

## ПОЛИЩЕЛОЧНОЙ ЭФФЕКТ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ СУРЬМЫ<sup>1</sup>

© 2019 г. М. Кублиха<sup>a</sup>, Д. Мааше<sup>b</sup>, О. Бошак<sup>a, \*</sup>, С. Минарик<sup>a</sup>, В. Трновцова<sup>c</sup>,  
С. Лукич-Петрович<sup>d</sup>, М. Т. Солтани<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Факультет материаловедения и технологии, Словацкий технологический университет  
Боттова, 25, Трнава, 91724 Словакия

<sup>b</sup>Лаборатория фотонной физики и многофункциональных наноматериалов, Университет Бискра  
ВР 145, Бискра, Алжир

<sup>c</sup>Университет имени Константина Философа в Нитре, Отделение физики  
ул. Андрея Глинки, 1, Нитра, 94974 Словакия

<sup>d</sup>Университет Нови-Сад, Факультет естественных наук, Отделение физики  
площадь Доситея Обрадовича, 4, Нови-Сад, 21000 Сербия

\*e-mail: [ondrej.bosak@stuba.sk](mailto:ondrej.bosak@stuba.sk)

Поступила в редакцию 08.09.2018 г.

После доработки 24.12.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Полищелочной эффект (ПЩЭ) представляет собой хорошо известную аномалию стекол. Он приводит к нелинейному отклику различных физических свойств при смешивании ионов щелочных металлов в стекле. В настоящей работе ПЩЭ исследован в стеклах на основе оксидов сурьмы  $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$  и  $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$  (в мол. %). Представлено влияние соотношений Na/Li и K/Li на значения ионной электропроводности по переменному и постоянному току и  $T_g$ . Зависимости  $T_g$  от  $x$  для стекол обоих типов имеют характерные минимумы при  $x \cong 10$ ; это означает, что минимумам соответствуют приблизительно равные концентрации обоих смешанных ионов щелочных металлов. В случае стекол, содержащих  $\text{K}_2\text{O}$ , проявляется более глубокий минимум, вероятно, вследствие большей разности между ионными радиусами ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ . В стеклах, содержащих ионы одного щелочного металла,  $T_g$  уменьшается в последовательности:  $\text{K} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{Na}$ . Температурные зависимости электропроводности по постоянному току соответствуют соотношению Аррениуса. Электропроводность резко уменьшается при увеличении содержания Na или K вследствие большего ионного радиуса обоих ионов по сравнению с ионами Li. В то же время энергия активации электропроводности проходит через плоский максимум при  $x = 15$  (1.21 эВ) для модификатора  $\text{Na}_2\text{O}$  и при  $x = 5$  (1.16 эВ) для модификатора  $\text{K}_2\text{O}$ . В стеклах на основе оксидов сурьмы ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  представляют собой модификаторы и основные носители заряда. Вследствие большего ионного радиуса  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  уменьшение электропроводности после их добавления является обоснованным.

**Ключевые слова:** полищелочной эффект, щелочно-молибдено-антимонийные стекла, электропроводность, диэлектрический отклик, температура стеклования

**DOI:** 10.1134/S0424857019060112

### ВВЕДЕНИЕ

Полищелочной эффект (ПЩЭ) представляет собой одну из классических аномалий в теории стекла и в последние годы является предметом исследований. Полищелочные стекла проявляют разнообразные интересные характеристики, в частности, нелинейную зависимость свойств от состава, имеющую минимум или максимум по отношению к соответствующей концентрации

оксидов двух щелочных металлов, модифицирующих структуру.

Свойства, связанные с ионной подвижностью, такие как электропроводность, ионная диффузия, диэлектрическая релаксация и внутреннее трение, а также температура стеклования и коэффициент теплового расширения, проявляют наиболее выраженную нелинейную зависимость в полищелочных стеклах [1–3]. С другой стороны, плотность, показатель преломления, микротвердость и пропускание ультрафиолетового и видимого света проявляют лишь небольшие отклоне-

<sup>1</sup> Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

ния от линейности для ранее исследованных стекол [4–7].

ПЩЭ всесторонне исследован в большинстве традиционных стекол, таких как силикатные, фосфатные и боратные [8] стекла. Однако отсутствуют исследования этого эффекта в стеклах на основе оксидов сурьмы. В последнее время стекла на основе оксидов сурьмы превратились в большое семейство стекол на основе оксидов тяжелых металлов и оказались перспективными для потенциального применения в нелинейных оптических устройствах, таких как сверхбыстрые оптические переключатели и ограничители мощности [9–19]. Они также обладают потенциалом для широкополосных оптических усилителей, работающих в диапазоне 1.5 мкм, в форме стеклянных волокон на основе силикатов сурьмы и в области оптического усиления для телекоммуникаций в диапазоне частот С (1530–1560 нм) [20].

Настоящая работа посвящена исследованию полищелочного эффекта в псевдотройных составах стекол на основе оксидов сурьмы  $Sb_2O_3$ – $MoO_3$ – $Li_2O$ – $Na_2O$  и  $Sb_2O_3$ – $MoO_3$ – $Li_2O$ – $K_2O$ , где суммарное содержание оксидов щелочных металлов  $M_2O$  фиксировано на уровне 20 мол. %. С оксидами сурьмы и щелочных металлов  $MoO_3$  образует хорошие термически устойчивые стекла и играет двойную роль в этой стеклянной системе: он выступает в качестве модификатора и отчасти в качестве стеклообразователя. Исследование ПЩЭ осуществляли, проводя термические измерения, а также измерения при постоянном и переменном токе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Имеющиеся в продаже порошкообразные продукты от компании Sigma-Aldrich использовали в качестве исходных материалов: оксид сурьмы  $Sb_2O_3$  (>99%), оксид молибдена  $MoO_3$  (99.6%), карбонат натрия  $Na_2CO_3$  (99.9%), карбонат лития  $Li_2CO_3$  (99.9%) и карбонат калия  $K_2CO_3$  (99.9%). Стекольную шихту с химическим составом  $60Sb_2O_3$ – $20MoO_3$ – $(20 - x)Li_2O$ – $xM_2O$  ( $M = Na$  или  $K$ ) перемешивали и помещали в тигли из кварцевого стекла. Стекла, содержащие Na, далее называются стеклами серии Nx, а стекла, содержащие калий, далее называются стеклами серии Kx, где x составляет 0, 5, 10, 15, 20 и соответствует молярной концентрации  $Na_2O$  или  $K_2O$ . Шихту массой 5 г использовали для получения стекла. Карбонаты щелочных металлов превращались в оксиды с вывобождением диоксида углерода в процессе варки стекла. Кварцевый плавильный тигель нагревали пламенем до температуры около 800°C (измеряемой с помощью термопары). Нагревание шихты должно быть достаточно медленным для предотвращения чрезмерно быстрого

разложения, приводящего к выбросу шихты из тигля. Время варки составляло 10 мин, начиная с момента полного плавления шихты. Кварцевый тигель позволяет наблюдать осветление расплава и исчезновение пузырьков газа. Расплав выливали на бронзовую пластинку, предварительно нагретую до температуры, близкой к температуре стеклования ( $T_g - 10^\circ C$ ). Затвердевшие стекла немедленно помещали в печь для отжига в течение приблизительно 4 ч при такой же температуре ( $T_g - 10^\circ C$ ) в целях релаксации термических напряжений, возникших в процессе литья. Полученные стекла имели форму дисков толщиной от 3 до 5 мм и диаметром от 15 до 20 мм.

Термические свойства исследуемых стекол определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии, используя прибор SETARAM LABSYS Evo. Термограммы регистрировали, используя образец постоянной массы  $25 \pm 1$  мг в алюминиевой кювете в потоке газообразного аргона (25 мл/мин) при скорости нагревания  $10^\circ C/мин$ . Оцениваемая погрешность в определении температуры стеклования ( $T_g$ ) составляла  $\pm 1^\circ C$ .

На контактные поверхности образцов для измерений электрических и диэлектрических свойств наносили проводящий графитовый слой. Электропроводность по постоянному току определяли, измеряя электрический ток при постоянном напряжении 10 В с помощью прибора Novocontrol Concept 90 в температурном диапазоне от 20 до 220°C. Ток измеряли, используя пикоамперметр Keithley 6517B, и температуру регулировали с точностью  $\pm 1^\circ C$ , используя термопару Pt/PtRh. Температурные зависимости электропроводности по постоянному току измеряли непрерывно при увеличении температуры со скоростью нагревания  $5^\circ C/мин$  [21].

Измерения по переменному току (от 20 до 200°C) осуществляли, используя высокоточный измеритель индуктивности, емкости и сопротивления Hioki 3522-50. Температурные зависимости проводимости по переменному току определяли, измеряя соответствующие значения при различных температурах с шагом  $10^\circ C$  после выдерживания в течение 20 мин при выбранной температуре. Частотную зависимость электропроводности по переменному току использовали для оценки объемной электропроводности по постоянному току [22–24].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Значения  $T_g$  двух рядов стекол на основе оксидов сурьмы с различными соотношениями оксидов щелочных металлов кратко представлены в табл. 1. Изменения  $T_g$  стекол в процессе замещения оксидов щелочных металлов проиллюстри-

**Таблица 1.** Образцы стекла, состав в молярных процентах и соответствующие температуры стеклования  $T_g$  стекол  $Sb_2O_3-MoO_3-Li_2O-Na_2O/K_2O$ 

Образец	$Sb_2O_3$ , мол. %	$MoO_3$ , мол. %	$Li_2O$ , мол. %	$Na_2O$ , мол. %	$K_2O$ , мол. %	$T_g$ , °C
N00 = K00	60	20	20	0	0	291
N05	60	20	15	5	0	284
N10	60	20	10	10	0	282
N15	60	20	5	15	0	287
N20	60	20	0	20	0	289
K05	60	20	15	0	5	280
K10	60	20	10	0	10	279
K15	60	20	5	0	15	286
K20	60	20	0	0	20	294

рованы на рис. 1 в случае стекол серии N. Очевидно, что значения  $T_g$  стекол проявляют в существенной степени нелинейное поведение. Уменьшение  $T_g$  наблюдается, когда Na или K замещают ионы Li в диапазоне от 0 до 10 (мол. %), и при повышении содержания Na или K значения  $T_g$  увеличиваются (рис. 2). Минимальное значение  $T_g$  наблюдается, когда стекло содержит в смеси приблизительно одинаковое количество обоих оксидов щелочных металлов. Следует отметить, что при содержании в стекле индивидуальных оксидов щелочных металлов значение  $T_g$  увеличивается в следующем порядке:  $K > Li > Na$ . Такое поведение может быть обусловлено полищелочным эффектом в стеклах. Полищелочной эффект представляет собой одну из классических аномалий в теории стекла и наблюдается для свойств, связанных с ионной подвижностью, таких как электро-

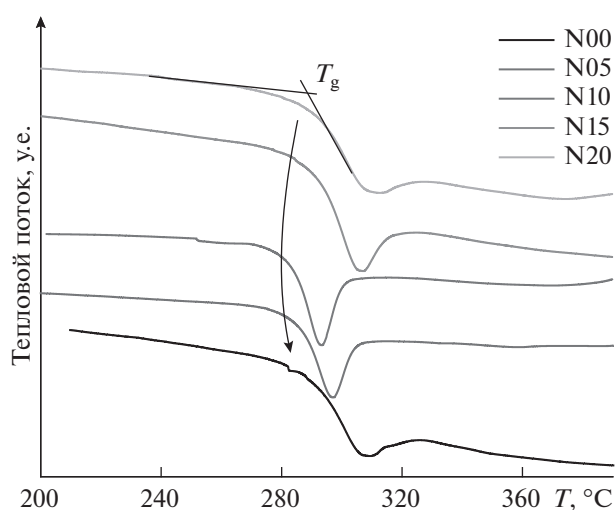
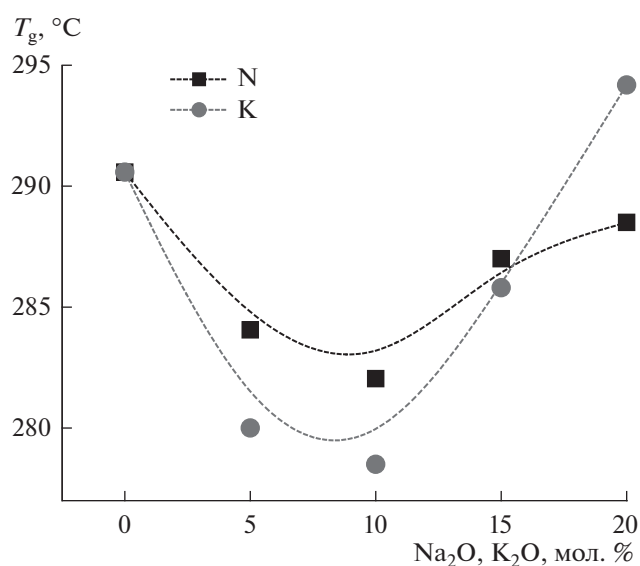
проводность, ионная диффузия, диэлектрическая релаксация и внутреннее трение [8].

Температурные зависимости электропроводности по постоянному току,  $\sigma_{dc}$ , выбранных стекол представлены на рис. 3 и 4. В основном температурном диапазоне (вплоть до температуры  $T_g$ ) они соответствуют выражению типа уравнения Аррениуса

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  представляет собой предэкспоненциальный множитель,  $E_\sigma$  представляет собой энергию активации электропроводности,  $k$  представляет собой постоянную Больцмана, и  $T$  представляет собой термодинамическую температуру.

Значения электропроводности, измеренные при различных температурах, для всех составов стекла уменьшаются при замещении Li ионами

**Рис. 1.** Кривые ДСК стекол  $60Sb_2O_3-20MoO_3-(20-x)Li_2O-xNa_2O$ .**Рис. 2.** Зависимость  $T_g$  от состава стекол ( $Sb_2O_3-MoO_3-Li_2O-Na_2O/K_2O$ ) серий N и K.

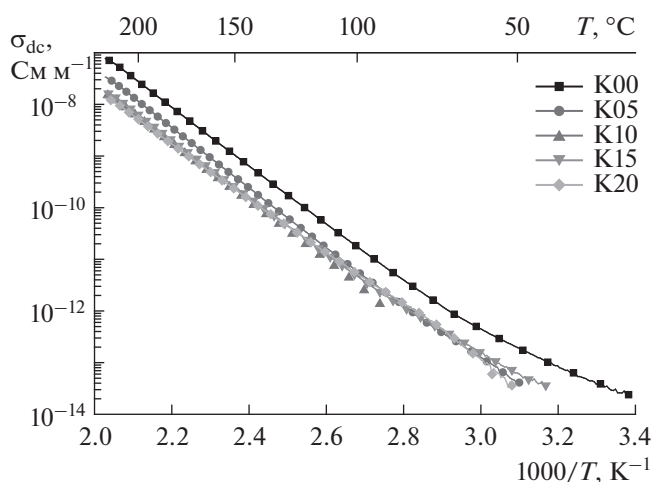


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности по постоянному току стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O}$ .

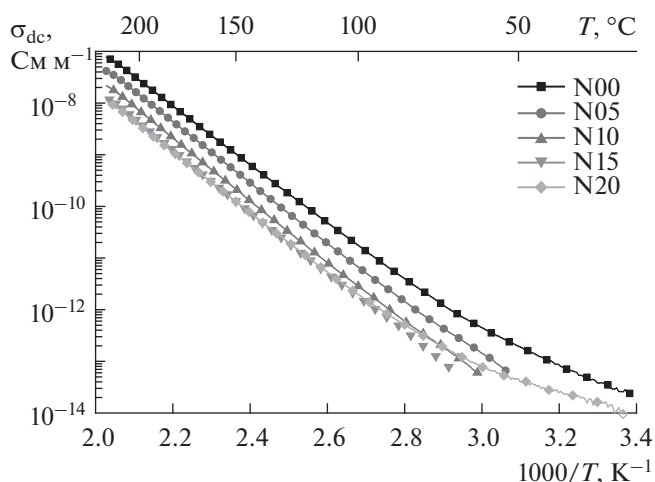


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности по постоянному току стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ .

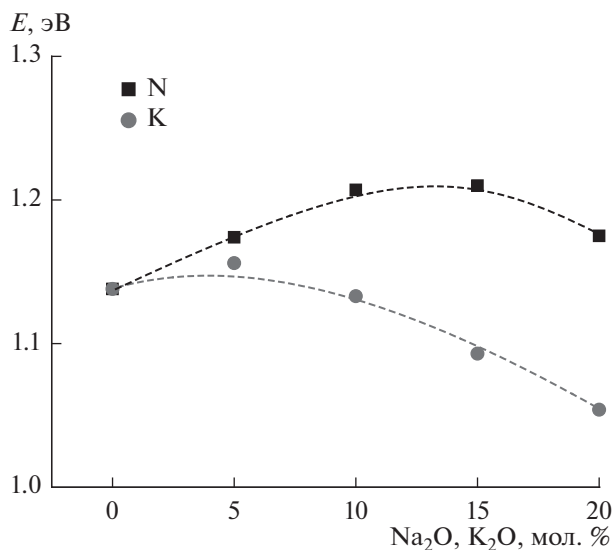


Рис. 5. Зависимости энергии активации от состава стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$ .

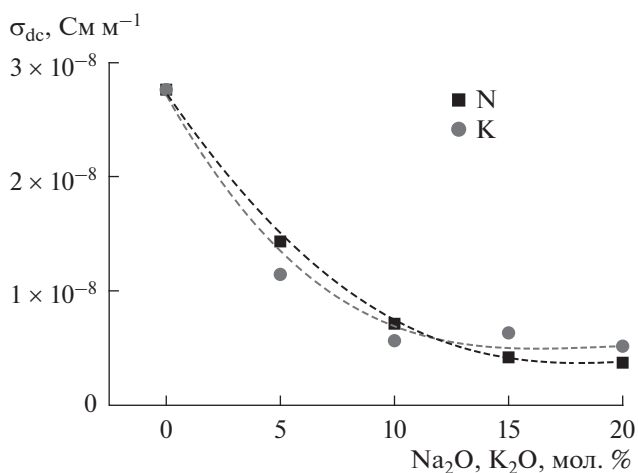


Рис. 6. Электропроводность при температуре  $200^\circ\text{C}$  стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$ .

Na или K, соответственно (рис. 3 и 4). На рис. 5 представлено незначительное влияние состава на значения энергии активации, изменение которых составляет лишь приблизительно  $\pm 10\%$ . Минимальные значения энергии активации обнаружены в стеклах, содержащих единственный оксид щелочного металла. Значения электропроводности стекол, содержащих в смеси оксиды нескольких щелочных металлов, при измерении в диапазоне высоких температур всегда оказываются ниже, чем значения, вычисленные с учетом линейного сложения электропроводности стекол, содержащих единственный оксид щелочного

металла, соответственно,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (рис. 6).

Частотные зависимости электропроводности по переменному току стекол серии N, измеренные при  $200^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 7. Эти зависимости аппроксимированы выражением

$$\sigma_{\text{ac}} = \sigma(0) + A\omega^n, \quad (2)$$

где  $\omega = 2\pi f$ , и  $f$  представляет собой частоту. Степень  $n$  связана с взаимодействием носителей заряда с матрицей, и  $A$  зависит от материала [25]. На рис. 8 представлены значения параметров  $\sigma(0)$ ,  $A$  и  $n$ , определенные для стекол при температурах

150, 180 и 200°C. Значения параметров  $\sigma(0)$  и  $A$  увеличиваются при увеличении температуры, а значение параметра  $n$  уменьшается. При использовании этой аппроксимации получены параметры  $\sigma(0)$ , которые равняются значениям электропроводности по постоянному току при соответствующей температуре.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты находятся в корреляции с прогнозируемым влиянием оксидов щелочных металлов в системах стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ . Оксиды щелочных металлов в этих стеклах модифицируют структуру стекла. Однозарядные ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  могут участвовать в переносе электрического заряда. Разности значений электропроводности в пределах одной системы (серии N или K) обусловлены двумя факторами. Первый фактор представляет собой диаметр иона щелочного металла, с которым связана его подвижность. Это означает, что замещение ионов с большей подвижностью ( $\text{Li}^+$ ) ионами с меньшей подвижностью ( $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) в структуре стекла вызывает уменьшение значений электропроводности. Второй фактор представляет собой взаимодействие обоих однозарядных ионов в процессе переноса электрического заряда. Уменьшение значений электропроводности в связи с изменением концентрации  $\text{Li}^+$  в стекле не является линейным. В стеклах, содержащих смеси оксидов щелочных металлов, наблюдали незначительное увеличение значений энергии активации электропроводности и уменьшение значений электропроводности.

Многие оксидные стекла, модифицированные смесью оксидов щелочных металлов, проявляют неаддитивное изменение свойств. Это неаддитивное изменение транспортных свойств (например, уменьшение ионной электропроводности) известно как “полищелочной эффект”. Это явление хорошо описано для систем стекол  $\text{SiO}_2\text{—M}_2\text{O}$  [1, 2, 26]. Нелинейное уменьшение ионной электропроводности стекол, в составе которых присутствуют оксиды нескольких щелочных металлов, по сравнению с ионной электропроводностью стекол, содержащих единственный оксид щелочного металла (рис. 6), можно объяснить блокирующим взаимодействием ионов щелочных металлов в процессе переноса электрического заряда [27–29]. Увеличение значений электропроводности в низкотемпературном диапазоне обусловлено абсорбцией влаги. Этот эффект может быть устранен посредством повторного нагревания стекол.

Измеряемая электропроводность по переменному току увеличивается с увеличением угловой

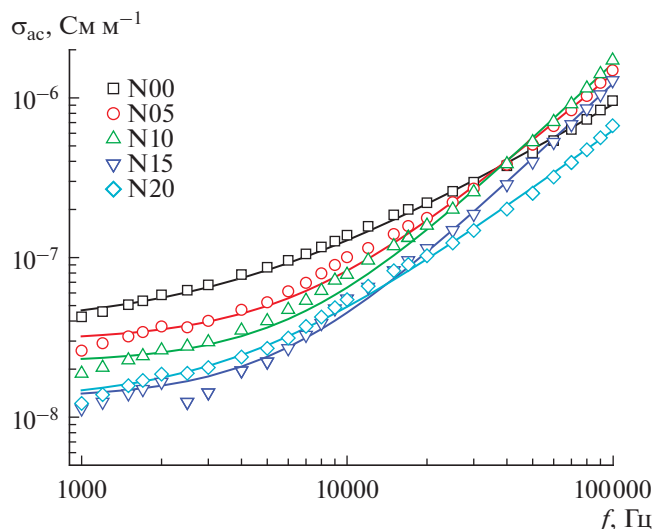
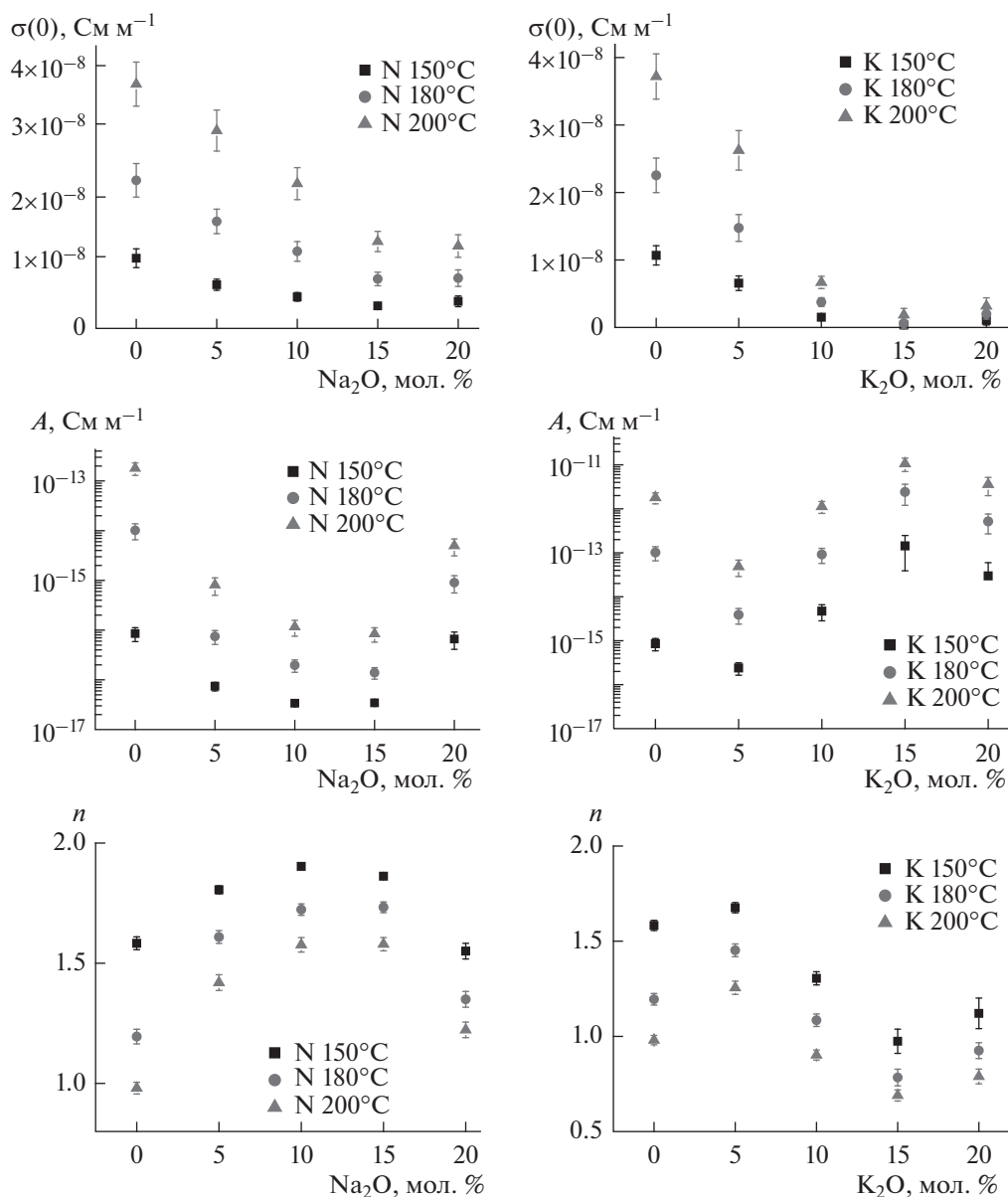


Рис. 7. Частотные зависимости электропроводности по переменному току стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3\text{—Li}_2\text{O—Na}_2\text{O}$  при 200°C с аппроксимацией в форме  $\sigma_{ac}(f) = \sigma(0) + A\omega^n$ .

частоты при температуре измерения и изменяется согласно степенному закону, как описывает выражение (2). Параметр  $\sigma(0)$  не зависит от угловой частоты и может быть связан со значением электропроводности по постоянному току  $\sigma_{dc}$ . Jonscher [30] представляет это поведение в разупорядоченных системах как универсальный динамический отклик (УДО), и прогнозируемые значения степени  $n$  находятся в интервале  $0 < n \leq 1$ . Исследование авторов показывает, что значения степени  $n$  превосходят значение 1 в случае стекол, рассмотренных в данной работе. Такое поведение было также обнаружено в стеклах с ионной электропроводностью [31] и ионных кристаллах [32, 33], и его отметили Parathanassiou и др. [34, 35] в новом подходе к всеобщему степенному закону для разупорядоченных материалов.

Значительное влияние полищелочного эффекта на параметры  $A$  и значения  $n$  представлено на рис. 8. При этом обнаружена зависимость между параметром  $A$  и значениями степени  $n$ . Зависимости  $-\ln(A)$  от  $n$  определены для всех составов стекла при температурах 150, 180 и 200°C (рис. 9). График зависимости  $-\ln(A)$  от  $n$  показывает линейную независимости от температуры и независимую от структуры корреляцию между значениями этих двух параметров. Такое поведение наблюдалось для различных типов материала и для различных механизмов переноса [31]. Это поведение согласуется с поведением, которое показывали другие экспериментальные данные для стекол с ионной электропроводностью или разупорядо-



**Рис. 8.** Параметры  $n$ ,  $\sigma(0)$  и  $A$ , вычисленные по частотным зависимостям электропроводности по переменному току стекол  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$  (обозначены N и K) при 150, 180 и 200°C с использованием уравнения  $\sigma_{ac}(f) = \sigma(0) + A\omega^n$

ченных полупроводников, которые компилировал Parathanassiou [34].

### ВЫВОДЫ

Изменения значений температуры стеклования  $T_g$  и электропроводности по постоянному и переменному току при постепенном замещении  $\text{Li}^+$  на  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  на  $\text{K}^+$ , соответственно, обнаружены в стеклах на основе сурьмы  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{MoO}_3\text{--}(20-x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{Na}_2\text{O}$  и  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{MoO}_3\text{--}(20-x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{K}_2\text{O}$ . В обеих системах стекол минимумы

зависимости  $T_g$  от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ , соответственно, обнаружены при  $x = 10$  мол. %. Указанный минимум является более выраженным в серии K, т.е. в системах стекол  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{MoO}_3\text{--}(20-x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{K}_2\text{O}$  (см. рис. 2).

По поведению стекол  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{MoO}_3\text{--}(20-x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{Na}_2\text{O}$  и  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{MoO}_3\text{--}(20-x)\text{Li}_2\text{O--}x\text{K}_2\text{O}$  в постоянном электрическом поле можно сделать вывод, что электропроводность по постоянному току соответствует формуле Аррениуса. Значения энергии активации демонстрируют во-



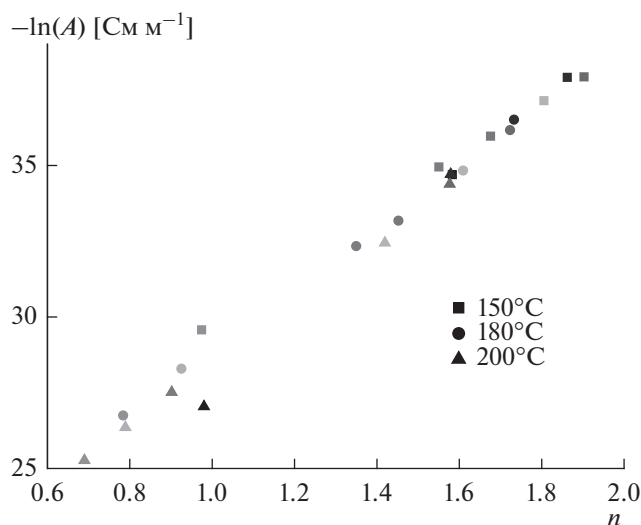


Рис. 9. Корреляция между  $-\ln(A)$  и  $n$  электропроводности по переменному току стекол N и K при 150, 180 и 200°C.

гнутую кривую зависимости от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  вследствие взаимного блокирующего взаимодействия различных ионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$ ) при их переносе. С другой стороны, измеренные при 200°C значения электропроводности по постоянному току проявляют выпуклую линию зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  вследствие меньшей подвижности ионов при взаимодействии с ионами различных щелочных металлов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$ ).

Электропроводность по переменному току исследуемых стекол можно разделить на две части. Первая часть не зависит от частоты и соответствует значению электропроводности по постоянному току. Вторая часть экспоненциально зависит от угловой частоты. Значения экспоненты второй части электропроводности проявляют существенную зависимость от температуры. Значения упомянутых экспонент (например, 1,9 для стекла  $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}$  при 150°C) соответствуют высокой степени взаимодействия ионов со стеклянной матрицей.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящую работу финансировал Словацкий научный фонд в рамках проектов VEGA No. 1/0238/17, VEGA 1/0235/18 и APVV DS-2016-0038.

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит какие-либо исследования людей или животных, выполненные кем-либо из авторов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

#### ВКЛАДЫ АВТОРОВ

М.Т. Солтани и Д. Мааше синтезировали образцы стекол для экспериментов и выполнили исследования термических свойств. О. Бошак и М. Кублиха провели измерения электропроводности по постоянному току и модульных спектров. С. Минарик и С. Лукич-Петрович осуществили аппроксимацию измеренных данных. М. Кублиха и В. Трновцова составили первую редакцию рукописи. Все авторы редактировали рукопись и утвердили окончательную редакцию.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Номера авторов в открытом идентификаторе исследователей:** М. Кублиха (0000-0003-4987-6233), Д. Мааше, О. Бошак (0000-0001-6467-5398), С. Минарик (0000-0002-6851-0053), В. Трновцова (0000-0002-5386-3198), С. Лукич-Петрович (0000-0003-3166-0418), М.Т. Солтани (0000-0002-6303-4190).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Day, D.E., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976, vol. 21, p. 343.
- Isard, J.O., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1969, vol. 1, p. 235.
- LaCourse, W.C. and Cormack, A.N., Structural influences on the mixed alkali effect in glasses, *Transactions of the American Crystallographic Association*, 1991, vol. 27, p. 211.
- Ahmed, A.A. and Abbas, A.F., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, vol. 80, p. 371.
- Samee, M.A., Ahmmad, S.K., Taqiullah, S.Md., Edukondalu, A, Bale S., and Rahman, S., Mixed alkali effect in  $(40-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3$  glasses-physical and optical absorption studies, *International J. Modern Physics: Conference Series*, 2013, vol. 22, p. 261. <https://doi.org/10.1142/S2010194513010210>.
- Kjeldsen, J., Smedskjaer, M.M., Mauro, J.C., and Yue, Y., *J. Non-Crystalline Solids*, 2014, vol. 406, p. 22.
- Megahed, A.A., *Physics and Chemistry of Glasses*, 1999, vol. 40, p. 130.
- Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997.
- Ouannes, K., Soltani, M.T., Poulain, M., Boulon, G., Alombert-Goget, G., Guyot, Y., Pillonnet, A., and Lebbou, K., *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 603, p. 132.
- Zavadil, J., Ivanova, Z.G., Kostka, P., Hamzaoui, M., and Soltani, M.T., *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 611, p. 111.

11. Soltani, M.T., Hamzaoui, M., Houhou, S., Touiri, H., Bediar, L., Ghemri, A.M., and Petkova, P., *Acta Physica Polonica A*, 2013, vol. 123, p. 227.
12. Hamzaoui, M., Azri, S., Soltani, M.T., Lebullenger, R., and Poulain, M., *Physica Scripta*, 2013, vol. T157, p. 014029.
13. Baazouzi, M., Soltani, M.T., Hamzaoui, M., Poulain, M., and Troles, J., *Optical Materials*, 2013, vol. 36, p. 500.
14. Soltani, M.T., Boutarfaia, A., Makhloufi, R., and Poulain, M., *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, p. 2307.
15. de Araujo, R.E., de Araujo, C.B., Poirier, G., Poulain, M., and Messaddeq, Y., *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 81, p. 4694.
16. Hamzaoui, M., Soltani, M.T., Baazouzi, M., Tioua, B., Ivanova, Z.G., Lebullenger, R., Poulain, M., and Zavadil, J., *Physica Status Solidi B*, 2012, vol. 249, p. 2213.
17. Bosak, O., Kostka, P., Minarik, S., Trnovcova, V., Podolinciakova, J., and Zavadil, J., *J. Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 377, p. 74.
18. Legouera, M., Rahal, F., Kostka, P., and Poulain, M., *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2009, vol. 34, p. 249.
19. Kostka, P., Lezal, D., Poulain, M., Pedlikova, J., and Novotna M., *Solid State Phenomena*, 2003, vols. 90–91, p. 235.
20. Minelly, J. and Ellison, A., *Optical Fiber Technology*, 2002, vol. 8, p. 123.
21. Kubliha, M., *Investigating structural changes and defects of non-metallic materials via electrical methods*. 1st ed. Dresden: Forschungszentrum Dresden–Rossendorf, 2009.
22. Kalužný, J., Kubliha, M., Labaš, V., Poulain, M., and Taibi, Y., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, vol. 355, p. 2031.
23. Kubliha, M., Soltani, M.T., Trnovcová, V., Legouera, M., Labaš, V., Kostka, P., Le Coq, D., and Hamzaoui, M., *J. Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 428, p. 42.
24. Labaš, V., Poulain, M., Kubliha, M., Trnovcová, V., and Goumeidane, F., *J. Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 377, p. 66.
25. Papathanassiou, A.N., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. 66, p. 1849.
26. Bunker, B.C., Arnold, G.W., Beauchamp, E.K., and Day, D.E., *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 58, p. 295.
27. Bunde, A., Ingram, M.D., and Maass, P., *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, vols. 172–174, p. 1222.
28. Bunde, A., Ingram, M.D., Maass, P., and Ngai, K.L., *J. Non-Crystalline Solids*, 1991, vols. 131–133, p. 1109.
29. Balasubramanian, S., Rao, K.J., *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, vol. 181, p. 157.
30. Jonscher, A.K., *Nature*, 1977, vol. 267, p. 673.
31. Cramer, C., Brunklaus, S., Ratai, E., and Gao, Y., *Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, p. 266601.
32. Chen, R.H., Yang, R.Y., and Stern, S.C., *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2002, vol. 63, p. 2069.
33. Louati, B., Gargouri, M., Guidara, K., and Mhiri, T., *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. J 66, p. 762.
34. Papathanassiou, A.N., *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, p. 5444.
35. Papathanassiou, A.N., Sakellis, I., and Grammatikakis J., *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, p. 122911.