

ĆWICZENIE 9

WŁASNOŚCI OPTYCZNE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

1. CEL ĆWICZENIA

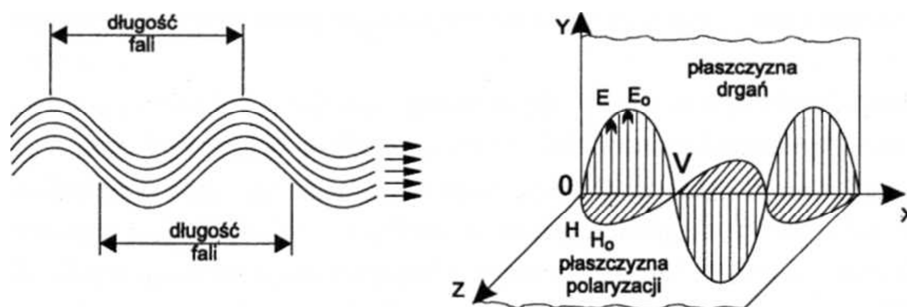
1. Wyznaczenie dla wybranych materiałów widm absorpcyjnych dla światła o długości fali od 200 do 800 nm.
2. Określenie długości fali dominującej i na tej podstawie — barwy widmowej (chromatycznej).
3. Wyjaśnienie pochodzenia barwy chromatycznej w oparciu o dodatkowe informacje o budowie materiału.

2. WPROWADZENIE

W obszarze zainteresowania tradycyjnych technologii ceramicznych leży umiejętność nadawania materiałom żądanej barwy. Do grupy barwnych materiałów ceramicznych należą materiały przepuszczające światło słoneczne — szkła i materiały odbijające światło słoneczne — powłoki barwne nanoszone na metale (emalie) lub na wyroby ceramiczne (szkliwa). W ostatnich latach coraz szersze zastosowanie znajdują materiały warstwowe złożone z warstw o różnych cechach, łączone w taki sposób (kolejność i grubość kolejnych warstw), by uzyskać pożądane efekty optyczne.

2.1. Światło i źródła światła

Światło jest falą elektromagnetyczną. W myśl teorii korpuskularno-falowej rozchodzeniu się fal (Rys. 1) o długości λ biegnących z prędkością v towarzyszy przenoszenie energii w formie kwantów $\epsilon = h \cdot v$, gdzie h - stała Plancka wynosząca $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.



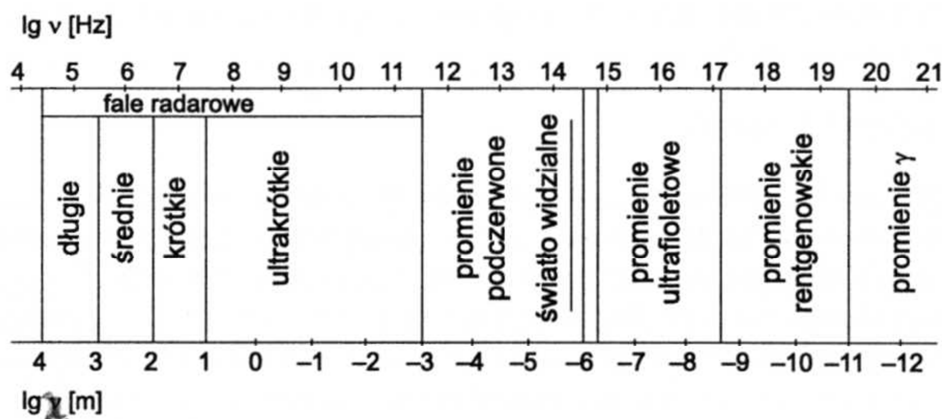
Rys. 1. Cechy charakterystyczne fali świetlnej

Pomiędzy długością fali λ i częstotliwością ν zachodzi związek:

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie v — prędkość rozchodzenia się światła (w próżni wynosi $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

Światło widzialne posiada zakres długości fali od 400 do 780 nm (Rys. 2). Jeżeli wszystkie kwanty w strumieniu świetlnym mają tę samą energię, a zatem również tę samą częstotliwość, to światło takie nazywamy **monochromatycznym**. Światło nie zawierające wyróżnionych kierunków drgań wektora elektrycznego jest światłem **niespolaryzowanym**. Jeżeli kierunki drgań wektora pola elektrycznego w wiązce świetlnej są do siebie równoległe, to światło takie nazywamy **spolaryzowanym**.



Rys. 2. Zakres długości fal elektromagnetycznych

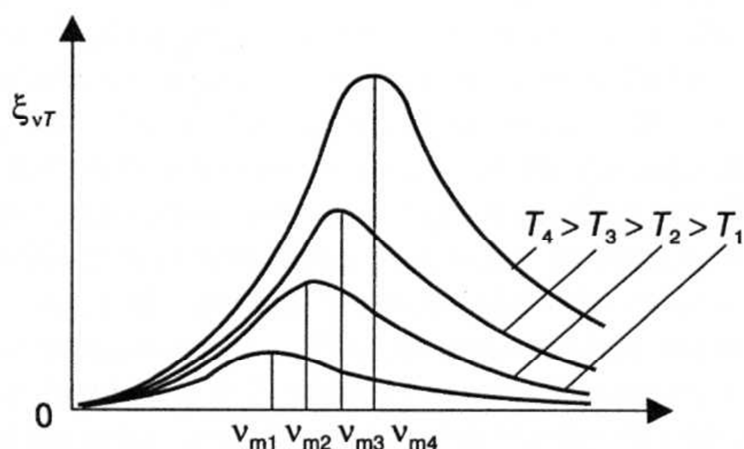
W celu scharakteryzowania zjawiska światła niezbędna jest znajomość co najmniej trzech wielkości: jednego skalaru — częstotliwości drgań ν , i dwóch wektorów — prędkości oraz natężenia pola elektrycznego E . Po przejściu światła do innego ośrodka, np. przejściu z powietrza do wnętrza ciała stałego, lub po odbiciu się od jego powierzchni światło ulega zmianie, przy czym zmianie mogą ulegać jednocześnie wszystkie trzy jego parametry.

Jeżeli fala świetlna rozchodzi się w danym ośrodku z jednakową prędkością we wszystkich kierunkach, to ośrodek taki nazywamy **optycznie jednorodnym**.

Do tej kategorii należą ciała bezpostaciowe, np. szkło, a także substancje krystaliczne, krystalizujące w układzie regularnym. Jedną z cech światła jest jego **barwa**. Za wrażenie barwy światła, które odbieramy fizjologicznie, odpowiada częstotliwość drgań fali świetlnej. Światło monochromatyczne jest jednobarwne. Światło zawierające wszystkie fale z zakresu 400 - 780 nm (mieszanka fal) jest **światłem białym**.

Światło jest emitowane przez źródła światła. Naturalnym źródłem światła jest słońce emitujące światło białe. Najczęściej jako sztuczne źródła światła stosowane są, nagrzane do odpowiednio wysokiej temperatury gazy lub ciała stałe.

Wykres zależności energii od częstotliwości fali emitowanej przez źródło nazywamy **widmem emisyjnym** źródła. Świecące gazy posiadają widma emisyjne o dyskretnych wartościach energii, czyli emitują światło składające się z promieniowania charakteryzującego się pojedynczymi częstotliwościami. Przy ogrzewaniu ciała stałego emitowane jest natomiast widmo ciągłe (Rys. 3).



Rys. 3. Rozkład widmowy ciała stałego $\zeta_{\nu T}$ - zdolność emisyjna, ilość energii wypromieniowanej w ciągu jednostki czasu z jednostkowej powierzchni

Ze wzrostem temperatury ciała stałego zmieniają się proporcje fal o różnych długościach, a w ślad za tym zmienia się barwa świecącego materiału. Wzrostowi temperatury towarzyszy przesuwanie się maksimum widma emisyjnego w kierunku krótszych fal, tj. o wyższych częstotliwościach. W wysokich temperaturach, powyżej 1300 - 1400°C, światło emitowane przez rozgrzane ciało stałe staje się światłem białym. Każdy rozgrzany materiał posiada inne widmo. Często stosowanym źródłem światła jest oporowo nagrzewany drut wolframowy, jak ma to miejsce w typowych żarówkach.

W źródłach światła, oprócz promieniowania cieplnego, wykorzystuje się inny rodzaj promieniowania, zwany **luminiscencją**. Luminiscencja jest to emisja światła wywołana bombardowaniem ciał elektronami lub innymi cząstkami naładowanymi, przepływem przez substancję prądu elektrycznego, działaniem pola elektrycznego, oświetleniem światłem widzialnym, promieniowaniem rentgenowskim lub γ , jak również pewnymi reakcjami chemicznymi. Promieniowanie wysyłane jest przez stosunkowo niewielką liczbę atomów, cząsteczek lub jonów przechodzących pod wpływem energii zewnętrznej do stanów wzbudzonych, a następnie powracających do stanu poprzedzającego emisję.

Przykładem luminiscencji jest świecenie ekranów telewizyjnych polegające na elektronowym wzbudzeniu ZnS odpowiednio domieszkowanego Cu. Zjawisko luminiscencji zostało wykorzystane w konstrukcjach lamp. Wysyłają one promieniowanie w stosunkowo wąskiej części widma i są bardziej ekonomiczne od lamp z rozżarzonym włóknem. Przykładem są lampy sodowe. Światło lamp sodowych jest prawie monochromatyczne o długości fali 598 nm, emitowane przez wzbudzone atomy par sodu. Ta długość fali leży w obszarze największej czułości oka. Światło zbliżone do słonecznego wysyłają natomiast niskociśnieniowe lampy rtęciowe mające kształt rur powleczonych mieszkanką luminoforów. Wysyłane przez pary rtęci promieniowanie krótkofalowe wywołuje emisję światła widzialnego przez luminofor. Światło to jest białe, zbliżone do dziennego.

Szczególnym rodzajem promieniowania świetlnego jest **promieniowanie laserowe**. Zjawisko promieniowania laserowego polega na zwiększaniu amplitudy (wzmacnianiu) fali przechodzącej przez odpowiednią substancję, jak domieszkowany kryształ dielektryka (np. rubin) lub gaz. Dzięki specjalnej konstrukcji urządzenia opuszczająca tę substancję fala ma identyczną częstość, kierunek rozchodzenia się i ten sam kierunek polaryzacji co fala wzbudzająca, natomiast zwielokrotnione natężenie. Otrzymywana monochromatyczna wiązka jest prawie idealnie równoległa. Promieniowanie laserowe znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie w nauce i technice. Stosując odpowiednie wzmocnienie można skoncentrować taką ilość energii w małej objętości, która jest zdolna np. stopić każdy materiał. Ta cecha promieniowania laserowego jest wykorzystywana w technologiach ceramicznych do cięcia materiałów lub lokalnej modyfikacji ich mikrostruktury.

2.2. Barwa materiałów

Barwy występujące w przyrodzie dzielą się na chromatyczne i achromatyczne. Barwy chromatyczne to barwy, które składają się na światło widzialne. W widzialnej części zakresu fal wysyłanych przez słońce, sumarycznie odbieranych jako światło białe, przyjęto wyróżnić 7 podstawowych pasm, a przypisane im barwy nazywane są **barwami chromatycznymi** (Tabela 1).

Każdemu pasmu fal z tego zakresu odpowiada inne pasmo fal, które po zmieszaniu z nim w odpowiednich proporcjach tworzy światło białe. Nazywamy je pasmami dopełniającymi, a odpowiadające im barwy — **barwami dopełniającymi**.

Kolor biały, czarny i wszystkie odcienie szarości powstające ze zmieszania koloru białego i czarnego noszą nazwę **barw achromatycznych**.

Można wyróżnić dwa sposoby opisu barwy materiału:

- 1) ocena wizualna, psychochofizyczna — jest oceną subiektywną, uzależnioną od indywidualnych cech wzroku obserwatora,
- 2) ocena fizyczna opisująca cechy barwy w oparciu o ilościowe pomiary fizyczne parametrów światła — jest oceną obiektywną.

Tabela 1

Barwa chromatyczna	Długość fal [nm]
Fioletowa	380÷450
Błękitna	450÷480
Niebieska	480÷510
Zielona	510÷550
Żółta	550÷585
Pomarańczowa	585÷620
Czerwona	620÷770

Ocena fizyczna barwy obejmuje pomiary ilościowe trzech jej cech:

- 1) długości fali dominującej (częstotliwość), która odpowiada psychofizycznemu pojęciu tonu barwy (żółty, czerwony, itp.);
- 2) czystości pobudzania barwy wyrażającej udział barwy achromatycznej w barwie, a odpowiadającej psychofizycznemu pojęciu nasycenia barwy;
- 3) jaskrawości wyrażającej natężenia światła odbitego lub przepuszczonego przez jednostkę powierzchni, która odpowiada psychofizycznemu pojęciu jasności.

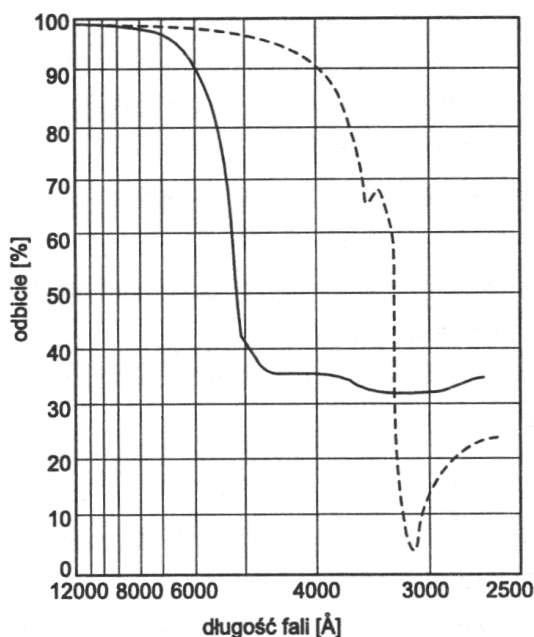
Barwa ciała powstaje w wyniku selektywnego odbicia (refleksji) lub selektywnej absorpcji padającego na materiał promieniowania. Jeżeli w czasie przejścia lub odbicia materiał absorbuje niektóre długości fali świetlnej z padającego na niego światła białego, to obserwator odbiera to jako barwę ciała. Wykres zależności energii zaabsorbowanej od częstotliwości padającej fali nazywamy **widmem absorpcyjnym**.

Do materiałów, które w dużym stopniu odbijają światło należą metale. Dla światła o krótkich długościach fal metale są częściowo przezroczyste. Na przykład złoto odbija bardzo silnie światło czerwone i żółte, natomiast część światła zielonego wnika do wnętrza metalu i ulega całkowitej absorpcji w bardzo cienkiej warstwie przypowierzchniowej. Srebro odbija bardzo silnie prawie w całym obszarze światła widzialnego, natomiast jest w dużym stopniu przezroczyste dla nadfioletu (Rys. 4). Te cechy metalu w postaci cienkich warstw znajdują zastosowanie w procesach modyfikacji własności optycznych przezroczystych materiałów (szkieł).

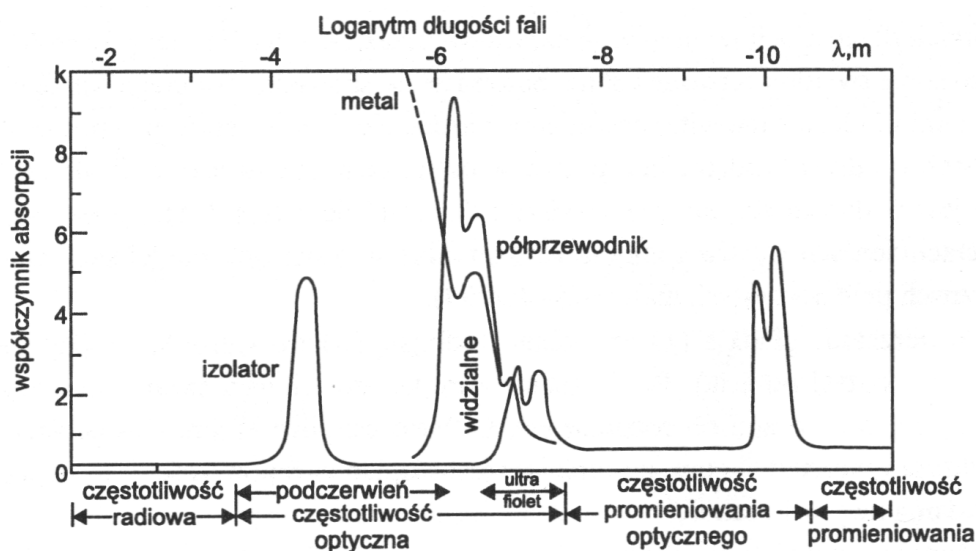
Powierzchnie gładkie (zwierciadlane) odbijają światło kierunkowo (kąt padania jest równy kątowi odbicia). Powierzchnie chropowate odbijają światło we wszystkich kierunkach, czyli w sposób rozproszony. Odbicie od powierzchni chropowatych jest tym bliższe zwierciadlanemu, im mniejszy jest stopień chropowatości i im większy jest kąt padania na powierzchnię.

Monokryształy i materiały amorficzne tworzyw ceramicznych o dużej, większej od energii fotonów światła, szerokości przerwy energetycznej są w świetle widzialnym przezroczyste. Mogą one natomiast selektywnie absorbować fotony światła widzialnego (Rys. 5). niewypełnione poziomy energetyczne, tak jak w pierwiastkach grup przejściowych i w pierwiastkach ziem rzadkich. W takich przypadkach mówimy, że w materiale występują **centra barwne**.

Żeby absorpcja miała miejsce w zakresie widzialnych długości fali światła, muszą zachodzić przejścia elektronowe w jonach obecnych w materiale. Ma to miejsce, jeśli w jonach wchodzących w skład materiału występują



Rys. 4. Widmo refleksyjne złota (linia ciągła) i srebra (linia przerywana)



Rys. 5. Widma absorpcyjne typowych izolatorów metali i półprzewodników

Centra barwne mogą być tworzone przez domieszki kationów metali grup przejściowych. Cechą charakterystyczną tych pierwiastków jest to, że ich elektronowe stany wzbudzone odpowiadają energiom, które leżą w widzialnym obszarze widma. Centra barwne są tworzone także przez defekty punktowe (wakancje, jony międzywęzłowe), które uległy rekombinacji z dziurami elektronowymi lub elektronami pasma przewodnictwa, tworząc dodatkowe poziomy energetyczne w kryształach. Barwy mogą powstawać również wówczas, gdy światło przechodzi przez ośrodek optycznie jednorodny, ale grubość ośrodka jest zróżnicowana. Powstają wówczas **barwy interferencyjne**.

Polikryształy materiałów ceramicznych w większości nie przepuszczają światła widzialnego i w świetle białym mają barwę białą lub szarą. Przyczyną jest rozpraszanie światła na niejednorodnościach ośrodka o wielkościach porównywalnych z długością fal świetlnych (granice międzyziarnowe, pory, defekty mikrostruktury itp.). W szklach mogą występować fluktuacje gęstości materiału powodujące podobne efekty.

3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Ćwiczenie polega na pomiarach przepuszczalności światła (transmisji) w funkcji długości fali przy użyciu spektrofotometru UV-VIS model T70 (PG Instruments Ltd.) (Rys. 6).



Rys. 6 Spektrofotometr UV-VIS T70

Próbki szkieł (6 sztuk) o różnych barwach zamocowane są na stałe w urządzeniu i **nie należy ich wyjmować**. Pomiaru typowo dokonuje się dla długości fal z zakresu 200- 800 nm zmieniających co 20 nm (**zakres długości fal oraz krok pomiarowy ustala prowadzący**).

Przed przystąpieniem do pomiarów należy zapoznać się z instrukcją obsługi aparatu.

Wyniki pomiarów i ich opracowanie

1. Wyniki pomiarów przedstawić w formie wykresu współczynników przepuszczania światła od długości fali dla całego zakresu pomiarowego.
2. Określić długość fali dominującej i przypisać jej podstawową barwę chromatyczną.
3. Wyjaśnić pochodzenie barwy chromatycznej badanego materiału w oparciu o dodatkowe informacje o budowie materiałów.
4. Wskazać możliwe zastosowania badanych materiałów.

Wymagana znajomość następujących zagadnień:

- parametry światła widzialnego,
- zjawisko interferencji światła,
- fizyczne parametry światła barwnego (barwy),
- pojęcie światła białego,
- barwa dopełniająca,
- światło monochromatyczne,
- światło spolaryzowane,
- zjawisko rozpraszania światła,
- lustrzane i rozproszone odbicie światła,
- widmo emisyjne, absorpcyjne i transmisyjne.

Literatura

- [1] Polska Norma. *Liczbowe wyrażanie barw*. PN-65/N-0125Z
- [2] Polska Norma. *Metody wyznaczania barw*. PN-65/N-0125
- [3] Polska Norma. *Pomiary współczynników odbicia, przepuszczania i luminacji*. PN-86/E-0440/05
- [4] Chojnacki J.: *Elementy krystalografii chemicznej i fizyczne*. Warszawa, PWN 1971
- [5] Jaworski B., Dietlaf A.: *Procesy falowe, optyka, fizyka atomowa i jądrowa, kurs fizyki*. Warszawa, PWN 1971
- [6] Pampuch R.: *Materiały ceramiczne*. Warszawa, PWN 1988

Instrukcję opracowano na podstawie: „Laboratorium z nauki o materiałach” pod red. Jerzego Lisa, Wyd.2, Kraków 2003