

INSTYTUT FIZYKI
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport PRE nr 211/81

WPŁYW POLA ELEKTRYCZNEGO NA WŁASNOŚCI
SZKIEŁ KRZEMIANOWYCH

Ewa Rysiakiewicz

PRACA DOKTORSKA

Promotor

prof.dr hab. Anna Szaynok

Słowa kluczowe: szkło
krzemianowe, własności dielek-
tryczne, obszar likwacji, efekt
elektretowy

WROCŁAW 1981

Serdecznie dziękuję Pani Profesor
Annie Szaynok za wszechstronną opiekę,
dr Ludmile Lewowskiej za cenne dyskusje
i rady oraz kolegom i koleżankom za
uwagi i życzliwą pomoc w trakcie wykony-
wania niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

WSTĘP	str
CEL, ZAKRES PRACY, TEZA	
1. Szkła nieorganiczne	
1.1. Własności fizyczne szkielek	7
1.2. Hipotezy dotyczące budowy szkła	8
1.3. Defekty struktury szkła	10
2. Elektrety	
2.1. Wytwarzanie i własności elektretów	13
2.2. Teorie fenomenologiczne elektretów	14
2.3. Materiały elektretowe	15
2.4. Termicznie stymulowana depolaryzacja elektretów	
2.4.1. Równanie krzywej TSD	16
2.4.2. TSD procesu Debye'a	19
2.4.3. Metody obliczania parametrów relaksacyjnych	21
2.4.4. Polaryzacja ładunku przestrzennego	24
2.4.5. TSD elektretów ze szkielek	28
3. Szkło w zewnętrznym polu elektrycznym	
3.1. Zjawiska w stałym polu elektrycznym	29
3.2. Zjawiska w zmiennym polu elektrycznym	30
3.3. Efekt mieszanych alkaliów	35
3.4. Wpływ elektrod na pomiary elektryczne	35
3.5. Wpływ struktury na własności szkielek z rozdziałem faz	36
4. Rozpraszanie światła w szklach	38

5. Metody pomiarów i schematy układów pomiarowych	
5.1. Badania mikroniejednorodności szkieł	40
5.1.1. Metoda pomiarów parametrów dielektrycznych	40
5.1.2. Opis stanowiska pomiarowego do pomiarów parametrów relaksacyjnych w zakresie niskich częstotliwości	43
5.1.3. Analiza błędów pomiarowych	46
5.2. Badanie mikroniejednorodności szkieł metodą mikroskopii elektronowej	48
5.3. Badania ładunku powierzchniowego i objętościowego elektretów wytworzonych ze szkieł	
5.3.1. Stanowisko do wytwarzania termoelektretów	48
5.3.2. Metoda pomiaru ładunków powierzchniowych	49
5.3.3. Stanowisko do pomiaru ładunku powierzchniowego	50
5.3.4. Opis stanowiska do pomiarów TSD	51
5.4. Badania rozpraszania światła w szklach	
5.4.1. Metoda pomiaru rozpraszania światła widzialnego	52
5.5. Badania oporności właściwej szkieł	
5.5.1. Schemat stanowiska pomiarowego	53
6. Skład i przygotowanie próbek do pomiarów	56
7. Elektrody	58
8. Wyniki pomiarów	
8.1. Wyniki pomiarów parametrów dielektrycznych dla niskich częstotliwości	59
8.2. Wyniki otrzymane metodą mikroskopii elektronowej	67

8.3. Wyniki pomiarów ładunku powierzchniowego elektretów ze szkła BK-7 i BK-107	69
8.4. Wyniki pomiarów TSD dla szkieł	75
8.5. Wyniki pomiarów rozpraszania światła w elektretach ze szkła BK-7 i BK-107	88
8.6. Wyniki pomiarów oporności skrośnej	94
8.7. Wyniki pomiarów absorpcji szkieł w bliskiej podczerwieni	98
9. Dyskusja wyników pomiarów	
9.1. Mikrostruktura szkieł BK-7 i BK-107	
9.1.1. Dyskusja wyników badań parametrów dielektrycznych	100
9.1.2. Dyskusja wyników badań mikroskopowych	100
9.2. Procesy relaksacyjne związane z jonami alkalicznymi	100
9.3. Własności termoelektretów wytworzonych ze szkieł BK-7 i BK-107. Mechanizm powstawania elektretów	102
10. Podsumowanie wyników badań i wnioski	113
Literatura	115
Aneks 1	121

WSTĘP

W ostatnich latach daje się zaobserwować wzrost zainteresowania mikrostrukturą szkła. Badania takie są szczególnie ważne dla praktycznych zastosowań szkła w optyce, optoelektronice, elektronice. Szkła są materiałami o strukturze niejednorodnej. Niejednorodność jest jedną z przyczyn tego, że szkła poddane czynnikom zewnętrznym /naświetlanie promieniowaniem elektromagnetycznym, obróbka termiczna, działanie pola elektrycznego, magnetycznego/ zmieniają swoje własności. Celowe wprowadzenie zmian własności szkła pod wpływem takich zewnętrznych oddziaływań może dawać praktyczne korzyści.

Poddając niektóre gatunki szkła działaniu stałego zewnętrznego pola elektrycznego obserwuje się powstanie na powierzchniach próbek utrzymujących się przez dłuższy czas ładunków. Świadczy to o możliwościach wytworzenia ze szkła elektretów.

Szkła różnią się swoim składem chemicznym i strukturą od innych znanych materiałów elektretowych. Łatwość wytwarzania i dobre własności mechaniczne szkła decydują o tym, że w przyszłości elektrety ze szkła, jako źródła stałego pola, mogą mieć większe praktyczne zastosowanie niż inne materiały elektretowe. Dlatego badanie efektu elektretowego w szklach jest bardzo istotnym problemem.

CEL, ZAKRES PRACY, TEZA

Dotychczas stosunkowo niewiele prac poświęconych było badaniu efektu elektretowego w szklach. W większości przypadków badania ograniczano do poszukiwań szkieł wykazujących własności elektretów i badano zależność ładunku powierzchniowego od parametrów polaryzacji. Prace prowadzono dla prostych szkieł krzemianowych i borokrzemianowych z niewielką zawartością jednego tlenku alkalicznego.

Celem przedstawionej pracy jest zbadanie wpływu pola elektrycznego na własności szkieł alkaliczno-boro-krzemianowych zawierających dwa rodzaje tlenków alkalicznych.

W celu stwierdzenia jaki wpływ wywiera pole elektryczne na szkła należało zbadać mikrostrukturę tych szkieł.

W pierwszej części pracy, stosując metodę pomiarów parametrów dielektrycznych w zakresie niskich częstotliwości oraz metodę mikroskopii elektronowej, określono charakter niejednorodności występujących w badanych szklach.

Druga część pracy poświęcona była badaniom efektu elektretowego w szklach. Określono ładunki powierzchniowe, ich zmiany z upływem czasu oraz ładunki objętościowe odpowiedzialne za powstanie elektretu szklanego.

W ostatniej części pracy zbadano rozpraszanie światła widzialnego w wytworzonych termoelektretach. Dodatkowo wykonano pomiary oporności skrośnej szkieł oraz pomiary transmisji w bliskiej podczerwieni.

Teza pracy:

W oparciu o wyniki kompleksowych badań elektrycznych, optycznych i strukturalnych można określić mechanizmy procesów zachodzących w szklach wieloskładnikowych poddanych działaniu zewnętrznego pola elektrycznego.

1. SZKŁA NIEORGANICZNE

1.1. Własności fizyczne szkielek

Szkłem nazywamy każdą substancję, która podczas ochładzania przechodzi w sposób ciągły ze stanu ciekłego do stanu, w którym jej lepkość jest większa niż 10^{13} puazów [1]. Zdolność przechodzenia w stan szklisty wykazują tylko te pierwiastki, które mają na zewnętrznej powłoce elektrony typu p. Należą do nich pierwiastki VI grupy układu okresowego takie jak tlen, siarka, selen i tellur. Pierwiastki grup III, IV i V układu okresowego mogą tworzyć szkła złożone, lecz same nie tworzą podstawowej struktury szkła.

W szklach, jony szklotwórcze tworzą sieć przestrzenną zwaną więźbą szkła, której podstawowymi elementami struktury są poliedry. W przypadku szkielek krzemianowych są to tetraedry $[SiO_4]$ powiązane ze sobą mostkami tlenowymi Si - O - Si. Obok jonów szklotwórczych w szklach mogą występować jony tzw. modyfikatorów. Dodawane są one w celu poprawy własności szkła. Modyfikatory więźby szkła odznaczają się dużymi rozmiarami kationów i niskim ładunkiem. Są to jony pochodzące od atomów z niewypełnioną podpowłoką s. Wprowadzenie tlenków metali alkalicznych do stopu krzemionkowego prowadzi do zerwania części mostków tlenowych łączących ze sobą tetraedry. W wyniku tego w szkło pojawiają się atomy tlenu tylko jednostronnie związane z atomami krzemu tzw. tleny aktywne czyli niemostkowe. Jony metali dwuwartościowych Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} wprowadzone do szkła powodują jedynie osłabienie wiązań, nie przerywając więźby szkła. Modyfikatorami więźby mogą być również

jony metali trójwartościowych np. Al^{3+} , B^{3+} . Jony te w szklach krzemianowych zajmują miejsca krzemu, pozostając najczęściej w tetraedrycznym otoczeniu jonów tlenowych.

Stwierdzono [2,3,4], że bor może występować w dwóch stanach koordynacyjnych $/BO_4$ i $BO_3/$. Szkła o składzie określonym przez $R = \frac{M_2O}{B_2O_3} < 0,5$ (M_2O - tlenek alkaliczny) zasadniczo nie zawierają niemostkowych tlenów. Ze wzrostem koncentracji jonów alkalicznych ponad $R = 0,5$ wzrasta ilość niemostkowych atomów tlenu.

1.2. Hipotezy dotyczące budowy szkła

Szkło jest materiałem, którego struktura stanowi stan pośredni pomiędzy budową cieczy i kryształów. Wszystkie próby stworzenia teorii budowy szkieł oparte są więc na analogiach ze stanem ciekłym lub też ze stanem stałym. Żadna z proponowanych hipotez nie daje jednak pełnego obrazu budowy i własności szkieł.

Znane są następujące hipotezy [5]: hipoteza krystalitów Lebiediewa, hipoteza bliskiego uporządkowania Kobeko, agregatowa hipoteza Bergiera i Botwinkina, krystalochemiczna hipoteza Zachariasena, hipoteza polimerowa Tarasowa i Stevelsa oraz hipoteza o niejednorodnej strukturze szkieł, rozwinięta przez Poraj-Koszica [6,7,8]. Obecnie przyjęte są zasadniczo dwa podejścia do zagadnienia struktury szkła, a mianowicie: teoria polimerowa i teoria mikroniejednorodnej struktury. Teoria polimerowa oparta jest na założeniu polimerowej budowy substancji szkłotwórczych i dobrze opisuje własności szkieł jednoskładnikowych i o niewielkiej liczbie składników. Badania Poraj-Koszica i Vogela dowodzą, że struktura szkła jest niejednorodna tzn. że w szkłe występują mikroobszary o zróżnicowanym

składzie chemicznym i różnej budowie geometrycznej. Mikroniejednorodna struktura szkielek krzemianowych związana jest w większości przypadków ze zjawiskiem likwacji [9,10] .

Zjawisko likwacji występuje wówczas gdy w wieloskładnikowym stopie współistnieją niemieszające się różne fazy ciekłe. Niezależnie od punktu widzenia autorów [11] , jako przyczynę likwacji w szklech można przyjąć wzajemne elektrostatyczne oddziaływanie między jonami stopu. Powoduje ono, że dwa różne rodzaje kationów dążą do utworzenia wokół siebie niemieszających się poliedrów tlenowych. Głównym czynnikiem określającym rozmiary obszarów likwacyjnych dwuskładnikowym szkielek krzemianowych jest stosunek $\frac{Z}{r^2}$ / Z - ładunek kationu, r - promień kationu/.

Do szkielek likwacyjnych należą m.in. szkła alkaliczno-krzemianowe. Dla tych szkielek charakterystyczne jest występowanie niejednorodnej struktury z wydzieleniem obszarów o podwyższonej zawartości składnika alkalicznego [12,13] . Jon modyfikator, który znajduje się w pobliżu elementarnego tetraedru powoduje jego polaryzację.

Niejednorodna struktura jest przyczyną powstawania w szkle obszarów polarnych i niepolarnych. Przy niewielkiej zawartości tlenków alkalicznych /do 10%/ polarne ugrupowania mogą tworzyć zamknięte obszary o podwyższonej zawartości tlenku alkalicznego. Przy ogólnej koncentracji tlenku alkalicznego 5-7% jego koncentracja w tych obszarach może osiągnąć nawet 25%. Zwiększenie koncentracji tlenku alkalicznego w szkle powoduje wzrost objętości obszarów bogatych w alkalia, co w konsekwencji doprowadza do tworzenia niezamkniętych mikroobszarów. Przy koncentracji tlenku alkalicznego większej niż 25% można nawet zaobserwować występowanie mikroobszarów bogatych w krzemionkę w matrycy bogatej w tlenki alkaliczne.

Przykładem szkieł likwacyjnych są również szkła typu $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ /gdzie $R = Na, K/$ [14,15,16] .

Tlenek boru jest w zasadzie modyfikatorem więźby szkła, ale może być też materiałem szkłotwórczym. Duża różnica długości wiązań $B-O$ /1,48 Å/ i $Si-O$ /1,60 - 1,63 Å/ powoduje strukturalną niemieszalność tetraedrów BO_4 i SiO_4 co jest przyczyną niemieszalności szkieł zawierających tetraedyczne grupy $[SiO_4]$ i $[BO_4]$ [17] . W szklach alkaliczno-boro-krzemianowych niejednorodności występują w formie wtrąceń szkła boranowego w szkło krzemianowe. Niejednorodności te mogą tworzyć krople lub strukturę przestrzenną przenikającą się ze strukturą krzemianową. W obszarach szkła boranowego i krzemianowego mogą powstać krople bogatsze w jony sodu i potasu.

W mikroniejednorodnych ośrodkach, a szczególnie w szklach mających skłonności do tworzenia likwacji występuje charakterystyczne zjawisko zwane segregacją aktywatora. Aktywatorami nazywa się atomy lub jony pierwiastków, które nadają szkłom pewne specyficzne własności /luminescencyjne, światło-czułe, magnetyczne/. Jony aktywatora w procesie zastygania szkła lokują się w tej fazie, w której wiązania chemiczne są najmniej trwałe tzn. w fazie zawierającej jony alkaliczne [94] .

1.3. Defekty struktury szkła

Uporządkowanie bliskiego zasięgu występujące w szklach może zostać zaburzone defektami struktury. Defektami struktury są wszystkie niedoskonałości rzeczywistej struktury szkła. Mogą to być: likwacje, mikroszczeliny, mikroobszary o obniżonej gęstości ładunków. Na powierzchniach rozdziału faz możliwe jest występowanie dużej gęstości stanów zlokalizowanych, mogących przechwycić ładunki

elektryczne. Jak wykazały badania prowadzone pod mikroskopem elektronowym [14,18], mikropęknięcia układają się dookoła niejednorodności, przyjmując kształt elipsy. Formowanie się mikropęknięć zaczyna się od submikropęknięcia prostopadłego do kierunku działania naprężenia. Takie submikropęknięcie powiększa się następnie przyjmując kształt elipsy. Inną przyczyną powstawania mikropęknięć struktury jest różnica współczynników rozszerzalności termicznej w obszarze niejednorodności i w jego otoczeniu. Różnica ta powoduje, że podczas ochładzania szkła obszary niejednorodności są ściskane lub rozciągane.

Badania szkieł naświetlonych promieniowaniem elektromagnetycznym lub naświetlanych wiązką elektronów wykazały [19,20], że na powierzchniach mikropęknięć może gromadzić się ładunek elektryczny.

Innym rodzajem defektu w szklach krzemianowych są wakanse tlenowe. Występują one gdy liczba atomów tlenu otaczających krzem jest mniejsza od czterech. Pewien rodzaj defektów tworzą również modyfikatory. Wprowadzenie modyfikatorów do szkła powoduje pojawienie się niemostkowych jonów tlenu. W szklach mogą także wystąpić defekty Frenkla i Schottky'ego [21].

Szkło może wykazywać również zdefektowanie elektronowe: dziury powstałe wskutek utraty jednego lub dwóch elektronów przez aniony tlenowe oraz quasi-swobodne elektrony w szklach krzemianowych występujące w wyniku obecności kationu Si^{3+} w miejsce Si^{4+} .

Efektywnymi pułapkami dla dziur są pierwiastki o zmiennej wartościowości. W szklach zawierających cer defekty mogą być spowodowane obecnością tego jonu. Cer jest jonem o zmiennej wartościowości i może tworzyć różne centra w zależności od swojego otoczenia w strukturze szkła. Centra te mogą być zapełniane elektronami

w czasie wytopu, a także w czasie napromieniowania. Pod wpływem ogrzewania próbki, elektrony z tych centrów mogą być uwalniane.

2. ELEKTRETY

2.1. Wytwarzanie i własności elektretów

Elektret jest to dielektryk zachowujący przez długi czas stan naelektryzowania i wytwarzający pole elektryczne w otaczającej go przestrzeni.

Pierwsze przypuszczenia dotyczące istnienia w przyrodzie stale spolaryzowanych dielektryków wyjaśnił uczony angielski Oliver Heaviside /1896 r./. Heaviside nie tylko przewidywał możliwość istnienia stale spolaryzowanych dielektryków, posiadających w związku z tym ładunki powierzchniowe, ale rozpatrywał teoretycznie niektóre ich własności. W latach 20-tych obecnego stulecia japoński fizyk Eguchi wyprodukował z wosku karnauba pierwszy elektret. W późniejszych latach próby wyjaśnienia zjawiska elektretowego podejmowali Sato i Mikola [22].

Podstawy teorii elektretów stworzyli Gemant, Adams i Gross [23,24,25,26]. Koncepcje Grossa rozwinął Swann [27] a następnie Gubkin [28,29,30,22] i Rudenko [31,32,33].

Istnieje kilka metod wytwarzania elektretów. W większości przypadków warunkiem koniecznym jest przyłożenie do dielektryka silnego pola elektrycznego. W zależności od sposobu wytwarzania rozróżniamy: termoelektrety, fotoelektrety, elektroelektrety, pseudoelektrety.

Elektret tym różni się od innych dielektryków, że na jego powierzchniach istnieją ładunki. Na powierzchni elektretu mogą pojawiać się ładunki o biegunowości przeciwnej niż pole polaryzujące lub też tego samego znaku. Gemant pierwsze z nich nazwał heteroładunkami, drugie homoładunkami. Hetero i homoładunki w

uformowanym elektrecie zmieniają się w różny sposób z czasem. Wartość heteroładunków może w ciągu kilku dni spaść do zera i efekt elektretowy znika. Taki przypadek występuje wtedy gdy elektret jest wytworzony w bardzo słabym polu polaryzującym. Częściej jednak heteroładunek po zmniejszeniu się do zera przekształca się w homoładunek, który utrzymuje się przez długi czas. Jeżeli elektret jest wytworzony w bardzo silnym polu polaryzującym i wykazuje od razu homoładunek to ładunek ten albo słabo zmienia się w czasie albo po przejściu pewnego maksimum pozostaje praktycznie niezmienny.

2.2. Teorie fenomenologiczne elektretów

Odpowiedź na pytania dotyczące istoty zjawiska elektretowego, długiego czasu zachowania stanu naelektryzowania, pochodzenia dwóch rodzajów ładunków elektretu oraz przyczyn zmiany znaku ładunku próbowało dać wielu badaczy.

W roku 1949 Gross [24,25] przedstawił hipotezę wyjaśniającą naturę zjawiska elektretowego. Heteroładunki /polaryzacja pozostała/ mogą powstać w wyniku jednego z trzech procesów:

- "zamrożenie" zorientowanych dipoli w czasie ostygnięcia dielektryka,
- "zamrożenie" jonów przesuniętych w polu elektrycznym,
- "zastyganie" ładunków powstałych na makroskopowych niejednorodnościach dielektryka.

W tworzeniu homoładunku istotną rolę odgrywa lokalizacja ładunków elektrycznych na centrach wychwytujących, rozmieszczonych na powierzchni dielektryka i w obszarze przyelektrodowym.

Źródłami homoładunków mogą być: zimna emisja elektronów z metalowych elektrod i lokalne przebicia warstwy powietrza między elektretem a elektrodami. Przy każdym przebiciu powstaje lawina jonów

i elektronów, które osiadają na powierzchni elektretu i pod wpływem pola elektrycznego migrują do wnętrza dielektryka.

Teoria Grossa wyjaśnia podwójną naturę ładunków elektretu jak również związaną z tym zmianą znaku ładunków w czasie. Jest to teoria jakościowa i nie można sprawdzić jej ilościowo. W oparciu o nią nie można jednak wyjaśnić przyczyn długotrwałej polaryzacji pozostałej.

W 1953 r. Gemant opierając się na teorii Grossa podał wyjaśnienie zjawiska elektretowego na gruncie fizykochemicznym. Przejście heteroładunków w homoładunki zachodzi na skutek neutralizacji części jonów przemieszczających się pod wpływem pola wewnętrznego w dielektryku. Długi czas życia elektretów objaśniany jest stabilnością orientacji dipoli, które mogą tworzyć nawet grupy domenowe. Wychodząc również z założeń Grossa, Swann [27], a później Gubkin [22, 28, 29, 30] wyprowadzili zależności opisujące czasowe zmiany efektywnego ładunku termoelektretu.

Znajomość czasu relaksacji, energii aktywacji i struktury dielektryka daje możliwość określenia natury mechanizmu molekularnego odpowiedzialnego za stan elektretowy.

2.3. Materiały elektretowe

Obecnie znana jest duża grupa elektretów wytwarzanych z organicznych materiałów takich jak: parafina, naftalen, polimery. W literaturze spotyka się również dane o stanie elektretowym w szklach.

O elektretach ze szkła pierwszy wspomniał w 1925 r. Mikola. Gubkin i Skanawi badali elektrety z pyrexu i topionego kwarcu. Dla pyrexu

otrzymali homoładunek $/0,7 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2/$, którego wartość po upływie 10 dni spadła do zera.

Systematyczne badania efektu elektretowego w szklach rozpoczęto w latach 60-tych.

Mednikowa i Szarnopolska [34] wykazały, że można uzyskać dostatecznie trwałe elektrety wytworzone z kilku grup szkieł boro-krzemianowych z małą zawartością tlenku alkalicznego. Otrzymane elektrety o powierzchniowej gęstości ładunków rzędu 10^{-5} C/m^2 zachowują swój ładunek dłużej niż 4 miesiące. Zbadano również wpływ temperatury polaryzacji i natężenia pola elektrycznego na efekt elektretowy.

Dalsze badania elektretów ze szkieł [22,30,35] wskazały, że efekt elektretowy występuje łatwiej w szklach zawierających likwacje i w szklach zawierających mikrokryształiczne agregaty $/0.5 - 1.0 \mu\text{m}/$. Próbowano również wytworzyć elektrety ze szkieł nieorganicznych spieczonych z proszków [36].

2.4. Termicznie stymulowana depolaryzacja elektretów

2.4.1. Równanie krzywej TSD

Cenniejsze dane o molekularnych mechanizmach hetero i homoładunku można otrzymać wykonując pomiary termostymulowanej depolaryzacji.

Metodę termostymulowanej depolaryzacji /TSD/ zapoczątkowali niemieccy uczeni Grotzinger i Frei, którzy w 1936 r. przedstawili podstawowe założenia zjawiska termodepolaryzacji. Bucci i Fieschi w 1964 r. podali teoretyczne podstawy metody TSD dla stałej prędkości nagrzewania. Zastosowali oni metodę TSD do analizy relaksacji

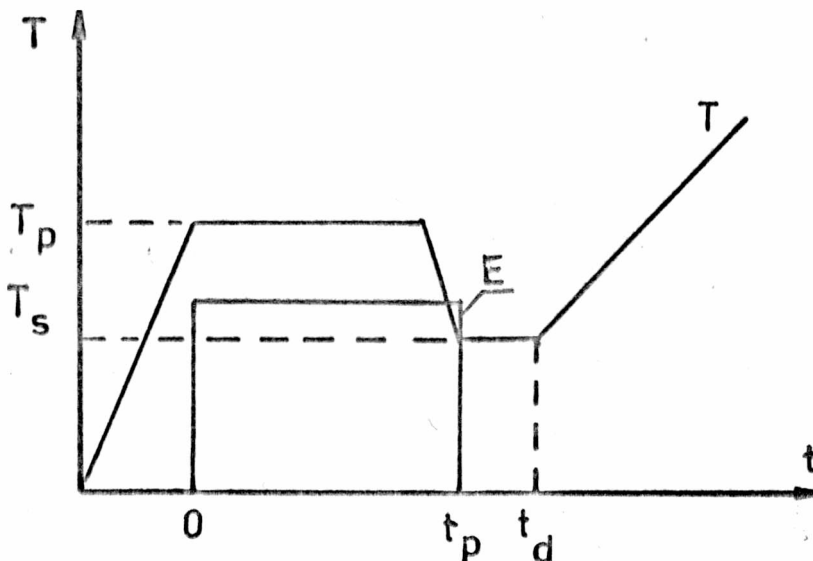
dipolowych w dielektrykach jonowych.

Pomiary TSD prowadzili także: Gross do badania efektu elektretowego w wosku karnauba oraz Gubkin do badania dielektryków ceramicznych.

W ostatnich latach teoria TSD została uogólniona przez Grossa, Perlmana i Cresswella oraz van Turnhouta [37] .

Metodę TSD stosuje się obecnie do badania różnych materiałów, takich jak polimery, półprzewodniki, materiały ceramiczne.

Metoda TSD polega na pomiarze gęstości prądu płynącego przez próbkę dielektryka przy rosnącej temperaturze. Po wytworzeniu termoelektretu próbka zostaje zwarta na określony czas t_d . Umieszczając tak przygotowany elektret między dwiema elektrodami i podgrzewając go ze stałą szybkością β /rys.1/ mierzymy gęstość prądu.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie procesu polaryzowania termoelektretu i pomiaru TSD

T_p - temperatura polaryzacji

T_s - temperatura początku pomiaru TSD

t_p - czas polaryzacji

t_d - czas zwarcia próbki

E - natężenie zewnętrznego pola elektrycznego

Źródłami pola elektrycznego w elektrecie mogą być:

- zamrożony w dielektryku stan polaryzacji P ,
- nadmiarowe ładunki swobodne objętościowe q_v i powierzchniowe q_s .

Płynący w obwodzie zewnętrznym prąd o gęstości j można opisać równaniem [38]:

$$j = \frac{1}{l} \left\{ \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{d}{dt} \int_0^l E(x,t) dx + \frac{d}{dt} \int_0^l P(x,t) dx + \sigma(T) \int_0^l E(x,t) dx + \right. \\ \left. + \mu(T) \int_0^l q_v(x,t) E(x,t) dx + D_{dyf} [q_v(l,t) - q_v(0,t)] \right\} \quad //$$

l - grubość próbki

ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni

ϵ_∞ - względna przenikalność optyczna

$E(x,t)$ - natężenie pola elektrycznego

$P(x,t)$ - polaryzacja wolnorelaksacyjna

$\sigma(T)$ - konduktywność

$\mu(T)$ - ruchliwość unoszenia

$q_v(x,t)$ - przestrzenna gęstość ładunku

D_{dyf} - współczynnik dyfuzji

Poszczególne człony równania oznaczają: gęstość prądu depolaryzacji nadążnej, depolaryzacji wolnorelaksacyjnej, przewodnictwa, unoszenia i dyfuzji.

Warunek zwarcia elektrod w układzie kontaktujących z dielektrykiem elektrod ($\int_0^l E(x,t) dx = 0$) eliminuje gęstość prądu depolaryzacji nadążnej i gęstość prądu przewodnictwa omowego. Pomijając składową dyfuzyjną gęstości prądu [37], całkowita gęstość prądu jest równa sumie gęstości prądu depolaryzacji wolnorelaksacyjnej

i gęstości prądu unoszenia.

W zależności od warunków tworzenia elektretu może występować przewaga polaryzacji wolnorelaksacyjnej i wtedy:

$$j = \frac{dP}{dt} \quad /2/$$

W materiale słaboprzewodzącym /małe σ / może występować przewaga ładunku przestrzennego $q_v(x,0)$ i wtedy dominuje gęstość prądu unoszenia:

$$j = \frac{1}{l} \mu(T) \int_0^l q_v(x,t) E(x,t) dx \quad /3/$$

2.4.2. TSD procesu Debye'a

Prąd TSD płynący w obwodzie podczas nagrzewania może być związany z obrotem zorientowanych dipoli. Równoważnym modelem do obracającego się dipola elektrycznego jest dwupołożeniowy model Fröhlicha. Podczas tworzenia termoelektretu dipole są orientowane przez działające pole E_p . Korzystając z równania Debye'a opisującego narastającą w próbce polaryzację i opierając się na podstawach modelu Fröhlicha otrzymuje się następujące wyrażenie na gęstość prądu TSD:

$$j(T) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{E_p}{\tau_0} \exp \left[-\frac{W}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_s}^T \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) dT \right] \quad /4/$$

gdzie τ_0 jest czynnikiem przedeksponencjalnym w równaniu na czas relaksacji $\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{W}{kT} \right)$ /5/

W - energia aktywacji procesu

β - szybkość ogrzewania

ϵ_s - statyczna przenikalność dielektryczna

k - stała Boltzmannna

T - temperatura

Równanie /4/ opisuje TSD pojedynczego procesu relaksacyjnego. Dla dielektryków rzeczywistych obserwuje się pewien rozkład czasów relaksacji. Znajduje to swoje odbicie w charakterystykach TSD. Rozkład czasów relaksacji τ może być wywołany albo rozkładem energii aktywacji W , albo rozkładem współczynnika τ_0 , a także jednoczesnym rozkładem obu tych wielkości. Wielkość τ_0 wynika głównie z rozmiarów i kształtów dipoli. Różne wartości energii aktywacji związane są z różnymi oddziaływaniami z innymi grupami molekularnymi tj. z różnymi oddziaływaniami najbliższych sąsiadów. Dla ciągłego rozkładu τ_0 [38,39,40] równanie /4/ ma postać:

$$j(T) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_p a(T) \int_0^\infty \frac{1}{\tau_0} \exp \left[-\frac{1}{\beta} \int_{T_s}^T \frac{1}{\tau_0} a(T) dT \right] G(\tau_0) d\tau_0 \quad /6/$$

dla ciągłego rozkładu energii aktywacji W :

$$j(T) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_p \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty a(T) \exp \left[-\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_s}^T a(T) dT \right] G(W) dW \quad /7/$$

gdzie

$$a(T) = \exp \left(-\frac{W}{kT} \right)$$

$G(\tau_0)$, $G(W)$ są funkcjami rozkładu, odpowiednio: czasów relaksacji i energii aktywacji

Van Turnhout [37] wyprowadził równania na charakterystyczne współczynniki korelacyjne dla czterech wybranych funkcji rozkładu: Geversa, Wagnera, Cole-Cole i Fousa-Kirkwooda. Pozwalają one w przypadkach rozkładu τ_0 czy W na obliczenie energii aktywacji, korzystając ze wzorów wyprowadzonych dla pojedynczego czasu relaksacji.

2.4.3. Metody obliczania parametrów relaksacyjnych

Analiza krzywych TSD umożliwia obliczenie parametrów relaksacyjnych dielektryków, a mianowicie: energii aktywacji W i czasu relaksacji τ lub $G(\tau)$ i $G(W)$ jeżeli proces nie jest prostym procesem relaksacyjnym [41].

Gęstość prądu $j(T)$ w procesie TSD jest zależna od energii aktywacji. Różniczkując wyrażenie /4/ i przyjmując $\frac{dj}{dT} = 0$ otrzymujemy wyrażenie określające temperaturę T_m , w której występuje maksimum gęstości prądu. Z tego równania można obliczyć czynnik przedeksponencjalny:

$$\tau_0 = \frac{kT_m^2}{\beta W \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right)} \quad /8/$$

Energię aktywacji można łatwo wyznaczyć wykonując pomiary TSD przy różnych szybkościach ogrzewania β_1 i β_2 . Energia aktywacji obliczona z przesunięć maksimów TSD wyraża się wzorem:

$$W = \frac{k T_{m1} T_{m2}}{T_{m2} - T_{m1}} \ln \frac{\beta_2 T_{m1}^2}{\beta_1 T_{m2}^2} \quad /9/$$

gdzie T_{m1} , T_{m2} - temperatury maksimum TSD przy szybkościach ogrzewania odpowiednio β_1 i β_2 .

Inną metodą obliczenia parametrów relaksacyjnych, opierającą się na równaniu /4/ jest metoda Garlicka-Gibsona [42], zwana również metodą początkowego wzrostu. Oparta jest ona na założeniu, że w wyrażeniu /4/ do pewnej wartości temperatury można zaniedbać drugi czynnik eksponencjalny. W tym zakresie temperatur gęstość prądu można opisać równaniem:

$$\ln j(T) = C - \frac{W}{kT} \quad /10/$$

Stąd łatwo obliczyć energię aktywacji, wykreślając zależność $\ln j(T)$ w funkcji $1/T$. Znajomość W pozwala wyliczyć ze wzoru /8/ wartość τ_0 .

Metoda Garlicka-Gibsona może być stosowana tylko dla gęstości prądów nie przekraczających 10% wartości odpowiadającej maksimum krzywej. Metoda ta jest stosowana m.in. w eksperymentach tzw. parcjalnego wygrzewania [43], rozdzielania pików [44,45] i termicznego próbkowania [46].

Metoda parcjalnego wygrzewania polega na tym, że próbkę z zamrożoną polaryzacją rozkadowuje się poprzez kolejne ogrzewanie od temperatury, w której zaczyna się pomiar $/T_g/$ do temperatury T_k , przy czym temperatura T_k jest za każdym następnym ogrzewaniem wyższa. W kolejnych cyklach ogrzewania ulegają depolaryzacji stany, którym odpowiadają coraz dłuższe czasy relaksacji.

Metoda Bucciego-Fieschiego i Guidiego zwana w skrócie BFG pozwala obliczyć parametry τ_0 i W z całej krzywej $j(T)$. Dla $\tau(T)$ można napisać następujące wyrażenie [44]:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \frac{W}{kT} = \ln \left[\int_{t(T)}^{\infty} j(t) dt \right] - \ln j(T) / 11/$$

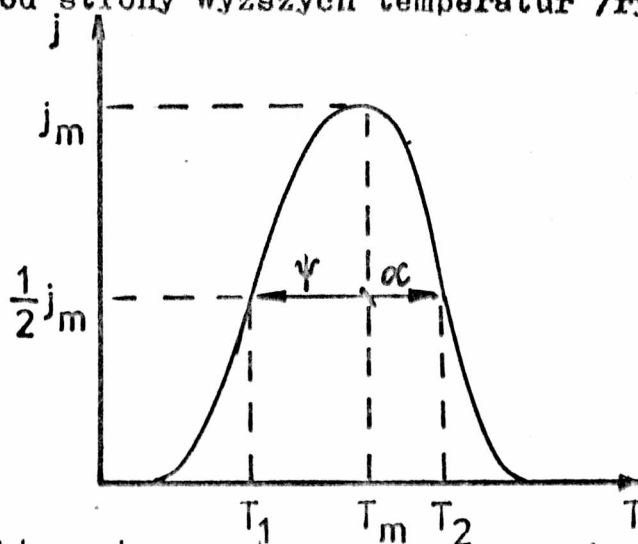
Całkę $\int_{t(T)}^{\infty} j(t) dt$ można wyznaczyć z dobrą dokładnością przez graficzne całkowanie krzywej $j(t)$. Wykres $\ln\{\tau(T)\} = f(1/T)$ powinien być linią prostą, której nachylenie daje informacje o energii aktywacji W , a przecięcie z osią rzędnych, wartość τ_0 .

Energię aktywacji można także obliczyć stosując metody szerokości połówkowych na podstawie trzech charakterystycznych wartości temperatury T_1 , T_2 , T_m .

T_m - temperatura odpowiadająca maksimum krzywej

T_1 - temperatura, w której gęstość prądu osiąga połowę wartości maksimum od strony niższych temperatur

T_2 - temperatura, w której gęstość prądu osiąga połowę wartości maksimum od strony wyższych temperatur /rys.2/



Rys. 2. Charakterystyczne temperatury, szerokości połówkowe dla krzywej TSD

Charakterystyczne szerokości połówkowe definiujemy w sposób następujący:

$\psi = T_m - T_1$ - niskotemperaturowa szerokość połówkowa

$\alpha = T_2 - T_m$ - wysokotemperaturowa szerokość połówkowa

$\eta = T_2 - T_1$ - całkowita szerokość połówkowa

Energię aktywacji oraz parametr T_0 można obliczyć ze wzorów wykorzystujących parametry ψ , α , η podanych przez Grossweinerja, Luszczyka i Chena. Chen [47] analizując numerycznie wzory Grossweinerja, Luszczyka i swój własny oraz uogólniając je dla kinetyki z -tego rzędu, wprowadził do nich poprawki podwyższając w ten sposób dokładność obliczeń parametrów TSD. "Poprawione" wzory dla kinetyki I rzędu przedstawiają się następująco:

wzór Luszczyka
$$W_L = \frac{0.97 \cdot k T_m^2}{\alpha} \quad /12/$$

wzór Grossweinerja
$$W_G = \frac{1.41 \cdot k T_m T_1}{\psi} \quad /13/$$

wzór Chena
$$W_{Ch} = \left(\frac{1.26 \cdot T_m}{\eta} - 1 \right) \cdot 2 k T_m \quad /14/$$

wzór Halperina-Branera-Chena
$$W_{HBCh} = \frac{1.51 \cdot k T_m^2}{\psi} - 3.16 \cdot k T_m \quad /15/$$

Rząd kinetyki może być wyznaczony ze stosunku α/η , który wynosi 0.42 dla I rzędu, a 0.52 dla II rzędu. Wg Chena [47] najlepsze przybliżenie energii aktywacji otrzymuje się z obliczeń ze wzoru /15/, zaś dla T_0 najlepsze rezultaty daje zmodyfikowany wzór Luszczyka /dokładność 10%/.

Cowell i Woods [48] zaproponowali metodę dopasowania numerycznego krzywych teoretycznych do doświadczalnych.

Metodą kolejnych przybliżeń można wyznaczyć wartość energii W , dla której otrzymamy najmniejsze różnice między wartościami gęstości prądów krzywej obliczonej numerycznie a wartościami eksperymentalnymi.

2.4.4. Polaryzacja ładunku przestrzennego

Obok polaryzacji dipolowej, źródłem prądu TSD w dielektryku jest ładunek przestrzenny. W każdym dielektryku występują nośniki swobodne. Są one generowane termicznie, mogą też być wstrzyknięte do dielektryka z zewnątrz /z elektrod lub przestrzeni międzyelektrodowych/. Elektroдами zapewniającymi powstanie prądów

ograniczonych ładunkiem przestrzennym są elektrody wstrzykujące. Mogą to być metale, półprzewodniki o odpowiednio dobranych pracach wyjścia lub roztwory wodne silnych utleniaczy i reduktorów.

Powstający ładunek przestrzenny wnosi wkład do polaryzacji dielektryka. Ładunek przestrzenny jest przyczyną powstawania wewnętrznego pola elektrycznego w próbce dielektryka. Pod wpływem tego pola ładunek przestrzenny przemieszcza się w stronę elektrod, rekombinując częściowo z ładunkiem o znaku przeciwnym. W pobliżu elektrod gromadzą się nośniki tworzące chmurę ładunku przestrzennego, składającą się z elektronów i jonów obydwu znaków. W zależności od względnej ruchliwości kationów i anionów oraz rodzaju użytych elektrod można otrzymać różne charakterystyki ładunku przestrzennego.

Pod wpływem wewnętrznego pola elektrycznego poruszają się także ładunki równowagowe w próbce. Część ładunków nadmiarowych może być więc również neutralizowana przez lokalne prądy przewodnictwa.

Van Turnhout [37] podał wyrażenie na gęstość izotermicznego prądu rozładowania w obwodzie zwartym:

$$j = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty \mu(T)}{2d} [E^2(d,t) - E^2(o,t)] \quad /16/$$

$\mu(T)$ - ruchliwość unoszenia,
 $E(o,t)$, $E(d,t)$ - czasowe przebiegi natężeń pól przy odpowiednich elektrodach.

Udział unoszonego ładunku w prądzie resorpcji jest bardzo mały. Spowodowane jest to tym, że dryf ładunków odbywa się na stosunkowo małych odległościach, ponieważ ładunki są po drodze

neutralizowane. Wielkość uwolnionego ładunku zależy od konduktywności σ oraz od ładunku przestrzennego wewnątrz próbki.

Zastosowanie elektrod częściowo blokujących powoduje, że przepływ ładunków do elektrod jest częściowo lub zupełnie blokowany. W próbce powstają gradienty koncentracji. Dyfuzja doprowadza do ujednorodnienia rozkładu ładunków w całej próbce w odróżnieniu od dryfu, który skupia je blisko elektrod blokujących.

Van Turnhout pokazał, że w przypadku dyfuzji obserwuje się podobny przebieg krzywej TSD jak przy procesach orientacji dipoli. Różnica polega jedynie na tym, że zależność od natężenia pola E_p ładunku uwolnionego w czasie TSD jest nieliniowa. Eksperymentalnie można również odróżnić udział dryfu od dyfuzji w TSD. Dla gęstości prądu unoszenia wykres Bucciego nie jest linią prostą, podczas gdy dla dyfuzji obserwuje się linię prostą w całym zakresie temperatur.

Makroskopowy ładunek w dielektryku tworzy się wskutek pułapkowania elektronów. W dielektryku rzeczywistym istnieje zawsze pewna ilość defektów. Zjawisko pułapkowania opisuje się korzystając z modelu pasmowego. Dla ciał amorficznych model taki zaproponował Mott [49]. Do interpretacji krzywych TSD po raz pierwszy model ten zastosowali Creswell i Perlman [43]. Założyli oni, że na skutek ładowania ulotem, elektrony wnikają do pewnej głębokości i gromadzą się w pułapkach wytwarzając lokalne pole elektryczne. Opróżnianie pułapek jest procesem termicznie stymulowanym, a transport nośników odbywa się przez przewodnictwo omowe.

Na formowanie się ładunku przestrzennego mają wpływ niejednorodności w dielektryku, które wyrażają się lokalnymi zmianami

$$\epsilon'(x), \epsilon''(x) \text{ lub } \sigma(x).$$

W strukturach niejednorodnych ładunek gromadzi się na powierzchniach

rozdzielających obszary o różnych właściwościach. W szklach mogą nimi być powierzchnie rozdzielające obszary likwacji od matrycy, obszary amorficzne od krystalicznych, obszary szkła od szczelin powietrznych lub gazowych.

Struktury takie można opisać opierając się na modelu kondensatora dwuwarstwowego Maxwella-Wagnera. Model ten służy jako punkt wyjścia do tworzenia bardziej złożonych modeli, np. cząstek zawieszonych w materiale o innych własnościach.

W modelu Maxwella-Wagnera zakłada się, że same warstwy są jednorodne i w dielektryku istnieje tylko przewodnictwo, a nie ma strat polaryzacyjnych. Ładunek zgromadzony jest tylko na powierzchniach granicznych.

Gęstość termicznie stymulowanego prądu TSD w mechanizmie Maxwella-Wagnera można opisać [37,50] zależnością:

$$j = - \frac{\sigma(\infty) d_1 \sigma_1(T) \left[\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - \frac{\sigma_2(T)}{\sigma_1(T)} \right]}{\epsilon_0 \epsilon_1 d_2 \left[\frac{d_2}{d_1} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right]^2} \exp \left(- \frac{1}{\beta} \int_{T_s}^T \frac{dT}{\tau_{MW}(T)} \right) \quad /17/$$

gdzie

$$\tau_{MW} = \frac{\epsilon_0 \left[\frac{\epsilon_1}{d_1} + \frac{\epsilon_2}{d_2} \right]}{\frac{\sigma_1(T)}{d_1} + \frac{\sigma_2(T)}{d_2}} \quad /18/$$

ϵ_1, ϵ_2 - przenikalność dielektryczna warstwy 1,2

σ_1, σ_2 - konduktywność warstwy 1,2

d_1, d_2 - grubość warstwy 1,2

Wynika stąd, że prąd TSD w przypadku jednakowych przenikalności dielektrycznych warstw jest uwarunkowany głównie różnicą konduktywności obu warstw.

Ponieważ równanie /17/ jest podobne do równania opisującego proces

depolaryzacji, energię aktywacji można obliczyć kreśląc krzywe Bucciiego [37] .

2.4.5. TSD elektretów ze szkieł

Metodę TSD stosowano również do badań struktury szkieł. Bucci otrzymał dwa maksima prądu TSD tak dla amorficznego jak i krystalicznego kwarcu. Gubkin ze współpracownikami [22], badając efekt elektretowy w szklach boro-krzemianowych z małą zawartością alkaliów stwierdził występowanie w prądzie TSD dwóch maksimów odpowiadających heteroładunkowi i homoładunkowi. Metodę TSD stosowali również Thurzo, Barančok^v i Doupovec [39,40, 51,52] dla określenia ruchliwości jonów w szklach fosforanowych oraz do badania polaryzacji dielektrycznej w szkle GeS. Badania ruchliwości jonowej w szklach sodowo i ołowiowo-krzemianowych, wykorzystując analizę prądu TSD prowadzili również Chi-Ming Hong i Day [53] .

3. SZKŁO W ZEWNĘTRZNYM POLU ELEKTRYCZNYM

3.1. Zjawiska w stałym polu elektrycznym

Nośnikami ładunku elektrycznego w szklach mogą być elektrony, kationy, aniony oraz zjonizowane defekty struktury /np. wakanse/.

Jeżeli do szkła przyłożymy stałe pole elektryczne, obserwuje się przesunięcie ładunków w próbce [54,55,56]. Przesunięcie to może być wywołane: polaryzacją elektronową, polaryzacją atomową, polaryzacją orientacji lub polaryzacją ładunku przestrzennego.

Stałe pole elektryczne powoduje również przepływ prądu, który polega na migracji jonów poprzez szkło.

Dzięki procesom aktywacji jony mogą przeskakiwać z jednego położenia odpowiadającego minimum energii do drugiego takiego położenia. Pole elektryczne kieruje ten ruch w stronę katody. Każdy przeskok związany jest z przejściem bariery energetycznej i stąd przewodnictwo w stałym polu wzrasta gwałtownie gdy rośnie temperatura.

Oporność ϱ w stałym polu może być wyrażona przez równanie:

$$\varrho = \varrho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad /19/$$

gdzie

ϱ_0 - stała dla danego szkła

ΔE - energia aktywacji procesu przewodzenia

Dla danego szkła przewodność elektryczna zależy od rodzaju i koncentracji kationów alkalicznych.

Obok przewodnictwa jonowego w szkle może występować wakansowy mechanizm przewodnictwa [57,21]. Wakanse w szkle mogą być generowane dzięki ruchliwości termicznej zgodnie z teorią defektów

Frenkla, zastosowaną dla szkieł przez Müllera [58]. Ścieżki wakansów tworzą system sieci. Przewodnictwo obserwuje się gdy pod wpływem pola elektrycznego następuje przemieszczanie się wakansu.

3.2. Zjawiska w zmiennym polu elektrycznym

Jeżeli szkło umieścimy w zmiennym polu elektrycznym to występuje zjawisko relaksacji dielektrycznej. Podstawowym parametrem procesu relaksacji jest czas ustalania się równowagi układu składającego się z dużej liczby cząstek znajdujących się w ruchu cieplnym. W przypadku dielektryków zawierających słabo związane cząsteczki, najprostszym modelem polaryzacji relaksacyjnej jest głęboka studnia potencjału z dwoma położeniami równowagi rozdzielonymi barierą potencjału /tzw. model Fröhlicha/. Czas ustalania się polaryzacji relaksacyjnej w przypadku pojedynczego czasu relaksacji, opisywany jest wtedy zależnością:

$$\tau = \tau_0 \exp(W_m/kT) \quad /20/$$

W_m - wysokość bariery potencjału rozdzielającej dwa położenia równowagi

τ_0 - stała słabo zależna od temperatury.

Ponieważ $\omega_m = \frac{1}{\tau}$ /21/

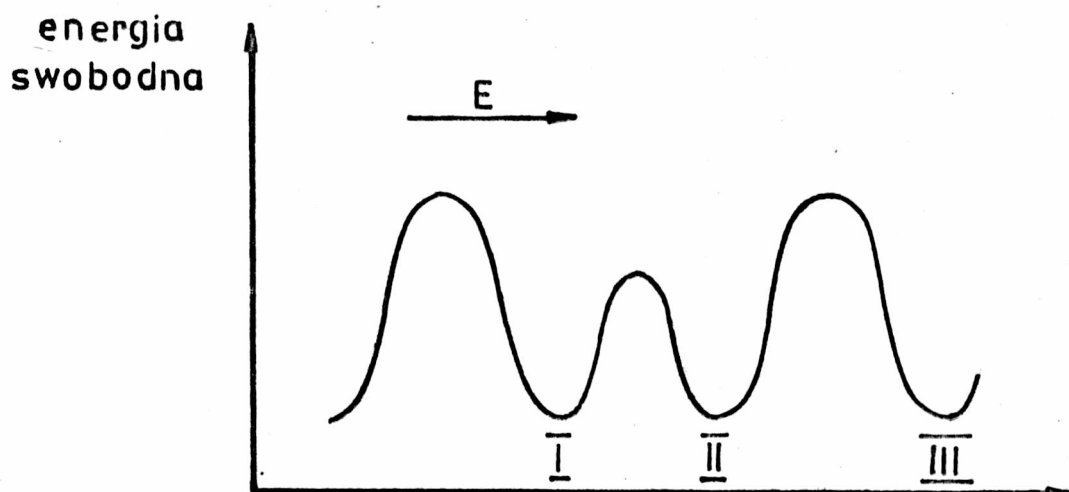
można zapisać

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{W_m}{kT}\right) \quad /22/$$

ω_m - częstotliwość odpowiadająca maksimum wartości $\epsilon''(\omega)$

Zależność /22/ pozwala na wyznaczenie energii aktywacji procesu relaksacyjnego z charakterystyk częstotliwościowych strat dielektrycznych przy różnych temperaturach.

Procesy relaksacyjne w szkłe wg Taylora [59] związane są z przechodzeniem jonów przez bariery potencjału o dwu różnych wysokościach /rys.3./.



Rys. 3. Model energetyczny szkła w przypadku barier o dwu różnych wysokościach

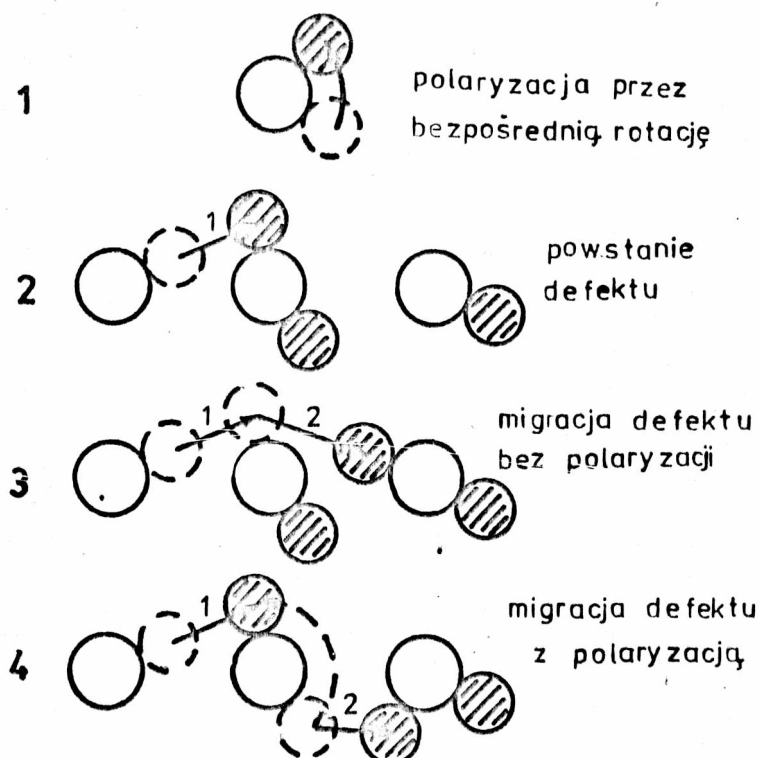
Względnie szybkie przesunięcia jonów odpowiadające przejściom przez niskie bariery /z pozycji I do II/ dają anomalny prąd stały i efekty relaksacji w polu przemiennym, długoczasowe przesunięcia przez wysokie bariery /z pozycji II do III/, normalny prąd stały. Opierając się również na teorii Fröhlicha, Tomadl [60] zaproponował teorię wyjaśniającą pojawienie się szerokiego rozkładu czasów relaksacji z określoną energią aktywacji dla każdego z nich, opartą na modelu jam potencjału o różnych głębokościach.

Model relaksacji dielektrycznej oparty na barierach potencjału o różnej wysokości rozważali też Macedo, Moynihan i Bose [61].

Przedstawione teorie oparte były na założeniu, że jon alka-

liczny pod wpływem energii termicznej opuszcza swe stabilne położenie i migruje przez sieć utworzoną z jonów tlenu i krzemu.

Charles [62,63] proponuje teorię wyjaśniającą zjawiska relaksacji, dyfuzji i polaryzacji w szkle opartą na innych podstawach. Wg Charles'a wokół każdego niemostrkowego atomu tlenu istnieje pewna liczba równoważnych położań dla jonów alkalicznych. Te równoważne położenia rozdzielone są barierami energetycznymi. W stanie równowagi i bez zewnętrznego pola, prawdopodobieństwo zmiany położań jonów alkalicznych jest jednakowe dla wszystkich położań. Pod wpływem zewnętrznego pola zwiększa się prawdopodobieństwo zajęcia przez jony alkaliczne wolnych miejsc po stronie katody w stosunku do atomu tlenu. Ta sytuacja prowadzi do polaryzacji orientacji. Częstość przeskoków kationów alkalicznych określa czasową zależność polaryzacji orientacji. Schematy dwu zasadniczych procesów, a mianowicie: rotacji bezpośredniej i rotacji pośredniej są przedstawione na rysunku 4.



Rys. 4. Model przewodnictwa i polaryzacji w szklach wg Charlesa

Rotacja bezpośrednia /przypadek 1/ spowodowana jest przeskokiem jonu alkalicznego z jednej pozycji równoważnej do drugiej.

Jon alkaliczny może także opuścić swoje miejsce przy jednym atomie tlenu i zająć miejsce przy innym atomie. Powstaje wtedy defekt struktury, gdyż przy jednym z atomów tlenu występują dwa jony alkaliczne /przypadek 2/. Jon tworzący defekt może przejść do sąsiedniego jonu tlenu. Zachodzi wtedy migracja defektu /przypadek 3/. Migracji może towarzyszyć polaryzacja /przypadek 4/, jeśli ruch kontynuowany jest przez jon zajmujący już wcześniej miejsce przy danym atomie tlenu. Może też nie występować polaryzacja /przypadek 3/, gdy ruch jest kontynuowany przez jon tworzący defekt struktury.

Przyczyną strat dielektrycznych występujących w polu zmiennym jest rotacja pośrednia. Natomiast efekty w polu stałym są związane zarówno z rotacją bezpośrednią jak i pośrednią.

Taylor, Macedo-Moynihan-Bose i Stevels interpretują procesy relaksacji dielektrycznej z punktu widzenia statystycznego rozmieszczenia jonów alkalicznych w szklach.

Inni autorzy [65] wiążą relaksację dielektryczną z mikroniejednorodną budową szkła.

Mikroniejednorodność struktury wiąże się najczęściej ze zjawiskiem rozdziału fazowego. Do interpretacji pomiarów dielektrycznych dla szkieł z rozdziałem fazowym stosuje się teorię Maxwella-Wagnera-Sillarsa. Teoria ta dla szkieł została zaadaptowana przez Charlesa [66]. Stosując wzory Wagnera i Sillarsa dla cząstek /sferycznych i wydłużonych/ o dużej stratności, zawartych w małostratnym dielektryku, można obliczyć zarówno czas relaksacji jak i konduktywność polarnej fazy w próbie.

Isard [61] uważa, że model przewodności jonowej dla niejednorodnego szkła oparty na teorii Maxwella może być stosowany do opisu relaksacji dielektrycznej w materiałach z niejednorodnościami o dużych rozmiarach, które występują w przypadku rozdziału faz. Dla mniejszych niejednorodności, Isard rozważa model, w którym zakłada, że szkło może być traktowane w przybliżeniu jako układ warstw zawierających dwa jednorodne materiały.

Straty dielektryczne w szklach związane są z ich przewodnością. Częstotliwościowe maksimum strat relaksacyjnych wykazuje taką samą zależność od temperatury jak przewodność elektryczna. Istnieje empiryczny związek między stratami dielektrycznymi /częstotliwością f_m odpowiadającą występowaniu maksimum strat/ i przewodnością w stałym polu elektrycznym w postaci [67,68] :

$$f_m = \sigma_0 / 2 \pi p \epsilon_0 \Delta \epsilon \quad /23/$$

$\Delta \epsilon$ - wielkość dyspersji dielektrycznej równa różnicy między względną stałą dielektryczną w niskich częstotliwościach ϵ_s i wysokoczęstotliwościową ϵ_∞ ,
 p - współczynnik korelacyjny.

Dla wyjaśnienia relacji /23/ Nakajima proponuje model przewodzących ścieżek.

Tomozawa [69] badając relaksację dielektryczną dla szkieł GeO_2 zawierających niewielką ilość Na_2O pokazał, że lepszą zgodność z doświadczeniem daje równanie

$$f_m = \sigma_0 / 2 \pi \epsilon_0 \epsilon_\infty \quad /24/$$

3.3. Efekt mieszanych alkaliów

Dodatek drugiego tlenku alkalicznego do szkła krzemianowego powoduje zmiany jego własności. Obserwuje się 2-5 krotne zmniejszenie wartości przewodnictwa i strat dielektrycznych. Efekt ten nazywa się efektem mieszanych alkaliów. Dotychczas nie ma jednoznacznej teorii, która wyjaśniałaby naturę tego zjawiska. Istnieje kilka hipotez tłumaczących wpływ mieszanych alkaliów na własności szkła [71,72]. Do pierwszej grupy można zaliczyć hipotezy, które wiążą efekt mieszanych alkaliów z własnościami strukturalnymi więzby szkła /teoria Müllera, Charles'a, Langyela-Boksaya-Stevelsa/. Druga grupa teorii podkreśla różnice w wiązaniach i koordynacji otoczenia jonów alkalicznych w mieszanych alkaliach /teoria Mazurina, Sakurai-Ooka, Hendriksona-Braya/.

3.4. Wpływ elektrod na pomiary elektryczne

Przy pomiarach elektrycznych ogromne znaczenie ma wybór elektrod [58,73-76]. Najczęściej w tego rodzaju badaniach stosuje się elektrody ze złota, srebra oraz aluminium. Jak pokazują badania, stosowanie tych elektrod ma wiele wad. Użycie przylegających elektrod /pasta, napylenie w próżni/ może powodować reakcję elektrod z jonami w szkle, dając wzrost strat dielektrycznych i pojemności w niskich częstotliwościach.

Ostatnio, coraz częściej stosuje się elektrody stalowe [73,76,56] i grafitowe. Grafit przewodzi prąd elektryczny elektronowo. Na skutek oddziaływania ze szkłem wokół anody tworzy się źle przewodząca warstwa ładunku przestrzennego [74]. Jon C^{4+} deformuje jon O^{2-} i powstaje jon węglanowy CO_3^{2-} o małych odległościach C-O.

Pod wpływem działania kationów zachodzi rozluźnienie wiązania. Mazurin ze współpracownikami pokazali, że przy spełnieniu odpowiednich warunków, stosowanie tzw. elektrod polaryzujących, do których należy grafit nie powoduje znaczących błędów w pomiarach przewodności elektrycznej.

3.5. Wpływ struktury na własności elektryczne szkielek, w których występuje rozdział faz

Badanie własności elektrycznych umożliwia określenie mikrostruktury szkła [66,77-86].

Dla szkła dwufazowego:

1. Jeśli faza przewodząca jest ciągła, to zdolność przewodzenia określa ta faza. Wielkość przewodności zależy nie tylko od składu fazy przewodzącej ale również od jej objętości.
2. Jeżeli faza przewodząca tworzy zamknięte obszary otoczone fazą gorzej przewodzącą, wtedy przewodnictwo elektryczne i energia aktywacji zależą od fazy przewodzącej.
3. Występowanie polarnych wtrąceń, zawartych w niepolarnym środowisku, powoduje pojawienie się na częstotliwościowo-temperaturowych zależnościach strat dielektrycznych charakterystycznych maksimów.

Energię aktywacji przewodności obszaru zamkniętego można wyznaczyć na podstawie położenia maksimów na krzywych zależności strat dielektrycznych od częstotliwości zmierzonych przy różnych temperaturach. Znając dodatkowo energię aktywacji przewodności fazy niepolarnej i zmiany oporu właściwego z temperaturą, można określić zmiany

składu faz oraz zmiany wielkości obszarów tych faz spowodowane przejściem jonów alkalicznych z polarnej matrycy do obszarów niepolarnych pod wpływem wzrostu temperatury.

W przypadku niezamkniętych wtrąceń, gdy obie fazy /polarna i niepolarna/ są ciągłe, krzywa relaksacji w funkcji temperatury staje się podobna do krzywej przewodności i nie obserwuje się maksimów.

4. ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W SZKŁACH

Rozpraszanie światła w szklach zachodzi na mikroniejednorodnościach. Centrami rozpraszającymi są obszary likwacji, krystality, mikropeknięcia. Zjawiska rozpraszania światła obserwowane w wielu szklach optycznych różnią się w sposób istotny od typowych zjawisk występujących w innych materiałach, opisanych przez teorię Rayleigh'a oraz teorię Mie.

Natężenie światła rozproszonego w szklach związane jest z długością fali zależnością $I \sim \lambda^p$ gdzie p przyjmuje wartość od 2.5 do 8. Natężenie światła rozproszonego pod kątem 90° do kierunku padającej wiązki określone jest podobną zależnością ale p zawiera się od 4 do 7. Rozproszenie w tylną półsferę często setki razy przewyższa rozproszenie do przodu. Zjawisko to określa się mianem odwrotnego efektu Mie. Kształt indykatrixy rozpraszania opisuje się współczynnikiem asymetrii $z = \frac{I_{\theta}}{I_{180-\theta}}$ gdzie θ i $180-\theta$ są kątami względem kierunku prostopadłego do padającej wiązki.

Najczęściej za θ przyjmuje się wartości 45° . Dla efektu Mie wartość $z > 1$, dla rozpraszania rejlejowskiego $z = 1$, dla odwrotnego efektu Mie $z < 1$.

Wszystkie zjawiska, których nie da się opisać przez żadną z tych teorii rozpraszania określa się jako rozpraszanie anomalne.

Zamiast ogólnej teorii, do opisu rozpraszania światła w szklach stosuje się przybliżenie kinematyczne [87].

Przybliżenie kinematyczne teorii rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego przez ciało niejednorodne polega na określeniu sumarycznej amplitudy światła rozproszonego przez oddzielne obszary ciała, które są traktowane jako dipole. Przy sumowaniu bierze

się pod uwagę zależności fazowe między falami rozproszonymi, a efekty wzajemnego oddziaływania są pomijane.

Uniwersalną charakterystyką ciał niejednorodnych używaną w teorii kinematycznej jest funkcja korelacyjna.

$$\phi(r) = \int \Delta\epsilon(r') \Delta\epsilon(r+r') dv' \quad /25/$$

$\Delta\epsilon(r')$, $\Delta\epsilon(r+r')$ - lokalne odchylenia stałej dielektrycznej od wartości średniej,

$\phi(r)$ - funkcja korelacyjna.

Przybliżenie kinematyczne zostało zastosowane do wielu prostych szkieł o strukturze dwufazowej /np. szkieł sodowo-krzemionkowych/. Dla szkieł o bardziej skomplikowanej strukturze obliczenie funkcji korelacyjnej wobec ich wielofazowej i prawie nieznannej struktury jest praktycznie niemożliwe.

Badania rozpraszania światła w szklach prowadzono głównie w celu śledzenia stadiów rozdziału fazowego oraz zmian zachodzących w szklach pod wpływem obróbki termicznej [87-93] .

5. METODY POMIARÓW I SCHEMATY UKŁADÓW POMIAROWYCH

5.1. Badania mikroniejednorodności struktury szkieł metodą pomiarów parametrów dielektrycznych

Wiele informacji o mikroniejednorodnej strukturze szkieł dostarczają badania własności elektrycznych. Określenie charakteru rozdziału faz i zmiany składu faz na podstawie przebiegu krzywych strat dielektrycznych w funkcji temperatury i częstotliwości daje w wielu przypadkach lepsze rezultaty niż dane otrzymane z mikroskopii elektronowej. Szczególnie cenne są informacje otrzymane dla materiałów, w których stosowany w metodach chemicznych odczynnik nie może wnikać głęboko do wnętrza próbki. Obliczona z krzywych strat dielektrycznych energia aktywacji relaksacji daje możliwość identyfikacji wewnętrznych obszarów niejednorodności.

Badania mikrostruktury szkieł krzemianowych prowadzono metodą pomiarów parametrów dielektrycznych przy niskich częstotliwościach.

5.1.1. Metoda pomiarów parametrów dielektrycznych

Jako metodę pomiarów wybrano badanie odpowiedzi próbki na falę prostokątną napięcia. Metoda ta została opisana w pracy [95]. Pomiary wykonano przy częstotliwości generatora 10 Hz i amplitudzie impulsów 10 V. Odpowiedź dielektryka rejestrowano fotografując ekran oscyloskopu.

Zmierzone wartości natężenia prądu odpowiedzi I_k w chwilach t_k powiązane są z parametrami układu zastępczego próbki C_n , R_n równaniem:

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{k1} & \dots & a_{kN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_N \end{bmatrix} \quad /26/$$

gdzie:

$$A_n = \frac{U}{R_n} \cdot \frac{2}{1 + \exp(-\theta/\tau_n)} \quad /27/$$

$$a_{kn} = \exp\left(-\frac{t_k}{\tau_n}\right) \quad /28/$$

2θ - okres fali prostokątnej napięcia

U - amplituda napięcia fali prostokątnej

$$\tau_n = R_n \cdot C_n$$

Rozkład czasów relaksacji można określić jeśli znane są wartości amplitudy A_n , a w zasadzie $1/R_n$ gdyż pozostałe wielkości są ustalone. Rozwiązując układ równań /26/ otrzymamy

$$\frac{1}{U} \begin{bmatrix} D_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{kn} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/R_1 \\ \vdots \\ 1/R_N \end{bmatrix} \quad /29/$$

gdzie: D_n jest macierzą diagonalną

$$\begin{bmatrix} D_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1 + \exp(-\theta/\tau_1)}{2} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \frac{1 + \exp(-\theta/\tau_n)}{2} \end{bmatrix} \quad /30/$$

Na tej podstawie można wyznaczyć przenikalność dielektryczną ϵ i $\tan \delta$.

Numeryczne rozwiązanie równania /29/ okazało się niemożliwe gdyż otrzymano ujemne wartości amplitudy [96] . Było to spowodowane dużym błędem operacji odwracania macierzy. Dodatkowy warunek na nieujemność amplitud czyni równanie /29/ sprzecznym. Zaistniała wobec tego konieczność opracowania analogowego urządzenia realizującego funkcję mnożenia przez macierz. Urządzenie takie wykonał W. Magierski [96] ; nazwano je symulatorem procesów relaksacyjnych. Działanie symulatora opisuje równanie:

$$k [I_n] = \left[\frac{1}{r_{kn}} \right] [U_n] \quad /31/$$

gdzie: $k [I_n]$ - wielkości prądów płynące na wyjściu urządzenia, przy czym k jest mnożnikiem programatora

$\left[\frac{1}{r_{kn}} \right]$ - macierz realizowana w przyrządzie

$[U_n]$ - zmierzony ciąg napięć na wejściu do symulatora

Wartości I_k zmierzone w 26 chwilach t_k z zakresu 0.5 μs do 50 ms; za punkt początkowy pomiaru przyjęto moment , w którym napięcie fali prostokątnej zmienia znak z /-/ na /+/. Chwile te zostały tak wybrane by zachować równe odstępy czasowe w skali logarytmicznej ($\lg \frac{t_{k+1}}{t_k} = \text{const}$) .

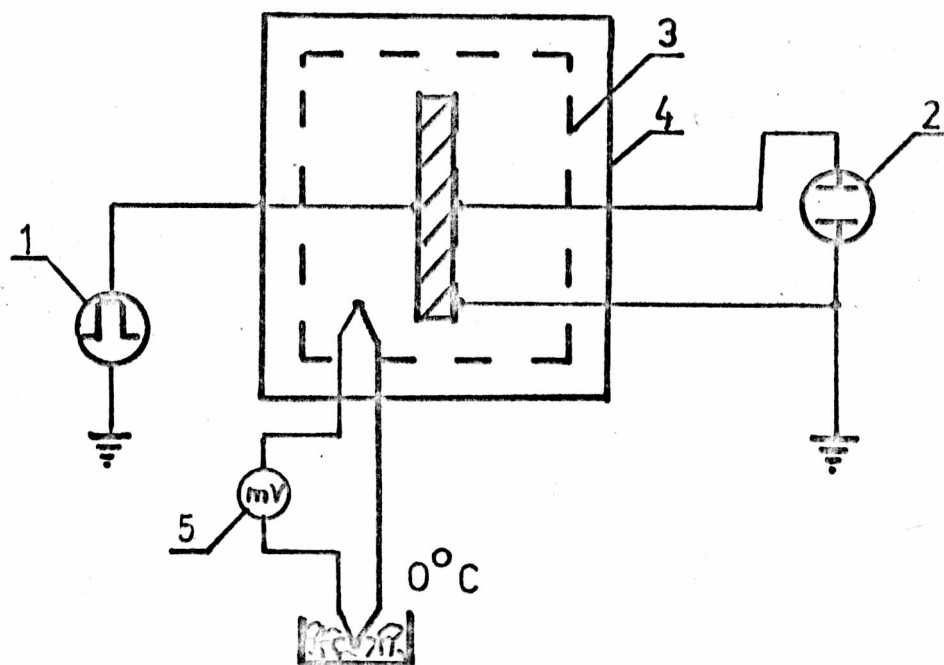
Parametry modelu otrzymano dla 30 stałych czasowych τ_n z zakresu $1 - 10^6$ Hz.

Program dla maszyny matematycznej Odra 1304 w języku Fortran, stosowany w celu przeliczenia parametrów modelu na $tg \delta$ w funkcji częstotliwości podano w aneksie i.

Wartości $tg \delta$ zmierzono dla różnych temperatur z zakresu 297-645K w jednakowych odstępach $\frac{1}{T}$.

5.1.2. Opis stanowiska pomiarowego do pomiarów parametrów relaksacyjnych w zakresie niskich częstotliwości

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys.5.

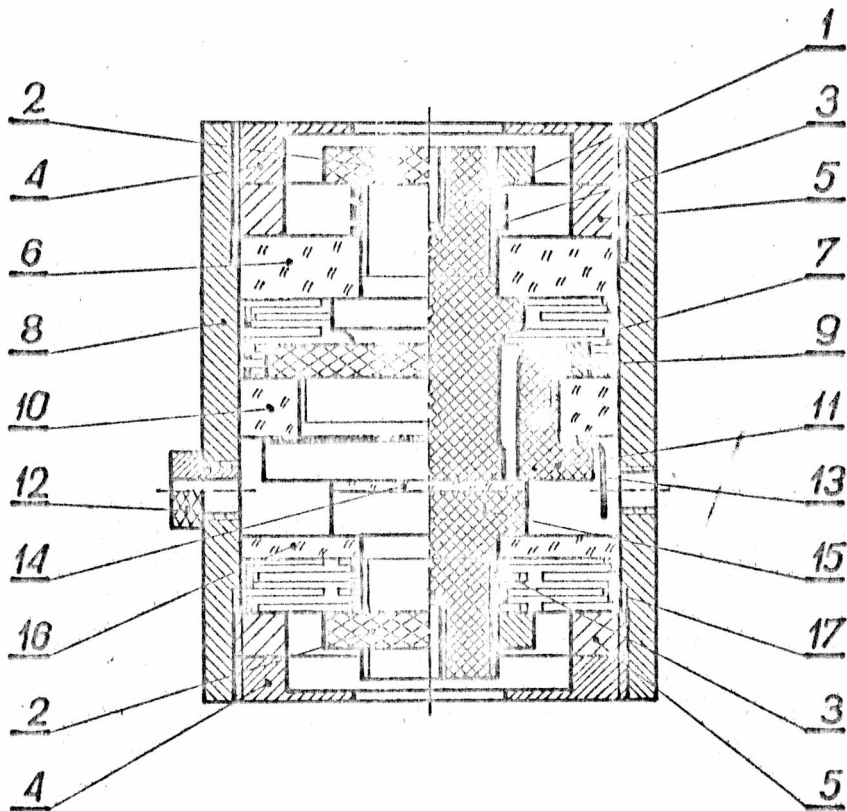


Rys. 5. Stanowisko do pomiaru odpowiedzi dielektryka na falę prostokątną napięcia

W skład układu pomiarowego wchodzi:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1. generator fali prostokątnej | 5. miliwoltomierz cyfrowy |
| 2. oscyloskop | |
| 3. komora pomiarowa | |
| 4. piec dentystyczny | |

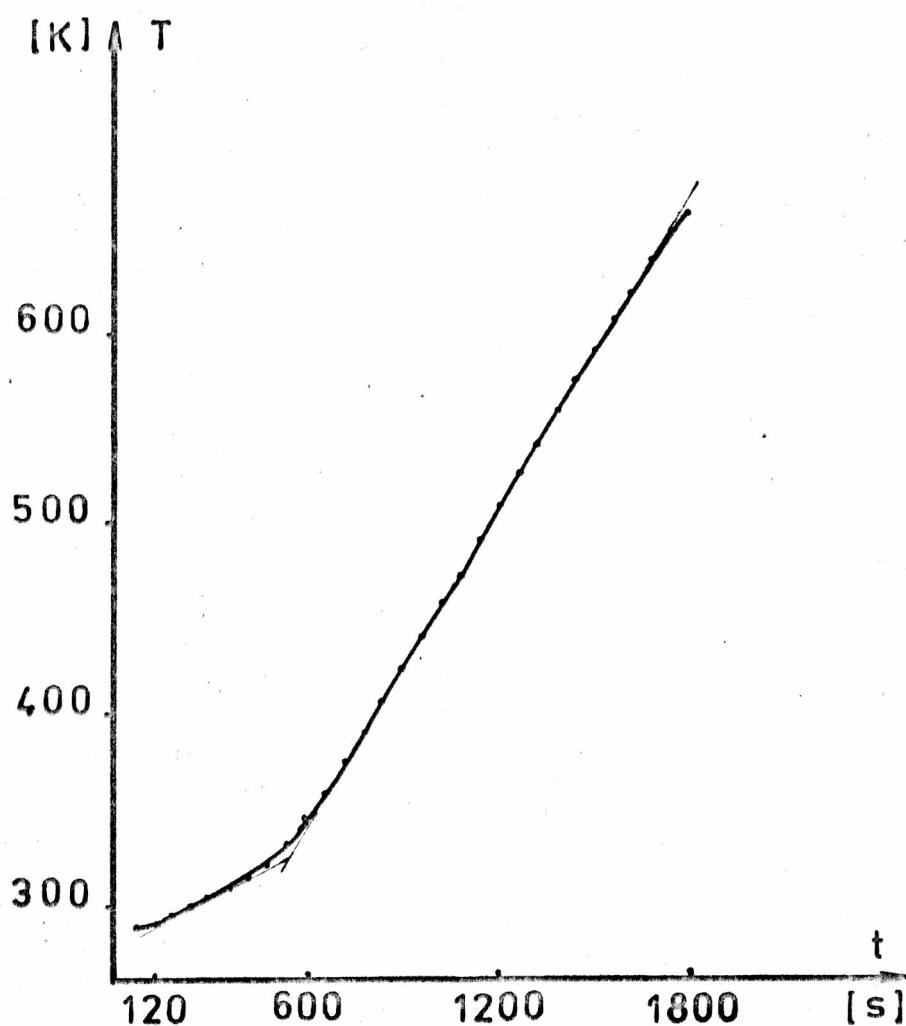
Schemat komory pomiarowej przedstawiono na rys.6 [97]. Pomiar wykonuje się przy elektrodach dociśniętych do próbki. Docisk elektrod jest zapewniony przez układ sprężyn ze stali żaroodpornej. Komora pomiarowa podczas ogrzewania znajdowała się wewnątrz pieca. Pomiar przeprowadzono nie stosując specjalnego programowania



17	Podkładka sprężysta	1	NC 10	39 32 14		
16	Izolator przeźroczysty	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	Oslona	2	NC10	39 32 04		
3	Podkładka sprężysta	2	NC10	39 32 03		
2	Nakrętka	2	NC 10	39 32 02		
1	Elektroda	1	grafit	39 32 01		
Poz.	Nazwa części lub zespołu	Ilość szt.	Materiał	Nr rys. (wym. materiału)	Ciężar	Uwagi

Konstruował	Nazwisko	Data	Podpis	 POLITECHNIKA WROCŁAWSKA INSTYTUT FIZYKI	Zastępuje rys. nr
Kreślił	W. Magierski				Zastąpiony przez rys. nr
Sprawdził					Nr archiwum
Zatwierdził					Arkusze
Skala	Nazwa rys.				Cecha wyrobu, Nr rys.

wzrostu temperatury. Na podstawie wyników pomiarów /rys.7/ stwierdzono, że w temperaturze od 290 K do 320 K szybkość grzania wynosi około 0,08 K/s, a w temperaturach 345-650 K około 0,3 K/s. W obu zakresach temperatury szybkość grzania była stała.



Rys. 7. Wykres szybkości grzania pieca

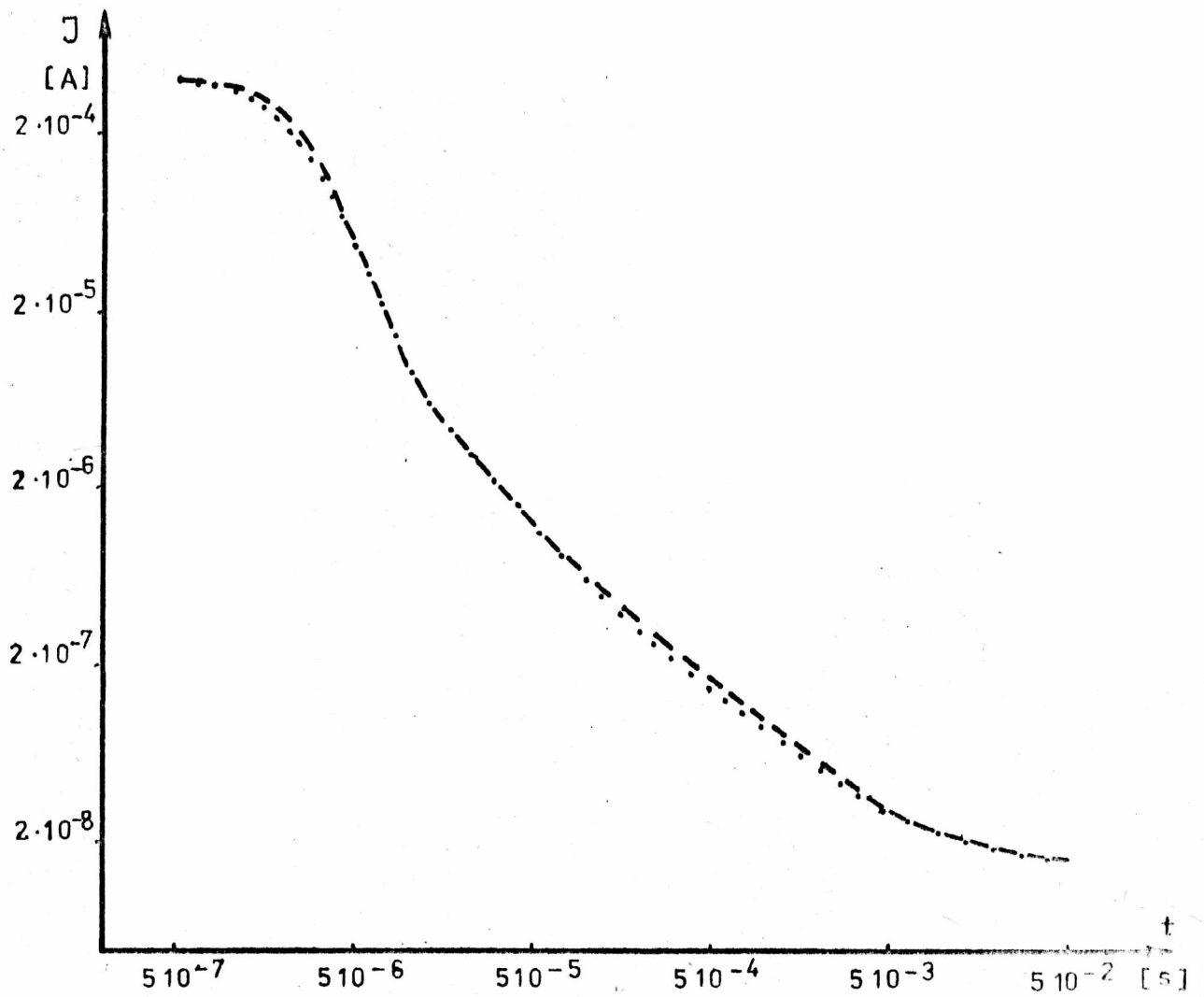
Temperaturę próbki mierzono za pomocą termopary Ni-Cr-Ni, znajdującej się w odległości 1 mm od próbki, wewnątrz komory pomiarowej. Zmierzono rozkład temperatur wokół próbki w 3 miejscach [98]. Otrzymane wyniki mieściły się w granicach błędu przyrządu pomiarowego /miliwoltomierz V534/.

Pomiary wykonano przy dynamicznej zmianie temperatury. Wszystkie przewody wykonano z drutu platynowego.

5.1.3. Analiza błędów pomiarów

Pomiary dielektryczne próbki wykonano w 2 etapach.

W pierwszym etapie rejestrowano za pomocą oscyloskopu odpowiedź próbki na prostokątną falę napięcia. Pomiar ten obarczony jest błędem standardowym, który powstaje przy odczycie napięcia z fotografii ekranu oscyloskopu. Błąd ten nie jest większy niż 5% [96]. W drugim etapie, za pomocą symulatora procesów relaksacyjnych przeprowadzono analizę przebiegów oscyloskopowych otrzymanych w pierwszym etapie. Błąd wynikający z samej konstrukcji symulatora i zastosowanych w nim elementów jest bardzo trudny do ocenienia, tym bardziej, że nakłada się nań błąd związany z subiektywną oceną zgrania wszystkich amperomierzy. Prócz tego popełniany jest błąd związany z metodą zastąpienia ciągłego rozkładu czasów relaksacji przez rozkład dyskretny. Zakładając, że rozbieżność między odpowiadającymi sobie wartościami krzywej otrzymanej na podstawie analizy na symulatorze a wartościami doświadczalnymi może być rozumiana jako błąd pomiaru, przeprowadzono analizę błędów. Maksymalny błąd nie przekracza 16%, a dla większości punktów pomiarowych mieści się w zakresie 5% do 10%. Porównanie wyników krzywej doświadczalnej i krzywej otrzymanej na podstawie analizy na symulatorze przedstawiono na rys.8.



Rys. 8. Porównanie wyników, krzywa kropkowana - krzywa doświadczalna, linia przerywana - krzywa na podstawie analizy na symulatorze

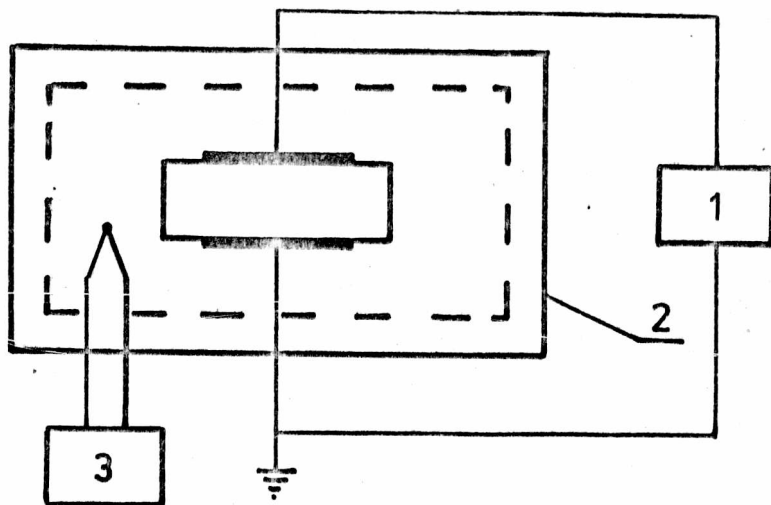
5.2. Badanie mikroniejednorodności szkieł metodą mikroskopii elektronowej

Mikroskopia elektronowa i pomiary dielektryczne wzajemnie się uzupełniają. Dają one informacje o własnościach fizycznych szkła, wynikających z rozdziału faz. Aby otrzymać pełniejsze dane o mikrostrukturze badanych szkieł w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej zostały wykonane zdjęcia mikroskopowe dla badanych próbek szkła. Z próbek wykonano repliki jednostopniowe węglowe, cieniowane platyną. Napięcie przyspieszające wynosiło 80 kV.

5.3. Badania ładunku powierzchniowego i objętościowego elektretów wytworzonych ze szkieł

5.3.1. Stanowisko do wytwarzania termoelektretów

Schemat układu do wytwarzania termoelektretów przedstawiono na rys.9.



Rys. 9. Schemat układu do wytwarzania termoelektretów

W skład układu wchodzi:

1. zasilacz wysokonapięciowy
2. piec dentystyczny, w którym umieszczony jest uchwyt z dwiema elektrodami dociskowymi i próbką
3. regulator temperatury

Temperaturę próbki mierzono termoparą Fe-Co znajdującą się w odległości 1 mm od próbki. Mierzono wartości temperatur dla kilku punktów wokół próbki. Obserwowane różnice wskazań nie przewyższały błędu odczytu temperatury.

Zastosowany regulator umożliwiał stabilizację temperatury z dokładnością około 10 K.

Aby wyeliminować przebicia w warstwie między dwiema elektrodami, średnica próbki ($\varnothing = 25,5$ mm) była nieco większa od średnicy elektrod ($\varnothing = 25$ mm).

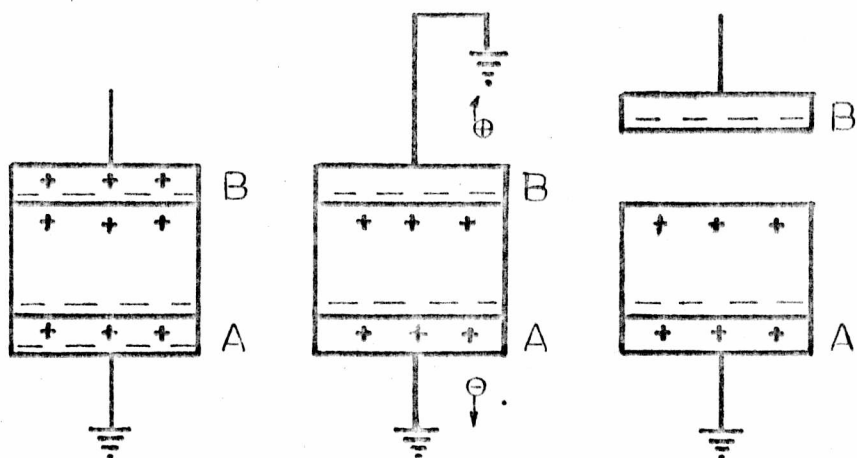
5.3.2. Metoda pomiarów ładunków powierzchniowych

Zwykle stosowaną metodą pomiaru ładunku powierzchniowego jest zaproponowana jeszcze przez Eguchi metoda indukcji elektrostatycznej.

Idea metody polega na pomiarze ładunku indukowanego na powierzchni elektrod /rys.10/.

Proces pomiaru przebiega następująco:

- badaną próbkę wcześniej spolaryzowaną wprowadzamy między elektrody pomiarowe,
- opuszczamy elektrodę górną do zetknięcia ze spolaryzowanym dielektrykiem /na elektrodach indukują się ładunki różnych znaków/,



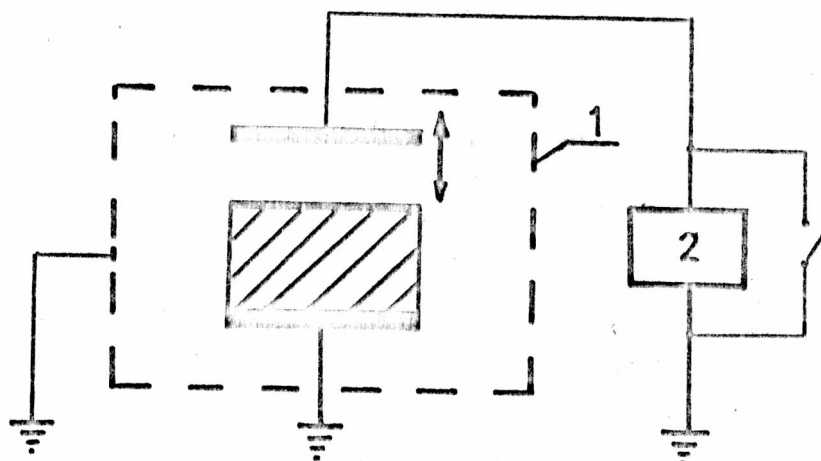
Rys. 10. Indukowanie się ładunku na elektrodzie ruchomej w polu elektrycznym wytworzonym przez elektret [26]

- uziemiamy elektrodę górną, ładunki ujemne z dolnej elektrody spływają do ziemi, ładunki dodatnie z górnej są neutralizowane,
- odłączamy elektrodę górną od ziemi i podnosimy na taką wysokość by nie było oddziaływania między dodatnim ładunkiem znajdującym się na górnej powierzchni elektretu i ujemnym ładunkiem elektrody. Ładunek elektrody staje się wówczas ładunkiem swobodnym. Obserwujemy wychylenie się wskazówki elektrometru.

5.3.3. Stanowisko do pomiarów ładunku powierzchniowego

W skład układu pomiarowego wchodzi : /rys.11/

1. komora pomiarowa z elektrodami i badaną próbką
2. elektrometr



Rys. 11. Układ do pomiaru ładunku powierzchniowego metodą indukcji elektrostatycznej

W komorze pomiarowej znajdowały się dwie elektrody ze stali, dolna przylegająca stale do próbki, a górna ruchoma.

Badania [99] pokazały, że aby osiągnąć optymalne warunki pomiaru, powierzchnia elektrod powinna być większa od powierzchni próbki.

W pracy stosowano elektrody o średnicy $\varnothing = 30$ mm.

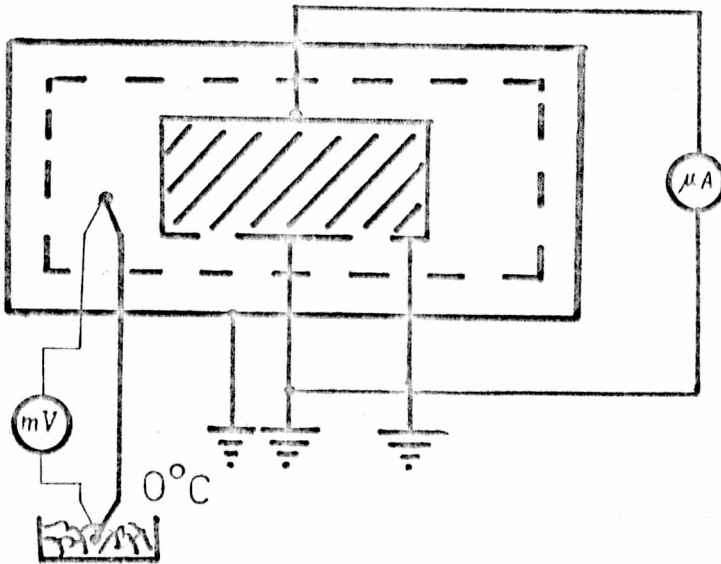
Szacuje się [34], że wynik pomiaru ładunku wyznaczonego metodą indukcji elektrostatycznej obarczony jest błędem 10-20%. Błąd ten wynika nie tylko z niestabilności ładunku ale i błędu metody.

5.3.4. Opis stanowiska do pomiarów TSD

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 12.

W jego skład wchodzi:

1. komora pomiarowa
2. piec dentystyczny
3. miliwoltomierz cyfrowy
4. nanoamperomierz



Rys. 12. Schemat układu do pomiarów prądu TSD

Schemat komory pomiarowej przedstawiono na rys.6.

Podobnie jak przy pomiarach dielektrycznych nie stosowano specjalnego programowania wzrostu temperatury /str. 45 /.

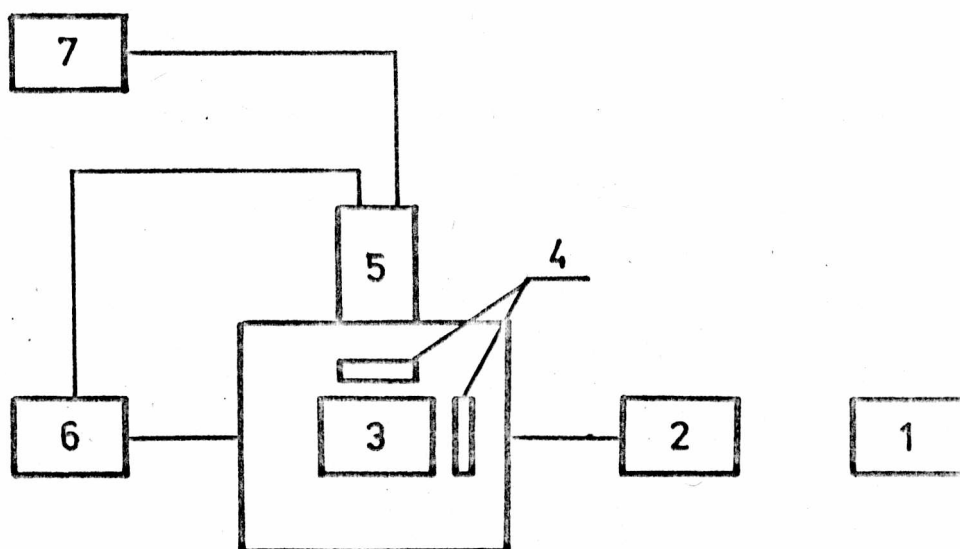
Pomiary wykonano przy dynamicznym wzroście temperatury.

5.4. Badania rozpraszania światła w szklach

5.4.1. Metoda pomiaru rozpraszania światła widzialnego

Układ blokowy zestawu stosowanego do pomiarów rozpraszania światła przedstawiono na rysunku 13.

1. lampa żarowa
2. monochromator
3. próbka szkła
4. polaroidy na światło widzialne
5. fotopowielacz
6. rejestrator
7. zasilacz wysokiego napięcia



Rys. 13. Układ blokowy do pomiarów natężenia światła rozproszonego

W celu określenia błędu pomiaru i metody, kilkakrotnie zmierzono natężenie światła rozpraszanego przez tę samą próbkę. Rozrzut wyników pomiarów nie przekraczał 10%.

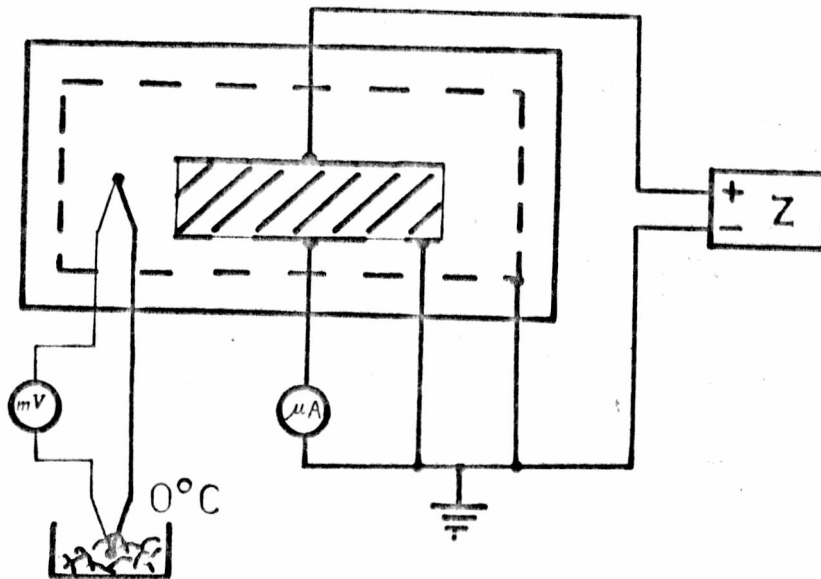
5.5. Badania oporności właściwej szkielek

5.5.1. Schemat stanowiska pomiarowego

Schemat stanowiska do pomiarów oporności właściwej przedstawiono na rys.14.

W jego skład wchodzi:

1. zasilacz
2. miliwoltomierz cyfrowy
3. piec dentystyczny
4. miliwoltomierz - nanoamperomierz
5. komora pomiarowa

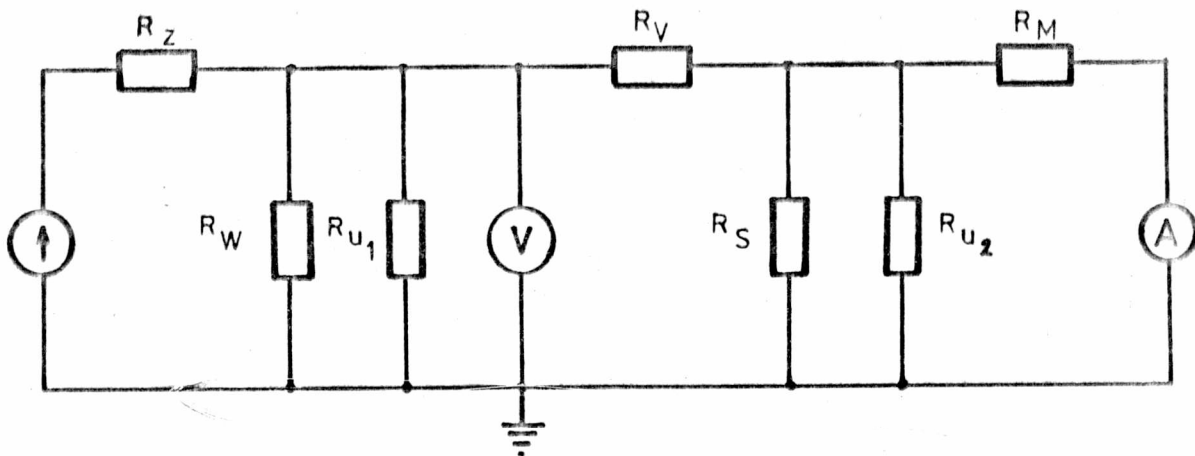


Rys. 14. Schemat układu do pomiaru oporności skrośnej

Schemat komory pomiarowej przedstawiono na rys.6.

Pomiary wykonano przy dynamicznej zmianie temperatury i bez specjalnego programowania wzrostu temperatury /rozdział 5.1.2./.

Schemat zastępczy układu do pomiaru oporności skrośnej jest przedstawiony na rys.15.



Rys. 15. Schemat zastępczy układu do pomiaru oporności skrośnej

R_M - oporność wewnętrzna amperomierza

R_S - oporność powierzchniowa między elektrodą wewnętrzną a pierścieniem

R_W - oporność woltomierza

R_Z - oporność źródła zasilającego

R_{U1}, R_{U2} - oporność przewodów doprowadzających

Wielkością mierzona jest natężenie prądu płynącego przez miernik.

Mierzona oporność skrośna wynosi

$$R_V = \frac{U}{I} \frac{1 - R_M \cdot \frac{I}{U}}{1 + R_M \frac{R_S + R_{U2}}{R_S R_{U2}}} \quad /32/$$

gdzie U - napięcie mierzone woltomierzem V ,

I - natężenie prądu mierzone amperomierzem A .

We wzorze występują nieznane wartości R_S, R_{U2} . Zaniedbanie czynnika zawierającego te wielkości powoduje błąd pomiaru:

$$\Delta \varphi_v = R_M \left(\frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_{U2}} \right) \quad /33/$$

Aby te błędy były pomijalnie małe mierzone prąd miernikiem o

$$R_M \ll R_S, R_{U2}. \text{ Wówczas } R_V = \frac{U}{I} \quad /34/$$

6. SKŁAD I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO POMIARÓW

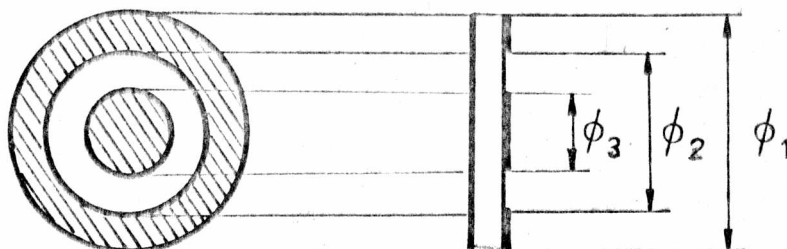
Przedmiotem badań były szkła optyczne z grupy kronów BK-7 i BK-107. Skład w procentach wagowych szkieł BK-7 i BK-107 przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

szkło	tlenek w % wagowych						
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	BaO	As_2O_3	Ce_2O_3
BK-7	68.6	11.0	11.0	6.0	2.4	1.0	
BK-107	68.6	11.0	11.0	6.0	2.4	1.0	0.2 ^x

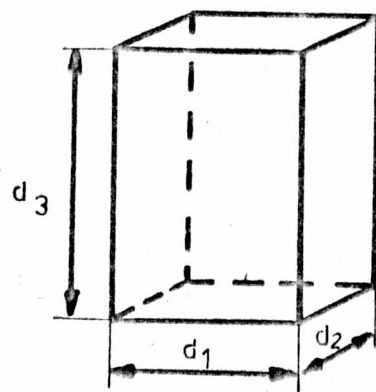
Skład procentowy szkieł BK-7 i BK-107

Do pomiarów własności elektrycznych stosowano próbki w kształcie krążków /rys.16 tabela 2/, do pomiarów rozpraszania światła i transmisji w bliskiej podczerwieni kostki szkła /rys.17 tabela 2/.



Rys. 16. Kształt i wymiary próbek i elektrod do pomiarów elektrycznych

^x Skład szkła BK-107 jest taki sam jak BK-7, z tą różnicą, że do szkła BK-7 dosypano 0.2% wagowych tlenku ceru; stąd dla szkła BK-107 skład nie bilansuje się do 100%. Szkła wytopiono w Jeleniogórskich Zakładach Optycznych.



Rys. 17. Kształt i wymiary próbek do pomiarów optycznych

TABELA 2

POMIAR	$\varnothing_1$ [mm]	$\varnothing_2$ [mm]	$\varnothing_3$ [mm]	d [mm]	Obróbka powierzchni
własności dielektryczne oporność skrośna	25.5	22.5	20	1	szlifowanie
ładunek powierzchniowy elektretów, TSD	25.5	22.5	20	1	polerowanie
rozpraszanie	d_1 [mm]	d_2 [mm]	d_3 [mm]		
	13	14	30		polerowanie
	10	11	30		polerowanie
transmisja w bliskiej podczerwieni	13	14	30		polerowanie

Wymiary próbek dla pomiarów elektrycznych i optycznych

7. ELEKTRODY

W pomiarach własności dielektrycznych, TSD i oporności skrośnej stosowano elektrody grafitowe nanoszone na próbki w postaci zawiesiny proszku grafitowego w wodzie /aquadag/.

Pomiary ładunku powierzchniowego elektretu wykonano przy zastosowaniu elektrod stalowych. Wybór elektrod stalowych uwarunkowany był ich dobrą gładkością i dobrym przyleganiem do próbki. Pomiary te wykonano dla elektretów wytworzonych przy użyciu elektrod grafitowych i stalowych.

W trakcie wykonywania pracy podjęto próby wykorzystania elektrod stalowych również w pomiarach własności dielektrycznych, TSD, oporności skrośnej. Niezależnie jednak od rodzaju użytej stali, po ogrzewaniu, zaobserwowano, że powierzchnia elektrod pokryła się warstwą tlenków. Pojawienie się warstwy tlenków mogło spowodować zmianę warunków kontaktów między próbką a elektrodą.

W pomiarach elektrycznych nie stosowano również elektrod ze srebra i złota ze względu na możliwość dyfuzji do wnętrza próbki. W zewnętrznym polu elektrycznym, w szklach o przewodnictwie jonowym / BK-7, BK-107/ jony srebra i złota mogą bowiem dawać dodatkowe efekty /rozdział 3.4/.

8. WYNIKI POMIARÓW

8.1. Wyniki pomiarów parametrów dielektrycznych dla niskich częstotliwości

Wykonano po 6 pomiarów $\operatorname{tg} \delta$ dla szkła BK-7 i po 8 pomiarów dla szkła BK-107.

Na rys.18 i 19 przedstawiono zależność tangensa kąta stratności szkła BK-107 i BK-7 od temperatury dla różnych częstotliwości. Dla częstotliwości $5 \cdot 10$, $5 \cdot 10^2$, $5 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ występują charakterystyczne maksima w zakresie 360-380 K. Dla częstotliwości 5 s^{-1} obserwuje się niezależność $\operatorname{tg} \delta$ od temperatury. π

Na rys.20 i 21 przedstawiono zależność $\operatorname{tg} \delta$ od częstotliwości dla szkła BK-107 i BK-7 w różnych temperaturach. Dla wszystkich próbek szkła BK-107 i BK-7 na krzywych $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ obserwuje się dwa maksima w zakresie $5 - 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Pierwsze maksimum występuje w przedziale $12 - 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. W zakresie 297-363 K i 476-645 K wysokość tego maksimum rośnie wraz z temperaturą, a jego położenie przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości.

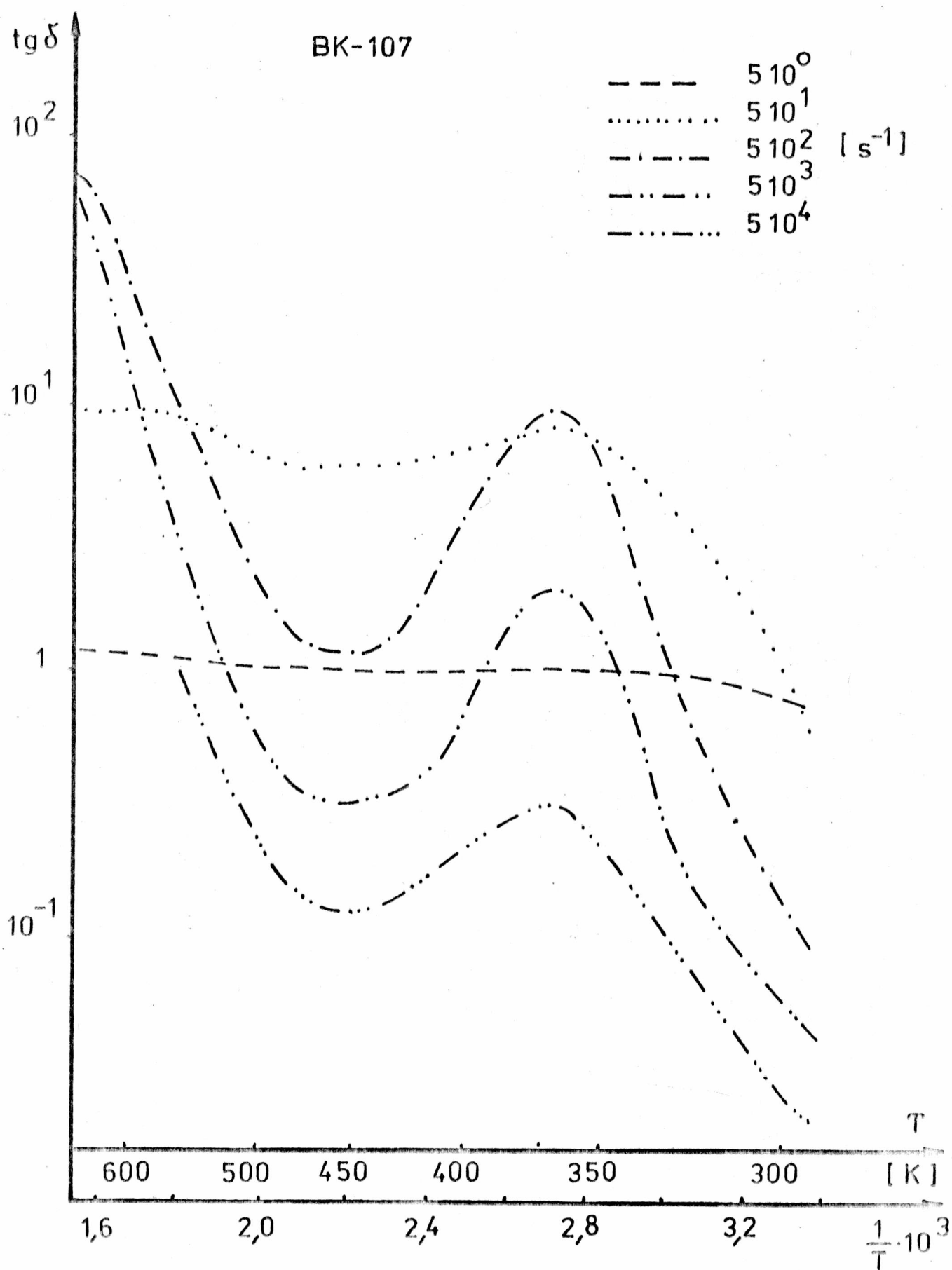
Drugie maksimum występuje w zakresie $2 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Położenie tego maksimum jest bardzo słabo zależne od temperatury.

Na rys. 22 i 23 pokazano wykres zależności α_m /częstotliwości, dla której wystąpiły maksima $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ od temperatury dla szkła BK-7 i BK-107. Wykresy takie otrzymano dla wszystkich próbek badanego szkła. Na rysunkach kropkami zaznaczono punkty pomiarowe dla 8 próbek szkła BK-107 i 6 dla BK-7.

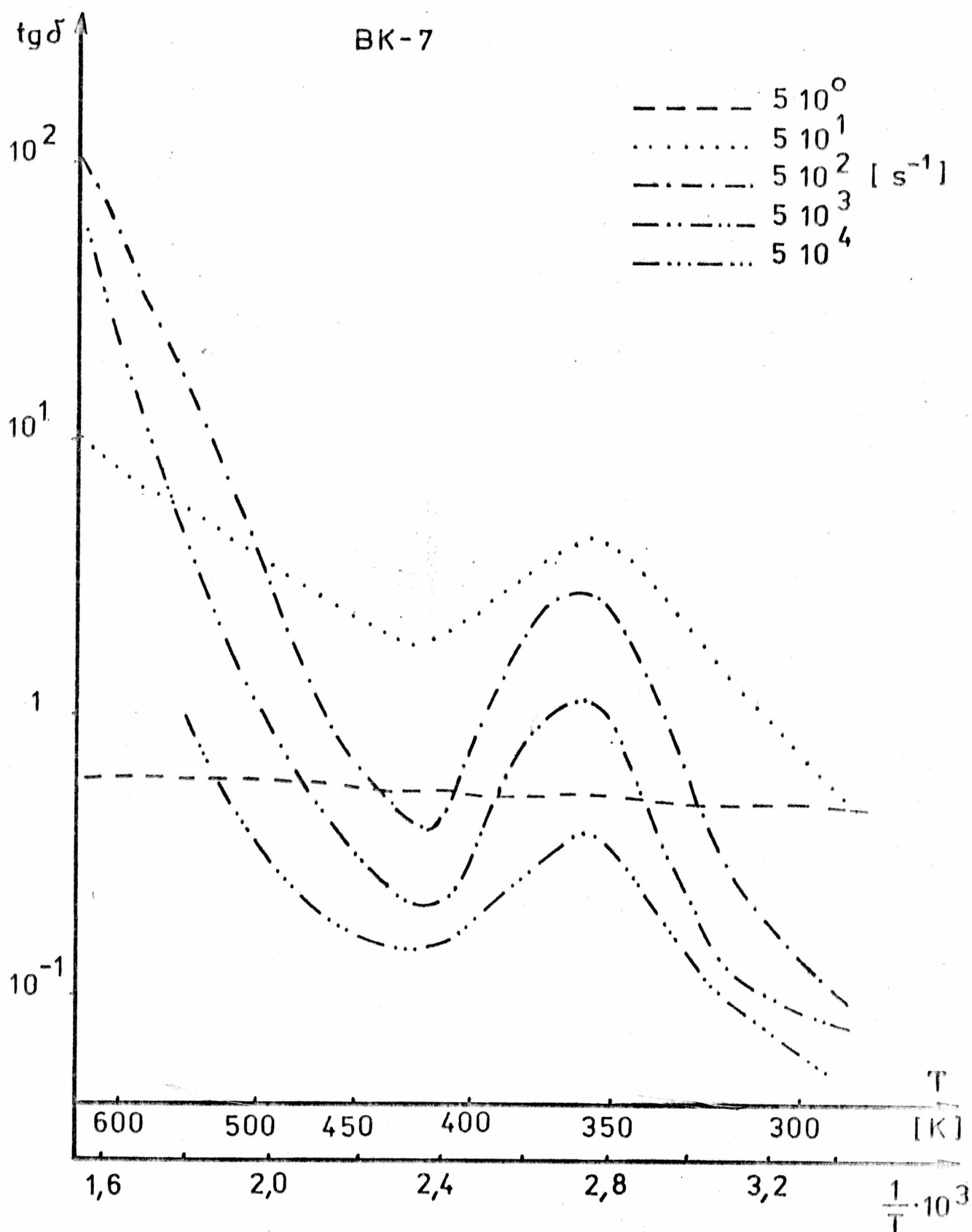
Linia ciągłą połączono punkty odpowiadające wartościom średnim

π

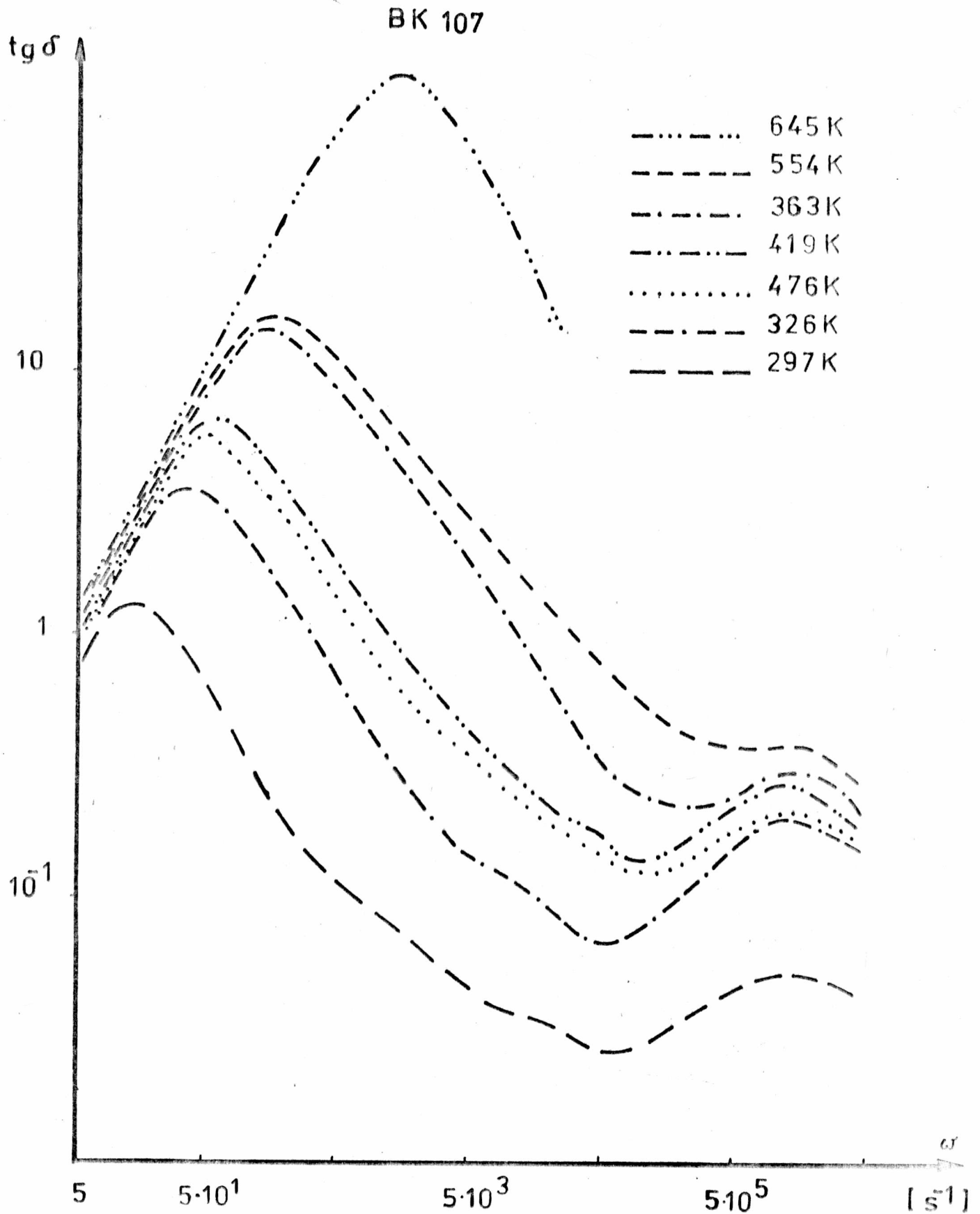
Wykresy 18,19 otrzymano z krzywych doświadczalnych $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ w różnych temperaturach /rys.20,21/.



Rys. 18. Zależność $\text{tg } \delta$ szkła BK-107 od temperatury dla różnych częstotliwości

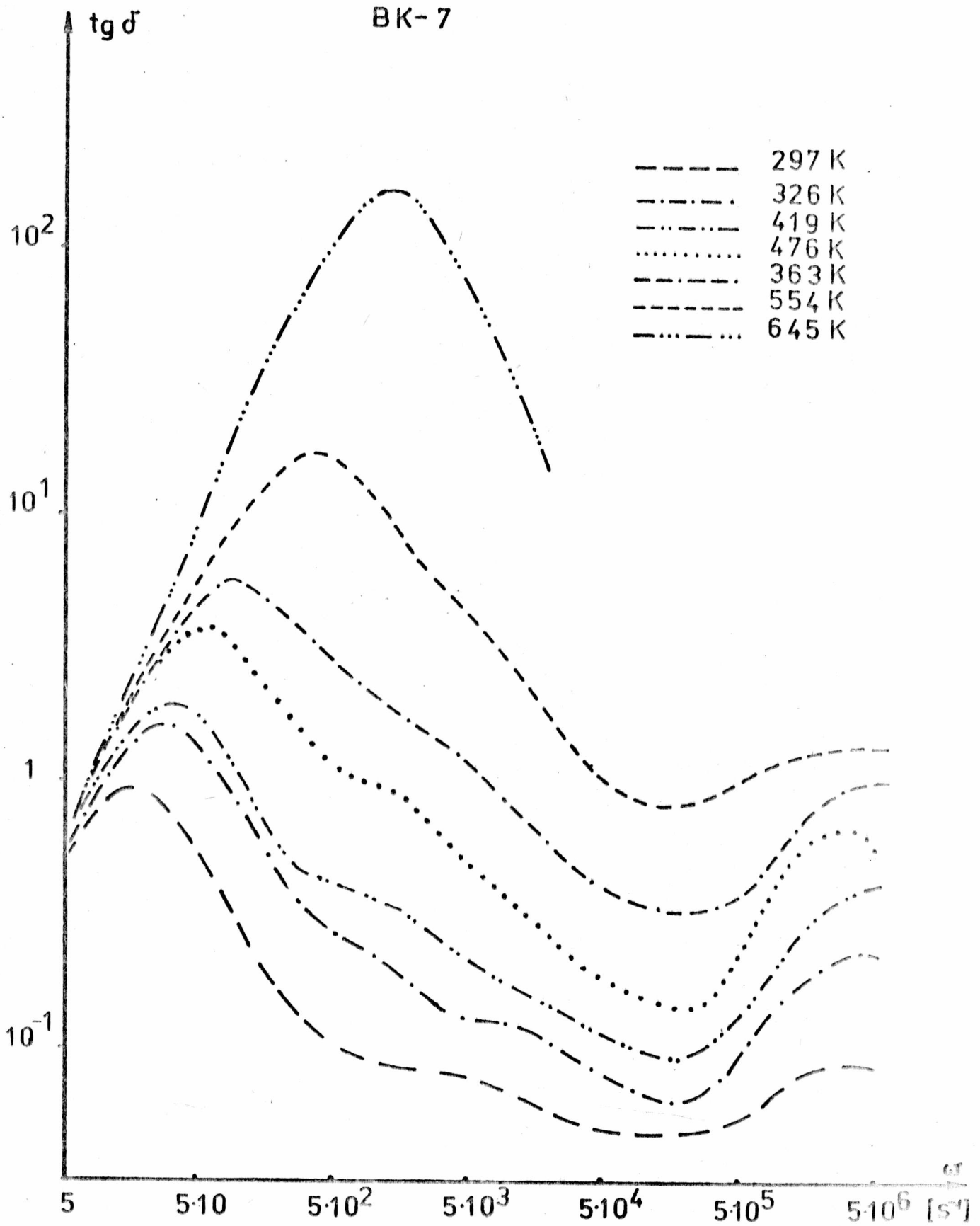


Rys. 19. Zależność $\text{tg } \delta$ szkła BK-7 od temperatury dla różnych częstotliwości



Rys. 20. Zależność $\text{tg } \delta$ od częstotliwości dla szkła BK-107, w różnych temperaturach

BK-7



Rys. 21. Zależność $\text{tg } \delta$ od częstotliwości dla szkła BK-7 w różnych temperaturach

z wszystkich pomiarów. Na wykresach można wyróżnić trzy charakterystyczne przedziały. Pierwszy przedział rozciąga się w zakresie 297-363 K, drugi 363-476 K, trzeci 476-645 K. Dla prostoliniowych odcinków z przedziału I i III, dla wszystkich krzywych

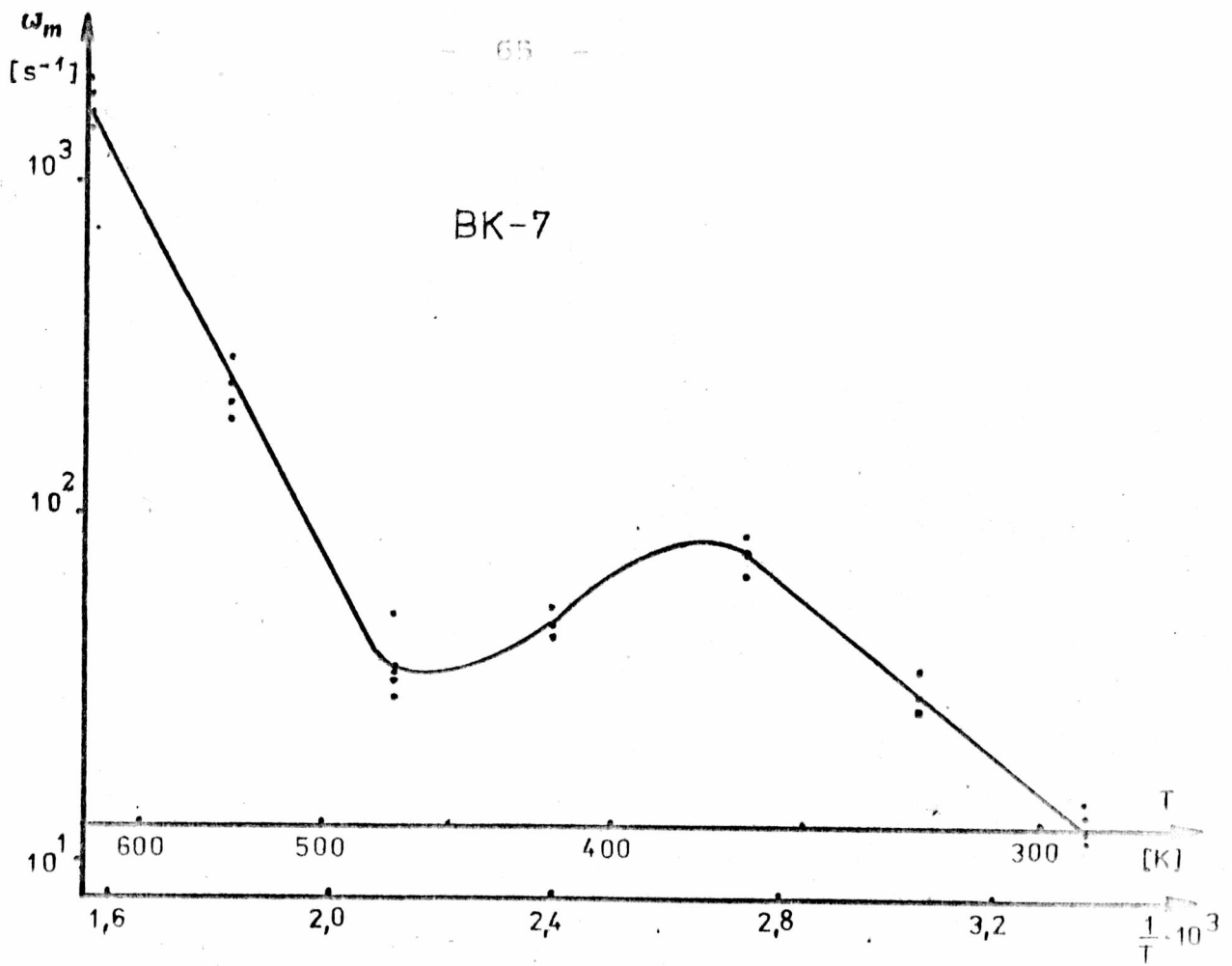
$\omega_m = f\left(\frac{10^5}{T}\right)$, obliczono energie aktywacji procesu relaksacyjnego korzystając ze wzoru /22/.

Wartości energii aktywacji oraz średnią energię aktywacji przedstawiono w tabeli 3.

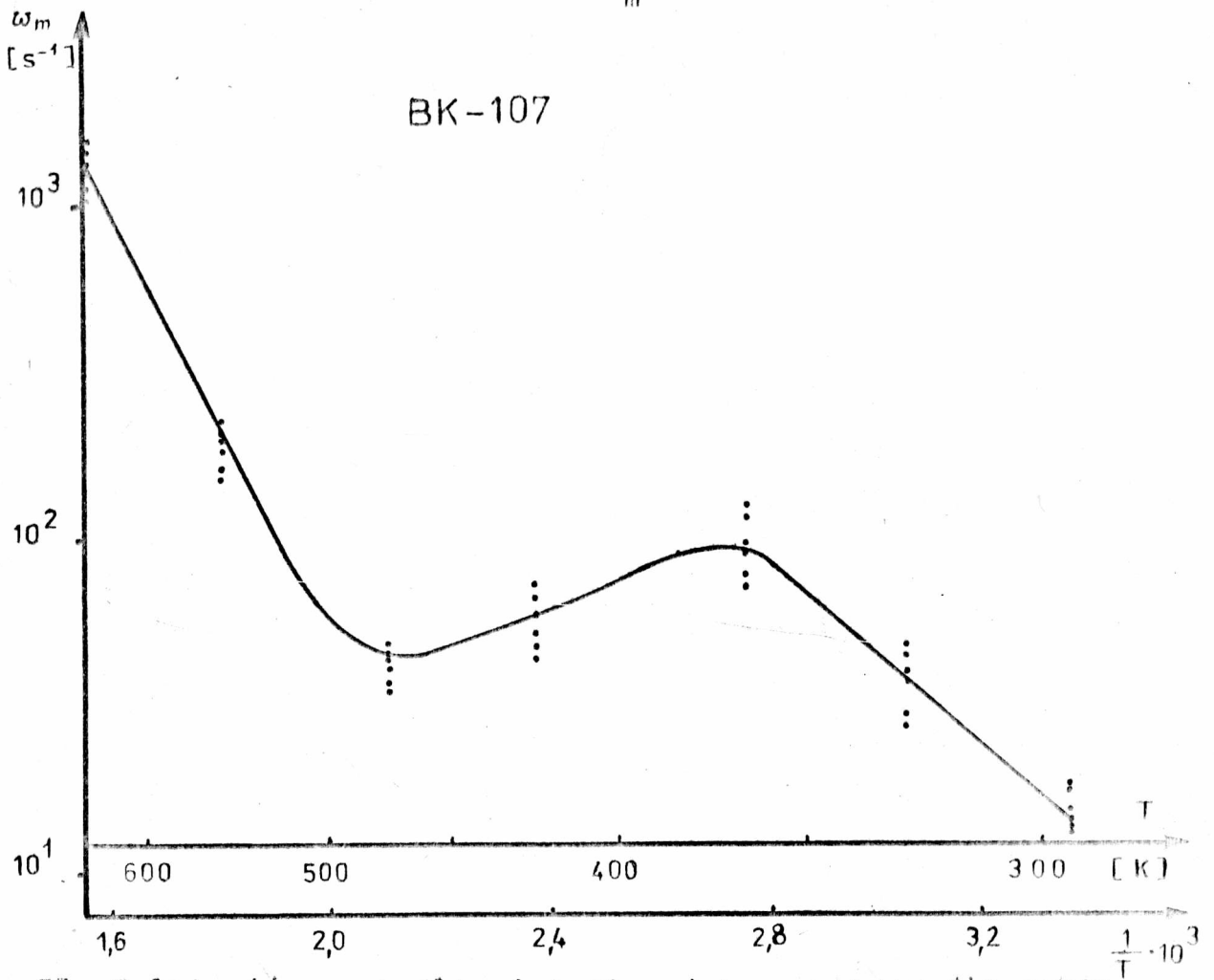
TABELA 3

szkło	W_I eV	W_{III} eV
BK-7	0.25 - 0.33	0.6 - 0.69
	0.26	0.65
BK-107	0.23 - 0.34	0.67 - 0.79
	0.28	0.67

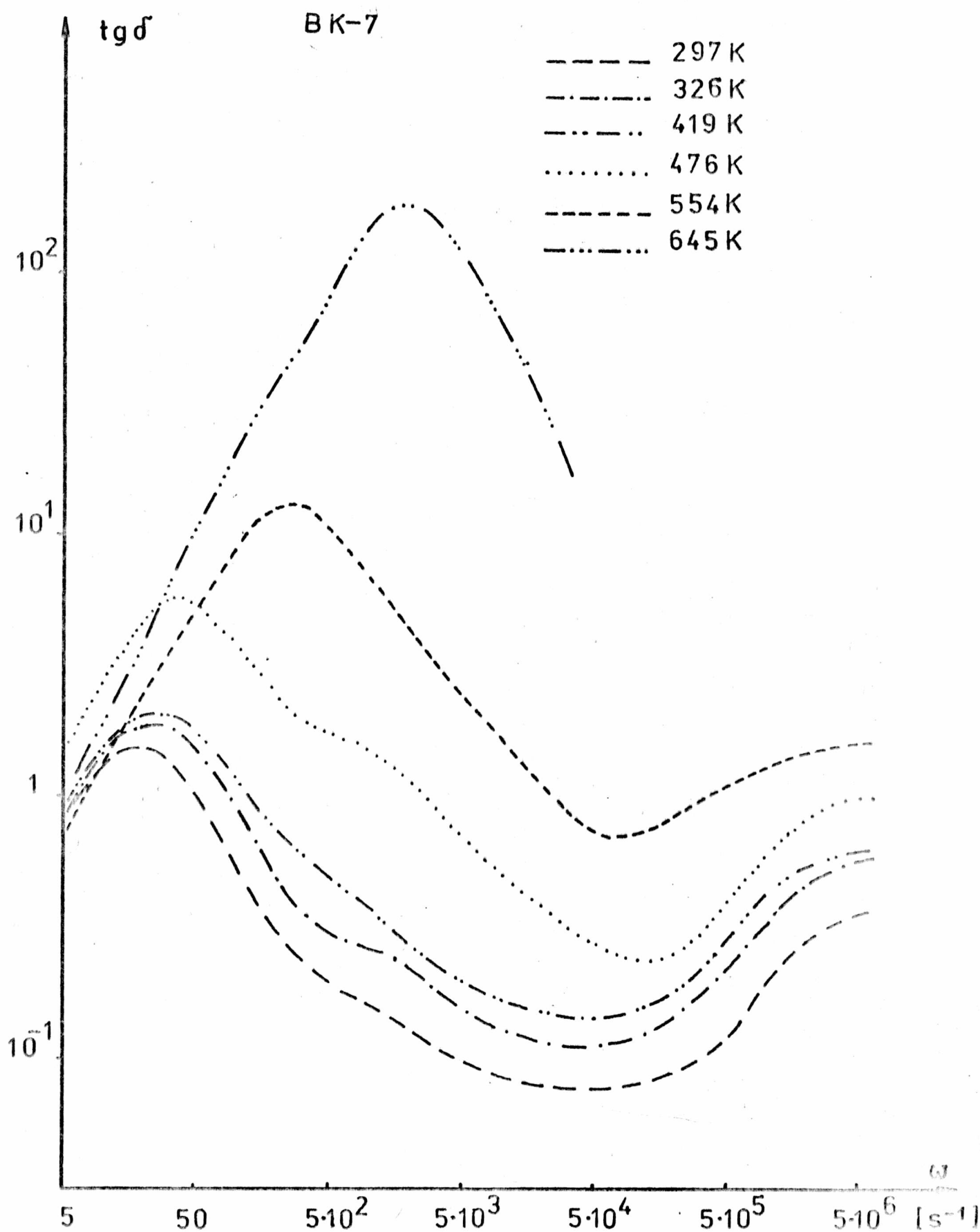
Dla sprawdzenia, czy w próbce, w czasie pierwszego pomiaru, podczas ogrzewania, nie zachodzą zmiany strukturalne wykonano powtórne pomiary $\text{tg } \delta$ /rys.24/ dla tej samej /rys.21/ próbki ze szkła BK-7. Analiza krzywych $\text{tg } \delta = f(\omega)$ /rys.24/ wykazuje, że niskoczęstotliwościowe



Rys. 22. Zależność częstotliwości ω_m od temperatury dla ciekła BK-7



Rys. 23. Zależność częstotliwości ω_m od temperatury dla ciekła BK-107



Rys.24. Zależność $\text{tg}\delta$ od częstotliwości dla szkła BK-7 w różnych temperaturach / drugi pomiar /

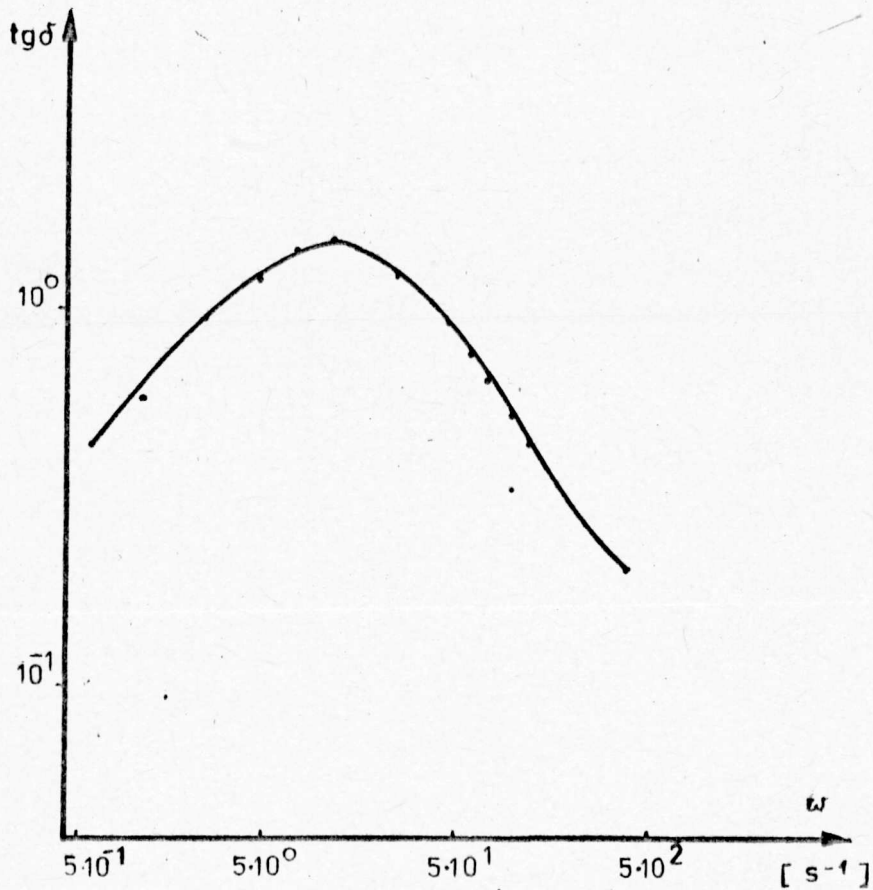
maksimum $\operatorname{tg} \delta$ dla temperatur w zakresie 326-476 K przesuwają się w stronę niższych częstotliwości.

W celu sprawdzenia poprawności metody odpowiedzi próbki na falę prostokątną napięcia zmierzono $\operatorname{tg} \delta$ próbki szkła BK-107 metodą przesunięcia fazowego pomiędzy prądem i napięciem. Pomiarów wykonano dla częstotliwości z zakresu $5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ w temperaturze 297 K. W tym zakresie częstotliwości ta metoda daje dla badanych szkieł wyniki obciążone małym błędem. Otrzymany wykres /rys.25/ $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ ma taki sam charakter jak uzyskany z metody odpowiedzi próbki na falę prostokątną napięcia. Na obu wykresach /rys.20,25/ w obszarze częstotliwości 10-20 s^{-1} występuje maksimum $\operatorname{tg} \delta$ o tej samej wysokości.

8.2. Wyniki otrzymane metodą mikroskopii elektronowej

Na rysunkach 26,27 pokazano zdjęcia otrzymane z mikroskopu elektronowego dla szkła BK-107 przed i po obróbce termicznej. Obróbka termiczna polegała na wygrzewaniu szkła przez 9h w temperaturze 623 K. Repliki otrzymane dla szkła BK-7 są prawie identyczne /oglądano je pod mikroskopem elektronowym ale zdjęcia nie zostały wykonane/.

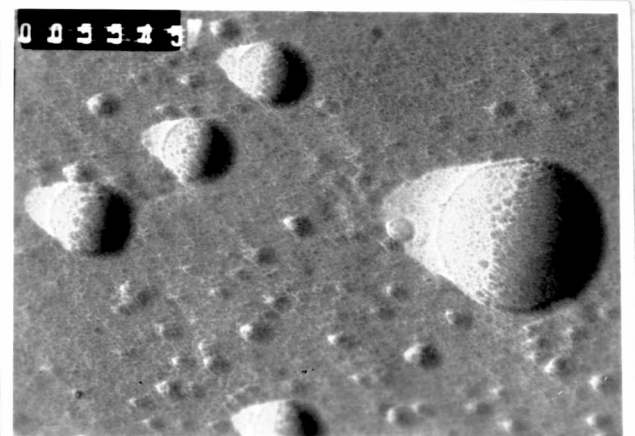
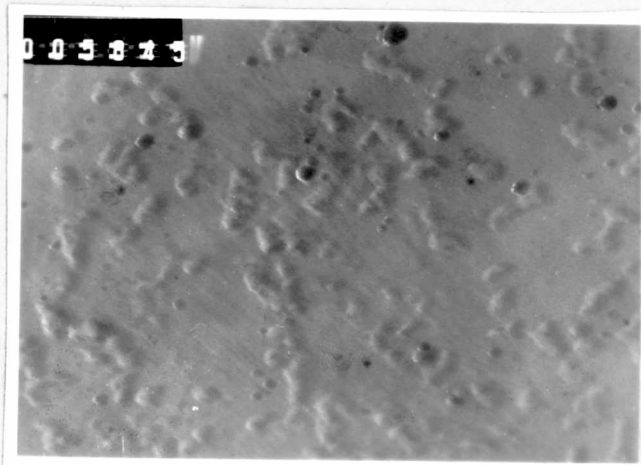
W szkle BK-7 i BK-107 /rys.26,27/ przed i po obróbce termicznej występują zamknięte kuliste wtrącenia. Wielkości tych wtrąceń w szkle przed obróbką termiczną są rzędu 80-220 nm, przy czym przeważają obszary o rozmiarach 100 - 170 nm. Obróbka termiczna powoduje wzrost obszarów przy jednoczesnym zmniejszaniu się ich liczby w jednostce objętości. Po obróbce termicznej w szkle, obok małych obszarów o rozmiarach około 80 nm występują większe o średnicach 270-610 nm.



Rys. 25. Zależność $\text{tg } \delta$ szkła BK-107 od częstotliwości

Rys. 26

Rys. 27

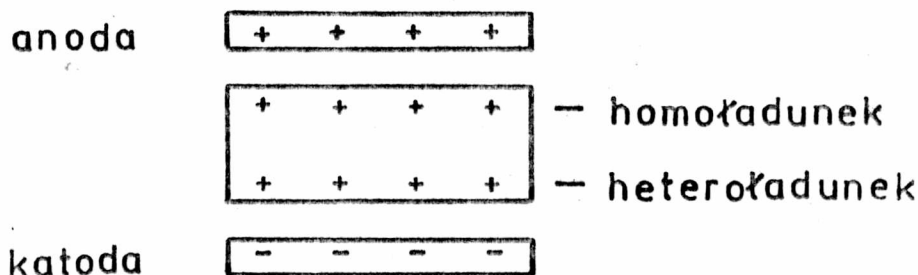


Rys. 26. Zdjęcie mikroskopowe szkła BK-107 przed obróbką termiczną /powiększenie 18.000/

Rys. 27. Zdjęcie mikroskopowe szkła BK-107 po obróbce termicznej / $T=623 \text{ K}$, $t=9 \text{ h}$; powiększenie 36.000/

8.3. Wyniki pomiarów ładunku powierzchniowego elektretów ze szkła BK-7 i BK-107

Za szkła BK-107 i BK-7 otrzymano termoelektrety o ładunku powierzchniowym zgodnym z przyłożonym polem od strony anody i przeciwnym do zewnętrznego pola od strony katody. /rys.28/



Rys. 28. Rozkład ładunków powierzchniowych elektretów ze szkła BK-7 i BK-107

Wyniki pomiarów przedstawione są tylko dla szkła BK-7 ponieważ dla tego szkła wykonano pomiary wpływu parametrów polaryzacyjnych na wielkość ładunku powierzchniowego oraz zmian ładunku powierzchniowego z upływem czasu.

Niezależnie od materiału stosowanych elektrod od strony anody powstaje homoładunek /rys.28/. W dwu przypadkach na 20 pomiarów stwierdzono występowanie heteroładunku, który po 15 minutach przechodził w homoładunek. Gęstość powierzchniowa ładunku zaraz po wytworzeniu elektretu wynosiła $\sigma_0 = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$, po 15 minutach $\sigma_{15} = -1.25 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$. Przejście heteroładunku w homoładunek zachodziło przy natężeniu pola polaryzującego $E_p = 1 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, temperaturze polaryzacji $T_p = 573 \text{ K}$ i czasie polaryzacji $t_p = 2 \text{ h}$.

Homozadunek początkowo rośnie, następnie osiąga maksimum i maleje z czasem do wartości stałej /rys.29/.

Wykonano pomiary gęstości powierzchniowej ładunku przy różnych natężeniach pola polaryzującego E_p , temperatury polaryzacji T_p i czasu polaryzacji t_p stosowanych w czasie tworzenia termoelektretu. Wyniki przedstawiono w tabelach 4-7.

HOMOŁADUNEK

TABELA 4

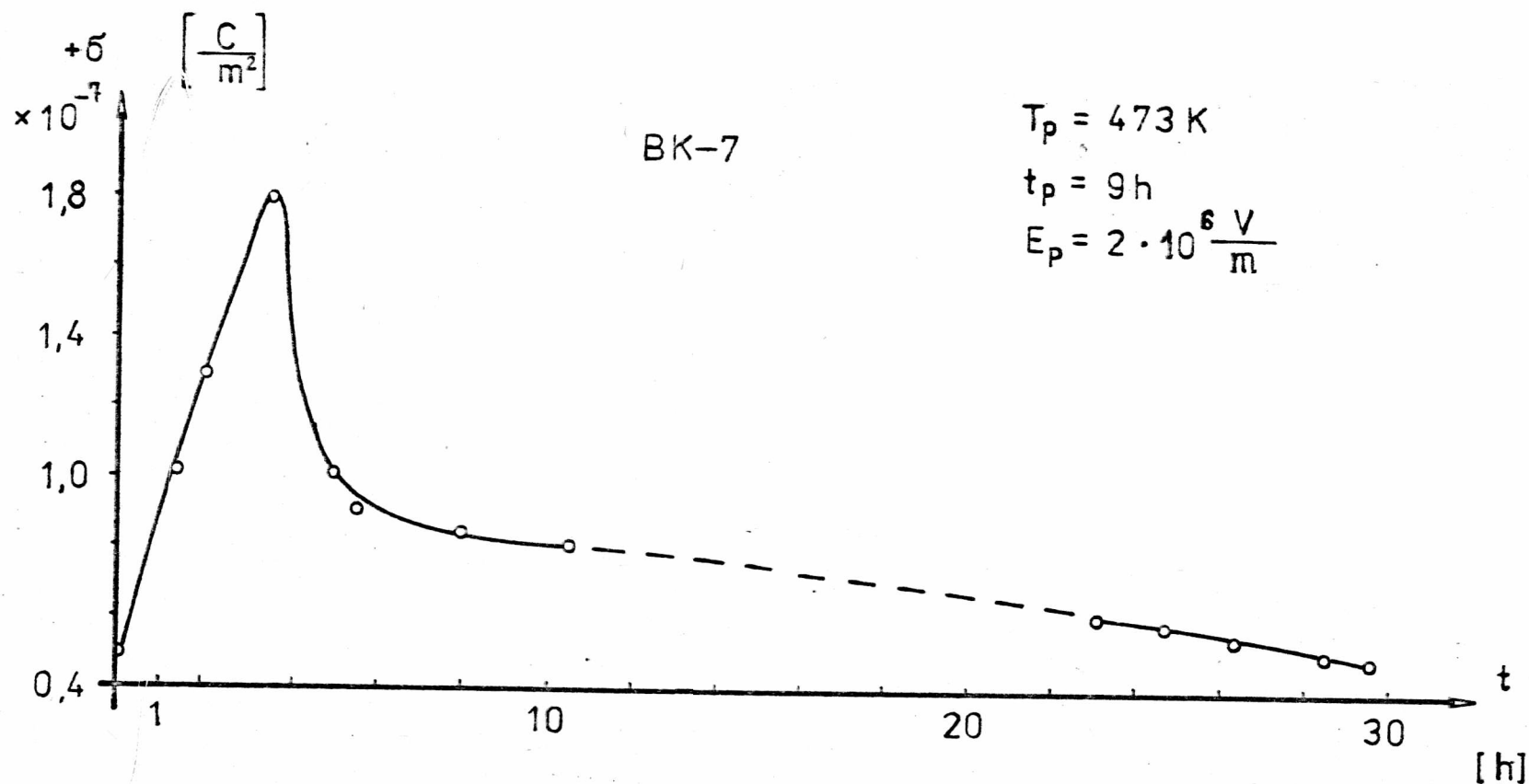
elektroda	E_p V/m	t_p h	T_p K	σ C/m ²
grafit	$1 \cdot 10^6$	11	473	$1.6 \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^6$			$0.25 \cdot 10^{-7}$
stal	$1 \cdot 10^6$	3	573	$3.2 \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^6$			$1.9 \cdot 10^{-6}$

Gęstość homozadunku przy różnych natężeniach pola polaryzującego E_p

TABELA 5

elektroda	E_p V/m	t_p h	T_p K	σ C/m ²
grafit	$2 \cdot 10^6$	5.5	473	$2.7 \cdot 10^{-7}$
		9.0		$0.48 \cdot 10^{-7}$
		10.0		$0.4 \cdot 10^{-7}$
		11.0		$0.25 \cdot 10^{-7}$

Wpływ czasu polaryzacji t_p na gęstość homozadunku / $E_p = 2 \cdot 10^6$ V/m /



Rys. 29. Zmiany powierzchniowej gęstości homoladunku z upływem czasu po spolaryzowaniu szkła BK-7

TABELA 6

elektroda	E_p V/m ²	t_p h	T_p K	σ C/m ²
stal	$2 \cdot 10^6$	3.0	573	$1.9 \cdot 10^{-6}$
			623	$5.1 \cdot 10^{-5}$

Gęstość naładowania przy różnych temperaturach polaryzacji T_p

TABELA 7

elektroda	E_p V/m	t_p h	T_p K	σ C/m ²
grafit	$1 \cdot 10^6$	3.0	573	$0.4 \cdot 10^{-6}$
		5.0		$2.65 \cdot 10^{-6}$

Gęstość naładowania przy różnych czasach polaryzacji t_p

HETEROŁADUNEK

TABELA 8

elektroda	E_p V/m	t_p h	T_p K	σ C/m ²
grafit	$1 \cdot 10^6$	11.0	473	$0.9 \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^6$			$0.8 \cdot 10^{-7}$
stal	$1 \cdot 10^6$	3.0	573	$0.4 \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^6$			$4.4 \cdot 10^{-6}$

Gęstość heteroładunku przy różnych natężeniach pola polaryzującego E_p

TABELA 9

elektroda	E_p V/m	t_p h	T_p K	σ C/m ²
stal	$2 \cdot 10^6$	3.0	573	$4.4 \cdot 10^{-6}$
			623	$3.9 \cdot 10^{-5}$

Gęstość heteroładunku przy różnych temperaturach polaryzacji T_p

TABELA 10

elektroda	E_p V/m	t_p h	T_p K	σ C/m ²
grafit	$1 \cdot 10^6$	3.0	573	$0.35 \cdot 10^{-6}$
		5.0		$0.42 \cdot 10^{-6}$
		8.5	473	$0.72 \cdot 10^{-6}$
		11.0		$0.9 \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^6$	5.5	473	$0.48 \cdot 10^{-7}$
		9.0		$0.6 \cdot 10^{-7}$
		10.0		$0.7 \cdot 10^{-7}$
		11.0		$0.8 \cdot 10^{-7}$
stal	$1 \cdot 10^6$	3.0	573	$0.4 \cdot 10^{-6}$
		3.5		$0.55 \cdot 10^{-6}$
		5.0		$0.6 \cdot 10^{-6}$

Wpływ czasu polaryzacji t_p na gęstość heteroładunku

Stwierdzono, że:

1. Próbka poddana działaniu maksymalnego pola $E_p = 2 \cdot 10^6$ V/m i najdłuższej polaryzacji $t_p = 11$ h wykazuje mniejszy ładunek niż próbki polaryzowane w słabszym polu /tabela 4/ i przy krótszych czasach / tabela 5/.

Taki sam rezultat otrzymały Mednikowa i Szarnopolska [34] dla szkielek boro- krzemianowych z małą zawartością tlenu

alkalicznego, polaryzowanych w temperaturze 623 K , 773 K i natężeniach pola polaryzującego 12-25 kV/cm. W ich eksperymencie ładunek powierzchniowy zaraz po wytworzeniu osiągał $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$.

2. Zwiększenie temperatury polaryzacji od 573 K do 623 K powoduje wzrost gęstości ładunku powierzchniowego /tabela 6/.
3. Zwiększenie czasu polaryzacji przy $E_p = 1 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ powoduje wzrost gęstości homoładunku /tabela 7/. Natomiast zwiększenie czasu polaryzacji przy $E_p = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ powoduje zmniejszenie σ /tabela 5/.

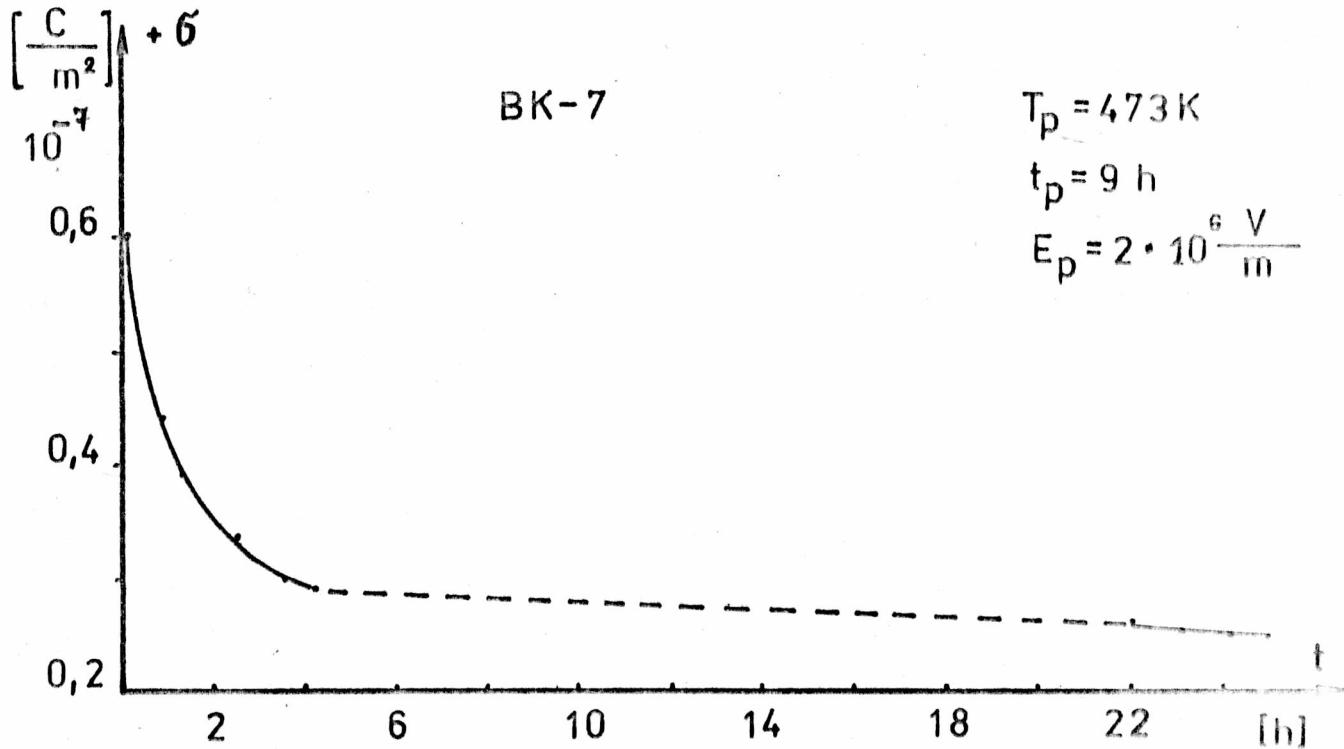
Od strony katody, niezależnie od stosowanych elektrod otrzymano heteroładunek /rys.28/.

Heteroładunek /rys.30/ szybko maleje z czasem do wartości stałej. Wpływ parametrów polaryzacji E_p , T_p , t_p pokazano w tabelach 8-10. Stwierdzono, że na ogół wzrost natężenia pola polaryzującego E_p /tabela 8/, temperatury polaryzacji T_p /tabela 9/ i czasu polaryzacji t_p /tabela 10/ powoduje wzrost gęstości ładunku powierzchniowego. Natomiast przy natężeniu pola polaryzującego $E_p = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ dla $T_p = 473 \text{ K}$, $t_p = 11 \text{ h}$ obserwuje się zmniejszenie heteroładunku /tabela 8/.

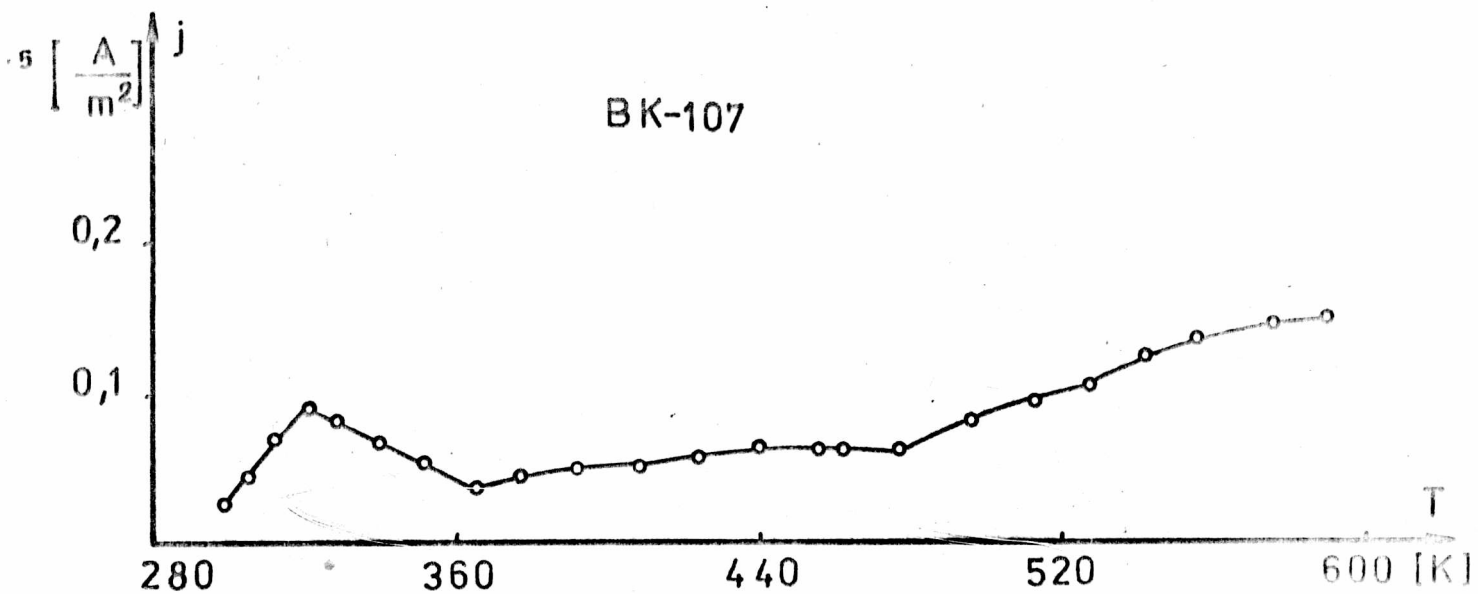
8.4. Wyniki pomiarów TSD dla szkieł

Wykonano 60 pomiarów TSD dla termoelektretów ze szkła BK-7 i BK-107 wytworzonych w następujących warunkach /tabela 11/.

Przed wykonaniem pomiarów TSD sprawdzono jaki jest stan badanej próbki, tzn. czy nie wykazuje ona już trwałej polaryzacji lub ładunków związanych z "historią" próbki.



Rys. 30. Zmiany powierzchniowej gęstości heteroładunku z upływem czasu po spolaryzowaniu szkła BK-7



Rys. 31. Krzywa TSD dla próbki niespolaryzowanej /szkło BK-107/

TABELA 11

E_p V/m	T_p K	t_p h
$1 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^6$	473-573	3-11.5

Wartości parametrów polaryzacji przy pomiarach TSD

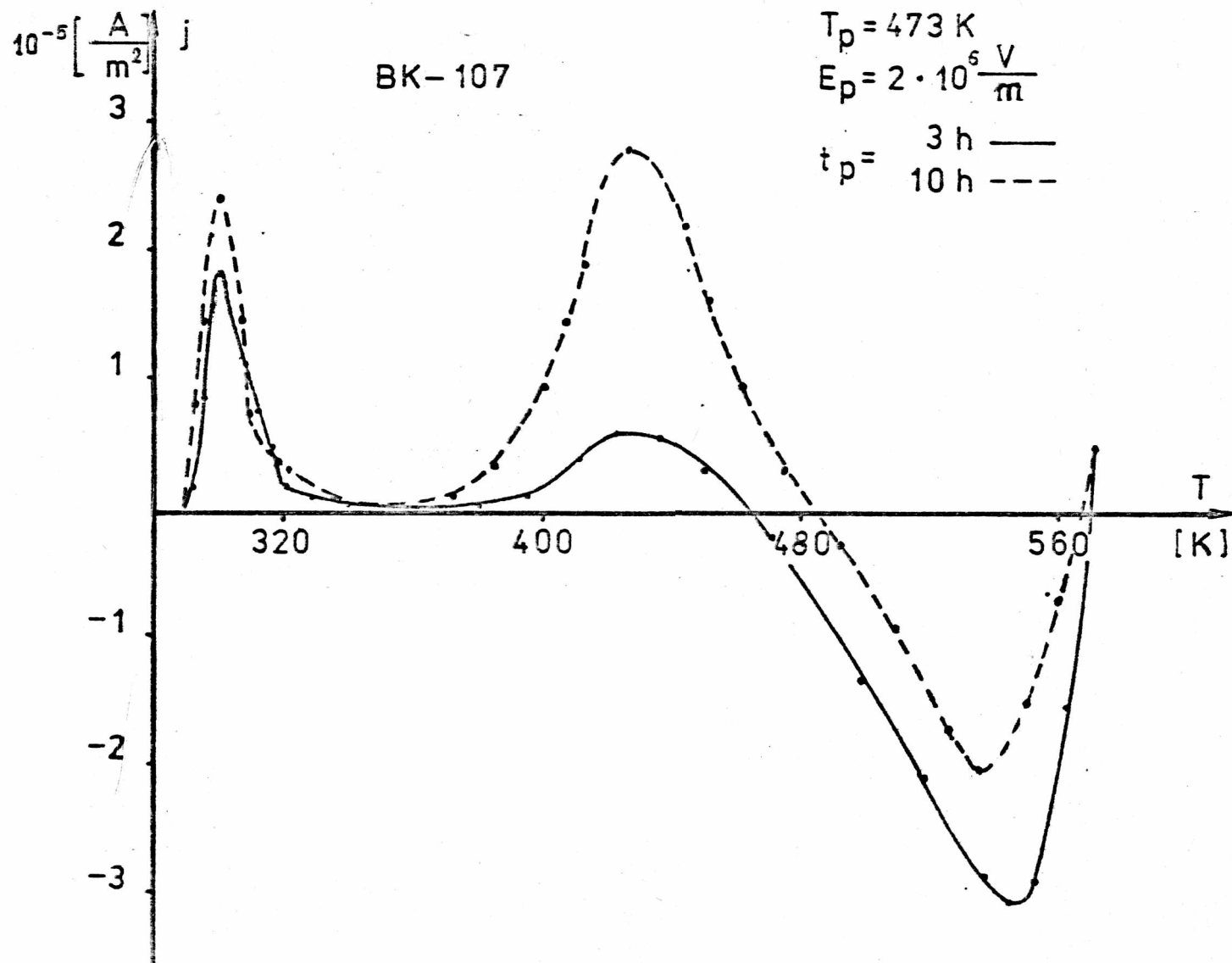
Stwierdzono , że dla próbki niespolaryzowanej /rys.31/, maksymalna gęstość prądu w zakresie 291-600K wynosi $0.14 \cdot 10^{-5} \text{ A/m}^2$. Wartość ta jest dużo mniejsza od gęstości prądu TSD próbki spolaryzowanej /rys.32-37/ i stanowi około 3% tej wartości.

Na rys.32-37 przedstawiono krzywe TSD dla próbek szkła BK-107 i BK-7 dla różnych parametrów polaryzacji. Analiza wszystkich krzywych TSD wykazuje, że w obszarze temperatur 290-600K obserwuje się 3 charakterystyczne piki:

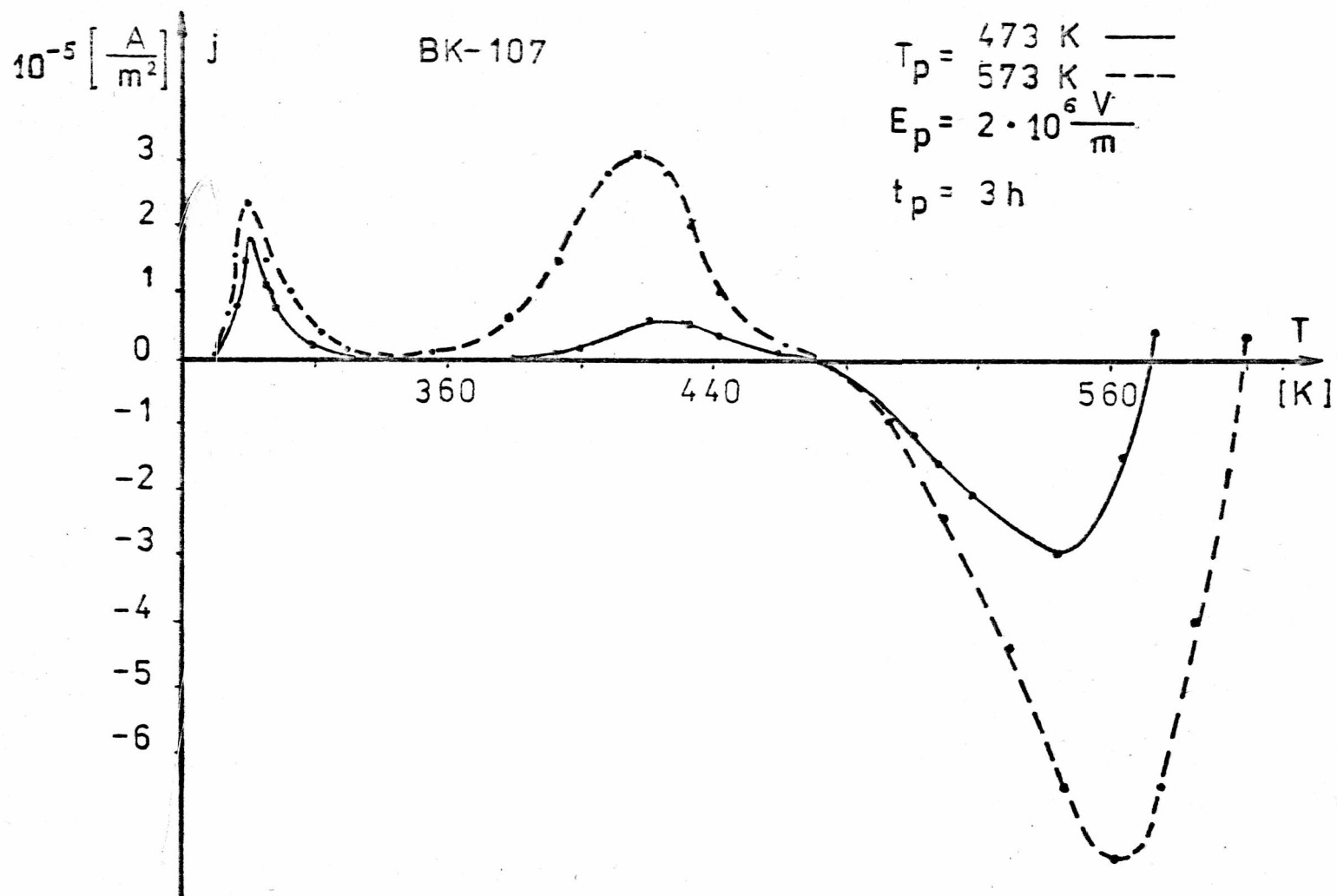
1. pik TSD z maksimum w zakresie 295-310 K
2. pik TSD z maksimum w obszarze 415-435 K
3. pik TSD z maksimum w zakresie 535-560 K

Przyjęto, że wartości dodatnie na wykresach gęstości prądu TSD odpowiadają ładunkowi na powierzchni próbki o znaku przeciwnym niż ładunek polaryzujący /heteroładunek/, a ujemne - ładunkowi o takim samym znaku /homoładunek/.

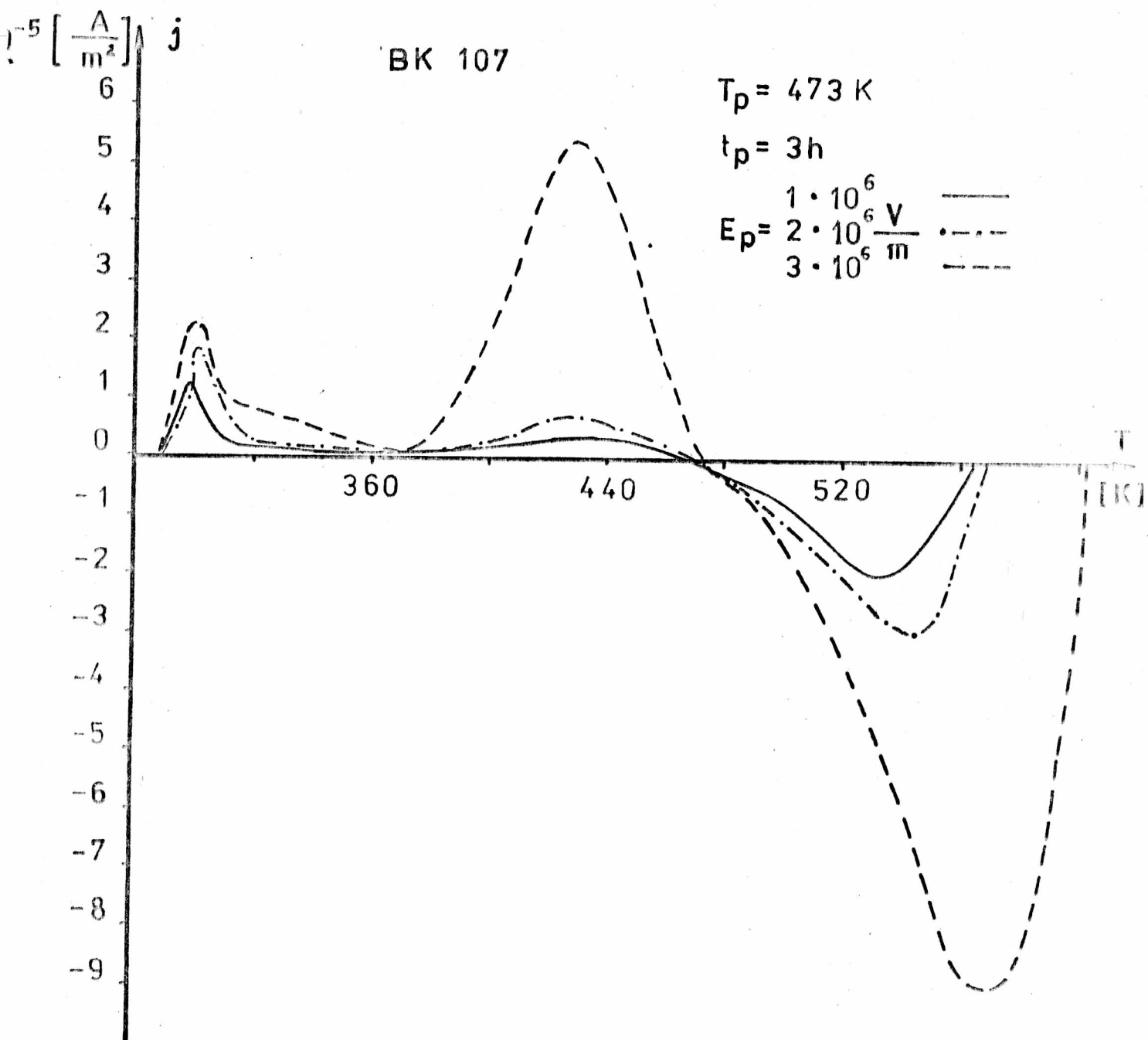
Wpływ parametrów polaryzacji na krzywe TSD przedstawiono w tabeli 12.



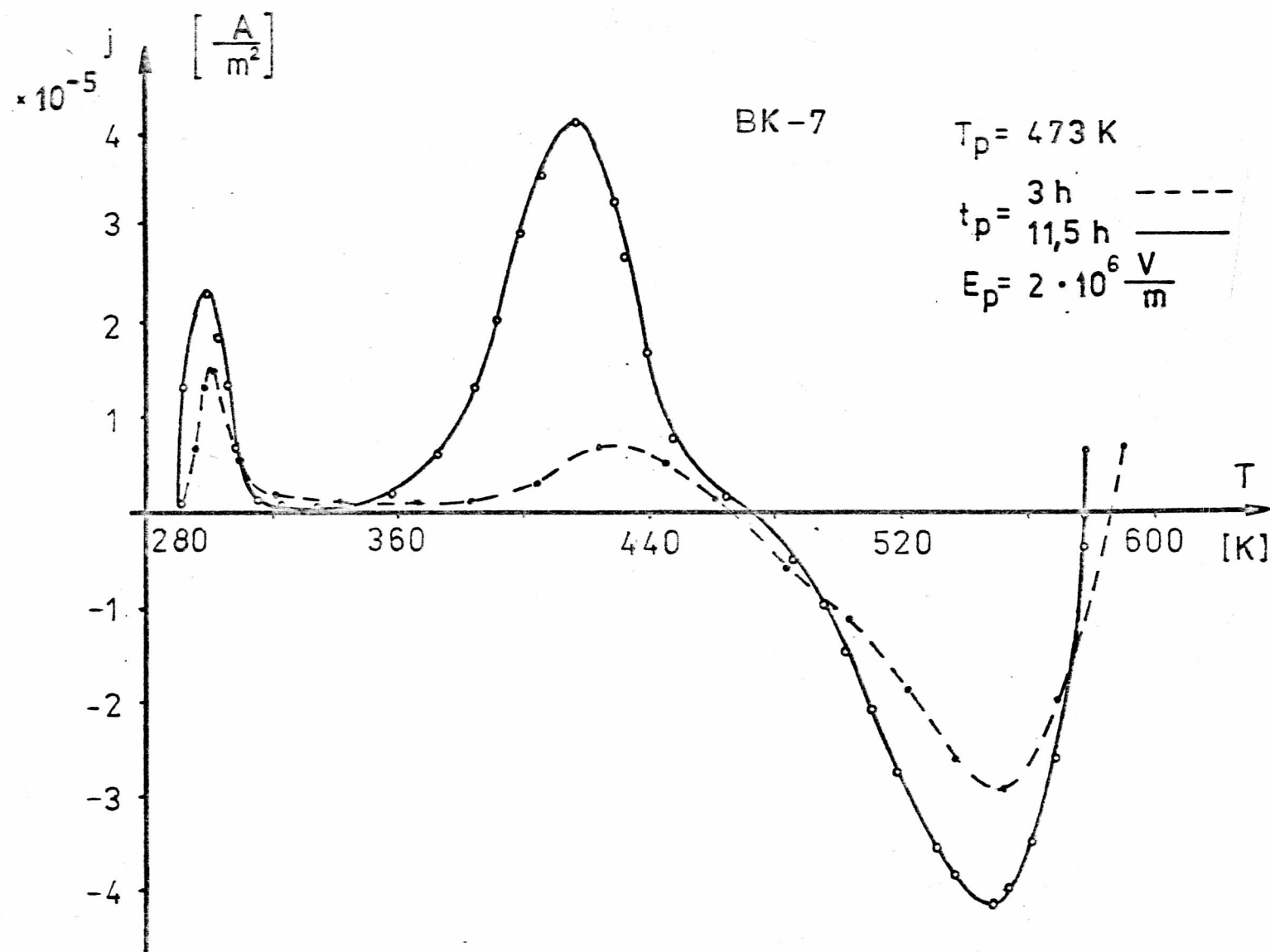
Rys. 32. Krzywe TSD szkła BK-107 dla różnych czasów polaryzacji t_p



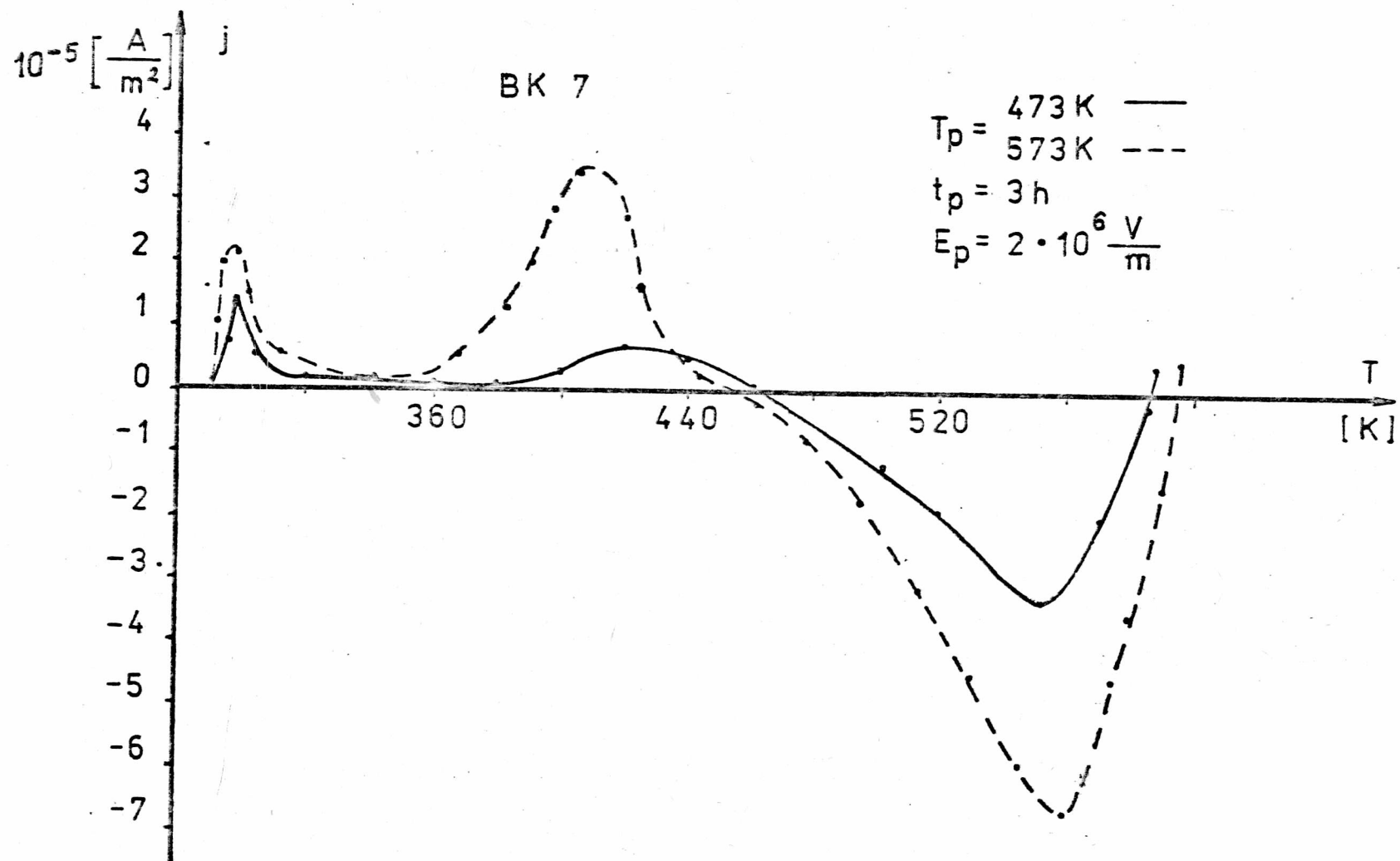
Rys. 33. Krzywe TSD szkła BK-107 dla różnych temperatur polaryzacji T_p



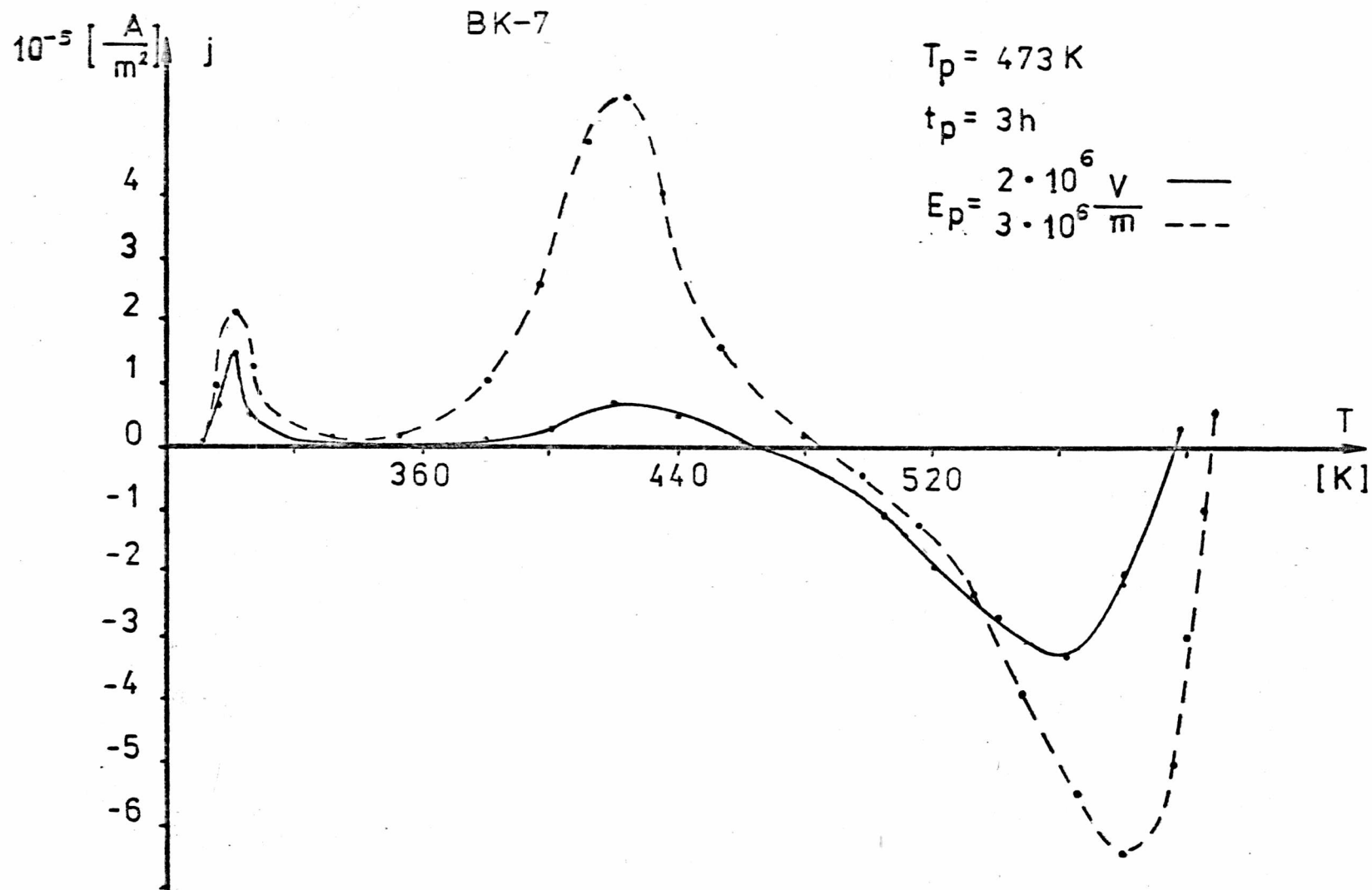
Rys. 34. Krzywe TSD szkła BK-107 dla różnych natężeń pola polaryzującego E_p



Rys. 35. Krzywe TSD szkła BK-7 dla różnych czasów polaryzacji t_p



Rys 36. Krzywe TSD szkła BK-7 dla różnych temperatur polaryzacji T_p



Rys. 37. Krzywe TSD szkła BK-7 dla różnych natężeń pola polaryzującego E_p

TABELA 12

parametr	rysunek	Pik 1	Pik 2	Pik 3
t_p	BK-107 - 32 BK-7 - 35	niewielki wzrost	wzrost	-
T_p	BK-107 - 33 BK-7 - 36	niewielki wzrost	wzrost	wzrost
E_p	BK-107 - 34 BK-7 - 37	niewielki wzrost	wzrost	wzrost

Wpływ natężenia pola polaryzującego E_p , temperatury polaryzacji T_p i czasu polaryzacji t_p na wielkość amplitudy pików TSD

Dla pik 2 obliczono energie aktywacji stosując metodę Luszczyka, Grossweinerja, Halperina-Branera, uogólnioną przez Chena (wzory /12/-/15/) oraz metodę Garlicka-Gibsona (wzór /10/) i Bucci (wzór /11/) - tabela 13.

TABELA 13

	W Luszczyk eV	W Grossweiner eV	W Chen eV	W Halperin- Braner-Chen eV	W Garlick- Gibson eV	W Bucci eV
pik 2						
BK-7	0.54-0.73	0.55-0.91	0.61-0.79	0.54-0.91	0.75-0.89	0.58-0.83
BK-107	0.68-0.98	0.65-1.08	0.71-1.05	0.63-1.1	0.75-1.07	0.64-0.89

Porównanie wartości energii aktywacji W obliczonych dla pik 2 przy zastosowaniu różnych metod

Różnice między wartościami energii aktywacji obliczonymi różnymi metodami i występowanie zakrzywienia na krzywych Bucciego /rys.38/ w zakresie małych wartości $1/T$ mogą być spowodowane rozkładem energii aktywacji.

Przypuszczenie to potwierdził eksperyment, w którym próbkę spolaryzowaną rozładowywano metodą parojalnego wygrzewania /rozdział 2.4.3/.

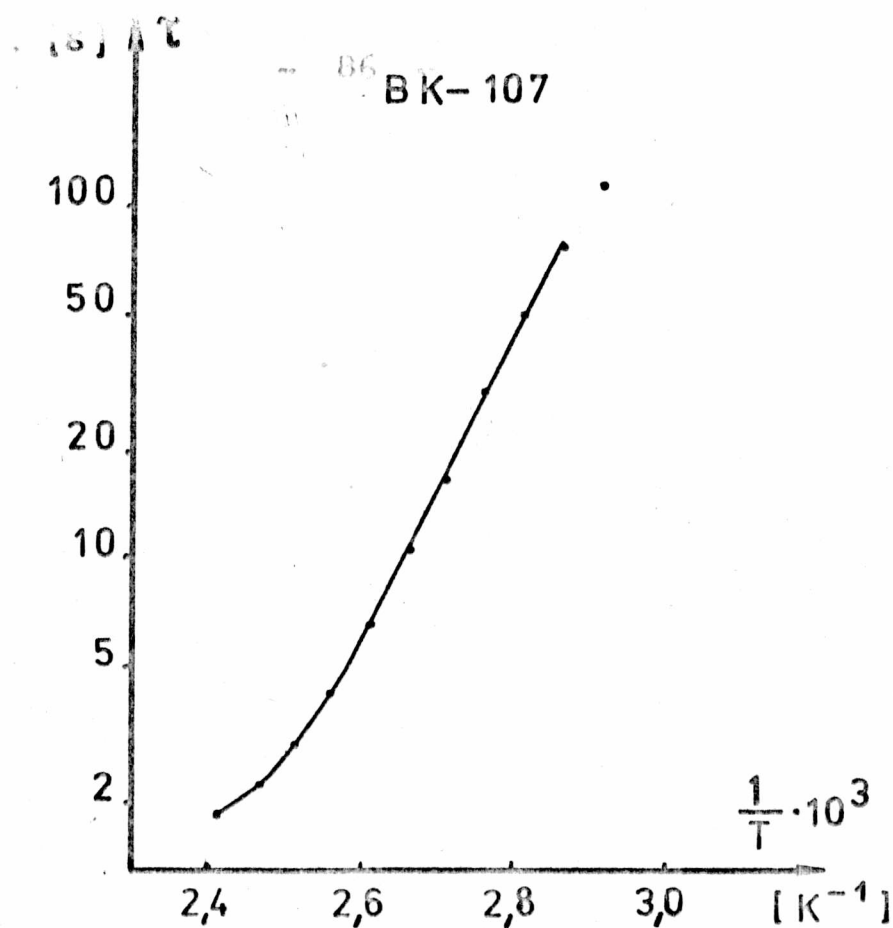
Na podstawie krzywych Garlicka-Gibsona /rys.39/ obliczono energię aktywacji, która w pierwszych 2 cyklach nagrzewania osiąga wartość stałą 0.79 eV i 0.8 eV, następnie maleje do wartości 0.57 eV. Przy dalszym wzroście temperatury energia aktywacji rośnie do wartości 0.62 eV, w piątym i szóstym cyklu osiąga wartość 0.93 eV i dalej nieznacznie maleje do 0.9 eV.

W celu określenia czy pik 1 ma charakter polaryzacyjny, czy pochodzi z uwolnionych pułapek wykonano następujący eksperyment. Próbkę szkła nie poddanego obróbce naświetlano przez 1 godzinę promieniami ultrafioletowymi w temperaturze pokojowej przy włączonym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $E_p = 2 \cdot 10^6$ V/m. Następnie wyłączono oświetlenie i pole zewnętrzne i zmierzono prąd płynący przez próbkę przy rosnącej temperaturze. Pomiaru wykonano tylko dla szkła BK-107.

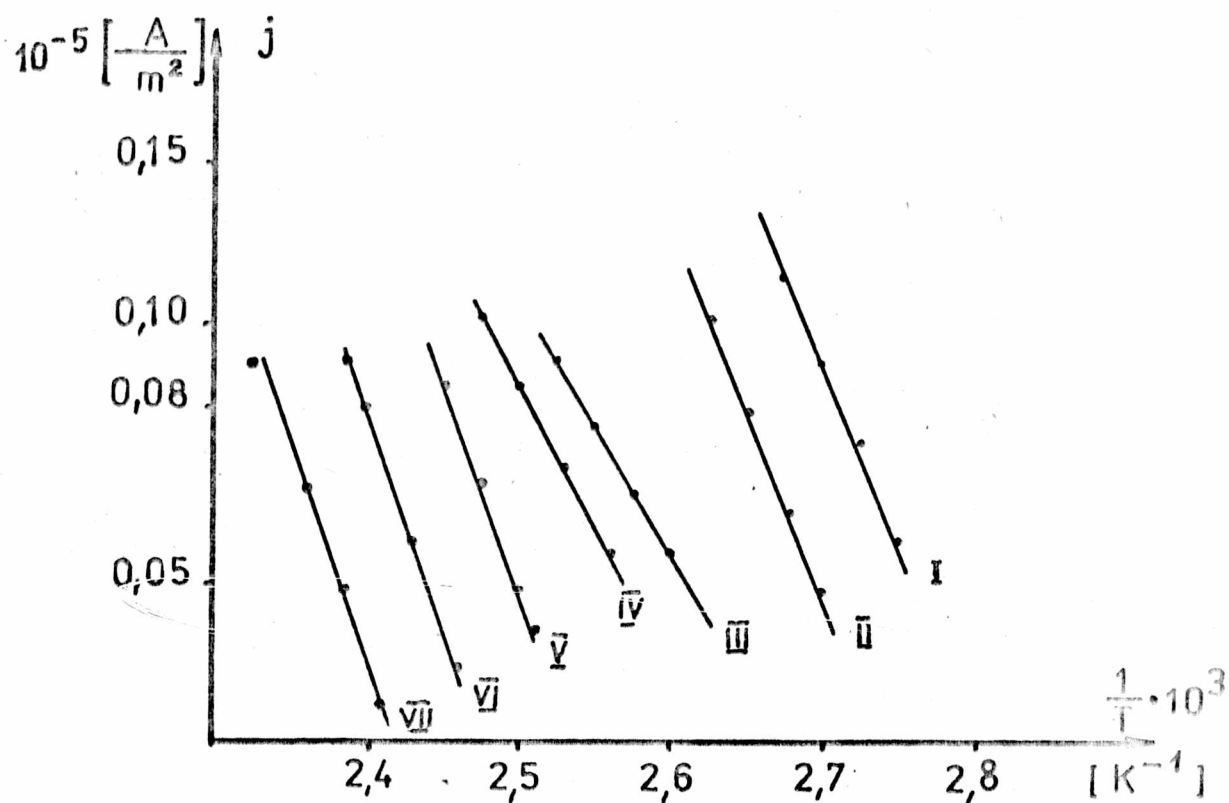
Wykres gęstości prądu płynącego przez próbkę w funkcji temperatury przedstawiono na rys.40.

W temperaturze 290-540 K występują 2 piki: pierwszy z maksimum w temperaturze 300 K, drugi z maksimum w 405 K.

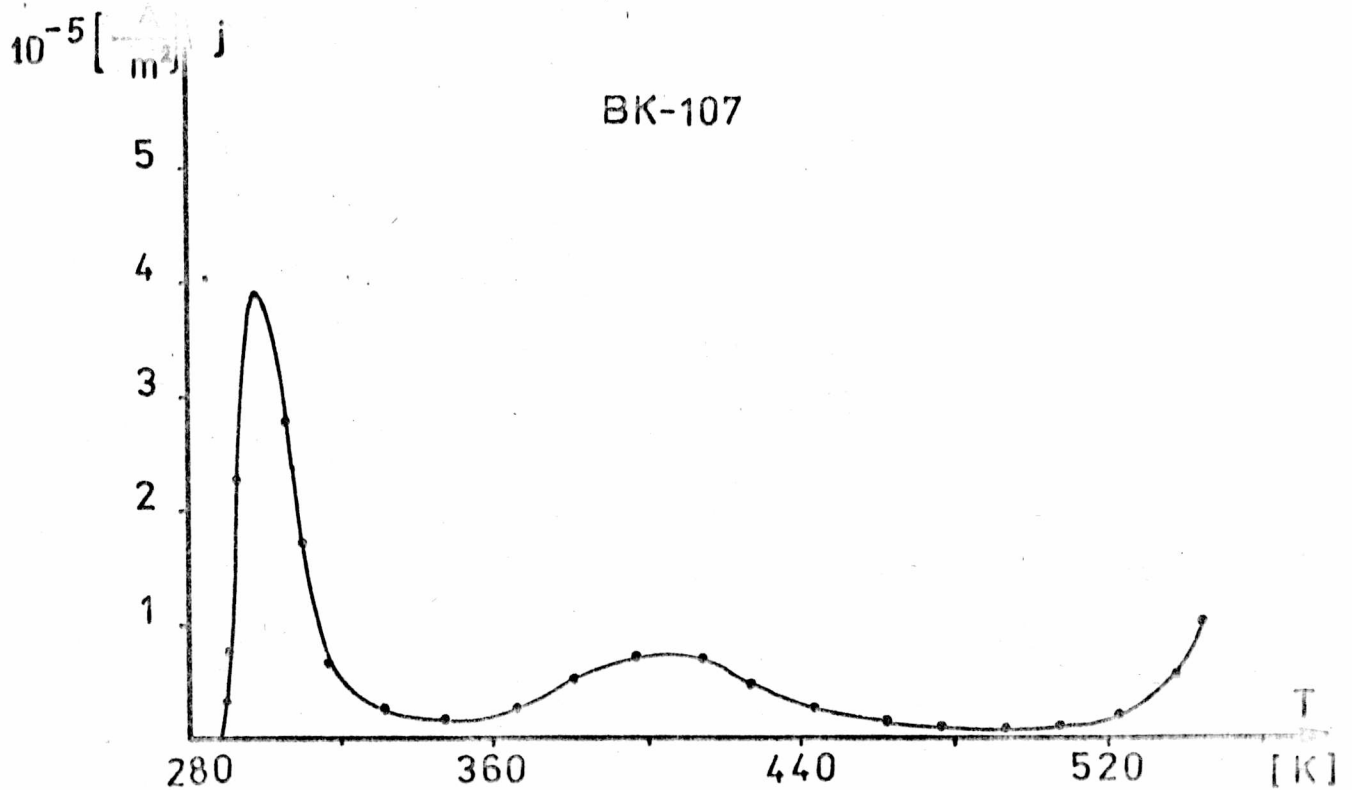
Wartość maksymalna piku w zakresie 290-310 K jest dużo większa od wartości maksymalnej piku 1 obserwowanego przy polaryzacji



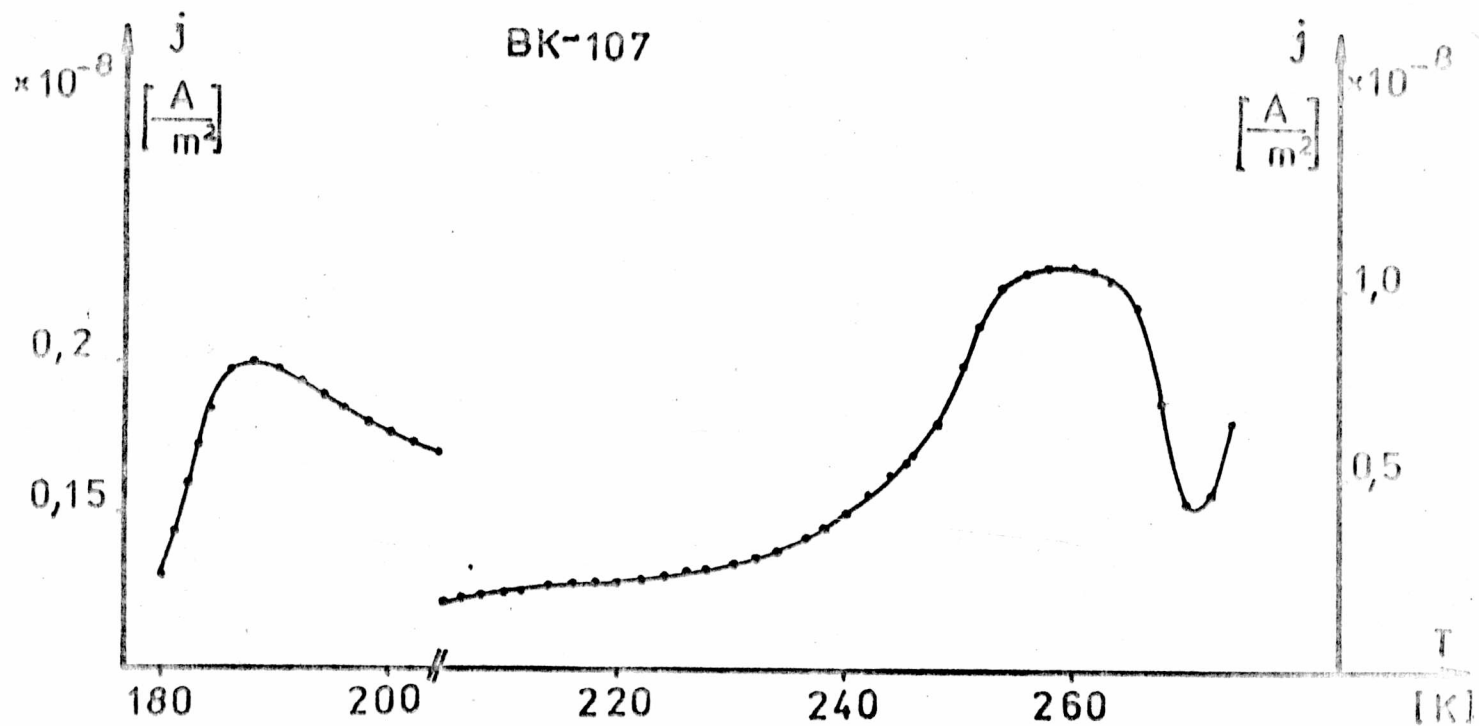
Rys. 38. Wykres Bucciego dla piksu 2 $T_p=473$ K, $t_p=10$ h, $E_p=2 \cdot 10^6$ V/m /



Rys. 39. Wykresy Garlicka - Gibsona dla piksu 2 otrzymane metodą parcjalnego wygrzewania



Rys. 40. Zależność gęstości prądu płynącego przez próbkę szkła BK-107, nasświetlonej UV /1h/ w polu elektrycznym / $E_p = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ / od temperatury



Rys. 41. Krzywa TSD szkła BK-107

próbki. Wielkość piku drugiego jest porównywalna z wielkością piku polaryzacyjnego /pik 2/ dla $E_p = 2 \cdot 10^6$ V/m, $t_p = 3h$, $T_p = 473$ K.

Dzięki uprzejmości grupy prof. Sworakowskiego z Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej wykonano dodatkowo pomiary TSD w niskich temperaturach. Próbkę szkła BK-107 z nałożonymi elektrodami z pasty srebrnej umieszczono w specjalnym uchwycie [100] .

Próbkę polaryzowano w temperaturze polaryzacji $T_p = 358$ K, w czasie $t_p = 2h$ i polu o natężeniu $E_p = 2 \cdot 10^6$ V/m., a następnie schłodzono do temperatury 170 K utrzymując próbkę w polu elektrycznym. Na wykresie 41 pokazano przebieg TSD dla temperatur w zakresie 180-270 K.

Na krzywej TSD zaobserwowano występowanie 2 pików w temperaturze 187 K i 250-260 K.

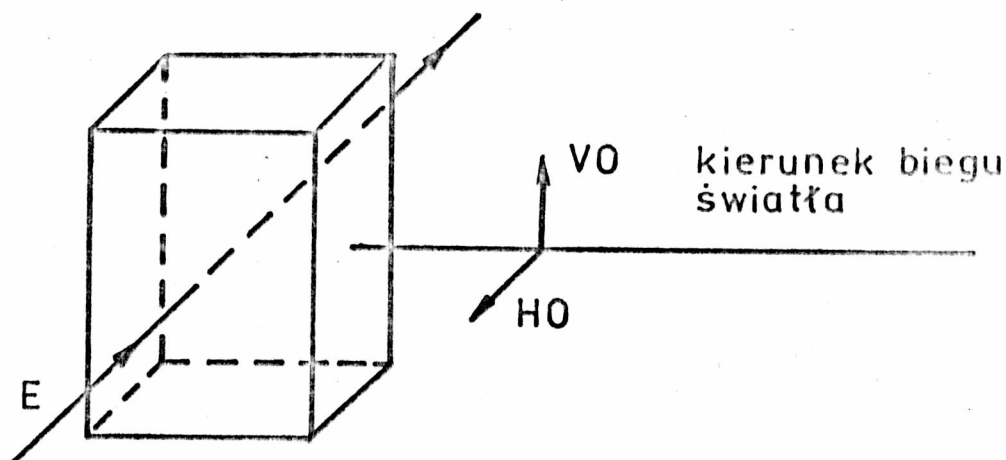
Określono energie aktywacji tych pików. Wynoszą one odpowiednio: 0.29 eV dla piku występującego w 187 K oraz 0.65 eV dla pików w obszarze 250-260 K.

8.5. Wyniki pomiarów rozpraszania światła w elektretach ze szkła BK-7 i BK-107

Zbadano wpływ obróbki cieplnej na natężenie światła rozproszonego. Stwierdzono, że maksymalna wartość stosunku natężenia światła rozproszonego przez próbkę szkła BK-7 i BK-107 po obróbce termicznej do natężenia światła rozproszonego przez próbkę przed obróbką dla fal o długościach w zakresie 400-800 nm nie przekracza 1.2. Rozrzut wyników pomiarów nie przekraczał błędu pomiaru. Pomiary

wykonano w odległości 2 mm od krawędzi próbki.

Wpływ pola elektrycznego na rozproszenie w szkłe BK-107 i BK-7 pokazano na rys.42 i 43. Rysunki 42 i 43 przedstawiają wykresy zależności $\frac{I}{I_0}$ dla szkła BK-107 i BK-7 od długości fali. I - natężenie światła rozproszonego przez elektret, I_0 - natężenie światła rozproszonego przez szkło przed obróbką. Rozpraszanie mierzono w świetle spolaryzowanym w kierunkach prostopadłym i równoległym do kierunku przyłożonego pola VO, HO /rys.44/.

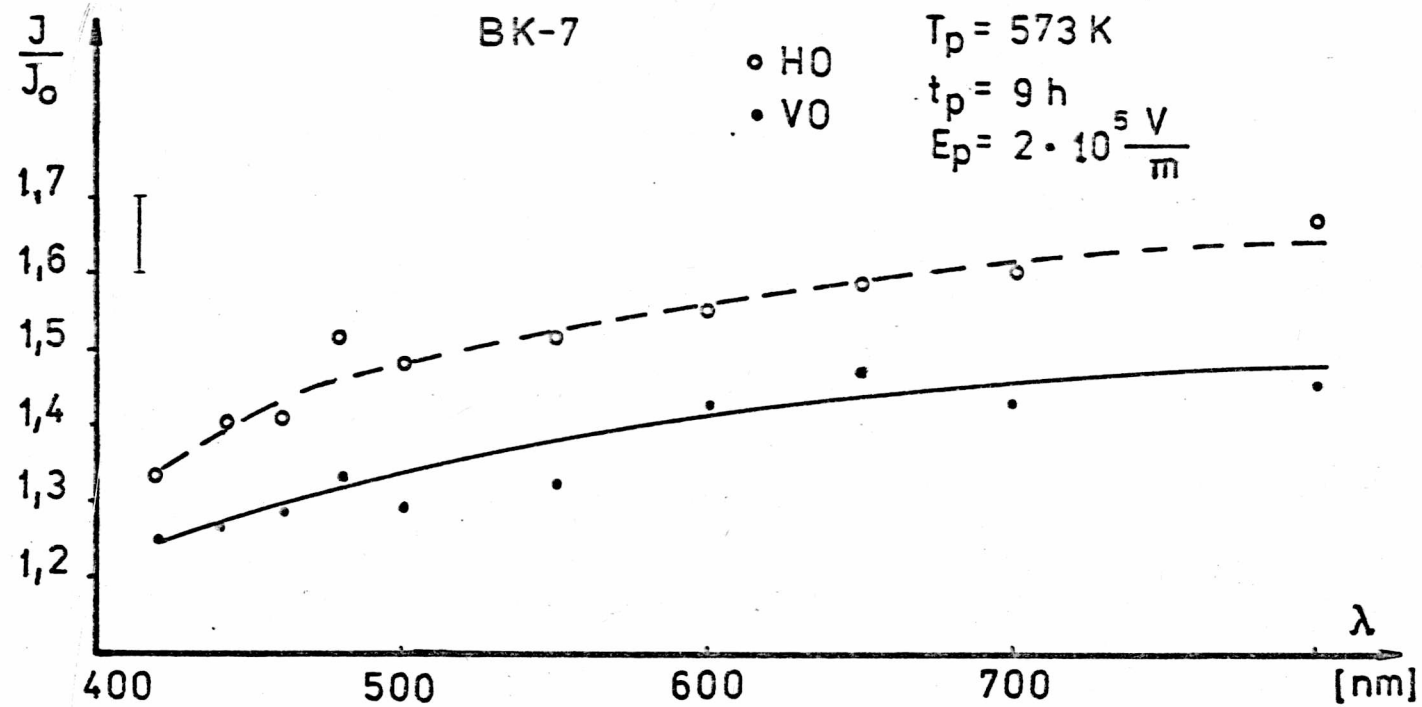


Rys. 44 Kierunki przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego i biegu promienia spolaryzowanego w próbce szkła

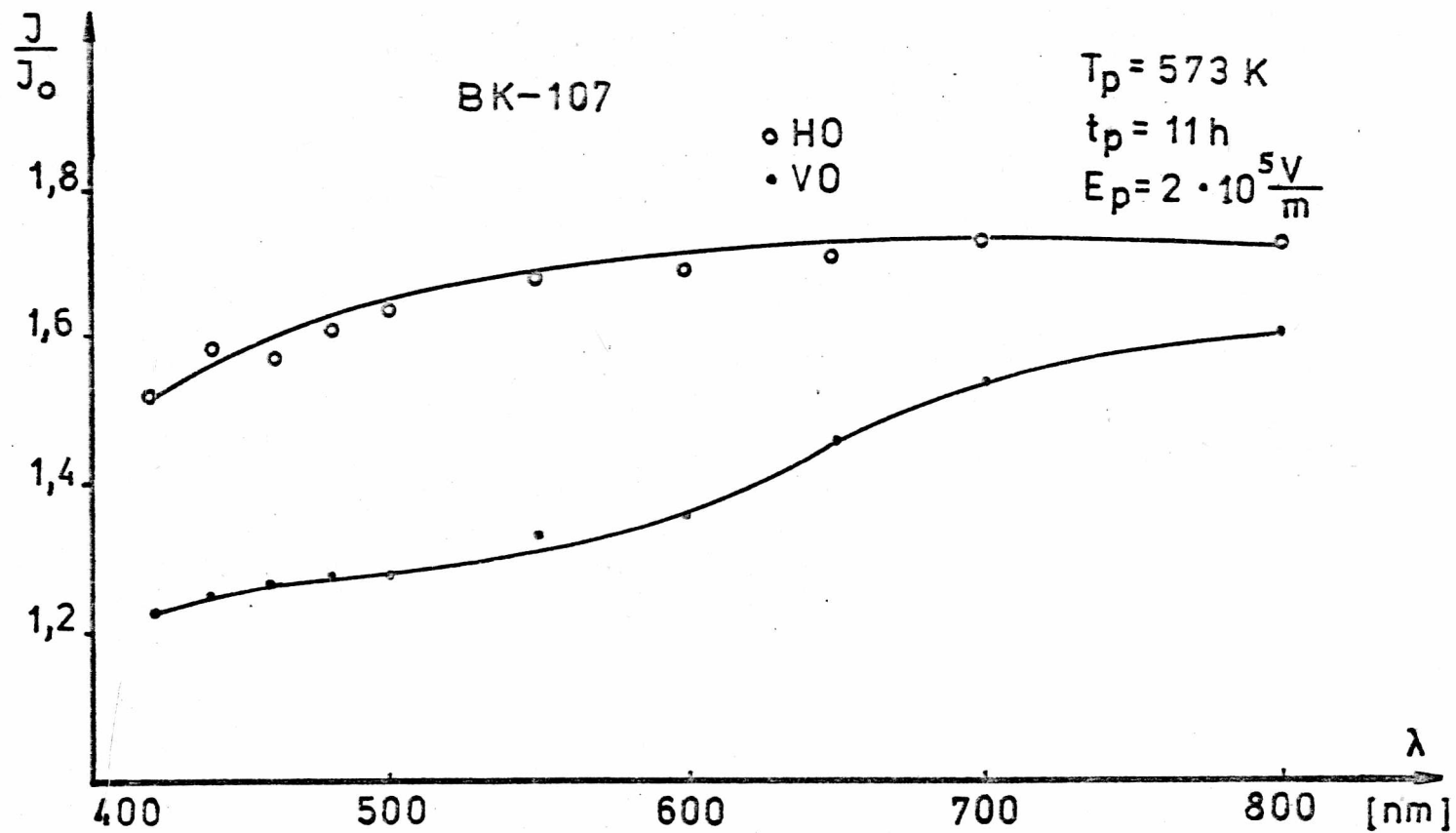
Natężenie światła rozproszonego w kierunku równoległym HO jest większa niż w kierunku prostopadłym VO .

Pomiary wykonano w odległości 3 mm od krawędzi próbki. Ze względu na małą wartość natężenia światła rozproszonego w zakresie 420-440 nm i 800 nm, wartości I/I_0 mogą być obarczone dużymi błędami.

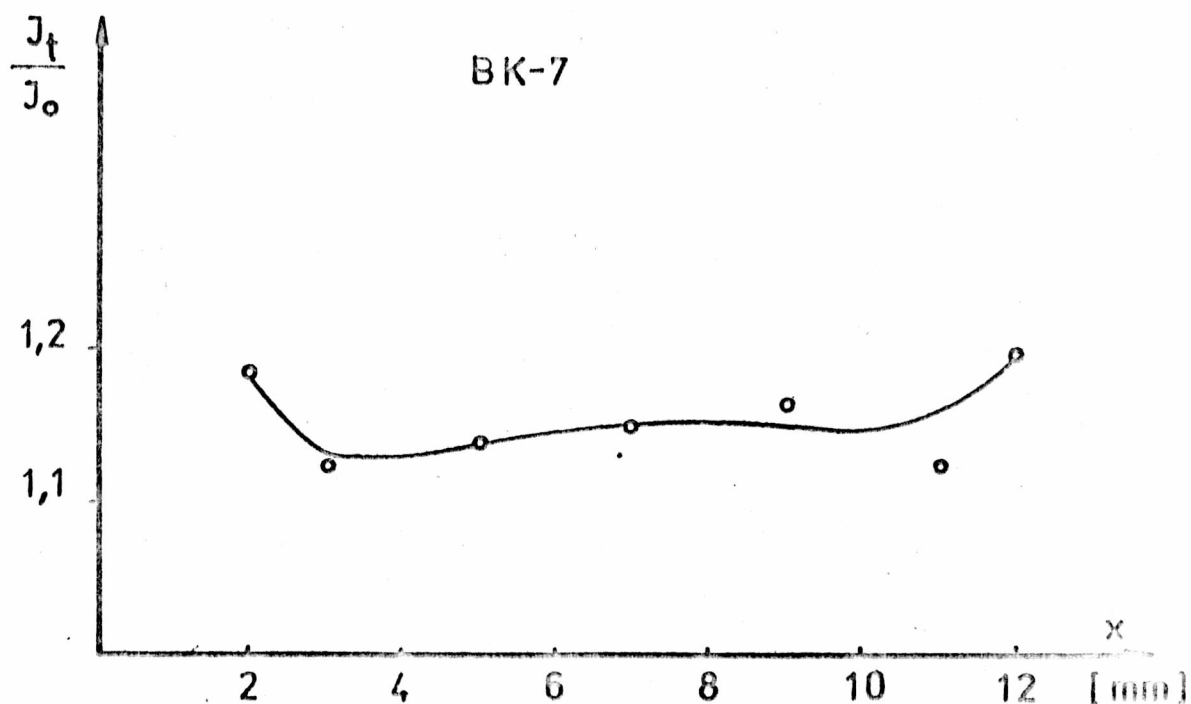
Na rys.45 przedstawiono rozkład natężenia światła rozproszonego przez próbkę ze szkła BK-7 poddaną obróbce termicznej w stosunku do natężenia światła rozproszonego przez próbkę przed obróbką wzdłuż próbki dla fali o długości $\lambda = 600$ nm. W pobliżu brzegów



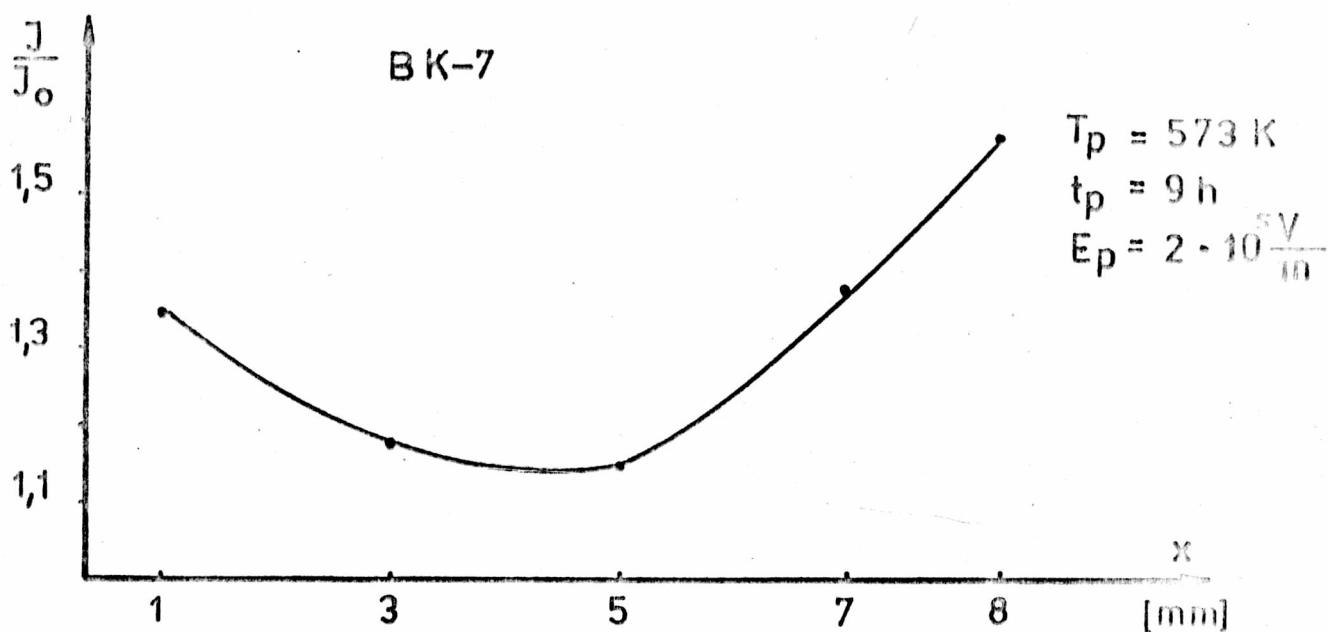
Rys. 42. Zależność natężenia światła rozproszonego przez elektret ze szkła BK-107 od długości fali



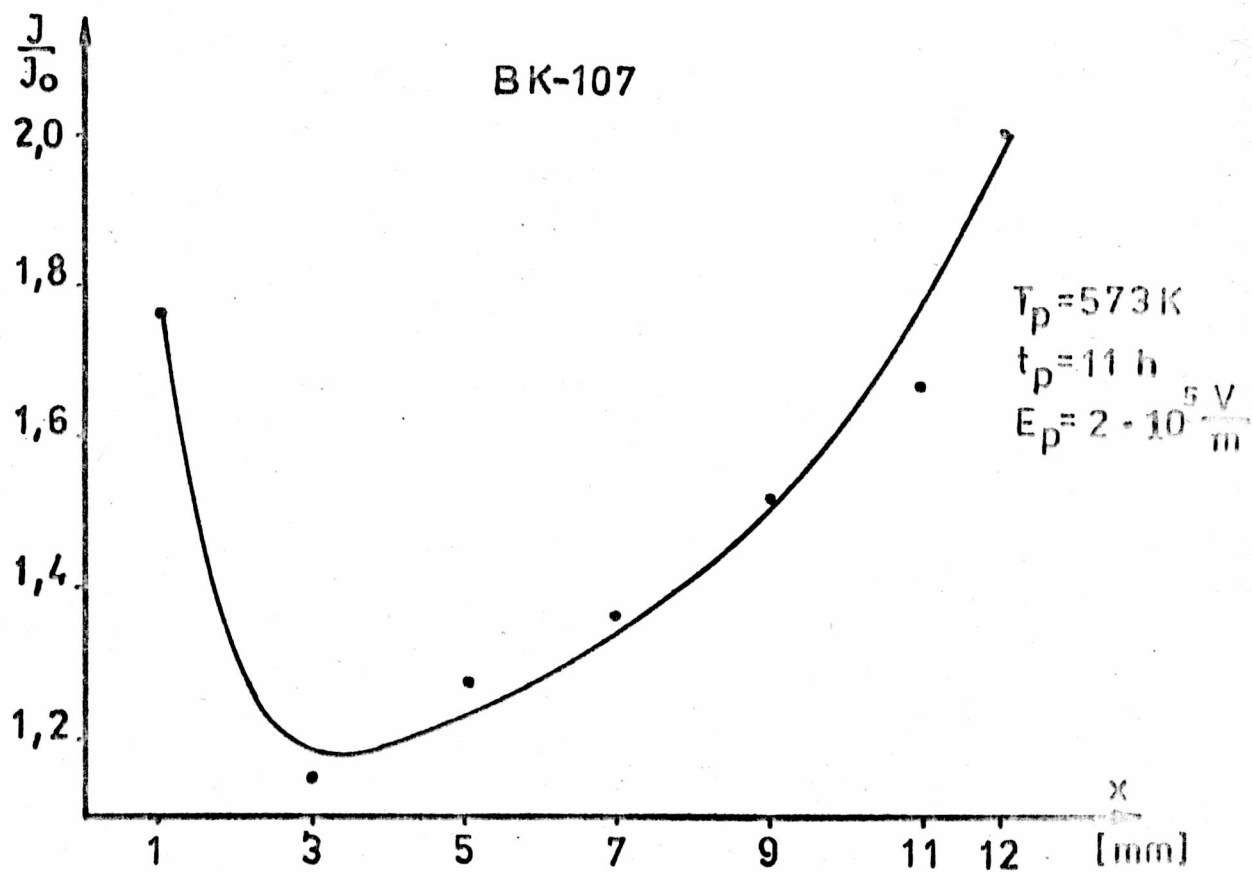
Rys. 43. Zależność natężenia światła rozproszonego przez elektret ze szkła BK-7 od długości fali



Rys. 45. Rozkład natężenia światła rozproszonego przez próbkę ze szkła BK-7, po obróbce termicznej, wzdłuż próbki $\lambda = 600 \text{ nm}$



Rys. 47. Rozkład natężenia światła rozproszonego przez próbkę elektretową ze szkła BK-7 wzdłuż próbki $\lambda = 600 \text{ nm}$



Rys. 46. Rozkład natężenia światła rozproszonego przez próbkę elektretową ze szkła BK-107 wzdłuż próbki $\lambda = 600 \text{ nm}$

próbki obserwuje się zwiększenie natężenia światła rozproszonego. Stosunek I_t/I_0 nie przewyższa 1.2, gdzie I_t natężenie światła rozproszonego przez próbkę po obróbce termicznej.

Na rys. 46 pokazano rozkład natężenia światła rozproszonego przez próbkę elektretową ze szkła BK-107 wzdłuż próbki dla fali o długości $\lambda = 600$ nm. Rys. 46 przedstawia wykres I/I_0 .

Rozkład natężenia światła rozproszonego przez próbkę ze szkła BK-7 jest podobny /rys. 47/. Zauważa się jednak mniejsze rozpraszanie niż dla szkła BK-107.

Zarówno dla szkła BK-7 jak i BK-107 /rys. 47 i 46/ działanie pola ograniczone jest do około 3 mm w głąb próbki. W środku próbki natężenie światła rozproszonego jest zbliżone do wartości otrzymanych dla próbek poddanych tylko obróbce termicznej.

8.6. Wyniki pomiarów oporności skrośnej

Oporność skrośna między dwiema przeciwległymi elektrodami wynosi dla $d = 1$ mm i średnicy wewnętrznej elektrody równej 20 mm:

$$\rho_v = 0.314 R_v [\Omega \cdot m] \quad /35/$$

gdzie:

$$R_v = \frac{U}{I}$$

U - napięcie mierzone woltomierzem,

I - natężenie mierzone amperomierzem

Pomiary wykonano w zakresie temperatur od 293 K do 650 K przy napięciu zasilającym 10 V, po upływie 1 min. od włączenia napięcia. Sprawdzone, że w całym zakresie temperatur natężenie zmienia się

z napięciem zgodnie z prawem Ohma.

Na rys.48,49 pokazano wykres zależności $\ln \rho$ od $(\frac{10^3}{T})$ dla szkła BK-107 i BK-7. Na wykresach można wyróżnić 2 charakterystyczne przedziały:

1. 293-370 K
2. 370-650 K

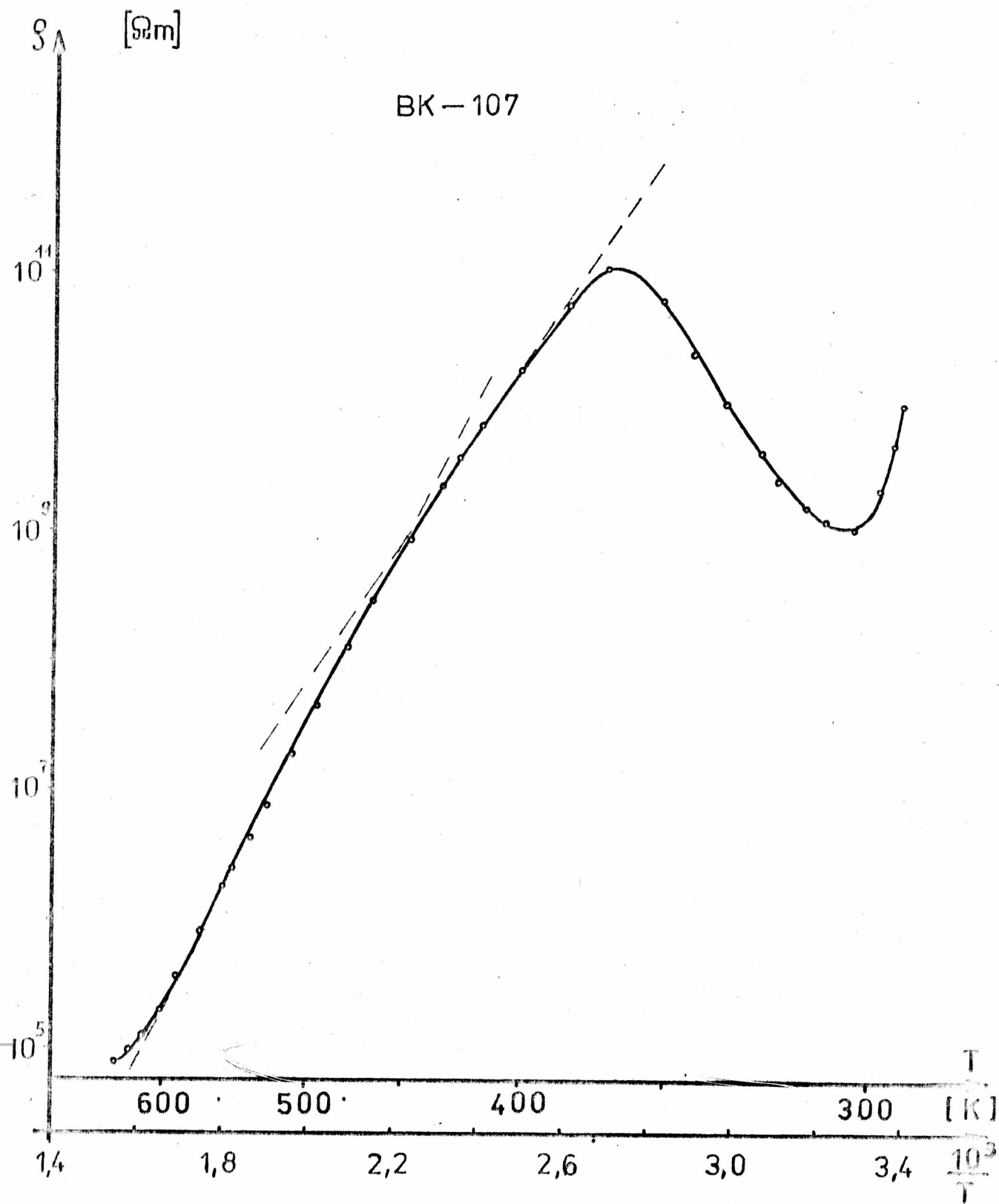
W obszarze 1-szym obserwuje się minimum w temperaturze 300-310 K. Stwierdzono, że wielkość tego minimum zależy od wilgotności otaczającej atmosfery. Ze wzrostem wilgotności rośnie natężenie prądu płynącego przez próbkę, a minimum przesuwa się w stronę wyższych temperatur.

W obszarze drugim w temperaturze około 440 K występuje charakterystyczne załamanie krzywej, dzielące je na dwa odcinki o różnym nachyleniu. Nachylenie krzywej $\ln \rho$ w funkcji $1/T$ jest miarą energii aktywacji zachodzącego procesu. Wartości energii aktywacji dla obu odcinków przedstawiono w tabeli 14.

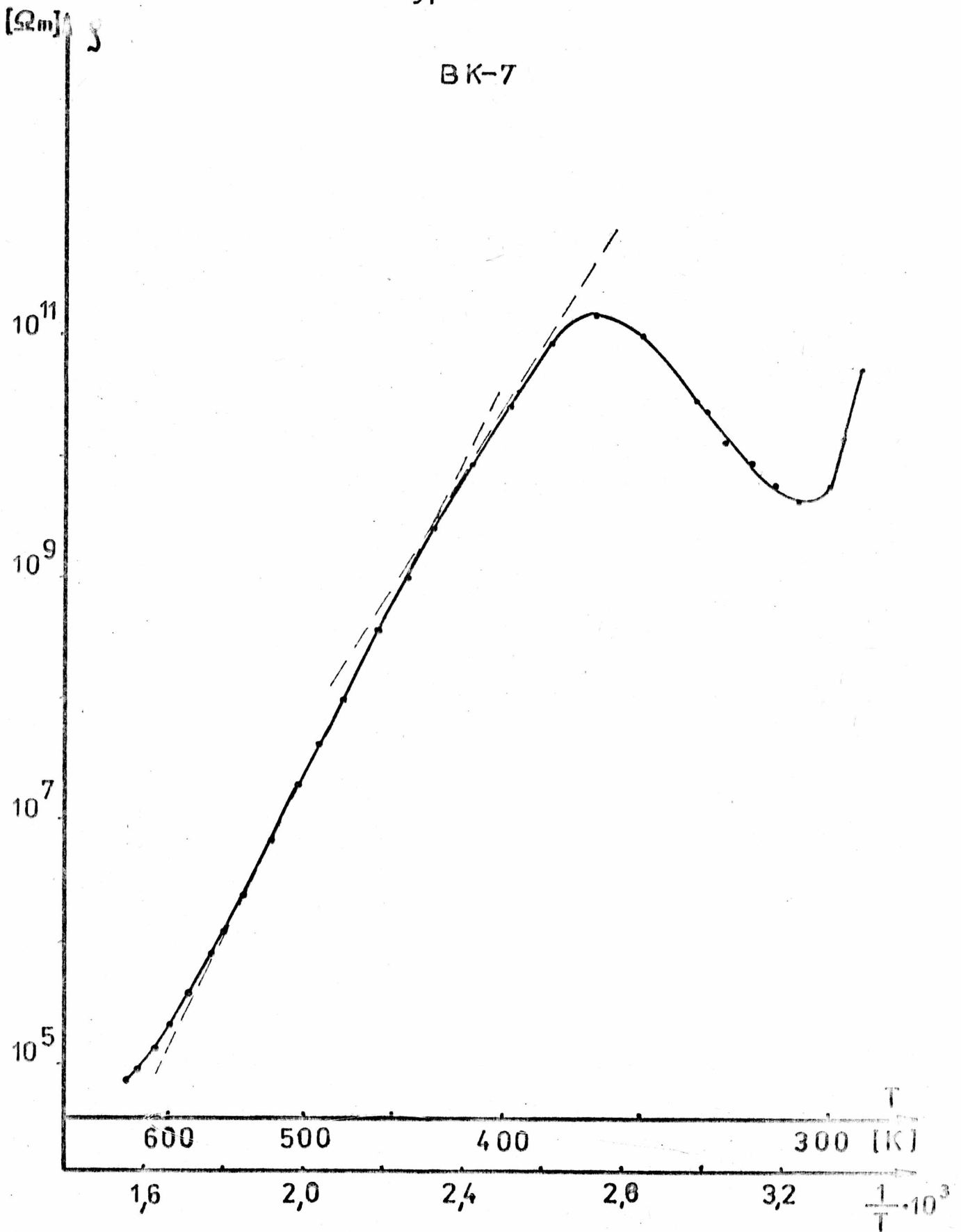
TABELA 14

szkło	ΔE_I eV	ΔE_{II} eV
BK-107	0.9-1.05	1.08-1.25
BK-7	0.98-1.11	1.17-1.31

Wartości energii aktywacji procesów zachodzących w obszarze 370-650 K



Rys. 48. Zależność oporności skrośnej szkła BK-107 od temperatury



Rys. 49. Zależność oporności skrośnej szkła BK-7 od temperatury

Dla szkieł o składzie $(20-x) K_2O - x Na_2O - 10 CaO - 70 SiO_2$ Namikawa [67,68] obserwował podobne załamanie krzywej przewodnictwa w funkcji $1/T$. Stwierdził, że występowanie załamania związane jest z obecnością mieszanych alkaliów w szkłe. Alkalia te powodują niezależne procesy dyfuzji. Energie aktywacji dla tych 2 niezależnych procesów wynoszą odpowiednio 0.86-0.96 eV i 0.93-1.09 eV.

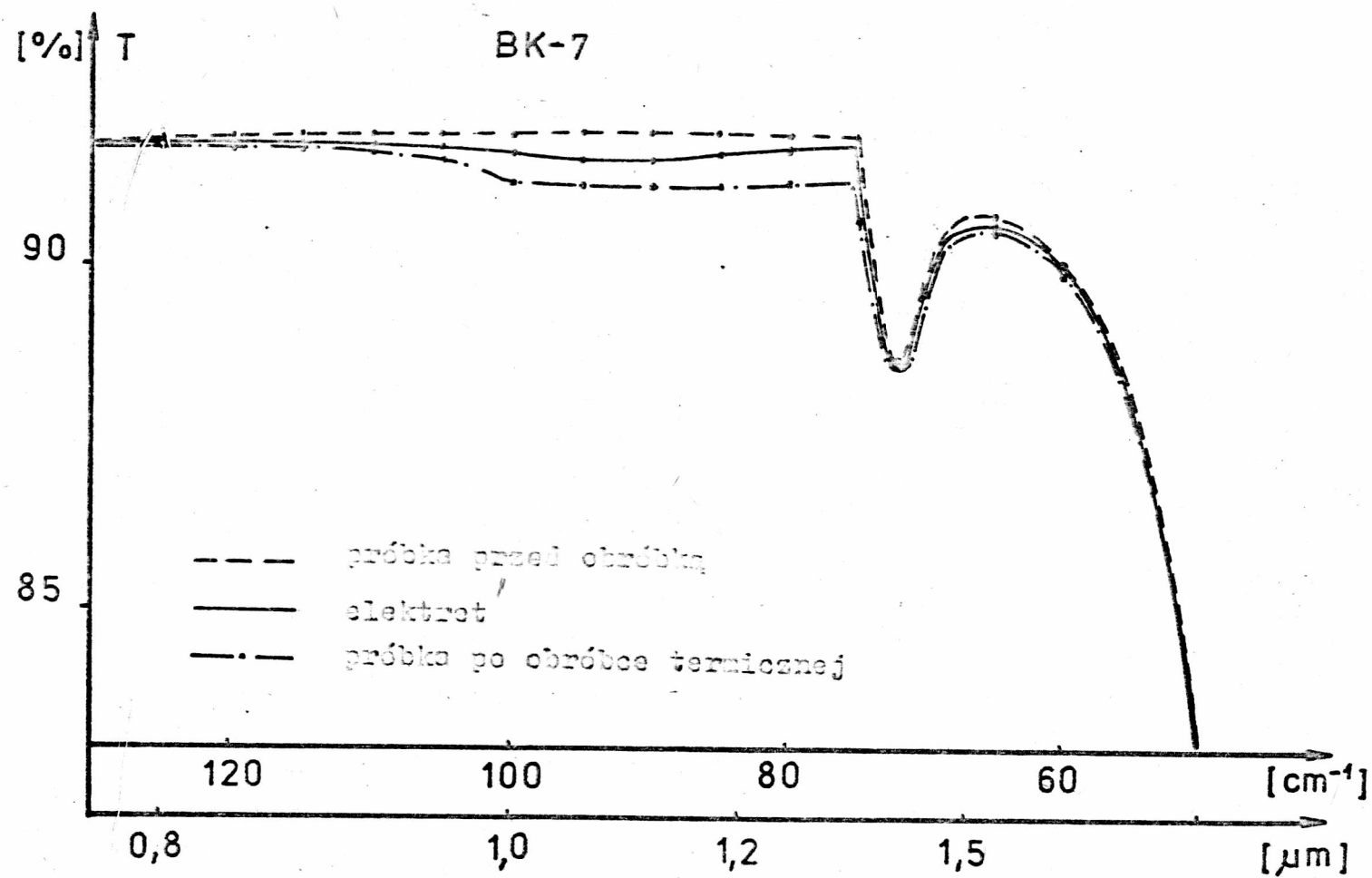
8.7. Wyniki pomiarów absorpcji szkieł w bliskiej podczerwieni

W celu określenia wpływu pola elektrycznego na jony o zmiennej wartościowości wykonano na spektrofotometrze pomiary absorpcji szkła BK-7 w zakresie bliskiej podczerwieni ($0.8 - 2.0 \mu m$).

Na rysunku 50 przedstawiono wykres transmisji szkła BK-7 / próbka o grubości 11 mm / w funkcji długości fali światła dla:

- próbki przed obróbką
- próbki po wygrzewaniu / $t = 11h$, $T = 573 K$ /
- próbki po wytworzeniu termoelektretu / $E_p = 2000 V/cm$,
 $t_p = 11 h$, $T_p = 573 K$ /.

Pod wpływem wygrzewania, w zakresie $1.0-1.2 \mu m$ pojawia się pasmo absorpcji odpowiadające jonom żelaza Fe^{2+} [36]. Pole elektryczne powoduje osłabienie intensywności tego pasma. Żelazo występuje jako zanieczyszczenie szkieł krzemianowych w postaci jonów dwuwartościowych Fe^{2+} i trójwartościowych Fe^{3+} . Powstanie pasma Fe^{2+} pod wpływem podwyższania temperatury świadczy o tym, że w badanym szkłe zachodzą procesy redukcji jonów Fe^{3+} .



Rys. 50. Krzywe transmisji dla szkła BK-7

9. DISKUSJA WYNIKÓW POMIARÓW

9.1. Mikrostruktura szkieł BK-7 i BK-107

9.1.1. Dyskusja wyników badań parametrów dielektrycznych

Badania Leko, Dgebuadze, Mazurina [78-86] wskazują na to, że dla szkieł zawierających zamknięte wtrącenia, na krzywych start dielektrycznych w funkcji temperatury powinny występować charakterystyczne maksima.

Pojawienie się maksimów na krzywej $\operatorname{tg} \delta = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ /rys.18,19/ może świadczyć o tym, że w badanych szklach w "niepolarnej" matrycy istnieją zamknięte "polarne" wtrącenia, tzn. że w szklach BK-7 i BK-107 w alkaliczno-boro-krzemianowym środowisku występują zamknięte obszary likwacyjne.

9.1.2. Dyskusja wyników badań mikroskopowych

Rezultaty badań parametrów dielektrycznych zostały potwierdzone przez wyniki uzyskane za pomocą mikroskopu elektonowego. W szkle BK-7 i BK-107 przed i po obróbce termicznej występują zamknięte kuliste wtrącenia /rys.26,27/. Wielkości obszarów likwacyjnych w szkle przed obróbką termiczną zawierają się w zakresie 80-220 nm, po obróbce termicznej 270-610 nm. Wygrzewanie szkła powoduje więc wzrost rozmiarów obszarów likwacyjnych.

9.2. Procesy relaksacyjne związane z jonami alkalicznymi

Pomiary $\operatorname{tg} \delta$ oraz zdjęcia mikroskopowe umożliwiły określenie mikrostruktury badanych szkieł [102].

Z zależności $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ /rys.20,21/ można otrzymać również informacje o procesach relaksacji w szklach BK-7 i BK-107 zachodzących w obszarze niskich częstotliwości.

Za występowanie maksimum na krzywych $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ w zakresie częstotliwości $12 - 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ /rys.20,21/ odpowiedzialne są prawdopodobnie procesy relaksacji jonów sodu i potasu. Przesuwanie się maksimum wraz z temperaturą w zakresie 297-363 K i 476-645 K związane jest ze zwiększeniem się ruchliwości jonów w wyższych temperaturach. Na podstawie przebiegu krzywej $\omega_m = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ /rys.22,23/, opierając się na związku między przewodnością dielektryczną i relaksacją dielektryczną /równania /23/-/25/ /, można wyciągnąć wniosek, że w badanych szklach występują dwa rodzaje procesów dyfuzyjnych o różnych energiach aktywacji, związanych z relaksacją dielektryczną. Należy przypuszczać, że tymi procesami w szklach BK-7 i BK-107 może być ruch jonów Na^+ i K^+ . Za straty relaksacyjne odpowiedzialne są prawdopodobnie przeskoki kationów sodu i potasu wokół niemoistkowego atomu tlenu /model Charles'a/. Wielkość strat dielektrycznych jest zależna od energii zużywanej na przesunięcie ładunków.

Otrzymane z obliczeń średnie energie aktywacji: 0,28 eV i 0,67 eV dla BK-7
dla szkła BK-107 i 0,26 eV i 0,65 eV /tabela 3/ odpowiadają energiom aktywacji jonów sodu i potasu. W niższych temperaturach /297-363 K/ za straty dielektryczne odpowiedzialne są przeskoki jonów Na^+ . W wyższych temperaturach /363-645 K/ włącza się jon K^+ , któremu odpowiada większa energia aktywacji.

Występowanie obszaru przejściowego w zakresie 363-476 K /rys.22,23/ związane jest prawdopodobnie z tzw. efektem mieszanych alkaliów. Można go w tym przypadku wyjaśnić w następujący sposób.

Temperatury 363 K włącza się do ruchu jon potasu o stosunkowo dużym promieniu jonowym, powodując hamowanie termicznego ruchu większej liczby jonów sodu o mniejszym promieniu jonowym. Ograniczona możliwość poruszania się jonów sodu i potasu uwidacznia się występowaniem obszaru przejściowego na krzywej $\omega_m = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$.

Przesuwanie się niskoczęstotliwościowego maksimum $\text{tg } \delta$ dla temperatur w obszarze 326-476 K w stronę niższych częstotliwości, przy powtórnych pomiarze tej samej próbki /rys.24/, może świadczyć o nieznacznym zwiększeniu się obszarów likwacyjnych pod wpływem ogrzewania. Czas trwania pomiaru przy podgrzewaniu próbki do temperatury 645 K wynosił 1/2 godziny. W związku z tym należy przypuszczać, że zmiany niejednorodności w tym czasie są małe. Przypuszczenie to potwierdzają wyniki dwukrotnych pomiarów $\text{tg } \delta$ /rys.21,24/.

Niezależność drugiego maksimum od częstotliwości na krzywych /rys.20,21/ dla różnych temperatur może świadczyć o tym, że jest to raczej proces oscylacyjny. Jednak problem ten nie został do końca wyjaśniony.

9.3. Własności termoelektretów wytworzonych ze szkła BK-7 i BK-107. Mechanizm powstawania elektretów

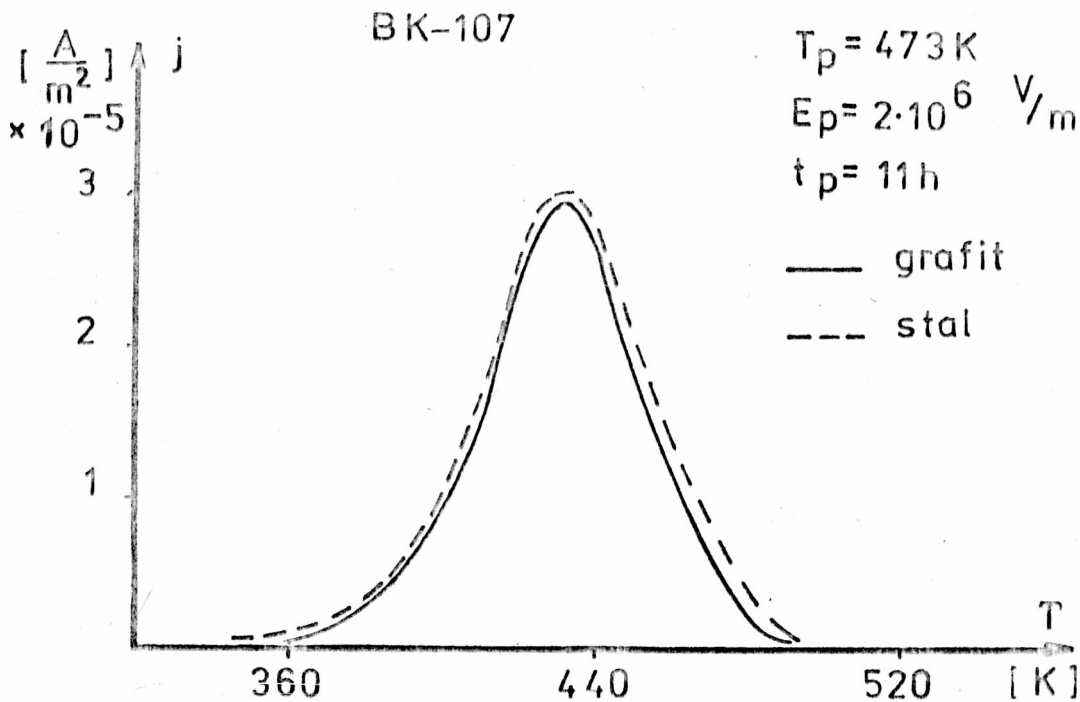
Na podstawie badań własności dielektrycznych i zdjęć z mikroskopu elektronowego stwierdzono, że szkła BK-7 i BK-107 charakteryzują się mikroniejednorodną strukturą. Badania [22,30] pokazały, że taka struktura może sprzyjać występowaniu efektu elektretowego. Spróbowano więc wytworzyć elektrety z badanych szkieł. Po wytworzeniu termoelektretu ze szkła BK-7 i BK-107 zmierzono jego ładunek powierzchniowy /rozdział 8.3./.

W celu wyjaśnienia natury zjawisk zachodzących we wnętrzu próbki pod wpływem pola elektrycznego, mających wpływ na powstanie ładunków powierzchniowych wykonano pomiary TSD.

Na krzywych TSD w zakresie temperatur 290-600 K /rys.32-37/ występują 3 piki z maksimumami: pik 1 ÷ 295 - 310 K; pik 2 ÷ 415 - 435 K; pik 3 ÷ 535 - 560 K.

Pik TSD z maksimum w zakresie 415-435 K /pik 2/

Pik ma charakter polaryzacyjny. Świadczy o tym heteroładunkowy charakter piku oraz niezmienniczość położenia i wysokości amplitudy piku przy zastosowaniu różnych elektrod /rys.51/.



Rys.51 Wpływ rodzaju elektrod na przebieg krzywej TSD /pik 2/

Występowanie tego piku związane jest prawdopodobnie z migracją jonów sodu i potasu.

Przy interpretacji zastanawiano się czy polaryzacja spowodowana jest ruchem jonów alkalicznych na krótkich odległościach /model Charles'a/ czy też jest to migracja jonów na długich odcinkach.

Odpowiedź na to pytanie daje porównanie wyników pomiarów TSD z wynikami pomiarów własności dielektrycznych. Metoda TSD jest metodą alternatywną w stosunku do tradycyjnych pomiarów parametrów dielektrycznych prowadzonych zwykle stosowanymi metodami. Dotyczy to procesów relaksacyjnych o bardzo dużych czasach relaksacji.

W celu określenia wartości temperatur, w których na krzywych TSD powinny występować piki związane z przeskokami kationów wokół niemostkowego atomu tlenu, obliczono wartość temperatury maksimum TSD - T_m ze wzoru:

$$T_m = \frac{W}{\tau_0 k} \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right) \quad /37/$$

W - energia aktywacji procesu,

β - szybkość ogrzewania,

k - stała Boltzmannna,

T_m - temperatura maksimum piku TSD,

τ_0 - czynnik przedeksponencjalny w równaniu /20/.

Zakładając, że mamy do czynienia z tym samym procesem w pomiarach TSD i pomiarach parametrów dielektrycznych, obliczając τ_0 z danych dyspersyjnych, dla szkła BK-107 otrzymano:

dla $W = 0,28 \text{ eV}$ $T_m = 180 \text{ K}$

$W = 0,67 \text{ eV}$ $T_m = 240 \text{ K}$

Stwierdzono /rys.41/, że rzeczywiście na krzywej TSD występują dwa piki, jeden w pobliżu 187 K, drugi w zakresie 250-260 K. Wyznaczone energie aktywacji: 0.29 eV i 0.65 eV są zgodne z wartościami energii otrzymanymi metodą pomiaru parametrów dielektrycznych w niskich częstotliwościach. Można zatem uważać, że za piki TSD w niskich temperaturach odpowiedzialne są przeskoki jonów sodu i potasu wokół niemostrkowych atomów tlenu.

Otrzymane wartości energii aktywacji dla przeskoków jonu sodu /tabela 3/ /0.23 - 0.34 eV/ są porównywalne z wartością energii aktywacji obliczoną przez Chi-Ming Honga i Daya [53]. Badając metodą TSD szkło o składzie $4\text{Na}_2\text{O} - 96\text{SiO}_2$ otrzymali oni dla piku związanego z przeskakiem jonu sodu wokół niemostrkowego atomu tlenu energię aktywacji 0.26 - 0.43 eV.

Pik 2 z maksimum 415-435 K jest wywołany przez kilka procesów relaksacji. Wskazuje na to eksperyment parcjalnego wygrzewania. Obserwowane wartości energii aktywacji w eksperymencie parcjalnego wygrzewania /rys.39/ sugerują, że w zakresie piku 2 występują dwa procesy relaksacji. Obliczone energie aktywacji odpowiadają prawdopodobnie energiom aktywacji procesu przewodzenia jonów Na^+ /0.79 eV/ i K^+ /0.93 eV/. Migracja jonów sodu i potasu zachodzi wewnątrz obszarów likwacyjnych. Świadczy o tym porównanie energii aktywacji jonów sodu i potasu określone z pomiarów TSD i z pomiarów oporności skrośnej.

W szklach BK-7 i BK-107 występują zamknięte obszary likwacyjne. Przewodnictwo elektryczne tych szkieł i energia aktywacji procesu przewodzenia określone są przez przewodnictwo matrycy. Obliczone z nachylenia krzywych $\ln \sigma$ w funkcji $1/T$ w obszarze 370-650 K energie aktywacji /tabela 14/ odpowiadają prawdopodobnie procesom przewodnictwa związanym z ruchem jonów sodu ($\Delta E_i = 0.9 - 1.11$ eV)

i potasu ($\Delta E_{II} = 1.08 - 1.31 \text{ eV}$) w alkaliczno-boro-krzemianowej matrycy.

Otrzymane z pomiarów oporności skrośnej energie aktywacji przewodnictwa jonów sodu i potasu w matrycy są większe od energii aktywacji przewodnictwa tych jonów otrzymanych z pik 2 /TSD/, co wskazuje na to, że za pik 2 odpowiedzialne są procesy migracji wewnątrz obszarów likwacyjnych. W wyniku tej migracji, powstaje przewaga koncentracji jonów K^+ i Na^+ na brzegach obszarów likwacji od strony katody, co powoduje polaryzację tych obszarów. Mniejsze energie aktywacji dla jonów sodu i potasu w obszarach likwacyjnych mogą świadczyć również o tym, że ich koncentracja w tych obszarach jest większa niż w matrycy szkła. Duża koncentracja jonów modyfikatorów powoduje zrywanie mostków tlenowych, co prowadzi do obniżenia energii aktywacji.

Spadek wartości energii aktywacji w trzecim cyklu eksperymentu parcjalnego wygrzewania /rys.39/ jest prawdopodobnie związany z rozluźnieniem struktury szkła w wyższych temperaturach. Można przyjąć, że w niższych temperaturach za przewodnictwo odpowiedzialne są jony sodu. Ze wzrostem temperatury następuje rozluźnienie struktury, zerwanie części wiązań. W takiej rozluźnionej strukturze jony sodu mają większą swobodę ruchu, energia aktywacji tych jonów jest mniejsza niż w przypadku sztywnej struktury. Jony potasu o dużym promieniu jonowym są jeszcze nieruchome. Dopiero w wyższych temperaturach do przewodnictwa włączają się jony potasu - odpowiada to wzrostowi energii aktywacji do 0,93 eV.

Gdyby znano koncentrację jonów alkalicznych Na^+ i K^+ w obszarach likwacyjnych, otrzymane wartości energii aktywacji

możnaby porównać z otrzymanymi przez innych autorów energiami aktywacji przewodnictwa stało-prądowego dla szkielek o podobnej jak w likwacjach koncentracji tlenków alkalicznych.

Pik TSD związany z ruchem jonów Na^+ w obszarach likwacji, dający polaryzację otrzymali Chi-Ming Hong i Day [53]. Dla szkła $4\text{Na}_2\text{O} - 96\text{SiO}_2$ pik ten występował w temperaturze 373 K.

Pik TSD z maksimum w zakresie 295-310 K /pik 1/

Pik ma charakter heteroładunkowy. Pomiarę gęstości prądu po naświetleniu próbki szkła BK-107 UV wskazują na to, że pik ten pochodzi od spułapkowanego ładunku przestrzennego /rys.40/.

Pod wpływem promieniowania UV w szkłe mogą nastąpić następujące procesy:

- wzbudzenie istniejących nośników prądu z pułapek
- generacja nowych nośników, np. w szklach zawierających cer, poprzez jonizację Ce^{3+} $[\text{Ce}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Ce}^{3++} + e^-]$.

Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego nośniki poruszają się i są pułapkowane przez centra istniejące w strukturze szkła.

Uwolnione w czasie naświetlania fotoelektrony mogą zapełniać wakanse tlenowe. Część z nich może zostać schwytana przez pułapki elektronowe jakimi są centra jonu czterowartościowego Ce^{4+} .

Zwiększenie wartości maksimum pików w 300 K /rys.40/ w stosunku do wartości maksymalnej pików 1 obserwowanego przy polaryzacji próbki /rys.32-37/ może więc świadczyć o jego pułapkowym pochodzeniu. Obecność tego pików na krzywych TSD /rys.32-37/ może być związane z tym, że w szkłe po wytopie pułapki są już zapełnione. Ogrzewanie powoduje termiczne uwalnianie elektronów. Pod wpływem pola elektrony te poruszają się i mogą być ponownie spułapkowane.

Na pułapkowy charakter tego piksu wskazują także wyniki badań Cathingsa [3]. Wykonując pomiary TSC /prądów termicznie stymulowanych/ dla szkieł $\text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{NiO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ otrzymał on w zakresie 292-299 K pik związany z defektami struktury.

Pik TSD z maksimum w zakresie 535-560 K /pik 3/

Pik ma charakter homoładunkowy. Należy przypuszczać, że pik ten odpowiada rzeczywistemu homoładunkowi, który został wprowadzony do próbki w wyniku procesów zachodzących w przestrzeni pomiędzy elektrodami a szkłem w czasie polaryzowania elektretu. Ładunek polaryzacyjny szkła narasta szybko w procesie wytwarzania elektretu i w przestrzeni pomiędzy szkłem a elektrodami powstaje bardzo silne pole elektryczne. W przestrzeni tej występują przebicia i w ich wyniku zostają wstrzykiwane do szkła elektrony i jony. Ładunek ten gromadzi się początkowo na powierzchni szkła, a następnie dyfunduje na pewną głębokość.

Ładunek powierzchniowy

Niezależnie od tego czysta polaryzacja elektretu związana jest z rozkładem przestrzennym ładunku swobodnego czy również polaryzacją dipolową, obserwuje się występowanie ładunków na powierzchni elektretu. Ładunek powierzchniowy jest sumą algebraiczną heteroładunku i ładunku przeciwnego znaku - homoładunku. W zależności od wartości bezwzględnych tych ładunków, sumaryczny ładunek powierzchniowy będzie hetero lub homoładunkiem.

Otrzymany wykres czasowej zależności homoładunku /rys.29/ świadczy o tym, że w powstałym elektrecie /od strony anody/

polaryzacja ładunku swobodnego jest większa od polaryzacji pozostałej. Pomiar TSD wskazuje, że źródłem homopładunku są ładunki powstające w wyniku procesów zachodzących w przestrzeni między elektrodami a próbką szkła /pik 3/.

Od strony katody, niezależnie od rodzaju stosowanych elektrod, obserwuje się na powierzchni termoelektretu ze szkła BK-7 i BK-107 heteropładunek. Należy przypuszczać, że powstały heteropładunek pochodzi m.in. od polaryzacji związanej z obecnością w szkło jonów alkalicznych, zamrożonej w czasie ochładzania elektretu. W szklach z zamkniętymi obszarami likwacyjnymi, do których należy BK-7 i BK-107 polaryzacja najprawdopodobniej związana jest z ruchem jonów sodu w obszarach likwacji, powodującym występowanie polaryzacji na granicy obszar likwacja - matryca szkła /pik 2/. Dodatkową polaryzację powodują przeskoki kationów sodu i potasu wokół niemoistkowych atomów tlenu /piki TSD w niskich temperaturach/.

Heteropładunek zmierzony metodą indukcji elektrostatycznej /rys.30/ maleje szybko z czasem do wartości stałej.

Wzrost parametrów polaryzacyjnych E_p , t_p , T_p - tabela 8-10/ powoduje na ogół wzrost gęstości ładunku powierzchniowego. Zmniejszenie heteropładunku przy natężeniu pola polaryzującego

$E_p = 2 \cdot 10^6$ V/m, dla $T_p = 473$ K i $t_p = 11$ h może być spowodowane tym, że przy tak wysokim natężeniu pola polaryzującego ^{i tak długim t_p} w przestrzeni elektroda - szkło zachodzą przebicia, powodujące powstanie dużej ilości jonów i elektronów. Powstający w wyniku przebieć homopładunek o znaku przeciwnym do heteropładunku, powoduje zmniejszenie efektywnego ładunku powierzchniowego, który występowałby gdyby przebicia nie zachodziły.

Dyskusja wyników pomiarów rozpraszania światła i transmisji w podczerwieni

W celu śledzenia zmian mikroniejednorodności szkieł najczęściej stosuje się metodę rozpraszania światła.

Pomiary TSD i zdjęcia z mikroskopu elektronowego wykazały, że pod wpływem pola elektrycznego i wzrostu temperatury następuje nie tylko zwiększenie obszarów likwacyjnych, ale także ich polaryzacja spowodowana migracją jonów wewnątrz likwacji oraz, że powstaje ładunek przestrzenny.

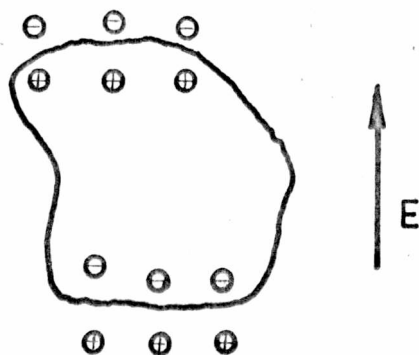
Powyższe zjawiska powinny wpływać na zmianę rozproszenia światła widzialnego w badanych szklach.

Otrzymane rezultaty rozpraszania światła w próbkach elektretowych ze szkła BK-7 i BK-107 potwierdzają to przypuszczenie. W próbkach elektretowych obserwuje się większe rozpraszanie niż w próbkach poddanych tylko obróbce termicznej /rys.45,46 i 47/. Obróbka termiczna powoduje zwiększanie obszarów likwacyjnych /zdjęcie z mikroskopu elektronowego - rys.27/ co daje wzrost natężenia światła rozproszonego.

Zmiany rozpraszania pod wpływem pola elektrycznego mogą być spowodowane m.in. przechwytywaniem uwolnionych pod wpływem wzbudzenia termicznego swobodnych nośników przez defekty znajdujące się na powierzchniach ograniczających obszary likwacji. Ładunek może gromadzić się również na powierzchniach mikropęknięć. Jest bardzo prawdopodobne, że w czasie ochładzania termoelektretu, w wyniku różnych wartości współczynników rozszerzalności termicznej obszaru likwacji i matrycy, na granicach tych obszarów mogą powstać mikropęknięcia. Ładunek zgromadzony w mikropęknięciach

i na granicy obszarów likwacji powoduje zmianę przenikalności dielektrycznej a więc i współczynnika załamania, powodując zwiększenie natężenia światła rozproszonego.

Większe rozpraszanie w kierunku HO w porównaniu do kierunku VO /rys.42,43/ można wyjaśnić w następujący sposób. Pod wpływem działania pola elektrycznego i podwyższonej temperatury, w wyniku migracji jonów alkalicznych w obszarach likwacyjnych powstają dipole. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że nośniki ładunków będą przechwytywane w obszarach, w których wystąpi lokalne pole elektryczne, a więc na przeciwległych brzegach obszaru likwacji w kierunku działającego pola elektrycznego /rys.52/



Rys. 52 Hipotetyczny rozkład ładunków na powierzchni likwacji powstający w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego.

W wyniku oddziaływania pola elektromagnetycznego z tak uformowanym obszarem likwacyjnym występuje silniejsze rozpraszanie w kierunku HO.

Zmniejszenie intensywności pasma Fe^{2+} /rys.50/ pod wpływem działania pola elektrycznego w stosunku do intensywności pasma

Fe^{2+} otrzymanego po obróbce termicznej może być wytłumaczone tym, że powstające w procesie wytwarzania termoelektretu elektrony, w wyniku działania pola są przechwytywane przez pułapki i nie dają wkładu do reakcji redukcji jonu Fe^{3+} do Fe^{2+} . Może to być również spowodowane zmianą struktury kompleksów, w których występuje jon Fe^{3+} i Fe^{2+} , a także jedną i drugą przyczyną. Wyjaśnienie tego problemu wymaga jeszcze dodatkowych badań.

10. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

1. Na podstawie badań własności dielektrycznych i zdjęć z mikroskopu elektronowego stwierdzono, że szkła alkaliczno-borokrzemianowe z grupy kronów /BK-7 i BK-107/ wykazują strukturę likwacyjną. Obszary likwacyjne tworzą wewnątrz matrycy zamknięte kuliste wtrącenia.

Wyniki badań TSD /pik 2/ i oporności skrośnej sugerują, że obszary likwacyjne są bardziej bogate w jony alkaliczne niż matryca.

Obróbka termiczna powoduje wzrost rozmiarów obszarów likwacyjnych z jednoczesnym zmniejszaniem ich liczby w jednostce objętości.

2. Ze szkła BK-7 i BK-107 wytworzono termoelektrety. Na podstawie pomiarów TSD, rozpraszania światła, transmisji w bliskiej podczerwieni można określić mechanizmy odpowiedzialne za utworzenie efektu elektretowego.

Efekty polaryzacyjne są spowodowane zarówno polaryzacją związaną z obecnością w szkłe jonów alkalicznych jak i ładunkiem przestrzennym.

Pomiary TSD wskazują, że efekty polaryzacyjne związane z ruchem jonów alkalicznych są wywołane migracją jonów sodu i potasu wewnątrz obszarów likwacyjnych oraz ruchem tych jonów wokół niemoistkowych atomów tlenu. Obliczono energie aktywacji odpowiadające tym procesom.

Wyniki pomiarów rozpraszania światła i transmisji w podczerwieni wykazują, że w elektrecie szklanym może być zgromadzony ładunek przestrzenny zlokalizowany w pułapkach, mikroszczelinach. Badania TSD i pomiary natężenia prądu po naświetleniu próbki szkła ultrafioletem w obecności zewnętrznego pola elektrycznego wskazują,

że źródłem ładunku przestrzennego są zarówno ładunki powstające w wyniku przebieg w warstwie elektroda-powierzchnia szkła jak i istniejące już w szkłe, zapełnione w procesie wytopu, pułapki związane z defektami struktury szkła. Pod wpływem wzrostu temperatury następuje uwolnienie termiczne nośników z płytkich pułapek. Pole elektryczne powoduje, że powstałe ładunki w procesie wytwarzania termoelektretu są przemieszczane w objętości próbki i mogą być pułapkowane na niejednorodnościach /granice rozdziału faz/, mikroszczelinach, oraz w głębokich poziomach pułapkowych tworząc ładunek przestrzenny.

Zaproponowano rozkład ładunku na powierzchniach granicznych likwacji w elektrecie szklanym /rys.52/.

Dalsze badania będą prowadzone w kierunku określenia rodzaju pułapek i ich energii aktywacji.

Wymienione skrótowo wyniki badań świadczą o tym, że w wieloskładnikowych szklach krzemianowych typu BK-7 i BK-107 poddanych działaniu zewnętrznego pola elektrycznego i obróbce termicznej zachodzi wiele skomplikowanych procesów fizyko-chemicznych. Niektóre z przedstawionych wyników jak np. wartości energii aktywacji związanych z zachowaniem się jonów alkalicznych w strukturze szkła pokrywają się z danymi uzyskanymi przez innych autorów. Po raz pierwszy przeprowadzono jednak badania kompleksowe, pozwalające na wielostronny opis procesów związanych z wpływem niejednorodności struktury szkła, roli jonów alkalicznych i pułapek elektronowych na własności badanych szkieł. Oczywiście, nie wszystkie procesy zostały do końca poznane i będą one przedmiotem dalszych badań.

LITERATURA

- [1] Dereń J., Haber J, Pampuch R., Chemia ciała stałego, PWN, Warszawa 1975.
- [2] Milberg M.E., O'Keefe J.G., Verhnelst R.A., Hooper H.O., Phys. Chem. Glass., 13,3 /1972/ 79.
- [3] Cathings R.M., J.Appl. Phys., 50, 4 /1979/ 2813.
- [4] Ždanov S.P., Šlibel G., Fiz. Chim. Stekla, 1, 5 /1975/ 452.
- [5] Bartenev G.M., Sverchpročnye i vysokopročnye neorganičeskie stekla, Moskva 1974.
- [6] Mazurin O.V., Poraj-Košic E.A., Neorganičeskie materjaly, 10, 5 /1974/ 770.
- [7] Averjanov V.I., Poraj-Košic E.A., Stekloobraznoe Sostojanie, /1971/ 159.
- [8] Appen A.A., Galachov F., Fiz. Chim. Stekla, 3, 4 /1977/ 402.
- [9] Filipovič V.N., Dlitriev D.O., w zb. Likvacionnye javlenija v steklach, Leningrad /1969/, 4.
- [10] Galachov F., Averjanov V.I., Vavilonova V.T., Arešev M.P., Slyškina T.V., Doronina L.A., Fiz. Chim. Stekla, 5, 3 /1979/ 279.
- [11] Galachov F., Varšal B.G., w zb. Likvacionnye javlenija v steklach, Leningrad /1969/ 6.
- [12.] Appen A.A., Chimija stekla. Izd. Chimija, Leningrad 1974.
- [13] Mac Crone R.M., Mater. Sc., 12 /1977/.
- [14] Vogel W., Structure and Crystalization of Glasses, Lipsk /1965/.
- [15] Alekseva Z.D., Mazurin O.V., Averjanov V.I., Galachov F., Fiz. Chim. Stekla, 3, 2 /1977/ 114.

- [16] Varsal B.G., w zb. Likvacionnye javlenija v steklach, Leningrad /1969/ 68.
- [17] Galachov F., Averjanov V.J., Arešev M.P., Vavilonova W.T., Kolesova V.A., Makeeva N.M., Fiz. Chim. Stekla, 3, 4 /1977/ 347.
- [18] Świątkowski W., Praca magisterska. Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [19] Starodubcev V.A., Zavodovskaja E.K., Syrickaja Z.M., Izv. VUZ. Fiz., 4 /1973/ 112.
- [20] Vorob'ev A.A., Zavodovskaja E.K., Fedorov B.V., Starodubcev V.A., Izv. VUZ. Fiz., 4 /1977/ 58.
- [21] Müller R.L., Ž. Techn. Fiz., 25, 2 /1955/ 236.
- [22] Gubkin A.N., Elektrety, Moskva 1978.
- [23] Gross B., Moraes R.J., J. Chem. Phys., 37, 4 /1962/ 710.
- [24] Gross B., L. Ferreira Denard, Phys. Rev., 67 /1945/ 253.
- [25] Gross B., Phys. Rev., 66 /1944/ 26.
- [26] Hilczer B., Małeck J., Elektrety, PWN, Warszawa 1980.
- [27] Swann W.F.G., Phys. Rev., 78 /1950/ 811.
- [28] Gubkin A.N., Mil'sina E.A., Fiz. Tverd. Tela, 3, 11 /1961/ 3376.
- [29] Gubkin A.N., Skanavi G.J., Fiz. Tverd. Tela, 3, 1 /1961/ 297.
- [30] Gubkin A.N., Kaštanova A.M., Varsal B.G., i.in. Stekloobraznoe Sostojanie, /1970/ Erevan.
- [31] Rudenko A.I., J. Non-Cryst. Sol., 22, 2 /1976/ 215.
- [32] Rudenko A.I., Fiz. Tverd. Tela, 14, 11 /1972/ 3166.
- [33] Rudenko A.I., J. Electrostat., 4 /1978/ 309.
- [34] Mednikova E.I., Šarnopolskaja E.T., Steklo i Keram., 4 /1963/ 11.

- [35] Nesterenko P.C., Gol'cov J.I., i in. Tez. Dokl. IV Vses. Simp. Elektr. Svojt. Stroj. Stekla, Erevan', /1977/ 129.
- [36] Edwards R.J., Paul A., Douglas R.W., Phys. Chem. Glass., 13, 5 /1972/ 131, 137.
- [37] Van Turnhout, Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam /1975/.
- [38] Drzazga W., Dysertacja doktorska, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1980.
- [39] Thurzo I., Barančok D., Doupovec J., Mariani E., Iaúci I., J. Non-Cryst. Sol., 18 /1975/ 129.
- [40] Thurzo I., Acta Phys. Slov., 29, 1 /1979/ 46.
- [41] Hino T., Suzuki K., Yamashita K., Jap. J. Appl. Phys., 22 /1973/ 651.
- [42] Garlick G.F., Gibson A.F., Proc. Phys. Soc., /London/, A60 /1948/ 574.
- [43] Creswell R.A., Perlman M.M., J. Appl. Phys., 41 /1970/ 2365.
- [44] Bucci C., Fieschi R., Guidi G., Phys. Rev., 148 /1966/ 816.
- [45] Perlmann M.M., Unger S., J. Appl. Phys., 45 /1975/ 2389.
- [46] Hino T., Kitamura I., Electr. Ing. in Japan, 95 /1975/ 24.
- [47] Chen R., J. Appl. Phys., 40 /1967/ 570.
- [48] Cowell T.A.T., Woods J., Brit J. Appl. Phys., 18 /1967/ 1045.
- [49] Mott N., Davis E., Elektronnye processy v nekrystalicheskich veščestvach, Moskva 1974.
- [50] Nadetzka J., Reichle M., Mayer A., Vogel H., J. Phys. Chem., 74 /1970/ 2652.
- [51] Thurzo I., Doupovec J., Acta Phys. Slov. 28, 4 /1978/ 280.
- [52] Thurzo I., Bohun A., Czech. J. Phys. B25 /1975/ 1285.

- [53] Chi-Ming Hong, Day D.E., J. Mater. Sci., 14 /1979/ 2493.
- [54] Taylor H.E., J. Soc. Glass. Techn., 41, 198 /1957/ 350 T.
- [55] Pampuch R., Zarys nauki o materiałach. Materiały ceramiczne PWN, Warszawa 1977.
- [56] Van Gemert W.I., Stevels J.M., J. Non-Cryst. Sol., 30 /1978/ 135.
- [57] Boksay Z., Lengyel B., J. Non-Cryst. Sol. 14 /1974/ 79.
- [58] Müller R.L., Ž. Techn. Fiz., 25, 9 /1955/ 1556.
- [59] Taylor H.E., J. Soc. Glass, Techn., 43, 210 /1959/ 124T.
- [60] Tomadl G., J. Non-Cryst. Sol., 14 /1974/ 101.
- [61] Macedo P.B., Moynihan C.T., Bose R., Phys. Chem. Glass., 13 /1972/ 171.
- [62] Charles R.J., J. Appl. Phys., 32, 6 /1961/ 1115.
- [63] Charles R.J., J. Am. Ceram. Soc. 45, 3 /1962/ 105.
- [64] Šulc Javlenija likvaciji v steklach Izd. Nauka, 1974.
- [65] Žuravlev G.I., Dgebuadze T.P., Tez. Dokl. IV Vses. Simp. Elektr. Svojst. Stroj. Stekla, Erevan /1977/ 77.
- [66] Charles R.J., J. Am. Ceram. Soc., 46, 5 /1963/ 235.
- [67] Namikawa H., J. Non-Cryst. Sol., 14 /1974/ 88.
- [68] Namikawa H., J. Non-Cryst. Sol., 18 /1975/ 173.
- [69] Tomozawa M., J. Non-Cryst. Sol., 33 /1979/ 117.
- [70] Doi A., J. Non-Cryst. Sol., 29 /1978/ 131.
- [71] Day D.E., J. Non-Cryst. Sol., 21 /1976/ 343.
- [72] Doremus R.H., J. Non-Cryst. Sol., 25 /1977/ 263.
- [73] Tomozawa M., Doremus R.H., J. Non-Cryst. Sol., 14 /1974/ 54.
- [74] Evstrop'ev K.K., Diffuzionnye processy v stekle, Leningrad 1970.
- [75] Eršov O.S., Šulc M.M., Fiz. Chim. Stekla, 3, 2 /1977/ 167.

- [76] Omar M.H., Stevels J.M., J. Non-Cryst. Sol., 27 /1978/ 51.
- [77] Charles R.J., Wiss. Z. Fried-Sch. Univ. Jena, 23, 12 /1974/ 341.
- [78] Dgebuadze T.P., Mazurin O.V., Stekloobraznoe Sostojanie 5, 1 /1970/ 51.
- [79] Dgebuadze T.P., Averjanov V.I., Stekloobraznoe Sostojanie 5, 1 /1970/ 72.
- [80] Dgebuadze T.P., w zb. Likvacionnye javlenija v steklach, Leningrad /1969/.
- [81] Dgebuadze T.P., Žuravlev G.I., Fiz. Chim. Stekla, 3, 5 /1977/ 541.
- [82] Mazurin O.V., Roskova G., Čistjakova E., Silik. Techn., 24 /1973/ 39.
- [83] Mazurin O.V., Broižovskij W.B., Stekloobraznoe Sostojanie, /1965/ 277.
- [84] Leko W.K., Stekloobraznoe Sostojanie, /1965/ 280.
- [85] Mazurin O.V., Stekloobraznoe Sostojanie, /1974/ 350.
- [86] Mazurin O.V., w zb. Likvacionnye javlenija v steklach, Leningrad /1969/.
- [87] Andreev N.S., Fiz. Chim. Stekla, 4, 4 /1978/ 377.
- [88] Bojko G.G., Andreev N.S., Kasymova S.S., Fiz. Chim. Stekla, 2, 1 /1976/ 29.
- [89] Andreev N.S., J. Non-Cryst. Sol., 30 /1978/ 99.
- [90] Bojko G.G., Andreev N.S., Fiz. Chim. Stekla, 2, 3 /1976/ 215.
- [91] Andreev N.S., Bojko G.G., Bokov N.A., Roskova G.P., Fiz. Chim. Stekla, 1, 1 /1975/ 31.
- [92] Gēke W., Val'ter G., Kranol'b R., Becherer T., Fiz. Chim. Stekla, 1, 5 /1976/ 410.

- [93] Vojšillo N.A., Optika i Spektr., 2 /1957/ 371.
- [94] Marczuk K., Dysertacja doktorska, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977.
- [95] Słowiński Z., J. Electrostat., 8 /1979/ 59.
- [96] Magierski W., Praca magisterska, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978.
- [97] Słowiński Z., Opracowanie stanowiska do pomiarów oporności elektrycznej materiałów dielektrycznych, Raport Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej /1976/ nr 237.
- [98] Szarska S., Dysertacja doktorska, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978.
- [99] Badian L., Elektrostatyczne właściwości dielektryków - metody pomiarów, Raport Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej I-7/R-120/75.
- [100] Samoć A., Dysertacja doktorska, Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
- [101] Hakim R.H., Uhlman D.R., Phys. Chem. Glass, 12 /1971/ 132.
- [102] Rysiakiewicz E., Słowiński Z., Relationship between the structure and the dielectric properties of silica glasses, J. Electrostat., w druku.


```

MASTER EPSTAN
DIMENSION A(20,20),B(20),C(3,20,80),K(80),C0(80),C1(80),
1 T1(80),T2(80),S1(80),D(20,80)
DO 2 J=1,20
DO 2 I=1,20
W=10.**(.2*(I-J-2.))
IF(W.GT.100)GO TO 5
A(I,J)=EXP(-W)
GO TO 2
5 A(I,J)=0.0
2 CONTINUE
L=0
200 L=L+1
READ(1,100)(K(L),C0(L),C1(L),T1(L),T2(L),S1(L),(D(J,L),J=1,20))
IF(K(L).NE.0)GO TO 200
IN=L-1
DO 120 L=1,IN
WRITE(2,102)(K(L),C0(L),C1(L),T1(L),T2(L),S1(L))
WRITE(2,103)(D(J,L),J=1,20)
DO 127 I=1,20
B(I)=0.0
DO 129 J=1,20
129 B(I)=B(I)+A(I,J)*D(J,L)
127 B(I)=B(I)*2E-4/S1(L)
WRITE(2,104)(B(I),I=1,20)
DO 122 J=1,20
C(3,J,L)=T1(L)*(10**(.2*J))
C(4,J,L)=1/C(3,J,L)
W=0.5*T2(L)/C(3,J,L)
C(1,J,L)=D(J,L)*(1+EXP(-W))*1E-4/(S1(L)*10)
122 C(2,J,L)=C(1,J,L)*C(3,J,L)
CP=0.0
DO 132 I=1,20
132 CP=CP+C(2,I,L)/(1+(6283/C(4,I,L))**2)
CP=C0(L)-CP
DO 124 J=1,20
C(5,J,L)=CP
DO 125 I=1,20
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)=0.0
DO 126 I=1,20
126 C(6,J,L)=C(6,J,L)+C(1,I,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))
C(5,J,L)=C(5,J,L)/C1(L)
C(7,J,L)=C(5,J,L)/((1+C(6,J,L)**2)**0.5)
C(8,J,L)=C(7,J,L)*C(6,J,L)
124 CONTINUE
100 FORMAT(10,25E0.0)
102 FORMAT(////(4X,10H DOMIAR NR,15,5X,4H C0=,E10.3,5X,4H C1=,
3E10.3,5X,8H TAU(0)=,E10.3,5X,3H T=,E10.3,5X,4H S1=,E10.3))
103 FORMAT(/2(5X,10F10.3,15X))
104 FORMAT(/4(5X,5E22.8,5X))
WRITE(2,130)
WRITE(2,131)((J,(C(I,J,L),I=1,8)),J=1,20)
120 CONTINUE
130 FORMAT(//(4X,2H N,7X,7H 1/R(N),9X,5H C(N),7X,7H TAU(N),
45X,9H OMEGA(N),7X,7H EPS(N),2X,12H TG DELTA(N),5X,7H EPS(1),
57X,7H EPS(2)))
131 FORMAT(20(2X,14,BL14.6,2X))
STOP
END

```

ANEKS 1

Program obliczeń parametrów dielektrycznych $/\text{tg } \delta/$

Wykaz odbiorców

1. Promotor	1 egz.
2. Recenzenci	3 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 *									Ø 7 Ø 6
	Rozpocz. pr.	Zakończ. pr.	Opubl. pr.		Instytut		Nr tematu.			
	1 0 7 7	Ø 4 8 1			I Ø 9					
Nr zlecenia.		Nr archiwalny								
		I Ø 9 / P - 21 1 / 8 1 *								
Symbol UKD.										81: Inst.Fiz. PWr MNSzWiT
										pol.

Opis bibliograficzny.

Rysiakiewicz Ewa
 Wpływ pola elektrycznego na własności
 szkielek krzemianowych.
 Raporty Inst.Fiz.PWr 1981 ser.PRE
 nr 211
 121 s. 53 rys.14 tabl.bibliogr. 102
 poz. 1 aneks /maszyn. powiel./
 Rozprawa doktorska
 Politechnika Wroclawska, Instytut
 Fizyki, Wroclaw
 Promotor: prof.dr hab. Anna Szaynok

Charakter pracy:
 Materiały odpłatne:

Rozpowszechnienie:

Analiza dokumentacyjna

<D

Zbadano wpływ pola elektrycznego na własności szkieł krzemianowych BK-7 i BK-107. Na podstawie pomiarów parametrów dielektrycznych i zdjęć z mikroskopu elektronowego stwierdzono, że w badanych szklach występują zamknięte obszary likwacyjne o różnych rozmiarach. Z badanych szkieł wytworzono termoelektrety. Pomiary ładunku powierzchniowego, termostymulowanej depolaryzacji, rozpraszania światła, transmisji ^w bliskiej podczerwieni i oporności skrośnej dały możliwość określenia mechanizmów odpowiedzialnych za powstanie efektu elektretowego. Stwierdzono, że efekt elektretowy związany jest z polaryzacją spowodowaną migracją jonów alkalicznych oraz polaryzacją ładunku przestrzennego

Imię i Nazwisko autora analizy

Ewa Rysiakiewicz

Słowa kluczowe

<S

szkło krzemianowe, własności dielektryczne, obszar likwacji, efekt elektretowy

**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
Wpisać TAK lub NIE						