

**WPLYW PROCESU REDUKCJI NA WLAŚCIWOŚCI  
STRUKTURALNE I MECHANICZNE SZKIEŁ TLENKOWYCH  
Z GRUPY (Pb,Bi)-(Si,Ge)-O**

**INFLUENCE OF REDUCTION PROCESS ON THE STRUCTURAL  
AND MECHANICAL PROPERTIES OF (PB,BI)-(SI,GE)-O OXIDE  
GLASSES**

**Beata Bochentyn**

Politechnika Gdańska

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Katedra Fizyki Ciała Stałego

ul. Narutowicza 11/12

80-233 Gdańsk

e-mail: bbochentyn@mif.pg.gda.pl

**Abstract:** The effect of the reduction process in  $H_2$  at  $380\text{ }^\circ\text{C}$  on the microstructure and elemental composition of a glass  $Bi_{0.4}Pb_{0.2}Si_{0.4}O_x$  has been investigated. It has been shown that after reduction a clearly separated top layer with a thickness of approx.  $50\text{ }\mu\text{m}$  was formed on the surface of the sample. This layer is depleted of oxygen and has higher electrical conductivity than the interior of the glass. It has also been found that some granules of metallic bismuth with a diameter of tens to hundreds of nanometers were formed on the surface of the glass. Furthermore, depletion of lead was observed in these samples in relation to the initial stoichiometry of the glass prior to trial reduction.

**Keywords:** oxide glass, reduction, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Analysis.

**Wprowadzenie**

Proces krystalizacji szkieł bierze swój początek w centrach zarodkowania, którymi mogą być różnego rodzaju defekty, domieszki, lokalna niejednorodność gęstości lub koncentracji pierwiastków składowych. To, jakiego rodzaju krystalizacja powstanie w materiale, zależy od składu szkła oraz atmosfery, w jakiej jest ono wygrzewane. W atmosferze tlenowej najczęściej powstają krystalizacje tlenkowe, zaś redukcja jonów szkła np. w wodorze może doprowadzić do separacji bardzo odmiennych faz. Przykładowo, w szkiełach tlenkowych zawierających bizmut, ołów czy srebro w atmosferze wodoru na powierzchni lub wewnątrz szkła mogą pojawić się krystalizacje tych metali. Zaobserwowano, że reakcja redukcji zaczyna się na powierzchni szkieł, po czym redukcji ulegają coraz głębsze warstwy

szkła. Neutralne atomy bizmutu w wyniku dyfuzji gromadzą się i tworzą granule metalicznego bizmutu o rozmiarach rzędu nanometrów. Niezredukowana część szkieł tworzy wokół granul bizmutu amorficzną sieć tetraedrów  $XO_4$  ( $X=Ge, Si$ ). W efekcie, w wyniku redukcji szkieł bizmutowo-germanianowych i bizmutowo-krzemianowych mogą powstawać warstwy przypadkowo ułożonych granul bizmutu w osnowie amorficznej fazy [1, 2]. Zakładamy, że podobne procesy mogą być obserwowane w szkiełach ołowiowo-krzemianowych. Z kolei na skutek dyfuzji części atomów bizmutu na powierzchnię szkła dodatkowo formuje się warstwa granul metalicznego bizmutu. W początkowej fazie procesu redukcji, dopóki odległości między powstającymi granulami są duże, przewodnictwo próbek zdeterminowane jest słabym przewodnictwem jonowym szkieł. W wyniku

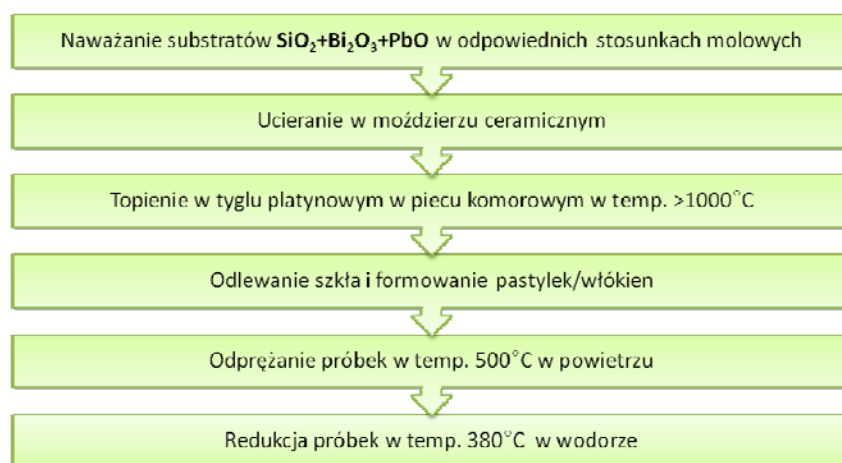
dalszej redukcji koncentracja i wielkość granul przypowierzchniowych wzrasta do tego stopnia, że przy pewnej koncentracji granul bizmutu bardzo prawdopodobny staje się proces tunelowania elektronów między metalicznymi granulami bizmutu, co objawia się gwałtownym wzrostem powierzchniowej przewodności elektrycznej [3]. Ponadto, obserwowana jest wyraźna zmiana struktury szkieł w wyniku procesu redukcji. Powstanie metalicznej warstwy na powierzchni szkła powoduje zmianę twardości i modułu Younga tej warstwy oraz wnętrza szkła w odniesieniu do szkła nieredukowanego.

Szklą bizmutowo-krzemianowe znajdują zastosowanie we włóknach optycznych, światłowodach pracujących w podczerwieni lub optycznych wzmacniaczach sygnału wykorzystujących zjawisko Ramana [4]. Używa się ich również do produkcji fotopowielaczy, ponieważ charakteryzują się bardzo wysokim współczynnikiem emisji wtórnej i

wysoką powierzchniową przewodnością elektryczną po redukcji w wodorze [6].

## Material i metody

Schemat procesu wytwarzania szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  został przedstawiony na rys. 1. W celu potwierdzenia amorficznej struktury próbki po odlaniu przeprowadzona została analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru X'Pert Pro MPD Philips. Gęstość próbek zbadano metodą Archimedes. Obserwacja morfologii próbek po redukcji przeprowadzona została za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta FEG 250 w trybie wysokiej próżni. Analiza składu pierwiastkowego próbek zredukowanych wykonana została za pomocą detektora EDX EDAXGenesis APEX 2i stanowiącego przystawkę do mikroskopu SEM.



Rys. 1. Schemat procesu wytwarzania próbek szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$ .

## Wyniki i dyskusja

Zaobserwowano wizualną zmianę próbek na skutek procesu redukcji. Próbki szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  po odlaniu były pomarańczowe i przezroczyste, natomiast na skutek redukcji tego materiału w wodorze w temperaturze  $380^\circ\text{C}$  stawały się ciemne, pokryte błyszczącym, metalicznym nalotem. Ponadto próbki stawały się dużo twardsze, bardziej odporne na uszkodzenia mechaniczne. Efekt ten nie zależał od czasu redukcji. Zarówno po 5 h, jak i 67 h w wodorze, efekt wizualny był podobny. W celu dokładniejszej analizy zjawiska przeprowa-

dzone obserwacje powierzchni zredukowanych próbek na mikroskopie SEM.

Wszystkie obrazy przedstawione na rys. 2 zostały uzyskane w identycznych warunkach – tryb wysokiej próżni, napięcie przyspieszające 30 kV, detektor elektronów wtórnych (SE), powiększenie 25000x. Na każdym z nich widać sferyczne granule o jaśniejszej barwie, wyraźnie odróżniające się na ciemniejszym tle. Na powierzchni próbki zredukowanej w czasie 5 h dominują granule mniejsze, o średnicy kilkuset, a nawet kilkudziesięciu nanometrów, natomiast po redukcji w czasie 67 h tak małe granule praktycznie nie występują. Zdjęcie próbki

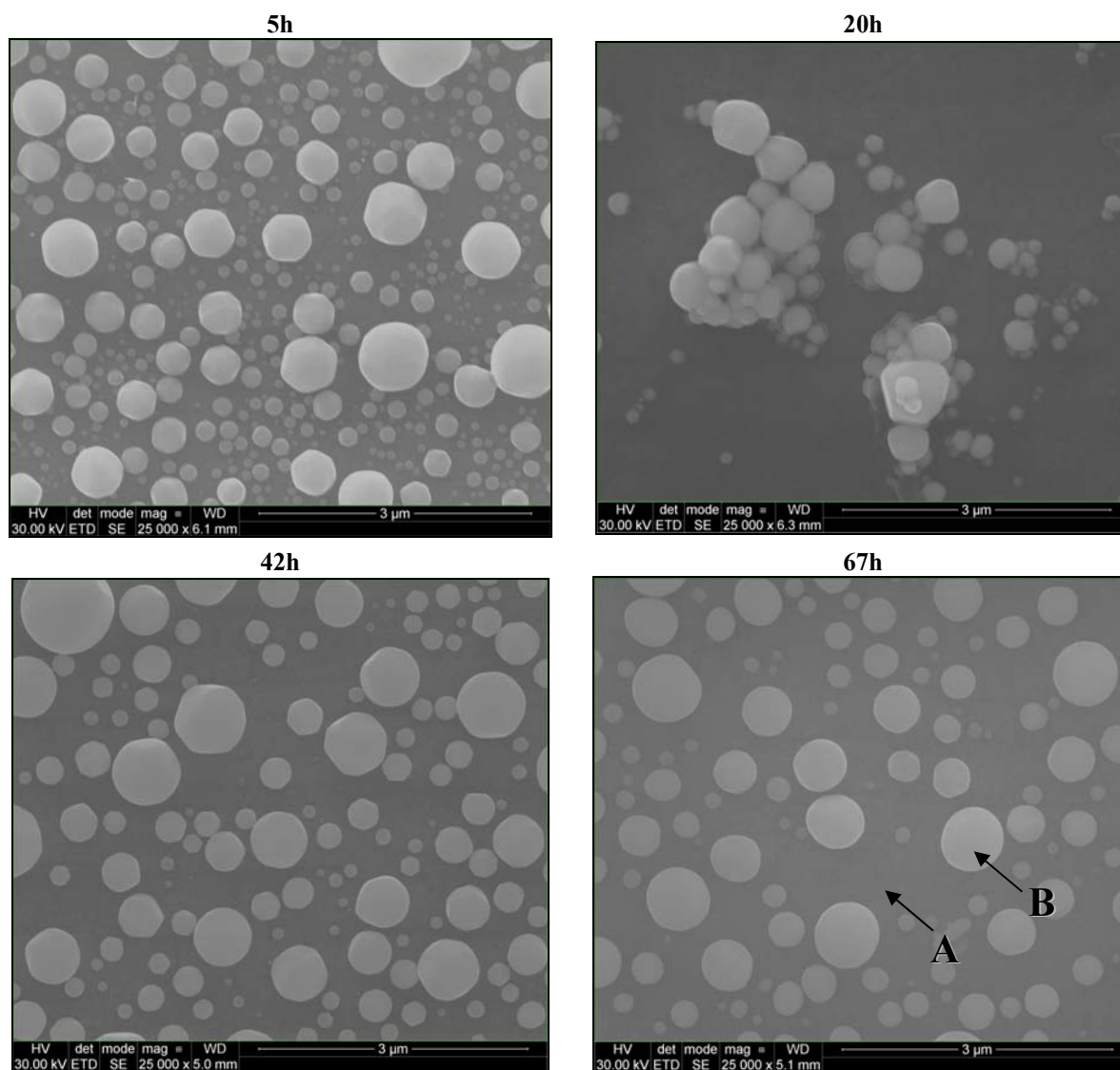
redukowanej przez 20 h przedstawia skupisko tych granul w jednym punkcie próbki. W pozostałych obszarach granule były rozłożone równomiernie, podobnie jak na pozostałych obrazach.

W celu identyfikacji składu pierwiastkowego granul powstałych na powierzchni po procesie

redukcji szkła w wodorze przeprowadzono punktowaną analizę EDX powierzchni szkła. Wyniki w postaci procentowego udziału wagowego i atomowego poszczególnych tlenków otrzymane w punktach A i B (rys. 2, 67 h) zostały zestawione w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wyników mikroanalizy rentgenowskiej przeprowadzonej w dwóch punktach próbki  $\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Si}_{0,4}\text{O}_x$  po redukcji w wodorze w temperaturze  $380^\circ\text{C}$  przez 67h. Niepewność pomiarowa wynosi  $\pm 10\%$ .

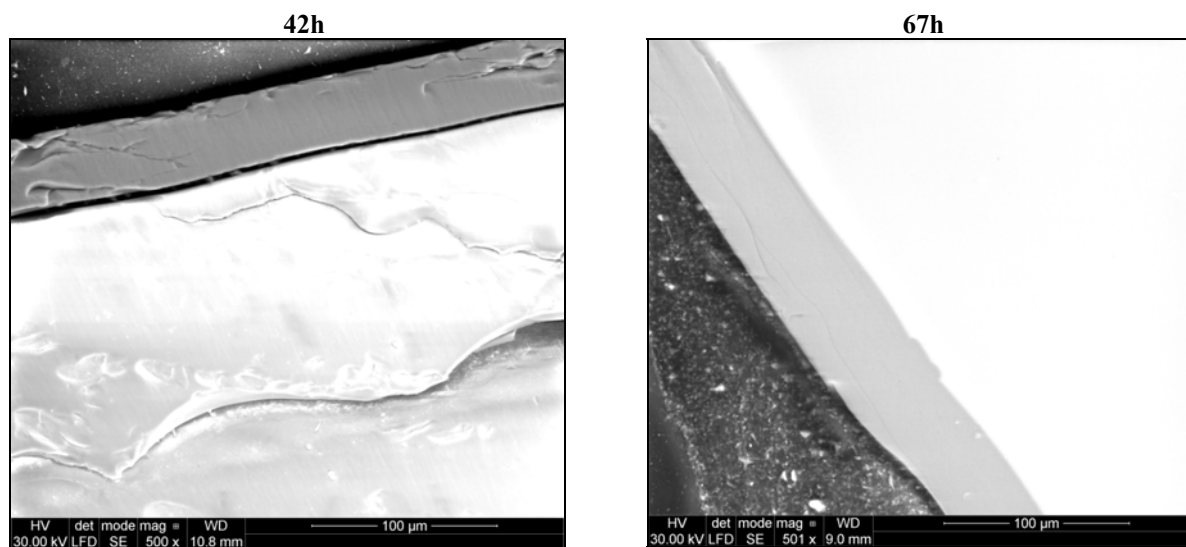
|                         | A        |           | B        |           |
|-------------------------|----------|-----------|----------|-----------|
|                         | % wagowy | % atomowy | % wagowy | % atomowy |
| $\text{SiO}_2$          | 17,5     | 61,5      | 9,2      | 44,0      |
| $\text{PbO}_2$          | 3,2      | 2,8       | 0,3      | 0,4       |
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 79,3     | 35,7      | 90,5     | 55,6      |



Rys. 2. Obrazy SEM powierzchni szkła  $\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Si}_{0,4}\text{O}_x$  po procesie redukcji w wodorze w czasie od 5 do 67 h.

Zaprezentowane wyniki pozwalają jednoznacznie zidentyfikować jasne granule widoczne na rys. 2 jako metaliczny bizmut. Obserwacje te są zgodne z doniesieniami literaturowymi [1, 2]. Niewielki udział tlenu krzemu i tlenu ołowiu w uzyskanym widmie wynika z faktu, że przy dużym napięciu przyspieszającym wiązki (30 kV dla tego pomiaru), sygnał jest zbierany przez detektor

EDX z głębokości powyżej 1 μm, dlatego oprócz sygnału pochodzącego od granuli metalicznego bizmutu obserwowany jest również sygnał pochodzący od szklanego podłoża, na którym owa granula się znajduje. Przeprowadzono również analizę morfologii i składu przełamów próbek szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$ . Przykładowe obrazy SEM przedstawiono na rys. 3.

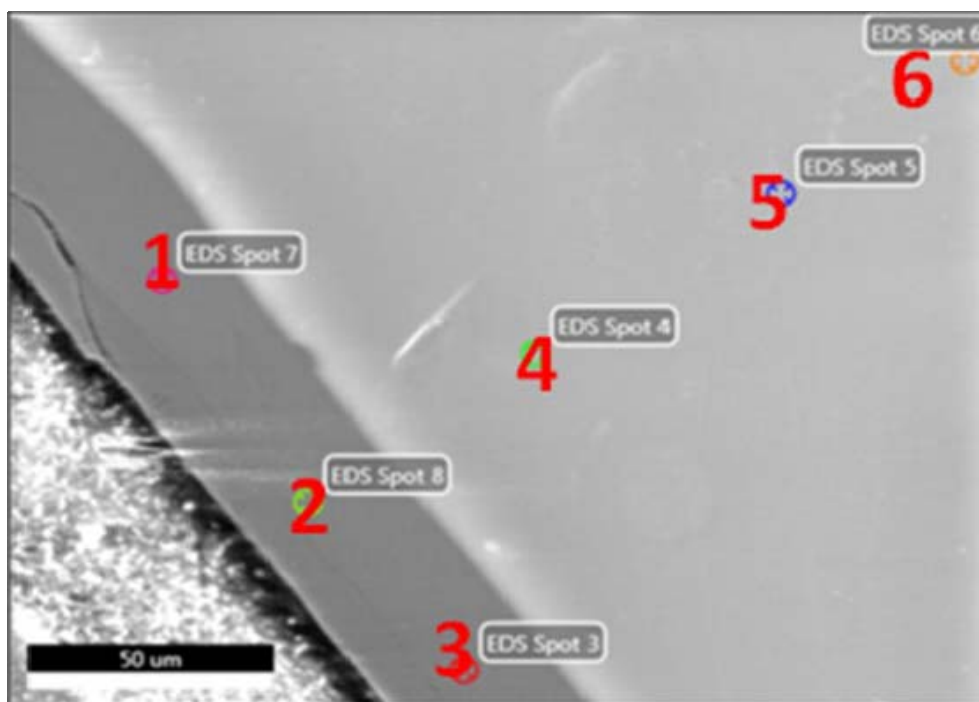


Rys. 3. Obrazy SEM przełamów szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  po procesie redukcji w wodorze w temperaturze 380°C w czasie 42 i 67 h.

Z przedstawionych na rys. 3 obrazów SEM wynika, że na powierzchni szkła powstaje warstwa o grubości ok. 50-70 μm. Warstwa ta jest lepiej przewodząca niż wnętrze szkła, ponieważ lepiej rozprządza ładunek i w trakcie obrazowania SEM nie „rozświetla się”. W celu potwierdzenia hipotezy, że jest to warstwa zredukowana, przeprowadzono punktową mikroanalizę rentgenowską. Punkty, w których zbierano sygnał zostały oznaczone na rys. 4, natomiast uzyskane wyniki w postaci % atomowego pierwiastków w różnych punktach przełomu próbki  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  po redukcji w wodorze w temperaturze 380°C przez 67 h zestawiono w tabeli 2. Względny stosunek % atomowego metali do tlenu w obserwowanej warstwie wynosi 45:55, natomiast we wnętrzu próbki 35:65, co potwierdza hipotezę, że pod wpływem procesu redukcji w wodorze nastąpiło usunięcie części tlenu ze struktury wierzchniej warstwy próbki. W

konsekwencji warstwa ta charakteryzuje się większą przewodnością elektryczną niż wnętrze próbki.

Bardzo ważnym wnioskiem, który można również wyciągnąć na podstawie przeprowadzonych badań jest fakt, że po procesie redukcji próbka szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  jest wyraźnie zubożona w ołów. Przybliżona stechiometria, która została określona na podstawie badań EDX wynosi  $\text{Bi}_{0.53}\text{Pb}_{0.02}\text{Si}_{0.45}\text{O}_x$  (wnętrze próbki) i  $\text{Bi}_{0.51}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_{0.46}\text{O}_x$  (warstwa wierzchnia). Przypuszcza się, że efekt ten jest skutkiem parowania metalicznego ołowiu zgromadzonego na powierzchni szkła (podobnie jak bizmut), ponieważ redukcja następuje w temperaturze powyżej temperatury topnienia ołowiu. Proces parowania może dodatkowo być intensywniejszy ze względu na niskie ciśnienie jakie stwarza atmosfera wodoru.



Rys. 4. Obraz SEM przełomu szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  po procesie redukcji w wodorze w temperaturze  $380^\circ\text{C}$  w czasie 67 h z zaznaczonymi punktami, w których prowadzono mikroanalizę rentgenowską.

Tabela 2. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej w postaci % atomowego pierwiastków w różnych punktach przełomu próbki  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$  po redukcji w  $\text{H}_2$  w temp.  $380^\circ\text{C}$  przez 67 h. Niepewność pomiarowa wynosi  $\pm 10\%$ .

|           | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  |
|-----------|----|----|----|----|----|----|
| <b>O</b>  | 55 | 55 | 54 | 65 | 65 | 65 |
| <b>Si</b> | 20 | 20 | 20 | 16 | 16 | 16 |
| <b>Pb</b> | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| <b>Bi</b> | 24 | 24 | 25 | 18 | 18 | 18 |

## Podsumowanie

Wykazano, że proces redukcji w wodorze ma wyraźny wpływ na mikrostrukturę, skład i w konsekwencji na właściwości elektryczne badanej próbki szkła  $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Si}_{0.4}\text{O}_x$ . Wykazano, że na skutek redukcji w temperaturze  $380^\circ\text{C}$  przez czas od 5 do 67h w próbce tworzy się wyraźnie odseparowana wierzchnia warstwa o grubości ok.  $50\mu\text{m}$ , która jest zubożona w tlen i charakteryzuje się lepszą przewodnością elektryczną. Stwierdzono

również, że na powierzchni szkła tworzą się granule metalicznego bizmutu o średnicy kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów, które powstają na skutek dyfuzji neutralnych atomów bizmutu na powierzchnię w warunkach procesu redukcji w wodorze. Ponadto zaobserwowano zubożenie próbek w ołów w stosunku do stechiometrii szkła przed procesem redukcji, co najprawdopodobniej jest rezultatem procesu parowania metalicznego ołowiu zgromadzonego na powierzchni szkła (podobnie jak bizmut).

## Literatura

1. Kusz, B., Structural and electrical transport studies of reduced in hydrogen surface of bismuth germanate glass, *Solid State Communications*, 2003, 125, pp. 623–627.

2. Kusz, B., Trzebiatowski, K., Gazda, M., Murawski, L., Structural studies and melting of bismuth nanocrystals in reduced bismuth germanate and bismuth silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 10, pp. 137-145.
3. Gackowska, J., Gazda, M., Trzebiatowski, K., Kusz, B., Structure and electric conductivity of reduced lead-germanate, bismuth-germanate and bismuth-silicate glasses modified with potassium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354, pp. 4319-4322.
4. Witkowska A., Rybicki J., Di Cicco A., Structure of partially reduced bismuth-silicate glasses: EXAFS and MD study, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 401, pp. 135-144.
5. Trzebiatowski, K., Witkowska, A., Murawski, L., Granular structure in reduced lead-silicate and bismuth-silicate glasses, *Molecular Physics Reports*, 2000, 27, pp. 115-121.

*Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki z grantu badawczego nr 2012/05/B/ST3/02816*