

VYŠETROVANIE ŠTRUKTÚRNYCH ZMIEN A DEFEKTOV SKIEL DIELEKTRICKÝMI METÓDAMI

INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES AND DEFECTS OF GLASSES BY MEANS OF DIELECTRIC METHODS

Ján KALUŽNÝ - Marian KUBLIHA - Ondrej BOŠÁK - Stanislav MINÁRIK -
- Emil MARIANI

*Autori: Prof. RNDr. Ján Kalužný, PhD., Ing. Marian Kubliha, PhD., Mgr. Ondrej Bošák,
Ing. Stanislav Minárik, PhD., Emil Mariani*

Pracovisko: Katedra nekovových materiálov, Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: Paulínska 16, 917 24 Trnava

Tel.: 00421 33 5511032-4,

*E-mail: kaluzny@mf.stuba.sk, kubliha@mf.stuba.sk, bosak@mf.stuba.sk,
minarik@mf.stuba.sk*

Abstract

Electrical and dielectrical measurements are convenient for searching of internal glass ordering caused by the changes in processing technology and the individual admixture concentration, as well. The complex electrical modulus can be used for the investigation of the structural changes of chalcogenide and heavy metal oxide glasses.

Elektrické a dielektrické merania sú výhodné pre sledovanie zmien vo vnútornom usporiadaní skiel spôsobených zmenami v technológii a koncentrácii jednotlivých prímiesí. Komplexný elektrický modul môže byť využitý pre vyšetovanie zmien v štruktúre chalkogénnych skiel a skiel na báze oxidov ťažkých kovov.

Key words

dielectrical methods, glasses, complex electrical modulus, chalcogenide glasses, heavy metal oxide glasses

metódy dielektrické, sklá, modul komplexný elektrický, defekty, sklá chalkogénne, sklá na báze oxidov ťažkých kovov

Úvod

Pre sledovanie zmien vo vnútornom usporiadaní skiel určených pre prenos výkonového žiarenia CO a CO₂ laserov sa hľadajú nové metódy, ktoré oproti doteraz používaným

(elektrónová mikroskopia, rontgenová mikroanalýza) musia byť jednoduché, rýchle a vysoko presné. Medzi perspektívne možno zaradiť aj metódy merania dielektrických veličín, ktoré sú finančne aj časovo nenáročné a nevyžadujú zložitú prípravu vzoriek. V tomto príspevku sa zaoberáme využitím meraní teplotných a frekvenčných závislostí komplexného elektrického modulu pri štúdiu špeciálnych skiel, pri určení maximálnej rozpustnosti prímеси, teplotnej a časovej stability a pod.

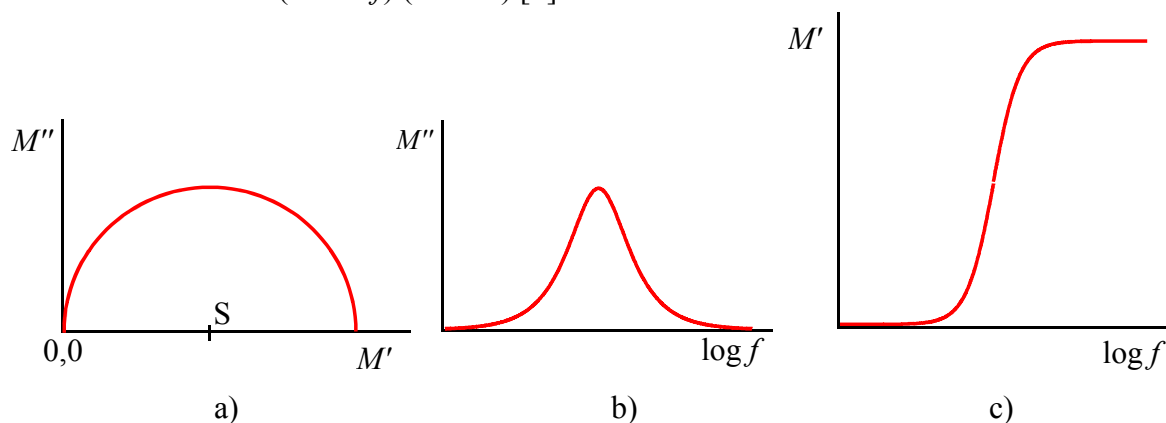
Popis metódy merania komplexného elektrického modulu

Komplexný elektrický modul M^* zaviedol prvý krát Macedo a kol. [1] ako prevrátenu hodnotu komplexnej permitivity:

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

kde ε^* je komplexná permitivita, ktorej dve zložky sú určené vzťahom: $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Reálna zložka ε' je identická s relatívnou permitivitou materiálu, ε'' je imaginárna zložka charakterizujúca elektrické straty v dôsledku polarizačných pochodov a straty vodivostné. Komplexný elektrický modul zachytáva teda vodivostné aj polarizačné deje v materiáli, teda pohyb viazaných aj voľných nosičov elektrického náboja v objeme materiálu, pretože potláča vosokapacitné efekty pri elektródach a dôraz kladie na nízkopacitné objemové efekty.

Ideálnym prípadom materiálu z hľadiska merania komplexného elektrického modulu paralelne zapojenie ideálneho kondenzátora bez strát a ideálneho elektrického rezistora. Na obrázku 1 je vidno, že nameraný priebeh v komplexnej rovine (M'' vs M') (obr. 1a) sa zobrazuje ako polkružnica so stredom S na osi M' , vo frekvenčnej závislosti imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f) je priebeh v zhode Debye-ovským rozdelením (obr. 1b). Distribučnú funkciu predstavuje frekvenčná závislosť reálnej časti komplexného elektrického modulu (M' vs f) (obr. 1c) [2].

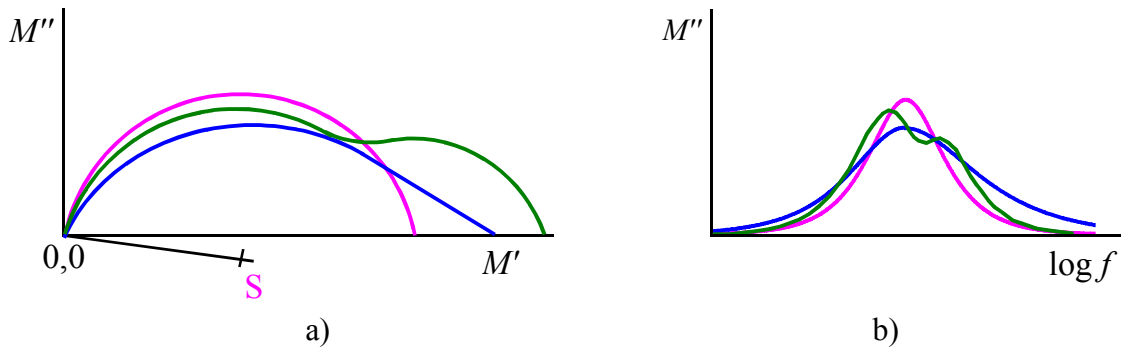


Obr. 1 Závislosti charakterizujúce ideálny paralelný RC obvod

- a) Komplexný elektrický modul (M'' vs M') zobrazený v komplexnej rovine.
- b) Frekvenčná závislosť imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f).
- c) Frekvenčná závislosť reálnej časti komplexného elektrického modulu (M' vs f).

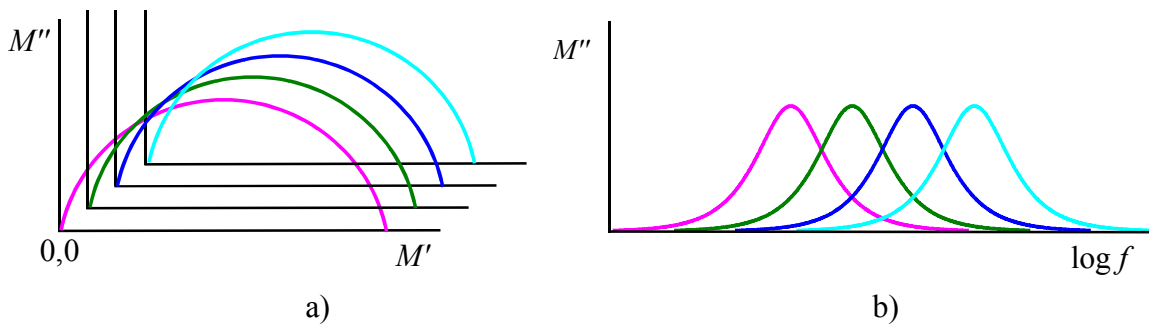
V prípade merania komplexného elektrického modulu reálnych materiálov dochádza k posuvu stredu S v komplexnej rovine (M'' vs M') pod os M' (—), priebeh polkružnice sa

deformuje najmä vo vysokofrekvenčnej oblasti (—), môže nastať aj vznik priebehu tvoreného spojením dvoch, resp viac polkružníc predstavujúcich jednotlivé komponenty v usporiadaní materiálu (—) (obr. 2a). Vo frekvenčnej závislosti imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f) sa priebeh rozdelenia deformuje (znižuje a rozširuje) najmä vo vysokofrekvenčnej oblasti, môže nastať aj vznik priebehu tvoreného spojením dvoch, resp viac rozdelení predstavujúcich jednotlivé komponenty v usporiadaní materiálu (obr. 2b).



Obr. 2 Najčastejšie prípady tvarov závislostí, ktoré možno namerať u reálnych materiálov
 a) Komplexný elektrický modul (M'' vs M') zobrazený v komplexnej rovine
 b) Frekvenčná závislosť imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f)

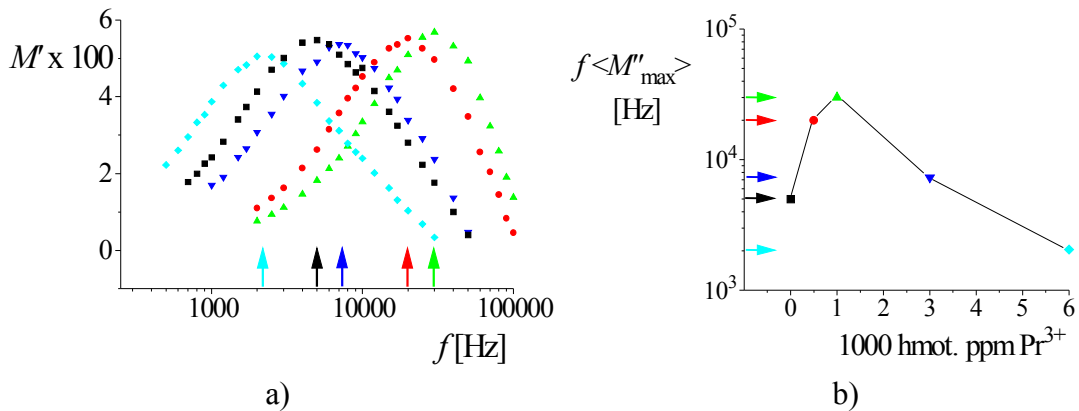
Ak je materiál vystavený rôznym meracím teplotám, pôsobením ktorých nedochádza k zmene jeho vnútorného usporiadania tvar a veľkosť nameraných priebehov sa nemení, dochádza len k posuvu vo frekvenčných závislostiach (obr. 3). Pri zmene vo vnútornom usporiadaní dochádza aj k deformácii, resp. zmene nameraných priebehov.



Obr. 3 Príklad závislostí nameraných pri teplotách $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ pre teplotne stabilný reálny materiál približujúci sa vlastnosťami ideálnemu
 a) Komplexný elektrický modul (M'' vs M')
 b) Frekvenčná závislosť imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f)

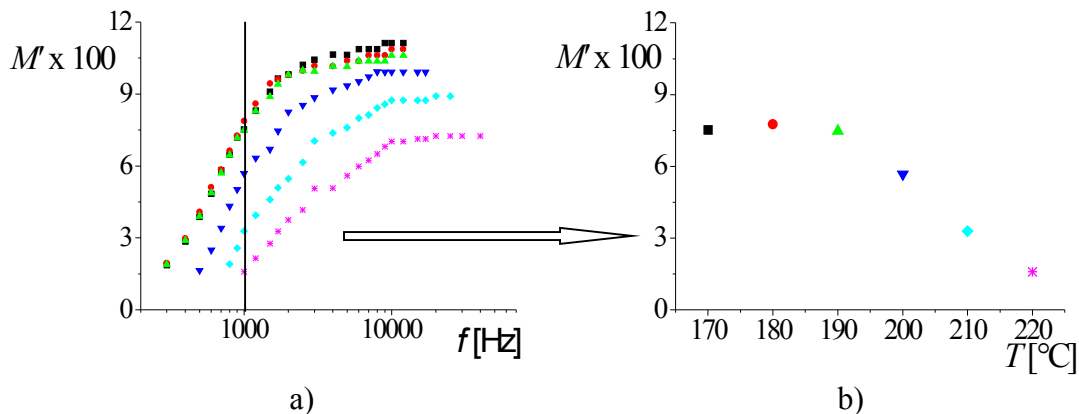
Príklady použitia meraní komplexného elektrického modulu

Pri určovaní maximálnej rozpustnosti prímеси v sklách sme využili frekvenčné závislosti imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f) (obr. 4a). Pri zobrazení závislosti frekvencie, pri ktorej nastane v priebehoch maximum, od koncentrácie prímеси (obr. 4b) možno pomerne jednoducho stanoviť maximálnu rozpustnosť prímеси Pr na 1000 hmot. ppm (\blacktriangle). Pri zvýšení koncentrácie prímеси vznikli v objeme skla mikrokryštály, čo sa potvrdilo pomocou elektrónovej mikroskopie [3].

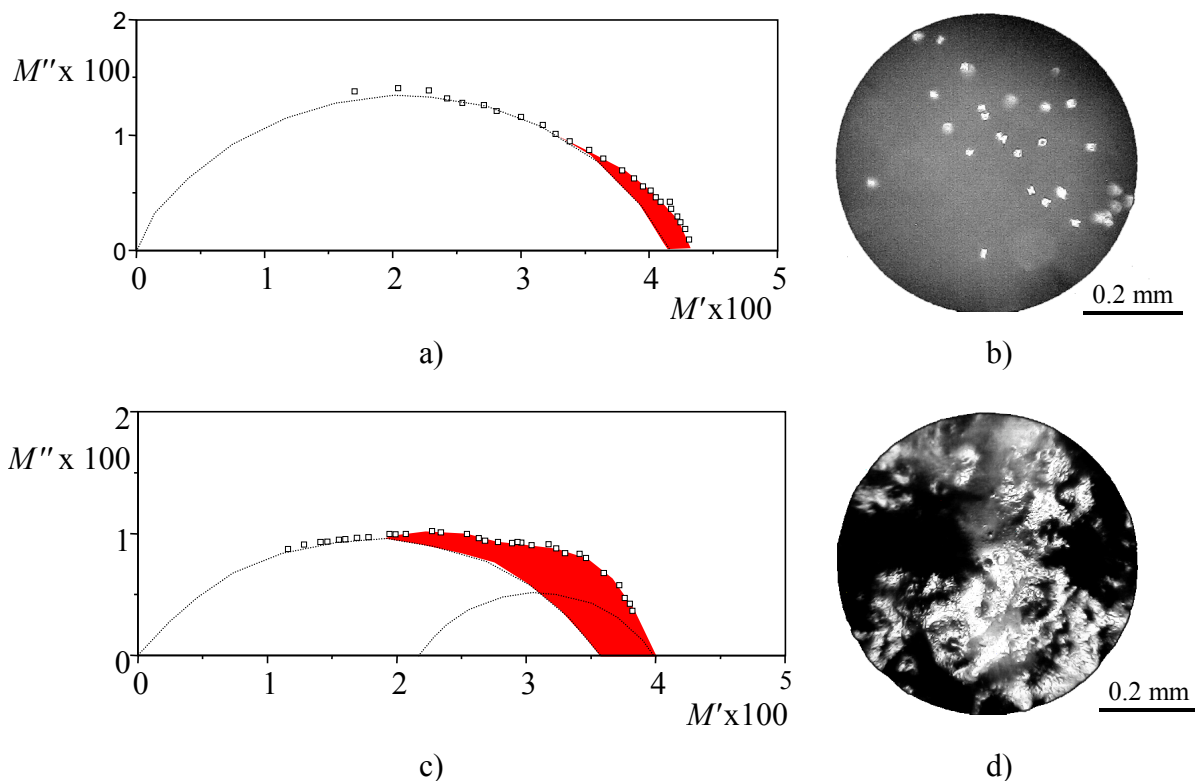


Obr. 4 Závislosti namerané na sklách systému $Ge_{25}Ga_{10-x}Pr_xS_{65}$ s rôznou dotáciou Pr_x [hmot. ppm] namerané pri $300\text{ }^\circ\text{C}$: ■ - 0, ● - 500, ▲ - 1000, ▼ - 3000, ◆ - 6000.
 a) Frekvenčné závislosti imaginárnej časti komplexného elektrického modulu (M'' vs f) vzoriek skiel.
 b) Zobrazenie závislosti frekvencie, pri ktorej sme namerali maximum na rôznej koncentrácii Pr v $Ge_{25}Ga_{10-x}Pr_xS_{65}$ sklách.

Teplotná stabilita skiel ja dôležitým faktorom ovplyvňujúcim prípravu a aplikácie optických vlákien. Pre sklá systému sme stanovili maximálnu teplotu, ktorá ešte nespôsobuje trvalé zmeny vo vnútornom usporiadaní skla nasledovne. Vzorku sme opakovane merali pri referenčnej teplote, pričom sme medzi meraniami uskutočnili nahriate skla po dobu 20 minút pri zvýšenej teplote. Z frekvenčnej závislosti reálnej časti komplexného elektrického modulu (M' vs f) (obr. 5a) možno pomerne jednoducho porovnaním nameraných hodnôt stanoviť teplotu, pri ktorej ešte nedochádza k zmene vo vnútornom usporiadaní skla na $190\text{ }^\circ\text{C}$ (▲) (obr. 5b) [4].



Obr. 5 Závislosti namerané na skle $Ge_{0,2}Se_{0,793}Te_{0,007} + 1000$ hmot. ppm Er^{3+} (vo forme Er_2O_3) pri teplote $170\text{ }^\circ\text{C}$ po nahriatí na teplote (20 min.): ■ - $170\text{ }^\circ\text{C}$, ● - $180\text{ }^\circ\text{C}$, ▲ - $190\text{ }^\circ\text{C}$, ▼ - $200\text{ }^\circ\text{C}$, ◆ - $210\text{ }^\circ\text{C}$, * - $220\text{ }^\circ\text{C}$.
 a) Frekvenčné závislosti reálnej zložky komplexného elektrického modulu (M' vs f).
 b) Závislosť hodnôt reálnej zložky komplexného elektrického modulu nameraného pri 1000 Hz od teploty, na ktorú bolo sklo pred meraním nahriate (M' vs T).



Obr. 6 a), c) Komplexný elektrický modul (M'' vs M') a b), d) optické pozorovania v polarizovanom svete skla $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{PbCl}_2$ [a), b)] a $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - 40\text{K}_2\text{CO}_3$ [c), d)]

Pomocou meraní komplexného elektrického modulu možno pomerne jednoducho predikovať výskyt defektov v objeme skla. U skiel na báze Sb_2O_3 sme pomocou meraní komplexného modulu predikovali výskyt aj predpokladané množstvo kryštalickej fázy (obr. 6a,c), čo sa potvrdilo na optických meraniach (obr. 6b,d). Množstvo kryštalickej fázy odpovedá veľkosti červenej oblasti v priebehoch komplexného elektrického modulu [5].

Záver

Na základe uvedených príkladov možno konštatovať, že metódy merania elektrických vlastností (teplotné a frekvenčné závislosti komplexných elektrických modulov) sú vhodné pre vyšetrovanie vnútorného usporiadania chalkogénnych skiel a skiel na báze oxidov ťažkých kovov určených pre prenos výkonového žiarenia v infračervenej časti spektra. Obmedzujúcim faktorom je to, že tieto merania sú len relatívne a zvyčajne vyžadujú potvrdenie ďalšou metódou, pričom nemožno stanoviť vlastnosti veľmi malých objemov materiálu. Rozsah možností je však pomerne široký a zahŕňa určovanie maximálnej rozpustnosti, vznik ďalšej fázy v objeme skla, vyšetrovanie teplotnej stability, objemovej homogenity, anizotropie, vplyv koncentrácie jednotlivých prímiesí, parametrov technológie a podobne.

Merania elektrických vlastností a najmä komplexného elektrického modulu možno s úspechom využiť aj pri iných druhoch materiálov s neusporiadanou štruktúrou ako sú fluoridové sklá [6], guma [7], plastické látky [8], keramika [9], kompozity [10,11,12] a podobne.

Práca vznikla s podporou grantového projektu VEGA 1/9096/02.

Literatúra:

- [1] MACEDO, B., MOYNIHAM, C.T., BOSE, R. Phys. and chem. of Glasses 13, 1972, p. 171.
- [2] HODGE, I.M., INGRAM, M.D., WESTY, A.R. J. Electroanal. Chem. 74, 1976, p. 125.
- [3] KALUŽNÝ, J., LEŽAL, D., KOZÍK, T., KUBLIHA, M., MARIANI, E. Transport properties of Ge-Ga-S glass doped by praseodymium. In *Ceramics*, 1999, 43, 3. ISSN 0862 - 5468.
- [4] KUBLIHA, M., LEŽAL, D., KALUŽNÝ, J., PEDLÍKOVÁ, J. Teplotná stabilita chalcogénnych skiel. Temperature stability of chalcogenide glasses. In *Zborník prednášok zo 9. vedeckej medzinárodnej konferencie AKADEMICKÁ DUBNICA 2003*. Bratislava: STU, 2003. s. 185-188.
- [5] KALUŽNÝ, J., KUBLIHA, M., POULAIN, M., LEGONERA, M., MARIANI, E. Elektrické a optické vlastnosti skiel na báze Sb_2O_3 . Electrical and optical properties of glasses based on Sb_2O_3 . In *CO-MAT-TECH 2002*. Bratislava: STU, 2002, I, s. 64 -69. ISBN 80-227-1768-1.
- [6] TRNOVCOVÁ, V., OŽVOLDOVÁ, M., AKALYUKIN, R.M., SOROKIN, N.I., LEŽAL, D., GREGUŠ, J., KAŠŠAKOVÁ, V., ILLEKOVÁ, E., FEDOROV, P.P., KADLEČÍKOVÁ, M. Fluoride and chalcogenide glasses for optonics and superionic. In *Yemeni Journal of Science* 2003, 4, 2, p. 153-167.
- [7] BOŠÁK, O., KALUŽNÝ, J., VALÁŠEK, R., KOŠTIAL, P. Vyšetrovanie kvality mechanickej väzby medzi kovovými vláknami a gumou pomocou elektrických metód. The investigation of quality of the mechanical bound- metal wire and rubber using electric methods. In *Zborník prednášok zo 8. vedeckej medzinárodnej konferencie AKADEMICKÁ DUBNICA 2002*. Bratislava: STU, 2002, 167-170. ISBN 80-227-1807-6.
- [8] KOZÍK, T., KOPČA, M., KUBLIHA, M. Dielektrické vlastnosti plastoferitov. Dielectric properties of composites ferrite – plastic. In *14th International Conference „DISSE 2002“*. Bratislava: FEEIT SUT 2002, 213-216. ISBN 80 – 227- 1758 – 4.
- [9] RIEDLMAJER, R. Electrical Behavior of Partially Stabilized Zirconia with CaO and Y_2O_3 Additives. In *CO-MAT-TECH 2001, 9. medzinárodná vedecká konferencia: Časť 1*. Bratislava: STU, 2001, s. 148 - 153.
- [10] TRNOVCOVÁ, V., FEDOROV, P.P., LABAŠ, V., STAROSTIN, M.YU. Microstructure and physical properties of superionic eutectic composites prepared from melt, in book *Solid State Ionics: Science and Technology*, World Scientific Publishing Co., (eds. B.V.R. Chowdari et al.), Singapore, 1998, p. 325-334.
- [11] TRNOVCOVÁ, V., STAROSTIN, M.YU., ČIČKA, R., FEDOROV, P.P., BÁRTA, Č., LABAŠ, V., SOBOLEV, B.P. Microstructure and Fast Ionic Conduction of Inorganic Fluoride and Oxide Eutectic Composites Prepared from Melt. *Solid State Ionics* 136/ 137, 2000, 11-18.
- [12] TRNOVCOVÁ, V., STAROSTIN, M., LABAŠ, V., ČIČKA, R. Microstructure and physical properties of directionally solidified alumina-zirconia eutectic composites. *Ionics*
- [13] *International Journal of Ionics* 4, 1998, 275 - 284.