

**ELEKTRICKÉ A OPTICKÉ VLASTNOSTI SKIEL SYSTÉMU
TeO₂ - PbCl₂ - PbF₂**

**ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES BASED GLASSES
TeO₂ - PbCl₂ - PbF₂**

Ján KALUŽNÝ, Dimitrij LEŽAL, Jitka PEDLÍKOVÁ, Vladimír LABAŠ,
Emil MARIANI, Jiří ZAVADIL, Marian KUBLIHA

*Autori: Prof. RNDr. Ján Kalužný, PhD.¹⁾, Ing. Dimitrij Ležal, DrSc.²⁾,
Ing. Jitka Pedlíková²⁾, Doc. Ing. Vladimír Labaš, PhD.¹⁾, Ing. Emil Mariani DrSc.¹⁾,
RNDr. Jiří Zavadil, CSc.³⁾, Doc. Ing. Marian Kubliha, PhD.¹⁾
Pracovisko: ¹⁾ Katedra nekovových materiálov, Materiálovotechnologická fakulta STU
²⁾ Laboratórium anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie,
Akadémia vied Českej Republiky
³⁾ Ústav rádiotechniky a elektroniky, Akadémia vied Českej Republiky
Adresa: ¹⁾ Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR
²⁾ 250 68 Řež u Prahy, ČR
³⁾ Chaberska 57, 182 51 Praha 8, ČR
Tel.: 00421 33 5516983
E-mail: kaluzny@mtf.stuba.sk, labas@mtf.stuba.sk, kubliha@mtf.stuba.sk*

Abstract

Príspevok popisuje elektrické a optické vlastnosti vybraných skiel systému TeO₂–PbCl₂–PbF₂. Merania potvrdili výraznú koreláciu medzi teplotnými závislosťami jednosmernej elektrickej vodivosti a optickou priepustnosťou skiel. Merané závislosti skiel s rôznou koncentráciou PbF₂ vykazujú extrém pri koncentrácii (16 – 20) %.

The paper describes electrical and optical properties of selected glasses in the TeO₂ – PbCl₂ – PbF₂ system. Measurements confirmed significance correlation among temporary dependencies of direct electrical conductivity and optical transmittance of glasses. Measured dependencies of glasses with PbF₂ concentration show extrem near (16 – 20) % concentration.

Key words

vodivosť elektrická, modul elektrický komplexný, priepustnosť optická, sklá TeO₂–PbCl₂–PbF₂

electrical conductivity, complex electrical modulus, optical transmittance, TeO₂–PbCl₂–PbF₂ glasses

Úvod

V súčasnosti cieľom výskumu optických materiálov vhodných pre použitie ako aktívnych tak aj pasívnych prvkov pracujúcich v infračervenej oblasti spektra je pripraviť východzie sklenené materiály o vysokej chemickej a fyzikálnej čistote s technológiou výroby, ktoré zaručujú požadované reprodukovateľné parametre optických vlastností. Pre prenos žiarenia v infračervenej oblasti spektra sa ako perspektívne ukazujú sklá na báze oxidov ťažkých kovov. Medzi výhody týchto skiel možno zaradiť ich dobrú teplotnú stabilitu a pomerne dobre zvládnutú technológiu prípravy. Pre zvýšenie výťažku luminiscencie sa pridávajú aj prvky vzácnych zemín [1]. Oproti sklám na báze chalkogenidov dosahujú však nižšie hodnoty optickej priepustnosti, čo určuje ich využitie ako optických vlákien len na krátke vzdialenosti. Cieľom pri ich príprave je dosiahnuť čo možno najnižší obsah nežiadúcich prímiesí (najmä hydridových, teda zlúčenín vodíka, najmä OH skupín), ktoré negatívne ovplyvňujú optické vlastnosti nežiadúcou absorpciou a súčasne zvyšujú pravdepodobnosť vzniku kryštalických centier v objeme skiel. Cieľom práce bolo ukázať, že nahradením časti chloridu olovnatého fluoridom olovnatým bolo dosiahnuť zníženie koncentrácie najmä OH skupín v ternárnych sklách (TeO_2 - PbCl_2 - PbF_2), ktoré spôsobujú zhoršenie kvality pripravených skiel.

Experimentálna časť

Sklá systému $60 \text{ TeO}_2 - (40 - x) \text{ PbCl}_2 - x \text{ PbF}_2$ pre x z intervalu 0 až 32 boli pripravené z veľmi čistých surovín sušených vo vákuu pri teplote $230 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodín. Takto upravené suroviny boli vložené do prúdu kyslíka a reaktívnej atómovej chloridovej atmosféry získanej rozpadom CCl_4 , ktorej teplota bola $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Následné tavenie prebiehalo v platinových téglikoch pri teplote $720 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minút. Po tavení a homogenizácii bola tavenina vyliala do kovových foriem. Rovnakým spôsobom boli pripravené aj sklá s prímiesami 1000 hmot. ppm erbia pridaného v rôznej chemickej forme [2, 3].

Vzorky na meranie elektrických a dielektrických vlastností ($\phi 8 \text{ mm}$, hrúbky $\sim 1 \text{ mm}$) mali na kontaktných plochách nanesenú vodivú vrstvu. Merania teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti sme robili pomocou pikoampérmetra Keithley 6485 v teplotnom rozsahu ($20 - 200$) $^\circ\text{C}$ [4]. Rýchlosť ohrevu bola $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Namerané hodnoty elektrických a dielektrických vlastností sú výrazne ovplyvnené nielen východiskovým zložením skiel a prítomnosťou defektov rôzneho druhu (hydridové a oxidové prímiesi, kryštalické centrá a pod., ale hlavne koncentráciou a pohyblivosťou voľných a viazaných nosičov nábojov). Teplotný nárast hodnôt jednosmernej elektrickej vodivosti σ_{dc} možno vyjadriť napr. Arrheniovým vzťahom [5]

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

kde U je aktivačná energia určená energiou potrebnou na vznik a transport elektrického náboja, k je boltzmanova konštanta, T je teplota a σ_0 je predexponenciálny faktor. Pri sledovaní vplyvu teploty na usporiadanie skiel pomocou merania jednosmernej elektrickej vodivosti pozorujeme vlastne ovplyvnenie tvorby a pohybu voľných nosičov elektrického náboja v objeme. Obecne na sklá (neusporiadané systémy) môžeme využiť fyzikálne metódy platné pre kryštalické látky [5], vzťahy a predstavy o migrácii nosičov náboja v pravidelnej mriežke musíme modifikovať na neusporiadanú sieť.

Komplexnejšie informácie o zmenách vo vnútornom usporiadaní získame, ak využijeme aj sledovanie pohybu viazaných nosičov elektrického náboja v objeme skiel pomocou

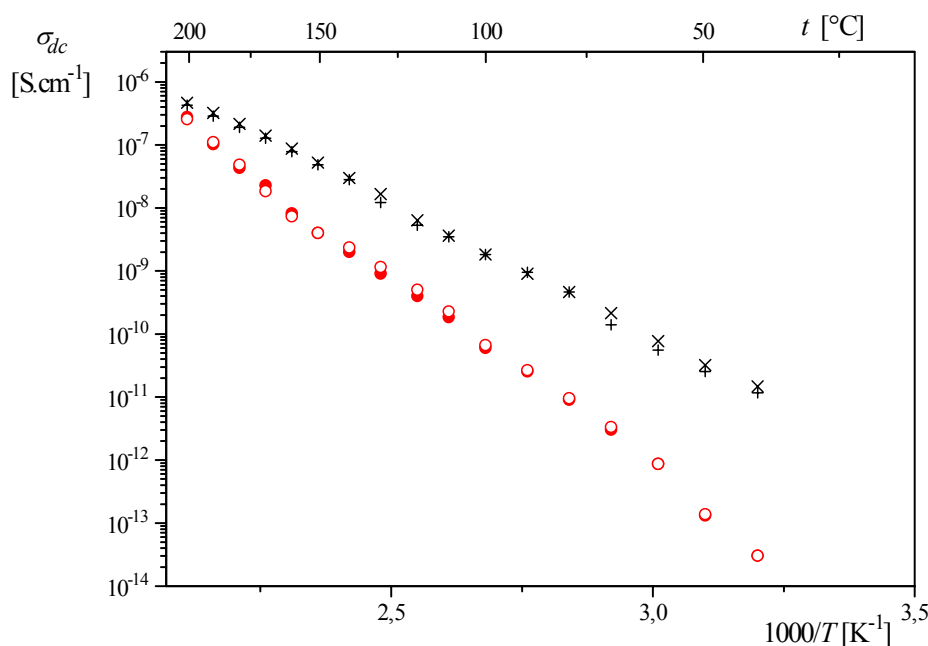
komplexného elektrického modulu M^* , ktorý zaviedol Macedo a kol. [6] ako prevrátenú hodnotu komplexnej permitivity ε^*

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}, \quad (2)$$

kde ε^* je určené vzťahom: $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Reálna zložka ε' je identická s relatívnou permitivitou materiálu, ε'' je imaginárna zložka charakterizujúca elektrické straty. Merania teplotných a frekvenčných závislostí M^* sme robili mostíkom v teplotnom rozsahu (20 - 200) °C a vo frekvenčnom rozsahu (0,2-100) kHz [7] Infračervené spektrá optickej priepustnosti sa merali pomocou spektrometra Matson Galaxy 3020.

Výsledky meraní

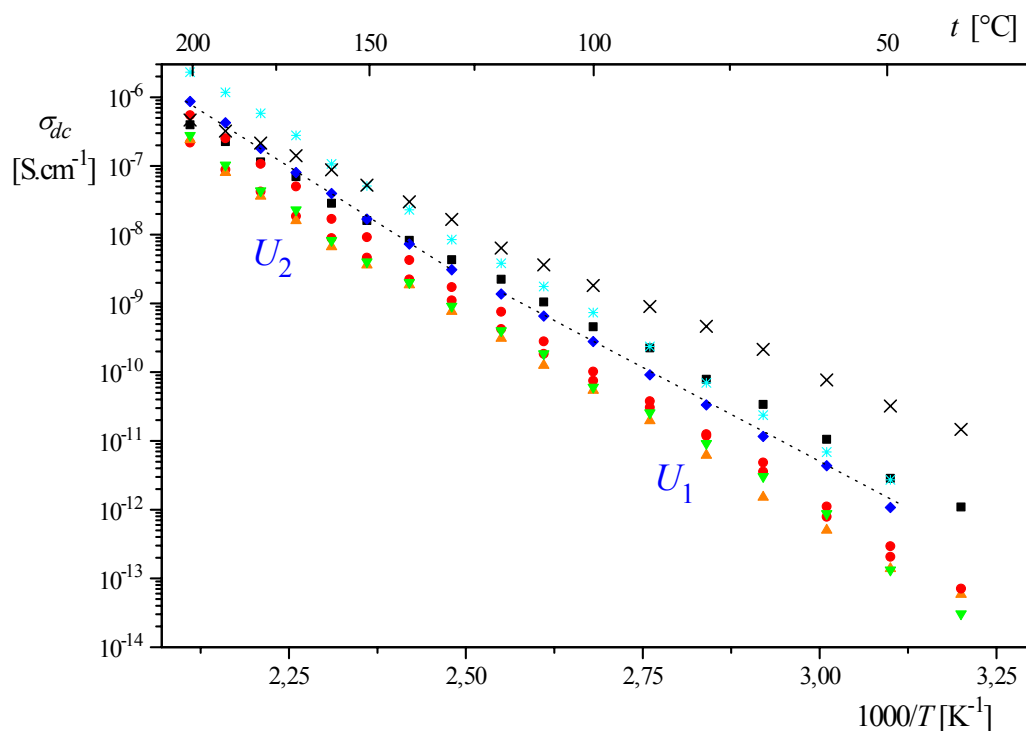
Pre zistenie teploty pri ktorej sa ešte nedochádza k trvalej zmene štruktúry meraného skla, sme využili σ_{dc} [8,9]. Z opakovaných meraní σ_{dc} (obr. 1) je vidieť, že pri teplote 200 °C ešte nedochádza k zmenám hodnôt σ_{dc} s dôsledku pôsobenia vyšších teplôt v objeme skiel. Pri ďalších meraniach sme nekročili túto teplotu.



Obr. 1. Teplotné závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti skiel: \times \pm 60 TeO_2 – 40 PbCl_2 a \bullet \circ 60 TeO_2 – 20 PbCl_2 – 20 PbF_2 , pričom \pm \circ predstavujú opakované merania

Čiastočné nahradenie chloridu olovnatého fluoridom olovnatým v skúmaných sklách (už aj 8 mol % PbF_2) sa výrazne prejavuje na nameraných závislostiach σ_{dc} (obr. 2). Pri tejto substitúcii je možné pozorovať aj vznik dvoch teplotných intervalov, v ktorých dochádza k zmenám v hodnotách aktivačných energií σ_{dc} (naznačené v obrázku 2 pre sklo 60 TeO_2 – 12 PbCl_2 – 28 PbF_2). Čiastočná substitúcia PbF_2 za PbCl_2 ovplyvní namerané hodnoty σ_{dc} namerané pri rovnakej teplote. (obr. 3a) a tiež na hodnoty jej aktivačnej energie (obr. 3b, tab. 1). Tento vplyv má lokálny extrém v blízkosti koncentrácie 20 % PbF_2 .

Výsledky podobného charakteru sa získali aj pri meraní dielektrických vlastností. Z meraní komplexného elektrického modulu M^* (obr. 4) je vidieť vplyv koncentrácie PbF_2 (obr. 4a) na vnútorné usporiadanie a v prípade skla $60TeO_2 - 8PbCl_2 - 32PbF_2$ (*) vznik kvalitatívne nového usporiadania, ktoré sa prejavuje odlišným charakterom nameranej závislosti M^* . Extrém v nameraných hodnotách M^* sa prejavil podobne ako v prípade meraní teplotných závislostí σ_{dc} .

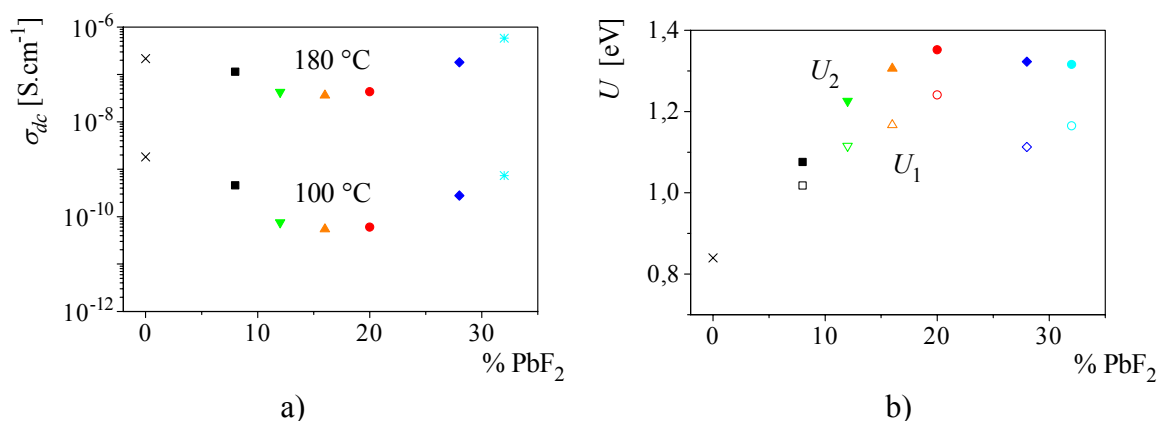


Obr. 2. Teplotné závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti $60TeO_2 - (40 - x)PbCl_2 - xPbF_2$ skiel pre: \times $x = 0$, \blacksquare $x = 8$, \blacktriangledown $x = 12$, \blacktriangle $x = 16$, \bullet $x = 20$, \blacklozenge $x = 28$, \ast $x = 32$

AKTIVAČNÁ ENERGIA SKIEL SYSTÉMU $60 TeO_2 - (40-x) PbCl_2 - x PbF_2$

Tabuľka 1

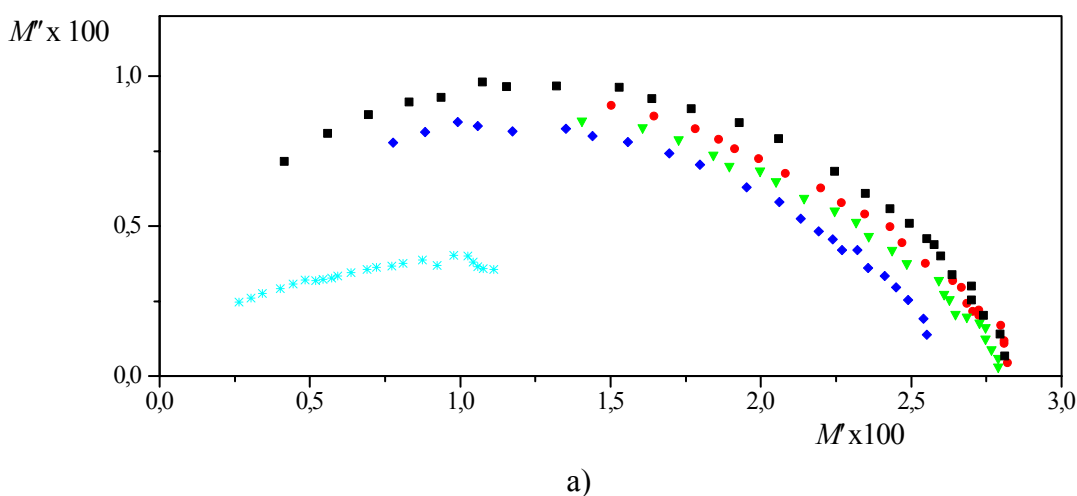
Značka (Obr. 2)	x [mol %]	U_1 (20 - 110°C) [eV]	U_2 (130 - 200°C) [eV]
\times	0	0,84	
\blacksquare	8	1,2	1,08
\blacktriangledown	12	1,12	1,23
\blacktriangle	16	1,17	1,31
\bullet	20	1,24	1,35
\blacklozenge	28	1,11	1,32
\ast	32	1,16	1,32

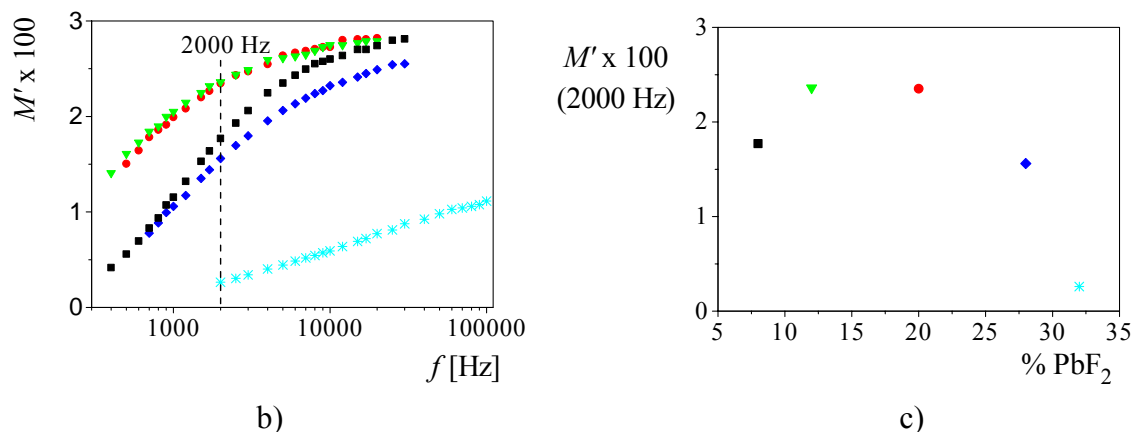


Obr. 3. Závislosti namerané na sklách $60\text{TeO}_2 - (40-x)\text{PbCl}_2 - x\text{PbF}_2$ pre x z intervalu (0 – 32) % na : a) Hodnoty jednosmernej elektrickej vodivosti pri 180 °C a 100 °C, b) Hodnoty aktivačnej energie jednosmernej elektrickej vodivosti \times U , v prípade pozorovaného zlomu $\square, \nabla, \triangle, \circ, \diamond, \circ$ U_1 , $\blacksquare, \blacktriangledown, \blacktriangle, \bullet, \blacklozenge, \ast$ U_2

Aj z frekvenčnej závislosti reálnej zložky komplexného elektrického modulu (obr. 4b) možno po zobrazení nameraných hodnôt získaných pri jednej frekvencii v závislosti na koncentrácii PbF_2 (obr. 4c) získať priebeh, ktorý charakterizuje jej vplyv. Opäť sa tu prejavil lokálny extrém pri koncentrácii v oblasti ~20 % PbF_2 .

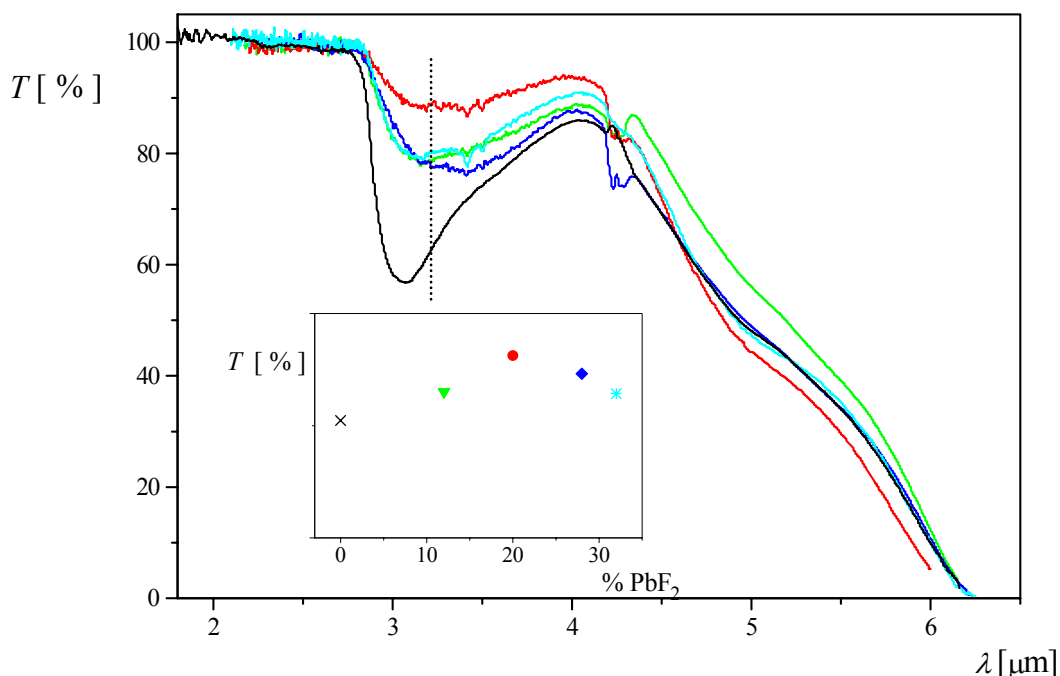
Z meraní optickej priepustnosti T (obr. 5a) je podobne ako v prípade meraní elektrických a dielektrických veličín možno pozorovať vplyv koncentrácie PbF_2 . Pri zobrazení závislosti hodnôt T pri vlnovej dĺžke 3,2 μm na koncentrácii PbF_2 (obr. 5) možno pozorovať rovnako extrém (maximum) T pri koncentrácii okolo 20 % PbF_2 . Zlepšovanie optickej priepustnosti skiel čiastočnou substitúciou sa prejavuje do ~ 20 % PbF_2 pri ďalšom zvyšovaní nastáva pokles hodnôt T . Pri koncentrácii 32 % PbF_2 je táto zmena v usporiadaní skiel veľmi výrazná a je spôsobená prítomnosťou kryštalickej fázy. RTG analýza (obr. 6) potvrdila výskyt kryštalickej fázy v sklách nad koncentráciou 20 % PbF_2 .



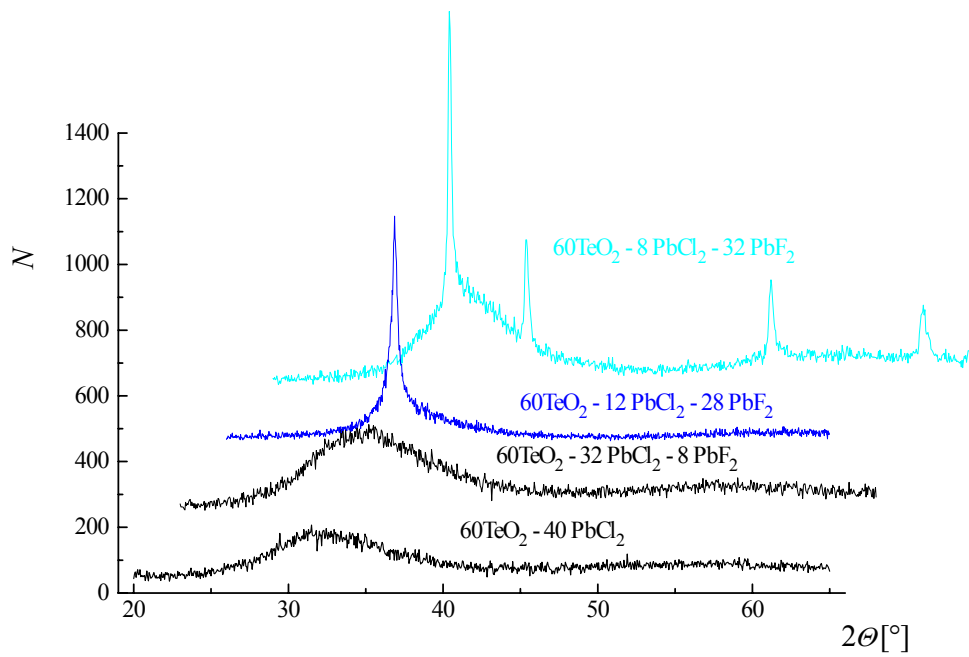


Obr. 4. Závislosti $60TeO_2 - (40 - x)PbCl_2 - xPbF_2$ skiel namerané pri teplote $170^\circ C$ pre:
 ■ $x = 8$, ▼ $x = 12$, ▲ $x = 16$, ● $x = 20$, ◆ $x = 28$, * $x = 32$
 a) Komplexný elektrický modul M^* b) Frekvenčná závislosť M' c) Závislosť hodnôt reálnej časti komplexného elektrického modulu nameraných pri frekvencii 2000 Hz b) na koncentrácii PbF_2

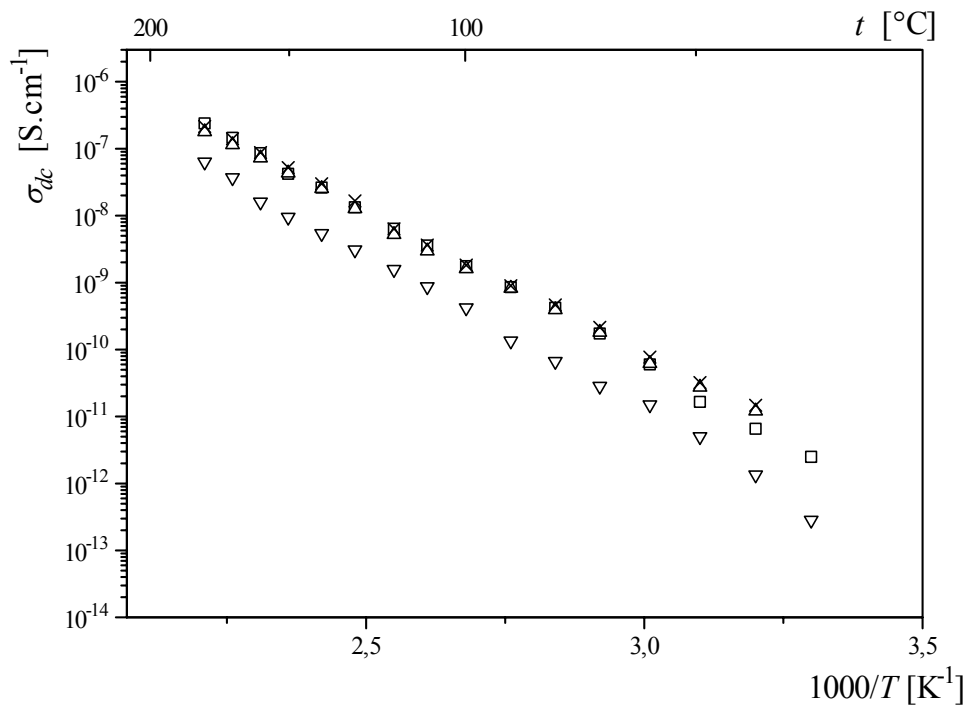
Pri dopovaní skiel vzácnymi zeminami Er^{3+} je vidieť, že vplyv vzácnych zemín je zanedbateľný na jednosmernú elektrickú vodivosť σ_{dc} (obr. 7) ako aj optickú priepustnosť T (obr. 9) v prípade skla $60TeO_2 - 40PbCl_2$, pokiaľ nie je vzácna zemina pridávaná vo forme kovu. Naproti tomu pri skle optimálneho zloženia ($60TeO_2 - 20PbCl_2 - 20PbF_2$) pridaním vzácnej zeminy dochádza k výraznej zmene hodnôt σ_{dc} (obr.8) a dochádza aj k poklesu hodnôt optickej priepustnosti T .



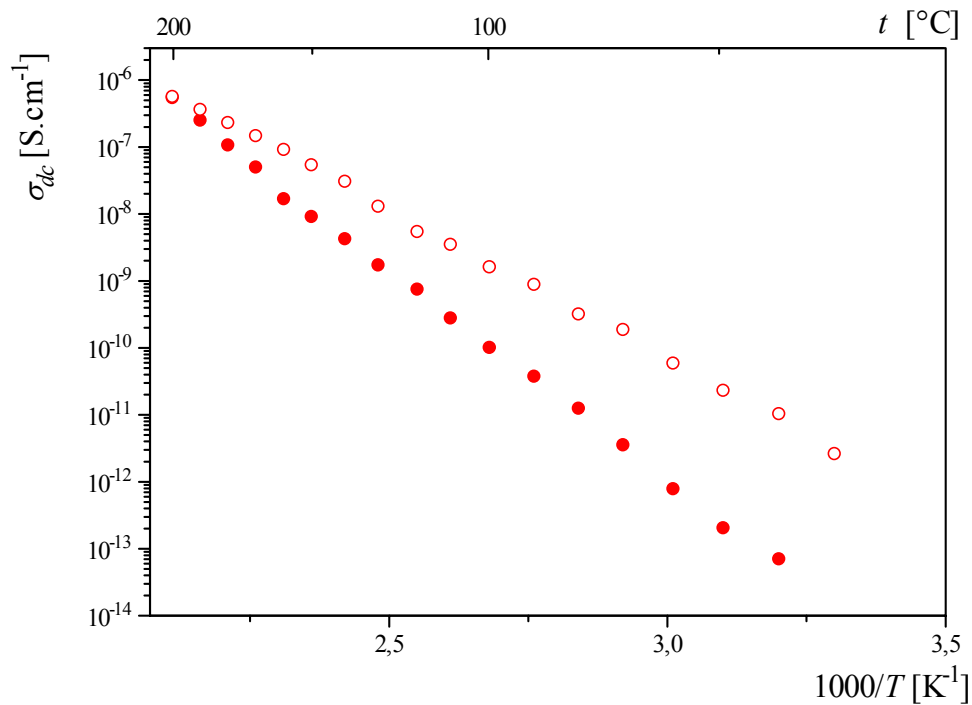
Obr. 5. Relatívna optická priepustnosť $60TeO_2 - (40 - x)PbCl_2 - xPbF_2$ skiel pre: — × $x = 0$, — ▼ $x = 12$, — ● $x = 20$, — ◆ $x = 28$, — * $x = 32$. Na detaile závislosť hodnôt optickej priepustnosti skiel nameraných pri vlnovej dĺžke $3,2 \mu m$ na koncentrácii PbF_2 v sklách.



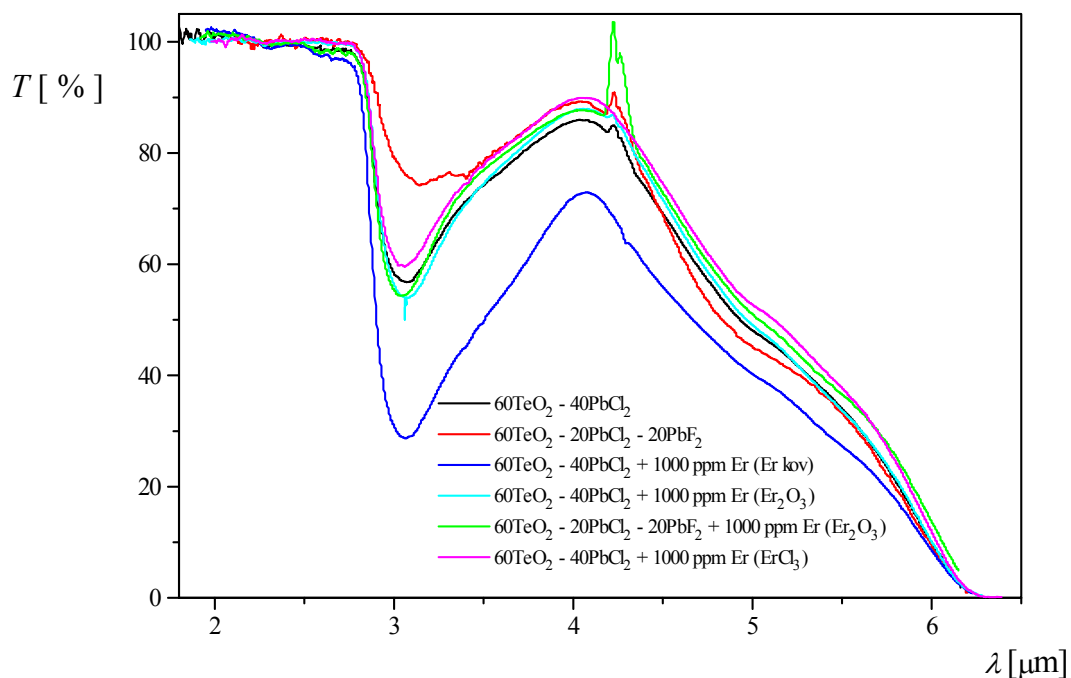
Obr. 6. Röntgenové difrakčné záznamy vzoriek skiel ($\lambda_{Co} = 0,1788965 \text{ nm}$)



Obr. 7. Teplotné závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti skiel $60 \text{ TeO}_2 - 40 \text{ PbCl}_2$:
 × bez prímiesí, s prímiesou 1000 hmot. ppm Er^{3+} ako □ ErCl_3 , ▽ Er kov, △ Er_2O_3



Obr. 8. Teplotné závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti skiel $60 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ PbCl}_2 - 20 \text{ PbF}_2$: ● bez prímiesí, ○ s prímiesou 1000 hmot. ppm Er^{3+} (Er_2O_3)



Obr. 9. Relatívna optická priepustnosť skiel $60\text{TeO}_2 - 40\text{PbCl}_2$, resp. $60\text{TeO}_2 - 20\text{PbCl}_2 - 20\text{PbF}_2$ čistých ako aj s prímiesami vzácnych zemín

Diskusia a záver

Na základe meraní elektrických, dielektrických a optických vlastností skiel $60 \text{ TeO}_2 - (40 - x) \text{ PbCl}_2 - x \text{ PbF}_2$ ($x = 0-32\%$) možno jednoznačne povedať, že zmena koncentrácie PbF_2 zmení štruktúru skla, čím výrazne vplýva aj na hodnoty všetkých meraných veličín. V prípade, keď koncentrácia PbF_2 je vyššia ako 20% v skle už nastáva výrazná kvalitatívna zmena. RTG analýza potvrdila už existenciu kryštalickej fázy (obr.6). Vo všetkých meraných veličinách v závislosti na koncentrácii PbF_2 sa vyskytuje extrém okolo 20 % PbF_2 . To predstavuje vzájomnú koreláciu medzi nameranými hodnotami elektrických, dielektrických a optických veličín.

Priaznivý účinok čiastočnej substitúcie PbF_2 za PbCl_2 na zníženie množstva OH skupín v sklách sa prejavuje do koncentrácie $\sim 20\%$ PbF_2 . Po prekročení tejto hodnoty výrazne stúpa náchylnosť skiel k vytváraniu kryštalickej fázy.

Pri pozorovaní jednosmernej elektrickej vodivosti je vidieť vzostup jej aktivačnej energie (obr. 3b) a vznik dvoch teplotných intervalov s rôznymi hodnotami aktivačných energií. Je to spôsobené pravdepodobne tým, že so zvyšovaním PbF_2 rastie usporiadanosť v skle (zvyšuje sa pravdepodobnosť vzniku kryštalickej fázy), čím výrazne stúpa energia potrebná na vznik defektu – nosiča elektrického náboja a zákonite klesá aj počet týchto defektov. So zvyšovaním koncentrácie PbF_2 sa teda pri obmedzenom počte defektov s nižšou energiou tvorby (U_1) pri vyšších teplotách môžu výraznejšie prejavovať aj defekty s vyššou energiou tvorby (U_2), čo sa prejaví vzrastom aktivačnej energie jednosmernej elektrickej vodivosti.

Pri dopovaní skiel vzácnymi zeminami je použitie vzácnej zeminy v kovovej forme nevhodné, pretože pridaním pomerne aktívnej kovovej formy vzácnej zeminy sa súčasne pridáva do skiel aj veľké množstvo OH skupín [10] oproti prípadom, keď vzácnu zeminu pridávame do skiel vo forme chloridovej, resp. oxidovej. Aj pri skle s najlepšimi optickými vlastnosťami ($60\text{TeO}_2 - 20\text{PbCl}_2 - 20\text{PbF}_2$) sa pridaním vzácnej zeminy optické vlastnosti zhoršili. Je to spôsobené pravdepodobne tým, že táto koncentrácia je hraničnou pre priaznivý účinok čiastočnej substitúcie PbF_2 za PbCl_2 a pri pridaní vzácnej zeminy dochádza už (podobne ako pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie PbF_2) k narastaniu nestability v objeme skla a náchylnosti k vzniku defektov (mikrokryštálov) negatívne ovplyvňujúcich najmä optické vlastnosti.

Záverom možno konštatovať, že určovanie elektrických dielektrických a optických vlastností je vysoko citlivé na zmeny vo vnútornom usporiadaní skiel spôsobené substitúciou PbF_2 za PbCl_2 . Vzhľadom na koreláciu medzi elektrickými, resp. dielektrickými a optickými vlastnosťami možno využiť elektrické a dielektrické merania nielen pre zistenie vnútorných defektov v objeme skiel, určovanie teplotnej stability, ale aj pre stanovenie vplyvu zmeny koncentrácie jednotlivých prímiesí, resp. optimalizáciu zloženia skiel na báze oxidov ťažkých kovov. Ako sklo perspektívne pre ďalšie optické aplikácie možno doporučiť sklo s (16-20) % PbF_2 s možnou prímiesou vzácnej zeminy, nie však v kovovej forme.

Pod'akovanie

Práca vznikla v rámci spolupráce medzi katedrou nekovových materiálov MfF STU v Trnave a laboratóriom anorganických materiálov AVČR Praha, s podporou grantového projektu SR VEGA 1/9096/02 a VEGA 1/1080/04 a grantového projektu Grantovej agentúry ČR č. 104/02/0799.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] LEŽAL D., POULAIN M., ZAVADIL J. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2000, p. 304-310.
- [2] LEŽAL, D., PEDLIKOVÁ, J., KOSTKA, P., BLUDSKÁ, J., POULAIN, M., ZAVADIL, J. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. In *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, Vol. 284, p. 288-295.
- [3] PEDLIKOVA, J., LEZAL, D., ZAVADIL, J. Special glasses on TeO₂ and Pb²⁺ systems: preparation and characterisation. In *XIII International symposium on non – oxide glasses and new optical glasses*. Pardubice, 2002, s. 287 –289.
- [4] KUBLIHA, M. *Vplyv štruktúry vybraných skiel a keramik na ich fyzikálne vlastnosti. Dizertačná práca. MtF STU Bratislava so sídlom v Trnave*. 1998, p. 40 – 51.
- [5] CHARLES R, J. In *Journal of Applied Physics*, 31996, 2, p. 115.
- [6] MACEDO, P.B., MOYNIHAM, C.T., BOSE, R. In *Phys. and chem. of Glasses*, 1972, Vol.13, p. 171.
- [7] KALUŽNÝ, J., KUBLIHA, M., BOŠÁK, O., MINÁRIK, S., MARIANI, E. Vyšetrovanie štruktúrnych zmien a defektov dielektrickými metódami. In *Materials Science and Technology*, 2003, Vol. 3. Dostupné na internete <<http://mtf.stuba.sk/casopis/obsah.html>>.
- [8] KUBLIHA, M., LEŽAL, D., KALUŽNÝ, J., PEDLÍKOVÁ, J., MARIANI, E. Investigation of the temperature stability of Ge-Se-Te glasses by means of electric methods. In *Research papers MtF STU*, 2003, Vol. 15, p. 87 – 92.
- [9] KUBLIHA, M., LEŽAL, D., KALUŽNÝ, J., PEDLÍKOVÁ, J. Temperature stability of Chalcogenide glasses. In *AKADEMICKÁ DUBNICA 2003*. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2003, ISBN 80-227-1915-3, p. 185-188.
- [10] KUBLIHA, M., KALUŽNÝ, J., LEŽAL, D., PEDLÍKOVÁ, J., MARIANI, E. Properties of TeO₂ - PbCl₂ glasses doped with metallic Pr. In *CO-MAT-TECH 2000*. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2000, p. 107-112.