

石榴石透明陶瓷的制备与应用

何宇, 刘凯歌, 陈业旺, 项炳锡, 周超兰, 翟剑庞, 孔令兵*

深圳技术大学新材料与新能源学院 广东深圳

【摘要】先进功能陶瓷逐渐成为许多高技术领域的关键材料, 在很大程度上影响着其他产业的发展 and 进步, 其中石榴石透明陶瓷受到工业化国家和科学家们的高度重视。虽然与石榴石陶瓷相关的文献已经很多, 但比较全面的综述文章几乎没有。为了石榴石透明陶瓷朝着性能更优的方向发展, 本文介绍了共沉淀、固相反应和溶胶凝胶法等陶瓷制备工艺, 并对改进的工艺进行了比较。同时还分析了正硅酸乙酯(TEOS)和 MgO 等添加剂对陶瓷成型、烧结及性能的影响。除此之外, 对石榴石透明陶瓷激光效率、发光、微波介电、磁光和闪烁性能等性能进行了相应的评述。

【关键词】石榴石; 透明陶瓷; 共沉淀法; 固相反应法; 光学透过率; 荧光粉; 激光效率; 磁光材料; 闪烁体

Processing and Application of Garnet Transparent Ceramics

*Yu He, Kaige Liu, Yewang Chen, Bingxi Xiang, Chaolan Zhou, Jianpang Zhai, Ling Bing Kong**

College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen, Guangdong, China

【Abstract】 Advanced functional ceramics have formed a group of key materials for many high-tech applications, strongly influencing the progress of other industries. Among various transparent ceramics, those with garnet structure have drawn increasing attentions by scientists in industrialized countries. Although garnet transparent ceramics have been covered in published articles, an overview on their progress has not been available, especially regarding to the achievements in recent years. This article was aimed to deliver an overview on the processing and applications of garnet transparent ceramics. The processing methods include solid-state reaction, chemical coprecipitation, sol-gel process and so on. The effects of additives such as tetraethyl orthosilicate (TEOS) and MgO are also discussed. For certain applications, their performances will be elaborated in terms of the associated parameters, such as laser efficiency, luminescent effect, microwave dielectric behavior, magneto-light effect and scintillation.

【Keywords】 Garnet; Transparent ceramics; Coprecipitation; Solid state reaction; Light transmittance; Phosphor; Laser efficiency; Magneto-optical effect; Scintillator

1 引言

人类文明蒸蒸日上, 材料的生产技术和结构也发生了翻天覆地的变化。在人类形成的早期, 人们只能用自然的方法来获取材料。火种被发现后, 人们开始用火来煅烧、提炼和加工天然材料。20世纪初, 物理学、化学等基础科学理论在材料技术中应用和发展为材料科学, 进入了合成材料的新时代。典型的合成材料包括陶瓷、合金、聚合物及其复合材料。随着人们的生活水平的提高, 对各种材料的

要求也越来越高。因此为了满足人们的特殊需要, 出现了大量的功能材料。它们可以是只具备电、磁、光、热、化学、生物等中的一种或者两种, 甚至两种以上。功能材料已经在一些领域改变了我们的生活方式, 例如, 压电材料可以实现机械-电转换, 生物医学材料可用于心脏人工支架, 光学功能材料可以制成多功能光纤等。石榴石就是一种典型的性能优良的功能材料, 作为主要造岩矿物之一存在于地球的上地幔中, 根据微量元素的种类和含量不同可

*通讯作者: 孔令兵 konglingbing@sztu.edu.cn

以呈现多种颜色, 几乎贯穿整个可见光光谱, 所以在光电交叉领域有着广泛的应用。人造石榴石是当前材料制造和加工技术领域的研究热点, 其化学式为 $A_3B_5O_{12}$ 。

众所周知, 陶瓷通常是不透明的, 因为材料中通常有杂质和残存的气孔。影响陶瓷透明度的因素几乎贯穿整个陶瓷工艺过程, 其中主要的控制因素有原料质量、粉体烧结工艺、微观结构和后处理工艺, 它们往往是相互关联的。如果选择高纯度的原料, 并采取一定的工艺来避免杂质和气孔, 就可以得到透明陶瓷。其中制备陶瓷工艺有多种, 如共沉淀、固相反应和真空烧结法等, 可以用来获得高质量的粉体, 为后透明陶瓷的续烧结及加工提供了重要的保障。另外, 透明陶瓷不仅具有良好的透明性和光学性能, 而且具有强度高、耐腐蚀、耐高温、电绝缘性好、导热系数高、介电性能好等优点, 因此在许多领域得到了广泛的应用。例如, 透明陶瓷可以用作在高能照射下产生激光和闪烁体的媒介物质; LED、LD等白光照明用的固态荧光材料; 甚至还用于制作具有磁光特性的光电子器件。此外, 透明陶瓷作为一类新型的先进功能材料, 具有优异的机械性能和光学传输特性^[1], 在红外窗口、灯罩、手机屏幕、和透明铠甲等方面也有广阔前景^[2]。透明陶瓷最初是为了取代单晶而开发的, 因为它们的工艺路线更为简单, 成分多变, 产量高, 掺杂方便, 而且形状可控等^[3]。随着透明陶瓷粉体合成、成型和烧结技术的进步, 使定制微结构、机械和光学特性于一体的材料成为可能^[1]。因此, 作为无机材料的主要发展领域之一, 透明陶瓷的发展需要化学, 物理, 激光和材料科学家的共同努力^[4]。其中, 石榴石虽然在透明陶瓷综述文章中总是占有很大的分量, 但是单独针对石榴石的综述少之又少。有鉴于此, 本文将对石榴石透明陶瓷的制备、表征及应用进行较为系统的分析与讨论。

2 石榴石透明陶瓷的制备

透明陶瓷与单晶的制造工艺有很大的不同。单晶的形状由生长过程决定, 生长时间长, 环境要求严格, 不利于加工。透明陶瓷具有制造成本低、热机械性能好、易实现离子可控掺杂、可制成形状复杂的产品和进行批量生产等特点。因此在光电材料的选取上, 透明陶瓷具有无可比拟的优势。本节将

主要介绍各种石榴石透明陶瓷的制备过程和相关的表征结果。

2.1 钇铝石榴石(YAG)透明陶瓷

YAG 晶体由于其良好的光学性能已经被广泛应用到照明、激光、微波介电领域, 其中 YAG 透明陶瓷更是一直以来研究的重点和热点。YAG 透明陶瓷的热机械性能好, 能够实现离子的重掺杂, 更重要的是有望实现大批量生产。科学家们要做的主要工作就是优化 YAG 透明陶瓷的粉体合成、改进成型工艺、促进烧结过程等, 从而使 YAG 透明陶瓷朝着更加全面化的方向推进。本节就 YAG 透明陶瓷的粉体制备及烧结工艺方面的进展加以总结。

Zhang 等人采用固相反应法制备了 $Y_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷, 并对对烧结方法进行了改进。他们没有使用直接干燥球磨来获得干燥颗粒, 而是使用喷雾干燥的办法^[5]。喷雾干燥可以在热介质的作用下直接将浆料转变成干颗粒。他们用离心喷雾干燥机对获得的浆液进行喷雾造粒, 喷雾干燥条件为: 热风入口温度 75°C 、出口温度 60°C 、入口风量 $180\text{ m}^3/\text{h}$ 、出口风量 $240\text{ m}^3/\text{h}$, 离心式雾化器转速 $8000\text{ r}/\text{min}$, 浆液泵送速率 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。将收集的颗粒状粉末过 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的筛网, 然后在 10 MPa 下干燥压成 $\Phi 22\text{ mm}$ 的圆片, 然后在 200 MPa 下进行冷等静压。以 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将压坯加热至 900°C 并保持 10 h , 以完全除去有机物, 然后在 1780°C 下进行真空烧结 8 h 。烧结的样品在空气中 1450°C 退火 10 h 即可得到透明陶瓷。所得样品抛光成 $\Phi 17.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$ 的圆片。喷雾干燥法制备的纯 YAG 透明陶瓷显微结构均匀, 无气孔等缺陷, 晶界干净、清晰。由于该工艺稳定、产率高、造粒效果好, 可用于 YAG 基透明陶瓷材料的工业化生产。

Sun 等人同样采用固相反应和真空烧结法制备了高质量的 Ce:YAG 透明陶瓷^[6]。实验以高纯度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 , CeO_2 粉末为原料, 根据化学计量比 $(Ce_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ ($x = 0.0005$ 和 0.002) 称重。采用纯度为 99.99% 的正硅酸乙酯 (TEOS) 和纯度为 99.999% 的氧化镁作为烧结助剂。所有样品在 1780°C 下真空烧结 8 h , 之后在马弗炉中进行空气退火。最后样品表面进行镜面抛光, 厚度为 1.0 mm 。结果表明, 改变退火条件可以优化 Ce:YAG 透明陶瓷的发光性能。

Gong 等人报道了一种固相反应法制备 $(Y_{1-2x}U_xCe_x)_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷^[7]。他们采用高纯度 Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 粉末作为原料, 并利用硝酸铀酰 $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ 和硝酸钙 $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ 作为助烧剂。首先, 采用不同浓度的铀离子对样品进行烧结实验, 通过测量透射率测量结果, 得出了 U:YAG 透明陶瓷的最佳掺杂浓度。然后, 将 Ce 和 U 离子以 1:1 的最佳比例混合, 得到 Ce,U:YAG 透明陶瓷。其中 Ca^{2+} 作为烧结助剂同时形成电荷耦合, 提高了 YAG 中 U 取代 Y 的稳定性。以乙醇为溶剂, 混合原料粉球磨 24 h。经 $55^\circ C$ 烘干 20 h, 再经过 150、200、325 目筛网, 在 45 MPa 压力下压制成型。然后将样品在 $800^\circ C$ 的氧气气氛中煅烧 10 h。接下来在经过真空泵抽气后, 对坯体施加 200 MPa 的冷等静压。最后, 将坯体在 $1900^\circ C$ 下真空烧结 10 h。实验测得 $U_{0.2\%}$:YAG 陶瓷的直线透过率为 79.04%, 而 $(Y_{0.996}U_{0.002}Ce_{0.002})_3Al_5O_{12}$ 陶瓷样品在可见光范围内的透射率高达 80.24%。高透过率的主要原因是样品具有高致密度且无气孔和第二相。这种方法获得的 $(Y_{0.996}U_{0.002}Ce_{0.002})_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷有望应用于中子探测。

Ikesue 等人通过固相反应法制备了 4.3 mol% Pr:YAG 透明陶瓷^[8]。原料为高纯度 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 Pr_6O_{11} 商品粉末。首先将三种粉体与 0.5% TEOS 混合后在乙醇中用 Al_2O_3 球磨 12 h, 然后用热磁搅拌器对球磨后的浆料进行搅拌。混合料经干燥、成型工序后, 在真空度为 1.3×10^{-3} Pa 的条件下, $1750^\circ C$ 真空烧结 20 h。实验得到的 Pr:YAG 透明陶瓷具有纯石榴石相结构, 而且样品具有各向同性和良好的透光性, 因此可用于固态激光。

Wei 等人通过传统的固相反应法制备了 Nd:YAG 透明陶瓷^[9]。实验中将纯度大于 99% 的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 粉末和 0.20 wt.% 的 TEOS 混合, 然后将其在无水乙醇中用 Al_2O_3 球和尼龙罐球磨 20 h。球磨后, 把浆液在 $80^\circ C$ 下进行干燥。之后将样品过 100 目筛网过筛 3 次, 并在 $1000^\circ C$ 下煅烧 30 min 以去除杂质。煅烧后的样品经粉化处理并在 20 MPa 下压制成型、并施加 200 MPa 冷等静压处理, 得到直径为 90 mm、厚度为 4 mm 的生胚。之后, 将生胚在 4×10^{-4} Pa 的真空气氛中 $1780^\circ C$ 烧结 20 h, 然后在 $1450^\circ C$ 的空气中退火 10 h 以完全消除内应力和

氧空位。最后, 对陶瓷进行镜面抛光, 实验获得了大尺寸 Nd:YAG 陶瓷圆片。结果表明, Nd:YAG 透明陶瓷片有较高的透明度, 良好的光学均匀性和高度致密结构。该 Nd:YAG 透明陶瓷有可能用于高功率固态激光器。

Yu 等人首次将微波介质与透明陶瓷的研究相结合^[10]。他们用传统的固相反应法制备了 Nd:YAG 样品。采用的原料是纯度大于 99.99% 的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 商品粉末, 并添加 0.15 wt.% 的 TEOS 作为助烧剂。粉体经球磨、干燥后, 在 $900-1500^\circ C$ 下煅烧 3 h。煅烧后的粉末经 5 MPa 的压力压制成直径为 12 mm、厚度为 7 mm 的圆片形样品, 然后在 200 MPa 的压力下进行冷等静压处理。最后, 在 $1660-1840^\circ C$ 、小于等于 1×10^{-3} Pa 的真空气氛中烧结 8 h; 烧结的样品于 $1450^\circ C$ 空气中退火 10 h。获得的透明陶瓷具有优异的微波介电性能: $\epsilon_r = 10.66$ 、 $Q \times f = 2,30,400$ GHz 和 $\tau_f = -27$ ppm/C。因此, 这样的 Nd:YAG 透明陶瓷可以应用于微波和毫米波电子器件的介电基底材料。

Dai 等人通过固相反应法制备了不同掺杂浓度的 Tb:YAG 透明陶瓷^[11]。原料为高纯度的 $\alpha-Al_2O_3$ 、 Y_2O_3 和 Tb_4O_7 粉末。根据化学计量比 $(Tb_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$) 配料, 并采用 MgO 和 TEOS 作为二元助烧剂。球磨、干燥后将粉末混合物在 $600^\circ C$ 煅烧 4 h 出去有机物。将煅烧后的粉末单轴压制成直径为 20 mm 的圆片, 然后在 250 MPa 下对坯体进行冷等静压。然后在 $1750^\circ C$ 下进行真空烧结 20 h, 升温速率为 $2^\circ C/min$, 冷却速率为 $10^\circ C/min$ 。最后对所得陶瓷进行镜面抛光并在 $1450^\circ C$ 下热刻蚀 3 h, 以露出晶界。图 1 显示了含不同 Tb^{3+} 浓度陶瓷的 XRD 谱。结果表明, 在高掺杂浓度下, Tb^{3+} 离子也可以取代 Y^{3+} 离子, 样品的特征峰与纯 YAG 晶体结构 (JCPDS No.33-0040) 一致, 几乎没有第二相和杂质的存在。研究还发现, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, 晶格参数增大; 这是由于较大的 Tb^{3+} 离子 (1.040 \AA) 取代了较小的 Y^{3+} 离子 (1.019 \AA)。

Zhang 等人采用固相反应法制备了 $(Y_{3-x}Tm_x)Al_5O_{12}$ ($x = 0, 0.18, 0.9, 1.5, 3$) 透明陶瓷^[12]。以高纯度的 $\alpha-Al_2O_3$ 、 Y_2O_3 和 Tm_2O_3 粉末为原料, TEOS 作为助烧剂, 用高纯度 Al_2O_3 球球磨 12 h, 干燥后通过 200 目筛网。之后将其在 $400^\circ C-800^\circ C$ 下煅

烧 2 h 以除去有机物, 并干压成直径为 25 mm 的圆片,

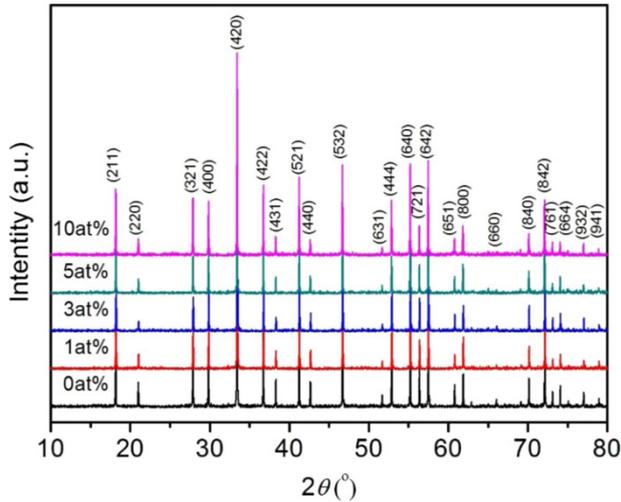


图 1 含有不同 Tb^{3+} 浓度的 Tb:YAG 透明陶瓷 1750°C 烧结 20 h 的 XRD 谱

并在 250 MPa 的压力下等静压处理。样品在 10^{-3} Pa、1780°C 的真空条件下烧结 20 h 后, 在 1450°C 的气氛下退火 20 h。实验制得 Tm 含量不同的样品透明度都很好。不过, 烧结时间略长, 造成生产周期偏长, 所以能否缩短烧结时间值得进一步研究。

Wu 等人通过固相反应法制备了 Yb, Cr:YAG 陶瓷^[13]。原料为高纯度的 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 和 Yb_2O_3 粉末。实验中还用 CaO 提供 Ca^{2+} 来平衡可能由 Cr^{3+} 转化成 Cr^{4+} 的电荷变化。首先按 5 at.% Yb, 0.025 at.% Cr:YAG 的化学配比混合粉末, 并以 TEOS 作为助烧剂, 在无水乙醇中球磨 10 h。经干燥、筛分后在 100 MPa 下干压至 Φ 20 mm 的圆片, 再经 200 MPa 冷等静压, 之后 1770°C 真空烧结 10 h, 烧结的样品 1450°C 空气退火 20 h。制备的 Yb, Cr:YAG 陶瓷平均晶粒尺寸约 40 μm , 在 1100 nm 的透光率达 75%。此外, Yb^{3+} 在 940 nm 和 968 nm 处有很强的吸收, 在 1030 nm 处有吸收带, 因此可以用于固态激光。

Wang 等人报道了一种混合沉淀法合成 YAG 陶瓷粉体用于制备 YAG 陶瓷^[14]。实验中以硝酸钪水合物 ($Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$, 纯度大于 99.9%)、硝酸铝水合物 ($Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$, 纯度大于 99.9%) 和碳酸氢铵 (NH_4HCO_3 , 分析试剂) 为原料。硝酸盐溶解于去离子水中, 并经过滤得到初始溶液。首先在快速搅拌的情况下将碳酸氢铵溶液 (浓度 1.5 M) 加入到硝酸铝溶液 (浓度 0.15 M), 继续慢慢搅拌形成氧化铝前驱体。制备的氧化铝前驱体经老化、洗涤后分散

到硝酸钪溶液中, 形成一种均匀悬浮液。在快速搅拌悬浮液的过程中加入碳酸氢铵溶液, 制备成混合均匀的前驱体。之后将混合前驱体老化 24 h, 分别用水和乙醇洗涤 3 次后, 干燥、煅烧成 YAG 粉末。经 30 MPa 干压成型、200 MPa 冷等静压下处理, 然后在真空度小于 1.0×10^{-3} Pa 的条件下 1750°C 烧结 20 h。最后将烧结样品在 1450°C 的空气中退火 10 h。所得 YAG 在 1100 nm 的透过率为 66%, 在可见光区透过率约为 60%。此后, 他们对该方法进行了简化^[15]。与上述方法的不同之处在于氧化铝前驱体和氧化钪前驱体分别合成, 然后球磨法进行混合。在一定温度下煅烧得到 YAG 粉体, 制备 YAG 陶瓷。所得样品在 400–1000 nm 之间的透过率为 50.9–60.3%。显然, 虽然工艺过程相对简单, 但光学透明度下降较大幅度的下降, 说明该工艺还需要进一步优化。

Liu 等人采用共沉淀法制备了 Nd:YAG 纳米粉体, 用于制备相应的透明陶瓷^[16]。实验以高纯度的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Nd(NO_3)_3$ 为原料, NH_4HCO_3 作为沉淀剂。先体溶液和沉淀剂溶液混合后保持 pH 等于 8。沉淀物用去离子水和无水乙醇反复洗涤、过滤后 90°C 干燥, 然后研磨、过 200 目筛网。将前驱体在 1000–1300°C 范围内进行煅烧成相。50 MPa 干压成型、200 MPa 冷等静压获得胚体。1700–1800°C 真空烧结 10 h 以上, 升温、降温速率分别为 5 °C/min 和 10 °C/min。烧结样品在 1450°C 下退火 20 h。所制备的 Nd:YAG 透明陶瓷平均晶粒尺寸为 15 μm , 晶粒和晶界无杂质无气孔。1.5 mm 厚的陶瓷样品在近红外波段的透过率为 83.5%。

Zhang 等人报道了另一种共沉淀法制备 Nd:YAG 粉体^[17]。以 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和尿素为原料及沉淀剂。共沉淀过程中采用了 $(NH_4)_2SO_4$ 作为稳定剂, 另外用 TEOS 作为助烧剂。在加热条件下, 将 Nd_2O_3 和 Y_2O_3 溶于微过量的硝酸和去离子水中, 连续搅拌形成 Nd^{3+}/Y^{3+} 硝酸盐溶液。 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水得到 $Al(NO_3)_3$ 溶液。之后将 360 g 尿素和 6.6 g $(NH_4)_2SO_4$ 溶于 1000 ml 去离子水中, 加热温度到 95°C 时, 向尿素和 $(NH_4)_2SO_4$ 的混合溶液中加入 Nd^{3+} 、 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐混合溶液。静置 30 min 后, 加入助烧剂 TEOS。调节 pH 值至 3.53, 进行过滤, 并用去离子水清洗 5 次, 用乙醇洗涤 3 次。将

得到的前驱体粉末在 100°C 的空气中干燥 12–16 h 后 1100°C 煅烧 2 h。干压成型后 1700°C 的真空烧结 5 h。值得一提的是, 他们获得了陶瓷材料三维空间物理性能与体视学参数之间的定量关系。实验结果表明, 陶瓷单位体积晶粒的平均比表面积和单位体积离散颗粒的平均比表面积越大, 陶瓷晶粒的不规则性越高, 光散射损耗也越大, 所以说不规则性对透明陶瓷透过率有很大的影响。

Chen 等人用乙醇-水共沉淀法合成了 1 at.% Yb:YAG 纳米粉体, 用于制备透明陶瓷^[18]。实验中首先把 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解在蒸馏水中形成混合液。将 NH_4HCO_3 溶解在乙醇和蒸馏水的混合液中形成沉淀液。在 18°C 不断搅拌的条件下, 用蠕动泵将混合液缓慢注入沉淀液中, 滴速为 3.5 ml/min。悬浮液老化 24 h、过滤后用蒸馏水和乙醇彻底清洗。沉淀物在 80°C 真空干燥两天后 900–1300°C 煅烧 4 h, 以获得纯度较高的 Yb:YAG 纳米粉体。然后将 0.5 wt.% 的 TEOS 与 1250°C 煅烧的 Yb:YAG 粉体球磨混合。混合后的粉料 70°C 烘干去除有机成分, 并在 800°C 的流动氧气中进行煅烧。粉料经干压和 200 MPa 冷等静压后 1350–1800°C 真空烧结。烧结后的 Yb:YAG 陶瓷在 1450°C 的空气中退火 20 h。实验结果表明, 球磨 12 h 可以打破粉料中粒子之间的桥联, 随着球磨时间的增加, 所得 Yb:YAG 陶瓷的透过率逐渐下降。最佳工艺条件为球磨 12 h、料浆浓度 20.3 wt.%、1750°C 真空烧结 15 h, 相应的样品可见光区域透过率为 82%, 在 1100 nm 处的透过率为 83.5%, 并且没有出现气孔、晶粒异常长大等问题。Liu 等人报道了类似的醇-水共沉淀法用于合成 YAG 粉体, 并获得性能较好的透明陶瓷^[19]。

Feng 等人用一种燃烧法制备 Eu:YSAG 粉料从而获得 Eu:YSAG 透明陶瓷^[20]。原料为 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Sc_2O_3 和 Eu_2O_3 , 三乙酸铵为燃料。首先将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中, Sc_2O_3 和 Eu_2O_3 溶解在硝酸中得到相应的离子溶液。将制备的溶液按适当比例混合, 并将摩尔比控制为 $(\text{Y}+\text{Eu}) : (\text{Al}+\text{Sc}) = 3:5$ 。混合溶液在不断搅拌的条件下加热至 85–90°C, 然后加入三乙酸铵水溶液。继续加热使得混合液逐渐变得粘稠, 最后变成凝胶并燃烧。样品 500°C 热处理形成棕褐色粉末,

煅烧 2 h 后 70 MPa 干压成 $\Phi 20$ mm 圆片, 并进行 200 MPa 冷等静压处理。最后 1800°C 氢气气氛烧结 6–12 h 后 1200°C 空气中退火 4 h。所制备的 Eu:YSAG 透明陶瓷没有明显的第二相, 光学透过率 70% 左右, 达到 YAG 单晶的光学性能。

Wajler 等人通过冷冻造粒法处理 Nd:YAG 粉体来获得透明陶瓷^[21]。实验材料为亚微米级的 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和 Nd_2O_3 粉末。将氧化物粉末、水与 DURAMAX B-1000 粘合剂球磨混合 1 h。将所得的悬浮液加入到快速搅拌的液氮中冷冻干燥形成粉末, 20 MPa 干压成型, 120 MPa 冷等静压处理, 然后样品 1000°C 空气中煅烧 1 h, 1715°C 真空烧结 6 h, 并在 1450°C 空气中退火 10 h。厚度 1 mm 的 YAG 和 0.5 at.%Nd:YAG 样品在 400 nm 处的透过率分别为 80% 和 80.5%。说明这种冷冻造粒法十分有效, 和前述共沉淀等方法相比, 所得陶瓷的光学性能有所提高。不过, 实验中使用大量的液氮, 使得陶瓷的整个制作成本大大提高, 而且, 液氮的使用也造成制备过程更加复杂, 不利于大批量工业生产。

成型工艺多样化也是 YAG 透明陶瓷研究的方向之一。例如, Guo 等人采用流延铸造法以期制备高质量 Cr:YAG 透明陶瓷^[22]。原材料为高纯度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 和 Cr_2O_3 粉末。采用 0.2 wt.% 的 CaO 作为烧结助剂, Dolapix CE64, 2,3-二羟基苯甲酸和柠檬酸作为分散剂, 甘油作为增塑剂。将混合后的粉体在含有不同分散剂的去离子水中研磨, 并注入氨水来调节水溶液的 pH 值到 8.5。将得到的分散浆料进行注浆, 然后在石膏模中干燥。之后在 50°C 的空气中干燥, 并在 800°C 的温度下加热 5 h, 以去除有机化合物。将得到的坯体进行不同温度、不同烧结时间的真空烧结。最后经过退火和抛光, 获得了 0.5 at.% Cr:YAG 透明陶瓷。其中在 1800°C 下烧结 40 h 的 Cr:YAG 透明陶瓷平均晶粒尺寸为 6.2 μm , 未发现缺陷, 在 1400 nm 处的在线透过率高达 84%。由此可见, 这种成型工艺在保证最后得到的透明陶瓷光学透过率方面是行之有效的, 但用于批量生产的可行性还需要进一步探讨。

Yao 等人将等压凝胶浇铸用于制备具有不同 Ce^{3+} 浓度的 Ce:YAG 透明陶瓷^[23]。该研究的目的是寻找一种高效的陶瓷成型工艺。作者还对凝胶浇铸陶瓷和干压陶瓷的光学性能和散热性能进行了比较

研究。原料为高纯度的 Y_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$ 和 CeO_2 , 化学计量比为 $(Ce_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2\%$), 另外, 0.5 wt.% TEOS 用作烧结助剂。原料与无水乙醇混合, 低速球磨 15 h 后 $55^\circ C$ 干燥 36 h。然后将完全干燥的粉料经 100 目筛网过筛 4 次, 采用 Isobam 104 作为辅助分散剂和胶凝剂, 将过筛的粉末分散在柠檬酸三铵的水溶液中。向溶液中加入 TMAH 并调节 pH 值至 11, 然后以 300 r/min 的转速球磨 0.5 h 获得悬浮液。悬浮液经真空脱气后浇注在硅模中进行凝胶注模成型。浇注浆料在 $30^\circ C$ 下凝胶化三天, 得到生坯。脱模圆片 $70^\circ C$ 烘干两天后, $850^\circ C$ 煅烧 8 h 除去有机残渣。紧接着真空烧结 10 h, 真空度 10^{-3} Pa、烧结 $1800^\circ C$, 升温速率为 $2^\circ C/min$ 。烧结样品 $1450^\circ C$ 空气退火 12 h, 并双面抛光至直到厚度为 1.0 mm。同时, 制备干压胚体进行比较。30 MPa 干压, 200 MPa 冷等静压 5 min, 烧结条件相同。结果表明, 当 Ce^{3+} 浓度为 $x = 0.05$ 时, 浇注获得的 Ce:YAG 透明陶瓷具有更好的色度协调性。抛开光学性能不谈, 该工艺的一个明显问题是比较耗时, 其中凝胶需要三天。如果用于大批量生产势必需要有足够大的周转空间保证中间样品的存储。

在烧结工艺方面新的尝试方法也有少量报道。例如, Nien 等人尝试了使用 CO_2 激光烧结法制备 Ce:YAG 陶瓷^[24]。在实验中, 纯度为 99.9% 的 $\alpha-Al_2O_3$, Y_2O_3 , $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 作为原料。原料在 40 ml 乙醇中球磨混合 20 h。混合后的粉料成型并采用 CO_2 激光对试样进行烧结, 扫描速度为 20 mm/s, 激光功率为 15 W, 激光光斑直径约为 0.5 mm。结果发现, 激光烧结 Ce:YAG 的最佳光致发光效果明显优于固相反应法所得的样品。然而, 这种方法有其自身的局限性, 例如生产效率低, 激光设备昂贵, 维护困难等。

2.2 钽铝石榴石(TAG)透明陶瓷

大量的研究表明, TAG 单晶是一种常用的法拉第磁光材料, 但是由于其生长过程中所遇到的熔融体不均匀性, 增加了其大尺寸制备的难度。就此而言, TAG 透明陶瓷的出现有可能会解决这一问题。另外, 在制备陶瓷的过程中, 由于烧结助剂和掺杂离子的作用使 TAG 透明陶瓷表现出更加优异的磁光性能, 这使得 TAG 透明陶瓷成为磁光材料很有前途的候选者。

Lin 等人通过固相反应法结合真空烧结制备了

$Tb_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷^[25]。高纯 Tb_4O_7 和 Al_2O_3 粉末在乙醇中球磨混合 48 h, 同时加入 0.5 wt.% TEOS 作为烧结助剂。球磨后的浆料 $80^\circ C$ 下烘干、过筛, 10 MPa 干压成型, 200 MPa 的压力下进行冷等静压制得坯体。坯体经 $650^\circ C$ 空气预烧 3 h 去除残存的有机体, 然后真空烧结 5 h, 真空度为 1.0×10^{-3} Pa, 烧结温度为 $1550^\circ C$ 、 $1600^\circ C$ 、 $1650^\circ C$ 和 $1700^\circ C$, 所对应样品为 T1、T2、T3 和 T4。XRD 结果表明, $1550^\circ C$ 烧结的 T1 是钙钛矿结构的铝酸铽和 TAG 的混合物。T2、T3 和 T4 皆为单相 TAG, 没有第二相和杂质。说明烧结温度 $1600^\circ C$ 以上即可保证纯相 TAG 的形成, 如图 2 所示。除 T1 为半透明外, 其余三个样品的透明度都很好。

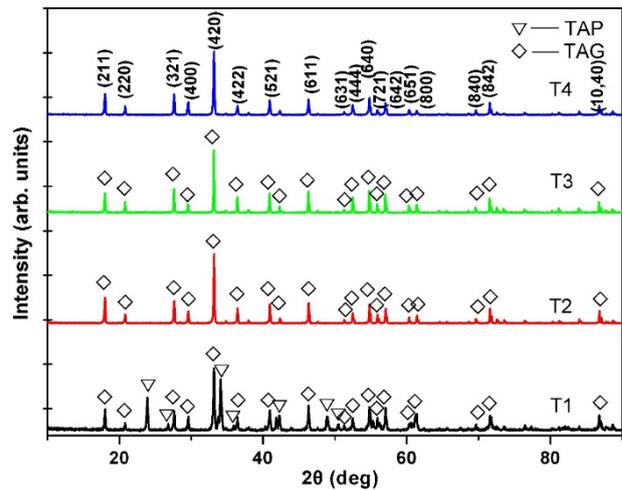


图 2 四个透明陶瓷样品 XRD 图

Hao 等人采用固相反应和真空烧结法制备了 TAG 透明陶瓷可用于光隔离器的磁光材料^[26]。其中, Tb_4O_7 过量作为掺杂。实验以高纯度的 Tb_4O_7 和 Al_2O_3 粉末为原料, 按 $Tb_3Al_5O_{12}$ 的化学计量比配比, 同时加入 0.1 wt.% MgO 和 0.4 wt.% TEOS 作为助烧剂, Tb_4O_7 过量范围为 0–10 wt.% (0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 和 10 wt.%)。粉料在乙醇中球磨 24 小时后进行干燥并通过 200 目筛网过筛。之后 15 MPa 单轴压制成直径为 20 mm 的圆片, 200 MPa 冷等静压 2 min 得到生胚。 $700^\circ C$ 空气中煅烧 3 h 去除有机物, 然后将其缓慢加热至 $1660^\circ C$, 在 1.0×10^{-3} Pa 的真空下烧结 40 h, 得到不同 Tb_4O_7 掺量的 TAG 透明陶瓷。结果显示, 0.1 wt.% 过量 Tb_4O_7 的陶瓷具有最理想微观结构, 在晶粒或晶界中没有发现孔隙和第二相, 当样品厚度约为 2.8 mm 时, 其在 1064 nm 的透光率 80%, 比纯

TAG陶瓷的高。另外,在室温下,0.3 wt.% 过量 Tb_4O_7 的陶瓷在633 nm处的Verdet常数为177.5 rad/(T·m),略高于纯TAG陶瓷。

Duan 等人通过固相反应结合热等静压法制备 $(Tb_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) 透明陶瓷^[27]。原料采用高纯度的 Tb_4O_7 , Y_2O_3 和 Al_2O_3 粉末。以0.4 wt.% TEOS和0.01 wt.% MgO作为助烧剂,按化学计量比 $(Tb_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ 配料并在乙醇中研磨15 h,通过80目筛网后进行干燥。10 MPa干压成型,200 MPa冷等静压5 min,800°C煅烧4 h。接着1650°C空气中预烧4 h,最后在1650°C的氩气中、196 MPa气压下进行热等静压处理3 h。表征结果表明,所有样品的晶粒尺寸小于10 μm 。除了 $(Tb_{0.8}Y_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 中有少量的第二相,其余样品皆为纯相TAG。其中, $(Tb_{0.2}Y_{0.8})_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷的显微结构最理想,平均晶粒尺寸约为5.2 μm ,在500–1600 μm 波长范围内的透光率大于65%,样品厚度为1.5 mm。

Chen等人通过固相反应和真空烧结法制备了 $(Tb_{0.8}Y_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 和 $(Tb_{0.997}Ce_{0.003})_3Al_5O_{12}$ 磁光透明陶瓷^[28]。制备Y:TAG透明陶瓷时,采用高纯度的 Al_2O_3 , Y_2O_3 和 Tb_4O_7 粉末为原料,以0.4 wt.%的TEOS和0.008 wt.%的MgO作为助烧剂。将混合物在乙醇中球磨24 h,在80°C下干燥两天,然后在10 MPa下干压成型、在200 MPa下进行冷等静压处理。最后将其在1680°C、 1.0×10^{-3} Pa的条件下烧结1 h (Y1)和24 h (Y2),同时采用两步烧结法制备Y3样品,工艺条件是在真空度 1.0×10^{-3} Pa的条件下,先将温度升高到1730°C,然后迅速降低到1630°C,在此温度保温11 h。而Ce:TAG透明陶瓷是在在1650°C (S1样品)和1670°C (S2样品)下烧结18 h制成。图3显示了Y:TAG透明陶瓷样品的照片。可以看出,Y2样品的透明度最好,其次是Y3,而Y1几乎不透明。图4显示了Ce:TAG透明陶瓷的照片,两个样品均显示出了良好的光学透明度。实验结果表明, Y^{3+} 和 Ce^{3+} 的掺杂对样品晶体结构没有影响,所有样品均为纯石榴石相。



图3 1680°C烧结1 h (Y1)、24 h (Y2)和用两步法(Y3)获得的

Y:TAG透明陶瓷图片

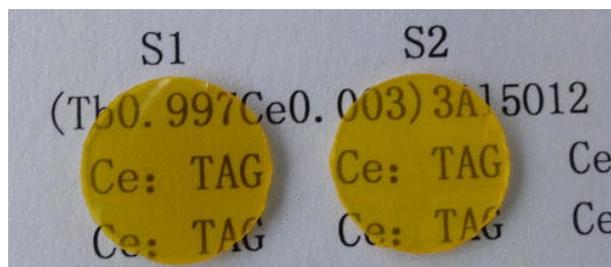


图4 在1650°C (S1)和1670°C (S2)下烧结18 h的Ce:TAG透明陶瓷图片

Dai等人利用共沉淀法制备 $Tb_3Al_5O_{12}$ 粉末,用于获得透明陶瓷^[29]。将 Tb_4O_7 溶于加热的硝酸中制备 $Tb(NO_3)_3$ 溶液,用去离子水溶解 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 得到 $Al(NO_3)_3$ 溶液。然后根据 $Tb_3Al_5O_{12}$ 的化学计量比配制混合硝酸盐,用去离子水对浓度为0.3 M的 Al^{3+} 进一步稀释。将碳酸氢铵沉淀剂溶解在去离子水中并控制浓度为1.5 M,并在在沉淀液中加入硫酸铵分散剂,随后加入金属盐溶液。沉淀物经陈化、过滤、清洗、干燥并煅烧。之后20MPa干压成型结合250 MPa冷等静压处理。坯体真空烧结,温度1450–1700°C、烧结时间10–20 h,真空度 10^{-3} Pa。烧结的样品再经1700°C热等静压3 h。这样获得的TAG陶瓷1450 nm的透过率达到64.2%,在633 nm处的Verdet常数为-178.9 rad/(T·m),是TGG单晶的1.3倍。不过,这里同时使用真空烧结和热等静压两种技术,使得产品的成本显著增加。

2.3. 掺铝石榴石(LuAG)透明陶瓷

在闪烁体和固体激光器材料中,LuAG 是一种表现优异的材料。与YAG相比,LuAG 具有更高的热导率,使得其在大功率激光领域具有更加广泛应用。同样的,LuAG 单晶的制作成本昂贵且尺寸受限,因此 LuAG 透明陶瓷成为当下非常有竞争力的材料。人们已经通过改变 LuAG 陶瓷的烧结温度、掺杂离子的种类和浓度,来实现其高致密度、闪烁和激光性能等。

Li 等人利用高纯度的 Lu_2O_3 、 Al_2O_3 和 CeO_2 粉末为原料通过固相反应法制备了 $Lu_{2.985}Ce_{0.015}Al_5O_{12}$ 透明陶瓷^[30]。混合粉料用 ZrO_2 球在无水乙醇中球磨6 h,并加入一定量的 TEOS 作为助烧剂。混合料经干燥、筛分、干压后,在200 MPa的压力下进行冷等静压,制成 $\Phi 20$ mm 的圆片。压制好的生坯在

1770°C的石墨电阻炉中真空烧结 10 h, 然后在 1450°C的空气中退火 20 h。制备的 Ce:LuAG 透明陶瓷在可见波段的光透过率达 70%。并且在 470 nm–650 nm 的波长范围内, 其发射光谱中具有明显的 Ce 发射, 与 Ce:LuAG 单晶的发射谱十分相似, 保证了其在闪烁体方面的应用。

Ma等人通过固相反应法制备了Ce, Ca:LuAG陶瓷^[31]。原料是Lu₂O₃, CaF₂, Al₂O₃和CeO₂的高纯度粉末, 同时制备了不含Ca²⁺的Ce:LuAG陶瓷用作对比研究。最后生坯1800°C真空烧结12–18 h、然后氧气气氛退火。掺杂Ca²⁺的LuAG陶瓷在200–320 nm区间的光吸收显著增强, 这表明Ca²⁺的引入促使Ce⁴⁺离子的含量有所增加。也就是说, 在Ce, Ca:LuAG陶瓷中, 更多的Ce³⁺被氧化成Ce⁴⁺。Ca²⁺共掺杂的陶瓷比未掺Ca²⁺的陶瓷具有更快的衰减时间, 这说明掺杂可以提高Ce:LuAG陶瓷的闪烁特性。

Xu 等人通过共沉淀法制备了不同 Ce³⁺掺杂浓度的 Ce:LuAG 纳米粉体^[32]。经过一系列步骤处理得到的粉末在 5 MPa 单轴压力下干压成型, 并利用 200 MPa 冷等静压进一步增加生坯密度。最后坯体在 1750°C 下真空烧结 10 h, 不添加任何烧结助剂。结果显示, CeO₂ 在 5.0 mol% Ce:LuAG 粉末中以第二相形式析出, 而 CeO₂ 在 10.0 mol% Ce:LuAG 陶瓷中以长棒状晶粒出现。1.0 mol% Ce:LuAG 陶瓷在 550 nm 处的透过率为 72.32%。说明 Ce 在 LuAG 中的固溶度比较低, 如果是生长单晶其浓度还会更低, 因此陶瓷工艺在掺杂上的优势得到了充分的体现。

Li 等人通过尿素均相沉淀法制备了 Ce:LuAG 超细粉体, 用于获得 Ce:LuAG 透明陶瓷^[33]。实验以 Al(NO₃)₃·9H₂O, Lu₂O₃, Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 HNO₃ 为原料, 以 CO(NH₂)₂ 为沉淀剂。其中, Lu₂O₃ 溶解于 HNO₃ 形成硝酸盐溶液, 再按化学计量比 Lu_{2.985}Ce_{0.015}Al₅O₁₂ 将其与硝酸铝和硝酸铈的去离子水溶液混合。其中 Al³⁺浓度为 0.15 M, 尿素溶液浓度为 2 M。其后, 两者在室温下搅拌混合 5 h, 加热到 95°C, 并保温 5 h, 直至 pH 值达到 8。随后冷却至室温后, 并继续搅拌沉淀, 并老化 12 h, 过滤沉淀, 然后用去离子水和乙醇反复洗涤, 再经 120°C 烘干 24 h、并以 ZrO₂ 球和乙醇为介质在聚氨酯容器中球磨 2 h。粉末经干燥和过筛后, 1000°C 煅烧 2 h, 干压及冷等静压成型的样品进行真空烧结 10 h, 温

度 1300–1850°C, 真空度 5×10^{-3} Pa 和 1.5×10^{-3} Pa。结果表明, 尿素均匀沉淀法制备的 Ce:LuAG 透明陶瓷比溶胶-凝胶燃烧法制备的 Ce:LuAG 透明陶瓷具有更高的发光强度; 另外, 适当提高真空度可以进一步降低气孔率, 促进透明陶瓷的致密化, 增加光学透过率。

Liao 等人通过共沉淀法制备了 Tb:LuAG 和 Tb:LuSAG 透明陶瓷^[34]。实验以 Lu₂O₃, Sc₂O₃, Tb₂O₃ 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 为原料获得 Tb:LuAG 和 Tb:LuSAG 前驱体, 其中碳酸氢铵(NH₄HCO₃)被用作沉淀剂。先将金属氧化物溶解在 HNO₃ 中, 形成 Lu³⁺, Sc³⁺和 Tb³⁺溶液。将 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水得到 Al(NO₃)₃ 溶液。将混合硝酸盐溶液在室温下以 2 ml/min 的速度加入到 NH₄HCO₃ 溶液中。经过过滤、洗涤、烘干及煅烧的粉末通过干压和 180 MPa 等静压成型后, 在 1850°C 的氢气气氛中烧结 6 h, 获得得 Tb:LuAG 和 Tb:LuSAG 透明陶瓷。实验测得的 Tb:LuSAG 陶瓷的发光强度是 Tb:LuAG 陶瓷的 1.5 倍, 体现了成分改性对光学性能的影响。

Wagner 等人利用自燃烧法制备了 Nd:LuAG 超细粉体^[35]。原料使用的是高纯度的 Lu₂O₃, Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Nd₂O₃ 粉末。根据化学计量比将它们溶解在稀硝酸中, 然后加入有机燃料 TRIS, 并将溶液蒸发直至自燃。之后将获得的燃烧产物研碎并在 650, 700, 750, 800 和 1000°C 下煅烧 8 h。XRD 结果表明, 1000°C 煅烧可以获得单相石榴石。作者对粉末成型工艺进行了优化研究。实验发现, 370 MPa 单轴加压 2 min、360 MPa 冷等静压 1 h 为最优化工艺条件。另外, 700°C 为最佳煅烧温度。这一研究中使用的冷等静压压力比普通使用的来的高。

2.4 钆镓石榴石(GGG)透明陶瓷

GGG 石榴石同样属于立方晶系, 在集成光学和激光材料中应用很广泛, 其光学和机械性能正在被进一步挖掘。用 Czochralski 技术生长的 GGG 单晶在大规模、高质量生产方面还有很多限制, 所以, GGG 透明陶瓷应运而生。但是目前对 GGG 透明陶瓷的研究不多, 还有待进步加强。

Zhang 等人分别采用固相反应法和化学共沉淀法制备了含 3at.% Nd 的 Gd₃Ga₅O₁₂ 前驱体粉末以获得透明陶瓷^[36]。固相反应法制备粉体的过程中采用商品氧化物 Gd₂O₃、Nd₂O₃ 和 Ga₂O₃ 作为原料, 球磨

混合后在1350°C的空气中煅烧2–3 h, 然后温度上升至1400°C进一步煅烧3–4 h。之后再球磨得到Nd:GGG陶瓷前驱体。共沉淀法粉体的制备采用氧化物作为原料, 其中 Gd_2O_3 和 Nd_2O_3 溶于5 mol/L的硝酸中, Ga_2O_3 溶于硝酸和盐酸的混合液中。然后将两种溶液混合, 加入去离子水, 调节混合液中三价阳离子浓度到1 M。之后加入氨水得到沉淀液。然后滴定加入 NH_4HCO_3 溶液, 直到没有沉淀生成, 过程中水浴温度为60°C。将沉淀体系静置、过滤、清洗、干燥后在1000°C下煅烧4 h, 便得到了共沉淀Nd:GGG前驱体。将两种前驱体进行粉碎、造粒、成型制成生胚。共沉淀粉烧结温度1650°C, 固相反应粉烧结温度1750°C, 烧结时间2–3 h。实验测得两种合成粉末的结构都为单相石榴石, 共沉淀法得到的Nd:GGG陶瓷为半透明, 而由固相反应法获得的陶瓷为不透明。Nd:GGG半透明陶瓷在300–900 nm范围内有多个吸收光峰, 分别出现在485 nm、530 nm、589 nm、784 nm、807 nm和878 nm附近, 并且在807 nm处的峰值吸收截面(a_{abs})为 $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。其荧光光谱的最强发射峰在1061 nm处。Nd:GGG陶瓷对固体激光增益物质的研究具有重要意义, 但是陶瓷的光学透明度还需要进一步提高。

2.5 钽铯石榴石(TGG)透明陶瓷

近来高磁光性能的 TGG 透明陶瓷受到科学家们的广泛关注。其制备过程及晶体质量优于 TGG 单晶, 很可能成为单晶的替代品。目前重中之重的工作就是要优化 TGG 陶瓷粉末的性能。相关工作已在文献中有所报道, 但是还需要更多的力量投入到这一材料的研究中来。

Jin 等人采用化学共沉淀法制备了 $Tb_3Ga_5O_{12}$ 粉体, 并以MgO为烧结助剂, 结合真空烧结获得 $Tb_3Ga_5O_{12}$ 透明陶瓷^[37]。样品在1500°C、1550°C和1600°C下烧结20 h后均具有单相石榴石晶体结构。扫描电镜结果显示, 1550°C烧结的TGG透明陶瓷样品具有最佳显微结构, 平均晶粒尺寸为5.3 μm , 光学透过率在500–1500 nm波段达到80%。Verdet常数表明其在可见光–近红外区域具有良好的磁光性能。

Li 等人用共沉淀法合成的高纯度TGG粉末制备透明陶瓷^[38]。 $Tb(NO_3)_3$ 和 $Ga(NO_3)_3$ 溶液是由 Tb_4O_7 和 Ga_2O_3 在高纯度热硝酸中溶解制备的。根据 $Tb_3Ga_5O_{12}$ 化学计量比, 将两种金属硝酸盐混合, 用

去离子水将溶液中的 Ga^{3+} 浓度进一步调整到0.3 M。沉淀剂采用浓度为1.5 M的 NH_4HCO_3 溶液, 然后把硫酸铵分散剂添加到沉淀溶液中。之后以20 ml/min的速度将混合溶液其加入到640毫升的AHC溶液中, 并在室温下轻轻搅拌。老化1 h后, 用去离子水冲洗4次、无水乙醇冲洗2次。将前驱体在70°C干燥两天, 于900°C煅烧4 h, 然后在20 MPa下单轴压制成型, 在250 MPa下进行冷等静压处理。生坯1500°C热等静压3 h, 然后在1550°C氩气气氛、150 MPa的下继续烧结3 h。厚度为1.2 mm的TGG陶瓷在1064 nm处的直线透过率为70%。TGG陶瓷的Verdet常数与TGG单晶商品的Verdet常数接近, 说明该陶瓷可以取代单晶, 然而, 陶瓷的成本与单晶相比大大降低。

2.6 铽铁石榴石(TIG)透明陶瓷

TIG 透明陶瓷有望用于光学隔离器, 其制作过程和成型方式较单晶来说表现更好, 已有报道通过生产工艺的改进来优化其光学性能, 尽管大量的研究还没有跟进。Aung 等人首次使用高纯度的 Tb_4O_7 和 Fe_2O_3 粉末合成了 TIG 磁性透明陶瓷^[39]。原料按 $Tb_3Fe_5O_{12}$ 进行化学计量比称重, 加入少量分散剂和粘合剂, 用不锈钢球在乙醇中球磨10 h, 并加入 Tb_4O_7 以补偿球磨过程中因磨损而形成的少量 Fe_2O_3 。所得浆料在90°C下干燥, 然后除去乙醇溶剂。干压生胚在98 MPa下进行冷等静压处理, 在900°C下煅烧3 h, 以去除残余有机胶粘剂。然后在1320°C的氧气中预烧3 h, 在1300°C的10% O_2 -Ar 气氛、176 MPa的条件下热等静压1.5 h。得到的 TIG 透明陶瓷中没有发现杂质、双折射和晶界相等散射源, 唯一的散射源是一个约1 μm 的残余空穴。TIG 磁性透明陶瓷在1.1–2.0 μm 红外波段的直线透过率达到约50%, 其法拉第旋转角与单晶 TIG 样品的相同。由于含铁的缘故, 导致可见光波段的透明度偏低。

2.7 钇铝铯石榴石(YAGG)透明陶瓷

普遍认为, YAGG 透明陶瓷在闪烁体和固态照明方面具有十分广阔的应用前景。通过改变其掺杂浓度、烧结条件等, 可以实现光学性能的优化。Hua 等人制备了含有不同成分的Ce:YAGG透明陶瓷^[40], 其化学式为 $Y_{2.985}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.015}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$)。制备方法采用的是固相反应法, 以高纯度 Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ga_2O_3 和 CeO_2 为原料。将初始粉末用 ZrO_2 球在乙醇中球磨10 h, 80°C干燥12 h后将得到的粉末

成型为直径 25 mm 的圆片。首先在 1550°C 下氧气气氛中烧结 2 h, 然后在 1500°C 下热等静压烧结 2 h。实验测定了 Ce:YAGG 陶瓷在 25–200°C 范围内的发光强度。所有样品的发光强度均随温度的升高而降低。例如, 在 150°C 下 Ce:YAGG 陶瓷的发光强度分别是在 25°C 时的 93.6%、90.7%、83.6%、19.1% 和 9.4%, 对应样品成分 $x = 0, 1, 2, 3, 4$ 。实验结果表明, 当 $x < 3$ 时, Ce:YAGG 陶瓷具有良好的热稳定性。

2.8. 钆铝镓石榴石(GGAG)透明陶瓷

研究表明, GGAG 透明陶瓷可以实现重掺杂, 而且 GGAG 耐高温、耐腐蚀, 其光学输出和余辉性能也很好, 所以, GGAG 透明陶瓷成为医疗、闪烁体、照明领域的重要材料。Hostasa 等人以商业氧化物粉末为原料制备出 $\text{Ce}_{0.009}\text{Gd}_{2.991}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷^[41]。实验中添加了 0.5 wt.% 的 TEOS、MgO 和 CaO 作为烧结助剂。粉末用高纯度氧化铝球及聚乙烯罐球磨 48 h, 之后经过干燥、干压成型。烧结前经 250 MPa 等静压进一步提高生坯致密度。最后采用双烧工艺烧结得到透明陶瓷。首先在空气中烧结, 然后在氩气气氛中 200 MPa 热等静压 1500°C 烧结 2 h。结果表明, 相比之下 TEOS 助烧效果比其它两种来的好。此外, 更细的粉末和适当延长研磨时间也可以提高陶瓷的透明度。

Zhang 等人采用超声化学共沉淀法制备了 GGAG 粉体并用于获得陶瓷^[42]。采用氨水和 NH_4HCO_3 作为混合沉淀剂、高纯度 Gd_2O_3 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 及 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为原料。金属氧化物首先溶解在过热的稀硝酸形成硝酸盐溶液并与其它两种硝酸盐溶液混合, 当混合硝酸盐溶液变清时, 加入去离子水, 调整浓度至 0.3 mol/L。将装有混合沉淀剂溶液的烧杯进行超声波强烈搅拌, 同时将完全溶解的前驱体溶液缓慢加入进行沉淀反应。实验中, 超声波反应器的功率保持在 200 W, 沉淀过程结束后, 继续搅拌, 直到 pH 值变为 7.85。沉淀物过滤后用去离子水清洗四次, 除去多余的可溶性盐, 然后干燥。之后, 干燥的粉末在 800–950°C 下进行煅烧。煅烧后的粉末 4 MPa 干压成型, 在 250 MPa 的压力下进行冷等静压处理。最后在 1650°C 的氧气气氛中预烧 2 h 后, 进行热等静压烧结。厚度为 1 mm 的陶瓷的最高透过率可达 81%, 接近其单晶透过率。

上述作者还制备了 $\text{Ce}_{0.02}\text{Y}_x\text{Gd}_{2.98-x}(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ 陶瓷, 其中 $x = 0, 0.9, 1.2$ ^[43]。坯体在 1600°C, 1650°C 和 1700°C 下氧气气氛中烧结 0 h, 2 h 和 10 h, 然后进行热等静压处理。XRD 结果表明, 所有样品具有单相石榴石结构。随着 Y^{3+} 掺杂量的增加, 衍射峰的峰向高角度移动, 这主要是因为 Y^{3+} 离子的半径小于 Gd^{3+} 的离子半径, 这也说明 Y^{3+} 进入了石榴石晶格中。图 5 显示了在不同烧结条件下制备的 Ce:GGAG 陶瓷样品的扫描电镜照片。随着 Y^{3+} 掺杂量的增加, 样品的晶粒尺寸逐渐减小。图 5b 显示, 同一组成的样品随保温时间的延长, 晶粒尺寸逐渐增大, 晶体中的气孔逐渐减少直至消失。另外, 在没有保温及烧结温度较低条件下, 晶粒生长缓慢, 晶界有气孔出现。当烧结温度为 1700°C 时, 由于晶粒的快速长大, 气体不能完全消除而残留在晶粒中。同时发现, 不同 Y^{3+} 掺杂浓度的样品具有相似的晶粒尺寸变化趋势。当保温时间为 0 h 的条件下, 不同掺杂浓度的样品晶粒生长速率不一致, 而当保温时间延长至 10 h, 不同浓度样品的晶粒长大曲线都接近线性关系。

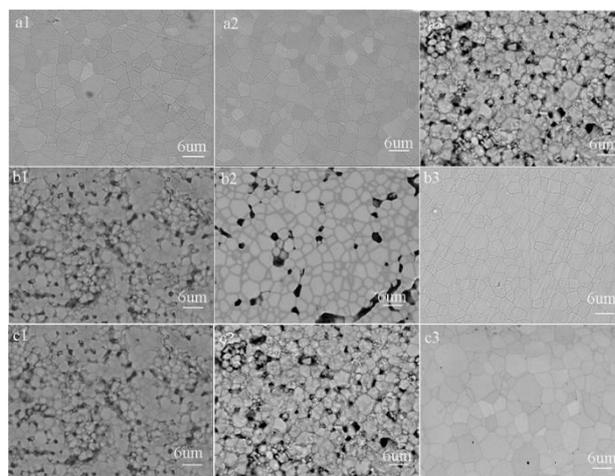


图5 不同烧结条件和成分的 $\text{Ce}_{0.02}\text{Y}_x\text{Gd}_{(2.98-x)}(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.9$ 和 1.2) 陶瓷扫描电镜照片: (a) 1650°C 保温 0 h, $x = 0$ (a1), 0.9 (a2), 1.2 (a3); (b) 1600°C, $x = 1.2$, 保温时间分别为 0 h (b1), 2 h (b2), 10 h (b3); (c) $x = 1.2$, 保温 0 h, 烧结温度分别为 1600°C (c1), 1650°C (c2), 1700°C (c3)

3 透明石榴石陶瓷的应用

3.1 在激光中的应用

激光产生有三个条件: 第一, 处于激发态的粒子数大于处于基态的粒子数, 即实现粒子数反转;

第二, 必须有一个谐振腔, 光在腔谐振腔的增益物质中经过多次全反射而逐渐被放大; 第三, 必须满足阈值条件, 即被放大的光强要大于总的光强损失。透明陶瓷是一种性能优良的光学材料, 掺杂特定稀土元素离子后, 可作为固体激光器的增益介质, 从而广泛应用于固体激光器中。由于陶瓷可以大面积高效率生产, 同时离子掺杂均匀性好, 是单晶生长技术无法达到的。除此之外, 陶瓷由于其多晶性, 具有更好的力学性能。稀土掺杂石榴石具有发射带宽、低量子缺陷、非激发态吸收和可广泛调谐的特性, 非常适合于高功率工作。因此, 透明陶瓷是单晶的良好替代品。

Ce:YAG透明陶瓷是用作高功率激光的潜在材料。Yuan等人报道了Ce:YAG陶瓷的激光特性^[44]。实验中使用的蓝色激光二极管中心波长为454 nm。在14.6 W的蓝色激光照射下, Ce³⁺浓度为0.5 mol%的样品最大光通量为2087 lm, 而Ce³⁺浓度为1.5%的样品在8.2 W激光照射下的最大光通量仅为775 lm。这表明, 随着Ce³⁺掺杂浓度的增加, 热猝灭的几率增大。实验结果表明, Ce³⁺浓度为0.5%的陶瓷具有较好的透过率, 能完全吸收所有的激发光。在低功率激光激发下, 光通量几乎不随温度变化。然而, 对于较高的激励功率, 光通量随温度的升高而减小。随着温度的升高, 颜色坐标x略有增加, 而颜色坐标y呈下降趋势, 这是由于较高的激发功率或工作温度会导致发射荧光的红移。另外, 随着温度的升高, 发射光谱基本不变, 所以Ce:YAG陶瓷适用于固体激光器。

Li等人报道了Ce_{3x}Nd_{0.03}Y_{2.97-3x}Al₅O₁₂透明陶瓷的光谱特性^[45]。透明陶瓷采用固相反应结合真空烧结而获得, 他们研究了掺杂浓度(x = 0.0001 (S1), 0.001 (S2), 0.003 (S3), 0.005 (S4), 0.007 (S5), 0.01 (S6))的影响情况。所有样品的透过率和吸收光谱如图6所示。其中S1和S3的透明度最好, 透光率在75%以上。S1和S3的良好透明性是由于Ce³⁺进入了YAG晶格, 而不是以单相形式存在于YAG体内。随着Ce³⁺浓度的增加, 样品在550 nm处的荧光发射强度呈现先增大后减小的趋势, 其中S3的荧光发射强度最强。在Ce³⁺和Nd³⁺同时掺杂YAG的情况下, Ce:YAG原本平滑的光致发光曲线在500–650 nm区间出现了几个吸收峰, 这是由于Nd³⁺对可见光的吸收造成的。Nd³⁺在Ce, Nd:YAG中的吸收范围在可见

光波段, 而不在近红外波段。材料这种对Nd³⁺的吸收也有助于增强近红外荧光的发射。产生这种现象的原因是由于Nd³⁺在500–650 nm之间存在许多激发带, 与辐射能量的传递有关。Ce³⁺-Nd³⁺的有效能量传递使得Ce, Nd共掺YAG的近红外发射更容易被激发, 从而使得Ce, Nd:YAG透明陶瓷有可能成为一种低阈值、高效率的近红外激光增益材料。

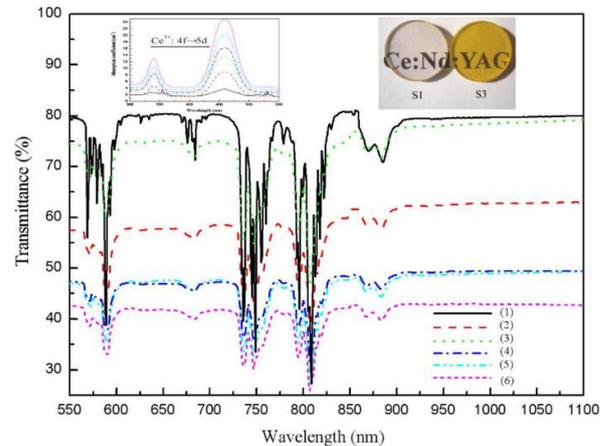


图6 样品S1 (1), S2 (2), S3 (3), S4 (4), S5 (5)和S6 (6)在550–1100 nm范围内的透射光谱和在300–550 nm范围内的吸收光谱(左上角插图); 右上角的插图是S1和S3的样品实物照片

Ikesue等人首次用Nd:YAG陶瓷实现了有效激光振荡^[46]。结果表明, Nd:YAG陶瓷的激光性能几乎等于或优于用提拉法制备的优质Nd:YAG单晶。Jiang等人用固相反应法制备了Nd:YAG透明陶瓷并研究了其激光性能^[47]。实验用的泵浦光源为1000 mW光纤耦合激光器, 发射波长约为808 nm。在1720°C烧结30 h的1.0 at% Nd:YAG透明陶瓷为主要研究对象。实验结果显示, 最大泵浦吸收功率为341 mW, 输出功率为26 mW, 斜率效率为11.8%, 振荡阈值为100 mW。Li等人研究了1.3 at% Nd:YAG透明陶瓷的激光性能^[48]。激光实验采用LD端泵模式, 激光器的结构如图7所示。该陶瓷退火前后的荧光寿命分别为280 μs和258 μs。

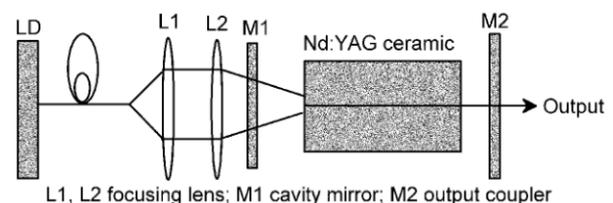


图7 端面泵浦激光实验装置

图8(a)和8(c)分别是样品退火前后泵浦吸收功率和输入功率之间的关系曲线。图8(b)和8(d)是退火前后样品的激光输出功率随泵浦吸收功率的变化曲线。退火前的样品, 激光器阈值为303 mW, 最大激光输出功率为18 mW, 最大泵浦吸收功率为568

mW, 斜率效率为5.9%; 而退火后的样品, 激光器阈值为530 mW, 最大激光输出功率为45 mW, 最大泵浦吸收功率为731 mW, 斜率效率为23.2%。这说明, 对透明陶瓷进行退火处理可以提高激光性能。

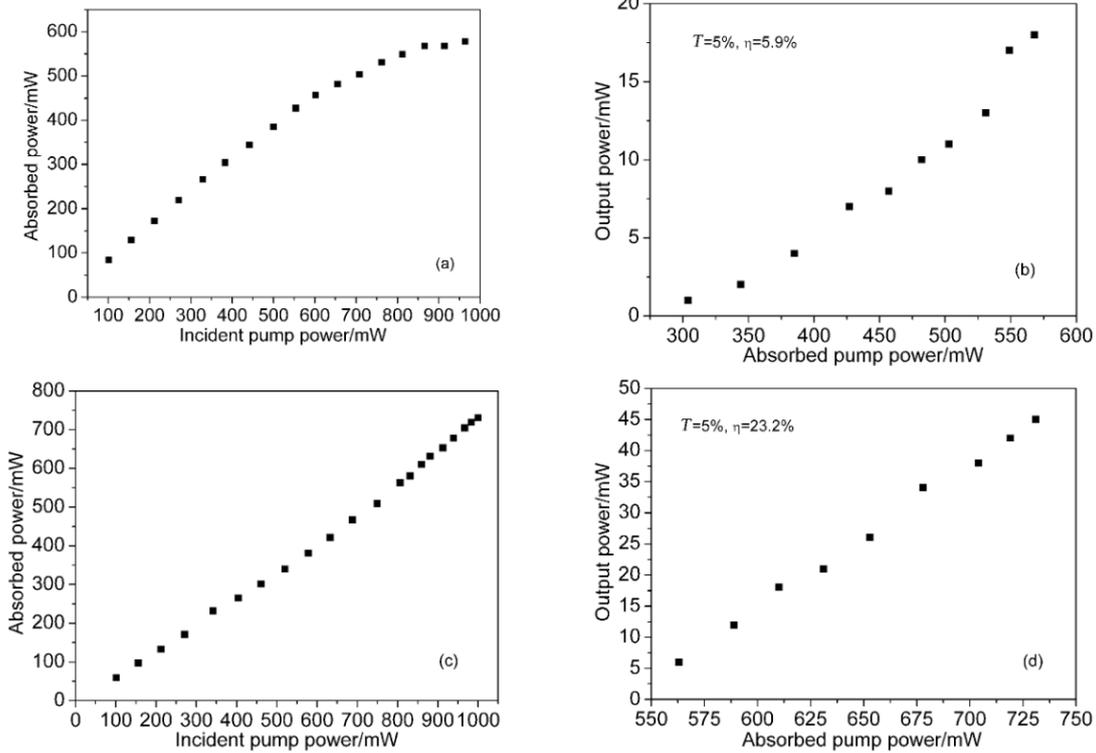


图8 (a, c)样品退火前后泵浦吸收功率与输入功率的关系曲线; (b, d)样品退火前后激光输出功率与泵浦吸收功率的关系曲线

Kumar等人进一步研究了不同掺杂浓度的Nd:YAG透明陶瓷的激光性能^[49]。实验以807 nm半导体激光器为激发源, 考察了在端面泵浦结构下, Nd:YAG透明陶瓷在1064 nm和1300 nm下的激光特性。结果发现, 1 at.% Nd:YAG陶瓷和0.9 at.% Nd:YAG单晶的阈值皆为20 mW, 当泵浦功率为880 mW时, 两者的激光输出功率分别为499 mW和474 mW, 斜率效率分别为60.9%和61.2%, 由此可见, 两者的激光效率十分接近。对于2 at.% Nd:YAG的陶瓷, 阈值提高到27 mW, 输出功率达到465 mW, 斜率效率为57.6%。也就是说, 当YAG陶瓷中Nd³⁺浓度加倍时, 阈值提高了35%, 而斜率效率仅降低了5.7%。当泵浦功率为883 mW时, 4 at.% Nd:YAG陶瓷微片激光器获得了220 mW的输出功率, 斜率效率为40%。这一研究结果显示, 可以通过改变Nd³⁺的掺杂浓度来调节YAG透明陶瓷的激光性能。

Yagi等人比较了Nd:YAG陶瓷和单晶的激光特性^[50]。实验测得0.1 at.%, 1.0 at.%, 2.0 at.%, 4.0 at.%, 8.0 at.%和9.0 at.%陶瓷的荧光寿命分别为254 μ s, 224 μ s, 170 μ s, 95 μ s, 32 μ s和28 μ s。说明当Nd³⁺的掺杂浓度大于1.0 at.%时, 陶瓷的荧光寿命会显著降低。当泵浦功率为16.4 kW时, Nd:YAG透明陶瓷的最大输出功率为387 kW。而在相同泵浦条件下, 单晶的输出功率为370 kW。这说明陶瓷与单晶的激光性能相比略有提高。Gong等人报道了一种2 at.% Nd:YAG透明陶瓷的低功率激光性能^[51]。当泵浦功率为14.3 W时, 激光器的输出功率为5.23 W, 斜率效率为36.5%。

Carraud等人研究了真空反应烧结法制备的Nd:Y₃ScAl₄O₁₂ (Nd:YS₁AG)透明陶瓷的激光性能^[52]。研究发现, 掺有0.3 wt.% SiO₂烧结助剂的样品经1550°C以上真空烧结后均为均可用于激光发光。

图9为典型的激光输出功率随吸收泵浦功率的变化关系; 对应的激光阈值为1.1 W, 斜率效率为13.5%。另外, 在特定的泵浦功率和温度条件下, 2 at.% Nd:YS₁AG可以同时发出1061 nm和1064 nm两种不同波长的激光, 因此, 该Nd:YS₁AG陶瓷可作多波长固态激光材料。

Ge等人用YAG/Nd:YAG/YAG复合透明陶瓷实现了平面波导激光器^[53]。YAG/1.5 at.% Nd:YAG/YAG透明陶瓷在1064 nm和400 nm波长的辐照下, 透过率分别为84.8%和82.5%, 满足激光增益介质的要求。实验测得YAG/Nd:YAG/YAG透明陶瓷平面波导的主发射峰集中在约1063 nm处, 荧光寿命约为259 μs。图10为平面波导YAG/Nd:YAG/YAG陶瓷激光器系统的原理图。泵浦光通过DLA和种子源耦合到平面波导的端面, 种子源可以提供100 Hz的长脉冲。当泵浦能量为680 mJ时, 脉冲从87 mJ放大到238 mJ。结果表明, 当1064 nm激光通过总传输路径为60 μm的YAG/Nd:YAG/YAG透明陶瓷平面波导时, 初始入射激光损耗率为31%。

Kumar等人在研究Yb:YAG纳米粉体的光谱性质时发现, 未经煅烧的粉末在265 nm和965 nm处出现了两个吸收峰^[54]。一般认为这两个峰分别对应于YAG和Yb³⁺之间的荷转移。而在1300°C下煅烧后, 样品在975 nm处有一个强吸收峰, 在915 nm处有两个中等强度吸收峰。这表明, Yb:YAG透明陶瓷具有较宽的吸收带, 这使其能够保持连续泵浦效率并产

生高功率输出。Yb:YAG透明陶瓷可以用作激光器的增益介质。

Gurvinderjit等人报道了Yb:YAG透明陶瓷的光谱性质^[55]。刚烧结和退火后陶瓷样品归一化透射光谱如图11所示。在真空烧结的样品中, 不仅在900–1050 nm波段有很强的吸收峰, 而且在650、480、380和270 nm处也有宽吸收现象。可见光波段的吸收在样品退火后消失, 主要是在真空烧结过程中被还原的Yb价态因退火而恢复。实验获得的结果为该透明陶瓷在固态激光方面的应用提供了一定的参考。

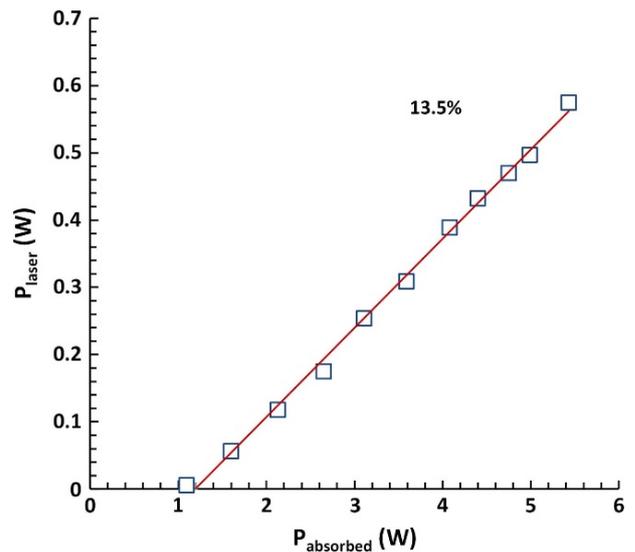


图9 在1064 nm波长处, 2 at.% Nd:YS₁AG透明陶瓷的连续激光输出功率(P_{laser})与吸收泵浦功率(P_{absorbed})的关系

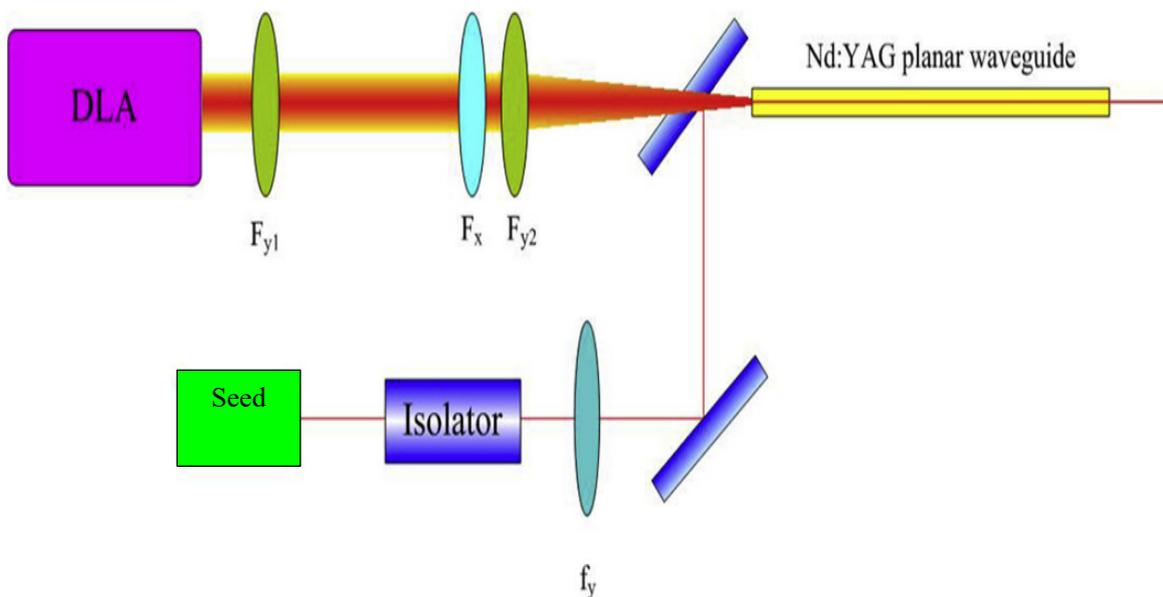


图10 平面波导YAG/Nd:YAG/YAG陶瓷激光器系统示意图

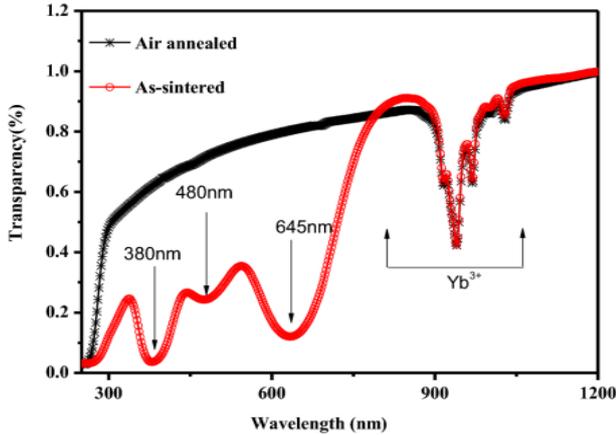


图11 真空烧结的Yb:YAG陶瓷退火前后的透射光谱

3.2 在固态照明中的应用

早期的白色照明用的是白炽灯和荧光灯, 随着技术的发展, LED灯应运而生。由于比前两类照明技术具有更高的效率, LED现已成为应用最广泛的照明灯具。尽管如此, 固态照明技术还应该继续向前推进, 一般认为下一代类似技术应该是具有更高亮度、更高转换效率的LD技术。虽然LD产生白光的原理与LED相似, 但对荧光材料要求更高。传统的粉状荧光粉嵌入到有机树脂的简单结合不能满足LD技术的要求, 因为树脂的导热系数较低, 树脂材料中的荧光粉在高功率、高温下会发生降解甚至碳

化。也就是说, 必须使用具有更高导热性的块状荧光粉以提高器件的散热性和稳定性。透明陶瓷是块状荧光粉材料的理想选择, 它们具有光子散射少、透明性好、机械强度高、化学稳定性好等优点。本节主要介绍石榴石基透明陶瓷在固态照明技术上的潜在应用。

Liu等人报道了不同厚度 (0.2 mm, 0.3 mm, 0.5 mm, 0.8 mm, 1.5 mm) Ce:YAG透明陶瓷的发光性能^[56]。测量了Ce:YAG陶瓷在不同温度(室温至230°C)下的发射光谱, 并与蓝光芯片结合形成白色LED组件。采用光纤荧光分光光度计对封装的LED组件进行光谱测量, 利用红外摄像系统对封装的LED模块进行表面温度的测量。图12(a)为实验数据, 其中0#是商用LED。在460 nm附近发射峰的相对强度随着透明Ce:YAG陶瓷厚度的增加而减小, 而在535 nm附近的发射峰随样品厚度的增加而增大。不同厚度样品的颜色坐标如图12(b)所示, 厚度为0.2 mm的样品显示出白光但边缘呈一定程度的蓝色; 厚度为0.3 mm和0.5 mm的陶瓷显示正常白光; 厚度大于或等于0.8 mm的样品显示暖白光。因此, 可以通过改变透明陶瓷样品的厚度来实现颜色变化。

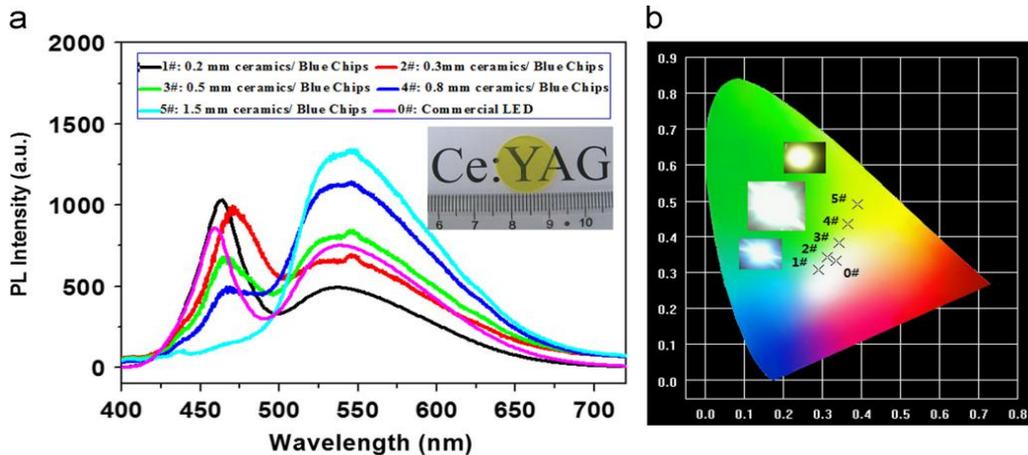


图12 (a) Ce:YAG透明陶瓷与蓝色芯片复合发光二极管的发射光谱。(b) 不同厚度Ce:YAG透明陶瓷发光二极管的色坐标。

白光LED器件的散热性能是其抑制温度升高的能力的保证, 主要与材料的导热性、荧光材料表面和内部的结构有关。随着时间的变化, 商用LED样品和不同厚度组装样品的温度变化如图13所示。在12 min时, 商用LED的表面温度高达165°C、0.5 mm厚的Ce:YAG透明陶瓷LED表面温度约为150°C, 而

厚度为1.5 mm的Ce:YAG透明陶瓷表面温度仅仅为135°C。

这是由于较大厚度的样品的横截面积大, 散热效果得到了相应的提高。但是, 太大的厚度会影响外观同时降低陶瓷的透明度, 因此, 还需要更多的研究来获得更佳解决方案。

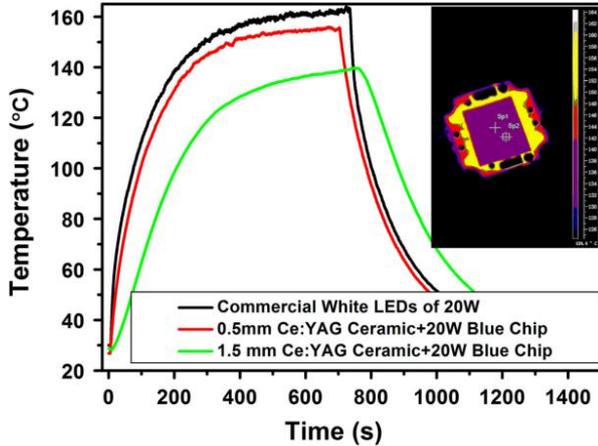


图13 Ce:YAG透明陶瓷与蓝光芯片组装的LED及商用白光LED的温度测试结果

Song等人展示了Ce:YAG透明陶瓷可以应用于汽车激光前照灯^[57]。气孔率和晶粒尺寸是影响陶瓷性能的关键因素。空气的折射率为1, 而实验测得Ce:YAG陶瓷的折射率为1.82。折射率的差异会导致残留气孔吸收和重新吸收光线, 产生更多的热量, 同时, 晶界会引起光的散射。例如, 对于在1550°C和1600°C烧结的样品, 随着蓝色辐射光通量增加到40 W/mm², 发光强度会逐渐增强到1300 lm以上。而在1500°C烧结的样品在辐射光通量达到35 w/mm²之后, 发光强度就会急剧下降。综合来看, 1550°C烧结样品的发光性能最优。作者还将造孔剂与淀粉原料配合使用, 减少了样品中黄环的面积。造孔剂可以减少光的散射, 随着淀粉含量的增加, 虽然黄环面积减小, 但样品的发光性能有所下降。为了减小黄环面积, 提高整体发光特性, 作者还对Ce:YAG陶瓷的制备方法进行了改进。当蓝色辐射光通量为40 W/mm²时, 改进后样品的光照度值为1100 lm/mm², CIE颜色坐标接近白色, 黄环的面积减少到36.2%。此研究结果为Ce:YAG透明陶瓷在激光前照灯中的应用提供了重要的参考。

Zhang等人对流延Ce:YAG平板透明陶瓷进行了发光特性研究^[58]。Ce:YAG透明陶瓷的透射光谱如图14所示。双面抛光样品的透光率最高, 单面抛光陶瓷的透光率仅为10%左右, 未抛光样品的透光率几乎为0%。在发射光谱中, 双面抛光陶瓷由于其具有较高的透过率而表现出最低的光致发光强度。而当入射面为粗糙表面, 发射面为抛光表面时, 会形成光捕获效应, 增加黄光透过率, 因此单面抛光样品的光致发光强度最高。

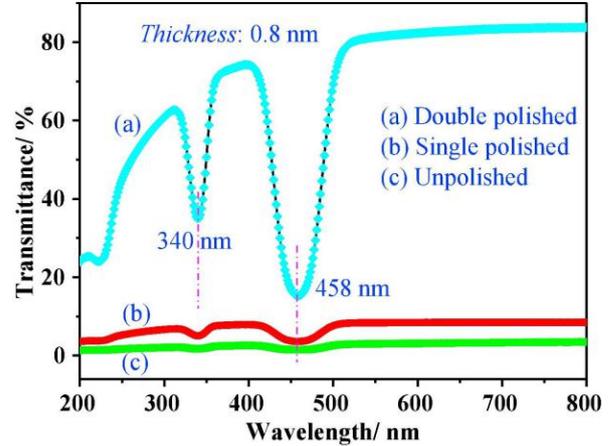


图14 双面抛光、单面抛光和未抛光Ce:YAG平板透明陶瓷的直线透射光谱

实验还测量了不同厚度单面抛光Ce:YAG透明陶瓷的发射光谱, 如图15(A)、图15(B)的曲线(a)所示。一般来说, 陶瓷的发射强度随着厚度的增加而增加, 这是由于厚度的增加使得更多可被激发的发光中心增多, 从而导致发射强度增加。然而, 厚度为0.2、0.4和0.8 mm的样品, 分别与较薄的样品 (0.1、0.3和0.6 mm) 相比, 发射强度都降低了。这是因为增加厚度意味着降低了透射率。当发光中心和透射率同时作用于样品时, 发光强度有不同的变化趋势。从图15(B)的曲线(b)中可以看出, 陶瓷厚度是决定透射率变化的唯一因素。因此, 可以通过改变抛光陶瓷的厚度来提高LED的发光性能。

Qian等人研究了 $(\text{Ce}_{0.001}\text{Gd}_x\text{Y}_{0.999-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5$)透明陶瓷的发光特性^[59]。陶瓷基LED采用倒装芯片和板上芯片封装的方法获得。所有样品的直径和厚度分别为15 mm和1 mm。从图16中可以看出, 随着Gd³⁺的增加, 陶瓷的颜色逐渐由绿黄色变为橙黄色。不同Gd³⁺含量的 $(\text{Ce}_{0.001}\text{Gd}_x\text{Y}_{0.999-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷XRD图谱显示, 所有样品的衍射峰均和YAG相 (PDF No.33-0040) 相匹配, 并且没有其他相似相。由于较大的Gd³⁺ (1.05Å) 离子替代了Y³⁺ (1.02Å) 离子, Ce³⁺离子周围局域结构发生了改变, 晶格常数增大。

此外因为主发射峰发生了从542 nm到575 nm的红移, 所以陶瓷的颜色逐渐变为橙色。为了研究样品的照明性能, 作者制作了一种陶瓷基LED, 并对其老化前后的发光效率进行了分析。结果显示, 经过热循环和氩气灯老化测试后, $x = 0.3$ 的陶瓷基LED有最佳表现。而经过高温高湿测试后, $x = 0.45$

的陶瓷基LED表现最好。研究还发现, 随着 Gd^{3+} 浓度的增加, 虽然透明陶瓷样品的热稳定性和发光效率降低, 但提高了LED白光照明的可靠性, 解决了

Ce: YAG陶瓷光谱中的红光不足问题。这改善了Ce:GdYAG陶瓷荧光粉用于大功率暖白LED照明的性能。

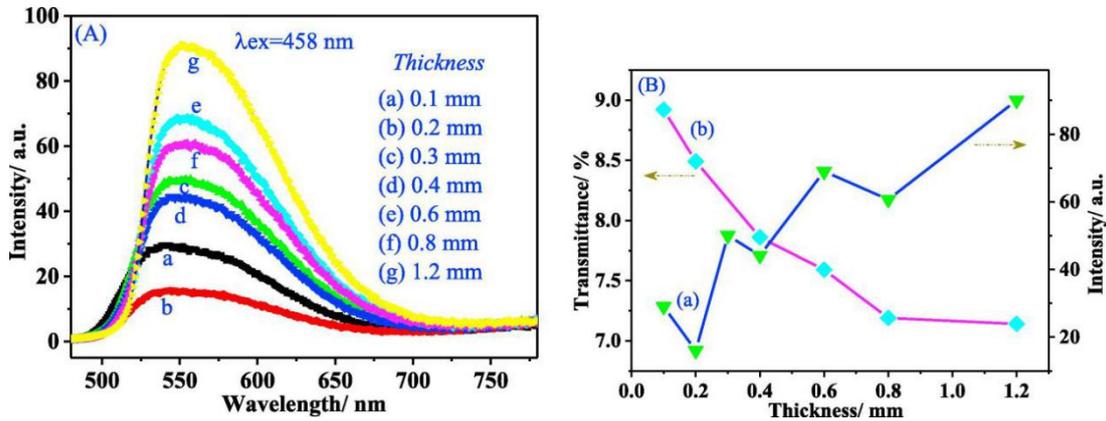


图15 (A)具有不同厚度单面抛光Ce:YAG陶瓷的发射光谱; (B)发射强度和在线透过率与厚度的关系

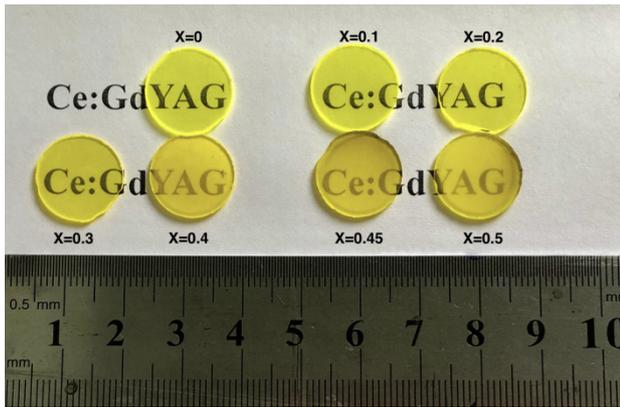


图16 $(Ce_{0.001}Gd_xY_{0.999-x})_3Al_5O_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5$)透明陶瓷图片

Zheng等人首次报道了用于紫外发光LED荧光材料的 $(Dy_{0.03}Ce_xY_{0.97-x})_3Al_5O_{12}$ ($x = 0, 0.0001, 0.001$ 和 0.01)透明陶瓷, 产生了可调节的白光发光^[60]。所有样品都经过双面抛光, 厚度约为2.5 mm, 并且都是高度透明的。XRD结果显示, 所有样品都是单相YAG, 没有出现第二相。Dy, Ce:YAG陶瓷的激发光谱表明, 其激发带出现在327 nm、352 nm、366 nm和386 nm附近。在470 nm–500 nm和520 nm–600 nm波段内, 其荧光发射光谱中出现位于496 nm和582 nm处两个发射峰。

由于存在 Dy^{3+} 与 Ce^{3+} 之间的能量转移, 其发光颜色随着 Ce^{3+} 浓度的增加从白色变为黄色。在367 nm激发波长下, $(Dy_{0.03}Ce_{0.97})_3Al_5O_{12}$ 和 $(Dy_{0.03}Ce_{0.0001}Y_{0.9699})_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷的色坐标分别为($x = 0.33, y = 0.35$)、($x = 0.33, y = 0.36$), 这几乎

为纯白色发光。当把制得的 $(Dy_{0.03}Ce_xY_{0.97-x})_3Al_5O_{12}$ 透明陶瓷直接与商用紫外发光LED组装在一起时, 实现了从白色到黄色发光的可调节性。

Zhou等人报道了掺有1% Er和5–25% Yb的Er, Yb:YAG透明陶瓷的发光性能^[61]。组成为1% Er–5% Yb、1% Er–10% Yb、1% Er–15% Yb、1% Er–20% Yb和1% Er–25% Yb的五个样品在2000 nm处的透过率分别为82.9%、84.1%、83.2%、83.9%和83.5%。用940 nm激光激发样品, 在可见光区域内, 观察到了绿色和红色发射集中在553、560、671和678 nm处。

3.3 在微波介电元件中的应用

随着移动通信的工作频率向微波频率延伸, 微波介质陶瓷逐渐被应用到电路系统中。这样可以减小器件的尺寸, 降低成本, 从而引发了一场以微波无线通信为基础的产业革命, 在军事和民用领域都具有重要的意义。

微波介质材料用在微波或毫米波电子器件(如电容器、滤波器、谐振器等)时, 应具有适当的 ϵ_r 值、 τ_f 值、线膨胀系数和较高的 $Q \times f$ 值、热导率和足够高的机械强度。微波介质透明陶瓷是一种具有优异介电性能的新型多功能材料。

Jin等人研究了YAG透明陶瓷的密度对微波介电性能的影响^[62]。对于陶瓷材料来说, 孔隙率和第二相是介电损耗的重要外部原因。随着烧结温度和保温时间的增加, 由于发生了晶粒长大和孔洞消除, 在1750°C(保温8–12 h)–1800°C(保温8 h)烧结的样品中, 最高相对密度可达到99.8%。对于一个给定的

材料来说, ϵ_r 与样品的密度有着密切的关系, 因此 ϵ_r 的变化趋势与相对密度的变化趋势基本一致。在1750°C烧结(保温8 h-12 h)样品中的最大 ϵ_r 值为10.8。随着烧结温度的升高, $Q \times f$ 的值先迅速增加到最大值, 然后又显著下降, $Q \times f$ 值的增加主要是由于样品密度的增加引起的。试验结果表明, 1750°C烧结8 h的YAG透明陶瓷表现出最佳的微波介电性能, $Q \times f$ 的值高于尖晶石陶瓷及 Al_2O_3 陶瓷。

Zhang等人分析了烧结温度、烧结助剂TEOS和掺杂剂 TiO_2 对YAG陶瓷微波介电性能的影响^[63]。试验结果表明, 当烧结温度为1450°C和1520°C时, 样品中含有大量的开放气孔, 说明样品烧结不够充分, 致密性较低。随着温度的升高, 气孔的数量和大小明显减小, 由开放的气孔逐渐转变为闭合的气孔。

然而, 即使在1600°C时, 大多数小于1 μm 的闭合气孔仍残留在样品中。在1450°C时, 烧结样品的相对密度约为83.1%, 当烧结温度升高到1560°C时, 陶瓷的相对密度增加到94.7%, 而当烧结温度进一步提高到1600°C时, 样品的相对密度仅增加到95.3%。这表明烧结温度对1560°C以后的样品密度影响显著降低, 主要是因为样品致密化已经进入烧结进程的后期。

其实, 在实际应用中不能采取过高的烧结温度, 因为过高的烧结温度会导致陶瓷的异常生长, 对陶瓷的介电性能和机械强度都有害。加入1 wt.%的TEOS助烧剂后, 只在1520°C下便获得了组织均匀、致密化样品, 陶瓷的相对密度达到97.2%。这是由于TEOS热解生成二氧化硅, 二氧化硅在加热过程中熔化并转变为钇铝硅酸盐液体, 形成液相烧结机制, 从而促进了陶瓷致密化过程。此外, 烧结温度主要影响样品的相对密度, 而相对密度又会影响样品的介电性能。

当烧结温度上升时, ϵ_r 的值略微增加, YAG陶瓷的 $Q \times f$ 值从7994 GHz提高到了59,682 GHz。 $Q \times f$ 的变化趋势与相对密度的变化趋势非常一致。然而, τ_f 的值似乎与相对密度无关, 其值始终在-50 ppm/°C左右。 TiO_2 的加入对陶瓷的相对密度和 ϵ_r 影响不大。但是, 随着 TiO_2 含量的增加, τ_f 值明显增大, $Q \times f$ 值也迅速减小。因此, TiO_2 的加入量必须慎重选择。这些结果为YAG微波介电透明陶瓷的制备及其可能的应用具有重要的参考价值。

3.4 在磁光领域中的应用

磁光材料是指一类在紫外到红外波段具有磁光效应、光学信息的功能材料。磁光效应是指物质的电磁特性在外部磁场的作用下发生变化, 从而使光波的传输特性发生变化的现象。磁光效应可以用于制造具有各种功能的光学器件, 并在激光, 光纤通信, 光纤传感等领域有着广泛的应用。

例如, 法拉第隔离器(FIs)广泛用于光纤通信和大功率激光系统, 它可以防止有害的反射光到达而损坏激光源, 并提供沿指定方向传播的激光辐射。因为磁光器件正朝着高功率, 小型化, 低成本等方向发展, 所以对磁光材料的性能要求越来越高, 主要包括高的Verdet常数、大尺寸、高光学质量、高热导率和高激光损伤阈值。

常用的磁光材料主要有磁光玻璃、磁光晶体、磁光陶瓷等。磁光玻璃导热系数低, 热稳定性差, 容易形成热损伤、不能承受高的激光功率。磁光晶体材料通常是石榴石, 因为它具有光学质量好、热光性能好、Verdet常数高等优点, 例如, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等。

但是, 如前所述, 单晶材料的诸多缺点限制了其在磁光领域的应用范围。相比之下, 磁光陶瓷材料更容易制造大口径磁光元件, 具有较高的断裂韧性和良好的抗热震性^[64]。这些性能满足了大功率激光器中磁光材料的性能要求, 这使得磁光陶瓷具有良好的应用前景。

Hao等人报道了 $(\text{Tb}_{1-x}\text{Tm}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.0004, 0.0006, 0.0008, 0.001, 0.0012, 0.0014, 0.0016$)透明陶瓷的磁光特性^[65]。所有的陶瓷样品为单相TAG, 而且都显示出良好的透明度。图17显示了不同 Tm^{3+} 掺杂量 $\text{Tm}:\text{TAG}$ 陶瓷的Verdet常数。

结果表明, $\text{Tm}:\text{TAG}$ 陶瓷的Verdet常数随 Tm^{3+} 掺杂浓度的增加而显著增加。在波长为633 nm处, 0.16 at.% Tm^{3+} 样品的Verdet常数最高, 为189.5 rad/(T·m), 比纯TAG样品高10%, 比商用TGG晶体高41%。由于 $\text{Tm}:\text{TAG}$ 透明陶瓷具有较高的Verdet常数和透过率, 因此磁光元件的长度和光隔离器件所需的磁场强度可以适当减小。

这一结果还表明, 如果Verdet常数随 Tm^{3+} 掺杂量增加而增大的趋势继续延伸的话, 材料的Verdet常数还可以进一步提高。

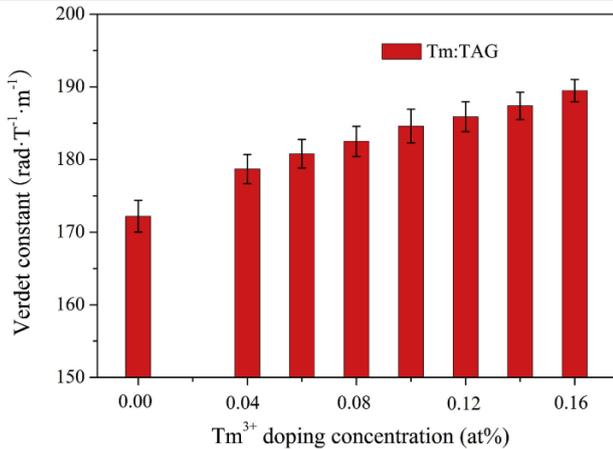


图 17 不同 Tm³⁺掺杂浓度下 Tm:TAG 陶瓷的 Verdet 常数

上述作者等人还研究了 Tb₃(Al_{1-x}Si_x)₅O₁₂ (x = 0, 0.002, 0.003, 0.004, 0.006) 透明陶瓷的磁光特性^[66]。结果表明, 掺杂 Si 的陶瓷样品比未掺杂 Si 的样品具有更好的透光性, 说明掺杂 Si⁴⁺可以有效提高 TAG 陶瓷的光学质量, 其原理应该与 SiO₂ 作为烧结助剂额外添加的一样, 即促进 TAG 陶瓷的烧结性能。但是, 随着 Si⁴⁺掺杂量从 0% 增加到 0.6 at.%, 透过率先增大后减小, 因此 Si⁴⁺的掺杂量必须精确控制。在室温下, x = 0.002 的样品在 633 nm 处的 Verdet 常数为 173.4 rad/Tm。由此可知, 这种 Tb₃(Al_{1-x}Si_x)₅O₁₂ 透明陶瓷有望在磁光材料中得到广泛应用。

Dai 等人发现他们使用共沉淀粉末和 TEOS 助烧剂制备的高度透明 TAG 陶瓷的 Verdet 常数远大于商用 TGG 单晶的 Verdet 常数^[67]。在施加不同磁场的情况下, 法拉第旋转角随磁场强度的增加而线性增加, 而且添加 TEOS 烧结助剂在有效地改善 TAG 透明陶瓷透光率乃至磁光性能方面起到了决定性的作用。

3.5 在闪烁体中的应用

闪烁体是在吸收高能粒子或射线后能够发光的材料, 它通过产生电子和空穴, 将能量迁移到发射中心(如 Ce³⁺), 实现将电离辐射瞬间转化为大量可见光子的功能。因此, 将闪烁体与传统光电探测器相结合, 可以间接探测电离辐射, 在医学、安全、测井、高能物理等领域的应用中发挥着重要作用。到目前为止, 大多数闪烁探测器都使用的是单晶材料, 因为它们透明度很高, 但是它们需要较大的体积才能有效地探测高能光子。另外, 随着医疗和安全领域技术的飞速发展, 对闪烁体的性能提出了

更高的要求, 如更大的光产额和更短的衰减时间。随着透明陶瓷技术的不断提高, 其作为闪烁体材料的应用会越来越广。

Fujimoto 等人比较了 YAG 和 LuAG 透明陶瓷闪烁体及其单晶在 ¹³⁷Cs 射线辐照下性能表现^[68]。其中, Bi₄Ge₃O₁₂ 闪烁体为标准样品, 它在伽玛射线辐照下的发光量为 8600 ph/MeV。YAG 和 LuAG 陶瓷的 ¹³⁷Cs 662 keV 光吸收峰在 100 ch 处, 而 LuAG 单晶的吸收峰在 340 ch 处产生, YAG 单晶在 585 ch 处产生, Bi₄Ge₃O₁₂ 的吸收峰在 310 ch 产生。YAG 和 LuAG 陶瓷的闪烁产率约为 2950 ± 290 ph/MeV, 而单晶 YAG 和单晶 LuAG 的闪烁产率分别为 14,300 ± 1430 ph/MeV 和 8350 ± 830 ph/MeV。可以推测, 在单晶和陶瓷中, 和闪烁过程有关的主晶格本征缺陷浓度可能不同。与单晶相比, 陶瓷中反位缺陷的浓度相对较低, 这就是陶瓷闪烁体产额较低的原因。

Chen 等人发现 Ce_{0.015}Gd_{2.985}(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂ (x = 0.4) 具有最高的相对量子产率和闪烁光产率^[69]。图 18(a) 显示 Ga³⁺掺杂浓度对量子产率的影响, 图 18(b) 显示 Ga³⁺掺杂浓度对光产率的影响, 图 18(c) 显示了在蓝光照射下不同掺杂 Ga³⁺浓度的陶瓷样品图片。可以清楚地看到, 最亮的样品是 Ga³⁺掺杂浓度为 0.4 的样品。实验结果表明, 随着 Ga³⁺含量的增加, 5d 发射带向更高能级移动, 导致 Ga³⁺的 5d→4f 发射带蓝移。

Xu 等人报道了 0.05 mol% Cr³⁺ 的 (Eu_{0.007}Gd_{0.993})₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ 透明陶瓷相关光学特性^[70]。图 19(a-c) 显示了在经过紫外线照射和照射后, 三个不同掺杂浓度的样品照片。在紫外光照射下, 所有样品在 590 nm 处的光致发光带均呈橙色, 停止照射后均呈暗红色。样品在停止紫外照射 5 min 后的连续发光衰减曲线如图 19(d) 所示。为了便于比较, 还给出了标准 Cr:ZnGa₂O₄ 陶瓷荧光粉和 Cr:GGG 陶瓷荧光粉 (x = 5) 的持久衰减曲线, 从图中可以看出, x = 5 的样品表现出良好的性能。

Ueda 等人研究了 Ce³⁺-Cr³⁺ 共掺杂的 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ 透明陶瓷的光学特性^[71]。样品在 460 nm 蓝光和紫外光照射下均观察到了 Ce³⁺:5d→4f 跃迁引起的连续黄色发光。经真空烧结的 Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺-Cr³⁺ 陶瓷在 340 nm 和 450 nm 处具有两个宽的吸收带, 并且在 270–320 nm 范围内有

尖锐的吸收峰。这两个宽吸收带是由 Ce^{3+} 从 4f 能级跃迁到 5d₁ 能级和 5d₂ 能级形成的, 这些尖峰是由 Gd^{3+} 的 4f→4f 跃迁引起的。此外, 样品在 800 nm 处的透射率约为 50%。同时, 还测量了透明和不透明的 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}-Cr^{3+}$ 陶瓷持久亮度衰减率, 结

果显示, 透明陶瓷的亮度比不透明陶瓷的亮度更持久。在蓝光激发 1、5 和 30 min 后, 透明陶瓷的亮度值分别为 731、63 和 8 mcd/m², 远高于不透明陶瓷。

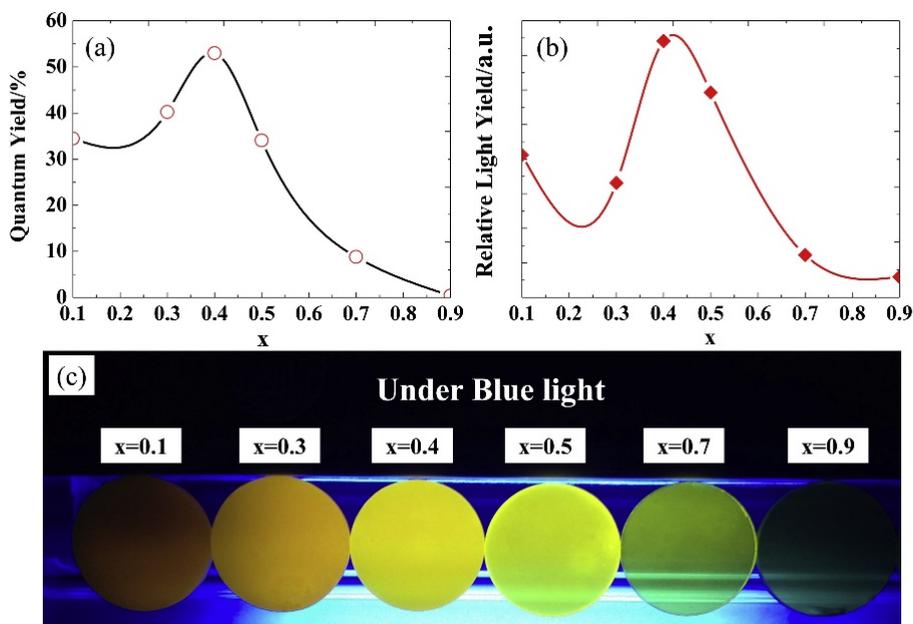


图 18 (a) Ga^{3+} 含量与量子产率的关系; (b) Ga^{3+} 含量与相对光产率的关系; (c) 蓝光下掺 Ce 的钆铝镓石榴石(Ce:GAGG)陶瓷样品照片

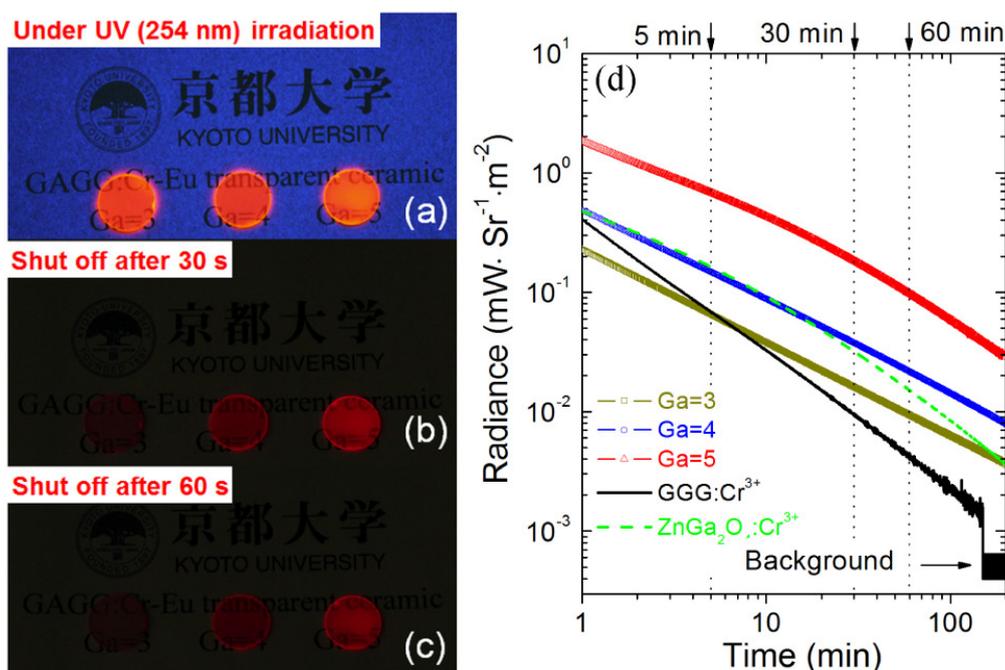


图 19 具有不同 Ga^{3+} 含量 ($x = 3, 4, 5$) 的 $GAGG:Cr^{3+}-Eu^{3+}$ 透明陶瓷 (厚度 1 mm) 的照片:(a) 样品在 254 nm 紫外灯照射下(照相机曝光时间: 0.05 s); (b) 在停止紫外线照射后 30 s; (c) 在停止紫外线照射后 60 s (相机曝光: 10 s); (d) 具有不同 Ga^{3+} 含量的 $GAGG:Cr^{3+}-Eu^{3+}$ 透明陶瓷荧光粉的持续衰减曲线

Xu 等人报道了通过共沉淀法制备的不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 Ce:LuAG 透明陶瓷闪烁体性能^[72]。实验发现, 当掺杂浓度较高时, Ce^{3+} 离子会发生偏析或聚集, 会将部分 Ce^{3+} 离子的能量传递给附近的其他 Ce^{3+} 离子, 从而使其发生荧光猝灭。因此, 当 Ce^{3+} 的掺杂浓度达到 1.0 mol% 时, 样品发光强度降低。Ce:LuAG 陶瓷的 Ce^{3+} 掺杂浓度可以高于单晶, LuAG 单晶的 Ce^{3+} 浓度会局限在 0.2–0.3 mol% 范围, Ce^{3+} 的低掺杂浓度使 Ce:LuAG 单晶难以获得较高的光学产量。不同 Ce^{3+} 浓度掺杂陶瓷的量子效率也与发光强度变化一致。在室温下, 0.5 mol% Ce^{3+} 陶瓷闪烁体在 345 nm 紫外光激发下的峰值量子效率为 66.3%, 与商用 Ce:LuAG 单晶闪烁体的量子效率相当。

Li 等人比较了尿素均相共沉淀法和固相反应法制备的 Ce:LuAG 透明陶瓷微观结构、光学特性及闪烁体性能^[73]。在红外区域内, 通过共沉淀法制备的透明陶瓷的透射率几乎不随入射波长而变化。当波长为 750 nm 时, 通过固相反应法制备的陶瓷透射率等于通过共沉淀法制备的陶瓷, 两者皆为 65%。在可见光区域, 共沉淀法制备的陶瓷透射率高于固相反应法制备的陶瓷透射率, 这表明共沉淀法使得 Ce:LuAG 透明陶瓷的微观结构得到了优化, 并且晶界、第二相和气孔减少。由于闪烁体的发射光谱始终存在于可见光区域, 因此透明陶瓷较高的可见光透射率对闪烁体的应用非常有利。在 X 射线激发下, Ce:LuAG 陶瓷的发射谱在 480 nm–650 nm 范围内有宽带覆盖, 发射光谱与 Ce:LuAG 单晶的发射光谱基本一致, 并且与硅光电二极管的光谱灵敏度曲线相吻合。因此, 通过尿素均相共沉淀法制备的 Ce:LuAG 透明陶瓷有望在固态闪烁体材料领域发挥作用。

Cherepy 等人对 Ce:LuAG 透明陶瓷和 Ce:LuAG 单晶进行了对比研究^[74]。在 0.05–2 mol% Ce^{3+} 掺杂范围内, 0.25 mol% Ce:LuAG 粉体的发光强度最高。当 Ce^{3+} 掺杂浓度超过 1 mol% 后, 样品发光强度降低。这是因为提高 Ce^{3+} 掺杂浓度会提高光产额, 但当 Ce^{3+} 掺杂浓度超过基体的能量转换极限浓度时, 样品会在较高的 Ce^{3+} 掺杂浓度下猝灭。LuAG 单晶只能在低 Ce^{3+} 掺杂浓度下生长, 而透明陶瓷的生长允许任何掺杂水平。实验测得透明陶瓷具有 75% 的透光率, 其与单晶 Ce:LuAG 的透光率和光产额大致

相等。 α 诱导发光光谱显示, Ce:LuAG 透明陶瓷和单晶的激发光谱与吸收光谱大致吻合, 这为之后寻找合适掺杂浓度并提高光产量的工作提供了依据。

Hirano 报道了 Ce:(Gd_{0.32}Y_{0.68})₃Al₅O₁₂ 透明陶瓷的光学性能^[75]。样品中 Ce^{3+} 的掺杂浓度分别为 0.35%、0.5% 和 0.65%。外观上看, 掺 Ce 的钇铝石榴石 (GYAG) 陶瓷样品黄色透明, 在紫外线照射下可以观察到强烈的黄光发射。所有样品在 190–2500 nm 波长范围内都表现出很高的透过率, 由于陶瓷中存在 Ce^{3+} 的 4f→5d 跃迁, 在 380 nm 附近和 400–500 nm 波段观察到很强的吸收带。X 射线闪烁光谱显示, Ce:GYAG 样品在 560 nm 处出现单一的宽发射, 在 580 nm 附近具有小宽度发射。560 nm 附近的主峰归因于 Ce^{3+} 的 5d→²F_{5/2} 跃迁, 而 580 nm 附近的肩峰归因于 Ce^{3+} 的 5d→²F_{7/2} 跃迁。由于 Gd³⁺ 替代了 Y³⁺ 引起样品晶格变形和晶体场变化, 与 Ce:YAG 的主峰 (550 nm) 相比, Ce:GYAG 样品的主峰发生了红移。此外, 在这些样品中, 0.65% Ce:GYAG 样品的余辉度很低为 13 ppm, 其光产率为 18000 ph/MeV, 和传统 Ce:YAG 透明陶瓷及其单晶的光产率相当。

Yanagida 等人制备了 1, 3 和 6 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 透明陶瓷并研究了其光学和闪烁性能^[76]。所有样品在 300 nm 波长处的透射率均为 70–80%, 并且出现几个峰位于 Nd³⁺ 和 Gd³⁺ 中心的吸收。作者对 1 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 和 1 mol% Nd:YAG 样品的透射光谱进行了比较, 结论是在 270 nm 和 315 nm 附近的吸收带来自 Gd³⁺ 离子, 分别对应于 S_{7/2}→⁶I₁ 和 ⁸S_{7/2}→⁶P₁ 跃迁。在 220 nm 附近的吸收峰是由于 Nd³⁺ 的 4f³(⁴I_{9/2})→4f²5d 跃迁引起的。图 20(a) 和图 20(b) 分别显示了由 352 nm 和 270 nm 激发的 1 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 样品在 416 nm 和 383 nm 处的光致发光衰减时间分布。图 20(a) 中, 在 416 nm 处出现典型的 Nd³⁺ 衰减时间曲线。所有样品的二次发射成分相对较快, 较快组分的存在可以理解为浓度猝灭的开始, 其强度随 Nd³⁺ 浓度的增加而增加。图 21 显示了 1, 3 和 6 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 在 ²⁴¹Am 5.5 MeV 的 α -射线激发下的脉冲高度谱, 与 1.1 mol% Nd:YAG 陶瓷在 ¹³⁷Cs 662 keV 的 γ -射线激发下的脉冲高度谱进行比较, 只有 1 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 有明显

的饱和峰。此外, 在这些样品中, 1 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 透明陶瓷显示出最高的光产额, 为 200 ph/5.5MeV α 。光产额偏低的原因可能是由于 Gd³⁺到 Nd³⁺发射中心的能量迁移太缓慢。这一现象有必要进一步研究与探明。另外, Cherepy 等人通过火焰喷雾热解法制备的掺 Ce³⁺的 Gd_{1.5}Y_{1.5}Ga_{2.2}Al_{2.8}O₁₂ 透明陶瓷单晶具有相似的能量分辨率和光学产率^[77]。

4. 结论与展望

与单晶相比, 透明陶瓷在批量生产和生长成型方面具有很大的优势, 并且光学性能并没有下降, 反而某些方面还有加强。另外, 陶瓷的机械强度高于单晶, 而且没有各向异性问题。对石榴石基透明陶瓷的研究最为广泛, 最为深入。目前的问题主要还是集中在材料的制备方面, 应用方面除了固态激光领域, 在其他领域的应用还需要进一步开拓、扩展。由于光学性质的高敏感性, 对透明陶瓷的制备要求来得更为严苛。首先是原料纯度, 其次是粉料的品质, 包括颗粒尺寸, 尺寸分布, 颗粒形貌的完整性等。原料的纯度可以人为的控制, 粉料的品质在一定程度上也能掌控。然而其对烧结手段的要求仍然是困扰科研界和产业界的难题。目前采用的主流烧结技术是真空烧结, 少数报道还有热等静压等。显然, 热等静压设备昂贵, 生产效率低, 与真空烧结比处于劣势。不过真空烧结的成本仍然较高, 主要原因是设备维护要求较高, 生产不具有连续性。因此, 如果能实现常压烧结将是透明陶瓷领域的重大突破。但是, 常压烧结或空气气氛烧结的前提条件是烧结温度必须足够低(如<1800°C), 否则没有相应的烧结设备可以满足。我们认为, 突破常压烧结的一个可能途径是进一步提高粉体的质量。现阶段学术界对透明陶瓷粉体制备已经给予了足够的重视, 各种湿化学方法都已经报道被用来制备高质量、高活性的透明陶瓷粉体, 尤其是化学共沉淀法, 也取得了非常明显的效果。但是, 在诸多粉体参数中, 粉体形貌完整性并没有引起广泛关注。如果粉体的颗粒形貌趋于完整, 即接近球形, 就能够保证 viscous flow 烧结机理的实现。这样, 样品在烧结初期就可以获得相对较高的密度, 从而降低烧结温度, 提高粉体的烧结性能。另外, 烧结温度降低以后, 高温下的非致密化机理(如晶粒生长)可以有效地得到

抑制, 因此又可以保证材料的微观结构的均匀性及光学透过率。

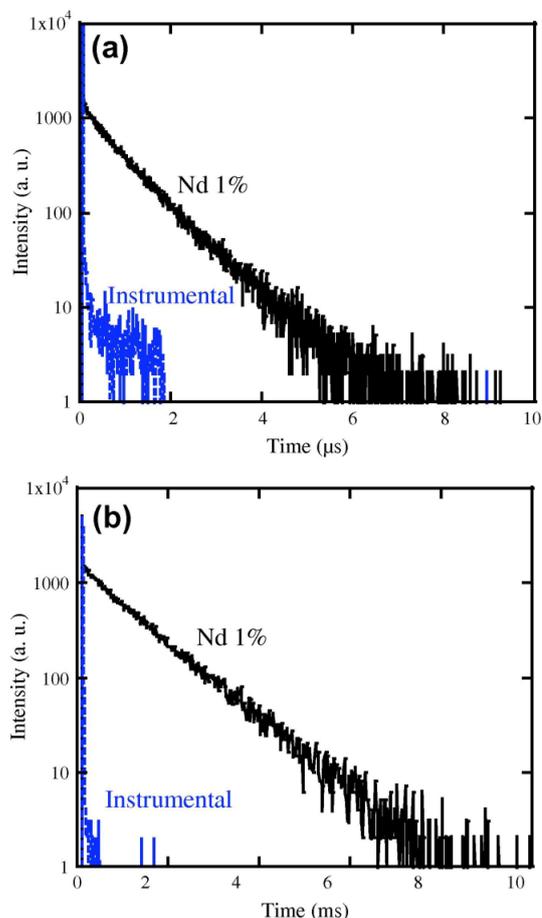


图 20 在 1 mol% Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 样品的光致发光衰减曲线: (a) 发射 416 nm/激发 352 nm; (b) 发射 383 nm/激发 270 nm

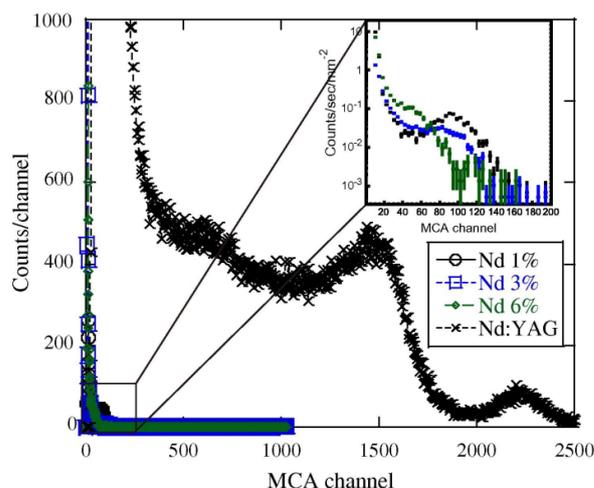


图 21 ²⁴¹Am 5.5 MeV 的 α -射线激发 Nd:(YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂ 的脉冲高度谱与 ¹³⁷Cs 662 keV 的 γ -射线激发的 Nd:YAG 脉冲高度谱进行比较

致谢

本研究获得深圳技术大学新引进高端人才财政补助科研启动项目”高端陶瓷粉体关键技术研究”(项目编号 2019010801002)及深圳技术大学启动研究经费(2018)的资助。

参考文献

- [1] R. Johnson, P. Biswas, P. Ramavath, et al. Transparent polycrystalline ceramics: an overview[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2012, 71(2): 73-85.
- [2] S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2013, 41(1-2): 20-54.
- [3] Z. H. Xiao, S. J. Yu, Y. M. Li, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review[J]. Materials Science & Engineering R-Reports, 2020, 139: UNSP 100518.
- [4] D. L. Jiang. Transparent ceramics: one of the most important field of research and development of inorganic materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(5): 873-881.
- [5] L. Zhang, T. Y. Zhou, H. Yang, et al. Preparation and characterization of monodispersed and spherical YAG powder for transparent ceramic by spray drying[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(5): 487-492.
- [6] B. H. Sun, L. Zhang, T. Y. Zhou, et al. Protected-annealing regulated defects to improve optical properties and luminescence performance of Ce:YAG transparent ceramics for white LEDs[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(14): 4057-4065.
- [7] C. Gong, J. Chen, Q. F. Huang, et al. Synthesis and characterization of structural and optical properties of Ce, U codoped YAG transparent ceramics[J]. Optical Materials Express, 2018, 8(5): 1274-1281.
- [8] A. Ikesue, Y. Sato. Synthesis of Pr heavily-doped, transparent YAG ceramics[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2001, 109(7): 640-642.
- [9] J. Wei, S. Q. Yu, X. B. Ji, et al. Preparation of a Φ 60 mm Nd:YAG transparent ceramic disk[J]. Ceramics International, 2016, 43(6): 5334-5337.
- [10] S. Q. Yu, W. Jing, W. L. Yin, et al. Microwave dielectric properties of Nd:YAG transparent ceramics[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(9): 9767-9771.
- [11] J. W. Dai, M. Q. Cao, H. M. Kou, et al. Fabrication and properties of transparent Tb:YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations[J]. Ceramics International, 2016, 42(12): 13812-13818.
- [12] W. X. Zhang, Y. B. Pan, J. Zhou, et al. Preparation and characterization of transparent Tm:YAG ceramics[J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 1133-1137.
- [13] Y. S. Wu, J. Li, F. G. Qiu, et al. Fabrication of transparent Yb, Cr:YAG ceramics by a solid-state reaction method[J]. Ceramics International, 2006, 32(7): 785-788.
- [14] L. Wang, H. M. Kou, Y. P. Zeng, et al. Preparation of YAG powders and ceramics through mixed precipitation method[J]. Ceramics International, 2012, 38(5): 4401-4405.
- [15] L. Wang, H. M. Kou, L. Jiang, et al. Preparation of YAG ceramics through a novel process[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 855-859.
- [16] W. B. Liu, H. M. Kou, Y. B. Pan, et al. Preparation and characteristic of properties of high transmission Nd:YAG transparent ceramic[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(5): 1037-1040.
- [17] H. S. Zhang, H. Han, C. H. Su, et al. Application of stereology on microstructure of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) transparent ceramics[J]. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007, 445: 180-185.
- [18] X. T. Chen, T. C. Lu, N. A. Wei, et al. Systematic optimization of ball milling for highly transparent Yb:YAG ceramic using co-precipitated raw powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 552-560.
- [19] K. Liu, D. W. He, X. L. Zhou, et al. Method of preparation and thermodynamic properties of transparent $Y_3Al_5O_{12}$ nanoceramics[J]. Journal of Thermal Analysis &

- Calorimetry, 2013, 111(1): 289-294.
- [20] T. Feng, J. L. Shi, D. Y. Jiang. Preparation and optical properties of transparent $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5(1-x)\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(5): 1590-1593.
- [21] A. Wajler, H. Węglarz, A. Sidorowicz, et al. Preparation of transparent neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) ceramics with the use of freeze granulation[J]. Optical Materials, 2015, 50: 40-46.
- [22] W. Guo, J. Q. Huang, Y. Lin, et al. A low viscosity slurry system for fabricating chromium doped yttrium aluminum garnet (Cr:YAG) transparent ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(14): 3873-3878.
- [23] Q. Yao, L. Zhang, J. Zhang, et al. Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of Ce:YAG transparent ceramics for high power white LEDs[J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 6356-6362.
- [24] Y. T. Nien, Y. C. Chen, I. C. Chiu. Microstructure, phase transformation and photoluminescence of YAG:Ce ceramics by CO_2 laser sintering[J]. Journal of Alloys And Compounds, 2019, 797: 110-116.
- [25] H. Lin, S. M. Zhou, H. Teng. Synthesis of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TAG) transparent ceramics for potential magneto-optical applications[J]. Optical Materials, 2011, 33(11): 1833-1836.
- [26] D. M. Hao, J. Chen, G. Ao, et al. Effect of Tb_4O_7 excess on the microstructure and magneto-optical properties of TAG transparent ceramic[J]. Optical Materials, 2019, 94: 47-52.
- [27] P. P. Duan, P. Liu, X. D. Xu, et al. Fabrication and properties of $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics by hot isostatic pressing[J]. Optical Materials, 2017, 72: 58-62.
- [28] C. Chen, S. M. Zhou, H. Lin, et al. Fabrication and performance optimization of the magneto-optical $(\text{Tb}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}$) transparent ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(13): 131908.
- [29] J. W. Dai, Y. B. Pan, W. Wang, et al. Fabrication of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics using co-precipitated nanopowders[J]. Optical Materials, 2017, 73: 38-44.
- [30] H. L. Li, X. J. Liu, L. P. Huang. Fabrication of transparent cerium-doped lutetium aluminum garnet (LuAG:Ce) ceramics by a solid-state reaction method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(11): 3226-3228.
- [31] W. Q. Ma, B. X. Jiang, S. L. Chen, et al. A fast lutetium aluminum garnet scintillation ceramic with Ce^{3+} and Ca^{2+} co-dopants[J]. Journal of Luminescence, 2019, 216: 116728.
- [32] J. Xu, L. C. Fan, Y. Shi, et al. Effects of Ce^{3+} doping concentrations on microstructure and luminescent properties of $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ce:LuAG) transparent ceramics[J]. Optical Materials, 2014, 36(12): 1954-1958.
- [33] H. L. Li, X. J. Liu, R. J. Xie, et al. Cerium-doped lutetium aluminum garnet phosphors and optically transparent ceramics prepared from powder precursors by a urea homogeneous precipitation method[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(3): 1657-1661.
- [34] Y. K. Liao, D. Y. Jiang, T. Feng, et al. Preparation, spectroscopic properties and enhanced luminescence of Tb^{3+} -doped LuAG phosphors and transparent ceramics by introduction of Sc^{3+} [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(14): 5406-5410.
- [35] N. Wagner, B. Herden, T. Dierkes, et al. Towards the preparation of transparent LuAG:Nd $^{3+}$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12): 3085-3089.
- [36] X. J. Zhang, C. Li, D. Huang, et al., 'Synthesis of Nd:GGG powder by liquid phase co-precipitation or solid state method and preparation of its transparent ceramic', in *Material Science, Civil Engineering and Architecture Science, Mechanical Engineering and Manufacturing Technology II*, ed. by H. W. Liu, G. Wang and G. W. Zhang (Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2014), pp. 119.
- [37] W. Z. Jin, L. Y. Jie, J. Chen, et al. Fabrication and magneto-optical properties of TGG transparent ceramics[J]. Physica B-Condensed Matter, 2019, 555: 96-98.
- [38] X. Y. Li, Q. Liu, H. M. Pan, et al. Transparent $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

- magneto-optical ceramics sintered from co-precipitated nano-powders calcined at different temperatures[J]. *Optical Materials*, 2019, 90: 26-32.
- [39] Y. L. Aung, A. Ikesue. Transparent $Tb_3Fe_5O_{12}$ ceramics as Mid-IR isolator[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 739-742.
- [40] H. Hua, S. W. Feng, Z. Y. Ouyang, et al. YAGG:Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(3): 389-398.
- [41] J. Hostasa, F. Cova, A. Piancastelli, et al. Fabrication and luminescence of Ce-doped GGAG transparent ceramics, effect of sintering parameters and additives[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 23283-23288.
- [42] J. Y. Zhang, Z. H. Luo, H. C. Jiang, et al. Highly transparent cerium doped gadolinium gallium aluminum garnet ceramic prepared with precursors fabricated by ultrasonic enhanced chemical co-precipitation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 39: 792-797.
- [43] J. Y. Zhang, Z. H. Luo, H. C. Jiang, et al. Sintering of GGAG:Ce³⁺, xY³⁺ transparent ceramics in oxygen atmosphere[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 16036-16041.
- [44] Y. Yuan, D. Z. Wang, B. J. Zhou, et al. High luminous fluorescence generation using Ce:YAG transparent ceramic excited by blue laser diode[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(9): 2760-2767.
- [45] Y. K. Li, S. M. Zhou, H. Lin, et al. Intense 1064 nm emission by the efficient energy transfer from Ce³⁺ to Nd³⁺ in Ce/Nd co-doped YAG transparent ceramics[J]. *Optical Materials*, 2010, 32(9): 1223-1226.
- [46] A. Ikesue. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers[J]. *Optical Materials*, 2002, 19(1): 183-187.
- [47] J. Li, Y. S. Wu, Y. B. Pan, et al. Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics[J]. *Optical Materials*, 2008, 31(1): 6-17.
- [48] J. Li, Y. S. Wu, Y. B. Pan, et al. Fabrication and laser performance of 1.3 at.% Nd:YAG transparent ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(5): 798-802.
- [49] G. A. Kumar, J. R. Lu, A. A. Kaminskii, et al. Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd³⁺ in transparent YAG ceramics[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2004, 40(6): 747-758.
- [50] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, et al. Characterizations and laser performances of highly transparent Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(10): 1258-1262.
- [51] H. Gong, J. Zhang, D. Y. Tang, et al. Fabrication and laser performance of highly transparent Nd:YAG ceramics from well-dispersed Nd:Y₂O₃ nanopowders by freeze-drying[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(9): 3853-3860.
- [52] J. Carreud, R. Boulesteix, A. Maitre, et al. From elaboration to laser properties of transparent polycrystalline Nd-doped Y₃Al₅O₁₂ and Y₃ScAl₄O₁₂ ceramics: A comparative study[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(4): 704-711.
- [53] L. Ge, J. Li, H. Y. Qu, et al. Densification behavior, doping profile and planar waveguide laser performance of the tape casting YAG/Nd:YAG/YAG ceramics[J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 221-229.
- [54] S. A. Kumar, J. Senthilselvan. Co-precipitation synthesis and spectroscopic studies of YAG and Yb:YAG nanopowder for opto-electronic applications[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2015, 68: 153-159.
- [55] G. Singh, S. S. Reshma, R. Selvamani, et al. Investigations on vacuum sintered ytterbium-doped YAG ceramic: a laser-host material[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2019, 42(6): UNSP 273.
- [56] G. H. Liu, Z. Z. Zhou, Y. Shi, et al. Ce:YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: Thickness effects and high temperature performance[J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 480-482.
- [57] Y. H. Song, S. B. Kwon, M. K. Jung, et al. Fabrication design for a high-quality laser diode-based ceramic converter for a laser headlamp application[J]. *Ceramics*

- International, 2018, 44(1): 1182-1186.
- [58] L. Zhang, B. H. Sun, L. C. Gu, et al. Enhanced light extraction of single-surface textured YAG:Ce transparent ceramics for high power white LEDs[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 425-432.
- [59] X. L. Qian, M. M. Shi, B. B. Yang, et al. Thermostability and reliability properties studies of transparent Ce:GdYAG ceramic by Gd substitution for white LEDs[J]. Optical Materials, 2019, 94: 172-181.
- [60] R. L. Zheng, D. W. Luo, Y. Yuan, et al. Dy³⁺/Ce³⁺ codoped YAG transparent ceramics for single-composition tunable white-light phosphor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10): 3231-3235.
- [61] J. Zhou, W. X. Zhang, T. D. Huang, et al. Optical properties of Er, Yb co-doped YAG transparent ceramics[J]. Ceramics International, 2011, 37(2): 513-519.
- [62] W. Jin, W. L. Yin, S. Q. Yu, et al. Microwave dielectric properties of pure YAG transparent ceramics[J]. Materials Letters, 2016, 173: 47-49.
- [63] X. R. Zhang, X. C. Wang, P. Fu, et al. Microwave dielectric properties of YAG ceramics prepared by sintering pyrolysed nano-sized powders[J]. Ceramics International, 2015, 41(6): 7783-7789.
- [64] J. Li, J. W. Dai, Y. B. Pan. Research progress on magneto-optical transparent ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(1): 1-8.
- [65] D. M. Hao, J. Chen, G. Ao, et al. Fabrication and performance investigation of Thulium-doped TAG transparent ceramics with high magneto-optical properties[J]. Optical Materials, 2019, 94: 311-315.
- [66] D. M. Hao, X. C. Shao, Y. R. Tang, et al. Effect of Si⁴⁺ doping on the microstructure and magneto-optical properties of TAG transparent ceramics[J]. Optical Materials, 2018, 77: 253-257.
- [67] J. W. Dai, Y. B. Pan, T. F. Xie, et al. Highly transparent Tb₃Al₅O₁₂ magneto-optical ceramics sintered from co-precipitated powders with sintering aids[J]. Optical Materials, 2018, 78: 370-374.
- [68] Y. Fujimoto, T. Yanagida, H. Yagi, et al. Comparative study of intrinsic luminescence in undoped transparent ceramic and single crystal garnet scintillators[J]. Optical Materials, 2014, 36(12): 1926-1929.
- [69] X. Q. Chen, H. M. Qin, Y. Zhang, et al. Effects of Ga substitution for Al on the fabrication and optical properties of transparent Ce:GAGG-based ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(13): 4109-4114.
- [70] J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe. Design of deep-red persistent phosphors of Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Cr³⁺ transparent ceramics sensitized by Eu³⁺ as an electron trap using conduction band engineering[J]. Optical Materials Express, 2015, 5(5): 963-968.
- [71] J. Ueda, K. Kuroishi, S. Tanabe. Yellow persistent luminescence in Ce³⁺-Cr³⁺-codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation[J]. Applied Physics Express, 2014, 7(6): 062201
- [72] J. Xu, L. C. Fan, Y. Shi, et al. Scintillation and luminescent properties of cerium doped lutetium aluminum garnet (Ce:LuAG) powders and transparent ceramics[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2014, 61(1): 373-379.
- [73] H. L. Li, X. J. Liu, R. J. Xie, et al. Fabrication of transparent cerium-doped lutetium aluminum garnet ceramics by co-precipitation routes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(7): 2356-2358.
- [74] N. J. Cherepy, J. D. Kuntz, T. M. Tillotson, et al. Cerium-doped single crystal and transparent ceramic lutetium aluminum garnet scintillators[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2007, 579(1): 38-41.
- [75] S. Hirano, G. Okada, N. Kawaguchi, et al. Scintillation properties of Ce-doped (Gd_{0.32}Y_{0.68})₃Al₅O₁₂ transparent ceramics[J]. Optical Materials, 2017, 66: 410-414.
- [76] T. Yanagida, Y. Fujimoto, H. Yagi, et al. Scintillation properties of transparent ceramics for Nd doped (YGd₂)(Sc₂Al₂Ga)O₁₂[J]. Optical Materials, 2013, 35(4):

788-792.

- [77] N. J. Cherepy, Z. M. Seeley, S. A. Payne, et al. Development of transparent ceramic Ce-doped gadolinium garnet gamma spectrometers[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2013, 60(3): 2330-2335.

收稿日期: 2021/4/25

出刊日期:

引用本文: 何宇, 刘凯歌, 陈业旺, 项炳锡, 周超兰, 翟剑庞, 孔令兵, 石榴石透明陶瓷的制备与应用 2021, 3(1):1-26

DOI: 10.12208/j.ijms.20200003

检索信息: 中国知网、万方数据、Google Scholar

版权声明: ©2021 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS