

# Ceramiki przezroczyste

## Nowe materiały optyczne i optoelektroniczne

DR HAB INŻ. ADAM WITEK, PROF. ICIMB  
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, WARSZAWA

W powszechnym mniemaniu szkło jest przezroczyste a ceramika, w porcelanie najlepszego gatunku, jedynie przeświecalna. Klasyczna ceramika to materiał polikrystaliczny, nieprzepuszczający światła widzialnego – może być różnokolorowa, ale nie jest przezroczysta. Obecnie pogląd ten należy traktować już jako historyczny. Stało się to za sprawą grupy materiałów ceramicznych, czyli materiałów nieorganicznych i niemetalicznych w formie polikrystalicznego ciała stałego. Nie są one ciałami amorficznymi jak szkło, a mimo to ich transmisja optyczna pozostaje porównywalna ze szkłem czy monokryształami tegoż materiału. Przed omówieniem konkretnych rodzajów przezroczystych ceramik warto się zastanowić: kiedy ceramika może być przezroczysta? I dlaczego większość ceramik przezroczysta nie jest?

### Przezroczystość ceramiki – warunki konieczne

Warunkiem koniecznym przezroczystości w zakresie widzialnym ciała stałego jest brak absorpcji promieniowania widzialnego w objętości danego materiału. W języku kwantowo-mechanicznym mówi się, że fotony promieniowania światła widzialnego nie podlegają wymianie energii w obszarze danego ośrodka. Aby wymiana miała miejsce, fotony te nie powinny generować wzbudzeń nośników elektrycznych w obszarze, przez który przechodzą, a przerwa wzbroniona pasma energetycznego danego materiału winna być większa od energii fotonów światła pasma widzialnego, czyli większa od 3 eV.

Spełnienie powyższego warunku koniecznego, czyli odpowiednia szerokość przerwy energetycznej powoduje, że materiał dany w formie monokryształu pozostaje przezroczysty dla światła widzialnego. Jeżeli mamy jednak do czynienia z ceramiką, czyli materiałem polikrystalicznym, muszą być spełnione dwa dodatkowe warunki. Wynika to z faktu, iż w materiale polikrystalicznym światło może być jeszcze rozpraszane na granicach ziaren i na granicach pomiędzy ziarnami a obszarami porów. Jeżeli materiał nie wykazuje z racji swej struktury krystalicznej dwójłomności optycznej to granice ziaren nie są w stanie rozpraszać światła i podstawowym mechanizmem jest tu rozpraszanie na porowatości ceramiki. Większość ceramik swoją białą barwą zawdzięcza właśnie temu ostatniemu mechanizmowi. Rozpraszanie światła na porach wewnątrz materiału działa jednostajnie w całym spektrum światła widzialnego, co w efekcie rozpraszania daje wrażenie białego światła i w następstwie – koloru ceramiki. Tak więc, nawet jeśli ceramika powstaje z materiału o odpowiednio szerokiej przerwie energetycznej, niewykazującego dwójłomności optycznej to w tradycyjnej technologii spiekania możemy otrzymać co najwyżej ceramikę białą. Efekt przezroczystości takiego materiału ceramicznego możemy

#### SŁOWA KLUCZOWE

ceramiki przezroczyste, ceramiki optycznie aktywne, ceramiki optycznie bierno, energetyka termojądrowa, laser ceramiczny, ceramiki tlenkowe, wysokotemperaturowa prasa izostatyczna

#### KEYWORDS

transparent ceramics, optical active ceramics, optical passive ceramics, nuclear fusion engineering, ceramic laser, oxide ceramics, high-temperature isostatic press

#### Adam Witek



Profesor nadzwyczajny w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, kierownik Zakładu Nanotechnologii. Aktualnie specjalizuje się w rozwijaniu technologii wytwarzania ceramiki technicznej z udziałem metod wysokociśnieniowych. Doświadczenie w badaniach wysokociśnieniowych zdobywał w Laboratorium Materiałów Nieorganicznych Schenectedy N.Y. pracując dla General Electric i w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN, a doświadczenie w zarządzaniu produkcją – jako wiceprezes ds. techniki i rozwoju Kujawskiej Fabryki Manometrów.

#### STRESZCZENIE

W artykule omówiono warunki konieczne przezroczystości ceramik, sposoby domieszkowania ceramik przezroczystych oraz powstawanie ceramik tlenkowych. Przedstawiono również podział ceramik na optycznie aktywne i bierno, a także zastosowanie ceramik przezroczystych w energetyce termojądrowej. Zamieszczono również opis technologii wytwarzania ceramiki przezroczystej w Zakładzie Nanotechnologii Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

#### SUMMARY

##### Transparent ceramics

##### New materials for optic and optoelectronics

In the paper the conditions for obtaining transparent ceramics and the method of doping oxide based ceramics are described. The optical classification dividing transparency ceramics in to optically active and passive is presented. Prospects for transparent ceramic applications in the laser nuclear fusion, are suggested. The technology of the manufacturing transparent ceramics, developed in the Nanoceramics Department, is disclosure in details.

należy podkreślić, że jest on wykorzystywany głównie jako materiał nieaktywny optycznie, co nie zmienia jego atrakcyjności jako przezroczystej ceramiki. Ceramika spinelu magnezowo-glinowego w swojej formie przezroczystej, z racji dobrej transmisji optycznej w zakresie od 5,5  $\mu\text{m}$  do 200 nm, jest materiałem na okienka w zakresie podczerwieni jak i elementy optyczne w zakresie widzialnym. Innym przykładem zastosowania ceramiki spinelowej jest przedstawiona na rysunku 1 kopułka zabezpieczająca zespół czujników pocisku samonaprowadzającego. Ceramika przezroczysta spinelu magnezowo-glinowego (rys. 2), posiada ponadto jeszcze jedną cenną cechę z punktu widzenia techniki jądrowej. Większość materiałów polikrystalicznych, także metalicznych, naświetlanych promieniowaniem neutronowym, zmienia swoją strukturę, co fizycznie objawia się puchnięciem objętościowym i w języku angielskim nosi nazwę voids swelling. Efekt ten oczywiście eliminuje dany materiał z zastosowań w technice jądrowej. Prawie całkowicie wolna od tej wady pozostaje ceramika przezroczysta spinelu magnezowo-glinowego i tym samym doskonale nadaje się na okienka transmitujące podczerwień dla celów kontroli pirometrycznej, np. temperatury wnętrza reaktorów jądrowych. Odporny termicznie i odporny na ścieranie spinel w formie ceramiki z racji swojego wysokiego współczynnika załamania światła jest także idealnym tworzywem na elementy optyczne, typu soczewki lub pryzmaty dla optyki profesjonalnej i termowizji.

Jako materiał optycznie aktywny najbardziej obiecującą jest ceramika granatu itrowo-glinowego ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), która domieszkowana jonami neodymu lub erbu jest wykorzystywana do konstrukcji laserów na ciele stałym. W przypadku domieszkowania neodymem jest to promieniowanie laserowe w zakresie bliskiej podczerwieni 1064 nm i jest to długość promieniowania urządzeń laserowych używanych w chirurgii, stomatologii, cięciu laserowym oraz w nieco ograniczonym zakresie – w metrologii. Umieszczenie jonów aktywnych neodymu w matrycy ceramicznej umożliwia dowolne kształtowanie topologii elementu promieniującego światło, a także precyzyjniejsze sterowanie samą wiązką laserową (rys. 3). W przypadku domieszkowania matrycy ceramicznej jonami erbu otrzymujemy tzw. laser bezpieczny dla oka [4]. Wynika to z faktu, iż promieniowanie erbu o długości 1640 nm nie niszczy substancji śródcząsteczkowej istot żywych i może w formie rozproszonej znajdować się w środowisku człowieka. Tym samym promieniowanie to można wykorzystywać w metrologii i diagnostyce medycznej.

### Ceramiki przezroczyste w energetyce termojądrowej

Warto także wspomnieć o nowych możliwościach zastosowań w energetyce termojądrowej laserów ciała stałego na bazie przezroczystych ceramik granatu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem. Tak zwana laserowa synteza termojądrowa przed laty rozwijana także w Polsce przez prof. Kaliskiego, mimo niezwykle obiecujących pierwszych wyników, została zarzucona i potraktowana jako błyskotliwa koncepcja nierokująca perspektyw aplikacyjnych. Stało się tak głównie za sprawą braku laserów o odpowiedniej koncentracji energii impulsu promieniowania. Impuls rozwojowy w technice laserowej, który miał miejsce po zastosowaniu rdzeni laserowych ceramicznych (w szczególności na bazie Nd:YAG), przywrócił do życia koncepcję laserowej syntezy termojądrowej. Lasery ciała stałego, z rdzeniami ceramicznymi domieszkowanymi jonami ziem rzadkich, pozwalają na znaczny wzrost koncentracji energii w stosunku do swoich poprzedników, pracujących na rdzeniach monokrystalicznych. Ponadto sam obszar aktywny optycznie może być odpowiednio większy. Matryce ceramiczne pozwoliły na stworzenie koncepcji tzw. Solid State Heat Capacity Laser [5] – nowego modułu pracy lasera o mocy quasi-ciągłej rzędu kilkudziesięciu kW. W kontekście

rozwoju laserów na rdzeniach ceramicznych termojądrowa synteza laserowa przestaje być tylko błyskotliwym konceptem. Niestety, dotyczy to także broni laserowej.

### Technologia

Ponieważ przedstawiane przykłady ceramik przezroczystych optycznie, pasywnych i aktywnych, zostały wytworzone w Zakładzie Nanotechnologii Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie kilka słów opisu technologii wytwarzania ceramiki przezroczystej. Jest to tym istotniejsze, że metody wytwarzania ceramiki przezroczystej opracowane w Zakładzie Nanotechnologii są dość radykalne w kwestii warunków. Warunki konieczne przezroczystości ceramiki zostały przedstawione powyżej, warunkiem wystarczającym jest zaś – redukcja porowatości ceramiki do poziomu poniżej 50 ppm.

Warunek ten w Zakładzie Nanotechnologii jest realizowany przez wypełnienie dwóch kluczowych elementów algorytmu wytwarzania przezroczystych ceramik. Proces spiekania ceramiki zaczyna się od spiekania materiału w formie nanoproszku. Minimalne rozmiary porowatości implikują nanowymiar ziaren materiału wyjściowego. Domieszki, konieczne w przypadku granatów, wprowadzane są w postaci tlenków odpowiednich metali ziem rzadkich, też w formie nanoproszków.

Proces otrzymywania ceramik przezroczystych jest dwuetapowy. W pierwszym etapie następuje wstępne spiekanie, tak aby ceramika osiągnęła stan zamkniętych porów i gęstość na poziomie powyżej 99% teoretycznej. Dla spineli oznacza to presintering w temperaturze 1750 °C, dla granatów – 1600 °C. Wstępne spiekanie dla obu wymienionych materiałów z racji ich tlenkowego charakteru winno odbywać się w powietrzu w czasie od 1 do 6 godzin. Następnie wstępnie spieczona ceramika podlega finalnemu wypiekaniu w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia w procesie Hot Isostatic Pressing (HIP). Jako regułę przyjmuje się wygrzewanie w wysokim ciśnieniu argonu, tzn. od 200 do 300 MPa i w temperaturze identycznej jak temperatura wstępnego spiekania w czasie 2 godzin. Tak zdefiniowany proces postsinteringu odbywa się w urządzeniu zwanym wysokotemperaturową prasą izostaticzną (Hot Isostatic Press, akr. HIP). Urządzenie tego typu (rys. 4) jako pierwsze w Polsce zostało uruchomione w Zakładzie Nanotechnologii ICiMB. W ceramice poddanej w wysokiej temperaturze wysokiemu ciśnieniu gazu obojętnego następuje zamknięcie porów do poziomu gwarantującego przezroczystość ceramiki. Po zakończeniu procesu postsinteringu i wyjęciu z HIP-a pozostaje jedynie optyczna obróbka mechaniczna powierzchni ceramik.

Praca została sfinansowana dzięki projektowi rozwojowemu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju NR08-0006-10.

### LITERATURA

- [1] Ikesue A.: *Plycrystalline Nd:YAG ceramic lasers*, Optical Materials 19, 2002
- [2] Sanghera J. et al.: *Ceramic Laser Materials: Past and Present*, Optical Materials 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/J.optmat.2012.04.021>.
- [3] Krell A., Hutzler T., Klimke J.: *Physics and Technology of Transparent Ceramic Armor sintered  $\text{A}_2\text{O}_3$  versus cubic materials*, In Nanomaterials Technology for Military Vehicle Structural Applications, Meeting Proceedings RTO-MP-AVP-122, Paper 14, 2005, <http://www.rto.nato.int/abstracts.asp>.
- [4] Eiholm M.: *Theoretical and experimental investigation on  $\text{Er}^{3+}$  solid-state heat capacity laser*, Proc. 7325, Laser Technology for Defense and Security V, 2009, doi:10.1117/12816598; <http://dx.doi.org/10.1117/12.816598>.
- [5] Albrecht G.F et al.: *The Heat Capacity Disc Laser*, Part of the SPIE Conference on High-Power Laser Ablation; Santa Fe, New Mexico, 1998