

Badanie wpływu domieszki Gd na stopień zdefektowania struktury szkła tellurowego

DR HAB. JACEK FILIPECKI¹, DR EDMUND GOLIS¹,
MGR KATARZYNA KOTYNIA², KORDIAN CHAMERSKI¹

1. INSTYTUT FIZYKI, AKADEMIA IM. JANA DŁUGOSZA, CZĘSTOCHOWA
2. INSTYTUT FIZYKI, POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Szklá tellurowe należą do grupy szkieł specjalnych ze względu na to, że TeO_2 topiony samodzielnie nie wykazuje właściwości szkłotwórczych. Własności szkłotwórcze zapewnia dopiero obecność co najmniej jednego tlenku stabilizującego dany układ. TeO_2 może być natomiast w odpowiednich warunkach tlenkiem szkłotwórczym, a zależy to od molowej zawartości innych tlenków w układzie szkieł.

Domieszkowanie szkieł tellurowych pierwiastkami lantanowców stało się bardzo popularne ze względu na uzyskanie emisji światła białego (otrzymanego dzięki precyzyjnemu wymieszaniu kolorów podstawowych, tj. czerwonego, zielonego i niebieskiego), które jest wykorzystywane w diodach świecących. Funkcjonalność szkieł tellurowych jest uwarunkowana nie tylko strukturą atomową, ale także strukturą pustek (luk, wolnych objętości). Jest to ściśle związane z właściwościami optycznymi szkieł, które mogą pochłaniać określone długości fal, pełniąc rolę filtrów optycznych, stanowić źródła promieniowania o różnych częstotliwościach, a w szczególnych warunkach emitować spójne światło laserowe (Wasylak, Kucharski, Dorosz, Fisteck, 2003; Kim, Yoko 1995). Szklá specjalne mogą przekazywać światło na duże odległości, zmieniać częstotliwość padającego na nie promieniowania i stąd ich zastosowanie w technice światłowodowej i optoelektronice dla telekomunikacji. Istnieje potrzeba prowadzenia nowych badań nad szklami tellurowymi w związku z ich interesującymi właściwościami fizykochemicznymi. Zmiana składu chemicznego szkieł oraz różne metody ich syntezy pozwalają w szerokim zakresie kształtować właściwości optyczne i technologiczne tych materiałów. Szklá tellurowe charakteryzuje szereg właściwości fizykochemicznych, takich jak: wysoki współczynnik załamania światła, dobra przepuszczalność w podczerwieni, nieliniowość optyczna, odporność na korozję oraz dobra wytrzymałość mechaniczna i bardzo dobre właściwości magnetoptyczne (Munoz-Martin, Villegas, Gonzalo, Fernandez-Navarro, 2009; El-Mallawany R., 2002).

Anihilacja pozytonów jest procesem zmiany całkowitej masy obu cząstek i ich energii kinetycznych na energię fotonów promieniowania elektromagnetycznego (rys. 1). Dlatego właśnie badanie fotonów wytworzonych w procesie anihilacji dostarcza informacji o stanie anihilującej pary elektron-pozyton. Anihilacją antycząstki z cząstką jest możliwa wyłącznie wtedy, gdy zostaną spełnione wszystkie prawa zachowania, mianowicie prawo zachowania energii, pędu, momentu pędu, ładunku oraz parzystości. Podczas procesu anihilacji emitowana jest parzysta (2γ) lub nieparzysta (3γ) liczba kwantów gamma. Oprócz anihilacji swobodnej, może również

SŁOWA KLUCZOWE

szklá tellurowe, defekty, anihilacja, spektroskopia czasów życia pozytonu

KEYWORDS

tellurite glasses, defects, annihilation, positron lifetime spectroscopy

Jacek Filipecki



Profesor nadzw. AJD, kierownik Zakładu Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej w Instytucie Fizyki. W pracy naukowej zajmuje się badaniami strukturalnymi w ciałach stałych o nieuporządkowanych nanostrukturach (szklá, biopolimery) z wykorzystaniem anihilacji pozytonów i dyfrakcji rentgenowskiej.

j.filipecki@ajd.czyst.pl

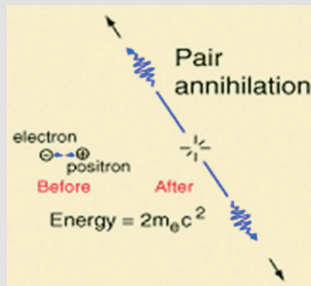
STRESZCZENIE

Materiałem badawczym było szkło tellurowe. Badaniom poddano szkło bazowe $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-LiNbO}_3$ oraz szkło domieszkowane gadolinem ($\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-LiNbO}_3\text{-(Gd}_2\text{O}_3\text{)}$). W celu dokonania analizy własności strukturalnych wykorzystano metodę pomiarów czasów życia pozytonów PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). W proponowanej metodzie możliwa jest identyfikacja defektów strukturalnych trudnych do wychwycenia innymi tradycyjnymi metodami pomiarowymi. Przeprowadzone badania wykazały istnienie dwóch składowych czasów życia pozytonów τ_1 i τ_2 . W oparciu o model dwustanowy obliczono parametry wychwytu pozytonów, które pozwalają wyciągnąć wnioski o charakterze i stopniu zdefektowania badanych szkieł tellurowych.

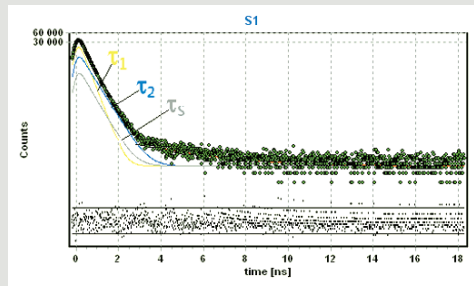
SUMMARY

Studying influence of element Gd on voids degree of structure the tellurite glass

The tellurite glass such as: $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-LiNbO}_3$ as a reference glass and ($\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-LiNbO}_3\text{-(Gd}_2\text{O}_3\text{)}$) has been studied. The positron lifetime PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) was used to analyze the structural properties of tellurite glasses. The proposed method, can identify structural defects which are difficult to capture by other traditional methods. The study showed the existence of two components τ_1 and τ_2 . The basis of the two-state model parameters were calculated capture of positrons, which allow you to draw conclusions about the nature and degree of defect studied tellurite glasses.



Rys. 1 Schemat zjawiska anihilacji pary pozyton-elektron (Krause-Rehberg, Leipner, 1990)



Rys. 2 Przykładowa krzywa czasów życia pozytonów dla próbki S₁

istnieć anihilacja w stanie związanym, gdzie pozyton tworzy z elektronem atom zwany pozytem Ps (Pathrick R.A., 1997; Jean Y.C., 1993). W czasie anihilacji swobodnej cząstki z antycząstką, z największym prawdopodobieństwem następuje jednoczesna emisja dwóch kwantów gamma (2γ).

W przypadku gdy w pomiarach PALS otrzymujemy dwie składowe czasów życia pozytonów (τ_1 i τ_2), składowa τ_1 jest odpowiedzialna za anihilacje z elektronami swobodnymi oraz z elektronami zlokalizowanymi w defektach punktowych typu wakans, natomiast składowa τ_2 z elektronami defektów objętościowych powstałych w monowakansach oraz na granicach ziaren lub dyslokacjach (Krause-Rehberg, Leipner, 1990).

W celu interpretacji wyników tych składowych (τ_1 i τ_2) oraz ich natężeń (I_1 i I_2) możemy zastosować tzw. model dwustanowy (Krause-Rehberg, Leipner, 1990; Shpotyuk O., Filipecki J., 2003) zgodnie, z którym możemy obliczyć następujące parametry wychwyty pozytonów:

- średni czas życia pozytonów τ_{av} odzwierciedlający defektywność środowiska dominującego w badanych szklach:

$$\tau_{av} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2} \quad (I_1 + I_2 = 100) \quad (1)$$

- średni czas życia pozytonów w niezdefektowanej strukturze ziaren;

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}} \quad (2)$$

- szybkość wychwyty pozytonów przez pułapki (defekty) κ_d ;

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (3)$$

- $\tau_2 - \tau_b$ wielkość związana ze średnim rozmiarem defektów, w których następuje anihilacja;

(4)

- τ_2 / τ_b parametr odzwierciedlający naturę defektów.

(5)

Eksperyment

Zestaw szkła tellurowego z układu $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-LiNbO}_3$ domieszkowanego Gd^{3+} , topiono przy użyciu chemicznie czystych surowców: TeO_2 , P_2O_5 , ZnO , LiNbO_3 , Gd_2O_3 . Topienie zestawów przeprowadzono w tyglach ze złota z platynową pokrywką w piecu elektrycznym w temperaturze 850°C w atmosferze powietrza. Stopione zestawy wlewano do mosiężnej formy, podgrzanej do temperatury 330°C (Golis, Filipecki, 2006). Otrzymane szkła odprężano w temperaturze w zakresie $320\text{-}340^\circ\text{C}$. Składy wytopionych szkieł przedstawiono w tabeli 1.

Pomiary czasów życia pozytonów PALS wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru firmy ORTEC (Golis, Reben, Wasylak, Filipecki, 2008; Filipecki i in., 2013], działającego na

zasadzie start-stop. Zdolność rozdzielcza aparatury FWHM wyniosła 280 ps (określona z pomiaru przy użyciu źródła izotopu ^{60}Co). Źródłem pozytonów był izotop sodu ^{22}Na o aktywności $4 \cdot 10^5$ Bq zamknięty w folii kaptonowej (czas życia pozytonów w źródle $\tau_s = 0.378$ ns), który wraz z próbkami tworzył układ „sandwich”. Analiza widm była przeprowadzona z wykorzystaniem programu komputerowego LT (Kansy J., 1996). Przykładową krzywą czasów życia pozytonów z przeprowadzonych pomiarów przedstawia rys. 2.

Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych analiz krzywych rozkładów czasów życia pozytonów najlepsze dopasowanie uzyskano przy rozkładzie widm na dwie składowe τ_1 i τ_2 oraz ich natężenia I_1 i I_2 . Natomiast nie stwierdzono występowania składowej τ_3 odpowiedzialnej za tworzenie się w badanych materiałach pozytu (atomu wodoropodobnego), czyli tworzenia się wolnych objętości o rozmiarach dwukrotnej średnicy atomu wodoru (Jean Y.C. (1993); Reben I in., 2014).

Wyniki przeprowadzonych obliczeń uzyskanych czasów życia i ich natężeń przedstawiono w tabeli 2. W próbkach szkieł tellurowych (S1 i S2), gdzie występują składowe τ_1 i τ_2 oraz ich natężenia I_1 i I_2 zastosowano model dwustanowy (równania 1–5) obliczając parametry wychwyty pozytonu τ_{av} , τ_b , κ_d , $\tau_2 - \tau_b$, τ_2 / τ_b (tab.3).

Dyskusja wyników

Uzyskane widma czasów życia pozytonów wykazały, że wprowadzenie do składu szkła tlenku gadolinu ($1,0\text{Gd}_2\text{O}_3$) spowodowało wyraźne zmiany wartości czasów życia pozytonów τ_1 i τ_2 oraz ich natężeń I_1 i I_2 (tab. 2). Biorąc pod uwagę obliczenia parametrów wychwyty pozytonów (tab. 3) możemy stwierdzić:

- Nieznaczne zwiększenie średniego czasu życia pozytonów τ_{av} dla próbki S2 domieszkowanej tlenkiem galu wskazuje na zwiększenie koncentracji pułapek dla pozytonów.
- Wartość czasu życia pozytonów τ_b w niezdefektowanej strukturze szkła dla obu próbek jest w granicach błędów, co świadczy o podobnym rozkładzie gęstości elektronów w przestrzeni, gdzie zachodzi anihilacja swobodna pozytonów.
- Szybkość wychwyty pozytonów κ_d maleje o wartość $0,252$ ns⁻¹ dla próbki S2, co świadczy o dużo większej koncentracji defektów objętościowych i centrów wychwyty pozytonów w próbce z dodatkiem tlenku gadolinu.
- Parametr $\tau_2 - \tau_b$ wskazuje minimalne różnice dla badanych próbek szkieł tellurowych (12 ps), oznacza to, że średnie rozmiary defektów, w których następują wychwyty pozytonów, w próbce S2 zwiększają się.
- Stałość stosunku $\tau_2 / \tau_b \approx 1,41$ dla obydwu próbek świadczy, że defekty, w których następuje wychwyty pozytonów mają jednokową naturę, niezależnie od zawartości tlenku galu w badanych szklach tellurowych.

Tabela 1. Skład chemiczny szkieł tellurowych

Nazwa próbki	Skład próbki [% mol.]				
	TeO ₂	P ₂ O ₃	ZnO	LiNbO ₃	RE [g]
S1	51	9	15	25	-
S2					1,0 Gd ³⁺

Tabela 2. Wartości czasów życia τ i ich natężeń I

Próbka	τ_1 [ns]	I_1 [%]	τ_2 [ns]	I_2 [%]
S1	0,258 ± 0,011	69,87 ± 0,74	0,409 ± 0,043	30,13 ± 0,89
S2	0,297 ± 0,010	84,22 ± 0,83	0,444 ± 0,065	15,78 ± 0,81

Wnioski

Dodanie do szkła bazowego S1 – TeO₂-P₂O₃-ZnO-LiNbO₃ tlenku gadolinu (1,0Gd₂O₃) (pierwiastka z grupy lantanowców) spowodowało wzrost zdefektowania badanego szkła. Nastąpił szczególnie wzrost koncentracji pułapek pozytonów i średnich rozmiarów defektów. Natomiast geometria defektów i natura defektów pułapujących pozytony w badanych próbkach nie uległa zmianie.

LITERATURA

- Wasyłak J., Kucharski J., Dorosz D., Fisteł Ł. (2003), *Szklá tellurowe – synteza i właściwości* [w:] „Ceramika” 80, s. 99-104
- Kim S.H., Yoko T. (1995), *Nonlinear optical properties of TeO₂ based glasses: MO_x-TeO₂ (M=Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta and W) binary glasses*, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1061-1065
- Munoz-Martin D., Villegas M.A., Gonzalo J., Fernandez-Navarro J.M. (2009), *Characterisation of glasses in the TeO₂-WO₃-PbO system*, J. European Ceramic Soc. 29 2903-2913
- El-Mallawany R. (2002), *Tellurite Glasses Handbook*, Physical Properties and Data, CRC Press, 376
- Pathrick R.A. (1997), *Positron annihilation – a probe for nanoscale voids and free volume*. Prog. Polymer Sci., 22, 1-47
- Jean Y.C. (1993), *NATO Advanced Research Workshop, Advances with Positron*

Tabela 3. Parametry wychwytu pozytonów

Próbka	Parametry wychwytu pozytonów				
	τ_{av} [ns]	τ_b [ns]	K_d [ns ⁻¹]	$\tau_2 - \tau_b$ [ns]	τ_2/τ_b
S1	0,303 ± 0,011	0,290 ± 0,014	0,431 ± 0,026	0,119 ± 0,004	1,409 ± 0,086
S2	0,320 ± 0,012	0,313 ± 0,015	0,176 ± 0,009	0,131 ± 0,005	1,417 ± 0,085

Spectroscopy of Surfaces, Yarena, Italy, July 16&17

Krause-Rehberg R., Leipner R. (1990), *Positron Annihilation in Semiconductors, Defect Studies*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, p. 394

Shpopyuk O., Filipecki J. (2003), *Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron lifetime study*, Wydawnictwo Naukowe WSP, Częstochowa, s. 114

Golis E.P., Filipecki J. (2006), *Badania efektu Faradaya w szklach tlenkowych dla zastosowań w optoelektronice*, X Konferencja Naukowa Światłowodów i ich Zastosowania, Krasnobród

Golis E.P., Reben M., Wasyłak J., Filipecki J. (2008), *Investigations of tellurite glasses for optoelectronic devices*, Optica Applicata, XXXVIII, 1, 163-169

Filipecki J., Golis E., Reben M., Filipecka K., Kocela A., Wasyłak J. (2013), *Positron life time spectroscopy as a method to study of the defect degree materials with disordered structure*, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 7, 11-12, 1029-1031

Kansy J. (1996), *Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra*. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A 374, 235-244

Jean Y.C. (1993), *Advances with Positron Spectroscopy of Surfaces*, NATO Advanced Research Workshop Yarena, Italy, July 16&17

Reben M., Golis E., Filipecki J., Sitarz M., Kotynia K., Jelen P., Grelowska I. (2014), *Voids in mixed-cation silicate glasses: Studies by positron annihilation lifetime and Fourier transform infrared spectroscopies*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 129, 643-648

P O S Z U K I W A N I A



Bogdan Wendorf

Na zdjęciu fragment garnituru płaskiego zaprojektowanego przez Bogdana Wendorfa w latach 1932-1934 dla Fabryki Porcelany w Ćmielowie.

Szukamy informacji o tajemniczym projektancie.

[HTTP://CERAMIKONPL.BLOGSPOT.COM](http://ceramikonpl.blogspot.com)



Eryk Różewicz

AUTOR KSIĄŻEK:

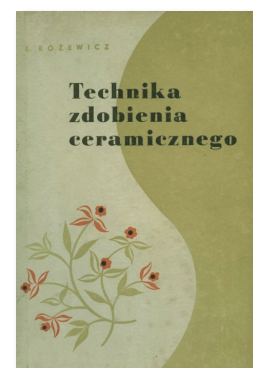
„Technika zdobienia ceramicznego” (Arkady 1958),

„Produkcja ceramicznego detalu architektonicznego w Polsce” (IUia 1954),

„Rysunek zawodowy dla formierzy ceramiki” (PWSZ Warszawa 1956),

„Studium w zakresie ceramicznego detalu architektonicznego” (IWP Warszawa 1954).

Poszukujemy informacji biograficznych.



[HTTP://CERAMIKONPL.BLOGSPOT.COM](http://ceramikonpl.blogspot.com)

