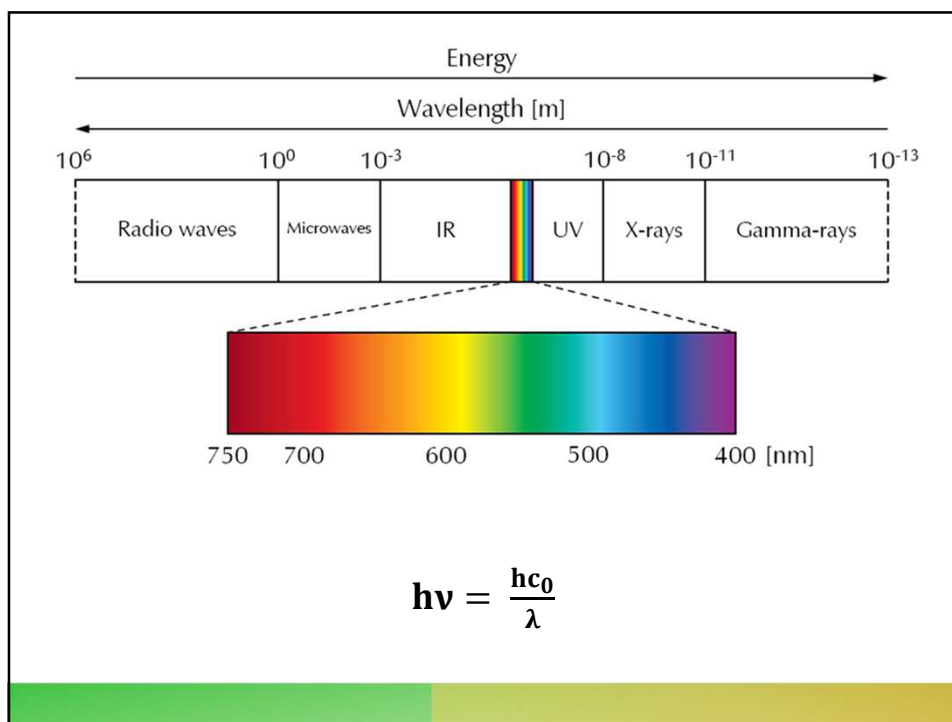




1



2



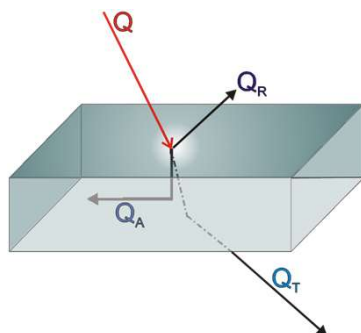
3

Widmo promieniowania elektromagnetycznego

Nawa promieniowania	Zakres długości fal, λ [m]	Energia fotonów [eV]
Fotony promieniowania kosmicznego	10^{-16} – 10^{-13}	$> 1.10^7$
Promieniowanie gamma	1.10^{-15} – 1.10^{-10}	$> 1.10^4$
Promieniowanie rentgenowskie	1.10^{-13} – 1.10^{-8}	$> 1.10^2$
Promieniowanie ultrafioletowe	1.10^{-9} – $3.9.10^{-7}$	$> 3,184$
Promieniowanie zakresu widzialnego	3,8– $4.5.10^{-7}$ (fioletowe) 4,5– $4.9.10^{-7}$ (niebieskie) 4,9– $5.7.10^{-7}$ (zielone) 5,7– $5.9.10^{-7}$ (żółte) 5,8– $6.2.10^{-7}$ (pomarańczowe) 6,2– $7.7.10^{-7}$ (czerwone)	1,656–3,184
Promieniowanie podczerwone	$7.7.10^{-7}$ – 1.10^{-3}	< 1
Mikrofale	1.10^{-3} –1	1.10^{-2} – 1.10^{-5}
Fale częstotliwości radiowej	1– 1.10^4	1.10^{-6} – 1.10^{-9}

4

Oddziaływanie światła z materiałem



$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1$$

R – reflektancja (Q_R/Q)

T – transmitancja (Q_T/Q)

A – absorpcja (Q_A/Q)

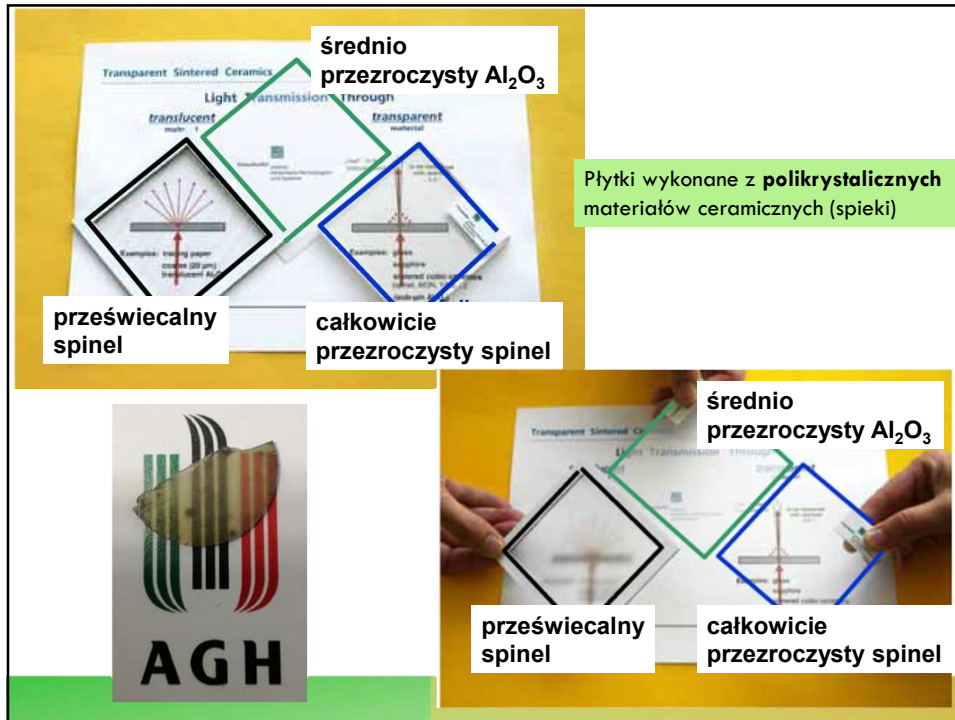
Materiały absorbujące światło (nieprzezroczyste)

Materiały nieabsorbujące światła (przezroczyste)

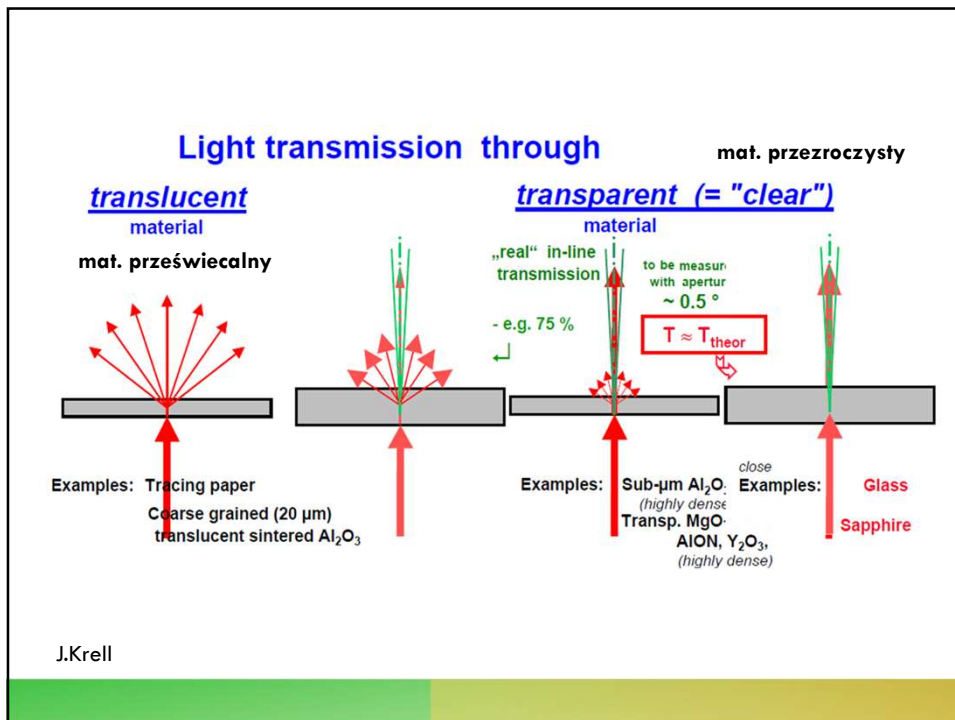
5

Materiały przezroczyste
i przeświecalne

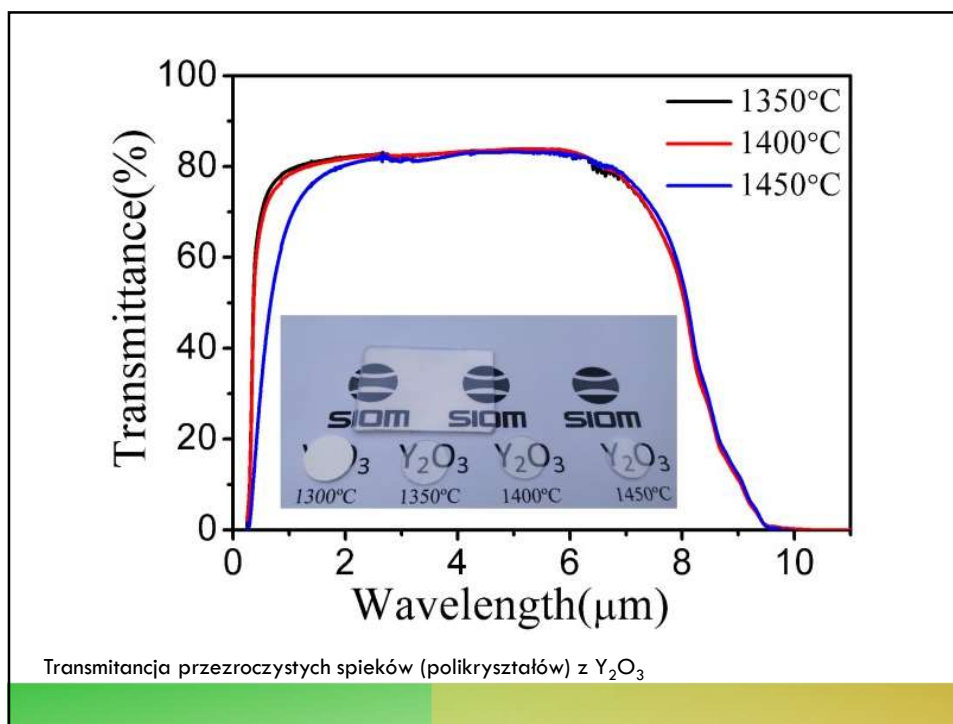
6



7



8

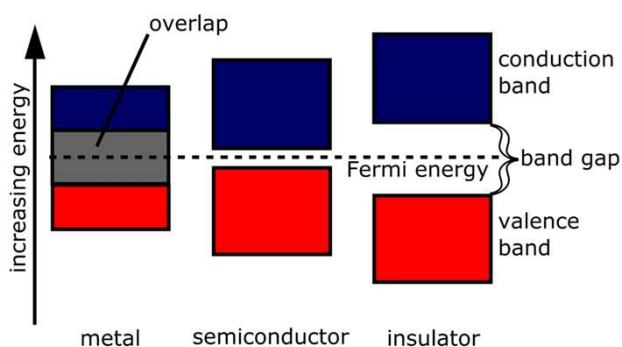


9

Podstawowy warunek przezroczystości:

Minimalna absorpcja światła = brak interakcji pomiędzy materiałem a falą elektromagnetyczną o danej długości (czyli energii)

Teoria pasmowa ciała stałego



Materiały przezroczyste = izolatory

10

Warunki przezroczystości / przeświecalności izolatorów

Minimalizacja strat rozpraszania występuje gdy materiał jest:

1. **Optycznie jednorodny** (brak wtrąceń faz o innym współczynniku załamania światła - n)
2. **Izotropowy** (brak dwójłomności)

Materiał	Zastosowanie	Zalety	Wady
1. Szkło	powszechne	-nieograniczone możliwości kształtowania	- stabilne w stosunkowo niskich temperaturach - niskie parametry mechaniczne - mała odporność na korozję
2. Monokryształy	lasery	- maksymalna przezroczystość danego tworzywa ceramicznego	- kosztowne wytwarzanie, ograniczone do prostych kształtów - gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu z polikryształami

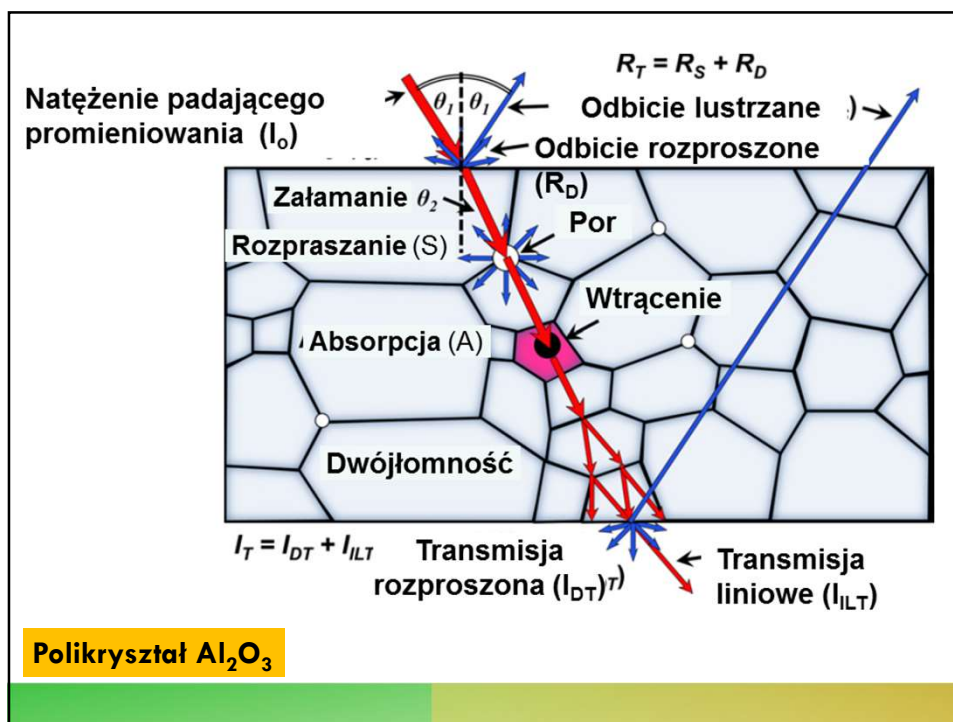
11

3. Polikrystaliczne materiały ceramiczne (spieki)

Dodatkowe mechanizmy wpływające na straty transmisji wiązki światła związane z jego rozpraszaniem

1. Rozpraszanie dyfuzyjne na innych fazach mających **postać porów** lub **elementów mikrostruktury o odmiennym współczynniku załamania światła** (dotyczy wszystkich materiałów przezroczystych),
 - pory
 - wtrącenia obcej fazy -ziarna (zanieczyszczenia związane np. z wytwarzaniem materiału)
 - powierzchnia materiału
2. W przypadku materiałów o **strukturze innej niż regularna** występuje dodatkowy mechanizm rozpraszania spowodowany przez **dwójłomne rozszczepianie** wiązki światła na granicach ziaren

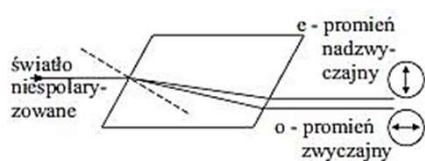
12



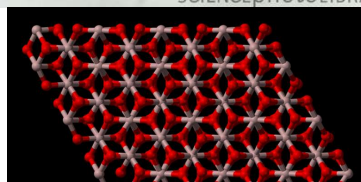
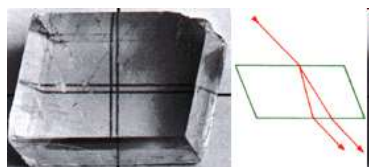
13

Zjawisko dwójłomności

- różna prędkość poruszania się fali świetlnej w kryształach w zależności od kierunku
- dwie wiązki (promień zwyczajny i nadzwyczajny)
- efekt anizotropii struktury krystalicznej



Polaryzacja światła przez podwójne załamanie



$\alpha - Al_2O_3$ (korund) układ trygonalny

14

Polikrystaliczne materiały ceramiczne (spieki)

Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none"> ▪ lepsze parametry mechaniczne ▪ łatwiejsze kształtowanie (technologia ceramiczna) ▪ możliwość zastosowania większego udziału dodatków aktywnych (w laserach) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ trudności w otrzymaniu: porowatość < 0,01%
<p>Metody otrzymywania przezroczystych spieków:</p> <p>Powinny zapewnić możliwość całkowitego usunięcia porowatości.</p> <ul style="list-style-type: none"> - spiekanie w próżni (zwykle długotrwałe) - (do)prasowanie izostatyczne na gorąco (post-Hot Isostatic Pressing) - prasowanie na gorąco (Hot-Pressing) - spark plasma sintering (SPS) (ceramika nanokrystaliczna) 	

15

Polikrystaliczne przezroczyste materiały ceramiczne

Materiał		Sieć krystaliczna	Współczynnik załamania światła
MgAl ₂ O ₄	Spinel	Regularna	1,716
9 Al ₂ O ₃ ·4 AlN	ALON	Regularna	1,789
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	YAG	Regularna	1,833
Y ₂ O ₃	-	Regularna	1,930
MgO	-	Regularna	1,738
8Y-ZrO ₂	-	Regularna	2,215

16

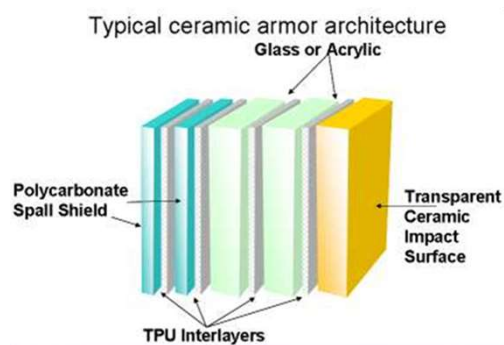
Zastosowania

Przezroczyste pancerze

- Spinel ($MgAl_2O_4$)
- ALON



- Wysoka transmitancja w zakresie widzialny (VIS)
- Dobre właściwości mechaniczne (twardość, wytrzymałość)



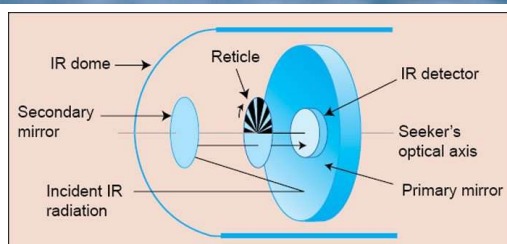
17

Okienka i kopułki dla podczerwieni (IR-windows, IR-domes)

Kopułki w pociskach naprowadzanych na podczerwień

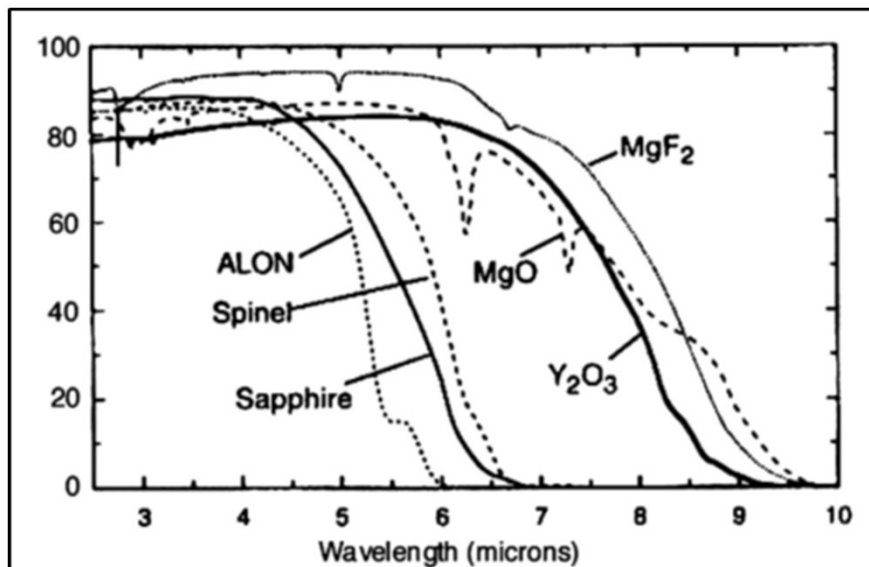


- Spinel ($MgAl_2O_4$)
- ALON



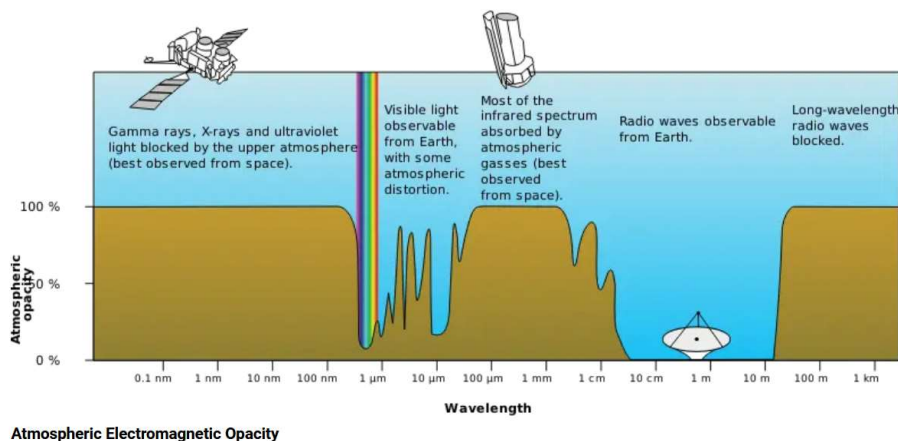
18

Transmitancja w zakresie podczerwieni różnych materiałów ceramicznych



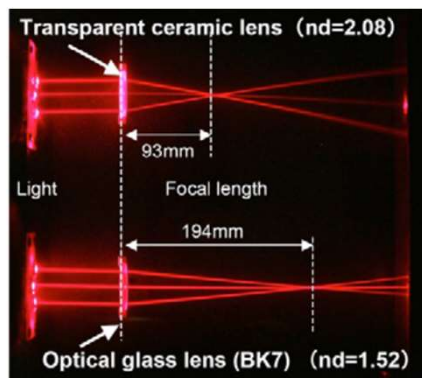
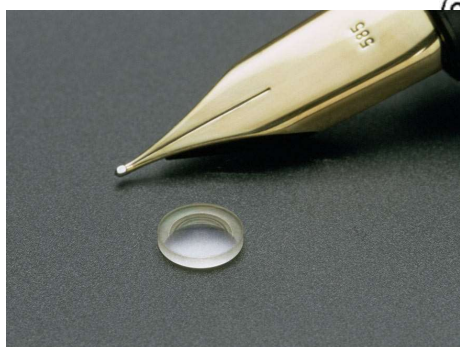
19

Absorpcja promieniowania E-M przez ziemską atmosferę



20

- **Miniaturowe soczewki**



- **8Y-ZrO₂ (regularny)**

Wysoki współczynnik załamania światła, $n = 2,215$

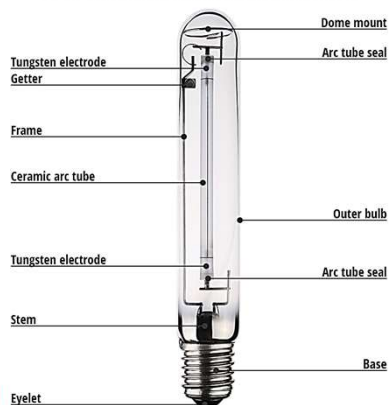
21

Przypadek specjalny – korund (α -Al₂O₃)
 – struktura trygonalna, a więc wykazuje **dwójłomność**

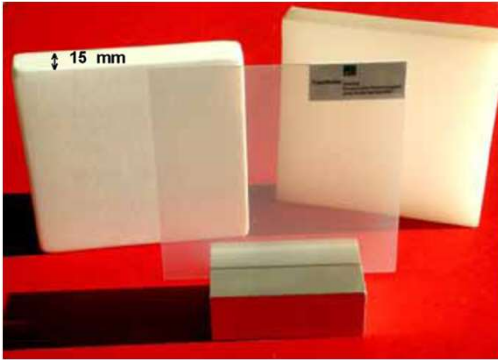
Pierwszy (komercyjny) materiał ceramiczny o wysokiej **przeświecalności** (*lucalox*).
 Swobodne spiekanie Al₂O₃ z dodatkiem Mg²⁺ (eliminacja nieciągłego rozrostu ziaren i związanych z nim **porów zamkniętych**)

Ośłony (*envelope*) np. w lampach sodowych: $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$, agresywne środowisko par sodu

HIGH PRESSURE SODIUM LAMP STRUCTURE



22



Przezroczysty α -Al₂O₃ (?)

Zastosowanie: przezroczyste pancerze

Znacznie lepsze parametry mechaniczne niż np. spinel.

Wymagania:

- porowatość ~ 0,05%
- ziarna o **rozmiarze submikronowym**

Wysoka przezroczystość spiekane go **submikrometrycznego** Al₂O₃ (gęstość względna > 99,95%) z RIT 60% o grubości 0,8 mm (**środkowa próbka**), ten sam materiał ale o **znacznie większej grubości** jest jedynie przeświecalny (prawa próbka), a przy porowatości resztkowej > 0,1 % staje się nieprzezroczysty (lewa próbka)

23

Materiały nieprzezroczyste

24

Absorpcja

Zjawisko powstawania wrażenia barwy

Na materiał pada **światło białe** 450 nm z zakresu 380 – 750 nm.

Absorpcja części widma światła białego przez materiał.

Np. absorpcja z zakresu „zielonego” daje wrażenie barwy czerwonej.

Selektywna adsorpcja światła jest związana w występowaniem w strukturze materiału **centrów barwnych**

25

Centra barwne

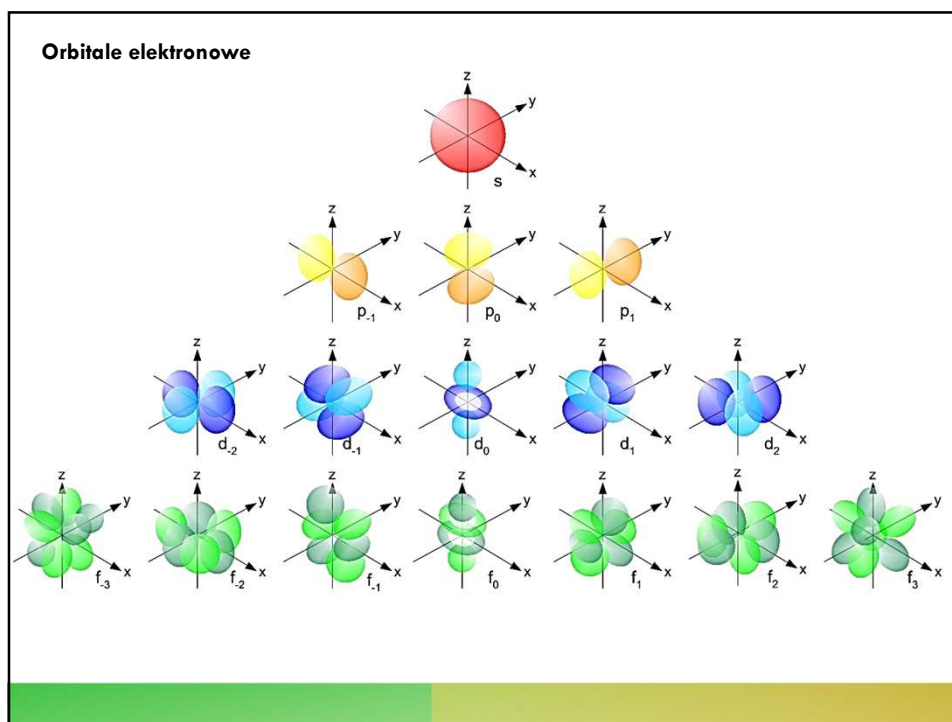
Centra barwne są tworzone przez **kationy**, które mają **niezapełnione orbitale** (np. *d* lub *f*) oraz **niesparowane elektrony**.

Takie elektrony mogą być wzbudzone na wyższe poziomy energetyczne przez fotony z zakresu światła widzialnego.

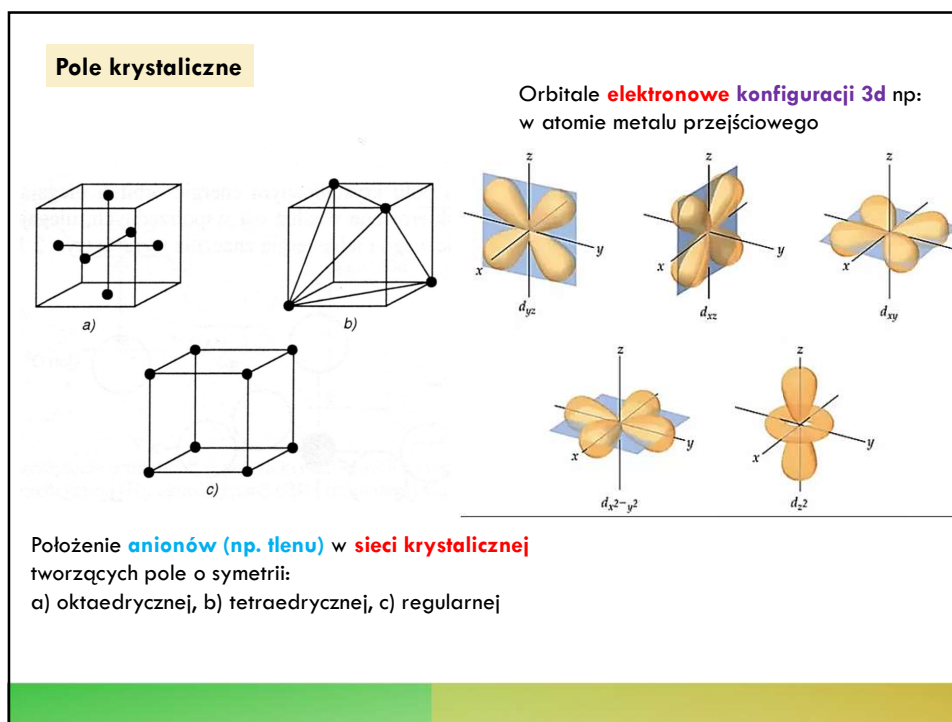
Kationy metali grup przejściowych (*d*) i metali ziem rzadkich (*f*)

Komórka elementarna **regularnej struktury spinelu**.
Występują w niej pozycje (luki) **oktaedryczne** i **tetraedryczne** w podsieci tlenowej.

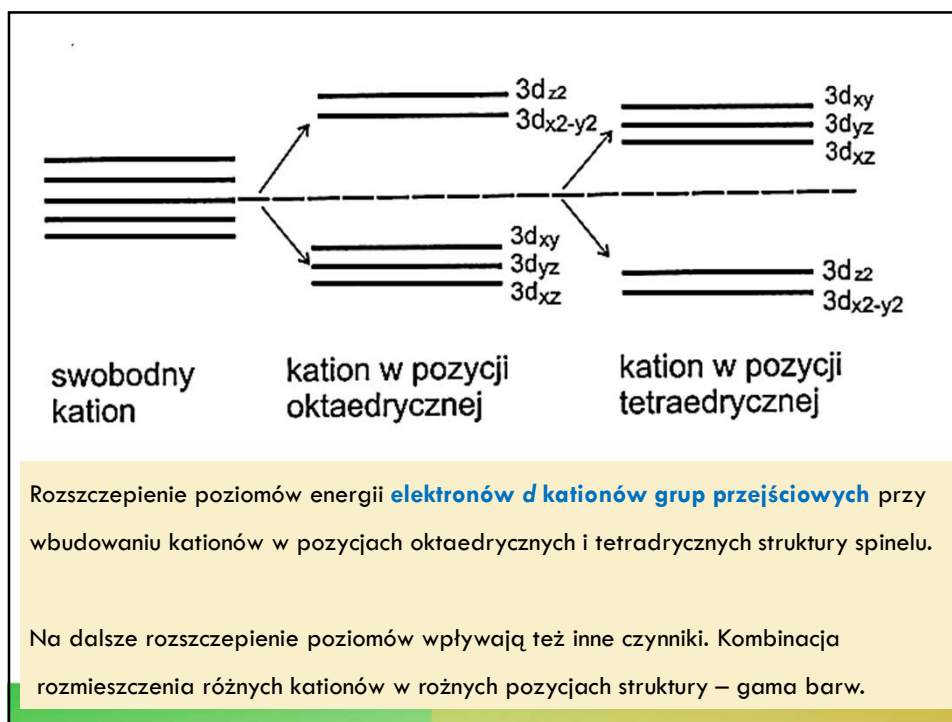
26



27



28



29

Kationy (grupa d) tworzące barwne związki

²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu
⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	
⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁴ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au

Zastosowanie

- Pigmenty ceramiczne np.:
 - o strukturze spinelu
 - $MnCr_2O_4$ (chromit)
 - $MnFe_2O_4$ (feryt)

30

Table 6
Coloration stemming from dissolution of transition metal ions into a silicate glass.

In bold the most common colors developed in glazes and bodies.

Transition metal ion	Oxygen coordination	Color
Co²⁺	4	dark blue
Co²⁺	6	pink
Cr ³⁺	6	emerald green
Cr ⁶⁺	4	yellow
Cu ⁺	6	red
Cu ²⁺	6 (distorted)	green to blue-green
Fe ²⁺	4 to 5	green-blue to green-brown
Fe ³⁺	4	reddish brown
Fe ³⁺	6	yellow-orange
Mn ²⁺	4 to 6	green to blue-green
Mn ³⁺	6 (distorted)	pale red to purplish brown
Ni²⁺	4	deep purple
Ni²⁺	5	brown
Ni²⁺	6	yellow
V ³⁺	6	greenish brown
V ⁴⁺	4 to 5	blue-green
V ⁵⁺	4	yellowish green

31

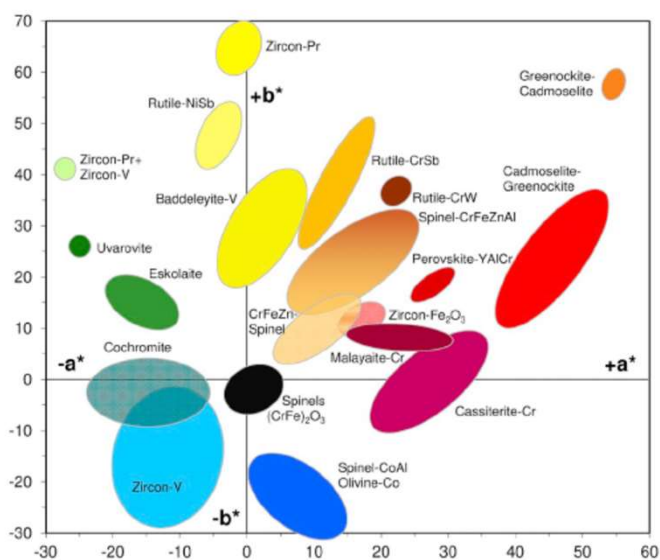


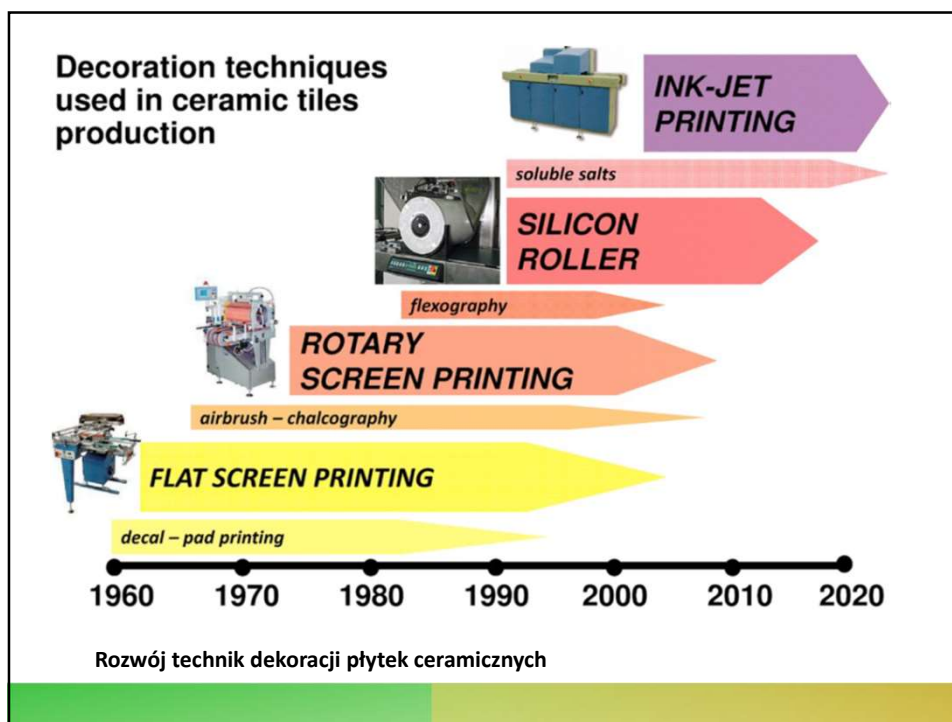
Fig. 4. Gamut of colors (a^* - b^* equatorial plane, CIE- $L^*a^*b^*$ coordinates) for industrially-manufactured ceramic pigments and dyes [modified after 2]. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

32

Colorant	Formula	Color	Application – Technology (see Fig. 1)				
			LT	IT	HT-VHT	BO	DD
Cassius' purple	Au	magenta RED 109	■	□ 3	□ 3	■	■
Malayaite	Ca(Sn,Cr)(Si,Cr)O ₈	burgundy RED 233	■	■	■	☑ 1	■
Pyrochlore	Y ₂ (Sn,Cr) ₂ O ₇	burgundy not filed	☑ 3 4	☑ 3 4	☑ 3 4	☑ 3 4	☑ 3 4
Cadmoseelite	ZrSiO ₄ (Cd(Se,S))	red RED 106	■	■	■	☑ 3	☑ 1 2
Perovskite	Y(Al,Cr)O ₃	red not filed	■	☑ 1	■	■	☑ 1
Hematite (in zircon)	ZrSiO ₄ [Fe ₂ O ₃]	coral pink RED 232	■	■	■	■	☑ 1
Hematite (in silica)	SiO ₂ [Fe ₂ O ₃]	coral pink not filed	☑ 1	☑ 1	☑ 1	■	☑ 1
Corundum	(Al,Mn) ₂ O ₃	pink RED 231	■	■	■	■	☑ 4
Corundum	(Al,Cr) ₂ O ₃	pink RED 230	■	■	■	☑ 4	☑ 4
Spinel	Zn(Al,Cr) ₂ O ₄	pink RED 235	■	■	■	☑ 1	☑ 4
Cassiterite	(Sn,Cr)O ₂ [CrO ₂]	purple RED 236	■	■	■	☑ 3	■

Colorant	Formula	Color	Application – Technology (see Fig. 1)				
			LT	IT	HT-VHT	BO	DD
Spinel	CoCr ₂ O ₄	blue-green BLUE 36	■	■	■	☑ 1	■
Eskolaite	(Cr,Al) ₂ O ₃	green GREEN 17	■	□ 1	☑ 1	■	☑ 1
Garnet (Uvarovite)	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	green GREEN 51	■	□ 1 2	□ 1 2	☑ 1 2	☑ 1 2
Co-Ti Spinel	Co ₂ TiO ₄	green GREEN 50	■	□ 1 3	☑ 1	☑ 1	☑ 1 4
Perovskite	YCrO ₃	green not filed	☑ 3	☑ 1 3	☑ 1 3	☑ 3	☑ 1 4
Olivine (Liebenbergite)	Ni ₂ SiO ₄	yellow-green not filed	■	☑ 2	☑ 1 2	☑ 1 2	☑ 2 4
Cr soluble salt	Cr-organometallic	green not filed	☑ 1 4	☑ 1 4	☑ 1 4	■	☑ 4
Cu soluble salt	Cu-organometallic	green not filed					

33

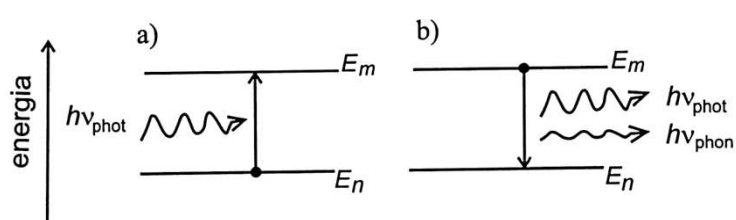


34

Luminescencja

35

Absorpcja + emisja = luminescencja



$$E_m - E_n = h\nu_{\text{phot}} + h\nu_{\text{phon}}$$

$h\nu_{\text{phot}}$ – energia fotonu

↑ luminescencja

$h\nu_{\text{phon}}$ – energia fononu

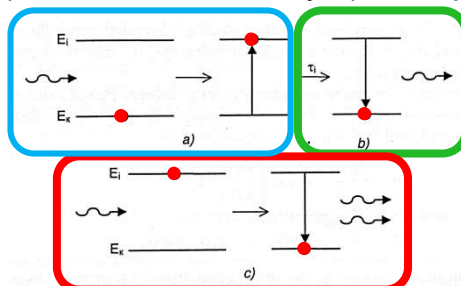
↑ wzrost temperatury materiału

36

Luminescencja – lasery

Emisja spontaniczna - bez wpływu promieniowania zewnętrznego

Emisja wymuszona – pod działaniem kwantów zewnętrznych o energii $h\nu = E_i - E_k$



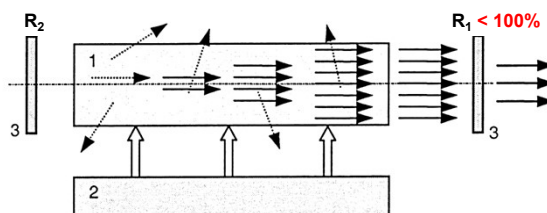
Schemat procesu absorpcji (a), emisji spontanicznej (b) i wymuszonej (c)

Kwanty promieniowania **wymuszonego** są **identyczne** z kwantami **zewnętrznymi**, tj. mają jednakową częstotliwość, fazę, polaryzację oraz ten sam kierunek propagacji.

Warunek konieczny wzmocnienia promieniowania: **inwersja obsadzeń**, czyli więcej atomów w **stanie wzbudzonym** niż w **stanie podstawowym**.

37

Lasery oparte na ciele stałym (*Solid State Lasers*)



Schemat lasera (1 – element czynny, 2 – układ pompowania, 3 – zwierciadło rezonatora; linia punktowa – kwanty spontaniczne, linia ciągła – kwanty wymuszone)

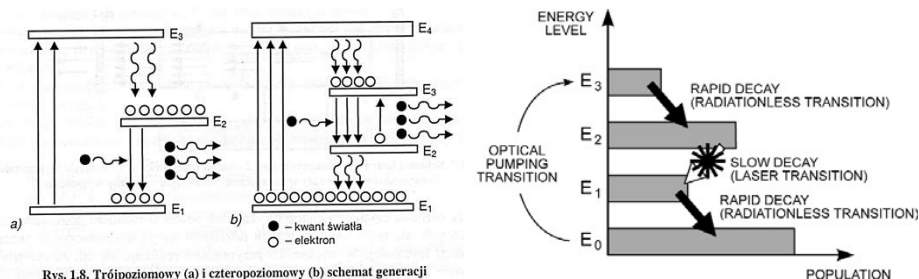
Podstawowe elementy lasera:

1. Ośrodek czynny (aktywny) – układ atomów (**kryształ** lub **szkło**), w którym można stworzyć **inwersję obsadzeń**
2. System pompownia optycznego (np. gazowa lampa wyladowcza) - wzbudza w ośrodku czynnym atomy i powoduje inwersję obsadzeń.
3. Rezonator – dwa zwierciadła płaskie (jedno **częściowo przezroczyste**).
Przekształca wzmacniacz promieniowania w generator.
4. Elementy sterowania właściwościami promienia laserowego (modulatory, polaryzatory..)

38

Lasery

Poziomy energetyczne w laserze



Poziom metastabilny: (a) E_2 , b) E_3)

– gromadzenie się elektronów.

Inwersja obsadzeń.

39

Lasery oparte na ciele stałym (LSC / SSL)

Element czynny składa się z **matrycy laserowej** i **aktywatora (luminoforu)**.

Matryca bezpośrednio **nie uczestniczy** w generacji akcji laserowej, a jedynie stanowi **osnowę** dla aktywatora z odpowiednimi poziomami energetycznymi wytworzonymi w **polu krystalicznym**.

Matryca może być **szkłem** (np. tlenkowym lub halogenkowym) lub **kryształem** (zwykle monokryształem)

Dana matryca może być **domieszkowana** różnymi **aktywatorami**, czyli **kationami** metali grupy **d** (przejsiowych) lub metali ziem rzadkich (orbitale **f**)

40

Lasery oparte na ciele stałym

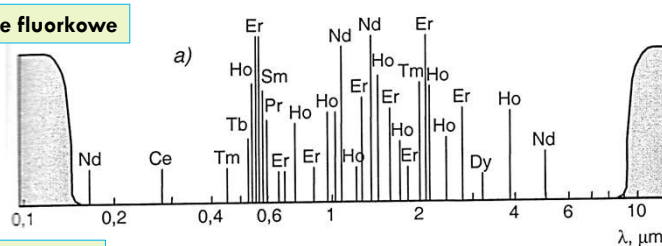
Niektóre wymagania dla materiałów matryc:

- **przezroczystość** w zakresie **UV – IR** (szerokopasmowe dielektryki = izolatory)
= dużo możliwych pasm generacji
- wysoka **wytrzymałość mechaniczna** i duża odporność chemiczna, termiczna oraz odporność na własne promieniowanie, duża wartość współczynnika przewodności cieplnej
- **struktura kryształu** powinna zapewniać możliwość wprowadzenia jonów aktywatorów w **dużych stężeniach**, zaś jego pole krystaliczne powinno dawać możliwość uzyskania dobrych właściwości optycznych i generacyjnych.
- prosta (i tania) **metoda otrzymywania materiału** w postaci elementów czynnych o dużych rozmiarach, o dobrej jakości optycznej i bez defektów samoistnych

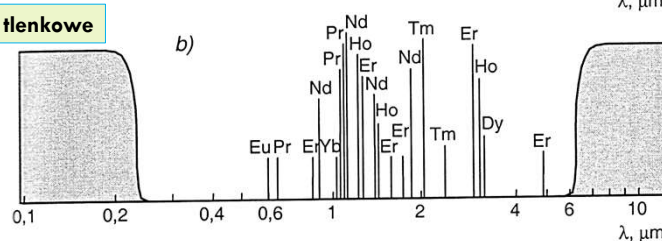
41

Lasery oparte na ciele stałym

Matryce fluorkowe



Matryce tlenkowe



Rys. 2.4. Linie generacji laserowej jonów ziem rzadkich w matrycach fluorkowych (a) i tlenkowych (b) [6]

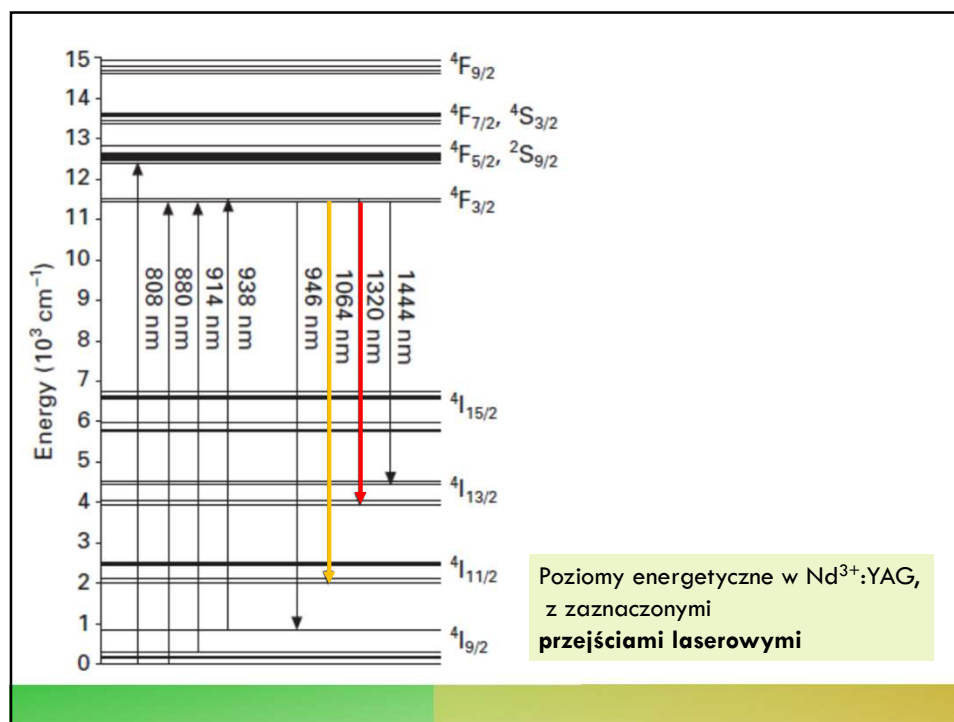
42

Lasery oparte na ciele stałym

Podstawowe ośrodki laserowe, długości fal generacji i przejścia laserowe [6, 7]

	Matryca	Jon	Przejścia	λ [μm]
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1,064
			$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1,338
		Cr-Tm-Ho	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+})	2,1
	$(\text{Y},\text{Er})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Er^{3+}	$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2,94
	YAlO_3	Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1,079
	$\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	Cr-Nd	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1,061
	YLiF_4	Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1,047
		Ho^{3+}	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	2,06
		Er^{3+}	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1,73
rubin	Al_2O_3	Cr^{3+}	$^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$	0,694
	Al_2O_3	Ti^{3+}	$^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$	0,66–1,2
	BeAl_2O_4	Cr^{3+}	$^2\text{E}_1, ^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$	0,70–0,82
	Szkło	Nd^{3+}	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1,054
	Szkło	Er^{3+}	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1,54

43

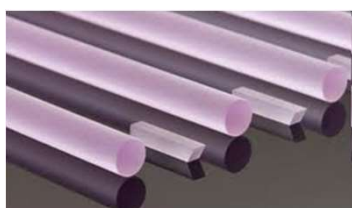
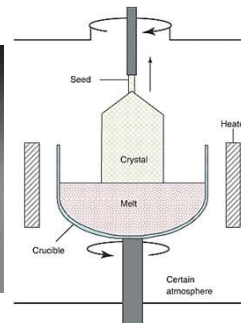


44

YAG (Yttrium-Aluminium Garnet)

Otrzymywanie Nd:YAG: **Monokryształy – metoda Czochralskiego**

- długotrwały proces
- wysoka temp.
- ograniczone stężenie luminoforu (Nd^{3+} 1 % at.)
- konieczność zastosowania obróbki mechanicznej

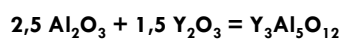


45

YAG (Yttrium-Aluminium Garnet)

Otrzymywanie RE:YAG: **Polikryształy (spieki)**

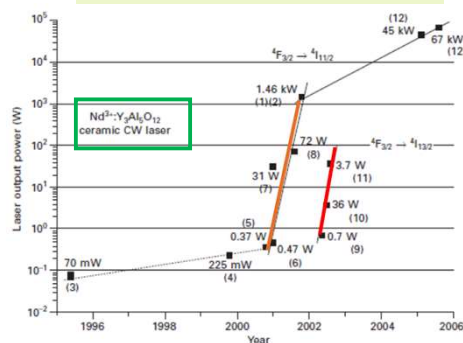
- Spiekanie reakcyjne (proszki Al_2O_3 i Y_2O_3)



- Spiekanie proszku $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ np. w próżni

- łatwiejsza metoda otrzymywania
- możliwe większe udziały luminoforu

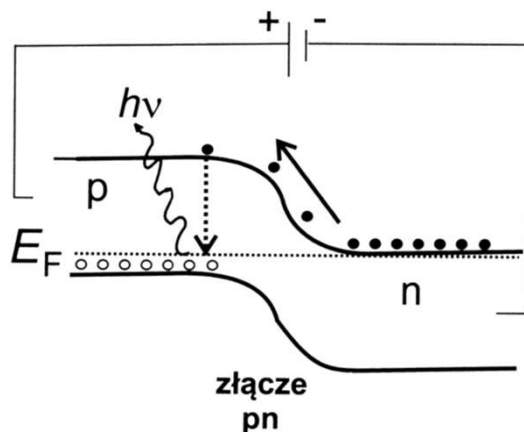
Moc polikryształicznych laserów YAG



46

Elektroluminescencja

Półprzewodniki typu **p i n** mogą utworzyć złącze, które może być spolaryzowane w kierunku **przewodzenia** lub w kierunku **zaporowym**.



Polaryzacja złącza p-n w kierunku **przewodzenia**

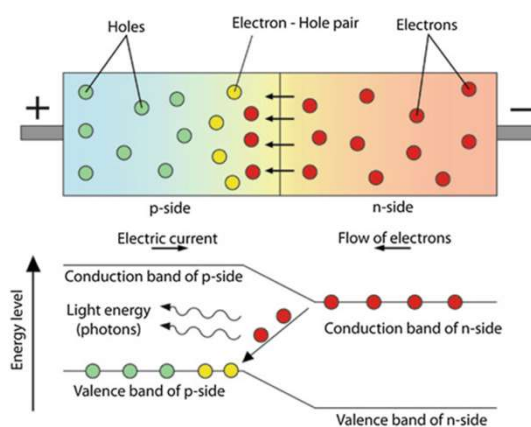
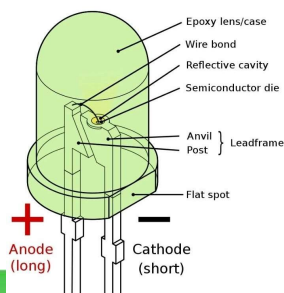
47

Dioda LED (dioda elektroluminescencyjna)

Działanie diody **LED** (*Light Emmiting Diode*)

Polaryzacja diody (**złącze p-n**) w kierunku przewodzącym („wstrzykiwanie elektronów”).

Elektrony rekombinują z dziurami Elektronowymi generując **hν** o danej energii = **długości fali**.



48

Główna zasada: **rekombinacja** nośników w złączu p-n powinna wytwarzać **foton**, jeżeli złącze ma być zastosowane jako element optyczny.

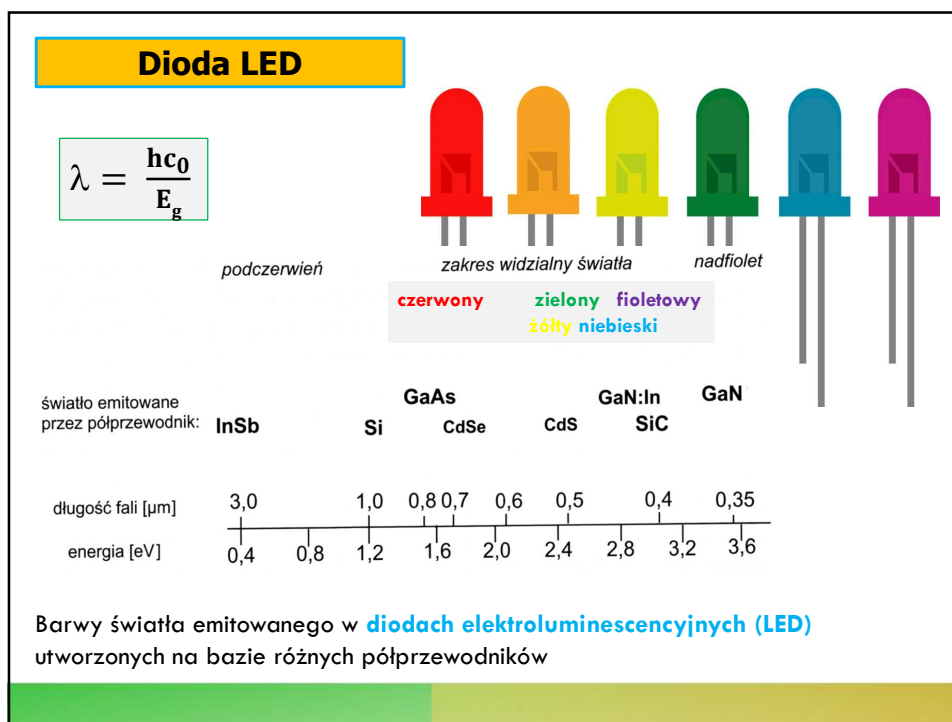
W półprzewodnikach ze **skośną przerwą energetyczną** (*indirect bandgap*) takich jak krzem (Si) czy german (Ge) w wyniku rekombinacji powstają fonony (ciepło). **Pęd** wzbudzonych elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym jest **różny**. Wracając do stanu podstawowego elektrony muszą przejść przez stan pośredni, w którym przekazują znaczną część swojej energii **fononom**, tak aby pęd elektronów i dziur stał się jednakowy.

Wydajna emisja światła wymaga zastosowania półprzewodników z tzw. **prostą przerwą energetyczną** (*direct bandgap*). W ich przypadku w trakcie rekombinacji cała energia (E_g) jest przeznaczana na generację fotonu.

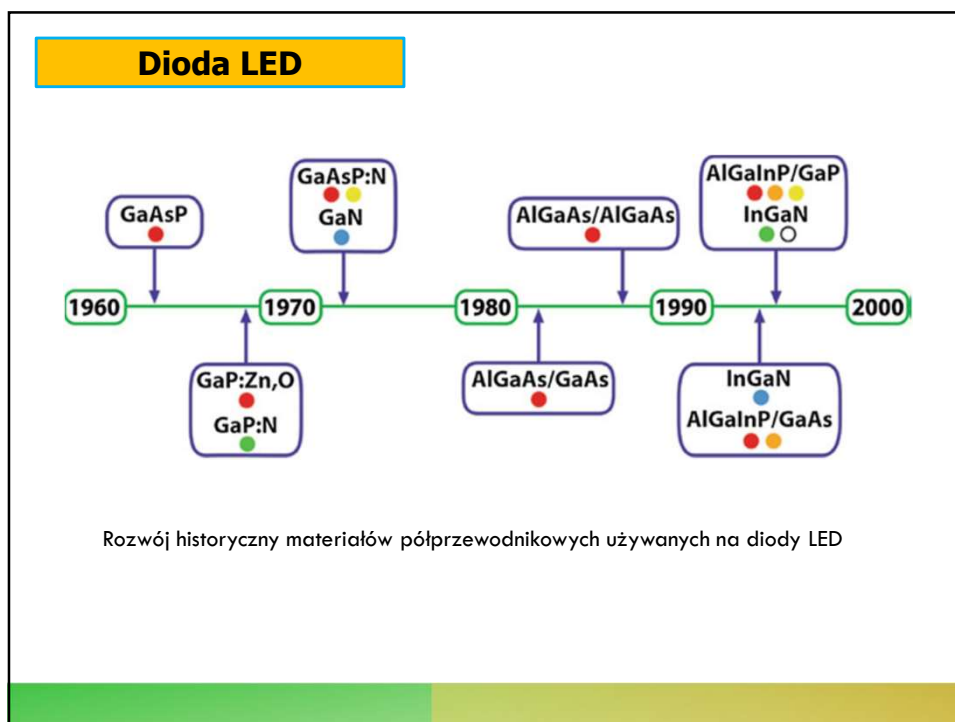
Warunki te spełniają **półprzewodniki typu III – V** tworzone przez atomy grup III i V domieszkowane atomami pierwiastków z **II grupy (typ p)** lub grupy **IV (typ n)**.

$$\lambda = \frac{hc_0}{E_g}$$

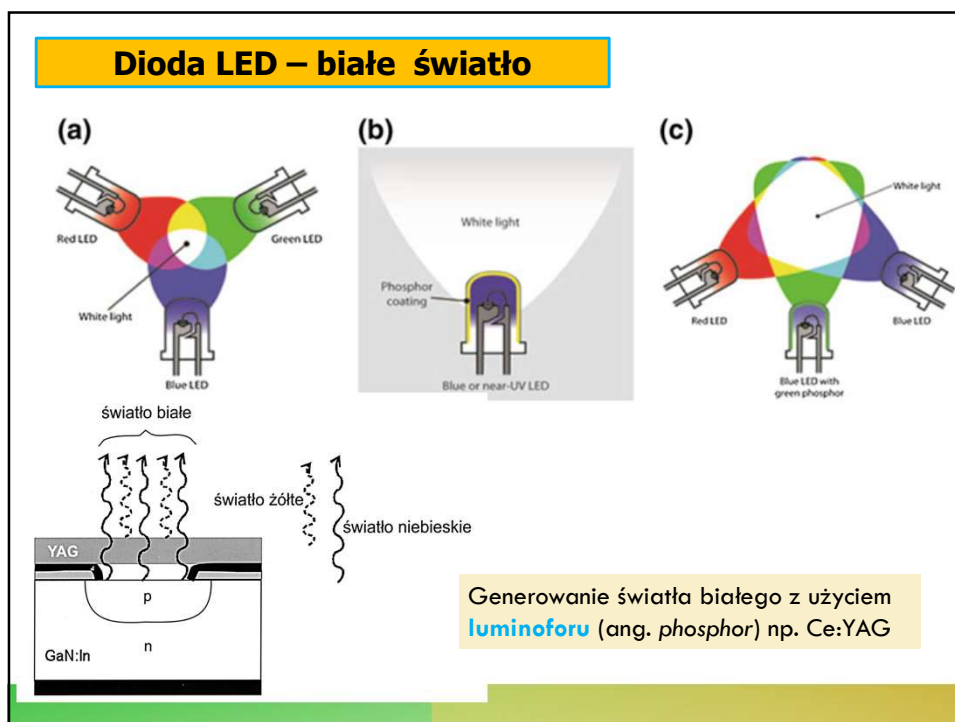
49



50

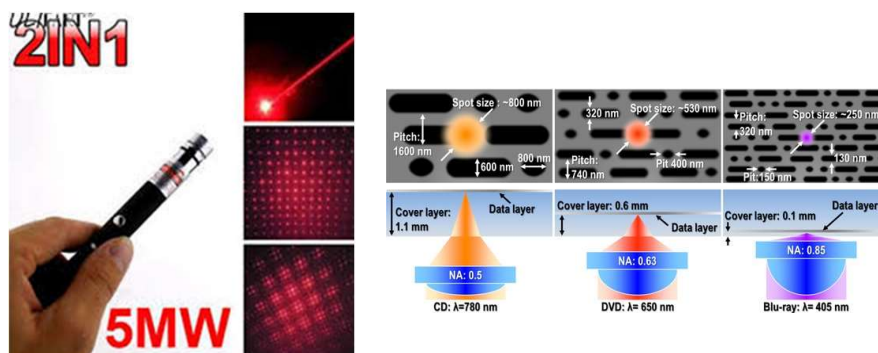


51



52

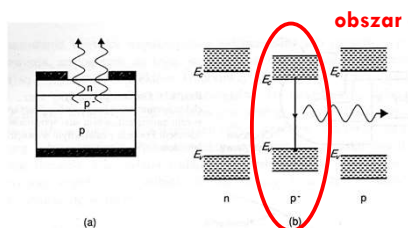
Laserowa dioda półprzewodnikowa - LED



53

Laserowa dioda półprzewodnikowa LED

Ogólna zasada działania diody laserowej jest podobna do tradycyjnej diody LED.



Rys. 4.18 Heterozłączowa dioda elektroluminescencyjna
a — struktura, b — poziomy energetyczne

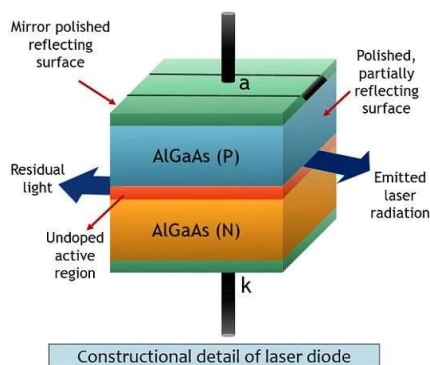
p' - mniej domieszkowany obszar aktywny, w którym dochodzi do rekombinacji e i h

Współczynniki załamania światła warstw są tak dobrane, że światło zostaje wewnątrz obszaru aktywnego. „Wnęka rezonansowa” z wypolerowanych powierzchni bocznych.

Laser = **wymuszona emisja** = inwersja obsadzeń

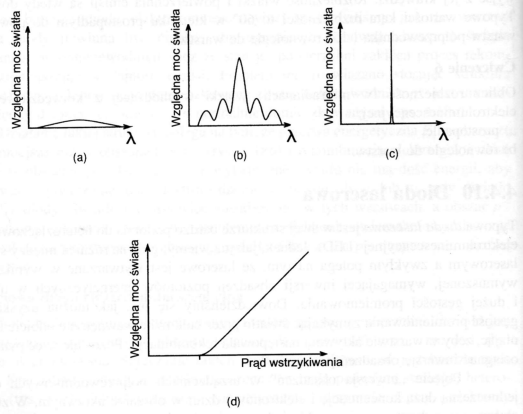
Znaczna koncentracja elektronów i dziur w obszarze aktywnym.

Stosuje się „zdegenerowane” półprzewodniki o znacznym stopniu domieszkowania.

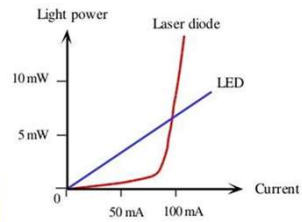
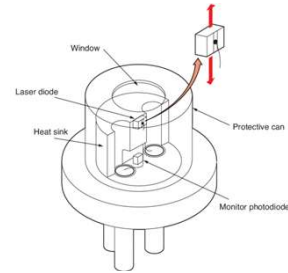


54

Laserowa dioda LED



Rys. 4.20 Zależność względnej mocy światła uzyskiwanego z diody laserowej w funkcji długości fali: *a* — przy małym prądzie wstrzykiwanym, *b* — przy prądzie równym progowemu, *c* — przy prądzie większym od progowego oraz *d* — zależność względnej mocy światła od wstrzykiwanego prądu



55

Dziękuję za uwagę

56