



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI TRANSPARENTNÍCH
POLYKRISTALICKÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

PROCESSING AND PROPERTIES OF TRANSPARENT POLYCRYSTALLINE CERAMIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN TÁSLER

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. KAREL MACA, Dr.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Jan Tásler**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Příprava a vlastnosti transparentních polykrystalických keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student připraví suchými nebo mokkými tvarovacími metodami keramické (Al_2O_3 , YAG) polotovary, které budou případně dopovány luminofovními prvky. Poté provede jejich předslinutí do fáze uzavřené pórovitosti a následně bude provedeno jejich izostatické lisování za horka (HIP). Všechny kroky tohoto procesu budou optimalizovány tak, aby výsledkem byla polykrystalická keramika s dobrými optickými a mechanickými vlastnostmi.

Cíle diplomové práce:

Student prostuduje nejvýznamnější odborné publikace na dané téma a shrne je v úvodní části své diplomové práce. V rámci své experimentální práce připraví vzorky transparentních (popř. i luminescenčních) keramik, a vyhodnotí a prodiskutuje jejich vlastnosti. Zjištěné poznatky sepiše formou diplomové práce.

Seznam doporučené literatury:

BODIŠOVÁ, K., R. KLEMENT, D. GALUSEK, V. POUCHLÝ, D. DRDLÍK and K. MACA. Luminescent rare-earth-doped transparent alumina ceramics. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2016, 36(12), 2975-2980 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.032. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221915302880>

SPUSTA, T., J. SVOBODA and K. MACA. Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. Acta Materialia [online]. 2016, 115, 347-353 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.05.049. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645416304104>

DRDLÍKOVÁ, K., R. KLEMENT, D. DRDLÍK, T. SPUSTA, D. GALUSEK and K. MACA. Luminescent Er 3+ doped transparent alumina ceramics. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2017, 37(7), 2695-2703 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.017. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221917300833>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Předložená diplomová práce se zabývá přípravou a vlastnostmi transparentních polykrystalických keramických materiálů na bázi Al_2O_3 . Teoreticky jsou představeny nejdůležitější technologické aspekty přípravy těchto materiálů. Detailní pozornost je věnována transparentní Al_2O_3 polykrystalické keramice dopované prvky vzácných zemin. Na vzorcích Al_2O_3 dopovaných a kodopovaných dysprosiem, terbiem a chromem je zkoumán vliv mikrostrukturních parametrů na výsledné optické vlastnosti (vyjádřené veličinou RIT). Pozorován je výrazný vliv průměrné velikosti zrn na propustnost světla u všech připravených vzorků. Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 55 \%$ (měřené laserovým paprskem s vlnovou délkou 632,8 nm) bylo dosaženo optimalizovaným procesem přípravy pro vzorek dopovaný 0,05 at. % dysprosia. U všech vzorků jsou rovněž rozebírány fotoluminiscenční vlastnosti. Naměřená fotoluminiscenční emisní spektra odpovídají aktivaci dopujících prvků. V případě terbiem a chromem kodopovaných vzorků se prokázaly rozdíly v aktivaci jednotlivých dopantů v závislosti na rozdílné excitační vlnové délce, což mělo za následek rozdílné barevné emise pro rozdílné excitační vlnové délky.

Summary

The presented diploma thesis is focused on the preparation and properties of transparent polycrystalline ceramic materials based on Al_2O_3 . Theoretically, the most important technological aspects of the processing of these materials are presented. Detailed attention is given to transparent Al_2O_3 polycrystalline ceramics doped with rare earth elements. The influence of microstructural parameters on the optical properties (represented by RIT) is investigated on Al_2O_3 samples doped and codoped with dysprosium, terbium and chromium. A significant effect of the average grain size on the light transmittance of all samples is observed. The highest $\text{RIT} = 55 \%$ (measured by a laser beam with a wavelength of 632,8 nm) was achieved by an optimized preparation process for a sample doped with 0,05 at. % of dysprosium. For all samples photoluminescent properties are also analysed. The photoluminescent emission spectra correspond to the activation of doping elements. In case of the terbium and chromium codoped samples, the differences in the activation of individual dopants depending on different excitation wavelengths were demonstrated, resulting in different colour emissions for different excitation wavelengths.

Klíčová slova

Al_2O_3 , dopování, dysprosium, terbium, chrom, transparentní keramika, HIP, fotoluminiscence

Keywords

Al_2O_3 , doping, dysprosium, terbium, chromium, transparent ceramics, HIP, photoluminescence

TÁSLER, J. *Příprava a vlastnosti transparentních polykrystalických keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 64 s. Vedoucí prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem ve své práci neporušil autorská práva (ve smyslu Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

V Brně dne 25. června 2020

.....

Bc. Jan Tásler

Tímto bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. a Ing. Katarině Drdlíkové, Ph.D. za odborné vedení práce a užitečné rady a připomínky. Dále mé poděkování patří mé rodině a přítelkyni za podporu a trpělivost během celého vysokoškolského studia.

Bc. Jan Tásler

Obsah

1	Úvod	3
2	Teoretická část	5
2.1	Příprava keramického polotovaru	5
2.1.1	Příprava keramického práškového materiálu	5
2.1.2	Tvarování keramického práškového materiálu	6
2.2	Slinování	9
2.2.1	Teorie slinování	9
2.2.2	Metody slinování	12
2.3	Optické vlastnosti pevných látek	16
2.3.1	Interakce světla s pevnými látkami	16
2.3.2	Elektrická polarizace	17
2.3.3	Elektronové přechody a luminiscence	18
2.3.4	Optické vlastnosti keramických materiálů	19
2.4	Současné poznatky v oblasti transparentních polykrystalických Al_2O_3 keramik	23
3	Experimentální část	27
3.1	Příprava keramického polotovaru	27
3.2	Zpracování keramického polotovaru	28
3.3	Stanovení vlastností předslinutých a postHIPovaných vzorků	28
3.3.1	Relativní hustota a pórovitost	28
3.3.2	Studium mikrostruktury	29
3.3.3	Optické a fotoluminiscenční vlastnosti	30
4	Výsledky a diskuze	31
4.1	Transparentní Al_2O_3 keramika dopovaná dysprosiem	31
4.1.1	Relativní hustota a mikrostruktura	31
4.1.2	Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků	33
4.1.3	Fotoluminiscenční vlastnosti	36
4.2	Transparentní Al_2O_3 keramika kodopovaná dysprosiem a chromem	39
4.2.1	Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků	39
4.2.2	Fotoluminiscenční vlastnosti	40
4.3	Transparentní Al_2O_3 keramika dopovaná terbiem	42
4.3.1	Relativní hustota a mikrostruktura	42
4.3.2	Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků	42
4.3.3	Fotoluminiscenční vlastnosti	45
4.4	Transparentní Al_2O_3 keramika kodopovaná terbiem a chromem	48
4.4.1	Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků	48
4.4.2	Fotoluminiscenční vlastnosti	50
5	Závěr	55
6	Literatura	57

OBSAH

Seznam obrázků	63
Seznam tabulek	64

1. Úvod

Pokročilé keramické materiály představují klíčovou skupinu materiálů, které nachází využití jak v aplikovaném průmyslu, tak v běžném životě. Historicky umožnily technologický rozvoj v široké škále odvětví, ve kterých bylo využíváno jejich specifických elektrických, magnetických, mechanických, vysokoteplotních a rovněž optických vlastností. [1]

Transparentní polykrystalické keramické materiály nachází nepostradatelné využití v různých aplikacích, kterými jsou například elektromagnetická okna, transparentní pancíře, vysokotlaké halidové lampy a v neposlední řadě také optické čočky či aktivní centra laserů [2]. V porovnání s konkurenčními materiály (polymery či skla) se vyznačují výbornými termomechanickými vlastnostmi, oproti monokrystalickým materiálům představují významné ulehčení výrobních procesů a snížení ekonomické a ekologické zátěže [3].

V současné době jsou známy výrobní postupy přípravy transparentních polykrystalických materiálů ze značného množství keramických práškových prekursorů. Těmi nejpoužívanějšími jsou Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a další složitější vícesložkové systémy [2]. Většinu z těchto práškových prekursorů je možné připravit ve formě monokrystalů, předmětem hlavního výzkumu tedy je optimalizovat technologické procesy a postupy, které by umožnily přípravu těchto materiálů ve formě polykrystalických keramik se stejnými, či dokonce lepšími vlastnostmi oproti monokrystalům. Polykrystalické Al_2O_3 keramiky jsou typickým příkladem slibných materiálů, které umožňují dosažení vyšších mechanických vlastností v porovnání s monokrystalami a předpokládá se možné nahrazení monokrystalů i v různých optických aplikacích [4].

Tato práce se zabývá přípravou polykrystalických transparentních Al_2O_3 keramik dopovaných dysprosiem, terbiem a chromem. Teoreticky jsou popsány nejdůležitější aspekty technologie přípravy pokročilých keramických materiálů a základní fyzikální zákonitosti optických vlastností pevných látek. Podrobněji je pak věnována pozornost současnému poznání v oblasti transparentních polykrystalických Al_2O_3 keramik. Experimentálně je studován vztah mikrostrukturních a optických vlastností polykrystalického Al_2O_3 dopovaného dysprosiem, terbiem a chromem. U stejných vzorků jsou rovněž popisovány jejich fotoluminiscenční vlastnosti.

2. Teoretická část

2.1. Příprava keramického polotovaru

2.1.1. Příprava keramického práškového materiálu

Pokročilé keramické materiály jsou připravovány z keramických práškových materiálů, jejichž kvalita a vlastnosti výrazně ovlivňují celý výrobní proces [5]. Práškové materiály pokročilých keramických materiálů však jen málokdy splňují náročné charakteristiky nutné pro úspěšnou přípravu keramických komponent. Z toho důvodu je nutné keramický práškový materiál nejprve zpracovat, abychom vylepšili jeho vlastnosti [6]. Nejdůležitějšími vlastnostmi, které by měly být kontrolovány, jsou velikost částic a jejich distribuce, tvar částic, míra aglomerace a homogenita fázového a chemického složení vícesložkových práškových materiálů [5,6].

Velikost částic a jejich distribuce, tvar částic a míra aglomerace mají výrazný vliv na proces konsolidace práškového materiálu, jeho slinování, a především pak mikrostrukturu slinutého tělesa. Obecně je žádoucí dosáhnout co nejmenší velikosti částic s úzkou (unimodální) distribucí jejich velikostí. Práškový materiál s širokou (multimodální) distribucí velikostí částic (polydisperzní práškový materiál) sice v některých případech umožňuje získat vyšší relativní hustoty keramického polotovaru (tzv. green body - více viz kapitola 2.1.2), během slinovacího procesu však dochází k mikrostrukturním komplikacím (rapidní růst velkých zrn), které výrazně převáží výhodu vyššího zhutnění green body-keramického polotovaru. Rozlišujeme dva základní směry tvorby jemných keramických práškových materiálů [7]:

- Breaking-down procesy,
- Building-up procesy.

Breaking-down procesy rozumíme mechanické rozbíjení (zpracování) výchozích hrubých keramických práškových materiálů, Building-up procesy spočívají v tvorbě keramických částic pomocí fyzikálních či chemických metod. Další možné dělení vzniku keramických práškových materiálů je přes fázi, pomocí které vznikaly, tedy práškové materiály vznikající přes pevnou, plynnou a kapalnou fázi [7].

Mechanické zpracování je nejjednodušší a nejlevnější metodou přípravy a zpracování keramických práškových materiálů připravených převážně z přírodně se vyskytujících materiálů. Dochází při něm k drcení a mletí takovýchto práškových materiálů. Náročnější a dražší chemické a fyzikální metody mají oproti mechanickým metodám výhody v možnosti výjimečné kontroly nad čistotou a morfologií částic, a v dosažitelnosti až nanometrických velikostí částic a jejich úzké distribuci [1]. V následujícím textu budou pro zjednodušení detailněji popisovány pouze ty metody zpracování, které byly použity v experimentální části této práce. Pro detailnější popsání ostatních metod je možné využít relevantní literatury [1,5–9].

Inherentní vlastností submikrometrových jemných keramických práškových materiálů je tvorba aglomerátů a agregátů [10]. Mechanické zpracování pak spočívá v rozbíjení těchto aglomerátů a agregátů. Rozdíl mezi pojmy aglomerát a agregát není striktně definovaný, někteří autoři dokonce tyto pojmy zaměňují, či nerozlišují. Agregátem rozumíme shluk

částic, které jsou k sobě vázány Van der Waalsovými silami silněji a těsněji než v aglomerátu, z toho důvodu je obtížnější agregáty rozbít při zpracování práškového materiálu. V agregátech také pozorujeme méně pórovitosti než v aglomerátech. [6, 11, 12]

Rozbíjení aglomerátů a agregátů částic probíhá pomocí mlecího média v mlýnech. Mlecím médiem nejčastěji bývají Al_2O_3 či ZrO_2 kuličky a válečky různých rozměrů. V mlýnu dochází k intenzivnímu pohybu mlecího média a tím k rozbíjení agregátů a aglomerátů. Rozlišujeme takzvané mokré a suché mletí v závislosti na tom, zda práškový materiál a mlecí médium meleme v nějaké kapalině či ne. Těmito kapalinami mohou být například voda či ethanol. V případě mokrého mletí dosahujeme lepších charakteristik namletých práškových materiálů, navíc je možné přidat surfaktanty, disperzanty a další látky umožňující dosažení lepších charakteristik práškového materiálu. Oproti suchému mletí je mokré mletí komplikovanější v následném sušení suspenze keramického práškového materiálu. [1, 5, 6]

Rozlišujeme několik druhů mlýnů. Nejjednodušším a nejrozšířenějším typem je horizontální kulový (válcový) mlýn. Ve válcovém mlýnu dochází k mletí díky otáčivému pohybu válcovité nádoby s mlecím médiem a keramickým práškovým materiálem (suspenzí). Intenzita mletí je omezená, pro velkou část aplikací však dostačující. Pro intenzivnější mletí jsou používány konstrukčně složitější mlýny jako například mlýn vibrační, planetový, či attritorový. [5–7]

2.1.2. Tvarování keramického práškového materiálu

Keramický práškový materiál s dostatečně kvalitními vlastnostmi je nutné zpracovat do tzv. green body. Pojmem green body rozumíme keramický polotovár o tvaru finálního produktu, a pokud možno s homogenní strukturou s minimem defektů (především trhlin, nečistot a bublin) a s co nejmenším počtem požadavků na opracování a zpracování finálního keramického tělesa. Tvarování keramického polotovaru je posledním krokem před slinováním a nevhodně zvoleným postupem či metodou tvarování lze výrazným způsobem ovlivnit celý následný slinovací proces. Přehled nejčastěji používaných metod tvarování keramického polotovaru uvádí Tabulka 2.1 [1, 5, 6]

Tabulka 2.1: Přehled metod tvarování keramického polotovaru [6]

Suché tvarování	Uniaxiální (jednoosé) lisování
	Izostatické lisování
	Lisování za tepla (více v kapitole 2.2.2)
Mokré tvarování	Metody suspenzního odlévání
	Metody přímé konsolidace
	Tape casting
Plastické tvarování	Extruze (vytlačování)
	Injekční vstřikování
Tvarování bez formy	3D tisk
	Stereolitografie
	Robocasting
	SLS (Selective laser sintering)

Metody suchého tvarování lze považovat za nejjednodušší postup tvorby keramických polotovarů. Keramický práškový materiál je po svém zpracování a sušení lisován, a to uni-

axiálně či dodatečně též izostaticky. Uniaxiální lisování se využívá pro tvarování vzorků s Sjednoduchou geometrií a pokud možno menších rozměrů, při komplikovaných rozměrech hrozí nedostatečné a nehomogenní zhutnění či následná tvorba trhlin. Problém nehomogenního zhutnění odpadá v případě použití izostatického lisování, ovšem na úkor obtížnějšího a dražšího procesu [6]. Specifickou metodou suchého tvarování je lisování za tepla. Při těchto procesech dochází současně k tvarování tělesa a jeho slinování, detailněji je tato metoda rozebrána v kapitole 2.2.2.

V následujícím textu bude zevrubně věnována pozornost mokrému tvarování z důvodu využití těchto procesů v experimentální části této práce. Metody plastického tvarování a tvarování bez formy zde nebudou popisovány, pro jejich popis je možné obrátit se na příslušnou literaturu [1, 5, 6, 8–10, 13].

Metody mokrého tvarování využívají suspenze keramického práškového materiálu dispergovaného v nízkomolekulárních látkách. V těchto suspenzích je možné kromě keramického práškového materiálu dále rozpouštět i různé povrchově aktivní látky, disperzanty či jiné látky usnadňující následný tvarovací proces. Pokud je práškový materiál v suspenzi dobře dispergován, lze mokkými metodami tvarování dosáhnout velmi kvalitního keramického polotovaru i výsledného keramického tělesa [6, 10]. Využití nízkomolekulárních látek je zároveň i nevýhodou mokrých tvarovacích metod z důvodu nutnosti jejich odstranění před slinováním. Při tomto odstraňování mohou vlivem tlaku vypařující se kapaliny vzniknout defekty, které negativně ovlivňují kvalitu keramického polotovaru a tím i kvalitu výsledného keramického dílu [9, 10].

Pro úspěšnou přípravu keramické suspenze (někdy též nazývané keramická břecha) je nutná volba vhodné nízkomolekulární látky. Prakticky vždy jde o rozhodnutí mezi vodou a organickými rozpouštědly. Pro výběr vhodné látky je nutné uvažovat o její míře vypařování, smáčivosti keramického práškového materiálu, viskozitě, možné reaktivitě s keramickým práškovým materiálem a v neposlední řadě o ceně a schopnosti rozpouštět ostatní aditiva. [5]

Disperzanty (jinak též deflokulanty) se přidávají jako jedno z aditiv do suspenze za účelem stabilizace suspenze proti flokulaci a zvýšení odpudivých sil mezi částicemi. Hrají důležitou roli v maximalizaci koncentrace částic pro vhodnou viskozitu keramické suspenze. Běžně používané disperzanty rozdělujeme do tří kategorií, a to sice jednoduché ionty a molekuly, krátko řetězcové polymery s funkční skupinou na jejich konci (tzv. surfaktanty) a polymerní řetězce s nízkou až střední molekulovou hmotností. [5]

Možným aditivem při tvorbě suspenze jsou také pojiva (tzv. bindery). Jejich přidáním lze zvýšit plasticitu keramické suspenze, zároveň zvýšit pevnost keramického polotovaru a usnadnit tak manipulaci před slinováním pomocí tvorby můstků mezi částicemi. Důležité ovšem je, aby byl binder snadno odstranitelný před samotným slinutím. Takovouto roli splňují bindery polymerního typu (např. PVA¹, PEG²), které se odpaří dříve (při nižší teplotě) než začne samotný slinovací proces. [1, 5]

Metoda suspenzního odlévání je ověřená metoda, při které je keramická suspenze nalita do porézní (sádrové) či polymerní formy. V případě porézní formy je využíváno kapilárního tlaku pórů, které nasávají kapalinu z keramické suspenze. Tím, že je keramická suspenze zbavována kapaliny, se částice keramického práškového materiálu přibližují k sobě a z makro hlediska zaujímají tvar formy. Důležité je, aby póry ve formě měly menší průměr než keramické částice, aby forma nenasávala kromě kapaliny i keramické

¹polyvinylalkohol

²polyetylglykol

částice [6,9]. Pokud je používána forma polymerní, je možné odstranění kapaliny pouze vypařováním, forma nenasává žádnou kapalinu. Jde však o proces velice zdoluhavý (dlouhá doba sušení) a omezený co se komplexnosti tvarů týče (prakticky lze vyrobit pouze složité plošné nebo jednoduché prostorové tvary) [9]. V případě, že je keramická suspenze kontrolovaně nanášena v tenké vrstvě (pomocí tzv. doctor blade procesu) na polymerní film a ponechávána k samovolnému schnutí, se jedná o proces tape casting [5,6].

Poměrně novým procesem tvarování pokročilých keramických materiálů jsou metody přímé konsolidace [13]. Základem těchto procesů je tvorba porézního keramického polotovaru přímo z keramické suspenze bez nutnosti odebírání (vypařování) rozpouštědla. Stabilní suspenze podléhá v neporézní formě transformaci do gelové fáze, a to buď fyzikální anebo chemickou cestou. V případě fyzikálního způsobu gelace, kdy se částice mezi sebou navzájem spojují, nejčastěji van der Waalsovými silami, se jedná o tzv. přímou koagulaci částic [6,14]. Při chemické gelaci dochází k chemickým reakcím mezi částicemi, či mezi částicemi a rozpouštědlem (např. polymerace monomerů rozpuštěných v suspenzi). Typickým zástupcem metod přímé konsolidace je gelcasting [5,6].

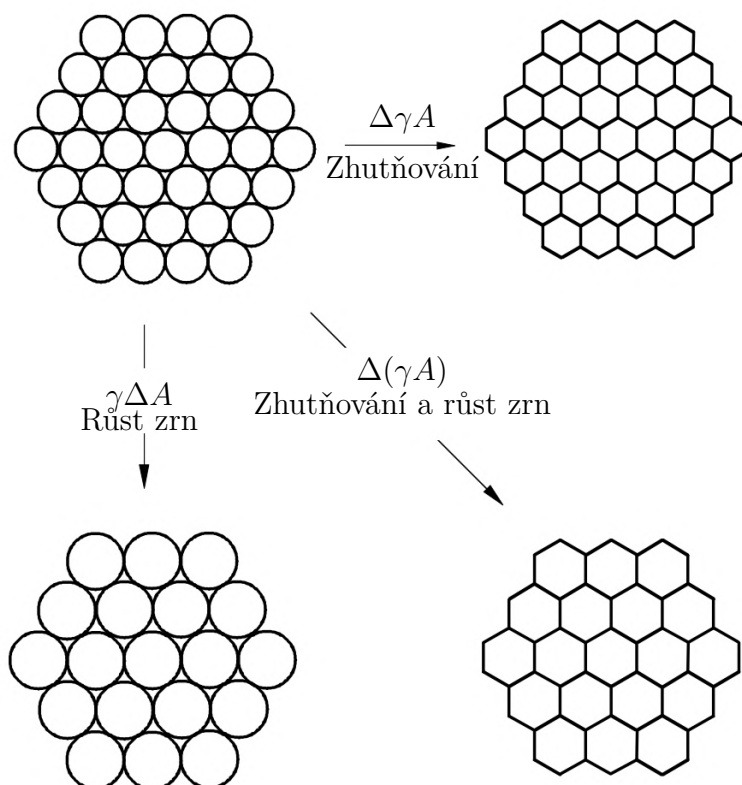
2.2. Slinování

2.2.1. Teorie slinování

Slinování je nepostradatelným krokem přípravy keramických materiálů. Volba optimálního slinovacího procesu má významný dopad na mikrostrukturu a vlastnosti keramického materiálu [6]. V literatuře lze najít mnoho definic slinování, všechny však popisují slinování jako nevratný proces, při kterém za zvýšené teploty dochází k přeměně keramického práškového materiálu, respektive polotovaru, na tuhé těleso [1, 5, 15]. Z termodynamického hlediska je slinování hnáno tendencí systému snižovat svou volnou energii. Rozlišujeme dva základní principy snižování celkové volné energie systému, a to chemickou reakci a snižování povrchové energie částic (což je v případě slinování keramických práškových materiálů přirozenou hnací silou snižování energie systému) [5]. Snižování celkové povrchové energie systému lze dosáhnout zhutněním nebo růstem zrn, jak je patrné z následující rovnice [16]:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A, \quad (2.1)$$

kde γ udává povrchovou energii a A celkový povrch. Celková změna povrchové energie je tedy vyjádřena výrazem $\Delta(\gamma A)$. Změna povrchové energie $\Delta\gamma$ je způsobena zhutněním (nahrazení rozhraní pevná fáze – plyn rozhraním pevná fáze – pevná fáze) a změna celkového povrchu ΔA je způsobena růstem (hrubnutím) zrn (snížením plochy rozhraní pevná fáze – pevná fáze) [16]. Schematicky lze proces slinování znázornit pomocí nákresu na Obr. 2.1.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění procesu slinování [16]

Rovnici 2.1 je třeba chápat tak, že zhutňování a růst zrn jsou procesy, které si navzájem konkurují. Tedy pokud dochází primárně k zhutňování, je omezen růst zrn a naopak. Často tak může dojít ke stavu, kdy hrubnutí zrn dominuje nad zhutňováním, což má za následek velmi obtížné dosažení vysokých relativních hustot konečného tuhého tělesa. Jelikož většina keramických materiálů dosahuje lepších vlastností se stoupající relativní hustotou a co nejjemnější strukturou, je žádoucí co nejvíce posílit efekt zhutňování na úkor růstu zrn [5]. Jedním z řešení, jak roli zhutňování můžeme posílit, je působením vnějšího tlaku během slinovací fáze, či pomocí slinování s kapalnou fází [1, 5]. Detailně budou jednotlivé procesy slinování rozebrány v dalším textu.

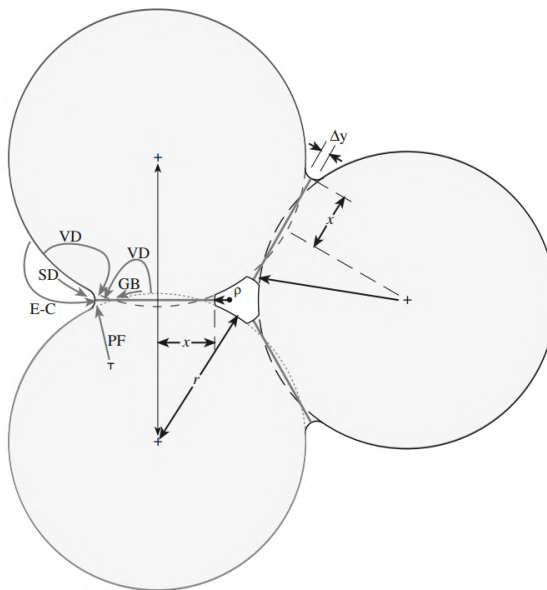
Na průběh slinování a výslednou mikrostrukturu mají vliv jak vnitřní (velikost částic práškového materiálu, typ vazeb), tak vnější (teplota, pecní atmosféra) parametry. Z hlediska kinetiky je proces rychlejší, pokud vycházíme z práškového materiálu s malou velikostí částic a slinujeme za vysokých teplot. Malé částice mají vyšší povrchovou energii než velké částice a jejich slinování tedy probíhá rychleji, obdobně za vyšší teploty probíhá rychleji hlavní mechanismus slinování, kterým je difuze [5, 6, 15].

V principu rozlišujeme tři mechanismy transportu hmoty (atomů) sloužící k celkovému snižování povrchové energie systému slinováním. Prvním je viskózní tok (charakteristický především pro polymery a skelné materiály), druhým vypařování a kondenzace (charakteristický pro látky s iontovou vazbou) a třetím již zmíněná difuze (charakteristický a dominantní mechanismus pro většinu pokročilých keramických materiálů) [6]. Při slinování dochází pomocí difuze k přesunu jednotlivých atomů z různých pozic v materiálu a k jejich usazování v krčcích mezi jednotlivými částicemi [5]. Hnací silou difuze je rozdíl chemických potenciálů mezi zdrojem atomů a jejich cílem [17]. Možné difuzní cesty a zdroje hmoty jsou uvedeny v Tabulce 2.2 a na schematickém znázornění na Obr. 2.2.

Tabulka 2.2: Mechanismy transportu hmoty do krčku mezi částicemi [1]

Zkratka (viz obr. 2.2)	Mechanismus	Zdroj hmoty
SD	povrchová difuze (surface diffusion)	povrch
VD	objemová (mřížková) difuze (volume diffusion)	povrch
E-C	vypařování a kondenzace (evaporation and condensation)	povrch
GB	difuze po hranicích zrn (grain boundary diffusion)	hranice zrn
VD	objemová (mřížková) difuze (volume diffusion)	hranice zrn
PF	plastický tok (plastic flow)	dislokace

Z Obr. 2.2 je patrné, že pouze některé mechanismy mohou způsobovat slinování (tedy smršťování materiálu a zánik pórů). Těmito mechanismy jsou difuze po hranicích zrn (GB) a difuze objemová (VD), které přenáší hmotu z hranic zrn do krčku. Hranice zrn tedy hrají důležitou roli při slinování keramických materiálů [16]. Plastický tok (PF) v případě keramických materiálů hraje zanedbatelnou roli a je přítomný pouze v prvotních stádiích slinování [15]. Během procesu slinování jsou dominantní rozdílne mechanismy difuze. Při nízkých teplotách je aktivní především povrchová difuze (SD), se zvýšením



Obrázek 2.2: Schéma mechanismu transportu hmoty při slinování [1]

teploty její intenzita klesá na úkor difuze po hranicích zrn (GB) a při vysokých teplotách je nejvýraznější objemová difuze (VD) [18].

Proces slinování je běžně rozdělován do tří fází [6, 17]:

1. fáze – tvorba krčků,
2. fáze – otevřená pórovitost,
3. fáze – uzavřené póry.

V první fázi dochází k přibližování jednotlivých částic. Dochází k maximalizaci kontaktních míst mezi částicemi (zrny) pomocí rotačních a translačních pohybů. Jakmile je dosaženo dostatečné teploty, při které může probíhat difuze, systém se snaží dostat do energetické rovnováhy. Jinými slovy, systému jde o dosažení specifického úhlu mezi povrchem a hranicí zrn, při kterém bude systém v energetické rovnováze. Tzv. dihedrální úhel Ψ je ve vztahu se specifickými energiemi povrchu a hranic zrn dle vztahu [17]:

$$\cos\left(\frac{\Psi}{2}\right) = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s}, \quad (2.2)$$

kde Ψ je dihedrální úhel, γ_b je specifická energie hranice zrn a γ_s je specifická energie povrchu. Jak tedy vyplývá z rovnice 2.2, specifická energie povrchu se snižuje (rozšiřuje se kontaktní oblast zrn), dokud není dosaženo dihedrálního úhlu [17]. Výsledkem první fáze jsou zrna propojená krčky, celkové smrštění je pouze několik procent [6, 17].

V druhé fázi jsou již všechna zrna navzájem propojena se svými sousedy a další smršťování je možné pouze pomocí přesunu materiálu difuzí z hranic zrn na povrch krčku, jak bylo popsáno výše [17]. Z pórů se vytváří souvislý systém válcových kanálků okolo krčků. Druhá fáze je charakteristická největším smrštěním a končí, jakmile je dosaženo relativní hustoty o hodnotě 92–95 % (v závislosti na konkrétním materiálu), kdy se jednotlivé kanálky zúží natolik, že se stanou nestabilní a rozpadnou se do samostatných uzavřených pórů, navzájem izolovaných od sebe i od povrchu tělesa [6, 17, 19].

V poslední fázi slinování se v tělese nacházejí pouze uzavřené (a povrchové) póry, nastává v ní výrazný růst zrn a zmenšování uzavřených pórů. V této fázi je slinování výrazně ovlivněno geometrií pórů [16]. Hnací síla poslední fáze je určena kapilárním tlakem působícím na izolovaný kulový pór. Kapilární tlak lze vyjádřit pomocí následující rovnice [18]:

$$p = \frac{2\gamma}{r}, \quad (2.3)$$

kde p je tlak, r poloměr zakřivení povrchu póru a γ je povrchová energie. Z rovnice 2.3 je patrné, že hnací síla pro zánik menších pórů je vyšší než pro zánik větších pórů. Ve struktuře tedy větší póry zůstávají, zatímco menší zanikají [18]. Tlak plynu, který zůstává uzavřený v póru působí proti smršťování. Plyn tedy buď difunduje skrz materiál do oblasti s menším tlakem (povrch či větší pór – další příspěvek k jejich zůstávání), nebo zůstává uzavřený v póru. Jakmile se kapilární tlak vyrovná s tlakem plynu uvnitř póru, smršťování se zastaví [16]. Pokud se uzavřený plyn chová ideálně, lze rovnici 2.3 upravit do tvaru [16]:

$$P_i \left[\left(\frac{r_i}{r_f} \right)^3 - 1 \right] = \frac{2\gamma}{r_f}, \quad (2.4)$$

kde P_i je tlak uzavírající pór (vyjadřující hnací sílu), r_i poloměr póru na začátku poslední fáze slinování, r_f finální poloměr póru a γ je povrchová energie. Je patrné, že ve chvíli, kdy $r_i = r_f$, je hnací síla $P_i = 0$ a nedochází tedy k dalšímu smršťování [16].

Zakřivení povrchů jednotlivých zrn na rozhraní s póry (odpovídající jejich povrchové energii) je ovlivněno jejich koordinačním číslem (počtem zrn okolo póru) a dihedrálním úhlem mezi nimi [16]. Celkem mohou nastat tři geometrické typy povrchů zrn – konkávní, plochý a konvexní. Pokud je povrch mezi zrnem a pórem plochý, nastává metastabilní stav a zrno nemá tendenci růst ani jedním směrem. Pokud uvažujeme 2D model mikrostruktury a dihedrální úhel 120° (předpoklad rovnovážného stavu mezi specifickými povrchovými energiemi jednotlivých zrn), nastává tento případ ve chvíli, kdy pór obklopuje právě šest zrn. Konkávní povrch zrna, který předurčuje zrno k růstu (a pór k zániku) nastává, pokud pór obklopuje méně jak šest zrn, v opačném případě se jedná o povrch konvexní a pór se může zvětšovat na úkor zrna [1, 16, 17, 20].

Stejný princip lze aplikovat i na samostatný růst zrn (bez přítomnosti pórů). Větší zrna proto rostou na úkor menších. Tedy pokud je zrno obklopeno právě šesti sousedními zrny, nachází se v metastabilním stavu. Pokud je obklopeno méně sousedními zrny, dochází k jeho zániku, v opačném případě se zrno zvětšuje [1, 5].

2.2.2. Metody slinování

Slinovací procesy můžeme rozdělit do dvou hlavních kategorií – beztlaké slinování a slinování za přítomnosti vnějšího tlaku [6]. Přehled základních slinovacích procesů je uveden v Tabulce 2.3.

V následující sekci bude věnována pozornost pouze vybraným procesům, které se nejčastěji využívají na přípravu transparentních keramických materiálů. Pro popis ostatních slinovacích procesů je možné odkázat na literaturu [1, 5, 6, 20].

Základní a nejjednodušší metodou slinování je beztlaké konvenční slinování, které probíhá pouze za zvýšené teploty v peci bez zvláštní pecní atmosféry. Ke zhutnění dochází

Tabulka 2.3: Přehled slinovacích procesů

Beztlaké slinování	Konvenční slinování
	Mikrovlonné slinování
	Slinování v ochranné atmosféře/vakuu
Slinování za přítomnosti vnějšího tlaku	HIP – Hot isostatic pressing
	HP – Hot pressing
	SPS – Spark plasma sintering

pouze za pomoci difuze (či případné chemické reakce v materiálu) za zvýšené teploty. Parametry, kterými lze ovlivnit proces konvenčního slinování, je tedy pouze rychlost ohřevu a chlazení daného vzorku a délka výdrže na slinovací teplotě [6, 15].

Pokročilejší a zároveň složitější metodou konvenčního slinování (při které je možné kontrolovat větší množství parametrů), je dvojestupňové slinování (zkráceně TSS, z anglického Two Step Sintering). Při dvoustupňovém slinování je detailněji kontrolován slinovací (teplotní) režim. Nejprve je keramický polotovar ohřát na teplotu T_1 a ponechán při této teplotě, dokud nedojde k zániku nadkritických pórů [6]. Následně je keramické těleso ochlazen na teplotu T_2 , při které je ponecháno po výrazně delší dobu [21]. Do teploty T_1 je tedy těleso velmi rychle zhutňováno, avšak pokud by při této teplotě bylo ponecháno příliš dlouho, hrozil by výrazný růst zrn. To je pro spoustu aplikací nežádoucí, proto je pro dosažení velmi jemnozrnné struktury těleso zchlazeno na teplotu T_2 , při které je růst zrn výrazně omezen, avšak stále dochází ke zhutňovacím pochodům [22]. Možnou modifikací dvoustupňového slinování je i metoda, při které je T_1 nižší jak T_2 . [21, 23]

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.2.1, působením vnějšího tlaku lze dosáhnout vyšší hnací energie, a tím i vyšší kinetiky zhutňovacího procesu, dochází tak k účinnějšímu a rychlejšímu zhutňování. Růst zrn však aplikací externího tlaku ovlivněn není, proto je pro systémy, kde je míra růstu zrn proti zhutňování vysoká, velice výhodné využít slinovacích procesů s působením vnějšího tlaku. Tím, že je zhutňovací proces hnán externím tlakem, je možné slinovat za nižších teplot i kratší dobu a růst zrn je tím dále omezen [16]. Slinování za nižších teplot má pozitivní vliv na keramické systémy s nestabilními prvky, či na systémy, u kterých může hrozit rozklad za vyšších teplot [5]. Nejpoužívanější metodou s asistencí externího tlaku je uniaxiální lisování za tepla (zkráceně HP, z anglického Hot Pressing) [5]. Za nejpokročilejší a zároveň nejúčinnější metodu pro zhutňování keramických práškových materiálů lze považovat izostatické lisování za tepla (zkráceně HIP, z anglického Hot Isostatic Pressing) [17]. Pomocí HIPu lze připravit keramické materiály s výbornými a konzistentními mechanickými [24–26] či optickými vlastnostmi [3, 18, 27, 28].

Při HIPování je v závislosti na slinovaném materiálu dosahováno teplot nad $0,7 \cdot T_m$ (teploty tání) a tlaků od 100 do 300 MPa [18]. Pro HIP zařízení je důležité, aby bylo schopné udržet kontrolovaně vysokou teplotu i tlak po dlouhou dobu. V dnešní době je naprostá většina těchto přístrojů typu studené nádoby. Keramické těleso určené ke slinování je umístěno do komory, kde jsou odporová elektrická topná tělesa (grafitová, molybdenová, superkanthalová³). Jelikož nosný plyn (nejčastěji argon) při vysokém tlaku a teplotě má velice vysokou hustotu, k transportu tepla dochází především prouděním. Teplota je kontrolována systémem termočlánků [5, 17]. Komora s topnými tělesy je izolovaná od těla celé tlakové nádoby, která je chlazená pomocí vody. Celá tlaková nádoba je uzavřena pomocí těsnících uzávěrů, kterými je zároveň vedena veškerá elektronika a přívod

³MoSi₂

plynu. Vysokého tlaku plynu je dosaženo částečně díky jeho ohřevu v uzavřené nádobě a částečně pomocí externího kompresoru [5, 18].

Proces HIPování je možné ovládat ve dvou základních módech, teplém a studeném zatěžování. Při teplém zatěžování dochází k přehřátí komory a až posléze probíhá tlakování. V případě studeného tlakování je vzorek vložen do komory při pokojové teplotě a zahřívání a tlakování probíhá současně [12].

Na rozdíl od HP, kde je tlak aplikován uniaxiálně pomocí tuhých forem (nejčastěji grafitových), je u HIPu tlak aplikován pomocí inertního plynu (nejčastěji argonu) [6, 16]. Izostatické působení tlaku a nepřítomnost součástí, které kvůli tření způsobují nehomogenní rozložení tlaků u HP, umožňuje HIP dosáhnout dokonalého zhutnění bez vnitřních pórů [18]. Ovšem tím, že nositelem tlaku je inertní plyn, je důležité, aby bylo zabráněno průniku plynu do jakýchkoliv pórů, které mají být eliminovány. Na základě způsobů, jak lze zabránit vstupu inertního plynu do pórů keramického tělesa, lze HIP proces rozdělit do dvou kategorií [17, 19]:

- Přímý HIP (Direct HIP či Capsule HIP),
- PostHIP (PostHIP či Capsule-free HIP).

Při přímém HIPu je možné slinovat přímo keramický polotovar, musí však být uzavřen v kapsli, která slouží jako neprůchozí bariéra pro inertní tlakový plyn. Nejčastěji používané materiály, ze kterých mohou být vyrobeny kapsle, jsou kovy či skla [5, 17]. Volba vhodného materiálu kapslí souvisí jak s teplotní odolností daného materiálu, tak se slinovaným keramickým práškovým materiálem – je nežádoucí, aby docházelo k chemickým reakcím mezi kapslí a práškovým materiálem, a naopak je požadováno dosažení dostatečných rozměrových tolerancí [17]. Zároveň je nutné, aby při dané teplotě HIPování byla kapsle plasticky deformovatelná a mohla se smršťovat současně s keramickým tělesem [18].

V současné době lze však považovat za běžnější pro keramické materiály (především pak oxidové) proces postHIPování [16, 17]. Proces postHIPování úspěšně eliminuje problémy spojené s kapslemi, tedy především vyšší cenu, nutnost volby vhodné kapsle, obtížnější dodržení tvaru a rozměrů; na druhou stranu je postHIPování časově náročnější (z důvodu nutného předslinutí) a není možné postHIPovat předslinutá tělesa s otevřenou pórovitostí [5]. Otevřené póry se uzavírají, jakmile je dosaženo relativní hustoty 92–95 % (v závislosti na konkrétním materiálu) [19]. Pokud bychom nedosáhli uzavřené pórovitosti, nebylo by možné dosáhnout úplného zhutnění, jelikož by se tlakový plyn dostal do pórů a znemožnil by jejich uzavření. Zároveň je důležité, aby nenastala separace pórů od hranic zrn (tedy uzavření pórů do zrn), jinak by rovněž nebylo možné úplné zhutnění [16]. Předslinutí na potřebnou relativní hustotu může být provedeno v oddělené nádobě (peci), ale je možné i předslinout ve stejné nádobě a zařízení, ve které následně bude probíhat postHIPování [18].

Při postHIPování je používán jako tlakový plyn inertní argon, existují však i případy, kdy je používána směs s aktivním plynem. Příkladem mohou být některé oxidové keramiky, které se v inertních atmosférách jinak lehce redukují (Al_2O_3 , ZrO_2), oxidové polovodiče, u kterých se přidává menší množství kyslíku, nebo nitridové keramiky, u kterých se přidává menší množství dusíku [17]. V každém případě je při použití aktivní atmosféry snížena teplota i tlak oproti atmosféře inertní [5]. Při postHIPování je důležité vzít v potaz větší materiálovou zátěž nádoby, ve které proces probíhá. Z důvodu možného použití aktivní atmosféry a kvůli faktu, že jakýkoliv plyn (i inertní) v případě znečištění může

výrazně zvýšit svou reaktivitu, je třeba použít odolnější materiály pro samotnou nádobu a počítat s horší životností namáhaných komponent (např. termočlánky) [17].

Velkou nevýhodou HIP je finanční náročnost pořízení a provozu zařízení, navíc je obtížné přizpůsobit zařízení kontinuální produkci, z důvodu práce v uzavřené inertní atmosféře [20]. Všeobecně lze říct, že slinovací procesy s působením externího tlaku jsou vhodné pouze pro produkty s vysokou přidanou hodnotou [6].

Jak již bylo zmíněno, pomocí HIP technologie lze vyrobit keramické materiály s výbornými optickými vlastnostmi. Za konkurenci lze v tomto směru považovat technologii SPS (z anglického Spark Plasma Sintering), kterou lze taktéž dosáhnout výjimečných optických vlastností keramického materiálu, a to navíc za výrazně nižší teploty a v kratším čase, než při HIPovacím procesu [29].

Při SPS je keramický práškový materiál vložen do uhlíkové formy, která je usazena mezi dvě elektrody ve vakuované (či argonové) komoře. Elektrodami je poté na keramický práškový materiál aplikován pulsní stejnosměrný proud, zatímco na něj působíme uniaxiálním tlakem o řádu desítek MPa. Jak keramický práškový materiál, tak uhlíková forma jsou elektrickým proudem intenzivně ohřívány rychlostí ohřevu v řádu stovek °C/min. Díky tomu je dosaženo velmi rychlého slinutí s výjimečnými úrovněmi zhutnění (až 100 % teoretické hustoty) a minimálním růstem zrn. Metoda SPS je tak velmi vhodná pro slinování nanometrických keramických práškových materiálů. [5]

Aplikace pulzů stejnosměrného proudu na formu a keramický práškový materiál má za následek efektivní a rychlé slinutí. Konkrétní fyzikální pochody, které probíhají během SPS procesu a způsobují vysokou efektivitu, jsou mimo zaměření této práce, pro detailní popis lze odkázat na literaturu [7].

Nevýhodou SPS je velmi omezená pestrost tvarů, které lze vyrábět, prakticky jsou produkovány pouze tenké disky. Další nevýhodou je kontaminace vzorků grafitem pocházejícím z formy [5]. V současné době lze pozorovat trend a snahu o aplikování SPS na sériovou a hromadnou výrobu pokročilých keramických materiálů [7].

2.3. Optické vlastnosti pevných látek

2.3.1. Interakce světla s pevnými látkami

V této kapitole bude popsáno chování pevných látek při jejich interakci se světlem, tedy s viditelnou složkou elektromagnetického spektra o vlnových délkách $\lambda \approx 400 \text{ nm} - 750 \text{ nm}$ [30]. Pro popsání jevů, které nastávají při interakci světla s jiným prostředím, bude využito jak částicové, tak vlnové povahy světla [31].

Elektromagnetické záření se ve vakuu šíří stále stejnou rychlostí, rychlostí světla $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, která je vázána k jeho elektrické a magnetické složce dle rovnice [32]:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \mu_0}}, \quad (2.5)$$

kde ε_0 je (elektrická) permitivita vakua a μ_0 je (magnetická) permeabilita vakua. Pro jiná prostředí než vakuum, lze pak rychlost světla vyjádřit jako [32]:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \cdot \mu}}, \quad (2.6)$$

kde obdobně ε je permitivita prostředí a μ je permeabilita prostředí.

Při přechodu světla z jednoho prostředí do druhého – pro potřeby této práce uvažujeme přechod ze vzduchu do pevné látky – dochází k několika jevům. Část světla dopadajícího na rozhraní se odrazí, část projde skrz pevnou látku a část je pevnou látkou absorbována. Dopadající paprsek světla je tedy rozdělen do tří paprsků tak, že součet jejich intenzit se rovná intenzitě světla dopadajícího neboli [32]:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R, \quad (2.7)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího světla a I_T , I_A a I_R jsou příslušné intenzity světla propuštěného, absorbovaného a odraženého pevnou látkou. Intenzita je definována jako počet fotonů dopadajících na jednotkovou plochu za jednotku času. Pokud bychom rovnici 2.7 vydělili I_0 , dostaneme obdobně užitečný vztah [31]:

$$1 = T + A + R, \quad (2.8)$$

kde $T = \frac{I_T}{I_0}$, $A = \frac{I_A}{I_0}$ a $R = \frac{I_R}{I_0}$ jsou propustnost, absorptivita a odrazivost daného materiálu, tedy jeho materiálové vlastnosti. Z rovnice 2.8 je patrné, že není možné, aby nějaký materiál současně vykazoval vysokou propustnost, absorptivitu a odrazivost, tyto vlastnosti jsou si tedy navzájem konkurenční [31]. V závislosti na tom, která z těchto vlastností je dominantní, rozlišujeme tři základní skupiny materiálů [32]:

- propustné (transparentní) – materiály, u kterých lze zanedbat intenzitu odraženého a absorbovaného světla, většina dopadajícího světla je propuštěna skrz materiál,
- průsvitné (translucentní) – materiály, u kterých dochází k rozptylu propuštěného světla a k výraznější absorpci či odražení (objekty, na které hledíme skrz takovýto materiál nejsou jasně rozlišitelné),
- neprůhledné – materiály, u nichž nedochází k propouštění světla, veškeré dopadající světlo je buď absorbováno, nebo odraženo.

Důležité je poznamenat, že materiál jednoho chemického složení může vykazovat propustné, průsvitné i neprůhledné chování (v závislosti na mikrostruktuře a vlnové délce světla) [1]. Optické vlastnosti (chování) materiálů souvisí s jejich atomární a elektronovou strukturou a jejich interakcemi s dopadajícím světlem (elektromagnetickou vlnou). Za nejdůležitější z těchto interakcí lze považovat elektrickou polarizaci a elektronové přechody [32]. Jelikož jsme se na začátku této kapitoly omezili pouze na interakci pevných látek s viditelným spektrem elektromagnetického záření, jevy, které nastávají při interakci se zářeními z jiné části spektra, nebudeme rozebírat (např. difrakce pro rentgenové záření) [30].

2.3.2. Elektrická polarizace

Při elektrické polarizaci dochází k interakci elektrické složky světla s elektronovým obalem atomů v materiálu. Z takové interakce mohou plynout dva důsledky. Elektronový obal může absorbovat část světelné energie, či jeho vlivem dojde ke zpomalení světelné vlny. Zpomalení světelné vlny vnímáme jako takzvaný lom světla (refrakci) [32]. Lom světla v materiálu vyjadřujeme pomocí indexu lomu, který definujeme jako [32]:

$$n = \frac{c}{v}, \quad (2.9)$$

kde n je index lomu, c rychlost šíření světla ve vakuu a v rychlost šíření světla v daném materiálu (prostředí). Vzhledem k tomu, že rychlost světla v nějakém prostředí je vždy nižší než ve vakuu, je hodnota indexu lomu vždy větší než 1 (běžné hodnoty jsou v rozmezí od 1,003 pro vzduch do 3,0 pro látky s velkou hustotou) [1]. Hodnota indexu lomu je závislá na vlnové délce interagujícího světla a pro většinu materiálů klesá s rostoucí vlnovou délkou [31, 33]. Pokud do rovnice 2.9 zakomponujeme rovnice 2.5 a 2.6 dostaneme po zjednodušení výraz [32]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r}, \quad (2.10)$$

kde ε_r a μ_r jsou relativní permitivita, respektive relativní permeabilita prostředí.

Absorptivitu materiálu lze vyjádřit pomocí absorpčního koeficientu α , který definuje úbytek intenzity světla při průchodu materiálem za jednotkovou délku. Absorpční koeficient lze definovat dle Beerova zákona jako [33]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.11)$$

kde z je pozice, ve kterém zjišťujeme intenzitu světla (vzdálenost, kterou světlo urazilo v materiálu), $I(z)$ je intenzita světla na pozici z , I_0 je intenzita dopadajícího světla (intenzita pro $z = 0$) a α zmíněný absorpční koeficient. Absorpční koeficient je silně závislý na frekvenci (vlnové délce) dopadajícího světla, je tedy možné, aby pro jednu frekvenci (vlnovou délku) materiál absorboval, ale pro jinou propouštěl [31]. Po dosazení za $z = x$ (kde x je vzdálenost mezi místem vniku a opuštění světla do, respektive z, materiálu) lze rovnicí 2.11 vyjádřit i intenzitu propuštěného světla materiálem (za předpokladu nulového odrazu na povrchu) [32].

2.3.3. Elektronové přechody a luminiscence

V případě elektronových přechodů je energie dopadajícího světla využita k excitování elektronu z obsazeného valenčního stavu do vakantního stavu na energeticky vyšší hladině. Změnu energie elektronu lze pak vyjádřit pomocí rovnice [32]:

$$\Delta E = h\nu, \quad (2.12)$$

kde ΔE je změna energie, h Planckova konstanta a ν je frekvence interagujícího světla, ve vztahu k vlnové délce světla rovnicí [32]:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.13)$$

kde λ je vlnová délka a c je rychlost světla. Důležité je zdůraznit, že energetické stavy elektronu jsou diskrétní, tedy excitaci elektronu umožní pouze dopadající světlo o přesné hodnotě ν [32].

Jev, při kterém se excitovaný elektron samovolně navrátí do původního stavu za doprovodu emise světla o specifické vlnové délce (frekvenci), nazýváme luminiscencí. Luminiscence je obecný pojem, dále se dělí například na termoluminiscenci nebo fotoluminiscenci, při které dochází k excitaci elektronu pomocí tepelné, respektive světelné energie (vzhledem k tématu této práce bude zaměřena pozornost právě na fotoluminiscenci). Ne každý excitovaný elektron podléhá zpětnému přechodu do původního stavu s emisí světla, ale může svoji energii uvolnit ve formě tepla. V případě fotoluminiscence má vyzářené světlo větší vlnovou délku než světlo, které elektron excitovalo, a to sice kvůli relaxaci elektronu. Před zpětným přechodem elektron relaxuje na nižší energetickou hladinu, než na kterou byl excitován, sníží svou energii a emitované světlo má tak dle rovnice 2.12 nižší energii (vyšší vlnovou délku) než světlo absorbované. Snížení energie absorbovaného světla ku světlu emitovanému se nazývá Stokesův posuv. [33, 34]

Většina látek vykazující luminiscenční chování je tvořena transparentním krystalem (hostitel) a dodatečným iontem (aktivátor). Aktivátor je přidáván do hostitelského krystalu ve velmi malém množství a je zodpovědný za výsledné luminiscenční vlastnosti. Chování aktivátoru v hostitelském krystalu je popsáno pomocí modelu konfiguračních souřadnic. Tento model je mimo hlavní zaměření této práce, pro jeho detailní popsání je možno využít relevantní literatury [34–36]. Proces luminiscence lze popsat následovně. Aktivátor přijme energii a je excitován. Po excitaci se navrátí do původního stavu, a to buď radiálně, nebo neradiálně. Při neradiálním návratu je energie uvolněná sestupem na nižší energetickou hladinu pohlcována hostitelským krystalem ve formě vibrací krystalové mřížky (generace tepla). Při radiálním návratu je energie uvolňována právě ve formě fotonů. Pokud tedy chceme dosáhnout luminiscenčního chování materiálu, je nutné co nejvíce potlačit neradiální proces. [35]

Pokud jsou v hostitelském krystalu přítomny dva ionty, může se jeden chovat jako tzv. senzibilizátor. Senzibilizátor funguje jako absorbent energie a je excitován, část jeho energie je předána druhému iontu (aktivátoru), který je taktéž excitován. Emisní spektrum následně ukazuje deexcitaci obou těchto iontů. V případě působení vysoké energie na krystal (rentgenové záření, elektronový svazek) je možná i excitace celé krystalové mřížky, zpětné emisní spektrum však ukazuje deexcitaci pouze aktivátoru (mřížka předá svoji excitovanou energii aktivátoru). [35]

Prvky nejčastěji vystupující jako aktivátory jsou přechodné kovy (nezaplněné d orbitály) a prvky vzácných zemin (nezaplněné f orbitály). Typickým zástupcem luminiscenčních prvků jsou například dvojmocné europium, ytterbium, samarium, trojmocný cer, terbium, yttrium, neodým, dysprosium, erbium, europium, chrom, čtyřmocný cer, praseodym, terbium a další [35]. Rozbor a vysvětlení původu luminiscenčního chování aktivátorů není cílem této práce, pro detailní popis lze odkázat na relevantní literaturu [35–37].

2.3.4. Optické vlastnosti keramických materiálů

Z počátku této kapitoly budou popsány optické vlastnosti obecně ideálních nekovových materiálů, poté budou detailně rozebrány polykrystalické keramické materiály. V předchozí kapitole bylo uvedeno, že optické vlastnosti materiálů souvisí s jejich atomovou, iontovou a elektronovou strukturou. S odvoláním na elektronovou pásovou strukturu látek můžou nekovové materiály na rozdíl od kovů vykazovat průhlednost či průsvitnost. Pro studium jejich optických vlastností (opět na rozdíl od kovových materiálů) je tedy nutné uvažovat kromě absorptivity a odrazivosti i lom světla v materiálu [32].

Jelikož naprostá většina nekovových materiálů nevykazuje významné magnetické vlastnosti (tedy $\mu_r \approx 1$), lze jednoduše vyjádřit index lomu jako [31]:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r}, \quad (2.14)$$

tedy index lomu souvisí pouze s dielektrickou konstantou daného materiálu [32]. Tento vztah je důsledek elektronové struktury dielektrických (nekovových) materiálů. Elektrické dipóly jsou interagujícím světlem polarizovány a tím je světlo zpomalováno (či kompletně absorbováno) [31]. Hodnota indexu lomu nekovových materiálů silně souvisí s následujícími faktory [1]:

- velikost iontů – materiály, které mají ve struktuře velké ionty, vykazují vyšší n , jelikož velké ionty jsou snadněji polarizovatelné,
- struktura – polymorfní struktury stejného materiálu o vyšší hustotě mají vyšší n ,
- krystalová mřížka a její orientace - n je nejvyšší ve směru těsného uspořádání (v případě kubických soustav jsou optické vlastnosti izotropní),
- vnitřní napjatost – izotropní materiál namáhaný tahovým napětím vykazuje snížení n ve směru namáhání a narůst n kolmo na směr namáhání.

S indexem lomu nekovových materiálů souvisí i jejich odrazivost (reflektivita) R . Za předpokladu kolmého dopadajícího paprsku ji definujeme jako [32]:

$$R_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}, \quad (2.15)$$

kde n_2 a n_1 jsou indexy lomu materiálu a okolního prostředí (za předpokladu pozorování odrazivosti materiálu na vzduchu lze n_1 nahradit 1) a R_1 odrazivost daného materiálu [32]. V případě vícenásobného odrazu lze celkovou odrazivost definovat jako [38]:

$$R_2 = \frac{2R_1}{1 + R_1}, \quad (2.16)$$

kde R_2 je celková odrazivost materiálu (pro polykrystalickou Al_2O_3 keramiku ve viditelném spektru $R_2 = 0,14$ [39]).

Světlo, které není odraženo, vstupuje do materiálu, kde je buď absorbováno, nebo prochází skrz. Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, absorpce probíhá buď pomocí elektrické polarizace, či významnějšími elektronovými přechody. Při absorpci světla dochází k excitaci elektronu z téměř zaplněného valenčního pásu do volného stavu. Musí být při tom překonána energetická bariéra zakázaného pásu E_g . Tím, že platí rovnice 2.12, lze s pomocí rovnice 2.13 vyjádřit podmínku pro úspěšnou excitaci elektronu jako [32]:

$$E_g < \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.17)$$

tedy pokud má dopadající světlo energii nižší než E_g , nedojde k jeho absorpci a materiál se bude jevit jako transparentní a bezbarvý. Naopak pokud bude jeho energie vyšší než E_g , materiál bude neprůhledný a barevný. Z toho vyplývá, že pro viditelné světlo (s vlnovou délkou $\lambda \approx 400 \text{ nm} - 750 \text{ nm}$) dochází k jeho plné absorpci látkami, které mají $E_g < 1,8 \text{ eV}$, naopak látky s $E_g > 3,1 \text{ eV}$ nebudou schopné viditelné světlo absorbovat a budou tedy světlo propouštět [30, 32]. Každý nekovový materiál má mezní hodnotu vlnové délky, kterou již nepropouští a plně ji absorbuje, právě v závislosti na velikosti E_g [32].

S absorpcí materiálu souvisí i jeho barva. Materiál se jeví jako barevný, pokud jsou jím selektivně absorbovány specifické vlnové délky dopadajícího světla, pokud jsou rovnoměrně absorbovány všechny vlnové délky světla, materiál se jeví jako bezbarvý [32].

Rovnice intenzity pro světlo propuštěné nekovovým materiálem, lze vyjádřit pomocí upravené rovnice 2.11 jako [32, 38]:

$$I_T = I_0(1 - R_2)^2 e^{-\alpha t}, \quad (2.18)$$

kde I_T je intenzita světla prošlého materiálem, I_0 intenzita dopadajícího světla, R_2 celková odrazivost, α absorpční koeficient a t tloušťka materiálu (za předpokladu kolmo dopadajícího světla) [32]. V případě, že by materiál nevykazoval žádné ztráty rozptylem a absorpcí, lze vyjádřit teoretickou maximální intenzitu procházejícího světla (za předpokladu pozorování odrazivosti na vzduchu) jako [38]:

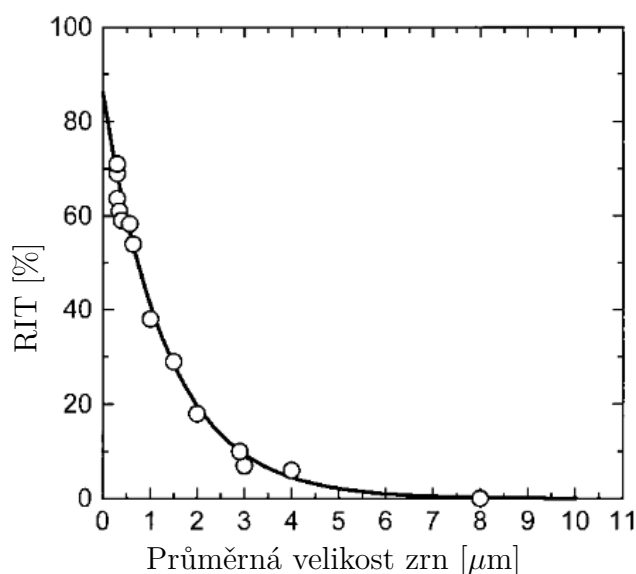
$$T_{th} = (1 - R_2) = \frac{2n}{n^2 + 1}, \quad (2.19)$$

kde T_{th} vyjadřuje teoretickou maximální intenzitu procházejícího světla. Je nutno podotknout, že jde o hodnotu uvažovanou za předpokladu dokonale hladkých povrchů, reálná hodnota je ovlivněna ztrátami dodatečnou reflexí z důvodu drsnosti povrchů vzorku [38].

Obecně byly představeny všechny hlavní veličiny a podmínky související s optickými vlastnostmi nekovových materiálů. Následující text se věnuje popisu optických vlastností polykrystalických keramických materiálů. Polykrystalické keramické materiály jsou totiž velmi často neprůhledné, ač mají dostatečně široký zakázaný pás E_g a ve formě monokrystalu průhledné jsou. Důvodem tohoto faktu je rozptyl světla v polykrystalickém materiálu, který nastává převážně kvůli těmto faktorům [1, 8, 32, 40]:

- tloušťka – viz rovnice 2.18,
- porozita – z důvodu lomu procházejícího světla na rozhraní materiál – pór dochází k výraznému odrazu a rozptylu světla, se vzrůstající porozitou pozorujeme rapidní pokles průsvitnosti materiálu (póry se srovnatelnou velikostí jako je vlnová délka procházejícího světla, velmi výrazně přispívají k rozptylu světla),

- heterogenita – obdobný případ jako u porozity, dochází k rozptylu světla z důvodu rozdílných n různých fází materiálu (nečistoty, precipitáty),
- hranice zrn – z důvodu rozdílných krystalových orientací jednotlivých zrn (mnohem výraznější efekt v případě materiálů s anizotropií n , tedy nekubických),
- velikost zrn – výrazná klesající závislost propustnosti světla na velikosti zrn (viz Obr. 2.3),
- vlnová délka – světlo s nižší vlnovou délkou je v materiálu výrazněji rozptylováno oproti světlu s vlnovou délkou vyšší,
- drsnost povrchu – rozptyl světla na nerovnostech.



Obrázek 2.3: Závislost RIT (viz rovnice 2.20) na průměrné velikosti zrn [40]

Jak je patrné z rovnice 2.18 průhlednost či průsvitnost polykrystalického keramického materiálu výrazně ovlivňuje tloušťka vzorku. Z toho důvodu je nutné uvádět pozorované vlastnosti vždy ve vztahu k tloušťce vzorku [38]. Významným faktorem ovlivňující průhlednost polykrystalických materiálů je porozita, tedy prvním krokem pro získání transparentního polykrystalického keramického materiálu je maximální možná redukce pórů [29]. Jak prakticky dosáhnout nulové pórovitosti bylo rozebráno v kapitole 2.2.2. Vzhledem k dalším popsáním vlivům má značnou roli na výslednou průhlednost také volba aditivních materiálů. Ideální je používat materiál co nejčistšího chemického složení, pokud už však jsme nuceni (či chceme) přidávat aditiva, je důležité mít co nejmenší možnou koncentraci pro jejich úspěšné rozpuštění v tuhém roztoku, tedy pro zamezení vzniku vícefázové struktury. Neméně důležitou roli hraje i anizotropie optických vlastností daného materiálu. S výhodou lze použít materiálů které anizotropii nevykazují, tedy těch s kubickou mřížkou (MgO , Y_2O_3 , YAG, MgAl_2O_4) [29].

Vliv velikosti zrn, optické anizotropie krystalu a vlnové délky světla lze dle Appetze a van Bruggena [38, 40, 41] shrnout v jedné rovnici vyjadřující takzvanou Real In-line Transmission (RIT), tedy intenzitu propuštěného světla v přímém směru [40]:

$$RIT = T_{th} \cdot \exp \left\{ -3\pi^2 \frac{\Delta n^2 r d}{\lambda_0^2} \right\}, \quad (2.20)$$

kde RIT vyjadřuje intenzitu propuštěného světla, T_{th} teoretickou maximální možnou intenzitu propuštěného světla (viz. 2.19), Δn rozdíl indexů lomu ve dvou navzájem kolmých rovinách (tzv. dvojlom, tedy rozdělení procházejícího paprsku z důvodu anizotropie mřížky) [41], r polovinu průměrné velikosti zrn, d tloušťku vzorku a λ_0 vlnovou délku světla [38, 40]. Rovnice 2.20 je určena pro opticky anizotropní materiály, obecně lze tuto rovnici vyjádřit v následujícím tvaru [42]:

$$RIT = T_{th} \cdot \exp(-C_{sca} \cdot t), \quad (2.21)$$

kde C_{sca} je efektivní rozptylový koeficient vyjadřující celkový rozptyl světla v materiálu a t je tloušťka vzorku [42].

Veličina RIT vyjadřuje, zda se jedná o vzorek průhledný, či průsvitný. Pouze materiály, které vykazují průsvitnost nezávislou na tloušťce (tedy ty s hodnotou RIT blízkou k teoretickému maximu), lze nazývat plně průhlednými či plně transparentními [38, 40, 41].

V praxi je RIT měřeno pomocí červeného laseru o vlnové délce 645 nm (konkrétní hodnota vlnové délky se může lišit dle přístroje). Detektor zaznamenává světlo, které projde skrz vzorek a vyhodnocuje jeho intenzitu. Z důvodu větší vzdálenosti detektoru od vzorku se uvažuje pouze nerozptýlené světlo (jako limitní hodnota rozptylu je považován odklon $0,5^\circ$ od přímého směru). [40]

RIT je možno uvádět jednak jako absolutní hodnotu propuštěného světla (tedy ve smyslu rovnice 2.20 a 2.21), nebo jako relativní hodnotu vůči teoretickému maximu propuštěného světla T_{th} . Pokud není uvedeno jinak, jsou veškeré hodnoty RIT uvedené v této práci myšleny jako hodnoty absolutní. V následující kapitole budou uváděny hodnoty RIT od různých autorů. Jelikož není jednotná konvence v tom, při jaké hodnotě vlnové délky se měří a uvádí hodnoty RIT, je u každé hodnoty specifikována vlnová délka měřícího paprsku a tloušťka vzorku. Pokud tak není uvedeno, neuvedli tyto hodnoty ani autoři zmiňované práce.

2.4. Současné poznatky v oblasti transparentních polykrystalických Al_2O_3 keramik

Al_2O_3 je nejrozšířenější pokročilý keramický materiál [1] charakteristický svojí vysokou tvrdostí, pevností a výbornou korozní odolností. Díky tomu je vhodnou volbou pro náročné aplikace, kde je nutný transparentní materiál, ale běžné či tvrzené sklo svými vlastnostmi nedostačuje (elektromagnetická okna, transparentní pancíř, obal vysokotlakových halidových lamp) [29]. Polykrystalická keramika z Al_2O_3 se submikrometrovými zrny předčí svými mechanickými vlastnostmi i monokrystal Al_2O_3 (safír) [4]. Základní předpoklad pro transparentní chování Al_2O_3 splňuje, jelikož velikost zakázaného pásu je rovna $E_g = 9,9 \text{ eV}$ [41].

Al_2O_3 se vyskytuje v několika fázích lišících se svou krystalovou mřížkou (hexagonální těsně uspořádaná, kubická, monoklinická, hexagonální, ortorombická, tetragonální). Nejběžnější, termodynamicky stabilní Al_2O_3 (korund) se vyskytuje v hexagonální těsně uspořádané mřížce (HCP) [43]. HCP je struktura opticky anizotropní, průměrný rozdíl indexů lomu podél dvou os krystalové mřížky je $\Delta n = 0,005 - 0,008$ [4, 41]. Jak bylo uvedeno v kapitole 2.3.4, je výhodnější transparentní materiály připravovat z materiálů nevykazujících optickou anizotropii – HCP struktura negativně ovlivňuje optické vlastnosti výsledného produktu.

Jak bylo popsáno v kapitolách 2.2.1, 2.2.2 a 2.3.4, příprava polykrystalických keramických materiálů vyžaduje použití pokročilých procesů. Pro tvarování Al_2O_3 keramických polotovarů jsou běžně využívány metody mokrého tvarování, tedy například suspenzní odlévání [44–46], metody přímé konsolidace (gelcasting) [4, 27] či tape casting [47, 48]. Výjimečně lze využít i metod suchého tvarování, jako například uniaxiální lisování [49]. Dle Krella a kol. [38] je optimální použít bezdefektní metody tvarování green body, které umožňují snížení slinovací teploty [38]. Hlavní motivací následujícího slinování je totiž dosažení co nejnižší slinovací teploty, při které bude zaručeno dostatečné zhutnění a zároveň však bude maximálně omezen růst zrn. V případě Al_2O_3 lze procesy slinování rozdělit do tří hlavních směrů [45]:

- slinovací procesy s využitím HIP,
- slinovací procesy s využitím vakuového slinování,
- slinovací procesy s využitím SPS.

Dalším krokem po mokrému tvarování je běžně voleno slinování vakuové [49] či s pomocí HIP [27]. V případě HIP jsou keramické polotovary nejprve předslinuty a následně postHIPovány. Autoři uvádí různé režimy a teploty předslinutí. Mizuta a kol. [44] nejprve předslinovali při teplotě 1240°C s dobou výdrže 2 hodiny, následovalo postHIPování při teplotě $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ a tlaku 150 MPa s dobou výdrže 1 hodiny. Při teplotě HIPování 1350°C bylo dosaženo nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 46 \%$ (vzorky o tloušťce 1 mm).

Trunec a kol. [27] uvádí úspěšnou přípravu transparentní Al_2O_3 dopovaného nanočásticemi ZrO_2 a MgAl_2O_4 . Předslinutí probíhalo pro různé teploty mezi $1210\text{--}1340^\circ\text{C}$ s dobou výdrže 2 hodiny. PostHIPování probíhalo pro různé teploty mezi $1190\text{--}1295^\circ\text{C}$ za tlaku 198 MPa s dobou výdrže 3 hodiny. Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 70 \%$ (vzorek o tloušťce $0,8 \text{ mm}$, vlnová délka $632,8 \text{ nm}$) bylo dosaženo pro teplotu předslinutí 1300°C a teplotu postHIPování 1265°C .

S úspěchem jsou popisovány i kombinace více procesů, například vakuové slinování a HIP [50], či SPS a HIP [4]. Petit a kol. [50] nejprve využili předslinutí ve vakuové peci (10^{-6} mbar) za teploty $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 2–17 hodin. Následujícím krokem bylo postHIPování při teplotách 1180 či $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tlaku 170 MPa s dobou výdrže 3–5 hodin. Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 58\%$ (vzorek o tloušťce 1 mm , vlnová délka 640 nm) bylo dosaženo pro teplotu předslinutí $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 2 hodin a postHIPováním za teploty $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 5 hodin.

Trunec a kol. [4] uvádí úspěšnou přípravu transparentní Al_2O_3 kombinací SPS a HIP. Keramické polotovary připravené gelcastingem byly předslinuty pomocí SPS za teploty 1125 – $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, slinovacího tlaku 80 MPa a s dobou výdrže 10 minut. Následně byly vzorky temperovány za teploty $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ na vzduchu po dobu 10 hodin pro eliminaci uhlíkové kontaminace z SPS procesu. PostHIPování probíhalo pro různé teploty mezi 1190 – $1295\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tlaku 198 MPa s dobou výdrže 3 hodiny. Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 76\%$ (vzorky o tloušťce $0,8\text{ mm}$, vlnová délka $632,8\text{ nm}$) bylo dosaženo pro teplotu SPS předslinutí $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplotu postHIPování $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Jiní autoři uvádí úspěšnou přípravu transparentních Al_2O_3 keramik i bez využití HIP. Zhang a kol. [49] využili rychlého vakuového slinování Al_2O_3 dopovaného MgO . Pro vytvarování keramických polotovarů bylo využito uniaxiálního lisování o tlaku 200 MPa . Keramické polotovary byly slinovány při teplotě $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 2 hodiny. Následovalo slinování při teplotě 1500 – $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve vakuu ($5 \cdot 10^3\text{ Pa}$) s dobou výdrže 0–30 minut. Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 65\%$ (vzorek o tloušťce 2 mm , vlnová délka 1100 nm) bylo dosaženo pro vzorek s $0,1\text{ hm. \% MgO}$ při teplotě slinování $1670\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 5 minut.

Zhou a kol. [48] uvádí přípravu průsvitných Al_2O_3 vzorků pomocí metody tapecasting a izostatického lisování za studena s následným vakuovým slinováním. Slinování probíhalo za teploty $1810\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 5 hodin za tlaku 10^{-3} Pa . Hodnoty RIT dosahovaly až 40% pro vlnovou délku 800 nm . Je patrné, že v porovnání s ostatními metodami přípravy vykazuje tapecasting nejnižší hodnoty RIT [45].

Využití metod mokrého tvarování a SPS uvádí Lallemant a kol. [51]. Ze suspenze odlité vzorky byly slinovány za konstantního tlaku 80 MPa za teploty 1130 – $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 10 minut. Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 53\%$ (vzorky o tloušťce $0,88\text{ mm}$, vlnová délka 640 nm) byly dosaženy pro teplotu slinování $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ u vzorků, které byly po suspenzním odlití izostaticky lisovány za studena tlakem 360 MPa .

Pro přípravu transparentní Al_2O_3 lze i vynechat krok mokrého tvarování a využít pouze metody SPS. Grasso a kol. [52] využili pouze SPS s teplotou slinování 950 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ s dobou výdrže 20 minut a uniaxiálním tlakem 200 , 400 a 500 MPa (formy z kompozitu s uhlíkovými vlákny, či karbidu wolframu). Nejvyšší hodnoty $\text{RIT} = 65,4\%$ (vzorek o tloušťce $0,8\text{ mm}$, vlnová délka 645 nm) byly dosaženy za teploty slinování $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 500 MPa při využití forem z karbidu wolframu.

Jak je patrné z předchozích odstavců, transparentního polykrystalického Al_2O_3 lze dosáhnout různými postupy, které ústí v přibližně shodné výsledky a nelze exaktně rozhodnout, která metoda je pro přípravu vhodnější (například časová omezení HIP procesů jsou vyvážena menším mechanickým namáháním a vyšší čistotou procesu oproti SPS, kde nastává kontaminace uhlíkem) [4]. Jelikož se tato práce zabývá přípravou Al_2O_3 s fotoluminiscenčními vlastnostmi, následující text se detailněji zaměřuje na současné poznatky v oblasti přípravy a vlastností Al_2O_3 dopovaného prvky umožňující luminiscenci. Rešerše luminiscenčních vlastností není hlavním cílem této práce, proto zde nebudou tyto vlast-

nosti detailně teoreticky rozebírány. Pro jejich detailní popis se lze obrátit na každou z následujících zmíněných prací.

Běžnými prvky, kterých je využíváno pro dopování Al_2O_3 jsou například prvky vzácných zemin (luminiscenčním prvkům byla věnována pozornost v kapitole 2.3.3). Komplikací přípravy Al_2O_3 právě s těmito dopanty je jejich omezená rozpustnost v tuhém roztoku, která se pohybuje na úrovni 10^{-3} at. % [53]. Překročení mezní rozpustnosti vede nejprve k segregaci dopujících prvků či k tvorbě sekundárních fází (inkluzí) negativně ovlivňujících optické vlastnosti daného materiálu [39]. Kromě prvků vzácných zemin je tedy zaměřeno i vůči prvkům s dobrou rozpustností v Al_2O_3 , jakým je například chrom [54], který s Al_2O_3 vykazuje neomezenou rozpustnost [55].

Tato diplomová práce navazuje na předchozí znalosti a práce provedené na ÚMVI a CEITEC VUT [3, 46, 54, 56–58] v oblasti transparentní Al_2O_3 keramiky s luminiscenčními vlastnostmi. V první práci zabývající se transparentními Al_2O_3 keramikami [3] dopovanými Nd, Eu a Er byly keramické polotovary připravovány suspenzním odléváním do PVC misek. Následně byly předslinuty do fáze uzavřené pórovitosti. Použity byly dva předslinovací režimy – konvenční předslinutí a dvojstupňové předslinutí. Při konvenčním předslinutí byly vzorky ohřívány rychlostí $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu v rozsahu $1390\text{--}1550\text{ }^\circ\text{C}$ bez výdrže na teplotě předslinování a s ochlazením na laboratorní teplotu stejnou rychlostí. Při dvoustupňovém předslinutí byly nejprve ohřáty rychlostí $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $1440\text{ }^\circ\text{C}$ a ihned zchlazeny na teplotu v rozsahu $1150\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$. Následovalo postHIPování za tlaku 200 MPa a teploty $1280\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Jako optimální je popisováno dosažení fáze uzavřené pórovitosti s relativní hustotou v rozmezí $95\text{--}97\text{ }%$. Tím je zajištěna dostatečně jemnozrná struktura; doslinutí do plně hutného keramického tělesa úspěšně proběhne během postHIPovacího procesu. [3]

S jemnější strukturou souvisí též RIT. Hrubnutí mikrostruktury (v řadě od nejjemnější $\text{Er} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Nd}$) má za následek pokles RIT. Vzorky předslinuté konvenčně nedosahovaly takových hodnot RIT jako vzorky předslinuté dvoustupňovým předslinováním. Toho je dosaženo díky lepšímu rozpuštění dopantů podél hranic zrn při dlouhé výdrži na slinovací teplotě během dvojstupňového slinování a zamezení vzniku většího množství a zmenšení velikosti již vzniklých sekundárních inkluzí. Fotoluminiscenční vlastnosti takto připravených keramik byly srovnatelné s vlastnostmi podobných materiálů. [3]

V navazujících pracích [46, 56, 57] byl předslinovací režim optimalizován pro keramiky dopované Er a Eu. Použito bylo dvojstupňové předslinutí s počáteční teplotou $1440\text{ }^\circ\text{C}$ bez výdrže a následným zchlazením na teplotu $1280\text{ }^\circ\text{C}$ s dobou výdrže 10 hodin. PostHIP proces byl proveden za tlaku 200 MPa a teploty $1280\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Nejvyšší hodnoty RIT (vzorek o tloušťce $0,8\text{ mm}$, vlnová délka $632,8\text{ nm}$) se pro takto připravené vzorky pohybovaly v rozmezí $55\text{--}57\text{ }%$.

Z ostatních autorů, věnujících se přípravě Al_2O_3 dopovaného prvky vzácných zemin, popisují úspěšnou přípravu Tb dopovaného Al_2O_3 pomocí metody SPS Penilla a kol. [59]. Připravená polykrystalická keramika vykazovala fotoluminiscenční vlastnosti s vysokými hodnotami RIT. Pro vlnovou délku 800 nm bylo dosaženo $\text{RIT} = 75\text{ }%$, což pro vlnovou délku 640 nm odpovídá přibližně $\text{RIT} = 55\text{ }%$. [59]

Lallemant a kol. [39] popisují přípravu La a Zr dopovaného Al_2O_3 připraveného pomocí metody SPS. La dopované vzorky vykazovaly nepatrně lepší optické vlastnosti v porovnání s Zr vzorky. V případě La dopování bylo dosaženo $\text{RIT} = 53\text{ }%$, v případě Zr dopování bylo dosaženo $\text{RIT} = 48\text{ }%$ (oba vzorky o tloušťce $0,8\text{ mm}$, vlnová délka 640 nm). Fotoluminiscenční vlastnosti nebyly určovány. [39]

V rámci ÚMVI a CEITEC VUT byla také věnována pozornost přípravě transparentní Al_2O_3 keramiky dopované Cr [54] z důvodu jeho neomezené rozpustnosti v Al_2O_3 [60]. Příprava keramických polotovarů probíhala shodně jako v předchozích zmíněných pracích [3, 46]. Vzorky byly předslinuty za teplot v rozmezí 1350–1390 °C s dobou výdrže 2 minuty, rychlost ohřevu a chladnutí byla 20 °C/min. Po předslinutí následovalo postHIPování za teploty 1200 °C a tlaku 200 MPa po dobu 3 hodin. Chrom přítomný ve struktuře měl za následek zpomalení zhutňování i růstu zrn. Vyšší koncentrace chromu a hrubější struktura měly vliv na výslednou RIT. Hrubější struktura a vyšší obsah Cr měl za následek pokles RIT s výraznějším vlivem právě hrubozrnné struktury. Důležité je podotknout, že pokles RIT s vyšší koncentrací Cr není tak výrazný jako v případě prvků vzácných zemin [46, 56]. Nejvyšších hodnot RIT = 44 % (vzorek o tloušťce 0,8 mm, vlnová délka 632,8 nm) bylo dosaženo pro obsah Cr 0,1 at. % a teplotu předslinutí 1380 °C s průměrnou velikostí zrn 450 nm. Vzorek o shodné koncentraci chromu, avšak předslinutý při teplotě 1390 °C s průměrnou velikostí zrn 520 nm vykazoval pouze RIT = 30 %. [54]

Jak již bylo zmíněno, tato diplomová práce navazuje na znalosti a zkušenosti z předchozích prací provedených v rámci CEITEC VUT a ÚMVI [3, 46, 54, 56–58] a v experimentální části bude vycházet z právě popsaných postupů pro optimalizaci přípravy transparentní Al_2O_3 keramiky dopované a kodopované dalšími prvky (Tb, Dy, Cr).

3. Experimentální část

3.1. Příprava keramického polotovaru

Příprava keramického polotovaru probíhala metodou suspenzního odlévání [3, 46, 56]. Prvním krokem byla úprava vstupních oxidových prášků potřebná pro rozbití aglomerátů a agregátů. Prekurzory Tb_4O_7 (velikost primárních částic 45–60 nm, čistota 99,95 %, GTN – Getnanomaterials, USA), Dy_2O_3 (velikost primárních částic 55 nm, čistota 99,9 %, GTN – Getnanomaterials, USA) a Cr_2O_3 (velikost primárních částic 60 nm, čistota 99 %, GTN – Getnanomaterials, USA) byly mlety 24 hodin na válcovém mlýnu (ZrO_2 kuličky o průměru 5 mm, destilovaná voda). Na odstředivce Heraeus (Thermo Fisher Scientific, USA) proběhlo odstředění hrubých agregátů (800 ot./min, 2 minuty) a sedimentace jemného prášku (4500 ot./min, 30 minut). Sedimentovaná suspenze byla sušena při 80 °C po dobu 24 hodin.

Pro zjednodušení popisu vzorků je v Tabulce 3.1 uvedeno jejich zkrácené označování dle jejich chemického složení. Suspenze pro přípravu keramických polotovarů byly připraveny smícháním komponent uvedených v Tabulce 3.2 a v Tabulce 3.3. Použita byla destilovaná voda, ZrO_2 kuličky o průměru 5 mm, disperzant DARVAN (Vanderbilt Minerals, USA), práškový prekurzor Al_2O_3 (velikost primárních částic 150 nm, čistota 99,99 %, TM-DAR, Taimei Chemicals Co., Japonsko) a výše zmíněné práškové prekurzory Tb_4O_7 , Dy_2O_3 a Cr_2O_3 .

Tabulka 3.1: Označování vzorků dle jejich chemického složení

Označení	Dy [at. %]	Tb [at. %]	Cr [at. %]
D05	0,05	-	-
D10	0,1	-	-
D15	0,15	-	-
DC	0,1	-	0,05
T10	-	0,1	-
T15	-	0,15	-
T20	-	0,2	-
TC	-	0,1	0,05

Tabulka 3.2: Hmotnostní navážky složek (v gramech) pro přípravu suspenzí dopovaných Dy

Složka (g)	D05	D10	D15	DC
H_2O	15	15	15	15
ZrO_2 kuličky	100	100	100	100
DARVAN	1,11	1,11	1,11	1,11
Al_2O_3	50	50	50	50
Dy_2O_3	0,046	0,0915	0,1375	0,0915
Cr_2O_3	-	-	-	0,0185

Vzniklá suspenze byla pro dokonalé promísení míchána po dobu 24 hodin ve válcovém mlýnu. Následně byly odděleny ZrO_2 kuličky a suspenze byla přibližně minutu vakuo-ována v exsikátoru pro odplynění. Odplyněná suspenze byla vlita do PVC forem (kruhové

Tabulka 3.3: Hmotnostní navážky složek (v gramech) pro přípravu suspenzí dopovaných Tb

Složka (g)	T10	T15	T20	TC
H ₂ O	15	15	15	15
ZrO ₂ kuličky	100	100	100	100
DARVAN	1,11	1,11	1,11	1,11
Al ₂ O ₃	50	50	50	50
Tb ₄ O ₇	0,0915	0,1375	0,183	0,0915
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,0185

o průměru 45, 50, 55 a 60 mm) a ponechána za laboratorních podmínek pro vysušení a ztuhnutí po dobu 48 hodin.

3.2. Zpracování keramického polotovaru

Po ztuhnutí byly vzorky vyjmuty z PVC forem a předslinovány v peci HT 08/17 (Nabertherm, Německo). Pro předslinutí vzorků bylo zvoleno dvojstupňové slinování [3,46,56]. Nejprve byly rychlostí 20 °C/min vzorky zahřáty na teplotu T_1 , kde byly slinovány po dobu jedné minuty, následně byly rychlostí 20 °C/min zchlazeny na teplotu T_2 . Při této teplotě byly vzorky ponechány po dobu 10 hodin. Po uplynutí této doby byla pec vypnuta a vzorky ponechány k volnému vychladnutí. Vzorky s dostatečnou relativní hustotou (uzavřenými póry) byly následně postHIPovány ve vysokoteplotním izostatickém lisu ABBRA SHIRP (Abra Sinter AG, Švýcarsko, použitý plyn Argon). Jednotlivé kroky (teplota, tlak) celého slinovacího a postHIP procesu všech vzorků jsou uvedeny v Tabulce 3.4.

3.3. Stanovení vlastností předslinutých a postHIPovaných vzorků

3.3.1. Relativní hustota a pórovitost

Po předslinutí bylo provedeno měření relativní hustoty Archimédovou metodou (EN 623-2) pro určení, zda jsou vzorky vhodnými kandidáty pro následný postHIP proces. Vzorky byly nejprve sušeny pod infralampou pro zbavení možné přebytkové vlhkosti. Vysušené vzorky byly zváženy (m_1). Pro všechna vážení byly použity váhy AG64 (Mettler Toledo, USA). Následně byly vzorky vloženy ve skleněné nádobě do exsikátoru. Pomocí vývěvy byl odčerpán vzduch a po 25 minutách byly vzorky pomalu zatopeny destilovanou vodou. Po dalších 25 minutách byly vzorky vyjmuty z exsikátoru a ponechány shodnou dobu volně na vzduchu. Vzorky nasáklé vodou byly zváženy v destilované vodě (m_2), následně byly povrchově osušeny pomocí filtračního papíru a zváženy ve vzdušné atmosféře (m_3). Relativní hustota keramického vzorku pak byla vypočtena pomocí následujícího vzorce:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{(m_3 - m_2)} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100, \quad (3.1)$$

Tabulka 3.4: Kroky předslinovacího a postHIP procesu pro Al_2O_3

Vzorek	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_{HIP} [°C]	p_{HIP} [MPa]
D05	1430	1280	1270	200
	1420	1270	1270	200
	1410	1260	1270	200
	1400	1260	1270	200
D10	1430	1280	1270	200
	1420	1270	1270	200
	1410	1260	-	-
	1400	1260	-	-
D15	1430	1280	1270	200
	1420	1270	1270	200
DC	1430	1280	1270	200
	1420	1270	1270	200
	1410	1260	1270	200
	1400	1260	-	-
T10	1430	1280	-	-
	1420	1270	1270	200
	1410	1260	-	-
	1400	1260	-	-
T15	1430	1280	-	-
	1420	1270	1270	200
T20	1430	1280	-	-
	1420	1270	1270	200
TC	1430	1280	-	-
	1420	1270	1270	200
	1410	1260	1270	200
	1400	1260	-	-

kde ρ_{rel} [%] je relativní hustota vzorku, ρ_{teor} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] je teoretická hustota Al_2O_3 (použita byla hodnota dle výrobce $3,997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a ρ_{H_2O} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] je hustota vody určená dle vzorce:

$$\rho_{H_2O} = \frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} + 0,9984, \quad (3.2)$$

kde T_{H_2O} [°C] je teplota destilované vody, ve které probíhá vážení. Pro určení, zda struktura vykazuje otevřenou pórovitost, bylo použito vzorce:

$$V_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100, \quad (3.3)$$

kde V_o [%] je relativní hustota otevřených pórů. Proces byl opakován celkem třikrát pro zajištění dostatečné statistické relevantnosti.

3.3.2. Studium mikrostruktury

Slinuté vzorky byly vloženy do kovového kruhového rámečku a zasypány granulovaným polystyrenem. Následně byly zasypané vzorky vloženy na 30 minut do sušičky s teplotou

220 °C, v níž se polystyren roztavil a obklopil vzorek. Po vychladnutí byly vzorky (pevně uchycené v polystyrenu) broušeny a leštěny pomocí přístroje TegraPol-25 s hlavicí TegraForce-5 (Struers, Německo). Režim broušení a leštění je uveden v Tabulce 3.5. Vyleštění vzorky byly z tuhého polystyrenu vyjmuty po opětovném zahřátí na teplotu 220 °C.

Naleštěné vzorky byly tepelně naleptány při teplotě 1220 °C (rychlost ohřívání a ochlazování 20 °C/min, výdrž na teplotě 10 minut) a pokryty vodivou vrstvou (zlato). Mikrostruktura byla pozorována na skenovacím elektronovém mikroskopu LYRA 3 (TESCAN, Česká republika). Měření průměrné velikosti zrn bylo provedeno pomocí lineární průsečíkové metody dle ČSN EN 13383-1 (průměrná velikost zrn byla vynásobena hodnotou 1,56 pro stanovení prostorové velikosti zrn) [61].

Tabulka 3.5: Režim broušení a leštění

Krok	Leštící kotouč	Leštící suspenze	Otáčky [1/min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	Kotouč MD-Piano 80	voda	300	30	- ¹
2	Kotouč MD-Piano 220	voda	300	30	10
3	Kotouč MD-Largo	DiaPro Allegro/Largo 9 μm	150	20	5
4	Kotouč MD-Largo	DiaPro Dac 3 μm	150	15	3
5	Plátno MD-Dac	DiaPro Dac 3 μm	150	20	3
6	Plátno MD-Dac	DiaPro NapB 1 μm	150	15	3

3.3.3. Optické a fotoluminiscenční vlastnosti

Před určováním optických a fotoluminiscenčních vlastností byly vzorky nejprve planparalelně leštěny. RIT byla měřena na planparalelně vyleštěných vzorcích pomocí nepolarizovaného He-Ne laseru. Měření probíhalo při vlnových délkách 632,8 nm (RIT₆₃₂) a 785 nm (RIT₇₈₅). Vzdálenost vzorků od detektoru byla 860 mm, apertura laserového svazku byla 0,5°. RIT byla změřena na nejméně pěti různých místech u alespoň dvou vzorků od jednoho materiálu a přepočítána na konstantní tloušťku 0,8 mm.

Emisní a excitační luminiscenční spektra a křivky vyhasínání luminiscence byly určeny pomocí spektrometru Fluorolog FL3-21 (Horiba, Ltd., Japonsko) vybaveným fotonásobičem R928 (Hamamatsu Photonics K. K., Japonsko). Jako excitační zdroj byla použita xenonová lampa (450 W), specifické excitační vlnové délky byly filtrovány pomocí dvojitého mnochromátoru. Všechna měření byla prováděna za pokojové teploty.

¹Dle potřeby - odbroušení dostatečné vrstvy polystyrenu a keramického vzorku pro úspěšné leštění

4. Výsledky a diskuze

4.1. Transparentní Al_2O_3 keramika dopovaná dysprosiem

4.1.1. Relativní hustota a mikrostruktura

Naměřené hodnoty relativních hustot pro jednotlivé předslinuté vzorky jsou uvedeny v Tabulce 4.1. V téže tabulce je rovněž zaznamenána průměrná velikost zrn vybraných postHIPovaných vzorků a RIT (jak bylo uvedeno v kapitole 3.2, postHIP proces a vyhodnocení průměrné velikosti zrn byly aplikovány pouze na vzorky s optimální relativní hustotou po předslinutí).

Tabulka 4.1: Hodnoty relativních hustot, průměrné velikosti zrn a RIT Al_2O_3 vzorků dopovaných Dy (pro přehlednost uvedeny i vzorky DC kodopované Cr)

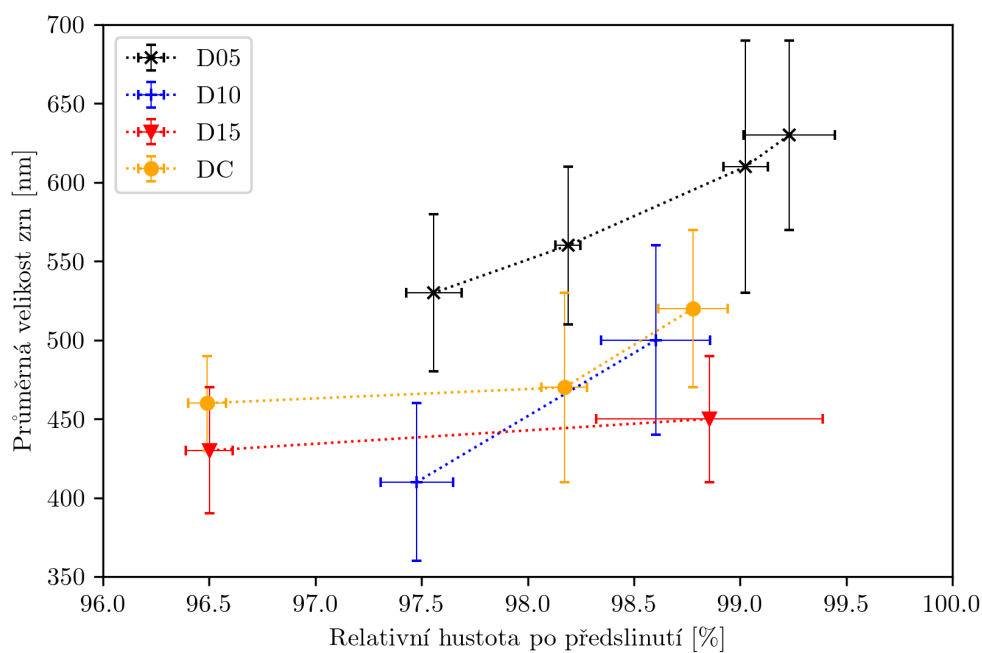
Vzorek	T_1/T_2 [°C]	ρ_{rel} [%]	s_d ¹ [%]	MGS ² [nm]	s_g ³ [nm]	RIT ₆₃₂ [%]	RIT ₇₈₅ [%]
D05	1430/1280	99,2	0,2	630	60	35	44
	1420/1270	99,0	0,1	610	80	47	55
	1410/1270	98,2	0,1	560	50	50	60
	1400/1260	97,6	0,1	530	50	55	62
D10	1430/1280	98,6	0,3	500	60	18	28
	1420/1270	97,5	0,2	410	50	43	51
	1410/1270	95,1	0,1	-	-	-	-
	1400/1260	94,1	0,1	-	-	-	-
D15	1430/1280	98,9	0,5	450	40	15	25
	1420/1270	96,5	0,1	430	40	31	43
DC	1430/1280	98,7	0,2	520	50	18	27
	1420/1270	98,1	0,1	470	60	33	43
	1410/1270	96,5	0,1	460	30	44	52
	1400/1260	95,5	0,1	-	-	-	-

Závislost průměrných velikostí zrn na relativní hustotě po předslinutí je uvedena na Obr. 4.1. Z obrázku je patrná stoupající závislost velikosti zrn na relativní hustotě po předslinutí. Vzhledem k tomu, že postHIP proces je pro všechny vzorky stejný, lze předpokládat, že u vzorků s vyšší relativní hustotou po předslinutí dojde dříve k dosažení fáze úplného zhutnění (zániku pórů, dosažení teoretické hustoty). Zbývající energie z postHIP procesu je poté spotřebována na růst zrn, který je usnadněn odstraněním zbytkové pórovitosti, která růst zrn zpomaluje. U vzorků s nižší relativní hustotou po předslinutí je spotřebována větší část energie postHIP procesu na dosažení úplného zhutnění a růst zrn již nemůže probíhat v takové intenzitě. Rozdíl v průměrné velikosti zrn mezi vzorky s nejnižší a nejvyšší koncentrací Dy je dobře patrný z SEM snímků na Obr. 4.2.

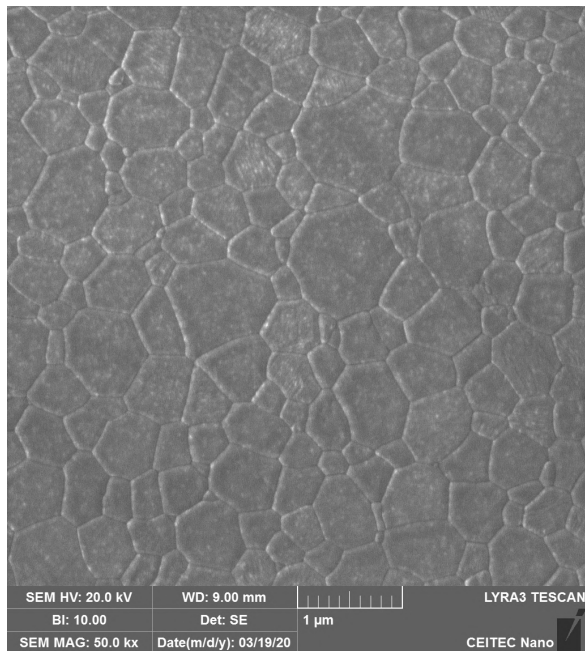
¹Směrodatná odchylka relativní hustoty

²Průměrná velikost zrn (po postHIP procesu)

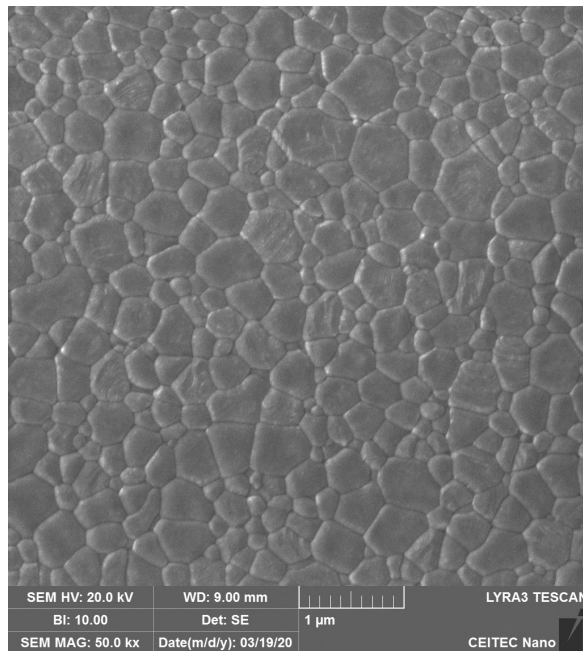
³Směrodatná odchylka průměrné velikosti zrn



Obrázek 4.1: Závislost průměrné velikosti zrn po postHIP procesu na relativní hustotě po předslinutí pro Al_2O_3 vzorky dopované Dy



(a) Vzorek D05, MGS = 630 nm



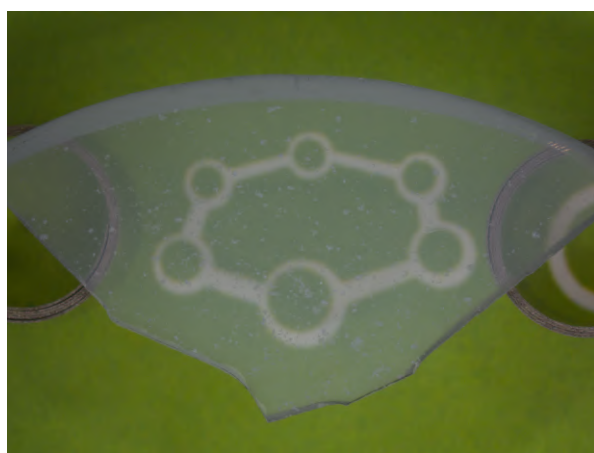
(b) Vzorek D15, MGS = 430 nm

Obrázek 4.2: Mikrostruktura vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,05 at. % Dy, (b) 0,15 at. % Dy

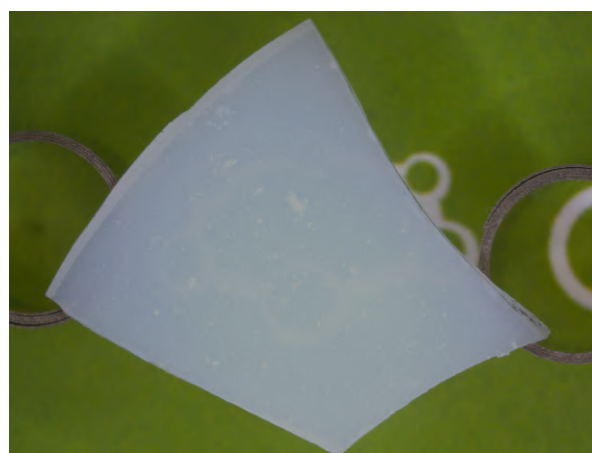
Výjimku z tohoto pozorování tvoří vzorky D15, které při přihlédnutí k chybě měření mají téměř shodnou průměrnou velikost zrn. To naznačuje, že během postHIP procesu dochází u vzorků s vyšší koncentrací Dy k pozvolnějšímu růstu zrn v porovnání se vzorky s koncentrací Dy nižší. Patrný je pak i vliv koncentrace Dy na skutečné hodnoty průměrné velikosti zrn, vzorky méně dopované Dy (vzorky D05 v porovnání s ostatními) dosahují vyšších průměrných velikostí zrn.

4.1.2. Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků

U vzorků, které prošly postHIP procesem, byly vyhodnoceny optické vlastnosti. Hodnoty RIT jsou uvedeny v Tabulce 4.1. Nejvyšší hodnoty $RIT_{632} = 55 \%$ ($RIT_{785} = 62 \%$) bylo dosaženo pro vzorek D05 (připravený optimalizovaným předslinovacím procesem). Rozdíl mezi vzorkem s nejvyšším $RIT_{632} = 55 \%$ a nejnižším $RIT_{632} = 15 \%$ je dobře patrný z makrofotografií na Obr. 4.3.



(a) Vzorek D05, $RIT_{632} = 55 \%$



(b) Vzorek D15, $RIT_{632} = 15 \%$

Obrázek 4.3: Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,05 at. % Dy, (b) 0,15 at. % Dy

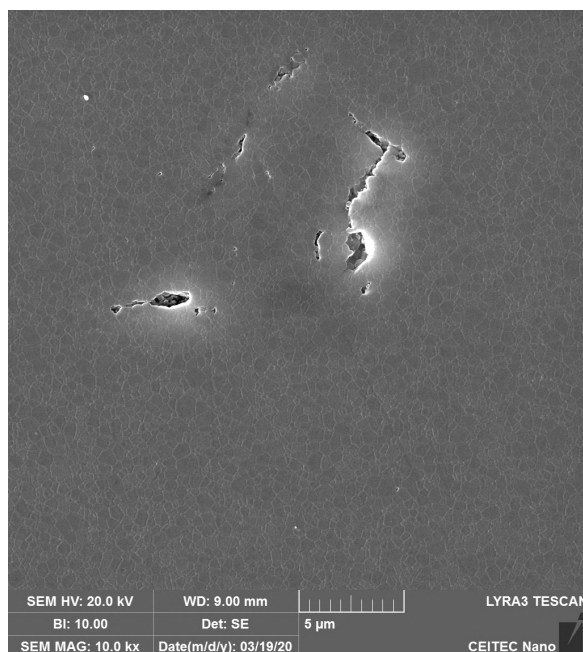
Na makrofotografiích na Obr. 4.3 jsou na obou vzorcích patrné bílé a neprůhledné defekty. Jedná se především o trhliny a dutiny, které vznikly během tvarovacího procesu (během suspenzního odlévání a následného sušení) a nezánikly během předslinovacího a postHIP procesu. Defekty se vyskytovaly u všech vzorků, u vzorků s vyšší koncentrací Dy ve větším množství. Ačkoli se jedná o výrazné defekty, které lokálně ovlivňují optické vlastnosti, z pohledu celého vzorku nemají na výsledné RIT výrazný vliv. Na Obr. 4.4 jsou zachyceny zmíněné defekty na snímcích z SEM.

Z Obr. 4.5 je patrná výrazná klesající závislost RIT (pro obě měřené vlnové délky) na relativní hustotě po předslinutí. Vzorky s nižší relativní hustotou po předslinutí dosahují vyššího RIT v porovnání se vzorky, které vykazovaly relativní hustotu po předslinutí vyšší. Jelikož je relativní hustota po předslinutí výrazně provázána s průměrnou velikostí zrna po postHIP procesu (jak bylo rozebráno v předchozí kapitole 4.1.1), je zároveň znázorněna i závislost RIT na průměrné velikosti zrn na Obr. 4.6.

Z Obr. 4.6 je zřejmá výrazná klesající závislost RIT na průměrné velikosti zrn. Pokles RIT s nárůstem průměrné velikosti zrn je očekávaný, jak bylo uvedeno v kapitole 2.3.4 (viz Obr. 2.3). Stejně tak je očekávaný i nárůst hodnot RIT měřeného při vyšší vlnové

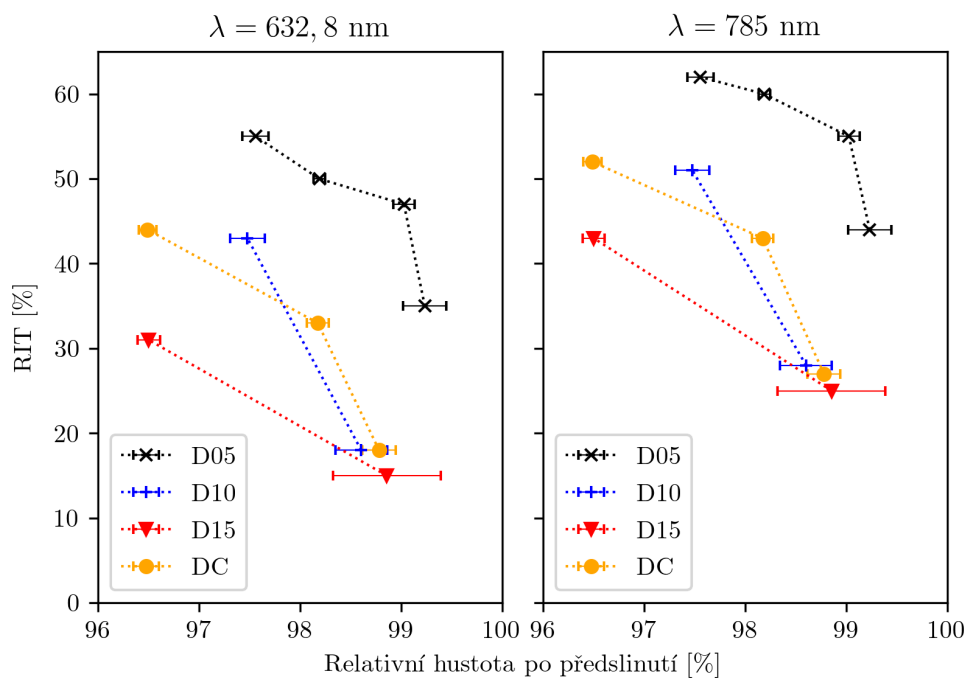


(a) Defekty ve vzorku D10



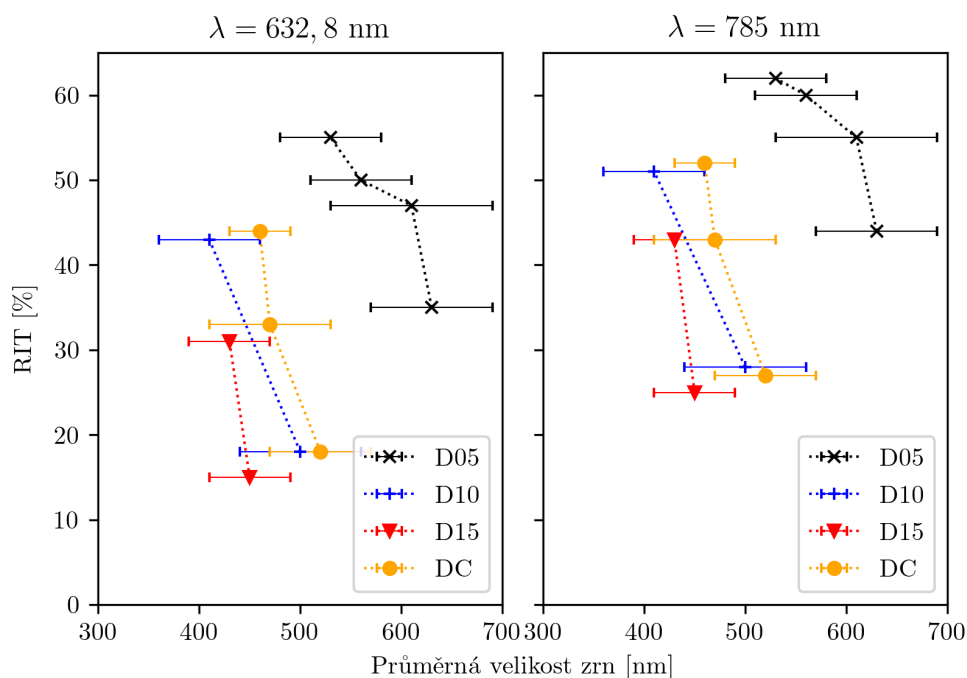
(b) Defekty ve vzorku DC

Obrázek 4.4: Defekty mikrostruktury vzniklé tvarovacím procesem Dy dopovaných vzorků



Obrázek 4.5: Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na relativní hustotě po předslinutí pro vzorky Al_2O_3 dopované Dy

délce [40], což je z Obr. 4.6 rovněž patrné. Pokles průměrné velikosti zrn je však výraznější v porovnání s čistým Al_2O_3 naměřeným Appetzem a van Bruggenem [40], což naznačuje výrazný vliv koncentrace Dy na RIT.



Obrázek 4.6: Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na průměrné velikosti zrn po postHIP procesu pro vzorky Al_2O_3 dopované Dy

Vliv koncentrace Dy na RIT je dobře patrný z Obr. 4.5. Pro srovnatelné relativní hustoty dosahují vyšších hodnot RIT vzorky s menším obsahem Dy. Z Obr. 4.6 je rovněž patrný vliv koncentrace Dy na RIT – stejné úrovně RIT dosahují nejméně dopované vzorky D05 při výrazně vyšších průměrných velikostech zrn.

Je tedy pozorován vliv Dy na pomalejší růst zrn během postHIP procesu a zároveň negativní působení dopantu na propustnost světla. Dle Lallemana a kol. [39] dochází v případě dopantů z řad prvků vzácných zemin k jejich usazování, segregaci a tvorbě sekundárních fází primárně na hranicích zrn. Rozpustnost dopantů na hranicích zrn je vyšší než v zrně [39]. Pokud tedy není překročena mezní rozpustnost dopantů na hranicích zrn, nemusí být optické vlastnosti výrazně ovlivněny. Pouze při překročení mezní rozpustnosti dopantů na hranicích zrn dochází k tvorbě sekundárních fází, které působí na optické vlastnosti negativně. Množství rozpuštěných dopantů na hranicích zrn samozřejmě úzce souvisí s průměrnou velikostí zrn, Lalleman a kol. uvádí pro La^{3+} dopanty mezní koncentraci 310 ppm pro zrna o velikosti 450 nm [39].

Dopanty se v materiálu tedy usazují na hranicích zrn a mohou případně vytvářet sekundární fáze. Díky přítomnosti dopantů na hranicích zrn (ať už jsou dopanty rozpuštěné, nebo ve formě sekundárních fází) nedochází k výraznějšímu růstu zrn, respektive k pohybu hranic zrn [39]. To se shoduje s Obr. 4.1, kde bylo pozorováno, že během postHIP procesu dochází k omezenému růstu zrn u vzorků s vyšší koncentrací dopantů.

Jemnozrnný materiál vykazuje oproti hrubozrnnému vyšší objemový poměr hranic zrn vůči zrnům. V jemnozrnném materiálu je tedy více prostoru pro usazení (rozpuštění)

dopantů na hranicích zrn. V porovnání s hrubozrnným materiálem o stejné koncentraci dopantů je tedy možné v jemnozrnném materiálu na hranicích zrn rozpustit více dopantů. Lze tedy pozorovat dva faktory závislé na velikosti zrn ovlivňující výsledné optické vlastnosti:

- obecně lepší optické podmínky a nárůst RIT ve struktuře díky jemným zrnům [40],
- více prostoru pro segregaci dopujících prvků s jemnější mikrostrukturou.

Tyto dva faktory tedy působí souhlasně a zlepšují optické vlastnosti s klesající průměrnou velikostí zrn. Díky tomu dochází k výraznějšímu poklesu RIT s nárůstem průměrné velikosti zrn (viz Obr. 4.6) u dopovaných vzorků oproti čistému Al_2O_3 – viz Obr. 2.3 [40]. Ve struktuře připravených vzorků se nenachází žádné sekundární fáze (viz Obr. 4.2), které by jasně vysvětlily prudký pokles RIT s hrubějšími zrny, lze tak předpokládat, že i rozpuštěné dopanty na hranicích zrn výrazně ovlivňují optické vlastnosti i v případě, že nedochází k tvorbě sekundárních fází.

Teoretické zvýšení RIT by bylo možné pro vzorky s vyšší koncentrací Dy v případě delší výdrže při teplotě předslinutí T_2 . Byla by tak do materiálu dodávána energie umožňující lepší distribuci Dy podél hranic zrn, což by teoreticky mohlo zlepšit výsledné RIT [3, 46].

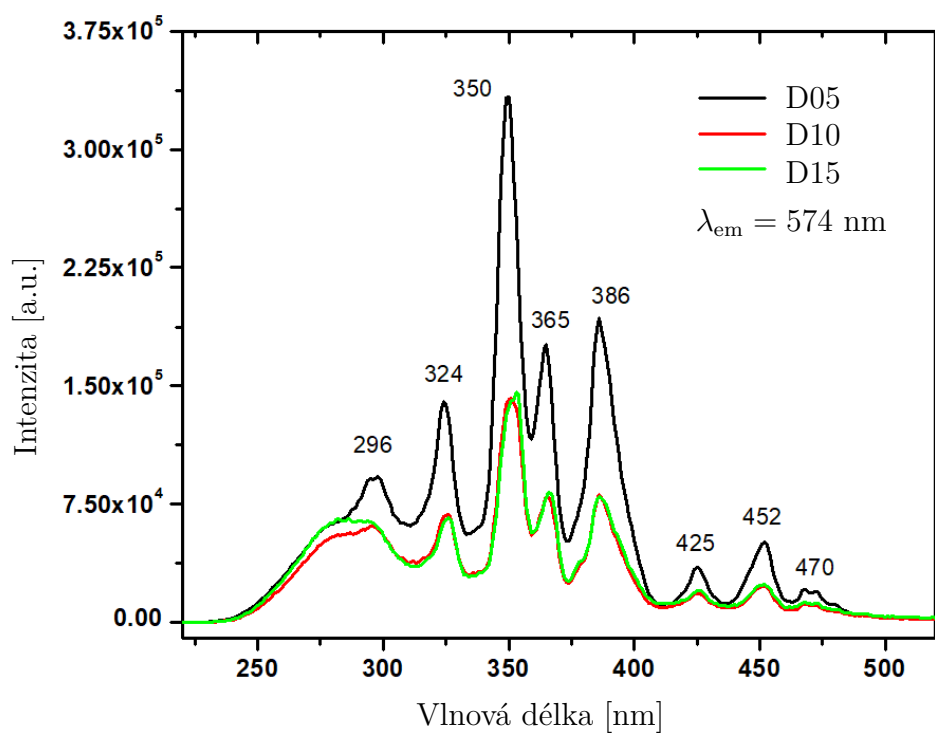
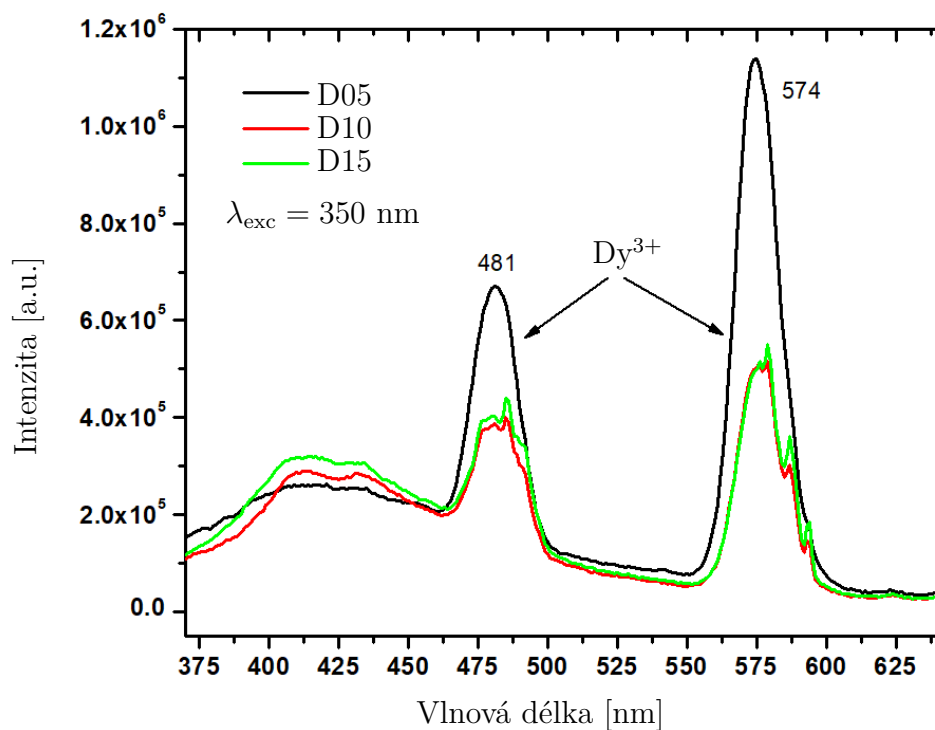
Pokud porovnáme výsledné hodnoty RIT s ostatními pracemi zabývajícími se transparentní Al_2O_3 s luminiscenčními prvky, bylo pro vzorky dopované Dy dosaženo srovnatelných hodnot RIT. Vzorek D05 dosáhl nejvyšší hodnoty $\text{RIT}_{632} = 55 \%$, což je srovnatelná hodnota s Er, Eu a Tb dopovaným Al_2O_3 [46, 56, 59]. Ve zmíněných pracích bylo dosaženo nejvyšších doposud známých hodnot RIT pro polykrystalické Al_2O_3 dopované prvky vzácných zemin. Proces přípravy lze tedy pro vzorek D05 považovat za vysoce úspěšný. Pokud bychom porovnávali RIT s čistým Al_2O_3 , případně s dopovaným Al_2O_3 (avšak ne luminiscenčními prvky), lze považovat naměřené hodnoty RIT za nižší, což se ovšem dalo očekávat (viz kapitola 2.4) – v současné době jsou známy výsledky transparentní polykrystalické Al_2O_3 s $\text{RIT} > 65 \%$ [4, 52]. Jiná práce, která by se zabývala přípravou Al_2O_3 dopovaného Dy, není autorovi známa, tudíž není možné porovnat hodnoty RIT se stejným materiálem.

4.1.3. Fotoluminiscenční vlastnosti

Byla změřena fotoluminiscenční excitační a emisní spektra. Excitační spektra (pro emisní vlnovou délku $\lambda_{em} = 574 \text{ nm}$) všech vzorků jsou uvedena na Obr. 4.7. Nejvýraznější excitační spektra vykazuje vzorek D05 s maximální intenzitou pro excitační vlnovou délku $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$. Ostatní vzorky vykazují srovnatelná excitační spektra se shodnými maximy (nejvýraznější pro vlnovou délku 350 nm), avšak s výrazně slabší intenzitou.

Emisní spektra vzorků Dy dopovaného Al_2O_3 jsou uvedena na Obr. 4.8. Vlnová délka excitace byla $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$. Jsou patrná typická emisní spektra odpovídající Dy^{3+} iontům, s maximy při vlnových délkách $\lambda_{exc} = 481$ a 574 nm [62]. Široký emisní pás v rozmezí vlnových délek $400\text{--}450 \text{ nm}$ je pravděpodobně způsoben defekty struktury. Nejintenzivnější emise nastává pro vlnovou délku $\lambda_{exc} = 574 \text{ nm}$ (oranžová emise).

Se vzrůstající koncentrací Dy klesá intenzita emise, mírně naopak stoupá intenzita emise defektů, vzorky D10 a D15 vykazují větší množství lokálních maxim (narozdíl od D05, který má dvě výrazná maxima a mezi nimi hladký průběh křivky). To může indikovat umístění iontů v pravidelné (uspořádané) struktuře. Uspořádaná struktura může

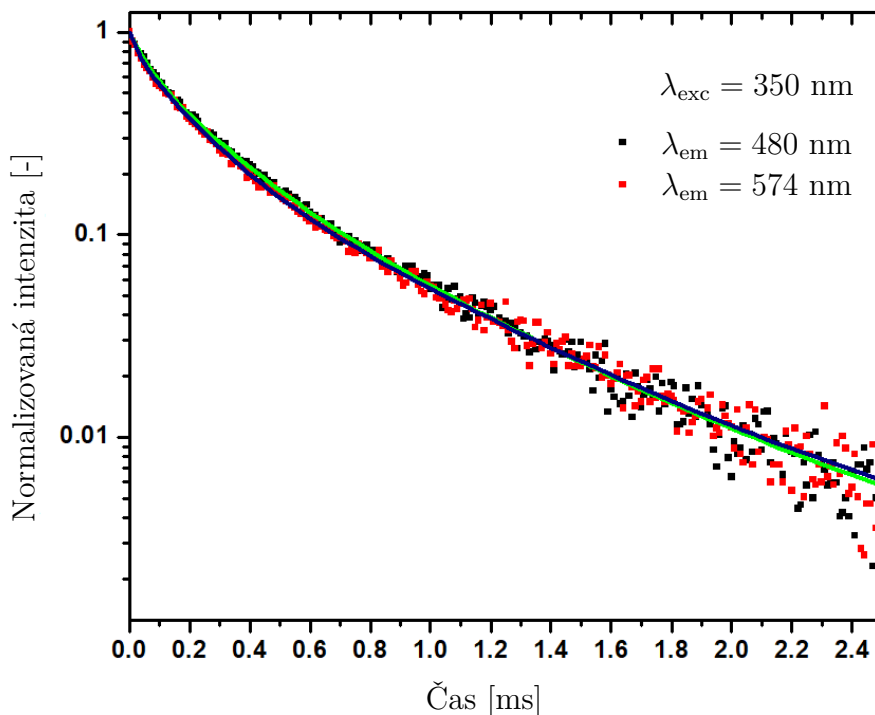
Obrázek 4.7: Excitační spektra Dy dopovaných Al_2O_3 vzorkůObrázek 4.8: Emisní spektra Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků

odpovídat shlukům Dy na hranicích zrn (respektive jejich nerovnoměrnému rozmístění), které se na rozdíl od vzorků D10 a D15 nemusí vyskytovat ve vzorcích D05 (viz kapitola 4.1.2). V předchozí kapitole zmiňovaná teoretická možnost lepší distribuce Dy ve struktuře (způsobená prodloužením výdrže na předslinovací teplotě T_2) by tak pravděpodobně mohla zvýšit intenzitu emisních spekter více dopovaných vzorků. Otázkou však zůstává, zda by i přes lepší distribuci Dy ve struktuře nedocházelo ke koncentračnímu zhášení [63].

Pro vzorek D05 byla zkoumána i emisní spektra pro další excitační vlnové délky. Pro excitační vlnové délky $\lambda_{exc} = 290, 300$ a 320 nm je nejvýraznější intenzita širokého emisního pásu s nízkou intenzitou emise od Dy^{3+} iontů (pravděpodobně způsobené defekty struktury). Pro excitační vlnové délky $\lambda_{exc} = 350, 365$ a 386 nm dominuje intenzita emise Dy^{3+} iontů.

V porovnání s pracemi zpracovanými v rámci ÚMVI a CEITEC VUT [3, 46, 54, 56, 58] dosáhly Dy dopované vzorky řádově nižších emisních intenzit, což se například projevilo i v měření křivky vyhasínání luminiscence. Křivka vyhasínání luminiscence (tzv. decay curve) – tedy křivka závislosti intenzity emise na čase – je zobrazena na Obr. 4.9. Byla měřena pouze pro vzorek D05 (ostatní vzorky nevykazovaly dostatečnou intenzitu pro úspěšné změření). Závislost vyhasínání luminiscence Dy dopovaných prvků neodpovídá jednoduché exponenciální závislosti.

Čas vyhasínání (tzv. decay time – doba poklesu na $1/e$ původní hodnoty) je pro vzorek D05 přibližně $\tau_{D05} = 0,22$ ms. V porovnání s jinými prvky se jedná o průměrnou hodnotu, řádově srovnatelnou například s Mn [58]. Například Eu a Cr dopované Al_2O_3 vykazují poměrně dlouhý čas vyhasínání luminiscence v řádově jednotkách milisekund [54, 56]. Oproti tomu vzorky dopované Er vykazují výrazně kratší čas vyhasínání luminiscence řádově v jednotkách mikrosekund [46].



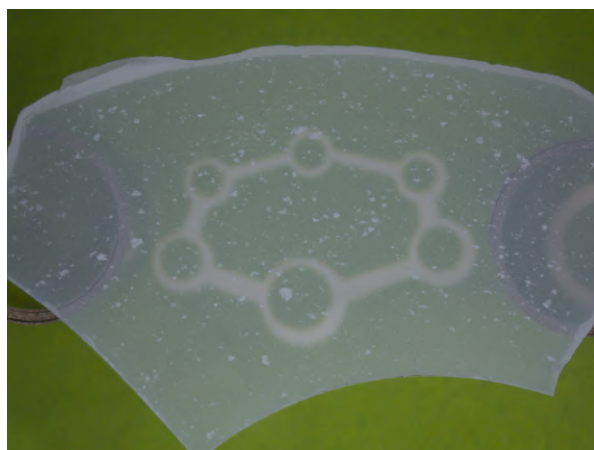
Obrázek 4.9: Křivka vyhasínání luminiscence Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků

4.2. Transparentní Al_2O_3 keramika kodopovaná dysprosiem a chromem

4.2.1. Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků

Hodnoty relativních hustot po předslinutí, průměrných velikostí zrn a RIT pro vzorky Al_2O_3 kodopované Dy a Cr jsou uvedeny v Tabulce 4.1. Grafické závislosti průměrné velikosti zrn, RIT a relativní hustoty jsou uvedeny na Obr. 4.1, 4.5 a 4.6. Jelikož byly připraveny tyto kodopované vzorky pouze s jednou konkrétní koncentrací Cr (0,05 at. %), nelze určit vliv koncentrace Cr na výsledné vlastnosti. Vzhledem k tomu, že koncentrace Dy v těchto kodopovaných vzorcích DC je shodná s koncentrací Dy ve vzorcích D10, je možné porovnávat tyto dva materiály a předpokládat tak možné chování Cr ve struktuře.

Na Obr. 4.10 jsou uvedeny makrofotografie vzorků D10 (Obr. 4.10a) a DC (Obr. 4.10b) se srovnatelnými hodnotami RIT. Na první pohled je patrný rozdíl v barvě vzorků. Zatímco pouze Dy dopovaný vzorek D10 se jeví jako bezbarvý, vzorek DC kodpovovaný Cr má růžový odstín. Narůžovělý odstín způsobuje Cr přítomný ve struktuře, konkrétně absorpce části spektra Cr^{3+} ionty (viz Obr. 4.11), což způsobuje právě odlišné zabarvení. Na makrofotografiích jsou rovněž dobře patrné defekty vzniklé tvarovacím procesem (více viz kapitola 4.1.2 a Obr. 4.4).



(a) Vzorek D10, $\text{RIT}_{632} = 43 \%$

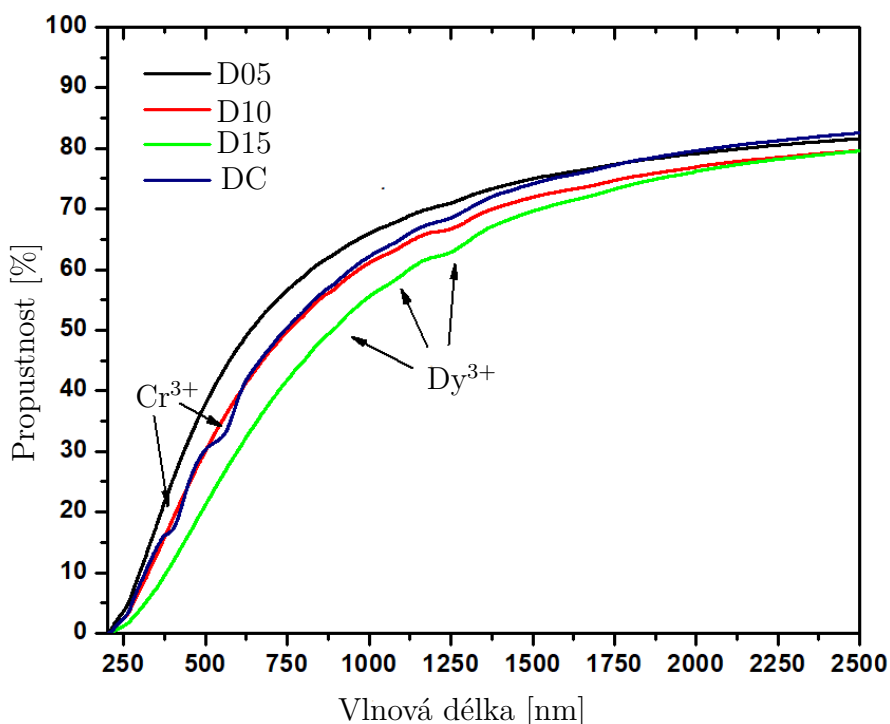


(b) Vzorek DC, $\text{RIT}_{632} = 44 \%$

Obrázek 4.10: Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,1 at. % Dy, (b) 0,1 at. % Dy + 0,05 at. % Cr

Z Obr. 4.1 lze u vzorků DC a D10 vypočítat shodnou stoupající závislost průměrné velikosti zrn na relativní hustotě pro relativní hustoty $> 98 \%$. Pro nižší relativní hustoty dosahují vzorky DC podobných průměrných velikostí zrn. S přihlédnutím k menšímu počtu vzorků, respektive k nepřítomnosti vzorků DC a D10 se shodnou relativní hustotou, není na místě vyvozovat jednoznačné konkrétní závěry z tohoto pozorování.

Klesající tendence RIT v závislosti na rostoucí relativní hustotě po předslinutí (viz Obr. 4.5) je pro oba materiály přibližně shodná, vzorky D10 dosahují stejných hodnot RIT pro stejné či nepatrně vyšší relativní hustoty. Zajímavější srovnání nabízí Obr. 4.6. Vzorky DC a D10 opět vykazují shodnou klesající tendenci RIT v závislosti na rostoucí průměrné velikosti zrn. Vzorky D10 dosahují shodných hodnot RIT pro nepatrně nižší prů-



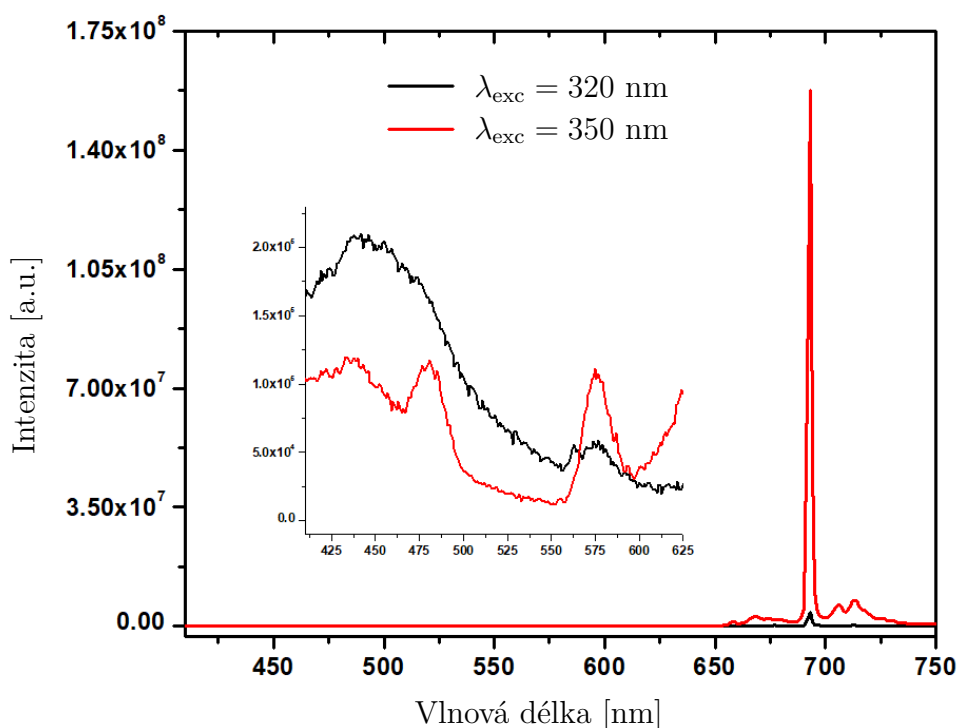
Obrázek 4.11: Absorpční spektra Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků

měrné velikosti zrn, avšak s přihlédnutím k velikosti směrodatné odchylky lze považovat tyto hodnoty za totožné. To naznačuje, že přidavek nižších koncentrací Cr do materiálu dopovaného Dy nemá vliv na RIT. Díky neomezené rozpustnosti Cr_2O_3 v Al_2O_3 dochází k jeho úplnému rozpuštění v zrnech, zatímco Dy se rozpouští, segreguje a vytváří sekundární fáze na hranicích zrn. Důležité je poznamenat, že jelikož je RIT měřeno při vlnových délkách 632,8 a 785 nm, není pozorována absorpce Cr^{3+} ionty (patrná z Obr. 4.11). V případě měření při nižších vlnových délkách (přibližně v rozmezí 500–600 nm) by docházelo k absorpci Cr^{3+} ionty a v porovnání s pouze Dy dopovanými vzorky by ty kodopované Cr vykazovaly RIT nižší. Při stoupající koncentraci má Cr vliv na RIT [54], avšak v menší míře než prvky vzácných zemin [46, 56]. Lze tedy očekávat, že i při vyšší koncentraci Cr by byly optické vlastnosti kodopovaných vzorků primárně ovlivňovány právě koncentrací Dy.

Vzorky DC dosáhly hodnot RIT nepřekračující $\text{RIT}_{632} = 44\%$. V kontextu monodopovaných Al_2O_3 polykrystalických keramik se jedná o nižší hodnoty [46, 56]. V této kapitole bylo vysvětleno, že RIT je ovlivněno především obsahem Dy a je tedy teoreticky možné srovnávat kodopované vzorky s monodopovanými. Vzhledem k tomu, že autorovi není známa práce zabývající se kodopováním Al_2O_3 dvěma luminiscenčními prvky, nelze s jistotou říct, zda lze naměřené hodnoty RIT považovat za podprůměrné či nadprůměrné.

4.2.2. Fotoluminiscenční vlastnosti

Naměřená emisní spektra pro vzorky DC jsou na Obr. 4.12. Excitováno bylo vlnovými délkami $\lambda_{exc} = 320$ a 350 nm.

Obrázek 4.12: Emisní spektra Dy a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku

Pro obě vlnové délky excitace DC vzorků jednoznačně dominuje emise Cr^{3+} iontů. Pozorovat lze i velmi slabou emisi Dy^{3+} iontů okolo 480 a 580 nm, maximální emisní intenzita je však dosažena pro vlnovou délku $\lambda_{em} = 693$ nm, odpovídající emisi Cr^{3+} iontů [54]. Oproti vzorkům dopovaným pouze Dy klesá intenzita emise Dy^{3+} z důvodu absorpce Dy^{3+} emitovaného světla ionty Cr^{3+} (překryv emisního spektra Dy^{3+} a excitačního spektra Cr^{3+}). Z důvodu slabé emise Dy^{3+} iontů nebyla měřena křivka vyhasínání luminiscence.

4.3. Transparentní Al₂O₃ keramika dopovaná terbiem

4.3.1. Relativní hustota a mikrostruktura

Naměřené hodnoty relativních hustot a průměrných velikostí zrn jsou uvedeny v Tabulce 4.2. Grafické znázornění závislosti průměrné velikosti zrn na relativní hustotě je na Obr. 4.13. Vzhledem k malému množství vzorků je problematické vyhodnocovat závislosti a tendence pro jednotlivé koncentrace Tb, proto bude zaměřena pozornost spíše na obecné závislosti, které je možné pozorovat bez ohledu na koncentraci dopantů.

Tabulka 4.2: Hodnoty relativních hustot, průměrné velikosti zrn a RIT Al₂O₃ vzorků dopovaných Tb (pro přehlednost uvedeny i vzorky TC kodopované Cr)

Vzorek	T ₁ /T ₂ [°C]	ρ_{rel} [%]	s _d ⁴ [%]	MGS ⁵ [nm]	s _g ⁶ [nm]	RIT ₆₃₂ [%]	RIT ₇₈₅ [%]
T10	1430/1280	98,3	0,0	-	-	-	-
	1420/1270	97,6	0,1	440	60	33	41
	1410/1270	94,3	0,1	-	-	-	-
	1400/1260	92,7	0,1	-	-	-	-
T15	1430/1280	98,1	0,1	-	-	-	-
	1420/1270	96,1	0,2	380	20	22	28
T20	1430/1280	98,2	0,2	-	-	-	-
	1420/1270	95,8	0,1	370	20	7	12
TC	1430/1280	98,9	0,2	-	-	-	-
	1420/1270	97,6	0,1	460	60	29	36
	1410/1270	94,9	0,1	400	40	45	52
	1400/1260	93,4	0,1	-	-	-	-

Z Obr. 4.13 je možné vypořádat nárůst velikosti zrn se stoupající relativní hustotou. Stejně jako pro případ Dy dopovaným Al₂O₃ (viz 4.1.1) lze předpokládat, že s vyšší relativní hustotou dochází během postHIP procesu snáze ke kompletnímu ztuhnutí a více energie je spotřebováno na růst zrn než pro vzorky s nižší relativní hustotou.

4.3.2. Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků

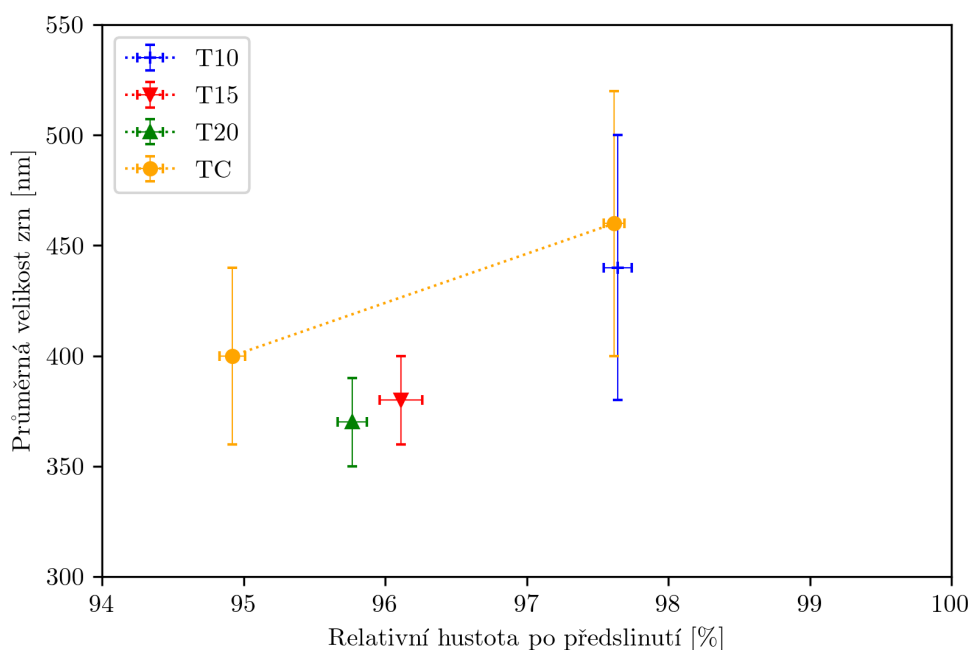
Naměřené hodnoty RIT jsou uvedeny v Tabulce 4.2. Pro úplnost jsou opět uvedeny společně s hodnotami relativní hustoty a průměrnou velikostí zrn. Závislosti RIT na relativní hustotě a průměrné velikosti zrn jsou znázorněny na Obr. 4.16, respektive na Obr. 4.17. Makrofotografie vzorků (dopovaných pouze Tb) s nejvyšší RIT₆₃₂ = 33 % a nejnižší RIT₆₃₂ = 7 % jsou uvedeny na Obr. 4.14. Stejně jako v případě vzorků dopovaných Dy, jsou na makrofotografiích patrné bílé defekty, které vznikly během tvarovacího procesu (viz kapitola 4.1.2). Na Obr. 4.15 je zachycen zmíněný typ defektů na snímku z SEM.

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole 4.3.1, je z důvodu nedostatku vzorků problematické porovnávat závislosti pro jednotlivé koncentrace zvlášť, ovšem vzhledem k relativně

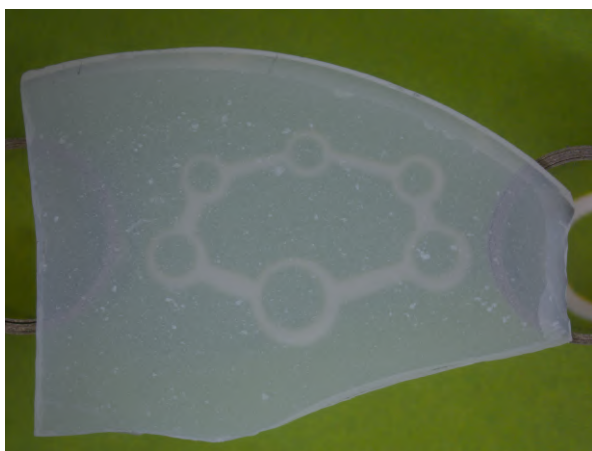
⁴Směrodatná odchylka relativní hustoty

⁵Průměrná velikost zrn (po postHIP procesu)

⁶Směrodatná odchylka průměrné velikosti zrn



Obrázek 4.13: Závislost průměrné velikosti zrn po postHIP procesu na relativní hustotě po předslinutí pro Al_2O_3 vzorky dopované Tb



(a) Vzorek T10, $\text{RIT}_{632} = 33 \%$

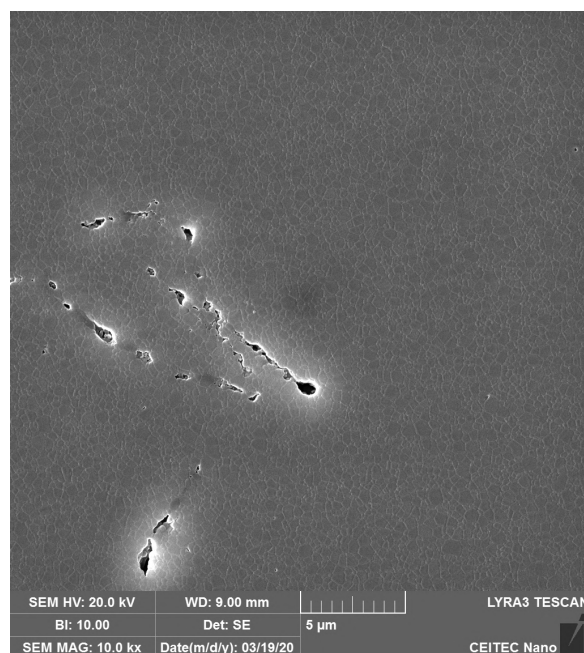


(b) Vzorek T20, $\text{RIT}_{632} = 7 \%$

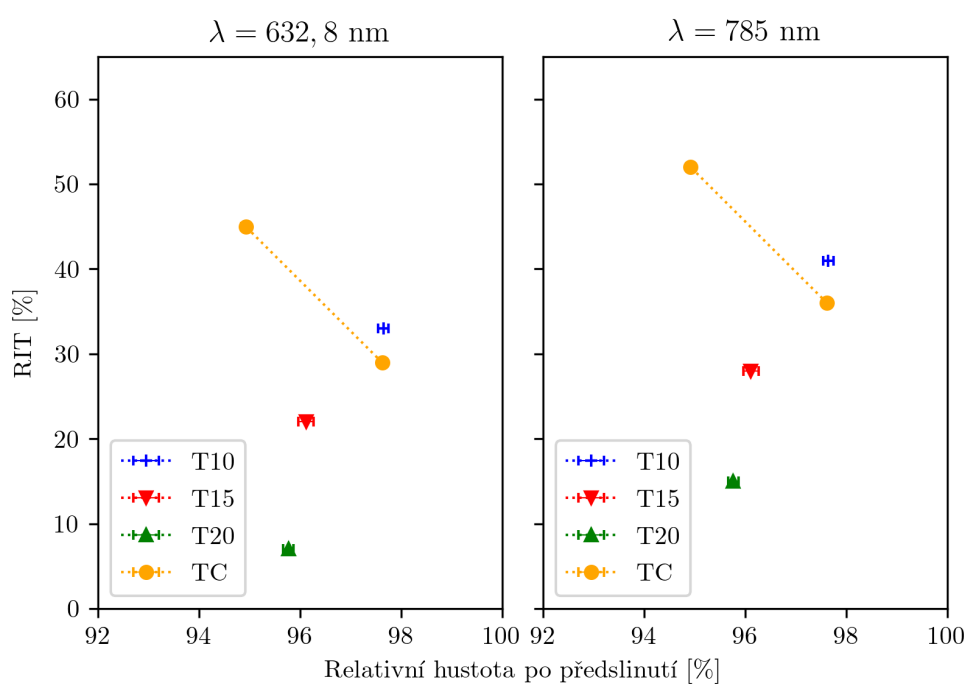
Obrázek 4.14: Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,1 at. % Tb, (b) 0,2 at. % Tb

malým rozdílům mezi velikostmi relativních hustot a průměrných velikostí zrn lze alespoň částečně posoudit vliv koncentrace dopantů na RIT.

Z Obr. 4.16 lze vypočítat výrazný pokles RIT pro vzorky s vyšší koncentrací Tb. Stejně jako bylo popsáno pro vzorky dopované Dy v kapitolách 4.1.1 a 4.1.2, lze uvažovat provázanost relativní hustoty po předslinutí s průměrnou velikostí zrn po postHIP procesu. Z Obr. 4.17 je tak patrný pokles RIT pro vzorky s vyšší koncentrací Tb.



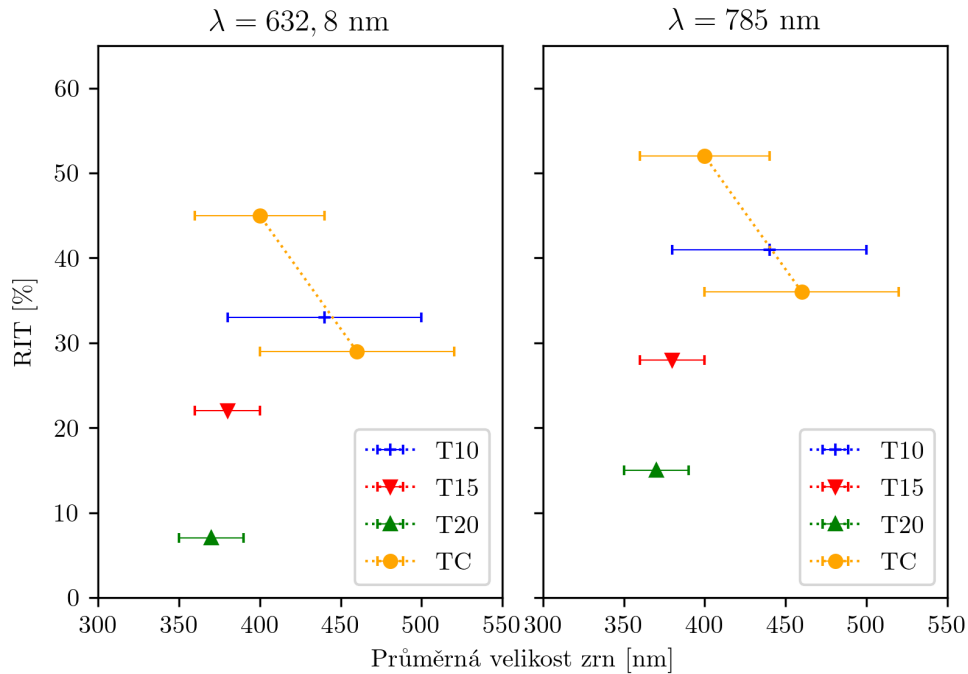
Obrázek 4.15: Defekty mikrostruktury vzniklé tvarovacím procesem ve vzorku T10



Obrázek 4.16: Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na relativní hustotě po předslinutí pro vzorky Al_2O_3 dopované Tb

Stejně jako pro případ Dy (viz kapitola 4.1.2) lze toto chování přisoudit usazování Tb na hranicích zrn. Vzorky s vyšší koncentrací Tb nemají příliš prostoru pro rovnoměrné roz distribuování dopantu po hranicích zrn a dochází tak k negativnímu ovlivňování RIT. Závislost RIT na průměrné velikosti zrn bohužel není možné z důvodu malého množství

vzorků vyhodnotit, lze ovšem předpokládat, že bude vykazovat obdobný průběh jako v případě Dy dopovaného Al_2O_3 (viz Obr. 4.6). Shodně jako pro případ Dy dopovaného Al_2O_3 se projevil vliv měřicí vlnové délky na hodnoty RIT. Pro vlnovou délku 785 nm bylo dle očekávání pro všechny vzorky dosaženo vyšší hodnoty RIT v porovnání s vlnovou délkou 632 nm [40].

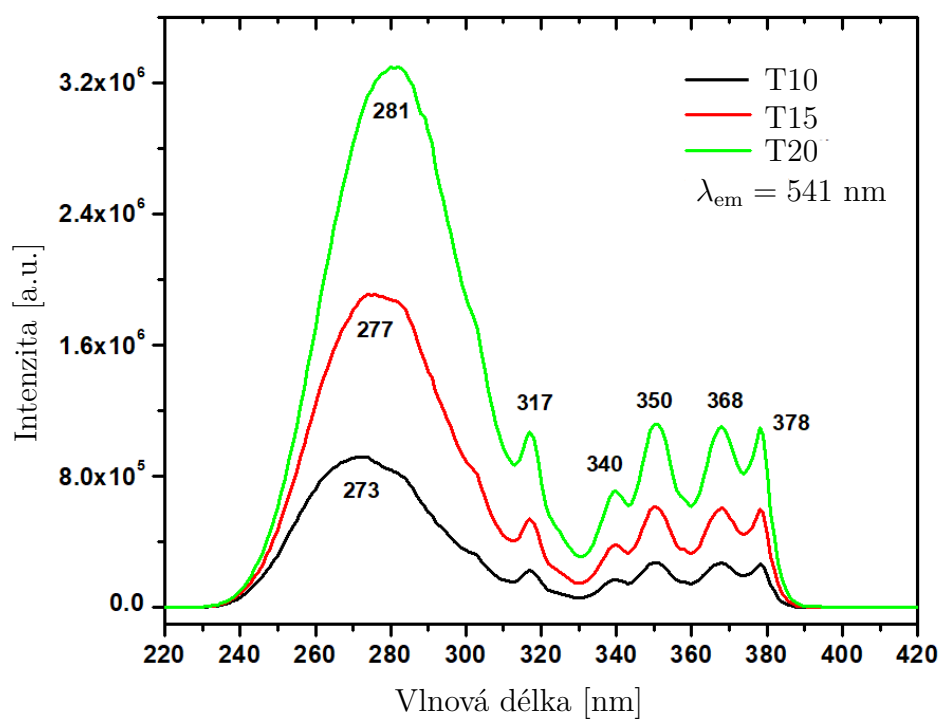


Obrázek 4.17: Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na průměrné velikosti zrn po postHIP procesu pro vzorky Al_2O_3 dopované Tb

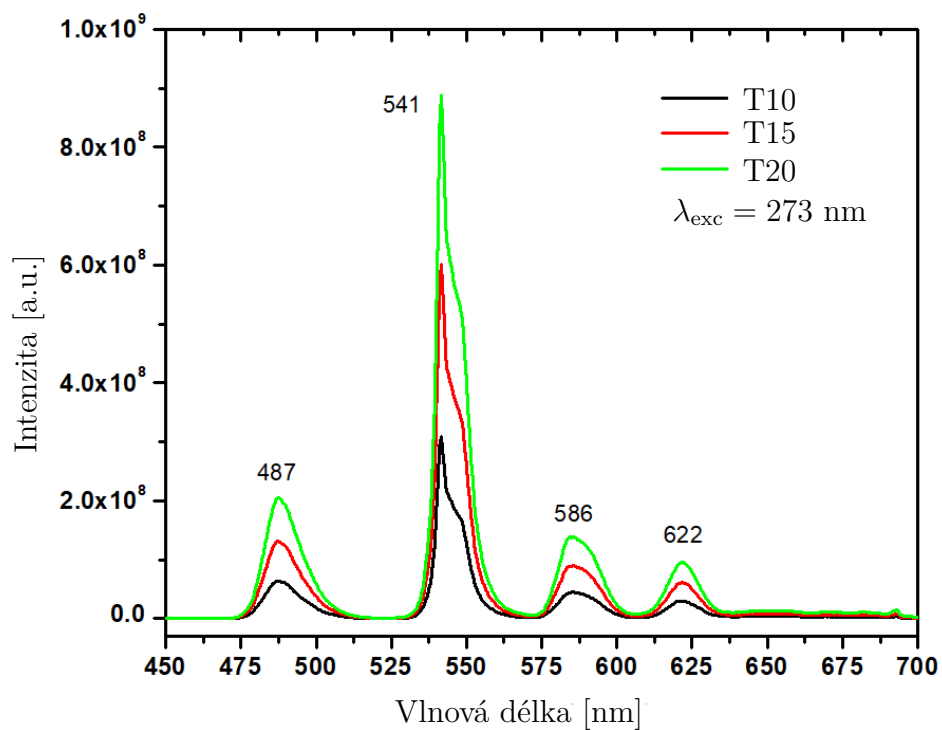
Tb dopované Al_2O_3 vzorky dosahovaly nejvyšší hodnoty $\text{RIT}_{632} = 32\%$. V porovnání s Eu a Er dopovaným Al_2O_3 [46,56] se jedná o podprůměrnou hodnotu. V porovnání s Tb dopovaným Al_2O_3 [59] se rovněž jedná o podprůměrnou hodnotu. Ač Penilla a kol. [59] použili nižší koncentraci Tb (0,05 at. %), dosáhli nejvyšší hodnoty RIT výrazně vyšší ($\text{RIT} = 75\%$ – měřeno při vlnové délce 800 nm – pro vlnovou délku 640 nm odpovídá přibližně $\text{RIT} = 55\%$, tedy hodnotě na úrovni Eu a Er dopovaného Al_2O_3 [46,56]). I v porovnání se vzorky Dy dopovaného Al_2O_3 (viz kapitoly 4.1 a 4.2) dosahují vzorky dopované Tb nižších hodnot RIT. Pro dosažení vyšších hodnot RIT by bylo vhodné optimalizovat proces přípravy (nejlépe prodloužit výdrž na teplotě T_2) pro lepší distribuci Tb na hranicích zrn.

4.3.3. Fotoluminiscenční vlastnosti

Excitační spektra byla měřena pro dvě emisní vlnové délky $\lambda_{em} = 487$ a 541 nm. Pro obě emisní vlnové délky byla excitační spektra téměř shodná. Jelikož emise vlnové délky $\lambda_{em} = 541$ nm je intenzivnější, je na Obr. 4.18 zobrazeno pouze excitační spektrum pro emisní vlnovou délku $\lambda_{em} = 541$ nm. Excitační spektrum o nejvyšší intenzitě vykazuje vzorek T20, s klesající koncentrací Tb klesá i intenzita excitačních spekter. Maximum excitačního spektra se pro jednotlivé koncentrace nepatrně liší v rozmezí 273–281 nm.



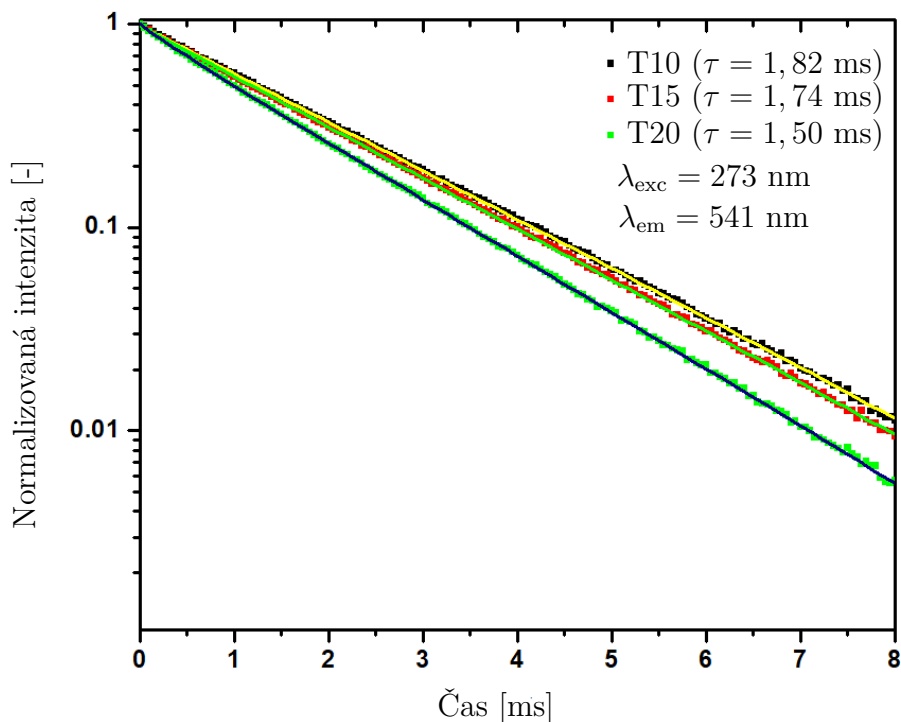
Obrázek 4.18: Excitační spektra Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků



Obrázek 4.19: Emisní spektra Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků

Emisní spektra pro excitační vlnovou délku $\lambda_{exc} = 273$ nm jsou znázorněna na Obr. 4.19. Nejvýraznější emisní spektrum vykazuje vzorek T20 s maximální intenzitou pro vlnovou délku $\lambda_{em} = 541$ nm s druhou nejvýraznější intenzitou pro vlnovou délku $\lambda_{em} = 487$ nm, což odpovídá emisi způsobené Tb^{3+} ionty [64]. Vzorky s menší koncentrací vykazují stejná spektra, ale zároveň nižší emisní intenzity. Pro vzorek T20 už lze očekávat tzv. koncentrační zhašení, tedy omezování či snižování intenzity luminiscenční emise [63]. Lze tedy předpokládat, že pro maximální možnou excitační intenzitu by bylo optimální volit koncentraci Tb v rozmezí 0,15–0,2 at. %. Intenzita luminiscenční emise vzorků dopovaných Tb je řádově vyšší v porovnání se vzorky dopovanými Dy (viz Obr. 4.8) a dosahuje srovnatelné úrovně jako u ostatních prací zpracovaných v rámci ÚMVI a CE-ITEC VUT [3, 46, 54, 56–58]. Nejvýraznější emisní intenzita všech vzorků je při vlnové délce $\lambda_{em} = 541$ nm, vzorky tedy svítí zeleně (při excitaci vlnovou délkou $\lambda_{exc} = 273$ nm).

Křivky vyhasínání luminiscence (pro excitační vlnovou délku $\lambda_{exc} = 273$ nm a emisní vlnovou délku $\lambda_{em} = 541$ nm) jsou uvedeny na Obr. 4.20, narozdíl od Dy dopovaných vzorků bylo díky dostatečné intenzitě emise možné měřit křivky vyhasínání pro všechny vzorky. Časy vyhasínání luminiscence se vzrůstající koncentrací Tb nepatrně klesají, dosahují přibližně $\tau_{T10} = 1,82$ ms pro vzorek T10, $\tau_{T15} = 1,74$ ms pro vzorek T15 a $\tau_{T20} = 1,50$ ms pro vzorek T20. V porovnání se vzorky dopovanými Dy (viz kapitola 4.1.3) a jinými pracemi se jedná o dlouhé časy vyhasínání srovnatelné například s Eu a Cr dopovaným Al_2O_3 [54, 56]. Navíc oproti Dy dopovaným vzorkům vykazují Tb dopované vzorky jednoduchou exponenciální závislost vyhasínání luminiscence.



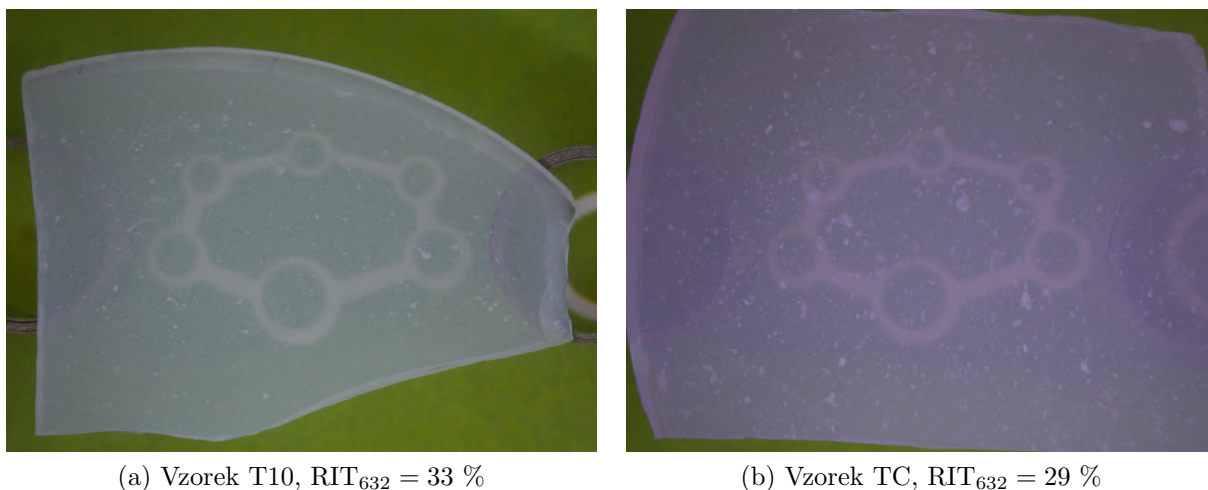
Obrázek 4.20: Křivky vyhasínání Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků

4.4. Transparentní Al_2O_3 keramika kodopovaná terbiem a chromem

4.4.1. Mikrostruktura a RIT postHIPovaných vzorků

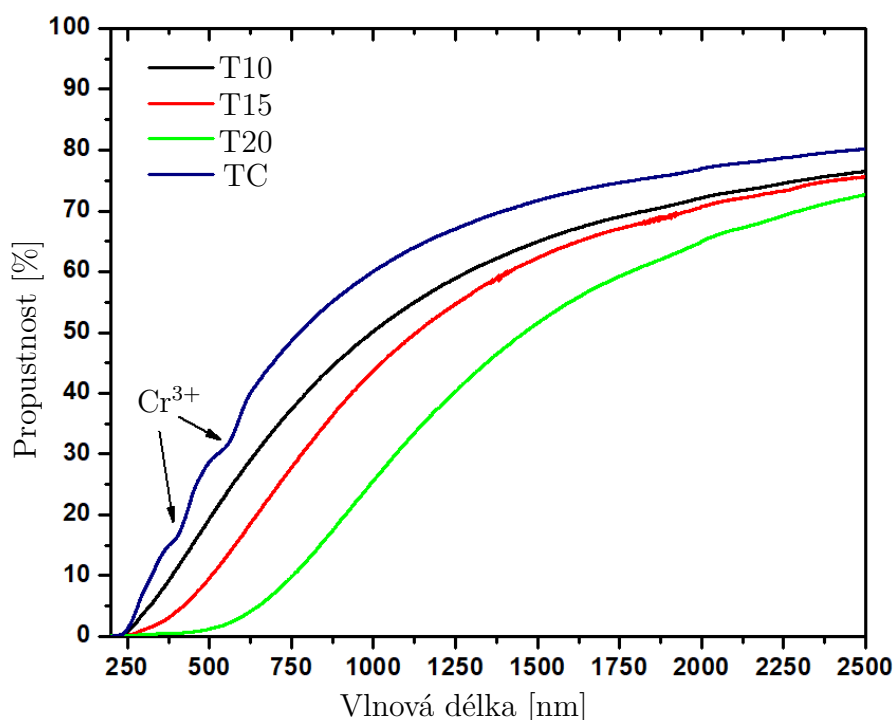
Naměřené hodnoty relativní hustoty po předslinutí, průměrné velikosti zrn a RIT jsou uvedeny v Tabulce 4.2. Závislost průměrné velikosti zrn na relativní hustotě po předslinutí je uvedena na Obr. 4.13, závislost RIT na relativní hustotě po předslinutí a průměrné velikosti zrn je na Obr. 4.16, respektive na Obr. 4.17. Vzorky TC byly připraveny opět pouze s jednou konkrétní koncentrací Cr (0,05 at. %), obsah Tb byl shodný se vzorkem T10 (0,1 at. %). Stejně jako v případě Dy dopovaného Al_2O_3 jsou tedy srovnávány právě vzorky TC a T10.

Makrofotografie vzorků T10 a TC pro vizuální porovnání jsou na Obr. 4.21, vyfocené vzorky mají srovnatelnou hodnotu RIT ($\text{RIT}_{632} = 33\%$ pro vzorek T10, respektive $\text{RIT}_{632} = 29\%$ pro vzorek TC). Stejně jako pro případ vzorků dopovaných Dy (viz Obr. 4.10) je pouze Tb dopovaný vzorek bezbarvý, zatímco vzorek kodopovaný Cr má narůžovělý odstín. Zbarvení je způsobeno právě Cr^{3+} ionty absorbující část spektra (viz Obr. 4.22).



Obrázek 4.21: Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,1 at. % Tb, (b) 0,1 at. % Tb + 0,05 at. % Cr

Vzhledem k menšímu množství vzorků není možné porovnávat vzájemně závislosti RIT na relativní hustotě po předslinutí a z ní plynoucí průměrné velikosti zrn po postHIP procesu, je však možné porovnat samostatné hodnoty. Z Obr. 4.16 je patrné, že vzorek T10 vykazuje nepatrně vyšší hodnoty RIT v porovnání s TC, rozdíl ovšem není výrazný. Při pohledu na Obr. 4.17 je patrná jistá shoda mezi vzorky T10 a TC. Hodnota RIT pro vzorek T10 leží přímo na spojnici mezi hodnotami RIT pro vzorky TC, lze tedy usoudit, že stejně jako v případě Dy a Cr kodopovaného Al_2O_3 , došlo k rozpuštění Cr v zrnech. Nedochází tak k tvorbě shluků, či sekundárních fází Cr, které by negativně ovlivňovaly optické vlastnosti. Důležité je poznamenat, že pro úspěšné ověření a potvrzení této domněnky by bylo nutné disponovat větším množstvím vzorků (alespoň jako v případě Dy dopovaného Al_2O_3).

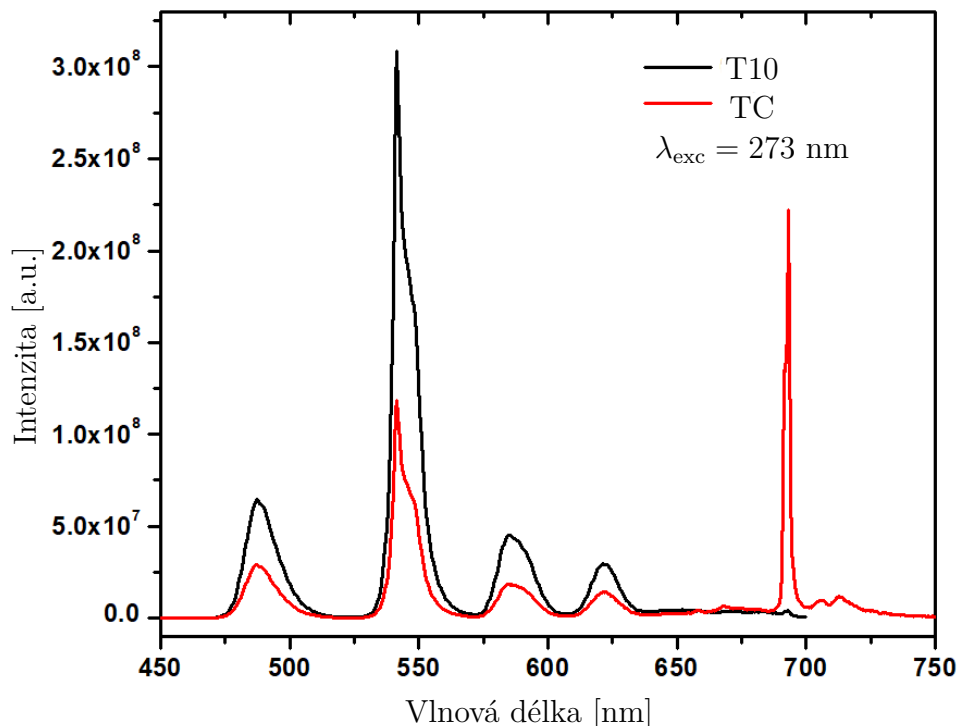
Obrázek 4.22: Absorpční spektra Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.1.2, Cr má menší vliv na optické vlastnosti v porovnání s prvky vzácných zemin. Lze předpokládat, že stejně jako pro dopování Dy, by i při vyšších koncentracích Cr v Tb a Cr kodopovaných vzorcích bylo RIT ovlivněno primárně právě koncentrací Tb. Je vhodné připomenout, že měření RIT probíhá při vlnové délce, která nereflektuje absorpci Cr^{3+} iontů (více viz kapitola 4.1.2).

Nejvyšší hodnota $\text{RIT}_{632} = 45\%$ byla nejvyšší ze všech vzorků dopovaných Tb. Obecně jsou hodnoty RIT_{632} vzorků TC srovnatelné s DC vzorky, což naznačuje možný podobný vliv Tb a Dy na RIT. Ovšem pro ověření, zda Tb a Dy opravdu mají podobný vliv na RIT, by bylo nutné mít k dispozici větší množství vzorků pro porovnání. S přihlédnutím k této problematice lze porovnat alespoň právě DC a TC vzorky (viz Tabulky 4.1 a 4.2). Je patrné, že vzorky kodopované Dy a Cr dosahují stejných hodnot RIT pro vyšší hodnoty průměrných velikostí zrn. Hodnoty průměrných velikostí zrn se v případě Dy a Cr kodopovaných vzorků výrazně neliší, u Tb a Cr kodopovaných vzorků je změna výrazná, což znamená mírnější pokles RIT v závislosti na průměrné velikosti zrn. Jak bylo rozebíráno v kapitole 4.1.1, je pravděpodobné, že v případě Dy kodopovaných vzorků dochází k poklesu RIT z důvodu souhlasného negativního působení zvětšujících se hranic zrn a tím i zhoršených podmínek pro rovnoměrnou distribuci Dy podél hranic zrn. Pozvolnější pokles RIT v případě Tb a Cr kodopovaných vzorků by mohl odpovídat pouze ovlivnění z důvodu zvětšujících se hranic zrn, bez výrazného působení Tb. Opět by však pro ověření této domněnky bylo nutné mít k dispozici výrazně větší množství dat.

4.4.2. Fotoluminiscenční vlastnosti

Naměřené emisní spektrum vzorku TC je vyobrazeno na Obr. 4.23. Excitováno bylo vlnovou délkou $\lambda_{\text{exc}} = 273$ nm, pro srovnání je zobrazeno i emisní spektrum vzorku T10.

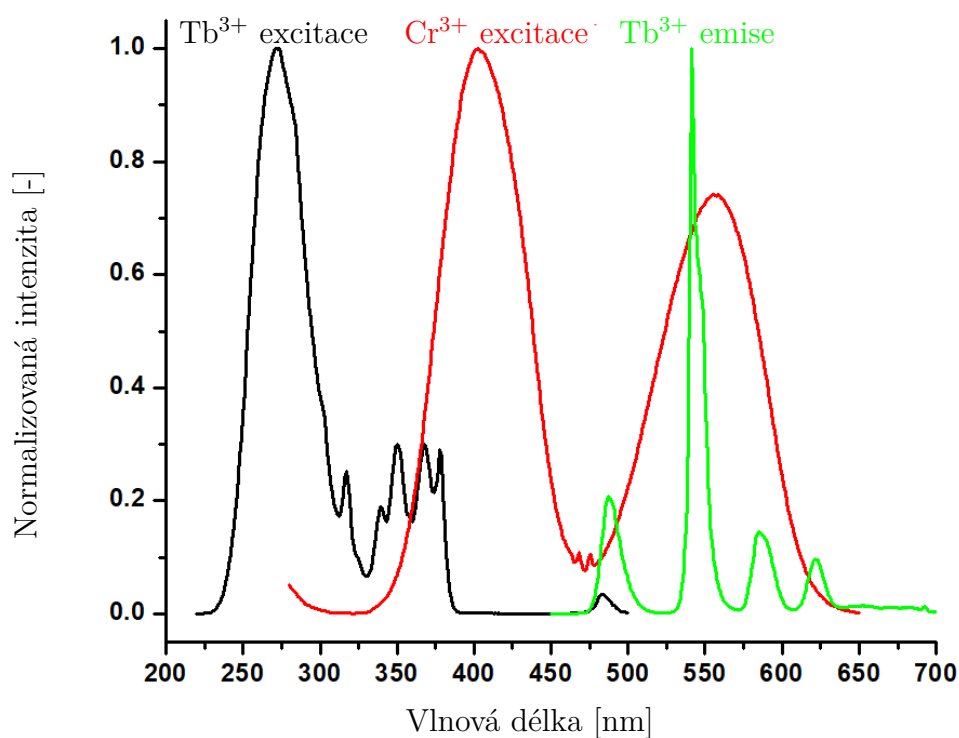


Obrázek 4.23: Emisní spektra Tb a Cr kodopovaného Al₂O₃ vzorku

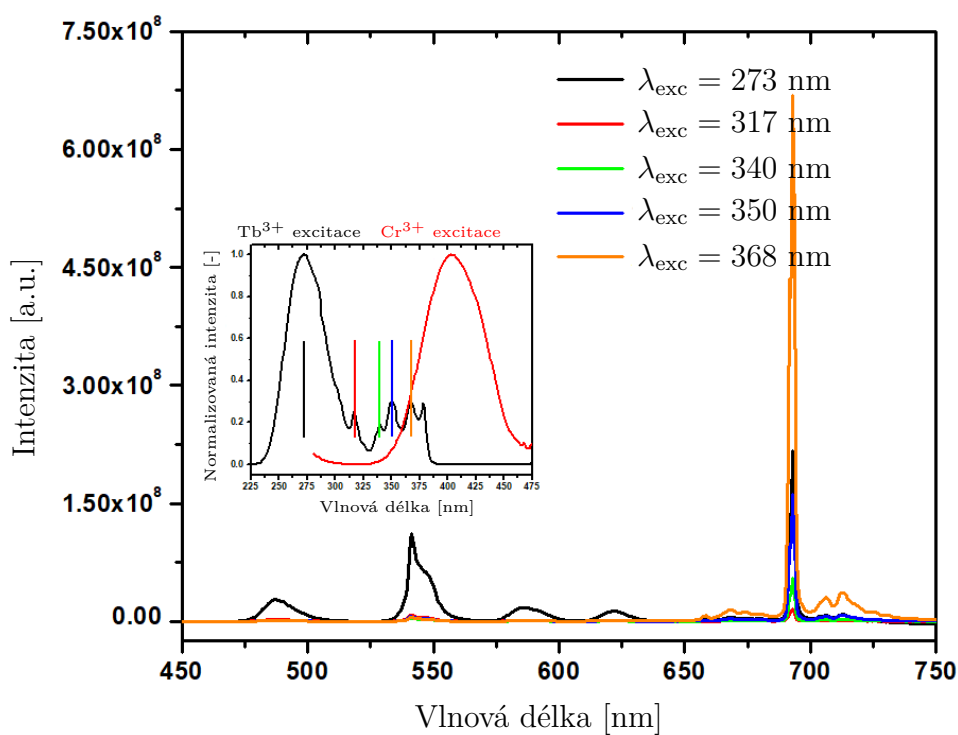
Z emisních spekter lze vypožorovat dvě výrazná maxima, a to sice pro vlnové délky $\lambda_{\text{em}} = 541$ nm odpovídající emisi Tb³⁺ iontů a $\lambda_{\text{em}} = 693$ nm odpovídající emisi Cr³⁺ iontů. V porovnání se vzorkem T10 je patrný pokles v intenzitě emise Tb³⁺ iontů. Tento pokles je způsoben absorpcí Tb³⁺ emitovaného světla ionty Cr³⁺ (překryv emisního spektra Tb³⁺ iontů a excitačního spektra Cr³⁺ iontů – viz Obr. 4.24). Pravděpodobně by bylo možné zvýšit koncentraci Tb v TC vzorcích pro posílení Tb³⁺ emise, aniž by docházelo ke koncentračnímu zhášení.

Provedena byla excitace i při jiných vlnových délkách v rozmezí 273–368 nm. Výsledná emisní spektra jsou zobrazena na Obr. 4.25. Pro nižší vlnové délky je výraznější emise Tb³⁺ iontů (zelená), pro vyšší vlnové délky pak převládá emise Cr³⁺ iontů (oranžová). Tento fakt je ostatně dobře patrný i z fotografií luminiscenční odezvy pro jeden vzorek excitovaný při různých vlnových délkách (viz Obr. 4.26).

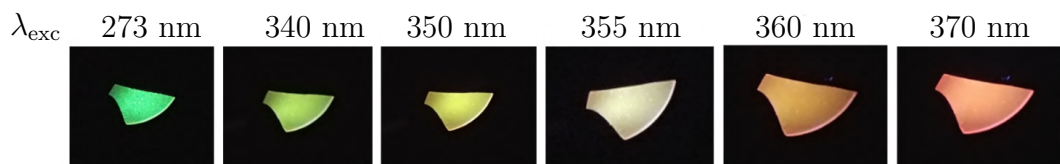
Křivka vyhasínání luminiscence je uvedena na Obr. 4.27. Pro srovnání je zobrazena společně s křivkou vyhasínání luminiscence vzorku T10. Excitační vlnová délka byla $\lambda_{\text{exc}} = 273$ nm s emisní vlnovou délkou $\lambda_{\text{em}} = 541$ nm. Čas vyhasínání pro vzorek TC je přibližně $\tau_{\text{TC}} = 1,56$ ms. Prudší pokles vyhasínání (a tedy i kratší čas vyhasínání) pro vzorek TC v porovnání se vzorkem T10 může naznačovat interakci mezi ionty Tb³⁺ a Cr³⁺ na hranicích zrn. V kontextu jiných dopujících prvků [46, 54, 56, 58] lze však tento rozdíl považovat za zanedbatelný.



Obrázek 4.24: Překryv emisních a excitačních spekter Tb a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku

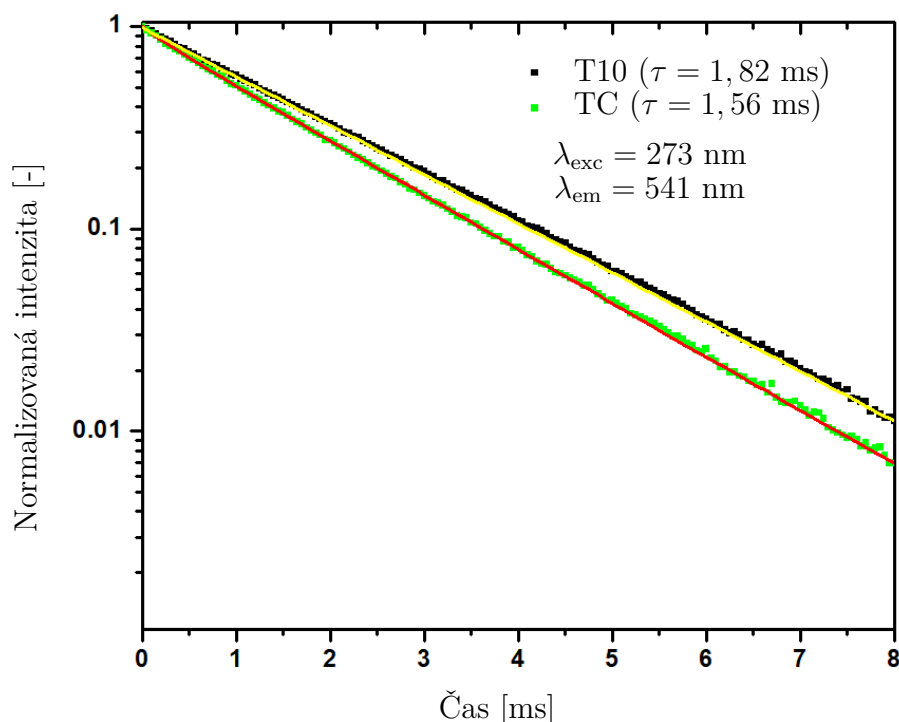


Obrázek 4.25: Emisní spektra Tb a Cr kodopovaných Al_2O_3 vzorků pro různé excitační vlnové délky

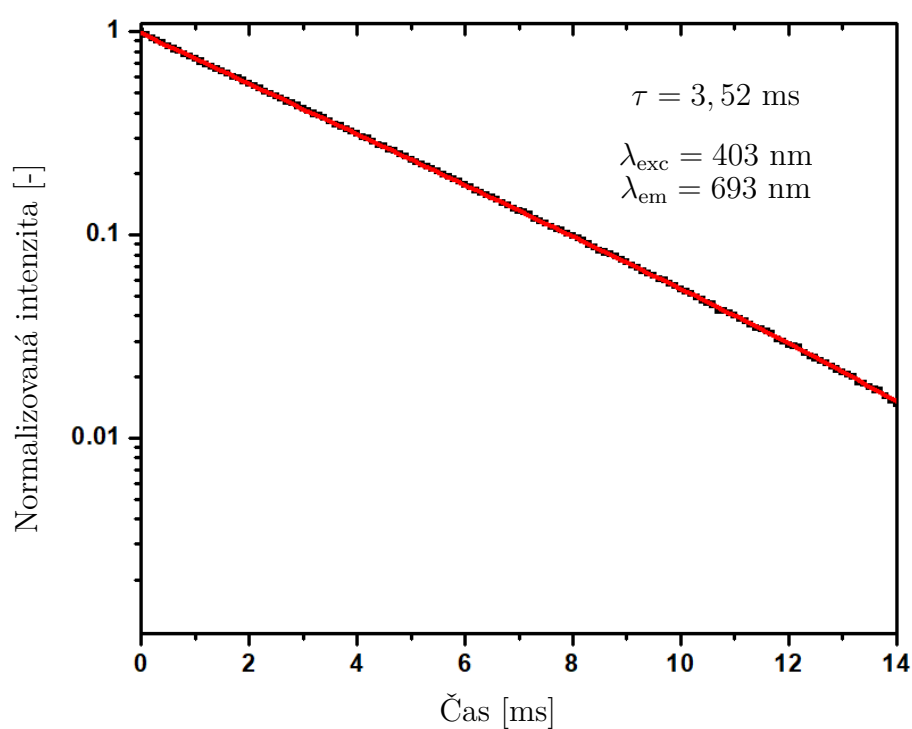


Obrázek 4.26: Fotoluminiscence Tb a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku excitovaného při různých vlnových délkách

Křivka vyhasínání luminiscence měřená pro excitační vlnovou délku $\lambda_{\text{exc}} = 403 \text{ nm}$ (odpovídající emisní vlnové délce Cr^{3+} iontů $\lambda_{\text{em}} = 693 \text{ nm}$) je uvedena na Obr. 4.28. Čas vyhasínání $\tau_{\text{TC}}^{\text{Cr}^{3+}} = 3,52 \text{ ms}$ i jednoduchá exponenciální závislost vyhasínání luminiscence se téměř přesně shodují s měřením Drdlíkové a kol. [54] pro případ Al_2O_3 dopovaného pouze Cr. Je tedy očividné, že při této excitační vlnové délce nedochází k žádnému příspěvku v emisi ze strany Tb^{3+} iontů.



Obrázek 4.27: Křivka vyhasínání vzorku Al_2O_3 dopovaného Tb a kodopovaného Tb a Cr pro excitační vlnovou délku $\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$



Obrázek 4.28: Křivka vyhasínání vzorku Al_2O_3 kodopovaného Tb a Cr pro excitační vlnovou délku $\lambda_{\text{exc}} = 403 \text{ nm}$

5. Závěr

Tato diplomová práce se zabývala transparentní polykrystalickou Al_2O_3 keramikou. V teoretické části byly představeny technologické aspekty přípravy pokročilých keramických materiálů spolu se základními fyzikálními zákonitostmi optických vlastností pevných látek. Podrobněji byla věnována pozornost současnému poznání v oblasti přípravy a vlastností polykrystalických Al_2O_3 keramik s výbornými optickými a fotoluminiscenčními vlastnostmi. Výzkum v této oblasti se ukazuje jako velice slibný a transparentní polykrystalické Al_2O_3 keramiky umožňují v některých aplikacích nahrazení monokrystalů Al_2O_3 .

V experimentální části této práce byla věnována pozornost přípravě polykrystalické transparentní Al_2O_3 keramiky dopované dysprosiem, terbiem a chromem. Byly připraveny čtyři hlavní skupiny vzorků, Al_2O_3 dopované dysprosiem, Al_2O_3 dopované terbiem, Al_2O_3 kodopované dysprosiem a chromem a Al_2O_3 kodopované terbiem a chromem. V rámci jednotlivých skupin pak byly použity různé koncentrace dopantů. Vzorky byly připraveny pomocí metody suspenzního odlévání, předslinutí a následného postHIPování. Příprava Al_2O_3 dopované dysprosiem, a především pak příprava kodopovaného Al_2O_3 v rámci jiné práce, není autorovi známa, jedná se tedy o nové, doposud nepopsané materiály.

Dysprosiem dopované vzorky dosáhly nejlepších optických vlastností pro koncentraci dysprosia 0,05 at. %. RIT (měřené vlnovou délkou 632,8 nm) dosáhlo hodnoty 55 %, což je výsledek shodný s nejvyššími hodnotami RIT dosažených v jiných pracích zabývajících se dopováním Al_2O_3 prvky vzácných zemin. Z hlediska optických vlastností lze považovat přípravu Al_2O_3 dopovaného 0,05 at. % dysprosia za vysoce úspěšnou. U všech koncentrací dysprosia se projevovala značná klesající závislost RIT s rostoucí průměrnou velikostí zrn (strmější v porovnání s čistým Al_2O_3), nejnižších hodnot RIT bylo tedy dosaženo pro vzorky s největší koncentrací dysprosia. Ve struktuře vzorků nebyly pozorovány žádné sekundární fáze, k ovlivnění RIT tedy dochází pouze působením průměrné velikosti zrn (která ovlivňuje rozptyl světla na hranicích zrn způsobeným dvojlomností Al_2O_3) a iontů dysprosia usazujících se na hranicích zrn. Fotoluminiscenční vlastnosti dysprosiem dopovaných vzorků vykazovaly aktivaci Dy^{3+} iontů ve struktuře, avšak v poměrně málo výrazné intenzitě emise v porovnání s pracemi jiných autorů. Nejvýraznější emisní intenzitu (oranžová emise) vykazoval vzorek dopovaný 0,05 at. % dysprosia.

Dysprosiem a chromem kodopované vzorky vykazovaly téměř totožné chování v porovnání se vzorky dopovanými stejnou koncentrací pouze dysprosia. Přítomnost chromu ve struktuře tedy neměla vliv na RIT. RIT (měřené vlnovou délkou 632,8 nm) dosáhlo nejvyšší hodnoty 44 %. Fotoluminiscenční vlastnosti vykazovaly dominanci emise Cr^{3+} iontů. Ionty Dy^{3+} nevykazovaly výraznou emisi, z důvodu překryvu emisního spektra Dy^{3+} iontů s excitačním spektrem Cr^{3+} iontů.

Terbiem dopované vzorky vykazovaly v porovnání s dysprosiem výrazně horší optické vlastnosti. Nejvyšší hodnota RIT (měřené vlnovou délkou 632,8 nm) byla 33 % pro vzorek dopovaný 0,1 at. % terbia. Shodně jako pro případ dysprosiem dopovaných vzorků hodnoty RIT klesaly se stoupající koncentrací terbia v materiálu. Závislost RIT na průměrné velikosti zrn bohužel z důvodu malého množství vzorků nemohla být vyhodnocena. V porovnání s dysprosiem (a ostatními prvky vzácných zemin z jiných prací) vykazovaly terbiem dopované vzorky celkově nižší hodnoty RIT. Z hlediska optických vlastností lze považovat přípravu terbiem dopovaného Al_2O_3 za ne plně optimalizovanou. Fotoluminiscenční vlastnosti terbiem dopovaných vzorků vykazovaly aktivaci Tb^{3+} iontů, intenzita

emise byla v porovnání s dysprosiem dopovanými vzorky výrazně vyšší. Nejvýraznější emisní intenzitu (zelená emise) vykazoval vzorek dopovaný 0,2 at. % terbia.

Terbiem a chromem kodopované vzorky vykazovaly téměř totožné chování v porovnání se vzorky dopovanými stejnou koncentrací pouze terbia. Přítomnost chromu ve struktuře tedy (shodně jako pro dysprosiem a chromem kodopované vzorky) neměla vliv na RIT. RIT (měřené vlnovou délkou 632,8 nm) dosáhlo nejvyšší hodnoty 45 %, tedy nejvyšší hodnoty ze všech terbiem dopovaných vzorků a srovnatelné hodnoty s dysprosiem a chromem kodopovaného vzorku s nejvyšším RIT. Oproti vzorku dopovaném shodnou koncentrací terbia bylo dosaženo vyššího RIT díky jemnozrnnější struktuře. Fotoluminiscenční vlastnosti vykazovaly aktivaci jak Tb^{3+} , tak Cr^{3+} iontů, s rostoucí excitační vlnovou délkou pak klesala intenzita Tb^{3+} emise (zelená) na úkor Cr^{3+} emise (červená).

Všechny materiály, kterým byla věnována pozornost v této práci, umožnily posun ve výzkumu polykrystalické transparentní Al_2O_3 keramiky v rámci ŮMVI a CEITEC VUT. I nadále bude těmto materiálům věnována pozornost, především pak z hlediska optimalizace výrobního procesu terbiem dopovaných a obou kodopovaných Al_2O_3 keramik pro maximalizaci RIT a z hlediska vlivu různých koncentrací jednotlivých dopantů v obou kodopovaných Al_2O_3 keramikách.

6. Literatura

- [1] BARRY CARTER, C. a GRANT NORTON, M., *Ceramic Materials*, Springer New York, New York, NY2007, ISBN 978-0-387-46270-7, 1–716 s., URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>.
- [2] GOLDSTEIN, Adrian a KRELL, Andreas, Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects. 2016, URL <http://dx.doi.org/10.1111/jace.14553>.
- [3] BODIŠOVÁ, K., KLEMENT, R., GALUSEK, D., POUCHLÝ, V., DRDLÍK, D. a MACA, K., Luminescent rare-earth-doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**(12), 2975–2980, 2016, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.032>.
- [4] TRUNEC, Martin, KLIMKE, Jens a SHEN, Zhijian James, Transparent alumina ceramics densified by a combinational approach of spark plasma sintering and hot isostatic pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**(16), 4333–4337, 2016, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.004>.
- [5] RAHAMAN, M. N., *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press2017, ISBN 9781315274126, 1–875 s., URL <http://dx.doi.org/10.1201/9781315274126>.
- [6] TRUNEC, Martin a MACA, Karel, Advanced Ceramic Processes. V *Advanced Ceramics for Dentistry*, Butterworth-Heinemann2014, s. 123–150, ISBN 9780123946195, URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-394619-5.00007-9>.
- [7] SOMIYA, Shigeyuki, *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*, Elsevier Inc.2013, ISBN 9780123854704, 1–1229 s., URL <http://dx.doi.org/10.1016/C2010-0-66261-4>.
- [8] CAHN, R. W. (Robert W.), *Materials science and technology: a comprehensive treatment. Volume 17A, Processing of ceramics*, Weinheim: VCH1996, ISBN 3-527-26830-8, 405 s..
- [9] REED, James S, *Principles of ceramics processing*, John Wiley & Sons, Inc.1995, ISBN 978-0-471-59721-6, 658 s..
- [10] TRUNEC, Martin, *Moderní metody tvarování pokročilé keramiky = Modern shaping methods of advanced ceramics : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru materiálových věd a inženýrství*. Vysoké učení technické v Brně. Vědecké spisy Habilitační a inaugurační spisy, VUTIUUM, Brno2010, ISBN 978-80-214-4095-1.
- [11] MAYO, M J, Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*, **41**(3), 85–115, 1996, ISSN 0950-6608, URL <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1996.41.3.85>.
- [12] FRANCIS, Lorraine F., STADLER, Bethanie J.H. a ROBERTS, Christine C., *Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*, Elsevier Inc.2016, ISBN 9780123851321, 1–597 s., URL <http://dx.doi.org/10.1016/C2009-0-64287-2>.

- [13] SIGMUND, Wolfgang, BELL, Nelson a BERGSTROM, Lennart, Novel powder-processing methods for advanced ceramics. *American Ceramic Society, Journal*, **83**(7), 1557–1573, 2000, ISSN 0002-7820, URL <http://search.proquest.com/docview/27628304/>.
- [14] GRAULE, T, BAADER, F a GAUCKLER, Ludwig, DIRECT COAGULATION CASTING (DCC)-PRINCIPLES OF A NEW GREEN SHAPING TECHNIQUE. 1994, vol.. 51.
- [15] FANG, Zak Z., *Sintering of Advanced Materials*, Elsevier Ltd2010, ISBN 9781845695620, 1–483 s., URL <http://dx.doi.org/10.1533/9781845699949>.
- [16] KANG, Suk-Joong L., *Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Elsevier2005, ISBN 978-0-7506-6385-4, 1–265 s..
- [17] CAHN, R. W. (Robert W.), *Materials science and technology : a comprehensive treatment. Volume 17B, Processing of ceramics : part II*, VCH, Weinheim1996, ISBN 3-527-29356-6, 378 s..
- [18] ATKINSON, H V a DAVIES, S, Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31**(12), 2981–3000, 2000, ISSN 1073-5623, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-000-0078-2>.
- [19] SPUSTA, Tomas, SVOBODA, Jiri a MACA, Karel, Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Materialia*, **115**, 347–353, 2016, ISSN 13596454, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.049>.
- [20] BARSOUM, Michel W., *Fundamentals of ceramics*, CRC Press2002, ISBN 9781482289558, 1–612 s., URL <http://dx.doi.org/10.1887/0750309024>.
- [21] SUTHARSINI, Ubenthiran, THANIHAICHELVAN, Murugathas a SINGH, Ramesh, Two-Step Sintering of Ceramics. *Sintering of Functional Materials*, URL <http://dx.doi.org/10.5772/68083>.
- [22] BODIŠOVÁ, Katarína, GALUSEK, Dušan, ŠVANČÁREK, Peter, POUCHLÝ, Václav a MACA, Karel, Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering. *Ceramics International*, **41**(9), 11975–11983, 2015, ISSN 02728842, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.162>.
- [23] PINTO FERREIRA, Gisline Bezerra, DA SILVA JR, Jos Ferreira, DO NASCIMENTO, Rubens Maribondo, UMBELINO, Ulame a EDUARDO, Antonio, Two-Step Sintering Applied to Ceramics. V LAKSHMANAN, Arunachalam (ed.), *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*, InTech, Rijeka2012, kap. 19, URL <http://dx.doi.org/10.5772/34112>.
- [24] LOW, I. M., *Advances in ceramic matrix composites*, Elsevier Ltd2014, ISBN 9780857091208, 1–709 s..
- [25] WU, Ming Wei, TSAI, Pi Chuen a HUANG, Yi Chieh, Enhancement of the densification and mechanical properties of aluminum-doped zinc oxide ceramics by hot isostatic pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, **650**, 514–519, 2015, ISSN 09258388, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.053>.

- [26] ZHANG, Rongshi, WANG, Haomin, TIAN, Meng, WANG, Yuezhong, LIU, Mengyin, WANG, Haomin a ZHANG, Gaofeng, Pressureless reaction sintering and hot isostatic pressing of transparent MgAlON ceramic with high strength. *Ceramics International*, **44**(14), 17383–17390, 2018, ISSN 02728842, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.203>.
- [27] TRUNEC, Martin, MACA, Karel a CHMELIK, Radim, Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**(3), 1001–1009, 2015, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.041>.
- [28] MACA, K., TRUNEC, M. a CHMELIK, R., Processing and properties of fine-grained transparent MgAl₂O₄ ceramics. *Ceramics - Silikaty*, **51**(2), 94–97, 2007, ISSN 08625468.
- [29] WANG, S. F., ZHANG, J., LUO, D. W., GU, F., TANG, D. Y., DONG, Z. L., TAN, G. E.B., QUE, W. X., ZHANG, T. S., LI, S. a KONG, L. B., Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, **41**(1-2), 20–54, 2013, ISSN 00796786, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
- [30] GONZÁLEZ-VIÑAS, Wenceslao a MANCINI, Héctor L, *An Introduction to Materials Science*, Princeton University Press2015, ISBN 0691070970.
- [31] MITCHELL, Brian S, *An introduction to materials engineering and science : for chemical and materials engineers*, Wiley-Interscience, Hoboken2004, ISBN 0-471-43623-2.
- [32] CALLISTER, William D, *Materials science and engineering : an introduction*, Wiley, Hoboken2010, 8th ed. ed., ISBN 978-0-470-41997-7.
- [33] FOX, Mark, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press2001, ISBN 978-0-19-850612-6.
- [34] MURTHY, K. V.R. a VIRK, H. S., Luminescence phenomena: An introduction. *Defect and Diffusion Forum*, **347**(June 2015), 1–34, 2014, ISSN 16629507, URL <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1>.
- [35] BLASSE, G. a GRABMAIER, B. C., *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg1994, ISBN 978-3-540-58019-5, URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [36] RONDA, Cees R, *Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany2007, kap. 1, s. 1–34. ISBN 9783527621064, URL <http://dx.doi.org/10.1002/9783527621064.ch1>.
- [37] LUCAS, Jacques, LUCAS, Pierre, LE MERCIER, Thierry, ROLLAT, Alain a DAVENPORT, William, *Introduction to Rare Earth Luminescent Materials. V Rare Earths*, Elsevier2015, s. 251–280, ISBN 978-0-444-62735-3, URL <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-62735-3.00014-0>.

- [38] KRELL, Andreas, HUTZLER, Thomas a KLIMKE, Jens, Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, **29**(2), 207–221, 2009, ISSN 09552219, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.025>.
- [39] LALLEMANT, Lucile, ROUSSEL, Nicolas, FANTOZZI, Gilbert, GARNIER, Vincent, BONNEFONT, Guillaume, DOUILLARD, Thierry, DURAND, Bernard, GUILLEMET-FRITSCH, Sophie, CHANE-CHING, Jean-Yves, GARCIA-GUTIEREZ, Domingo a AGUILAR-GARIB, Juan, Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS. *Journal of the European Ceramic Society*, **34**(5), 1279–1288, 2014, ISSN 0955-2219, URL <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.015>.
- [40] ROLF APETZ a VAN BRUGGEN*, Michel P B, Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society*, **86**(3), 480–486, 2003.
- [41] SHAHBAZI, H., TATAEI, M., ENAYATI, M. H., SHAFEIEY, A. a MALEKABADI, M. Azizi., Structure-transmittance relationship in transparent ceramics. 2019, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.124>.
- [42] ZHANG, Wei, LU, Tiecheng, WEI, Nian, WANG, Yuezhong, MA, Benyuan, LI, Feng, LU, Zhongwen a QI, Jianqi, Assessment of light scattering by pores in Nd:YAG transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **520**, 36–41, 2012, ISSN 0925-8388, URL <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.012>.
- [43] LEVIN, Igor a BRANDON, David, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(8), 1995–2012, 1998, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>.
- [44] MIZUTA, Hiroyuki, ODA, Kiichi, SHIBASAKI, Yasuo, MAEDA, Masaki, MACHIDA, Michihide a OHSHIMA, Kazuyuki, Preparation of High-Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**(2), 469–473, 1992, ISSN 15512916, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08203.x>.
- [45] XIAO, Zhuohao, YU, Shijin, LI, Yueming, RUAN, Shuangchen, KONG, Ling Bing, HUANG, Qing, HUANG, Zhengren, ZHOU, Kun, SU, Haibin, YAO, Zhengjun, QUE, Wenxiu, LIU, Yin, ZHANG, Tianshu, WANG, Jun, LIU, Peng, SHEN, Deyuan, ALLIX, Mathieu, ZHANG, Jian a TANG, Dingyuan, Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. 2020, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>.
- [46] DRDLÍKOVÁ, Katarína, KLEMENT, Róbert, DRDLÍK, Daniel, SPUSTA, Tomáš, GALUSEK, Dušan a MACA, Karel, Luminescent Er 3+ doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **37**(7), 2695–2703, 2017, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.017>.

- [47] FENG, Zhao, QI, Jianqi, HAN, Yong a LU, Tiecheng, Deformation restraint of tape-casted transparent alumina ceramic wafers from optimized lamination. *Ceramics International*, **44**(1), 1059–1065, 2018, ISSN 02728842, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.048>.
- [48] ZHOU, Chunlin, JIANG, Benxue, FAN, Jintai, MAO, Xiaojian, PAN, Liangjie, JIANG, Yiguang, ZHANG, Long a FANG, Yongzheng, Translucent Al₂O₃ ceramics produced by an aqueous tape casting method. *Ceramics International*, **42**(1), 1648–1652, 2016, ISSN 02728842, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.117>.
- [49] ZHANG, Xiao, LIANG, Sen, LI, Haibo a YANG, Jianfeng, Mechanical and optical properties of transparent alumina obtained by rapid vacuum sintering. *Ceramics International*, **43**(1), 420–426, 2017, ISSN 02728842, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.175>.
- [50] PETIT, Johan, DETHARE, Philippe, SERGENT, Alessandra, MARINO, Robert, RITTI, Marie Hélène, LANDAIS, Stéphane, LUNEL, Jean Luc a TROMBERT, Sandrine, Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications. *Journal of the European Ceramic Society*, **31**(11), 1957–1963, 2011, ISSN 09552219, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.034>.
- [51] LALLEMANT, Lucile, FANTOZZI, Gilbert, GARNIER, Vincent a BONNEFONT, Guillaume, Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect. *Journal of the European Ceramic Society*, **32**(11), 2909–2915, 2012, ISSN 09552219, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.041>.
- [52] GRASSO, Salvatore, YOSHIDA, Hidehiro, PORWAL, Harshit, SAKKA, Yoshio a REECE, Mike, Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS. *Ceramics International*, **39**(3), 3243–3248, 2013, ISSN 02728842, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.012>.
- [53] CHAMBERS, M D a CLARKE, D R, Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry. *Annual Review of Materials Research*, **39**(1), 325–359, 2009, URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-112408-125237>.
- [54] DRDLIKOVA, Katarina, KLEMENT, Robert, DRDLIK, Daniel, GALUSEK, Dušan a MACA, Karel, Processing and properties of luminescent Cr³⁺ doped transparent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010>.
- [55] AHN, Yong Kil, SEO, Jin Gyo a PARK, Jong Wan, Diffusion of chromium in sapphire: The effects of electron beam irradiation. *Journal of Crystal Growth*, **326**(1), 45–49, 2011, ISSN 00220248, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.01.049>.
- [56] DRDLIKOVA, Katarina, KLEMENT, Robert, HADRABA, Hynek, DRDLIK, Daniel, GALUSEK, Dusan a MACA, Karel, Luminescent Eu³⁺ -doped transparent alumina ceramics with high hardness. *Journal of the European Ceramic Society*, **37**(14), 4271–4277, 2017, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.007>.

- [57] DRDLIK, Daniel, DRDLIKOVA, Katarina, HADRABA, Hynek a MACA, Karel, Optical, mechanical and fractographic response of transparent alumina ceramics on erbium doping. *Journal of the European Ceramic Society*, **37**(14), 4265–4270, 2017, ISSN 09552219, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.043>.
- [58] DRDLIKOVA, Katarina, DRDLIK, Daniel, HADRABA, Hynek, KLEMENT, Robert a MACA, Karel, Optical and mechanical properties of mn-doped transparent alumina and their comparison with selected rare earth and transient metal doped aluminas. *Journal of the European Ceramic Society*, (January), 0–1, 2020, ISSN 1873619X, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.041>.
- [59] PENILLA, Elias H., KODERA, Yasuhiro a GARAY, Javier E., Blue-green emission in terbium-doped alumina (Tb:Al₂O₃) transparent ceramics. *Advanced Functional Materials*, **23**(48), 6036–6043, 2013, ISSN 1616301X, URL <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201300906>.
- [60] BONDIOLI, Federica, FERRARI, Anna, LEONELLI, Cristina, MANFREDINI, Tiziano, LINATI, Laura a MUSTARELLI, P, Reaction Mechanism in Alumina/Chromia (Al₂O₃–Cr₂O₃) Solid Solutions Obtained by Coprecipitation. *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 2036–2040, 2000, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01508.x>.
- [61] MENDELSON, MEL I., Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **52**(8), 443–446, 1969, ISSN 15512916, URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>.
- [62] KOFOD, Nicolaj, ARPPE-TABBARA, Riikka a SØRENSEN, Thomas Just, Electronic Energy Levels of Dysprosium(III) ions in Solution. Assigning the Emitting State and the Intraconfigurational 4f-4f Transitions in the Vis-NIR Region and Photophysical Characterization of Dy(III) in Water, Methanol, and Dimethyl Sulfoxide. *Journal of Physical Chemistry A*, **123**(13), 2734–2744, 2019, ISSN 15205215, URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.8b12034>.
- [63] DEXTER, D. L. a SCHULMAN, James H., Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *The Journal of Chemical Physics*, **22**(6), 1063–1070, 1954, ISSN 00219606, URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1740265>.
- [64] XU, Jun, MA, Yu-Fei, LIU, Wei-Sheng, TANG, Yu a TAN, Min-Yu, Preparation, Crystal Structures and Luminescent Properties of Terbium and Europium Complexes with a New Amino-Alkenone Type Ligand. *Journal of fluorescence*, **21**, 35–42, 2011, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-010-0687-0>.

Seznam obrázků

2.1	Schematické znázornění procesu slinování [16]	9
2.2	Schéma mechanismu transportu hmoty při slinování [1]	11
2.3	Závislost RIT (viz rovnice 2.20) na průměrné velikosti zrn [40]	21
4.1	Závislost průměrné velikosti zrn po postHIP procesu na relativní hustotě po předslinutí pro Al_2O_3 vzorky dopované Dy	32
4.2	Mikrostruktura vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,05 at. % Dy, (b) 0,15 at. % Dy	32
4.3	Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,05 at. % Dy, (b) 0,15 at. % Dy	33
4.4	Defekty mikrostruktury vzniklé tvarovacím procesem Dy dopovaných vzorků	34
4.5	Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na relativní hustotě po předslinutí pro vzorky Al_2O_3 dopované Dy	34
4.6	Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na průměrné velikosti zrn po postHIP procesu pro vzorky Al_2O_3 dopované Dy	35
4.7	Excitační spektra Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků	37
4.8	Emisní spektra Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků	37
4.9	Křivka vyhasínání luminiscence Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků	38
4.10	Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,1 at. % Dy, (b) 0,1 at. % Dy + 0,05 at. % Cr	39
4.11	Absorpční spektra Dy dopovaných Al_2O_3 vzorků	40
4.12	Emisní spektra Dy a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku	41
4.13	Závislost průměrné velikosti zrn po postHIP procesu na relativní hustotě po předslinutí pro Al_2O_3 vzorky dopované Tb	43
4.14	Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,1 at. % Tb, (b) 0,2 at. % Tb	43
4.15	Defekty mikrostruktury vzniklé tvarovacím procesem ve vzorku T10	44
4.16	Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na relativní hustotě po předslinutí pro vzorky Al_2O_3 dopované Tb	44
4.17	Závislost RIT (632,8 nm vlevo, 785 nm vpravo) na průměrné velikosti zrn po postHIP procesu pro vzorky Al_2O_3 dopované Tb	45
4.18	Excitační spektra Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků	46
4.19	Emisní spektra Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků	46
4.20	Křivky vyhasínání Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků	47
4.21	Fotografie vzorků Al_2O_3 dopovaných (a) 0,1 at. % Tb, (b) 0,1 at. % Tb + 0,05 at. % Cr	48
4.22	Absorpční spektra Tb dopovaných Al_2O_3 vzorků	49
4.23	Emisní spektra Tb a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku	50
4.24	Překryv emisních a excitačních spekter Tb a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku	51
4.25	Emisní spektra Tb a Cr kodopovaných Al_2O_3 vzorků pro různé excitační vlnové délky	51
4.26	Fotoluminiscence Tb a Cr kodopovaného Al_2O_3 vzorku excitovaného při různých vlnových délkách	52
4.27	Křivka vyhasínání vzorku Al_2O_3 dopovaného Tb a kodopovaného Tb a Cr pro excitační vlnovou délku $\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$	52
4.28	Křivka vyhasínání vzorku Al_2O_3 kodopovaného Tb a Cr pro excitační vlnovou délku $\lambda_{\text{exc}} = 403 \text{ nm}$	53

Seznam tabulek

2.1	Přehled metod tvarování keramického polotovaru [6]	6
2.2	Mechanismy transportu hmoty do krčku mezi částicemi [1]	10
2.3	Přehled slinovacích procesů	13
3.1	Označování vzorků dle jejich chemického složení	27
3.2	Hmotnostní navážky složek (v gramech) pro přípravu suspenzí dopovaných Dy	27
3.3	Hmotnostní navážky složek (v gramech) pro přípravu suspenzí dopovaných Tb	28
3.4	Kroky předslinovacího a postHIP procesu pro Al_2O_3	29
3.5	Režim broušení a leštění	30
4.1	Hodnoty relativních hustot, průměrné velikosti zrn a RIT Al_2O_3 vzorků dopovaných Dy (pro přehlednost uvedeny i vzorky DC kodopované Cr) . .	31
4.2	Hodnoty relativních hustot, průměrné velikosti zrn a RIT Al_2O_3 vzorků dopovaných Tb (pro přehlednost uvedeny i vzorky TC kodopované Cr) . .	42