

ELECTRIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3$ GLASS

DIMITRIJ LEŽAL, KAREL KOŇÁK, EMIL MARIANI*, VĚRA TRNOVCOVÁ*

*Institute of the Chemistry of Glass and Ceramic Materials, Czechoslovak Academy of Sciences, Lipová 5, 120 00 Prague 2***Institute of Physics of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 28 Bratislava*

Received 2.4.1991

The electric and dielectric properties measured on samples of fluoride glasses provide valuable information on their properties as well as on the method employed in their preparation. The relationships obtained by measurement indicate that the glasses possess only one mechanism of electrical conductivity with an activation energy of 0.75 eV and that the courses of modular diagrams imply a dominating process of conductivity relaxation with relaxation time distribution. The transport takes place in a highly disarranged system. All of the changes were measured reversible over the given temperature interval.

INTRODUCTION

The physical properties of glasses are strongly influenced not only by the composition of glass, but also by the history of its preparation. For this reason, a glass can be characterized to a certain degree by measuring its electric and dielectric properties.

EXPERIMENTAL

Preparation of the glass samples

Glass having the composition 58 $ZrF_4 - 33 BaF_2 - 5 LaF_3 - 4 AlF_3$ [mol %] was prepared by cooling the melt of fluorides from 750°C by pouring it into a brass mould heated at 300°C. The batch, fluorides of the respective elements, were melted in a covered glassy carbon crucible at 850°C in an atmosphere of pure and dry nitrogen saturated with R 113 fluorine. The ingots obtained were worked into specimens 0.4 × 0.4 × 0.1 cm in size, whose surface was polished to optical quality. Contacts of Day 580 colloidal graphite were applied onto the platelet surface.

Measuring method

The transport and development of defects in the prepared fluoride glass were studied by the method of temperature and frequency dependence of electric and dielectric properties, and by the modular spectroscopy method. The direct current conductivity was measured by the standard method in vacuum over the temperature range from -50°C to +250°C by means of the VA-J-51 vibration electrometer by RFT. The temperature and frequency dependence of AC electrical conductivity and relative complex permittivity were measured over the 0.5 – 100 kHz frequency range and the 25°C – 250°C temperature range using the TR-9701 Orion bridge and the Tesla BM 484 semiautomatic bridge in an inert atmosphere.

Measuring results

Over the entire range, the temperature dependence of DC conductivity of the fluoride glass is Arrhenian in character (Fig. 1), and given by the equation

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (1)$$

where σ_0 is the preexponential factor, k is the Boltzmann constant, T is temperature (K), W is the activation energy of the migration process, in our case $W = 0.75$ eV.

The course of AC conductivity provides information on electric relaxation within the glass volume. If its course at low frequencies corresponds to volume DC conductivity σ_{dc} (Fig. 2), the high-frequency conductivity is responsible for electric relaxations in bulk. The dependence of conductivity σ on frequency proves the validity of Jonscher's universal relationship

$$\sigma = \sigma_{dc} + Af^s, \quad (2)$$

where σ_{dc} is DC electric conductivity, A is a constant established from the course measured, s is a parameter of general validity for glass, depending on temperature. In the present case, it is varied from 0.6 to 0.9.

Valuable information for assessing the properties of glass can also be obtained from measuring the temperature dependence of relative permittivity (Fig. 3). To distinguish the processes associated with structural changes taking place in the specimen being measured, use was made of the analysis by means of modular spectroscopy after Macedo [1]:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'', \quad (3)$$

where

$$\epsilon^* = \epsilon' - i, \quad \epsilon' = i - \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0},$$

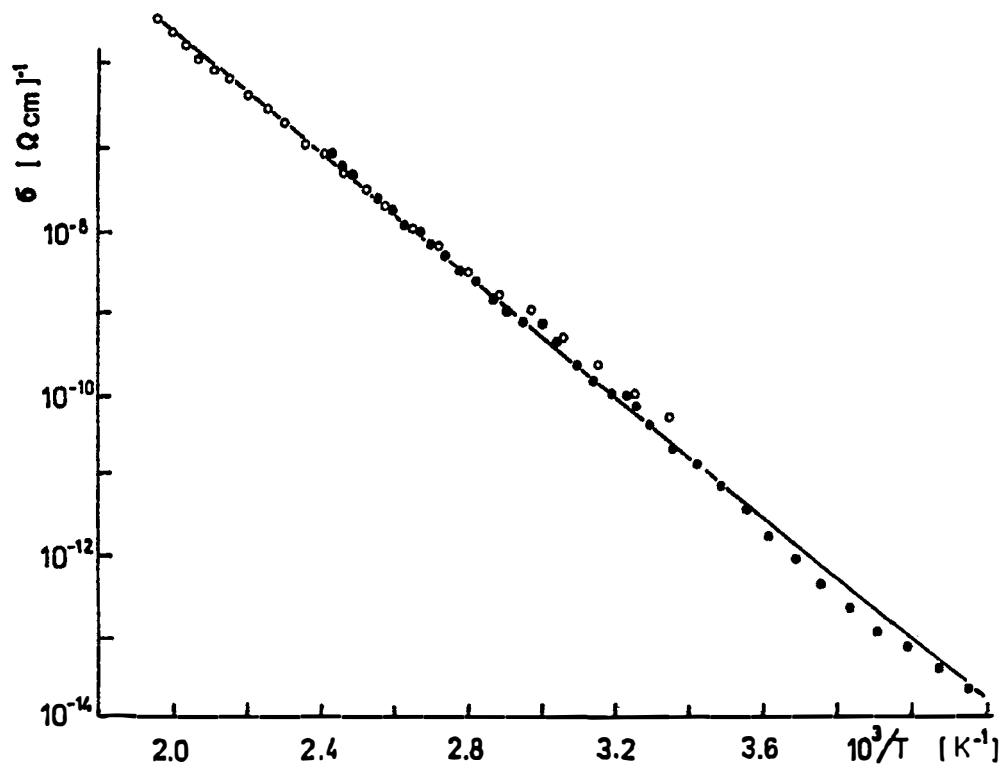


Fig. 1. Temperature dependence of DC conductivity σ_{dc} .

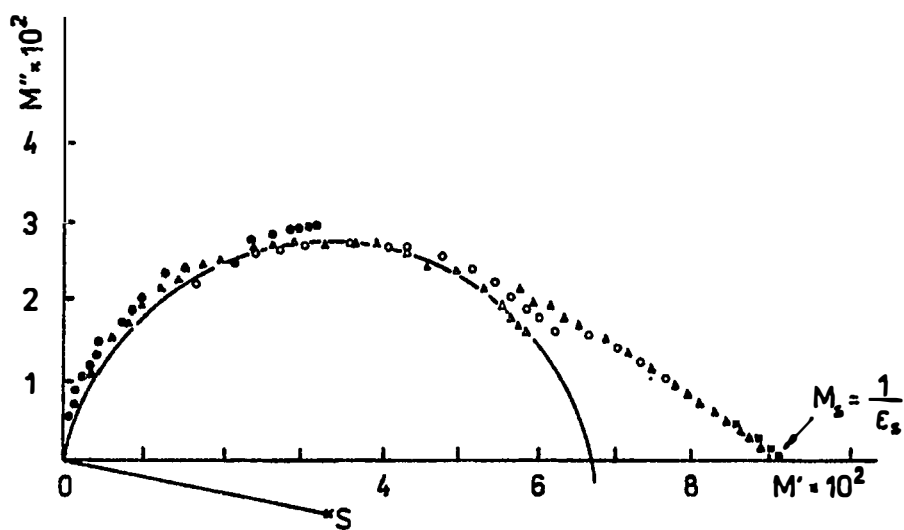


Fig. 4. The course of electric modulus M'' vs. M' in the complex plane. ■ 20°C, ▲ 60°C, ○ 90°C, ▾ 130°C, ● 162°C.

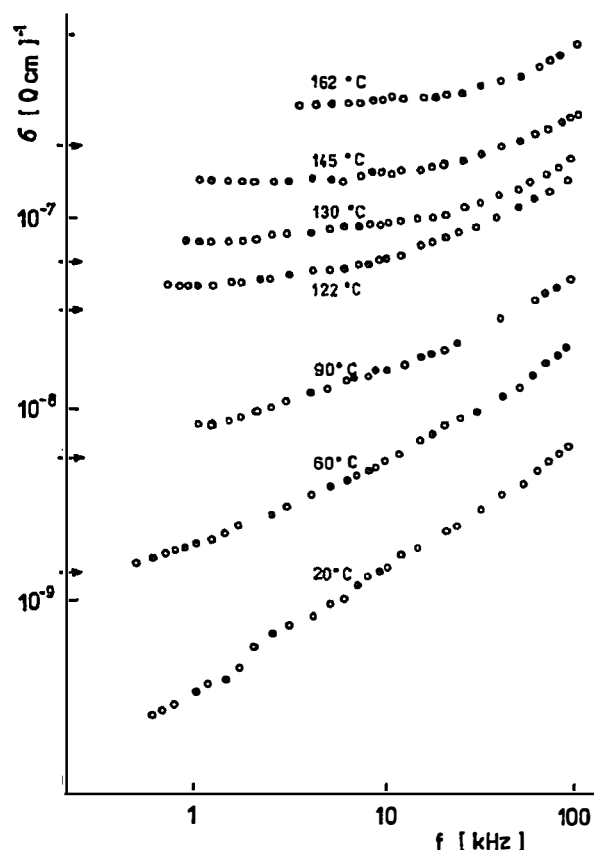


Fig. 2. Frequency dependence of AC conductivity.

σ is electrical conductivity, ω is frequency, ϵ_0 is the permittivity of vacuum.

The courses of modular diagrams plotted in the complex plane M'' vs. M' (Fig. 4) indicate that conductivity relaxation with relaxation time distribution is the predominating process. The measuring spectrum up to about 100°C is very asymmetrical with a distinct tail. At temperatures above 100°C , the relaxation time spectrum undergoes a change, the experimental points lie along a semicircle with its centre shifted below ordinate M' , which is also indicative of a redistribution of the relaxation times.

DISCUSSION OF THE RESULTS

On the basis of the experimental courses established it may be assumed that over the entire temperature range measured, there is only one conductivity mechanism, showing an activation energy of 0.75 eV. The electrical conductivity is provided by F^- ions. Similar courses were determined by other authors [2, 3, 4] on glasses of other compositions. The transport takes place in a highly disarranged system as proved by the asymmetrical course of the relaxation times (Fig. 4). At temperatures higher than 100°C

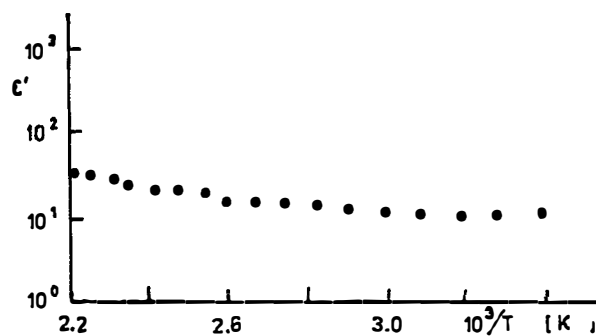


Fig. 3. Temperature dependence of permittivity ϵ ($f \approx 1,6$ kHz).

the permittivity begins to change very rapidly (Fig. 3) which may be attributed to changes in the structural arrangement of the glass. At the same time, the value of static permittivity ϵ_s changes from 10.86 to 14.9 as a distribution of the spectrum of relaxation times. All these changes are reversible over the entire measuring interval up to 250°C ; this is also borne out by the fact that the whole set of measurements was carried out on one specimen, and the values obtained by repeated measurements did not differ from those obtained in the first one.

References

- [1] Macedo P.B., Moynihan C.T., Bose R.: Phys. and Chem. of Glasses 13, 171 (1972).
- [2] Leroy D., Lucas J., Poulain M., Ravaine D.: Mat. Res. Bull. 13, 1125 (1978).
- [3] Ravaine D., Leroy D.: J.Non-Cryst. Solids 38 - 38, 575 (1980).
- [4] Ravaine D., Perera W.G., Minier M.: J.De Physique 43 suppl C9, 403 (1982).

ELEKTRICKÉ A DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3$ SKLA

DIMITRIJ LEŽAL, KAREL KOŇÁK, EMIL MARIANI*
VĚRA TRNOVCOVÁ*

Ústav chemie skelných a keramických materiálů
Československé akademie věd, Lipová 5, Praha 2
Fyzikální ústav Slovenské akademie věd, Dúbravská cesta
9, 842 28 Bratislava

Fluoridová skla soustavy $ZrF_4 - BaF_4 - BaF_2 - LaF_2 - LaF_3 - AlF_3$ byla připravena tavením výchozích fluoridů v kelímku ze skelného uhlíku. Z měření stejnosměrné vodivosti σ_{dc} (obr. 1), průběhu střídavé vodivosti σ (obr. 2), relativní permittivity ϵ (obr. 3) byly získány cenné informace o vlastnostech připravených skel. Bylo nalezeno, že v celém rozsahu teplotního měření existuje pouze jeden mechanismus elektrické vodivosti s aktivací energií 0.75 eV. Průběhy modulárních diagramů

vynesené v komplexní rovině M'' vs. M' (obr. 4) ukazují, že dominantním procesem je vodivostní relaxace s distribucí u relaxačních časů. Transport probíhá ve velmi neuspořádaném systému, což potvrzuje asymetrický průběh relaxačních časů.

- Obr. 1. Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti σ_{dc} .
 Obr. 2. Frekvenční závislost střídavé vodivosti σ .
 Obr. 3. Teplotní závislost permitivity ϵ ($f = 1,6$ kHz).
 Obr. 4. Průběh elektrického modulu M'' vs. M' v komplexní rovině ■ $20^\circ C$, ▲ $60^\circ C$, ○ $90^\circ C$, △ $130^\circ C$, ● $162^\circ C$.

TRH S PROGRESÍVNÍMI KOMPOZITNÍMI MATERIÁLY se bude ročně zvyšovat o 14,6%, do roku 1995 dosáhne 249,2 mil. \$. V roce 2000 by měla hodnota výroby činit 509 mil. \$. Z hlediska objemu by měla výroba v roce 1995 dosáhnout 412,5 tis. kg, v roce 2000 již 816,5 tis. kg. Nejpodstatnější pokrok byl dosažen v používání keramických kompozitních materiálů jako vložek do řezných nástrojů. Roční předpokládaný růst tohoto odvětví je 12,5%, hodnota výroby by měla dosáhnout 57,5 mil. \$ v roce 1995 a 104 mil. \$ v roce 2000. V roce 1990 zaujímala největší podíl v tomto odvětví výroba součástek odolných proti opotřebením. Značná poptávka po těchto materiálech bude i nadále v oblasti výroby destiček pro tepelné štíty kosmických raket.

(Am. Cer. Soc. Bull. č. 12, 1990, s. 1892)

Fryntová

Zajímavosti

OPTICKÁ SKLA s makro rozměry, velkými Δn a řízenými profily indexu lomu byla vyvinuta firmou Isotec Limited Partnership. Toto optické sklo může vést světelné signály a umožňuje vývoj integrovaných optických systémů zajišťujících velký počet funkcí v jednom prvku. Proces Isotec spočívá ve fúzi po sobě jdoucích vrstev skla s různými indexy lomu a v následném tepelném zpracování, při kterém by měly difúzní procesy eliminovat rozhraní a zajistit plynulý gradient indexu lomu. Použití těchto optických skel je velmi široké a zahrnuje zobrazovací optiku všech druhů stejně jako nezobrazovací a vlnovodné aplikace.

(Am. Cer. Soc. Bull. č. 11, 1990, s. 1775)

Fryntová

PROGRESIVNÍ MNOHOČIPOVOU KERAMICKOU PODLOŽKU vyvinula firma IBM Corp. Podložka je určena pro další generaci střediskových počítačů. Je vyrobena ze skelně krystalického materiálu krystalizujícího ze skla na bázi cordieritu. Dosahuje vysoké mechanické pevnosti a vykazuje dielektrickou konstantu 5-0. Tato skelně krystalická podložka je metalizována mědí pomocí specifického cyklu slinování. Tento proces zajišťuje trojnásobné zlepšení elektrické vodivosti ve srovnání v molybdenem dříve používaným v systémech IBM. Počet metalizovaných vrstev byl více než zdvojnásoben a teplotní roztažnost podložky přesně odpovídá roztažnosti křemíkového čipu. Každých 127,5 mm² podložky může vést 121 složitých logických a paměťových čipů.

(Am. Cer. Soc. Bull. č. 12, 1990, s. 1892)

Fryntová

SKLENĚNÉ KULIČKY nalézají svoje uplatnění v medicíně jako prostředek zvyšující účinnost léčby nádorových onemocnění. Preparát Therasphere, který byl schválen v Kanadě k léčbě karcinomu jater, je bílý prášek, který je injekčně aplikován do pacientových jater. Výrobek je tvořen drobnými skleněnými radioaktivními perličkami, které dopravují vyšší dávky záření než jaké jsou přípustné při vnější aplikaci. Tento způsob léčby zvyšuje počet uzdravených pacientů na dvojnásobek. Preparát je vyráběn kanadskou firmou Noridan International, Inc., Ottawa.

(Am. Glass Rev. č. 9, 1991, s. 7)

Fryntová