

5 L /
1

INSTYTUT FIZYKI
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

BADANIE WŁASNOŚCI POWIERZCHNIOWYCH
SZKIEŁ ŚWIATŁOCZUŁYCH METODAMI ELEKTRYCZNYMI

Stanisława Szarska

p r a c a d o k t o r s k a

P r o m o t o r
Prof. dr hab.
Anna Szaynok

Wrocław 1978

78041402001

Mgr Stanisława Szarska

Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej

ul. Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27

50-370 WROCLAW, Tel:229-696

Słowa kluczowe: szkła światłoczułe, egzoemisja elektronów,
oporność powierzchniowa

Komunikat wpłynął do Redakcji w styczniu 1978 r.

Serdecznie dziękuję Pani Profesor
Annie Szaynok oraz dr Ludmile
Lewowskiej za podjęcie trudu
kierowania moją pracą, wskazanie
mi tematu pracy doktorskiej oraz
za wiele cennych wskazówek i rad,
pomocnych przy wykonywaniu pracy.

Pragnę również podziękować
Kolegom Z. Słowińskiemu
i W. Magierskiemu za pomoc,
której mi udzielali w części
eksperymentalnej tej pracy

S p i s t r e ś c i

CEL PRACY	str. 5
R o z d z i a ł I. Szkła nieorganiczne	
1. Podział szkieleł	7
2. Hipotezy dotyczące budowy szkieleł nieorganicznych	8
3. Struktura i defekty struktury warstwy powierzchniowej szkła	11
R o z d z i a ł II. Własności szkieleł światłoczułych	
1. Ogólna charakterystyka szkieleł światłoczułych	14
2. Tworzenie się i własności obrazu fotograficznego w szkiele światłoczułym	15
3. Struktura centrów barwnych w szkiele	17
4. Działanie promieniowania elektromagnetycznego na szkiele	22
R o z d z i a ł III. Metody badawcze	
1. Przegląd metod badania powierzchni szkła	25
2. Wzbudzona emisja elektronów (egzoemisja)	27
3. Mechanizmy egzoemisji elektronów	29
4. Metody detekcji egzoelektronów	37
5. Zastosowanie egzoemisji elektronów	39
6. Egzoemisja ze szkieleł	41
7. Metody elektryczne	42
7.1. Zjawiska elektryczne w stałym polu	43
7.2. Zjawiska elektryczne w polu przemiennym	45
7.3. Rozkład czasów elektrycznej relaksacji	48
7.4. Zjawiska polaryzacyjne	52
7.5. Związek elektrycznych i dyfuzyjnych własności z mikrostrukturą szkła	55
7.6. Wpływ mieszanych alkaliów na własności szkła	60
7.7. Charakterystyka procesów zachodzących na powierzchni szkła na podstawie wyników pomiarów elektrycznych	63

R o z d z i a ł IV. Pomiary egzoemisji elektronów
(TSEE)

1. Stanowisko pomiarowe	65
2. Ustalenie optymalnych warunków pracy	69
3. Skład i sposób przygotowania próbek	73
4. Wyniki pomiarów egzoemisji elektronów	76
4.1. Składniki wyjściowe szkła	76
4.2. Szkła podstawowe nr 1 i 11	79
4.3. Szkła nr 2 i 12 z dodatkiem srebra	80
4.4. Szkła nr 3 i 13 z dodatkiem ceru	81
4.5. Szkła z dodatkiem cyny i antymonu (nr 4 i 14)	82
4.6. Szkła nr 5,6,7,15 i 16 z dodatkami dwu skład- ników	83
4.7. Szkła światłoczułe nr 8,9,10 i 17	85
4.8. Wpływ promieniowania elektromagnetycznego na szkło światłoczułe nr 10	86
5. Dyskusja wyników pomiarów TSEE	89

R o z d z i a ł V. Pomiary oporności powierzchniowej
szkieł

1. Schemat stanowiska pomiarowego	93
2. Przygotowanie próbek, wybór materiału elektrod i błędy pomiaru	96
3. Wyniki pomiarów oporności powierzchniowej szkieł od nr 11 do 17	98

R o z d z i a ł VI. Pomiary relaksacyjne szkieł

111

R o z d z i a ł VII. Pomiary uzupełniające. Metoda ter-
micznej analizy różnicowej

122

R o z d z i a ł VIII. Podsumowanie wyników badań i
wnioski

127

L i t e r a t u r a

134

A n e k s nr 1

142

A n e k s nr 2

146

CEL PRACY

W ostatnich latach wzrosło ogromnie zainteresowanie strukturą i własnościami szkielek, w tym szkielek krzemianowych. Procesy tworzenia szkielek i jego struktura stanowią skomplikowany problem fizykochemiczny. W szkielekach wieloskładnikowych nawet stosunkowo niewielkie zmiany składu bądź warunków wytopu (temperatura, atmosfera) mogą prowadzić do powstania jakościowych różnic w strukturze.

W poszukiwaniu nowych materiałów coraz częściej sięga się po szkieleki specjalne oraz tworzywa szklano-krystaliczne. Struktura i własności tworzyw szklano-krystalicznych zależą od składu szkieleka wyjściowego oraz obróbki termicznej szkieleka, prowadzącej do powstania tworzywa.

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy jest szkieleko światłoczułe, krzemowo-glinowo-litowo-potasowe z niewielkimi dodatkami srebra, ceru, cyny lub antymonu, ułatwiającymi krystalizację.

W literaturze można znaleźć informacje dotyczące struktury szkielek i procesów zachodzących w ich objętości - uzyskane na podstawie licznych badań metodami optycznymi, elektrycznymi, ultradźwiękowymi, EPR, anihilacji pozytonów, spektroskopii Mössbauerowskiej i innymi. Stosunkowo mało informacji dotyczy warstwy przypowierzchniowej szkieleka, której własności różnią się od własności wnętrza. Warstwa przypowierzchniowa odgrywa

istotną rolę przy napromieniowaniu szkieł światłoczułych oraz podczas obróbki chemicznej i mechanicznej powstałych z nich tworzyw szklano-krystalicznych.

Celem pracy jest zbadanie procesów zachodzących w przypowierzchniowej warstwie szkła światłoczułego pod wpływem obróbki termicznej.

Metodami, które nadają się do tych badań, są metody termostymulowanej emisji egzoelektronów (TSEE) oraz pomiarów oporności powierzchniowej w funkcji temperatury, i są one wykorzystywane w niniejszej pracy.

Pod wpływem ogrzewania zachodzą w szkle procesy elektronowe, związane głównie z obecnością aktywatorów, oraz procesy jonowe i jonowo-cząsteczkowe, związane ze zmianami strukturalnymi więźby szkła. W wyniku nałożenia się tych procesów w odpowiednio wysokiej temperaturze dochodzi do przemiany nieodwracalnej, której rezultatem jest krystalizacja szkła. W celu odróżnienia procesów elektronowych od jonowych i jonowo-cząsteczkowych w kolejnych etapach obróbki termicznej zastosowano metody uzupełniające.

R o z d z i a ł I

SZKŁA NIEORGANICZNE

1. Podział szkieł

Szkłem nazywamy dowolny izotropowy materiał bądź to nieorganiczny, bądź organiczny, w którym nie istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu i którego lepkość przewyższa 10^{12} Ns/m² [1]. Stan szklisty powstaje w procesie takiego przejścia substancji z fazy ciekłej do stałej, przy którym podczas oziębiania substancji jej lepkość wzrasta w sposób ciągły, nie doznając skoku charakterystycznego dla procesu krystalizacji. Nie jest on termodynamicznie trwały, ponieważ może zmieniać swe właściwości w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem w sposób ciągły [2]. Stąd różne wycięty tego samego szkła mają często inne własności. Istnieje pewne powiązanie zdolności tworzenia stanu szklistego z miejscem zajmowanym przez pierwiastek w układzie okresowym, ponieważ wiązania chemiczne, charakterystyczne dla szkła, występują tylko dla niektórych struktur zewnętrznej powłoki elektronowej [3,4]. Wszystkie pierwiastki, które mogą tworzyć strukturę szklistą mają na zewnętrznej powłoce elektrony typu p, podczas gdy pierwiastki mogące tworzyć strukturę szklistą, składającą się z tylko jednego typu atomów, mają na zewnętrznej powłoce 4 elektrony p. Cztery elektrony p na ostatniej powłoce mają pierwiastki VI grupy układu okresowego: tlen, siarka, selen i tellur i one to wchodzi w skład największej liczby szkieł. Pier-

wiastki III, IV i V grupy układu okresowego uczestniczą w tworzeniu złożonych szkieł, ale same nie tworzą niezależnej struktury szkła. Największą znaną grupę stanowią szkła tlenkowe, a wśród nich - szkła krzemianowe, boranowe i fosforanowe. Szkła te są izolatorami, w odróżnieniu od szkieł beztlenkowych, z których większość jest półprzewodnikami. Wśród szkieł tlenkowych własności półprzewodnikowe wykazują szkła na bazie np. V_2O_5 , P_2O_5 , Fe_2O_4 , TiO_2 . Charakterystyczną cechą szkieł jest występowanie w nich wiązań mostkowych (elektronowych, protonowych, tlenowych, azotowych, fluorowych).

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy są złożone szkła krzemianowe, i w dalszej jej części pod określeniem "szkło" będą rozumiane szkła tlenkowe na bazie krzemionki.

2. Hipotezy dotyczące budowy szkieł nieorganicznych

Szkło jest materiałem, którego struktura stanowi pomost między budową kryształów i cieczy. Dlatego wszelkie próby stworzenia teorii dotyczącej budowy szkieł opierały się bądź to na teoriach budowy kryształów, bądź cieczy. A oto kolejne hipotezy:

a) Hipoteza krystalitowa, zgodnie z którą w procesie schładzania stopu powstają małe, związane ze sobą krystality, składające się na szkło. Hipoteza ta wywodzi się z teorii budowy cieczy, z której wynika, że przy "zeszkleniu" cieczy powinna "zamrozić się" ta struktura, którą posiadała ciecz. Twórcami tej hipotezy byli Lebediew i Randall.

b) Hipoteza bliskiego uporządkowania, według której w procesie schładzania stopu zmienia się równowagowa struktura blis-

kiego zasięgu. W pobliżu punktu topnienia struktura ta jest bardziej upakowana i uporządkowana, niż występująca w nieprzechłodzonych cieczach. Autorem tej hipotezy jest Kobeko i wywodzi się ona z quasi-kryształicznej teorii budowy cieczy.

c) Hipoteza agregatowa powstała z asocjacyjnej teorii budowy cieczy. Zgodnie z tą hipotezą w procesie schładzania stopu zachodzą w jego objętości odwracalne reakcje prowadzące do zmiany struktury, polegające na wytworzeniu się różnych molekularnych agregatów i kompleksów. Zwolennikami tej koncepcji byli Berger, Botwinkin i inni.

d) Hipoteza jonowa (krystalochemiczna) bazująca na podobieństwach struktury kryształicznej i szklistej. Należy do niej również teoria Zachariasena.

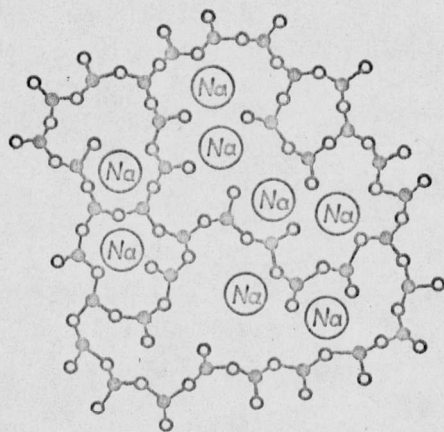
e) Hipoteza polimerowa, opierająca się na podobieństwie budowy łańcuchów polimerów ograniczonych i odpowiadających im łańcuchów tworzących szkielet struktury szkła nieorganicznego. Koncepcję tę rozwinęli Stevels, Tarasow i Bartieniew.

f) Hipoteza likwacyjna wywodząca się z danych strukturalnych, szczególnie badań mikroskopowych. Według tej hipotezy szkło składa się z mikroobszarów, różniących się jednorodnością i składem chemicznym, powstałych poprzez rozwarstwianie się szkła w procesie chłodzenia. Autorem tej koncepcji jest Poraj-Koszyc.

Cechą charakterystyczną wszystkich tych hipotez jest to, że podchodzą one do problemu budowy szkieł z jednego tylko punktu widzenia. Współcześnie, w zależności od rodzaju szkieł i od skali w jakiej rozpatruje się jego strukturę, możemy rozpatrywać szkło w oparciu o jedną z trzech ostatnich hipotez. Przy rozpatrywaniu obszarów o rozmiarach dużych w porównaniu z rozmiarami ato-

mowymi, w szklach wieloskładnikowych, zauważa się przede wszystkim rozwarstwienia likwacyjne, dzielące szkło na obszary o liniowych rozmiarach rzędu kilkuset lub tysięcy stałych atomowych. Wewnątrz poszczególnych likwacji lub w szklach jednoskładnikowych pojawiają się rozwinięte struktury łańcuchowe powstające z ukierunkowanych wiązań jonowo-kowalencyjnych między tlenem i krzemem. Łańcuchy te tworzą więźbę szkła. Natomiast w skali submikroskopowej, w której rozważa się najbliższe otoczenie jonów, stwierdza się podobieństwo struktury szkła do odpowiednich struktur krystalicznych.

Na rys. 1 pokazano schemat najprostszej modyfikacji, jaką do mostkowych wiązań krzemu i tlenu, stanowiących więźbę szkła, wprowadza jon sodu.



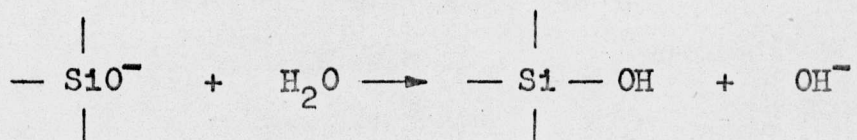
Rys. 1. Nieuporządkowania sieć szkła wg Zachariasena i Warrena [5]

Jak wynika z rysunku, tlen może wiązać się w szkle dwojako. Wiązaniem podwójnym, mostkowym - z dwoma atomami krzemu, bądź z jednym - jonowo-kowalencyjnym. Tlen wiążący się w ten drugi sposób pochodzi z tlenków - modyfikatorów więźby szkła. Jony metali

- modyfikatorów zapełniają zaś obszary o mniejszej gęstości ładunku. Jony te, ze względu na swoje położenie, mają dużą możliwość ruchu i stąd ich silny wpływ na wiele fizycznych własności szkielek, zwłaszcza własności elektrycznych.

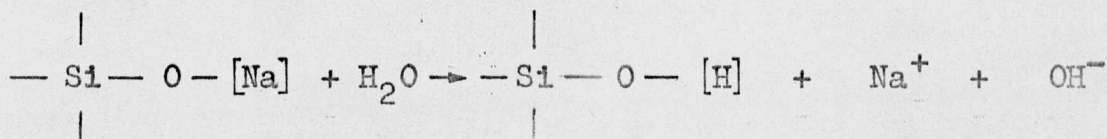
3. Struktura i defekty struktury warstwy powierzchniowej szkielek

Powierzchnia szkła, podobnie jak wielu innych materiałów, różni się od wnętrza zarówno składem chemicznym, jak i własnościami. Struktura warstwy powierzchniowej może zmieniać się w wyniku dyfuzji jonów z objętości do powierzchni [6,7,8], utleniania niektórych składników w procesie chłodzenia, obróbki mechanicznej powierzchni [9,10], napromieniowania falami elektromagnetycznymi lub cząstkami [7, 11], a przede wszystkim w wyniku reakcji z wodą [12, 13, 14]. Woda zawarta w atmosferze reagując z cząstkami znajdującymi się na powierzchni szkielek krzemianowych, w wyniku reakcji hydrolizy, formuje warstwę uwodnioną [15]:

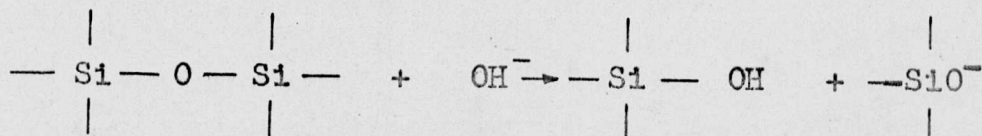


Reakcja ta powoduje zmianę silnej więźby szkła na bardziej słabe wiązanie żelu, aczkolwiek zawiera on również trochę wiązań Si-O.

Jeżeli szkło zawiera alkalia, uwodnienie zachodzi przez wymianę jonów wodoru pochodzących z wody i jonów alkalicznych ze szkła [16]:

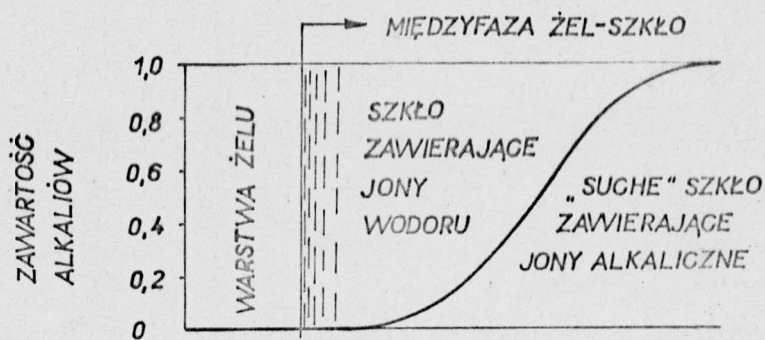


Powstające w tej reakcji wolne jony hydroksylowe reagują dalej ze szkłem:



Powstawanie żelu, inaczej mówiąc korozja szkła, wzrasta poprzez proces hydrolizy.

Na rys. 2 pokazano zależność grubości różnych warstw na powierzchni szkła od zawartości alkaliów.



Rys. 2. Zależność grubości uwodnionej warstwy szkła od zawartości alkaliów [15]

W subpowierzchniowej warstwie żelu znajdują się ruchliwe jony, które mogą przechodzić przez warstwę międzydyfuzyjną, rozpuszczając w dalszym ciągu szkło [17]. W schematycznym obrazie struktury warstwy subpowierzchniowej można wyjść z idealnej struktury kryształu i uwzględnić wpływ drgań atomowych [18]. Ze względu na niewysycenie wiązań jonów powierzchniowych ich drgania termiczne są anharmoniczne. Dzięki anharmoniczności drgań termicznych, procesy transportu materii i zdolność reagowania są większe na powierzchni niż we wnętrzu. Można przypuszczać, że subpowierzchniowa warstwa jest porowata, ponieważ

drżania nie obejmują całej przestrzeni. Rozmiary tych mikro-
porów są maksymalne na granicy szkło - gaz i maleją w głąb szkła.
Głębokość tej subpowierzchniowej warstwy zależy od rodzaju szkła;
dla technicznych szkieł alkaliczno-krzemianowych wynosi kilka-
set nanometrów. Jak wynika z powyższego, warstwa powierzchniowa
szkła jest silnie zdefektowana. Pod defektami struktury szkła
należy rozumieć niedoskonałości rzeczywistej struktury szkła
takie, jak mikroobszary o obniżonej gęstości ładunku w więźbie
szkła, naruszenie struktury wywołane jonami domieszek, rozerwa-
nie łańcuchów szkłotwórczych, likwacje, mikroszczeliny. Według
Mullera [19] w szkło mogą powstać defekty typu Frenkla, dzięki
dysocjacji elektrolitycznej tlenków modyfikatorów. Drugim typem
defektów punktowych występujących w szklach są defekty Schottky'
ego, które powstają w wyniku wydyfudowania pewnej liczby jonów
na powierzchnię. Ze względu na dużą wartość energii wiązania
jonów, istnienie defektów Schottky'ego we wnętrzu szkła jest
bardzo mało prawdopodobne i przeważają tam defekty Frenkla [20].
Natomiast na powierzchni szkła koncentracje defektów obydwu typów
są porównywalne. Defekty struktury mogą być pułapkami bądź elek-
tronów, bądź dziur. Teoria stanów pułapkowych jest ujęta w ramy
modelu pasmowego. Dla ciał niekryształicznych model ten został
opracowany przez Motta i Davisa [21]. Stwierdzili oni, że samo
nieuporządkowanie struktury może prowadzić do pewnych zlokalizo-
wanych poziomów energetycznych w obrębie pasma wzbronionego. W
dielektrykach amorficznych nie ma prawdopodobnie ostrej granicy
między pasmem przewodnictwa i wzbronionym, lecz występuje stop-
niowe przejście od stanów energetycznych, w których nośniki są

swobodne, do głębokich poziomów pułapkowych, w których nośniki są zlokalizowane. Transport nośników między stanami zlokalizowanymi może występować wskutek tunelowania, hoppingu lub pobudzenia termicznego.

R o z d z i a ł II

WŁASNOŚCI SZKIEŁ ŚWIATŁOCZUŁYCH

1. Ogólna charakterystyka szkieł światłoczułych

Osobną i bardzo interesującą, ze względu na zastosowania, grupę stanowią szkła fototropowe (światłoczułe) i fotochromatyczne. Zjawisko fotochromatyzmu [22] polega na zmianie zabarwienia materiału, tzn. na absorpcji w widzialnym zakresie widma pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Zjawisko to jest odwracalne, tzn. gdy materiał przestaje być poddawany na-promieniowaniu wraca do stanu początkowego [23]. Fototropizm zaś jest zjawiskiem nieodwracalnym. W wyniku naświetlania szkła promieniowaniem elektromagnetycznym powstaje w nim obraz utajony, podobnie jak w emulsji fotograficznej [24], następnie w wyniku obróbki termicznej obraz ten zostaje wywołany.

Pierwsze szkła światłoczułe wyprodukowano w latach 1947-57 w amerykańskiej firmie Corning Glass Works. Były to szkła krzemianowe z niewielkimi dodatkami światłoczułych metali: miedzi, złota, platyny (Stookey) i srebra (Armistead) [25] oraz jonów metali o zmiennej wartościowości - nazywanych sensybilizatorami optycznymi - takich, jak cer, samar lub prazeodym, oraz termo-

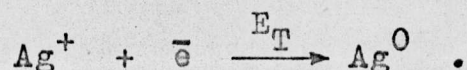
reduktorów takich, jak cyna, antymon, chrom, kobalt, żelazo. Obszerny przegląd literatury na temat szkieł światłoczułych można znaleźć w pracach [24, 26]. W szklach światłoczułych, które były przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy, rolę sensybilizatora optycznego spełniał cer, rolę termoregulatorów - cyna lub antymon, a pierwiastkiem światłoczułym było srebro.

2. Tworzenie się i własności obrazu fotograficznego w szkle światłoczułym

Podczas naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym szkła zawierającego cer i srebro, fotony jonizują Ce^{3+} nie zmieniając znacznie otoczenia jonu [24, 27]:

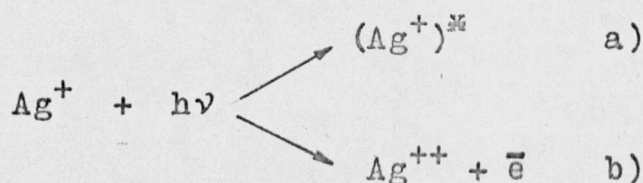


Według obliczeń Strouda na 10 zaabsorbowanych fotonów przypada jeden uwolniony fotoelektron. Uwolnione fotoelektrony zostają spułapkowane przez otoczenie jonu ceru, np. na defektach strukturalnych szkła. Tak powstałe centra nazwano utajonym obrazem fotograficznym w szkle, gdyż nie absorbują one promieniowania w widzialnym zakresie widma, a więc nie powodują zabarwienia szkła. W wyniku obróbki termicznej, gdy maleje lepkość szkła, a zwiększa się ruchliwość jego składników, centra elektronowe mogą migrować poprzez szkło i spowodować redukcję jonów srebra:



Srebro atomowe również może migrować w szkle tworząc agregaty srebrne $(Ag^0)_x$, które są powodem powstania zabarwienia szkła -

tworzą więc obraz widzialny w szkle. Jednakże, oprócz opisanego procesu wychwytu elektronu przez jon srebra, możliwe są również procesy rekombinacji. Fotoelektron może być wychwycony bądź przez jony Ce^{4+} , bądź przez centra Ce^{3+} . Procesy te utrudniają tworzenie się obrazu widzialnego. Optymalna zawartość CeO_2 w szkle jest więc ściśle określona. Srebro może również odegrać w szkle rolę sensybilizatora, tzn. padające fotony mogą spowodować, w zależności od energii, następujące procesy:

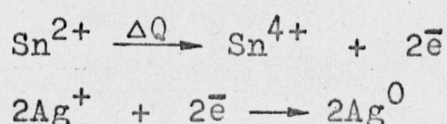


Proces a) jest procesem wzbudzenia jonu srebra, proces b) polega na wychwycie dziury przez jon srebra i powstaniu wolnego elektronu, który w wyniku obróbki termicznej może być schwytyany przez jon srebra:

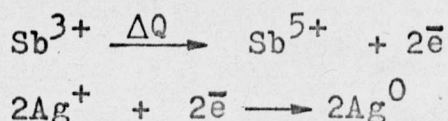


Powstające przy tym fotony mają energię niższą niż fotony padające na szkło.

Istotny wpływ na proces wywoływania obrazu w szklach światłoczułych ma obecność jonów o zmiennej wartościowości, zwanych termoreduktorami. Pod wpływem dostarczanego z zewnątrz ciepła ΔQ przyspieszają one proces przejścia jonów srebra w srebro atomowe według następujących schematów:



lub



Pod wpływem wzrostu temperatury następuje również agregacja atomów srebra. Proces agregacji atomów srebra Korn i Hinz [28] tłumaczą w następujący sposób:

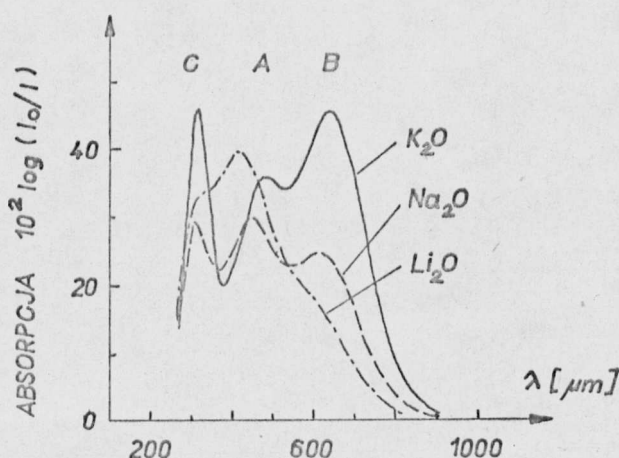
Uwalnione dzięki naświetleniu fotoelektrony zostają spułapkowane przez jony srebrowe, tworząc ładunek przestrzenny wokół jonu srebra. Wytworzone przez ładunek przestrzenny pole elektryczne przyciąga sąsiednie jony srebra, jednakże mogą one dyfundować w kierunku tego ładunku dopiero w podwyższonej temperaturze tworząc z kolei dodatnią warstwę elektryczną, która przyciąga następne elektrony. W ten sposób, w wyniku kolejnego nawarstwiania się, powstają zabarwiające szkło agregaty srebrowe, które stanowią również centra krystalizacji szkła.

3. Struktura centrów barwnych w szkłe

W wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego ze szkłem powstają swobodne elektrony i dziury, które są pułapkowane przez takie defekty, jak wakanse, atomy międzywęzłowe, domieszki i niemostkowe jony tlenu. Niektóre z tych nowych konfiguracji elektronowych, absorbując światło, powodują zabarwienie szkła. Dlatego są nazywane centrami barwnymi, podobnie jak w halogenkach alkalicznych. Szkła krzemianowe pod wpływem naświetlania zabarwiają się na żółto-brązowo, boranowe - na purpurowo i fosforanowe - na czerwono.

W latach sześćdziesiątych przeprowadzono intensywne badania nad centrami barwnymi w wielu szklach. W badaniach szkieł krze-

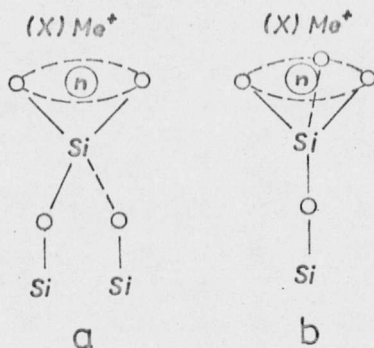
mianowych szczególnie zasługi położyli m.in.: Yakota, Stroud, Mackey, Schreurs, Tucker, Kats, Stevels, Smith, Cohen, Bishay, Goma, Karapetian, Bierieźnoj i Sakka [29]. Badania przeprowadzono metodami optycznymi (widma absorpcyjne i luminescencyjne) bądź metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Podstawowe pasma absorpcyjne znalezione dla prostych szkła alkaliczno-krzemianowych pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Centra barwne w naświetlonych (10^6 r) promieniami Roentgena alkalicznych szkła krzemianowych z 30% (mol.) dodatkiem różnych typów alkaliów (według Katsa i Stevelsa [30])

Pasma z zakresu 415–475 nm nazwano pasmem A, z zakresu 620–630 nm – pasmem B i 310 nm – pasmem C. W wyniku długotrwałej dyskusji pasmo C związane z pułapkowaniem elektronów, a dwa pasma z zakresu widzialnego A i B – z pułapkowaniem dziur. Schreurs [29, 30] zaproponował modele centrów dziurowych, które nazwał centrum dziurowym 1 (odpowiada mu pasmo A) i centrum dziurowym 2 (pasmo B). W modelu A dziura jest spułapkowana przez tetraedr Si-O więzby szkła, który zawiera dwa niemostrkowe i dwa

mostkowe tlenu oraz w jego otoczeniu znajduje się pewna liczba jonów modyfikatorów wiązby szkła. Centrum A dominuje w niskoalkalicznych szklach. W modelu centrum B dziura jest spułapkowana przez tetraedr Si-O wiązby szkła mający jeden mostkowy i trzy niemostkowe jony tlenu oraz w najbliższym sąsiedztwie jeden lub więcej modyfikatorów wiązby. Dominuje ono w wysokoalkalicznych szklach (rys. 4).

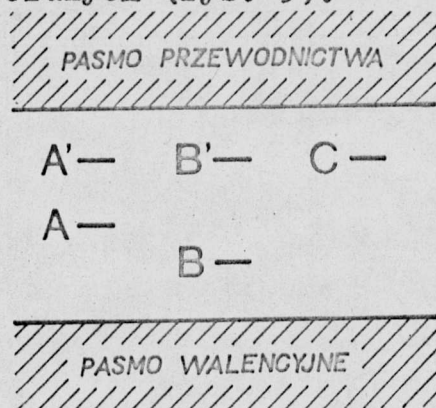


Rys. 4. Modele centrum A(a) i centrum B(b) [31]

Badania centrów barwnych w szklach zawierających cer i szklach światłoczułych przeprowadzili Stroud [27, 32] oraz Korn i Hinz [28]. W szkłe zawierającym cer ustala się równowaga między jonami Ce^{3+} i Ce^{4+} zależna od składu chemicznego szkła i warunków jego wytopu. Jony Ce^{3+} absorbują światło o długości fali 310 nm, a Ce^{4+} - 240 nm. Naświetlenie szkła światłem ultrafioletowym powoduje wydzielenie się swobodnych elektronów. Ich źródłem są jony Ce^{3+} , które przechodzą w centrum Ce^{3++} . Temu centrum towarzyszy pasmo absorpcyjne z maksimum dla fali o długości 270 nm. Centrum Ce^{3++} nie jest identyczne z Ce^{4+} ze względu na odmienność ich otoczenia. Usunięcie czwartego elektronu walencyjnego z jonu Ce^{3+} zmienia jego wiązanie z otaczającymi jonami, które przesun-

wają się w związku z tym w nowe położenia równowagi. Ze względu na dużą sztywność szkła przesunięcia te są niewielkie i konfiguracja jonów wokół Ce^{3++} jest różna od Ce^{4+} . Centrum Ce^{3++} jest centrum dziurowym.

Obecność srebra w szkłe powoduje powstanie dwóch dodatkowych pasm: w zakresie 340 nm, przypisanego atomom Ag^0 (jonom Ag^+ ze spułapkowanymi elektronami), oraz 410 nm, powstałemu podczas obróbki termicznej, które przypisano srebru koloidalnemu $(Ag^0)_x$. Najbardziej sporne jest przypisanie pasmu 270 nm centrum Ce^{3++} , ponieważ badania Biereżnoja przeprowadzone dla szkła litowo-glinowo-krzemianowego wskazują, że podczas jego naświetlania pojawia się to pasmo absorpcyjne, mimo że szkło nie zawierało ceru. Prawdopodobnie odpowiedzialne za nie są defekty więźby szkła (np. wakanse tlenowe) ze spułapkowanymi elektronami. Biereżnoj podaje następujący schemat poziomów energetycznych w szklach światłoczułych (rys. 5).



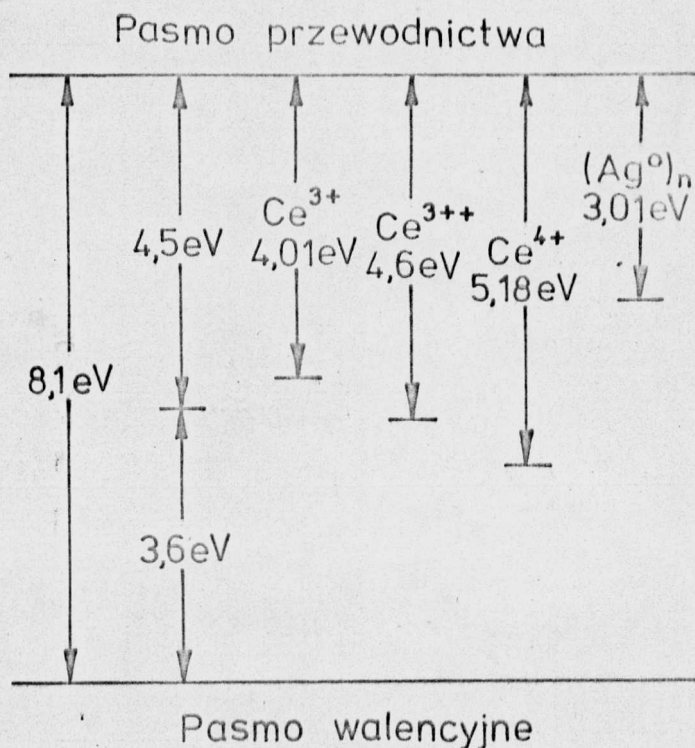
Rys. 5. Schemat energetyczny procesów fotochemicznych w szkle światłoczułym [26]

Pod wpływem naświetlania szkła zachodzi jonizacja jonu Ce^{3+} i elektron zostaje zlokalizowany na poziomie C. W wyniku obróbki termicznej elektrony przechodzą na poziom A' odpowiadający

wzbudzonemu centrum Ag bądź na poziom B' odpowiadający wzbudzeniu centrum Ce^{3+} . Te lokalne poziomy A' i B' są nietrwałe i elektrony, które się na nich znajdują przechodzą bądź na podstawowe stany tych centrów - na poziomy A i B , bądź dzięki energii termicznej wracają do pasma przewodnictwa.

Światłoczułość szkieł zależy od położenia poziomu A , które odpowiada centrum Ag^0 , a w związku z tym i od odległości poziomów wzbudzonych A' i B' od pasma przewodnictwa. Im poziom B' znajduje się bliżej pasma przewodnictwa (tzn. mniej prawdopodobne jest przejście elektronu z B' do B) i im poziom A' znajduje się dalej od pasma przewodnictwa (zwiększa się prawdopodobieństwo przejścia elektronu na poziom A) to tym bardziej światłoczułe jest szkło. W wyniku badań różnych szkieł określono głębokość energetyczną centrów A' i B' na setne części elektronowolta [24].

Późniejsze prace Korna i Hinza [28] pozwoliły uzupełnić model pasmowy światłoczułego szkła glinowo-litowo-krzemianowego (rys. 6). Autorzy podają wartość 8,1 eV na szerokość przerwy wzbronionej. Poziom lokalny znajdujący się 3,6 eV powyżej pasma walencyjnego odpowiada niemoistkowym jonom tlenu bądź spułapkowanym przez nie centrum dziurowym. Elektrony z pasma walencyjnego mogą zostać wzbudzone do tego poziomu dziurowego. Pozostałe poziomy lokalne odpowiadają centrum Ce^{3+} (centrum B), Ce^{3++} , Ce^{4+} , $(\text{Ag}^0)_n$ (centrum A), centrum dziurowym i lokalnym poziomom elektronowym (centrum C), które nie są zaznaczone na rys. 6.



Rys. 6. Energetyczny model pasmowy szkła światłoczułego [28]

4. Działanie promieniowania elektromagnetycznego na szkło

Wiadomo, że w ciele stałym, poddanym napromieniowaniu wysokoenergetycznymi kwantami, powstają defekty struktury, swobodne elektrony i dziury, oraz zostają zapełnione centra wychwytu ładunku.

W szkle kwarcowym, dla którego energia powstawania defektów leży w przedziale 17 - 33 eV [33], ze względu na silne wiązania jonowo-kowalencyjne, proces generowania defektów za pomocą naświetlania jest mało prawdopodobny. Naświetlanie powoduje więc przede wszystkim zapełnianie defektów istniejących w szkle elektronami lub dziurami i daje możliwość zmiany struktury tych defektów. W szklach zawierających jony metali

przejściowych naświetlanie powoduje zmianę stopnia utlenienia tych jonów. W pracy [27] podano wyrażenie opisujące procesy wychwyty ładunku w obecności jonu domieszkowego w szkło

$$n = n_0 e^{-vc},$$

gdzie n_0 - liczba elektronów lub dziur wychwyconych w węzłach struktury szkła bez domieszek, n - liczba elektronów lub dziur wychwyconych w węzłach struktury domieszkowanego szkła, v - parametr charakteryzujący efektywność wychwyty ładunku przez jon domieszkowy, c - koncentracja domieszek.

Ubytek elektronów, związany z ich rekombinacją z jonami o zmiennej wartościowości, jest kompensowany przez nowe fotoelektrony i po pewnym czasie ustala się równowaga. W czasie naświetlania koncentracja swobodnych elektronów N jest stała [34]. W chwili τ koncentracja wolnych pułapek wynosi n , zaś zapełnionych - n_1 , przy czym $n + n_1 = n_0$, gdzie n_0 jest koncentracją wolnych pułapek przed naświetleniem. Zmniejszenie się koncentracji wolnych pułapek z czasem naświetlania można zapisać równaniem

$$\frac{dn}{d\tau} = -\alpha n N,$$

gdzie α - prawdopodobieństwo wychwyty elektronu przez pułapkę. Po przekształceniu otrzymujemy wyrażenie na zależność koncentracji zapełnionych pułapek elektronowych n_1 od czasu naświetlania τ :

$$n_1 = n_0 (1 - e^{-\alpha N \tau}).$$

Pomiary gęstości optycznej szkieł światłoczułych naświetlonych promieniowaniem ultrafioletowym w różnych temperaturach wykazały, że naświetlanie szkła w podwyższonych temperaturach prowadzi do silnego wzrostu światłoczułości szkła. Wzrost ten Borgman i Czistosierdow wiążą ze wzrostem stężenie pułapek elektronowych w strukturze szkła w wyniku oddziaływań fotonowych. Podgrzanie szkła w czasie jego naświetlania powoduje, że nie wszystkie fotoelektrony są pułapkowane, a nawet - w wyniku oddziaływania foton-elektron - uwalniane są wcześniej spułapkowane elektrony. Liczba swobodnych elektronów w temperaturze T wynosi [26]:

$$B = B_0 e^{-E/kT},$$

gdzie B_0 - stała, E - energia potrzebna do przemieszczenia elektronu ze stanu wzbudzonego do pasma przewodnictwa.

Podobne efekty wywołuje naświetlanie szkła promieniowaniem γ już w temperaturze pokojowej. Powstające przy tym wzbudzone (komptonowskie) elektrony przechodzą do pasma przewodnictwa i mogą migrować wzdłuż więzby szkła, dopóki nie spotkają dziury, z którą rekombinują, emitując światło bądź wytwarzając fotony [35].

Oddziaływanie światła laserowego ze szkłem może dawać dodatkowe efekty w zależności od gęstości energii w wiązce [7]. Jeżeli moc lasera jest niewielka, światło przechodzi przez szkło bez dodatkowych efektów. Wiązka wysokoenergetycznego światła laserowego może powodować powstawanie mikrodefektów na powierzchni, wyrzucenie molekuł, jonów i elektronów z powierzchni, tworzenie pustych obszarów wewnątrz szkła, topnienie, aż do generacji plazmy.

Naświetlanie szkła wysokoenergetycznym promieniowaniem korpuskularnym (strumień elektronów, neutronów) powoduje znaczne zwiększenie przewodnictwa elektronowego szkieł i prowadzi do powstania efektu radioelektretowego [35, 11].

R o z d z i a ł III

METODY BADAWCZE

1. Przegląd metod badania powierzchni szkła

W ostatnich latach zaczęto stosować nowoczesne metody badania powierzchni również szkieł.

Zmiany w pobliżu powierzchni szkła (0-2 nm) można mierzyć za pomocą spektroskopii elektronów Auger (AES), spektroskopii elektronowej do analizy chemicznej (ESCA), spektroskopii rozproszonych jonów (JSS), spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS) [36], spektroskopii strat energii elektronów (ELS) [37]. Pomiar składu powierzchni w zakresie 0-1000 nm są możliwe za pomocą analizy w mikroskopie skanningowym (SEM), analizy rozkładu energii promieni rentgenowskich (EDX) [38, 39], spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS), spektroskopii odbiciowej w podczerwieni (IRRS), egzoemisji elektronów (TSEE).

Metody te, dające świetne rezultaty dla różnych materiałów, w przypadku szkieł nastroczają duże trudności eksperymentalne,

ze względu na ich własności dielektryczne i ruchliwość kationów międzywęzłowych. Przy zastosowaniu niektórych z tych metod powierzchnia badanego materiału jest bombardowana strumieniami elektronów lub jonów. To bombardowanie elektronami lub dodatnimi jonami powoduje powstanie na powierzchni szkła lokalnych pól elektrycznych, wzbudzeń termicznych i procesów zderzeń atomów, a w konsekwencji prowadzi do niestabilnego ładowania się powierzchni.

Metodę AES dla szkieleł stosowano w pracach [40, 41] w celu oznaczenia składu powierzchni. Pokazano, że dla próbek znajdujących się w próżni ok. 5-8 nm od powierzchni zawartość SiO_2 jest większa w stosunku do wnętrza, kosztem tlenków alkalicznych. W próbkach zaś znajdujących się w powietrzu, bezpośrednio pod powierzchnią jest zawarta duża ilość alkaliów, osiągająca minimum przy ok. 10 nm. W przypadku próbek przetrzymywanych w wodzie w podwyższonej temperaturze zaobserwowano brak jonów alkalicznych do głębokości 20 nm.

Obecnie bardzo szeroko jest stosowana spektroskopia podczerwieni [42, 6, 43] dająca informacje o naturze wiązań chemicznych.

Rozkład defektów strukturalnych i ich charakterystykę dają zdjęcia z mikroskopu skaningowego. Metoda ta jest szeroko stosowana od paru lat. W Polsce takie prace prowadzi Bochyński [44, 45].

Również do badań wnętrza szkła zastosowano w ostatnich latach wiele nowych metod, takich jak anihilacja pozytonów [1, 46, 47], elektronowy rezonans paramagnetyczny [30], efekt Müsbauera [1, 48], emisja elektronów wtórnych [49].

2. Wzbudzona emisja elektronów (egzoemisja)

Jedną z metod badania zjawisk powierzchniowych jest metoda wzbudzonej emisji elektronów, odkryta przez fizyka niemieckiego Kramera w końcu lat czterdziestych. W ostatnich latach wydano kilka monografii, w których znajduje się obszerny przegląd literatury dotyczącej egzoemisji elektronów (EE) [50-54].

W ciągu trzydziestu lat opracowywania metody egzoemisyjnej i stosowania jej do badań powierzchni ciał stałych powstało wiele hipotez, które miały wyjaśnić naturę zjawiska egzoemisji i jego mechanizm.

Pierwszą była hipoteza Kramera, który uważał, że zaobserwowana przez niego emisja elektronów następuje w wyniku reakcji egzotermicznych (stąd nazwa - egzoemisja). Kolejne hipotezy to: chemosorpcyjna [55], zgodnie z którą elektrony są uwalniane z ciała stałego na koszt energii chemosorpcji gazów na jego powierzchni; chemoemisyjna; obniżenia pracy wyjścia elektronów przy utlenianiu; ukierunkowanej dyfuzji wakansów do powierzchni; elektrycznie naładowanych mikroszczelin; wewnętrznego efektu Augera; uwalniania elektronów z pułapek. Każda z tych hipotez charakteryzuje się tym, że objaśnia tylko pewne fakty doświadczalne obserwowane podczas emisji egzoelektronów. Dziś wiadomo, że nie jest to jednolite zjawisko fizyczne. Jest to proces emisji ujemnych ładunków, podobnie jak termoemisja, autoemisja, fotoemisja lub emisja wtórna. Różni się ona od tych rodzajów emisji tym, że powstaje w wyniku różnych oddziaływań na ciało stałe, powodujących wzbudzenie jego powierzchni.

Sujak podał następującą definicję zjawiska egzoemisji [55]:
"Przez egzoemisję rozumie się dzisiaj niskotemperaturową, niestacjonarną emisję niskoenergetycznych nośników ujemnego ładunku elektrycznego z uprzednio wzbudzonej niemetalicznej warstwy powierzchniowej metalu lub z powierzchniowej warstwy niemetalicznych ciał stałych".

Scharmann podał następującą klasyfikację zjawisk, które objęto wspólną nazwą - wzbudzona emisja elektronów [53]:

a) egzoemisja elektronów wzbudzona działaniem promieniowania jonizującego (fala elektromagnetyczna, bombardowanie elektronami, neutronami, jonami) na powierzchni ciała stałego,

b) egzoemisja elektronów w wyniku procesów adsorpcyjnych,

c) egzoemisja elektronów wzbudzona mechanicznie (obróbka powierzchni, deformacja),

d) egzoemisja elektronów podczas reakcji chemicznych,

e) egzoemisja elektronów podczas przejść fazowych (zmiany struktury),

f) egzoemisja elektronów pozorna, wtedy gdy sygnały rejestrowane detektorem nie pochodzą od elektronów wyemitowanych przez badaną powierzchnię (np. polaryzacja powierzchni ferroelektryka).

Klasyfikacja Scharmanna jest bardziej szczegółowa, w porównaniu z podaną wcześniej przez Sujaka [56], który zjawiska z punktów a), b) i c) objął wspólną nazwą emisji elektronów z pułapek elektronowych. W zjawiskach tych należy odróżnić procesy wzbudzania od stymulowania. Procesy wzbudzania polegają na generowaniu takich defektów struktury w powierzchniowej warstwie emitera, które mogą pułapkować elektrony, oraz na zapeł-

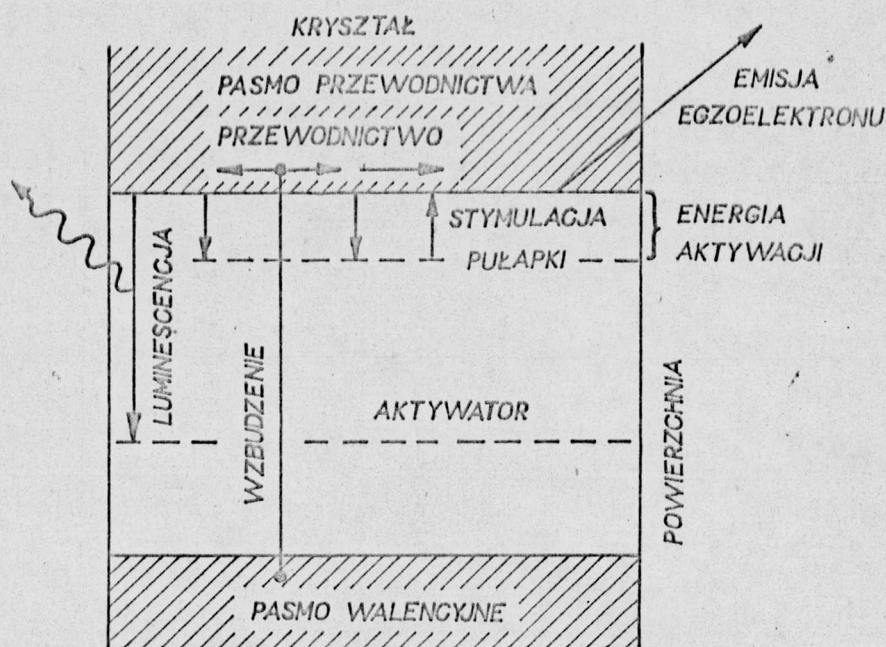
nieniu tych pułapek elektronami. Procesy stymulowania można natomiast określić jako bezpośrednie przyczyny energetyczne, uwalniające elektrony z pułapek i prowadzące do ich emisji z ciała stałego. Zależnie od sposobu stymulowania emisji, różni się następujące jej rodzaje: termostymulowana emisja egzoelektronów (TSEE), polegająca na uwalnianiu elektronów kosztem energii cieplnej; optycznie stymulowana egzoeemisja (OSEE), polegająca na uwalnianiu elektronów kosztem energii fotonów z zakresu widzialnego, podczerwieni lub bliskiego ultrafioletu; tribostymulowana emisja - emisja pod wpływem deformacji itp.

3. Mechanizmy egzoeemisji elektronów

Trudności w interpretacji danych doświadczalnych powodują, że do tej pory istnieją tylko próby stworzenia teorii egzoeemisji. Egzoelektrony wydostają się z cienkiej warstwy powierzchniowej, szacowanej przez niektórych autorów na 10^{-7} - 10^{-6} m [57], a przez innych [58] na 10^{-8} - 10^{-9} m.

Egzoeemisja elektronów jest metodą bardzo czułą na różne powierzchniowe defekty strukturalne oraz na wilgotność, zawartość tlenu, obróbkę powierzchni itp. Dlatego wielu badaczy otrzymało różne, niepowtarzalne wyniki. Aby móc rozpatrzeć teorię egzoeemisji elektronów, musimy rozróżnić dwa typy pułapek, tzw. "powierzchniowe" powstałe w wyniku warunków zewnętrznych (adsorbcja tlenu, wody, obróbka itp.) i "objętościowe" - związane z własnościami materiału [51]. Pułapki charakteryzują się różną kinetyką procesu. Obecność pułapek "objętościowych" w materiale po-

woduje jego luminescencję. Kramer pierwszy zwrócił uwagę na pewne analogie zachodzące między egzoemisją elektronów a luminescencją - w wielu materiałach maksima termostymulowanej egzoemisji (TSEE) i termoluminescencji (TL) występowały w tych samych temperaturach. Fakt ten wskazuje, że źródłem elektronów biorących udział w TSEE i TL mogą być te same centra pułapkowe. Biorąc pod uwagę model pasmowy ciała stałego, zakłada się, że w przerwie energetycznej znajdują się poziomy akceptorowe i donorowe (rys. 7).



Rys. 7. Schemat związku między luminescencją, przewodnictwem i emisją elektronów podczas pobudzenia uprzednio napromieniowanego kryształu jonowego [50]

W wyniku pierwotnego wzbudzenia (np. promieniowaniem jonizującym) elektrony są przenoszone do pasma przewodnictwa z pasma walencyjnego lub poziomów lokalnych aktywatora, bądź też są wstrzykiwane do pasma przewodnictwa z zewnątrz. Elektrony dyfundują w pasmie przewodnictwa, a dziury w pasmie walen-

cyjnym. Elektrony z pasma przewodnictwa są z kolei wychwycone przez pułapki. Jeżeli koncentracja pułapek jest dostatecznie duża, liczba wychwyconych elektronów jest proporcjonalna do dawki promieniowania jonizującego. Dziury w pasmie walencyjnym migrują do atomów aktywatora i rekombinują z jego elektronami, wskutek czego poziom aktywatora opróżnia się.

W wyniku dostarczania do układu energii wystarczającej do jonizacji pułapek (stymulacja) mogą zachodzić następujące zjawiska [59]:

a) przewodnictwo elektryczne materiału, zależne od koncentracji elektronów w pasmie przewodnictwa;

b) luminescencja związana z promienistym przejściem elektronów na poziom aktywatora;

c) emisja elektronów na zewnątrz emitera;

W pewnych temperaturach, zależnych od energetycznej głębokości pułapek, na krzywych przewodnictwa, luminescencji lub egzoemisji występują maksima.

Prawdopodobieństwo na jednostkę czasu P , że elektron opuści pułapkę o głębokości energetycznej E i przejdzie do pasma przewodnictwa w temperaturze T ma następującą postać:

$$P = k_0 \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) ,$$

gdzie k_0 jest współczynnikiem zależnym od częstotliwości drgań oscylacyjnych elektronu.

Jeśli c jest ilością zapełnionych pułapek, to liczba elektronów uwolnionych z pułapek $\frac{-dc}{dT}$ w czasie liniowego ogrzewania z szybkością $q = \frac{dT}{dt}$ wyraża się wzorem:

$$\frac{-dc}{dT} = \frac{k_0 c}{q} e^{-E/kT} .$$

Zakładając, że można zaniedbać rekombinację między opróżnionymi pułapkami i całkując to równanie dla $T \ll \frac{E}{k}$ [60] otrzymuje się

$$C = \frac{c(T)}{c_0} = \exp [-S(1 - \Sigma)] ,$$

gdzie C jest tą częścią zajętych pułapek c_0 , które są opróżniane w temperaturze T , Σ i S są określone następująco:

$$\Sigma = k \left(\frac{2T}{E} - \frac{6T^2}{E^2} + \frac{24T^3}{E^3} - \dots \right) \ll 1$$

$$S(T) = \frac{k K_0 T^2}{E} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) .$$

Jeżeli krzywą $-\frac{dC}{dT}$ wykreśli się w funkcji T , to maksimum krzywej TSEE (T_{\max}) odpowiada największej szybkości elektronów. Wtedy

$$\frac{d^2C}{dT^2} = 0 \quad \text{lub} \quad S(T_{\max}) = 1 \quad \text{i} \quad C(T_{\max}) = \frac{1}{e} ,$$

gdzie e - podstawa logarytmu naturalnego.

Stąd otrzymujemy następującą zależność między szybkością grzania q a temperaturą maksymalnej emisji elektronów (T_{\max}):

$$q = \frac{K_0 k T_{\max}^2}{E} \exp \left(- \frac{E}{k T_{\max}} \right) ,$$

Z zależności tej widać, że ze wzrostem szybkości ogrzewania maksimum TSEE przesuwa się do wyższych temperatur, podobnie jak

to ma miejsce przy termoluminescencji (przesunięcie Randalla-Wilkinsa). Jeżeli jest znane T_{\max} dla dwóch różnych szybkości grzania q , to energię aktywacji E można określić z równania:

$$E = k \frac{T_{\max 1} T_{\max 2}}{T_{\max 2} - T_{\max 1}} \ln \left(\frac{q_2 T_{\max 1}^2}{q_1 T_{\max 2}^2} \right) .$$

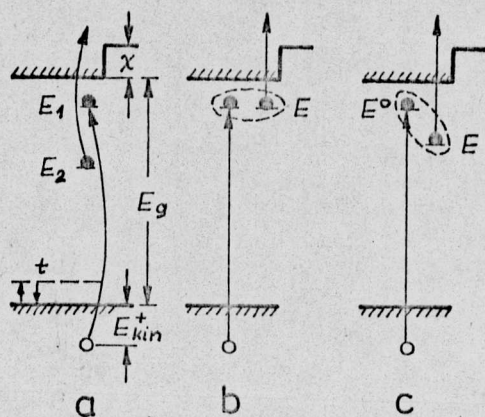
Jeżeli jest znana koncentracja c defektów, to można określić energię aktywacji ze wzoru podanego przez Balarina i Zetsche:

$$\frac{E}{k} = \frac{d[\ln(-\ln c)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} .$$

Rozkład energii emitowanych elektronów z kryształów jonowych jest maxwellowski, ze średnią energią ok. 1,1 eV. Jeśli źródłem elektronów są centra barwne lub koloidy, to dla TSEE w podwyższonych temperaturach jest emitowana tylko wysokoenergetyczna składowa maxwellowskiego rozkładu elektronów przewodnictwa (Maxwell-tail-theory) [59]. Według Bohuna w obszarze niskich temperatur przeważa mechanizm TSEE zaproponowany w pracy [61] i schematycznie ujęty na rys. 8.

Zgodnie z tym mechanizmem energia wydzielona w czasie rekombinacji elektron-dziura jest przekazana poprzez kulombowskie oddziaływania innemu elektronowi zlokalizowanemu w pobliżu centrum barwnego. Elektron uwolniony w tym procesie może opuścić kryształ jako "gorący" elektron. Jest to rodzaj efektu Augera. Ten mechanizm emisji jest możliwy w przypadku, gdy

$$E_{\text{kin}}^- = E_g - E_1 - E_2 + E_{\text{kin}}^+ > \chi .$$



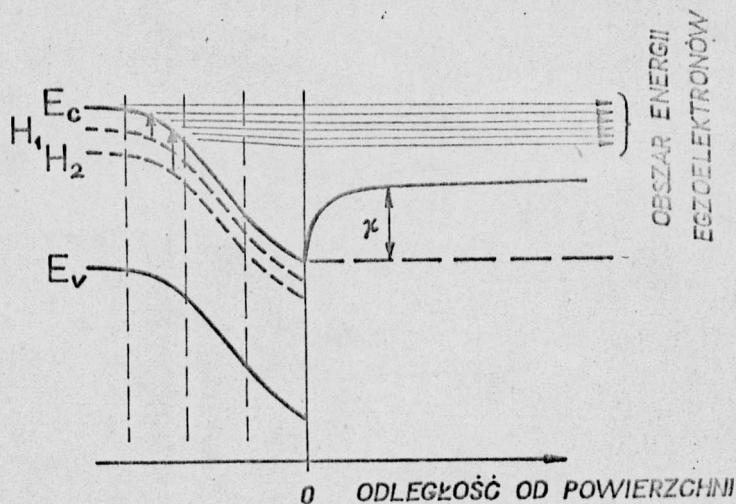
Rys. 8. Modele rekombinacji Augera: dziury z elektronem zlokalizowanym w dwuwartościowym centrum a), wodoropodobnym centrum b) i głębokim centrum c) [61]

Efekt ten może wystąpić gdy $E_g \gg \chi$, gdzie E_g jest szerokością przerwy energetycznej, E_1 i E_2 - energia jonizacji dla pierwszego (rekombinującego) i drugiego (emitowanego) elektronu, E_{kin}^+ - energia kinetyczna "termicznej" dziury, χ - powinowactwo elektronowe.

Wartości średnich energii egzoelektronów znaleziono w szerokim zakresie od 0,1 do 90 eV. Wysokoenergetyczne elektrony były emitowane z warstwy tlenku pokrywającej krzem i nie mieszczą się w modelach przedstawionych wyżej.

Sujak [57] i później Glaefke ze współpracownikami [62,63] interpretowali emisję wysokoenergetycznych elektronów zakrzywieniem pasm i polem elektrycznym na powierzchni emitera. Najczęściej z tego rodzaju emisją ma się do czynienia w przypadku wzbudzenia powierzchni strumieniem elektronów. Wtedy powierzchnia dielektryka ładuje się dodatnio, a elektrony, które utraciły prawie całą swoją energię zostają zlokalizowane w centrach

blisko pod powierzchnią, tworząc ujemny ładunek przestrzenny. W ten sposób tworzy się silne pole elektryczne, które powoduje zakrzywienie pasm, i elektron, który pod wpływem stymulacji optycznej lub termicznej znajdzie się w pasmie przewodnictwa jest przyspieszany przez pole w kierunku powierzchni (rys. 9).

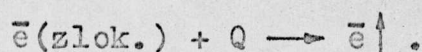
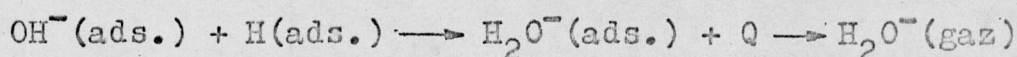
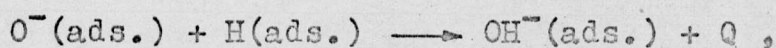
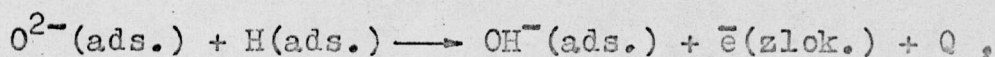


Rys. 9. Model emisji zaproponowany w pracy [62]:
 E_c - pasmo przewodnictwa, E_v - pasmo walencyjne,
 H_1, H_2 - poziomy pułapkowe, λ - powinowactwo elektronowe

Zmiany pracy wyjścia, warstwy dipoli, zagięcie pasma, ładunek przestrzenny, powstawanie zewnętrznych warstw powierzchniowych silnie wpływają na emisję.

Zmiany zachodzące w przypowierzchniowej warstwie w wyniku mechanicznej obróbki, przejść fazowych, desorpcji i katalizy oraz towarzysząca temu emisja egzoelektronów, stały się podstawą do stworzenia teorii o fizykochemicznym mechanizmie egzoeemisji [54, 64]. W czasie obróbki mechanicznej powierzchni powstają dyslokacje i wakanse, które mogą dyfundować na powierzchnię powodując rozrywanie warstwy tlenku, w wyniku czego pow-

stają swobodne cząstki aktywne. W miejscach tych zachodzi natomiast adsorpcja i utlenianie odsłoniętych powierzchni. Podobny wpływ mają przejścia fazowe I rodzaju, podczas których zachodzi deformacja tlenku. W tych "świeżych" warstwach powierzchni zachodzą procesy rekombinacji aktywnych cząstek:



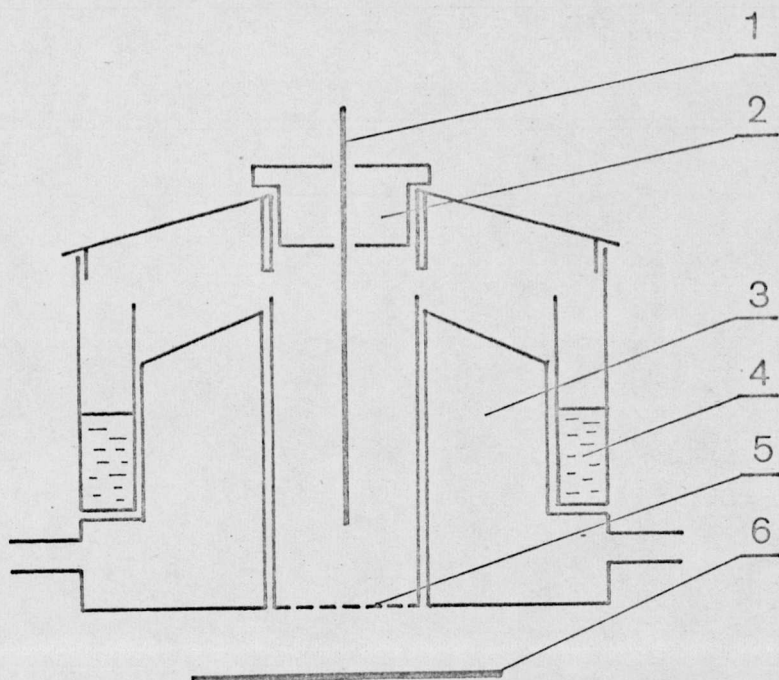
Jak widać z powyższego, uwalniająca się przy tej rekombinacji energia Q zostaje przekazana elektronom zlokalizowanym na powierzchni, które dzięki temu mogą zostać wyemitowane jako egzo-elektrony. Poziomy zlokalizowane mogą powstać dzięki takim defektom, jak centra barwne na powierzchni lub dzięki adsorpcji jonów (O_2^{-} , O^{-} , OH^{-} itp.). Proces termostymulacji przyspiesza stopniowo rekombinację aktywnych cząstek.

Egzoemisja elektronów z ferroelektryków, występująca w okolicy punktu Curie (przejście drugiego rodzaju) [65, 66], należy do emisji pozornej. Jest ona wynikiem generowania mikrowyładowań elektrycznych w gazie otaczającym próbkę, pod wpływem silnych pól pochodzenia domenowego.

4. Metody detekcji egzoelektronów

Ważną cechą metody emisji egzoelektronów jest jej duża czułość wynikająca ze stosowania detektorów rejestrujących pojedyncze elektrony. Do badań egzoeemisji w powietrzu używa się różnych wariantów zmodyfikowanego ostrzowego licznika Geigera-Müllera, zaś do badań emisji w próżni - powielaczy elektronowych.

Wyniki badań dynamicznych własności różnych typów detektorów stosowanych do pomiarów w powietrzu [67-70] wykazały zalety ostrzowego licznika otwartego z parą gaszącą nad swobodną powierzchnią cieczy. Mechanizm powstawania impulsu jest taki sam, jak w licznikach samogaszących, stosowanych do detekcji promieniowania jądrowego [71]. Konstrukcję takiego licznika pokazano na rys. 10.

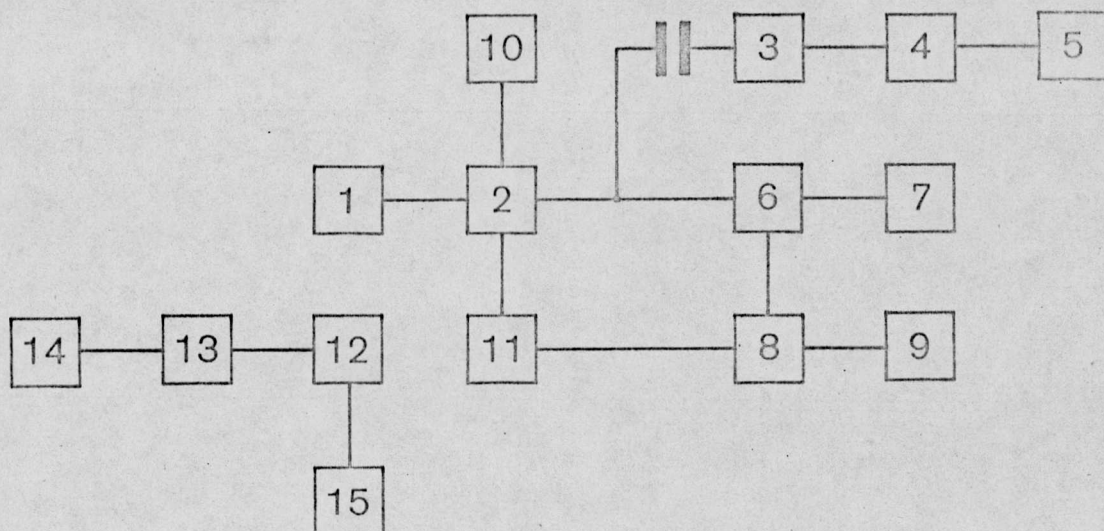


Rys. 10. Schemat konstrukcji licznika [70]:
1 - ostrze, 2 - przykrywka z plexi, 3 - ścianka licznika z odprowadzeniem wodnym, 4 - alkohol etylowy, 5 - siatka, 6 - grzejnik

Ponieważ napięcie pracy charakterystyki licznika zależy od temperatury, licznik umieszczony jest w płaszczu wodnym z ultratermostatem, w którym jest utrzymywana temperatura w zakresie $40-45^{\circ}$ C. Temperatura pracy licznika powinna być wyższa od temperatury otoczenia dla uniknięcia kondensacji pary wodnej na jego elementach konstrukcyjnych. Okienko licznika jest przykryte metalową siatką, ekranującą pole licznika od wpływów zewnętrznych pól elektrostatycznych. W przypadku detekcji elektronów emitowanych z powierzchni izolatora, istnieje możliwość powstawania ładunku powierzchniowego, co mogłoby spowodować zniekształcenie wyników pomiarów emisji. Metalowa siatka zapobiega ponadto konwekcji cieplnej w przypadku wygrzewania próbki. Ze względu na małą średnią drogę swobodną elektronów w powietrzu, należy między emiterym i licznikiem wytworzyć pole przyspieszające rzędu 100 V/cm. Jako cieczy gaszącej używa się alkoholu etylowego, który znajduje się w obudowie licznika. Na własności tego licznika ma wpływ wiele czynników: promień katody, promień krzywizny ostrza, odległość ostrza od siatki, temperatura pracy, ciśnienie atmosferyczne, wilgotność powietrza. Ich wpływ na warunki pracy został przebadany w pracach [70,72].

Do detekcji egzoelektronów emitowanych w warunkach próżniowych wielu badaczy z powodzeniem wykorzystuje powielacze elektronowe [73]. Zaletą tego sposobu detekcji jest możliwość badania czystych powierzchni w dobrze określonych warunkach. Natomiast wadą omawianej metody jest długi czas przygotowywania próbek do pomiaru, co wyklucza możliwość stosowania jej do badania emisji szybko znikającej po wzbudzeniu. Istnieje również możliwość zatrucia dynod powielacza w czasie wygrzewania, jeżeli próbka desorbuje z powierzchni.

Większość badaczy stosuje próżnię rzędu 10^{-5} - 10^{-6} tora, niektórzy [63] mierzą emisję używając próżni rzędu 10^{-9} tora. Impulsy zliczane bądź za pomocą licznika, bądź powielacza są następnie rejestrowane za pomocą następującego zestawu:



Rys. 11. Schemat układu pomiarowego:
1 - licznik, 2 - przedwzmacniacz, 3 - przebieglicznik 4 - przetwornik, 5 - drukarka, 6 - wzmacniacz, 7 - oscylloskop, 8 - integrator logarytmiczny, 9 - rejestrator, 10 - zasilacz WN, 11 - zasilacz UA i UŻ, 12 - grzejnik, 13 - autotransformator, 14 - silnik, 15 - rejestrator

5. Zastosowanie egzoemisji elektronów

Zjawisko egzoemisji elektronów, jak już wspomniano poprzednio, jest czułe na rodzaj i koncentrację defektów sieciowych i domieszek, warunki wzrostu kryształów, dawkę i rodzaj promieniowania wzbudzającego, temperaturę próbki, deformację plastyczną, atmosferę itp. [59]. Dlatego może ono być wykorzystane do analizy stanu powierzchni, badania rodzaju i struktury ener-

getycznej pułapek elektronowych oraz przemian fazowych i reakcji chemicznych (adsorpcji, desorpcji, utleniania, korozji itp.) w ciele stałym.

Pomiary egzoemisji pozwalają zdejmować diagramy fazowe układów wieloskładnikowych. Zaletą tej metody jest szybkość, duża czułość oraz prostota pomiarów. Wadą jej jest nierozróżnialność efektów emisyjnych towarzyszących różnym przemianom fazowym [55].

Badania wykazały, że TSEE pozwala śledzić procesy formowania się aktywnej powierzchni katalizatorów i adsorbentów w czasie wstępnej obróbki, procesy aktywacji, wpływ oddzielnych składowych reakcji na "energetyczny relief" powierzchni [54]. Egzoemisja znalazła również szerokie zastosowanie w: dozymetrii promieniowania jonizującego [50], mikroskopii egzoelektronowej [74], jako podstawa działania urządzeń odtwarzających ("fotografia" egzoelektronowa [75]), jako ultraczuła metoda analityczna w badaniach metalograficznych [76, 77], w badaniach procesów rozdrabniania [78, 79], w radiolizie wody [80], geologii [81], w badaniach biofizycznych [82].

Pozorna egzoemisja może być wykorzystana jako nieniszcząca metoda wykrywania punktu Curie dla ferroelektryków [83]. TSEE jest stosowana również w badaniach materiałowych, ponieważ pozwala wykryć różnice w pozornie jednakowych materiałach [84] oraz badać uszkodzenia zmęczeniowe materiałów [85, 52].

6. Egzoemisja ze szkielek

Już w 1956 roku Gource i Hanle badali TSEE ze szkielek fosforanowych aktywowanych srebrem (4%) i naświetlonych promieniami X (3000 r). Otrzymali oni na krzywych TSEE rozbudowane maksimum w zakresie od 200 do 250° C i drugie ok. 350° C [86, 87]. W 1957 roku Sujak i Lewowski badali postemisję i fotostymulowaną emisję ze szkielek wzbudzonych mechanicznie. Wiązali ją z emisją defektów sieciowych typu F-centrów [98].

Pomiary TSEE dla szkła fosforanowego naświetlonego promieniami Roentgena badał również Bohun w 1970 r. [88] pod kątem zastosowań w dozymetrii egzoemisyjnej. Pierwsze maksimum na krzywej TSEE przypadało na temperaturę ok. 130° C, drugie na 240° C, a trzecie na 350° C.

Kortow ze współpracownikami [89, 90] badali egzoemisję ze szkielek optycznych. Pomiary wykonywali w próżni, w zakresie temperatur od pokojowej do 500° C. Grzaną próbkę naświetlali promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali 313 nm. Na krzywych TSEE otrzymali maksimum przy 200° C, a przy wyższych temperaturach, począwszy od 250° C, monotoniczny wzrost emisji. Wiążą oni te maksima z wpływem obróbki mechanicznej na powierzchnię szkła, w wyniku czego tworzą się na niej defekty, z których w procesie foto-termo-stymulacji zostają uwolnione elektrony.

Biełousow, Kriuk i Milman [91] badali emisję elektronów przy krystalizacji szkła. Badali szkła fosforanowo-olowiowo-bizmutowe o różnych składach. Obserwowali na krzywych TSEE maksimum w pobliżu 100° C, związane z desorpcją wody oraz mak-

sima w zakresie od 280 do 390° C, odpowiadające temperaturowemu przedziałowi krystalizacji tego szkła.

Badania nad egzoemisją złożonych szkieł krzemianowych, aktywowanych srebrem są prowadzone od 1969 roku w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej [92-96].

7. Metody elektryczne

W tym podrozdziale zostanie przedstawiony przegląd teorii i metod pomiarów przewodności w stałym i przemiennym polu elektrycznym, wpływ pola na własności szkieł oraz dyfuzja i procesy relaksacyjne zachodzące w szkle.

Do zjawisk występujących w szklach w obecności pola elektrycznego należy przewodnictwo elektryczne. Typowymi nośnikami ładunku w szkle są, obok elektronów, kationy i aniony oraz zjonizowane defekty struktury, np. wakanse [127]. Ogólnie biorąc, elektronowe nośniki ładunku mają większe znaczenie w niższych temperaturach i przy większych częstotliwościach pola, w wysokich temperaturach natomiast większe znaczenie mają nośniki jonowe.

W przypadku przewodnictwa związanego z domieszkami, gdy elektron porusza się z jednego centrum zlokalizowanego do drugiego zawsze pochłania lub emituje fonon. Pochłonięcie fononu określa ruchliwość elektronu. W wyniku tego przewodność σ charakteryzuje się energią aktywacji E :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

gdzie δ_0 - współczynnik silnie zależny od koncentracji donorów i akceptorów.

Analogiczny charakter ma przewodnictwo dziurowe. Ten rodzaj przenoszenia ładunku został nazwany hoppingiem [21].

Teorie przewodności elektrycznej i relaksacji dielektrycznej zawarte w pracy Fröhlicha [99] i Owena [100] opierają się formalnie na tych samych założeniach, a mianowicie, jony znajdujące się w jamach potencjału struktury dielektryka mogą poruszać się w materiale dzięki procesom aktywacji. W przypadku przewodnictwa elektrycznego można założyć nieskończoną możliwość ruchu ładunków, podczas gdy dla procesów relaksacji dielektrycznej ładunki mogą zajmować tylko dwie równoważne pozycje.

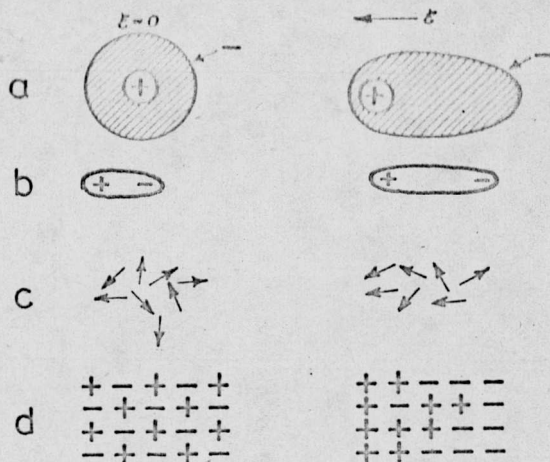
Oddziaływanie pola elektrycznego z materiałem wywołuje, obok przewodnictwa elektrycznego, polaryzację ładunków elektrycznych.

7.1. Zjawiska elektryczne w stałym polu

Po przyłożeniu pola elektrycznego do próbki szkła, zachodzi w niej przesunięcie środków ciężkości ładunków, które może być spowodowane następującymi efektami [101, 103] (rys. 12):

- Polaryzacją elektronową, która polega na przesunięciu się orbit elektronów walencyjnych względem rdzeni atomowych.
- Polaryzacją jonową (atomową), spowodowaną niewielkim przesunięciem się środków ciężkości ładunków dodatnich w kierunku przyłożonego pola oraz przesunięciem się środków ciężkości ładunków ujemnych w kierunku przeciwnym. Niektórzy autorzy [102]

w ramach tej polaryzacji wyróżniają jeszcze tzw. polaryzację jonową aktywowaną, związaną z przeskokiem kationów z jednej jamy potencjału do drugiej w obrębie tego samego elementu struktury.



Rys. 12. Mechanizmy polaryzacji w dielektryku:
a) polaryzacja elektronowa, b) polaryzacja jonowa (atomowa), c) polaryzacja orientacji, d) polaryzacja ładunku przestrzennego [127]

- Polaryzacja orientacji, polegająca na ustawieniu się w kierunku pola, istniejących w jonowo-kowalencyjnej strukturze szkła, trwałych dipoli.

- Polaryzacja ładunku przestrzennego, która powstaje w wyniku gromadzenia się ładunków na granicy faz o różnej zdolności przewodzenia prądu.

7.2. Zjawiska elektryczne w polu przemiennym

Po umieszczeniu dielektryka w zmiennym polu elektrycznym, w idealnym przypadku polaryzacja powinna dostosować się samostannie do dowolnych zmian wielkości natężenia pola elektrycznego. W rzeczywistym dielektryku ruch ładunków jest opóźniony w fazie w stosunku do przyłożonego pola. Pociąga to za sobą ścisłą zależność polaryzacji od częstości przyłożonego pola elektrycznego oraz wywołuje rozpraszanie energii przejawiającej się jako wydzielanie ciepła. Jedynym rodzajem polaryzacji, który praktycznie występuje w każdych warunkach jest polaryzacja elektronowa (czas potrzebny do wystąpienia tej polaryzacji jest rzędu $10^{-14} - 10^{-15}$ s). Polaryzacja jonowa (atomowa) wiąże się z drganiami atomów, a ponieważ częstości tych drgań leżą w zakresie częstości elektromagnetycznego promieniowania podczerwonego, przeto występuje ona w materiałach poddanych działaniu pola o częstościach bliskich częstościom promieniowania podczerwonego ($10^{11} - 10^{14}$ s⁻¹).

W przypadku częstości stosowanych w urządzeniach elektrycznych, nie przekraczających częstości mikrofalowych (rzędu 10^9 s⁻¹), po przyłożeniu pola o określonym natężeniu, pojawia się natychmiast początkowa reakcja w materiale, odpowiadająca polaryzacji elektronowej i jonowej, po czym obserwuje się powolną reorientację dipoli, czyli polaryzację orientacji.

Polaryzacja ładunku przestrzennego może nadażyć jedynie za małą częstością zmian pola elektrycznego. Przejawia się ona wzrostem przenikalności dielektrycznej przy niskich częstoś-

ciach. Fakt ten jest szczególnie wyraźny w wyższych temperaturach, ponieważ wzrost temperatury sprzyja uruchomieniu nośników ładunku i tym samym intensywnej polaryzacji na granicy faz.

Wraz ze wzrostem częstości pola elektrycznego procesy polaryzacji w dielektryku zaczynają się opóźniać w stosunku do zmian napięcia. W związku z tym prąd wyprzedza napięcie o kąt mniejszy od 90° , mianowicie o $90^\circ - \delta$. W ten sposób prąd zyskuje składową w fazie z napięciem, przeto musi zachodzić w dielektryku rozproszenie energii pod postacią ciepła Joule'a. Dlatego kąt δ - kąt stratności - może charakteryzować straty energii.

Przy częstościach, dla których kąt stratności ma znaczną wartość, dielektryk spełnia podwójną rolę - działa zarówno jako dielektryk, jak i przewodnik. Zaznacza się to zapisując przenikalność dielektryczną w postaci wielkości zespolonej

$$\begin{aligned}\varepsilon^{\#} &= \varepsilon' - i\varepsilon'', \\ \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} &= \operatorname{tg} \delta.\end{aligned}$$

Rzeczywista składowa $\varepsilon^{\#}$, tj. ε' , jest przenikalnością dielektryczną materiału; urojona składowa ε'' zespolonej przenikalności jest równoważna przewodnictwu elektrycznemu dla prądu stałego w warunkach działania niezmiennego pola elektrycznego. To "przewodnictwo zmiennoprądowe" jest związane z oscylacjami naładowanych cząstek (jonów, elektronów) między dwiema pozycjami ustalającymi się dla danego kierunku pola.

W miarę wzrostu częstotliwości przenikalność dielektryczna maleje od wysokiej wartości ϵ_s do niższej ϵ_∞ , spowodowanej tylko polaryzacją elektronową i jonową.

Debye ustalił teoretyczne równanie wiążące przenikalność dielektryczną i straty dielektryczne z częstotliwością:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2},$$
$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \omega = 2\pi f.$$

Równanie to wyprowadzono przy założeniu, że istnieje tylko jeden proces relaksacyjny i odpowiadający mu jeden czas relaksacji.

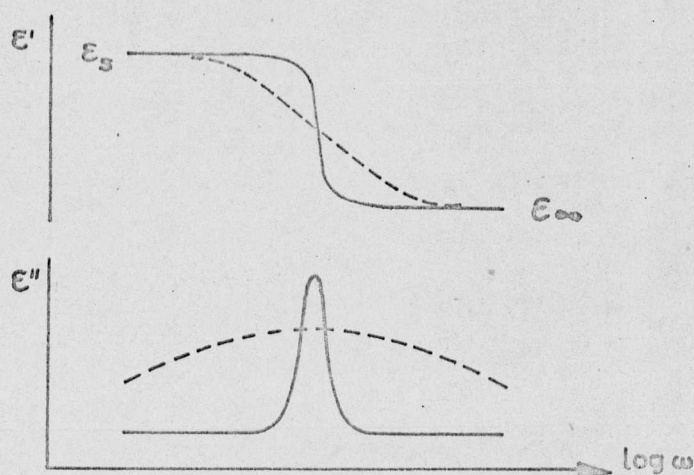
W rzeczywistych materiałach mamy do czynienia zawsze z wieloma procesami relaksacyjnymi i w związku z tym do równań Debye'a należy wprowadzić rozkład czasów relaksacji:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{y(\tau) \omega \tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

gdzie $y(\tau) d\tau$ określa rozkład czasów relaksacji.

Wielkości te przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Zależność przenikalności dielektrycznej i strat dielektrycznych od częstotliwości. Linia ciągłą zaznaczono przebieg krzywej dla pojedynczego czasu relaksacji, a przerywaną - dla rozkładu czasów relaksacji [101]. Punkt przegięcia przenikalności dielektrycznej i maksimum strat dielektrycznych występują dla $\omega\tau_0 = 1$, gdzie $\log \tau_0$ jest średnią wartością $\log \tau$

7.3. Rozkład czasów elektrycznej relaksacji

W przypadku pojedynczego czasu relaksacji, który jest związany z pokonaniem bariery potencjału, otrzymujemy wyrażenie:

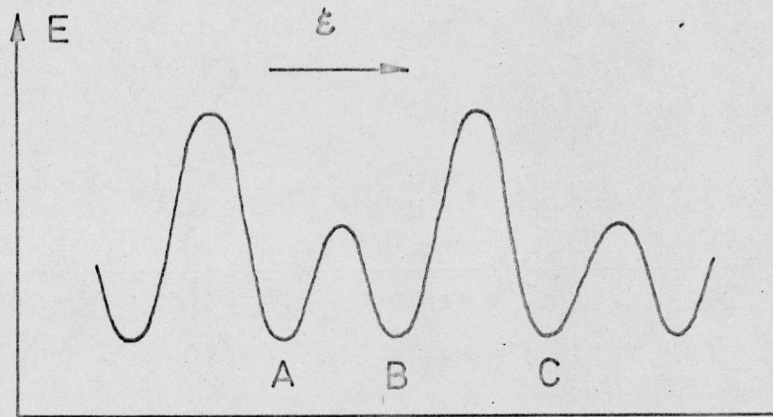
$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta S_0}{R}\right) \exp\left(\frac{E}{kT}\right),$$

gdzie ΔS_0 - molowa entropia procesu aktywacji, E - energia aktywacji. Energię aktywacji procesu relaksacji można obliczyć logarytmując iloczyn $(\tau_0 T)$

$$\ln(\tau_0 T) = a + \frac{E}{kT},$$

gdzie a - stała wielkość.

Taylor w pracy [104] rozważa procesy relaksacji dla przypadku dwu barier o różnych wysokościach (rys. 14).



Rys. 14. Model energetyczny szkła w przypadku barier o dwu wysokościach [104]

W razie braku pola zewnętrznego położenia A i B są równie prawdopodobne; po przyłożeniu pola jon przesuwają się w pozycję B (krótki czas relaksacji). Przesunięcie w pozycję C wymaga większego czasu relaksacji. Widać stąd, że po przyłożeniu pola mamy do czynienia z dwiema sytuacjami:

- względnie szybkie przesunięcia - odpowiadające przejściom przez niskie bariery potencjału - dają duży prąd stały, zanikający w czasie i efekty relaksacyjne w polu przemiennym;
- długoczasowe przesunięcia przez wysokie bariery, dające normalny prąd stały.

Model Taylora rozwinął Tomandl [105], modelując szkło szeregiem jam potencjału o różnej głębokości. Przed przyłożeniem pola zewnętrznego prawdopodobieństwo przeskoków cząstki z jamy potencjału i do $i + 1$ lub $i - 1$ jest określone przez:

$$w_{0i,i+1} = w_{0i,i-1} = w_0 = \nu \exp(-E/kT) ,$$

gdzie ν jest częstością przeskoku, E - energia aktywacji.

Po przyłożeniu pola (dla małych pól) prawdopodobieństwo wynosi

$$w_{i,i+1} = w_0(1 + F) ,$$

$$w_{i,i-1} = w_0(1 - F) , \quad F = \frac{ebE}{2kT} ,$$

gdzie b odległość dwóch jam potencjału, E - natężenie pola elektrycznego.

Rozkład czasów relaksacji obliczono numerycznie z układu równań

$$y_i\left(\frac{t}{w_0}\right) = \sum_{k=1}^m a_{ki} \exp\left(-\frac{t}{w_0 \tau_k}\right) ,$$

otrzymując

$$\tau_k = \tau_0 \sin^{-2} \left[\frac{\pi (2k - 1)}{2k} \right]$$

$$\tau_0 = \frac{1}{4w_0} , \quad k = 1 \dots \frac{1}{2} k ,$$

gdzie n - liczba jam potencjału.

Amplituda procesu a_{ki} jest związana z wielkością b_k :

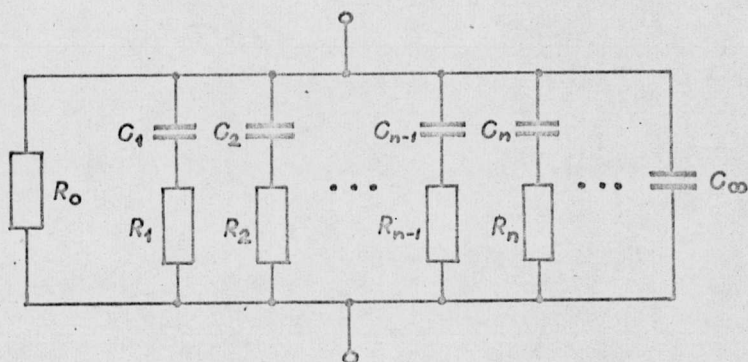
$$b_k = 2 \frac{\frac{\tau_k}{\tau_0} - 1}{n(n-1)} .$$

Aproksymacja daje uproszczone wyrażenie na rozkład czasów relaksacji

$$\tau_n = \tau_0 \sin^{-2} \left(\frac{\pi}{2n} \right) \approx \frac{4n^2}{\pi^2} \tau_0 .$$

Najważniejszym osiągnięciem tego modelu jest wykazanie, że wszystkie τ w jednakowy sposób zależą od temperatury, ponieważ są one funkcją najmniejszego czasu relaksacji τ_0 , który jest związany z częstością przeskoku.

Na innym modelu oparł rozkład czasów relaksacji Słowiński [106] (rys. 15).



Rys. 15. Model procesów relaksacyjnych w dielektryku [106]

Dwójniki $R_n C_n$ modelują procesy relaksacyjne w dielektryku. Po przyłożeniu zewnętrznego pola do próbki, przepływ ładunku w każdej chwili t_k można wyrazić następująco

$$J_k = \sum_n A_n \exp\left(-\frac{t_k}{\tau_n}\right),$$

gdzie

$$A_n = \frac{U}{R_n} \frac{2}{1 + e^{-\frac{\tau}{\tau_n}}}$$

Skąd po wielu operacjach numerycznych można otrzymać ciąg

$$\left[\frac{1}{R_n} \right] = \frac{1}{U} \left[A_n \right] \left[a_{kn} \right]^{-1} \left[J_k \right]$$

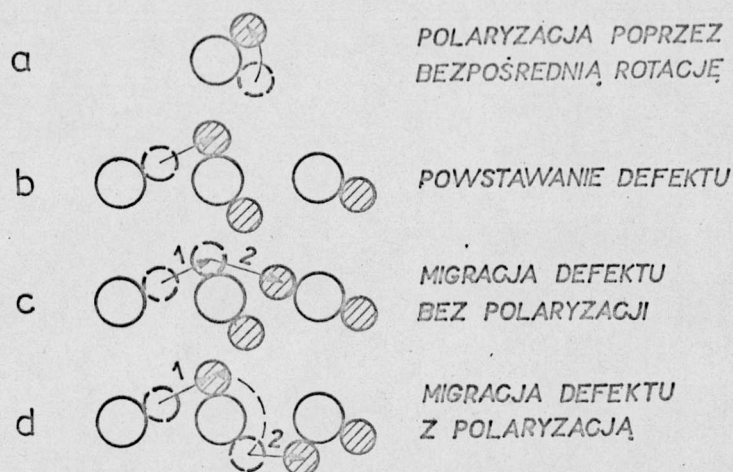
zależny od czasów relaksacji τ_n .

7.4. Zjawiska polaryzacyjne

W strukturze szkła wokół każdego niemostkowego atomu tlenu istnieje pewna liczba równoważnych miejsc, które może zająć kation alkaliczny. Te równoważne położenia są oddzielone przez bariery energetyczne uwarunkowane strukturą szkła.

W wyniku przyłożenia pola elektrycznego rośnie prawdopodobieństwo zajęcia przez jony alkaliczne wolnych miejsc po stronie katody w stosunku do atomu tlenu. Prowadzi to do pojawienia się polaryzacji orientacji, której stan równowagi zostaje osiągnięty po czasie potrzebnym na zmianę położenia jonów. Czas ten jest zależny od częstości przeskoków jonów [107, 108].

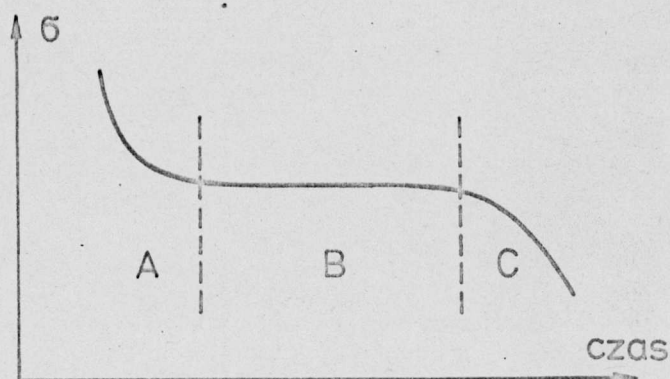
Taka polaryzacja orientacji może być realizowana w różny sposób (rys. 16).



Rys. 16. Hipotetyczne przewodnictwo i polaryzacja w szklach alkalicznych [108]

Można tu wyróżnić dwa zasadnicze typy procesów: rotację bezpośrednią i rotację pośrednią. Rotacja bezpośrednia polega na przeskoku jonu alkalicznego z jednej pozycji równoważnej do innej (rys. 16, a). Rotacja pośrednia polega na tym, że jon alkaliczny może opuścić swoje miejsce przy jednym atomie tlenu i zająć miejsce przy innym atomie, natomiast inny jon może zająć zwolnione miejsce w sposób, który zapewnia wystąpienie polaryzacji (rys. 16, b). W opisanym przypadku powstaje defekt struktury, a mianowicie przy jednym z atomów tlenu znajdują się dwa jony alkaliczne. W dalszym ciągu jeden z jonów tworzących defekt może przejść do sąsiedniego jonu. Występuje wtedy migracja defektu. Migracji może towarzyszyć polaryzacja (rys. 16, d), ale może również polaryzacja nie występować (rys. 16, c). Realizacja możliwości d lub c zależy od tego, czy ruch jest kontynuowany przez jon tworzący defekt struktury, czy przez jon zajmujący już wcześniej miejsce przy danym atomie tlenu. Rotacji bezpośredniej towarzyszą straty tylko w polu elektrycznym przemiennym, natomiast rotacji pośredniej towarzyszą straty zarówno w polu przemiennym, jak i stałym. Ponieważ stwierdzono, że straty w polu stałym i przemiennym w szklach są ze sobą związane, należy oczekiwać, że przeważający jest proces rotacji pośredniej.

Rozpatrzmy teraz zjawisko polaryzacji elektrodowej. Po przyłożeniu do elektrod stałego napięcia, mierzone przewodnictwo elektryczne będzie zależne od czasu w sposób przedstawiony na rys. 17 [109, 110].

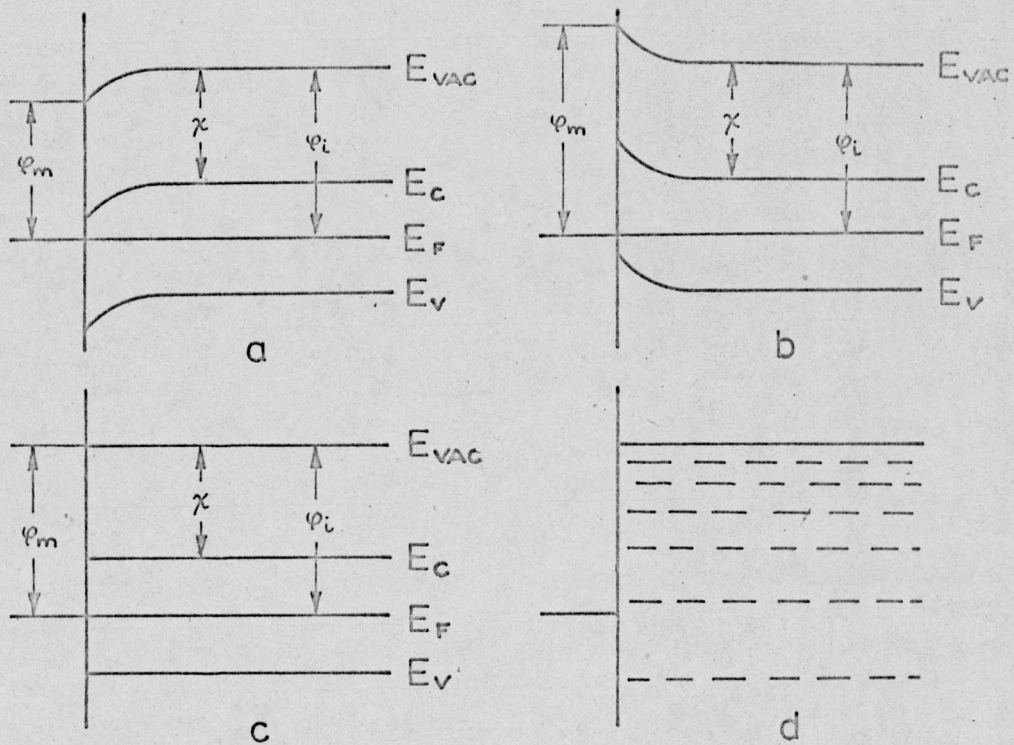


Rys. 17. Schemat przewodnictwa jonowo przewodzących materiałów [110]

Obszar A charakteryzuje się spadkiem natężenia prądu w czasie, związanym z polaryzacją jonową. W obszarze C spadek prądu obserwuje się w przypadku posługiwania się tzw. elektrodami polaryzującymi, nie obserwuje się go w przypadku elektrod niepolaryzujących.

Nośniki swobodne ładunku są generowane w dielektryku bądź termicznie, bądź wstrzykiwane są z zewnątrz. Powstający w ten sposób ładunek przestrzenny wnosi swój udział w polaryzacji. Ponieważ nierównowagowe warunki rekombinacji nośników istnieją przede wszystkim na granicy elektroda-dielektryk, dlatego wokół elektrod powstaje chmura ładunku przestrzennego składająca się z elektronów oraz jonów obu znaków. W zależności od względnej ruchliwości kationów i anionów oraz rodzaju użytych elektrod można otrzymać rozmaite charakterystyki rozkładu pola lub ładunku przestrzennego. Proces polaryzacji elektrodowej charakteryzuje się długim czasem relaksacji.

Elektrodami, które powodują powstanie prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym, są elektrody wstrzykujące nośniki w wyniku procesów termicznych. W przypadku elektrod niepolaryzujących nośniki ładunku mogą się przedostawać do dielektryka z powodu dyfuzji i efektu pola [128]. Schemat kontaktów między metalem a dielektrykiem podano na rys. 18.



Rys. 18. Schemat kontaktów metal - dielektryk: a) wstrzykujący, b) blokujący elektrony, c) nieblokujący, d) z rozkładem zlokalizowanych poziomów w ciele amorficznym [140]

7.5. Związek elektrycznych i dyfuzyjnych własności z mikrostrukturą szkła

Specyfika wiązań chemicznych w szkle wpływa zarówno na dyfuzję jonową, jak i przewodnictwo elektryczne. Proces przewodnictwa elektrycznego w szkle ma charakter jonowy [101] bądź

wakansowy [111, 112]. Jony mogą poruszać się w szkłe od jednego położenia międzywęzłowego do następnego dzięki procesom aktywacji. Wakanse zaś mogą powstawać dzięki ruchliwości termicznej, zgodnie z teorią defektów Frenkla, którą do szkieł zaadaptował Müller [20].

Koncentracja defektów Frenkla jest eksponencjalną funkcją temperatury. Jak już wspomniano poprzednio, według Charlesa wokół każdego niemostrkowego jonu tlenu istnieje określona liczba równoważnych położeń dla jonów alkalicznych.

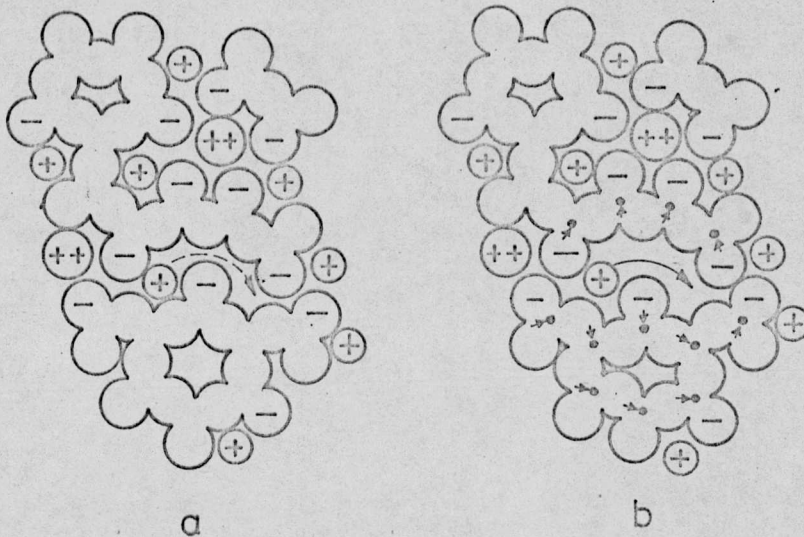
Boksay [113] rozwinął model Charlesa, zakładając, że można zaniedbać zmianę koncentracji wakansów w porównaniu ze zmianą koncentracji jonów. Przyjął on, że w określonym przedziale temperatur koncentracja wakansów c_v jest stała, ponieważ węzły krzemianowego szkieletu musiałyby się przegrupować, aby mogły powstać wewnątrz szkła puste komórki, które mogą zająć kationy (rys. 19).

Model Boksaya różni się od modelu Müllera, który zakładał, zależność koncentracji wakansów c_v i koncentracji jonów międzywęzłowych c_i od temperatury:

$$c_i = c_v = c \exp\left(\frac{\Delta S_d}{2Rt}\right) \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right),$$

gdzie c - koncentracja jonów alkalicznych, ΔS_d - zmiana entropii towarzysząca powstaniu dziur.

W zależności od składu szkieł przeważa bądź wakansowy mechanizm przewodnictwa (Boksay), bądź międzywęzłowy (Müller).



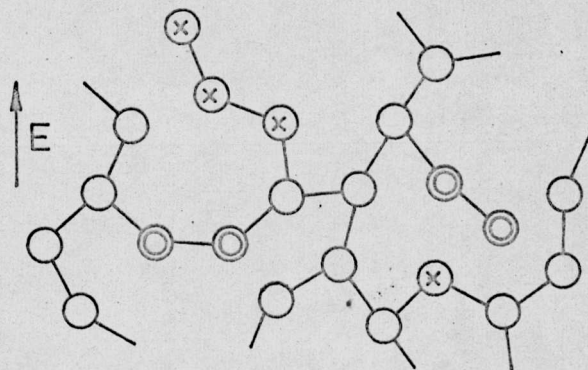
Rys. 19. Uproszczony model struktury szkła:
a)przemieszczeniu jonu w kierunku strzałki
przeszkadzają grupy więzby szkła, b)w wyniku
przesunięcia grup więzby szkła przejście
jonu jest możliwe. Ruch atomów krzemu jest
oznaczony małą strzałką; "+" i "-" oznaczają
ładunek kationów i niemostkowych jonów tlenu

[113]

W przypadku wieloalkalicznych szkieł przeważa mechanizm wakansowy [112]. Puste komórki, które znajdują się w szkłe są oddzielone przez powłoki jonów tlenu. Między powłokami jonów tlenu w niektórych miejscach struktury szkła mogą znajdować się szersze przerwy niż w innych.

Migracja jonów zmieniających miejsce poprzez te przerwy jest związana z obniżeniem się energii aktywacji. Oszacowana liczba szerokich przerw służących wejściu lub wyjściu jonów alkalicznych jest średnio wyższa niż dwie na komórkę. Komórki mające trzy przerwy stanowią połączenia na drodze wakansu, zaś mające jedno

wejście stanowią koniec tej drogi. Jeżeli wakans trafi na drogę złożoną z komórek o dwóch przerwach, na końcu zaś znajduje się komórka o jednej przerwie, to kończy się jego przemieszczenie w polu elektrycznym (rys. 20).



Rys. 20. Prosty model pokazujący rozkład wakansów pod wpływem zewnętrznego pola. x - komórki z obniżonym prawdopodobieństwem obecności wakansu, O - komórki o wyższym prawdopodobieństwie obecności wakansu

Rozkład wakansów w komórkach jest jednorodny, jeżeli szkło nie znajduje się w polu elektrycznym. Dlatego prawdopodobieństwo p , że wakans znajduje się w komórce jest niezależne od jego lokalizacji

$$p = \frac{c_v}{c_v + c} .$$

Zaś z obliczeń szacunkowych wynika, że koncentracja wakansów stanowi 0,01 koncentracji jonów alkalicznych.

Drugim możliwym mechanizmem dyfuzji jest dyfuzja przez międzywęzła. W tym przypadku atom znajdujący się w położeniu międzywęzłowym migruje przez szkło z jednego położenia między-

węzłowego w drugie. Jednym z wariantów tego procesu jest tzw. dyfuzja szczelinowa [111]. W tym przypadku atom znajdujący się w położeniu międzywęzłowym wypycha sąsiedni atom z jego położenia normalnego w strukturze w położenie międzywęzłowe, a sam zajmuje wolne miejsce. Dyfuzja przez międzywęzła jest to zjawisko nieuporządkowanego dryfu jonów; pole elektryczne powoduje ukierunkowanie tego dryfu - jest to przewodnictwo elektryczne. Ilościowy związek tych procesów daje wyrażenie Einsteina-Nernsta:

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{N(ze)^2}{\alpha nkT} ,$$

gdzie n - wielkość transportowana, N - liczba jonów w jednostce objętości, z - wartościowość ruchliwego jonu, σ - przewodność właściwa, D - współczynnik dyfuzji, α - współczynnik korelacji zawarty w granicach: $0 < \alpha < 1$.

Z danych doświadczalnych wynika, że wartość α niekiedy przewyższała 1. Ma to miejsce w przypadku tzw. wymiennego mechanizmu dyfuzji, który zachodzi w wyniku zamiany miejscami dodatnich lub ujemnych jonów, z czym nie jest związany transport ładunku.

Namikawa [114, 115] na podstawie korelacji między przewodnictwem elektrycznym i relaksacją dielektryczną pokazał, że w szklach tlenkowych istnieją trzy typy procesów dyfuzji. Na wykresie $\log \sigma$ w funkcji $1/T$ znalaziono załamania krzywych, które wskazuje na istnienie niezależnych procesów przewodnictwa

$$\sigma_{\text{obs}} = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) .$$

W szklach istnieją procesy, w których energie aktywacji przewodnictwa i relaksacji dielektrycznej pokrywają się [101,104]:

$$f_m = f_{m0} \exp \left(- \frac{E_r}{kT} \right),$$

gdzie f_m jest częstością maksymalnych strat, E_r - energia aktywacji procesu relaksacji.

Przewodnictwo elektryczne i relaksacja dielektryczna są związane w następujący sposób:

$$\sigma = p \varepsilon_0 \Delta \varepsilon 2\pi f_m,$$

przy czym ε_0 - stała dielektryczna próżni, p - współczynnik korelacji.

Wykresy $\log \sigma$ i $\log f_m$ w funkcji $1/T$ wykazują duże odstępstwa od liniowości w szklach o elektronowym mechanizmie przewodzenia. W szklach tych przeważa mechanizm hoppingowy [21].

Obszerne omówienie procesów dyfuzji w szkle i bogata literatura tego przedmiotu znajduje się w pracy [116].

7.6. Wpływ mieszanych alkaliów na własności szkła

Zmiany własności spowodowane dodatkiem drugiego tlenku alkalicznego do szkła są nazywane efektem mieszanych alkaliów. Zmiany te uwidaczniają się przede wszystkim w 2-5-krotnym spadku przewodności elektrycznego i strat dielektrycznych w mieszanych szklach alkalicznych. Do tej pory nie ma jednoznacznej teorii tłumaczącej mechanizm wpływu mieszanych alkaliów na własności szkła. W pracy [117] jest przedstawiony przegląd hipotez dotyczących tego mechanizmu.

Obecnie istnieje osiem hipotez na ten temat (tab.1)[117], które można podzielić na dwie kategorie.

T a b e l a 1

Autor hipotezy	Podstawa hipotezy
1. Müller	Niezależne struktury
2. Charles	Rozdział faz
3. Boksay i Lengyel	Blokowanie uaktywnienia jonów
4. Stevels	Rozkład pozycji
5. Mazurin	Natężenie pola jonów
6. Sakurai i Ooka	Zmniejszenie się energii z powodu utworzenia par
7. Weyl i Maiboe	Anharmoniczne drgania termiczne
8. Hendrikson i Bray	Oddziaływanie elektrodynamiczne

Cztery pierwsze hipotezy uwypuklają własności strukturalne więzby szkła i czynią je odpowiedzialnymi za zmiany własności elektrycznych. Müller [20] uważa, że w szkłe z zawartością mieszanych alkaliów istnieją obszary bogate w alkalia i uboższe. Niższe przewodnictwo jest związane z nierównomiernym rozkładem tych obszarów, co utrudnia ruch jonów między nimi. W warunkach ekstremalnych te niejednorodne obszary prowadzą do rozdziału faz, który według Charlesa [108] jest odpowiedzialny za obniżenie przewodnictwa. W odróżnieniu od tych teorii, Boksay, a także Stevels zakładają jednorodny rozkład jonów alkalicznych w więzbie szkła. Boksay [112] uważa, że mechanizm wakansowy ruchu

jonów alkalicznych, który jest odpowiedzialny za przewodnictwo, jest ograniczony w przypadku różnych alkaliów tym, że większe jony nie mogą zajmować miejsc opuszczonych przez mniejsze. Stevels zaś przypuszcza, że, ponieważ w strukturze szkła znajdują się miejsca międzywęzłowe o różnej wielkości, dodanie różnych jonów alkalicznych powoduje lepsze przystosowanie się ich do więzby szkła. Konsekwencją tego jest silniejsze związanie z zajęтым miejscem, co pociąga za sobą zwiększenie energii aktywacji przewodnictwa.

Te cztery hipotezy tłumaczą zjawiska charakterystyczne dla określonej grupy szkieł, podczas gdy w innych hipotezach obserwuje się przeciwne tendencje. Następna grupa teorii uwypukla różnice w wiązaniach i koordynacji otoczenia jonów alkalicznych w szklach mieszanych. Podstawowe różnice w tych teoriach mają źródło w przyjęciu innych oddziaływań między jonami. Mazurin [118, 109] wiąże obniżenie się ruchliwości alkaliów w szklach mieszanych z różnicami natężenia pola wytworzonego przez jony alkaliczne. Pole to oddziałuje na polaryzowalność jonów tlenu i na siłę wiązania między jonem alkalicznym i tlenem. Sakurai i Ooka również przypuszczają, że siła wiązania jonu alkalicznego z tlenem wzrasta w mieszanych szklach alkalicznych, ale obliczone przez nich wartości przewodności nie są zgodne z danymi doświadczalnymi. Weyl i Marboe uważają, że różne oddziaływania między alkaliami są wynikiem anharmonicznych drgań termicznych jonów alkalicznych i niemostkowych jonów tlenu. Sugerują oni, że gdy wiązania jonów alkalicznych z niemostkowymi jonami tlenu są identyczne, to ich drgania termiczne są symetryczne (harmoniczne) i w fazie. Gdy jony alkaliczne mają różne masy, to termiczne

drżania stają się anharmoniczne, czego wynikiem jest silniejsze wiązanie jonu alkalicznego z tlenem. Hendrikson i Bray również wiążą wpływ mieszanych alkaliów z różnicą mas różnych jonów alkalicznych. Traktując jony alkaliczne jako oscylatory harmoniczne drżające w lokalnym oscylacyjnym polu elektrycznym, pokazują, że wytwarza się oddziaływanie między sąsiednimi jonami alkalicznymi o nierównych masach. Ta dodatkowa energia oddziaływania musi wchodzić do efektywnej energii aktywacji ruchu jonów alkalicznych. Wydaje się, że ta ostatnia hipoteza jest najbardziej zgodna z rzeczywistością.

7.7. Charakterystyka procesów zachodzących na powierzchni szkła na podstawie wyników pomiarów elektrycznych

Systematyczne badania przewodnictwa powierzchniowego rozpoczął w 1927 r. Fulda. Celem tych badań było znalezienie związku między przewodnictwem powierzchniowym i objętościowym szkła. Otrzymane wartości przewodnictwa przypisano warstwie elektrolitu na powierzchni szkła, utworzonego w wilgotnej atmosferze. Curtis w 1914 r. pierwszy zbadał zależność przewodności od wilgotności i stwierdził, że przewodnictwo powierzchniowe silnie wzrasta z wilgotnością. Temperaturowa zależność przewodności i wilgotności były zbadane przez Gutkina. Kuźniecowa zwróciła uwagę, że największą rolę w przewodnictwie może odgrywać woda zaadsorbowana w porach warstwy żelu krzemionkowego [124]. Szerokie badania przewodnictwa powierzchniowego szkieł były wykonane przez Boksaya, Vargę i Wilby'ego. Zwrócili oni uwagę na

procesy zachodzące w przypowierzchniowych warstwach szkła [125]. Podczas kolejnych pomiarów przewodności odszanieli oni świeżą powierzchnię szkła, wytrawiając w roztworze HF poprzednią warstwę. W szklach zawierających jony alkaliczne pierwsza zewnętrzna warstwa powstała przez zetknięcie szkła z wodą przewodzi dobrze ze względu na to, że nastąpiła wymiana jonów. Jon wodoru z wody zastąpił jon alkaliczny, który opuścił szkło. Pod nią znajduje się wysokooporowa warstwa, która przeszkadza przejściu molekuł do wnętrza. Następną warstwą jest znowu wysokoprzewodząca warstwa wewnętrzna. Dominuje w niej protonowy mechanizm przewodnictwa z niską energią aktywacji [43,125]. Odległość między niemostkowym tlenem jednego tetraedru więźby szkła a grupą hydroksylową drugiego tetraedru jest rzędu odległości atomowych i dlatego jest możliwa migracja protonu od grupy hydroksylowej do sąsiedniego niemostkowego jonu tlenu efektem tunelowym. W miarę jak koncentracja grup hydroksylowych maleje wraz z odległością od powierzchni, rolę protonów w mechanizmie przewodzenia przejmują jony alkaliczne.

Duży wpływ na procesy zachodzące na powierzchni szkieł mają elektrody [126]. Większość używanych w pomiarach elektrycznych elektrod jest chemicznie aktywna i nosi nazwę elektrod polaryzujących. W wyniku oddziaływań tych elektrod ze szkłem, wokół anody tworzy się utrudniająca przewodnictwo warstwa ładunku przestrzennego [111, 127]. Daje ona wkład do strat dielektrycznych w szkle.

R o z d z i a ł I V

POMIARY EGZOEMISJI ELEKTRONÓW (TSEE)

1. Stanowisko pomiarowe

Schemat blokowy stanowiska pomiarowego przedstawiono w rozdziale III (rys. 11). W skład stanowiska pomiarowego wchodzi:

- 1) detektor, którym jest licznik ostrzowy (rys. 10), wykonany w Instytucie Fizyki na podstawie konstrukcji Stępniewskiego [70],
- 2) zasilacz ZWN 4 produkcji ZZBJ "Polon" w Warszawie,
- 3) zasilacz ZNN-3A produkcji ZZBJ "Polon" w Warszawie,
- 4) zestaw WE-3 produkcji ZZBJ "Polon" w Warszawie,
- 5) integrator impulsów o skali logarytmicznej, wykonany w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej [97],
- 6) oscyloskop OKD-505A, produkcji Spółdzielni "Radiotechnika" we Wrocławiu,
- 7) rejestratory samopiszzące x-t, ek NT1, Messgerätewerk, NRD,
- 8) przedwzmacniacz, PW-10, produkcji ZZBJ "Polon" w Warszawie,
- 9) termostat UT-12, produkcji Spółdzielni "Horyzont" w Krakowie,
- 10) przelicznik impulsów, PT-72, produkcji ZZBJ "Polon" w Warszawie,

- 11) drukarka z zestawem 3511a, produkcji RTF Funkwerk, w Erfurcie, NRD,
- 12) transformator,
- 13) autotransformator.

Zależność natężenia TSEE od temperatury (krzywą TSEE) mierzono w zakresie 293-783 K. Liniowy wzrost temperatury próbki i jej pomiar realizowano w następujący sposób:

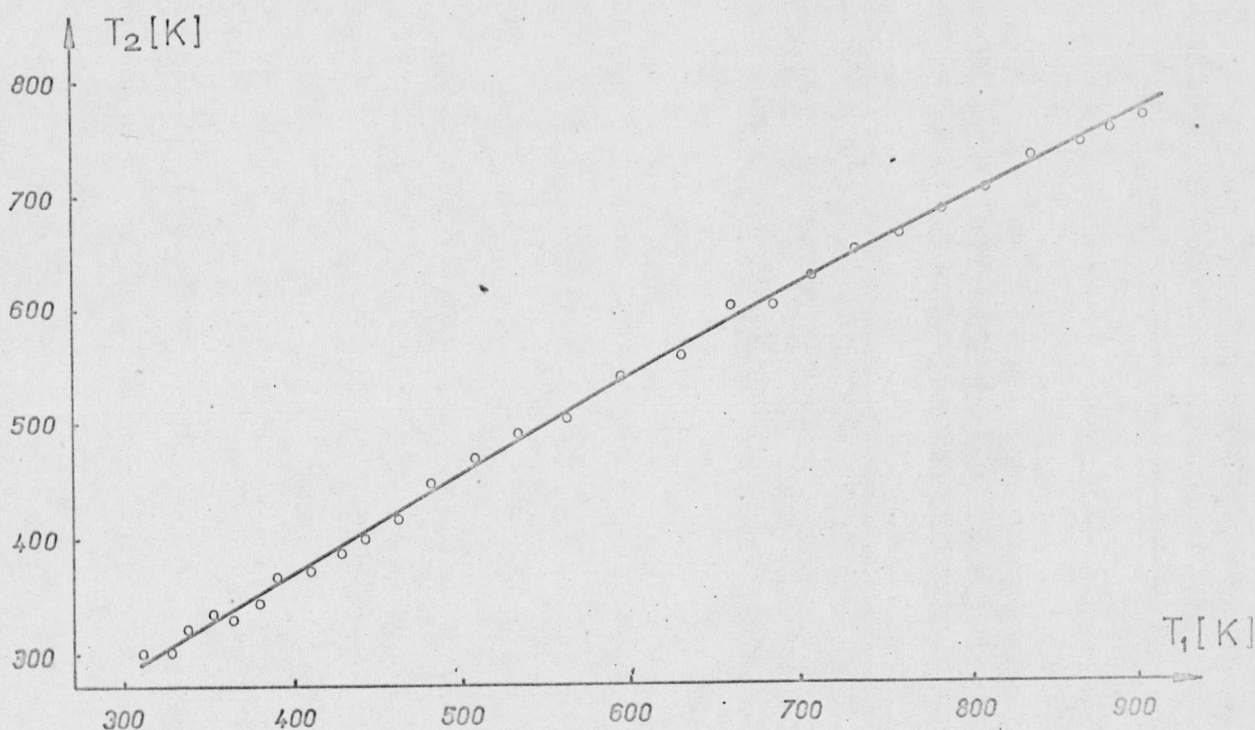
Badaną próbkę umieszczano pod okienkiem licznika na taśmie grzejnej wykonanej z khantal. Grzejnik wykonano z blachy khantalowej dlatego, że odznaczała się ona wysoką wytrzymałością na wygrzewanie do 900 K i nie wykazywała emisji elektronów w tym zakresie temperatur. Liniowy wzrost temperatury próbki był zapewniony przez regulację napięcia przykładanego do grzejnika. W tym celu do osi autotransformatora była przymocowana tarcza z odpowiednio wyprofilowaną krzywką, na którą była nawinięta stalowa linka. Jeden koniec linki był zamocowany na tarczy, drugi na metalowym wale obracanym przez silnik elektryczny za pomocą układu przekładni, który zapewniał dobranie odpowiedniej szybkości obrotu. W czasie pracy linka, nawijając się na wał przekładni, powodowała obrót ślizgu autotransformatora z szybkością określoną przez kształt krzywki. W ten sposób otrzymano szybkość wzrostu temperatury próbki. Szybkość wzrostu temperatury można było zmieniać poprzez zmianę szybkości obrotu wału.

Pomiar temperatury odbywał się w sposób ciągły za pomocą termopary żelazo-konstantan zgrzanej do taśmy khantalowej. Przebieg temperatury w funkcji czasu był zapisywany na przesuwającej się z szybkością 120 mm/h taśmie rejestratora. Ponieważ szybkość przesuwu taśm obu rejestratorów (rejestrujących

zliczeń
szybkość (i temperaturę) była jednakowa, dlatego też z wykresów $\log(N/t) = f(t)$ i $T = f(t)$ można było znaleźć temperaturę, w której występowała maksymalna emisja elektronów. Jednakże temperatura zapisywana na taśmie rejestratora była temperaturą dolnej powierzchni próbki. Ze względu na to, że rejestrowane przez licznik elektrony są emitowane z górnej przypowierzchniowej warstwy materiału, konieczne było wyznaczenie gradientu temperatury, który występuje na grubości próbki. W tym celu do górnej powierzchni próbki dociśnięto krążek khantalowy o wymiarach próbki szkła, ze zgrzaną do niego drugą termoparą żelazo-konstantan, zapewniając dobry kontakt cieplny termopary z badaną próbką. Siły termoelektryczne obydwu termopar mierzono za pomocą dwóch identycznych mierników kompensacyjnych.

Wykres zależności temperatury górnej powierzchni od temperatury dolnej powierzchni dla próbek o grubości 0,5 mm jest przedstawiony na rys. 21.

Wykres ten narysowano dla średnich wartości uzyskanych z pomiarów 10 próbek. Rozrzut wyników zawierał się w granicach ± 10 K. Odczytana z wykresu temperatura górnej powierzchni badanej próbki, przy określonej temperaturze jej powierzchni dolnej, różni się nieco od temperatury górnej powierzchni w czasie pomiarów TSEE. Przyczyną tego są różne warunki odprowadzania ciepła z górnej powierzchni próbki szkła podczas pomiaru TSEE i podczas pomiaru zależności temperatury górnej powierzchni próbki od temperatury dolnej powierzchni. W pierwszym przypadku próbka ma kontakt cieplny z powietrzem, w drugim - z blachą khantalową.



Rys. 21. Zależność temperatury górnej powierzchni próbki (T_2) od temperatury dolnej powierzchni (T_1)

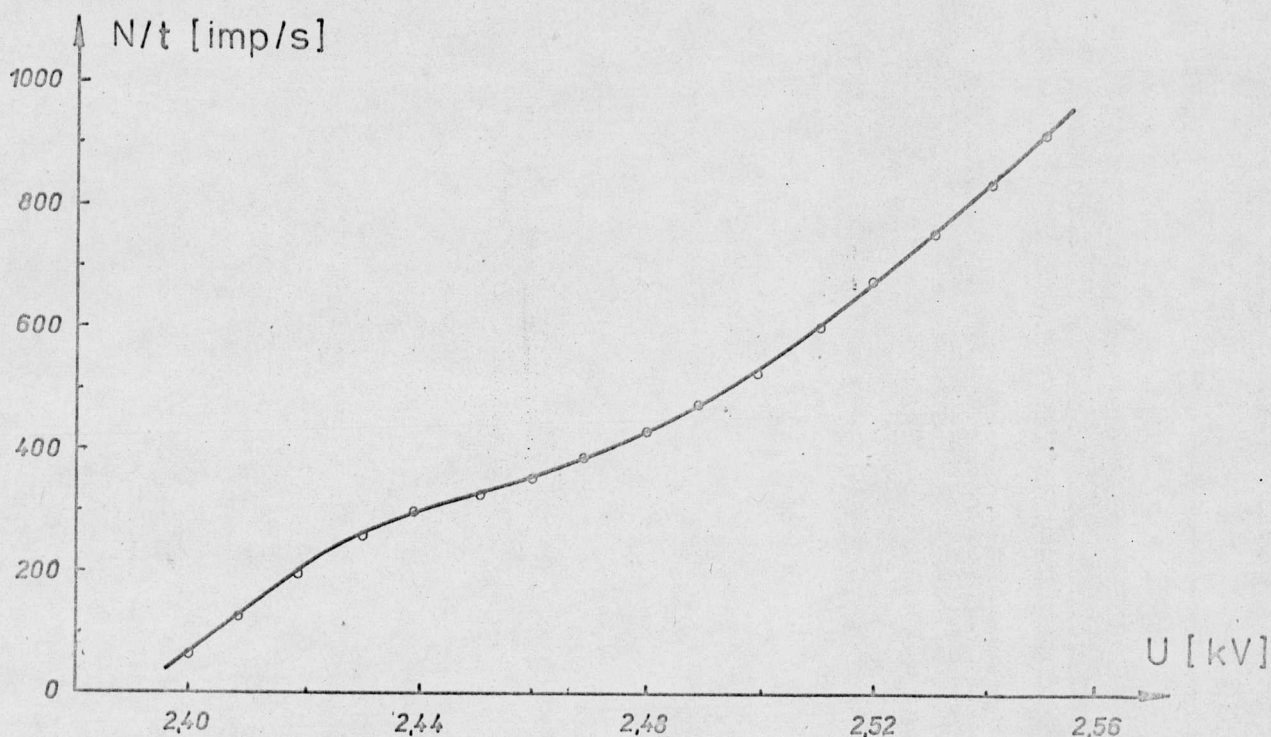
Przyczyną rozrzutu wyników pomiarów są również zmiany szybkości grzania, spowodowane zmianą rezystancji grzejnika związaną z jego utlenianiem się podczas kolejnych cykli grzania. W celu zmniejszenia błędów wywołanych wymienionymi czynnikami, pomiary były powtarzane wielokrotnie. Przedstawione na wykresach wyniki są rezultatem uśrednienia z 10-20 powtórzeń pomiarów dla każdej krzywej.

2. Ustalanie optymalnych warunków pomiarów

Szkła będące przedmiotem badań tej pracy nie wykazywały fotostymulowanej emisji elektronów, ani postemisji w temperaturze pokojowej. Przeprowadzono więc pomiary termostymulowanej emisji egzoelektronów po różnej obróbce wstępnej próbek. Rejestracji elektronów dokonywano dwoma sposobami: stosując zapis na taśmie rejestratora samopiszącego o skali logarytmicznej oraz za pomocą drukarki sprzężonej z przelicznikiem i znacznikiem czasu w odstępach 10-sekundowych. Prawidłowość pracy licznika kontrolowano obserwując impulsy na ekranie oscyloskopu.

Szybkość zliczeń licznika nie jest identyczna z liczbą elektronów emitowanych z powierzchni próbki w jednostce czasu, ze względu zarówno na geometrię układu, procesy wewnętrzlicznikowe, wpływ stałych czasowych aparatury elektronicznej, jak i stabilność pracy różnych elementów. Nawet przy ustalonych warunkach pracy układu pomiarowego może nie być zachowana proporcjonalność między liczbą emitowanych egzoelektronów w jednostce czasu a liczbą impulsów rejestrowanych w jednostce czasu przez układ.

W celu ustalenia optymalnych warunków pomiarów testowano go wstępnie za pomocą preparatu promieniotwórczego $^{14}_6\text{C}$. Rozpad β tego preparatu jest procesem stacjonarnym i dzięki temu można było zmierzyć charakterystyki licznika. Opierając się na metodach badań Stępniewskiego [70] i Jakubowicza [72] dla takich samych liczników, znaleziono zależności natężenia emisji od napięcia pracy (rys. 22).

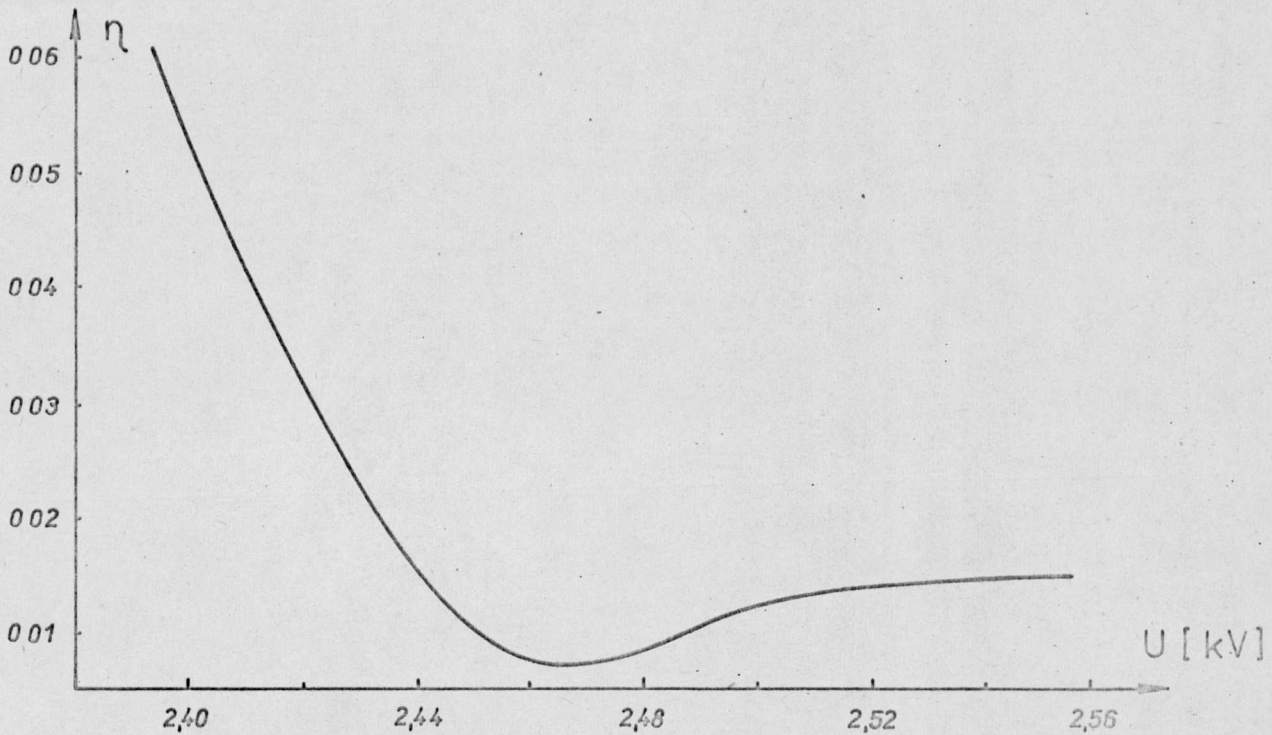


Rys. 22. Zależność wydajności licznika (N/t) od napięcia

Temperaturę płaszcza wodnego otaczającego licznik ustalono na 317 K (44° C) na podstawie badań zawartych w pracy [70].

Ponieważ wraz z wahaniami ciśnienia atmosferycznego i wilgotności charakterystyka licznika zmienia się (wyższe ciśnienie - wyższe napięcie pracy; wyższa wilgotność - wyższe napięcie pracy), przed każdą serią pomiarów przeprowadzano testowanie napięcia pracy licznika tak, aby rozrzut liczby zliczeń dla preparatu promieniotwórczego w określonym przedziale czasu był jak najmniejszy. Miarą przydatności licznika jest względne nachylenie charakterystyki (rys. 23) :

$$\eta = \frac{\frac{\Delta N}{t}}{\frac{N}{t}} \cdot \frac{1}{\Delta U}$$

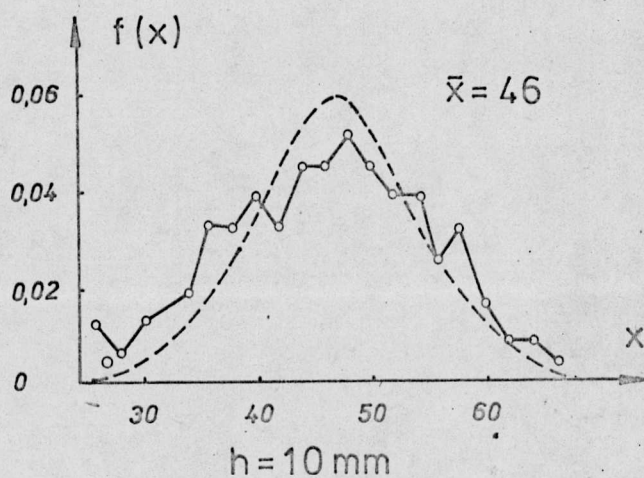
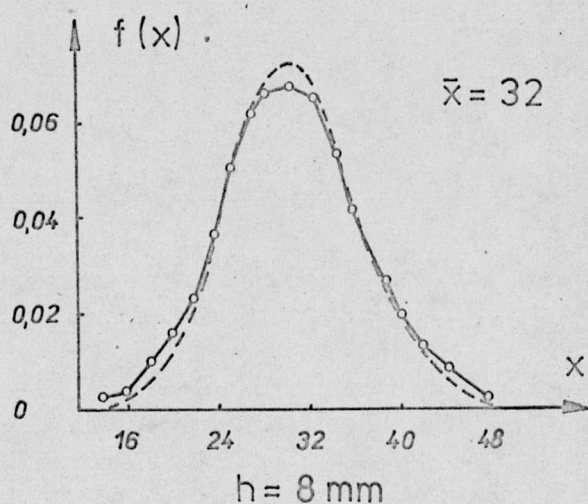
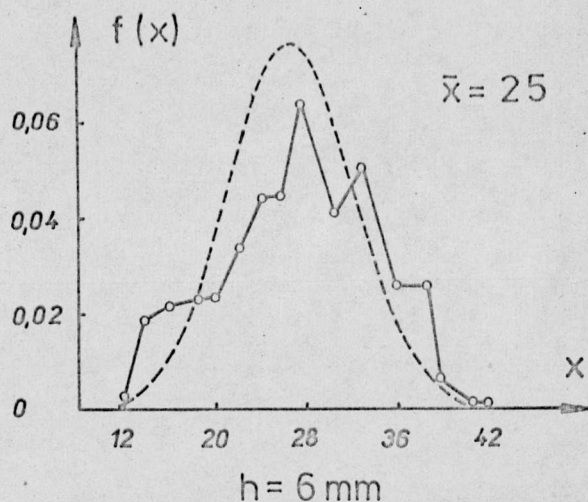


Rys. 23. Zależność nachylenia względnego charakterystyki licznika od napięcia

Najdogodniej jest pracować w obszarze, gdzie nachylenie względne charakterystyki jest najmniejsze, co w tym przypadku odpowiada zakresowi wartości 2460-2480 V.

Przeprowadzono również pomiary charakterystyki licznika w zależności od odległości siatka - ostrze metodą zaproponowaną w pracy [72]. Przy ustalonym napięciu pracy 2470 V zmieniano odległość siatka - ostrze. Dla każdej z tych odległości zarejestrowano liczbę zliczeń licznika dla preparatu promieniotwórczego na taśmie drukarki dla stu przedziałów pomiarowych (1 przedział - 10 s). Następnie wykreślono wieloboki częstości dla każdej z tych odległości i porównano z rozkładem Poissona. Oś odciętych dla tych wykresów daje wartości liczebności przedziału, a $f(x)$ jest częs-

tością występowania przedziału o liczebności x . Na rys.24 przedstawiono wieloboki częstości trzech odległości siatka - ostrze, a mianowicie 6, 8 i 10 mm.



Rys. 24. Wieloboki częstości dla różnych odległości siatka - ostrze. Linia przerywaną zaznaczono gęstość prawdopodobieństwa rozkładu Poissona

Najbardziej zbliżony do rozkładu Poissona jest wielobok częstości dla $h = 8$ mm. Dla innych odległości wieloboki częstości wykazują znaczne odstępstwa od rozkładu Poissona, dlatego podczas pomiarów TSEE zachowano odległość siatka - ostrze: 8 mm.

3. Skład i sposób przygotowania próbek

W pracy przebadano 17 rodzajów szkła o składzie podanym w tabeli 2. Szkła od 1 do 8 były topione w Instytucie Szkła (Filia w Krakowie), zaś 9 i 10 - w Instytucie Szkła w Warszawie, a od 11 do 17 w Jeleniogórskich Zakładach Optycznych. Szkła topiono dwustopniowo, najpierw w tyglu kwarcowym, następnie w platynowym, w temperaturze ok. 1820 K przez 20 godz. w piecu PEK 100, w atmosferze lekko utleniającej. Próbki szkła o rozmiarach $5 \times 5 \times 0,5$ mm³ zostały wycięte piłą diamentową. Próbki szkła nr 10, które w procesie wytopu zostało wyciągnięte w postaci prętów miały rozmiary: $\varnothing = 3$ mm, $d = 1$ mm.

Część próbek była dodatkowo polerowana, ale wpływu tej obróbki na wyniki TSEE nie stwierdzono. Przebadano również emisję z próbek nie poddanych żadnej obróbce mechanicznej (odpryski szkła) - emisja następowała w takich samych zakresach, jak dla próbek wycinanych.

Wszystkie próbki można było podzielić na następujące grupy ze względu na rodzaj obróbki wstępnej:

- a) szkła nie poddane żadnej obróbce wstępnej,
- b) szkła wstępnie wygrzane w piecu przez 7200 s w temperaturze 623 K,

Tabela 2

tlenki % wag	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	77,5	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0
Al ₂ O ₃	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	8,3	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
LO ₂ O	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	10,8	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
K ₂ O	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-	-	-	-	-	-
Ag ₂ O	-	0,2	-	-	0,2	0,2	-	0,2	0,02	0,2	-	0,04	-	-	0,04	0,04	0,04
CeO ₂	-	-	0,03	-	0,03	-	0,03	0,03	0,03	0,03	-	-	0,03	-	0,03	-	0,03
SnO ₂	-	-	-	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	0,02	0,02

c) szkła wstępnie wygrzane w piecu przez 7200 s w temperaturze 923 K,

d) szkła naświetlone promieniowaniem ultrafioletowym z lampy rtęciowej typu L6/58, przez 1800 s; z lampy HBO przez filtr szklany, przy czym czas naświetlania wynosił 300, 900 i 1800 s,

e) szkła naświetlone laserem impulsowym N_2 o mocy 10^9 W/m², emitującym falę o długości 337 nm,

f) szkła naświetlone światłem o długości fali 630 nm z lasera He-Ne o gęstości mocy ok. 4000 W/m² w czasie 900, 1800 i 3600 s,

g) szkła naświetlone światłem o długości fali 514 nm z lasera Ar⁺ pracującego w reżimie ciągłym o regulowanej mocy: $7,1 \cdot 10^4$ W/m² oraz $11,4 \cdot 10^4$ W/m² przez 300, 600 i 900 s,

h) szkła naświetlone promieniami γ ze źródła RH 100 o aktywności 6000 Curie dawką 167 rad/s w czasie 9 ks i 86,5 ks,

i) szkła naświetlone promieniami rentgenowskimi (antykatoda wolframowa, 40 kV i 17 mA) i miękkim promieniowaniem (15 kV, 20 mA) przez 300, 600, 900, 1800 i 3600 s.

Obróbce określonej w punktach e), f), g) i h) poddano jedynie szkło 10.

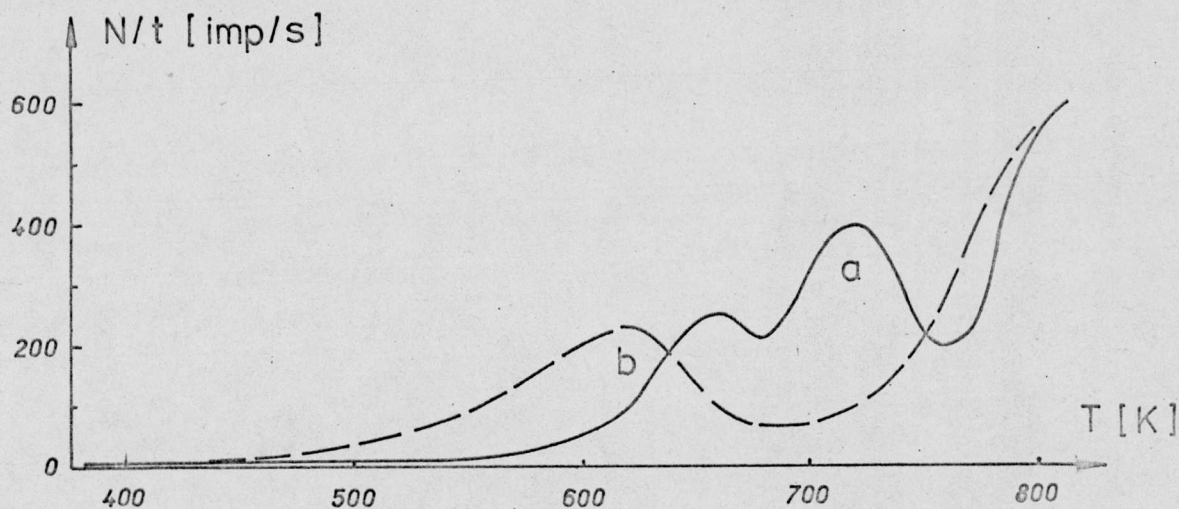
Część próbek myto w płuczce ultradźwiękowej lub wytrawiano w 5% HF, ale nie stwierdzono wpływu tej obróbki na emisję egzoelektronów.

Zbadano również TSEE z niektórych składników szkła, otrzymanych z Instytutu Szkła w Warszawie, a używanych do wytopu szkieł od 1 do 8.

4. Wyniki pomiarów egzoemisji elektronów (TSEE)

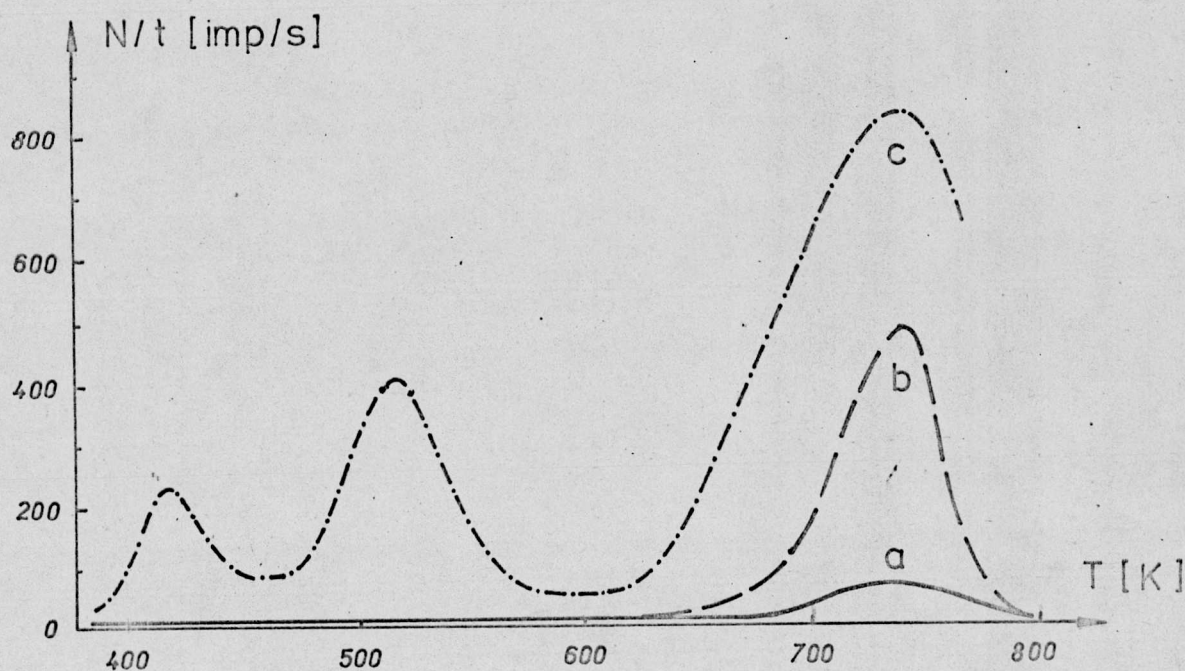
4.1. Składniki wyjściowe szkła

Amorficzna krzemionka w postaci piasku nie wykazuje emisji w całym mierzonym zakresie temperatur. Zmierzono więc TSEE z próbek krystalicznego kwarcu, który wykazał maksima emisyjne w temperaturze ok. 650 i 710 K oraz wzrost emisji przy dalszym wzroście temperatury [120]. Po naświetleniu tej samej próbki promieniowaniem rentgenowskim wystąpiło jedno maksimum emisyjne w temperaturze ok. 620 K oraz silny wzrost emisji w temperaturach wyższych (rys. 25).



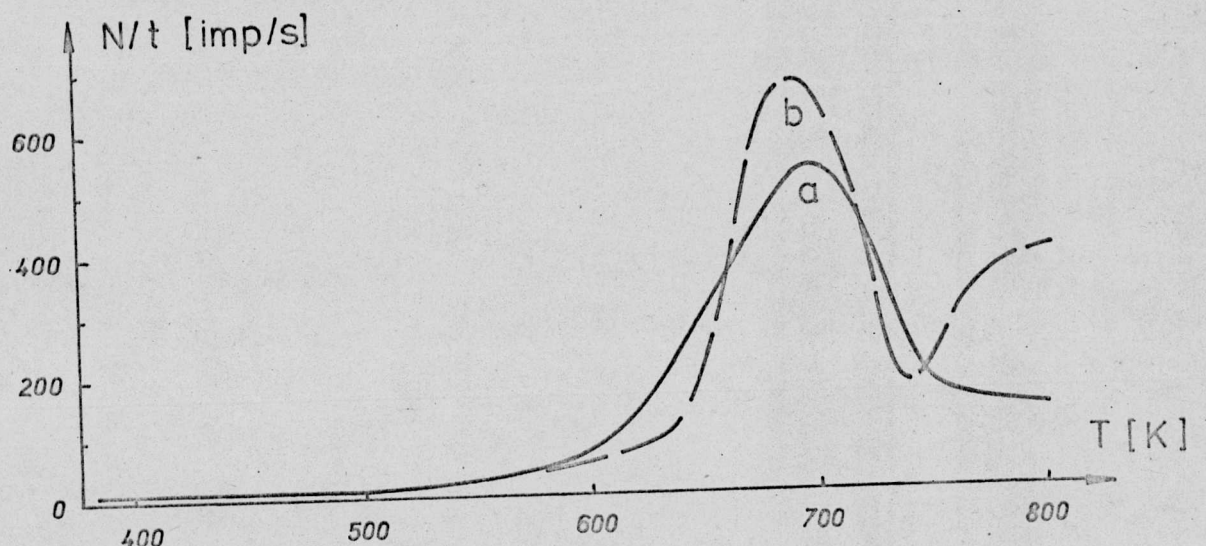
Rys. 25. Natężenie TSEE w funkcji temperatury dla krystalicznego kwarcu: a - próbka naświetlona promieniami X, b - próbka nienaświetlona

W niewzbudzonym, sproszkowanym Al_2O_3 stwierdzono występowanie szerokiego maksimum emisji o małym natężeniu w zakresie 685–770 K. Po naświetleniu promieniowaniem UV z lampy kwarcowej maksimum emisyjne znacznie wzrastało i położone było w temperaturze 710 K. Naświetlenie próbki promieniowaniem rentgenowskim powoduje dalszy wzrost tego maksimum oraz pojawienie się dodatkowych maksimum przy 425 i 510 K (rys. 26).



Rys. 26. Natężenie TSEE w funkcji temperatury dla Al_2O_3 : a - próbka nienaświetlona, b - próbka naświetlona UV, c - próbka naświetlona promieniami X

TSEE ze sproszkowanego Li_2O przedstawione zostało na rys. 27. Zarówno dla próbek nienaświetlonych, jak i naświetlonych UV występuje maksimum emisji w temperaturze 685 K, oprócz tego dla próbek naświetlonych obserwuje się wzrost emisji w zakresie od 730 do 810 K.



Rys. 27. Natężenie TSEE w funkcji temperatury dla Li_2O : a - próbka nienaświetlona, b - próbka naświetlona UV

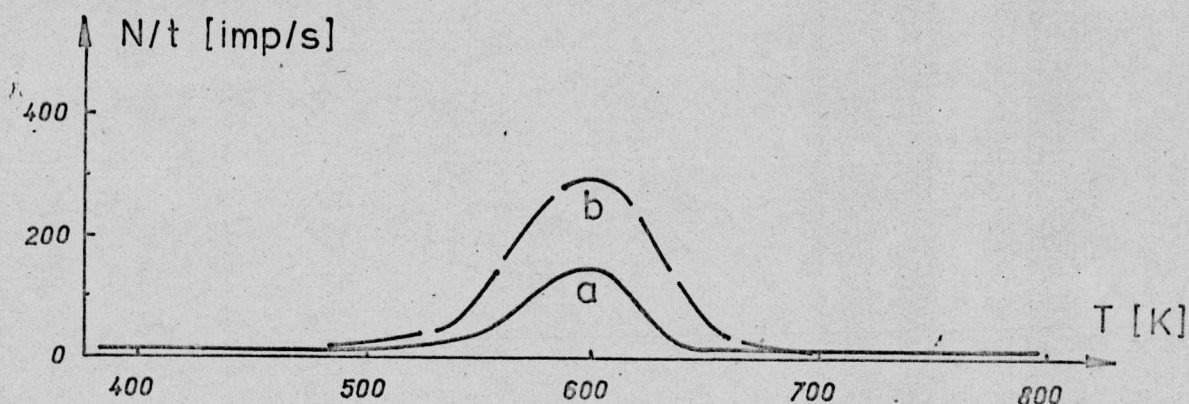
Emisji ze związków potasu i srebra nie udało się zmierzyć. Potas w procesie wytopu szkła jest dodawany w postaci K_2CO_3 , tj. potażu, który jest związkiem higroskopijnym i łatwo przechodzi w KHCO_3 , ten związek z kolei przy podgrzewaniu wydziela wodę i CO_2 . Wchodzą one w obszar czynny licznika i silnie zakłócają jego pracę.

Nie stwierdzono występowania TSEE dla sproszkowanego tlenku cyny i ceru. Nie udało się wzbudzić emisji za pomocą naświetlania promieniowaniem UV i rentgenowskim.

Ponieważ surowcem dodawanym do masy szklanej jest AgNO_3 , który topi się już w temperaturze 485 K (212°C), nie można było zmierzyć TSEE z tego materiału.

4.2. Szkła podstawowe nr 1 i 11

Obydwa szkła, mimo różnic w zawartości tlenków litu i potasu wykazują maksimum TSEE w tej samej temperaturze, tj. ok. 600 K. Naświetlenie próbek promieniowaniem ultrafioletowym lub rentgenowskim powoduje w przybliżeniu dwukrotny wzrost natężenia emisji w obszarze tego maksimum (rys. 28).

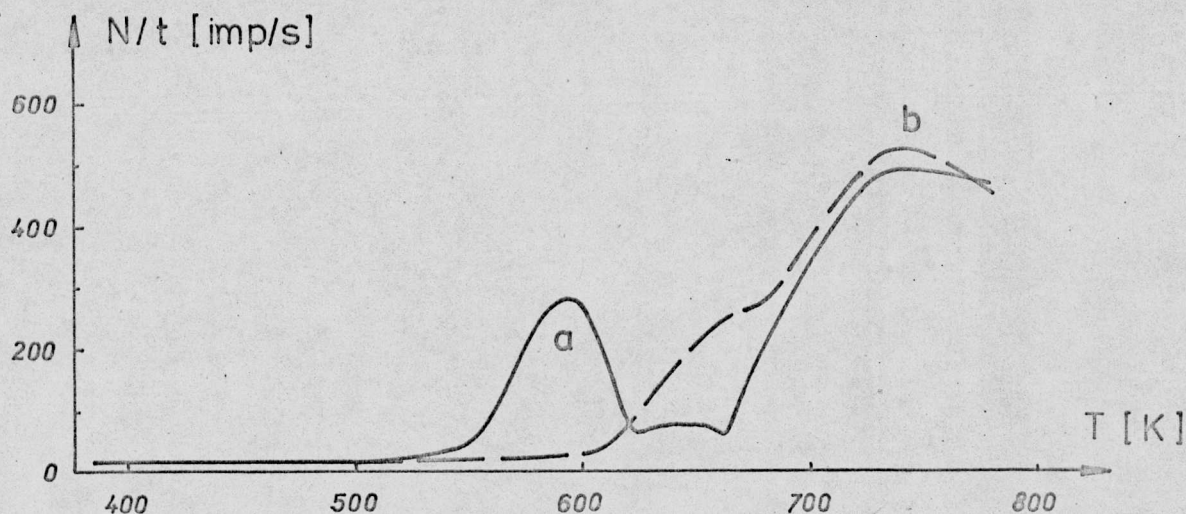


Rys. 28. Krzywa TSEE ze szkła podstawowego nr 1 i 11: a - próbka nienaświetlona, b - próbka naświetlona promieniami X

Przy ponownym grzaniu tej samej próbki nie obserwuje się emisji egzoelektronów. Zdolność do tej emisji można jednak przywrócić przez naświetlenie próbek promieniowaniem ultrafioletowym lub rentgenowskim. Intensywność emisji jest wtedy ok. 10-krotnie niższa, niż dla próbek przedstawionych na rys. 28 (krzywa a).

4.3. Szkła nr 2 i 12 z dodatkiem srebra

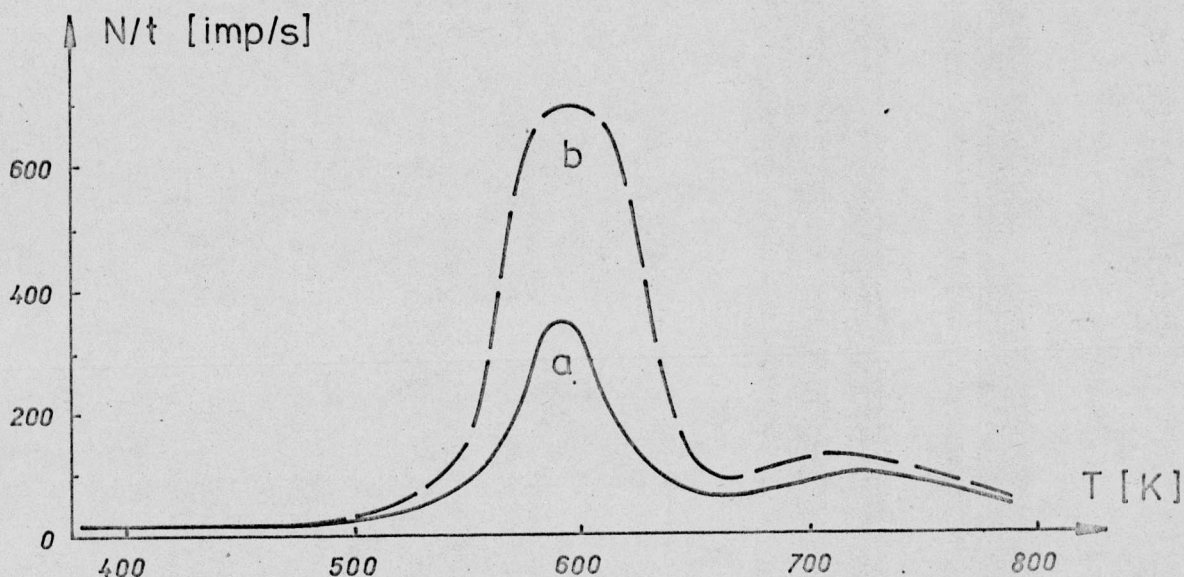
Krzywe TSEE dla szkła nr 2 i 12 mają różny przebieg. Przebieg krzywej TSEE dla szkła nr 2 jest przedstawiony na rys. 29.



Rys. 29. Krzywa TSEE dla szkła nr 2 z dodatkiem srebra: a - pierwszy pomiar TSEE, b - ponowny pomiar dla tej samej próbki

Na tej krzywej występują trzy maksima ok. : 600 K, 620-640 K i 745 K. Środkowe maksimum wykazuje duże rozmycie i niewielką intensywność. Wyraźnego wpływu naświetlania próbek na TSEE nie zaobserwowano. Przy ponownym grzaniu tej samej próbki nie obserwuje się emisji w zakresie pierwszego maksimum, w obszarze zaś drugiego i trzeciego maksimum występuje emisja o większym natężeniu.

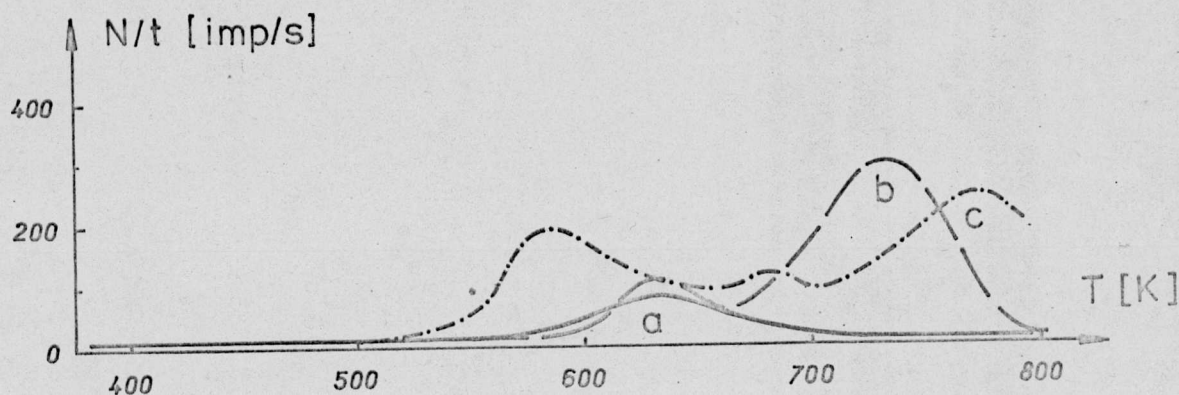
Dla szkła nr 12 na krzywej TSEE otrzymano jedynie dwa maksima (rys. 30). Pierwsze z nich występuje, podobnie jak dla szkła nr 2, w temperaturze ok. 600 K, drugie - szerokie i rozmyte przypada na zakres 710-720 K.



Rys. 30. Krzywa TSEE ze szkła z dodatkiem srebra (nr 12): a - próbka nienaświetlona, b - próbka naświetlona promieniami X

4.4. Szkła nr 3 i 13 z dodatkiem ceru

W nienaświetlonych próbkach dla obydwu szkieł występuje w temperaturach 620-640 K szerokie maksimum TSEE o mniejszym natężeniu niż w przypadku poprzednich szkieł (rys. 31). Naświetlenie szkieł promieniowaniem rentgenowskim powoduje występowanie różnic w obrazie emisyjnym szkieł nr 3 i 13. W przypadku szkła nr 13 obserwuje się w zakresie ok. 620 K maksimum o większym natężeniu niż dla szkła nienaświetlonego oraz duże maksimum w obszarze ok. 720 K (rys. 31, krzywa b). Dla naświetlonego szkła nr 3 przebieg emisji charakteryzuje się występowaniem trzech maksimów: pierwszego ok. 590 K, drugiego ok. 685 K i trzeciego ok. 765 K. Przy ponownym grzaniu tej samej próbki nie obserwuje się emisji w całym zakresie pomiarowym.

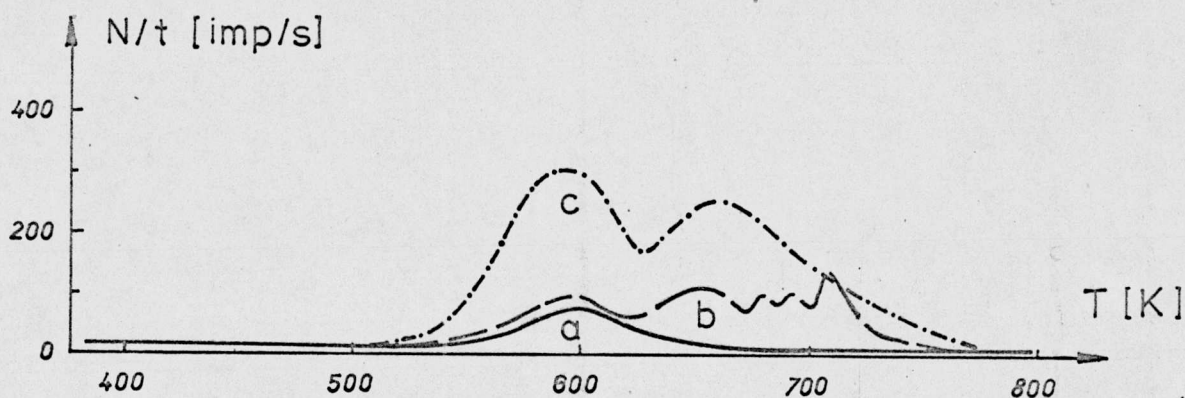


Rys. 31. Krzywa TSEE dla szkła z dodatkiem ceru (nr 3 i 13); a - krzywa dla próbek nienaświetlonych, b - krzywa dla naświetlonej promieniami X próbki szkła nr 13, c - krzywa dla naświetlonej promieniami X próbki szkła nr 3

4.5. Szkła z dodatkiem cyny i antymonu (nr 4 i 14)

Oba te pierwiastki - cyna i antymon, które w szkle spełniają analogiczną rolę - termoreduktora (sensybilizatora termicznego) (patrz rozdział II), dają jednakże różny obraz przebiegu TSEE. Szkło podstawowe z dodatkiem cyny (rys. 32) wykazuje, podobnie jak szkło podstawowe, emisję przy 593 K, ale jej natężenie jest znacznie słabsze. Emisja z tego szkła naświetlonego promieniowaniem rentgenowskim ma przebieg znacznie bardziej złożony (np. krzywa b na rys. 32). Jej charakter zmienia się od próbki do próbki, jednakże dla wszystkich próbek obserwuje

się maksimum przy ok. 600 K; zanik emisji w temperaturach wyższych niż 720 K. Próbki z nienaświetlonego szkła z dodatkiem antymonu dają intensywną emisję egzoelektronów z maksimumami przy ok. 600 i 655 K. Napromieniowanie szkła powoduje nieznaczny wzrost emisji w zakresie pierwszego maksimum. Przy ponownym grzaniu tej samej próbki nie obserwuje się emisji w mierzonym zakresie temperatur.



Rys. 32. Krzywa TSEE dla szkła z dodatkiem cyny i antymonu (nr 4 i 14): a - krzywa dla szkła nr 4, b - krzywa dla naświetlonego promieniami X szkła nr 4, c - krzywa dla szkła nr 14

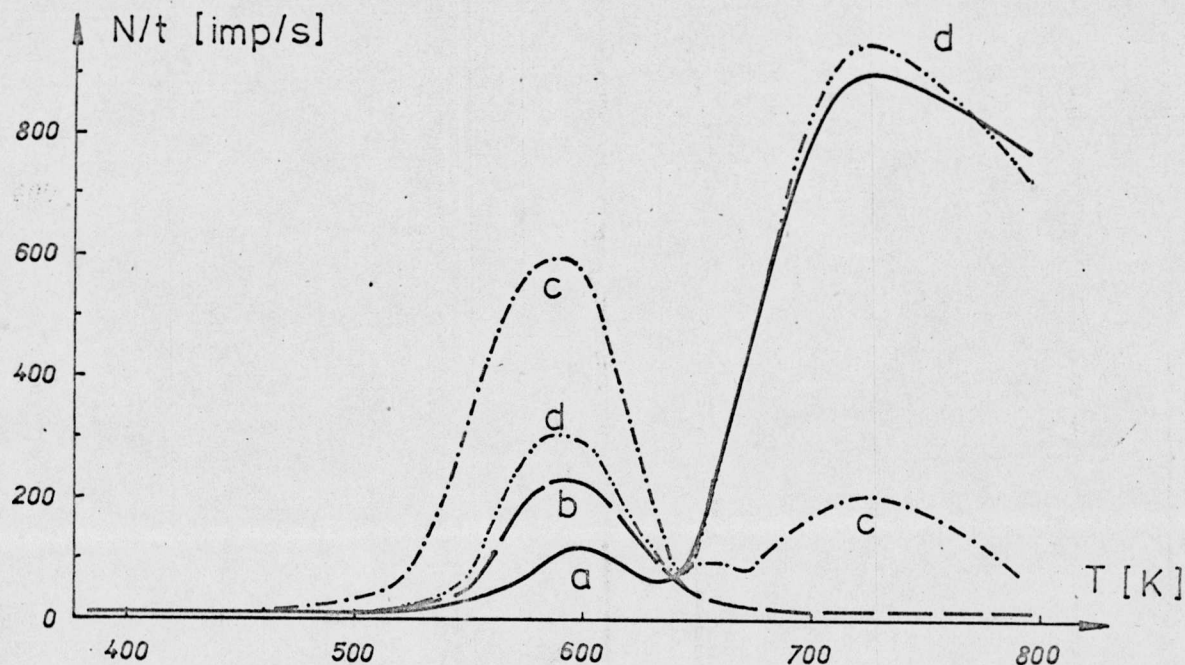
4.6. Szkła nr 5, 6, 7, 15 i 16 z dodatkami dwu składników

Na krzywych TSEE dla szkieł nr 5, 6, 15 i 16, zawierających srebro i jeden z sensybilizatorów (cer, cynę lub antymon), występują zawsze dwa maksima - przy 600 K i przy 720 K, lecz ich

wysokość jest różna dla różnych szkieł. Dla szkieł nr 5, 6 i 16 intensywność emisji w pobliżu drugiego maksimum znacznie przewyższa intensywność emisji w obszarze pierwszego maksimum. Natomiast dla szkła nr 15 obserwuje się efekt przeciwny - intensywność emisji w zakresie pierwszego maksimum wielokrotnie przewyższa intensywność emisji w obszarze drugiego maksimum. Naświetlanie tych szkieł promieniami UV i X zwiększa intensywność pierwszego maksimum, a w przypadku szkła nr 16 - również drugiego.

Szkło nr 7 zawierające dwa sensybilizatory (cer i cynę), lecz nie zawierające srebra, charakteryzuje się występowaniem tylko jednego maksimum w pobliżu 590 K przy pierwszym grzaniu i brakiem emisji przy grzaniu powtórny. Nie zauważono wpływu naświetlania na to szkło.

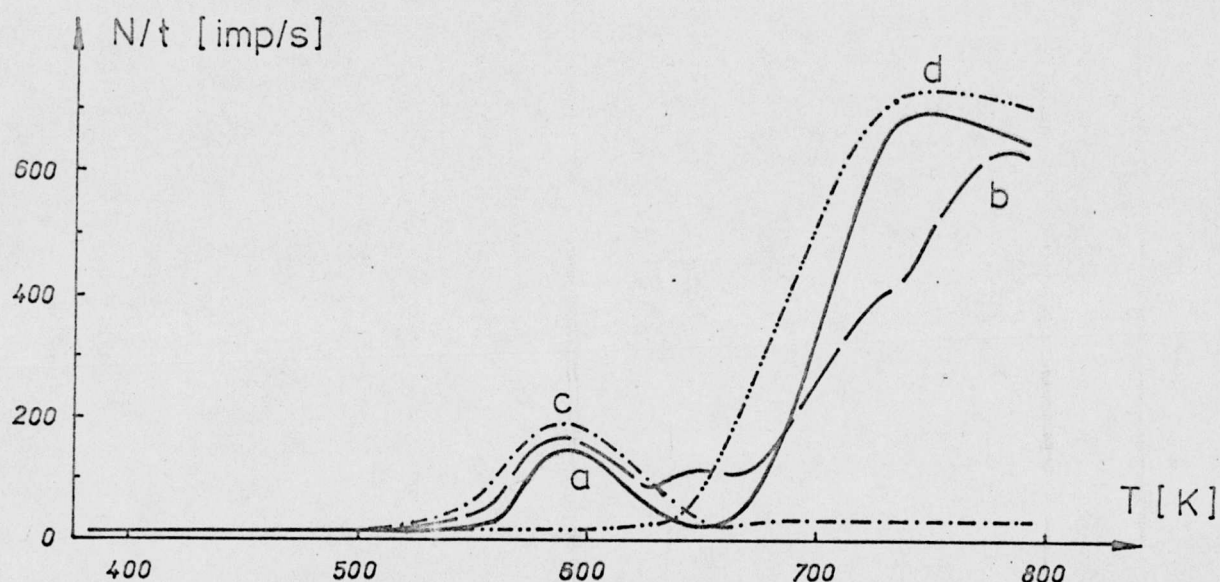
Przebiegi TSEE dla wszystkich tych szkieł ilustruje rys. 33.



Rys. 33. Krzywa TSEE dla szkieł z dodatkiem dwu sensybilizatorów (nr 5, 6, 7, 15 i 16): a-próbki nienaświetlone ze szkła nr 5 i 16, b-próbka ze szkła nr 7, c-próbka ze szkła nr 15, d-próbka ze szkła nr 6 - naświetlona promieniami X

4.7. Szkła światłoczułe nr 8, 9, 10 i 17.

Szkła te, zawierające srebro, cer i alternatywnie cynę lub antymon, ze względu na emisję elektronów zachowują się w dwojaki sposób. Dla szkieł nr 10 i 17 oraz niektórych próbek ze szkła nr 8 przebieg emisji był taki, jak przedstawia krzywa a na rys. 34, tzn. oprócz wysokotemperaturowej emisji (powyżej 710 K) występowało tylko jedno maksimum położone w pobliżu 600 K. Dla części próbek ze szkła nr 8 krzywa TSEE jest bardziej rozbudowana (rys. 34, krzywa b) i wykazuje występowanie jednego lub dwu maksimum w zakresie 610-710 K o natężeniu mniejszym w porównaniu z natężeniem emisji przy 600 K lub przy 730 K. Występowaniu maksimum w zakresie temperatur pośrednich towarzyszy przesuwanie emisji wysokotemperaturowej do zakresu wyższych temperatur. Przy powtórny grzaniu tych samych próbek obserwuje się istnienie rozbudowanego, szerokiego maksimum wysokotemperaturowego. Przebieg emisji dla szkła nr 9 w zakresie pierwszego maksimum jest podobny do tego przebiegu w pozostałych szklach, zaś drugie maksimum nie występuje wcale lub emisja w tym zakresie jest niewielka.



Rys. 34. Krzywa TSEE dla nienaświetlonych szkieł światłoczułych nr 8, 9, 10 i 17: a - próbka ze szkła nr 17, b - próbka ze szkła nr 8, c - próbka ze szkła nr 9, d - powtórny pomiar TSEE szkieł nr 8, 10 i 17

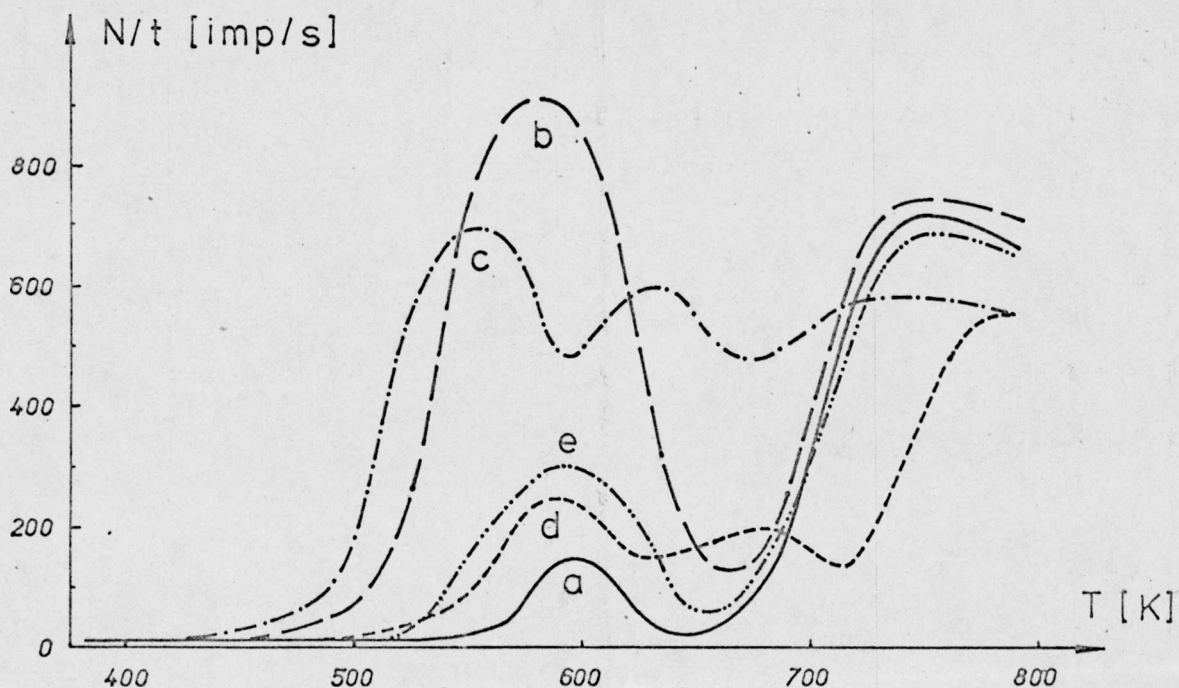
4.8. Wpływ promieniowania elektromagnetycznego na szkło światłoczułe nr 10

Jak wynika z przedstawionych wcześniej wyników pomiarów, większość szkieł wykazywała wrażliwość na naświetlanie. Najbardziej powtarzalne wyniki pomiarów TSEE oraz największą wrażliwość na naświetlanie wykazywało szkło nr 10 i dlatego próbki z tego szkła poddawano różnym wzbudzeniom za pomocą promieniowania elektromagnetycznego.

Sposoby wstępnego przygotowania próbek zostały omówione w rozdziale IV (podrozdział 3, punkty d-i). Próbki poddane obróbce opisanej w punkcie d, tzn. naświetlone promieniowaniem

ultrafioletowym z lampy rtęciowej, niezależnie od długości fali oraz od czasu naświetlania, wykazywały przebieg krzywej emisji elektronów taki sam, jak dla próbki nienaświetlonej.

Dla próbek naświetlonych laserem azotowym (punkt e) emitującym falę o długości 337 nm otrzymano dwa typy krzywych TSEE. Część próbek wykazywała występowanie pierwszego maksimum w 580 K o natężeniu znacznie większym w porównaniu z wszystkimi próbkami naświetlonymi promieniowaniem ultrafioletowym z lampy, oraz drugie maksimum przy 730 K. Dla pozostałych próbek krzywa emisji elektronów jest bardziej rozbudowana i wykazuje występowanie pierwszego maksimum już przy 550 K, drugiego przy 620 K oraz szerokiego maksimum emisyjnego w zakresie od 720 do 770 K, przy czym natężenie pierwszego maksimum jest największe (rys. 35, krzywa c).



Rys. 35. Krzywa TSEE dla szkła nr 10 poddanego napromieniowaniu: a - próbka nienaświetlona, b, c - próbki naświetlone falą z lasera N_2 , d - próbka naświetlona falą z lasera He-Ne, e - próbka naświetlona promieniami γ

Na krzywych TSEE dla szkła naświetlonego światłem z lasera He-Ne o długości fali 630 nm są widoczne dwa maksima, pierwsze przy 590 K, drugie w temperaturze 680 K, a następnie intensywny wzrost emisji przy 780 K.

Przebieg krzywej TSEE dla szkła naświetlonego falą o długości 514 nm z lasera argonowego jest podobny do przebiegu dla próbek nienaświetlonych (krzywa a). Jednakże sporadycznie pojawiały się na krzywych TSEE ostre piki, nie wykazujące żadnej regularności.

Zbadano również wpływ promieniowania γ na szkło [121]. Niezależnie od czasu naświetlania stwierdzono występowanie na krzywej TSEE jednego maksimum przy ok. 600 K i następnie szybki wzrost emisji aż do 770 K. Pierwsze maksimum było zawsze wyższe niż dla próbek nienaświetlonych.

Dla szkieł poddanych naświetleniu promieniowaniem rentgenowskim zauważono zależność intensywności emisji w zakresie pierwszego maksimum TSEE (600 K) od czasu naświetlania. A mianowicie, dla krótkich czasów naświetlania (300, 600 i 900 s) widać wzrost natężenia emisji wraz z czasem naświetlania. Powyżej tego czasu występuje pewne nasycenie i natężenie emisji nie zmienia się.

W przypadku naświetlania szkieł promieniami X i falą o długości 337 nm z lasera azotowego zaobserwowano dwa rodzaje krzywych emisyjnych. Część krzywych miała dwa maksima w zakresie 600 K i 730 K, pozostałe zaś 3 maksima - przy 600, 690 i 730 K. Krzywe TSEE dla szkieł naświetlonych różnymi źródłami przedstawiono na rys. 35.

5. Dyskusja wyników pomiarów TSEE

Z przedstawionych rezultatów pomiarów wynika, że we wszystkich rodzajach próbek szkła występuje maksimum TSEE ok. 600 K (330° C). Występuje ono niezależnie od składu próbki i rodzaju występującej obróbki. Maksimum to znika w wyniku przegrzania próbki podczas pierwszego pomiaru.

Za obecność tego maksimum na krzywej TSEE może być odpowiedzialny jeden z następujących procesów:

- a) proces fotograficzny w szkłe światłoczułym, w wyniku czego zostają uwolnione elektrony,
- b) obróbka mechaniczna powierzchni szkła (szlifowanie),
- c) desorpcja wody zaadsorbowanej na powierzchni szkła,
- d) istnienie pułapek elektronowych w szkłe.

Mechanizm powstawania obrazu utajonego w szkłe światłoczułym oraz jego wywoływania omówiono w rozdziale II. Wiadomo więc, że promieniowanie elektromagnetyczne jonizuje Ce^{3+} nie zmieniając jego otoczenia



W związku z tym elektron zostaje spużapkowany w pobliżu ceru aż do momentu przegrupowania jonów pod wpływem emisji termicznej. Dlatego należało oczekiwać, że stymulacji termicznej procesu fotograficznego w szkłe może towarzyszyć emisja elektronów. Badanie szkieł nie zawierających dodatków światłoczułych wykluczyło proces a) jako odpowiedzialny za istnienie pierwszego maksimum na krzywej TSEE. Przy interpretacji wyników pomiarów TSEE należy wziąć pod uwagę, że elektrony emitowane są z przypowierz-

chniowej warstwy badanego materiału. Wiadomo, że w rezultacie hydrolizy tworzy się powierzchniowa warstwa, której struktura może zmieniać się w wyniku dyfuzji ruchliwych jonów z wnętrza do powierzchni, a także w wyniku przypadkowych lub technicznych działań mechanicznych takich, jak szlifowanie i polerowanie, sprzyjających pojawianiu się naprężeń i mikroszczelin [16]. Aby stwierdzić, czy emisja w zakresie I maksimum (600 K) nie jest związana z adsorpcją wody, próbki po przegrzaniu do 650 K (prowadzącym do utraty emisji w tym zakresie temperatury) zanurzano w wodzie, pozostawiając je tam przez kilka godzin, następnie osuszano je bibułą i wykonywano pomiary. Stwierdzono, że takie traktowanie próbek nie przywraca zdolności do emisji w zakresie temperatury pierwszego maksimum. Dyskutowano również problem tej emisji z prof. I. Kryżową, która jest autorem chemisorpcyjnej teorii dotyczącej mechanizmu TSEE [54]. W celu rozstrzygnięcia, czy za maksimum emisyjne przy 600 K jest odpowiedzialna adsorpcja wody, zamierza ona przebadać kilka próbek tego szkła w laboratorium moskiewskim na aparaturze opisanej w pracy [64].

Istnieją w literaturze wzmianki wiążące emisję egzoelektronów ze szkłem z procesami obróbki mechanicznej [89, 90]. W związku z tym przebadano zarówno próbki szlifowane, jak i polerowane, a także odpryski szkła. Nie stwierdzono żadnych różnic w przebiegu emisji. Trawiono również szkło w 5% roztworze HF, co także nie zmieniało obrazu emisji. Oczywiście, wszystkie te działania nie eliminowały naprężeń ani mikroszczelin znajdujących się na powierzchni szkła, które mogły być źródłem egzoelektronów.

Jednakże porównanie wyników pomiarów TSEE z wynikami pomiarów absorpcji optycznej [119] i luminescencji [122] oraz pomiarów derywatograficznych [84] wskazuje, że emisję należy wiązać z procesami zachodzącymi we wnętrzu próbki szkła. Maksimum przy 600 K jest związane ze szkłem podstawowym. Fakt obniżania się tego maksimum po dodaniu cyny lub ceru (por. rys. 28 a z 31 a i 32 a) w ułamkowych procentach sugeruje, że nie chodzi tu o zmiany polimorficzne w szkłe, lecz o emisję z defektów. Jony cyny, ceru i antymonu będąc jonami o zmiennej wartościowości mogą mieć różne otoczenie w strukturze szkła i mogą tworzyć różne centra. Te centra są prawdopodobnie bardziej efektywnymi centrami pułapkowania niż defekty struktury szkła. Zapełnianie tych centrów elektronami lub dziurami w procesie wytopu szkła jest procesem konkurującym z zapełnianiem centrów związanych ze strukturą szkła podstawowego. Najbardziej prawdopodobnym typem defektów odpowiedzialnych za emisję elektronów są wakanse tlenowe. Wzrost natężenia egzoemisji spowodowany naświetlaniem próbek należy wiązać z procesem zapełniania elektronami pułapek znajdujących się w strukturze szkła. Energia aktywacji termicznej w procesie emisji w zakresie pierwszego maksimum wynosi ok. $E_a = 1,9 \cdot 10^{-19}$ J (1,2 eV). Błąd powstały z rozrzutu wyników wynosi ok. 5%.

Fakt, że przy ponownym pomiarze nie obserwuje się maksimum emisyjnego wskazuje, iż nastąpiło uwolnienie elektronów z wszystkich zajętych pułapek wymagających energii aktywacji ok. $1,9 \times 10^{-19}$ J. Pojawienie się tego maksimum po powtórnym naświetlaniu lub przechowywanie próbek ok. 2 miesiące wskazuje na procesy

ponownego zapełniania pułapek w wyniku dostarczenia energii przez promieniowanie elektromagnetyczne lub oddziaływań fonon - elektron. Wysokotemperaturowa emisja w pobliżu 730 K jest związana z obecnością srebra w szkłe. Należy ją więc wiązać z procesem krystalizacji szkła. Pomiaru rentgenograficzne i mikroskopowe [123] wskazują, że w próbkach przegrzanych do temperatury powyżej 770 K pojawia się już struktura krystaliczna. Emisja egzoelektronów pojawiająca się już w temperaturach o 100 K niższych wskazuje na zapoczątkowanie przegrupowywania się struktury szkła, prowadzące do jego krystalizacji. Jeżeli szkło nie zawiera srebra, brak w nim zarodki krystalizacji i proces krystalizacji jest utrudniony.

Warunki doświadczalne nie pozwalają mierzyć emisji w wyższych temperaturach i dlatego dla wielu próbek nie można określić, czy w temperaturach powyżej 730 K występuje już maksimum emisyjne, czy tylko wzrost emisji.

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, metoda emisji egzoelektronów może być użyteczna podczas kontroli procesów prowadzących do krystalizacji szkła. Ze względów technologicznych jest to niezmiernie ważne przy produkcji tworzyw o z góry zadanych parametrach.

R o z d z i a ł V

POMIARY OPORNOŚCI POWIERZCHNIOWEJ SZKIEŁ

1. Schemat stanowiska pomiarowego

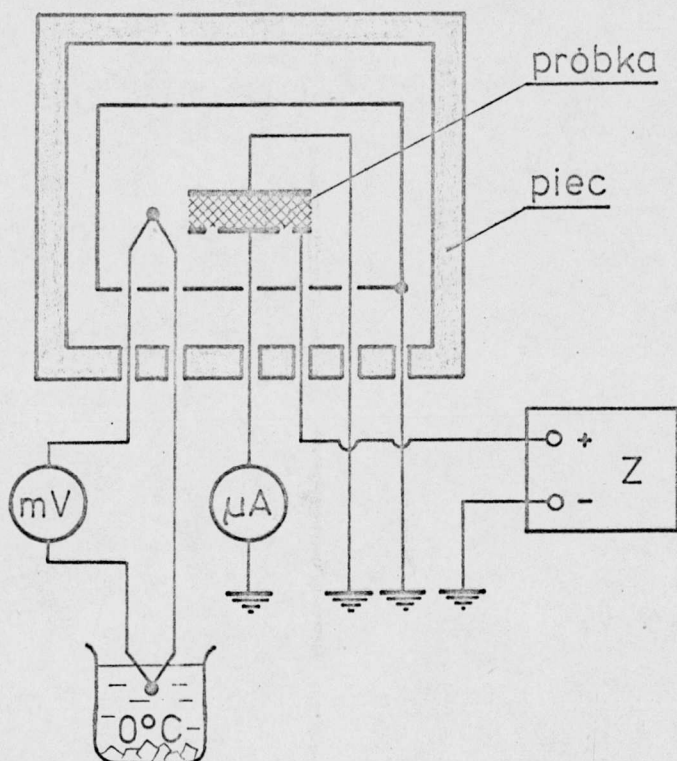
Podczas pomiarów termostymulowanej egzoemisji elektronów wiele próbek w zakresie wysokotemperaturowego maksimum wykazywało dużą niestabilność emisji. Niestabilności te zanikały, gdy nałożono na próbkę cienką warstwę grafitu. W związku z tym wydaje się, że niestabilność emisji elektronów należy wiązać z procesem ładowania się powierzchni szkła. W celu zweryfikowania tego przypuszczenia, przeprowadzono pomiary oporności powierzchniowej szkieł oznaczonych numerami od 11 do 17.

Schemat stanowiska pomiarowego jest przedstawiony na rys. 36. W skład jego wchodzi następujące przyrządy:

- 1) zasilacz P322 (Meratronik),
- 2) mikrowoltomierz - nanoamperomierz V623 (Meratronik),
- 3) miliwoltomierz V534 (Meratronik),
- 4) piecyk dentystyczny.

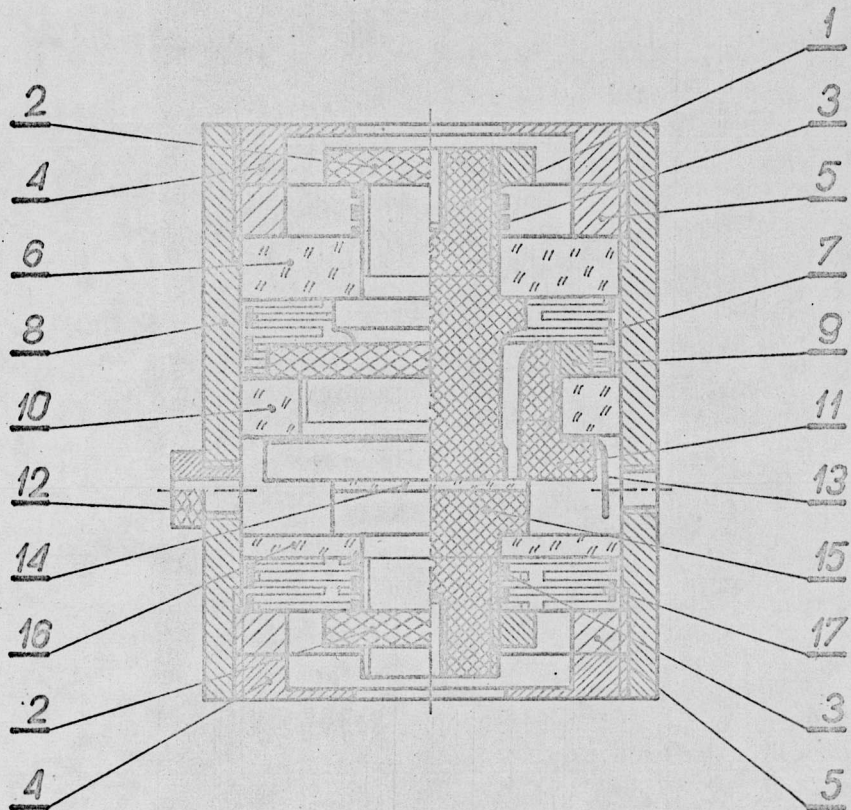
Ważnym elementem układu jest komora pomiarowa, której schemat jest przedstawiony na rys. 37 [129].

Aby zapewnić kontakt między elektrodami nałożonymi na szkło a elektrodami znajdującymi się w komorze pomiarowej, zastosowano układ sprężyn ze stali żaroodpornej.





Rys. 36. Schemat stanowiska do pomiarów oporności powierzchniowej szkieł

Komora pomiarowa podczas grzania znajdowała się wewnątrz piecyka o dużej pojemności cieplnej. Wzrost temperatury nie był specjalnie programowany. Na podstawie pomiarów stwierdzono, że w temperaturze do 320 K szybkość grzania wynosiła ok. 0,06 K/s, a w temperaturach od 320 do 690 K - ok. 0,2 K/s. W obu zakresach temperatury szybkość grzania była stała. Temperaturę próbki mierzono za pomocą termopary Ni-Cr-Ni, znajdującej się w odległości 1 mm od próbki, wewnątrz komory pomiarowej. Zmierzono rozkład temperatur wokół próbki (w trzech miejscach). Otrzymane wyniki mieściły się w granicach błędu przyrządu (miliwoltomierza V534). Wszystkie wyprowadzenia elektryczne zostały wykonane z drutu platynowego.



Poz.	Nazwa części lub zespołu	Ilość szt.	Materiał	Nr rys. (wym. materiału)	Ciężar	...
17	Podkładka sprężysta	1	NC 10	39 32 14		
16	Izolator przezroczysty	1	kwarc top.	39 32 17		
15	Elektroda	1	grafit	39 32 13		
14	Próbka	1	kwarc topiony	39 32 12		
13	Podkładka	1	Mo	39 32 21		
12	Wpust	2	NC 10	39 32 20		
11	Elektroda	1	grafit	39 32 11		
10	Izolator	1	N-110A	39 32 10		
9	Nakrętka	1	NC-10	39 32 09		
8	Korpus	1	NC-10	39 32 08		
7	Podkładka sprężysta	1	NC-10	39 32 07		
6	Izolator	1	N-110A	39 32 06		
5	Pierścień gwintowany	2	NC 10	39 32 05		
4	Ostona	2	NC 10	39 32 04		
3	Podkładka sprężysta	2	NC 10	39 32 03		
2	Nakrętka	2	NC 10	39 32 02		
1	Elektroda	1	grafit	39 32 01		

Konstruował	Nazwisko	Data	Podpis	 <p>POLITECHNIKA WROCLAWSKA</p> <p>INSTYTUT FIZYKI</p>	Zastępuje rys. nr
Kreślił	Z. Stawiński				Zastąpiony przez rys. nr
Sprawdził	W. Magieraki				Nr archiwum
Zatwierdził					Arkusze
Skala	Nazwa rys.				Cecha wyrobu/Nr rys.
1:1	Uchwyt do próbek				rys. 37 00

2. Przygotowanie próbek, wybór materiału elektrod i błędy pomiarowe

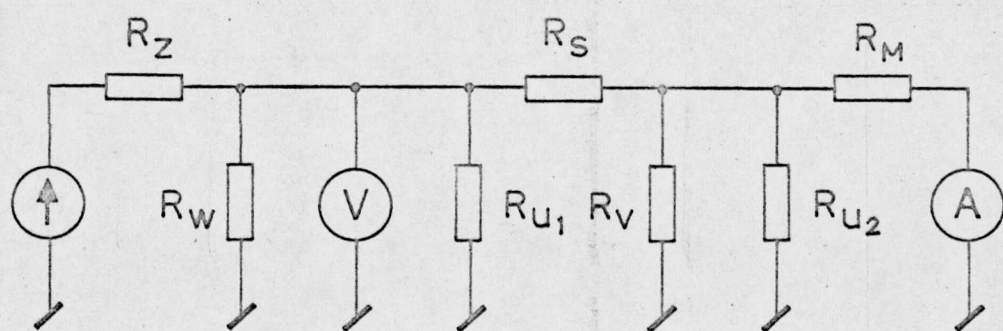
Próbki do pomiarów oporności zostały przygotowane w postaci krążków szkła o średnicy $\varnothing_1 = 25,5$ mm. Średnica elektrody wewnętrznej wynosiła $\varnothing_3 = 20$ mm, a średnica wewnętrzna pierścienia ochronnego $\varnothing_2 = 22,5$ mm. Grubość próbek wynosiła $g = 1$ mm. Krążki szkła były wycinane piłą drutową lub diamentową, na następnie szlifowane za pomocą SiC, aby uzyskać równoległość obu płaszczyzn.

Przedmiotem zainteresowań niniejszej pracy są zjawiska zachodzące na powierzchni szkła, dlatego i pomiary przewodnictwa elektrycznego w stałym polu przeprowadzono tak, aby uzyskać w rezultacie pomiaru składową prądu płynącego przez warstwę powierzchniową szkła. Zatem bardzo ważną sprawą był wybór elektrod, ze względu na oddziaływanie materiału elektrod z powierzchnią szkła. Najczęściej w pomiarach oporności stosowane są nakładane elektrody z pasty srebrnej lub naporowane ze srebra, złota, aluminium. Z danych literaturowych [130, 131] wiadomo, że na powierzchni szkła występuje silna wymiana jonów z warstwy metalu (Ag, Au, Al), znajdującego się na powierzchni szkła, z jonami alkalicznymi, znajdującymi się pod powierzchnią szkła. Proces ten ma charakter dyfuzyjny i jego intensywność zwiększa się pod wpływem pola elektrycznego. Oprócz tego aluminium pod wpływem grzania do 800 K pokrywa się warstwą tlenku, który zmienia jego własności elektryczne. Ponieważ przedmiotem badań było szkło światłoczułe, w którym niewielkie zmiany koncentracji tych metali silnie zmieniały jego własności, wybrano więc

grafit na materiał elektrod. Na szkło napyłano go w postaci akwadagu, tj. zawiesiny grafitu w wodzie, a następnie próbkę suszono. Grafit przewodzi prąd elektryczny elektronowo i ma własności półprzewodnikowe. Grafit ma własności polaryzujące, które powodują, że wokół anody tworzy się źle przewodząca warstwa ładunku przestrzennego. Jon C^{4+} deformuje jon O^{2-} i powstaje zespolony jon węglanowy CO_3^{2-} o małych odległościach C - O. Jednak pod wpływem działania kationu takiego, jak Li^+ wiązanie ulega rozluźnieniu, co określa się mianem kontrapolaryzacji [132].

Błędy związane z prądami upływów w tym układzie pomiarowym w zakresie do 400 K są mniejsze niż 10%, a powyżej 400 K nie przewyższają 1%.

Oporność powierzchniowa była mierzona w układzie przedstawionym na rys. 36; odpowiada temu schemat zastępczy zilustrowany na rys. 38.



Rys. 38. Schemat zastępczy układu do pomiaru oporności powierzchniowej

Wielkością mierzoną było natężenie prądu płynącego przez miernik, ale ponieważ w tym zakresie temperatur i napięć, w którym były wykonywane pomiary, natężenie prądu zmienia się wraz z napięciem, zgodnie z prawem Ohma, więc na wykresach została podana przeliczona wartość efektywnej oporności powierzchniowej.

Mierzony opór powierzchniowy wynosi:

$$R_s = \frac{U}{J} \frac{1 - R_M \frac{J}{U}}{1 + R_M \frac{R_v + R_{u2}}{R_v R_{u2}}}$$

We wzorze tym występują nieznane wielkości R_s , R_v , R_{u2} . Zaniedbywanie składnika zawierającego te wielkości powoduje błąd pomiaru

$$\Delta \varrho_s = R_M \left(\frac{1}{R_v} + \frac{1}{R_{u2}} \right)$$

Aby te błędy były pomijalnie małe mierzono prąd miernikiem o $R_M \ll R_v, R_{u2}$ i stąd $R_s = \frac{U}{J}$.

3. Wyniki pomiarów oporności powierzchniowej szkieł od nr 11 do 17

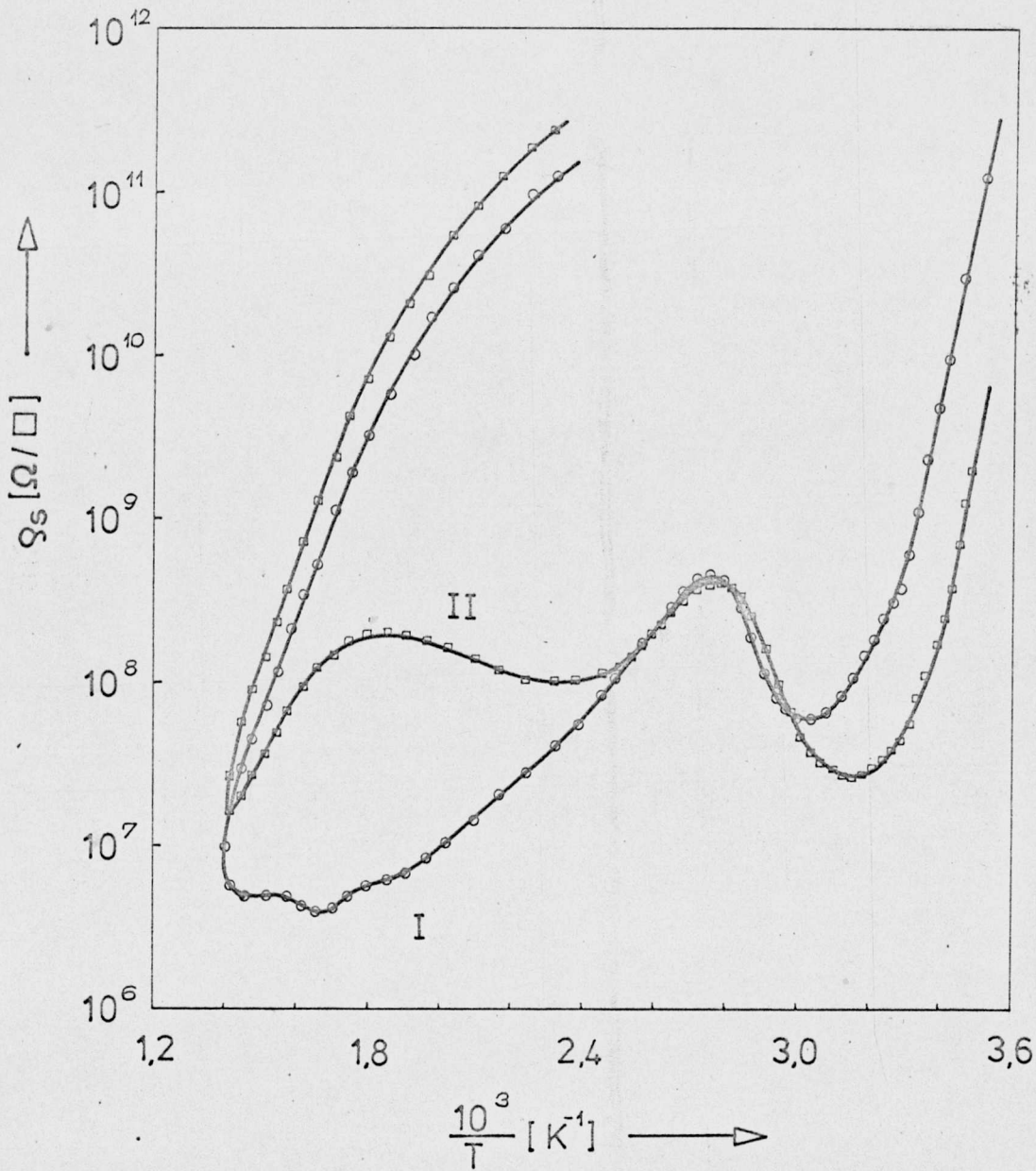
Dla pomiaru istotne są zależności wiążące własności badanych szkieł z parametrami próbki. Oporność powierzchniowa między elektrodą pierścieniową a wewnętrzną wynosi:

$$R_s = \int_{\varnothing_3/2}^{\varnothing_2/2} \frac{\varrho_s}{2\pi x} dx = \frac{\varrho_s}{2\pi} \ln \frac{\varnothing_2}{\varnothing_3}$$

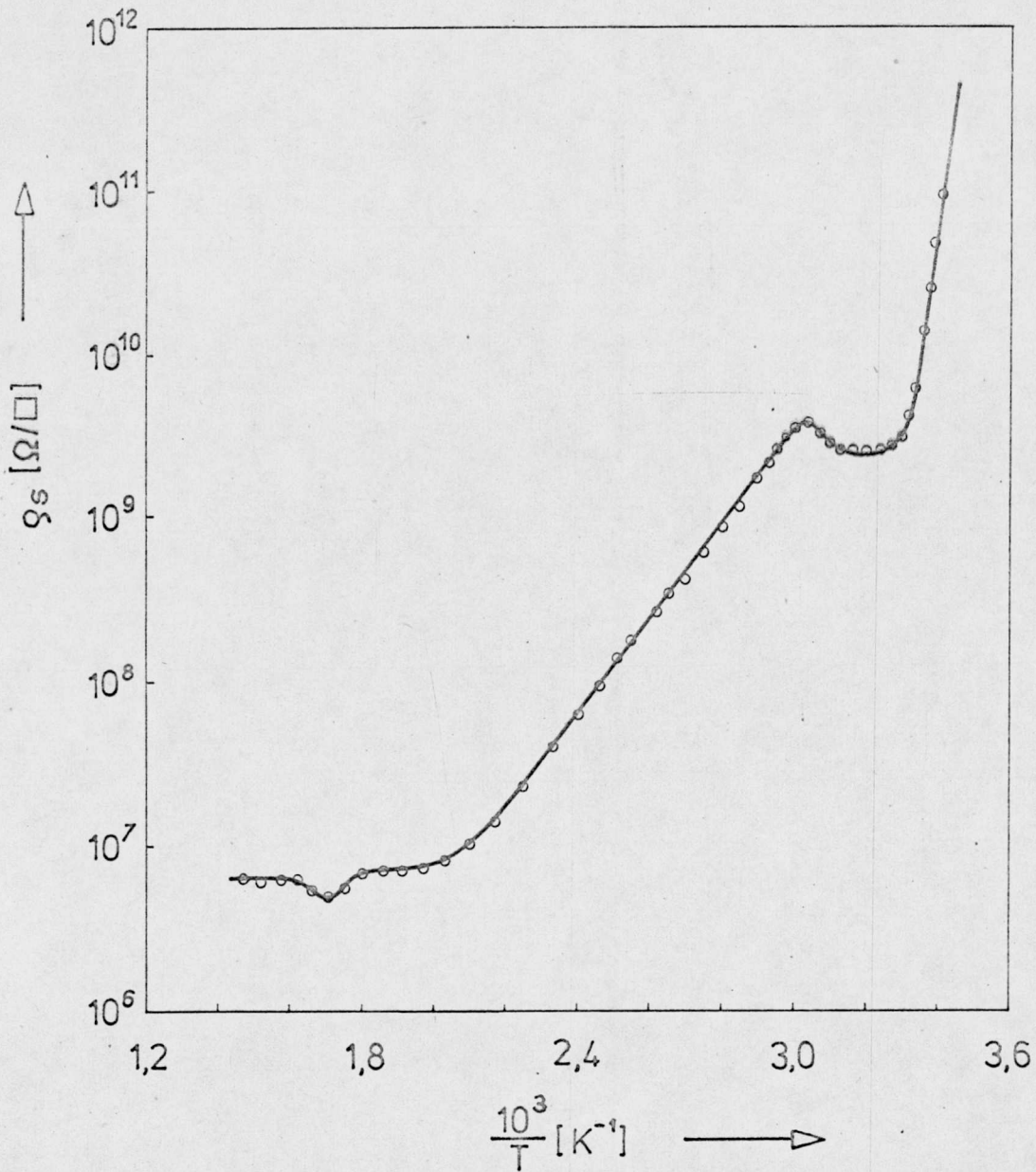
dla $\varnothing_3 = 20$ mm, $\varnothing_2 = 22,5$ mm, $[\varrho_s] = \frac{\Omega}{\square}$, $[R_s] = \Omega$

$$\varrho_s = 53,82 R_s$$

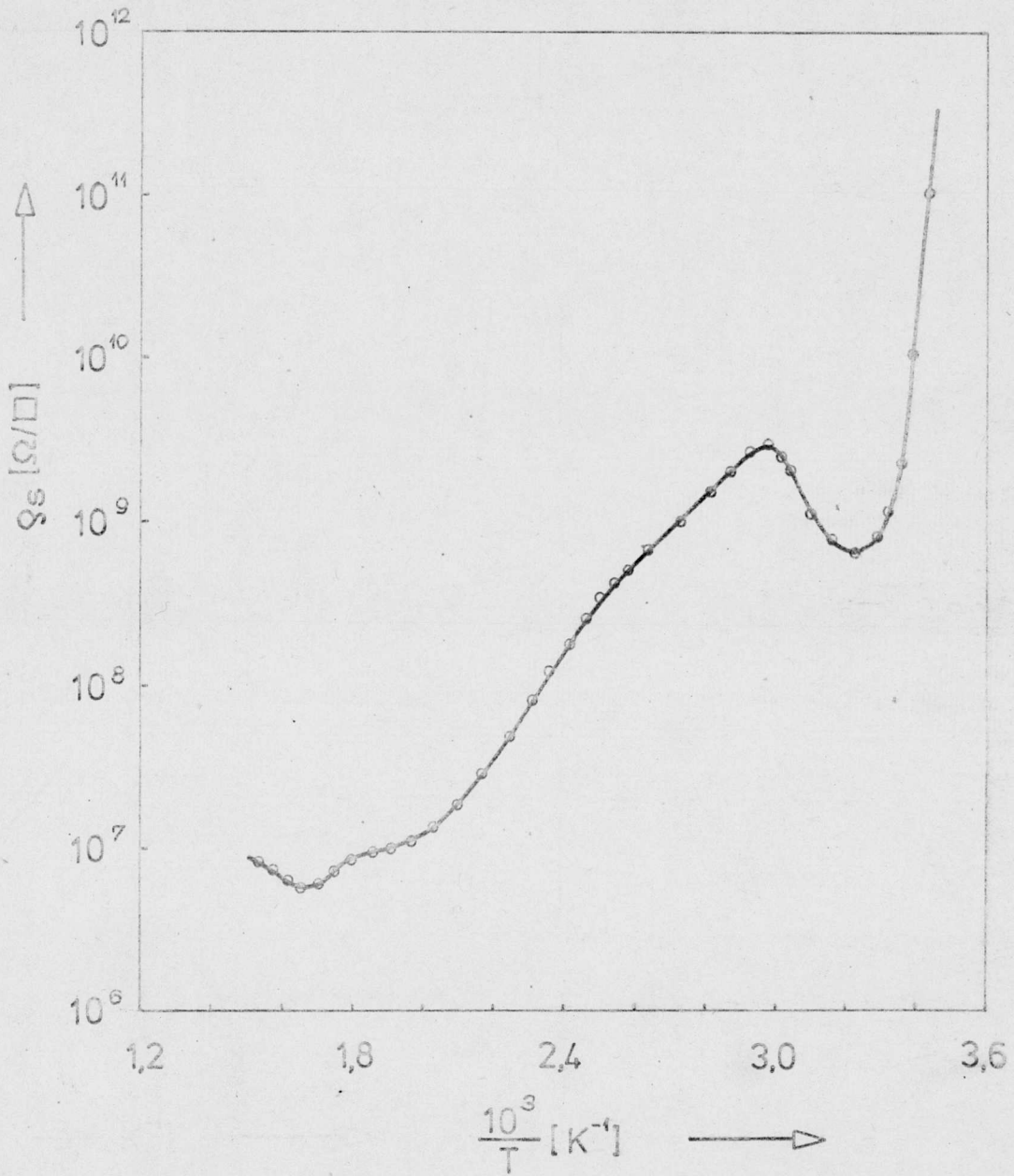
Wykresy zależności $\ln \varrho_s$ w funkcji $1000/T$ przedstawiono na rys. 39 - 45.



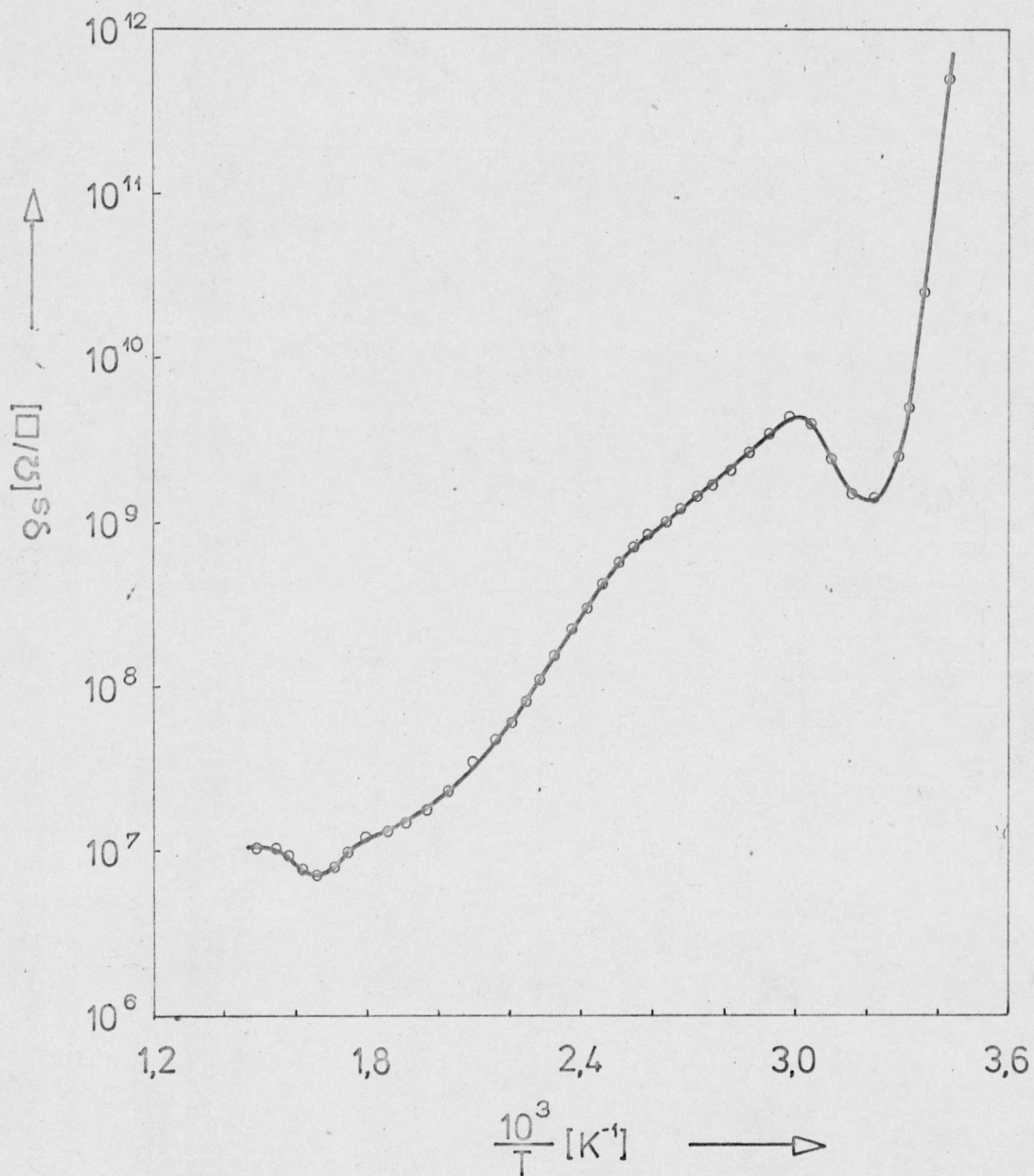
Rys. 39. Zależność oporności powierzchniowej szkła nr 11. Krzywa I (kółka) - pierwsze grzanie i chłodzenie próbki. Krzywa II (kwadraty) - powtórne grzanie i chłodzenie tej samej próbki



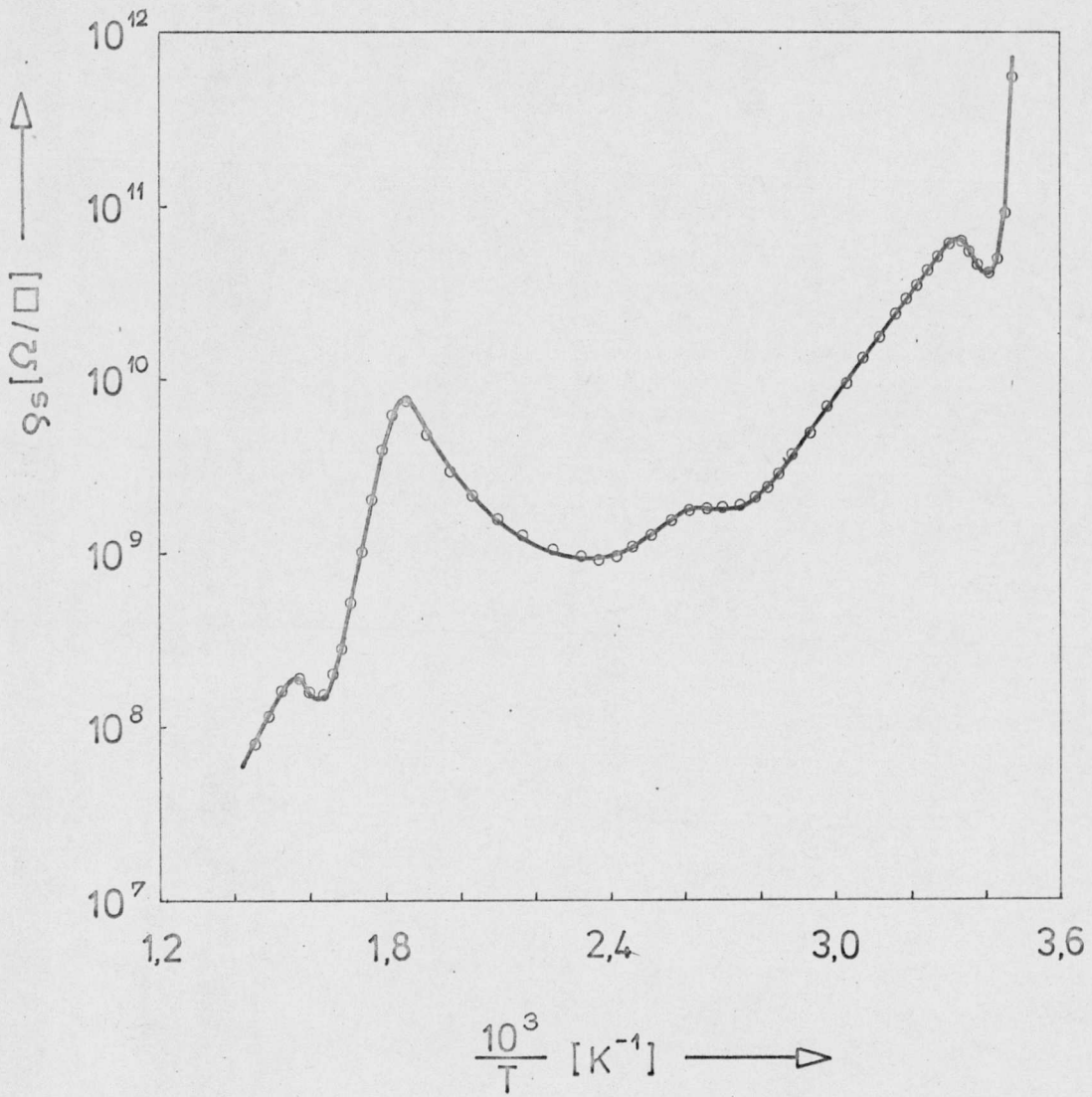
Rys. 40. Zależność oporności powierzchniowej szkła nr 12 z dodatkiem srebra od temperatury



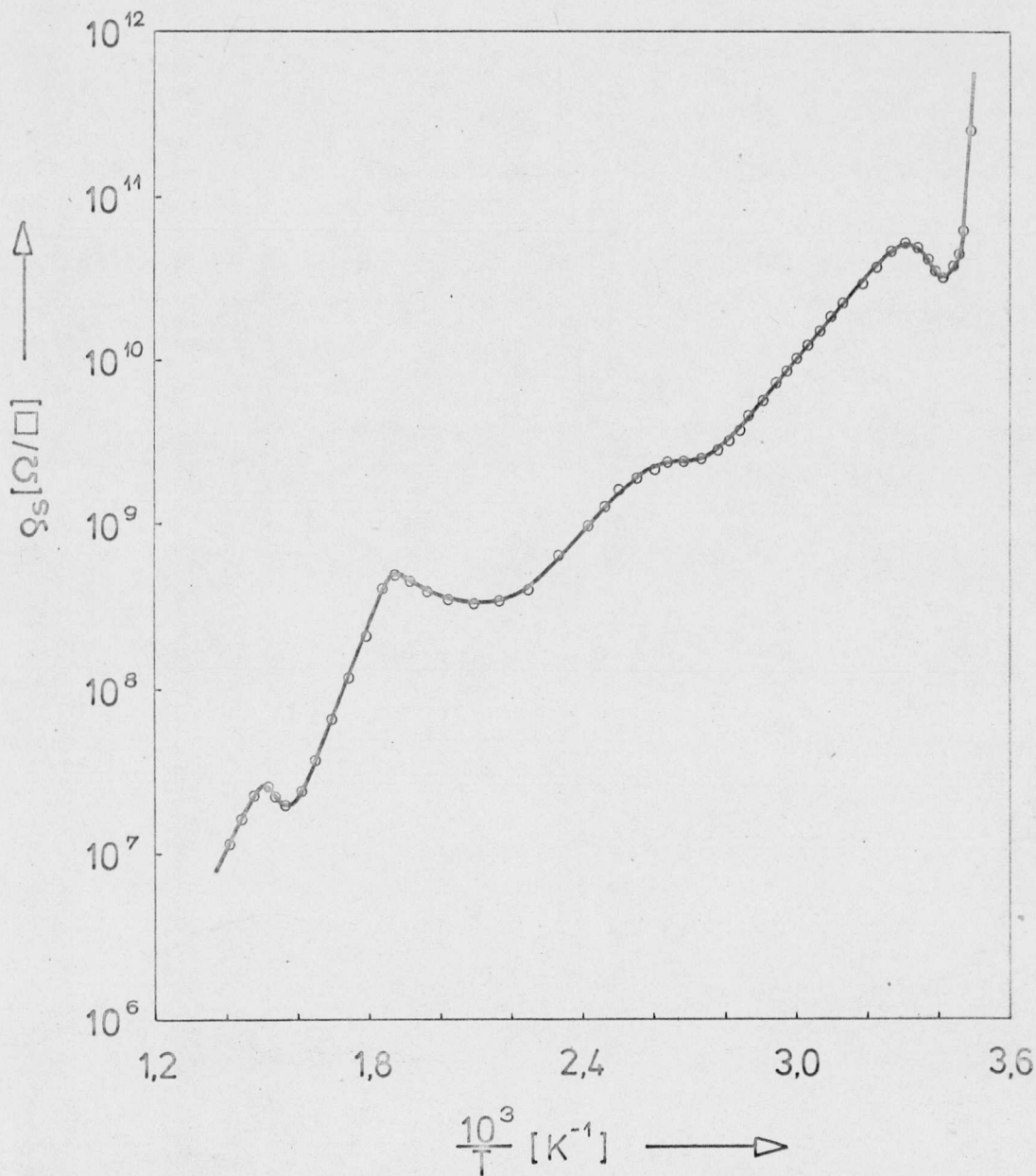
Rys. 41. Zależność oporności powierzchniowej szkła nr 13 z dodatkiem ceru od temperatury



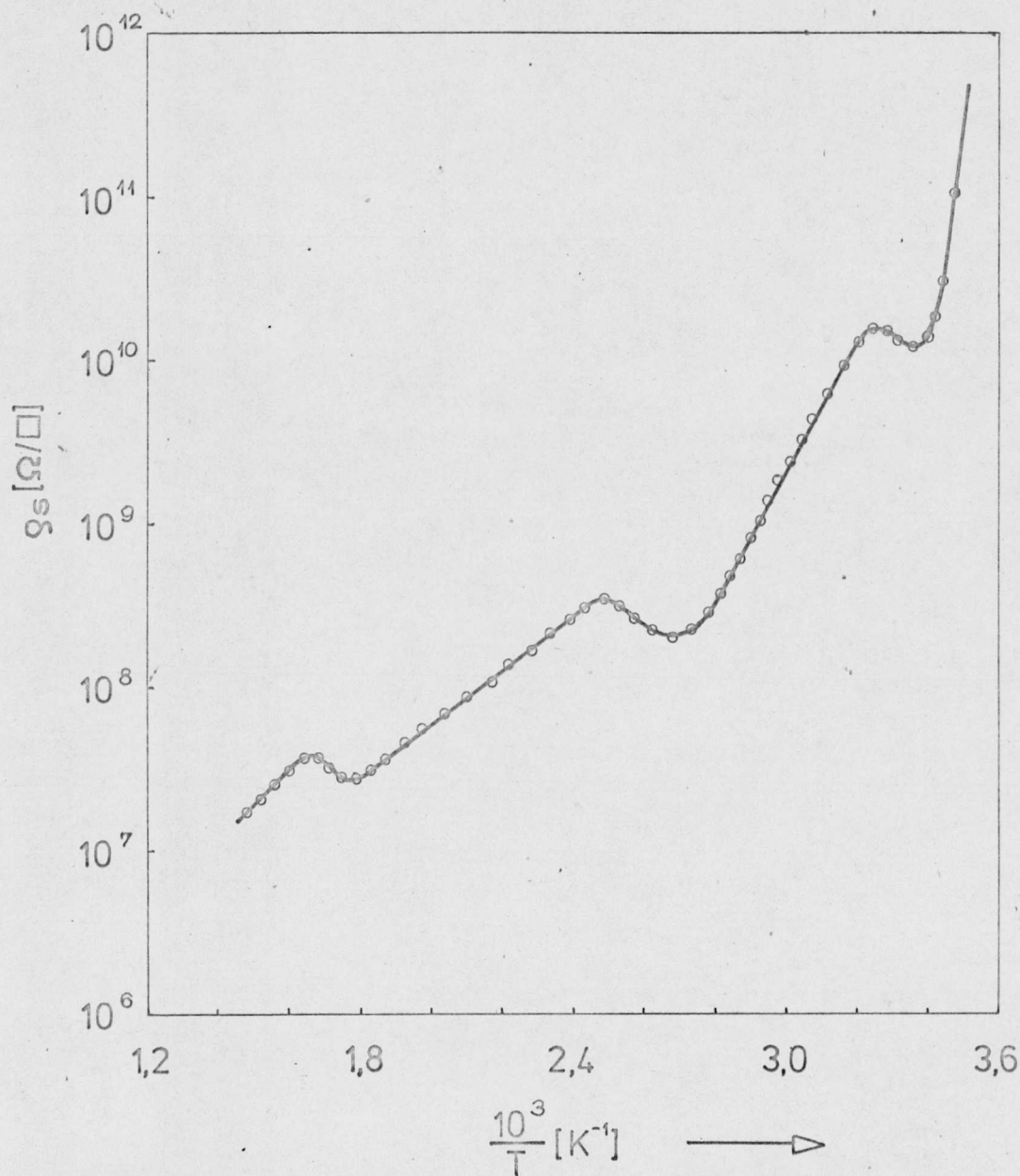
Rys. 42. Zależność oporności powierzchniowej szkła nr 14 z dodatkiem antymonu od temperatury



Rys. 43. Zależność oporności powierzchniowej szkła nr 15 z dodatkiem srebra i ceru od temperatury



Rys. 44. Zależność oporności powierzchniowej szkła nr 16 z dodatkiem srebra i antymonu od temperatury



Rys. 45. Zależność oporności powierzchniowej szkła światłoczułego nr 17 od temperatury

Na wszystkich tych wykresach można wyróżnić trzy charakterystyczne przedziały. Pierwszy przedział rozciąga się od 290 K do ok. 350 K, drugi - od ok. 350 do 500 K, trzeci - od 500 do 700 K. W obszarze pierwszym występuje wyraźne minimum wartości oporności powierzchniowej w zakresie 310-320 K. Wielkość tego minimum zależy od wilgotności atmosfery otaczającej próbkę i nie stanowi cechy charakterystycznej dla danej próbki. Wraz ze wzrostem wilgotności położenie tego minimum nieznacznie przesuwa się w stronę wyższych temperatur i np. dla szkła nr 13 wraz ze wzrostem wilgotności o 10% wartość prądu płynącego przez powierzchnię próbki w tych samych temperaturach w pierwszym przedziale wzrosła około trzykrotnie.

W drugim przedziale temperatur inny przebieg mają krzywe dla szkieł zawierających pojedyncze domieszki, tzn. szkła nr 12, 13, 14 (rys. 40, 41, 42) oraz szkła podstawowego nr 11 (rys. 39), a inny przebieg mają krzywe dla szkieł nr 15, 16 i 17 (rys. 44, 45, 46). Wśród szkieł pierwszej grupy wyróżnia się szkło nr 12 (rys. 40), ponieważ przebieg krzywej dla tego szkła w tym przedziale temperatur jest zbliżony do linii prostej. W szklach nr 11, 13 i 14 (rys. 39, 41, 42) występuje w temperaturze ok. 400 K załamanie krzywej, dzielące ją na dwa prostoliniowe odcinki o różnym nachyleniu. Z równania

$$Q_s = Q_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right),$$

lub

$$\ln Q_s = \frac{E}{kT} + \ln Q_0$$

oraz z przebiegu krzywych $\ln Q_s$ w funkcji $1/T$:

$$\ln Q_s = \operatorname{tg} \alpha \cdot \frac{1}{T} + \ln Q_0$$

obliczono energie aktywacji dla procesów zachodzących w tych obszarach. Wartości energii aktywacji zestawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Nr szkła	Energie aktywacji			
	E_I		E_{II}	
	10^{-20} J	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	10^{-20} J	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
11	8,9	12,8	6,1	8,78
12	6,9	9,93	-	-
13	6,64	9,55	8,72	12,55
14	5,67	8,15	10,5	15,18
15	10,5	15,1	-	-
16	7,6	10,9	-	-
17	12,67	18,2	5,07	7,3

W ostatnich latach pojawiło się więcej wzmianek literaturowych wskazujących na załamanie się krzywej $\ln Q_v$ w funkcji $1/T$ [114, 115, 133, 134, 135]. Wszystkie te pomiary dotyczą oporności skrośnej szkieł. Namikawa wiąże te zmiany w przebiegu krzywej przewodnictwa z obecnością mieszanych alkaliów w szkłe. Alkalia te powodują niezależne procesy dyfuzji. Autor ten obser-

wował taką zależność przebiegu przewodnictwa od temperatury w szklach o składach (% mol) : $(30 - x) \text{Li}_2\text{O} - x \text{K}_2\text{O} - 70 \text{SiO}_2$ i $(20 - x) \text{K}_2\text{O} - x \text{Na}_2\text{O} - 10 \text{CaO} - 70 \text{SiO}_2$. Przy takiej samej lub podobnej zawartości tlenków alkalicznych zakrzywienie krzywej nie występowało. Kutateladze [133] wiąże występowanie załamania na krzywej zależności $\ln \sigma_v$ od $1/T$ dla szkieł wieloalkalicznych z dodatkiem Fe_2O_3 z występowaniem w tych szklach obok przewodnictwa jonowego - również przewodnictwa elektronowego. Załamanie krzywej w przypadku jego szkieł występujące w temperaturach od 470 do 490 K wskazuje według niego na równowagę między elektronowym i jonowym przewodnictwem aż do tej temperatury. Egipscy autorzy [134] podobny efekt zaobserwowali dla szkieł boranowych zawierających żelazo. Szkła te charakteryzują się przewodnictwem elektronowym. Mechanizm przewodzenia ma charakter hoppingu elektronów między jonami o różnym stopniu utlenienia. Zmianę w charakterze przebiegu krzywej $\ln \sigma_v$ w funkcji $1/T$ wiążą z wytrąceniem się fazy krystalicznej podczas grzania próbki i związanym z tym podwyższeniem przewodnictwa.

Energie aktywacji procesów przewodnictwa zawierają się - zależnie od zawartości Fe_2O_3 - w zakresach: $E_I = (7,5-8) \cdot 10^{-20} \text{J}$ i $E_{II} = (8-13) \cdot 10^{-20} \text{J}$. Energie aktywacji zaś dla szkieł zbadanych przez Namikawę [114, 115], wykazujących przewodnictwo jonowe wynoszą: $E_I = 19,9-22,3 \text{ kcal/mol}$ i $E_{II} = 21,6-25,1 \text{ kcal/mol}$. Wartości energii aktywacji zamieszczone w tabeli 3 są porównywalne z wartościami energii aktywacji, otrzymanymi dla szkieł wykazujących przewodnictwo elektronowe.

Inny przebieg krzywej w tym zakresie obserwuje się dla szkieł nr 15, 16 i 17. Szkła te w omawianym przedziale temperatur wykazują duży rozrzut wyników pomiarów. Zamieszczone krzywe są najbardziej reprezentatywne dla danego rodzaju szkła (rys. 43, 44, 45). W obszarze, w którym dla szkieł z pojedynczymi domieszkami obserwowano jedynie załamania na krzywej temperaturowej zależności oporności powierzchniowej w przypadku szkieł zawierających więcej domieszek występuje bądź plateau, bądź minimum oporności.

W trzecim przedziale temperatur (500-700 K) w wszystkich rodzajach szkieł występuje minimum oporności w temperaturze ok. 600 K. Jedynie w przypadku szkła nr 17 (światłoczułego) w wielu próbkach minimum to przesunęło się do nieco niższych temperatur - ok. 580-570 K. Szkła od nr 11 do 14 wykazują następnie pewną stabilizację oporności, aż do końca przedziału pomiarowego, tzn. do 700 K. W przypadku szkieł od nr 15 do 17 oporność na końcu przedziału pomiarowego gwałtownie maleje. W obszarze tym wyróżniają się przebiegiem krzywej szkła nr 15 i 16. A mianowicie wykazują one w temperaturach ok. 530 K duży wzrost oporności, większy w przypadku szkła nie zawierającego antymonu.

Pozostały jeszcze do omówienia pomiary oporności powierzchniowej przy schładzaniu szkieł oraz podczas powtórnego grzania wcześniej przemierzonych próbek. Ponieważ pomiary oporności powierzchniowej w obu tych przypadkach miały analogiczny przebieg dla wszystkich rodzajów szkieł, przykładowe przebiegi zostały zamieszczone jedynie na rys. 39 dla szkła podstawowego. Na rysunku tym są przedstawione temperaturowe zależności oporności po-

wierzchniowej próbki I i II podczas chłodzenia. Przebiegi tych krzywych charakteryzują się monotonicznym wzrostem oporności w miarę schładzania próbki. Oporność próbki podczas chłodzenia jest prawie trzy rzędy wyższa niż podczas I grzania. Próbka poddana powtórnemu grzaniu (krzywa II) charakteryzuje się podobnym przebiegiem krzywej w pierwszym przedziale temperatur (270-350 K); zupełnie zmienia się zaś jej przebieg od punktu załamania krzywej w obszarze drugim. Od temperatury ok. 400 K do 570 K oporność próbki zmienia się bardzo nieznacznie, a następnie zaczyna monotonicznie maleć, aż do końca przedziału pomiarowego.

Pomiary oporności powierzchniowej szkieł były prowadzone do temperatury 700 K, ponieważ powyżej tej temperatury wielokrotnie obserwowano gwałtowną zmianę kierunku przepływu prądu. W związku z tym wykonano pomiary czasowych zależności przepływu prądu przez próbkę w wysokich temperaturach (powyżej 700 K) przy zwartych elektrodach. Wszystkie próbki wykazywały przepływ prądu w kierunku przeciwnym do pierwotnego. Natężenie prądu malało z upływem czasu, lecz wartości natężenia prądu były porównywalne dla wszystkich próbek.

R o z d z i a ł VI

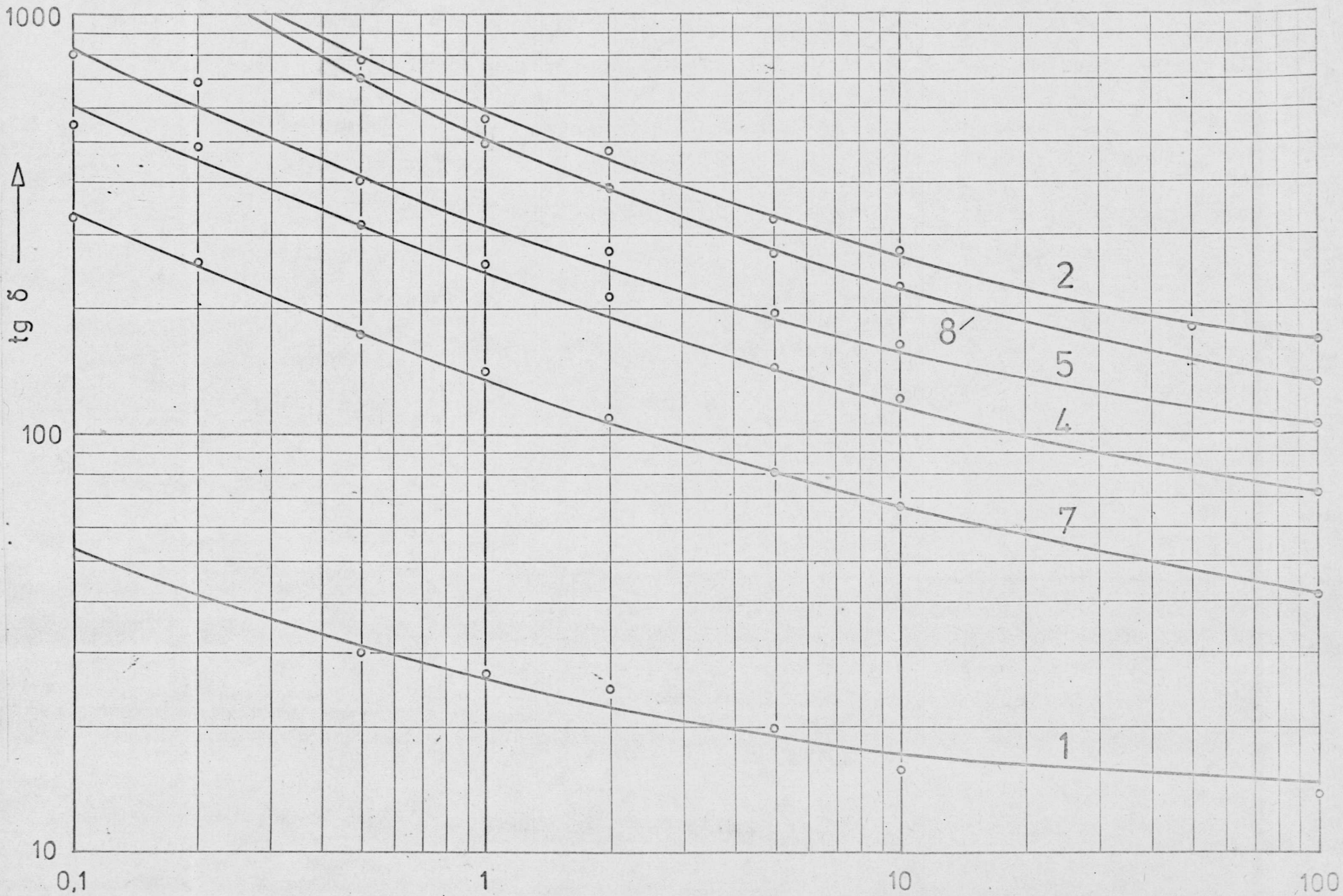
POMIARY RELAKSACYJNE SZKIEŁ

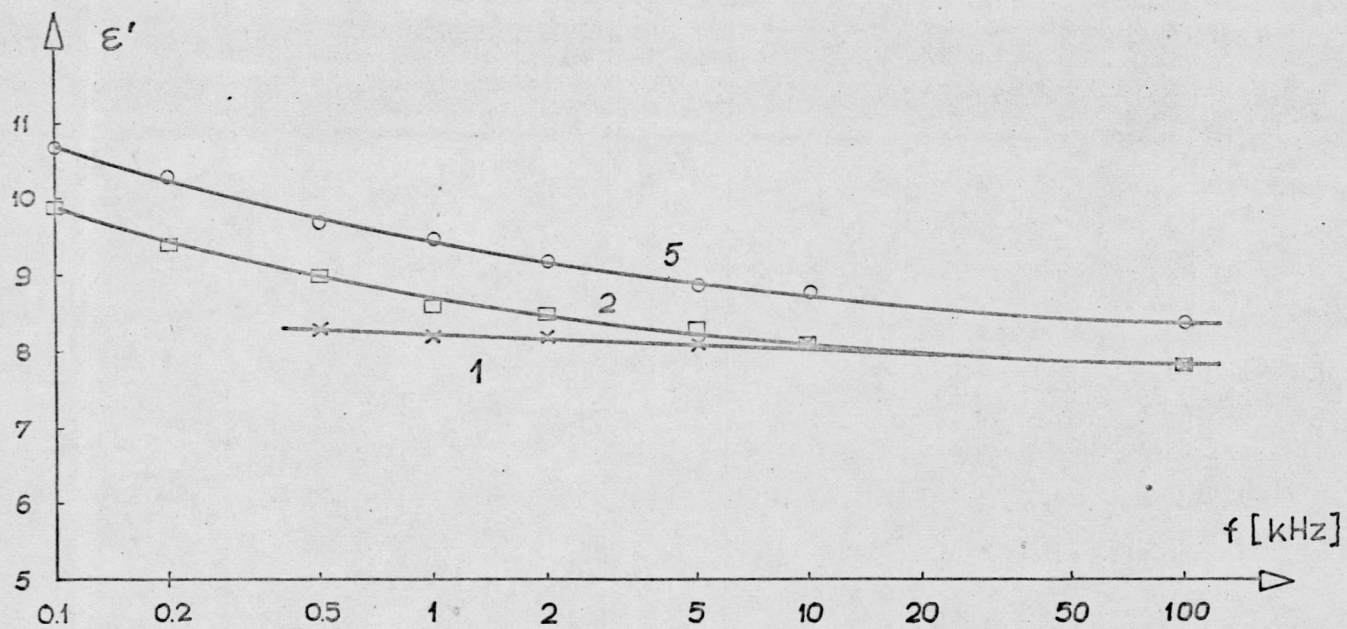
Pomiary przewodności dielektryka w stałym polu elektrycznym dają pewien wypadkowy efekt związany z transportem ładunku i procesami polaryzacji, które zachodzą w materiale. Aby uwzględnić procesy polaryzacji dielektrycznej w szkle, podjęto badania jego własności relaksacyjnych. Próbne pomiary tangensa kąta stratności w zakresie $10^2 - 10^5$ Hz zostały wykonane na szerokopasmowym mostku Scheringa typu 716-C (firmy General Radio) w Instytucie Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii, dzięki uprzejmości dra S. Gubańskiego. Na próbki szkieł nr 1, 2, 4, 5, 7, 8 zostały naparowane elektrody srebrne z pierścieniem ochronnym. Pomiary wykonano w układzie skrośnym. Zmiany $\text{tg } \delta$ w funkcji częstości są przedstawione na rys. 46. W obszarze tych częstości $\text{tg } \delta$ nie wykazuje żadnych maksimów, które wskazywałyby na zachodzenie określonych procesów polaryzacyjnych. Straty dielektryczne rosną kilkakrotnie dla szkieł zawierających domieszki, w porównaniu ze szkłem podstawowym. Najwyższe wartości osiągają dla szkieł zawierających srebro (rys. 46, szkło nr 2, 8 i 5). Na rys. 47 przedstawiono wyniki obliczeń ϵ wykonanych dla tych szkieł na podstawie pomiarów pojemności $C(f)$ próbki w funkcji częstości w zakresie $10^2 - 10^5$ Hz. Obliczenia wykonano na podstawie wzoru:

$$\epsilon(f) = \frac{C(f)}{C_p},$$

gdzie C_p jest pojemnością kondensatora próżniowego o wymiarach próbki.

Rys. 46. Zmiany $\text{tg } \delta$ w funkcji częstotliwości





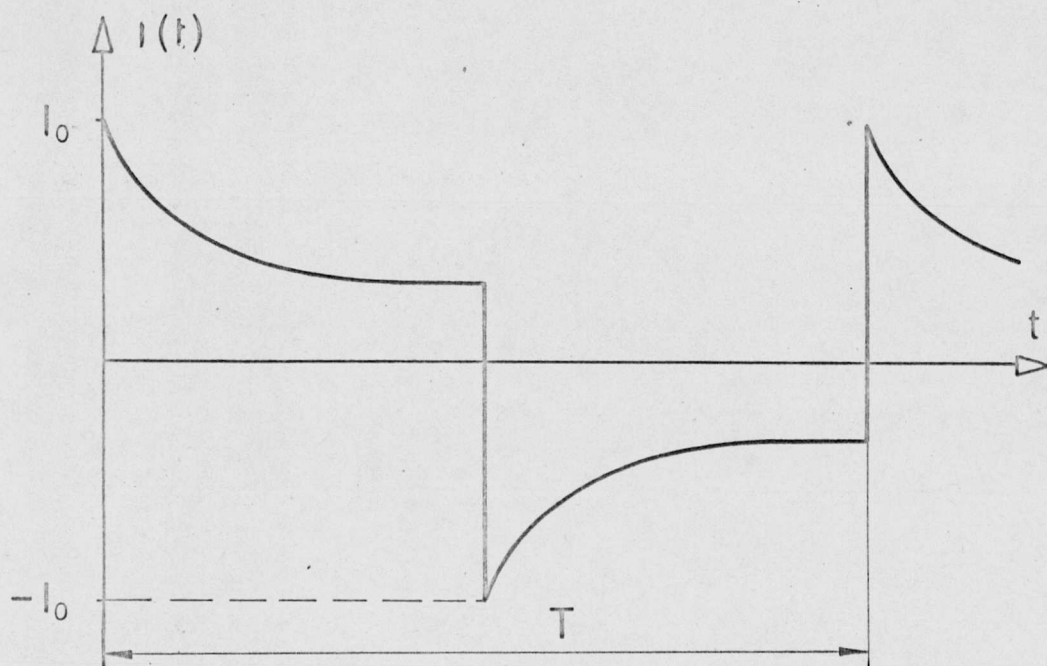
Rys. 47. Zależność przenikalności dielektrycznej ϵ' od częstości: 1 - szkło podstawowe; 2 - szkło z dodatkiem srebra; 5 - szkło z dodatkiem srebra i ceru

Jak wynika z rysunku, przenikalność dielektryczna w tym zakresie częstości zmienia się bardzo nieznacznie, pozostając prawie stała dla szkła podstawowego, zaś dla szkła nr 2 z dodatkiem srebra rośnie wyraźnie w kierunku malejących częstości. Ponieważ w mierzonym zakresie częstości przenikalność dielektryczna nie wykazywała anomalnej dyspersji, zdecydowano się na wykonanie pomiarów relaksacyjnych w obszarze częstości niższych niż 100 Hz.

Jako metodę pomiarową wybrano badanie odpowiedzi na falę prostokątną, tzn. metodę zaproponowaną przez Słowińskiego [129, 106]. Przedmiotem badań były szkła od nr 11 do 17; próbki znajdowały się w uchwycie pomiarowym przedstawionym na rys. 37. Elektrody używane podczas tych pomiarów były identyczne ze stosowanymi w przypadku pomiarów oporności powierzchniowej.

Źródłem fali prostokątnej o częstości 10 Hz był generator PW-11, przebieg prądu obserwowano na oscyloskopie OKS-512 A (prod. Spółdzielnia "Radiotechnika"). Typowy przebieg zmian prądu w tym układzie przedstawiono na rys. 48. Pomiaru prądu dla próbek szkła znajdujących się w układzie powierzchniowym oraz skrośnym dokonywano przez bezpośredni pomiar z oscyloskopu bądź ze zdjęć fotograficznych dla 30 punktów na osi czasu. Punkty na osi czasu wybrano w układzie logarytmicznym od 0, 1 ms do 50 ms. Wykonano również pomiary odpowiedzi na falę prostokątną w różnych temperaturach dla szkieł nr 11 i 17.

Do opracowania wyników pomiarów wykorzystano metodę zaproponowaną w pracy [106]. Model próbki dielektryka (rys. 15) i



Rys. 48. Typowy przebieg zmian prądu w funkcji czasu w odpowiedzi na falę prostokątną napięcia

ogólna charakterystyka metody jest przedstawiona w rozdziale III.7.3. Składowa odpowiedzi jednego dwójnika $R_n C_n$ wynosi

$$J_n = \frac{U}{R_n} \frac{2}{1 + e^{-T/R_n C_n}} \exp\left(-\frac{t}{R_n C_n}\right).$$

Aby otrzymać interesujący nas ciąg $(1/R_1, \dots, 1/R_n)$ po szeregu matematycznych przekształceń i normalizacji pozostaje do rozwiązania wyrażenie:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{R_1} \\ \vdots \\ \frac{1}{R_n} \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} \frac{1+e^{-T/\tau_1}}{2} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \\ \\ a_{kn} \\ \\ \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} J_1 \\ \vdots \\ J_n \end{bmatrix}$$

gdzie E jest napięciem maksymalnym fali prostokątnej, T - okresem fali prostokątnej, a_{kn} jest macierzą o elementach $a_{kn} = e^{-t_k/\tau_n}$, a (J_1, \dots, J_n) - ciągiem zmierzonych wartości prądu dla danych wartości czasu τ . Program dla maszyny matematycznej Odra 1304 w języku FORTRAN podano w aneksie 1. Zawiera on operację odwracania macierzy a_{kn} o wymiarach 15×15 , procedurę obliczania ciągów: $1/R_1, \dots, 1/R_n$; C_1, \dots, C_n ; τ_1, \dots, τ_n ; $\omega_1, \dots, \omega_n$; $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$; $\text{tg } \delta_1 \dots \text{tg } \delta_n$. C_n reprezentuje pojemność dwójnika $R_n C_n$, $\tau_n = R_n C_n$ jest stałą czasu dwójnika, ω_n - częstość;

$$\varepsilon = \frac{1}{C_p} [C_0, \dots, C_n] \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{\omega_1^2}} \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}$$

przenikalność dielektryczna dla danej częstości, a $\text{tg } \delta$ - kąt stratności.

Ponieważ na dostępnej maszynie matematycznej nie udało się wykonać operacji odwrócenia macierzy 30×30 , wykonano więc obliczenia dla 15 punktów pomiarowych, wybierając co drugi punkt.

W wyniku otrzymano ciąg wielkości zamieszczony w aneksie 2, które jednak nie mają sensu fizycznego. Błędy wyniknęły przede wszystkim stąd, że podczas operacji odwracania macierzy traci się 14 miejsc dokładności, poza tym wyniki pomiarowe są obarczone pewnym błędem, którego obliczenia numeryczne nie uwzględniają. Oprócz tego przebieg modelowy procesu nie odzwierciedla dobrze przebiegu rzeczywistego i stąd potrzeba dokładniejszego modelowania matematycznego tych procesów. Zamierzamy w związku z tym skonstruować maszynę analogową, która pozwoli na doświadczalne dopasowanie procesów modelowych i rzeczywistych.

Obliczenia numeryczne nie dały spodziewanych wyników, dlatego wykonano obliczenia rozkładu krzywych pomiarów odpowiedzi na fale prostokątną metodą analityczną. Założono, że krzywa pomiarowa jest sumą krzywych eksponencjalnych charakteryzujących poszczególne procesy zachodzące w szkle:

$$J = J^{(1)} + J^{(2)} + J^{(3)} + \dots + J^{(k)},$$

gdzie

$$J^{(k)} = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau^{(k)}}\right),$$

$$\ln J^{(k)} = \ln J_0 - \frac{t}{\tau^{(k)}},$$

Poszczególne procesy charakteryzują wyliczone wielkości $J_0^{(k)}$ i $\tau^{(k)}$. Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 4. Obok numeru szkła zaznaczono, w jakim układzie były mierzone procesy: || pomiar powierzchniowy; \perp pomiar skrośny.

T a b e l a 4

Nr szkła	[ms]					[n A]				
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	J_{01}	J_{02}	J_{03}	J_{04}	J_{05}
11	800	9,22	1,73	0,43	0,17	188	12,3	112,7	572	731
12	433	10	2	0,55	0,16	105	49	26,5	450	854
13	610	10,52	1,2	0,47	0,18	560	48,9	113	120	617
17	-	-	1,6	0,48	0,23	-	-	235	460	916
11 ⊥	192	8,06	1,82	0,61	0,21	22,13	33	72	419	3627
12 ⊥	264	9,34	2,27	0,357	0,3	139,5	45,8	172	298	3748
13 ⊥	207	13,4	2,23	0,5	0,2	18,8	15,3	73,7	735	2143
17 ⊥	177	9,52	1,56	0,4	0,18	25,7	56	220	252	5805

Dla szkła światłoczułego mierzonego w układzie powierzchniowym nie udało się obliczyć stałych czasu dla końcowego odcinka zaniku prądu, ponieważ natężenie prądu w tym zakresie nie miało charakteru eksponencjalnego.

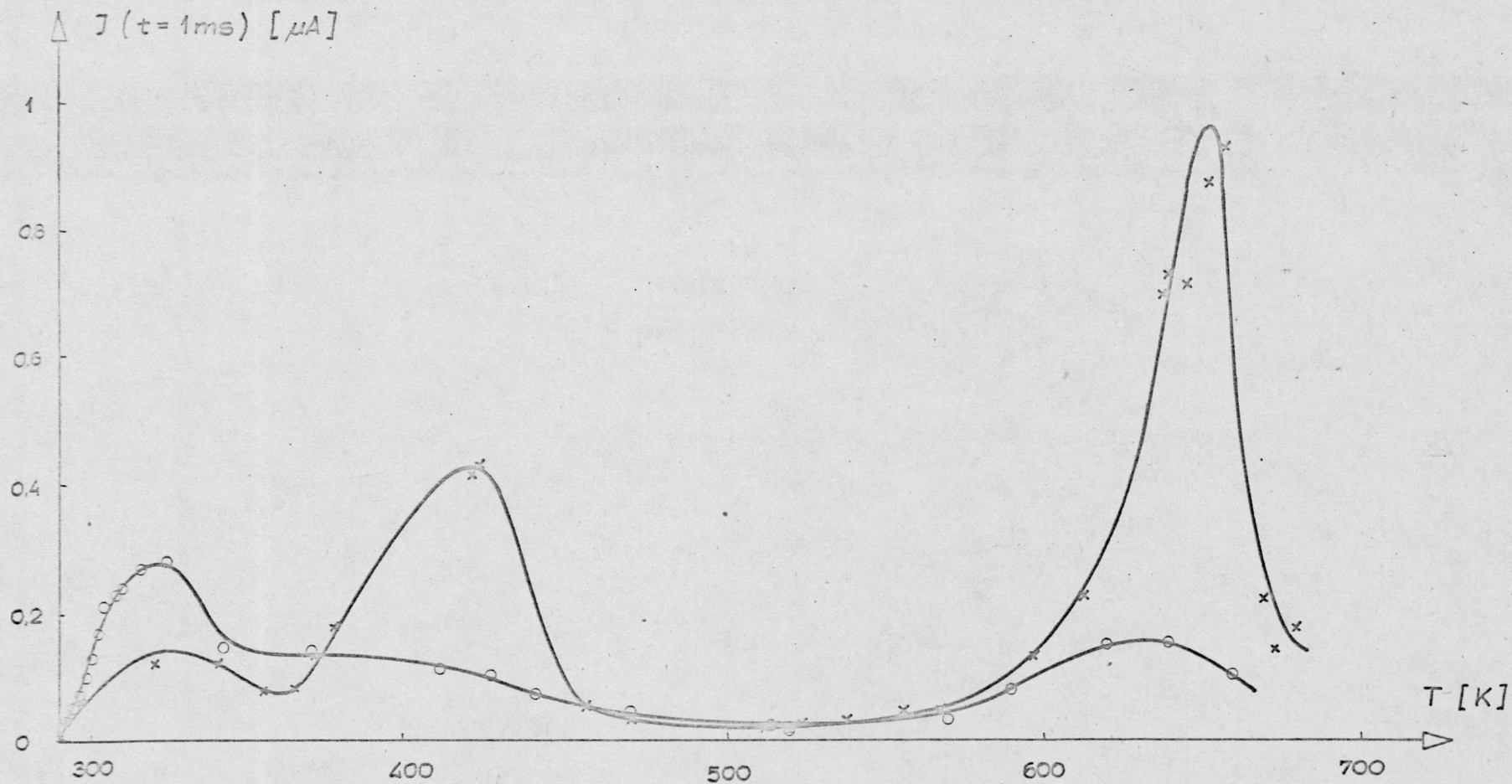
Dokładność tej metody obliczeń mieści się w rzędzie wielkości, chociaż podane wyniki sugerowałyby znacznie większą dokładność, ale należy przyjąć, że podany wynik jest dokładny przy określonym wyborze prostej przechodzącej przez dwa punkty pomiarowe.

W wielkości τ_1 zawierają się zarówno procesy transportu ładunku w stałym polu elektrycznym, jak i długoczasowe procesy relaksacyjne.

Jak widać z tabeli 4, dla wszystkich szkieł udało się wyodrębnić pięć procesów o różnych stałych czasu. Niestety, ze względu na zbyt małą dokładność metody tak pomiaru, jak i obliczeń, nie udało się wyodrębnić wpływu domieszek na przebieg procesów zachodzących w tych szklach w temperaturze pokojowej. Wartości stałych czasu dla poszczególnych τ są podobne dla wszystkich szkieł mierzonych tak dla układu powierzchniowego, jak i skrośnego, oprócz wartości τ_1 , która, jak się wydaje, jest wyższa dla szkieł mierzonych w układzie powierzchniowym. Znacznie większy rozrzut wartości wykazują wielkości amplitud poszczególnych procesów, choć z kolei wartości amplitud dla procesu o najkrótszej stałej czasu są znacznie większe dla szkieł mierzonych w układzie skrośnym.

Więcej informacji o procesach zachodzących w szklach dają zależności temperaturowe w pomiarach odpowiedzi na falę prostokątną. Pomiaru te zostały wykonane dla szkieł nr 11 i 17 w ukła-

dzie powierzchniowym. Na rys. 49 przedstawiono zależność prądu mierzonego po czasie $t = 1$ ms od temperatury. Na krzywej tej można wyróżnić trzy maksima: w zakresie 320-340 K, 400-420 K i 620-660 K. Wysokości tych maksimów są różne dla szkła podstawowego i światłoczułego. Pierwsze maksimum ma wyższą wartość dla szkła podstawowego, drugie i trzecie zaś dla światłoczułego. Drugie maksimum dla szkła podstawowego jest słabo zarysowane i szerokie, trzecie zaś jest znacznie niższe niż dla szkła światłoczułego.



Rys. 49. Zależność natężenia prądu mierzonego po czasie $t = 1$ ms od temperatury: o - szkło podstawowe nr 11, x - szkło światłoczułe nr 17

R o z d z i a ł VII

POMIARY UZUPEŁNIAJĄCE.

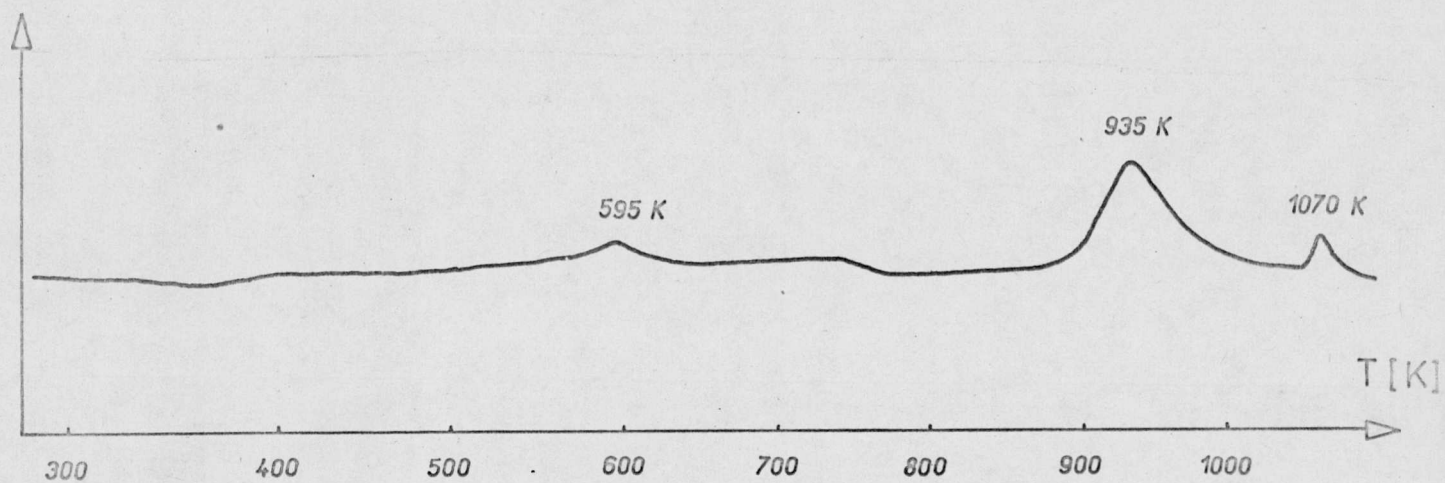
METODA TERMICZNEJ ANALIZY RÓŻNICOWEJ

Pomiary derywatograficzne (DTA) wykonano dla szkieł nr 1, 5, 6, 7, 8, w celu sprawdzenia, w jakich temperaturach w czasie grzania próbek zachodzą w nich procesy termodynamiczne. Próbki rozdrobniono w młynku agatowym. Aby uzyskać powtarzalność wyników podczas wszystkich pomiarów zachowano te same warunki analizy:

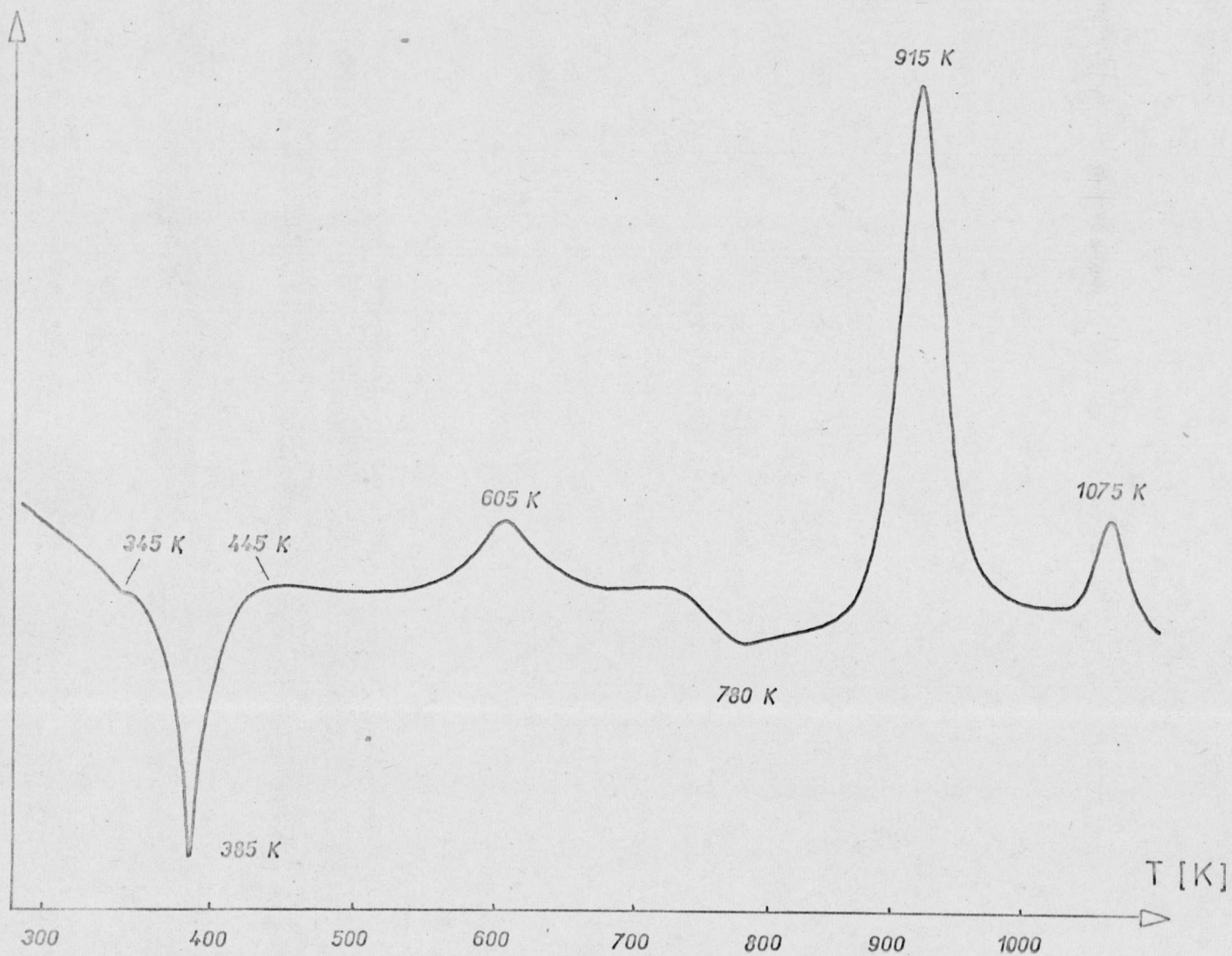
- | | |
|---------------------------------|------------|
| - masa próbki | 0,5 g |
| - czułość względna galwanometru | 1/5 |
| - atmosfera w piecu | powietrze |
| - szybkość grzania | 0,2 K/s |
| - zakres pomiarowy | 300-1273 K |
| - tygielki | kwarcowe |

Do pomiarów DTA zastosowano aparat Derivatograph typ OD-102 (firmy MOM Budapest), udostępniony w Instytucie Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych w Opolu. Wyniki pomiarów DTA przedstawiono na rys. 50-54.

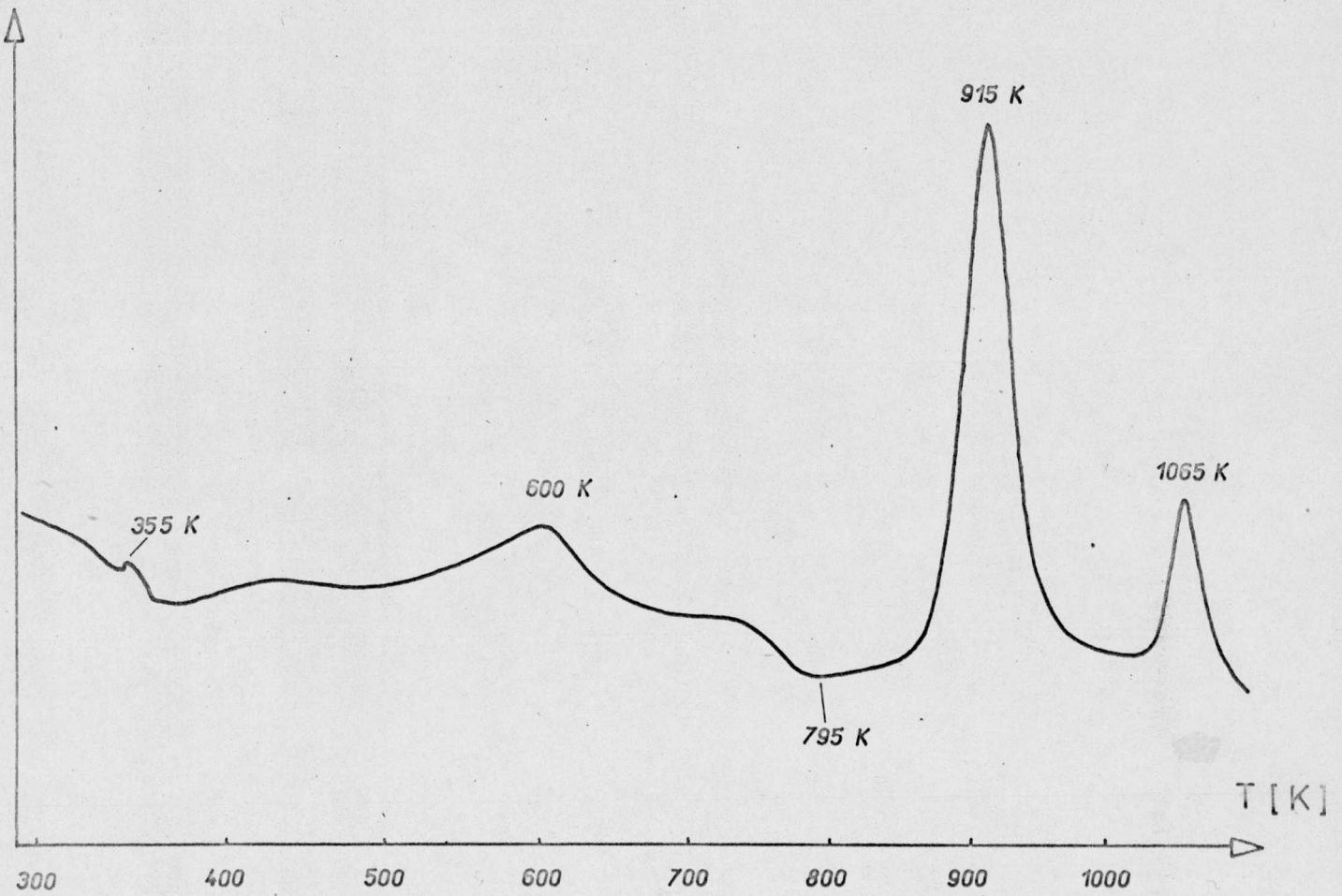
Temperatury podane na tych rysunkach odnoszą się do wartości maksymalnej pików; w przypadku efektu słabo zaznaczonego temperatury pików nie podano.



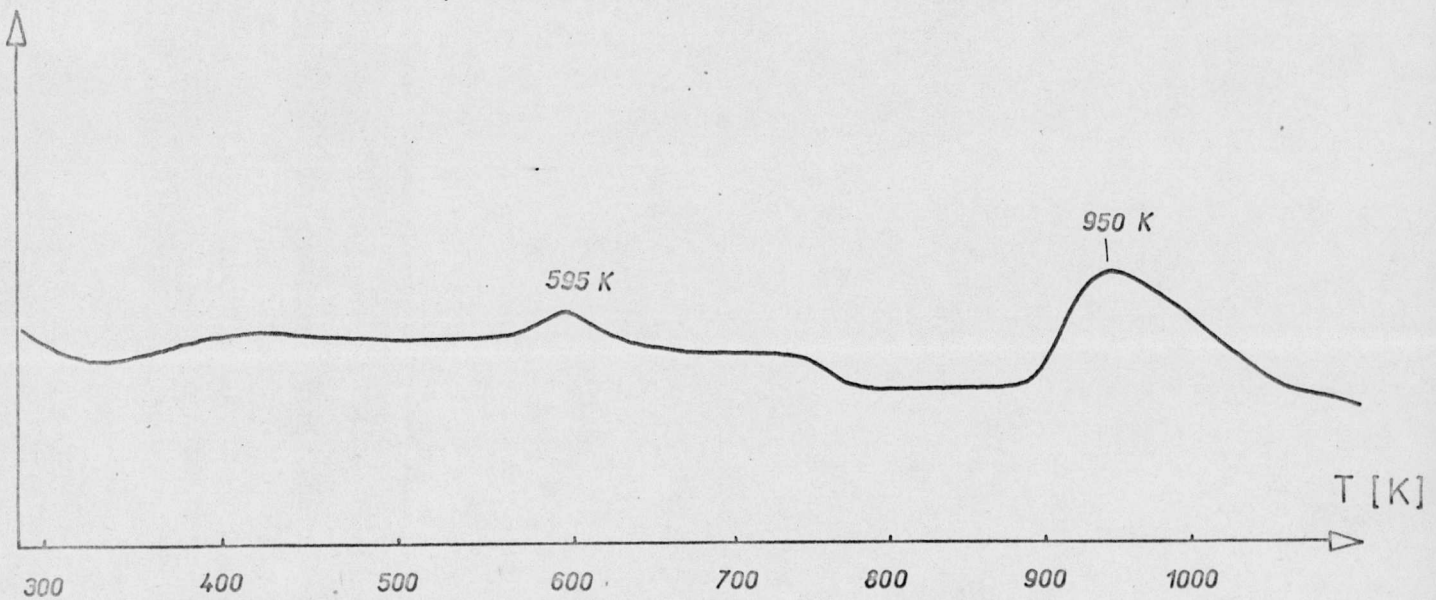
Rys. 50. Krzywa DTA dla szkła nr 1 (skład podstawowy)



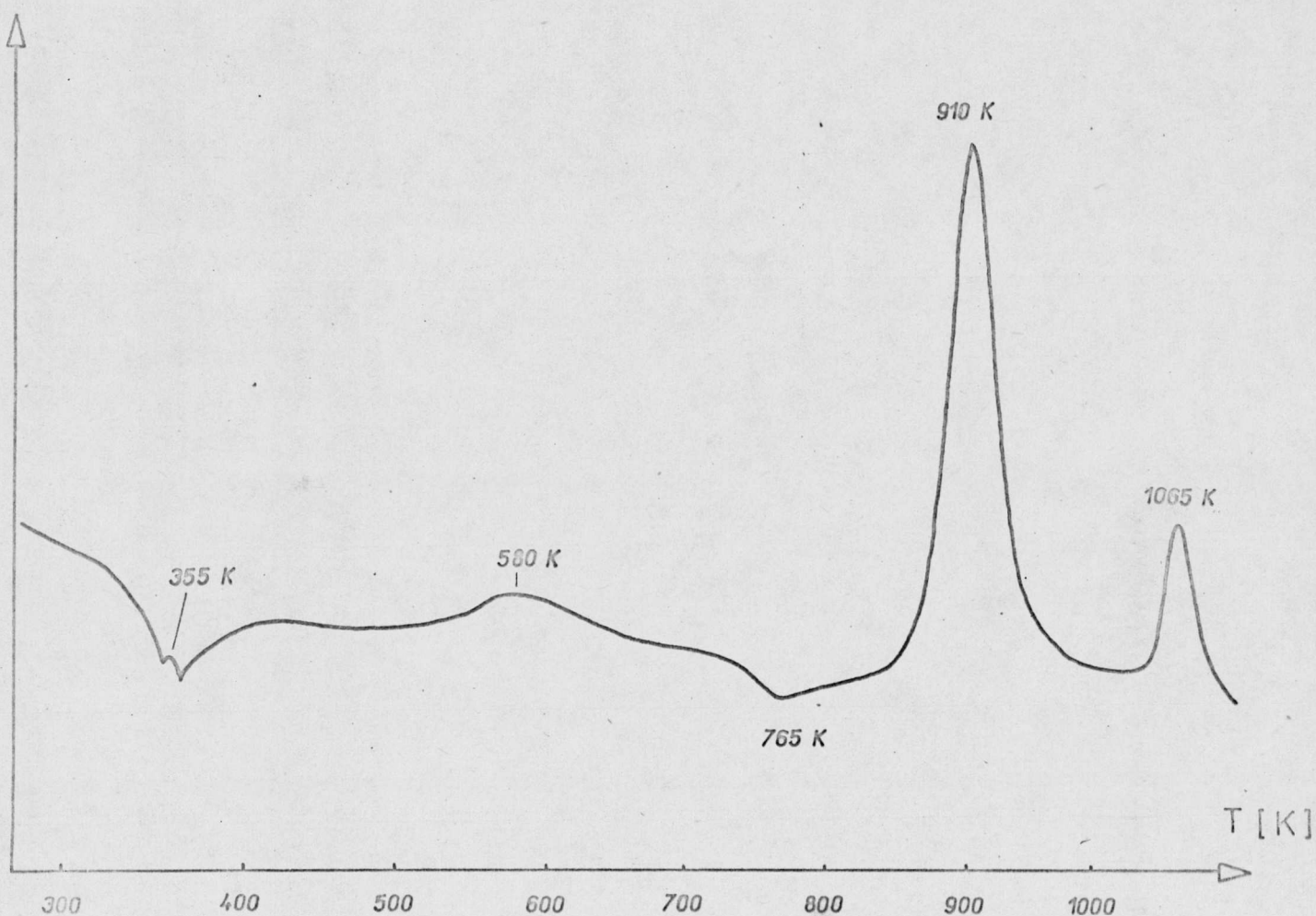
Rys. 51. Krzywa DTA dla szkła nr 5 nie zawierającego cyny



Rys. 52. Krzywa DTA dla szkła nr 6 nie zawierającego ceru



Rys. 53. Krzywa DTA dla szkła nr 7 nie zawierającego srebra



Rys. 54. Krzywa DTA dla światłoczułego szkła nr 8

Wszystkie badane szkła wykazują w temperaturze 360–390 K wystąpienie procesów endotermicznych. Obniżenie to jest nieznaczne dla szkła nr 1 (rys. 50) i nr 7 (rys. 53). Najsilniej ten pik endotermiczny uwidacznia się dla szkła nie zawierającego cyny. Następny pik występuje w obszarze 580–605 K i ma charakter egzotermiczny. Najsilniej uwidacznia się on dla szkieł nr 5 i 6 (rys. 51 i 52), najsłabiej – dla szkła podstawowego (rys. 50).

W obszarze 765-780 K występuje znów obniżenie endotermiczne, wyraźne dla wszystkich szkieł zawierających srebro, a więc nr 5, 6 i 8 (rys. 51, 52 i 53), słabo zaznaczone dla szkła podstawowego. Najsilniejszy na wszystkich krzywych jest pik egzotermiczny występujący w przedziale temperatur 910-950 K, w zależności od szkła. Ponieważ wielkość piku jest proporcjonalna do intensywności zachodzenia procesu w materiale, widać więc, że proces ten zachodzi znacznie słabiej i w wyższych temperaturach dla szkieł nr 1 i 7 nie zawierających srebra (krzywe na rys. 50 i 53), niż dla pozostałych szkieł. W szklach nr 5, 6 i 8 proces ten jest porównywalny, najszybciej osiąga maksimum dla szkła światłoczułego. W temperaturze 1070 K występuje jeszcze jeden proces egzotermiczny, lecz o mniejszym natężeniu niż poprzedni. Nie zaobserwowano go dla szkła nr 7 nie zawierającego srebra.

Równoległe z pomiarami DTA wykonano dla tych szkieł pomiary zmiany masy (TG) wraz ze wzrostem temperatury. W obszarze temperatur 360-390 K występuje niewielki ubytek masy; największy dla szkła nr 5 - 1,6%; dla szkła nr 8 - 0,4% i dla szkła nr 6 - 0,2%. W obszarze do 670 K masa nie zmienia się, a powyżej - do końca obszaru pomiarowego nieznacznie rośnie. Pierwszy pik endotermiczny w temperaturach 360-390 K odpowiada procesowi desorpcji wody ze szkła. Piki występujące w temperaturach 910-950 K i 1070 K Stępień [26] wiąże z procesem krystalizacji objętościowej z wydzieleniem dwóch faz. Efekt endotermiczny (765-780 K) należy wiązać z zakresem transformacji szkła i przedkrystalicznymi zmianami jego struktury [139]. Pozostaje do wyjaśnienia, jakie procesy są odpowiedzialne za istnienie niewielkiego piku egzotermicznego występującego około 600 K.

R o z d z i a ł VIII

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Zbadano szkła krzemianowe z układu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ stosując metody: termostymulowanej egzoemisji elektronów, odpowiedzi na falę prostokątną napięcia w funkcji temperatury oraz metodę termicznej analizy różnicowej. Wykonano również pomiary elektrycznej oporności powierzchniowej. Wszystkie pomiary zostały wykonane przy dynamicznej zmianie temperatury. Analizując przebiegi krzywych w funkcji temperatury można było znaleźć te zakresy temperatur, w których występują wyraźne zmiany własności szkła. Pomiary TSEE i oporności powierzchniowej obejmują obszar przypowierzchniowy szkła, podobnie jak pomiary odpowiedzi na falę prostokątną w funkcji temperatury, zaś pomiary derywatograficzne i częściowo odpowiedzi na falę prostokątną w temperaturze pokojowej są pomiarami własności objętościowych.

W tabeli 5 zamieszczono charakterystyczne zakresy temperatur, dla których na krzywych pomiarowych występują zmiany przebiegu. W rubryce "Uwagi" umieszczono informacje o szklach, które w danych obszarze temperaturowym zachowują się inaczej niż pozostałe.

T a b e l a 5

zakres temperatur K	metoda badań	TSEE	$\sigma_s(1/T)$	$J(t = 1 \text{ ms})$	DTA	Uwagi
	zmiany występujące na krzywych					
320-340	-	minimum	maksimum	słabe minimum		
380-390	-	-	-	minimum ^{**}		^{**} dla szkielew zawierających srebro
400-420	-	załamanie	maksimum	-		
580-600	maksimum	minimum	-	maksimum		w temperaturze ok. 530 K szkielew 15 i 16 wykazują duży wzrost oporności
620-660	przebiegienie ^{**}	spadek	maksimum	-		^{**} nie występuje dla szkielew podstawowego
720-740	maksimum	brak danych	brak danych	początek minimum		

Wzrost przewodności warstwy powierzchniowej szkła w temperaturach nieco powyżej pokojowej (320-340 K) należy wiązać z warstwą żelu, który tworzy się na powierzchni szkła w wyniku adsorpcji wody. Badania przewodności powierzchniowej szkieł w zależności od wilgotności wykazały, że przewodność niewiele zmienia się z wilgotnością do 60%, powyżej zaś 60% gwałtownie rośnie [127]. Mechanizm przewodzenia w warstwie żelu [124, 136, 137] polega na "sztafetowym" tunelowaniu protonów w sieci wiązań wodorowych. Protony są obecne w szkłe dzięki wiązaniom atomów krzemu z grupami hydroksylowymi i mogą przeskakiwać z grupy hydroksylowej do najbliższego atomu tlenu.

W nieco wyższej temperaturze występuje prawdopodobnie desorpcja wody, na co wskazuje nieznaczny pik endotermiczny na krzywych DTA oraz ubytek masy na krzywych termogravimetrycznych dla wszystkich szkieł. W temperaturze około 380-390 K na krzywych DTA dla szkieł zawierających srebro obserwuje się występowanie piku endotermicznego. Jest to zakres temperatury, w której zgodnie z danymi literaturowymi [138] są zrywane wiązania między jonami srebra i ich otoczeniem tlenowym w szkłe. Jak widać z porównania krzywych DTA dla szkieł nr 5, 6, 8 (rys. 52 53, 55), w szklach zawierających cynę powierzchnia piku endotermicznego jest znacznie mniejsza niż dla szkła nr 5 nie zawierającego cyny. Należy stąd wnioskować, że na zerwanie wiązania srebro - tlen jest potrzebna większa energia, gdy szkło zawiera cynę. Można to wytłumaczyć dwojako:

1) obecność cyny w szkle zmniejsza możliwość tworzenia się wiązań tlenowo-srebrowych, ponieważ zachodzi proces konkurencyjny tworzenia wiązań tlenowo-cynowych;

2) obecność cyny w szkle powoduje rozluźnienie struktury, co prowadzi do zmniejszenia wartości energii potrzebnej na zerwanie wiązania.

Elektrony biorące udział w wiązaniu srebro-tlen po zerwaniu tego wiązania nie zostają uwolnione, lecz zostają związane przez jony srebra, tworząc srebro atomowe [122]. Zatem temu procesowi nie towarzyszy ani emisja egzoelektronów, ani wzrost przewodności.

W temperaturach, dla których na krzywych zależności oporności od $1/T$ występuje pierwszy obszar przebiegu liniowego, za przewodnictwo są prawdopodobnie odpowiedzialne jony litu, które zajmują miejsca międzywęzłowe w strukturze szkła i dzięki temu mają dużą możliwość ruchu. Większe jony potasu, zajmujące w strukturze szkła miejsce w pobliżu niemostkowych jonów tlenu, i w tym zakresie temperatur pułapkujące elektrony [122], nie biorą udziału w przewodnictwie. Możliwe, że występuje wtedy proces hoppingu elektronów między centrami elektronowymi związanymi z jonami potasu a centrami dziurowymi związanymi z niemostkowymi jonami tlenu lub wakansami tlenowymi.

Przy podwyższeniu temperatury następuje jonizacja centrów potasowych. W związku z rozluźnieniami struktury jony potasu stają się bardziej ruchliwe i mogą przenosić ładunek, uczestnicząc w przewodnictwie. Jest to zgodne z sugestiami Namikawy

[115], dotyczącymi wpływu mieszanych alkaliów na przebieg krzywych przewodności, proces ten powinien przejawiać się załamaniem krzywej zależności oporności od temperatury, co istotnie obserwuje się na rys. 39, 41, 42.

Wprowadzenie do szkła domieszek typu $(\text{MeO} + \text{Me}_m\text{O}_n)$ powoduje zmniejszenie ruchliwości jonów alkalicznych [138]. Efekt ten znacznie silniej zależy od stosunku $(\text{MeO} + \text{Me}_m\text{O}_n)/\text{Me}_2\text{O}$, dopóki jest on mały, niż od własności pierwiastków Me. Ponieważ pierwiastki aktywatorów lokują się w mikroobszarach bogatych w potas [122], obecność ich wpływa hamująco przede wszystkim na ruch jonów potasu. Tym prawdopodobnie należy tłumaczyć fakt, że dla szkieł nr 15 i 16 zawierających dwa aktywatory w temperaturach 420–530 K nie obserwuje się przewodnictwa związanego z jonami potasu (rys. 43, 44). Hamowanie ruchu jonów potasu przez jony aktywatorów można wytłumaczyć posługując się modelem przewodnictwa elektrycznego szkieł alkalicznych, zaproponowanym przez Boksaya [113] (rys. 19, rozdział III). Jony aktywatorów zajmują puste miejsca w strukturze szkła, które w nieobecności aktywatorów umożliwiają ruch jonu alkalicznego.

W szkłe światłoczułym nr 17 w obszarze tych temperatur występuje wzrost przewodności (rys. 45), który prawdopodobnie jest związany z hoppingiem elektronów między jonami ceru i antymonu, będącymi jonami o zmiennej wartościowości.

W obszarze temperatur 580–600 K obserwuje się maksimum na krzywych DTA, TSEE i minimum na krzywych $\sigma_s(1/T)$. Wskazuje to na zachodzenie procesów, w których uwalniane są elektrony, a jednocześnie energia wewnętrzna układu obniża się. Procesem

tym może być bądź obrót niemostkowych jonów tlenu wokół jonu krzemu, bądź zerwanie tego wiązania, co prowadzi do oddziaływania z sąsiednim jonem tlenu, sprzyjając uwolnieniu elektronu spułapkowanego na niemostkowym jonie tlenu. Daje to w efekcie emisję egzoelektronów, wzrost przewodności oraz zmianę kąta między wiązaniami krzemu z sąsiednimi jonami tlenu. Po rozsunięciu jonów tlenu w strukturze szkła tworzą się nowe wakanse.

Przebieg na krzywych TSEE, występujące w temperaturach 620-660 K, jak się wydaje, jest związane z procesem uwalniania elektronów spułapkowanych w wakansach tlenowych. Zwiększona w tych temperaturach ruchliwość wakansów tlenowych daje wkład do przewodnictwa [113]. W wyniku tego procesu mogą tworzyć się w strukturze szkła większe pustki, w których mogą lokować się atomy srebra, tworząc koloidalne cząstki odpowiedzialne za zmianę zabarwienia szkła światłoczułego. Istotną rolę w przebiegu procesów prowadzących do wydzielenia się cząstek koloidalnego srebra w szkłe przypisano jonom cyny lub antymonu, które powodują zwiększenie koncentracji wakansów tlenowych [122].

W obszarze temperatur 720-740 K występuje przedkrystalizacyjne minimum na krzywej DTA, wskazujące na zrywanie wiązań, z uwalnianiem elektronów. Przejawia się to występowaniem bardzo znacznego wzrostu emisji na krzywej TSEE. W szklach nie zawierających srebra proces krystalizacji zachodzi dopiero w znacznie wyższych temperaturach, poza zakresem pomiarowym.

Przebieg zależności $Q_s(1/T)$ podczas schładzania próbek ma inny charakter, gdyż omówione wcześniej procesy są procesami aktywowanymi termicznie i są często nieodwracalne. Tą nieodwracalnością procesów, które zaszły przy pierwszym grzaniu należy tłumaczyć inny przebieg krzywych TSEE i $Q_s(1/T)$ przy powtórny grzaniu.

L i t e r a t u r a

- [1] Bartenev G.M., Sverchpročnye i vysokopročnye neorganičeskie stekla, Moskva 1974.
- [2] Dereń J., Haber J., Pampuch R., Chemia ciała stałego, PWN, Warszawa 1975.
- [3] Winter-Klein A., Szkło i Ceramika, 14, 7, 177 (1963).
- [4] Winter-Klein A., Stekloobraznoe Sostojanie, Izd. AN SSSR, 45, Moskva 1965.
- [5] Scholtze H., Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften, Braunschweig 1965.
- [6] Hench L.L., J. Non-Cryst. Sol., 19, 27 (1975).
- [7] Chazov L. D., Fersman I. A., Bortniker V., Ž. Techn. Fiz., 44, 9, 2020 (1974).
- [8] Rothermel D., J. Amer. Ceram. Soc., 50, 11, 574 (1967).
- [9] Anderson P. R., Bacon F. R., Byrum B.W., J. Non-Cryst. Sol., 19, 251 (1975).
- [10] Varner J.R., Oel H.J., J. Non-Cryst. Sol., 19, 321 (1975).
- [11] Vorobe'v A.A., i in., Izv. VUZ. Fiz., 5, 143 (1975).
- [12] Scholtze H., Fiz. Chim. Stekla, 2, 1, 87 (1976).
- [13] Žagar L., Arlt U., Glastechn. Ber., 48, 6, 99 (1975).
- [14] Niesukowska C., Tatka T., Szkło i Ceramika, 26, 140 (1975).
- [15] Doremus R.H., J. Non-Cryst. Sol., 19, 137 (1975).
- [16] Charles R.J., J. Appl. Phys., 29, 1549 (1958).
- [17] Tomozawa M., Kim C.H., Doremus R.H., J. Non-Cryst. Sol. 19, 115 (1975).
- [18] Weyl W.A., J. Non-Cryst. Sol., 19, 1 (1975).
- [19] Müller R.L., Ž. Tech. Fiz., 25, 2, 236 (1955).

- [20] Muller R.L., *Ž. Tech. Fiz.*, 25, 9, 1567 (1955).
- [21] Mott N., Davis E., *Elektronnyye processy v nekrystalicheskih veščestvach*, Moskva 1974.
- [22] Faughnan B.W., Staebler D.L., Kiss Z.J., *Appl. Sol. State*, 2, 107 (1971).
- [23] Spauszus S., *Die Technik*, 7, 450 (1970).
- [24] Berežnoj A.J., *Sitally i fotositally*, Moskva 1966.
- [25] Stookey S.D., *Chem.Tech.*, 458 (1971).
- [26] Stępień R., *Dysertacja doktorska*. AGH, Kraków 1974.
- [27] Stroud J.S., *J. Chem. Phys.*, 35, 3, 844 (1961).
- [28] Korn H., Hinz W., *Silikattechnik*, 2, 3, 3, 80 (1972).
- [29] Bishay A., *J. Non-Cryst. Sol.*, 3, 1, 54 (1970).
- [30] Sakka S., *Bull. Inst. Chem. Research*, 48, 1, 53 (1970).
- [31] Schreurs J., *J. Chem. Phys.*, 47, 818 (1967).
- [32] Stroud J.S., *J.Chem. Phys.*, 37, 4, 836 (1962).
- [33] Zakis J.R., Siliń A.R., Truchin A.N., *Fiz. i Chim. Stekla*, 2, 6, 481 (1976).
- [34] Borgman V.A., Čistoserdov V.G., *Stekloobraznoe Sostojanie*, 1, 150 (1963).
- [35] Brechnovskich S.M., *Fiz. i Chim. Stekla*, 1, 6, 484 (1975).
- [36] Nolen R.L., Solomon D.E., *J. Non-Cryst. Sol.*, 19, 377 (1975).
- [37] Rowe J.E., *Appl. Phys. Lett.*, 25, 10, 576 (1974).
- [38] Moriya Y., *J. Non-Cryst. Sol.*, 21, 2, 233 (1976).
- [39] Wieck G., Züpf E., Chun H., Brückner R., *J. Non-Cryst. Sol.*, 21, 2, 251 (1976).
- [40] Pantano G.G. Jr., Dove D.B., Onoda G.Y., *J. Non-Cryst. Sol.*, 19, 41 (1975).

- [41] Anderson P.R., Bacon F.R., Byrum B.W., *J. Non-Cryst.Sol.*, 19, 251 (1975).
- [42] Hair M.L., *J. Non-Cryst. Sol.*, 19, 299 (1975).
- [43] Scholtze H., *Fiz.Chim. Stekla*, 2, 1, 87 (1976).
- [44] Bochyński Z., *J. Non-Cryst.Sol.*, 19, 89 (1975).
- [45] Bochyński Z., *Fiz. Chim. Stekla*, 6, 499 (1975).
- [46] Hautojärvi P., Lehmusoksa I., Komppa V., Pajanne E., *J. Non-Cryst. Sol.*, 18, 395 (1975).
- [47] Prjanišnikov V.P., Bartenev G.M., Cyganov A.D., Gorbačev V.V., V.V., IX Intern. Congress on Glass, Paris 1971, 119.
- [48] Maklad M.S., Kriedl N.J., IX Intern. Congress on Glass, Paris 1971, 75.
- [49] Ooka K., Mackenzie J.D., IX Intern. Congress on Glass, Paris 1971, 793.
- [50] Becker K., *Atomic Energy Review*, 8, 1, 173 (1970).
- [51] Becker K., Report U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge Nat. Lab. 1972.
- [52] Evdokimov V.D., Semov J.I., *Ekzoelektronnaja emissija pri trenii*, Moskva. 1973.
- [53] Scharmann A., IV Intern. Symp. on EEE and Dosimetry, Liblice 1973.
- [54] Krylova J.V., *Usp. Chimi*, 55, 12, 2138 (1976).
- [55] Sujak B., Górecki T., *Wiad. Chem.*, 27, 361 (1973).
- [56] Sujak B., *Phys. Blätter*, 5, 209 (1959).
- [57] Sujak B., *Acta Phys. Pol.*, 20, 969 (1961).
- [58] Holzapfel G., *Phys. Stat. Sol.*, 33, 235 (1969).
- [59] Bohun A., *PTB-Mitteilungen*, 80, 5, 20 (1970).
- [60] Balarin M., Zetsche A., *Phys. Stat. Sol.*, 2, 1670 (1962).

- [61] Tolpygo E.I., Tolpygo K. B., Sejnkmán M.K., *Izv. AN ZSSR, ser. Fiz.*, 30, 1901, 1966.
- [62] Drenckhan J., Gross H., Glaefeké H., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 3, K 185 (1970).
- [63] Fitting H.J., Glaefeké H., Wild W., *Intern. Symp. on EEE, Svikov 1976*.
- [64] Krylova I.V., Svitov V.I., *Fiz. Tech. Polup.*, 7, 2, 409 (1973).
- [65] Sujak B., Kusz J., *Acta Phys. Pol.*, A 37, 221 (1970).
- [66] Sujak B., Biedrzycki K., *Acta Phys. Pol.*, A 42, 49 (1972).
- [67] Lewowski T., Sujak B., *Acta Phys. Pol.* 18, 411 (1959).
- [68] Sujak B., *Z. Phys.*, 9, 404 (1957).
- [69] Lewowski T., *Dysertacja doktorska. Uniwersytet Wrocławski, Wrocław 1963*.
- [70] Stępniewski I., *Dysertacja doktorska. Uniwersytet Wrocławski. Wrocław, 1967*.
- [71] Massalski J., *Detekcja promieniowania jądrowego. PWN, Warszawa 1959*.
- [72] Jakubowicz S., *Dysertacja doktorska. Uniwersytet Wrocławski, Wrocław 1974*.
- [73] Čečik N.O., Fajnstajń S.M., Lifšic T.M., *Elektronnyje umnožiteli, Moskva 1957*.
- [74] Braúnlich P., *IV Intern. Symp. on EEE and Dosimetry, Libice 1973*.
- [75] Kramer J., *IV Intern. Symp. on EEE and Dosimetry, Libice 1973*.

- [76] Kramer J., III Czech. Conf. Electr. Vac. Phys., Academia, Praga, 361, 1967.
- [77] Kramer J., Z. Angew. Phys., 22, 272 (1967).
- [78] Sujak B., Szaynok A.T., Acta Phys. Pol., 20, 425 (1961).
- [79] Szaynok A.T., Stat. Elect., 2, 17 (1971).
- [80] Krylova I.V., Krylova Z.L., Chim. Vys. Energ., 268, 1968.
- [81] Lewis D.R., Biull. Geol. Soc. Am., 77, 761 (1966).
- [82] Vladimirov V.G., Vladimirov G.G., Radiobiologija, 8, 610 (1968).
- [83] Judviršis A.V., Pipinis P.V., Kedavičius V.V., Fiz. Tverd. Tela, 11, 1420 (1969).
- [84] Becker K., Cheka J., Oberhofer M., Health Phys., 19, 391 (1970).
- [85] Baxter W.J., J. Appl. Phys., 44, 2, 608 (1973).
- [86] Gource G., Hanle W., Acta Phys. Austr., 10, 427 (1957).
- [87] Gource G., Zeitsch. Phys., 153, 186 (1958).
- [88] Bohun A., Czech. J. Phys., B 20, 5, 619 (1970).
- [89] Kortov V.S., Gaprindašvili A., Rabinovič L., OMP, 39, 12, 59 (1972).
- [90] Kortov V.S., Rabinovič L.V., Klebanov M.L., OMP, 41, 7, 27 (1974).
- [91] Belousov J.L., Kriuk V.U., Milman J., Fiz. Chim. Stekla, 1, 4, 373 (1975).
- [92] Nowakowska J., Lewowska L., Marozuk K., IV Symp. Szklarskie, 1, 44, Sopot 1972.

- [93] Schaefer S., Lewowska L., Szatkowski J., Kom. I Pol. Sem. "Egzoemisja elektronów", Karpacz 1974. (Acta Univ. Wratisl., 272, 95 (1976)).
- [94] Lewowska L., Schaefer S., Raport nr 159 Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, 1974.
- [95] Lewowska L., Schaefer S., Kom. II Pol. Sem. EE, Karpacz 1975.
- [96] Schaefer S., Lewowska L., Rysiakiewicz E., Kom. III Sem. EE, Karpacz 1976.
- [97] Lewowska L., Schaefer S., Raport nr 102 Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, 1973.
- [98] Sujak B., Lewowski T., Roczniki Chemii, 31, 707 (1957).
- [99] Fröhlich H., Theory of Dielectrics, Oxford 1949.
- [100] Owen A., [w:] Progress in Ceramic Science (wyd. J.E. Burke), 3, 77, Oxford 1963.
- [101] Taylor H.E., J. Soc. Glass. Techn., 41, 198, 350 T (1957).
- [102] Franklin A.D., [w:] Physics of Electronic Ceramics, (wyd. L.L. Hench, D.B. Dove) 451, New York 1971.
- [103] Von Hippel A. R., Dielektryki i fale, PWN, Warszawa 1963.
- [104] Taylor H.E., J. Soc. Glass Techn., 43, 210, 124 T (1959).
- [105] Tomandl G., J. Non-Cryst. Sol., 14, 101 (1974).
- [106] Słowiński Z., Komunikat na Konferencji "Space Charge in Dielectrics", Karpacz 1977.

- [107] Charles R.J., J. Appl. Phys. 32, 6, 1115 (1961).
- [108] Charles R.J., J. Amer. Ceram. Soc., 45, 3, 105 (1962).
- [109] Mazurin O.V., Stekloobraznoe Sostojanie, 5, 1, 17, Eryvan 1970.
- [110] Kinser D.L., [w:] Physics of Electronic Ceramics (wyd. L.J. Hench, D.B. Dove), 523, New York 1971.
- [111] Evstropcev K.K., Diffuzonnye processy v stekle, Leningrad 1970.
- [112] Boksay Z., Lengyel B., J. Non-Cryst. Sol., 14, 79 (1974).
- [113] Boksay Z., Stekloobraznoe Sostojanie, 375, 1971.
- [114] Namikawa H., J. Non-Cryst. Sol., 14, 88 (1974).
- [115] Namikawa H., J. Non-Cryst. Sol., 18, 173 (1975).
- [116] Terai R., Hayami R., J. Non-Cryst. Sol., 18, 217 (1975).
- [117] Day D.E., J. Non-Cryst. Sol., 21, 343 (1976).
- [118] Mazurin O.V., Električeskie svojstva stekla, Leningrad 1962.
- [119] Borgman V.A., Čistoserdov V.G., Opt. i Spekr., 12, 421 (1962).
- [120] Szatkowski J., Praca magisterska. Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1974.
- [121] Rysiakiewicz E., Praca magisterska. Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
- [122] Marczuk K., Dysertacja doktorska. Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977.
- [123] Sycińska-Trojniak E., Dysertacja doktorska. Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1973.
- [124] Boksay Z., Varga M., Wikby A., J. Non-Cryst. Sol. 17, 349 (1975).

- [125] Boksay Z., Varga M., *Fiz. Chim. Stekla*, 1, 6, 567 (1975).
- [126] Tomozawa M., Doremus R.H., *J. Non-Cryst. Sol.*, 14, 54 (1974).
- [127] Pampuch R., *Zarys nauki o materiałach. Materiały ceramiczne*. PWN, Warszawa 1977.
- [128] Badian L., *Konf. "Fizyka dielektryków"*. Szklarska Poręba 1974.
- [129] Słowiński Z., *Raport nr 237 Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 1976.
- [130] Doremus R.H., *J. Phys. Chem.*, 68, 2212 (1974).
- [131] Meistring R., Frischat G.H., Hennicke A.W., *X Intern. Congress on Glass*, Kyoto 1974 (p. 8.71).
- [132] Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1966.
- [133] Kutateladze K.S., *X Intern. Congress on Glass*, Kyoto 1974 (p. 7.81).
- [134] Omar M.H., Osman A., Gawish M., Bishay A., *X Intern. Congress on Glass*, Kyoto 1974 (p. 8.1).
- [135] Terai R., Okagawa E., *X Intern. Congress on Glass*, Kyoto 1974 (p. 8.23).
- [136] Glasser L., *Chem. Rev.*, 75, 21 (1975).
- [137] Kurzaev A.B., Kozlov S.N., Kiselev V.F., *Doklady AN SSSR*, 228, 4, 877 (1976).
- [138] Appen A.A., *Chimija stekla. Izd. Chimija, Leningrad* 1974.
- [139] Bokin P.J., i in., *Strukturnye prevraščenia v steklach pri povyšennykh temperaturach*, Moskva 1965.
- [140] Jonscher A.K., *J. Electrochem. Soc.*, 116, 217 C (1969).

A n e k s 1

PROGRAM OBLICZEŃ CIĄGÓW

$1/R_1, \dots, 1/R_n; C_1, \dots, C_n; \tau_1, \dots, \tau_n;$

$\omega_1, \dots, \omega_n; \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n; \operatorname{tg} \delta_1, \dots, \operatorname{tg} \delta_n$

LIST
PROGRAM(TANI)

INPUT 1=CR1
OUTPUT 2=LPU

TRACEZ
END

MASTER EPSIAN
DOUBLE PRECISION A(15,15),B(15,15),C(6,15,20),W

DIMENSION K(20),C0(20),C1(20),T1(20),T2(20),D(15,20)
N=15

DO 1 I=1,N
1 A(I,N)=1

DO 2 J=1,N-1
DO 2 I=1,N

W=10.**(-0.2*(I-J))
IF(W.GT.150)GO TO 5

A(I,J)=DEXP(-W)
GO TO 2

5 A(I,J)=0
2 CONTINUE

CALL MATRINVRA(N,A,B)
READ(1,101)(IM)

READ(1,100)((K(L),C0(L),C1(L),T1(L),T2(L),(D(I,L),I=1,N)),L=1,IM)
DO 120 L=1,IM

WRITE(2,102)(K(L),C0(L),C1(L),T1(L),T2(L))
WRITE(2,103)(D(J,L),J=1,15)

DO 122 J=1,N-1
C(3,J,L)=T1(L)*(10**(-0.2*J))

C(4,J,L)=1/C(3,J,L)
C(1,J,L)=0.0

DO 121 I=1,N
121 C(1,J,L)=C(1,J,L)+B(J,I)*D(I,L)

W=T2(L)/C(3,J,L)
C(1,J,L)=C(1,J,L)*(1+DEXP(-W))*0.5

127 C(1,J,L)=C(1,J,L)*(-1.0)

GO TO 128
IF (C(1,J,L).LT.0.0)GO TO 127

```

C(1,J,L)=C(1,J,L)*0.1
128 C(2,J,L)=C(1,J,L)*C(3,J,L)

122 CONTINUE
C(1,15,L)=0.0

DO 123 I=1,N
123 C(1,N,L)=C(1,N,L)+B(N,I)*D(I,L)

C(4,N,L)=0.0
DO124 J=1,N-1

C(5,J,L)=C(1,L)
DO 125 I=1,N-1

125 C(5,J,L)=C(5,J,L)+C(2,I,L)/(1+(C(4,J,L)/C(4,I,L))**2)
C(6,J,L)=C(1,N,L)

DO126 I=1,N-1
126 C(6,J,L)=C(6,J,L)+C(1,J,L)/(1+(C(4,I,L)/C(4,J,L))**2)

C(6,J,L)=C(6,J,L)/(C(4,J,L)*C(5,J,L))
124 C(5,J,L)=C(5,J,L)/C1(L)

100 FORMAT (20(10,19E0.0))
101 FORMAT (10)

102 FORMAT(////(5X,10H POMIAR NR,14,5X,4H C0=,E10.3,
15X,4H C1=,E10.3,5X,8H TAU(0)=,E10.3,5X,3H T=,E10.3))

103 FORMAT(//3(5X,5E22.10,5X))
WRITE(2,130)

WRITE(2,131)((J,(C(I,J,L),I=1,6)),J=1,14)
WRITE(2,132)(N,C(1,N,L),C(4,N,L))

120 CONTINUE
130 FORMAT(2X,2H N,12X,7H 1/R(N),14X,5H C(N),12X,7H TAU(N),

110X,9H OMEGA(N),12X,7H EPS(N),5X,12H TG DELTA(N))
131 FORMAT(14(2X,12,6D19.10,2X))

132 FORMAT(2X,12,D19.10,38X,D19.10)
STOP

END

```

ENT, LENGTH 993, NAME EPSTAN

```

SUBROUTINE MATRINVRA (N,A,B)
INTEGER G(15),G1(15),GI

DOUBLE PRECISION A(15,15),B(15,15),U(15),W(15),T,S
DO13 I=1,N

13 G(I)=I
L=0

DO14 K=1,N
T=0

IF(L)16,16,0
DO15 J=1,L

```


15 U(J)=B(K,J)
16 DO17 I=K,N

G1=G(I)
S=A(K,G1)

IF(L)30,30,0
DO18 J=1,L

- 144 -

18 S=S+U(J)*A(J,G1)
30 S=DABS(S)

IF(S.LE.T)GO TO 17
T=S

IM=I
17 CONTINUE

IF(T.NE.0.0) GO TO 66
WRITE(2,20)

N=-N
RETURN

20 FORMAT(22H MACIERZ JEST OSOBLIWA)
66 G1=G(IM)

G(IM)=G(K)
G(K)=G1

G1(K)=IM
IF(L.EQ.0) GO TO 31

DO21 J=1,L
21 U(J)=A(J,G1)

31 DO22 I=1,N
IF(I-K)0,23,23

S=0.0
GO TO 24

23 S=A(I,G1)
44 IF(L.EQ.0) GO TO 32

DO25 J=1,L
25 S=S+B(I,J)*U(J)

32 W(I)=S
42 CONTINUE

S=-W(K)
W(K)=-S+1

IF(L.EQ.0) GO TO 33
DO34 J=1,L

34 U(J)=B(K,J)
33 DO26 I=1,N

T,B(I,K)=W(I)/S
IF(L.EQ.0) GO TO 26

DO27 J=1,L
27 B(I,J)=B(I,J)+U(J)*T

26 CONTINUE
B(K,K)=B(K,K)+1

```
L=K
14 CONTINUE
DO28 I1=1,N
I=N-I1+1
GI=G1(I)
IF(I.EQ.GI) GO TO 28
DO29 J=1,N
S=B(I,J)
B(I,J)=B(GI,J)
29 B(GI,J)=S
28 CONTINUE
RETURN
END
```

A n e k s 2

WYNIKI OBLICZEŃ

POMIAR NR 163

C0= 0.617E-10

C1= 0.678E-11

TAU(0)= 0.100E-03

T= 0.100E 00

N	1/R(N)	C(N)	TAU(N)	OMEGA(N)	EPS(N)	TG DELTA(N)
	0.4400000000E-06	0.3200000000E-06	0.2080000000E-06	0.1120000000E-06	0.6000000000E-07	
	0.4000000000E-07	0.3000000000E-07	0.2400000000E-07	0.1900000000E-07	0.1500000000E-07	
	0.1300000000E-07	0.1160000000E-07	0.1000000000E-07	0.9000000000E-08	0.8400000000E-08	
1	-0.2100033734D-05	-0.3528329169D-09	0.1584893192D-03	0.6309573445D 04	0.1270296102D 02	0.5353753878D 04
2	0.1052180012D-04	0.2042956695D-08	0.2511886432D-03	0.3981071706D 04	0.2118354647D 02	0.5361531450D 04
3	-0.3746606556D-04	-0.1491550934D-07	0.3981071706D-03	0.2511886431D 04	0.4872188050D 02	0.3024540523D 04
4	0.1118230491D-03	0.7055557408D-07	0.6309573445D-03	0.1584893193D 04	0.1159411554D 03	0.5295850123D 04
5	-0.3143724309D-03	-0.3143724309D-06	0.1000000000D-02	0.1000000000D 04	0.3181188827D 03	-0.2078003183D 02
6	0.8565736042D-03	0.155757769D-05	0.1584893192D-02	0.6309573445D 03	0.7040675218D 03	0.5590579938D 04
7	-0.2274258952D-02	-0.5712680204D-05	0.2511886432D-02	0.3981071706D 03	0.2213728567D 04	-0.2362549512D 04
8	0.5827623022D-02	0.2520018512D-04	0.3981071705D-02	0.2511886432D 03	0.3539827611D 04	0.6772019121D 04
9	-0.1406063892D-01	-0.8871663395D-04	0.6309573445D-02	0.1584893192D 03	0.1814915874D 05	-0.5819228358D 04
10	0.3055463189D-01	0.3055463189D-03	0.1000000000D-01	0.1000000000D 03	-0.2573566884D 03	-0.8076860852D 06
11	-0.5580401212D-01	-0.8844339892D-03	0.1584893192D-01	0.6309573445D 02	0.2113757941D 06	-0.2152760002D 04
12	0.7806599448D-01	0.1960929123D-02	0.2511886432D-01	0.3981071705D 02	0.5229413713D 06	0.1458963089D 04
13	-0.7301224506D-01	-0.2906669830D-02	0.3981071706D-01	0.2511886431D 02	-0.2687502957D 06	0.2706949499D 04
14	0.5301404115D-01	0.2083045173D-02	0.6309573445D-01	0.1584893192D 02	0.7664254301D 07	0.4453019895D 02
15	0.2936584954D-02			0.0000000000D 00		

Wykaz odbiorców

- | | |
|-------------------------------|--------|
| 1. Promotor | 2 egz. |
| 2. Recenzenci | 2 egz. |
| 3. Kierownik tematu | 1 egz. |
| 4. Biblioteka Główna oraz I-9 | 2 egz. |
| 5. Autor | 2 egz. |

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	* N *										
	Rozpocz. pr.	Zakończ. pr.	Opubl. pr.		Instytut			Nr tematu			
	10 74	1 2 77			I 09						
Nr zlecenia		Nr archiwalny									
		I 09 / K = 4 7 8 / 78 *									
Symbol UKD		Powierzchnie, pomiary					78:Inst.Fiz.				
531.72		Struktura					PWr				
535		Stan szklisty, właściwości					MNSZWT				
539.213.2		Dielektryki					pol.				
537.226											

Opis bibliograficzny

Szarska Stanisława
Badanie własności powierzchniowych
szkieł światłoczułych metodami elek-
trycznymi
Komunikaty Inst.Fiz.PWr 1978 nr 478
146 s. 54 rys. 5 tabl. 2 aneksy,
bibliogr. 140 poz. / maszyn. powiel./

Rozprawa doktorska
Politechnika Wrocławska
Instytut Fizyki
Wrocław
promotor: prof. dr hab. Anna Szaynok

Charakter pracy:
Materiały odpłatne

Rozpowszechnienie
Na prawach rękopisu

Analiza dokumentacyjna

<D Przedstawiono własności szkieł światłoczułych oraz przegląd metod stosowanych do badań powierzchni szkieł. Wykonano pomiary TSEE, oporności powierzchniowej, derywograficzne, odpowiedzi na falę prostokątną napięcia, wybranych szkieł krzemianowych. Przedstawiono próbę wyjaśnienia procesów zachodzących w warstwie przypowierzchniowej szkła w czasie wygrzewania. Procesy elektronowe, związane z obecnością aktywatorów, ze zmianami strukturalnymi szkła i z wakansami tlenowymi. Wyodrębniono obszary temperatur, w których dominują procesy jonowe.

9678



Imię i Nazwisko autora analizy

Stanisława Szarska

Słowa kluczowe

<S

szkła światłoczułe, egzoemisja elektronów, oporność powierzchniowa

**0480*00* _____

<A _____ *B _____ *C _____ *D _____

*E _____ *F _____ *G _____ *H _____

Tylko PRL	CINTE	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań.	Potwierdzenie przyjęcia poprawki.	Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji.
nie	tak	tak				
Wpisać TAK lub NIE						