

Otrzymywanie ceramiki przezroczystej z CaF_2 z wykorzystaniem techniki Hot Isostatic Pressing-HIP

DR INŻ. KRZYSZTOF PERKOWSKI, DR INŻ. MAGDALENA GIZOWSKA,
DR INŻ. MILENA ZALEWSKA, MGR INŻ. IZABELA KOBUS, MGR GUSTAW KONOPKA,
DR INŻ. MARCIN OSUCHOWSKI, MGR INŻ. IRENA WITOSŁAWSKA

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

WPROWADZENIE

Pierwszy laser ceramiczny oparty na CaF_2 domieszkowany jonami dysprozu był otrzymany w roku 1964 przez Hetcha i jego współpracowników [1]. Niestety, prace te nie były kontynuowane, a ilość publikacji dotyczących otrzymywania materiałów laserowych opartych na CaF_2 jest wciąż niewielka. Podjęta w Zakładzie Nanotechnologii ICIMB tematyka jest bardzo interesująca, chociażby ze względu na właściwości samego materiału. Fluorek wapnia wykazuje szereg pożądanych cech, które sprawiają, że jest materiałem atrakcyjnym pod względem zastosowania go w laserach. Do najważniejszych właściwości CaF_2 należy wysoka przezroczystość w szerokim zakresie promieniowania od UV do IR, a także niska energia fononów, która wpływa na zmniejszenie prawdopodobieństwa bezpromienistych przejść jonów wzbudzonych, która to cecha zapobiega

dr inż. Krzysztof Perkowski



Kierownik Zakładu Nanotechnologii ICIMB. Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Obecnie zajmuje się otrzymywaniem kompozytów o osnowie z węgliku krzemu z dodatkiem na-

nowiók: SiC oraz C. Realizuje prace badawcze dotyczące otrzymywania azotków: GaN, AlN oraz TiN techniką Hot Isostatic Pressing-HIP. Brał udział w realizacji projektów otrzymywania ceramiki przezroczystej ze spinelu magnezowo-glinowego (MgAl_2O_4), granatu itrowo-glinowego $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ oraz tlenku itru Y_2O_3 .
e-mail: k.perkowski@icimb.pl

STRESZCZENIE

W niniejszej publikacji przedstawiono badania dotyczące otrzymywania przezroczystej ceramiki z fluorku wapnia. W pracy zastosowano dwa rodzaje proszku CaF_2 , które zostały scharakteryzowane pod względem składu fazowego metodą XRD, morfologii przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego, wielkości cząstek, a także pod względem stabilności termicznej metodą DTA-TG do 600°C w atmosferze powietrza syntetycznego. Pierwszy z proszków firmy Sigma-Aldrich charakteryzował się średnim rozmiarem cząstek/aglomeratów D_{v50} na poziomie $20,3 \mu\text{m}$, natomiast proszek firmy ABCR odznaczał się większym/szerszym rozkładem cząstek, a D_{v50} wynosiła $8,9 \mu\text{m}$. Oba proszki wykazują silną aglomerację, co zostało potwierdzone w trakcie badań za pomocą SEM. Rentgenowska analiza fazowa wykazała obecność fazy regularnej w przypadku obu proszków. Badanie termogravimetryczne wykazało dla drobniejszego proszku fluorku wapnia (firmy ABCR) obecność zanieczyszczenia, które zostało zanalizowane jako pozostałość węgla po syntezie. Oba surowce były spiekane w zakresie temperatur $900\text{--}1350^\circ\text{C}$ w atmosferze argonu lub próżni. Dodatkowo próbki były dogęszczane w wysokotemperaturowej prasie izostaticznej przy ciśnieniu argonu wynoszącym 2000 barów i temperaturze 1300°C . W artykule przedstawiono rezultaty badań przewodnictwa cieplnego materiału domieszkowanego (2%at. Yb), jak i nie domieszkowanego fluorku wapnia. W pracy przedstawiono widma fluorescencyjne próbek CaF_2 domieszkowanych fluorkiem itterbu w ilości 2% at.

SUMMARY

Fabrication of CaF_2 transparent ceramics using Hot Isostatic Pressing-HIP

The paper presents the research on obtaining a transparent ceramics made from calcium fluoride. The researchers used two types of calcium fluoride powders which were characterized by XRD (phase content), SEM (microstructure), grain size analysis and thermal analysis DTA-TG, with temperature up to 600°C in atmosphere of synthetic air, so as to define a temperature of decomposition. The raw materials used were different in terms of grain size. Powder (under symbol C1) provided by Sigma-Aldrich has an average grain/agglomerate size D_{v50} at the level of $20,3 \mu\text{m}$, whereas powder (under symbol C2) provided by ABCR has a wider range of grain/agglomerate size distribution and D_{v50} was $8,9 \mu\text{m}$. A strong tendency to agglomeration was proved by SEM analysis. X-ray phase analysis indicated a cubic phase in case of both powders. Differences between materials were noticed during thermogravimetric analysis, where for powder provided by ABCR some contamination was observed, which was analyzed as residual carbon after synthesis. For the purpose of further research, cylindrical samples were obtained by die-pressing method from both powders and sintered in temperature range of $900\text{--}1350^\circ\text{C}$, in protective atmosphere of argon or vacuum. Additionally, the samples were densified by hot isostatic pressing under pressure of 2000 bar of argon and temperature 1300°C . The results of thermal conductivity and fluoresces spectrum of raw calcium fluoride and doped with ytterbium (2% at.) were shown in this paper.

SŁOWA KLUCZOWE

ceramika przezroczysta, fluorek wapnia, HIP

KEYWORDS

transparent ceramics, calcium fluoride, HIP

przegrzewaniu się materiału w trakcie jego pompowania [2]. Dodatkowo, domieszkowanie jonami ziem rzadkich fluorku wapnia (CaF_2) o nanometrycznych wielkościach krystalitów nie wpływa negatywnie na właściwości optyczne [3–4].

Ponadto CaF_2 jest materiałem stabilnym pod względem chemicznym, a także nie wykazuje właściwości higroskopijnych. Regularny CaF_2 charakteryzuje się podobnym przewodnictwem cieplnym jak stosowany do produkcji laserów YAG. Monokryształ CaF_2 domieszkowany jonami iterbu wykazuje szerokie pasmo emisji i może być stosowany do produkcji laserów, których długość fali może być zmieniana w kontrolowalny sposób. Fluorek wapnia jest również wykorzystywany jako generator ultra krótkich impulsów laserowych [5–6].

Porównując fluorki z materiałami tlenkowymi, te pierwsze odznaczają się niższą temperaturą topnienia, a co za tym idzie także niższą temperaturą spiekania, co jest atrakcyjne pod względem technologicznym oraz ekonomicznym.

W przypadku materiałów laserowych, przezroczystość jest warunkiem koniecznym, jaki musi spełniać ceramika. Aby to osiągnąć, niezbędna jest redukcja porowatości materiału do poziomu kilku milionowych części liczonych objętościowo. W praktyce, tego typu lite ceramiki można wytworzyć przy użyciu techniki izostaticznego wysokociśnieniowego prasowania na gorąco (ang. Hot Isostatic Pressing – HIP). Technika wysokich ciśnień zastosowana w Zakładzie Nanotechnologii pozwoliła na otrzymanie całkowicie przezroczystych ceramiek spinelu magnezowo-glinowego, jak i granatu itrowo-glinowego. Mając na uwadze powyższe względy, zarówno naukowe, jak i technologiczne, podjęto prace badawcze, których celem było opracowanie przezroczystych ceramiek z CaF_2 .

MATERIAŁY I BADANIA

Do badań wykorzystano dwa proszki fluorku wapnia (C1 – firmy Sigma-Aldrich o czystości 99,9%, C2 – firmy ABCR o czystości 99,9%) oraz fluorek iterbu firmy Sigma-Aldrich o czystości 99,98%. Zmierzone gęstość rzeczywistą proszków fluorku wapnia przy zastosowaniu piknometru helowego (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments). Analizę składu jakościowego i pomiar wielkości krystalitów wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze Bruker-AXS D8 DAVINCI wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 5 do $120^\circ 2\theta$ ($\text{Cu K}\alpha$), krok pomiarowy $0,01^\circ$ oraz czas pomiaru: 1 s/krok. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdujących się w bazie ICDD PDF-2 2013 przy użyciu programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. Analizę wielkości krystalitów wykonano na pełnym dyfraktogramie w oparciu o wzór Scherrera (*full pattern fitting* metodą Rietvelda) przy użyciu programu DIFFRACplus TOPAS 5.0. Badania wielkości cząstek przeprowadzono przy pomocy analizatora wielkości cząstek Mastersizer 3000 firmy Malvern Instruments. W celu wykonania pomiarów rozkładu wielkości cząstek przygotowano zawiesiny o niskim stężeniu proszków ok. $0,1$ g/l w wodzie dejonizowanej. Podczas pomiarów zawiesiny były termostatowane w temperaturze 25°C . Morfologia proszków była analizowana przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM-EDS (FEI NOVA NANOSEM 200A).

Proszki fluorku wapnia poddano analizie termicznej w celu określenia ich stabilności temperaturowej w przepływie syntetycznego powietrza o następującym składzie: 21% tlenu, 79% azotu i zanieczyszczeń na poziomie kilku ppm: $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm, $\text{C}_n\text{H}_m < 0,1$ ppm, $\text{CO} < 0,1$ ppm, $\text{CO}_2 < 0,5$ ppm, $\text{H}_2 < 1$ ppm. Zakres badań obejmował pomiar ubytku masy i efektów cieplnych w funkcji temperatury przy pomocy analizatora termogravimetrycznego TG 449 F1 Jupiter firmy Netzsch. Pomiar prowadzono w tyglach alundowych z ważką proszku CaF_2 w ilości 55 mg. Szybkość wzrostu temperatury

wynosiła $10^\circ\text{C}/\text{min}$, pomiary prowadzono do temperatury 600°C .

Pomiary absorbancji wykonano za pomocą aparatu TENSOR 27 (firmy Bruker) wyposażonego w detektor MCT chłodzony ciekłym azotem. Zakres badań obejmował charakterystykę gazowych składników ogrzewanej próbki, które były kierowane do kuwety gazowej termostatowanej do 200°C z izolacją termiczną, umieszczaną w zewnętrznym module pomiarowym podłączonym na stałe do spektrometru FT-IR. Metoda ta pozwala na analizę grup funkcyjnych gazowych produktów termicznego rozkładu składników próbki. Analizę przeprowadzono w zakresie długości fali od 1000 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością $0,9$ cm^{-1} .

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Wypraski z fluorku wapnia zostały przygotowane z granulatu, w skład którego wchodził proszek CaF_2 lub mieszanina CaF_2 z YbF_3 w ilościach 1 i 2% at. oraz dodatek spoiwa organicznego – 10% wodny roztwór alkoholu poliwinylowego (PAW; Optapix, Zschimmer&Schwarz, Niemcy) w celu poprawy właściwości mechanicznych w stanie surowym. W celu jednorodnego rozprowadzenia wszystkich składników w objętości, proszki fluorku wapnia i fluorku iterbu mieszano w odpowiednich proporcjach w młyńcu planetarnym w naczyniach mielących zaopatrzonych w kule Si_3N_4 ($\varphi = 5$ mm) w etanolu przez min. 1,5 h. Wypraski o średnicy 12 oraz 16 mm były prasowane w formach z tlenku cyrkonu pod ciśnieniem 180 MPa.

W następnym etapie kształtki były wstępnie wygrzewane w temperaturze 600°C w atmosferze powietrza w celu usunięcia spoiwa organicznego. Spiekanie zasadnicze odbywało się w piecu grafitowym firmy Nabertherm w zakresie temperatur 900 – 1350°C zarówno w atmosferze argonu, jak i próżni. Po procesie spiekania próbki zostały poddane procesowi dogęszczania izostaticznego (*Hot Isostatic Pressing* – HIP) w temperaturze 1300°C i ciśnieniu argonu wynoszącym 2000 bar.

Próbki po procesie spiekania w argonie oraz w próżni, a także po procesie dogęszczania techniką Hot Isostatic Pressing, były charakteryzowane pod względem gęstości pozornej za pomocą metody Archimedesesa. Do obliczenia gęstości względnej wykorzystano gęstość teoretyczną monokryształu fluorku wapnia – $3,18$ g/cm^3 [7].

Niektóre próbki fluorku wapnia po procesie spiekania zostały przebadane pod względem przewodnictwa cieplnego za pomocą urządzenia typu *Laser Flash* 427 firmy Netzsch. Pomiar przewodnictwa temperaturowego był wykonywany na próbce o średnicy 10 mm i grubości około 2 mm. Pomiar przewodnictwa temperaturowego był obliczany na podstawie zarejestrowanego impulsu cieplnego przez detektor InSb. Dyfuzyjność cieplna (α) może być obliczona ze wzoru (1) Parker et al. [8], gdzie $t_{0,5}$ czas potrzebny, aby próbka po stronie detektora uzyskała połowę temperatury maksymalnej, L – grubość badanej próbki.

$$\alpha = 0,1388 \cdot L^2 / t_{0,5} \quad (1)$$

Przewodność cieplna została obliczona ze wzoru (2):

$$\lambda = \rho \cdot c_p \cdot \alpha \quad (2)$$

gdzie:

λ – przewodnictwo cieplne;

α – przewodnictwo temperaturowe;

ρ – gęstość badanej próbki;

c_p – ciepło właściwe próbki.

Pomiary absorbancji zostały wykonane spektrometrem firmy Varian model Cary-500 w zakresie widmowym 185 – 3300 nm z krokiem 1 nm, dla okna pomiarowego o średnicy 5 mm. Na podstawie

pomiarów absorpcji została obliczona transmitancja kształtek. Dla próbek fluorku wapnia domieszkowanego jonami Yb wykonano pomiary widm fluorescencji. Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru Jobin Yvon SPEX 270 M, z chłodzoną ciekłym azotem matrycą CCD (Si), próbki pobudzano laserem diodowym pracy ciągłej IR (model Lumics LU0980D300-DNA014) o długości fali 980 nm. Do wycięcia linii laserowej użyto filtr FES 0700 (obszar widzialny) oraz FES 1000 (obszar podczerwieni) firmy Thorlabs.

OMÓWIENIE BADAŃ

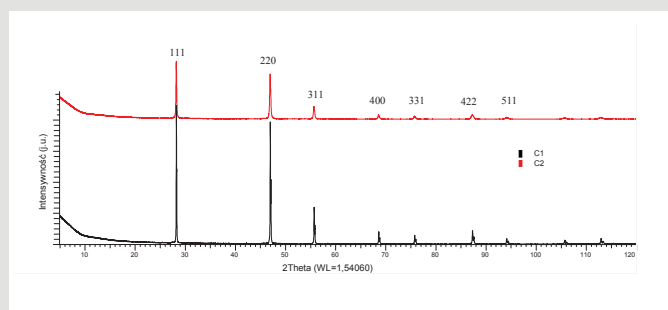
Charakterystyka proszków

W tabeli 1 przedstawiono wstępną charakterystykę proszków, które zostały użyte w badaniach.

Tab. 1. Opis proszków stosowanych w badaniach.

Wzór chemiczny	Symbol materiału	Producent	Czystość	Gęstość helowa
CaF ₂	C1	Sigma-Aldrich	99,9%	3,188 ± 0,002 g/cm ³
CaF ₂	C2	ABCR	99,9%	2,947 ± 0,015 g/cm ³
YbF ₃		Sigma-Aldrich	99,98%	8,200 ± 0,002 g/cm ³

Poniżej przedstawiono dyfraktogram proszków fluorku wapnia wraz z płaszczyznami krystalograficznymi przypisanymi do głównych refleksów.



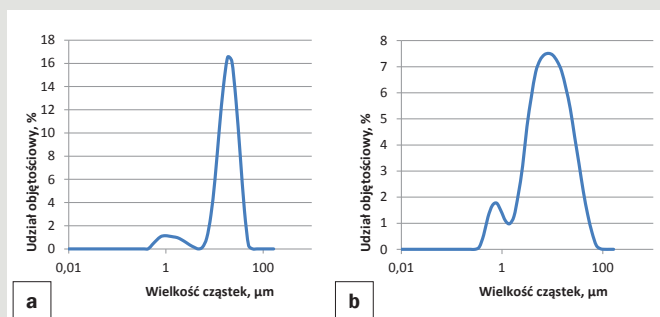
Rys. 1. Dyfraktogram proszków o symbolu C1 oraz C2 (j. u. – jednostki umowne).

W badanych próbkach CaF₂ wykryto jedynie regularny fluorek wapnia. Niewielkie różnice w dyfraktogramach, tzw. poszerzenie refleksów dla fluorku wapnia o symbolu C2, wynika z mniejszych krystalitów i większej deformacji komórki elementarnej. Wyznaczono rozmiar krystalitów ze wzoru Scherrera na podstawie dopasowania pełnego dyfraktogramu metodą Rietvela oraz naprężenia wewnętrzne. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Rozmiar krystalitów i naprężenia wewnętrzne stosowanych proszków.

Symbol proszku	Rozmiar krystalitów	Odształcenia sieciowe e0
C1	470 ± 20 nm	1,95E-04 ± 5,00E-06
C2	115 ± 3 nm	5,87E-04 ± 9,00E-06

Większa wartość odształcenia sieciowego dla proszku C2 może świadczyć o zwiększonej liczbie przemieszczonych atomów w stosunku do struktury idealnej, co wynika z sumarycznego efektu różnego typu defektów sieci krystalicznej tj. dyslokacji, wakancji, obecności atomów międzywęzłowych.



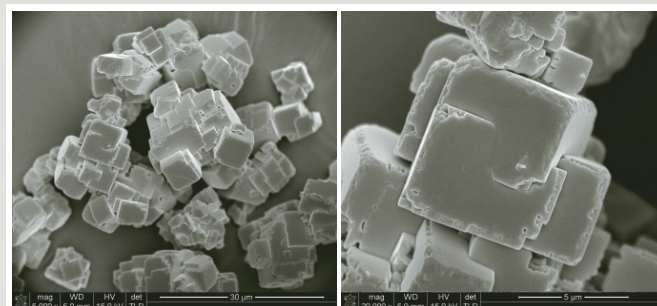
Rys. 2. Rozkład rozmiaru cząstek proszków a) C1 b) C2.

Na podstawie badań rozmiaru cząstek metodą dyfrakcji światła laserowego, określono wartości modalne, które wynoszą: (1,16 μm oraz 18,6 μm) oraz (0,64 μm i 10,2 μm), odpowiednio dla proszków C1 oraz C2 (rys. 2).

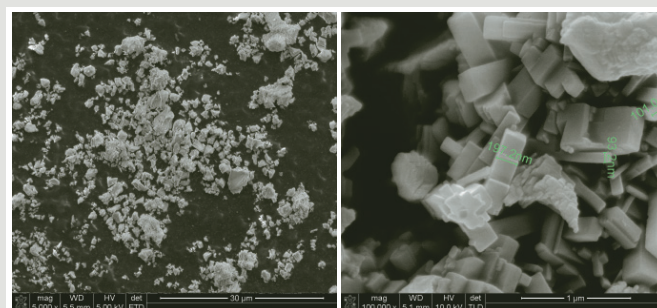
Rozkłady obu proszków są dwumodalne, co może świadczyć o niejednorodności pod względem rozkładu wielkości cząstek. Proszki składają się z aglomeratów o różnych wielkościach, z wyraźną przewagą dużych aglomeratów oraz niewielkiej ilości frakcji drobnoziarnistej.

Badania mikrostrukturalne

Poniżej zamieszczono wybrane mikrofotografie stosowanych proszków.



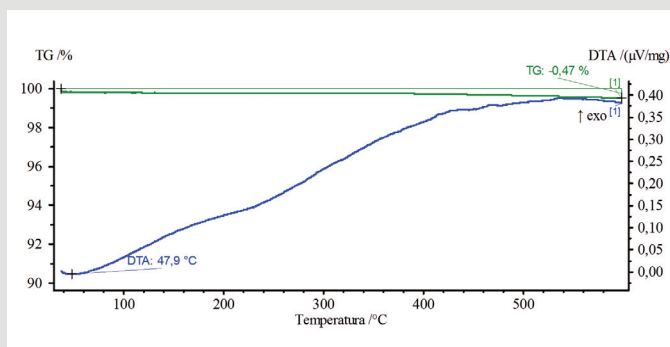
Rys. 3. Mikrofotografie proszku fluorku wapnia o symbolu C1.



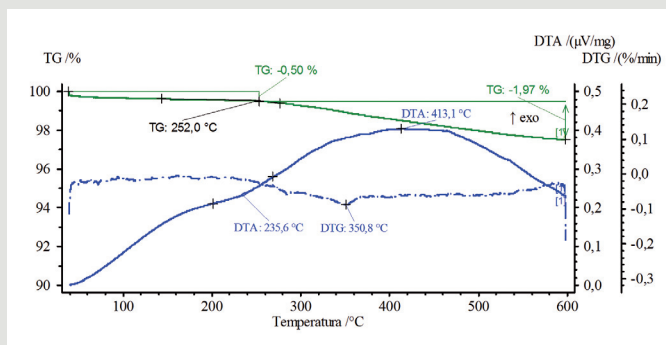
Rys. 4. Mikrofotografie proszku fluorku wapnia o symbolu C2.

Na podstawie obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym można zaobserwować istotne różnice w wielkościach ziaren fluorku wapnia dla poszczególnych proszków. Proszek o symbolu C1 charakteryzuje się większymi ziarnami w porównaniu do proszku C2. Oba proszki wykazują silną aglomerację oraz zdefektowanie struktury ziaren z widocznym wzajemnym przerastaniem, tzw. zblizniaczenia (rys 3).

Poniżej przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej proszków fluorków wapnia C1 oraz C2 w przepływie powietrza w zakresie temperatur 25–600°C.



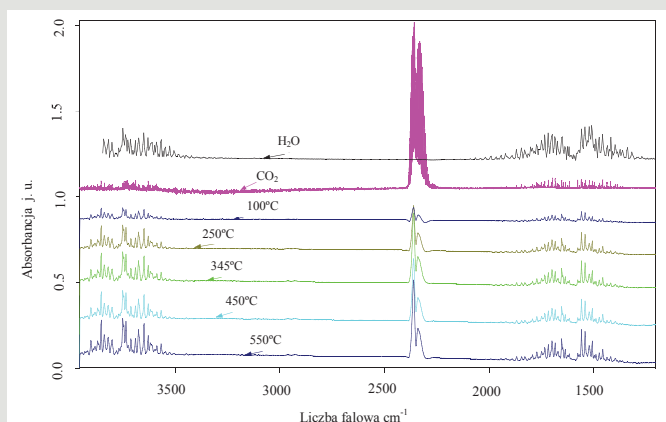
Rys. 5. Wyniki badań termogravimetrycznych proszku C1.



Rys. 6. Wyniki badań termogravimetrycznych proszku C2.

Analiza termiczna proszku CaF_2 o symbolu C1 dowiodła, że podczas ogrzewania do 600°C w powietrzu, że jest on stabilny termicznie, nie zaobserwowano żadnych efektów endotermicznych lub egzotermicznych (rys. 5). Natomiast podczas ogrzewania proszku o symbolu C2 w zakresie temperatur $252\text{--}600^\circ\text{C}$ widoczne jest zmniejszenie masy na krzywej TG, a odpowiadający mu ubytek masy wynosi $\Delta m = 1,97\%$ z minimum na krzywej DTG w 351°C (rys. 6). Z ubytkiem masy jest związany efekt egzotermiczny z maksimum w temperaturze 413°C , który najprawdopodobniej jest związany ze spalaniem pozostałości organicznych pozostałych po syntezie fluorku wapnia. Potwierdzenie analizy termicznej zostało dokonane przez analizę gazów badanej próbki fluorku wapnia o symbolu C2 za pomocą spektrometru w podczerwieni FT-IR firmy Bruker.

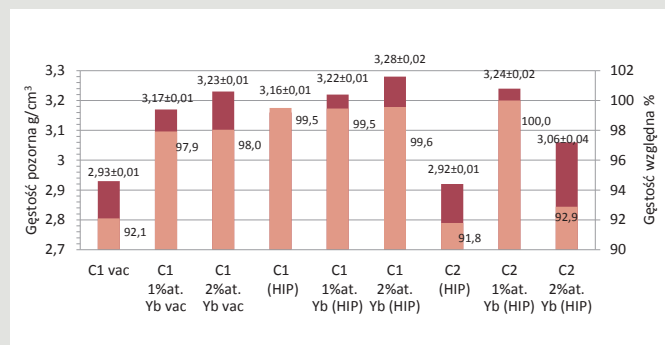
Na widmach IR widoczne są jedynie pasma pochodzące od wody i dwutlenku węgla (rys. 7). Pasma charakterystyczne dla wody występują w zakresie: $3652\text{--}3756\text{ cm}^{-1}$ dla drgań rozciągających symetrycznych i rozciągających asymetrycznych oraz przy 1596 cm^{-1}

Rys. 7. Widma absorpcyjne FTIR gazów wylotowych podczas pomiaru (przy temperaturze: 100, 250, 345, 450, 550°C) oraz widma H_2O i CO_2 .

dla deformacji nożycowych. Natomiast dla dwutlenku węgla pasma charakterystyczne występują przy liczbie falowej: 2372 cm^{-1} oraz 1370 cm^{-1} (odpowiednio dla drgań rozciągających i rozciągających asymetrycznych). Intensywność pasm pochodzących od dwutlenku węgla wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co świadczy o zwiększeniu ilości wydzielanego z próbek CO_2 oraz H_2O .

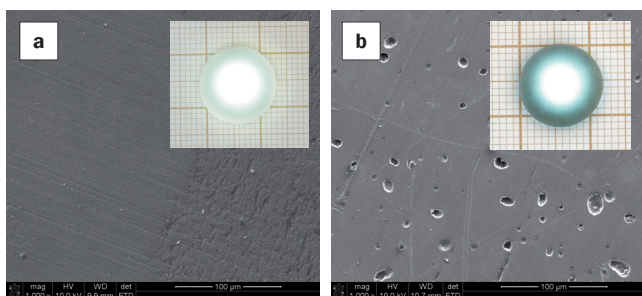
Charakterystyka spieków z fluorku wapnia

Na podstawie wyników gęstości dla próbek fluorku wapnia można stwierdzić, że materiał ten w wyniku spiekania w warunkach próżni spieka się dobrze, a otrzymane próbki charakteryzują się gęstością względną na poziomie powyżej 90% (rys 8).



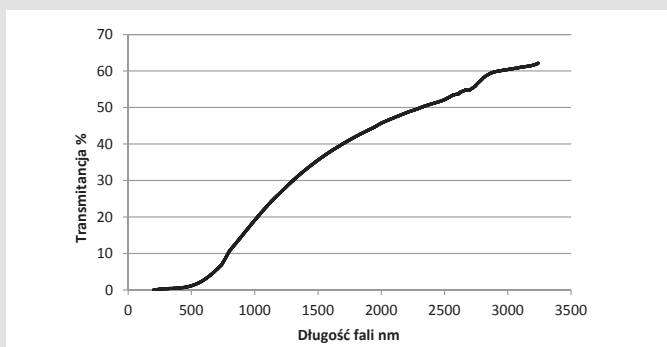
Rys. 8. Wyniki gęstości pozornej i względnej dla wybranych próbek z fluorku wapnia.

Porównując próbki spiekane w próżni oraz w atmosferze argonu przy tych samych warunkach temperaturowych stwierdzono, że kształtki otrzymane w atmosferze obojętnej charakteryzowały się większą porowatością, a tym samym odznaczały się mniejszymi wartościami gęstości pozornej. Spiekanie w warunkach próżni dla materiałów o niskiej prężności par ułatwia zamykanie porów w kształtce, co wpływa na przyspieszenie procesów zagęszczania w maksymalnej temperaturze spiekania. Zwiększenie dyfuzyjności atomów CaF_2 wpływa na zwiększenie transportu masy, dlatego najlepsze efekty spiekania (tzn. największe gęstości pozorne) otrzymano dla kształtek fluorku wapnia w procesie spiekania w temperaturze bliskiej temperaturze topnienia. Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia procesu HIP jest to, aby kształtki miały jedynie porowatość zamkniętą – brak porowatości otwartej. Jeżeli materiał poddany procesowi HIP jest nasiąkliwy, w takim wypadku gaz wnika w pory próbki, uniemożliwiając jej dogęszczenie do gęstości teoretycznej fluorku wapnia. Próbki domieszkowane fluorkiem iterbu odznaczają się większą gęstością, co może być spowodowane zastąpieniem jonów Ca w sieci krystalicznej jonami Yb, które mają ponad 4-krotnie większą masę molową w stosunku do atomów wapnia, natomiast bardzo zbliżone promienie jonowe – odpowiednio 99 pm dla wapnia oraz 86,8 pm dla iterbu. Porównując próbki fluorku wapnia o symbolu C1 i C2, można stwierdzić, że kształtki otrzymane z drobniejszego proszku, lecz o większym rozrzucie wielkości cząstek (C2; rys. 2b) odznaczają się mniejszymi gęstościami w porównaniu do swoich odpowiedników. Także pod względem wizualnym nie prezentowały się dobrze, tzn. posiadały ciemne przebarwienia pomimo prób pozbycia się zanieczyszczeń węglowych w procesie wielokrotnego płukania w dejonizowanej wodzie, jak i wygrzewania w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C . Na tym etapie badań można stwierdzić, że lepszym proszkiem do otrzymywania kształtek ceramicznych z fluorku wapnia jest proszek o symbolu C1 firmy Sigma-Aldrich. Poniżej przedstawiono przykładowe próbki fluorku wapnia oraz fluorku wapnia domieszkowane jonami iterbu (rys. 9).



Rys. 9. Widok próbki fluoru wapnia podświetlonej diodą oraz jej powierzchni a) C1 b) C1 domieszkowanej 2% at. Yb.

Dla próbki pokazanej na rys. 9a przedstawiono wyniki transmitancji w zakresie: 200–3300 nm (rys. 10).

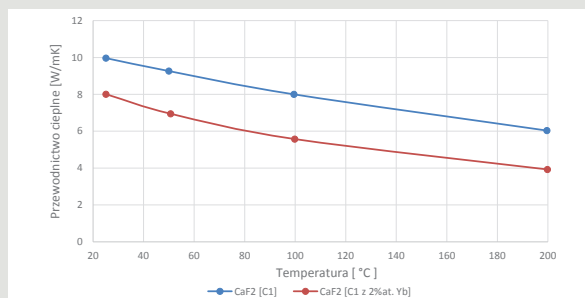


Rys. 10. Transmitancja próbki niedomieszkowanego fluoru wapnia o symbolu C1.

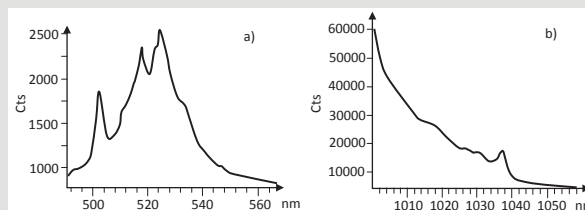
Transmitancja próbki C1 w zakresie widzialnym (400–800 nm) jest na poziomie kilku procent, w przypadku monokryształów wynosi około 90–95%; niskie wartości transmitancji świadczą o licznych centrach rozpraszania w badanej kształtce. Na wartości transmitancji ma duży wpływ jakość wypolerowanej powierzchni kształtki, która była niedostateczna ze względu na niejednorodność próbki pod względem wielkości ziaren, występowanie w próbce obszarów z dużymi, jak i małymi ziarnami. Próbka wykazuje większą transmitancję w zakresie podczerwieni i osiąga maksymalną wartość transmisji powyżej 60%.

Przebieg krzywej przewodnictwa cieplnego dla próbki fluoru wapnia, jak i próbki domieszkowanej fluorkiem iterbu jest podobny, tzn. przewodnictwo maleje wraz ze wzrostem temperatury (rys. 11). Różnice w wartościach przewodnictwa wynikają z większej porowatości kształtki domieszkowanej (rys. 9), a także z wprowadzenia do sieci krystalicznej CaF_2 dodatkowych atomów w postaci iterbu, które stanowią kolejne centra rozpraszania, a tym samym wpływają na zmniejszenie dyfuzyjności cieplnej. Wartość przewodnictwa w temperaturze 25°C dla próbki CaF_2 niedomieszkowanej jonami ziem rzadkich jest porównywalna z przewodnictwem granatu itrowo-glinowego YAGu.

Na rys. 12 obserwowane linie można interpretować jako: linia 504 nm – przejście kooperatywne w klasterach Yb^{3+} ; linie 516 i 526 nm – przejście w jonie Er^{3+} z poziomu $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ w wyniku upkonwersji promieniowania laserowego 980 nm [9]. Obserwowane przejście Er^{3+} jest spowodowane zanieczyszczeniem fluoru iterbu jonami erbu w ilości kilku ppm. Podczas badania w zakresie podczerwieni stwierdzono luminescencję jonów Yb^{3+} w obszarze 1030 nm. Na podstawie pomiarów widm fluorescencji można przypuszczać z dużym prawdopodobieństwem, iż jony iterbu zostały wbudowane w sieć krystaliczną CaF_2 albo nastąpiła wymiana niektórych jonów wapnia na jony Yb.



Rys. 11. Przewodnictwo cieplne próbek czystego fluoru wapnia oraz fluoru domieszkowanego 2% at. Yb



Rys. 12. Widma fluorescencji dla próbki fluoru wapnia C1 z dodatkiem 2% at. iterbu a) w zakresie widzialnym b) w zakresie podczerwieni.

PODSUMOWANIE

Ze względu na zanieczyszczenie proszku C2, prawdopodobnie substancją organiczną, nie udało się uzyskać w wyniku prowadzenia procesu spiekania w próżni kształtek o dużej gęstości porowej i jednolitej barwie. Proszek fluoru wapnia C1 charakteryzował się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi, co przełożyło się na uzyskanie przeziernych próbek podczas dogęszczania techniką Hot Isostatic Pressing w temperaturze 1300°C i ciśnieniu argonu wynoszącym 2000 bar. Ze względu na niedostateczne właściwości próbki pod względem optycznym (zbyt duża liczba centrów rozpraszających), próbki zawierające iterb nie mogą być wykorzystane jako materiał czynny w akcji laserowej. Dalsze badania muszą być skoncentrowane na wyeliminowaniu defektów mikrostrukturalnych, takich jak szczątkowa porowatość, a także poprzez zmniejszenie ilości granic międzyziarnowych. Warunkiem koniecznym, lecz niewystarczającym do uzyskania przezroczystych ceramiek z fluoru wapnia jest otrzymanie bardzo czystego proszku fluoru wapnia o wąskim rozkładzie wielkości cząstek. Podjęto prace nad otrzymywaniem proszku CaF_2 , który będzie domieszkowany jonami ziem rzadkich w wyniku zastosowania metody strącania proszków z roztworów wodnych.

LITERATURA:

- [1] Hatch S. E., Parsons W. F., Weagley R. J. (1964), *Hot-Pressed Polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ Laser*, „Applied Physics Letters”, 5 (8), 153
- [2] Aubry P., Bensalah A., Gredin P., Patriarche G., Vivien D., Mortier M. (2009), *Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF_2 ceramics*, „Optical Materials”, 31 (5), 750
- [3] Wang Y., Ohwaki H. (1993), *New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion*, „Applied Physics Letters”, 63 (24), 3268
- [4] Mortier M., Auzel F. (1999), *Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections*, „Journal of Non-Crystalline Solids”, 256–257, 361
- [5] Petit V., Doualan J. L., Camy P., Menard V., Moncorgé R. (2004), *CW and tunable laser operation of Yb^{3+} doped CaF_2* , „Applied Physics B: Lasers & Optics”, 78, 681
- [6] Lucca A., Debourg G., Jacquemet M., Druon F., Balembis F., Georges P., Camy P., Doualan J. L., Moncorgé R. (2004), *High-power diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ femtosecond laser*, „Optical Letters”, 29 (23), 2767
- [7] http://crystalgmbh.com/shared/downloads/datenblaetter/optics_de/Kalziumfluorid_Calcium_Fluoride_CaF2.pdf (dostęp 23.07.2016)
- [8] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L. (1961), *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, „Journal of Applied Physics”, 32 (9), 1679–1684
- [9] Auzel F. (2004), *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*, „Chemical Reviews”, 104, 139–173

Podziękowania
Składam serdeczne podziękowania dla Pana dr. Krzysztofa Fronca, pracownika IF PAN za wykonanie pomiarów widm fluorescencyjnych.