešne využívať na štúdium relaxačných procesov tak v amorfných sklách, ako aj v polovodičoch a polovodičových štruktúrach. Akustickou spektroskopiou boli vyšetrované iónovo vodivé sklá obsahujúce jeden typ katiónu (Cu^+ alebo Li^+) a viacero typov aniónových štruktúrnych jednotiek.

Na základe výsledkov akustickej spektroskopie s využitím metódy dynamického modelovania relaxačných procesov v sklách boli určené aktivačné energie jednotlivých relaxačných procesov. Tieto procesy boli potvrdené aj elektrickými meraniami (vodivostná a dielektrická spektroskopie), pričom v porovnaní s akustickými meraniami boli zistené veľmi blízke hodnoty aktivačných energií pri jednotlivých vzorkách pracujúcich na báze Cu^+ a Li^+ iónov. Potvrdil sa taktiež špecifický vplyv chemického zloženia na iónové transportné procesy.

Hlavné výsledky štúdia iónovo vodivých skiel akustickou spektroskopiou možno sumarizovať nasledujúco:

Experimentálnym a teoretickým výskumom iónovo vodivých skiel typu CuI ($-\text{CuBr}$) – Cu_2O – (P_2O_5 – MoO_3) (I., II. systém) a CuI – CuBr – Cu_2O – P_2O_5 (III. systém) s využitím akustickej, vodivostnej a dielektrickej spektroskopie boli určené aktivačné energie jednotlivých relaxačných procesov skiel s daným zložením. Bolo potvrdených niekoľko rôznych druhov aniónových centier, predtým detegovaných pomocou IČ spektroskopie (PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ a MoO_4^{2-}) zodpovedných za iónový hoppingový pohyb Cu^+ iónov. Taktiež bol zistený špecifický vplyv chemického zloženia na iónový transportný mechanizmus. Akustické útlmové spektrum skúmaných iónovo vodivých skiel bolo vyšetrované využitím relaxačnej teórie a opísané pomocou vhodných teoretických modelov, pričom bolo modelované superpozíciou troch teplotne aktivovaných relaxačných procesov pri teplote od 220 K do teploty T_g bodu. (Superpozícia len dvoch procesov – okrem vzorky BPM – sa ukázala ako nevhodná na pokrytie celého útlmového akustického spektra v danom teplotnom rozsahu.) Najvhodnejšie modelovanie relaxačných procesov poskytol tzv. Double Power Law (DPL) model. Debyeovský model sa ukázal pre daný typ materiálov nevhodný. V akustických spektrách skiel I. a II. sady boli pozorované dva výrazné procesy, pričom prvý relaxačný proces s vyššími hodnotami aktivačných energií možno na základe elektrostatických interakcií spájať práve s centrami typu PO_4^{3-} a druhý, s určenými menšími hodnotami aktivačných energií, spájať s centrami typu MoO_4^{2-} . Oba relaxačné procesy taktiež súvisia s iónmi Cu^+ interagujúcimi s aniónmi I^- a Br^- , čo potvrdzuje jav zmiešaných aniónov. Tretí, nevýrazný relaxačný proces s nižšími hodnotami aktivačných energií možno spájať so štruktúrnymi celkami tvoriacimi skeletnú štruktúru skiel a Cu^+ iónmi naviazanými na túto štruktúru pomocou nemostíkových atómov kyslíka, ktoré sú menej pohyblivé a nezúčastňujú sa výrazne na vodivostnom procese. Modelovaním útlmových spektier boli pri sklách sady III potvrdené tri relaxačné procesy, pričom prvé dva (prvý s maximom pri teplotách pod T_g bodom a druhý v oblasti izbových teplôt) veľmi citlivo reagujú na náhradu CuI za CuBr , takže sú ovplyvňované kationmi Cu^+ interagujúcimi s halogenidovými aniónmi I^- a Br^- (taktiež potvrdenie javu zmiešaných aniónov, ktorý sa najvýraznejšie prejavil pri druhom relaxačnom procese a pri vzorkách s blízkymi alebo rovnakými koncentráciami halogenidov CuI a CuBr). Prvý relaxačný proces s vyššími aktivačnými energiami možno na základe elektrostatických interakcií s nosičmi náboja Cu^+ spájať s fosforečnanovými monoméne tetraedrickými oxoaniónmi PO_4^{3-} . Difosforečnanové anióny $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ možno spájať s nižšími aktivačnými energiami druhého relaxačného procesu.

Tretí relaxačný proces s maximom pri teplote okolo 270 K, s ešte nižšími hodnotami aktivačných energií, možno spájať s trifosforečnanmi $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, pričom nesúvisí so zamenou CuI/CuBr , takže možno predpokladať, že nesúvisí ani s Cu^+ iónmi poskytovanými halogenidmi. Keďže jeho pomerné zastúpenie bolo pri všetkých vzorkách danej sady približne rovnaké, možno sa domnievať, že súvisí so skeletnou štruktúrou skiel III. sady, ktorá je pri všetkých vzorkách rovnaká, a tým aj s Cu^+ iónmi naviazanými na skeletnú štruktúru skiel pomocou nemostíkových atómov kyslíka. Meraním akustického útlmu boli tiež určené hodnoty bodov T_g , ktoré sú v dobrej zhode s výsledkami získanými pomocou DTA. Taktiež bol potvrdený súvis medzi jednosmernou elektrickou vodivosťou a aktivačnou energiou prvého relaxačného procesu (pri vyšších teplotách) pri sklách I. a II. sady. Nárast vodivosti a súčasne pokles aktivačnej energie možno spájať so zvýšením pohyblivosti nosičov náboja a s prítomnosťou dvoch sklotvorných oxidov (PO_4^{3-} , MoO_4^{2-}) vytvárajúcich nové vhodné polohy pre katióny Cu^+ (potvrdenie javu zmiešavania sklotvorných zložiek). Avšak jav zmiešaných aniónov v sklách s jedným sklotvorným oxidom (systém III) sa nejaví ako veľmi efektívny nástroj znížovania aktivačných energií jednotlivých relaxačných procesov, aj keď bola zaznamenaná pozitívna odchýlka od aditivity vodivosti. Použitie zmesi dvoch sklotvorných oxidov má za následok zväčšenie hodnôt vodivosti (o rád vyššie pri sade II ako pri sade III). Porovnaním hodnôt aktivačných energií z akustických a elektrických (jednosmerných a striedavých) meraní bola zistená istá korelácia medzi energiami jednotlivých relaxačných procesov, z čoho možno usudzovať, že tie isté mechanizmy ovplyvňujú akustické aj elektrické straty v študovaných iónovo vodivých sklách.

Dva výrazné relaxačné procesy nájdené modelovaním akustických spektier IV. sady skiel typu LiPON možno spájať s lítiovými iónmi viazanými na nemostíkové atómy kyslíka prítomné vo fosfátových štruktúrach Q^2 – metafosforečnanoch alebo v pyrofosforečnanoch Q^1 . Tretí relaxačný proces s najnižšími hodnotami aktivačných energií možno spájať s metafosforečnanmi PO_3^- , ktorých elektrostatická interakcia s nosičmi náboja Li^+ bude ešte menšia ako v prípade pyrofosforečnanových aniónov $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (druhý relaxačný proces) a tetraedrických PO_4^{3-} aniónov (procesy s najvyššími hodnotami aktivačných energií). Porovnaním akustických a elektrických meraní realizovaných na vzorkách danej sady sa zistilo, že nemostíkové atómy kyslíka patriace k oxynitridovým tetraedrálom celkom PO_3N a PO_2N_2 formovaným počas nitridácie ovplyvňujú elektrickú vodivosť vzhľadom na štrukturálne zmeny v samotnej vzorke skla. Pokles elektrostatickej energie, keď sú väzby P-O nahradzované kovalentnejšími P-N väzbami, môže spôsobiť zníženie elektrostatickej aktivačnej energie, a tým aj zvýšenie iónovej vodivosti. Vplyv dusíka na vodivosť možno vysvetliť vyššou hustotou zosieťovania vovádzaním atómov dusíka, ktorá by mala uľahčiť prenos lítiových iónov medzi reťazcami. Väčšie množstvo nemostíkových atómov kyslíka vytvorených nitridáciou môže zvýšiť počet hoppingových miest pre Li^+ ióny vytvorených vodivostných ciest s nižšou aktivačnou energiou, a tým aj vyššou elektrickou vodivosťou.

Pomocou akustickej spektroskopie sa získali útlmové spektrá, ktoré sa študovali ako funkcia teploty alebo z hľadiska vnútorného trenia pri dvoch skupinách fosfátových systémov: alkalicko-zemité metafosfátové sklá a boro-fosfátové sklá s modifikátorom Li alebo Na. Dokázala sa súvislosť medzi aktivačnou energiou akustických relaxačných procesov a zložením skla a štruktúrou siete. Aktivačné energie akustických stratových pík sa zvyšujú s katiónovým potenciálom modifikátora v poradí $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$, pričom sa predpokladá nárast kovalentného charakteru väzieb kov-kyslík. Okrem toho pôvod stratových pík môže súvisieť so štruktúrnymi útvarmi prstencov alebo reťazcov vzhľadom na pozorovanie určitých podobností medzi distribúciou reťazcov oproti prstencom pomocou porovnania relatívnych podielov relaxačných procesov a ich relatívnej intenzity, ktoré boli študované [90].

Pri borofosfátových sklách s modifikátorom Li a Na sa zistilo:

Aktivačná energia oboch stratových píkov vyhodnotená pri vysokej a nízkej teplote absorpčných spektier pri systéme borofosforečnanu lítneho klesá pri obsahu B_2O_3 do 20 mol. %, potom sa zvyšuje pri obsahu B_2O_3 od 25 do 50 mol. %.

Aktivačná energia oboch stratových píkov vyhodnotená pri vysokej a nízkej teplote absorpčných spektier pri systéme borofosforečnanu sodného klesá pri obsahu B_2O_3 v rozsahu 5 – 25 mol. %. Vypočítané aktivačné energie z mechanických absorpčných spektier pri vysokých teplotách vykazujú podobné správanie ako aktivačné energie pre vedenie. Okrem toho sa aktivačné energie z absorpčných píkov pri nízkych a vysokých teplotách správajú s podobnou tendenciou, ktorá by mohla byť dôsledkom tvorby tetraedrických skupín BO_4 , v ktorých je záporný náboj kompenzovaný modifikujúcimi kationmi.

V závere možno konštatovať, že akustické merania urobené na iónovo vodivých sklách prispeli k štúdiu fyzikálnych vlastností a nájdeniu niektorých dôležitých charakteristík týchto študovaných materiálov pre elektrotechnické zariadenia.

LITERATÚRA PRE 1. AŽ 4. KAPITOLU

- [1] BURY, P. JAMNICKÝ, I. *Akustická spektroskopia hlbokých centier v polovodičoch*. Žilina: Žilinská univerzita, 143 s., 1999
- [2] TRUEL, R. ELBAUM, Ch. CHICK, B. B. *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, New Your ACADEMIC PRESS. 469 s., 1969
- [3] TAKETOMI, S. The Anisotropy of the Sound Attenuation in Magnetic Fluid under an External Magnetic Field, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 838, 1986
- [4] MEYER, J. P., ADIO, S. A., SHARFPUR, M. NWOSU, P. N. *The Viscosity of Nanofluids: A Review of the Theoretical, Empirical, and Numerical Models*, In: *Heat Transfer Engineering* **37(5)**, 387-421, 2016
- [5] ZNÁŠIK, P. *Špeciálne sklá s rýchlym prenosom iónov*, *Ceramics-Silikáty* **33**, 169, 1989
- [6] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M. *Zborník z II. seminára Príprava keramických materiálov*, HF TU Košice, 90, 1997
- [7] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátu*. Praha SNTL, 1981
- [8] SINGH, K. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **37**, 266, 1999
- [9] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M., SEDLÁČEK, J. *Zborník z III. seminára Príprava keramických materiálov*, HF TU Košice, 119, 1999
- [10] FANDERLIK, I. *Vlastnosti skel*. Praha, Informatorium, 139, 1996
- [11] MINAMI, T. *Fast ion conducting glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 273, 1985
- [12] MINANI, T., MACHIDA, N. *Preparation of Cu⁺ ion-conducting glasses and mixed-anion effect in conductivity of the glasses*, *Materials, Chemistry and Physics* **23**, 63, 1989
- [13] LIU, CH., ANGELL, C. A. *Fast Cu⁺ ion conducting phosphate iodide-glasses*, *Solid State Ionics* **13**, 105, 1984
- [14] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M. *Cu⁺-ion-conducting properties of mixed-halide metaphosphate and orthophosphate glasses*, *Solid State Ionics* **95**, 207, 1997
- [15] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M. *Preparation, infrared spectra and structure of glasses in the system CuCl–Cu₂O–(P₂O₅ + MoO₃)*, *J. Non-Cryst. Solids* **146**, 74, 1992
- [16] JAMNICKÝ, M., ZNÁŠIK, P., TUNEGA, D. and INGRAM, M. D. *Glass formation and structure in the system Cu₂O–P₂O₅–MoO₃*, *J. Non-Cryst. Solids* **185**, 151, 1995
- [17] INGRAM, M. D. *Electrical Properties of Glasses. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, series editors Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J, Vol. **9**, Wiley, 719-732, 1991
- [18] INGRAM, M. D., ROBERTSON, A. H. J. *Ion transport in glassy electrolytes*, *Solid State Ionics* **94**, 49, 1997
- [19] INGRAM M. D. *Superionic glasses: theories and applications*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2**, 399, 1997
- [20] VOLDÁN, J., DUŠÁNEK, V. *Elektrické vlastnosti skel*. Praha, SNTL, 1983
- [21] BUNDE, A., FUNKE, K., INGRAM, M. D. *A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials*, *Solid State Ionics* **86-88**, 1311, 1996
- [22] INGRAM, M. D. *Towards a theory of ion transport in glass*, *Physica A* **266**, 390, 1999
- [23] LIU, C., ANGELL, C. A. *Mechanical vs electrical relaxation in AgI-based fast ion conducting glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* **83**, 162, 1986
- [24] CRAMER, C., FUNKE, K., BUSCHER, M., HAPPE, A., SAATKAMP, T., WILMER, D. *Ion Dynamics in Glass-Forming Systems II: Conductivity Spectra above the Glass Transformation Temperature*, *Phil. Mag. B* **71**, 713, 1995
- [25] FUNKE, K. *Jump relaxation in solid electrolytes*, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 111, 1993
- [26] BUNDE, A., INGRAM, M. D., MAASS, P. *The dynamic structure model for ion transport in glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 1222, 1994
- [27] DAVIDSON, J. E., INGRAM, M. D., BUNDE, A., FUNKE, K. *Ion hopping processes and structural relaxation in glassy materials*, *J. Non-Cryst. Solids* **203**, 246, 1996
- [28] ROLING, B., INGRAM, M. D. *Analysis of mechanical losses due to ion-transport processes in silicate glasses*, *Phys. Rev. B* **57**, 14192, 1998
- [29] WILLIAMS, J. P., SCHWENKLER, T. A. *Polarographic Analysis for Antimony in Glass*, *J. Ceram. Soc.* **38**, 367, 1955
- [30] TSANG, K. Y., NGAI, K. L. *Dynamics of relaxing systems subjected to nonlinear interactions*, *Phys. Rev. E* **56**, 17, 1997
- [31] ALMOND, D. P., WEST, A. R. *Ultrasonic attenuation studies of solid electrolytes*, *Solid State Ionics* **26**, 265, 1988
- [32] ALMOND, D. P., DUNCAN, G. K., WEST, A. R. *Analysis of conductivity prefactors and ion hopping rates in AgI–Ag₂ MoO₄ glass*, *J. Non-Cryst. Solids* **74**, 285, 1985

- [33] CARINI, G., CUTRONI, M., FEDERICO, M., GALLI, G. *Anelastic effects in $(AgI)_x(Ag_2O \cdot B_2O_3)_{1-x}$ superionic glasses*, Solid State Commun. **44**, 1427, 1982
- [34] JAIN, H., KRISHNASWAMI, S. *Composition dependence of frequency power law of ionic conductivity of glasses*, Solid State Ionics **105**, 129, 1998
- [35] CARINI, G., CUTRONI, M., FEDERICO, M., GALLI, G. AND TRIPODO, G. *Acoustic properties and diffusion in superionic glasses*, Phys. Rev. B **30**, 7219, 1984
- [36] SHELBY, J. E., DAY, D. E. *Mechanical Relaxations in Mixed Alkali Silicate Glasses: II, Discussion*, J. Am. Ceram. Soc. **53**, 182, 1970
- [37] GREEN, P. F., SIDEBOTTOM, D., BROW, R. K. *Relaxations in mixed alkali metaphosphate glass*, J. Non-Cryst. Solids **172-174**, 1353, 1994
- [38] LEE, W. K., LIU, J. F., NOWICK, A. S. *Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1559, 1991
- [39] NGAI, K. L. *A review of critical experimental facts in electrical relaxation and ionic diffusion in ionically conducting glasses and melts*, J. Non-Cryst. Solids **203**, 232, 1996
- [40] ROLING, B., HAPPE, A., FUNKE, K., INGRAM, M. D. *Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2160, 1997
- [41] SAKAI, T., EGUCHI, M., TAKIZAWA, K. *High-temperature internal friction peak of $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ glass*, J. Non-Cryst. Solids **185**, 159, 1995
- [42] FUNKE, K., ROLING, B., LANGE, M. *Dynamics of mobile ions in crystals, glasses and melts*, Solid State Ionics **105**, 195, 1998
- [43] MAASS, P., MEYER, M., BUNDE, A. *Nonstandard relaxation behavior in ionically conducting materials*, Phys. Rev. B **51**, 8164, 1995
- [44] MAASS, P., MEYER, M., BUNDE, A., DIETERICH, W. *Microscopic Explanation of the Non-Arrhenius Conductivity in Glassy Fast Ionic Conductors*, Phys. Rev. Lett. **77**, 1528, 1996
- [45] FUNKE, K. *Ion transport in fast ion conductors - spectra and models*, Solid State Ionics **94**, 27, 1997
- [46] DYRE, J. C., SCHRÖDER, T. B. *Universality of ac conduction in disordered solids*, Rev. Mod. Phys. **72**(3), 873, 2000
- [47] PRADEL, A., TAILLADES, G., CRAMER, C., RIBES, M. *Ion dynamics in superionic chalcogenide glasses studied in large frequency and temperature ranges*, Solid State Ionics **105**, 139, 1998
- [48] POLLAK, M., PIKE, G. E. *Ac Conductivity of Glasses*, Phys. Rev. Lett. **28**, 1449, 1972
- [49] LU, X., JAIN, H. *Low temperature A.C. conductivity of oxide glasses*, J. Phys. Chem. Solids **55**, 1443, 1994
- [50] HSIEH, C. H., JAIN, H. *Are the low temperature-low frequency and high temperature-high frequency ac conductivity of glasses the same phenomenon?*, J. Non-Cryst. Solids **203**, 293, 1996
- [51] NGAI, K. L. *Structural relaxation and conductivity relaxation in glassy ionics*, J. Phys. (Paris), Colloq. **2**, C2-61, 1992
- [52] ELLIOTT, S. R., OWENS, P. Phil. Mag. **60**, 777, 1989
- [53] MAASS, P., PETERSON, J., BUNDE, A., DIETERICH, W., ROMAN, H. E. *Non-Debye relaxation in structurally disordered ionic conductors: Effect of Coulomb interaction*, Phys. Rev. Lett. **66**, 52, 1991
- [54] MICHÁLKOVÁ, E. *Štúdium efektu zmiešaných aniónov v Cu^+ iónovo vodivých sklách*. Diplomová práca, STU Bratislava, 2001
- [55] LONG, A. R. *Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors*, Adv. Phys. **31**, 553, 1982
- [56] ELLIOTT, S. R. *A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors*, Adv. Phys. **36**, 135, (1987)
- [57] MACHIDA, N., MINAMI, T. *Electrical Properties of Superionic Conducting Glasses in the Pseudobinary System $CuI-Cu_2MoO_4$* , J. Am. Ceram. Soc. **71**, 784, 1988
- [58] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M. *Electrical properties of mixed-halide $CuI-CuCl-Cu_2O-P_2O_5$ glasses*, J. Mat. Sci. Letters **14**, 766, 1995
- [59] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M. *Properties of mixed-halide metaphosphate glasses in systems of $CuI---CuX---Cu_2O---P_2O_5$ ($X = Br, Cl$)*, Solid State Ionics **92**, 145, 1996
- [60] MINAMI, T., TANAKA, M. *Formation region and high ionic conductivity of glasses in the systems $AgX-Ag_2O-P_2O_5$ ($X = I, Br, Cl$)*, Rev. Chim. Miner. **16**, 283, 1979
- [61] KOKAVCOVÁ, K. *Priprava a vlastností halogenidovo - zmiešaných Cu^+ iónovo vodivých skiel*. Diplomová práca, STU Bratislava, 2003
- [62] MACHIDA, N., SHINKUMA, Y., MINAMI, T. *Structure and electrical properties of Cu^+ ion-conducting oxyhalide glasses in the system $CuI-CuPO_3-Cu_2MoO_4$* , Solid State Ionics **45**, 123, 1991
- [63] MACHIDA, N., CHUSHO, M., MINAMI, T. *Preparation of cuprous ion-conducting glasses in the system $CuI---Cu_2O---MoO_3$* , J. Non-Cryst. Solids **101**, 70, 1988

- [64] MICHALKOVÁ, E. *Štúdium efektu zmiešaných aniónov v Cu^+ iónovo vodivých sklách*. Diplomová práca, STU Bratislava, 2001
- [65] ZNÁŠIK, P., JAMNICKÝ, M. ČIEŠKO, P. *Mixed-halide phosphate glasses containing Cu^+ ions*, *Ceramics – Silikáty* **38**, 113, 1994
- [66] ALAM, T. M., CONZONE, S., BROW, R. K., BOYLE, T. J. *^6Li , ^7Li nuclear magnetic resonance investigation of lithium coordination in binary phosphate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **258** (1-3), 140-154, 1999
- [67] WANG, B., KWAK, B. S., SALES, B. C., BATES, J. B. *Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (3), 297-306, 1995
- [68] MUÑOZ, F., DURÁN, A., PASCUAL, L., MONTAGNE, L., REVEL, B., RODRIGUES, A. C. M. *Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis*, *Solid State Ionics* **179** (15-16), 574-579, 2008
- [69] MUNOZ, F., PASCUAL, L., DURAN, A., MONTAGNE, L., PALAVIT, G., BERJOAN, R., MARCHAND, R. *Structural study of phosphorus oxynitride glasses LiNaPbPON by nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Non-Cryst. Solids* **324** (1-2), 142-149, 2003
- [70] MARCHAND, R., AGLIZ, D., BOUKBIR, L. and QUÉMERAIS, V. *Characterization of nitrogen containing phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1), 35-44, 1988
- [71] FLEUTOT, B., PECQUENARD, B., MARTINEZ, H., LETELLIER, M. and LEVASSEUR, A. *Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance*, *Solid State Ionics* **186** (1), 29-36, 2011
- [72] MOREAU, F., DURÁN, A., MUÑOZ, F. *Structure and properties of high Li_2O -containing aluminophosphate glasses*, *Journal of the European Ceramic Society* **29** (10), 1895-1902, 2009
- [73] HAMON, Y., DOUARD, A., SABARY, F., MARCEL, C., VINATIER, P., PECQUENARD, B., LEVASSEUR, A. *Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films*, *Solid State Ionics* **177** (3-4), 257-261, 2006
- [74] MUÑOZ, F., MONTAGNE, L., PASCUAL, L., DURÁN, A. *Composition and structure dependence of the properties of lithium borophosphate glasses showing boron anomaly*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** (52-54), 2571-2577, 2009
- [75] UNUMA, H., KOMORI, K. and SAKKA, S. *Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* **95-96** (2), 913 – 920, 1987
- [76] YUSUB, S., P. SRINIVASA RAO, D. KRISHNA RAO. *Ionic conductivity, dielectric and optical properties of lithium lead borophosphate glasses combined with manganese ions*, *Journal of Alloys and Compounds* **663**, pp. 708-717, 2016
- [77] HOCKICKO, P. *High Frequency Acoustic Spectroscopy of Perspective Materials for Electrotechnics*, *Acoustic* **17**, pp. 10 – 17, 2012
- [78] HOCKICKO, P., BURY, P., MUÑOZ, F. *Investigation of relaxation and transport processes in $\text{LiPO}(\text{N})$ glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **363**, (1), pp. 140–146, 2013
- [79] HOCKICKO P. *Investigation of Ion Conductive Glasses by Means of Modeling of Acoustic Attenuation Spectra*, *Acoustic* **20**, pp. 10 – 15, 2013
- [80] HOCKICKO, P., BURY, P., MUNOZ, F. *Analysis of Dielectric Properties of Lithium Phosphate Glasses*, *Communications* **15**, No. 2a, pp. 33-39, 2013
- [81] HOCKICKO, P., BURY, P., MUNOZ, F., MUNOZ-SENOVILLA. *Investigation of Acoustic and Electrical Properties of a LiPO_3 Metaphosphate Glass*. *Communications* **16**, No. 1, pp. 45-49, 2014
- [82] HOCKICKO, P., BÍŘEŠOVÁ, J. *Acoustic investigation of phosphate-based glasses by means of theoretical models*, *Akustika* **23**, (1), pp. 18 – 21, 2015
- [83] HOCKICKO, P., KÚDELČÍK, J., MUNOZ, F., MUNOZ-SENOVILLA, L. *Structural and Electrical Properties of LiPO_3 Glasses*, *Advances in Electrical and Electronic Engineering* **13** (2), pp. 198 – 205, 2015
- [84] MUÑOZ-SENOVILLA, L., BÍŘEŠOVÁ, J., HOCKICKO, P., MUÑOZ, F. *Investigation of the relationships between acoustic attenuation and ionic conduction of metaphosphate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **440**, pp. 26–30, 2016
- [85] MIZERÁKOVÁ, J., HOCKICKO, P. *Internal friction in the system borophosphate glass containing Li and Na modifier*, *Akustika* **28**, (1), pp. 64 – 67, 2017
- [86] MIZERÁKOVÁ, M., HOCKICKO, P., MUNOZ, F. *Dielectric study of lithium and sodium borophosphate glasses*, *Communications* **19**, No. 3, pp. 46-50, 2017
- [87] HOCKICKO, P., MIZERÁKOVÁ, J., MUÑOZ, F. *The internal friction of lithium and sodium borophosphate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **498**, pp. 194-198, 2018

- [88] HOCKICKO, P. *Acoustic Attenuation Spectra of Metaphosphate Ion Conductive Glasses*, International Conference on Mathematical Modelling in Physical Sciences IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1141, 012144 IOP Publishing, 2018
- [89] HOCKICKO, P. *Analysing of ultrasonic attenuation of the metaphosphate glass of the composition $50\text{MgO} - 50\text{P}_2\text{O}_5$* , Akustika **31**, pp. 84-86, 2019
- [90] MUÑOZ-SENOVILLA, L., F. MUÑOZ. *Behaviour of viscosity in metaphosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solid **385**, pp. 9-16, 2014
- [91] CHRISTENSEN, R., G. OLSON, S. W. MARTIN. *Ionic Conductivity of Mixed Glass Former $0.35\text{Na}_2\text{O} + 0.65[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ Glasses*, The Journal of Physical Chemistry B **117**, pp. 16577-16586, 2013
- [92] THO, T. D., R. PRASADA RAO, S. ADAMS. *Structure property correlation in lithium borophosphate glasses*, The European Physical Journal E **35** (1), 8, 2012
- [93] YOON, Y. et al. *Characterization of lithium borophosphate glass thin film electrolytes deposited by RF-magnetron sputtering for micro-batteries*, Solid State Ionics **225**, pp. 636-640, 2012
- [94] YUSUB, S., P. SRINIVASA RAO, D. KRISHNA RAO. *Ionic conductivity, dielectric and optical properties of lithium lead borophosphate glasses combined with manganese ions*, Journal of Alloys and Compounds **663**, pp. 708-717, 2016
- [95] MUÑOZ, F. *Comments on the structure of LiPON thin-film solid electrolytes*, Journal of Power Sources **198**, 432-433, 2012

5 AKUSTICKÁ SPEKTROSKOPIA MAGNETICKÝCH KVAPALÍN

Magnetická kvapalina je špeciálny typ kvapaliny, ktorá prejavuje magnetické vlastnosti. Je schopná reagovať na magnetické pole a prejavovať magnetické vlastnosti podobné tým, ktoré majú magnety. Tieto kvapaliny sú zložené z magnetických nanočastíc (veľkosť od 5 nm) pokrytých povrchovo aktívnymi látkami, ktoré majú magnetické vlastnosti a môžu sa orientovať alebo usporiadať v reakcii na vonkajšie magnetické pole.

Magnetické kvapaliny majú rôzne aplikácie, vrátane technológií, ako sú magnetické zobrazovacie zariadenia, magnetické zápisy na pevné disky, magnetické závesy a ďalšie. Ich využitie závisí od ich schopnosti reagovať na magnetické pole a udržať magnetickú orientáciu po odstránení magnetického poľa. Výskum a vývoj magnetických kvapalín sa stále rozvíja, a preto existuje priestor na objavovanie nových vlastností a aplikácií tohto fascinujúceho materiálu.

5.1 *MAGNETICKÁ KVAPALINA*

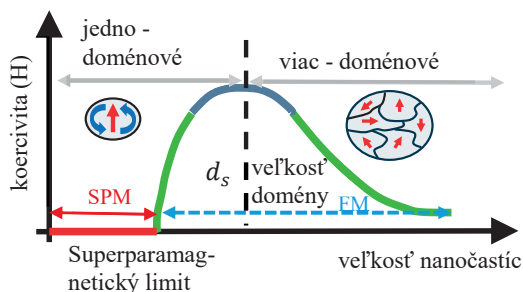
Prvú stabilnú magnetickú kvapalinu vytvorili Papell a Rosensweig v roku 1965 [1, 2]. Používala sa v raketových motoroch na prepravu zmesi magnetických nanočastíc s palivom do spaľovacej komory pomocou magnetického poľa bez vplyvu gravitácie. Termín "nanofluid" bol zavedený Choiom [3], ktorý experimentálne preukázal lepšie fyzikálne vlastnosti a stabilnú tepelnú vodivosť oproti mikročasticiam. Zlepšenie elektrickej pevnosti a tepelných charakteristík po pridaní magnetických nanočastíc do transformátového oleja sa prezentovalo v práci Segala [4]. Neskôr bolo veľa prác, kde boli nanočastice s magnetickými [5 – 8], vodivými [9, 10] a polovodivými vlastnosťami [11, 12] rozmiešané v rôznych dielektrických kvapalinách s cieľom zlepšiť dielektrické vlastnosti bez zhoršenia pôvodných vlastností. Štúdie sa tiež zaoberajú stabilitou disperzie, vplyvom vlhkosti, teploty, povrchovo aktívnych látok či modifikácie povrchu nanočastíc v nanokvapalinách.

Vďaka svojim jedinečným vlastnostiam a rôznym modifikáciám magnetická kvapalina (MK) nachádza čoraz viac aplikácií v priemysle a biomedicíne [13, 14]. Jej využitie v technologických oblastiach sa stále viac presadzuje. Jednou z aplikácií je použitie ako tlmiace médium v reproduktoroch, kde je magnetická kvapalina udržiavaná pólmi magnetu v medzere cievky, čo minimalizuje nežiaduce rezonančné kmity, parazitné frekvencie a zlepšuje odvod tepla. Ďalej sa využíva v zotrvačných tlmičoch na zníženie hlučnosti motora, úplné odstránenie torzných vibrácií, redukcii vyrovnávacieho času hriadeľa motora a tesnenie rotačného hriadeľa pomocou "tesniacich krúžkov" z magnetických kvapalín. Tieto tesniace krúžky majú nízky točivý odpor a bránia prenikaniu nečistôt a plynov.

Transformátorový olej používaný v transformátoroch slúži hlavne na odvod tepla z vinutia transformátora a jeho elektrickú izoláciu. Vedecký výskum sa zameriava na otázku, ako dané parametre zlepšiť pri zachovaní kvality ostatných parametrov, ako je napr. nízka viskozita na uľahčenie prenosu tepla konvekciou či nízky bod tuhnutia, aby sa zabránilo tuhnutiu oleja pri nízkych teplotách. V poslednom období je pridanie nanočastíc hitom úprav materiálov, vďaka ktorým získava výsledný nanomateriál jedinečné vlastnosti. Použitím magnetických nanočastíc rozmiešaných v transformátorovom oleji sa zlepšuje prestup tepla, čo vytvára možnosť využitia v elektromagnetických zariadeniach, ako sú transformátory. Štúdiom priernazného napätia transformátorového oleja v závislosti od prítomnosti magnetických nanočastíc sa zaoberajú práce [6, 15, 16].

V biomedicínskej aplikácii možno magnetické kvapaliny rozdeliť do niekoľkých hlavných kategórií: magnetické liečivá; hypertermia; zvýšenie kontrastu pri zobrazovaní magnetickou rezonanciou (MRI); magnetická separácia buniek. Lokalizácia magnetickej kvapaliny v magnetickom poli a možnosť premeny akejkoľvek kvapaliny na magnetickú má v medicíne veľmi zaujímavé využitie. Počas chemoterapeutických sedení sa veľká pozornosť venuje obmedzeniu individuálneho množstva chemikálií pomocou tejto kvapaliny. Liečivo, ktoré je lokalizované v magnetickej kvapaline, sa vstrekuje do rakovinového nádoru a potom tam zostane niekoľko hodín pomocou magnetického poľa. To umožňuje znížiť množstvo lieku a lokalizovať jeho účinok na rozdiel od metódy rozptýlenia lieku po tele. Keď je magnetické pole vypnuté, liek sa rozptýli po celom tele, ale keďže jeho priemerná dávka je malá, vedľajšie účinky sú takmer preč.

Vlastnosť magnetických tekutín absorbovať elektromagnetickú energiu s frekvenciou odlišnou od frekvencie absorpcie vody umožňuje zahriať lokalizovanú časť živého organizmu, kde bola táto kvapalina zavedená, napríklad zhubného nádoru, bez poškodenia okolitých častí [17]. V posledných rokoch bola zaregistrovaná séria experimentov, v ktorých sa malígny nádor pri potkanoch zmenil pri použití tejto techniky na benígny nádor. Liečba pacientov s rakovinou pomocou magnetických tekutín priniesla povzbudivé výsledky, ako aj zníženie vedľajších účinkov v dôsledku významného zníženia vystavenia žiareniu. Ide o nový dôležitý mechanizmus v boji proti rakovine [40]. Je známe, že magnetická rezonancia je jednou z najsilnejších diagnostických metód používaných v medicíne. Jej pôsobenie je založené na schopnosti rozlišovať rôzne tkanivá tela v závislosti od rôzneho relaxačného času magnetického momentu protónu. Tento rozdiel však často nie je dostatočne výrazný na získanie obrázka s dobrým rozlíšením. Ak sú magnetické častice z biokompatibilnej magnetickej kvapaliny selektívne absorbované niektorými tkanivami, tento efekt bude kontrastný so zobrazovaním magnetickou rezonanciou. Okrem toho bude tiež pozorovaná nerovnomerná absorpcia rôznymi tkanivami. Táto technika sa široko používa na diagnostiku rôznych nehomogenít v ľudskom tele, vrátane nádorov [40]. Často je potrebné izolovať špecifické biologické objekty od ich prostredia, napríklad na získanie koncentrovaných vzoriek alebo uvoľnenie z infikovaných vzoriek. Magnetická separácia pomocou biokompatibilných magnetických častíc je jednou z metód na dosiahnutie tohto cieľa.

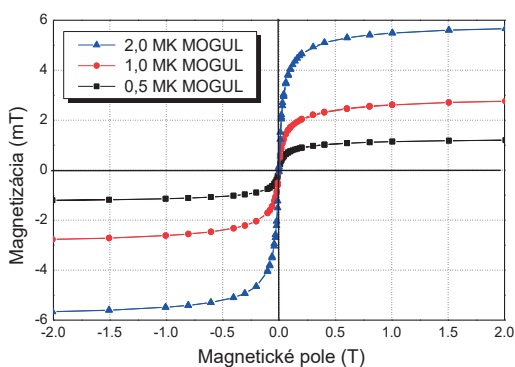


Obr. 5.1 Kvalitatívne správanie koercivity magnetických častíc závislej od veľkosti [22]

Konečná veľkosť a povrchové efekty zabudovaných nanočastíc môžu zmeniť vlastnosti materiálov v porovnaní s materiálmi bez prímеси. So znižovaním veľkosti nanočastíc sa zvyšuje koercivita, kým sa nedosiahne kritická veľkosť d_s . Pod hodnotou d_s je preferovaný jednodoménový stav a nad danou hodnotou sa preferuje multi-doménový stav. S poklesom rozmerov nanočastíc pod hodnotu d_s začína klesať koercivita. Závislosť koercivity od veľkosti nanočastíc je znázornená na obr. 5.1. Magnetické správanie super-paramagnetických (SPM) nanočastíc je znázornené plnou čiarou, zatiaľ čo feromagnetické (FM) častice sú znázornené prerušovanými čiarami, pričom H označuje intenzitu aplikovaného magnetického poľa. Super-

paramagnetizmus sa vyskytuje v nanočasticiach s veľkosťou menšou ako je superparamagnetický limit.

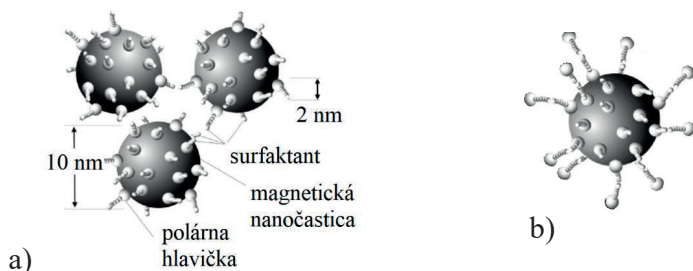
V magnetických kvapalinách sa často ako magnetické nanočastice používajú oxidy železa [18]. Najčastejšie, vzhľadom na dobré magnetické vlastnosti, sú to skupiny: magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4), bertholit $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, alebo maghemit $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Veľkosť magnetických nanočastíc na báze oxidov železa v magnetickej kvapaline je 3 – 30 nm a vzhľadom na ich veľkosť sa považujú za magneticky jednodoménové. Ukázalo sa tiež, že výhodou oxidov železa je ich chemická inertnosť pri biologických a lekárskech aplikáciách a tiež teplotná a časová stálosť magnetizácie nasýtenia. Nanočastice sú obalené vrstvou surfaktantu kvôli zamedzeniu samovoľného spájania vďaka čomu sú rovnomerne rozložené v nosnej kvapaline. Vlastnosti magnetickej kvapaliny sú paramagnetické, čo znamená, že bez prítomnosti magnetického poľa sa kvapalina javí ako nemagnetická, keďže orientácia magnetických dipólov v kvapaline je náhodná. Vplyvom externého magnetického poľa sa magnetické dipóly orientujú v smere poľa, čo spôsobuje nárast magnetizácie vzorky (obr. 5.2). V dôsledku natočenia magnetických momentov v smere poľa sa môžu nanočastice spájať vplyvom dipólových magnetických síl do nových štruktúr. Tieto štruktúry môžu byť binárne, trojité či dlhšie retiazky s dĺžkou desiatky až stovky nanometrov. Taktiež sa môžu retiazky spájať do väčších štruktúr rôznej hrúbky, či vytvárať veľké klastre [15, 19 – 21].



Obr. 5.2 Magnetizačné krivky pre rôzne koncentrácie magnetických nanočastíc $d = 9,8 \text{ nm}$ ($\sigma = 0,28 \text{ nm}$) v magnetickej kvapaline na báze transformátorového oleja MOGUL

Na prípravu magnetických nanočastíc sa používajú rôzne spôsoby. Medzi hlavné spôsoby patrí: mletie za mokra, chemická príprava a biometalizácia. Mletie za mokra bolo v roku 1965 patentované Papellom [1]. Nanočastice sa pripravujú v guľovom mlyne za prítomnosti surfaktantu až po dosiahnutie žiaducich rozmerov, rádovo 10 nm. Nevýhodami tejto metódy sú nerovnaká veľkosť častíc, kontaminácia pripravených častíc materiálom mlecích gúľ, vysoká časová náročnosť prípravy (rádovo 1000 hodín) a tiež vysoká energetická náročnosť. V prípade chemickej prípravy sa pripravujú magnetické nanočastice zrážaním iónov nadbytkom prítomnej zásady: $2\text{Fe}_3^+ + \text{Fe}_2^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Výsledok po reakcii pozostáva z magnetitových častíc so stredným priemerom 10 nm. Produktom oxidačnej reakcie je aj maghemit $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Pri vyšších koncentráciách hydroxidu je ďalšia oxidačná reakcia potlačená a vzniká čistejší magnetit. Výhodou tejto metódy je možnosť meniť zloženie častíc použitím rôznych iónov a tiež možnosť meniť stredný priemer nanočastíc použitím rôznych zásad. Štandardná odchýlka priemeru magnetických nanočastíc je menšia ako pri metóde mletia za mokra. Pri príprave magnetickej kvapaliny daným spôsobom sa používa aj pôsobenie ultrazvuku. Na využitie v biomedicíne je vhodný biologický spôsob prípravy nanočastíc.

Pri tomto spôsobe sa využívajú tzv. magnetotaktické baktérie. Sú to baktérie, ktoré vo svojom tele obsahujú magnetozómy. Magnetozómy sú organely obsahujúce nanokryštál magnetitu obalený organickou membránou. Výhodou takto získaných nanočastíc je, že organická membrána môže byť nahradená v magnetickej kvapaline surfaktantom. V súčasnosti sa metódy výroby a prípravy ďalej zdokonaľujú.



Obr. 5.3 Magnetické nanočastice obalené surfaktantom a) v nepolárnom a b) v polárnom prostredí [23]

V magnetickej kvapaline sú vyvážené príťažlivé (dipól-dipólové interakcie, van der Waalsove sily) a odpudivé sily (surfaktant, elektrostatické odpudzovanie) medzi nanočasticami. Magnetické častice nemajú žiadnu afinitu ku kvapalnému nosiču, preto sa používajú dispergujúce činidlá, tzv. surfaktanty. Surfaktant vytvorí sférickú vrstvu okolo každej častice a tým zabraňuje aglomerácii. Surfaktant pozostáva z polárnej – hydrofilnej hlavičky a nepolárneho – hydrofóbného chvostíka. Surfaktant sa naviaže na povrch magnetickej nanočastice cez polárnu hlavičku, pričom jeho nepolárny chvostík, zodpovedný za odpudivú silu – (repulziu), smeruje od nanočastice. Surfaktanty môžeme rozdeliť podľa hydrofilnej hlavičky [22]: aniónové (hlavička má záporný náboj), kationové (hlavička má kladný náboj), neiónové (skupina nenesie žiadny náboj, je však značne polárna) a amfotérne (molekuly nesú aj kladný aj záporný náboj).

V nepolárnom prostredí (napr. transformátorové oleje) je len jedna vrstva surfaktantu okolo nanočastíc (obr. 5.3 a). Naviazanie surfaktantu je možné cez koordinačnú väzbu [24] alebo cez elektrostatickú silu. Pri prvej možnosti vzniká medzi kovovými atómami a polárnou skupinou koordinačná väzba. Táto možnosť je vhodná napr. pre karboxylové kyseliny, ako je kyselina olejová. Vhodnými surfaktantmi sú aj sodiumdodecylsulfát, oleát sodný a estery vyšších alkoholov so silnými anorganickými kyselinami. Koordinačná väzba, na rozdiel od elektrostatického modelu, nezávisí od znamienka povrchového náboja ani od stupňa pH. Pri elektrostatickej interakcii vzniká sila medzi kladne, resp. záporne nabitým povrchom a záporne, resp. kladne nabitou skupinou surfaktantu. Povrchový náboj pri feritoch je spôsobený atómami kyslíka, resp. OH skupinou. OH sa v kyslom prostredí mení na kladne nabitú skupinu OH_2^+ , v zásaditom sa mení na ión kyslíka O^- . Povrchový náboj častíc, resp. jeho znamienko, závisí od hodnoty pH. Prechodovým bodom je tzv. bod PZC (Point of Zero Charge) t. j. hodnota pH, keď je povrchový sumárny náboj nulový. Surfaktant sa uvoľní z povrchu, ak pH prechádza cez PZC.

V polárnom prostredí, ako je voda, sa na zabezpečenie afinity častíc ku kvapaline na prvú vrstvu surfaktantu viaže druhá vrstva. Táto druhá vrstva sa spojí nepolárnou časťou s nepolárnou časťou surfaktantu a polárnou časťou sa rozpustí do nosnej kvapaliny (obr. 5.3 b). Polárne časti môžu mať elektrické náboje, čo prispieva k odpudzovaniu častíc. Pri elektrostatickej odpudivosti sa využíva prítomnosť antipolárnych iónov. Dochádza k tzv. pH stabilizácii magnetickej kvapaliny, kde sa ióny disociovaných zásad a kyselín s nízkym

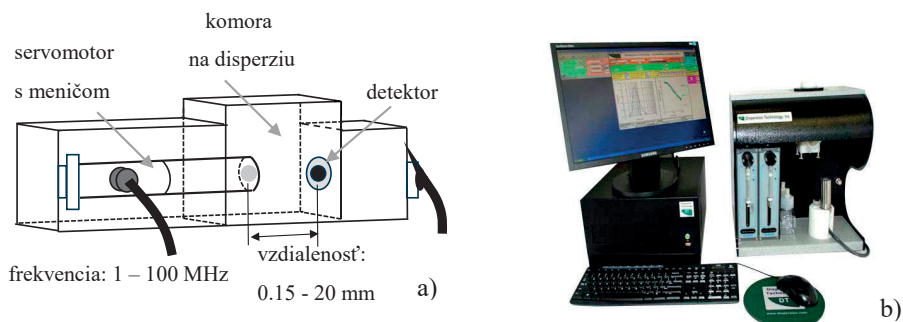
polarizačným účinkom (s relatívne veľkým polomerom a malým elektrickým nábojom) podieľajú na stabilizácii. Hodnota PZC (pH hodnota, pri ktorej je povrch častíc elektricky neutrálny) závisí od zloženia nanočastíc a použitého surfaktantu.

Taktiež je možnosť vyrobiť magnetické polymérne nanočastice z prírodných aj syntetických polymérov so zámerom začleniť ich na povrch alebo upraviť ich povrch, aby sa vykonali napríklad selektívne separácie. Magnetické nanočastice pokryté polymérom možno vyrobiť aj zrážaním magnetických materiálov in situ v prítomnosti polyméru, ktorý pôsobí ako stabilizátor. Ďalší spôsob výroby magnetických polymérnych častíc pozostáva zo syntézy magnetických častíc a polymérnych častíc oddelene a ich vzájomného zmiešania, aby sa umožnila buď fyzikálna alebo chemická adsorpcia polyméru na magnetický materiál. Magnetické nanočastice jadro - obal s magnetitovým jadrom a kovalentne pripojeným stabilizujúcim polymérnym obalom ponúkajú potenciál pozorovať ďalšie vlastnosti, ako je okamžitá disperzibilita a termoreverzibilná tvorba MK, správnym výberom polyméru.

5.2 ZARIADENIA NA MERANIA MAGNETICKÝCH KVAPALÍN

5.2.1 Akustický spektrometer DT-100

Pomocou najmodernejšieho komerčného akustického spektrometra DT-100 (obr. 5.4) dokážeme merať útlm akustického vlnenia v širokom rozsahu frekvencií. Zariadenie z nameraného útlmu pri rôznych vzdialenostiach meničov vypočíta distribúciu veľkostí častíc nachádzajúcich sa v študovanej disperzii na základe danej koncentrácie. Okrem akustického senzora má prístroj aj zabudovanú sondu na meranie teploty. Riadiaca skrinka generuje vysokofrekvenčný signál, ktorý sa pomocou piezomeniča transformuje do ultrazvukovej vlny šíriacej sa vo vzorke. Frekvenčný rozsah vlnenia je 1 — 100 MHz. Metóda merania je založená na technike vysielania a snímania ultrazvukových impulzov medzi dvoma rovnobežnými piezokryštálmi (metóda „tone-burst“). Útlm a rýchlosť vlnenia sa merajú detekciou útlmu signálu a oneskorenia. Medzera medzi vysielateľom zvuku a detektorom zvuku je variabilná od 0,1 do 21 mm, takže možno charakterizovať široký rozsah koncentrácie disperzie. Prístroj umožňuje stanovenie veľkosti častíc v rozsahu od 5 nm až do 1000 μm v rozmedzí koncentrácií 0,1 až 50 obj. %, pričom sa využívajú moderné teórie.

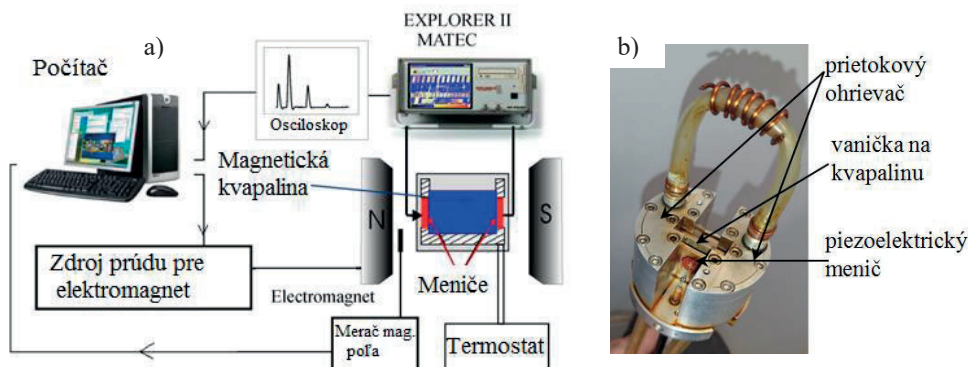


Obr. 5.4 a) Schéma meracej časti prístroja a b) celkový pohľad na prístroj DTS 100

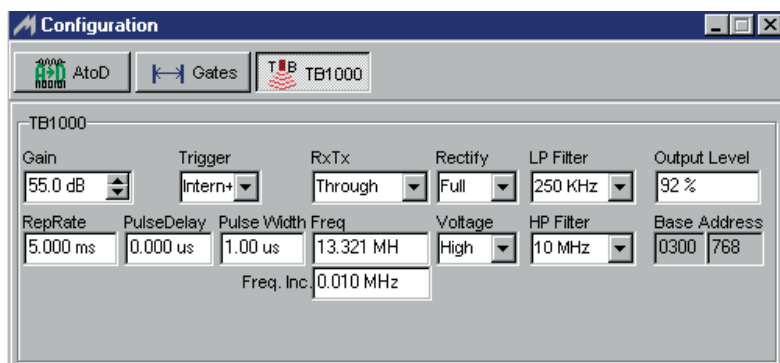
5.2.2 Akustický spektrometer

Na našej katedre bol zrealizovaný špeciálny akustický spektrometer na štúdium akustického útlmu a rýchlosti akustickej vlny, pričom meracia jednotka má zmenšený objem a môže byť umiestnená do externého magnetického poľa. Objem vaničky je približne 2 ml.

Schéma experimentálneho akustického spektrometra je znázornená na obr. 5.5 a). Vzorka MK sa nachádza vo vaničke umiestnenej v termostatickom držiaku s prietokovým ohrievačom z hliníka (obr. 5.5 b). Držiak s vaničkou môže byť umiestnený mimo alebo vo vnútri magnetického poľa, podľa potreby merania. V elektromagnete je možné meniť uhol natočenia vaničky vzhľadom na smer magnetického poľa. Na protiľahlých stenách vaničky sú umiestnené dva piezoelektrické meniče, z ktorých jeden generuje akustickú vlnu a druhý ju zaznamenáva. Použité meniče sú kremenné LiNbO_3 s priemerom cca 8 mm. Akustická vlna je generovaná piezoelektrickým meničom pomocou vysokofrekvenčného impulzného signálu z generátora MATEC, model EXPLORER II, v rozsahu frekvencií 1 – 15 MHz. Z nastavovacieho okna MATEC-u (obr. 5.6) je vidieť, že sa dá nastaviť okrem iného aj šírka ultrazvukového impulzu, frekvencia opakovania, výstupný výkon a zosilnenie prijímacieho signálu.



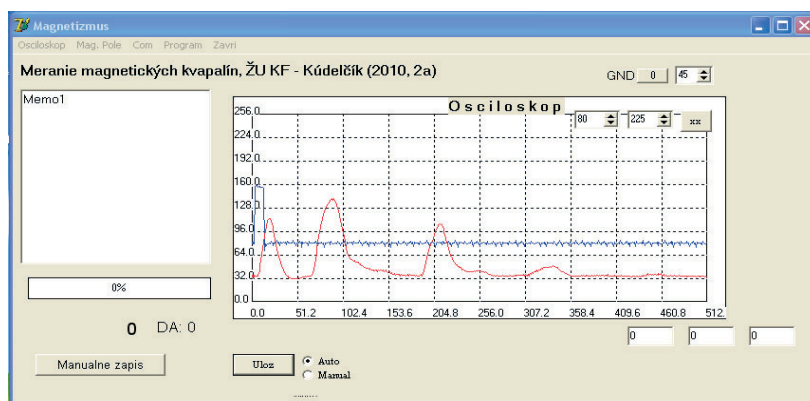
Obr. 5.5 a) Bloková schéma meracieho zariadenia s tepelne stabilizovaným blokom na meranie, b) pohľad na meraciu vaničku s umiestnenými meničmi



Obr. 5.6 Nastavovacie okno MATEC-u

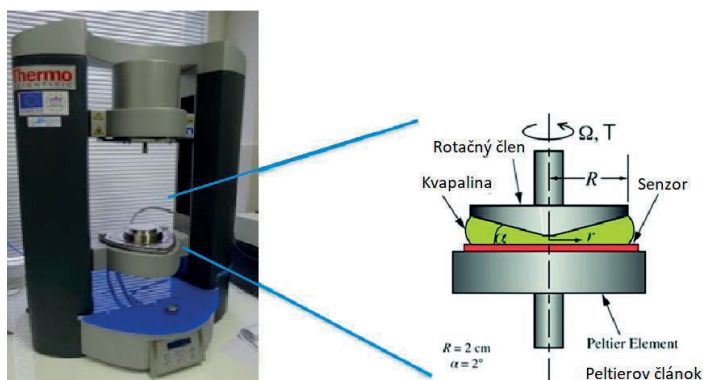
Vlna sa viacnásobne odráža medzi generujúcim a prijímajúcim meničom a signály z prijímajúceho meniča sú pripojené do MATEC-u. Po každom odraze akustickej vlny sa na prijímajúcom meniči vytvárajú signály (obr. 5.5, obr. 5.7), ktoré sú spracované MATEC-om a zobrazené na digitálnom osciloskope a v počítači. Program v zadaných intervaloch vykonáva meranie útlmu akustickej vlny v kvapaline z dvoch po sebe idúcich maxim akustických odoziev. Výsledky merania sa zapisujú do súboru. LabVIEW riadi zdroj

elektromagnetu, ktorý umožňuje kontinuálny nárast magnetického poľa, skokové zmeny a výber rozsahu a rýchlosti nárastu (alebo poklesu) magnetického poľa, pričom sú sledované a zaznamenávané aktuálne hodnoty magnetického poľa. Elektromagnet je chladený vodou a je schopný vytvárať pole do 1,5 T. Na stabilizáciu teploty MK ($\pm 0,1$ °C) sa využíva termostat JULABO F25 s čerpadlom, ktorý vo svojej nádrži obsahuje kvapalinu. Spolu s držiakom vzorky MK a pripojenými hadicami vytvára uzavretý okruh s vodným chladením. V držiaku vzorky dochádza k tepelnej výmene medzi „chladiacou (ohrevnou)“ kvapalinou a vamičkou, v ktorej je umiestnená študovaná vzorka.



Obr. 5.7 Záznam priebehu, ktorý slúži na výpočet akustického útlmu v magnetických kvapalinách

5.2.3 Rheometer/viscosimeter Haake MARS III



Obr. 5.8 Rheometer/viscosimeter Haake Mars III

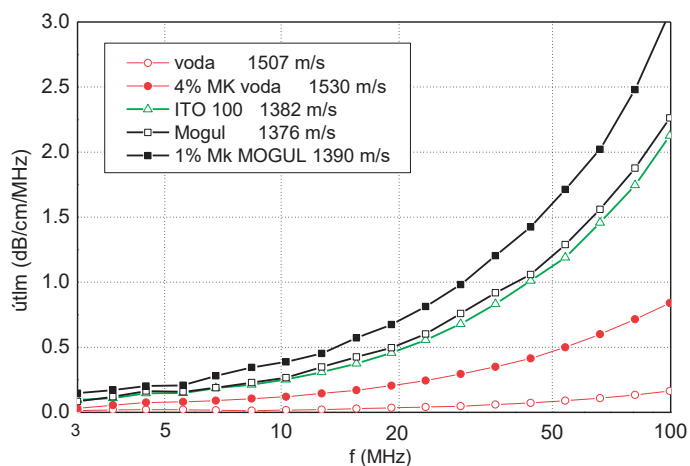
Na meranie viskozity MK bol použitý Reometer/viskozimeter Haake Mars III, ktorý dokáže merať prietokové vlastnosti kvapalín. Prístroj je vhodný na merania rôznych amplitúd kmitov a viskozity v rozsahu od 0,5 mPa.s do 10 000 Pa.s. Vybavenie tohto prístroja zahŕňa meracie telesá s doskovou, kužeľovou a valcovou geometriou, tepelnú riadiacu jednotku, chladiaci okruh a reoskopický modul. Hlavné parametre sú: rotačná rýchlosť: $0,001 \text{ s}^{-1}$ – 11415 s^{-1} , uhlová rýchlosť: $0,001 \text{ ot./min.}$ – 1500 ot./min. , frekvenčný rozsah: 10^{-6} – 100 Hz a teplotný rozsah -20°C – 200°C (Peltier modul). Zariadenie obsahovalo aj reoskopický modul

s 20 x zväčšením (max rozlíšenie 1 μm) a CCD kameru (15 snímok za sekundu) s veľkým rozlíšením 1024 x 768 pixelov.

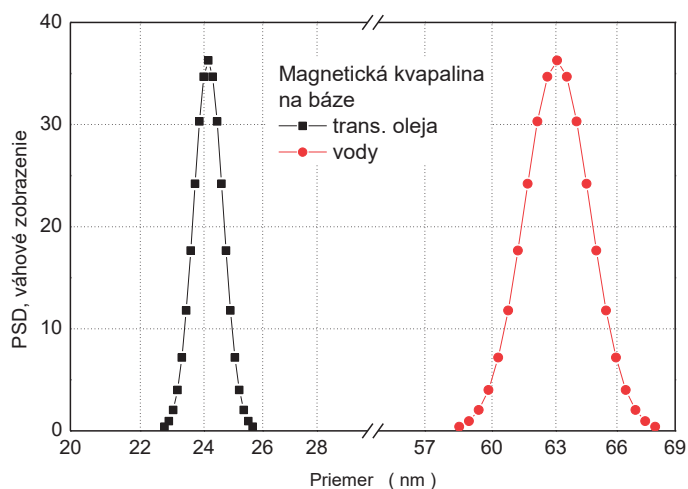
5.3 MAGNETICKÉ KVAPALINY NA BÁZE OLEJA

V prvej časti sú porovnané dva typy magnetických kvapalín, a to na báze vody a transformátorového oleja. Prvou študovanou kvapalinou je biokompatibilná kvapalina pripravená na báze destilovanej vody s 4 % koncentráciou magnetických nanočastíc Fe_3O_4 . Použili sa sférické nanočastice s veľkosťou 50 nm (SEM), objemovou hustotou 0,84 g/cm^3 a s dvojitou povrchovou vrstvou kyseliny olejovej. Druhou bola 1,0 % magnetická kvapalina na báze transformátorového oleja MOGUL tiež s magnetickými nanočasticami Fe_3O_4 , ale s priemerom $d = 9,8$ nm, objemovou hustotou 0,89 g/cm^3 a s povrchovo aktívnou látkou kyselinou olejovou [9, 10].

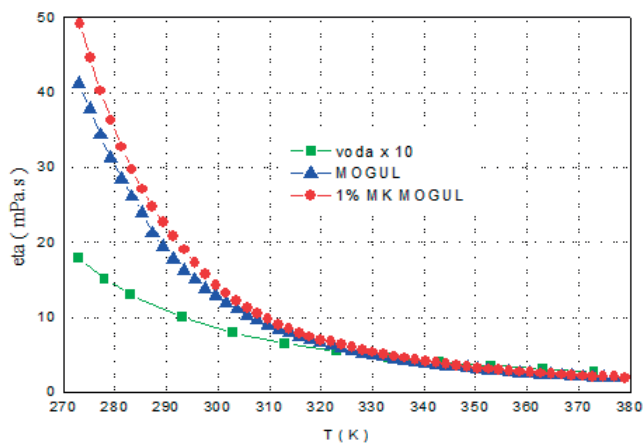
Z obr. 5.9 je evidentné, že útlm v študovaných kvapalinách narastá s frekvenciou. Minimálny útlm bol nameraný vo vode. Po pridaní magnetických nanočastíc rozptyl akustickej vlny narastá, čo spôsobuje i nárast útlmu (zelená krivka). Útlm je pri magnetickej kvapaline vyšší, pretože nanočastice spôsobujú dodatočný rozptylový útlm. Ďalším tlmiacim účinkom, ktorý tu spôsobuje nárast útlmu, je nárast viskozity (obr. 5.9). Výraznejší nárast útlmu pozorujeme pri transformátorovom oleji, kde je spôsobený komplikovanejšími štruktúrami a rôznymi typmi molekúl v transformátorovom oleji a tiež vyššou hodnotou viskozity (10 mm^2/s pri 40 $^\circ\text{C}$). Pridanie magnetických nanočastíc do daného oleja má za následok ďalší nárast útlmu vplyvom dodatočného rozptylu na nanočasticách. Každé namerané frekvenčné spektrum útlmu ultrazvuku obsahuje informácie o distribúcii veľkosti častíc. Softvér automaticky vyhľadáva najvhodnejšiu distribúciu veľkosti častíc, ktorá poskytuje najlepšiu zhodu s použitými teóriami, štandardmi a experimentálnymi údajmi. Z týchto meraní vyplynulo, že stredný priemer nanočastíc v biokompatibilnej kvapaline bol 63 nm a v transformátorovom oleji 25 nm, čo dobre korešponduje s výsledkami z magnetizačného merania.



Obr. 5.9 Frekvenčná závislosť útlmu akustického signálu v rôznych olejoch, vody a ich prímesi s magnetickými nanočasticami pri teplote 25 $^\circ\text{C}$

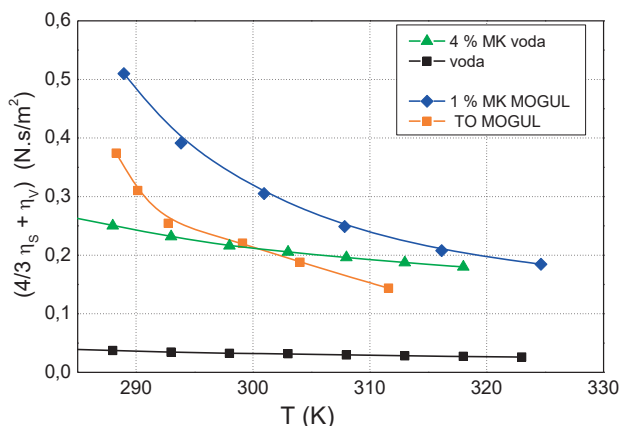


Obr. 5.10 Distribúcia veľkosti (PSD) magnetických nanočastíc použitých v skúmaných magnetických kvapalinách



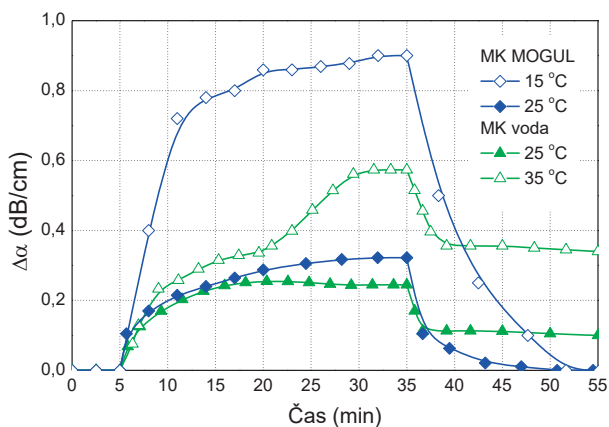
Obr. 5.11 Teplotná závislosť kinematickej viskozity rôznych vzoriek

Akustický útlm v kvapalinách a tiež v magnetickej kvapaline mimo vonkajšieho magnetického poľa súvisí s dynamickou a objemovou viskozitou podľa (2.5). V prípade pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa sa dopĺňajú do vzťahu ďalšie členy zodpovedajúce koeficientu útlmu, ktoré pochádzajú od vzniknutých nových štruktúr a ich rotačného pohybu. Z dôvodu silnej teplotnej závislosti viskozity (Arrheniov vzťah – 5.1) sa dá očakávať, že so zvyšujúcou sa teplotou akustický útlm klesá (obr. 5.12).



Obr. 5.12 Fit Arrheniovou funkciou teplotných závislostí viskozity ($4/3 \eta_s + \eta_v$) pre vodu, transformátorový olej MOGUL, 1 % MK MOGUL a 4 % MK vody

Obr. 5.13 zobrazuje zmeny akustického útlmu pri skokových zmenách magnetického poľa z hodnoty 0 mT na 200 mT pri troch teplotách – 15, 25 a 35 °C. Magnetické pole malo paralelnú orientáciu s vlnovým vektorom akustickej vlny. Na začiatku merania bolo magnetické pole nulové a po 5 minútach sa skokovo zmenilo na 200 mT. Počas nasledujúcich 30 minút bola hodnota magnetického poľa konštantná (200 mT) a po uplynutí tohto času znova kleslo na nulovú hodnotu.



Obr. 5.13 Experimentálne údaje o zmenách akustického útlmu pri troch teplotách a skokovej zmene hustoty magnetického toku na 200 mT pre rôzne magnetické kvapaliny

Ihneď po skokovej zmene magnetického poľa boli pozorované rôzne zmeny akustického útlmu a ich priebeh závisel od teploty a typu magnetickej kvapaliny (obr. 5.13). V oboch typoch magnetických kvapalín okamžitá zmena útlmu s magnetickým poľom znamená, že magnetické nanočastice sa natáčajú v smere poľa a pri svojom voľnom pohybe začínajú vytvárať jednoduché štruktúry. V prípade biokompatibilnej magnetickej kvapaliny pri teplote 25 °C akustický útlm narastal približne 10 minút a potom dosiahol ustálenú hodnotu. Pri vyššej teplote 35 °C pozorujeme väčší nárast útlmu a stabilizácia útlmu v rámci meraného času sa

takmer nepozoruje. V prípade magnetickej kvapaliny na báze transformátorového oleja pozorujeme pri oboch teplotách (15 a 25 °C) tiež rýchly nárast útlmu v priebehu 15 minút a potom postupnú stabilizáciu. V danej MK však pozorujeme pokles útlmu s teplotou, čo je opačne vzhľadom na biokompatibilnú kvapalinu. Tento rozdiel je spôsobený hlavne rozdielnou veľkosťou pozitívnych magnetických nanočastíc. V prípade biokompatibilnej kvapaliny sú nanočastice 4x väčšie ako pri olejovej kvapaline. Nanočastice sa pohybujú hlavne vďaka Brownovmu tepelnému pohybu a ich rýchlosť rastie s teplotou ($E_k = k_B T = \frac{1}{2} m v^2$). To v prípade väčších nanočastíc znamená, že s rastom teploty môžu vznikať nové štruktúry. Nanočastice sa k sebe rýchlejšie približia a v prípade dostatočnej blízkosti sa spoja vplyvom silnejšej magnetickej sily ako pri menších nanočasticiach. Naopak, menšie nanočastice s rastom teploty sa zase približia príliš rýchlo k sebe, takže ich slabšie magnetické sily ich nedokážu spojiť, čo potom spôsobuje pokles útlmu s teplotou [11 – 14]. Toto naše tvrdenie podporuje i článok [15], kde sme pozorovali pokles útlmu s teplotou pri biokompatibilnej kvapaline s magnetickými nanočasticami priemeru 9,47 nm. Vplyv rôzneho priemeru magnetických nanočastíc na útlm v magnetickom poli bol prezentovaný i v článku.

Po vypnutí magnetického poľa akustický útlm v prípade olejovej magnetickej kvapaliny klesá na počiatočnú hodnotu útlmu pomerne dlho, viac ako 15 minút. Tento pomalý pokles zodpovedá postupnému rozpadu všetkých nanočasticových štruktúr. V prípade biokompatibilnej kvapaliny je pokles výrazne rýchlejší, okolo 3 minúty, no len na približne polovičnú hodnotu akustického útlmu predtým stabilnej hodnoty. Táto hodnota bola potom konštantná viac ako desiatky minút. Z tohto dôvodu môžeme konštatovať, že časť nanočasticových štruktúr sa rozpadla a časť má relatívne dlhú životnosť. Tento efekt je zase spôsobený väčšou veľkosťou nanočastíc, a tým i väčšou vzájomnou magnetickou interakciou, ktorá ich drží pokope i keď vonkajšie magnetické pole je nulové.

5.3.1 Vplyv typu oleja MK na akustický útlm

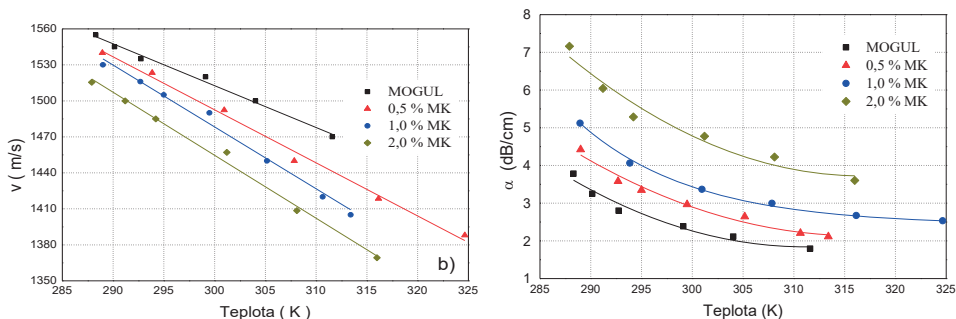
V priebehu rozsiahleho výskumu štúdia zmien akustického útlmu v MK vplyvom magnetického poľa boli uskutočnené viaceré merania pre viac typov transformátorového oleja: ITO, MOL, MDEL, TECHNOL a MOGUL. Všetky študované MK obsahovali rovnaký typ magnetických nanočastíc $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, obalených kyselinou olejovou. Základné parametre použitých vzoriek sú uvedené v tabuľke 5-1.

Tabuľka 5-1 Parametre vybraných magnetických kvapalín v rôznych transformátorových olejoch

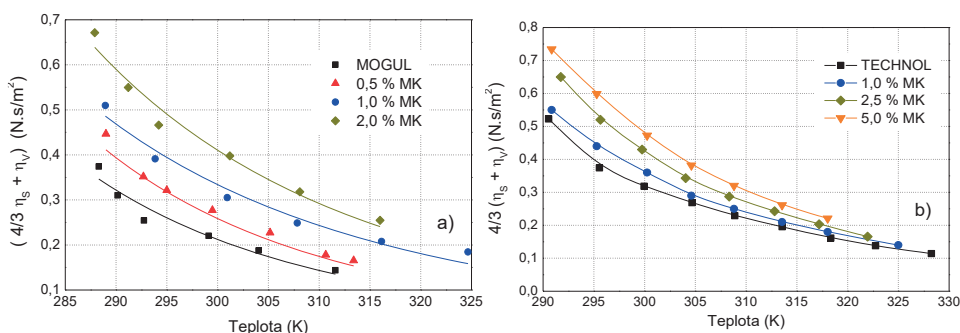
Trans. olej	ITO	MOL	MDEL	TECHNOL			MOGUL		
Priemer nanočastíc	(10,6 ± 0,31) nm			(11,1 ± 0,34) nm			(9,8 ± 0,28) nm		
Koncentrácia (%)	1,25	1	1	1,0	2,0	2,5	0,5	1,0	2,0
Hustota (g/cm ³)	985	910	930	882	917	976	860	890	920
Magnetizácia (mT)	3,7	3,3	3,5	4,7	9,5	14,1	2,3	3,4	6,3

Jedným zo základných meraní, ktoré sa uskutočnili na začiatku pomocou akustickej spektroskopie, bolo meranie rýchlosti (v) a útlmu (α) bez prítomnosti magnetického poľa. Z rozdielu časov dvoch prvéch maxím a ich delením vzdialenosťou meničov dostávame

pomocou vzťahu (2.1) rýchlosť akustickej vlny. Hodnota útlmu sa vypočíta z rozdielu amplitúd dvoch nasledujúcich maxim (obr. 5.7) a po dosadení známej hustoty študovanej kvapaliny do vzťahu (2.5) zas vieme vypočítať viskozitu kvapaliny. Na obr. 5.14 je nameraná teplotná závislosť rýchlosti a akustického útlmu pri rôznych koncentráciách MK na báze transformátorového oleja MOGUL. Z nameraných hodnôt vidieť, že rýchlosť aj útlm klesá s teplotou, no rýchlosť klesá a útlm rastie s koncentráciou nanočastíc (NČ). Nárast útlmu s koncentráciou je spôsobený väčším počtom nanočastíc v MK.



Obr. 5.14 Závislosť rýchlosti a útlmu od teploty pri rôznych koncentráciách magnetických nanočastíc v transformátorovom oleji MOGUL



Obr. 5.15 Závislosť viskozity MK s rôznymi koncentraciami NČ v dvoch transformátorových olejoch: MOGUL a TECHNOL

Na obr. 5.15 je teplotná závislosť viskozity pre dve rôzne MK na báze transformátorového oleja MOGUL a TECHNOL. Z nameraných priebehov vidieť, že viskozita tiež rastie s koncentráciou NČ a exponenciálne klesá s teplotou podľa Arrheniovej funkcie:

$$\left(\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v\right) = f(T) = A \exp\left\{\frac{B}{T}\right\} \quad (5.1)$$

kde A a B sú konštanty a ich hodnoty sú sumarizované v tabuľke 5-2.

Tabuľka 5-2 Parametre teplotnej závislosti výrazu $(4/3 \eta_s + \eta_v)$ pre rôzne koncentrácie magnetických NČ v transf. oleji MOGUL a TECHNOL

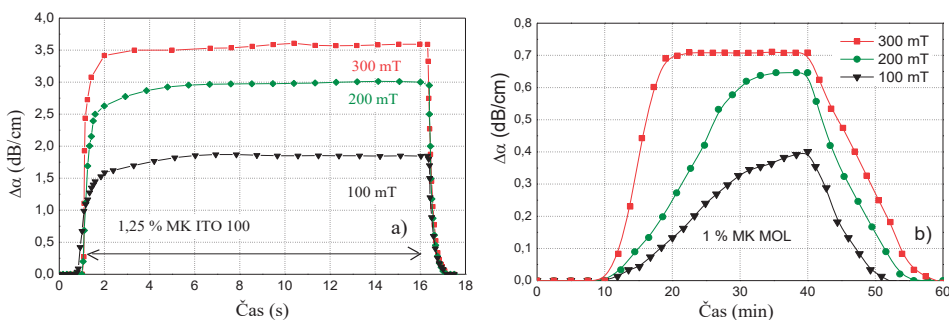
X % MK	A [10 ⁻⁶]	B[K]	X % MK	A [10 ⁻⁶]	B[K]
MOGUL	1,2	3628	TECHNOL	0,1	5070
0,5 %	1,3	3658	0,5 %	0,4	4455
1,0 %	1,0	2944	2,5 %	1,2	4133
2,0 %	1,0	3160	5,0 %	4,3	3582

5.3.2 Vplyv magnetického poľa a teploty

Skoková zmena magnetického poľa

Náš výskum a tiež ďalšie práce [19, 20, 31] zamerané na štúdium MK na báze transformátorových olejov a iných biokvapalín ukázali, že zmena útlmu akustickej vlny závisí od veľkosti magnetického poľa, rýchlosti jeho zmeny a tiež teploty. Medzi základné meranie vplyvu magnetického poľa na útlmu v MK patrí štúdium vplyvu jeho skokovej zmeny na rôzne hodnoty. Keďže proces preusporiadania magnetických NČ vplyvom poľa je časovo závislý, z toho dôvodu rozdeľujeme charakteristiku merania na tri oblasti:

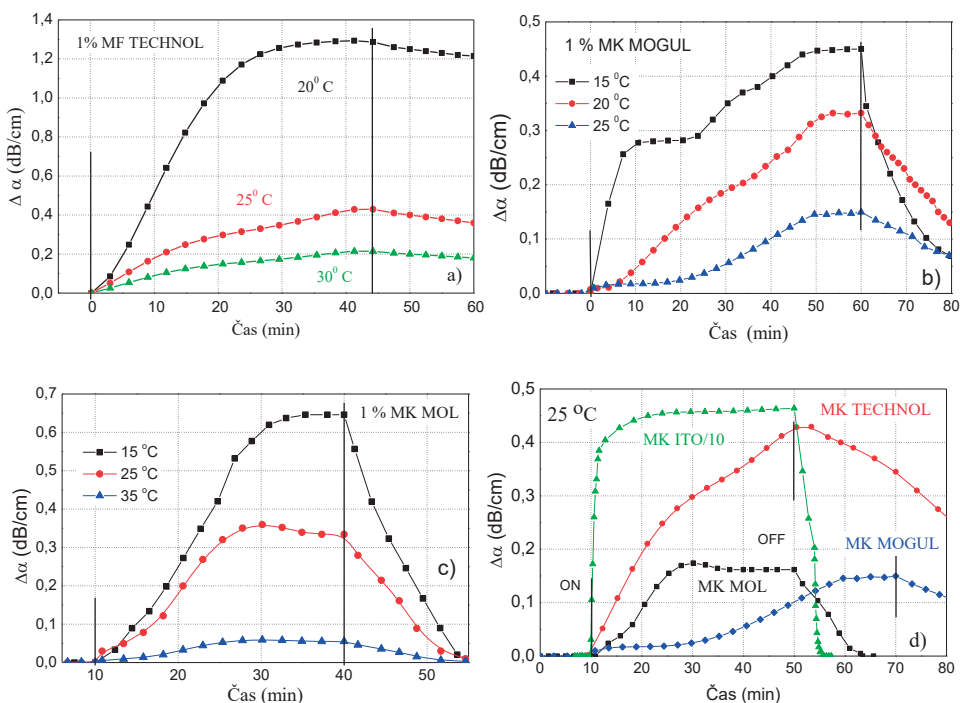
- zmena útlmu po aplikovaní poľa,
- časový priebeh po stabilizácii,
- zmena útlmu po vypnutí poľa.



Obr. 5.16 Závislosť akustického útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa na hodnoty 100, 200 a 300 mT pri teplote 25 °C (a) v MK ITO 100 a (b) v 1 % MK MOL

Na obr. 5.16 sú znázornené časové priebehy akustického útlmu v závislosti od skokovej zmeny magnetického poľa z 0 mT na rôzne vybrané hodnoty magnetického poľa. Po skokovej zmene, ktorá trvala 2 s, zostalo dané magnetické pole konštantné počas 15 alebo 30 minút a po uplynutí tohto času okamžite kleslo na 0 mT. Pozorujeme dva odlišné priebehy zmeny akustického útlmu, čo sa týka časovej zmeny a dosiahnutia maximálnej hodnoty. V prípade MK ITO 100 útlm veľmi rýchlo (<1 min) narastie na stabilnú hodnotu, ktorá sa takmer nemení s časom. V druhom prípade MK MOL pozorujeme podstatne dlhšiu (>10 min) zmenu útlmu na stabilnú hodnotu, pričom pri hodnote 100 mT sa stabilná hodnota ani nedosiahla. To, čo majú

dané MK spoločné, je, že výsledná hodnota útlmu je závislá od hodnoty magnetického poľa. Po vypnutí poľa pozorujeme obdobnú časovú odozvu útlmu ako pri jeho zapnutí. V prípade MK ITO 100 rýchly pokles (<1 min) a pri MK MOL postupný (>5 min) pokles na pôvodnú hodnotu.



Obr. 5.17 Závislosť zmeny akustického útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa na hodnotu 200 mT pri rôznych teplotách a typoch MK: a) 1 % MK TECHNOL, b) 1 % MK MOGUL, c) 1 % MK MOL a d) porovnanie daných MK pri teplote 25 °C

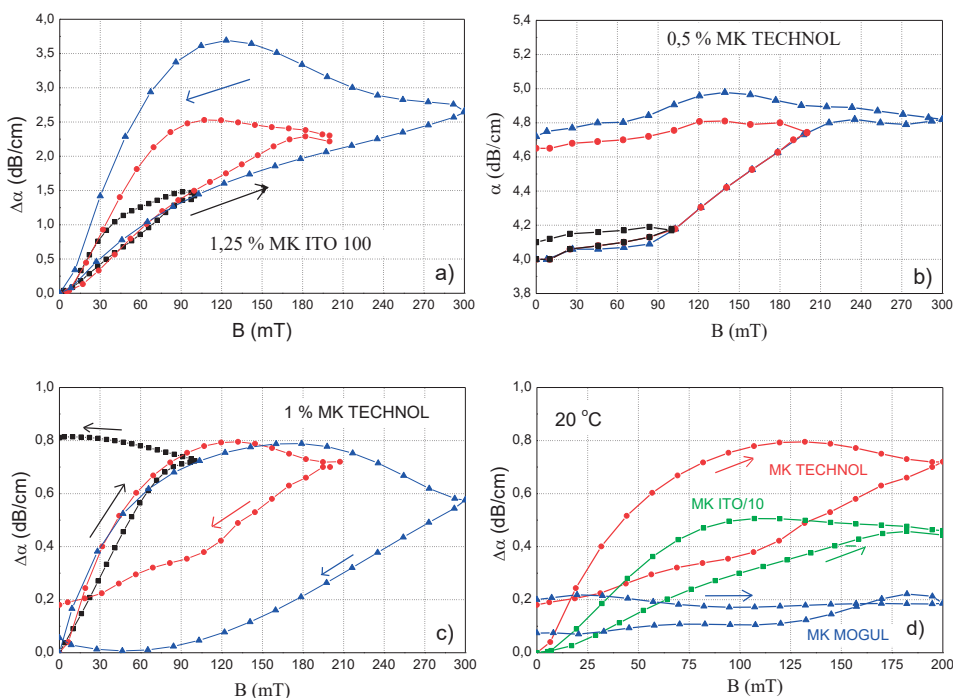
Pozorované zmeny útlmu akustickej vlny pripisujeme štrukturálnym zmenám v MK, čo znamená, že magnetické NČ sa spájajú do nových štruktúr (obr. 5.20, obr. 5.23). Existujú rôzne typy štruktúr, ako sú: diméry, triméry, vyššie oligoméry, klastre a ich rôzne kombinácie. Vzniknuté štrukturálne zmeny sú dôsledkom interakcie medzi magnetickým poľom a magnetickými momentmi NČ v MK. Aplikácia konštantného magnetického poľa jasne ukazuje, že procesy vedúce k tvorbe štruktúr sú závislé od typu nosnej kvapaliny, vďaka čomu prebieha vznik štruktúr rýchlo alebo postupne (krok za krokom). V oboch prípadoch môžeme predpokladať existenciu dlhých tenkých retiazkovitých štruktúr, klastrov alebo hrubých retiazok.

Vypnutie magnetického poľa by malo byť spojené s rýchlym rozpadom vzniknutých štruktúr, čo sa pozoruje pri MK ITO 100 (obr. 5.16 a). V prípade vodnej MK sa pozoruje tiež obdobný rýchly pokles útlmu na pôvodnú hodnotu (obr. 5.29), čo je spôsobené aj tým, že NČ má dvojité vrstvy surfaktantu a po vypnutí poľa tieto NČ sú ďaleko od seba, čím sa urýchľuje rozpad štruktúr. Pokles útlmu viac ako pár minút znamená (obr. 5.16 b), že životnosť štruktúr je dlhšia, čo súvisí pravdepodobne so silnejšími medzičasticovými silami. Z hľadiska praxe tento efekt nie je vo všeobecnosti pozitívom, lebo väčšie štruktúry môžu negatívne ovplyvniť izolačné vlastnosti, no môžu aj zlepšiť priestup tepla.

Vplyv teploty

Ďalším dôležitým faktorom pre štrukturálne zmeny v MK je teplota (obr. 5.17). V tomto prípade znova išlo o skokovú zmenu magnetického poľa z 0 mT na 200 mT vo všetkých prípadoch a menila sa len teplota. Tiež pozorujeme podobné zmeny akustického útlmu, avšak veľkosť ustálenej hodnoty akustického útlmu závisí od teploty. Nezávisle od typu magnetickej kvapaliny s narastajúcou teplotou klesá zmena útlmu. Je to spôsobené hlavne nárastom rýchlosti tepelného pohybu, vďaka čomu klesá aj počet vzniknutých štruktúr, aj ich veľkosť. Väčšia rýchlosť NČ je spojená s menšou pravdepodobnosťou ich spojenia alebo zachytenia štruktúrou. Tiež ich stabilita je menšia aj vďaka častejším zrážkam štruktúr s NČ s vysokou energiou. So zmenou teploty už nepozorujeme výraznejšie zmeny v časovom priebehu útlmu, väčšinou ide len o zmenu amplitúdy útlmu.

Pokiaľ sa pozoroval rýchly pokles zmeny útlmu po vypnutí z rôzneho konštantného magnetického poľa, tak jeho rýchly pokles pozorujeme aj so zmenou teploty. Takýto výrazný pokles pozorujeme hlavne pri MK ITO 100, potom čiastočne pri MK na báze MOL i MOGUL a minimálne pri MK TECHNOL (obr. 5.17 d). V prípade, že nárast útlmu je postupný, potom je pozorovaný aj jeho pomalý pokles pri vypnutí poľa.

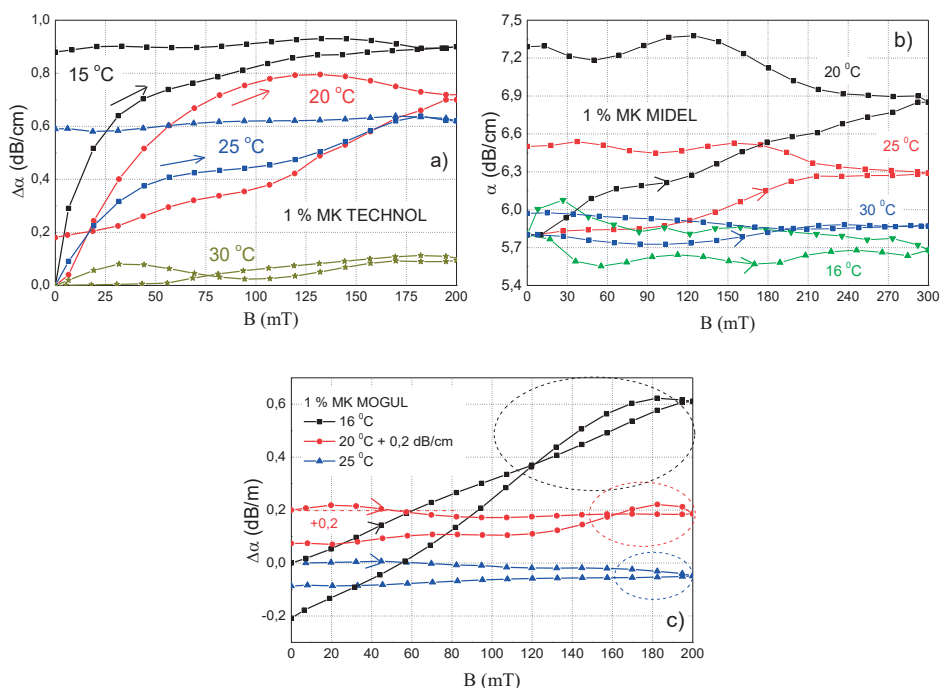


Obr. 5.18 Zmena akustického útlmu meraná pri lineárnom náraste magnetického poľa s rôznymi maximálnymi hodnotami magnetického poľa (■ – 100 mT, ● – 200 mT, ▲ – 300 mT) v a) 1,25 % MK ITO 100, b) 0,5 % MK TECHNOL, c) 1,0 % MK TECHNOL a d) porovnanie útlmu meraných MK pri teplote 20 °C

Lineárna zmena poľa

Ďalšia možnosť aplikácie magnetického poľa je jeho lineárna zmena s časom do maximálnej hodnoty a potom jeho pokles na nulové pole. V tomto prípade môžeme pozorovať postupný nárast a pokles útlmu s pomalou zmenou magnetického poľa. Aj v tomto prípade sa najprv študovala zmena útlmu pri rôznych maximálnych poliach a potom vplyv teploty.

Na obr. 5.18 je znázornená závislosť zmeny útlmu pri lineárnom náraste magnetického poľa do 100, 200 a 300 mT a potom jeho poklese na nulovú hodnotu pri konštantnej teplote. Tento nárast a pokles trval 60 min a bol rovnaký pre všetky študované maximálne hodnoty magnetického poľa. Z nameraných priebehov je vidieť, že napriek rôznej časovej zmene magnetického poľa a rôznom maxime poľa môžeme pozorovať, že zmena útlmu pri náraste magnetického poľa je takmer rovnaká. Tento postupný nárast zodpovedá postupnému nárastu veľkosti a počtu vzniknutých štruktúr.



Obr. 5.19 Zmena akustického útlmu meraná pri lineárnom náraste magnetického poľa do 200 mT pri rôznych teplotách v (a) 1,0 % MK TECHNOL, (b) 1,0 % MK MIDEL, (c) 1,0 % MK MOGUL (meranie pri teplote 20 °C je posunuté o +0,2 dB/cm pre lepšiu čitateľnosť)

Odlíšne správanie sa pozoruje pri 1 % MK TECHNOL, kde po dosiahnutí maximálnej zmeny útlmu medzi 120 – 180 mT pozorujeme následne jeho pokles s ďalším rastom poľa. Toto pravdepodobne znamená, že tu začína dominovať iný štruktúrny proces – proces spájania štruktúr (obr. 5.20), čím dochádza akoby k zriadeniu magnetickej kvapaliny, ale môže tiež dochádzať k reštrukturalizácii magnetických nanočastíc, a tým aj k poklesu zmeny akustického útlmu. Tento jav bol pozorovaný viacerými autormi [19, 20, 31, 38].

Zaujímavý jav pozorujeme pri poklese magnetického poľa na nulovú hodnotu. V podstate pri všetkých typoch MK nezávisle od typu nosnej kvapaliny pozorujeme hysterézu slučku.

Táto slučka je dôsledkom toho, že procesy nárastu, príp. vzniku štruktúr, nastávajú aj pri poklese magnetického poľa. Tento jav môžeme pozorovať pri 1,25 % MK ITO pri náraste do 300 mT, kde pri poklese magnetického poľa nastáva ešte aj výrazný nárast útlmu. Pri 200 mT je to už len mierny nárast a pri 100 mT tento jav už nepozorujeme. Tento nameraný jav potvrdzuje, že existuje určitá hodnota magnetického poľa, nad ktorou prevláda vznik nových NČ štruktúr nad ich rozpadom. Táto hodnota závisí od typu a koncentrácie MK a tiež od teploty.

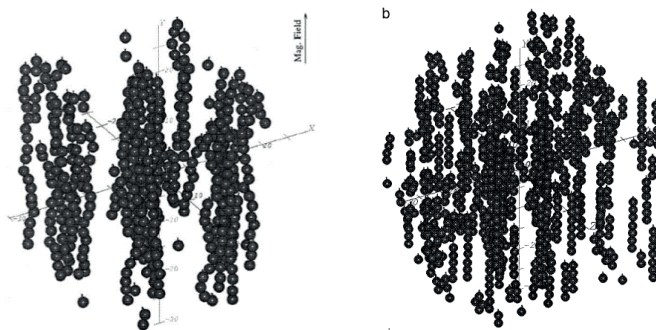
Vplyv teploty pri lineárnej zmene poľa

Tak isto ako pri skokovej zmene, tak aj pri lineárnej zmene magnetického poľa má teplota výrazný vplyv na zmenu útlmu, a teda na štruktúrne usporiadanie nanočastíc (obr. 5.19). Nezávisle od typu magnetickej kvapaliny s narastajúcou teplotou tiež klesá zmena útlmu. Je to spôsobené hlavne nárastom rýchlosti tepelného pohybu, vďaka čomu klesá aj počet vzniknutých štruktúr a aj ich veľkosť. Pri niektorých typoch kvapalín už od teploty 25 °C (1% MK MOGUL), pri ostatných až od 30 °C (1% MK TECHNOL a MIDEL) už s nárastom poľa nepozorujeme takmer žiadnu zmenu útlmu, ako to bolo pri skokovej zmene poľa (obr. 5.17). Pri týchto teplotách zmena útlmu už nevykazuje hysterézne správanie a útlm sa vracia na svoju pôvodnú hodnotu nezávisle od typu MK po dosiahnutí nulového poľa.

5.3.3 Modely anizotropie akustického útlmu

Po umiestnení MK do magnetického poľa sa magnetické momenty NČ snažia natočiť v smere magnetického poľa, čo následne spôsobuje ich priťahovanie a vznik jednoduchých a zložitejších štruktúr (obr. 5.20) orientovaných v danom smere. S veľkosťou magnetického poľa narastá aj počet častíc v danej štruktúre a aj jej dĺžka. So vznikom orientovaných štruktúr v smere poľa sa potom pozoruje aj anizotropia akustického útlmu. Vplyv štruktúr alebo klastrov na hodnotu akustického útlmu je možné opísať viacerými modelmi.

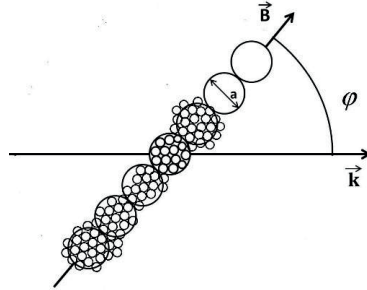
Anizotropia útlmu akustickej vlny (ďalej len útlm), ktorú opíšeme najprv teoreticky a potom v spojitosti s experimentom, závisí od uhla medzi smerom šírenia akustickej vlny a orientáciou magnetického poľa. Na opísanie anizotropie akustického útlmu bolo rozpracovaných viacero postupov. Prvý model môžeme nájsť v práci Taketomiho [26], ktorý predpokladá zhľukovanie NČ v magnetickom poli do klastrov guľového tvaru. Ďalšia teória, ktorú rozpracovali Shliomis, Mond a Morozov [27], predpokladá spájanie NČ do retiazok.



Obr. 5.20 Klastre v magnetickej kvapaline, ktoré sú retiazkovité a sú orientované v smere magnetického poľa [25]

Taketomiho model

Taketomi [26] vo svojej teórii predpokladá, že NČ sa za prítomnosti magnetického poľa spájajú do klastrov – guľových tvarov, ktoré sa ďalej môžu spájať do retiazok (obr. 5.21). Keďže klastre môžu mať polomer viac ako desiatky nanometrov, v rámci teórie sa uvažuje nielen s ich kmitavým, ale aj s ich rotačným pohybom.



Obr. 5.21 Retiazka z guľových klastrov z magnetických NČ za prítomnosti magnetického poľa. Priemer klastra je a . Magnetické NČ sú vyznačené v jednom z guľových klastrov.

Podrobný výpočet útlmu si ukážeme len pre kmitavý (translačný) pohyb. V tomto prípade uvažujeme tri základné sily pôsobiace na dané klastre a potom z nich vyjadríme vplyv na útlm akustickej vlny. Prvá sila pôsobiaca na klastre je sila pružnosti, prípad lineárneho harmonického oscilátora, ktorá je výsledkom vzájomnej magnetickej interakcie medzi klastrami:

$$F_1 = -b \sin(\phi) x \quad (5.2)$$

kde b je konštanta, x je posunutie z rovnovážnej polohy v smere osi x , ktorá je totožná so smerom šírenia ($\vec{k}$) akustickej vlny (obr. 5.21) a ϕ je uhol medzi orientáciou vlnového vektora akustickej vlny a magnetického poľa.

Pri pohybe klastrov rýchlosťou u vo viskózne kvapaline pôsobí na ne odporová – Stokesova sila:

$$F_2 = -6\pi\eta_0 a(u - v_x) \quad (5.3)$$

kde η_0 je viskozita kvapaliny, a je priemer klastra, u je tepelná rýchlosť a $v_x = v_0 \exp[i(qx - \omega t)]$ je rýchlosť pohybu kvapaliny vplyvom akustickej vlny, pričom q je vlnový vektor.

Akustická vlna spôsobuje zmenu lokálneho tlaku, čo sa prejavuje tlakovou silou:

$$F_3 = \rho_0 V \omega v_x = \rho_0 V \omega v_0 \exp[i(qx - \omega t)] \quad (5.4)$$

kde ρ_0 je hustota kvapaliny a $V = (4\pi/3)(a/2)^3$ je objem klastra. Na klastre teda pôsobia súčasne všetky sily (F_1, F_2, F_3) a pohybová rovnica má tvar:

$$\rho_{mc} V \ddot{x} = F_1 + F_2 + F_3, \quad (5.5)$$

kde ρ_{mc} je hustota klastra. Pre disipatívnu energiu E_{dis} môžeme napísať vzťah $E_{dis} = -\frac{N}{4} \langle \vec{F}_2 \cdot \vec{u} + F_2 \cdot \vec{u} \rangle$ [26], kde N je hustota klastrov, $\vec{u}$ a $\vec{F}_2$ sú komplexne združené veličiny k F_2 a u . Keď použijeme riešenie pohybovej rovnice klastra (5.5), dostaneme pre disipatívnu energiu vzťah:

$$E_{dis} = \frac{3\pi \eta_0 \rho_0 \omega^3 v_0^2 V N (6\pi \eta_0 a + \rho_0 V \omega) / (k_0^2 c)}{(\sin \phi - \rho_{mc} V \omega^2 / k_0^2)^2 + (6\pi \eta_0 a \omega / k_0)^2} \quad (5.6)$$

Translačná zložka akustického útlm α_{tr} sa dá vyjadriť ako:

$$\alpha_{tr} = \frac{E_{dis}}{\rho_0 \cdot v_{0x}^2 \cdot v} \quad (5.7)$$

Taketomi vo svojej práci na základe teórie kvapalných kryštálov odvodil nasledujúci vzťah pre rotačnú zložku útlmu:

$$\alpha_{rot} = \frac{\omega^2}{2 \bar{\rho} v^3} [(\vartheta_4 + \mu_1) + 2 \vartheta_5 (\cos \phi)^2 + \vartheta_1 (\cos \phi)^4], \quad (5.8)$$

kde $\bar{\rho}$ je priemerná hustota magnetickej kvapaliny, ϑ_i ($i = 1, 4, 5$) sú Leslieho koeficienty [30], $\vartheta_4 = 2 \eta$ a $\mu_1 = \eta_V - 2 \eta / 3$

Celkový útlm je súčet rotačnej a translačnej zložky:

$$\alpha = \alpha_{rot} + \alpha_{tr} \quad (5.9)$$

Rovnice (5.6), (5.7), (5.8) môžeme upraviť do tvaru, ktorý je výhodnejší na vyhodnocovanie, a to zavedením koeficientov P_1 až P_6 , resp. b_0 až b_4 :

$$\begin{aligned} \alpha_{rot} &= b_0 [P_1 + 2 P_2 (\cos \phi)^2 + P_3 (\cos \phi)^4], \\ \alpha_{tr} &= \frac{b_1 P_5^3 P_6 (1 + b_2 P_5^2)}{(P_4 \sin \phi - b_3 P_5^3)^2 + P_5^2 b_4} \end{aligned} \quad (5.10)$$

kde jednotlivé koeficienty P_i , resp. b_i sú dané vzťahmi:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{4}{3} \eta + \eta_V, P_2 = \vartheta_5, P_3 = \vartheta_1, P_4 = k_0, P_5 = a, P_6 = N \cdot V \\ b_0 &= \frac{2\pi f^2}{\rho_0 v^3}, b_1 = \frac{192\pi^3 \eta_0^2}{v^3}, b_2 = \frac{4\pi f \rho_0}{9 \eta_0}, \\ b_3 &= \frac{16\pi^3 f^2 \rho_{mc}}{3}, b_4 = 144 \eta_0^2 f^2 \pi^4 \end{aligned} \quad (5.11)$$

Taketomiho teória umožňuje z nameranej uhlovej závislosti útlmu akustickej vlny určiť polomer klastrov, ich koncentráciu a Leslieho koeficienty.

5.3.4 Shliomisov, Mondnov a Morozovov model

S postupom času sa objavovalo čoraz viac experimentov a meraní, z ktorých vyplývalo, že spájanie NČ do klastrov nie je najvhodnejšia predstava. Shliomis, Mond a Morozov [27] prišli s predstavou, že NČ sa najprv spájajú spoločne do dvojíc (dimér) (obr. 5.22 a), trojíc a postupne do krátkych retiazkových útvarov. Na ich opis zaviedli pojem tzv. efektívnej dvojice, čo predstavuje dve rovnako veľké NČ s rovnakou hmotnosťou. Potenciálna energia vzájomného pôsobenia takejto dvojice sa dá opísať vzťahom:

$$U = \frac{1}{2} C_{pot} (r - \langle r \rangle)^2, \quad (5.12)$$

kde r a $\langle r \rangle$ sú okamžitá a stredná vzdialenosť dvoch častíc a C_{pot} je konštanta. Akustická vlna šíriaca sa v kvapaline vytvára oscilácie danej dvojice, pričom pre relaxačný čas týchto oscilácií platí:

$$\tau_s = 3 \tau_B \frac{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}{d^2}, \quad \tau_B = \frac{3 \eta V}{k_B T}, \quad (5.13)$$

kde d je priemer nanočastice a τ_B je Brownov relaxačný čas.

Na opis magnetickej kvapaliny sa tiež často používa párová konštanta λ :

$$\lambda = \frac{\mu_0 m_m^2}{d_h^3 k_B T} = \frac{\mu^2}{d_h^3 k T}, \quad (5.14)$$

ktorá súvisí s dipól-dipólovou interakciou, kde $\mu = M_b V$ je magnetický moment nanočastice, M_b je magnetizácia materiálu, $V = (4/3) \pi d_h^3$ je objem nanočastice a d_h je hydrodynamický priemer nanočastíc. Menšia hodnota tejto konštanty ($\lambda < 1$) znamená, že interakcie medzi NČ môžeme zanedbať, teda ide o tzv. ideálnu magnetickú kvapalinu. Pri väčších hodnotách λ dochádza k aglomerácii NČ aj bez magnetického poľa.

Rovnica pohybu dvoch viazaných častíc ($j = 1, 2$) v diméri pri rýchlosti kvapaliny $\vec{v} = \vec{v}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ pohybujúcej sa vplyvom akustickej vlny je daná

$$m \ddot{\vec{r}}_j = - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_j} - 3\pi\eta_0 d_h (\dot{\vec{r}}_j - \vec{v}) \quad (5.15)$$

kde d_h je hydrodynamický priemer nanočastíc. Druhý výraz v rovnici pohybu je ekvivalentný sile F_2 použitej v Taketomihovej teórii (Stokesova sila (5.3)).

Pri riešení pohybovej rovnice je vhodné zaviesť stred vektora $\vec{r}_c$ a vektor vzdialenosti $\vec{r}$. Pri ďalšom usporiadaní a pri zohľadnení, že $\langle r \rangle$ je oveľa menšia ako vlnová dĺžka akustickej vlny ($(\vec{k} \cdot \vec{r}) \ll 1$, plus linearizáciou strednej rovnovážnej vzdialenosti $r = \langle r \rangle + \varepsilon(t)$ a substitúciou $\vec{v}_0 = v_0 \vec{k}/k$ autori dospeli k rovnici opisujúcej kmity diméru

$$\dot{\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{\tau} = v_0 k \langle r \rangle \langle \cos^2 \alpha \rangle \sin(\omega t), \quad (5.16)$$

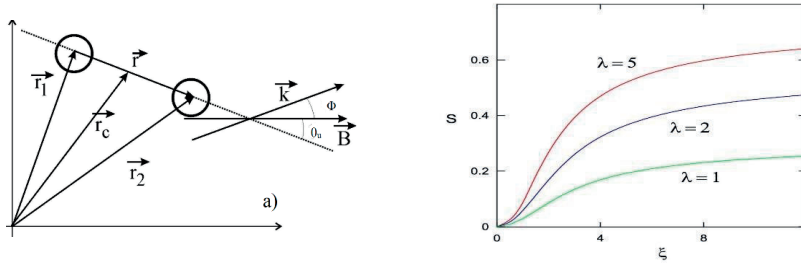
ktorý závisí od uhla α medzi vlnovým vektorom $\vec{k}$ a osou diméru $\vec{r}$. Zmena akustického tlaku spôsobuje maximálnu amplitúdu kmitania diméru keď $\vec{k} // \vec{r}$, kým v opačnej geometrii, $\vec{k} \perp \vec{r}$, nedochádza k žiadnemu stlačeniu alebo zriedeniu v rámci diméru. Použitím riešenia tejto rovnice možno určiť: $E_{dis} = n f \varepsilon$. Priemerovaním E_{dis} cez periódou akustickej vlny dostávame koeficient akustického útlmu $\alpha = E_{dis} / \rho c v_0^2$, ktorý predstavuje imaginárnu časť vlnového vektora.

Anizotropiu útlmu akustickej vlny autori opisujú parametrom anizotropie – S , ktorý súvisí so štatistickými vlastnosťami efektívnej dvojice (často sa určuje z experimentálnych meraní) a je daný

$$S(\lambda_{coup}, X) = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \langle \cos^2(\theta_u) \rangle - 1), \quad (5.17)$$

kde ϕ_u je uhol medzi osou dvojice $\vec{r}$ a vektorom pôsobiaceho magnetického poľa $\vec{B}$. Parameter S je vo všeobecnosti závislý od Langevinovho parametra ξ a väzbovej (párovej) konštanty λ (obr. 5.22 b). Bez pôsobenia magnetického poľa sú osi dvojice náhodne orientované a $\langle \cos^2(\phi_u) \rangle = 1/3 \Rightarrow S = 0$. Pôsobením externého magnetického poľa sa osi dvojíc naklonia do smeru poľa a spôsobujú anizotropiu útlmu akustickej vlny. Na výpočty sa používa aproximácia [27]:

$$\langle \cos^2(\phi_u) \rangle = \frac{1}{3} \cdot (1 - S) + S \cdot \cos^2(\phi). \quad (5.18)$$



Obr. 5.22 a) Interakcia dvojice NČ v magnetickom poli $\vec{B}$ za pôsobenia akustickej vlny $\vec{r}$; b) Parameter S ako funkcia magnetického poľa v závislosti od Langevinovho parametra ξ pre tri hodnoty párovej konštanty

Pre akustický útlm autori odvodili nasledujúci vzťah:

$$\alpha_{dvoj} = \frac{\eta \varphi_2}{2 \rho_a c^3} \langle \bar{r} \rangle^2 \frac{\tau_s^3 \omega^4}{1 + \tau_s^2 \omega^2} F_s(\phi). \quad (5.19)$$

kde

$$F_s(\phi) = [1 + S(3 \cos^2(\phi) - 1)]^2 \quad (5.20)$$

a $\varphi_2 = 2 n_2 V$ je objemová koncentrácia dvojíc nanočastíc, n_2 je hustota dvojíc a $\langle \bar{r} \rangle = \langle r \rangle / d$. Ak magnetické pole a vlnový vektor sú rovnobežné, funkcia $F_s(\phi) = (1 + 2S)^2$ (maximum) a v prípade kolmosti oboch vektorov $F_s(\phi) = (1 - S)^2$ (minimum). V ďalšom kroku boli zahrnuté aj vplyvy troj- a viacčlenných retiazok.

Pre výslednú anizotropiu útlmu odvodili nasledujúci vzťah:

$$\frac{\alpha(\phi) - \alpha\left(\frac{\pi}{2}\right)}{\alpha(0) - \alpha\left(\frac{\pi}{2}\right)} = \frac{2(1 - S) \cos^2(\phi) + 3S \cos^4(\phi)}{2 + S}. \quad (5.21)$$

Teóriu je možné použiť, ak anizotropia útlmu klesá s narastajúcim uhlom ϕ . Parameter S sa dá určiť fitovaním experimentálnych meraní a ak nie je v rozmedzí (0, 1), potom daná teória nie je nevhodná pre študovanú kvapalinu.

Ahujov a Hendeeho model

Ďalšia interpretácia akustického útlmu v magnetických kvapalinách je založená na teoretickom modeli, ktorý publikovali Ahuja a Hendee [30]. Pomocou ich výpočtov je možné určiť usporiadanie a počet NČ v štruktúrach. Ich teória predpokladá, že štruktúry vzniknuté z magnetických NČ v magnetickom poli majú rôzne formy: guľový alebo predĺžený (prolate) sféroidový, sférický, diskový a ihličkový tvar (obr. 5.23). Hlavná os elipsoidov s dĺžkou b je orientovaná pozdĺž línie magnetického poľa, vedľajšia os má dĺžku a . V prípade koncentrácií magnetických nanočastíc do 5 % je vzdialenosť medzi vzniknutými štruktúrami oveľa väčšia ako b , čiže dipolárnu interakciu medzi jednotlivými štruktúrnymi formami môžeme zanedbať a akustický útlm anizotropie je ovplyvnený iba tvarom štruktúr. Autori riešením vlnovej rovnice pre dané štruktúry spolu s viskóznou trecou silou kvapaliny ukázali,

že tvar štruktúr a ich orientácia vzhľadom na akustické pole má vplyv na hodnoty rýchlosti a útlm akustickej vlny. Štruktúry pohybujúce sa bočne spôsobujú väčšiu stratu akustickej energie ako štruktúry pohybujúce sa v smere akustického poľa. Koeficient akustického útlmu v magnetickom poli odvodený v [30] má tvar

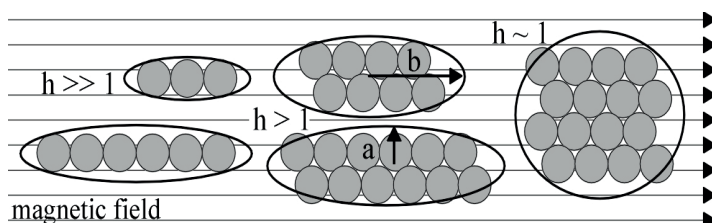
$$\alpha(\phi) = \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} \varphi_a \frac{(\rho_a/\rho_f - 1)^2 S(\phi)}{(\rho_a/\rho_f + \tau(\phi))^2 + S^2(\phi)} \quad (5.22)$$

kde φ_a je objemová koncentrácia štruktúr v magnetickej kvapaline a ρ_a, ρ_f sú hustoty štruktúr a kvapaliny. Funkcie $S(\phi)$ a $\tau(\phi)$ sú dané výrazmi

$$S(\phi) = \frac{9}{4} \frac{\delta}{b} K^2(\phi) \left(1 + \frac{1}{K(\phi)} \frac{\delta}{a} \right) \quad (5.23)$$

$$\tau(\phi) = L(\phi) + \frac{9}{4} \frac{\delta}{b} K^2(\phi)$$

kde $\delta = \sqrt{(2\eta)/(\omega \rho_f)}$ je hrúbka viskózne vrstvy definovaná ako vzdialenosť od častice, na ktorej amplitúda šmykovej vlny generovanej oscilujúcou časticou klesne o $1/e$.



Obr. 5.23 Typy možných elipsoidných agregátov, ktoré sa môžu vytvoriť v magnetickej kvapaline vplyvom magnetického poľa: reťazec ($h = b/a \gg 1$), predĺžený sféroid ($h > 1$) a guľa ($h \sim 1$)

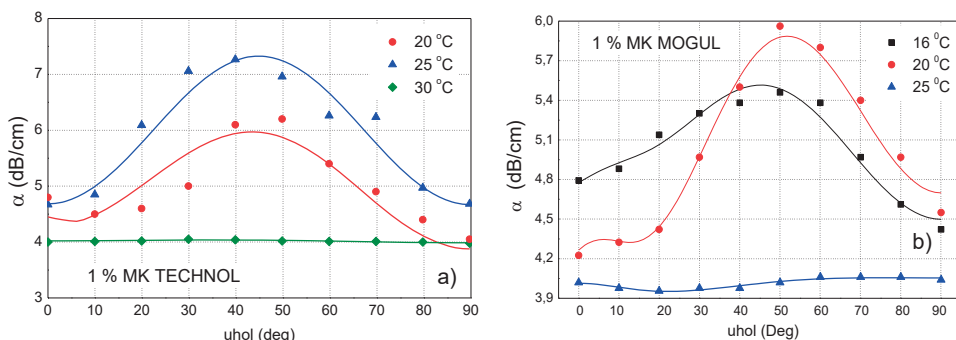
Výpočty v rovniciach (5.23) sú založené na tvarovom faktore $K(\phi)$ a na koeficiente zotrvačnosti $L(\phi)$. Tieto parametre závisia hlavne od veľkosti častíc, typu usporiadania a orientácie na akustické pole a ich tvar je: $L(\phi) = L_{par} \cos^2(\phi) + L_{per} \sin^2(\phi)$, kde L_{par} a L_{per} sú konštantné pre paralelnú a kolmú orientáciu. Rovnaká rovnica je pre tvarový faktor $K(\phi)$, ktorý je zas funkciou K_{par} a K_{per} . Vzorcie pre ich výpočty sú v prácach [19, 30].

5.3.5 Anizotropia magnetických kvapalín

V rámci predošlých meraní sme pozorovali zmenu útlmu s aplikáciou magnetického poľa alebo teplotou. Na základe týchto meraní a podobných prác sme však mohli len konštatovať, že nastávajú štrukturálne zmeny v študovanej MK. Zo skokovej a lineárnej zmeny magnetického poľa dokážeme len určiť rýchlosť vytvárania štruktúr a odhadovať ich veľkosť. Z nasledujúceho typu merania – anizotropie (závislosť akustického útlmu α od uhla ϕ medzi vlnovým vektorom akustickej vlny $\vec{k}$ a smerom magnetického poľa $\vec{B}$), dokážeme určiť dôležité informácie týkajúce sa usporiadania nanočastíc v danej štruktúre, ich veľkosť, hustotu a ďalšie. Tieto parametre sa dajú vypočítať pomocou vhodných teoretických modelov, ktoré sú opísané v predošlej časti.

Výsledky meraní anizotropie akustického útlmu meraného pri magnetickom poli 200 mT pri troch rôznych teplotách v dvoch typoch 1 % MK na báze oleja MOGUL a TECHNOL sú

zobrazené na obr. 5.24. V tejto časti sa zameriame len na tieto dve MK z dôvodu ďalšej analýzy. Meranie prebiehalo tak, že na začiatku nastala skoková zmena magnetického poľa z 0 mT na 200 mT a počas 30 minút sa čakalo na stabilizovanie hodnoty akustického útlmu. Magnetické pole bolo na začiatku rovnobežné so smerom šírenia sa akustickej vlny. Tento čas bol dostatočný na dosiahnutie stabilizovaného stavu, čo potvrdzujú aj merania zmeny útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa (obr. 5.17). Po uplynutí tohto času a pri stálom magnetickom poli 200 mT sa menil uhol medzi šíriacou sa akustickou vlnou a pôsobiacim magnetickým poľom s postupným krokom po 10° až do hodnoty 90° (kolmé usporiadanie). Meranie akustického útlmu pri danom uhle bolo realizované vždy až po 15 minútach stabilizácie. Na konci merania sa útlm vrátil na svoju pôvodnú hodnotu s rôznym časovým oneskorením v závislosti od typu nosnej kvapaliny.



Obr. 5.24 Anizotropia akustického útlmu meraná pri $B = 200$ mT pri rôznych teplotách v (a) 1,0 % MK TECHNOL; (b) 1,0 % MK MOGUL

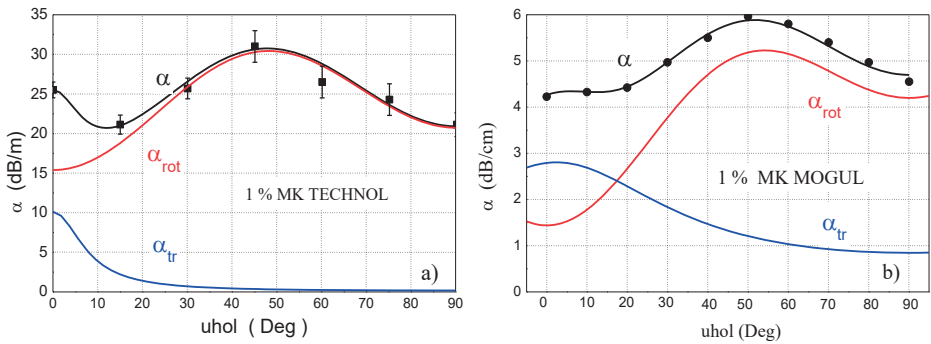
Z nameraných výsledkov je zrejmé, že priebeh zmeny je výrazne závislý od teploty. Pri nižších teplotách pre MK TECHNOL (20 °C, 25 °C) a MK MOGUL (15 °C, 20 °C) pozorujeme lokálne maximum medzi 40° až 50°. Pri vyšších teplotách je zmena akustického útlmu takmer nezávislá od smeru pôsobiaceho magnetického poľa. Nezávisle od typu MK môžeme konštatovať, že pre rovnobežný smer poľa a akustickej vlny bol útlm vždy väčší alebo podobný ako pre kolmý smer.

Keďže Taketomiho teória najlepšie opisuje namerané priebehy, tak sa najprv zameriame na analýzu získaných výsledkov z tejto teórie a potom ich porovnáme s ďalšími teóriami. V obr. 5.24 predstavujú plné čiary teoretickú aproximáciu experimentálnych dát použitím Taketomiho teoretickej funkcie (5.10). Parametre z daných vzťahov sa určili fitom v programe Microcal Origin z nameraných dát a sú zosumarizované v tabuľke 5-3. Z danej tabuľky je vidno, že viskozita daná vzťahom $(4/3\eta_s + \eta_v)$ sa znižuje s teplotou, čo sa zhoduje s grafmi na obr. 5.15. Objemová koncentrácia všetkých klastrov ($V \times N$) zodpovedá tomu, aká časť magnetických NČ je zahrnutá v štruktúrach, zatiaľ čo ostatné NČ sú voľné v nosnej kvapaline. Ako je vidieť z objemovej koncentrácie ($V \times N$), maximálne 2.28 % všetkých magnetických NČ je v štruktúrach. Pri vyšších teplotách je zmena akustického útlmu takmer nezávislá od pôsobiaceho magnetického poľa a v závislosti od tejto skutočnosti už nemožno hovoriť o klastroch, pretože zoskupenia nanočastíc sa skladajú len z niekoľkých NČ ($V \times N \cong 0,32$ % a 0,14 %). Môžeme tiež predpokladať, že v takomto prípade ich rotačný pohyb nie je taký významný ako v prípade, keď nanočasticové štruktúry vytvárajú klastre, ktoré sa môžu objavovať pri nižších teplotách.

Tabuľka 5-3 Vypočítané parametre opisujúce 1 % MK TECHNOL a MOGUL určené z dát získaných pri meraní anizotropie ($(4/3\eta_s + \eta_v)$ – viskozita MK, k – väzbová konštanta, a – priemer klastrov, N – hustota klastrov a $(V \times N)$ – objemová koncentrácia všetkých štruktúr)

1 % MK	TECHNOL			MOGUL		
	20 °C	25 °C	30 °C	16 °C	20 °C	25 °C
$\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v$ [N.s.m ⁻²]	0,287	0,24	0,23	0,38	0,35	0,32
α_5 [N.s.m ⁻²]	0,214	0,36	0,01	0,18	0,25	0,01
α_1 [N.s.m ⁻²]	-0,625	-0,72	-0,01	-0,39	-0,73	-0,02
k [N.m ⁻¹]	2,3	0,55	0,24	11,73	7,88	2,52
a [nm]	49,7	34	24	93	62	19
$10^{-17} N$ [m ⁻³]	255	277	560	9,8	102	313
$V \times N$ [%]	1,31	0,46	0,32	2,28	0,06	0,14

Obr. 5.25 znázorňuje anizotropiu akustického útlmu v študovaných MK len pri teplote 20 °C a zložky ($\alpha_{rot} + \alpha_{tr}$) Taketomiho funkcií (5.10). Ako vyplýva zo závislosti, funkcia α_{rot} nadobúda maximum pri (45° a 50°) v závislosti od typu oleja. Druhá zložka akustického útlmu, α_{tr} , sa monotónne znižuje so stúpajúcim uhlom ϕ . Ako vidíme, pri danej teplote je dominantná rotačná zložka akustického útlmu, no jej vplyv klesá s teplotou.



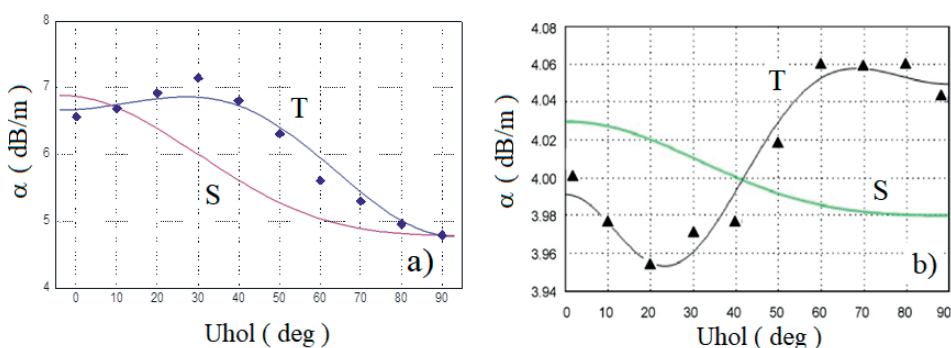
Obr. 5.25 Anizotropia akustického útlmu meraná pri $B = 200$ mT pri teplote 20 °C v 1,0 % MK a) TECHNOL a b) MOGUL a zložky α_{rot} , α_{tr} funkcie Taketomi

Zhodnotenie meraní

Pozorované výsledky ukazujú silný vplyv magnetického poľa na hodnotu akustického útlmu v MK na báze transformátorového oleja. Keď magnetické pole narastá konštantnou rýchlosťou, interakcie medzi magnetickým poľom a magnetickým momentom nanočastíc vedú k ich agregácii do útvarov podobných reťazcu a neskôr klastrom s priemerom desiatky

nanometrov (tabuľka 5-3). Tieto klastre spôsobujú zvýšenie akustického útlmu so zvyšujúcim sa vonkajším magnetickým poľom. Na hodnoty akustického útlmu má vplyv aj teplota, keďže s ňou sa mení tepelná energia nanočastíc. So zvyšovaním teploty rýchlosť magnetických NČ narastá (Brownov pohyb) a ich zrážka s klastrom môže s vyššou pravdepodobnosťou spôsobiť jeho rozpad. Pokles akustického útlmu s teplotou je dôsledkom poklesu viskozity (obr. 5.15, tabuľka 5-3), čo súhlasí s inými prácami [20, 38, 40].

Analýza uhlovej závislosti akustického útlmu od uhla φ medzi vlnovým vektorom $\vec{k}$ a smerom magnetického poľa $\vec{B}$ (obr. 5.21) umožňuje získať viac informácií o existencii, veľkosti a hustote klastrov. Na stanovenie týchto koeficientov sme použili Taketomiho teóriu [26] (5.11), pretože Shliomisova teória [27], pri ktorej sa predpokladá, že absorpčný koeficient klesá s uhlom φ (obr. 5.26, útlm 4 dB/m má maximum pri uhle okolo 65°), nezodpovedá našim výsledkom.



Obr. 5.26 Teoretické funkcie priebehu anizotropie akustického útlmu pri 200 mT a teplote 30 °C vyjadrené ako súčet zložiek $\alpha_{\text{rot}} + \alpha_{\text{tr}}$ (5.10) z Taketomiho teórie (T) a Shliomisovej funkcie (S) (2,23; $S = 0,65$) v porovnaní s experimentom - ♦.

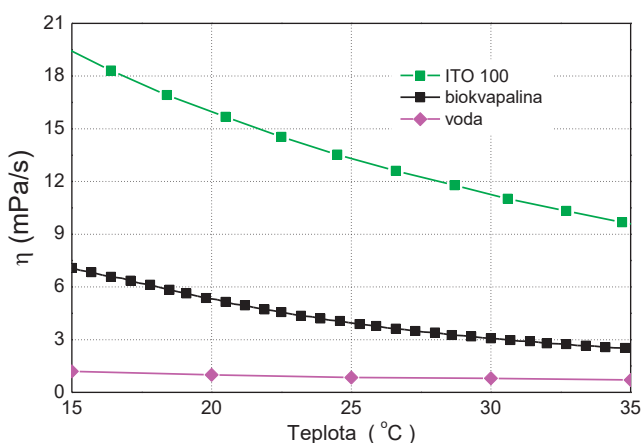
Shliomis [27] vo svojej teórii predpokladá iba translačný a vibračný pohyb NČ. Z týchto a iných predpokladov odvodil funkciu translačného akustického útlmu definovaného v (5.21). Na obr. 5.26 sú znázornené porovnania teoretických výsledkov Taketomiho (a) a Shliomisovej funkcie (b) akustického útlmu pri teplote 30 °C. Ako je zrejmé z obrázka, krivky sú odlišné. Tieto rozdiely sú väčšie pri nižších teplotách. Toto je dôsledok ignorovania rotačného pohybu klastrov v Shliomisovej teórii, ktorý je veľmi dôležitý pri veľkých zhlukoch alebo pri vyššej väzbovej konštante ($\lambda > 4$).

Teplota je veľmi dôležitý parameter, ktorý má vplyv na anizotropiu akustického útlmu (obr. 5.24, obr. 5.25) a tiež na hodnotu priemeru klastrov (tabuľka 5-3). Pri nižšej teplote (16 °C) je priemer väčší ako pri vyššej teplote. Vypočítané stredné hodnoty sa menia z 50 na 24 nm, resp. z 93 na 19 nm. V prvom prípade sa klaster skladá z niekoľkých desiatok nanočastíc, zatiaľ čo pri priemere 24 nm má len asi 3 – 5 a pri priemere 19 nm len 2 – 3 magnetické NČ. Pri vyššej teplote sa tepelný pohyb zvyšuje, čo vedie k poklesu počtu zhlukov a hlavne ich priemeru. Menší počet zhlukov a ich kratšia dĺžka spôsobujú menší vplyv na akustický útlm. Pri teplote nad 25 °C je vplyv magnetického poľa na akustický útlm malý a ako vyplýva z našich výsledkov, väčšina NČ je už voľná a nenachádza sa v štruktúrach.

Záverom možno konštatovať, že použitím akustickej spektroskopie bol pozorovaný významný vplyv magnetického poľa a aj teploty na nanočasticové štruktúry skúmaných magnetických kvapalín založených na báze rôznych transformátorových olejov. Skokové, ako aj lineárne zmeny magnetického poľa vykázali určité rozdiely v zodpovedajúcich zmenách

akustického útlmu. Tento efekt bol spôsobený rôznym usporiadaním magnetických nanočastíc do zložitejších štruktúr. Anizotropia akustického útlmu umožňuje za prítomnosti magnetického poľa určiť niektoré parametre, ktorými sa tieto štruktúry vyznačujú. Týmto meraniami sa potvrdilo, že zatiaľ čo pri nízkych teplotách nanočastice vytvárajú reťazce s klastrami, pri vyšších teplotách v dôsledku zvýšeného tepelného pohybu sa vytvárajú len tenké reťazky, prípadne útvary pozostávajúce z dvoch alebo troch nanočastíc.

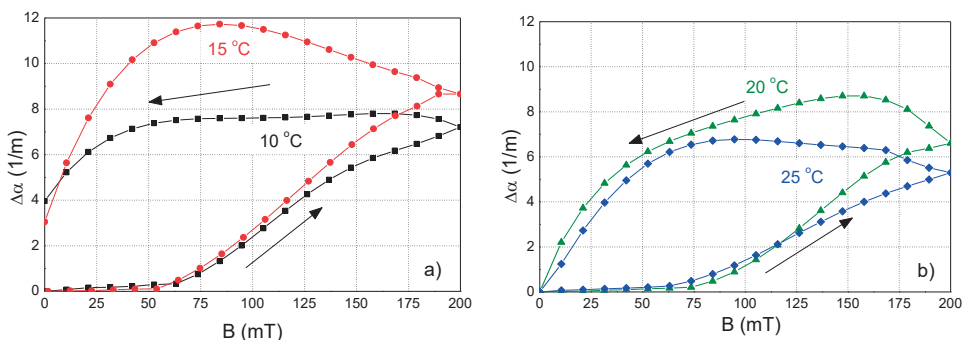
Na analýzu anizotropie akustického útlmu boli použité a porovnané dve teórie v prípade prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa s hodnotou 200 mT. Potvrdil sa vplyv vonkajšieho magnetického poľa na tvorbu zhlukov nanočastíc v magnetických kvapalinách. Štúdia anizotropie ukázala dôležitú úlohu translačného a rotačného pohybu klastrov na akustický útlm. Pomocou Taketomiho teórie sme schopní určiť priemer klastrov, ich stabilitu a početnosť v závislosti od teploty.



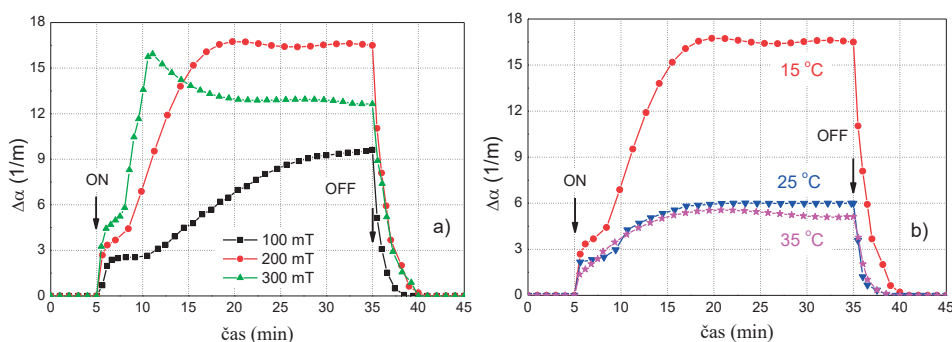
Obr. 5.27 Porovnanie teplotnej závislosti viskozity pre transformátorový olej ITO 100, biokompatibilnú magnetickú kvapalinu a vody

5.4 MAGNETICKÁ KVAPALINA NA BÁZE VODY

Magnetická kvapalina na vodnej báze má uplatnenie v oblastiach biomedicíny, od diagnostiky až po liečbu chorôb [22, 51 – 56]. Štrukturálne zmeny v 0,8 % biokompatibilnej magnetickej kvapaline sa skúmali meraním útlmu akustickej vlny. Magnetické nanočastice (Fe_3O_4) mali stredný priemer $d_m = (6,23 \pm 0,07)$ nm a ich smerodajné odchýlky boli $\sigma_m = (2,72 \pm 0,03)$ nm. Hydrodynamická distribúcia veľkosti magnetických nanočastíc potiahnutých oleátom sodným v suspenzii bola stanovená diferenciálnou odstredivou sedimentáciou pričom stredný hydrodynamický priemer bol $d = (27,7 \pm 0,3)$ nm a jeho štandardná odchýlka bola $\sigma = (24,1 \pm 0,3)$ nm. Interakčná konštanta pri študovanej vzorke je $\lambda = 1,18$. Hustota magnetickej kvapaliny bola pri teplote 20 °C bola 1043 kg/m^3 a jej teplotná závislosť viskozity je znázornená na obr. 5.27.



Obr. 5.28 Závislosť akustického útlmu pri lineárnom zvyšovaní a znižovaní vonkajšieho magnetického poľa v rozsahu 0 – 200 mT s časovým krokom 3,3 mT/min meraná pri rôznych teplotách

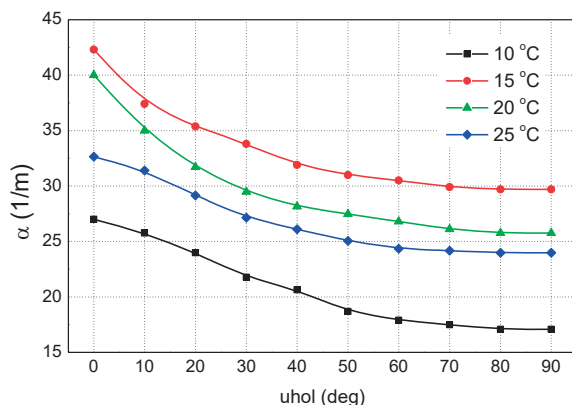


Obr. 5.29 Závislosť akustického útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa a) na hodnoty: 100, 200 a 300 mT pri teplote 15 °C a b) na hodnotu 200 mT pri teplotách 15, 25 a 35 °C

Závislosti zmeny akustického útlmu od lineárnej zmeny magnetického poľa (0 mT – 200 mT – 0 mT) pri magnetickej kvapaline na vodnej báze v rozsahu teplôt 10 – 25 °C sú znázornené na obr. 5.28. Výsledky ukazujú výrazný vplyv magnetického poľa a teploty na akustický útlm a tiež hysterézy efekt. Podobný priebeh bol pozorovaný i pri MK na báze transformátorových olejov (obr. 5.18). Zmeny akustického útlmu ($\Delta\alpha$) pri rastúcom magnetickom poli do 60 – 80 mT sú len minimálne a ďalší vývoj bol závislý od teploty. Meranie pri teplote 15 °C ukazuje najväčšiu zmenu pochádzajúcu z procesu aglomerácie častíc do reťazcov a štruktúr. Pri tejto teplote bolo vytváranie štruktúr najefektívnejšie, pretože Brownov tepelný pohyb nebol taký účinný, aby ich zničil. Pri vyšších teplotách tepelný pohyb rastie, čo vedie k zníženiu počtu a veľkosti štruktúr. Menší počet štruktúr spôsobuje menšiu zmenu akustického útlmu. Proces štruktúrnych zmien pokračuje, nárast akustického útlmu i s klesajúcim magnetickým poľom až po hodnotu, ktorá je závislá od použitej teploty. Tento efekt je viditeľný hlavne pri 15 °C (80 mT), menej pri 20 °C (160 mT) a mierne pri 25 °C (90 mT). Pri nízkych teplotách neklesol útlm na počiatočnú hodnotu pri poklese na nulové magnetické pole – ako pri vyšších teplotách – z dôvodu dlhšej životnosti štruktúr.

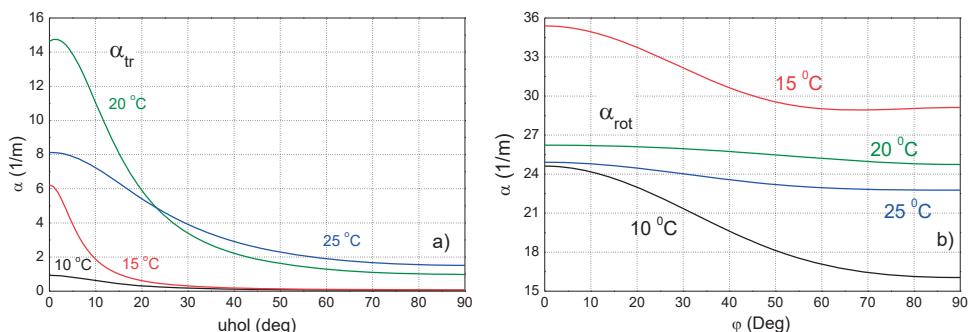
Zmeny akustického útlmu pri rôznych skokových zmenách magnetického poľa a teploty sú znázornené na obr. 5.29. Na začiatku merania bolo magnetické pole nulové a potom po 5 minútach sa zmenilo na danú hodnotu, ktorá bola stabilná počas ďalších 30 minút. Po tomto čase magnetické pole opäť kleslo na nulovú hodnotu. Obr. 5.29 a) znázorňuje zmeny

akustického útlmu pri teplote 15 °C pri troch rôznych skokových zmenách magnetického poľa: 100 mT, 200 mT a 300 mT. Zmena akustického útlmu nastala ihneď po zapnutí magnetického poľa a jej priebeh závisí od hodnoty poľa. Môžeme pozorovať najprv rýchlu zmenu reprezentovanú ako krok a potom pomalý niekoľkominútový nárast na nasýtenú hodnotu. Pri skokovej zmene magnetického poľa na hodnotu 100 mT sa útlm celý čas pomaly zvyšuje bez dosiahnutia nasýtenej hodnoty. V prípade 200 mT je útlm stabilný po 15 minútach. Pri 300 mT dochádza k rýchlemu nárastu na maximálnu hodnotu a následne k poklesu nasýtenej hodnoty počas nasledujúcich 10 minút. Po vypnutí magnetického poľa akustický útlm klesal exponenciálne s relaxačnou konštantou ~ 60 sekúnd. Tento exponenciálny pokles je spôsobený veľmi rýchlou dezintegráciou štruktúr tepelným Brownovým pohybom. Vplyv teploty na $\Delta\alpha$ pri skokových zmenách magnetického poľa na hodnotu 200 mT je znázornený na obr. 5.29 b). Pozorovala sa charakteristická rýchla zmena útlmu po aplikácii magnetického poľa a dosiahnutie nasýteného stavu po ~ 10 minútach pri všetkých teplotách. Nasýtené hodnoty akustického útlmu sú silne závislé od teploty a pri vyšších teplotách (25 a 35 °C) sú vzhľadom na menšie štruktúry nižšie. Po vypnutí magnetického poľa exponenciálne klesal aj akustický útlm.



Obr. 5.30 Anizotropia akustického útlmu meraného pri 200 mT ako funkcia teploty fitovaná pomocou súčtu $\alpha_{\text{rot}} + \alpha_{\text{tr}}$ (plné čiary) komponentov Taketomiho funkcií

Obr. 5.30 predstavuje výsledky meraní anizotropie akustického útlmu (závislosť od uhla φ medzi vlnovým vektorom $\vec{k}$ a magnetickým poľom $\vec{B}$) meraného pri konštantnom magnetickom poli 200 mT pri štyroch rôznych teplotách. Akustický útlm v každom uhle bol stanovený po stabilizačnom čase v trvaní 20 minút. (Plné čiary predstavujú teoretické prispôbenie experimentálnych dát pomocou Taketomiho funkcií [26] (5.8), (5.10). Priebeh anizotropie akustického útlmu a ich hodnoty silne záviseli od teploty. Namerané krivky ukazujú monotónny pokles so zvyšovaním uhla. Maximálna hodnota bola pozorovaná pri paralelných orientáciách akustickej vlny a magnetického poľa a minimálna hodnota bola pri kolmom usporiadaní.



Obr. 5.31 Vypočítané Taketomiho funkcie pre zložky α_{tr} (a) a α_{rot} (b) pri rôznych teplotách pomocou fitu nameranej anizotropie akustického útlmu pri 200 mT

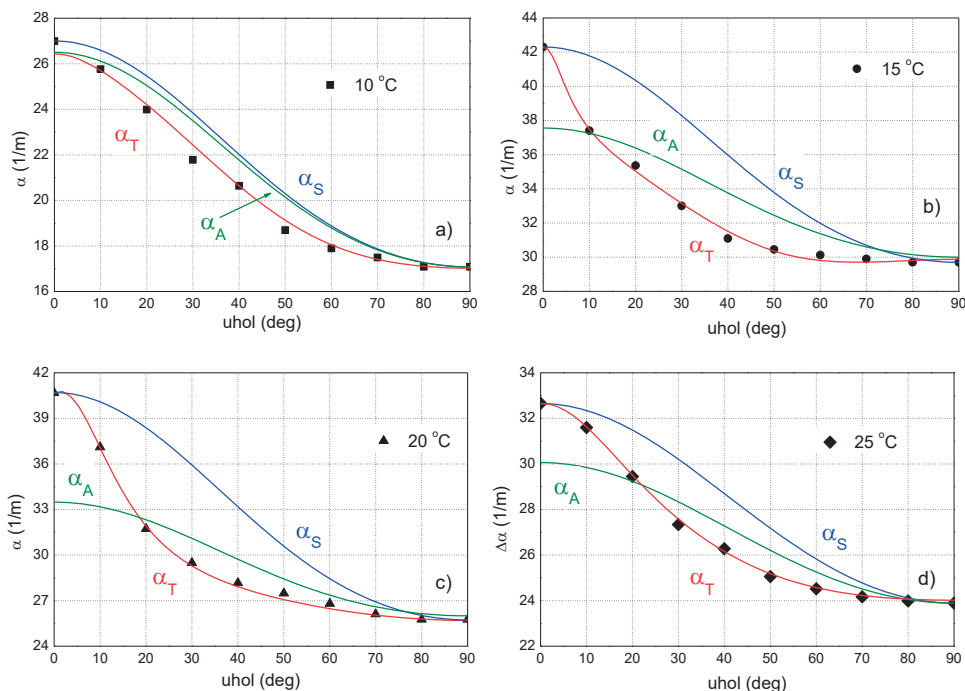
Tabuľka 5-4 Typické parametre magnetickej kvapaliny na báze vody získané z fitu experimentálnych dáta pomocou Taketomiho funkcií

Parameters	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
$4/3\eta_s + \eta_v$	0,312	0,287	0,243	0,228
α_5 (N.s.m ⁻²)	0,0117	-0,0126	0,0098	0,0013
α_1 (N.s.m ⁻²)	0,056	0,085	-0,005	0,0190
K (N.m ⁻¹)	0,51	0,87	1,14	0,2
a (nm)	36	31,5	107	40,7
10^{-17} N (m ⁻³)	4,95	50,1	3,1	30,2
V _{xN} (%)	0,097	0,065	0,015	0,008

Aplikácie teoretických modelov

Na opis meraní anizotropie bol ako prvý použitý Taketomiho model [26]. Aplikovaním Taketomiho teórie na naše výsledky boli vypočítané zložky translácie a rotácie: α_{tr} , α_{rot} akustického útlmu: rovnice (5.8), (5.10). Sú znázornené oddelene na obr. 5.31 a ako súčet spolu s nameranými údajmi anizotropie na obr. 5.30 pri rôznych teplotách. Z obr. 5.30 je vidieť, že tento model veľmi dobre korešponduje s nameranými údajmi. Tento model bol aplikovaný aj v prípade magnetických kvapalín na báze transformátorového oleja [35, 50], kde bola tiež zistená veľmi dobrá zhoda s nameranými údajmi. Jednotlivé parametre: ako polomer (a), počet štruktúr (N) a ďalšie dáta získané z fitovania nameraných údajov sú zhrnuté v tabuľke 5-4.

Obidve zložky sa menili s teplotou a monotónne klesali s rastúcim uhlom. α_{rot} mal vyššie hodnoty ako α_{tr} pri všetkých teplotách. Maximálne hodnoty α_{tr} boli získané pri 20 °C, keď bol polomer štruktúr najvyšší. Najvyššie hodnoty akustického útlmu boli namerané pri teplote 15 °C, čo zodpovedá maximálnemu počtu štruktúr. Pokles teploty mal vplyv aj na α_{rot} , ktorý mal pri danej teplote najvyššie hodnoty, hoci polomer štruktúr bol najmenší.



Obr. 5.32 Porovnanie teoretických kriviek rôznych modelov (α_T – Taketomiho teória, α_S – Shliomisov a Mondov model ($S = 0,11$) a α_A – Ahujov a Hendeeho model) s experimentálnymi údajmi pre anizotropiu akustického útlmu meraného pri 200 mT a rôznych teplotách. Teoretické krivky Ahujovho a Hendeeho modelu sú vypočítané pre rôzne štruktúry typu $b \times a$: a) 9×2 alebo 10×3 , b) 10×2 alebo 8×3 , c) 11×2 alebo 8×3 a d) 6×2 alebo 5×3 .

Shliomisov a Mondov model [27] predpokladá iba jednoduché štruktúry, ako sú oligoméry alebo krátke tenké reťazce. Stupeň anizotropie pri danej magnetickej kvapaline a aplikovanom magnetickom poli bol $S = 0,11$, čo zodpovedá menším štruktúram. Teoretické krivky α_S vypočítané pri rôznych teplotách pomocou tohto modelu a namerané experimentálne údaje sú uvedené na obr. 5.32. Na tomto obrázku sú zobrazené aj teoretické krivky Taketomiho modelu α_T a modelu Ahuju a Hendeeho α_A . Vo všetkých prípadoch išlo o klesajúce funkcie s rastúcim uhlom a najlepšia zhoda bola pri teplote 10 °C. Pri vyšších teplotách sú väčšie rozdiely. Ako je možné vidieť, Shliomisov a Mondov model vhodne opisuje naše výsledky meraní anizotropie, ale nie tak presne ako Taketomiho model. Charakteristické parametre študovanej magnetickej kvapaline nebolo možné určiť pomocou tejto teórie ako v prípade Taketomiho modelu. Teoretická zhoda s nameranými výsledkami potvrdzuje predpoklad, že magnetická kvapalina na báze vody s dvojitoú vrstvou povrchovo aktívnej látky vytvorila vo vonkajšom magnetickom poli len malé štruktúry.

Pomocou Ahujovho a Hendeeho modelu [30] sme dokázali určiť tvar štruktúr a počet nanočastíc v nich. Tieto parametre boli určené z hlavnej a vedľajšej osi (obr. 5.23). Na zistenie, či zvolená štruktúra zodpovedá nameraným údajom, bola vypočítaná teoretická zmena akustického útlmu $\Delta\alpha_{th} = \alpha(0) - \alpha(\pi/2)$. Hodnoty akustického útlmu pri daných uhloch boli vypočítané pomocou rovníc (5.22) a

(5.23). Výsledky výpočtov pre rôzne typy štruktúr a teplôt sú uvedené v tabuľke 5-5. V druhom riadku tabuľky sú experimentálne hodnoty $\Delta\alpha_{ex}$ pri daných teplotách (obr. 5.30).

Parametre štruktúr sú v prvom a šiestom stĺpci (b – hlavná a a – vedľajšia os) a v ostatných stĺpcoch sú zodpovedajúce hodnoty $\Delta\alpha_{th}$ vypočítané pre jednotlivé teploty. Pri každej teplote existujú dve alebo tri štruktúry, pre ktoré bolo teoretické $\Delta\alpha_{th}$ porovnateľné s experimentálnym $\Delta\alpha_{ex}$. Výsledky ukázali, že najpravdepodobnejšie štruktúry boli krátke hrubé reťazce – prolátový sféroid (pozri obr. 5.23, $h > 1$). Štruktúry ako oligoméry, niekoľko nanočastíc tvoriacich tenký reťazec neposkytli výsledky porovnateľné s experimentom. Teoretický vývoj anizotropie pre najpravdepodobnejšie štruktúry (prolátový sféroid – nanočastice usporiadané v dvoch alebo troch radoch) pri každej teplote sú zobrazené na obr. 5.32. Hoci Shliomisov a Mondov model pracuje s oligomérmí, jeho teoretické predpovede boli kompatibilné s Ahujovým a Hendeeho modelom.

Tabuľka 5-5 Hodnoty hlavných poloosí elipsoidov, ktoré poskytujú dobrú zhodu anizotropie akustického útlmu $\Delta\alpha_{th}$, vypočítané pomocou rovnice (5.22), s experimentálnymi údajmi $\Delta\alpha_{ex}$. Vypočítané hodnoty rôznych b – hlavných polosí zodpovedajú situácii, keď a – vedľajšie osi sú rovné dvojnásobku, trojnásobku alebo štvornásobku priemerného hydrodynamického polomeru magnetickej častice.

Tep	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C			10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
$\Delta\alpha_{th}$	9.92	12.6	14.24	8.76		$\Delta\alpha_{th}$	9.92	12.6	14.24	8.76
$b \times a$	$\Delta\alpha_{ex}$					$b \times a$	$\Delta\alpha_{ex}$			
8x2	8.97	9.8	10.9	11.7		7x3	10	10.9	12.2	13.1
9x2	10.1	11.1	12.2	9.3		8x3	12.3	13.4	14.9	16
10x2	11.1	12.2	13.5	14.5		9x3	14.4	15.7	17.5	18.8
11x2	12.1	13.2	14.6	15.7		5x4	3.3	3.6	4.1	4.3
12x2	12.9	14.2	15.7	16.8		6x4	6.8	7.4	8.2	8.8
5x3	5.1	5.6	6.2	6.6		7x4	10.2	11.7	12.3	13.2
6x3	7.6	8.3	9.3	9.9		8x4	13.5	14.8	16.4	17.6

Analýza meraní

Skúmaná magnetická kvapalina na vodnej báze s dvojitoú vrstvou povrchovo aktívnej látky mala vplyv na typy štruktúr a zmeny akustického útlmu v magnetickom poli. V porovnaní s magnetickou kvapalinou na báze transformátorových olejov ITO, TECHNOL a MOGUL (jedna vrstva povrchovo aktívnej látky) [35, 49, 50, 60] mala táto magnetická kvapalina menšie štruktúry. Časový vývoj akustického útlmu pri aplikácii rôznych magnetických polí bol tiež pomalší a menší. Tento efekt bol pozorovaný práve pri prvom type experimentu, kde sa magnetické pole menilo lineárne. Pri nižších magnetických poliach a všetkých nameraných teplotách nenastala takmer žiadna zmena akustického útlmu (obr. 5.28). Pri takýchto nízkych magnetických poliach bola magnetická sila spôsobená magnetickými momentmi nanočastíc nedostatočná na vytvorenie dimérov, pretože nanočastice boli príliš ďaleko kvôli dvojitej vrstve povrchovo aktívnej látky [27, 59]. Pri magnetických poliach vyšších ako ~60 mT už bola magnetická sila schopná zlepíť páry magnetických nanočastíc a $\Delta\alpha$ sa zvýšilo. Triméry a vyššie oligoméry potom vznikali pri ďalšom zvyšovaní magnetického poľa. Výsledná hodnota akustického útlmu pri 200 mT závisela od teploty. S rastúcou teplotou jeho hodnota klesala, pretože Brownov pohyb spôsoboval rozpad štruktúr. Pri najnižšej teplote bola situácia iná kvôli menším štruktúram. S klesajúcim magnetickým poľom sa môžu štruktúry ďalšie zväčšovať,

takže akustický útlm narastá až po určitú hodnotu magnetického poľa, ktorá bola závislá od teploty. Pri magnetickom poli menšom ako 80 mT začal dominovať rozpad štruktúr, čo bolo spôsobené znížením magnetických síl medzi nanočasticami. Od teploty závisel aj rozpad alebo životnosť štruktúr. Pri teplotách 10 °C a 15 °C bola životnosť dlhšia, takže akustický útlm sa nevrátil okamžite na pôvodnú hodnotu pri nulovom magnetickom poli.

Zatiaľ čo lineárna zmena magnetického poľa spôsobovala pomalé postupné zmeny v štruktúre, skokové zmeny magnetického poľa mali dôležitý vplyv na preskupovanie nanočastíc, ako je znázornené na obr. 5.29. Vytváranie štruktúr nanočastíc malo okamžitý vplyv na zmena akustického útlmu a rýchlosť tejto zmeny závisela od maximálnej hodnoty magnetického poľa. Pri 100 mT tento proces trval takmer pol hodiny. Pri vyšších magnetických poliach sa nasýtený stav alebo rovnováha medzi tvorbou a rozpadom štruktúr dosiahla po 15 minútach. Typ štruktúr závisel od veľkosti a času pôsobenia magnetického poľa. Hoci pri magnetickom poli 300 mT môžu byť štruktúry väčšie, zmeny akustického útlmu boli podobné ako pri 200 mT. Tento efekt mohol byť spôsobený vyšším počtom nanočastíc v jednotlivých štruktúrach, inými typmi štruktúr – klastrami alebo vyššou sedimentáciou, čo nakoniec mohlo byť príčinou nižšej koncentrácie registrovaných štruktúr. Teplota mala tiež veľký vplyv na časovú zmenu akustického útlmu v konštantnom magnetickom poli. Pri teplote 15 °C sa spájala dlhá doba stabilizácie s menšou účinnosťou tvorby štruktúry, pričom pri 25 °C rýchle častice spôsobovali ich rozpad.

Priebeh akustického útlmu po vypnutí magnetického poľa potvrdil, že tvorba nanočasticových štruktúr bola vyvolaná prítomnosťou magnetického poľa. Po jeho odstránení sa štruktúry rozpadajú procesom, ktorý bol nezávislý od teploty a hodnoty magnetického poľa. Z hľadiska medicínskej aplikácie by táto kvapalina bola ideálna na použitie pri podávaní liečiv. Nevytvára takmer žiadne štruktúry pri nízkych poliach do 50 mT a po vypnutí magnetického poľa, po požadovanom umiestnení liečiva, sa možné oligoméry takmer okamžite rozpadajú.

Vo vonkajšom magnetickom poli sa vytvárali oligoméry, reťazce alebo iné štruktúry orientované v smere magnetického poľa. Vytvorenie takýchto štruktúr z magnetických nanočastíc v prítomnosti magnetického poľa potvrdili výsledky prezentované na obr. 5.28 a obr. 5.29. Meranie závislosti akustického útlmu od uhla medzi $\vec{k}$ a $\vec{B}$ (anizotropia) poskytuje ďalšie informácie o veľkosti štruktúr magnetických tekutín v prítomnosti magnetického poľa. Parametre opisujúce štruktúrne vlastnosti magnetickej kvapaliny a usporiadanie nanočastíc je možné určiť, ak sa merania spoja s vhodnou teóriou.

Anizotropia akustického útlmu poskytla v prípade skúmanej magnetickej kvapaliny na báze vody podobné výsledky ako na báze transformátorových olejov (obr. 5.24, obr. 5.25) a v iných experimentálnych prácach [19, 35, 50]. Akustický útlm bol vyšší pri paralelnom ako pri kolmom usporiadaní magnetického poľa vzhľadom na šírenie akustickej vlny. Hlavné rozdiely boli v zmene akustického útlmu s rastúcim uhlom. V prípade MK na báze transformátorového oleja (obr. 5.24) bolo pozorované lokálne maximum, zatiaľ čo pri MK na vodnej báze bol pozorovaný len monotónny pokles akustického útlmu s rastúcim uhlom. Lokálne maximum v magnetickej kvapaline na báze transformátorového oleja bolo spôsobené existenciou väčších zhlukov, ktoré mali tiež veľký rotačný pohyb. Na základe týchto informácií a iných prác [19, 60] môžeme konštatovať, že monotónny pokles v prípade magnetickej kvapaliny na báze vody bol spôsobený existenciou menších štruktúr, ako sú oligoméry alebo reťazce. Tento argument podporila aj skutočnosť, že nanočastice s dvojitou vrstvou povrchovo aktívnej látky boli od seba ďalej, takže na vytvorenie stabilných štruktúr bolo potrebné magnetické pole s vyššou hodnotou.

Kombináciou meraní anizotropie s teoretickými predikciami modelov sa nám podarilo určiť tvar štruktúr. Aplikácia prezentovaných troch modelov nám umožnila konštatovať, že boli vytvorené prevažne len jednoduchšie reťazce a štruktúry. Tento argument podporila aj skutočnosť, že anizotropia monotónne klesala s rastúcim uhlom. Pri väčších štruktúrach treba

brať do úvahy aj rotačnú zložku pohybu, ktorá spôsobuje, že sa môžu objaviť lokálne maximá medzi 40° a 60° . Teoretické predpovede Taketomiho modelu poskytli najlepšiu zhodu merania anizotropie, za predpokladu malých zhlukov s polomerom do 35 nm, ktoré pozostávajú iba z niekoľkých nanočastíc (12 – 25).

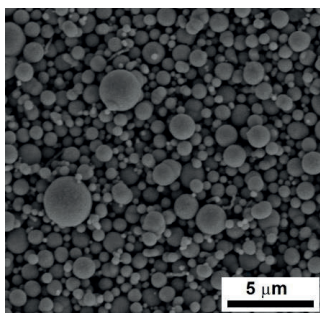
Model Ahuju a Hendeeho ponúka presnejšie informácie o type štruktúr a počte nanočastíc v nich. Pomocou rovníc (5.22) sa stanovili teoretické hodnoty akustického útlmu ako $\Delta\alpha_{th} = \alpha(0) - \alpha(\pi/2)$ (tabuľka 5-5) pri rôznych štruktúrach. Teoretické hodnoty $\Delta\alpha_{th}$ pri krátkych prolátových štruktúrach (obr. 5.23, $h > 1$) poskytli najlepšiu predpoveď s experimentálnou hodnotou $\Delta\alpha_{exp}$. Krátke prolátové sféroidy pozostávali z 20 až 30 nanočastíc usporiadaných v dvoch, troch alebo štyroch radoch. Táto teória však neponúkla presnú zhodu s experimentálnymi výsledkami ako Taketomi model, napriek tomu, že jej výsledky vhodne opísali typy štruktúr generovaných v magnetickej kvapaline. Táto nepresnosť bola spôsobená tým, že model Ahuju a Hendeeho nezohľadňuje všetky mechanizmy zodpovedné za zoslabenie akustickej vlny v magnetickej kvapaline. Niektoré z týchto mechanizmov boli typické pre koloidné suspenzie a iné sa týkali len magnetických tekutín [58]. Výsledky Ahujovho a Hendeeho modelu sa veľmi dobre zhodovali s výsledkami Taketomiho modelu. Zhluky s polomerom 30 – 40 nm (tabuľka 5-4) spojené do krátkych reťazcov zodpovedajú usporiadaniu nanočastíc do dvoch alebo troch radov – krátky prolátový sféroid. Najpravdepodobnejšie počty nanočastíc v tejto štruktúre pri teplotách 15°C a 20°C boli 10 alebo 11 nanočastíc v dvoch radoch alebo 7 až 8 v troch radoch. Shliomisov model, ktorý predpokladá oligoméry – krátke tenké reťazce ($h \gg 1$, obr. 5.23), mal tiež podobnú predpoveď ako Ahujov a Hendeeho model. Hoci tieto predpovede boli podobné, vzhľadom na predchádzajúce výsledky nepredpokladáme, že tenké reťazce sú hlavnou súčasťou štruktúr. Táto teória tiež neposkytla ďalšie informácie o počte reťazcov a nanočastíc v nich.

5.5 *MAGNETOREOLOGICKÉ KVAPALINY*

Magnetoreologické (MR) kvapaliny sú definované ako suspenzie magnetických častíc v nosnej kvapaline s niektorými prísadami na stabilizáciu daného systému. Častice majú veľkosť od 1 do 10 mikrónov. V neprítomnosti vonkajšieho magnetického poľa sa MR kvapaliny správajú ako newtonovské kvapaliny. Problémom týchto systémov je sedimentácia v dôsledku rozdielu hustôt medzi mikročasticami a nosnou kvapalinou. Často sa pridávajú povrchovo aktívne látky, aby oddialili proces sedimentácie a ľahko redispergovali častice [61, 62]. Ich reologické vlastnosti (napr. viskozita) sa pôsobením vonkajšieho magnetického poľa rýchlo menia. Zmeny v ich vlastnostiach sú spôsobené polarizáciou magnetických mikročastíc, ďalej šmykovými podmienkami, magnetickým poľom častíc vzhľadom na externé magnetické pole a jeho smer, štruktúrnymi a fyzikálno-chemickými charakteristikami dispergovanej fázy, objemovou koncentráciou magnetických častíc, stabilizačnými zložkami alebo vlastnosťami nosnej kvapaliny, ako to bolo stanovené pri podobných elektroeologických kvapalinách [63, 64]. Keď sa aplikuje vonkajšie magnetické pole, indukuje sa v časticách magnetický dipólový moment paralelne s magnetickým poľom a výsledkom je, že častice majú tendenciu sa zarovnávať a vytvárať usporiadané štruktúry, čo vedie k významným zmenám nielen vo viskozite, ale aj v jej vnútornom usporiadaní (preskupenie častíc). Vo väčšine inžinierskych aplikácií je na opis charakteristík tekutín závislých od poľa účinný jednoduchý Binghamský plastový model. Môžu sa teda uplatniť v rôznych oblastiach stavebníctva, bezpečnostného inžinierstva, dopravy a biologických vied, pri konštrukcii brzd, tlmičov, spojok a systémov tlmenia nárazov [65 – 67].

Korózne, oxidačné a abrazívne vlastnosti železa a zliatin železa, často používané ako optimálne magnetické činidlá v MR kvapalinách, sú však prekážkami pre ich širšie komerčné využitie. Modifikácia povrchu častíc chemickým procesom sa ukázala ako účinná

na prekonanie tohto problému [66, 68]. V práci bolo využité zlepšené vlastnosti MR kvapalín plazmou zosilnenou chemickou depozíciou oktafluórcyklobutánu na častice karbonylového železa (CI) pomocou rotačného plazmového reaktora [68]. Výsledky odhalili úspešnú fluoráciu častíc CI s maximálnym obsahom fluóru 2,9 %. Fluórpolymerový film vyrobený na časticiach zlepšil ich antikoroziu ochranu a trecie vlastnosti o 40 %. Ako dispergovaná fáza na prípravu kvapalín na báze amorfnej MR sa môžu namiesto tradičných častíc CI použiť častice amorfnej zliatiny [66]. Amorfne častice majú väčšiu intenzitu magnetizácie a permeabilitu pri nižších intenzitách poľa, ako aj nižšiu hustotu. MR výkon a sedimentačná stabilita sú lepšie v MR kvapaline založenej na amorfných časticiach ako na báze konvenčne používaných CI častíc. Magnetoreologické kvapaliny vykazujú určité výhody oproti typickým elektoreologickým (ER) materiálom. Na rozdiel od ER materiálov sú MR kvapaliny užitočnejšie, pretože zmena ich reologických vlastností je výraznejšia v porovnaní s ER kvapalinami, t. j. zvýšenie medze sklzu je 20 – 55 krát vyššie [65]. Existujú tiež elektromagnetoreologické kvapaliny, ktoré pozostávajú z častíc reagujúcich na elektrické aj magnetické polia. Výsledky zo štúdií molekulárnej dynamickej simulácie ukázali, že v týchto oblastiach môžu existovať rôzne typy štruktúrnej formácie a prechodu medzi nimi [69].

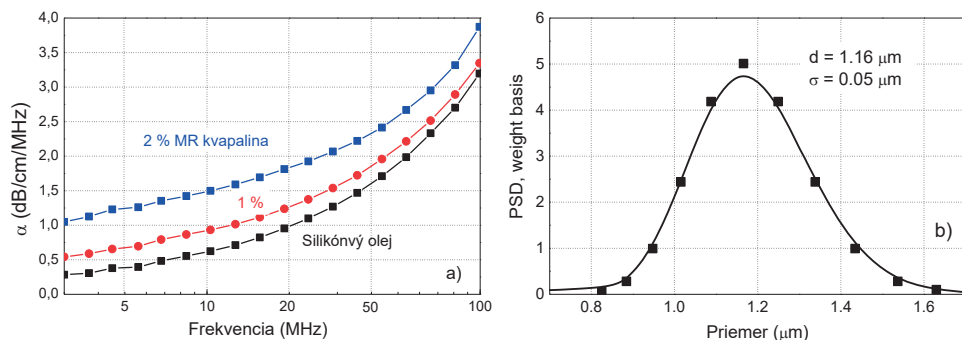


Obr. 5.33 SEM obraz karbonylového železa

Kvapaliny s mikroštruktúrou a agregáciou častíc sa študujú pomocou optických meraní [61, 70], dielektrickej spektroskopie a tiež existuje niekoľko prác s použitím akustických techník [71, 72]. Tieto techniky sa javia ako výhodné, keďže v prípade veľkého počtu častíc sú optické pozorovania komplikované. Niektoré aspekty akustického správania medzi MK a MR kvapalinami boli porovnateľné a v iných prácach sa študovali vlastnosti ako anizotropný efekt a hysterézia pri aplikácii homogénneho magnetického poľa. Treba poznamenať, že teórie opisujúce pôsobenie magnetického poľa na mechanizmus interakcie akustických vln so štruktúrou v koloidných kvapalinách nie sú dostatočne rozvinuté a neexistujú dostatočné spoľahlivé experimentálne údaje o tomto probléme. Predchádzajúce teórie boli vytvorené len pre zriedené disperzné médiá a nebrali do úvahy veľmi dôležité procesy vnútorných usporiadaných štruktúr, od vplyvu magnetických častíc v kvapaline, ich objemu, interakcií na okrajoch štruktúr. V súčasnosti existuje len málo článkov, ktoré sa zaoberajú akustickými vlastnosťami MR kvapalín, ako sú študované v tejto práci. Jednou z nich je práca Baeva [63], ktorý urobil podobné akustické meranie pri vyššej koncentrácii magnetických častíc, ale s iným typom MR kvapaliny. Analýza dát potvrdila závislosť rýchlosti zvuku a akustického útlmu od veľkosti a smeru magnetického poľa v MR kvapaline. Ich merania tiež ukázali, že medzičasticové interakcie závisia aj od procesov na hraniciach rozhrania.

Oveľa viac prác [19, 55, 63, 67, 73] je zameraných na štrukturálne zmeny MK s magnetickými NČ vplyvom magnetického poľa pomocou akustickej spektroskopie, ako je prezentované i v tejto monografii. Priemery a magnetické momenty magnetických nanočastíc

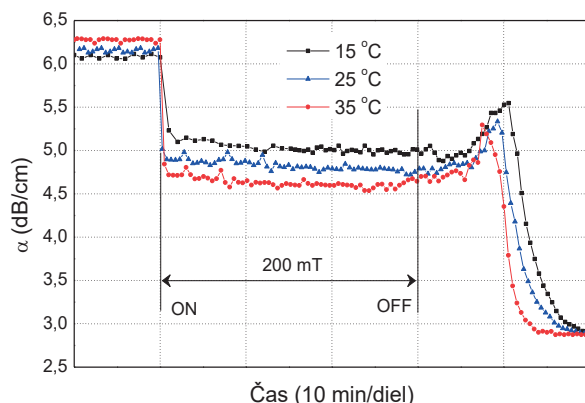
v stabilných koloidných roztokoch sú oveľa nižšie ako v MR kvapalinách. Pôsobením magnetického poľa sa nanočastice v MK usporiadajú do oligomérov, reťazcov alebo zhlukov. Šírenie akustickej vlny v MK a zmenu akustického útlmu magnetickým poľom skúmali viacerí autori teoreticky aj experimentálne [15, 19, 49].



Obr. 5.34 a) Spektra útlmu namerané pri MR kvapaline a silikónovom oleji; b) Distribúcia veľkosti 2 % hm. MR kvapaliny pri teplote 20 °C

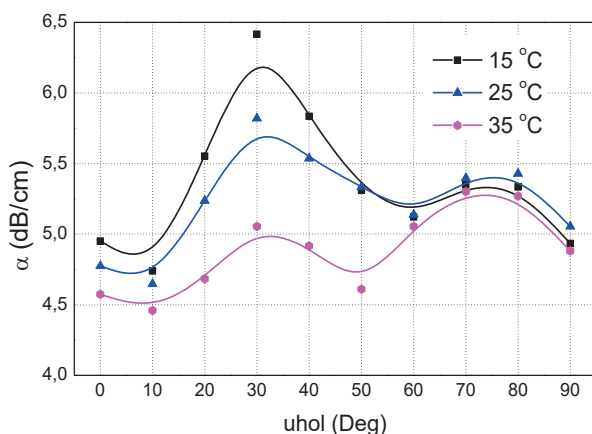
Na prípravu MR kvapaliny, ktorá bola skúmaná akustickými metódami, boli použité častice karbonylového železa (HQ grade, BASF, Nemecko). Hlavné materiálové charakteristiky častíc CI s kvalitou HQ podľa výrobcu sú nasledujúce: guľovitý tvar častíc s priemernou veľkosťou cca 1 μm, neupravený povrch a obsah α -železa >97 %. Častice karbonylového železa sú mäkké magnetické častice, pretože ich rastúce a klesajúce vetvy hysterézných cyklov sú ťažko rozlíšiteľné, saturácia magnetizácie v poli 777 kA/m je 174 emu/g. Boli pripravené MR kvapaliny s koncentráciou častíc 1 a 2 hm. % v silikónovom oleji Lukosiol M50 [74]. Obr. 5.33 ukazuje veľkosť a povrchovú morfológiu častíc CI použitých ako dispergovaná fáza v skúmanej MR kvapaline. Všetky častice sú evidentne guľovitého tvaru s priemernou veľkosťou okolo 1 μm, čo potvrdzuje údaje výrobcu.

Merali sa dve rôzne koncentrácie (1 a 2 hm. %) MR kvapaliny na báze silikónového oleja LUKOSIOL M50 s mikročasticami karbonylového železa kvality HQ. Vzorky boli analyzované z hľadiska ich spektier útlmu počas miešania externým motorom. Všetky merania sa opakovali dvakrát, aby sa otestovala stabilita vzorky v limitoch času merania. Namerané spektra útlmu sú uvedené na obr. 5.34 a). Merania sa robili aj pri rôznych teplotách a útlm všetkých vzoriek mierne klesal so zvyšujúcou sa teplotou. Hlavným útlmovým efektom, ktorý tu hrá úlohu vzhľadom na malú veľkosť častíc, je viskózný efekt. Pri MR kvapaline je útlm vyšší, pretože mikročastice spôsobujú dodatočný disipačný útlm. Distribúcia veľkosti častíc (PSD) v 2 % hmotn. MR kvapaline je znázornená na obr. 5.34 b), pričom priemer častíc karbonylového železa vypočítaný z nameranej distribúcie súhlasí s údajmi výrobcu.



Obr. 5.35 Experimentálne údaje o zmenách akustického útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa na 200 mT pri (■ – 15 °C, ● – 25 °C, ▲ – 35 °C) pre 2 hm. % MR kvapaliny

Obr. 5.35 znázorňuje zmeny akustického útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa na 200 mT v 2 % hmotn. MR kvapaline pri 15 °C, 25 °C a 35 °C. Daná hodnota magnetického poľa bola udržiavaná konštantná počas 30 minút. Ako je zrejmé z nameraného vývoja, zmena akustického útlmu nasleduje bezprostredne po skokovej zmene magnetického poľa a po niekoľkých minútach bol akustický útlm stabilný. Pribeh je takmer rovnaký, len s nárastom teploty možno pozorovať menšie stabilizované hodnoty. Po vypnutí magnetického poľa sa hodnota akustického útlmu počas nasledujúcich 5 minút nezmenila. Po tomto čase sa akustický útlm zvýšil a potom exponenciálne klesol s časovou konštantou asi 500 s. Hodnota akustického útlmu sa v priebehu ďalších minút znížila na hodnotu meranú pre čistý silikónový olej.



Obr. 5.36 Anizotropia akustického útlmu pri konštantnom magnetickom poli 200 mT v 2 hm. % MR kvapaline pri rôznych teplotách

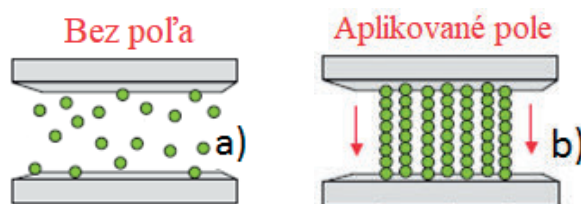
Obr. 5.36 ilustruje anizotropiu akustického útlmu v 2 hm. % MR kvapaline pri konštantnej hodnote aplikovaného magnetického poľa (200 mT) študovanej v závislosti od uhla φ medzi vlnovým vektorom $\vec{k}$ a magnetickým poľom $\vec{B}$ nameraným pri troch rôznych

teplotách. Priebeh anizotropie závisí od teploty, ale vo všetkých prípadoch má podobné vlastnosti. Akustický útlm najprv pomaly klesá a potom narastá do uhla 30° , kde je prvé lokálne maximum. S ďalším zvyšovaním uhla útlm klesá a opäť sa zvyšuje na druhé lokálne maximum pri uhle okolo 75° . Hodnota tohto lokálneho maxima je nezávislá od teploty. Nakoniec pri $\vec{k} \perp \vec{B}$ klesá akustický útlm na hodnotu, ktorá je o niečo vyššia ako pri paralelnej orientácii.

Analýza meraní

Štúdium MR kvapalín pomocou akustickej spektroskopie poskytuje dôležité informácie o ich vlastnostiach a štruktúre. Stredný priemer stanovený akustickým spektrometrom DT-100 celkom dobre súhlasí s údajmi z výroby. Akustický útlm na frekvencii 4,9 MHz je rovnaký ako pri druhej metóde použitej na štúdium štruktúrnych zmien MR kvapaliny v prítomnosti magnetického poľa. Akustická spektroskopia je teda veľmi užitočná metóda na štúdium štruktúrnych zmien vyskytujúcich sa v MR kvapalinách, ktoré sú výsledkom interakcie medzi aplikovaným magnetickým poľom a magnetickým momentom mikročastíc. Tieto štruktúry sa magnetickým poľom zväčšujú a tento proces má vplyv na hodnotu akustického útlmu. Podobné výsledky boli pozorované v kapitole 5.3 a aj v prácach [15, 19, 49, 73].

Magnetoreologické kvapaliny obsahujú mikročastice, ktoré majú chaotickú distribúciu v kvapaline, ako je znázornené na obr. 5.37 a). V prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa získavajú častice dipólový moment zarovnaný s poľom, čo spôsobuje, že častice môžu vytvárať lineárne reťazce zarovnané v smere vonkajšieho magnetického poľa (obr. 5.37 b). Toto usporiadanie je potvrdené ďalšími meraniami [65, 67], kde stupeň zmeny súvisí s veľkosťou aplikovaného magnetického poľa a môže nastať v časovom rozmedzí niekoľkých milisekúnd. Podobný rýchly účinok na akustický útlm bol pozorovaný po aplikácii magnetického poľa (obr. 5.35). Po okamžitej zmene akustického útlmu závisí ďalší vývoj od veľkosti aplikovaného poľa a koncentrácie. V prípade 2 hm. % MR kvapaliny pri 100 mT a vyšších hodnotách bol pozorovaný stabilný stav a konštantná hodnota akustického útlmu počas celého času pôsobenia magnetického poľa [76]. Toto stabilné usporiadanie mikročastíc je výsledkom vyššieho počtu mikročastíc, vďaka čomu vznikajú stabilné reťazce.

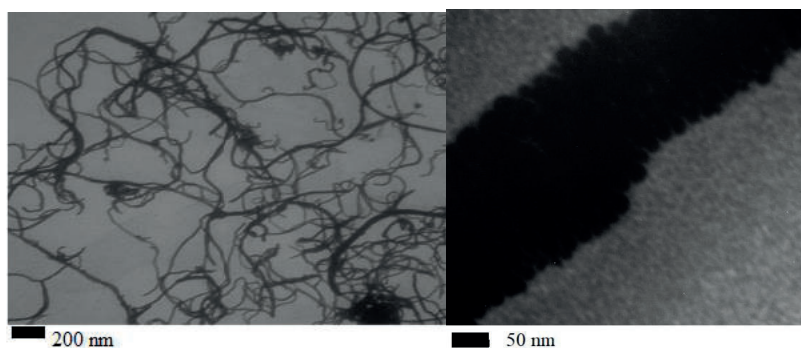


Obr. 5.37 Model MR kvapaliny bez (a) a s (b) aplikovaným magnetickým poľom

Po vypnutí magnetického poľa bolo pozorovaných pár zaujímavých efektov. Prvým z nich je, že relatívne dlho, 5 minút, neboli zaznamenané žiadne významné zmeny v akustickom útlme. Tento efekt by sa dal pripísať dlhej životnosti reťazcov a ich silným vnútorným interakciám. Druhým efektom je pozorovaný nárast akustického útlmu po vypnutí magnetického poľa. To môže byť dôsledkom pomalého chaotického otáčania sa reťazcov počas procesu sedimentácie, čo spôsobuje zvýšenie akustického útlmu. Posledným je pokles akustického útlmu na hodnotu ako v čistom silikónovom oleji. Dá sa predpokladať, že tento efekt je spôsobený sedimentáciou reťazcov a častíc. Proces sedimentácie v prípade MK nebol pozorovaný, pretože hmotnosť nanočastíc alebo vytvorených štruktúr je oveľa menšia ako hmotnosť mikročastíc používaných v MR kvapalinách. Veľmi zaujímavým javom bol okamžitý pokles akustického útlmu po meraní anizotropie, keď bolo magnetické pole vypnuté.

To znamená, že dlhodobá aplikácia magnetického poľa na statické MR kvapaliny vytvorila stabilné veľké reťazce, ktoré rýchlo sedimentujú bez magnetického poľa.

Anizotropia akustického útlmu bola meraná pri troch teplotách (15 °C, 25 °C a 35 °C) v konštantnom magnetickom poli 200 mT (obr. 5.36). Ako je zrejmé z výsledkov, existuje významný vplyv uhla medzi magnetickým poľom a vlnovým vektorom na akustický útlm, čo je spojené s procesom orientácie reťazcov v smere magnetického poľa. Evidentne existujú dve lokálne maximá pri uhloch okolo 30° a 75°, ako je možné pozorovať z výsledkov meraní anizotropie. Prvé lokálne maximum závisí od teploty, zatiaľ čo druhé nie. Je potrebné poznamenať, že anizotropné merania akustických vlastností MR kvapaliny sú podobné závislostiam, keď MK má stabilnú štruktúru alebo je predtým vystavená magnetickému poľu počas niekoľkých dní [63, 77]. V prípade MK sú veľkosti vytvorených štruktúr blízke mikročasticiam alebo reťazcom, ktoré sú v MR kvapaline. Dynamické efekty týchto štruktúr v magnetickom poli môžu iniciovať nové mechanizmy relaxačných procesov, ako sú dipól-dipólové interakcie, magnetostrikcia a niektoré ďalšie efekty. Tieto efekty môžu vysvetliť, prečo boli pozorované dve lokálne maximá. Prvé súvisí najmä so zložitejšími štruktúrami (vplyv translačných vibrácií a rotačných stupňov voľnosti reťazcov [19, 49]), ktorých veľkosť s teplotou klesá. Počet mikročastíc zapojených do reťazcov klesá so zvyšujúcou sa teplotou, takže útlm je menší. Druhé maximá by mohli byť spojené s inými relaxačnými procesmi. Akustický útlm je tiež o niečo vyšší pri kolmej orientácii ako pri paralelnej orientácii. To môže byť spôsobené vyššou možnosťou oscilácie jednotlivých mikročastíc alebo zhlukov pri kolmej orientácii akustického poľa na reťazec, než to je v smere reťazca.



Obr. 5.38 a) Viacstenné uhlíkové nanorúrky a b) ich spojenie s nanočasticami

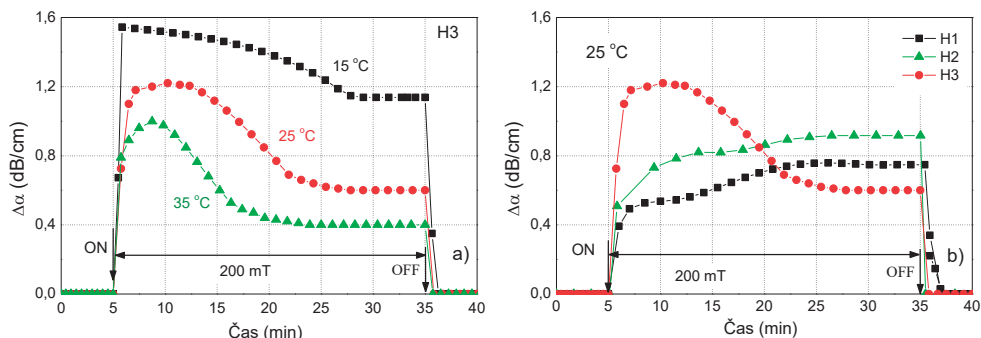
5.6 *MAGNETICKÁ KVAPALINA S FUNKCIONALIZOVANÝMI NANORÚRKAMI*

Grafén je jednoatómová planárna (2D) vrstva, ktorú vytvárajú atómy uhlíka v hybridnom stave sp^2 , usporiadané do pravidelných šesťuholníkov. Grafén zvinutý do tvaru trubice je známy ako jednostenné uhlíkové nanorúrky (CNT/SWCNT) a navinutých viac vrstiev je známych zase ako viacvrstvové (MWCNT). SWCNT má priemer od 0,4 nm do 2,0 nm a dĺžku medzi 20 nm až 1000 nm. MWCNT (obr. 5.38 a) s priemerom do 100 nm sú jednou z najpoužívanejších uhlíkových nanoštruktúr pre svoju ľahkú dostupnosť, dostupnú cenu, chemickú inertnosť a schopnosť ľahkej funkcionálizácie [78, 79]. Funkcionálizácia môže byť vykonaná dvoma základnými spôsobmi: (a) kovalentné pripojenie chemických skupín prostredníctvom reakcií na konjugovanej kostre nanorúrok a (b) nekovalentná supramolekulárna adsorpcia alebo obalenie rôznych funkčných molekúl na rúrky [80]. Na funkcionálizáciu možno použiť rôzne

nanočastice ušľachtilých kovov ako Au, Ag, Pt, Pd, ich zliatiny [81, 82, 83] alebo magnetické nanočastice, ako Fe_3O_4 (obr. 5.38 b) [84, 85]. Funkcionalizované uhlíkové nanorúrky s magnetickými NČ získavajú magnetické vlastnosti, ktoré je možné študovať až aj v slabších magnetických poliach. Na štúdium štruktúrneho usporiadania MWCNT funkcionalizovaných Fe_3O_4 v magnetickom poli sme tiež použili akustickú spektroskopiu [87, 88, 89].

Akustický signál generovaný prístrojom MATEC mal frekvenciu 11,5 MHz a dĺžka impulzu bola 0,24 μs . Vzdialenosť medzi piezoelektrickými meničmi bola 0,9 cm a teplota bola stabilizovaná s presnosťou $\pm 0,1$ °C. Chemicky naparované uhlíkové nanorúrky boli zakúpené od Cheaptubes [90] (dĺžka od 0,5 μm do 2 μm , vonkajší priemer od 20 nm do 30 nm, hrúbka steny od 1 nm do 2 nm). MWCNT boli funkcionalizované (fMWCNT) magnetickými NČ Fe_3O_4 (20 – 25 nm) v nosnej kvapaline – transformátorový oleji MOL. Kompozity fMWCNT/ Fe_3O_4 boli pripravené v dvoch krokoch: a) funkcionizácia MWCNT karboxylovými skupinami a b) následné pridanie magnetických NČ. Použili sme tri vzorky s označením: H1 (0,99 % Fe_3O_4 ; 0,008 % MWCNT), H2 (1,76 % Fe_3O_4 ; 0,015 % MWCNT) a H3 (2,49 % Fe_3O_4 ; 0,022 % MWCNT).

Merania

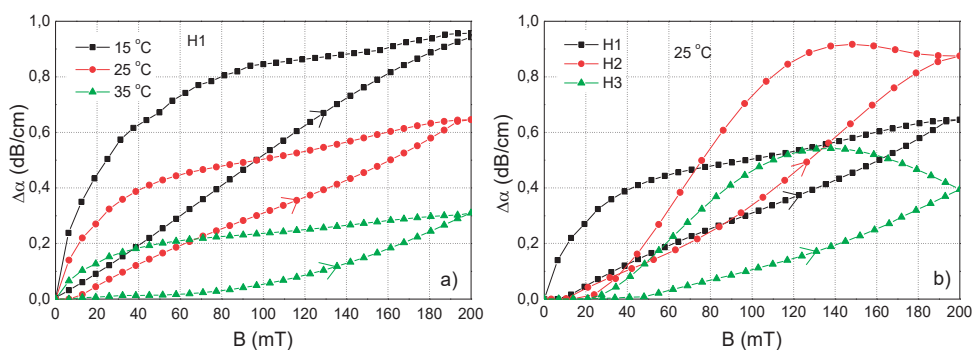


Obr. 5.39 Zmeny akustického útlmu pri skokovej zmene magnetického poľa na 200 mT a) pri rôznych teplotách vo vzorke H3 a b) v rôznych vzorkách pri teplote 25 °C

Obr. 5.39 a) znázorňuje zmeny akustického útlmu pri skokových zmenách magnetického poľa na 200 mT pri teplotách 15 °C, 25 °C a 35 °C. Hodnota magnetického poľa 200 mT bola zvolená na základe predchádzajúcich experimentov, keď akustický útlm dosiahol stabilnú hodnotu v relatívne krátkom čase [34]. Magnetické pole bolo prvých 5 minút nulové a potom sa skokovo zmenilo na zvolenú hodnotu, ktorá sa počas nasledujúcich 30 minút nemenila. Pri všetkých teplotách môžeme pozorovať veľmi rýchle (<30 s) zmeny akustického útlmu po zapnutí magnetického poľa a jeho ďalší vývoj bol závislý od teploty. Pri teplote 15 °C akustický útlm pomaly, 25 minút, klesal na stabilnú hodnotu. Jeho pokles bol výraznejší pri teplotách 25 °C a 35 °C a stabilné hodnoty boli dosiahnuté po 22 či 17 minútach. Po vypnutí magnetického poľa akustický útlm okamžite klesol na pôvodnú hodnotu. Na obr. 5.39 b) je porovnanie vplyvu skokovej zmeny magnetického poľa pri rôznych koncentráciách MWCNT a magnetických NČ pri teplote 25 °C. Pri všetkých vzorkách bola pozorovaná rýchla zmena akustického útlmu ($\Delta\alpha$) pri zapnutí/vypnutí magnetického poľa. $\Delta\alpha$ mal podobný vývoj pri vzorkách H1 a H2 a pri vzorke H3 najprv rýchlo narástol a potom klesol na konštantnú hodnotu.

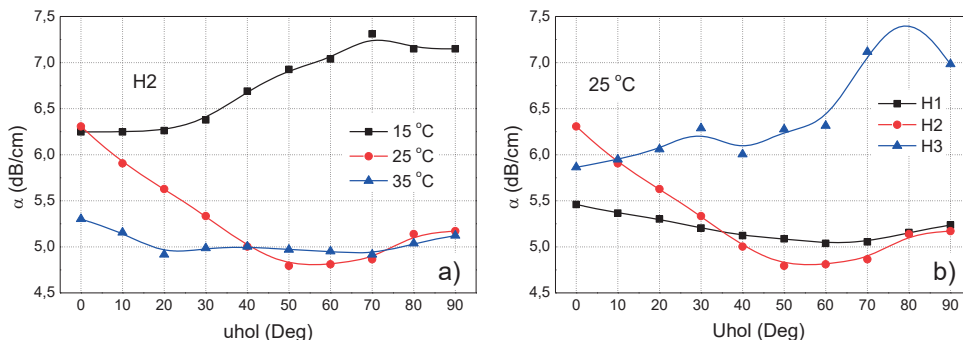
Na obr. 5.40 môžeme pozorovať zmenu akustického útlmu pri lineárnej zmene magnetického poľa (0 mT – 200 mT – 0 mT) pri rôznych teplotách vzorky H1 a v rôznych vzorkách pri teplote 25 °C. Pri všetkých teplotách vzorky H1 (obr. 5.40 a) akustický útlm narastal so zvyšujúcou sa hodnotou magnetického poľa. Maximum $\Delta\alpha$ bolo dosiahnuté pri

maximálnom magnetickom poli a pri poklese magnetického poľa sa pozoroval hysterézný efekt. Maximálna hodnota $\Delta\alpha$ zodpovedala stabilnej hodnote dosiahnutej po 20 minútach pri skokových zmenách magnetického poľa (obr. 5.39). Keď magnetické pole kleslo na nulu, akustický útlm sa vrátil na pôvodnú hodnotu. Na obr. 5.40 b) je porovnanie $\Delta\alpha$ pri lineárnej zmene magnetického poľa znova na 200 mT pri teplote 25 °C no pri rôznych vzorkách. Nezávisle od typu vzorky je možné pozorovať hysterézný efekt. Nárast akustického útlmu s poklesom magnetického poľa bol pozorovaný len v prípade vzoriek H2 (po 150 mT) a H3 (po 130 mT). Pri vzorke H3 s najvyššou koncentráciou fMWCNT boli namerané menšie hodnoty vrátane maximálnej hodnoty akustického útlmu ako pri H1, H2.



Obr. 5.40 Zmena akustického útlmu pri lineárnom náraste a poklese magnetického toku počas 60 minút a) pri rôznych teplotách vo vzorke H1 a b) v rôznych vzorkách pri teplote 25 °C. Šípky ukazujú smer nárastu magnetického poľa.

Anizotropia vzorky H2 pri rôznych teplotách je znázornená na obr. 5.41 a). Akustický útlm je na osi y a uhol medzi vlnovým vektorom akustickej vlny a vektorom magnetického poľa je na osi x . Akustický útlm mal najvyššie hodnoty pri 15 °C a narastal s uhlom. Pri teplote 25 °C a uhle 0° bol akustický útlm tiež vysoký, ale klesal s rastúcim uhlom. V prípade 35 °C bol akustický útlm takmer nezávislý od uhla. Z obr. 5.41 b) je zrejmé, že koncentrácia fMWCNT mala vplyv na priebeh anizotropie. V prípade vzorky H1 anizotropný efekt bol minimálny. Akustický útlm narastal pri vzorke H3, ako aj pri vzorke H2 pri 15 °C (obr. 5.41 a). Zaujímavý efekt lokálneho maxima akustického útlmu sa pozoroval medzi uhlami 60° – 80°.



Obr. 5.41 Anizotropia akustického útlmu a) pri rôznych teplotách vo vzorke H2 a b) v rôznych vzorkách pri teplote 25 °C

Analýza meraní

Proces štruktúrálnych zmien fMWCNT vplyvom Fe_3O_4 sa dá efektívne študovať akustickou vlnou, pretože ich interakcia s akustickými vlnami vedie k nárastu akustického útlmu. Tento typ merania, ako už bolo ukázané v predošlých odsekoch, sa používa bežne pri magnetických kvapalinách na báze transformátorových olejov [20, 32, 89]. Pozorované zmeny súvisia s vnútornými zmenami v usporiadaní fMWCNT. Toto usporiadanie alebo štruktúrálné zmeny predstavujú rotáciu fMWCNT a ich prepojenie do nových štruktúr: dimér, trimér, tenkých reťazcov alebo väčších štruktúr.

Pri aplikácii skokovej zmeny magnetického poľa (obr. 5.39) sa pozorovali rýchle zmeny akustického útlmu. Tento experiment potvrdil, že fMWCNT môžu vďaka magnetickým NČ veľmi rýchlo reagovať s magnetickým poľom. Rýchle zmeny akustického útlmu pri všetkých koncentráciách znamenajú, že NČ naviazané na MWCNT môžu nimi voľne pohybovať a nové štruktúry držali pohromade vplyvom magnetických síl medzi magnetickými nanočasticami. Veľkosť zmien závisela od teploty, hodnoty magnetického poľa a koncentrácie. Pri teplote 15 °C mohli vznikať väčšie štruktúry, pretože zmena akustického útlmu bola najväčšia. Brownov pohyb spôsoboval zmenšenie ich veľkosti s časom, čo sa prejavilo ako pomalý pokles akustického útlmu na stabilnú hodnotu. V prípade najvyššej koncentrácie (H3) bolo na MWCNT naviazaných najviac magnetických NČ, čo spôsobovalo výraznejšiu zmenu akustického útlmu pri aplikácii magnetického poľa. Krátke reťazce fMWCNT môžu byť tiež spojené laterálne a vďaka tomu vo vzorke H3 môžu byť vytvorené rôzne elipsoidné tvary [21, 89]. Z mikroskopického pohľadu tento typ spojenia vyzerá ako pokles koncentrácie, ktorý zodpovedá zníženiu akustického útlmu. Pri nižších koncentráciách trvalo štruktúrne usporiadanie dlhšie, takže rozpad spôsobený Brownovým pohybom nebol taký výrazný.

Rotácia fMWCNT a vytváranie nových štruktúr pri lineárnom náraste magnetického poľa boli postupné, čo malo za následok postupné zvyšovanie akustického útlmu. Maximálna hodnota pri H1 bola dosiahnutá pri 200 mT a s teplotou klesala (obr. 5.40 a). Pri poklese magnetického poľa pomaly klesal aj akustický útlm, keďže aj nižšie magnetického pole bolo dostatočné na udržanie vzniknutých štruktúr. Hysterézy efekt bol pozorovaný pri všetkých koncentráciách. Pri magnetickom poli pod 40 mT, čo bola prahová hodnota pre stabilitu štruktúr a ich rotáciu v smere poľa, zmena akustického útlmu rýchlo klesala na nulu. Keďže akustický útlm sa vrátil na pôvodnú hodnotu, môžeme povedať, že všetky vytvorené štruktúry sa rozpadli. Pri vyššej koncentrácii fMWCNT (H2 a H3) bol nárast akustického útlmu s magnetickým poľom podobný ako pri vzorke H1, ale s inou maximálnou hodnotou. Zaujímavý efekt sa však pozoroval pri klesajúcom magnetickom poli (obr. 5.40 b). Pokračujúci nárast akustického útlmu bol pozorovaný s klesajúcim magnetickým poľom na hodnotu 150 mT a 130 mT pri H2 a H3. To znamená, že do týchto hodnôt poľa sa stále formovali ďalšie štruktúry. Pozorované lokálne maximum akustického útlmu pri vzorke H3, ako aj pri H1, H2, môže byť dôsledkom laterálneho prepojenia nanorúrok. Podobný spojovací efekt reťazcov alebo zhlukov z magnetických NČ pri ich vyššej koncentrácii bol pozorovaný na obr. 5.24 a obr. 5.25.

Útlm akustickej vlny závisel aj od orientácie vytvorenej štruktúry vzhľadom na smer šírenia akustickej vlny, vlnový vektor $\vec{k}$. Závislosť akustického útlmu od uhla medzi $\vec{k}$ a $\vec{B}$ (anizotropia) poskytuje dodatočné informácie o vytvorených štruktúrach. Energia akustickej vlny mala vplyv na rotačné a translačné stupne voľnosti daných štruktúr, ktoré sa dajú reprezentovať dvoma zložkami: rotačná a translačná časť akustického útlmu. Vzhľadom na Taketomiho teóriu [26] a teóriu Shliomisa a kol. [27] môžeme povedať, že translačná časť akustického útlmu klesá s uhlom a rotačná časť môže s uhlom narastať. Nárast zmeny akustického útlmu s uhlom pri nízkych teplotách (obr. 5.41) znamená dominantný vplyv rotačnej zložky akustického útlmu. Na základe tohto argumentu a vďaka spoločnému prejavu magnetoelastických a magnetostrikčných mechanizmov [60, 91] môžeme povedať,

že fMWCNT mohli vytvoriť väčšie zhluky alebo štruktúry. Podobný nárast akustického útlmu na zhlukoch nanočastíc (pozostávajúcich z viac ako 20 nanočastíc s celkovým priemerom od 80 nm) bol pozorovaný v rôznych MK (obr. 5.24). Pri vyšších teplotách bol akustický útlm menší a nemenil sa výrazne s uhlom, čo v prípade MK zodpovedalo reťazovým štruktúram. Z toho vyplýva, že aj v prípade fMWCNT pri vyšších teplotách môžeme predpokladať existenciu menších štruktúr alebo reťazcov, ktorých rotačný pohyb je menej výrazný v porovnaní s translačným. Dôležitým parametrom ovplyvňujúcim správanie anizotropie akustického útlmu je aj koncentrácia. Akustický útlm pri najvyššej koncentrácii fMWCNT (obr. 5.41 b), H3) narastal s uhlom, takže štruktúry boli väčšie. Na druhej strane pri H1, H2 akustický útlm klesal s uhlom, takže vznikli len menšie štruktúry.

Na skúmanie vplyvu magnetického poľa na štruktúrne usporiadanie viacstenných uhlíkových nanorúrok funkcionalizovaných magnetickými nanočasticami Fe_3O_4 sa teda tiež dá použiť akustická spektroskopia. Tieto experimenty potvrdili, že fMWCNT môže reagovať na magnetické pole podobne ako magnetické nanočastice v magnetických kvapalinách. Boli merané rýchle zmeny akustického útlmu pri aplikácii skokovej zmeny magnetického poľa. Tieto zmeny sú výsledkom tvorby štruktúr fMWCNT, ktoré boli držané pohromade magnetickými silami medzi magnetickými nanočasticami. Ich veľkosť závisela od hodnoty a času pôsobenia magnetického poľa, teploty a koncentrácie. Akustický útlm bol postupný pri lineárnej zmene magnetického poľa a bol pozorovaný hysterézný efekt. Anizotropia akustického útlmu a jeho nárast s uhlom pri nižšej teplote a vyššej koncentrácii potvrdili vznik väčších štruktúr a ich možný rotačný pohyb.

Tieto experimenty potvrdili, že fMWCNT môžu reagovať na magnetické pole podobne ako magnetické NČ v MK. Rýchle zmeny akustického útlmu boli merané pri aplikácii skokovej zmeny magnetického poľa na vzorkách. Tieto zmeny boli výsledkom vytvorenia štruktúr z fMWCNT, ktoré boli držané pohromade magnetickými silami medzi magnetickými NČ. Ich veľkosť závisela od hodnoty a času pôsobenia magnetického poľa, teploty a koncentrácie. Zmena akustického útlmu pri lineárnej zmene magnetického poľa bola postupná a bol pozorovaný hysterézný efekt. Výraznejšia anizotropia akustického útlmu pri nižšej teplote a vyššej koncentrácii odpovedá väčším štruktúram.

5.7 DIELEKTRICKÁ SPEKTROSKOPIA MAGNETICKÝCH KVAPALÍN

5.7.1 Frekvenčná analýza permitivity

V striedavom elektrickom poli je opis javov a dejov prebiehajúcich v dielektriku zložitejší ako v prípade jednosmerného elektrického poľa. V prípade jednosmerného poľa väčšinou uvažujeme o ustálenom stave a prechodové štádiá (zapnutie a vypnutie napätia) sa riešia osobitne. V striedavom poli nie je ustálený stav a pole mení i svoj smer. Do úvahy musíme zobrať aj kinematické vlastnosti, dynamické účinky častíc a tiež ich zotrvačnosť, pričom nesmieme zabudnúť na pôsobenie elektrickej sily, ktorá sa striedavo mení. Majme monofrekvenčné elektrické pole, ktorého intenzita $E(t)$ sa sínusovo mení v závislosti od času podľa vzťahu:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t), \quad (5.24)$$

kde E_0 je amplitúda intenzity elektrického poľa a ω uhlová frekvencia. Po pripojení tohto poľa na dielektrikum dochádza k časovo premennej polarizácii, pričom existujúce a vzniknuté elektrické voľné náboje sú vplyvom elektrickej sily nútené pohybovať sa v smere poľa. Elektrické dipóly sa natáčajú v smere vonkajšieho poľa tak, aby zaujali stav s minimálnou energiou. Pri zmene smeru elektrického poľa voľné náboje zmenia smer pohybu takmer

okamžite, zatiaľ čo viazané náboje a elektrické dipóly sa presúvajú či preorientujú pomalšie, čo spôsobuje určité oneskorenie. Výsledkom je, že tieto procesy s určitým oneskorením sledujú elektrické pole, čo sa prejaví fázovým oneskorením elektrickej indukcie $D(t)$ za intenzitou elektrického poľa $E(t)$ o určitý uhol δ :

$$D(t) = D_0 \sin(\omega t - \delta), \quad (5.25)$$

kde D_0 je amplitúda indukcie elektrického poľa.

Vzťah medzi elektrickou indukciou a intenzitou v striedavom elektrickom poli má tvar:

$$D = \varepsilon^*(j\omega) E, \quad (5.26)$$

kde ε^* je komplexná relatívna permitivita [42], ktorá je funkciou frekvencie elektrického poľa.

V prípade striedavého napätia sa na opis elastickej polarizácie dá použiť rovnica vynúteného kmitavého pohybu s koeficientom tlmenia β :

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \beta \frac{dx(t)}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{q}{m} E_0 e^{j\omega t}, \quad (5.27)$$

kde $\omega_0^2 = k/m$ je charakteristická oscilačná frekvencia elektrónov, k je konštanta pružnosti, m je hmotnosť elektrónu a q je jeho náboj. V takmer všetkých médiách charakteristická frekvencia rádu 10^{12} Hz leží v ďalekej ultrafialovej oblasti elektromagnetického spektra. Riešením rovnice (5.27) je:

$$x(t) = \frac{(q/m)E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\beta\omega}, \quad (5.28)$$

Použitím tohto výsledku polarizáciu môžeme zapísať ako:

$$P(t) = \frac{(N q/m)E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\beta\omega}, \quad (5.29)$$

kde N je počet elektrónov. Kombináciou predošlého vzťahu so vzťahom (5.26) pre elektrickú indukciu D dostávame pre nasledujúce vyjadrenie komplexnej permitivity:

$$\varepsilon^*(j\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\beta\omega}, \quad (5.30)$$

kde

$$\omega_p^2 = \frac{N q^2}{\varepsilon_0 m}, \quad (5.31)$$

je plazmová frekvencia elektrónov. Keďže útlm je malý a ω_0 má vysokú hodnotu, člen $\omega_0^2 - \omega^2 + j\beta\omega$ je vždy kladný.

Pri frekvenciách $\omega \ll \omega_0$ nadobúda permitivita konštantnú veľkosť hodnoty

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N q^2}{\omega_0^2 \varepsilon_0 m}. \quad (5.32)$$

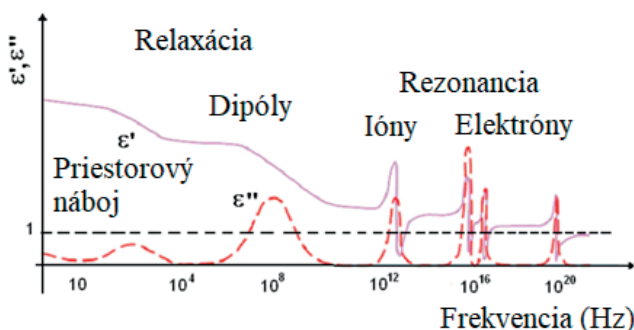
Elastická polarizácia nespôsobuje pri technicky významných frekvenciách prakticky žiadne straty, lebo stratové číslo dosahuje maximum pri charakteristickej frekvencii a smerom k nižším a vyšším frekvenciám rýchlo klesá k nule.

V prípade presnejšieho opisu polarizačných procesov v dielektriku treba opísaný obraz spresniť a rozšíriť. V prvom prípade ide o zarátanie vplyvu okolitých nábojov

na makroskopické pole v rovnici (5.29), čo znamená nahradiť ho lokálnym elektrickým poľom. Ak predpokladáme Lorentzovo pole, potom charakteristická oscilačná frekvencia sa zmení na efektívnu rezonančnú frekvenciu, ktorej hodnota je:

$$\omega_e = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{N q^2}{3 \varepsilon_0 m}} = \sqrt{\omega_0^2 - \omega_p^2}. \quad (5.33)$$

Ostatné rovnice ostávajú v platnosti, len namiesto ω_0 treba použiť ω_p .



Obr. 5.42 Znáozornenie priebehu reálnej a imaginárnej zložky komplexnej permitivity v závislosti od frekvencie [53]

Komplexná permitivita

V striedavom elektrickom poli sa dá frekvenčne závislá komplexná relatívna permitivita ε^* zapísať pomocou vzťahu:

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega), \quad (5.34)$$

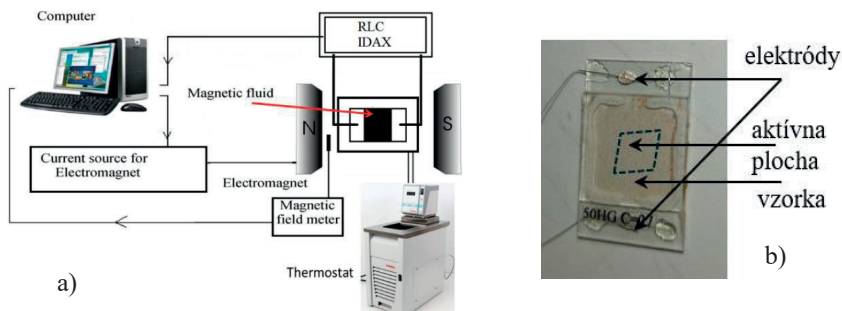
kde $\varepsilon'(\omega)$ je frekvenčne závislá reálna časť a $\varepsilon''(\omega)$ je zasa frekvenčne závislá imaginárna časť komplexnej permitivity. Reálna časť komplexnej permitivity, ktorá je mierou kapacitného charakteru dielektrika, zodpovedá relatívnej permitivite. Imaginárna časť je mierou strát (vodivostných, polarizačných, medzifázových, elektrónových, ...), ktoré vznikli v dielektriku namáhanom striedavým elektrickým poľom (tzv. stratové číslo). Pomer imaginárnej a reálnej časti komplexnej permitivity zodpovedá stratovému činiteľu:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (5.35)$$

kde uhol δ je mierou dielektrických strát a nazýva sa stratovým uhlom.

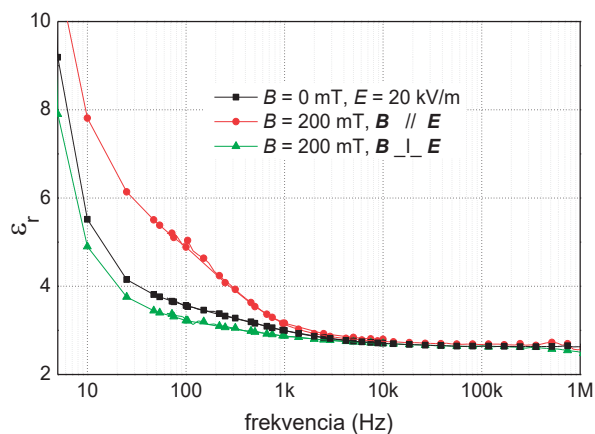
5.7.2 Vplyv magnetického poľa na dielektrické vlastnosti magnetických kvapalín

Dielektrická frekvenčná spektroskopia patrí k modernej experimentálnej nedeštruktívnej metóde používanej v diagnostike a výborne sa dopĺňa s akustickou spektroskopiou. Jej princípom je meranie odozvy polarizácie na zmeny elektrického poľa. Polarizačné relaxačné javy je možné študovať buď v striedavom elektrickom poli, a to meraním frekvenčných závislostí zložiek reálnej a imaginárnej (ε' , ε'') komplexnej permitivity, alebo v jednosmernom elektrickom poli.



Obr. 5.43 a) Aparatúra na meranie dielektrických parametrov MK v magnetickom poli; b) použité sklenené sklička so vzorkou

Štúdium dielektrických parametrov MK sa uskutočnilo v striedavom elektrickom poli, pričom sa použila aparatúra znázornená na obr. 5.43 a). V podstate ide o rovnaké usporiadanie ako v prípade merania akustického útlmu, no v tomto prípade MK bola umiestnená do sklenených skličiek (obr. 5.43 b). Štandardným substrátom, ktorý sa používa pri zostavovaní skličiek, je plavené sklo s hrúbkou 0,7 mm, s transparentnou vodivou vrstvou ITO so špecifickým odporom $R \sim 100 \text{ Ohm/m}^2$. Z viacerých možných usporiadaní sa vybral typ MWAT-1a, pričom sklička ($15 \times 25 \text{ mm}^2$) s aktívnou plochou elektródy 60 mm^2 boli vo vzdialenosti $100 \mu\text{m}$ s kapacitou $C_0 = 2,6 \text{ pF}$. Sklička (LC bunka) s MK boli umiestnené na tepelne stabilizovaný blok pomocou termostatu JULABO F25. Na štúdium vplyvu vonkajšieho magnetického poľa na elektrokinetiku v MK bol celý systém umiestnený do vnútra elektromagnetu.



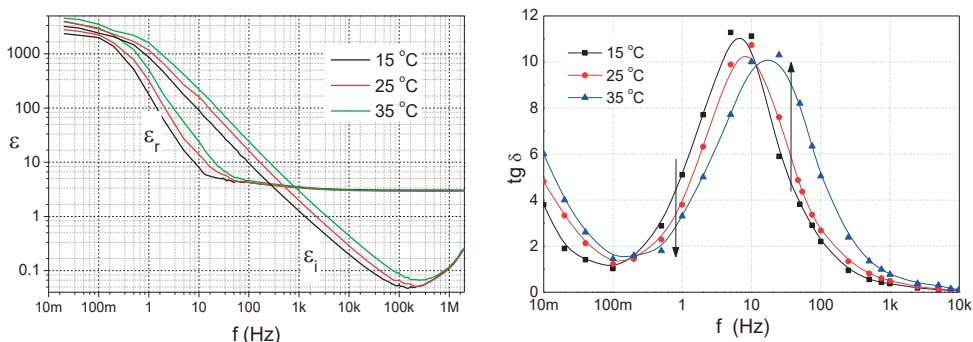
Obr. 5.44: Závislosť reálnej permitivity od frekvencie pri rôznych orientáciách magnetického poľa k elektrickému poľu

Na meranie frekvenčnej závislosti dielektrických parametrov boli použité dve zariadenia s rôznymi frekvenčnými rozsahmi. Paralelná kapacita a odpor boli merané vo frekvenčnom rozsahu 100 Hz – 2 MHz pomocou LCR-metra. Meranie parametrov bolo riešené štvorbodovou metódou pomocou Kelvinových káblov. Výhodou zariadenia je možnosť kalibrácie, čím sa odfiltruje vplyv káblov a prepojení na merané parametre. Meranie bolo automatizované pomocou vytvoreného obslužného programu, ktorý výrazne zjednodušil a zrýchlil priebeh

meraní. Druhým zariadením bol Meger IDAX 350, ktorý je revolučným zariadením na diagnostiku izolácie založeným na dielektrickej spektroskopii. Toto zariadenie poskytuje presné a spoľahlivé informácie o stave izolácie v rôznych zariadeniach, ako sú transformátory, generátory, káble a iné. Pomocou zariadenia Meger IDAX 350 sa merala komplexná kapacita a $\tan \delta$ skúmanej vzorky na frekvenciách v rozsahu od 1 mHz po 10 kHz.

Štúdium magnetodielektrického efektu sa uskutočnilo na magnetickej kvapaline EMG-909 [40] s nanočasticami Fe_3O_4 priemeru 10 nm dispergovanými v ľahkom uhľovodíkovom oleji, pričom objemová koncentrácia magnetických častíc bola 3,8 %. Parametre MK: viskozita 3 mPa.s, hustota 1,02 g/cm³, počiatočná magnetická susceptibilita 1,38 a magnetická saturácia 22 mT.

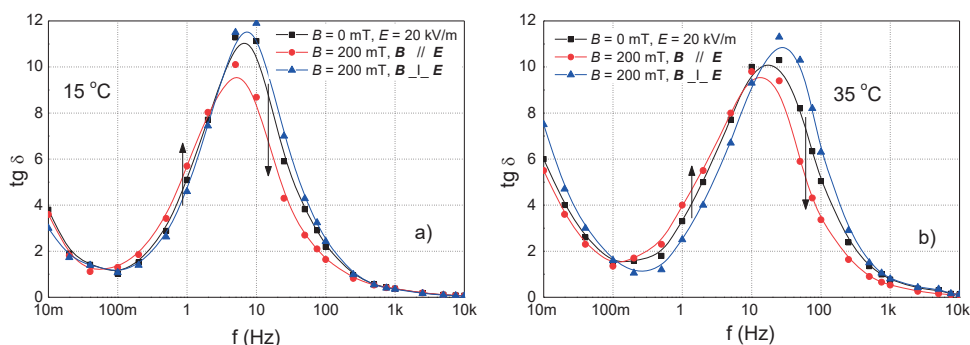
Reálna relatívna permitivita magnetickej kvapaliny meraná v neprítomnosti a v prítomnosti magnetického poľa je znázornená na obr. 5.44. Reálna permitivita narastá s poklesom frekvencie elektrického poľa. Permitivita nameraná pomocou IDAX je vyššia ako 20 pri frekvenciách pod 1 Hz, preto tieto hodnoty nie sú na obr. 5.44 znázornené. V meranom frekvenčnom rozsahu závisla permitivita od orientácie magnetického a elektrického poľa. Permitivita magnetickej kvapaliny narastá pri paralelnej a klesá pri kolmej orientácii iba pri frekvenciách nižších ako 4 kHz. Zmeny permitivity s aplikovaným magnetickým poľom sú výsledkom preskupovania nanočastíc do nových štruktúr – reťazcov zoradených v smere magnetického poľa. Je možné vidieť anizotropiu pre permitivitu magnetickej kvapaliny vystavenej vonkajšiemu magnetickému poľu.



Obr. 5.45: a) Závislosť komplexnej permitivity a b) $\tan \delta$ MK od frekvencie elektrického poľa pri rôznych teplotách. Plné čiary predstavujú fit nameraných dát [41].

Závislosť komplexnej permitivity MK od frekvencie elektrického poľa pri rôznych teplotách je znázornená na obr. 5.45. Reálna permitivita pri frekvenciách pod 100 mHz dosahuje hodnoty nad 1000, potom s narastajúcou frekvenciou výrazne klesá po 100 Hz a pri vyšších frekvenciách je takmer konštantná $\sim 3,3$. Imaginárna permitivita klesá lineárne s frekvenciou v logaritmickom meradle. Pri frekvenciách nad 100 kHz pozorujeme jej nárast. S rastúcou teplotou sa jej priebeh posúva do vyšších frekvencií.

Priebeh $\tan \delta$ v závislosti od frekvencie elektrického poľa má niekoľko dôležitých charakteristík. Výrazné je lokálne maximum, ktoré vzniká pri vlastnej frekvencii f_c (ω_c), ktorá je spojená s relaxačným procesom polarizácie. Na vysvetlenie nízkofrekvenčného maxima možno použiť Schwarzov model [42 – 44] elektrickej dvojvrstvovej polarizácie. Pri $f/f_c \gg 1$ má $\tan \delta$ tendenciu klesáť k nule a pri frekvenciách pod 100 mHz pozorujeme jeho nárast vplyvom polarizácie elektród. Keďže komplexná permitivita (obr. 5.45) je funkciou teploty, $\tan \delta$ a hodnota vlastnej frekvencie f_c sa posúvajú k vyšším frekvenciám so zvyšujúcou sa teplotou.



Obr. 5.46 Závislosť $\text{tg } \delta$ od frekvencie elektrického poľa v magnetickom poli a jeho orientácie na elektrické pole pri teplotách a) 15°C a b) 25°C

Magnetodielektrický efekt MK pri $\text{tg } \delta$ v závislosti od frekvencie pri dvoch teplotách je znázornený na obr. 5.46. Hodnota $\text{tg } \delta$ klesá pri paralelnej orientácii a mierne sa zvyšuje pri kolmej orientácii magnetického a elektrického poľa vzhľadom na hodnoty bez prítomnosti magnetického poľa. Tieto zmeny sú viditeľné pri frekvenciách nižších ako 1 kHz. Poloha lokálneho maxima $\text{tg } \delta$ je tiež závislá od orientácie elektrického poľa vzhľadom na magnetické pole a teplotu. Hodnoty vlastných frekvencií f_c so zodpovedajúcou relaxačnou dobou τ pri rôznych teplotách a orientáciách magnetického a elektrického poľa sú uvedené v tabuľke 5-6. Ďalšie dôležité informácie sa získali z fitu komplexnej permitivity MK pomocou modelu Cole-Cole (5.36). Jedným z nich je, že jednosmerná vodivosť MK sa v magnetickom poli mierne zvyšuje. Tento efekt je výsledkom vplyvu nových štruktúr vytvárajúcich sa v magnetickom poli, ktoré majú vyšší náboj a to je spojené s nárastom vodivosti.

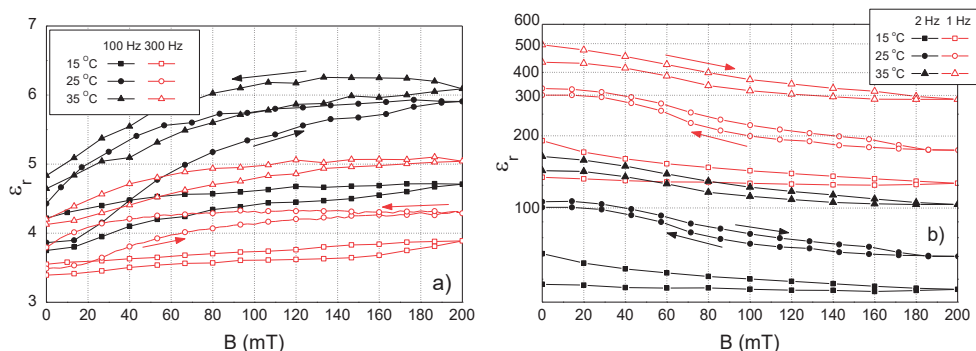
Reálne dielektriká majú však viacero variácií dipólových molekúl v rôznom usporiadaní, čo spôsobuje, že ich relaxačné časy sú rozdielne. Keďže ide o jeden typ molekúl, ich relaxačné časy sa dajú opísať podľa vhodnej distribučnej funkcie, kde najpravdepodobnejší relaxačný čas bude τ_0 . Diagram Cole-Cole rozdelenia je tiež kruhový, avšak jeho stred leží na symetrále pod reálnou osou, s ktorou spojnica stredu a ε_∞ zvierá uhol $\alpha \pi/2$. Výsledný vzťah pre komplexnú permitivitu [45] má tvar:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}} - j \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (5.36)$$

Parameter α vyjadruje mieru sploštenia frekvenčných závislostí stratového čísla a nadobúda hodnoty v intervale $(0,1)$. V prípade, že $\alpha = 0$, ide o vzťah totožný s Debeyovým vzťahom.

Tabuľka 5-6 Parametre MK pri rôznych orientáciách magnetického a elektrického poľa určených pomocou Cole-Cole modelu pre elektrické pole $E = 20$ kV/m [33]

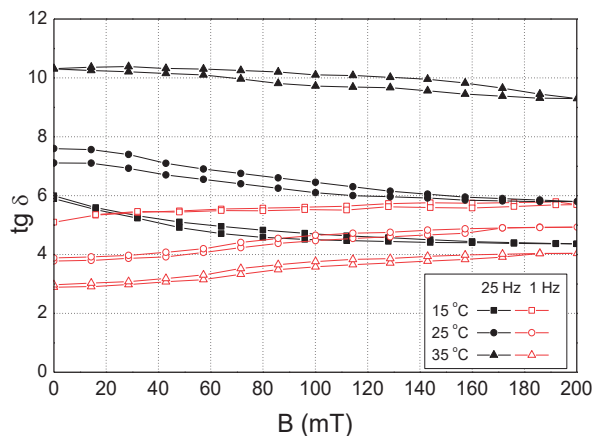
Teplota	0 mT		// 200 mT		$\perp$ 200 mT	
	f_c	τ (s)	f_c (Hz)	τ (s)	f_c (Hz)	τ (s)
15°C	6	2,65	5	2,99	8	1,9
25°C	8	1,29	6	1,77	10	1,20
35°C	17	0,79	15	1,71	29	0,67



Obr. 5.47 Teplotná závislosť reálnej permitivity pri lineárnej zmene vonkajšieho magnetického poľa do 200 mT s časovým krokom 3,3 mT/min meraná pri rôznych frekvenciách: a) 100 a 300 Hz a b) 1 a 2 Hz

Keďže bol pozorovaný magnetodielektrický efekt (obr. 5.46), uskutočnil sa nový typ merania, kde sa počas lineárnej zmeny magnetického poľa každých 5 minút merali dielektrické parametre MK. Pri tomto meraní sa magnetické pole lineárne zvyšovalo z 0 mT na 200 mT počas jednej hodiny a opäť klesalo rovnakou rýchlosťou (obr. 5.47). Zmeny v dielektrických parametroch s magnetickým poľom boli pozorované hlavne pri nižších frekvenciách (obr. 5.45 a obr. 5.46). Z tohto dôvodu sa na lepšie znázornenie tohto efektu zvolili len 4 nižšie frekvencie. Pri meraní bolo paralelné usporiadanie elektrického a magnetického poľa. Hysterézy efekt je možné vidieť pri všetkých týchto meraniach. Pri frekvenciách 100 a 300 Hz reálna permitivita mierne narastá so zvyšujúcim sa magnetickým poľom (obr. 5.47 a). Tento účinok je spôsobený procesom aglomerácie častíc a tvorbou reťazcov. S poklesom magnetického poľa pokračuje proces štrukturálnych zmien, no reálna permitivita sa takmer nemení, až kým magnetické pole nedosiahne určitú hodnotu. Potom reálna permitivita klesá s poklesom magnetického poľa, ale nevráti sa na svoju pôvodnú hodnotu pri nulovom poli. Pri frekvenciách 1 a 2 Hz (obr. 5.47 b) je možné pozorovať opačný účinok zmeny reálnej permitivity. S nárastom magnetického poľa sa znižuje a potom sa vracia na nižšiu hodnotu. Táto výrazná zmena je dôsledkom meraní na frekvenciách pod vlastnou frekvenciou. Hodnoty reálnej permitivity sa zvyšujú s teplotou, ale charakter jej priebehu sa nemení.

Teplotná závislosť $\text{tg } \delta$ pri dvoch frekvenciách (vzhľadom na vlastnú frekvenciu okolo 10 Hz bola vybraná nižšia frekvencia 1 Hz a vyššia 25 Hz) so zmenou magnetického poľa je znázornená na obr. 5.48. Hysterézy efekt je viditeľnejší len pri frekvencii 25 Hz. Pri tejto frekvencii $\text{tg } \delta$ klesá s rastom magnetického poľa. Tento efekt je spôsobený posunom polohy lokálneho maxima $\text{tg } \delta$ s nárastom magnetického poľa a pri 25 Hz je znázornený na obr. 5.48 pomocou šípky, ktorá má smer zmeny magnetického poľa z 0 mT na 200 mT. Pri poklese magnetického poľa sú merané zmeny v opačnom smere. Pri frekvencii 1 Hz narastá $\text{tg } \delta$ s rastom magnetického poľa len pomaly. S nárastom teploty hodnoty $\text{tg } \delta$ pri frekvencii 25 Hz narastajú a pri frekvencii 1 Hz klesajú, čo je spôsobené posunom lokálneho maxima k vyšším frekvenciám (obr. 5.45 b), zmeny sú zobrazené pomocou šípok [46].



Obr. 5.48 Teplotná závislosť $\text{tg } \delta$ pri lineárnej zmene v magnetickom poli 200 mT s časovým krokom 3.3 mT/min [33]

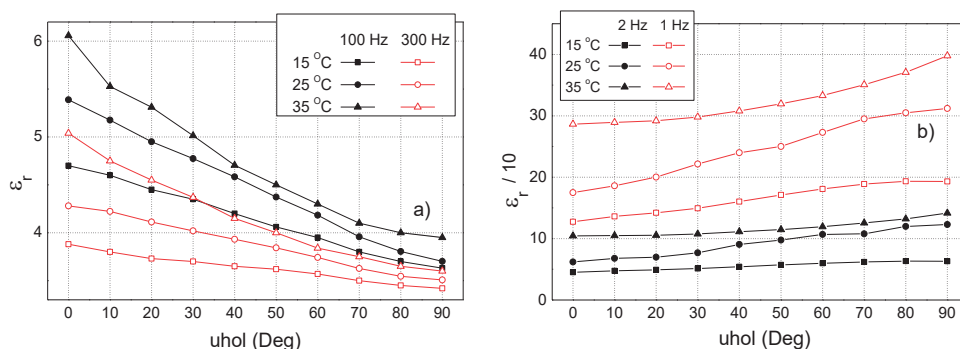
Na základe výsledkov pre magnetodielektrický efekt uvedený na obr. 5.46 sa uskutočnilo aj meranie anizotropie. Princíp je rovnaký ako pri akustických meraniach, len v tomto prípade sa natáča LC bunka. V prípade paralelnej orientácie polí je uhol $\varphi = 0^\circ$ a uhol kolmej orientácie $\varphi = 90^\circ$. Z obr. 5.49 je zrejmé, že reálna permitivita pri frekvenciách 100 Hz a 300 Hz monotónne klesá s narastajúcim uhlom. Pri nižších frekvenciách 2 Hz a 1 Hz pozorujeme zase opačný účinok, pri ktorom reálna permitivita rastie s uhlom natočenia. S teplotou je možné pozorovať nárast jej hodnôt, hoci charakter priebehu sa nemení. Pri $\text{tg } \delta$ môžeme pozorovať podobný účinok nárastu alebo poklesu so zmenou uhla.

Diskusia meraní

V tejto časti vysvetlíme magnetodielektrické vlastnosti MK namerané pomocou dielektrickej spektroskopie. Magnetické pole mení štruktúru MK preskupením magnetických NČ do reťazcov alebo iných štruktúr, čo má významný vplyv na jej akustické parametre, a teda aj na dielektrické vlastnosti [46, 47]. Namerané zmeny sú spôsobené voľným povrchovým nábojom – EDL alebo iónmi na nanočasticiach. Pri priblížení nanočastíc sa EDL preskupuje, v dôsledku čoho sa protiióny presúvajú na povrchu tejto aglomerácie a zoskupenie vyzerá ako častica s väčším polomerom [48]. Táto skutočnosť vedie k väčšej hodnote relaxačného času, takže vlastná frekvencia f_c klesá na menšiu hodnotu (tabuľke 5-6). Pri zvýšení koncentrácie magnetitových NČ sa tiež zvyšuje počet elektrických dvojvrstiev. V dôsledku polarizácie systému NČ a protiiónov je generované vnútorné depolarizačné pole v opačnom smere ako vonkajšie elektrické pole. Celkové elektrické pole sa potom rovná vonkajšiemu elektrickému poľu zmenšenému depolarizačným poľom. V koncentrovanejších nanokvapalinách sa vytvorí viac elektrických dipólov v dôsledku polarizácie elektrických dvojvrstiev. Z tohto dôvodu vyššia koncentrácia častíc ďalej znižuje celkovú intenzitu elektrického poľa. V dôsledku toho sa relaxačné maximum so zvyšujúcou sa koncentráciou posúva smerom k vyšším frekvenciám.

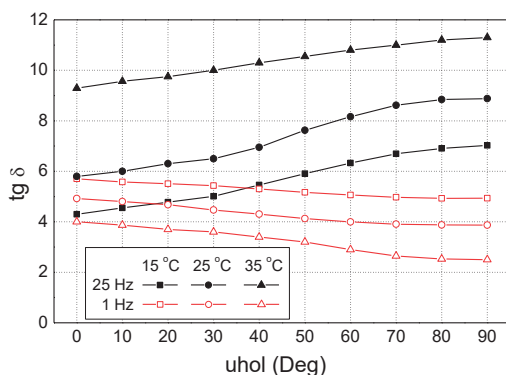
Pri paralelnej orientácii týchto polí bol pozorovaný aj pokles $\text{tg } \delta$ v celom frekvenčnom rozsahu (obr. 5.46). Toto zníženie je dôsledkom zvýšenej vodivosti MK prítomnosťou reťazcov. Reťaze sú v tomto prípade orientované v smere elektrického poľa, takže pohyby elektrických nábojov pozdĺž ich povrchu sú rýchlejšie ako cez kvapalinu. Pre kolmú orientáciu elektrického poľa na magnetické pole má Lorentzova sila maximálny účinok. Táto sila spôsobuje pohyb nanočastíc v špirále, ktorá predlžuje dráhy nanočastíc, čo je spojené so zvýšením strát energie v systéme. To súvisí aj so zvýšením rozptylového faktora a posunom

vlastnej frekvencie na vyššiu hodnotu. Vplyv aglomerácií nanočastíc na hodnotu vlastnej frekvencie je v tomto prípade minimálny, pretože reťazce sú tenké a sú orientované kolmo na elektrické pole.



Obr. 5.49 Teplotná závislosť anizotropie reálnej permitivity meranej pri $B = 200$ mT pre frekvencie: a) 100 a 300 Hz a b) 1 a 2 Hz [33]

Pre ďalšiu analýzu meraní je veľmi dôležitá hodnota vlastnej frekvencie alebo relaxačného času. Ako vidieť z tabuľky 5-6, táto hodnota závisí od teploty (obr. 5.45 b) a orientácie magnetického a elektrického poľa (obr. 5.46). Analýza a výsledky dielektrických parametrov pri danej frekvencii závisia od toho, či meracia frekvencia je nižšia alebo vyššia ako vlastná frekvencia. Vplyv magnetického poľa na dielektrické parametre pri frekvenciách nižších, ako je vlastná frekvencia, je opačný ako pri vyšších frekvenciách. Pri vyšších frekvenciách elektrické dipólové momenty nanočastíc a ich štruktúr nie sú schopné sledovať zmenu intenzity elektrického poľa, a teda polarizácia má menší vplyv na zmeny dielektrických parametrov. V tomto prípade možno konštatovať, že pozorované zmeny sú ovplyvnené predovšetkým magnetickým poľom. Pri nižších frekvenciách sa musí brať do úvahy účinok polarizácie, pretože jej vplyv je väčší a má opačný účinok ako magnetické pole.



Obr. 5.50 Teplotná závislosť anizotropie stratového činiteľa meraného pri konštantnom poli $B = 200$ mT pri frekvenciách 25 Hz a 1 Hz

Nový typ merania, štúdium dielektrických parametrov pri lineárnej zmene magnetického poľa, prináša nové dôležité informácie o správaní MK v časovo premennom magnetickom poli.

Jedným z nich je pozorovanie hysterézneho efektu pri reálnej permitivite a $\tan \delta$ (obr. 5.47, obr. 5.48). Hysterézny efekt sa pozoruje aj pri meraní zmien akustického útlmu [15, 21, 31]. Zmena reálnej permitivity s magnetickým poľom je spôsobená postupným procesom aglomerácie častíc a tvorbou reťazcov. Pri poklese magnetického poľa proces štrukturálnych zmien pokračuje, kým vznik štruktúr prevláda na ich rozpadom. Po poklese poľa na nulovú hodnotu sa reálna permitivita nevracia na svoju pôvodnú hodnotu. Tento efekt je spôsobený dlhšou životnosťou reťazcov, ako je čas poklesu magnetického poľa. V prípade merania $\tan \delta$ pri lineárnej zmene magnetického poľa (obr. 5.50) pozorujeme opačný efekt jeho zmeny ako pri reálnej permitivite.

Keďže magnetodielektrický efekt bol pozorovaný (obr. 5.46), merala sa aj anizotropia dielektrických parametrov (obr. 5.49 a obr. 5.50). Pri meraní pozorujeme ich monotónnu zmenu s narastajúcim uhlom. Pri anizotropických meraniach závisí typ monotónnych zmien (nárast alebo pokles) tiež od toho, či je zvolená frekvencia vyššia alebo nižšia ako vlastná frekvencia. V prípade akustickej spektroskopie [21, 31, 32, 49, 50] jednoduché štruktúry nemajú žiadny ďalší vplyv na monotónny pokles akustického útlmu s narastajúcim uhlom, pretože majú len translačný pohyb v smere magnetického poľa. Keď sú tieto štruktúry väčšie, t. j. sú to klastre, ich rotačný pohyb má výrazný vplyv na akustický útlm a pozorujeme jeho lokálne maximum. Na základe tejto podobnosti možno z monotónnej zmeny dielektrických parametrov predpokladať, že v smere magnetického poľa sa vytvárali len krátke reťazce.

Na záver možno konštatovať, že pomocou frekvenčnej dielektrickej spektroskopie bola potvrdená aglomerácia častíc do reťazcov vnútri MK a bol pozorovaný magneto-dielektrický efekt. Pri spojení nanočastíc do reťaziek nastávajú zmeny vplyvom elektrickej dvojvrstvovej polarizácie a táto skutočnosť vedie k zmene hodnôt relaxačného času. Ukázalo sa, že hodnoty reálnej permitivity a $\tan \delta$ sa menia s lineárnym nárastom magnetického poľa. Výsledky merania anizotropie a monotónneho poklesu reálnej permitivity s uhlom ukazujú na to, že v danej MK sa vytvárajú tenké reťazce nanočastíc.

LITERATÚRA PRE 5. KAPITOLU

- [1] PAPELL, S. S. *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*. U. S. patent, no. 3 215 572, 1965
- [2] ROSENZWEIG R. E. *Material separation using ferromagnetic liquid techniques*. U. S. patent no. 3 700 595. 1969
- [3] CHOI, S. U. S. *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, ASME New York USA 1995
- [4] SEGAL, V. a kol. *AC (60 Hz) and impulse breakdown strength of a colloidal fluid based on transformer oil and magnetite nanoparticles*, in Proc. IEEE Int. Symp. Elect. Insul., Arlington, VA, USA, pp. 619-622, 1998
- [5] KOPČANSKÝ, P. a kol. *Dielectric breakdown strength in magnetic fluids*, Phys. Status Solidi **236**(2), pp. 454-457, 2003
- [6] TOMCO, L. a kol. *The DC and DC Insulating Properties of Magnetic Fluids Based on Transformer Oil*, Phys. sta. sol (c) **1**, pp. 195-198, 2006
- [7] LEE, J. C., LEE, W. H., LEE, S. H., LEE, S. *Positive and negative effects of dielectric breakdown in transformer oil based magnetic Fluids*, Mater. Res. Bull. **47**(10), pp. 2984-2987, 2012
- [8] NAZARI, M., RASOULIFARD, M. H., HOSSEINI, H. *Dielectric breakdown strength of magnetic nano-uid based on insulation oil after impulse test*, J. Magn. Magn. Mater. **399**, pp. 1-4, 2016
- [9] FONTES, D. D. H., RIBATSKI, G., FILHO, E. P. B. *Experimental evaluation of thermal conductivity, viscosity and breakdown voltage AC of nano-uids of carbon nanotubes and diamond in transformer oil*, Diamond Rel. Mater. **58**, pp. 115-121, 2015
- [10] AMIRI, A., SHANBEDI, M., AHMADI, G., ROZALI, S. *Transformer oilsbased graphene quantum dots nano-uid as a new generation of highly conductive and stable coolant*, Int. Commun. Heat Mass Transf. **83**, pp. 40-47, 2017
- [11] DU, Y. a kol. *Effect of water adsorption at nanoparticle-oil interface on charge transport in high humidity transformer oil-based nanofluid*, Colloids Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects **415**, pp. 153-158, 2012
- [12] WANG, Q. et el. *Preparation of three types of transformer oil-based nanofluids and comparative study on the effect of nanoparticle concentrations on insulating property of transformer oil*, J. Nanotechnol., 5802753, 2016
- [13] SCHERER, C., and FIGUEIREDO NETO, A. M. *Ferrofluids: Properties and Applications*, Brazilian Journal of Physics **35**(3A), 718-727, 2005
- [14] KÚDELČÍK, J., KÚDELČÍKOVÁ, M. *Magnetic fluids and their applications*, Communications - Scientific Letters of the University of Žilina **20**(2A), pp. 137-143, 2018
- [15] KÚDELČÍK, J., BURY, P., KOPČANSKÝ, P., TIMKO, M. *Temperature effect on anisotropy of acoustic attenuation in magnetic fluids based on transformer oil*, In Communications: scientific letters of the University of Žilina **16**(1), pp. 33-38, 2014
- [16] KÚDELČÍK, J., et al. *Dielectric breakdown in mineral oil ITO 100 based magnetic fluid*, Physics Procedia **9**, pp. 78, 2010
- [17] KACZMAREK, K. et el. *Heating Induced by Therapeutic Ultrasound in the Presence of Magnetic Nanoparticles*. ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (14), pp. 11554–11564, 2018
- [18] CHANTRELL, R. W. a kol. *Particle cluster configuration in magnetic fluid*, J. of Phys. D: Ap. Phys **13**., pp. L11, 1980
- [19] HORNOWSKI, T. a kol. *The effect of particle aggregate shape on ultrasonic anisotropy in concentrated magnetic fluids*, Journal of Physics D Applied Physics **48**, 175303, 2015
- [20] JÓZEFČZAK, A. HORNOWSKI, T., SKUMIEL, A. *Temperature Dependence of Particle Size Distribution in Transformer Oil-Based Ferrofluid*, International Journal of Thermophysics **32**(4), pp. 795-806, 2010
- [21] KÚDELČÍK, J., BURY, P., KOPČANSKÝ, P., TIMKO, M. *Acoustic spectroscopy of magnetic fluids based on transformer oil*, Journal of Intelligent Material Systems and Structures **27**(7), pp. 935-943, 2016
- [22] Mayers, D. *Surfactant Science and Technology*. Weinheim: VCH. Publishers. 1988
- [23] SHARIFI, I., SHOKROLLAHI, H., AMIRI, S. *Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324**, pp. 903–915, 2012.
- [24] ROSENZWEIG R. E. *Material separation using ferromagnetic liquid techniques*. U.S. patent no. 3 700 595, 1969
- [25] SATOH, A., CHANTRELL, R. W., COVERDALE, G. N. *Brownian Dynamics Simulations of Ferromagnetic Colloidal Dispersions in a Simple Shear Flow*, J. Colloid Interface Sci. **209**. 44, 1999
- [26] TAKETOMI, S. *The anisotropy of sound attenuation in magnetic fluid under an external magnetic field*, J. of Phys. Soc. Jpn. **55**, 838, 1986

- [27] SHLIOMIS, M., MOND, M., MOROZOV, K. *Ultrasound Attenuation in Ferrofluids*, Phys. Rev. Lett. **101**, 074505, 2008
- [28] KÚDELČÍK, J., BURY, P., DRGA, J., KOPČANSKÝ, P., ZAVIŠOVÁ, V., TIMKO, M. *The anisotropy of transformer oil-based magnetic fluids studies acoustic spectroscopy*, ELEKTRO 2012 : 9th international conference : Žilina - Rajceké Teplice, Slovakia, pp. 508-513, 2012
- [29] LEE, S. D. *The Leslie coefficients for a polymer nematic liquid crystal*, J. Chem. Phys. **88**, pp. 5196, 1988
- [30] AHUJA, A., HENDEE, W. *Effect of particle shape and orientation of sound in suspensions*, J. Acoust. Soc. Am **114**, pp. 1841-50, 1978
- [31] JÓZEFCZAK, A., ŁABOWSKI, M., SKUMIEL, A. *Hysteresis of changes of ultrasonic wave absorption coefficient in a magnetic fluid caused by the magnetic field*, J. Mag. Mag. Mat. **252**, 356, 2002
- [32] KÚDELČÍK, J., BURY, P., DRGA, J., KOPČANSKÝ, P., ZAVIŠOVÁ, V., TIMKO, M. *Structure of transformer oil-based magnetic fluids studied using acoustic spectroscopy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **326**(1), pp. 75-80, 2013
- [33] HARDON, Š., KÚDELČÍK, J., BURY, P., M. Rajňák, TIMKO, M., KOPČANSKÝ, P. *Study of structural arrangement in ferrofluid by dielectric and acoustic spectroscopy*, ELEKTRO 2018: conference proceedings. - 1. vyd. - Danvers: Institute of Electrical and Electronics Engineers, s. [1-5], 2018
- [34] KÚDELČÍK, J., BURY, P., HARDON, Š., KOPČANSKÝ, P., TIMKO, M. *Influence of nanoparticles diameter on structural properties of magnetic fluid in magnetic field.*, Journal of Electrical Engineering = Elektrotechnický časopis **66**(4), pp. 231-234, 2015
- [35] KÚDELČÍK, J., BURY, P., KOPČANSKÝ, P., TIMKO, M. *Acoustic spectroscopy of magnetic fluids based on transformer oil*, Journal of Intelligent Material Systems and Structures **27**(7), pp. 935-943, 2016
- [36] KÚDELČÍK, J., BURY, P., KOPČANSKÝ, P., TIMKO, M. *Acoustic properties of magnetic fluids based on transformer oil under magnetic field*, Journal of Electrical engineering **64**(6), pp. 1-5, 2013
- [37] KÚDELČÍK, J., BURY, P., KOPČANSKÝ, P., TIMKO, M. *Structure of nanoparticles in transformer oil-based magnetic fluids, anisotropy of acoustic attenuation*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **388**, pp. 28-34, 2015
- [38] POLUNIN, V. *Acoustics of Nanodispersed Magnetic Fluids*, CRC Press Taylor 2015
- [39] KÚDELČÍK, J., BURY, P., DRGA, J., KOPČANSKÝ, P., ZAVIŠOVÁ, V., TIMKO, M. *Comparison of theories of anisotropy in transformer oil-based magnetic fluids*, Advances in electrical and electronic engineering **11**(2), pp. 147-155, 2013
- [40] <https://ferrofluid.ferrotec.com/products/ferrofluid-emg/oil/emg-909/>
- [41] HARDON, Š., KÚDELČÍK, J., JAHODA, E., KÚDELČÍKOVÁ, M. *The Magneto-Dielectric Anisotropy Effect in an Oil-Based*, International Journal of Thermophysics **40**, 24, 2019
- [42] SCHWARZ, G. A. *A theory of the low-frequency dispersion of colloidal particles in electrolyte solution*, J. Phys. Chem. **66**, 2636, 1962
- [43] MALAESCU, I., MARIN, C. N. *Dielectric behaviour of some ferrofluids in low-frequency fields*, Journal of Colloid and Interface Science **251**, pp. 73-77, 2002
- [44] WANG, Q. *The Effect of Nano Size Fillers on Electrical Performance of Epoxy Resin*, Dizertačná práca, FPAS University of Southampton, UK 2012
- [45] COLE, K. S., COLE, R. H. *Dispersion and absorption in dielectrics*, Journal of Chemical Physics **9**, pp. 341-351, 1941
- [46] KÚDELČÍK, J., HARDON, Š., BURY, P., TIMKO, M., KOPČANSKÝ, P. *Influence of temperature on the magneto-dielectrics effect of oil-based ferrofluid*, Acta Physica Polonica A. **133**(3), pp. 483-485, 2018
- [47] RAJNAK, M., a kol. *Electrode polarization and unusual magnetodielectric effect in a transformer oil-based magnetic nanofluid thin layer*, Journal of Chemical Physics, **146**, 014704, 2017
- [48] MALAESCU, I., MARIN, C. N. *Dielectric behaviour of some ferrofluids in low-frequency fields*, Journal of Colloid and Interface Science **251**, pp. 73-77, 2002
- [49] SKUMIEL, A. *The Effect of Temperature on the Anisotropy of Ultrasound Attenuation in a Ferrofluid*, Journal of Physics D: App. Physics **37**, 3073, 2004
- [50] KÚDELČÍK, J., BURY, P., DRGA, J., KOPČANSKÝ, P., ZAVIŠOVÁ, V., TIMKO, M. *Temperature effect on the structure of transformer oil based magnetic fluids using acoustic spectroscopy*, Acta Physica Polonica A **121**(5-6), pp. 1169-1171, 2012
- [51] JÓZEFCZAK, A. *Acoustic properties of PEG biocompatible magnetic fluid under perpendicular magnetic field*, J. Magn. Magn. Matter. **293**(1), 240-244, 2005
- [52] SKUMIEL, A. *Magnetic and acoustic properties of water-based ferrofluids*, Molecular and Quantum Acoustics **24**, 149-160, 2003
- [53] GOGOSOV, V., SHAPOSHNIKOVA, G. *Influence of double electrical layers on the diffusion of magnetic particles in the ionic magnetic fluids*, J. Magn. Magn. Matter. **258-259**, 436-438, 2003

- [54] ODNABACH, S. *Ferrofluids magnetically controlled suspensions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **217**, pp. 171-178, 2003
- [55] ROZYNEK, Z., JÓZEFČZAK, A., KNUDSEN, K.D., et al. *Structuring from nanoparticles in oil-based ferrofluids*, The European Physical Journal E **34**, 28, 2011
- [56] LIANGRUKSA, M., Ganguly, R., Puri, I. K. *Parametric investigation of heating due to magnetic fluid hyperthermia in a tumor with blood perfusion*, J. Magn. Magn. Matter. **323**, pp. 708-716, 2011
- [57] MAHMOUDI, M., SANT, S., WANG, B., LAURENT, S. *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy*, Adv. Drug Delivery Rev. **63**, pp. 24-46, 2010
- [58] JÓZEFČZAK, A., HORNOWSKI, T., ROZYNEK, Z., SKUMIEL, A., FOSSUM, J. O. *Rheological study of dextran modified magnetite nanoparticles water suspension*, Int. J. Thermophys. **34**, pp. 609-619, 2013
- [59] WANG, Z., HOLM, Ch., MULLER, H. W. *Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids*, Eur. Phys. J. E **66**, 021405, 2002
- [60] SOKOLOV, V.V. *Wave propagation in magnetic nanofluids (a review)*, Acoustic Phys. **56**(6), 972-988, 2010
- [61] RODRIGUEZ-LOPEZ, J., SEGURA, L. E., ESPINOSA-FREIJO, F. M. *Ultrasonic Velocity and Amplitude Characterization of Magnetorheological Fluids Under Magnetic Fields*, J. of Magnetism and Magnetic Materials **324**, 222-230, 2012, ISSN 0304-8853
- [62] BOSSIS, G., LACIS, S., MEUNIER, A., VOLKOV, O. *Magnetorheological Fluids*, J. of Magnetism and Magnetic Materials **252**, 224-228, 2002, ISSN 0304-8853
- [63] BAEV, A. R., KOROBKO, E. V., NOVIKAVA, Z. A. *Acoustical Properties of Magnetorheological Fluids under Applied Magnetic Field*, J. of Intelligent Material Systems and Structures **26**(14), 1913-1919, 2015, ISSN 1045389X.
- [64] KOROBKO, E. V., NOVIKOVA, Z. A., SERMYAZHKO, E. S., MURASHKEVICH, A. N., ESHENKO, L.S. *Time Stability Studies of Electrorheological Response of Dispersions with Different Types of Charge Carriers*, J. of Intelligent Material Systems and Structures **26**(14), 1782-1788, 2015, ISSN 1045389X.
- [65] BARANWAL, D., DESHMUKH, T. S. *MR-Fluid Technology and Its Application- A Review*, Intern. J. of Emerging Technology and Advanced Engineering **2**(12), 563-569, 2012, ISSN 2250-2459.
- [66] DONG, X., MA, N., QI, M., LI, J., GUAN, X., OU, J. *Properties of Magneto-Rheological Fluids Based on Amorphous Micro-Particles*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **22**, pp. 2979-2983, 2012, ISSN 1003-6326.
- [67] KCIUK, M., TURCZYN, R. *Properties and Application of Magnetorheological Fluids*, J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **18**(1-2), 127-130, 2006, ISSN 1734-8412.
- [68] SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., LEHOCKY, M., JUNKAR, I., VESEL, A. *Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition of Octafluorocyclobutane onto Carbonyl Iron Particles*, Materiali in Tehnologije **46**(1), pp. 43-46, 2012, ISSN 1580-2949.
- [69] WANG, Z., FANG, H., LIN, Z., ZHOU, L. *Dynamic Simulation Studies of Structural Formation and Transition in Electro-Magneto-Rheological Fluids*, Intern. J. of Modern Physics B **15**(6, 7), pp. 842-850, 2001, ISSN 0217-9792.
- [70] MELLE, S., CALDERON, O. G., RUBIO, M. A., FULLER, G. G. *Microstructure Evolution in Magnetorheological Suspensions Governed by Mason Number*, Physical Review E, vol. **68**(4), pp. 041501-041511, 2003, ISSN 2470-0045.
- [71] BRAMANTY, M. A., MOTOZAWA, M., TAKUMA, H., FAIZ, M., SAWADA, T. *Experimental Analysis of Clustering Structures in Magnetic and MR Fluids using Ultrasound*, J. of Physics: Conference Series **149**, 012040, 2009, ISSN 1742-6588.
- [72] BRAMANTY, M. A., MOTOZAWA, M., SAWADA, T. *Ultrasonic Propagation Velocity in Magnetic and Magnetorheological Fluids Due to an External Magnetic Field*, J. of Physics: Condensed Matter **22**, 324102, 2010, ISSN 0953-8984.
- [73] PATEL, J. K., PAREKH, K., 2015. *Effect of Carrier and Particle Concentration on Ultrasound Properties of Magnetic Nanofluids*, ULTRASONICS **55**, pp. 26-32, 2015, ISSN: 0041-624X.
- [74] https://www.stavochemie.cz/tl/LZK_TL_Lukosiol.pdf
- [75] Technical Papers of QUANTACHROME: PARTICLE WORD, Edition 3, 2009. Online: internet: < <http://www.quantachrome.de/4129-bD1lbg-/de/Home/home.html> >
- [76] KUDELČÍK, J., BURY, P., HARDON, S., SEDLÁČIK, M., MRLIK, M. *Study of Structural Changes in Magneto-Rheological Fluids by Acoustic Spectroscopy*, 2016 ELEKTRO, Štrbské Pleso, 2016, pp. 624-627, doi: 10.1109/ELEKTRO.2016.7512154.
- [77] DUKHIN, A. S., GOETZ, P. J. *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound*, ELSEVIER **24**, 2002, eBook ISBN: 9780080543369

- [78] JEON, I. Y., CHANG, D. W., KUMAR, N. A., BAEK, J. B. *Functionalization of Carbon Nanotubes*. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites, Edited by Dr. Siva Yellampalli, InTech, 91-110, 2011, <https://www.intechopen.com/chapters/16991>
- [79] BOHU, W., YINJIE, K., XIAOHU, Z., JINHU, Ch. *Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications*, Nano Today **6**, pp. 75-90, 2011
- [80] TOMAŠOVIČOVÁ, N., TIMKO, M., MITRÓOVÁ, Z., et al. *Capacitance changes in ferronematic liquid crystals induced by low magnetic fields*. Phys. Rev. E. **87**, 014501, 2013
- [81] KIM, B., SIGMUND, W. M. *Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites*. Langmuir, **20**, pp. 8239-8242, 2004
- [82] Wang, Z. J., Zhang, Q. X., Kuehner, D., Xu, X. Y., Ivaska, A., Niu, L. *The synthesis of ionic-liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes decorated with highly dispersed Au nanoparticles and their use in oxygen reduction by electrocatalysis*. Carbon **46**, 1687, 2008
- [83] ZHANG, B., KUANG, Y. J., PANG, H. L., LIU, B., CHEN, J. H., ZHANG, X. H. *Synthesis of carbon nanotube supported Pt-Sn nanoparticles by replacement reaction and their electrocatalytic properties for ethanol oxidation*. Indian J. Chem. A **48**, 1345, 2009
- [84] ZHAO, W., ZHU, L., LU, Y., ZHANG, L., SCHUSTER, R.H., WANG, W. *Magnetic nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes by bio-inspired poly(dopamine) surface functionalization*. Synthetic Metals **169**, pp. 59-63, 2013
- [85] BABAK, K., FATEMEH, S., FOAD, K. *Synthesis of decorated carbon nanotubes with Fe₃O₄ and Au nanoparticles and their application in catalytic oxidation of alcohols in water*. J. Organomet. Chem. **882**, pp. 64-69, 2019
- [86] KÚDELČÍK, J., TIMKO, M., KOPČANSKÝ, P. *Carbon nanotubes functionalized by magnetic nanoparticles studied by acoustic spectroscopy*. Akustika **31**, pp. 58-63, 2019
- [87] VINOGRADOV, A. N. *Application of Acoustic Spectroscopy to Investigation of Microinhomogeneous Media*. Colloid. J. **65**, 539544, 2003
- [88] BAEV. A. R., PROKHORENKO, P. P., ALEKSEYUK, N. *Influence of the concentration of a dispersed phase and of the magnetic field on the attenuation of ultrasonic waves in magnetic fluids*. J. Eng. Phys. Thermophys. **80**, pp. 989-997, 2007
- [89] PAREKH, K., PATEL, J., UPADHYAZ, R. V. *Temperature dependent acoustic properties of temperature sensitive magnetic fluid subjected to magnetic field*. J Mol Liq. **248**, pp. 569-576, 2017
- [90] <https://www.cheaptubes.com/>
- [91] DIGUET, G., BEAUGNON, E., CAVAILLE, J. Y. *From dipolar interactions of a random distribution of ferromagnetic particles to magnetostriction*. J. Magn. Magn. Mater. **321**, 396401, 2009

prof. RNDr. Jozef Kúdelčík, PhD., doc. PaedDr. Peter Hockicko, PhD.

Akustická spektroskopia perspektívnych materiálov 1

Vydala Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina
v edičnom rade VEDECKÉ MONOGRAFIE

Vedecký redaktor prof. RNDr. Peter Bury, CSc.

Zodpovedný redaktor Mgr. Stanislav Muntág
Technický redaktor Mgr. Andrej Kurečka

Vytlačilo EDIS-vydavateľstvo UNIZA, Univerzitná HB, 010 26 Žilina v roku 2025
ako svoju 5027. publikáciu
159 strán, 131 obrázkov, 20 tabuliek AH 13,43

1. vydanie, náklad 100 výtlačkov

ISBN 978-80-554-2154-4

edis@uniza.sk
www.edis.uniza.sk



Jozef KÚDELČÍK sa narodil v Ružomberku v januári 1975. Akademickú hodnosť magister (Mgr.) získal na Katedre fyziky plazmy Matematicko-fyzikálnej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave v roku 1998 a v roku 2003 obhájil titul PhD. prácou o rozvoji výboja v zmesiach s SF₆ na tom istom pracovisku. Na katedre fyziky na Žilinskej univerzite v Žiline pôsobí od roku 1998. V roku 2011 sa habilitoval v odbore elektrotechnológia a materiály na Elektrotechnickej fakulte Žilinskej univerzity (dnes FEIT UNIZA) a v roku 2021 sa v tom istom odbore aj inauguroval a získal hodnosť profesora.

Jeho vedecký výskum je zameraný na rozvoj výboja a čiastkových výbojov v plynch a v kvapalnom dielektriku, ako je voda alebo transformátorový olej. Ďalšou oblasťou výskumu sú procesy v magnetických kvapalinách, tekutých kryštáloch a ich nanokompozitoch v magnetickom poli študované akustickou a dielektrickou spektroskopiou. V súčasnosti sa tiež venuje štúdiu dielektrických procesov v elektroizolačných materiáloch na báze polymérnych nanokompozitov.



Peter HOCKICKO sa narodil v roku 1973 v Levoči. V roku 1996 získal akademickú hodnosť magister (Mgr.) v odbore učiteľstvo matematika-fyzika na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislave. V roku 1998 získal akademickú hodnosť PaedDr. v odbore učiteľstvo – fyzika na Univerzite Komenského v Bratislave. V roku 2008 obhájil dizertačnú prácu (PhD.) z fyziky kondenzovaných látok a akustiky na Katedre fyziky Elektrotechnickej fakulty Žilinskej univerzity v Žiline (KF EF UNIZA). V roku 2012 sa habilitoval (doc.) v odbore elektrotechnológia

a materiály na KF EF UNIZA. V súčasnosti pracuje na KF FEIT (Fakulta elektrotechniky a informačných technológií) UNIZA, kde vyučuje predmety úvod do fyziky, mechanika a akustická diagnostika. V oblasti vedeckého výskumu sa venuje akustickej spektroskopii a štúdiu relaxačných a transportných mechanizmov v iónovo vodivých sklách. V pedagogickej oblasti sa zaoberá tvorbou videopríkladov pre videoanalýzy reálnych dejov a ich vplyvom na zvyšovanie vedomostnej úrovne, názornosťou a odstraňovaním chybných predstáv – miskoncepcií.

www.edis.uniza.sk



9 788055 421544