

Wpływ tlenku baru na właściwości szkieł tellurowych

MGR INŻ. IWONA GRELOWSKA, MGR INŻ. NATALIA PAŁCZYŃSKA

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

Postęp technologii i elektroniki związany jest z ogromnym zapotrzebowaniem na urządzenia podnoszące jakość i komfort życia. Rosnące nieustannie oczekiwania człowieka przyczyniły się również do gwałtownego rozwoju optoelektroniki, która zajmuje się konstrukcją oraz zastosowaniem urządzeń i aparatów do emisji i detekcji światła. Wpłynęło to bezpośrednio na znaczący postęp w takich dziedzinach jak medycyna, telekomunikacja czy automatyka.

Projektowanie układów optycznych czy urządzeń optoelektronicznych rozpoczyna się od selekcji materiałów charakteryzujących się odpowiednimi parametrami. Niezwykle interesujące właściwości optyczne pośród szkieł specjalnych wykazują szkła tellurowe, dlatego też zostały one wybrane jako materiał badawczy w niniejszej pracy. Charakteryzują się one dobrą transmisją, zarówno w zakresie widzialnym, jak i w podczerwieni. Ich krawędź absorpcji, w porównaniu ze szklami krzemianowymi, przesunięta jest w kierunku dłuższych fal, nawet do $7 \mu\text{m}$ [1, 2]. Ponadto cechuje je niska energia fononów, około $600\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$, która ma niebagatelne znaczenie przy konstrukcji wzmacniaczy i urządzeń laserowych [3, 4]. Warto również dodać, że wykazują one niską temperaturę topienia, dużą wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na wilgoć [5]. Niewątpliwie jedną z najważniejszych właściwości szkieł tellurowych jest zdolność przyłączania jonów pierwiastków ziem rzadkich, takich jak Pr^{3+} , Er^{3+} czy Yb^{3+} , co skutkuje wzrostem efektywności luminescencji, która jest wymagana w szklach laserowych [6, 7]. Unikalne właściwości szkieł tellurowych sprawiają, że ich możliwości aplikacyjne są bardzo szerokie.

Czysty tlenek telluru nie wykazuje zdolności szklotwórczych, dlatego aby otrzymać szkło tellurowe konieczna jest obecność innych tlenków stabilizujących układ, np. BaO , PbO czy WO_3 [8]. Stabilne szkła tellurowe mogą występować zarówno w postaci układów dwuskładnikowych, np. $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$, $\text{TeO}_2\text{--PbO}$, $\text{TeO}_2\text{--BaO}$, $\text{TeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$, jak i trójskładnikowych, np. $\text{TeO}_2\text{--PbO--Na}_2\text{O}$ czy $\text{TeO}_2\text{--PbO--WO}_3$ [9, 10]. Zawartość poszczególnych tlenków w matrycy determinuje jej właściwości. Skład chemiczny szkła wpływa między innymi na dyspersję współczynnika załamania, transmisję, wartość przerwy energetycznej. Również technologia wytwarzania w istotny sposób wpływa na parametry optyczne otrzymywanych szkieł.

OTRZYMYWANIE SZKIEŁ TELLUROWYCH

Przedmiotem badań były szkła z układu $\text{TeO}_2\text{--BaO--Na}_2\text{O}$ oraz $\text{TeO}_2\text{--BaO--WO}_3$, których składy przedstawiono w tabeli 1. Do sporządzenia zestawów użyto chemicznie czystych surowców. Tlenek sodu wprowadzony został przy użyciu węgla sodu, natomiast

SŁOWA KLUCZOWE

szkła tellurowe, tlenek baru, współczynnik załamania, transmisja

KEYWORDS

tellurite glass, barium oxide, refractive index, transmission

mgr inż. Iwona Grelowska



Doktorantka na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w dyscyplinie Technologia chemiczna. Absolwentka Wydziału Chemii UJ oraz Wydziału Inżynierii Materiałowej

i Ceramiki AGH. W swojej pracy naukowej zajmuje się wieloskładnikowymi szklami tellurowymi i fluorotellurowymi domieszkowanymi jonami pierwiastków ziem rzadkich, które znajdują zastosowanie w optoelektronice. Jej zainteresowania obejmują również tematykę komputerowego wspomagania projektowania.

e-mail: iwona.grelowska@gmail.com

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono badania dotyczące wpływu tlenku baru na właściwości szkieł tellurowych z układów $\text{TeO}_2\text{--BaO--Na}_2\text{O}$ (TBN) oraz $\text{TeO}_2\text{--BaO--WO}_3$ (TBW). Wykazano, że szkła tellurowe z układu TBW charakteryzują się wyższą gęstością w stosunku do szkieł z układu TBN. Wyznaczono właściwości optyczne szkieł takie jak: współczynnik załamania światła, transmisja w zakresie widzialnym i w podczerwieni oraz współczynnik absorpcji. Na podstawie przeprowadzonych badań elipsometrycznych stwierdzono, że szkła TBW charakteryzują się wyższym współczynnikiem załamania światła w stosunku do szkieł TBN. Wyniki badań transmisji oraz współczynnika absorpcji wykazały wysoką przepuszczalność badanych szkieł tellurowych. Uzyskane parametry optyczne są interesujące z punktu widzenia konstrukcji układów optoelektronicznych.

SUMMARY

Influence of barium oxide on tellurite glass properties

The aim of this work was the research on the effect of barium oxide content on tellurite glass properties of the $\text{TeO}_2\text{--BaO--Na}_2\text{O}$ (TBN) and $\text{TeO}_2\text{--BaO--WO}_3$ (TBW) system. The TBW glasses are characterized by the higher density compared to the glasses of the TBN system. The optical measurements such as refractive index, transmission, and absorption coefficient have been done. On the basis of ellipsometric studies it was stated that TBW glasses are characterized by the higher value of the refractive index in comparison to TBN glasses. The transmission and absorption coefficient of glasses obtained are very high. All optical properties obtained are interesting due to their application in optoelectronic field.

pozostałe składniki wprowadzono do zestawów w postaci tlenkowej. Odważone zgodnie z opracowaną recepturą surowce ucierano w porcelanowym moździerzu, by zapewnić jednorodność zestawów. Przygotowane naważki o masie 25 g umieszczono w złotych tyglach z platynowymi przykrywkami. Wytop szkła prowadzono w piecu elektrycznym w temperaturze 850°C w atmosferze powietrza. Masę szklaną wylewano na stalową formę podgrzaną uprzednio do temperatury 340°C, by uniknąć szoku termicznego. Otrzymane szkła odprężano w zakresie temperatur 310–350°C, a następnie poddano obróbce końcowej obejmującej takie operacje jak szlifowanie i polerowanie.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych szkieł.

Nazwa szkła	Zawartość molowa [%mol]			
	TeO ₂	BaO	Na ₂ O	WO ₃
TBN1	85	5	10	–
TBN3	85	10	5	–
TBN4	85	13	2	–
TBW1	60	10	–	30
TBW2	60	15	–	25

GĘSTOŚĆ

Gęstość badanych szkieł oznaczono metodą hydrostatyczną przy zastosowaniu wagi analitycznej firmy RADWAG model AS 220.R2. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Gęstość badanych szkieł.

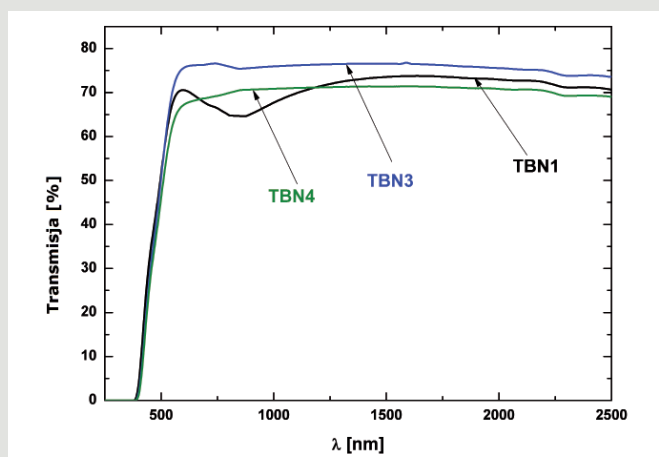
Nazwa szkła	d [g/cm ³]
TBN1	5,197
TBN3	5,395
TBN4	5,479
TBW1	6,157
TBW2	6,040

Gęstość szkieł serii TBN i TBW różni się dość znacząco i przyjmuje wartości z zakresu 5,197–6,157 g/cm³. Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem zawartości tlenku baru, gęstość szkieł serii TBN rośnie. Szkło TBN4 cechuje zatem największa gęstość, równa 5,479 g/cm³, a szkło TBN1 charakteryzuje się najniższą gęstością, 5,197 g/cm³. Gęstość szkieł z układu TeO₂–BaO–WO₃ jest nieco większa i przyjmuje wartości powyżej 6 g/cm³. Wprowadzenie tlenku baru kosztem tlenku wolframu powoduje spadek gęstości, ponieważ BaO (153,33 g/mol) ma mniejszą masę molową niż WO₃ (231,84 g/mol).

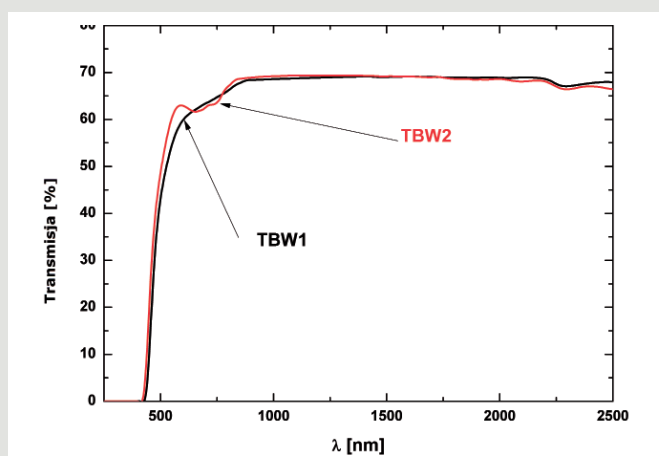
TRANSMISJA

Transmisję otrzymanych szkieł zmierzono przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru JASCO V-570. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej dla zakresu widmowego 190–2500 nm (UV – Vis – NIR). Wyniki pomiarów transmisji serii szkieł TBN przedstawiono na rys. 1, natomiast widmo transmisji szkieł TBW na rys. 2.

W całym badanym zakresie widmowym największą transmisją, na poziomie 73–77%, charakteryzuje się szkło TBN3 zawierające 10% mol BaO i 5% mol Na₂O. W zakresie długości fal 1200–2500 nm najmniejszą transmisję, której wartość nie przekracza 70%, wykazuje szkło TBN4 o największej zawartości tlenku baru, równej 13% mol. Na widmie transmisji szkła TBN1 pojawia się lokalne minimum transmisji przy około 850 nm, natomiast w zakresie 1200–2500 nm wartość transmisji tego szkła kształtuje się na poziomie 71–73%.



Rys. 1. Widmo transmisji dla serii szkieł TBN.



Rys. 2. Widmo transmisji dla serii szkieł TBW.

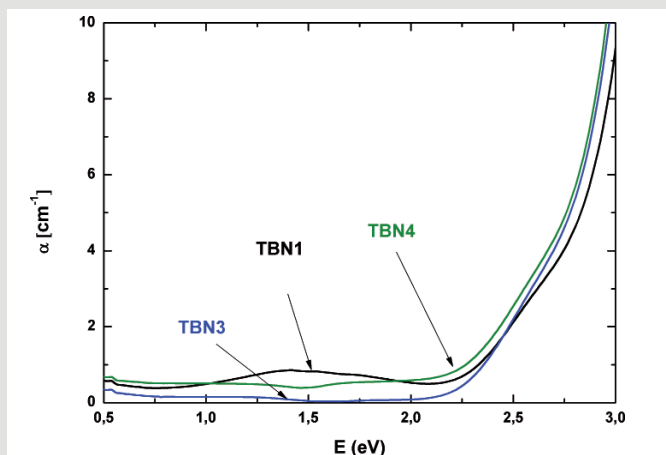
Transmisja dla szkieł z układu TeO₂–BaO–WO₃ w zakresie długości fali 900–2500 nm kształtuje się na podobnym poziomie, równym około 70%. Szkło TBW2, które w swoim składzie zawiera 15% mol BaO i 25% mol WO₃ wykazuje dwa niewielkie lokalne minima przy 667 nm oraz przy 737 nm.

WSPÓŁCZYNNIK ABSORPCJI

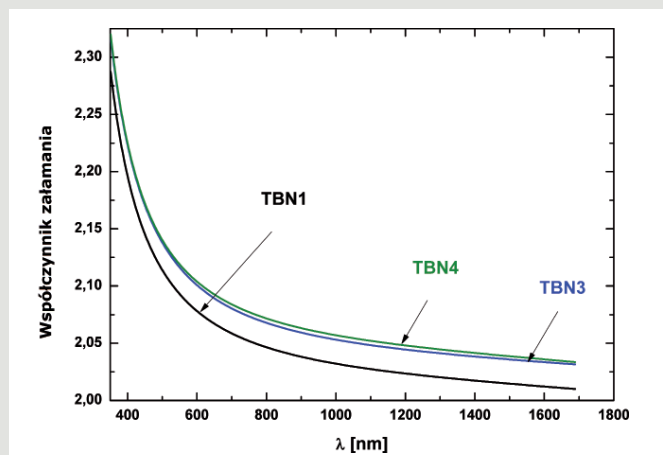
W oparciu o wyniki pomiarów spektrofotometrycznych wykreślono zależności spektralne współczynnika absorpcji w funkcji energii fotonów. Relację między długością fali λ a energią fotonu E opisuje wyrażenie $E = hc/\lambda$, gdzie h to stała Plancka. Otrzymane widma współczynnika absorpcji przedstawia rys. 3 dla szkieł z układu TeO₂–BaO–Na₂O i rys. 4. dla szkieł z układu TeO₂–BaO–WO₃.

Krawędź absorpcji szkła TBN1 przesunięta jest w stronę większych wartości energii o około 0,1 eV w porównaniu ze szklami TBN3 i TBN4. W zakresie 0,5–2,5 eV współczynnik absorpcji szkła TBN3 przyjmuje najmniejsze wartości, natomiast szkło TBN1 w zakresie 1,0–2,0 eV wykazuje dodatkowe pasmo absorpcyjne.

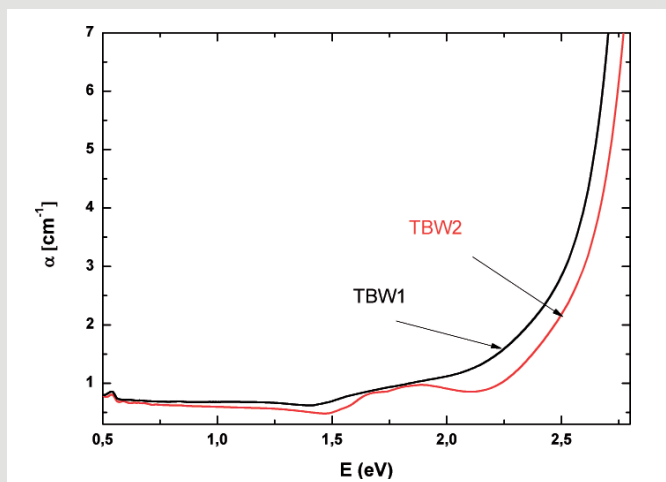
W całym badanym zakresie szkło TBW1 przyjmuje większe wartości współczynnika absorpcji niż szkło TBW2. Jego krawędź absorpcji przesunięta jest o 0,1 eV w kierunku mniejszych wartości energii. Na widmie współczynnika absorpcji szkła TBW2 pojawia się wyraźnie zaznaczone dodatkowe szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie 1,5–2,0 eV.



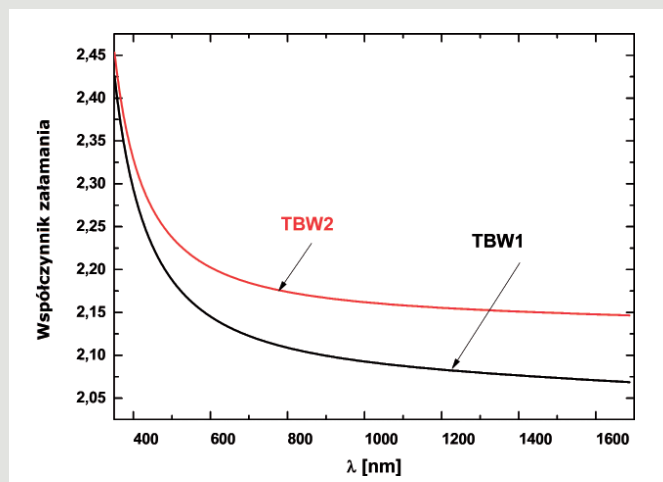
Rys. 3. Widmo współczynnika absorpcji serii szkieł TBN.



Rys. 5. Dyspersja współczynnika załamania serii szkieł TBN.



Rys. 4. Widmo współczynnika absorpcji serii szkieł TBW.



Rys. 6. Dyspersja współczynnika załamania serii szkieł TBW.

DYSPERSJA WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Dyspersję współczynnika załamania wyznaczono przy użyciu elipsometru spektroskopowego M-2000 firmy J. A. Woollam i oprogramowania CompleteEASE v.4.1. Pomiar przeprowadzono w zakresie widmowym 190–1700 nm dla trzech kątów padania 60, 65 i 70°. W oparciu o zarejestrowane dane pomiarowe wyznaczono parametry ψ i Δ w funkcji długości fali. Korzystając z obliczonych parametrów elipsometrycznych, wykreślono zależność współczynnika załamania światła w funkcji długości fali. Dyspersję współczynnika załamania badanych szkieł przedstawiono na rys. 5. (TBN) i rys. 6. (TBW).

Szklą tellurowe z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ i $\text{TeO}_2\text{-BaO-WO}_3$ w całym zakresie widmowym 400–1700 nm wykazują dyspersję normalną współczynnika załamania światła, co oznacza, że wraz ze wzrostem długości fali wartość współczynnika załamania maleje. Współczynnik załamania dla wszystkich badanych szkieł przyjmuje wartości powyżej 2, przy czym wartości uzyskane dla serii szkieł TBW są znacząco wyższe od tych, które zostały wyznaczone dla szkieł z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$. Związane jest to z obecnością tlenu wolframu w matrycy szkieł TBW.

Dla szkieł z serii TBN wyznaczone wartości współczynnika załamania są nieco wyższe niż te otrzymane przez Manning, Ebendorff-Heidepriem, Monro [11]. Przykładowo, dla szkła o składzie 85% $\text{TeO}_2\text{-10% Na}_2\text{O-5% BaO}$ różnica ta, dla współczynnika

zmierzonego przy 1064 nm, wynosi 0,014. Na podstawie otrzymanych krzywych dyspersji współczynnika załamania można stwierdzić, że wzrost zawartości tlenu baru powoduje istotny wzrost wartości współczynnika załamania, co pozostaje w zgodności z danymi literaturowymi [12, 13]. Zatem w zakresie widmowym 400–1700 nm największym współczynnikiem załamania charakteryzuje się szkło TBN4 (13% mol BaO) oraz szkło TBW2 (15% mol BaO).

PRZERWA ENERGETYCZNA

Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystano również do obliczenia przerwy energetycznej w badanych szklach. Otrzymane wartości zebrano w tabeli 3.

Tabela 3. Wartość przerwy energetycznej dla szkieł serii TBN i TBW.

Nazwa szkła	EG [eV]
TBN1	3,06
TBN3	2,97
TBN4	2,75
TBW1	2,76
TBW2	2,84

Dla szkielez serii TBN, charakteryzujących się stałą ilością tlenku telluru, równą 85% mol, wartość przerwy energetycznej maleje wraz ze wzrostem zawartości tlenku baru, od 3,06 do 2,75 eV. Związane jest to z faktem, że zastępując Na_2O ($\text{Na}:\text{O} = 2:1$) przez BaO ($\text{Ba}:\text{O} = 1:1$), do matrycy wprowadzana jest relatywnie większa liczba atomów tlenu, co wpływa na wyższą polaryzowalność i w konsekwencji powoduje spadek wartości przerwy energetycznej [14].


Odwrotną zależność między zawartością tlenku baru w matrycy a wartością przerwy energetycznej obserwuje się dla szkielez z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-WO}_3$. Wartość przerwy energetycznej rośnie od wartości 2,76 eV dla szkielez TBW1 (10% mol BaO) do 2,84 eV dla szkielez TBW2 (15% mol BaO). Spowodowane jest to tym, że tlenek wolframu WO_3 wprowadza większą liczbę atomów tlenu niż tlenek baru BaO. Zawartość tlenku wolframu maleje przy przejściu od szkielez TBW1 (30% mol) do TBW2 (25% mol) i w konsekwencji mniejsza liczba atomów tlenu w matrycy wpływa na niższą polaryzowalność, co prowadzi do wzrostu wartości przerwy energetycznej.

PODSUMOWANIE

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu tlenku baru na wybrane parametry szkielez z układu $\text{TeO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ i $\text{TeO}_2\text{-BaO-WO}_3$. Transmisja badanych szkielez kształtuje się na poziomie 67–77%, a ich współczynnik załamania w zakresie widmowym 400–1700 nm cechuje dyspersja normalna. Wzrost zawartości tlenku baru istotnie wpływa na wzrost wartości współczynnika załamania. Dla wszystkich szkielez przyjmuje on wartości większe od 2, przy czym dla szkielez z serii TBW są one wyższe niż dla szkielez z serii TBN. Wartość przerwy energetycznej wraz ze wzrostem zawartości tlenku baru dla szkielez TBN maleje, natomiast dla szkielez z serii TBW rośnie. Spowodowane jest to faktem, że wielkość ta zależy od polaryzowalności, która związana jest z liczbą atomów tlenu w matrycy. Zastąpienie tlenku sodu przez tlenek baru w serii TBN powoduje wzrost liczby atomów tlenu, natomiast wprowadzenie tlenku baru kosztem tlenku wolframu w serii TBW wpływa na spadek koncentracji atomów tlenu w matrycy. Wysoka wartość współczynnika załamania i wysoka transmisja w zakresie bliskiej podczerwieni sprawiają, że szkielez te stanowią obiecujący materiał do zastosowania w produkcji włókien optycznych.

LITERATURA

- [1] El-Mallawany R. A. H. (1992), *The optical properties of tellurite glasses*, „Journal of Applied Physics”, 72, 1774-1777
- [2] El-Mallawany R. A. H. (2010), *Tellurite Glasses Handbook, Physical Properties and Data*, Boca-Raton
- [3] Wasylak J., Reben M. (2007), *A new oxyfluoride tellurite glasses for optoelectronics*, „European Journal of Glass Science and Technology Part B”, 48, 246-250
- [4] Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A. (1994), *Raman spectra of MO-TeO₂ (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses*, „Journal of Non-Crystalline Solids”, 168, 106-114
- [5] Burtan B., Cisowski J., Mazurak Z., Jarząbek B., Czaja M., Reben M., Grelowska I. (2014), *Concentration-dependent spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in TeO₂-WO₃-PbO-La₂O₃ glass*, „Journal of Non-Crystalline Solids”, 400, 21-26
- [6] Burtan B., Grelowska I., Wasylak J., Reben M. (2014), *Optyczne i strukturalne badania szkielez tellurowych z układu TeO₂-WO₃-PbO modyfikowanych tlenkami lutetu i lantanu*, „Materiały Ceramiczne”, 66, 1, 27-31
- [7] El Sayed Y., Elokr M. M., AbouDeif Y. M. (2016), *Optical, elastic properties and DTA of TNZP host tellurite glasses doped with Er³⁺ ions*, „Journal of Molecular Structure”, 1108, 257-262
- [8] Wasylak J., Kucharski J., Dorosz D., Fisteck Ł. (2003), *Szkielez tellurowe – synteza i właściwości*, „Ceramika”, 80, 99-104
- [9] Stanworth J. E. (1952), *Tellurite glasses*, „Journal of the Society of Glass Technology”, 36, T217-T241
- [10] Fortes L. M., Santos L. F., Goncalves M. C., Almeida R. M. (2003), *Preparation and characterization of Er³⁺ doped TeO₂ - based oxyhalide glasses*, „Journal of Non - Crystalline Solids”, 324, 150-158
- [11] Manning S., Ebendorff-Heidepriem H., Monro T.M. (2012), *Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres*, „Optical Materials Express”, 2, 140-152
- [12] Desirena H., Schülzgen A., Sabet S., Ramos-Ortiz G., de la Rosa E., Peyghambarian N. (2009), *Effect of alkali metal oxides R₂O (R = Li, Na, K, Rb and Cs) and network intermediate MO (M = Zn, Mg, Ba and Pb) in tellurite glasses*, „Optical Materials”, 31, 784-789
- [13] Lin H., Wang X. Y., Lin L., Yang D. L., Xu T. K., Yu J. Y., Pun E. Y. B. (2006), *Spectral parameters and visible fluorescence of Sm³⁺ in alkali-barium-bismuth-tellurite glass with high refractive index*, „Journal of Luminescence”, 116, 139-144
- [14] Munoz-Martin D., Villegas M. A., Gonzalo J., Fernandez-Navarro J. M. (2009), *Characterisation of glasses in the TeO₂-WO₃-PbO system*, „Journal of European Ceramic Society”, 29, 2903-2913



7 PKT
w ocenie MNiSW

S+C
Szkoło i Ceramika

Szanowni Państwo,

Serdecznie zapraszamy wszystkich do zamówienia prenumeraty naszego dwumiesięcznika. Szczegółowe informacje można znaleźć na stronie internetowej <http://www.szkoło-ceramika.pl/prenumerata>

Gwarantujemy wiele ciekawostek ze świata nauki, sztuki, przemysłu. Przypomnimy wybitne postaci, przedstawimy historyczne miejsca. Równie gorąco zachęcamy wszystkich pracowników naukowych do nadsyłania propozycji artykułów naukowych zarówno w języku polskim, jak i angielskim.

Artykuły naukowe w naszym czasopiśmie są recenzowane i otrzymują 7 pkt. w ocenie MNiSW. Więcej informacji można znaleźć na stronie internetowej www.szkoło-ceramika.pl.

Redakcja

Tel. +22 549 9786, 739 292 707 - e-mail: redakcja@szkoło-ceramika.pl