

Přednáška

K FYZIKÁLNÍ CHEMII POVRCHŮ SKLA

H. H. DUNKEN

Sekce Chemie, Univerzita Friedricha Schillera, Jena 6900 Jena, NDR

Došlo 27. 3. 1986

ÚVOD

Pro řadu technicky významných procesů a oblastí použití skel hrají vlastnosti jejich povrchu rozhodující úlohu a jsou jednoznačně nadřazeny vlastnostem fáze objemu skla. Tabulka I k tomu uvádí několik příkladů: K danému praktickému procesu nebo k dané oblasti použití se uvádějí povrchové vlastnosti, které mají na ně dominantní vliv. Vlastnosti povrchu závisejí na složení skla a jeho struktuře, ale též rozhodujícím způsobem na podmínkách výroby, tj. na technologické minulosti. Zvláště pak podmínky při výrobě mohou způsobit značné rozdíly mezi povrchovými objemovými vlastnostmi. Z termodynamického hlediska představuje sklo meta-

Tabulka I

Oblasti použití a procesy, které jsou převážně určeny vlastnostmi povrchu skla

Vlastnost povrchu skla	Oblast použití/proces
Chemická reaktivita	
— vůči vlivům atmosféry	optická skla/čisticí proces, okenní sklo
— vůči roztokům	obalové a farmaceutické sklo (chemikálie, léky, nukleární odpady)
— vůči taveninám	výměna iontů / zpevňování povrchu, gradientová optika
Adsorpční schopnost	porézní skla/dělení látek, katalýza
Volná povrchová energie	nanášení vrstev na sklo smáčení — přilnutí přilnutí a spojování skla opracování skla (broušení, leštění)
Povrchová pevnost, struktura mikrotrhlin	pevnost skel (skleněná vlákna, technická skla)

stabilní stav v porovnání se stabilním krystalem stejného složení. Poloha tohoto nerovnovážného stavu je především určena rychlostí chladnutí $d\tau/dt$ taveniny. Při výrobě skleněných předmětů je rychlosť chladnutí v povrchovém pásmu vždy větší než ve vnitřním objemu, což znamená, že povrchové pásmo bude energeticky bohatší v porovnání s vnitřním objemem. Pokud tedy u obou pásem předpokládáme stejné složení, musí se lišit ve struktuře. Energie nahromaděná v povrchovém pásmu může

být rozličnými způsoby uvolňována: např. reakcí a adsorpčí, tvořením trhlin nebo strukturní relaxací. Tabulka II podává hrubý přehled rozdílů mezi povrchovými a objemovými vlastnostmi skel v závislosti na předchozím opracování povrchu. Tímto opracováním jsou způsobovány více či méně výrazné změny ve složení a struktuře hraniční fáze skla, které jsou zároveň se složením a strukturou skla rozhodující pro daný účel jeho použití. V následujícím výkladu je ukázáno několik důležitých metod ke zkoumání struktury a vlastností skelných povrchů, které mají vliv na povrchové vlastnosti skel.

Tabulka II

Rozdíly mezi objemovými a povrchovými vlastnostmi v závislosti na podmínkách zhotovení povrchů skla

Příprava	Rozdíly mezi objemovými a povrchovými vlastnostmi
Čerstvý lom ve vakuu	sotva rozdíly, povrchové radikály
Lomová plocha na vzduchu	tvorba adsorpčních vrstev
Leštění ohněm	selektivní odpařování — změna složení, struktury a indexu lomu Δn ; povrchová reakce
Leštění plazmatem	změna struktury v povrchové vrstvě, povrchová reakce s vysokoteplotním plazmatem, Δn , změna mikrotvrdosti $\Delta \dot{H}_V$
Leštění mechanickochemické	změna složení a struktury, tvorba hydratovaných gelových vrstev, Δn , $\Delta \dot{H}_V$
Čisticí postupy	selektivní ochuzování o složky skla, povrchová krystalizace
— fyzikální metody (eliminace, iontové leptání)	vyloučení a nebo rozpouštění povrchových vrstev, Δn
— chemické metody	

METODY PRO CHARAKTERIZACI VLASTNOSTÍ SKELNÝCH POVRCHŮ

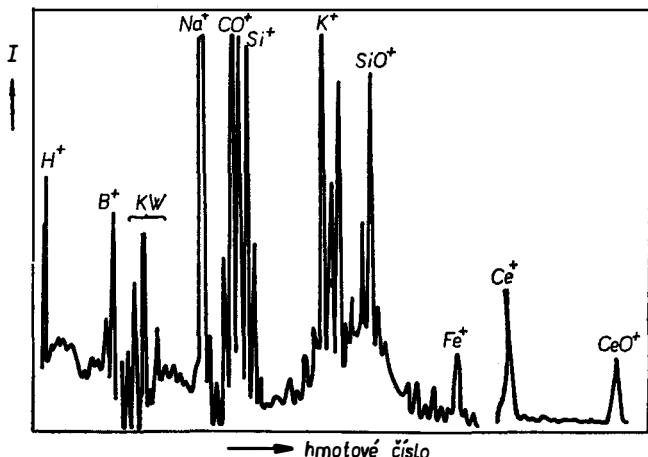
Metody výzkumu skelných povrchů možno v podstatě dělit do tří skupin:

Za prvé jde o diagnostické metody k určení chemického složení povrchu skla. K nim náleží způsoby citlivé výčti povrchu, jako SIMS, AES, ESCA (XPS, UPS, PES), RFA, RBS. S jejich pomocí lze — s některými výjimkami u technik RFA a RBS — zjistit kvantitativní složení povrchu skla pod monozařízením. To ovšem u skel vyžaduje velmi nákladnou kalibraci, protože oxidová skla jsou velmi dobré izolátory, a tak při působení energeticky bohatého záření nebo iontů dochází ke vzniku náboje na povrchu, který podmiňuje selektivní iontové naleptání a tím i zkreslení výsledků měření. Při kombinaci s rozprašovacími postupy možno těchto metod použít především k rozboru hloubkových profilů povrchových vrstev. Tabulka III podává přehled mezí důkazu těchto postupů. Všechny tyto metody vyžadují ultravysokého vakua, a tím i nákladné úpravy vzorků a měřicí techniky. Podrobnější výklad těchto metod a jejich použití u skel možno nalézt v literatuře [1, 2]. Mezitím byly pro SIMS vyvinuty metody s neutrálními částicemi [3, 4], které využívají zkreslující působení náboje. Citlivost spektroskopie SIMS a AES

Tabulka III

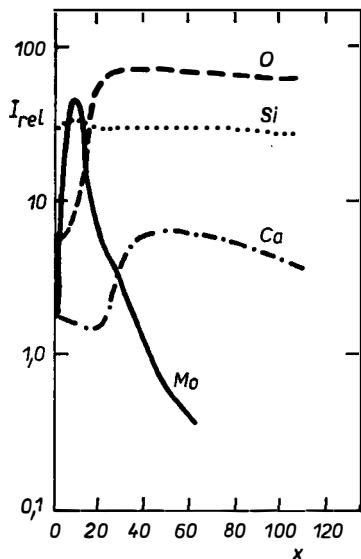
Výběr povrchově citlivých zkoušebních metod pro skelné povrchy

Metoda	Podmínky, citlivost	Poznámky
SIMS	Vysoké vakuum (HV), meze důkazu: 10^{-16} g, citlivá pouze pro lehké prvky, rozbor hloubkového profilu (rychlosť rozprášování $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$)	vytvoření náboje na povrchu, opětná kontaminace
AES, ESCA	UHV, hloubka vniku $0\text{--}5 \text{ nm}$ bez rozprachu, citlivost $\geq 1\%$	analogicky jako u SIMS
Rezonanční technika jaderných reakcí	pro selektivní jaderné reakce ^1H (^{13}N , γ , α); ^{12}C ; ^{23}Na (p , α); ^{23}Ne , aj., maximální hloubka vniku $1 \mu\text{m}$	nedestruktivní technika
RBS	HV, citlivá pro těžké prvky ($M > M_B$), hloubkový profil až do $\leq 1 \mu\text{m}$	nedestruktivní technika
ELMI, REM, SEM IRRS	HV, vysoká boční rozlišení ($\sim 0,2 \text{ mm}$), nejde o rozbor hloubkového profilu normální podmínky, hloubka vniku $0\text{--}1 \mu\text{m}$ (v závislosti na složení skla), žádné boční rozlišení, meze důkazu analogická jako u IR spektroskopie	vytvoření náboje na povrchu, SEM: rozlišení: $\geq 1 \mu\text{m}$ nedestruktivní technika, určení povrchové struktury, index lomu, tloušťka vrstvy
pevnolátková NMR s vysokou rozlišovací schopností	normální podmínky, jádra schopná rezonance (H, B, F, Al, Si, P), citlivost analogická jako u IR	nedestruktivní technika, rozbor strukturních skupin

Obr. 1. Spektrum SIMS leštěného povrchu boritého korunového skla (složení skla BK v molárních procentech: 71 SiO₂, 10 B₂O₃, 19 K₂O, Na₂O); KW — zbytky uhlovodíků.

je demonstrována na dvou příkladech. Obr. 1 ukazuje SIMS — spektrum leštěného povrchu boritého korunového skla a znázorňuje četnost iontových impulsů v závislosti na hmotovém čísle iontů rozprášených z povrchu. Z tohoto kvalitativního spektra možno vyčíst, že lze vedle složek skla (SiO_2 , K_2O , Na_2O , B_2O_3) dokázat též uhlovodíky, vodík, zbytky z leštícího procesu (CeO_2 a Fe_2O_3 jako leštící prostředky). Uhlovodíky a rovněž i voda se totiž při leštění a čisticím procesu váží na povrch a mohou tak silně ovlivnit přilnavost povrchu skla.

Obr. 2 ukazuje hloubkový profil určený metodou AES u skla složení $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ po účinkování doutnavého výboje [5]. Lze poznat, že byl Mo injektován v povrchové zóně až do hloubky 20 nm. Tento efekt se uplatňuje obzvláště při použití skel jako substrátového materiálu pro mikroelektronické prvky. Tyto nečistoty totiž mohou neobvyklým způsobem narušit správnou funkci takovýchto stavebních prvků. Uvádíme základní poznatky vyplývající z četných výzkumů pomocí těchto citlivých metod k rozborům povrchu:



Obr. 2. Hloubkový profil skla složení $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ po působení doutnavého výboje určený metodou AES.

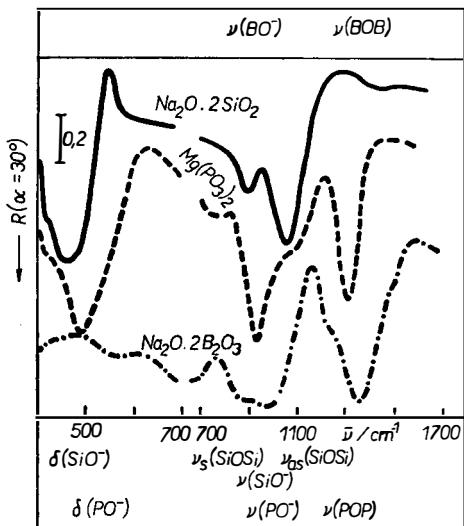
Leštěné povrchy skla mají jiné složení než sklo uvnitř objemu, především se po delší skladovací době nahromadí alkalické ionty v povrchovém pásmu.

Cisticí prostředky, se kterými přišly skleněné povrchy do styku, jsou rovněž nahromaděny v povrchové vrstvě a dají se odstranit teprve temperačními nebo rozprašovacími postupy.

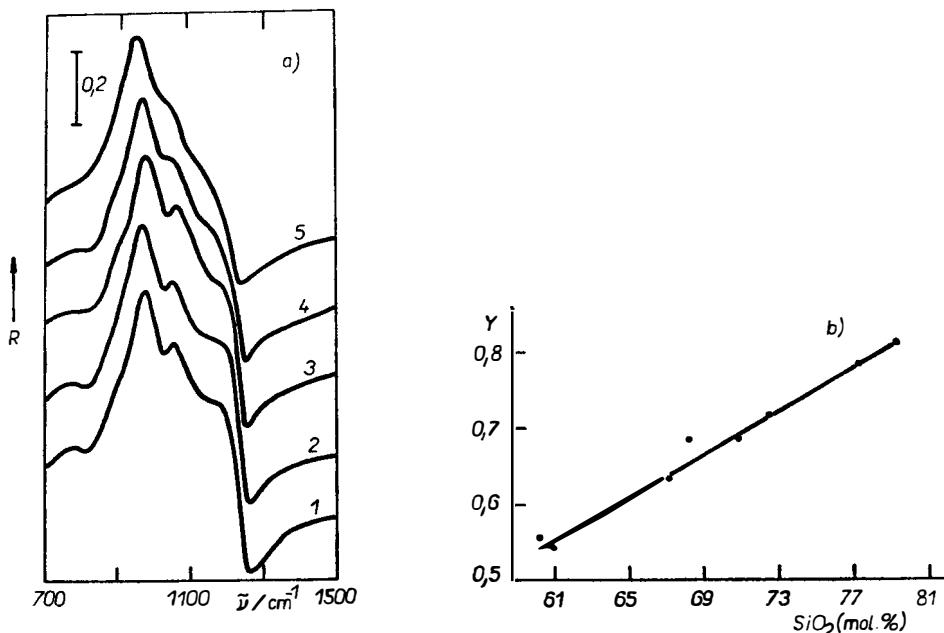
V této souvislosti uvádíme ještě další techniky rozborů k určování profilu koncentrace u skleněných povrchů. Metoda rezonance jádrové reakce umožňuje nedestruktivní simultánní určení koncentrace až do hloubky 1 μm pro ^1H , ^{23}Na a řadu jiných jader, u nichž při ostřelování částicemi probíhají definované jaderné reakce. Při kombinaci citlivých analytických metod, např. AAS, se způsoby chemického leptání rovněž obdržíme profily koncentrace. Je přitom důležité, aby leptací roztok,

kterým je např. zředěný vodní roztok HF pro křemičitá skla, rovnoměrně z povrchu odleptával definované vrstvy, které mohou být postupně analyzovány.

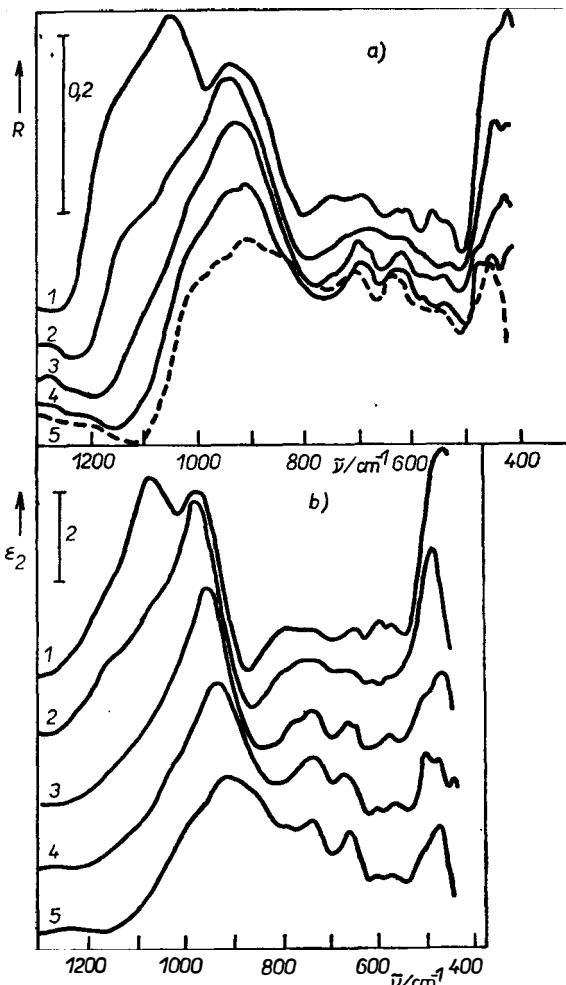
Druhá skupina zkušebních metod je obzvláště vhodná pro zkoumání struktury povrchu skla. V protikladu ke shora uvedeným „atomárním“ analytickým metodám jsou tyto postupy pro určování kvantitativního složení méně vhodné, zato však dělají informace o strukturním okolí určitých zvláštností (viz tabulku III). Sem patří metody morfologické diagnózy, jako např. ELMI, REM, dále strukturní metody, jako odklon neutronů, elektronů a rtg-záření (INS, RHEED, SAXS), obzvláště pro malé úhly rozptylu. Při kombinaci těchto metod s citlivými analytickými metodami, např. REM s RFA nebo ESCA, možno obdržet komplexní informace o vztahu mezi složením a strukturou. K tomu ovšem patří rovněž velmi nákladné měřicí a vyhodnocovací techniky. Oproti tomu skýtá IR spektroskopie (všeobecně) a IR reflexní spektroskopie IRRS (zvláště) možnost analyzovat stavební skupiny ve skle a v jeho povrchu. Dříve než se budeme touto metodou blíže zabývat, zmínime se ještě o tom, že rovněž pomocí pevnofázové spektroskopie NMR s vysokou rozlišovací schopností – obzvláště pro jádra ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P – byly provedeny rozsáhlé zkoušky na křemičitých, boritých, fosforečných a fluoridových sklech, přičemž mohly být analyzovány podstatné strukturní skupiny skla [9, 10]. Stejně jako spektroskopie NMR je IRRS nedestruktivní metodou a lze ji na rozdíl od IR absorpční techniky použít na kompaktní povrchy skla. Je to způsobeno vysokou absorpční schopností oxidových skel (křemičity, fosforečnany, boritany aj.) v IR – oblasti mezi 400 cm^{-1} až 1600 cm^{-1} . Pro absorpční měření je nutno sklo rozemlit na jemný prášek (průměr částic < $1\text{ }\mu\text{m}$), nebo připravit z něho tenké fólie (tloušťka < $1\text{ }\mu\text{m}$), aby byla zajištěna ještě dostatečná transparency vzorků. Žádná z těchto dvou preparačních technik není z hlediska možného znečištění při mletí a možnosti změny složení při tvarování fólie bezproblémová. Vysoká absorpční schopnost je na druhé straně též podmínkou silné reflexní schopnosti. Ve shora uvedeném spektrálním rozsahu vykazují proto oxidová skla vysokou odrazuschopnost. Infračervené světlo přitom proniká – podle složení skla – až do maximální hloubky $1\text{ }\mu\text{m}$ do povrchové vrstvy. Tím je dána málo nákladná metoda k získání vibračních spekter skleněných povrchů, podle nichž lze odvodit informace o strukturních skupinách ve skle (zcela analogicky jako u rozboru strukturních skupin organických sloučenin z IR spektra). Jelikož běžná odrazová schopnost R závisí na úhlu dopadu světla a na optických, resp. dielektrických konstantách (komplexní index lomu n , resp. komplexní permitivita ϵ), a tím též na vlnové délce světla, mohou být odrazová spektra přeypočtena na spektra absorpční pomocí Kramers–Kronigovy transformace [11]. Za tím účelem byly vyvinuty výpočetní programy, které pro moderní výpočetní techniku již nejsou problémem [7]. Metoda IRRS se proto stává stále cennější metodou výzkumu povrchů skla. Polokvantitativní informace lze přitom obdržet z odrazových spekter primárně snímaných jakýmkoli IR spektrometrem. Následující tři obrázky mají být příklady toho, jaký vliv má složení a struktura skla na spektra IRR. Obr. 3 znázorňuje spektra IRR křemičitých, boritých a fosforečných skel s hrubým přiřazením podstatných maxim odrazivosti. V obr. 4 je na příkladě skel složení $\text{PbO} \text{--} \text{SiO}_2$ ukázáno, že při stoupajícím obsahu PbO dochází k posunu maxima odrazivosti směrem k nižším vlnočtům. Uvoříme-li poměr odrazivostí $R(1100\text{ cm}^{-1})/R(960\text{ cm}^{-1})$, tj. pro typickou polohu pásem vibrací v (SiOSi) resp. v (SiO) $^-$, stoupá tento poměr lineárně s obsahem SiO_2 ve sklech. V obr. 5 jsou na příkladě skel složení $\text{CaO} \text{--} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{--} \text{SiO}_2$ porovnávána odrazová spektra a z nich vypočtena spektra ϵ_2 . Tato spektra ϵ_2 , velmi analogická extinkčním spektrům, se též velice podobají



Obr. 3. Reflexní spektra IR (úhel dopadu $\alpha = 30^\circ$) binárních křemičitých, fosforečných a boritých skel jakož i kvalitativní přiřazení reflexních pásů.



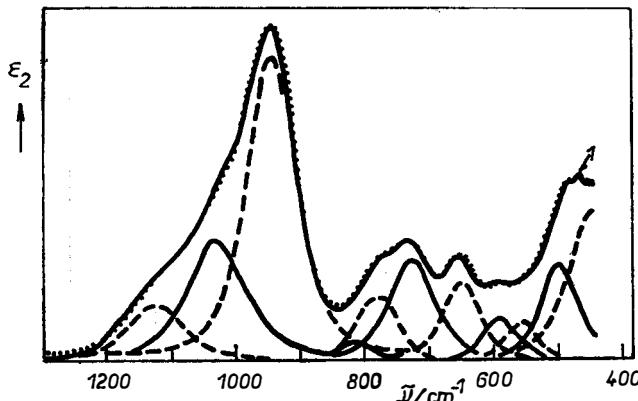
Obr. 4. Reflexní spektra IR skel složení $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ ($\alpha = 70^\circ\text{C}$), obsah PbO v molárních %: 1—13; 2—16; 7; 3—19,8; 4—28; 5—30,5 (a); b) znázornění poměru $Y = R(1100 \text{ cm}^{-1})/R(960 \text{ cm}^{-1})$ jako funkce obsahu SiO_2 u těžkých flintových skel.



Obr. 5. Reflexní spektra IR (úhel dopadu $\alpha = 20^\circ$) (a) a spektra ϵ_2 (b) skel složení $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (složení v molárních %: $x(\text{CaO}) = x(\text{Al}_2\text{O}_3)$; 1—14,9; 2—21,6; 3—27,3; 4—32,2; 5—36,5 CaO) [8].

odrazovým spektrum, což opravňuje k polokvantitativní diskusi spekter IRR. Poznáváme, že při klesajícím obsahu SiO_2 ve vzorech opět nastává systematický posuv maxima k nižším vlnočtům. Provedeme-li porovnání s diagramem fázové rovnováhy soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, zjistíme, že lze k jednotlivým pásmům ve spektru ϵ_2 přiřadit různé strukturní skupiny. Doporučuje se předem provést separaci pásem ve spektru ϵ_2 [8]. Je to v obr. 6 znázorněno na příkladě spektra 2 (obr. 5). Pozorujeme-li okolí atomu Si a označíme-li — jak ještě obvyklé v chemii silikátů — čtyřstény $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se čtyřmi můstkovými kyslíky ($\text{Si}-\text{O}_{br}-\text{Si}$) jako jednotky Q^4 , čtyřstény s méně než čtyřmi O_{br} jako jednotky Q^{4-n} ($n = 0$ až 4) a bereme-li ohled na skutečnost, že Al s koordinačním číslem 4 nebo 6 se může vyskytnout v sousedství O a může být zároveň prostřednictvím O_{br} napojen na čtyřstěn $(\text{SiO}_4)^{4-}$,

vyplynou z toho další strukturní jednotky Q_m^{4-n} (m je počet strukturních jednotek s Al, které jsou napojeny na čtyřstěny $(\text{SiO}_4)^4-$, $m = 0$ až $4 - n$). V tabulce IV se uvádí možné přiřazení pokusně zjištěných pásem pro řadu z obr. 5 k takovýmto strukturním skupinám.



Obr. 6. Rozklad pásem spektra ϵ_2 (sklo 2 v obr. 5b); 1 — experimentální křivka, tečkovaná křivka — podle výpočtu [8].

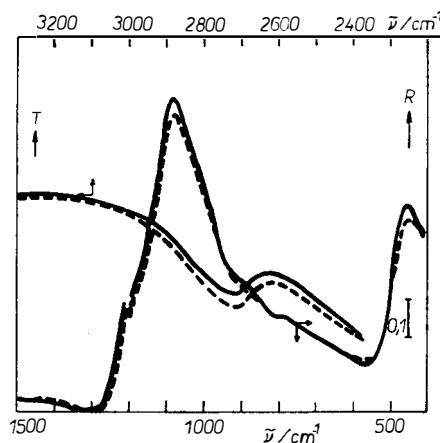
Tabulka IV

Přiřazení pásem k jednotkám Q^{4-n} pro skla složení $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ podle spekter ϵ_2

Strukturní jednotka	Poloha pásem ve spektru ϵ_2
$Q^4 (\text{SiO}_2)$	$1\ 150\ \text{cm}^{-1}, 790\ \text{cm}^{-1}; 475\ \text{cm}^{-1}$
$Q^4 (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$	$1\ 030\ \text{cm}^{-1}, 930\ \text{cm}^{-1}, 810\ \text{cm}^{-1}$ $490\ \text{cm}^{-1}, 660 - 730\ \text{cm}^{-1} (\text{Al—O})$
$(2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$	$990\ \text{cm}^{-1}, 920\ \text{cm}^{-1}, 840\ \text{cm}^{-1}, 500\ \text{cm}^{-1}$
$Q^2 (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$1\ 100\ \text{cm}^{-1}, 950\ \text{cm}^{-1}, 800\ \text{cm}^{-1}, 480\ \text{cm}^{-1}$

Stavy zakalení, které „zamrznu“ po náhlém zchlazení vzorků skla v blízkosti povrchu, lze rovněž prokázat ve spektru IRR. Obr. 7 ukazuje změnu odrazového spektra boritého korunového skla ($t_g = 570^\circ\text{C}$) po krátkodobém temperování (15 minut při t_g) a rychlém ochlazení ($d\tau/dt = 100\ \text{K}/\text{min}$) v porovnání se stejným vzorkem bez dvojlonu způsobeného vnitřním pnutím. Zároveň jsou zobrazena příslušná absorpcní spektra v oblasti kombinacích vibrací. Pozorovatelný úbytek a posuv odrazového maxima resp. zvětšení absorpce v oblasti kombinace jsou podmíněny změnou strukturního uspořádání skelné mřížky při t_g a následným „zamrznutím“ tohoto stavu. Na těchto příkladech mají být demonstrovány potenciální možnosti metody IRSS. I když v současné době ještě není možná jednoznačná a úplná interpretace těchto spekter u skel, jsou v budoucnosti očekávány další pokroky při soustavném provádění těchto rozborů. Pro praktické použití skel jsou —

jak ukázáno v tabulce I — rozhodující určité povrchové vlastnosti. Pro podchycení těchto vlastností byla vyvinuta řada speciálních diagnostických metod, které mohou být počítány ke třetí skupině zkušebně technických metod. Tyto metody se vyznačují především tím, že kvantitativně podchycují makroskopické vlastnosti skelných povrchů. Ze všeobecného hlediska nelze tyto vlastnosti jednoduše vyložit speciálním složením skla či jeho strukturou, přestože z principu věci takové souvislosti musí existovat. V tabulce V je sestaven výběr těchto měřicích technik a oblastí použití. Mechanická pevnost skel může být určena rozličnými způsoby [12, 13]. Jak již bylo v úvodu podotknuto, je rozhodujícím způsobem závislá na povrchové pevnosti. V literatuře existuje řada zmínek, které uvádějí jednak pevnost skla do souvztažnosti s jinými mechanickými charakteristikami — modulem pružnosti.



Obr. 7. Reflexní spektra IR ($\alpha = 20^\circ$) a transmisní spektra boritého korunového skla (složení viz obr. 1) bez účinku (plně vytážená křivka) a za účinku (přerušovaná křivka) dvojstromu způsobeného napětím.

Tabulka V

Výběr měřicích metod k vystížení povrchových vlastností skel

Metoda	Vlastnost/literatura
Zkouška mikrotvrdoosti	pevnost, chování při lomu, charakteristika trhlin [13, 14]
Měření kontaktního úhlu	specifická volná energie povrchu, adhezní práce [22]
Adsorpční a termodesorpční technika	adsorpční a reakční chování skelných povrchů [1, 2] citlivost (< jedna monovrstva)
Povrchová vodivost	konzcentrace nosičů náboje, adsorpční a difuzní děje (< 1 monovrstva)
Elipsometrie	index lomu a tloušťka povrchové vrstvy, adsorpce (~0,05 monovrstev)
Chemický rozbor	reaktivita povrchu, chemická odolnost

E , mikrotvrdoští H_g , bodem t_v , ale též teplotní roztažnosti α [14, 15], jednak též upozorňují na souvislosti se složením [15, 16]. Podstatné je to, že hodnoty pevnosti jsou často závislé na zvolené metodě, a tím umožňují pouze relativní závěry. Fröhlich a j. [17] vyvinuli dynamický zkušební test podle mikrotvrdošti, který vede k hodnotě tvrdosti H_z nezávislé na zatížení. Při vtláčení démantového hrotu do povrchu skla se spotřeuje síla F jednak k vytvoření nového povrchu (F_{OF}), jednak na pružnou a plastickou deformaci (F_{Def}). Průměrná deformace vede ke zpětnému odpružení hrotu po odlehčení, a tím zavádí chybu do geometrie vtisku. Plasticá deformace má za následek tvorbu trhlin, při které se energie rozptyluje. I tato tvorba trhlin zavádí chybu do měřicích hodnot. Uvedený způsob měření vystihuje stav bez trhlinek a počítá se zpětným odpružením. Pro použitou sílu platí vztah:

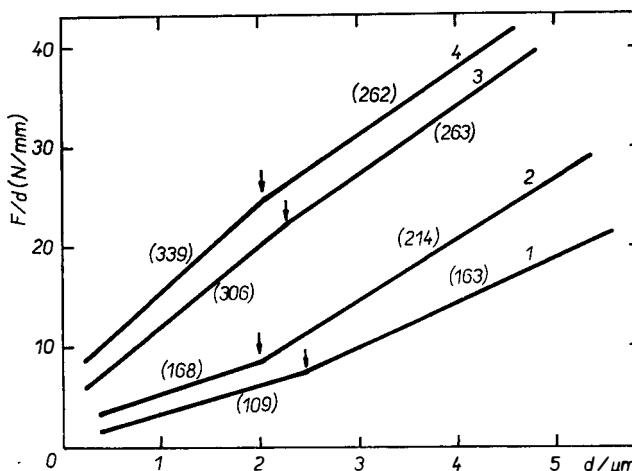
$$F = F_{OF} + F_{Def} = a_{OF} \cdot d + a_{Def} \cdot d^2,$$

(d — hloubka vtisku hrotu).

Podíl hodnot F_{Def} a vzniklého povrchu A dává hodnotu tvrdosti nezávislou na zatížení

$$H_z = F_{Def}/A.$$

Obr. 8 znázorňuje pro několik skel závislost F/d od hloubky vtisku a příslušné hodnoty H_z . Lze zřetelně poznat, že povrchové pásmo až do hloubky zhruba $2 \mu\text{m}$ ve všech případech vykazuje jinou tvrdost než sklo uvnitř objemu. U mechanicky leštěných skel je hodnota tvrdosti povrchu nižší, u skla leštěného ohněm resp. zpevněného výměnou iontů naopak vyšší v porovnání s hodnotou pro vnitřní vrstvy objemu skla. Další informace o chování povrchů skla při lámání a tvorbě trhlin možno též obdržet z měření vtisku démantu podle Vickerse a z rozboru charakteristiky trhlin. Tato charakteristika (druh a délka trhlin), jakož i odpor, který povrch skla klade vůči hrotu při vzniku trhlin, jsou silně závislé na opracování povrchu a na obklopujícím prostředí [18, 19]. Různá prostředí aktivní na hraničních plochách



Obr. 8. Závislost poměru zatížení k hloubce vniku F/d od hloubky vniku d démantového hrotu v povrchu skla: 1 — leštěné sklo složení $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$; 2 — leštěné odmísne sklo složení $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,67 \text{SiO}_2$; 3 — ohněm leštěné tabulové sklo; 4 — jako 3 po výměně iontů $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$; čísla v závorkách jsou údaje tvrdosti nezávislé na zatížení [17].

mohou tvorbu trhlin silně podpořit [20], což má svůj zvláštní význam při rozbrušování a leštění skla [20]. Oproti tomu lze u tabulového skla zvýšit odpor proti vzniku trhlin po vyloučení vodou [18].

Při nanášení anorganických nebo organických vrstev na skelné povrchy hraje rozhodující úlohu specifická volná energie hraniční plochy (napětí hraniční plochy) a s ní spojené adhezní vlastnosti. K určení napětí hraniční plochy se dobře hodí měření styčného úhlu různých kapalin rozdílné polarity na skelných površích. Za stavu rovnováhy přitom platí tyto vztahy (obr. 9a):

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos \vartheta, \quad (1)$$

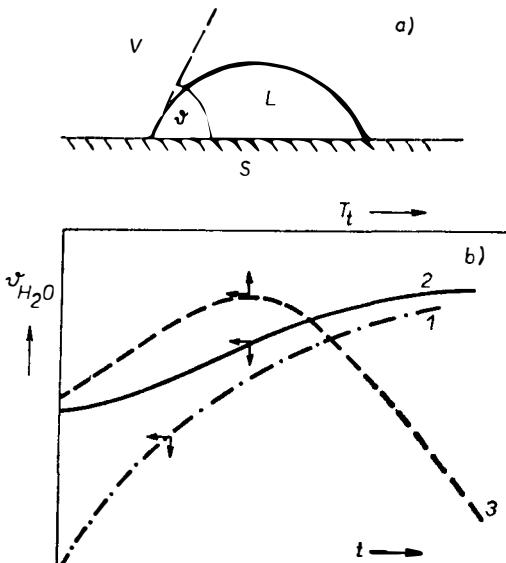
σ — napětí hraniční plochy (1),

ϑ — styčný úhel,

S — pevná fáze,

V — parní fáze,

L — kapalná fáze.



Obr. 9. Schematické znázornění mezního úhlu θ kapky kapaliny (L) na povrchu tuhého tělesa (S) za přítomnosti páry (V) kapaliny (a); kvalitativní změna mezního úhlu kapky vody na povrchu křemičitého skla v závislosti na zpracování povrchu: 1 — zvětšování θ (H_2O) po působení doutnavého výboje s dobou skladování t na vzduchu; 2 — zvětšování mezního úhlu na čerstvě leštěném povrchu s dobou skladování t ; 3 — změna mezního úhlu vody v závislosti na předchozím tepelném zpracování (T_t).

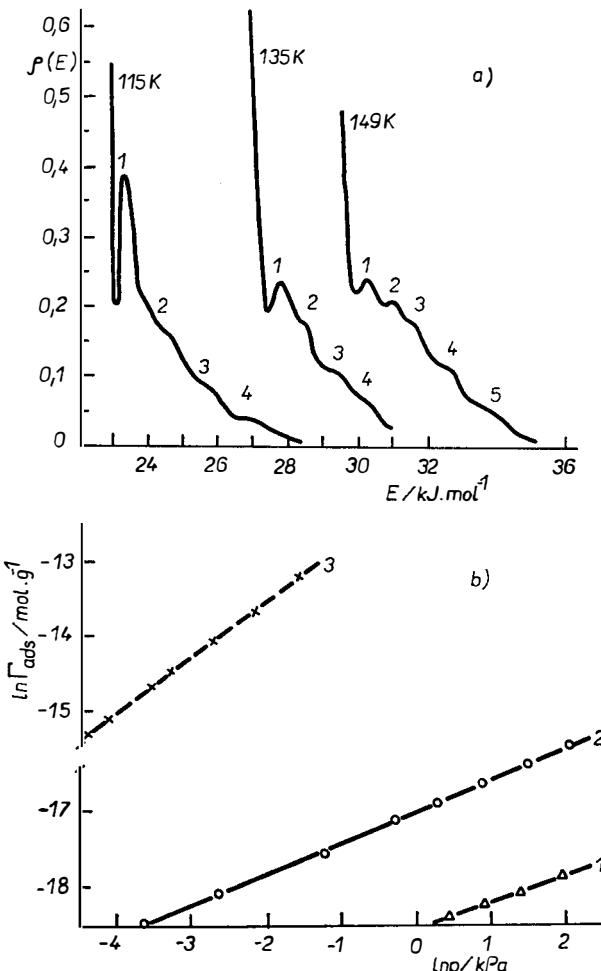
Hodnoty hraničních napětí jednotlivých kapalin σ_{LV} jsou známé. Zpočátku lze zjistit pouze rozdíl napětí povrchové plochy skla vůči páře a kapalině. Povrchy skla jsou obvykle pokryti adsorpční vrstvou vody, σ_{SV} je proto relativně malé. Odstraníme-li tuto adsorpční vrstvu, např. doutnavým výbojem nebo temperováním až do teplot 350 až 450 °C, roztéká se vodní kapka na povrchu skla. Takovéto změny mezního úhlu na povrchových plochách silikátů v závislosti na předchozím

zpracování jsou kvalitativně znázorněny na obr. 9. Pro adhezní práci σ_{Adh} vůči kapalině nebo jinému pevnému tělesu platí:

$$\begin{aligned}\sigma_{Adh} &= \sigma_{S_1O} + \sigma_{LV} - \sigma_{S_1L}, \\ \text{resp. } \sigma_{Adh} &= \sigma_{S_1O} + \sigma_{S_2O} - \sigma_{S_1S_2}. \end{aligned}\quad (2)$$

Zde značí σ_{S_iO} napětí hraniční plochy pevného tělesa ve vakuu, které souvisí společně se σ_{SV} prostřednictvím povrchového tlaku s adsorpční izotermou páry $\Gamma(P)$ (Γ — adsorbované částečky na jednotku plochy; P — tlak páry):

$$\sigma_{SO} - \sigma_{SV} = \pi = RT \alpha \int_0^P \Gamma(P) d \ln P. \quad (3)$$



Obr. 10. a) Funkce rozdělení adsorpční energie $q(E)$ pro absorpci Kr na skle Rasotherm pro různé teploty adsorpce (adsorpční centra 1 až 3 odpovídají skupinám Si, SiO a SiO_2 ; 4, 5 — skupiny AlO a MO [32]). b) Závislost pokrytí povrchu Γ_{ads} na tlaku páry p (adsorpční izotermu při 343 K) u skla složení alkalický oxid — $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (složení v molárních procentech: 61 SiO_2 , 4 K_2O , Na_2O , 35 PbO); 1, 2 — skelná drť ($\varnothing = 1 \text{ mm}$), 3 — dto po vyluhování v 1% ní HNO_3 při 50 °C po dobu 1 hodiny; 1 — adsorpce $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2, 3 — adsorpce H_2O .

Z rovnic (1–3) pak plyne pro σ_{Adh} kapaliny vůči sklu:

$$\sigma_{\text{Adh}} = \sigma_{Lv}(1 + \cos \vartheta) + \pi. \quad (4)$$

Přilnavost mezi oběma fázemi se zlepší tím více, čím menší bude ϑ a čím větší bude π .

Pro napětí hraniční plochy skel $\sigma_{S,O}$ při vysokých teplotách existuje v literatuře [21] řada vztahů tohoto tvaru:

$$\sigma_{S,O} = \sum_i \sigma_i \cdot x_i;$$

σ_i — činitelé,

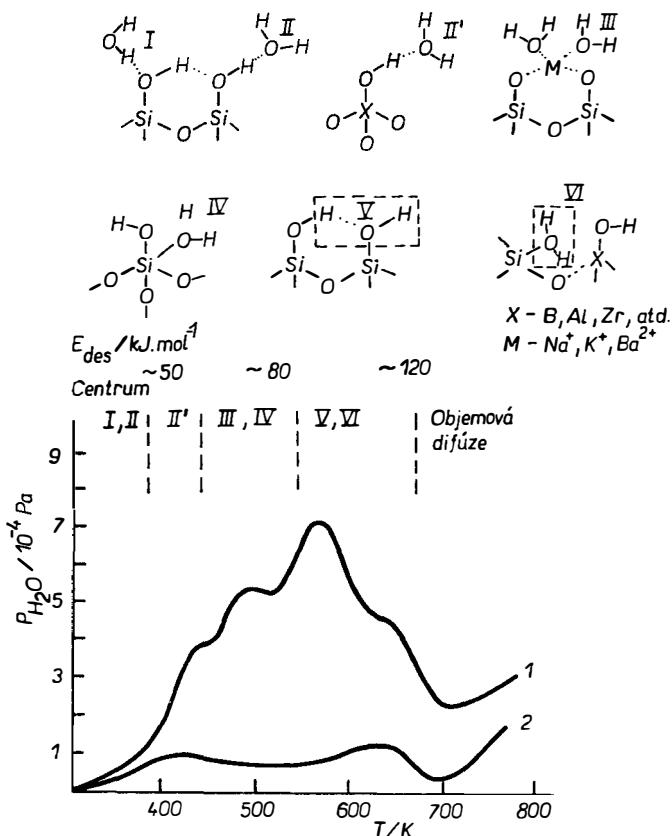
x_i — molární zlomky složky skla.

Hodnoty $\sigma_{S,O}$ leží mezi 150 až 350 mN/m, přičemž vysoké podíly PbO nebo B₂O₃ podmiňují ve skle nízké hodnoty $\sigma_{S,O}$. Teplotní součinitel $d\sigma/dT$ je u křemičitých skel všeobecně mírně záporný, tzn., že hodnoty $\sigma_{S,O}$ u kompaktních povrchů skla s klesající teplotou mírně stoupají. U křemenného skla lze pro 20° odhadnout hodnotu 380 mN/m. Adsorpce par nebo plynů se tato hodnota výrazně snižuje a povrch skla se stává povrchem s nízkou energií, jejíž σ_{SV} může být určeno modelovými vztahy. Z tohoto rozboru lze určit i polární podíl hodnoty σ_{SVP} . Tím jsou umožněny předpovědi pro přilnavost materiálů nanášených vrstev.

Jiné důležité výzkumné metody představují adsorpční a termodesorpční měření na površích skla [1]. Na základě adsorpčních experimentů, které mohou být u kompaktních povrchů skla prováděny buď za podmínek ultravysokého vakua nebo prostřednictvím plynové chromatografie v proudícím inertním plynu, lze činit výroky o adsorpční schopnosti a četnosti energeticky odlišených adsorpčních center (rozdělovací funkce adsorpční energie AEV). Obr. 10 to znázorňuje na dvou příkladech. Poznáváme, že se u skla Rasotherm objevilo pět různých adsorpčních center (obr. 10a), které možno přiřadit určitým povrchovým skupinám. Obr. 10b znázorňuje adsorpční izotermy pro vodu a etanol na skle složení PbO—SiO₂. Adsorpce vody silně vznrstá, byl-li povrch skla krátkodobě smočen zředěnou HNO₃. Tento styk s kyselinou vede ke tvorbě vrstvy gelu bohaté na SiO₂ s vysokou adsorpční schopností. To má praktický význam při volbě postupu čištění skelných povrchů. Bude ukázáno, že působení kyselých roztoků na křemičitá skla vede vždy k vyluhování kovových kationtů zásaditých oxidových složek a že takto ochuzená povrchová pásmá mají vysokou adsorpční schopnost.

Rovněž z experimentů termodesorpčních, při kterých jsou kompaktní povrchy skla zahřívány podle definovaného programu závislosti teploty na čase a produkty desorpce přítom uvolňované analyzovány případně hmotovým spektrometrem, lze vyvodit závažné informace o adsorbovaných látkách. Obr. 11 ukazuje termodesorpční spektrum vody na boritem korunovém skle a možné přiřazení forem H₂O rozdílnou pevností vázaných v povrchových centrech včetně potřebné aktivační energie pro desorpci (2). Z takovýchto desorpčních experimentů vyplývá, že povrchy křemičitých skel — v závislosti na zvoleném způsobu čištění — čisticí činidlo relativně silně adsorbuje, např. uhlovodíky a především vodu. Odstranění tohoto povrchového znečištění je možné teprve nad 200 °C ve vysokém vakuu. Po temperování až do 500 °C nastává ovšem už jen nepatrné pokrytí skelného povrchu vodou. U skel bohatých na SiO₂ má předchozí tepelné zpracování dobrý čisticí účinek. Optické vlastnosti skelných povrchů a jejich ovlivnění předchozím zpracováním lze velmi dobře sledovat elipsometrickým měřením [1]. Z těchto měření možno vypočít index lomu n_S a tloušťku d_S povrchových vrstev. Přitom je tato

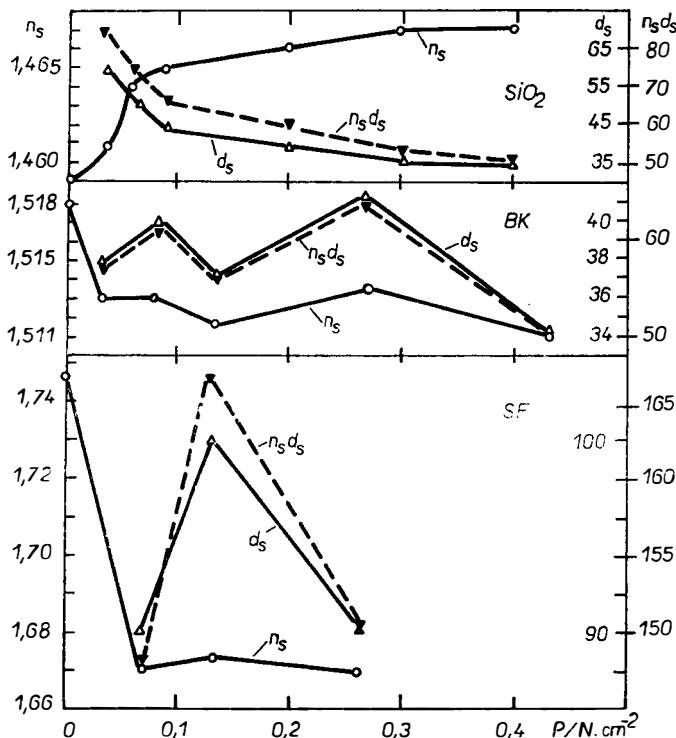
metoda dostatečně citlivá k tomu, aby prokázala zlomkové části monovrstev cizí látky (23). Z početných elipsometrických měření byly především získány poznatky hodnot n_S a d_S při leštění (24) nebo při působení roztoků na skelné povrchy (25).



Obr. 11. Spektra termodesorpce vody na BK-skle (složení viz obr. 1); 1 — leštěný povrch; 2 — dlo po první desorpci a po skladování na vzduchu po dobu 24 hodin; kvalitativní znázornění adsorpčních center pro H_2O [2].

Obr. 12 ukazuje na příkladech křemenného, boritého korunového a těžkého flintového skla, jak se může měnit index lomu a tloušťka vrstvy při mechanicko-chemickém leštění změnou přítlačné sily leštícího nástroje ke sklu. Zakresleny jsou rovněž optické tloušťky vrstev d_{opt} ($d_{opt} = n_S \cdot d_S$). Zatímco u čistého SiO_2 skla — zřejmě následkem reakcí mezi povrchem skla a leštící suspenzí — při stoupající přítlačné síle dochází ke zvýšení indexu lomu n_S , u skel s přídavkem cizího oxidu n_S zřetelně klesá. Optické tloušťky se přitom mění se stoupající přítlačnou silou. Tyto výsledky mají význam nejen pro optickou přenosovou funkci skleněných součástek, ale ukazují též, že při leštění musejí nastávat změny ve složení a struktuře, které mohou mít svůj důležitý význam pro další použití povrchu skla.

Závěrem by v této řadě metod mělo být ještě uvedeno měření povrchové vodivosti skel. Povrchová vodivost skel může ležet několik růd nad objemovou vodiv-

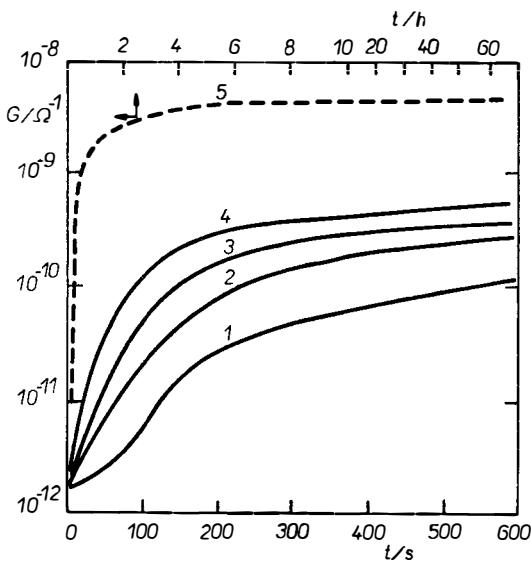


Obr. 12. Výsledky pro povrchový index lomu n_s , tloušťku vrstvy d_s a optickou tloušťku ($n_s \cdot d_s$) podle elipsometrických zkoušek v závislosti na přílačném tlaku p při leštění s CeO₂ u křemenného skla (SiO₂), BK-skla (složení viz obr. 1) a SF-skla (složení v molárních %): 61 SiO₂, 6 K₂O, Na₂O, 33 PbO) [24].

vosti, a je tudíž citlivým indikátorem pro koncentraci a pohyblivost nosičů nábojů v mezní vrstvě. Povrchová vodivost by měla být měřena střídavým proudem, aby se zabránilo polarizačnímu a elektrolytickému efektu. Obr. 13 znázorňuje vzrůst povrchové vodivosti G povrchové vrstvy boritého korunového skla při působení atmosféry nasycené vodní parou, přičemž po dosažení určité hodnoty G odpovídající stavu nasycení byl vzorek opět evakuován, načež následovalo nové dávkování vody. Vodivost vzrůstá následkem adsorpce vody a tím podmíněného vzniku iontů H⁺ a OH⁻. Kinetická stránka děje se řídí časovým zákonem adsorpce podle Langmuira. Neustálé zvyšování vodivosti po každém adsorpčním cyklu je způsobeno difúzí iontů K⁺ a Na⁺ z vnitřních partií skla do povrchové vrstvy. Tento děj dosahuje teprve po několika hodinách zdánlivého rovnovážného stavu. I když měření povrchové vodivosti nejsou snadno proveditelná pro početné zdroje chyb, znázorňují velmi zřetelně dynamiku adsorpčních a reaktivních procesů v povrchových vrstvách. Obzvláště u substrátových skel pro mikroelektronické prvky možno z těchto měření vyvodit, že po absorpci vodní páry a především působením iontů alkalických kovů se mohou ve skle vyskytnout značné rušivé efekty.

Výběr metod ke zkoušení vlastností skelných povrchů zde uvedený není v žádném případě úplný. Existují četné zkušební postupy, obzvláště ke stanovení chemické

stálosti vůči kyselinám, lounhům nebo vodní páře [1], které však jsou určeny výhradně k určitému účelu použití, které ovšem neskýtají úplný pohled do komplexního reakčního dění na skelném povrchu.



Obr. 13. Časový přírůstek povrchové vodivosti BK-skla po přídavku vodní páry ($\tau = 285\text{ K}$; $P = P_s$), 1—4 adsorpční a desorpční cyklus (vždy po 600 sekundách bylo evakuováno na 10^{-2} Pa a znova dávkováno H_2O); 5 — dlouhodobá adsorpce [2].

CHEMICKÁ REAKTIVITA SKELNÝCH POVRCHŮ

Vzájemné působení mezi povrchy skla a obklopujícím prostředím (pára, kapalina, pevná fáze) hraje rozhodující úlohu při úpravě skelných povrchů leštěním ohněm nebo mechanickým broušením a leštěním, ale též při dalším použití těchto povrchů, např. jako substrátu pro nanášení vrstev, nebo při výměně iontů za účelem zpevnění povrchu. Reaktivita přitom rozhodující měrou závisí na složení a struktuře povrchu skla, na druhu a koncentraci působícího prostředí a na reakčních podmínkách (teplota, statické nebo dynamické napadení). Reaktivní děje na skelných površích mohou přitom být časově kontrolovaný těmito dílčími procesy:

adsorpčními a desorpčními ději při vzájemném působení s plynnými fázemi nebo fázemi roztoků;

procesy iontové výměny nebo difúze na pásmu a u pásmu fázového rozhraní mezi taveninami solí, roztoky, parami a plynem;

chemickými reakcemi mezi složkami skla a napadajícím prostředím.

Při vzájemném působení s atmosférou a zvětrávání skel hraje rozhodující úlohu především adsorpce vodní páry. SO_2 a CO_2 se za nepřítomnosti H_2O adsorbuji velmi slabě, ve vlhké atmosféře oproti tomu probíhají sekundární reakce za vzniku siřičitanu a síranu, popř. též uhličitanu s alkalickými ionty. Při působení par je podstatná ta okolnost, že vzniklé reakční produkty nejsou odstraňovány z povrchu

a mohou v kombinaci s vodní parou sekundárně napadnout povrch. Zvětrávání skla probíhá u alkalicko-křemičitých skel v těchto dílčích krocích:

1. Adsorpce H_2O na povrchových centrech a parciální disociace na OH^- a H_3O^+ .
 2. Povrchová difúze iontů H_3O^+ též podél stěn mikrotrhlin do vnitřku hraničního pásma a protidifúze pohyblivých iontů K^+ resp. Na^+ . U skel s mikrofázovou separací probíhají trhliny podél fázového rozhraní a tvoří tak cesty pro rychlé difúzní děje. Dochází ke zvýšení koncentrace alkalických iontů na povrchu skla. Především na těchto iontech se absorbuje H_2O a vznikají lokálně vysoce koncentrované louhy, které napadají skelnou mřížku.

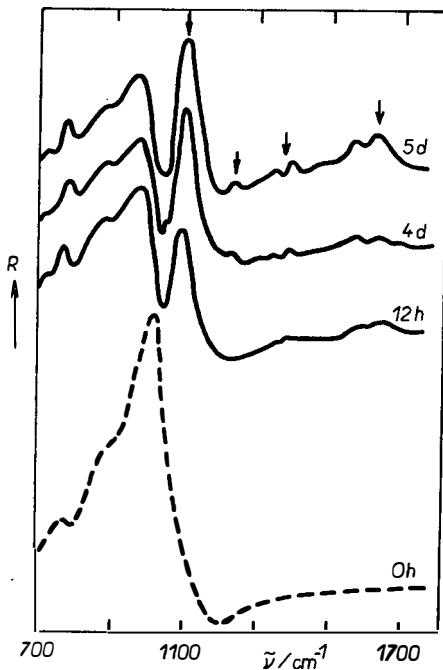
3. Povrchové reakce se skelnou mřížkou



4. Povrchová difúze reakčních zplodin a krystalizace.

Tyto kroky chemických reakcí probíhají zčásti paralelně a cyklicky se opakují. Přitom se nakonec vylučují krystalické kyselé křemičitany a podle složení páry též uhličitanы, sírany atd. Často dokázanou zplodinou zvětrání na okenním skle je např. trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Skla obsahující alkalický oxid reagují už za pokojové teploty s halogenovanými uhlovodíky, které snadno odevzdávají halogen za vzniku krystalických halogenidů. Při vyšších teplotách může být tohoto pochodu použito stejně jako působení SO_2 ke snížení obsahu alkalií ve sklech [26].



Obr. 14. Reflexní spektra IR ($\alpha = 30^\circ$) SF-skla (složení viz u obr. 12) po působení páry $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}$ při 294 K , šipky vyznačují tvorbu vrstvy SiO_2 (1100 cm^{-1}) a mravenčanu olovnatého.

Obr. 14 ukazuje spektra IRR těžkého flintového skla před účinkováním a po účinkování směsi par $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}$ při teplotě místnosti. S přibývající dobou účinkování se vytváří povrchová vrstva obohacená o SiO_2 a ochuzená o Pb^{2+} (pásma při 1100 cm^{-1}); po dlouhých dobách účinkování lze ve spektru též rozpoznat tvorbu mravenčanu olovnatého.

Adsorpce z fáze roztoku hraje při čištění skelných povrchů, ale též při leštění skla značnou úlohu. Chladicí a oplachovací prostředky používané při leštění obsahují totiž povrchově aktivní přísady, které se adsorbují na povrchu skla a na hrátech trhlin, čímž jednak snižují napětí hraniční plochy a zároveň vyvíjením povrchového tlaku urychlují růst trhlin, jednak snižují tření mezi démantovým nástrojem a sklem. Rovněž tenzidy používané jako přísady k čisticím prostředkům nejen snižují napětí hraniční plochy kapalné fáze a tak umožňují lepší smáčení nečistot a jejich odstranění z povrchové vrstvy skla, ale též jsou adsorbovány na skelném povrchu samotném a podmiňují — podle druhu tenzidu — žádanou hydrofobizaci nebo hydrofilizaci povrchu. Na druhé straně jsou adsorpční vrstvy tenzidů často těžce odstranitelné s povrchem a ruší následné nanášení vrstev [1]. Adsorpci obtížně rozpustných hydroxo-komplexních iontů Pb , Al , Sn , Zn může být zvýšena stálost skel ve vodních roztocích ($\text{pH} \geq 7$). Pochody výměny iontů mezi ionty roztoku nebo taveniny a ionty povrchové vrstvy skla hrají značnou úlohu při napadení povrchů skel roztoky, při zpevňování skla, resp. při vyvození gradientů indexu lomu v povrchovém pásmu. Podstatný rozdíl mezi ději výměny iontů z roztoků a z tavenin spočívá v tom, že tyto probíhají za podstatně vyšších teplot a za nepřítomnosti vody, takže pochody vzájemné difúze uvnitř skla se stávají ději, které určují rychlosť. Při působení vodních roztoků se překládá více pochodů:

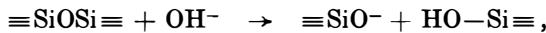
výměna iontů mezi ionty H_3O^+ z roztoku přednostně za ionty Na^+ ze skla probíhá relativně rychle:



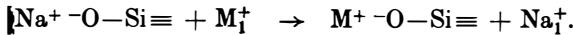
v utvořené hydratované gelové vrstvě mohou silanolové skupiny kondenzovat a mřížka se pozměňuje:



hydroxilové ionty roztoku rozrušují skelnou mřížku:



cizí kationty z roztoku (např. K^+ , Cs^+) jsou vyměňovány za ionty Na^+ ze skla.

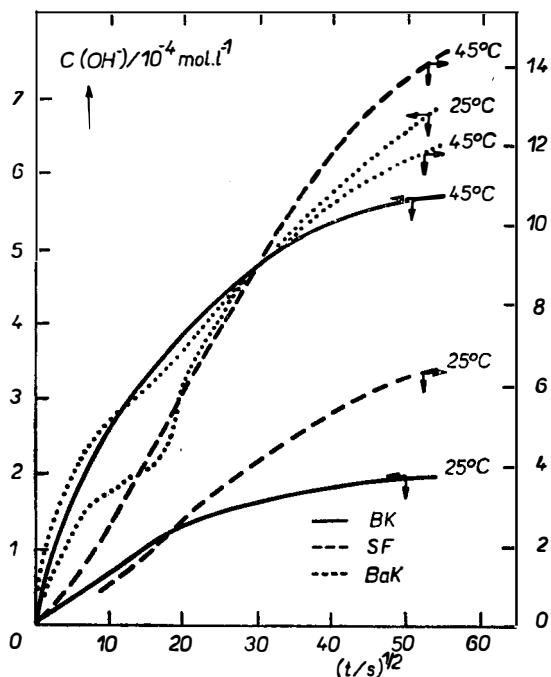


Frischat a j. [27] ukázali, že při výměně $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$ v technickém skle složení $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ve vodním roztoku reakce na fázovém rozhraní limituje vnikání iontů Cs^+ do skla, zatímco výměna $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ probíhá velmi rychle. Pokud určuje rychlosť reakce pochod vzájemné difúze, mělo by být možno popsat profily koncentrace podle Doremus-Boksayova modelu [28].

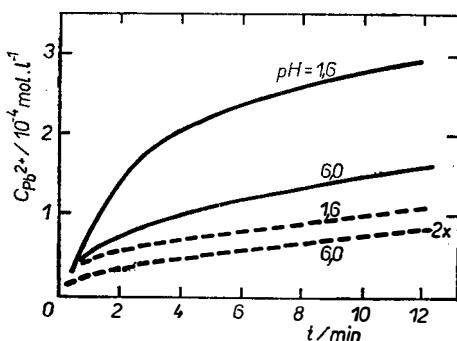
Obr. 15 znázorňuje na příkladě tří rozdílných skel prostřednictvím uvolňování iontů OH^- , že působení vody neprobíhá v tomto případě pod kontrolou difúze. Pokusy byly prováděny za dynamických podmínek na skelné drti ($\varnothing = 3,5-4 \text{ mm}$). Kolorimetrickou titrací za použití *p*-nitrofenolu jako indikátoru byly stanoveny hodnoty pH.

Působení kyselých roztoků na skelné povrchy se v literatuře často popisuje jako děj kontrolovaný difúzí. Přitom by měla výměna $\text{H}_3\text{O}_1^+ \leftrightarrow \text{M}^+$ určovat rychlosť.

V obr. 16 jsou znázorněna vyloužená množství Pb^{2+} pro dvě skla složení $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ s rozdílným obsahem PbO . V případě, že by výměna iontů určovala rychlosť, neměla by koncentrace iontů H_3O^+ hrát roli, což však zřejmě neodpovídá pravdě.



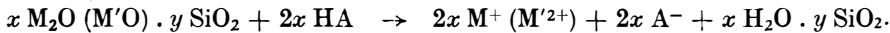
Obr. 15. Uvolňování iontů OH^- při působení vody na drť skel BK, SF a BaK ($\varnothing = 3,5$ až 4 mm) (složení skel BK a SF viz obr. 1, resp. 12, BaK v molárních % 64 SiO_2 , 6 B_2O_3 , 11 ZnO , 10 BaO , 9 K_2O , Na_2O) při různých teplotách.



Obr. 16. Vyluhování iontů Pb^{2+} ze skel složení $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ při 32°C a při rozdílných hodnotách pH ;
 — sklo s 35 mol% PbO - - - 26 mol% PbO [33] (10 g skelné drti $\varnothing = 3,5$ až 4 mm).

Teoretické modelování působení vody, kyselin nebo zásad možno provést na základě termodynamického konceptu, při kterém volná reakční entalpie $\Delta_R G^\theta$ se vyplácí pro tyto modelové reakce:

Působení kyselin:

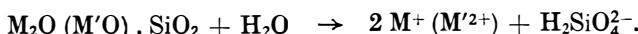


M — Na⁺, K⁺, apod.,

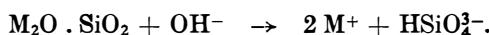
M' — Pb²⁺, Ba²⁺, apod.,

A — anion kyselin.

Působení H₂O:



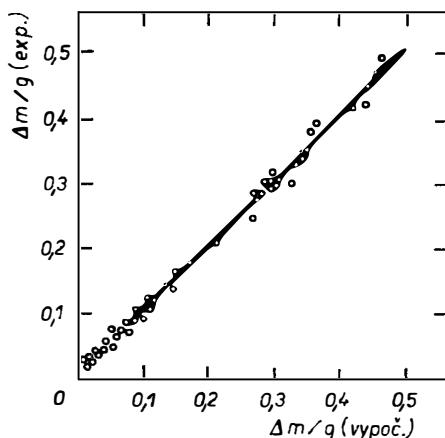
Působení zásad:



$\Delta_R G^\theta$ je s rovnovážnou konstantou K a tím i s rovnovážnými aktivitami (a_i) reagujících složek svázáno vztahem

$$\exp(-\Delta_R G^\theta / R\tau) = K \prod_i (a_i)^{v_i}.$$

Při znalosti hodnoty $\Delta_R G^\theta$ zásadně možno vypočítat aktivity uvolněných rozpustných reakčních zplodin (ztráta hmotnosti skla) a na základě souvislosti K a rychlostní konstanty dané reakce též kinetická data. Obr. 17 dává porovnání teoreticky vypočtených a pokusně zjištěných hodnot ztráty hmotnosti při působení 0,1n HNO₃ na křemičitá skla při teplotě místnosti.



Obr. 17. Porovnání pokusně zjištěných ztrát hmotnosti Δm (exp.) a ztrát vypočtených Δm (vypoč.) pro případ působení 0,1n HNO₃ při 25 °C na skelný prášek [29].

Na základě souhlasu mezi modelovým výpočtem a experimentem možno uzavřít, že působení roztoků na povrchy skla zřejmě velmi často probíhá pod kontrolou reakce.

Celkem vzato je nutno brát v úvahu, že mechanismy reakcí na povrchu skla dosud nejsou úplně vyjasněny a že v literatuře se vyskytuje mnoho protikladných tvrzení [1, 29–31].

Literatura

- [1] Dunken H. H.: *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
- [2] Dunken H. H.: Glass surface in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Glass III Vol. 22, Academic Press, New York 1982.
- [3] Scherrer S., Naudin F.: *X. Inter. Congress on Glass*, str. 301, Praha 1977.
- [4] Franek J., Frischat G. H.: *1. Tagung Physik. Chemie d. Glasoberfläche* (Gernrode 1979), Proceedings Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. str. 54, Jena 1981.
- [5] Carlson D. E., Tracy C. E.: *J. appl. Physics* 46 (1975) 1575.
- [6] Lanford W. A.: *Science* (Washington D. C.) 196 (1976) 975.
- [7] Dunken H. H., Stephanowitz R.: *Z. Chem.* 23 (1983) 353.
- [8] Hobert H., Dunken H. H., Stephanowitz R., Marx R.: *Z. Chem.* 25 (1985) 358.
- [9] Greaves G. N., Fontaine A., Lagarde P., Raoux D., Gusman S. J., Parke S.: *Vol. 2 Condensed Matter Physics* (ed. J. T. Devreese), str. 225, Plenum Press, New York 1981.
- [10] Bray P. J., Lui M. L., Hintenlang D. E.: *Proceed. II Internat. Otto-Schott-Colloquium*, Jena 1982, Wiss. Z. FSU Jena, Math.-Naturwiss. R. 32 409 (1983).
- [11] Robinson T. S., Price W. C.: *Proc. physic. Soc. (London)* 6613 969 (1953).
- [12] Kerkhof F.: *Grundlagen der Festigkeit und des Bruchverhaltens von keramischen Werkstoffen, Hdbuch der Keramik III* kl., Verl. Schmid, Freiburg i. Br. 1982.
- [13] Kerkhof F.: *Bruchvorgänge in Gläsern*, Deutsche Glastechn. Gesellsch., Frankfurt/M. 1970.
- [14] Kerkhof F., Schinker M.: *Glastechn. Ber.* 45 (1972) 228; Sanditov D. S., Bartenev G. M.: *Z. fizic. Chimii* 47 (1973) 2231.
- [15] Dunken H. H., Schmidt G., Naumann J.: *Wiss. Ztschrift*, Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturw. R. 34 745 (1985).
- [16] Deeg E.: *Glastechn. Ber.* 31 (1958) 1, 85, 124, 229; Ainsworth L.: *J. Soc. Glass Technol.* 38 479, 501, 536 (1954).
- [17] Fröhlich F., Grau P., Grellmann W.: *Physica Status solidi (a)* 42 79 (1977); *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena Math.-Naturwiss. R.* 28 449 (1979).
- [18] Fröhlich F., Grau P., Kluge G., Petzold M.: *Wiss. Ztschr. FSU Jena, Math.-Naturwiss. R.* 32 471 (1983).
- [19] Rehbinder P.: *Z. Physic* 72 191 (1931).
- [20] Wiederhorn S. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 50 407 (1967); Kerkhof F.: *2. Tagung Physik. Chemie der Glasoberfläche* Jena 1983, Wiss. Beitr. FSU Jena 82 (1984).
- [21] Dietzel A.: *Kolloid Z.* 100 368 (1942); Rubinstein C.: *Glass Technol.* 5 36 (1964).
- [22] Good R. J.: *Treatise on Adhesion and Adhesives*. Vol. 1, Marcel Dekker, New York 1967; Kaelble D. H.: *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley-Intersci., New York 1971.
- [23] Archer R. J.: Ellipsometry in the Measurements of Surfaces and Thin Films, Nat. Bur. Stand. Misc. Publ. Nr. 256 255 1964.
- [24] Sakata H.: *J. Appl. Physics (Japan)* 12 173 (1973); Holland L.: *The Properties of Glass Surfaces*, Chapman and Hall, London 1966.
- [25] Crackin Mc F. L., Colson J. P.: Ellipsometry in the Measurements of Glass Surfaces, Nat. Stand. Bur. Misc. Publ. 256 61 (1964); Ohtake K., Kariya M., Ichimura T.: *J. Non-Cryst. Solids* 27 136 (1978).
- [26] Schaeffer H. A., Mecha J., Freude E., Weisskopf K., Ködler H.: *Glastechn. Ber.* 54 247 (1981); *Wiss. Beitr. d. FSU Jena* 72 (1984) (Proceed. 2. Tagung Physik. Chemie der Glasoberfläche).
- [27] Frischat G.-H.: *Wiss. Beitr. FSU Jena* 5 (1984) (proceed. 2. Tagung Physik. Chemie der Glasoberfläche); Franek H. J., Wegner W., Frischat G.-H.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 65 C 7 (1982); Frischat G.-H., Franek H. J.: *Glastechn. Ber.* 54 243 (1981).
- [28] Doremus R. H.: *Treatise on Materials Science and Technology* Vol. 17, Academic Press, New York 1979; Boksay Z., Bouquet G., Dobos S.: *Physic Chem. Glasses* 9 69 (1968).
- [29] Dunken H. H.: *Wiss. Beitr. FSU Jena* 42 (1984) (Proceed. 2. Tagung Physik. Chemie d. Glasoberfläche); Dunken H. H., Ludwig C.: *Jenaer Rundsch.* 29 70 (1984).
- [30] Day D. E.: *Glass Surfaces*, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1975.
- [31] Hench L. L., Clark D. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 28 83 (1978).
- [32] Treffs H.: *Z. Chem.* 23 350 (1983).
- [33] Herlitze L., Dunken H. H.: *Z. Chem.* 25 37 (1985).