

Właściwości optyczne materiałów ceramicznych

Ćwiczenie 9A:

Instrukcję opracował: dr Grzegorz Grabowski
KCiMO, WIMiC, AGH
Luty 2023, wer. 1.0

Cel ćwiczenia

- Wyznaczenie widm transmisyjnych dla próbek barwnego szkła w zakresie długości fali od 200 do 900 nm.
- Określenie długości fali dominującej i na tej podstawie barwy chromatycznej.
- Wyjaśnienie pochodzenia barwy chromatycznej w oparciu o budowę i skład materiału.

1. Zagadnienia do przygotowania

Do realizacji ćwiczenia wymagana jest znajomość następujących zagadnień:

- fale elektromagnetyczne – fizyczne podstawy;
- charakterystyczne zakresy promieniowania elektromagnetycznego – zakres widzialny, ultrafiolet, podczerwień;
- światło monochromatyczne, światło białe;
- parametry barwy;
- barwy proste, zasadnicze, chromatyczne, achromatyczne, podstawowe, dopełniające;
- światło spolaryzowane;
- zjawisko rozpraszania światła;
- lustrzane i rozproszone odbicie światła od powierzchni;
- widmo emisyjne, absorpcyjne i transmisyjne;
- zjawisko dyfrakcji i interferencji światła;
- teoria pasmowa ciała stałego – metale, izolatory, półprzewodniki.

Wymienione zagadnienia zostały ujęte w części teoretycznej, a ich szczegółowe omówienie można znaleźć w literaturze uzupełniającej [1–12], zebranej pod koniec instrukcji.

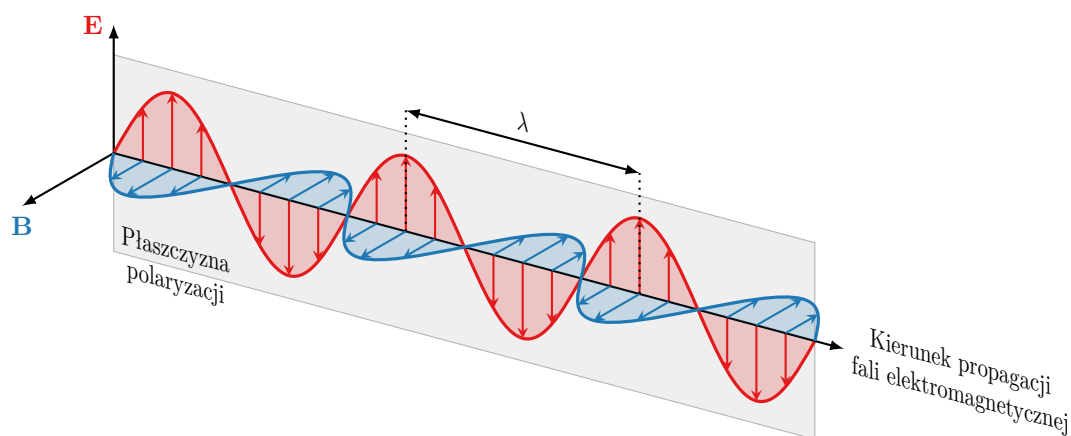
2. Część teoretyczna

2.1. Wprowadzenie

W obszarze zainteresowania tradycyjnych technologii ceramicznych leży umiejętność nadawania materiałom żądanej barwy [1]. Do grupy barwnych materiałów ceramicznych należą zarówno materiały przepuszczające światło słoneczne, np. szkła, jak i materiały odbijające światło słoneczne – powłoki barwne nanoszone na metale (emalie) lub na wyroby ceramiczne (szkliwa). Coraz szersze zastosowanie znajdują również materiały warstwowe, złożone z warstw o różnych cechach, łączone w taki sposób, by uzyskać pożądane efekty optyczne.

2.2. Światło

Światło, rozpatrywane jako fala elektromagnetyczna (rys. 1), charakteryzowane jest: długością fali λ oraz prędkością rozchodzenia się w ośrodku¹ v , czyli parametrami typowymi dla opisu zjawisk falowych. Jednak światło możemy również traktować jako strumień fotonów – cząstek posiadających pęd p i energię E określoną równaniem Plancka². Ponieważ każdej cząstce obdarzonej pędem możemy przypisać odpowiadającą jej długość fali materii (fali de Broglie’a $\lambda = h/p$), to dla światła, w myśl teorii korpuskularno-falowej, obydwa te opisy są równoważne i uzupełniają się [2–6].



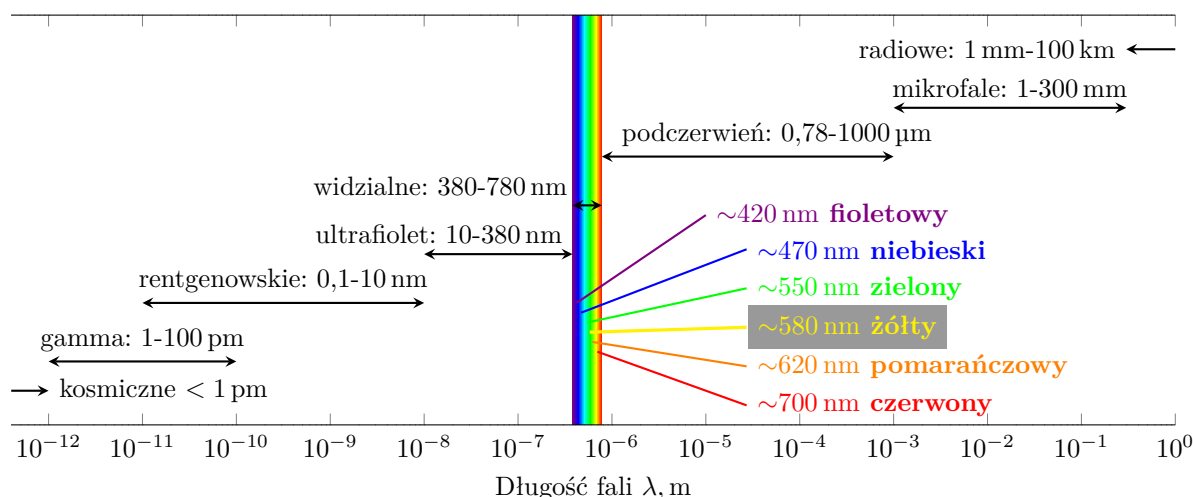
Rysunek 1. Wizualizacja drgań wektora natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} i wektora indukcji magnetycznej \mathbf{B} zachodzących w trakcie propagacji fali elektromagnetycznej

Zakres długości fal elektromagnetycznych, a co za tym idzie energii fotonów, jest bardzo szeroki (rys. 2), dlatego mówiąc o świetle, mamy zazwyczaj na myśli jedynie **zakres widzialny promieniowania**, czyli ten, który możemy rejestrować zmysłem wzroku. Są to fale elektromagnetyczne o długości od około³ 380 nm do 780 nm, co odpowiada fotonom o energii 1,6–3,2 eV.

¹ W przeciwieństwie do fal mechanicznych, fale elektromagnetyczne nie wymagają ośrodka do propagacji. W próżni prędkość światła jest maksymalna $v = c = 299\,792\,458$ m/s i niezależna od długości fali elektromagnetycznej. Dla innych ośrodków zawsze $v < c$, np. dla szkła w zakresie widzialnym $v \approx 0,67c$, a dla diamentu $v \approx 0,4c$.

² Zgodnie z równaniem Plancka, energia fotonu (kwantu promieniowania elektromagnetycznego) jest równa: $E = h\nu$, przy czym h to stała Plancka wynosząca $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s, a ν to częstość oscylatora. Warto również przypomnieć, że częstość i długość fali promieniowania elektromagnetycznego są ze sobą powiązane zależnością $\nu\lambda = c$.

³ Graniczne wartości długości fali dla poszczególnych zakresów promieniowania elektromagnetycznego nie są ściśle i w literaturze można spotkać się również z innymi wartościami.



Rysunek 2. Charakterystyczne zakresy długości fal elektromagnetycznych z wyróżnionym zakresem światła widzialnego

2.3. Podstawowe pojęcia dotyczące światła

Widmo światła ☞ albo bardziej ogólnie, **widmo promieniowania elektromagnetycznego**, to rozkład wybranego parametru opisującego światło (promieniowanie), np. intensywności czy natężenia, względem długości fali. Jeśli rozkład taki dotyczy bezpośrednio źródła promieniowania, czyli fal emitowanych przez to źródło, to takie widmo nazywamy *widmem emisyjnym*. Widma emisyjne atomów, np. gazów rozgrzanych do wysokiej temperatury, które emitują jedynie kwanty o określonej energii (fale o wybranych długościach), są *widmami dyskretnymi*. Z kolei ciała stałe po podgrzaniu, emitują promieniowanie elektromagnetyczne w szerokim zakresie długości fali i widma takie nazywamy *widmami ciągłymi*. Jeśli rozkład widmowy dotyczy promieniowania, które zostało odbite od powierzchni próbki, to widmo takie nazywamy *refleksyjnym*, a jeśli promieniowania, które przeszło przez próbkę, to *widmem absorpcyjnym* lub *transmisyjnym*.

Światło monochromatyczne ☞ to promieniowanie elektromagnetyczne o ściśle określonej długości fali (energii kwantów). Jeśli w wiązce emitowanej przez źródło światła wszystkie fale mają tę samą długość (fotony tę samą energię), to takie źródło możemy nazwać źródłem monochromatycznym, czyli jednobarwnym. W praktyce światło idealnie monochromatyczne jest trudne do uzyskania. Wysoki stopień monochromatyczności⁴ zapewniają lasery⁵. Inne źródła, np. wykorzystujące rozgrzane gazy, wymagają separacji jednej linii widmowej, co uzyskuje się dzięki monochromatorom (np. siatkom dyfrakcyjnym).

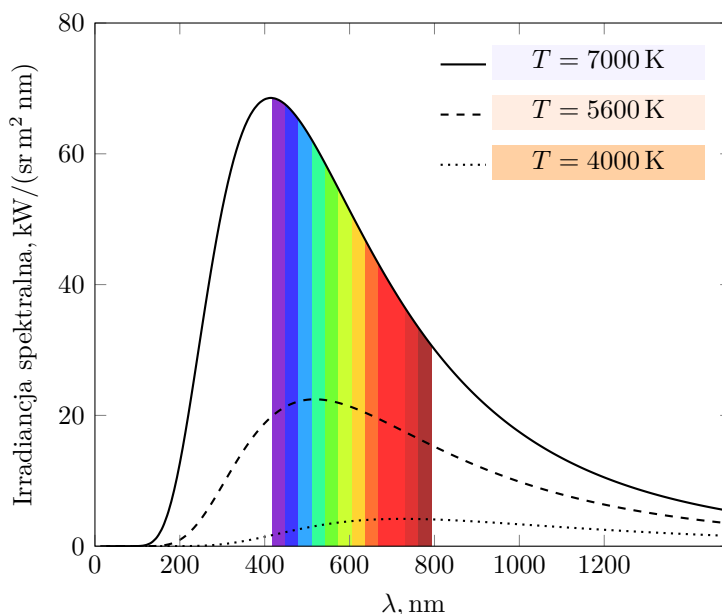
Światło białe ☞ składa się z fal o wszystkich długościach z zakresu widzialnego. Widmo światła białego jest ciągłe i w ścisłym znaczeniu, powinno mieć rozkład taki, jak widmo promieniowania ciała doskonale czarnego (rys. 3). Ponieważ rozkład promieniowania ciała doskonale czarnego zależy od temperatury, to parametrem światła białego jest tzw. *temperatura barwowa*⁶,

⁴ Stopień monochromatyczności określa się na podstawie szerokości linii widmowej – szerokości połówkowej.

⁵ Popularne wskaźniki laserowe, zbudowane z laserów półprzewodnikowych, tzw. diod laserowych, emitują fale o długości 635 nm (diody czerwone), 532 nm (diody zielone).

⁶ Im wyższa temperatura barwowa światła (wyrażana w Kelwinach), tym odcień światła jest „chłodniejszy” – ma większą domieszkę koloru niebieskiego (zob. rys. 3). Światło słoneczne w południe letniego, słonecznego dnia ma temperaturę barwową około 5000–5600 K, a w dzień pochmurny ~7000 K.

która decyduje o odcieniu światła. W teorii koloru, światłem białym nazywa się również światło wywołujące wrażenie bieli. Światło takie nie musi mieć rozkładu zgodnego z rozkładem promieniowania ciała doskonale czarnego.



Rysunek 3. Rozkłady natężenia promieniowania przypadającego na jednostkę długości fali dla ciała doskonale czarnego przy trzech różnych wartościach temperatury. Na rozkładach zaznaczony jest zakres widzialny promieniowania

Światło spolaryzowane \Rightarrow charakteryzuje się wzajemnie równoległym ułożeniem kierunku drgań wektora pola elektrycznego \mathbf{E} dla wszystkich fal w wiązce światła [5] (zob. rys. 1). Dla światła spolaryzowanego liniowo, kierunek drgań wektora \mathbf{E} , wraz z kierunkiem propagacji fali, wyznacza płaszczyznę polaryzacji światła⁷. Światło słoneczne, czy światło uzyskiwane z popularnych źródeł (np. żarówek), nie jest światłem spolaryzowanym. Częściowa polaryzacja światła zachodzi po odbiciu wiązki od płaskich powierzchni np. szyby czy powierzchni wody. Niektóre kryształy – kryształy dwójłomne (np. kalcyt), mają również zdolność do polaryzacji światła. W praktyce, światło spolaryzowane uzyskuje się przepuszczając wiązkę światła przez polaryzator tzw. polaroid, albo wykorzystując jako źródło laser, który emituje światło całkowicie spolaryzowane.

Barwa światła \Rightarrow jest pojęciem dotyczącym zarówno subiektywnych odczuć zmysłowych, wynikających z psychofizycznej natury percepcji wzrokowej, jak i wielkością kolorymetryczną, próbującą zobjektywizować i usystematyzować opis tych wrażeń [7, 8, 11]. W kolorymetrii wyróżnia się trzy atrybuty barwy, które pozwalają na jej jednoznaczny identyfikację:

- **odcień** (kolor, chromatyczność, ang. *hue*) – pozwala określić jakość barwy (np. niebieska, żółta, czerwona itp.); atrybut ten zależy od widmowego składu promieniowania, które pobudza oko;
- **jaskrawość** (luminancja, ang. *brightness*) – określa ilość bodźca barwnego (światła) docierającego do oka i jest wyrażana jako natężenie światła odbitego od powierzchni lub przechodzącego przez próbkę;

⁷ Oprócz polaryzacji liniowej, światło może wykazywać również polaryzację kołową lub eliptyczną.


— **nasycenie barwy** (saturacja, ang. *saturation*) – opisuje stosunek barwy chromatycznej do bieli.

Barwy proste (monochromatyczne, widmowe) są to barwy, którym można przypisać długość pojedynczej fali światła monochromatycznego, wywołującej takie samo wrażenie barwne. Barwy proste reprezentują więc wszystkie kolory występujące w widmie światła białego.

Barwy zasadnicze zawierają w sobie barwy proste, ale uzupełniają je o barwy, których nie zawiera światło białe – czyli odcienie purpury⁸.

Barwy chromatyczne to barwy posiadające kolor (odcień). Zazwyczaj wyróżnia się 7 podstawowych barw chromatycznych (tab. 1).

Tabela 1. Barwy chromatyczne z umownymi zakresami długości fali oraz energii promieniowania elektromagnetycznego wywołującego odpowiednie wrażenie barwne

	Kolor	Zakres długości fali, nm	Zakres energii fotonów, eV
	fioletowy	380–450	2,75–3,26
	niebieski	450–485	2,56–2,75
	cyjan	485–500	2,48–2,56
	zielony	500–565	2,19–2,48
	żółty	565–590	2,10–2,19
	pomarańczowy	590–625	1,98–2,10
	czerwony	625–750	1,65–1,98

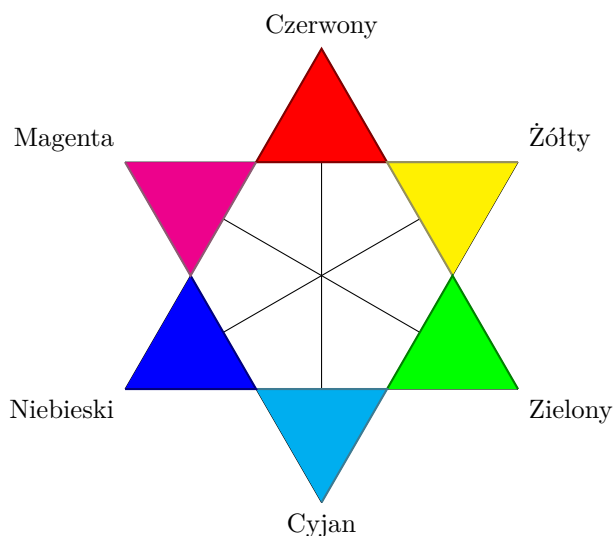
Barwy achromatyczne to barwy nieposiadające koloru i nasycenia – są to wszystkie odcienie szarości od czerni do bieli.

Barwy podstawowe to zestaw barw, których łączenie pozwala uzyskać dowolną barwę z określonego zakresu. Ich dobór zależy od metody tworzenia wrażenia barwnego. W metodzie *addytywnej*, polegającej na mieszaniu fal świetlnych o różnej długości, mogą to być przykładowo fale odpowiadające barwom: czerwonej, zielonej i niebieskiej (ang. *red, green, blue* – RGB). Zmieszanie tych barw w równych proporcjach daje wrażenie światła białego, a zmiana proporcji pozwala na uzyskanie wszystkich barw z przestrzeni RGB. Ten sposób tworzenia wrażenia barwnego wykorzystywany jest np. w monitorach. Z kolei w metodzie *subtraktywnej*, w której wrażenie barwne powstaje przez selektywne pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego ze światła białego, barwami podstawowymi mogą być barwy: cyjan, magenta, żółta (ang. *cyan, magenta, yellow* – CMY). W tej metodzie tworzenia wrażenia barwnego, zestawienie trzech barw podstawowych w równych proporcjach daje barwę czarną, a zmiana proporcji pozwala na odtworzenie barw z przestrzeni CMY. Metodę tę stosuje się w np. poligrafii czy zdobnictwie.

Barwy dopełniające to dwie barwy należące do wybranej przestrzeni barw, których zmieszanie w syntezie addytywnej daje barwę białą (światło białe), a w syntezie subtraktywnej

⁸ Kolory purpurowe (purpurowy, fuksja, magenta, różowy, malinowy, karmazynowy, karminowy) powstają poprzez zmieszanie w różnych proporcjach światła czerwonego z niebieskim lub fioletowym i nie występują w widmie światła białego.

barwę czarną. Relacje pomiędzy barwą i jej dopełnieniem często przedstawiane są w postaci diagramów czy koła barw. Rysunek 4 jest przykładem takiego diagramu dla syntezy addytywnej. Dla barw RGB barwami dopełniającymi są barwy CMY – przykładowo dla barwy niebieskiej, barwą dopełniającą jest barwa żółta, leżąca po przeciwnej stronie diagramu.



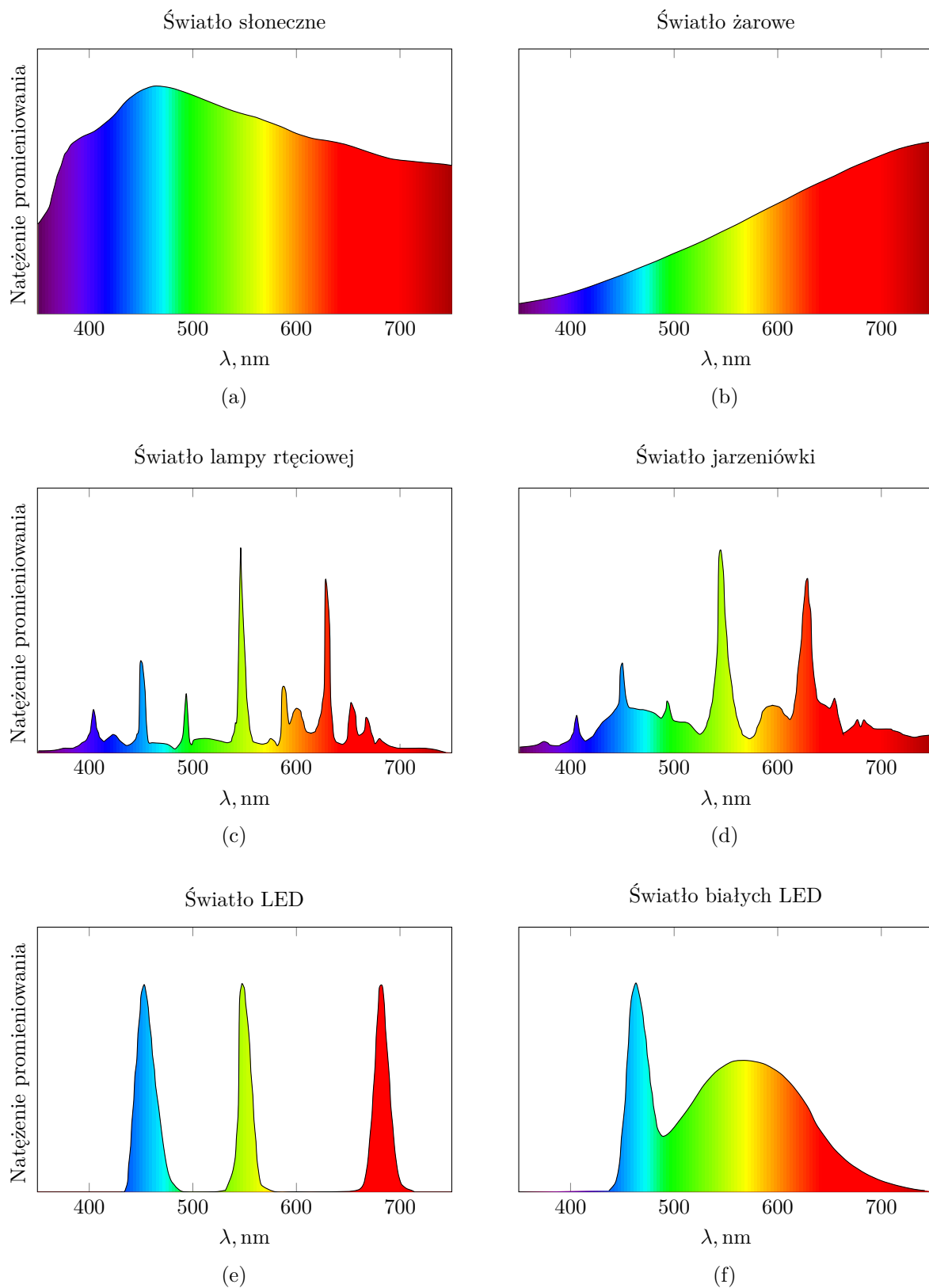
Rysunek 4. Relacje między barwami podstawowymi i dopełniającymi na przykładzie barw RGB i CMY [na podst. [DanPMK z Wikipedii, CC BY-SA 3.0](#)]

2.4. Źródła światła

Naturalnym źródłem światła jest **Słońce** emitujące światło białe. Odcień światła słonecznego docierającego do powierzchni ziemi zależy od pory dnia, warunków atmosferycznych i szerokości geograficznej. Sztuczne źródła światła wykorzystują najczęściej efekt emisji promieniowania elektromagnetycznego wywołany rozgrzaniem ośrodka do wysokiej temperatury. Najprostsze źródła światła to **lampy żarnikowe** (żarowe), w których drut metalowy (np. wolframowy) ogrzewany jest na skutek przepływu prądu elektrycznego (ogrzewanie oporowe). Temperatura drutu decyduje o zakresie i rozkładzie widmowym emitowanego promieniowania elektromagnetycznego, przy czym widmo takie, podobnie jak widmo światła słonecznego, jest ciągłe (rys. 5a i 5b). Najwyższą temperaturę dla lamp żarnikowych uzyskuje się w lampach *halogenowych*, w których żarnik umieszczony jest w bańce wypełnionej gazem szlachetnym z niewielkim dodatkiem jodu albo innego fluorowca (halogenu), zapobiegającego odparowaniu materiału z żarnika.

Silnymi źródłami światła są **lampy łukowe**, obecnie zastąpione **lampami wyładowczymi**, w których na skutek dużej różnicy potencjału pomiędzy elektrodami dochodzi do wyładowania elektrycznego w gazie (powstawania łuku elektrycznego). W zależności od stosowanego gazu, mamy więc: *lampy ksenonowe*, *neonowe*, *deuterowe* albo *rtęciowe*, w których łuk elektryczny rozchodzi się w oparach rtęci (rys. 5c). Bańka lampy wyładowczej może być dodatkowo pokryta luminoforem, który zostaje wzbudzony do świecenia promieniowaniem ultrafioletowym (rys. 5d), powstałym w lampie wskutek wyładowania jarzeniowego (*jarzeniówki*, *lampy fluorescencyjne*).

Mechanizm wywołujący świecenie luminoforu w jarzeniówkach nie jest jednak związany z ogrzewaniem (jak w przypadku lamp żarnikowych czy wyładowczych). Tego typu „zimne” świecenie nosi nazwę **luminescencji**. Luminescencję mogą wywoływać różne czynniki fizyczne i chemiczne. Gdy jest to promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu ultrafioletu, światła widzialnego czy podczerwieni, to zjawisko takie nazywamy *fotoluminescencją*.



Rysunek 5. Widma w zakresie widzialnym dla wybranych źródeł: (a) światło słoneczne o temperaturze barwowej 5600 K, (b) światło żarowe (żarówka wolframowa), (c) światło wysokociśnieniowej lampy rtęciowej, (d) światło jarzeniówki (luminofor wyrównuje rozkład promieniowania), (e) światło LED: dioda niebieska, zielona i czerwona, oraz (f) światło białej LED (niebieskiej diody pokrytej luminoforem)

Fotoluminescencja prowadzi zazwyczaj do emisji promieniowania o energii niższej od energii światła wzbudzającego, co oznacza, że zakres emitowanych fal jest przesunięty w kierunku fal dłuższych względem zakresu fal wzbudzających. Takie przesunięcie wynika z rozpraszania części energii promienistej pochłoniętej przez wzbudzony atom na oscylacje sąsiadujących z nim atomów [2, 8]. Innymi czynnikami wywołującymi luminescencję są: reakcje chemiczne – *chemiluminescencja*, której odmianą jest *bioluminescencja*, czyli emisja światła przez organizmy żywe, ale także promieniowanie gamma oraz rentgenowskie – *scyntyłacja*, czy *elektroluminescencja* – wywoływana przepływem prądu elektrycznego.

Zjawisko elektroluminescencji wykorzystywane jest w **diodach elektroluminescencyjnych** (ang. *Light-Emitting Diode*, LED), które w ostatnich latach, z uwagi na efektywność i trwałość, zdominowały rynek źródeł światła. Działanie diody LED opiera się na zjawisku *rekombinacji promienistej*, która może zachodzić, gdy w złączu typu *p-n* jest obecna duża liczba par elektron-dziura (półprzewodnik jest silnie zdefektowany – zawiera dużą liczbę elektronów w paśmie przewodnictwa oraz odpowiednio dużą liczbę dziur w paśmie walencyjnym). Polaryzując diodę odpowiednio dużym prądem w kierunku przewodnictwa, elektrony dostarczane są do obszaru typu *p*, a dziury do obszaru *n*, co pozwala na efektywną rekombinację par elektron-dziura, której towarzyszy emisja kwantu promieniowania elektromagnetycznego (rekombinacja promienista) o energii równej przerwie energetycznej E_g i odpowiadającej jej długości fali $\lambda = hc/E_g$ [3, 4, 6]. Diody LED wykonywane są najczęściej ze związków galu (glinu, indu): arsenku GaAs, fosforu GaP, azotku GaN. Półprzewodniki te posiadają szerokość przerwy energetycznej odpowiadającą długościom fal z zakresu widzialnego – przykładowo w kryształach $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ $E_g \approx 1,8 \text{ eV}$, co odpowiada długości fali $\sim 689 \text{ nm}$, czyli barwie czerwonej. Ponieważ diody elektroluminescencyjne emitują światło o wąskim rozkładzie widmowym (rys. 5e), to w *białych diodach* LED, wykorzystywane jest zjawisko fotoluminescencji. Niebieską diodę LED (np. GaN) pokrywa się warstwą luminoforu emitującego światło żółte (np. YAG:Ce, granat itrowo-glinowy domieszkowany cerem). W efekcie, połączenie barwy żółtej z niebieską (barwy dopełniające, zob. rys. 4), daje wrażenie światła białego (rys. 5f).

Szczególnym źródłem światła są **lasery**. Emitowana przez nie wiązka światła ma zwykle niewielki przekrój, a promienie są w niej wzajemnie równoległe. Ponadto, rozkład długości emitowanych fal jest bardzo wąski – promieniowanie laserowe jest zbliżone do monochromatycznego. Wszystkie te własności powodują, że stosując laser, łatwo można skupić bardzo dużą moc promieniowania na niewielkiej powierzchni, czy w niewielkiej objętości. Cecha ta sprawia, że lasery znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz urządzeniach i sprzęcie codziennego użytku – tam gdzie potrzebna jest duża moc światła, skupiona wiązka, czy monochromatyczne źródło światła.

Mechanizm wytwarzania światła w laserze, czyli tzw. *akcja laserowa*, polega na wzmocnieniu światła przez wymuszoną emisję promieniowania⁹. Wymuszona emisja promieniowania może zachodzić, gdy do materiału, w którym występuje inwersja obsadzeń poziomów (więcej elektronów znajduje się w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym) wprowadzone zostaną fotony. Powodują one emisję nowych fotonów, które ponownie mogą wywoływać wymuszoną emisję promieniowania. Aby dochodziło do takiego sprzężenia, zwielokrotniającego liczbę fotonów (natężenie światła), powstające fotony nie mogą w niekontrolowany sposób opuszczać ośrodka; materiał musi znajdować się w rezonatorze utworzonym np. przez równoległe zwierciadła [3, 4, 6, 8]. Przykładem materiału, z którego wykonywane są lasery, jest kryształ rubinu (Al_2O_3

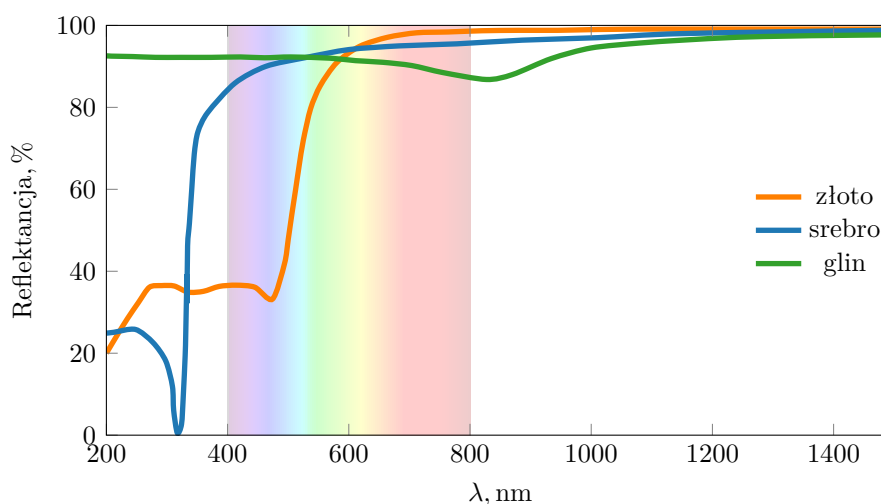
⁹ Słowo laser to akronim angielskiej nazwy *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* – wzmocnienie światła przez wymuszoną emisję promieniowania.

aktywowany substytucyjnie wbudowanymi jonami Cr^{3+}), który w zależności od konstrukcji emituje światło o długości fali 694,3 nm albo 691,9 nm.

2.5. Oddziaływanie światła z materią – powstawanie barwy

Promieniowanie elektromagnetyczne padając na ciało ulega na jego powierzchni częściowemu odbiciu – *refleksji*, następnie wnikając do wnętrza – *absorpcji*, a w przypadku materiałów przezroczystych, część promieniowania przenika także przez ciało – ulega *transmisji*. Udział poszczególnych efektów zależy zarówno od długości fali elektromagnetycznej padającej na ciało jak i od właściwości danego ośrodka. Zdolność do selektywnej absorpcji promieniowania padającego na ciało albo selektywnego odbicia, decyduje więc o barwie ciała. W przypadku ciał przezroczystych, wrażenie barwne wywoływane będzie przez tę część fal, które nie zostaną zaabsorbowane przez materiał, natomiast dla ciał nieprzezroczystych, wrażenie barwne wywołują fale odbite od jego powierzchni.

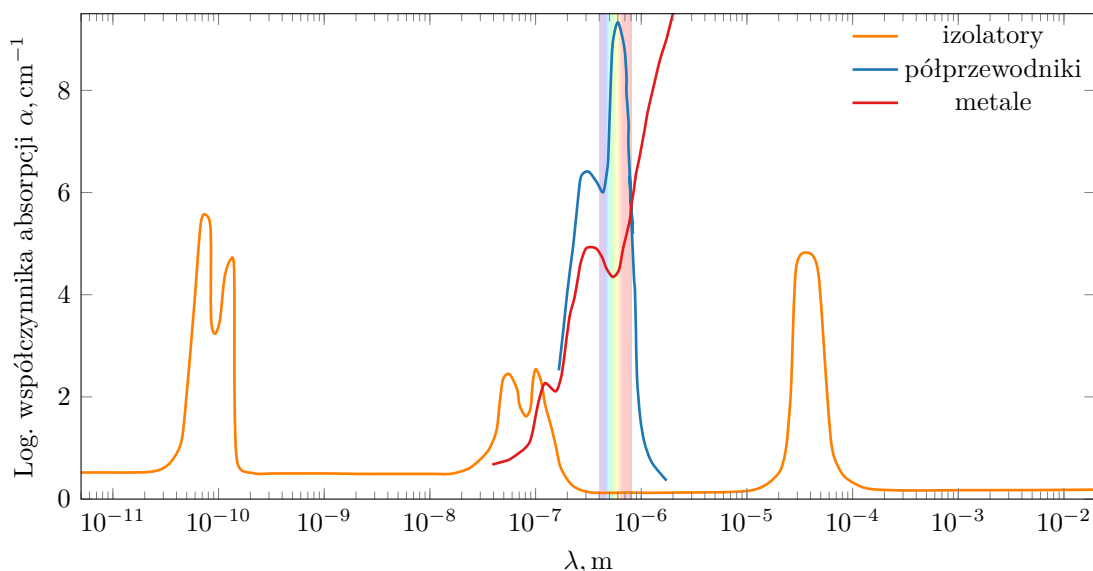
Do materiałów, które w dużym stopniu odbijają światło w zakresie widzialnym, należą metale (rys. 6). Dla światła z dolnej części zakresu widzialnego (fiolet), niektóre metale są częściowo przezroczyste. Przykładem takiego metalu jest złoto. Odbija ono bardzo silnie światło o dużych długościach fali (czerwone i żółte), natomiast część światła zielonego oraz światło niebieskie i fioletowe (rys. 6), wnika do wnętrza metalu i ulega całkowitej absorpcji w bardzo cienkiej warstwie przypowierzchniowej. Z kolei srebro, odbija bardzo silnie promieniowanie prawie w całym zakresie światła widzialnego, natomiast jest w dużym stopniu przezroczyste dla ultrafioletu (rys. 6). Te cechy metali znajdują zastosowanie w procesach modyfikacji własności optycznych przezroczystych materiałów – przykładowo cienkie warstwy metaliczne nanoszone są na powierzchnię szkła.



Rysunek 6. Widma refleksyjne: złota, srebra i glinu (na podst. danych [13])

Monokryształy i materiały amorficzne o budowie kowalencyjnej i jonowej (tworzywa ceramiczne) są przezroczyste dla światła widzialnego. Wynika to z dużej szerokości przerwy energetycznej, większej od energii fotonów światła widzialnego (rys. 7). W niektórych przypadkach materiały ceramiczne mogą jednak selektywnie absorbować światło widzialne. Dzieje się tak wtedy, gdy dochodzi do wzbudzenia elektronów w jonach obecnych w materiale. Wzbudzenia takie możliwe są dla jonów metali bloku d oraz f, które posiadają niecałkowicie wypełnione poziomy energetyczne w podpowłoce d lub f. Energia wzbudzenia dla tych jonów (różnica energii pomiędzy stanem

podstawowym a wzbudzonym) jest porównywalna z energią fotonów z zakresu widzialnego, czyli około 1,6–3,2 eV i tym samym jony te mogą absorbować takie fotony [2]. Jeśli więc w materiale ceramicznym obecne są jony pierwiastków bloku d lub f, mogące absorbować fotony z zakresu światła widzialnego, to jony takie nazywamy **centrami barwnymi**.



Rysunek 7. Typowe widma absorpcyjne izolatorów, półprzewodników i metali w szerokim zakresie długości fal elektromagnetycznych

Defekty punktowe (wakancje, jony międzywęzłowe) mogą również stać się centrami barwnymi, jeśli ulegają rekombinacji z dziurami elektronowymi lub elektronami z pasma przewodnictwa, tworząc dodatkowe poziomy energetyczne w kryształach.

Polikryształy materiałów ceramicznych zazwyczaj jednak nie przepuszczają światła widzialnego i w świetle białym mają barwę białą lub szarą. Przyczyną tego faktu jest rozpraszanie światła na niejednorodnościach ośrodka, których wymiary są porównywalne z długością fal świetlnych, czyli rzędu setek nanometrów. Takimi niejednorodnościami w materiałach polikrystalicznych są granice międzyziarnowe, pory, defekty mikrostruktury, itp. Niekiedy nawet w szklach mogą występować fluktuacje gęstości materiału, które prowadzą do podobnych efektów i sprawiają, że materiały te także mogą być nieprzezroczyste dla światła widzialnego.

Omawiając oddziaływanie światła z materią należy wspomnieć też o ośrodkach **optycznie jednorodnych**. Ośrodkami takimi są ciała, w których fala świetlna rozchodzi się z jednakową prędkością we wszystkich kierunkach. Do tej kategorii należą ciała bezpostaciowe, np. szkło, a także substancje krystaliczne, krystalizujące w układzie regularnym.

Okazuje się jednak, że nawet w tego typu ośrodkach może pojawiać się wrażenie barwne, pomimo braku możliwości absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego. Gdy grubość ośrodka jest zróżnicowana i niewielka, to może dochodzić do interferencji fal odbitych od powierzchni górnej i dolnej warstwy. Prowadzi to do interferencyjnego wzmocnienia lub osłabienia fal w zależności od odległości między powierzchniami i długości fali świetlnej. W efekcie, na takiej powierzchni pojawiają się wzory mieniające się kolorami tęczy. Zjawisko to można zaobserwować na pancierzach i skrzydłach owadów oraz piórach ptaków (*barwy strukturalne*), ale jest także widoczne na powierzchni minerałów (*opalescencja*). W technologii ceramicznej zjawisko to jest wykorzystywane np. do *iryzacji szkła*.

2.6. Pomiar parametrów światła – budowa spektrofotometrów

Ocenę barwy materiału można przeprowadzić dwiema metodami.

1. **Ocena wizualna** – jest oceną **subiektywną**, uzależnioną od indywidualnych cech obserwatora: jego wrodzonych zdolności do postrzegania barwy, stanu psychofizycznego, doświadczenia, a także od warunków prowadzenia oceny: zastosowanego oświetlenia, kształtu i rodzaju powierzchni próbki. Do oceny wizualnej (kolorymetrii wzrokowej) niezbędne są dodatkowo wzorce barwne.
2. **Ocena fizyczna** – jest oceną **obiektywną**, prowadzoną w oparciu o wyniki ilościowych pomiarów parametrów światła. W tym celu dla ciał przezroczystych rejestrowane są *widma absorpcyjne* lub *transmisyjne*, a dla nieprzezroczystych *widma refleksyjne*. Analiza zarejestrowanych widm pozwala na określenie parametrów pozwalających na jednoznaczną ocenę barwy ciała (por. p. 2.3, str. 4). Parametrami tymi są najczęściej:
 - długości fali dominującej, która odpowiada psychofizycznemu postrzeganiu odcienia barwy (żółty, czerwony, itp.);
 - jaskrawości, wyrażającej natężenia światła odbitego lub przepuszczonego przez jednostkę powierzchni;
 - czystości barwy, wyrażającej udział barwy chromatycznej w rejestrowanej barwie, odpowiada to nasyceniu barwy.

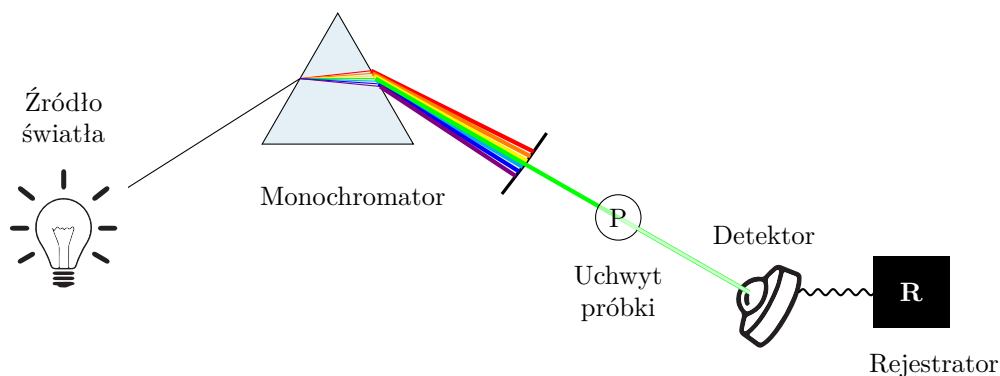
Pomiary parametrów światła prowadzi się przy pomocy spektrofotometrów¹⁰. Urządzenia te składają się z czterech zasadniczych elementów (rys. 8) [8]:

1. źródła promieniowania polichromatycznego;
2. monochromatora, rozszczepiającego wiązkę światła polichromatycznego i separującego z niej żądaną długość fali;
3. uchwytu próbki;
4. detektora, zamieniającego sygnał świetlny na elektryczny;
5. urządzenia rejestrującego, przetwarzającego i zapisującego spływające z detektora informacje.

W zależności od specyfiki prowadzonych pomiarów, szczegóły konstrukcji spektrofotometrów różnią się. Dla pomiarów z zakresu światła widzialnego (VIS), jako źródło światła stosowane są lampy wolframowe (halogenowe), które pozwalają również na pomiary w bliskiej podczerwieni (NIR). Dla zakresu ultrafioletu (UV) stosowane są lampy deuterowe. W urządzeniach pozwalających na pomiary w obydwu zakresach (UV-VIS) stosuje się układ z dwiema żarówkami, które przełączane są w zależności od badanego zakresu fal. W spektrofotometrach służących do badań w zakresie podczerwieni (IR) źródłem promieniowania jest włókno Nernsta, czyli pręt wykonany z mieszaniny tlenków: cyrkonu, itru i erbu albo z węgliku krzemu, rozgrzany elektrycznie do temperatury 1300–1500 °C.

Elementem odpowiedzialnym za rozdzielanie wiązki światła jest monochromator. W najprostszych instrumentach stosowane są w tym celu szklane albo kwarcowe pryzmaty (jak na rys. 8). Bardziej zaawansowane monochromatory do rozszczepiania światła wykorzystują siatkę dyfrakcyjną. Zbudowana jest ona z płytki, pokrytej odbijającą warstwą metalu, w którym wyżłobione są rowki, rozmieszczone w odległości porównywalnej z długością fali świetlnej (zwykle 1000 nm). Po odbiciu polichromatycznej wiązki światła od płytki, dochodzi do interferencji fal,

¹⁰ Prostszyimi urządzeniami pomiarowymi są kolorymetry. Stosowane w nich filtry rozdzielają światło na trzy składowe (kolorymetry trójchromatyczne), a następnie mierzone jest ich natężenie. Pozwala to na podstawową kontrolę barwy.



Rysunek 8. Główne elementy budowy spektrofotometru: źródło światła, monochromator, uchwyt próbki, detektor, element rejestrujący dane

przy czym interferencyjne wzmocnienie i osłabienie zachodzi pod charakterystycznymi kątami, zależnymi od długości fali odbitej.

Pomiędzy monochromatorem a detektorem, w specjalnym uchwycie, umieszcza się próbkę. Konstrukcja uchwytu zależy od formy materiału (ciecz, ciało stałe) i rodzaju pomiaru (absorbancja, reflektancja).

W torze świetlnym, za próbką znajduje się detektor, którego zadaniem jest zamiana impulsów świetlnych – padających na niego kwantów światła – na sygnał elektryczny. W zależności od długości rejestrowanych fal stosowane są w tym celu odpowiednie elementy półprzewodnikowe. Sygnał elektryczny wytworzony przez detektor przekazywany jest dalej do rejestratora, który przetwarza go i zapisuje w pamięci w postaci wartości mierzonego parametru.

3. Opis wykonania ćwiczenia

3.1. Aparatura

Do pomiarów transmitancji zostanie wykorzystany spektrofotometr UV-VIS (PG Instruments T70 UV/VIS Spectrometer). Pozwala on na prowadzenie pomiarów w zakresie długości fali od 190 nm (UV) do 1100 nm (NIR) przy dokładności ustawiania długości fali $\pm 0,3$ nm.

3.2. Materiały do badań

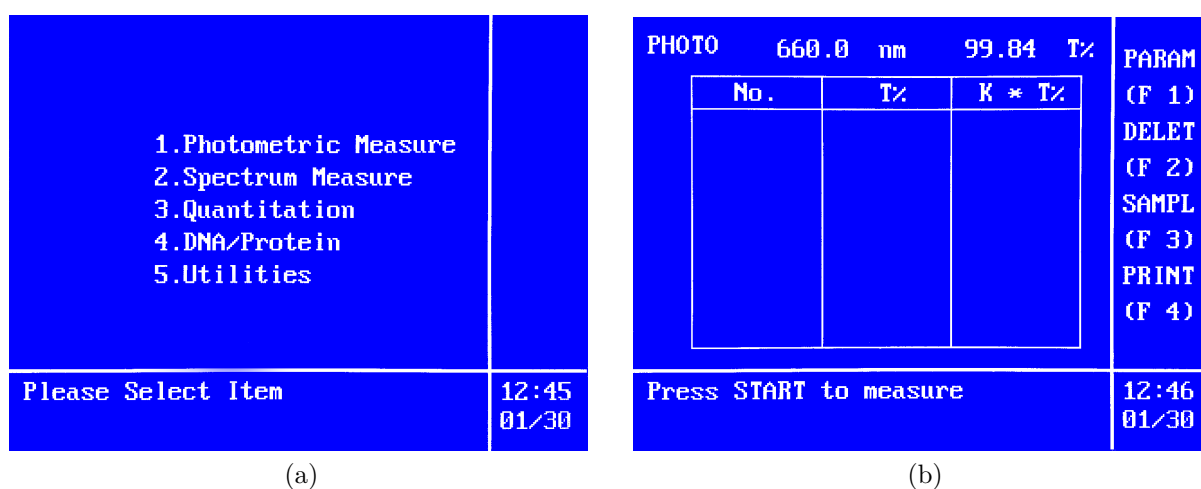
Podczas ćwiczenia badane będą próbki sześciu różnobarwnych szkieł, zamontowane w uchwycie próbek w spektrofotometrze. Uchwyt umożliwia montaż ośmiu próbek jednocześnie. Badane próbki powinny być umieszczone w gniazdach o numerach od 2 do 7. Gniazda 1 i 8 powinny być puste.

3.3. Wykonanie pomiarów

Spektrofotometr powinien zostać włączony około 0,5 h przed rozpoczęciem pomiarów. **Spektrofotometr włącza prowadzący ćwiczenie** i przekazuje podstawowe informacje o sposobie prowadzenia pomiarów i rejestracji danych.

Po uruchomieniu spektrofotometru należy **wspólnie z prowadzącym ćwiczenie** wybrać odpowiedni tryb pomiarowy 1. **Photometric Measure** (rys. 9a) i skontrolować konfigurację

urządzenia – w szczególności zachowanie modułu zmieniaacza kuwet. W tym celu, gdy urządzenie jest w trybie gotowości do pomiaru (ekran z tabelą pomiarową rys. 9b), należy wybrać opcję SAMPL przycisk F 3, a następnie porównać ustawienia urządzenia z rys. 9c. W oknie Sample Control powinien być wybrany ośmiokomorowy moduł zmieniaacza (poz. 1. Sample Module: 8 Cell), liczba komór uwzględnianych w pomiarach powinna być ustawiona na siedem (poz. 2. Drive Cell No.: 7) oraz pierwsza komora w zmieniaczu powinna być ustawiona na pomiar kalibracyjny (poz. 3. Cell 1 Blank: Yes). Dodatkowo należy sprawdzić, czy na ekranie pomiarowym (rys. 9b) w drugiej kolumnie jest wyświetlany symbol T% oznaczający wybór transmitancji jako parametru mierzonego. W razie rozbieżności należy skorygować rodzaj pomiaru, wybierając PARAM F 1. Gdy podstawowe ustawienia spektrofotometru zostaną skontrolowane, należy przystąpić do pomiarów.



Rysunek 9. Główne ekrany interfejsu spektrofotometru: (a) ekran startowy, (b) ekran pomiarowy, (c) ekran ustawień modułu zmieniaacza kuwet

Parametrem mierzonym podczas ćwiczenia będzie transmitancja T , czyli natężenie promieniowania, które przeszło przez próbkę I_t odniesione do natężenia promieniowania padającego na próbkę I_0 :

$$T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (1)$$

Transmitancję najczęściej wyraża się w procentach.

Spektrofotometr T70 UV/VIS automatycznie oblicza wartość transmitancji na podstawie aktualnie zmierzonej wartości I_t (przy wybranej długości fali) oraz zapamiętanej wartości I_0 uzyskanej w pomiarze kalibracyjnym. Ponieważ wartość natężenia promieniowania emitowanego przez źródło i tym samym padającego na próbkę, zależy od wybranej długości fali, to pomiar kalibracyjny powtarzany jest automatycznie przy każdorazowej zmianie długości fali, przed wykonaniem właściwego pomiaru dla kolejnych próbek.

Procedurę pomiarową, którą należy wykonywać w celu zebrania niezbędnych danych, można zapisać w kilku krokach:

- ustawienie żądanej długości fali (przycisk `GOTO λ`),
- wykonanie pomiarów (przycisk `START/STOP`),
- przepisanie zarejestrowanych wartości transmitancji (ekran z tabelą pomiarową rys. 9b, kolumna `T%`) dla 6 próbek do arkusza kalkulacyjnego,
- wyczyszczenie ekranu z zarejestrowanych wyników (przycisk `DELET F 2`).

Procedurę tę należy wykonać dla wszystkich długości fal z zakresu od 200 do 900 nm z krokiem pomiarowym 10 nm.

4. Opracowanie wyników

1. Wyniki pomiarów należy przedstawić w formie wykresu transmitancji od długości fali. Najlepiej nanieść na jeden wykres wyniki dla wszystkich 6 próbek szkła. Wykres powinien zostać przygotowany w arkuszu kalkulacyjnym. Na wykresie należy oznaczyć zakres widzialny widma.
2. Na podstawie wykresu, określić długość fali dominującej i przypisać jej podstawową barwę chromatyczną. Jeśli na widmie obecnych jest kilka intensywnych, lokalnych maksimum, to dla wszystkich należy wyznaczyć długość fali i barwę chromatyczną.
3. Wyjaśnić pochodzenie barwy chromatycznej badanego materiału w oparciu o informacje o budowie materiałów.
4. Wskazać możliwe zastosowania badanych materiałów.

5. Przykładowe pytania i zadania do dyskusji

1. Wymień zjawiska potwierdzające falową i korpuskularną naturę światła.
2. Czy na podstawie pomiarów kolorymetrycznych można odróżnić materiał metaliczny od dielektrycznego (próbki lite)? Jeżeli jest to możliwe, zaproponować pomiary.
3. Obliczyć, o ile procent zmniejsza się ilość przepuszczanego światła przez przezroczysty materiał, jeżeli jego grubość zwiększy się dwukrotnie. *Wskazówka:* zastosować prawo Lamberta-Bera.
4. W jaki sposób można zwiększyć ilość światła odbitego (jasność) danego materiału?
5. Dlaczego na bazie spineli można uzyskiwać szeroką gamę barw materiałów?
6. O ile (wyrzucić w %) zmieni się współczynnik odbicia światła R dla szkła o współczynniku załamania światła 1,54, jeżeli naniesiona zostanie powłoka z SnO_2 o współczynniku załamania 1,76 o optymalnej grubości, tzn. $1/4\lambda$. W obliczeniach skorzystać z równania:

$$R = \frac{n_2^2 - n_1 n_3}{n_2^2 + n_1 n_3} \cdot 100\%, \quad (2)$$

które pozwala na obliczenie współczynnika odbicia światła (dla optymalnej grubości warstwy) przy znanych wartościach: n_1 współczynnika załamania światła dla powietrza, n_2 współczynnika załamania światła dla powłoki i n_3 współczynnika załamania światła dla szkła.

6. Literatura uzupełniająca

- [1] J. Lis, red.: *Laboratorium z nauki o materiałach*, Skrypty Uczelniane: 1662. Wydawnictwa AGH, Kraków, 2000.
- [2] A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013. ISBN: 978-83-01-16280-1.
- [3] P. W. Atkins: *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003. ISBN: 83-01-13502-6.
- [4] P. W. Atkins, d. P. Julio: *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2016. ISBN: 978-83-01-22019-8.
- [5] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Podstawy fizyki*. T. 4. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007. ISBN: 83-01-14060-7.
- [6] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Podstawy fizyki*. T. 5. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007. ISBN: 83-01-13994-3.
- [7] J. Tarasiuk: *Wprowadzenie do grafiki komputerowej – Problem barwy i koloru*. Kraków, 2008. URL: <https://home.agh.edu.pl/~tarasiuk/dydaktyka/doc/GFK/S/03.pdf> (term. wiz. 02.02.2023).
- [8] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: *Chemia fizyczna, Tom 2, Fizykochemia molekularna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005. ISBN: 83-01-14568-4.
- [9] R. Pampuch: *Budowa i właściwości materiałów ceramicznych*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1995.
- [10] R. Pampuch: *Materiały Ceramiczne*, PWN, Warszawa, 1988. ISBN: 83-01-07268-7.
- [11] P. Biecek: *Odkrywać! Ujawniać! Objaśniać! Zbiór esejów o sztuce przedstawiania danych*. Warszawa, 2016. URL: <http://www.biecek.pl/Eseje/indexKolory.html> (term. wiz. 18.02.2023).
- [12] W. D. Callister, D. G. Rethwisch: *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8 wyd. John Wiley & Sons, Inc., 2009. ISBN: 978-0-470-41997-7.
- [13] W. Martienssen, H. Warlimont: *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. ISBN: 978-3-540-44376-6.