

玻璃晶化法制备透明陶瓷的研究进展

郑国君, 肖文戈, 邱建荣

(浙江大学光电科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 随着光电技术的迅猛发展, 人们对作为信息传输“窗口”介质的透明材料提出了更高的要求。透明陶瓷由于具备优异的力学、热学、光学和电学性能, 已经被广泛用作高压钠灯灯罩、导弹整流罩、装甲防护透明窗、激光增益介质和激光白光照明荧光转换体等。目前制备透明陶瓷的常规方法主要是高真空烧结、热压烧结、热等静压烧结以及放电等离子体烧结等。上述制备方法的工艺复杂、成本高, 严重限制了透明陶瓷的实际应用。近年来, 人们提出了一种通过在析晶温度进行热处理诱导母体玻璃完全晶化而制备透明陶瓷的方法, 并因其具有快速、简单、低成本的特点而吸引了众多研究者的兴趣。本文系统总结了通过玻璃晶化法制备透明陶瓷的研究进展及其应用展望。

关键词: 玻璃; 析晶; 透明陶瓷; 无容器凝固

中图分类号: TN249 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2478-14

网络出版时间: 2023-06-27



Recent Progress on Preparation of Transparent Ceramics via Glass Crystallization

ZHENG Guojun, XIAO Wenge, QIU Jianrong

(College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: With the substantial development of photoelectric technologies, some transparent materials with the better performances as information transmission media are required. Transparent polycrystalline ceramics are widely used as missile fairings, lamp envelopes of high-pressure sodium lamps, transparent armors, gain medium for lasers, and laser-driven white lightings due to their excellent mechanical, thermal, optical and electrical properties. Various sintering technologies are employed to prepare transparency ceramics, such as high-vacuum sintering, hot-pressing sintering, hot isostatic pressing sintering and spark plasma sintering. However, their complex preparation process and the resultant high cost greatly restrict their actual applications. The full crystallization of the mother glass induced by heat-treating at crystallization temperatures was proposed to obtain transparent ceramics, which had attracted much attention due to its relatively simple, time-saving, and low-cost. This review summarized recent progress and potential applications on transparent ceramics prepared by a glass-crystallization method.

Keywords: glass; crystallization; transparent ceramics; containerless solidification

传统的透明材料在工业及生活中随处可见, 主要包含玻璃、高分子材料及碱金属氢化物等^[1-6]。但是其相对较差的化学、物理性质及在 IR 波段具有强烈吸收等特性极大地限制了其在极端环境及特殊领域的应用。尽管新型透明单晶材料的出现很好地解决了上述大部分问题, 但是单晶的制备条件却极为

苛刻, 耗时、耗能、制造设备复杂, 同时形状受制于晶格结构因素影响的特性决定了尺寸大、机械性能好及成本低的单晶材料很难获得^[7-13]。多晶透明陶瓷材料自其被发明伊始就因具备优异的力学、热学、光学和电学等性能引起了广大研究者的关注。经过近几十年的探索和发展, 可大规模生产、组成

收稿日期: 2023-03-15。 修订日期: 2023-05-04。

基金项目: 浙江省重点研发计划(2021C01024); 中国博士后科学基金(2021M692840)。

第一作者: 郑国君(1988—), 男, 博士研究生。

通信作者: 邱建荣(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-15. Revised date: 2023-05-04.

First author: ZHENG Guojun (1988—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 11930065@zju.edu.cn

Correspondent author: QIU Jianrong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: qjr@zju.edu.cn

成分可调及形状可控的透明陶瓷的种类及性能不断得到丰富和拓展,并在激光器、电光器件、红外窗口、特种仪器制造及固态照明等领域有着广泛应用^[14-18]。

传统的透明陶瓷的制备流程包含粉体制备、成型和烧结过程。其中烧结技术和工艺条件影响着陶瓷的致密化过程决定了透明陶瓷的光学质量。一般而言,热压烧结(HP)适合硬脆性透明陶瓷的制备^[19-20];真空/热等静压烧结(HIP)多用于诸如 Al_2O_3 ^[21-22]、 MgAl_2O_4 ^[23-24]、 Y_2O_3 ^[25]、 Sc_2O_3 ^[26]、 Lu_2O_3 ^[27]等氧化物透明陶瓷的制备;放电等离子体烧结(SPS)技术应用广泛,可制备氧化物、非氧化透明陶瓷^[28-31]。然而上述烧结技术都依赖于较为苛刻的工艺条件,比如高温、高压、高真空等。因此复杂的制备工艺及高额的制造成本极大地限制了透明陶瓷在某些领域的广泛应用。如荧光陶瓷因其导热率高(约 $10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)和物理化学性质稳定,可有效解决传统荧光粉与树脂混合封装无法快速散热所造成发光性能下降的问题,被认为是未来大功率激光照明领域所采用的最佳荧光转换体^[32-34]。然而此类陶瓷仍然面临制造成本高昂的窘境,因此研究者亟需突破经典陶瓷制备技术,探索出在温和条件下简单、高效地制备出透明陶瓷的新型技术。

19 世纪 50 年代,康宁公司的 S. Donald Stookey 博士发现在一定热处理温度下,玻璃会转变为微晶相和玻璃相均匀分布的微晶玻璃,其晶粒尺寸一般小于 $0.1 \mu\text{m}$ 且晶体含量处于 $50\% \sim 90\%$ 。近年来研究者发现,基于相同晶化原理,特定组分的玻璃在一定热处理制度下可完全晶化为透明陶瓷,此方法所制备的陶瓷性能完全可以与传统技术制备的陶瓷性能相媲美^[35-38]。

基于此,本工作主要概述了母体玻璃制备的方法和晶化的基本原理,介绍了近年来通过玻璃晶化法制备透明陶瓷的研究和应用进展,指出了目前所面临的挑战,并展望了未来的发展趋势。

1 玻璃晶化法概述

通过玻璃全部或者部分析晶的方法就可以制备出陶瓷或者微晶玻璃。晶相的本性及其微观结构直接决定了材料的具体性质,如热力学、机械性能、电性能及生物性能等。而通过控制初始玻璃的化学组成及析晶过程中的晶粒大小及形貌也就可以实现材料的各种不同性能并使其广泛应用于各个领域。

1.1 晶化原理

结晶化被定义为包含如下 2 步的一种热力学过程:首先是在略高于玻璃相转变温度 T_g 时的成核过程;随后是在更高温度下的晶粒长大过程。以上步骤可以是独立完成或者同时完成的^[39],如图 1 所示。

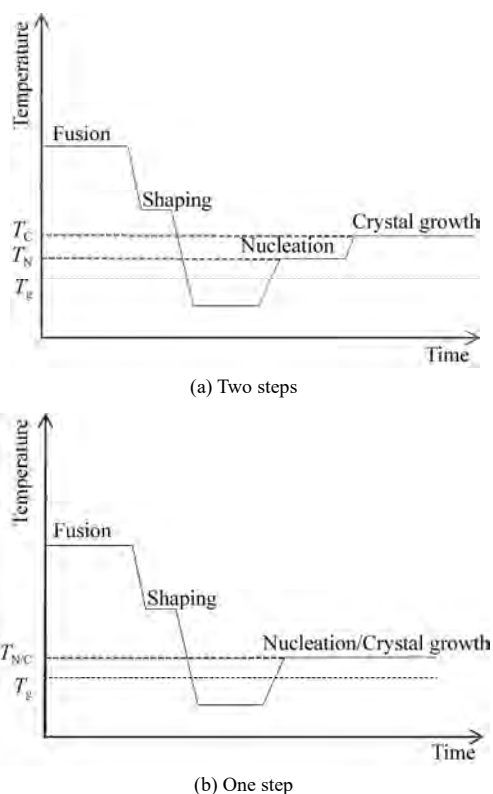


图 1 (a)两步法析晶原理图。(b)一步法析晶原理图^[39]
Fig. 1 Glass crystallization process in (a) two steps and (b) one step^[39]

1.1.1 成核过程 由于玻璃基质中晶体的形成包含从亚显微核形成至向宏观晶体生长,因此成核对控制玻璃晶化非常重要。针对晶化现象很多人提出了不同理论,比如经典成核理论(CNT),Gibb 在 1875 年提出^[40],随后被 Volmer、Weber 和 Farkas 进一步发展^[41-42],并在 1935 年被 Becker 和 Doring 最终修正^[43]。CNT 理论主要基于 2 点假设:1) 形成半径为 r 具有最小表面能的球形晶核;2) 晶核与最终晶体的组成、密度、结构及性质是相同的。而实际上此理论在应用过程中出现了与实际实验数据不符的情况,因此其只能定性而不能定量的来解释相关物理过程。随后 Tamman 总结了成核速度与温度的关系^[44],Stookey 利用此模型研究了如何利用热处理温度有效控制玻璃的晶化^[45]。

1.1.2 晶体生长 目前晶粒的生长被认为当晶核达到临界半径时就开始进行,晶化的速率取决于玻

璃相朝着晶体表面扩散的速度。因此, Uhlmann 等通过研究不同玻璃体系的析晶过程, 构建了晶体生长速度和界面有序度之间的物理模型, 用于研究界面与晶体生长相关的动力学和形态过程。晶体生长速度(u)和界面之间的关系如式(1)^[44]:

$$u = va \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta G}{kT} \right) \right) \quad (1)$$

式中: v 为扩散频率因子; a 为界面层的厚度; ΔG 为晶体和玻璃相之间的自由能差; k 为 Boltzmann 常数; T 为热处理温度。通过式(1)可以看出: 一方面从玻璃组成设计出发, 通过引入合适的成分可以调控玻璃网络结构或离子扩散速率; 另一方面选择合理的热处理温度和时间可以有效控制析晶过程, 达到预期的析晶速度^[46]。

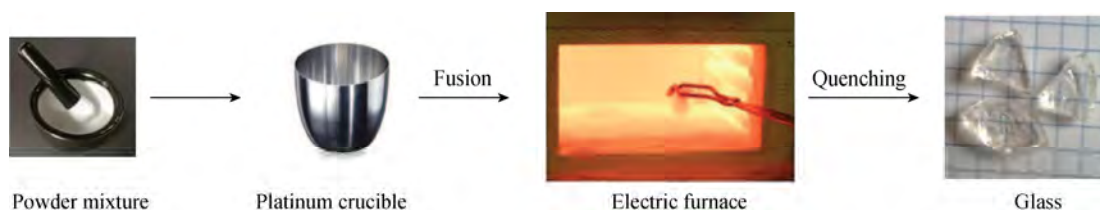


图2 采用商用化电加热炉熔制/淬火的方法制备玻璃流程图^[39]

Fig. 2 Glass synthesis procedure followed during classic melting quenching approach in a typical commercialized electric furnace^[39]

1.2.2 无容器凝固法 无容器凝固技术是让熔体在悬浮或者下落过程中快速冷却凝固的一种新型材料制备技术。研究初期, 该技术主要用于模拟材料在太空微重力环境下的制备过程。由于熔体在熔制过程中未与容壁接触, 熔体在达到深过冷状态并快速凝固的过程中不会出现异质形核所导致的结晶现象。目前制备一些不含网络形成体的玻璃基本采用气动悬浮熔炼技术^[50–51], 首先采用气流将样品吹起, 然后采用激光加热熔化, 当激光关闭时, 其冷却速率可高达 300 °C/s, 最终玻璃液在熔点以下的极低温度范围内仍然保持高黏度的状态进而被“冷冻”成玻璃^[52–53], 具体制备过程如图 3 所示:

- 1) 按照化学计量比称取原材料
- 2) 用酒精分散原料并用研钵研磨均匀
- 3) 将干燥后的粉末采用压片机压片成型
- 4) 采用激光将样品熔制, 同时采用气流吹起样品形成玻璃液珠
- 5) 关闭激光, 获得直径为 3~5 mm 的玻璃珠

2 玻璃晶化制备透明陶瓷研究进展

研究者对采用玻璃晶化法制备透明陶瓷的认知是循序渐进的。自微晶玻璃被发明以来, 由于其既

1.2 玻璃的制备

母体玻璃的质量直接决定了晶化而成的透明陶瓷的性能, 因此玻璃的制备过程值得深入研究。目前制备玻璃的方式主要包含采用商用电炉熔制/淬火的方式及无容器凝固技术方式。

1.2.1 传统熔融冷却法 一般商用化的电炉可以熔制在较慢冷却速率下不析晶的玻璃材料, 其温度高达 1 700~1 750 °C。具体制备过程如图 2 所示^[39, 47–49]:

- 1) 按照化学计量比称取原材料
- 2) 用酒精分散原料并用研钵研磨均匀
- 3) 将干燥后的混合材料放入铂金坩埚中
- 4) 将坩埚放入电炉中升温熔制
- 5) 在水中或者空气中对玻璃进行淬火成型

具备陶瓷优异的物理化学性质又具有玻璃的光学特性, 研究者已陆续制备出各类透明微晶玻璃。往往这类透明微晶玻璃的性能更加接近于玻璃且要求晶相与玻璃间折射率相近、晶体含量低(3%~70%)、晶粒大小多为纳米级^[54]。而为了让微晶玻璃的性能更加趋近于晶体或者陶瓷, 研究者不得不开始探索高结晶度透明微晶玻璃(晶体含量达 70%以上)和透明陶瓷的开发。

2.1 玻璃晶化法制备高结晶度微晶玻璃

早期高结晶度微晶玻璃的研究主要集中在铝酸盐体系, 如 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--Li}_2\text{O--ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--ZnO--ZrO}_2$ 玻璃体系, 相关的论述可参见文献^[54]。现有研究表明, 掺杂稀土离子的高结晶度微晶玻璃的发光性能十分优异并有望用作激光介质。如 Bykov 等在 $\text{CaO--GeO}_2\text{--Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 微晶玻璃中掺杂 Cr^{4+} 可发射覆盖 1 000~1 600 nm 的宽带近红外光^[55]; 李婧在结晶度高达 97% 的 NaO--CaO--SiO_2 微晶玻璃中掺杂 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 实现了发光性能优于 YAG:Nd^{3+} 单晶和 YAG:Nd^{3+} 陶瓷^[56]; Hao 等、罗辉林等相继开发出 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ 等高结晶度

透明微晶玻璃并证明了掺杂 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 后具有优异的发光性能^[57-58]。

最近, Wen 等以 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃体系为基础, 热处理后得到晶化程度 >97% 的 $\text{Bi}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{Te}_{2.4}\text{O}_8$ 纳米晶陶瓷(图 4a)^[59]。其在 $0.6\sim 7.0\ \mu\text{m}$ 波段范围内透过率接近理论最大值约为 75%。机械性能方面, 其硬度为 15.48 GPa, 弹性模量为 108.34 GPa。当在其中掺入 Er^{3+} 时, $1.5\ \mu\text{m}$ 处的发光带宽被有效拓宽, 显示了其可作为光放大器增益介质运用在宽带通信系统。其所拉制成的陶瓷光纤也可与 532 nm 激光耦合, 在末端清晰地观察到激光亮点, 展现了优异的光传输性能(图 4b)。随后, 此课题组又以

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3\text{-SiO}_2(\text{BALS})$ 组成为基础, 采用高温熔融冷却法制备出母体玻璃^[60], 随后经过热处理得到晶化程度 >90% 的双相光学陶瓷(图 4c)。通过 XRD 和 TEM 分析可以看出, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 LaF_3 纳米晶均匀致密分布。为了证明其具有潜在应用价值, 将掺杂了 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} 离子的荧光陶瓷与 365 nm 的 LED 芯片封装, 得到了发射不同颜色光的全无机 pc-LED 器件(图 4d)。除此之外, 作者特别演示了掺杂 Eu 的 BALS 陶瓷在 X 射线的照射下清晰对半导体芯片内部结构进行探测成像(图 4e 和图 4f), 展现了其在光电子学领域所具备的良好应用前景。

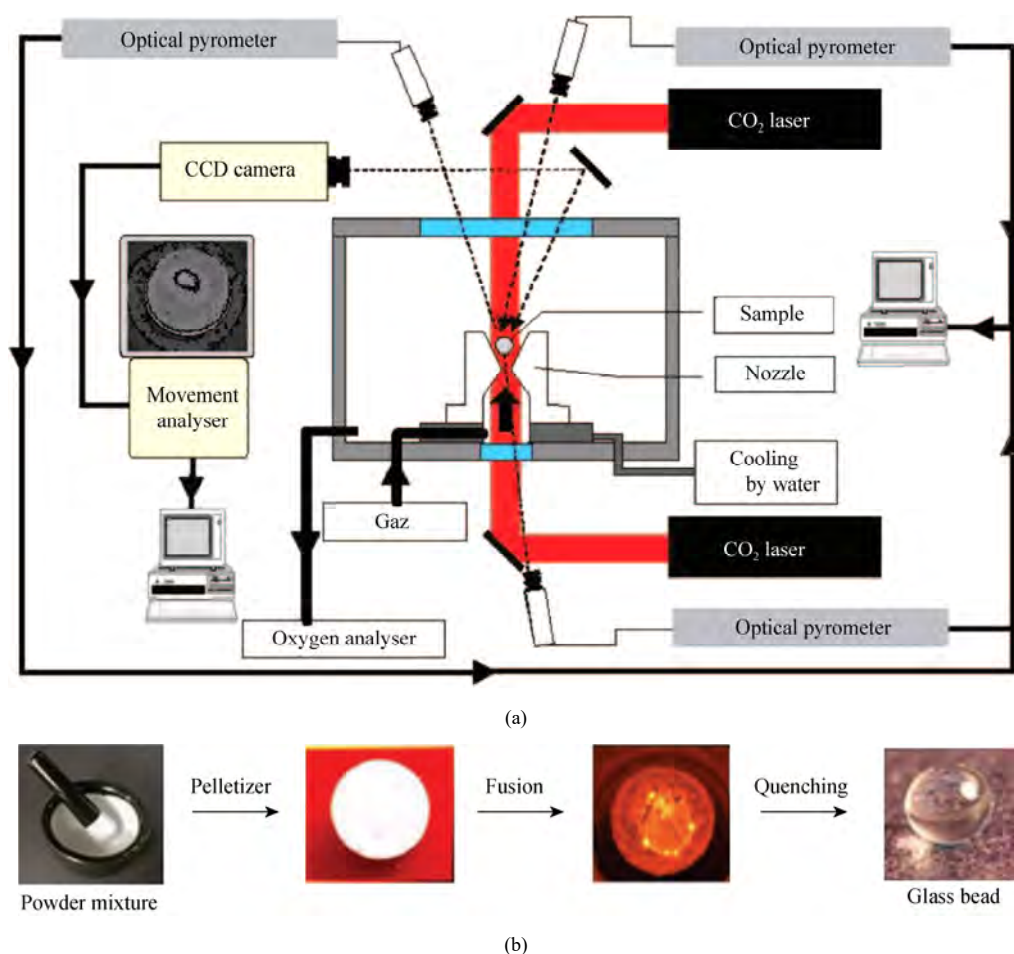


图 3 (a)采用 CO_2 激光加热系统的悬浮熔炼炉示意图。(b)采用此方法制备玻璃的流程图^[39]

Fig. 3 (a) Drawing of the aerodynamic levitator coupled to laser heating system. (b) Schematic diagram of glass preparation^[39]

2021 年, Hu 等通过对组分为 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的玻璃进行晶化得到了可商用化的 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 红色半透明荧光陶瓷(图 4g)^[61]。其在 460 nm 蓝光的激发下发射 620 nm 的红光, 内/外量子效率高达 94.5%/70.6% 并且发光热稳定性优异。得益于陶瓷具有良好的导热性, 其可在功率密度为

$3.25\ \text{W}/\text{mm}^2$ 的 445 nm 激光激发下, 发射约为 274 lm 的红光, 相同功率密度下采用经典透明陶瓷制备技术得到的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红光陶瓷仅发射约为 203 lm 红光, 证明了其可成功用于高功率固态照明、显示等领域(图 4h 和图 4i)。

尽管此类大尺寸微晶玻璃因制备工艺简单、易

成型、物理化学性能稳定、机械强度高而具有广泛的研究和应用前景,但由于玻璃的晶化规律尚未被完全掌握或发现,通过热处理多组分体系的基质玻璃进而制备出高结晶度透明微晶玻璃的技术难度依然很大。截至目前,仅少数几个体系的高结晶度微晶玻璃被成功开发出来,因此未来相关研究的探索性依然很强。

2.2 玻璃晶化法制备透明陶瓷

透明陶瓷不同于单晶,如图 5 所示,陶瓷一般

具有较多的散射中心,比如残留的小孔、晶界、第二相、材料双折射、异物及粗糙表面等^[62]。高结晶度微晶玻璃一般含有多种不同晶相和玻璃相,不同相间的折射率不匹配极易导致入射光在接触面产生强烈的反射及折射,这对制备透明陶瓷来讲是极为不利的;而由单一相或简单组分构成的透明陶瓷可以减弱不同相和双折射对光散射的影响,从而让其在物理及化学性能上都优于高结晶度微晶玻璃^[54]。

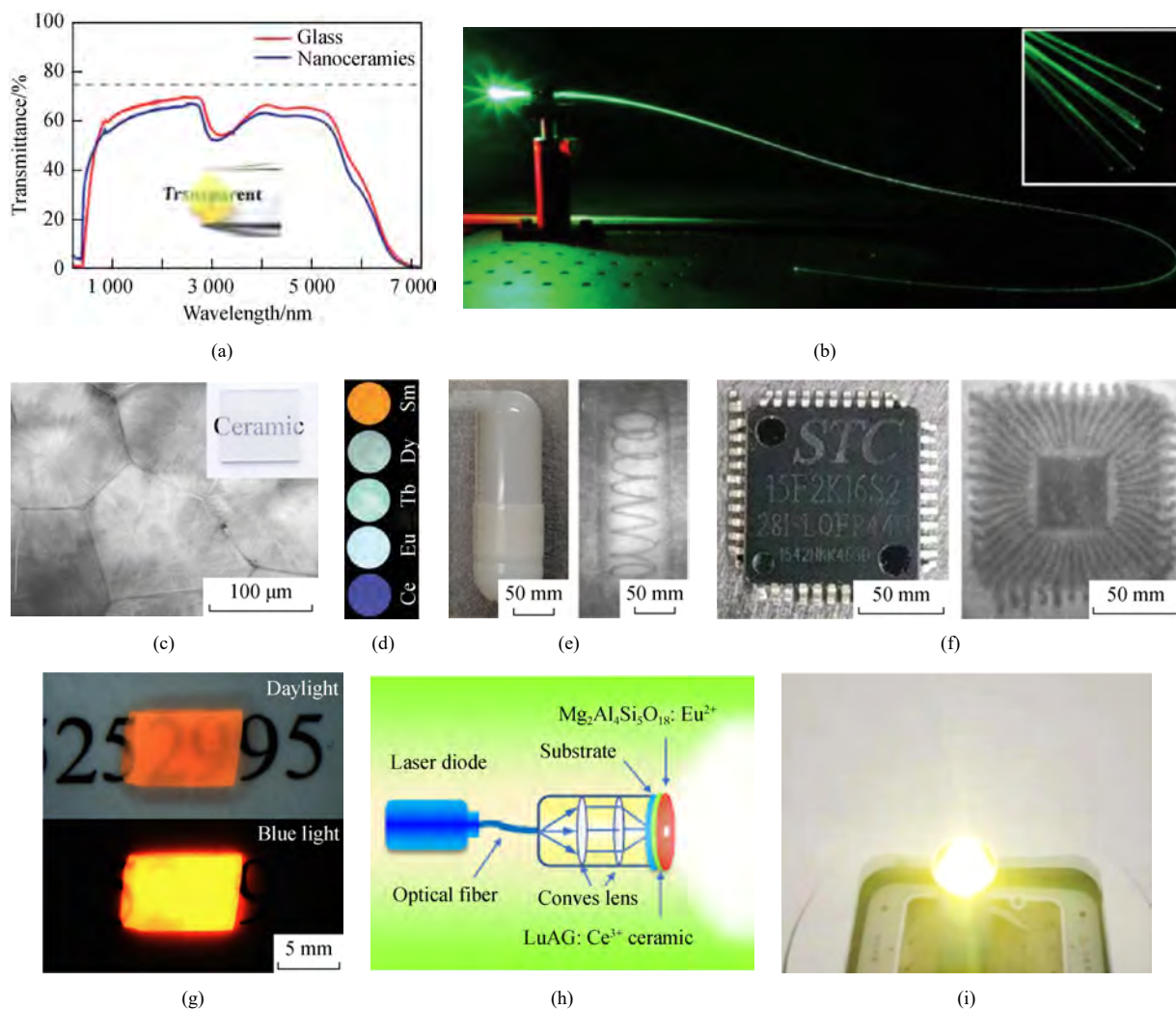
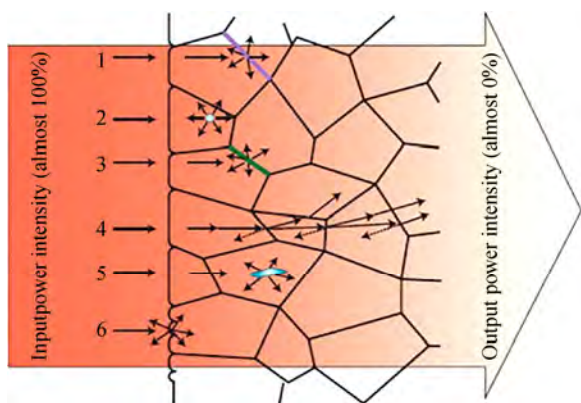


图 4 (a) BNT 透明陶瓷的透射光谱和样品的照片。(b)用 BNT 透明陶瓷制备成的光纤传输 532 nm 激光^[59]。(c)双相 BASL 陶瓷在光学显微镜下的微观形貌。(d)掺杂发光离子后的 BASL 双相陶瓷在 365 nm 光激发下的照片。(e, f)用此陶瓷掺杂发光离子可用来分别探视内部装有弹簧的胶囊和对芯片的内部结构进行 X-ray 射线成像^[60]。(g)在日光和蓝光下拍摄的厚度为 0.4 mm 的 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 陶瓷照片。(h)蓝色激光驱动发射白光的高功率照明装置的结构示意图。(i)在蓝色激光驱动下白光发射实物图^[61]

Fig. 4 (a) Transmission spectrum of BNT transparent ceramic. The inset show the photograph of the sample. (b) The photograph shows the nanoceramics fiber pumped with 532 nm laser^[59]. (c) Optical microscopy image of the dual-phase ceramic (BASL). (d) Photographs of the activated BASL dual-phase ceramics under 365 nm light. (e, f) Photography and X-ray images of the capsule with a spring inside and the chip, respectively^[60]. (g) Photographs of the crystallized composite $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ ceramic with a thickness of 0.4 mm taken under daylight and blue light. (h) Schematic illustration of the construction of blue laser driven white light device. (i) The photograph of the constructed laser driven white light taken under its operation^[61]



1.a grain boundary; 2. residual pores; 3.secondary phase; 4.double refraction; 5.inclusions; 6. surface roughness in ceramics prohibits applications in optics.

图 5 透明陶瓷中存在的不同种类的散射中心及其作用机理示意图^[62]

Fig. 5 Schematic microstructure of a ceramic with various light-scattering sources^[62]

从理论进行分析,并非所有材料都可以用来制备透明陶瓷,绝大多数的透明陶瓷主要集中在具有各向同性的立方相晶体结构之中,比如 MgO 、 Y_2O_3 、 YAG 和 MgAl_2O_4 ,其主要原因是光在通过晶界时不会发生散射现象。但是随着对透明陶瓷的研究逐渐深入,一些非立方相材料也能够制备出透明样品,如 Al_2O_3 和一些铁电材料等。目前,通过玻璃晶化法制备透明陶瓷所面临的最大技术难题是如何将成玻能力极弱的单一组分前驱体材料制备成母体玻璃。由于这类玻璃组分简单仅含有少量网络形成体或网络中间体,在实际制备过程中往往需要较高的熔制温度和极快的冷却速度。

2.2.1 基于无容器凝固技术制备玻璃晶化成透明陶瓷 玻璃晶化制备透明陶瓷技术的雏形出现在 2004 年, Rosenflanz 等采用焰喷法制备出粒径在 $140\text{ }\mu\text{m}$ 左右的玻璃微珠,然后在 1000°C 、 34 MPa 的石墨炉中热压烧结成透明块体玻璃材料,通过后续的热处理可以精确控制晶粒尺寸从而得到掺杂稀土离子的具有纳米晶结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Re}_2\text{O}_3$ ($\text{Re}=\text{La}$ 、 Gd 、 Y)透明陶瓷^[63]。此陶瓷在硬度上可以完全和 Al_2O_3 纳米陶瓷媲美,同时在中红外波段具有良好的透光性。与透明陶瓷的传统制备工艺相比,这种制备条件温和、工艺简单的制备技术具有重要研究价值。因此更多的研究者开始探索各种可以通过玻璃晶化为透明陶瓷的玻璃组成及制备方法。

无容器凝固技术已经被证明在制备超高熔点及亚稳态无机功能材料方面具有极大的优势。早期该技术主要用于模拟材料在太空微重力环境下的凝固

过程,其显著的特点是材料的整个熔制、凝固过程中不与容壁发生接触,不存在异质成核。根据提供容器方式的不同,此技术主要包括落管和悬浮两种方法^[64]。由于落管法通常需要 $10\sim 50\text{ m}$ 的真空管来完全模拟太空微重力下的凝固环境,一般设备较为复杂且体积庞大。目前较多采用悬浮法用于实验研究,此方法主要包括:静电悬浮法、磁悬浮法、声悬浮法和气动悬浮法等^[51]。其中静电悬浮设备构造复杂,材料准备及熔制凝固过程中通常需要施加及补充电荷,因此常用于制备对悬浮稳定性要求较高的材料;磁悬浮仅能用于制备导电金属固体或熔体材料;声悬浮主要以超声场作为悬浮动力,特别适用于液体材料的制备。气动悬浮是以各种气体为动力源,设备构造简单、易操作且悬浮力强,几乎不受材料条件的限制,因此常被用于制备各种无机功能材料。

目前,利用气动悬浮—无容器凝固技术已开发出多种无网络形成体新型功能玻璃材料,这些材料往往具有超常光、电、磁、热等性能。如 Weber 等用无容器凝固方法和光纤控制装置相结合的方式,成功制备出 YAG 组成的玻璃光纤,克服了传统 SiO_2 光纤在中红外波段不透光的缺点,展现了其在通讯及光纤激光器等领域的重要应用价值^[65]。Kohara 等采用此方法打破了研究者的共识,制备出碱金属正硅酸盐块体玻璃材料 Mg_2SiO_4 ^[66]。此外,也有人在此领域通过大量研究,利用此技术成功制备出多种无网络形成体的新型功能玻璃材料^[67-70]。在此背景下,众多研究者开始将研究目光聚焦于如何选定合适的玻璃组成,利用此技术制备成母体玻璃随后经过热处理得到透明陶瓷。

2004 年,日本学者 Araki 通过无容器凝固技术制备了 $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ 母体玻璃,经过 6 h 、 1000°C 的热处理后,制备成纳米晶透明陶瓷^[71]。随后其又成功制备出 $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 等系列透明陶瓷^[72]。

随着研究深入,2012 年,Allix 等用同样的技术制备出母体玻璃,然后将其在 1000°C 热处理 2 h 或者 1100°C 热处理 24 h ,分别获得属于正交晶系的 α 或者 $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ 单相透明陶瓷^[36]。通过 SEM/TEM 等测试手段表征来看,虽然晶粒尺寸已经达到微米级别且非立方相晶粒的晶界间会出现双折射现象,但是消失的孔洞及极薄的晶界依然能够保证陶瓷的透明性,这一工作也打破了人们认为非立方相微米晶透明陶瓷难以被制备的传统观念。当在其中掺入

Eu^{2+} 时, 在 365 nm 波长的光激发下可以发射 420~500 nm 的蓝光, 证明其在显示及照明领域具有重要的应用前景(图 6)。

2013 年, Alahache 等同样采用玻璃晶化法, 仅通过将母体玻璃在 840 °C 处理 5 h 即可得到在可见至中红外波段具备 90% 透过率的单相 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 透明陶瓷(图 7a)^[35]。通过 TEM 分析发现其晶粒在 0.5~2.0 μm 均匀分布、高度致密且晶界极薄。在其中掺入 Eu^{3+} 和 Ce^{3+} 呈现明显的可见光发射, 当掺入 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 时可以得到红外光发射。而同样制备的 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ 透明陶瓷却由于明显吸潮, 极大限制了其在各个领域的应用(图 7b)。

2016 年, Boyer 等将母体玻璃在 750 °C 退火 2 h 后成功制备出四方晶系的微米晶 $\text{SrReGa}_3\text{O}_7$ ($\text{Re}=\text{Eu}$ 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 和 Y)透明陶瓷(图 7c 和图 7d)^[73]。研究发现若掺杂较大离子半径的稀土元素如 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 和 Sm 时, 玻璃熔体在冷却过程中会出现析晶现象。与此同时, 作者系统地研究了掺杂稀土离子后的发光性能, 表明了其在显示及固态照明领域具有应用价值。当掺杂 Dy^{3+} 时, 发光的量子效率可达 20%; 共掺 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 时, 分别发射 400~500 nm 的蓝光、500~650 nm 的绿光及 575~710 nm 的红光, 最终得到色温可调

的白光发射(图 6e)。

2016 年, Irifune 等在超高压 10 GPa 条件下对母体玻璃于 1 400 °C 进行热处理, 得到透明度可以媲美单晶且比单晶硬度高 30% 左右的纳米晶 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 透明陶瓷^[74]。高压环境下玻璃析晶过程中所产生的残留孔洞及晶界区域的缺陷可以被有效消除, 同时超高压也加强了晶粒间的黏结力, 抑制了高温下原子的扩散速度, 因此晶粒的生长被抑制, 纳米晶透明陶瓷得以实现。高硬度透明陶瓷作为光学窗口及镜头在极端环境下极具应用价值(图 8)。

2018 年, Boyer 等通过玻璃晶化的方法制备出离子导电氧化物透明陶瓷 $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ 、 Ga 、 Tb)^[37], 其在 500 °C 的电导率为 $0.02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。经过热和电导率循环测试后, 样品的微观结构在 TEM 下没有发生明显改变, 晶粒堆积致密且陶瓷的透明度未降低, 这种制备方法不仅高效且成本低廉, 极大地促进了高光学透度的新型离子导体发展, 比如应用于氧气传感器、内部结构可视化的泵及具有高性能的薄膜电解质等。

具有石榴石结构的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 作为一种重要的无机材料, 其在固体激光器、固态照明、闪烁发光、光学镜头等领域有重要的应用^[75–79]。目前

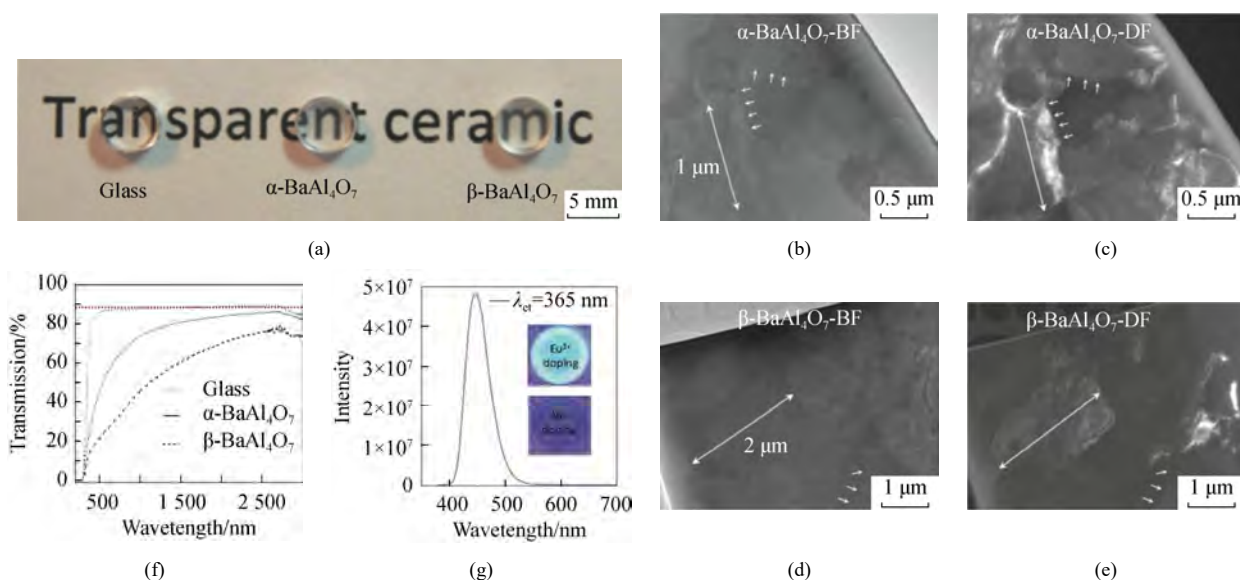


图 6 玻璃晶化法制备的透明陶瓷: (a)厚度为 1.5 mm 的母体 BaAl_4O_7 玻璃及热处理后的 α 和 $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ 透明陶瓷。(b–c)亮场和暗场模式 TEM 下呈现的高密度、薄晶界及小晶粒微观结构。(f)玻璃及两相透明陶瓷的透过率。(g) 365 nm 激发下的发射中心位于 450 nm 左右的发射谱^[36]

Fig. 6 Transparent polycrystalline ceramics prepared by glass crystallization: (a) from left to right, BaAl_4O_7 parent glass with a thickness of about 1.5 mm, α -polymorph and β -polymorph transparent ceramics, respectively. (b–e) Bright and dark field transmission electron microscopy images of α -polymorph and β -polymorph respectively showing the larger crystal size for the β -polymorph, the thin grain boundaries and no porosity for both polymorphs. (f) Transmission spectra of the glass and transparent ceramics. (g) UV-excited fluorescence spectra recorded on a 0.5% Eu^{2+} -doped $\beta\text{-BaAl}_4\text{O}_7$ sample^[36]

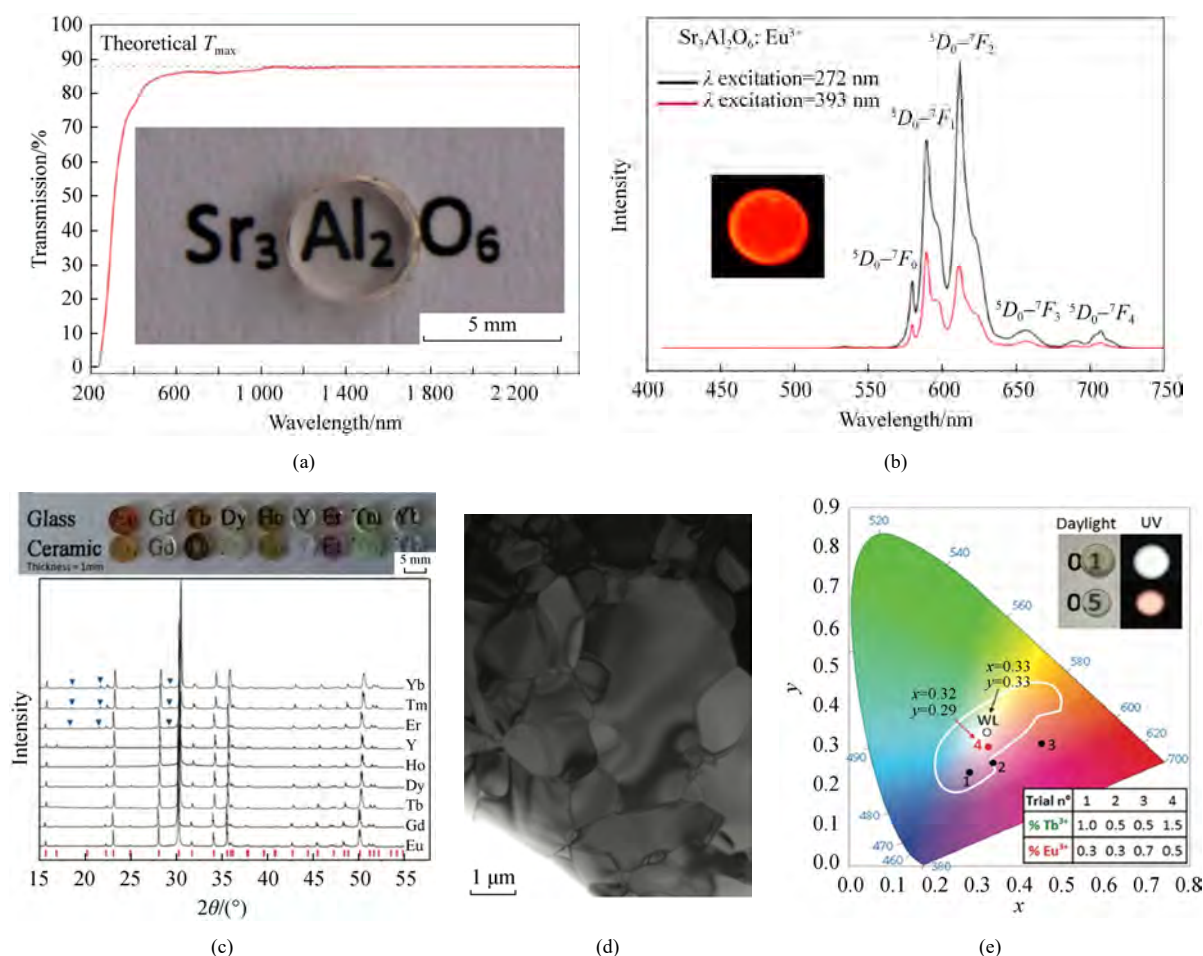


图 7 (a)厚度为 1.5 mm、透过率为 87.4%的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 透明陶瓷; (b)激发波长分别为 272 nm 及 393 nm 下的发射谱及在紫外光照射下的样品发光照片^[35]; (c)不同稀土离子掺杂下的 $\text{SrReGa}_3\text{O}_7$ 透明陶瓷照片及 XRD 谱; (d) TEM 照片呈现了陶瓷晶粒分布较宽及良好的致密性; (e)此透明陶瓷掺杂 Dy^{3+} 后的色坐标^[73]

Fig. 7 (a) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ transparent polycrystalline ceramic with a thickness of 1.5 mm and a transmittance of 87.4%; (b) The emission ($\lambda_{\text{ex}} = 272$ and 393 nm) spectra of the 5% Eu^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sample. The inset shows a picture of the $\text{Eu}:\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sample recorded under UV excitation^[35]; (c) Photograph and X-Ray diffraction patterns of the $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ polished glass and polycrystalline ceramic materials (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Y); (d) TEM micrograph of the $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ transparent ceramic showing a wide grain size distribution and the absence of residual glass or porosity; (e) CIE diagram where the different $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} trials are presented under 273 nm excitation^[73]

YAG 透明陶瓷的传统制备面临原料粉体质量要求高、制备条件苛刻、生产成本低、难以大规模商业化生产等诸多问题, 因此亟需推动新制备技术的发展。2018 年, Ma 等突破性的在常压下通过对组成为 26%(摩尔分数) Y_2O_3 –74% Al_2O_3 的母体玻璃进行热处理, 然后获得 YAG– Al_2O_3 复合相纳米晶透明陶瓷^[38], 其硬度为 23.6 GPa, 弹性模量为 281 GPa, 相关性能明显优于传统方法制备的 YAG 透明陶瓷(硬度为 13.4 GP、弹性模量为 234 GPa)。母体玻璃在 950 °C 处理 2 h 即可完全晶化且透明度高达 86% (图 9a)。通过原位 XRD 及 TEM 等手段分析发现, 随着热处理温度的升高, 充斥在 YAG 晶界周围同为纳米晶的 Al_2O_3 从 δ 相转变为 θ 相。值得关注

的是, 当在其中掺杂 Ce^{3+} 时, 460 nm 蓝光激发下, 可发射 528 nm 左右的黄光, 且量子效率高达 87.5% (图 9b), 加之其热导率[约为 4.2 W/(m·K)]远高于有机树脂[约为 0.2 W/(m·K)], 预示着此荧光陶瓷在高功率固态照明、显示等领域具有极大的应用价值(图 9c)。

受此工作的启发, 本课题组基于此组成, 采用无容器凝固技术分别制备出掺杂稀土离子(Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+})和过渡金属离子(Cr^{3+})的 YAG– Al_2O_3 母体玻璃。随后, 在 950 °C 经过 2 h 的热处理制备成透明荧光陶瓷^[80](图 9d)。通过对掺杂离子在玻璃基质和陶瓷基质中的发光机理和发光性能的系统研究发现, 荧光陶瓷的发光效率较荧光玻

璃可提升数十倍。此工作探讨了在 YAG 基透明陶瓷中掺杂发光离子制备成荧光陶瓷的普适性并证明了在诸如高功率白光照明、深红光植物照明、固体激光等领域的应用价值。进一步,我们选取 YAG-Al₂O₃:Cr³⁺母体玻璃作为研究对象,将热处理温度从 950 °C 提升至 1 350 °C,制备得到不同透明度的深红光荧光陶瓷^[81]。研究发现,当热处理温度逐渐升高时,YAG 晶粒从纳米晶变为微米晶且 Al₂O₃ 晶相从 δ 相转变为 α 相,陶瓷逐渐失透。然而长大的晶粒可改善结晶性和减少表面缺陷进而提升发光性能。最终荧光陶瓷具有 100% 的内量子效率和零热猝灭的优异发光性能并在 21.4 W/mm² 的蓝色激光激发下发射功率为 1.4 W 的深红光(图 9e)。作为光谱重要组成部分的深红光($\lambda=650\sim750$ nm)可以有效补充目前白光照明光谱中所缺失的红光部分进而提升显色指数,且在室内或太空农业、太阳模拟器、光生物调节治疗和基因组编辑等领域同样具有广泛的应用价值。

最近,本课题组通过热处理组成为 Y₂CaAl₄SiO₁₂:

Cr³⁺(YCAS:Cr³⁺)的母体玻璃得到半透明荧光陶瓷^[82]。尽管母体玻璃具有极高的透明度,然而经过 1 250 °C 的热处理后,具有光学各向同性的立方相 YCAS 陶瓷的透明度已经下降至在 450 nm 处的 28%。这主要是由于 YCAS 玻璃(3.61 g/cm³)和 YCAS 晶体(4.08 g/cm³)之间的密度差异大导致结晶过程中出现了强烈收缩,造成 YCAS 陶瓷内部存在着少量气孔成为了光的散射中心。正是利用陶瓷对光散射具有可调谐性,解决了 Cr³⁺离子激活荧光粉对蓝光吸收率不高的问题。YCAS:0.04Cr³⁺荧光陶瓷具有 66.0% 的蓝光吸收率,是相同组分粉体材料的 2~3 倍。将这种具有优异发光性能的荧光陶瓷与蓝光 LED 芯片相结合制备成 NIR pc-LED 光源器件,演示了在黑暗中照亮三叶草和对手掌中的静脉血管成像,证明了其在夜视、生物成像和 NIR 光谱学等领域具有应用价值(图 9f)。

上述工作让研究者看到了这种简单、高效、低成本制备透明陶瓷的技术有望首先在发光领域被进一步发展和使用。

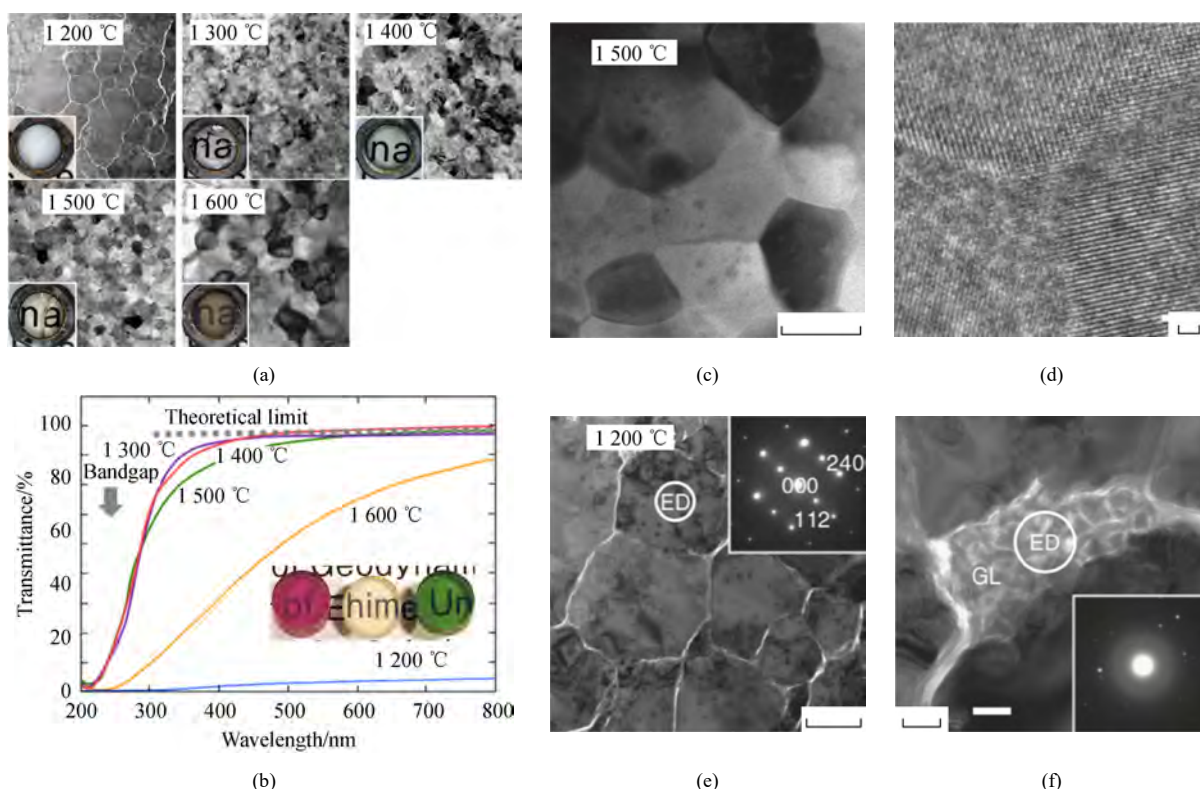


图 8 (a)不同温度(从 1 200~1 600 °C)热处理下制备出的钙铝石榴石的表面形貌;(b) 15 GPa 不同热处理温度下样品的透过谱;(c–f)在 15 GPa 条件下样品分别经过 1 500 °C 和 1 200 °C 热处理后的 TEM 照片^[74]

Fig. 8 (a) TEM and optical microscope images of polycrystalline grossular samples synthesized at 15 GPa and different temperatures (1 200–1 600 °C); (b) Transmittance of light through the polycrystalline grossular samples with a thickness of 1.0 mm, synthesized at 15 GPa and at 1 200–1 600 °C; (c–f) The sample synthesized at 1 500 °C and 1 200 °C consists of nano-crystalline grains that are tightly contacted with each other with virtually no pores or openings^[74]

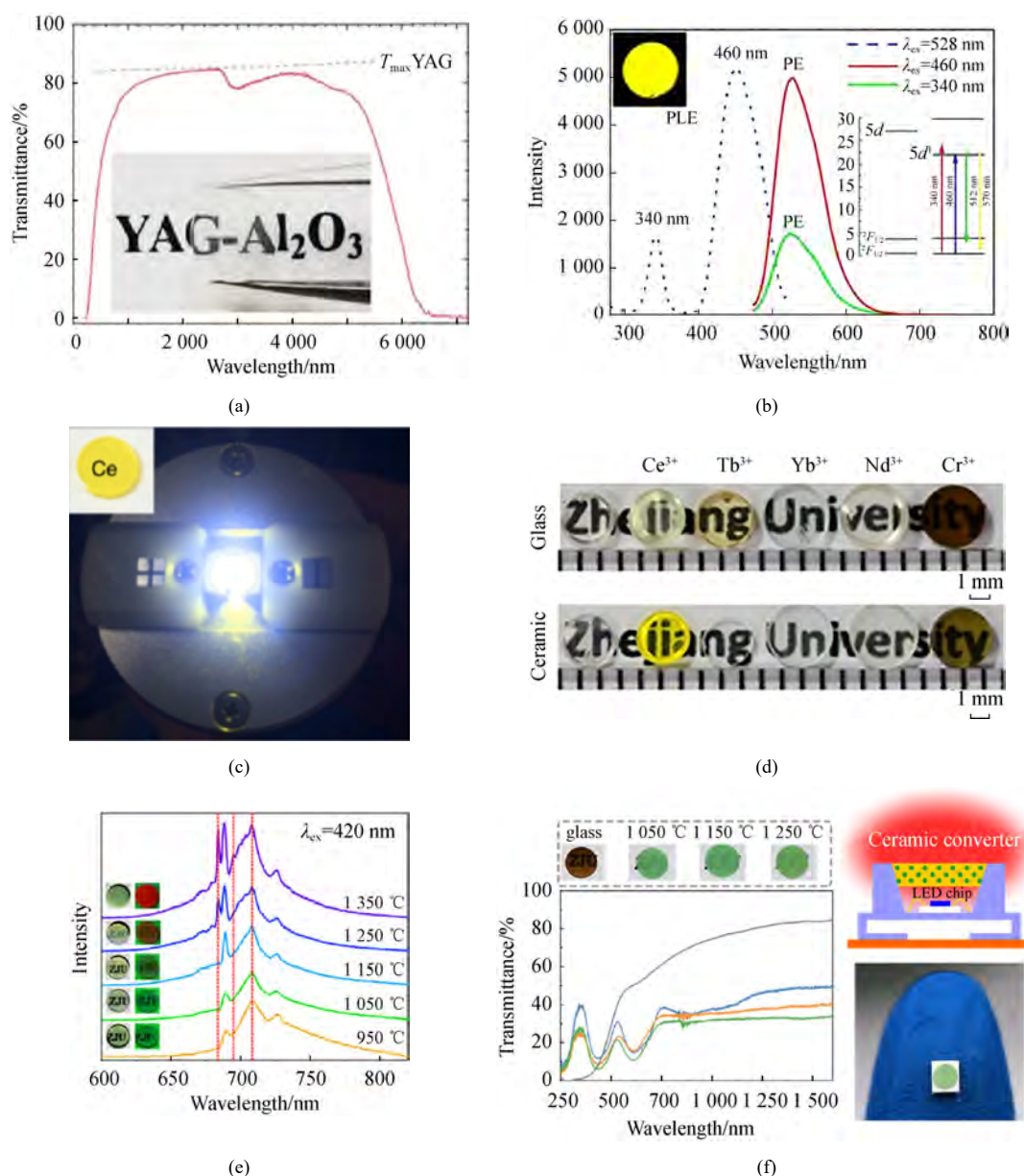


图 9 (a) 1.5 mm 厚的 YAG-Al₂O₃ 复相透明陶瓷在可见至中红外光谱区的透过谱。(b) Ce³⁺ 掺杂的 YAG-Al₂O₃ 陶瓷的光致发光激发和发射光谱。(c) 将 YAG-Al₂O₃ 陶瓷嵌入蓝光 LED 制备成的白光 pc-LED 和在 60 mA 驱动电流下的发光照片^[38]。(d) 掺杂不同发光离子的 YAG-Al₂O₃ 玻璃和透明陶瓷^[80]。(e) YAG-Al₂O₃:Cr³⁺ 玻璃经过不同热处理温度后的发射光谱, 插图是荧光陶瓷分别在自然光和 420 nm 光下的照片^[81]。(f) 厚度为 0.4 mm 的 YCAS:Cr³⁺ 玻璃和不同热处理温度后陶瓷的透过谱和插图。将其与 450 nm LED 芯片相结合制备的 NIR pc-LED 器件的模型示意图和照片^[82]

Fig. 9 (a) Transmission spectra in UV-VIS-NIR and MIR region of the YAG-Al₂O₃ ceramic measured through a 1.5 mm thick sample. (b) Photoluminescence excitation and emission spectra of the Ce³⁺-doped YAG-Al₂O₃ ceramic. (c) Photograph of the YAG-Al₂O₃ ceramic-based WLED under a driving current of 60 mA^[38]. (d) The YAG-Al₂O₃ glass and transparent ceramics doped with various luminescent ions^[80]. (e) The emission spectra of YAG-Al₂O₃:Cr³⁺ ceramics annealed at different temperatures. The inset is their photographs under white light (left) and 420 nm light (right)^[81]. (f) The transmission spectra of YCAS:Cr³⁺ glass and ceramics (0.4 mm) annealed at different temperatures. The illustration and photograph of the as-prepared NIR pc-LED device by combining translucent ceramics with a 450 nm LED chip^[82]

2.2.2 基于传统熔融冷却凝固法制备玻璃晶化成透明陶瓷 采用玻璃晶化法制备出大尺寸透明陶瓷对于实际应用来讲意义重大。2014 年, Saghiri 等通过传统的电炉熔制工艺, 在 1 750 °C 将包含 SrCO₃、

Al₂O₃ 和 SiO₂ 等原材料的混合物高温熔化, 然后移至室温进行冷却得到母体玻璃^[83]。样品在 1 020 °C 经过 2 h 的热处理晶化为一类 Sr_{1+x/2}Al_{2+x}Si_{2-x}O₈ (0 < x ≤ 0.4) 透明陶瓷。从样品的 SEM 及 TEM 照片

中可以看出,晶粒大小处于 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间,晶粒堆积致密无气孔且晶界极薄,散射中心的减少使得陶瓷呈现 90% 的高透过率。特别是,尽管各向异性的六方晶系结构及大尺寸的晶粒不利于高透性陶瓷的制备,但是作者通过理论计算发现 $\text{Sr}_{1.125}\text{Al}_{2.25}\text{Si}_{1.75}\text{O}_8$ 结构中 Sr2 空位及 Al/Si 有序性的调控可导致双折射率在可见光部分几乎为零(图 10)。这也就为具有光学各向异性的微米晶透明陶瓷的制备提供了一种全新的思路即引入可控的混乱态。

总之,通过玻璃晶化法制备大尺寸透明陶瓷的

研究较少。这主要是由于陶瓷组分相对单一,与其组成对应的玻璃组分成玻能力弱,往往需要高温和极快的冷却速度,这就限制了传统电炉熔制工艺的使用。除此之外,有时为了增加玻璃的形成能力,玻璃组分中通常需要加入 SiO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 等网络形成体,多组分的母体玻璃在高温下的晶化行为变得难以控制,最终无法完全形成所预期的特定陶瓷晶相。因此,基于理论指导合理设计玻璃组分进而采用玻璃晶化法制备出大尺寸透明陶瓷成为未来研究的重点。

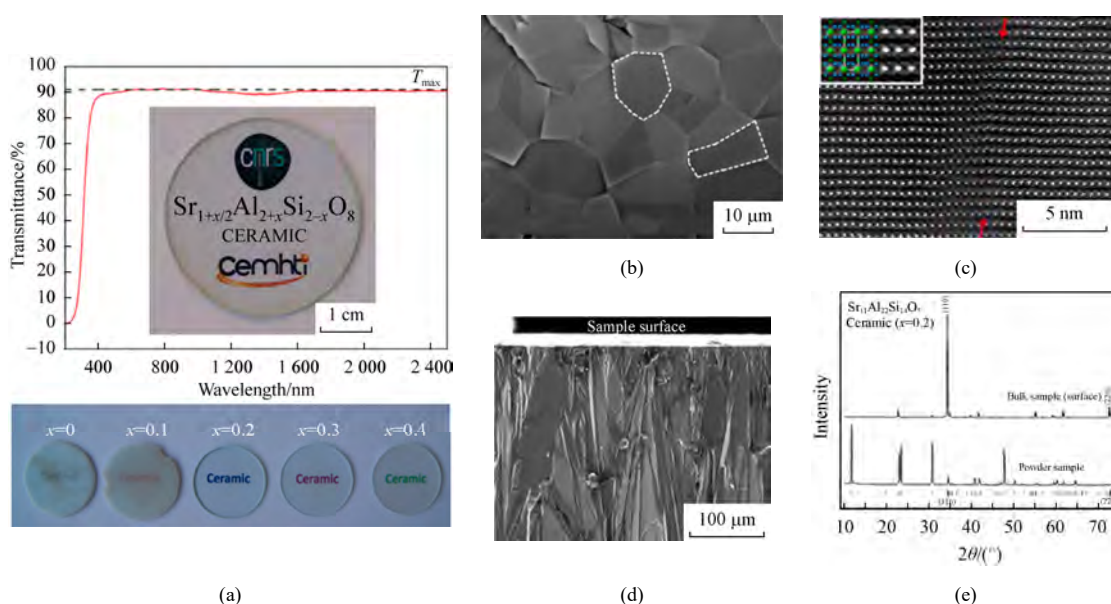


图 10 (a) $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ 透明陶瓷照片及 $x=0.2$ 时 1.5 mm 厚度下的透过谱。(b–e) $\text{Sr}_{1.1}\text{Al}_{2.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_8$ 透明陶瓷在 SEM、STEM-HAADF 和 XRD 下呈现的晶相、晶粒大小和晶界参数^[83]

Fig. 10 (a) Photograph of $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ($0\leq x\leq 0.4$) transparent polycrystalline ceramics and transmission spectrum measured on a $\text{Sr}_{1.1}\text{Al}_{2.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_8$ ($x=0.2$) composition sample (1.5 mm thickness). (b–e) The SEM, STEM-HAADF, and XRD measurement of $\text{Sr}_{1.1}\text{Al}_{2.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_8$ transparent ceramic sample showing no porosity, thin grain boundaries, full dense structure, and a crystal size of about $5\sim 20\ \mu\text{m}$ ^[83]

3 总结及展望

本工作综述了近年来通过玻璃晶化法制备透明陶瓷的研究进展,包括母体玻璃的制备工艺、晶化原理、以及相关的应用前景。总体来看,通过玻璃晶化制备出透明陶瓷的方法相较于传统的粉末烧结技术具有明显的优势:1) 母体玻璃制备的前驱体材料无需高纯度、高分散、纳米级原材料;2) 无需价格昂贵且复杂的高温烧结设备,成本低廉;3) 制备工艺简单,一般不需要高压、高真空等苛刻条件。热处理晶化温度相对较低,有利于阻止晶粒的长大,相较于传统烧结制备的微米晶透明陶瓷,纳米晶透明陶瓷的硬度、弹性模量及透过率等性能

更优;4) 玻璃制备过程中掺杂的发光离子在熔融状态下混合更加均匀,有利于玻璃晶化后其在陶瓷晶粒中均匀分布,提升发光性能。

然而,目前所面临的窘境是相关报道极少,研究仍处于非常早期阶段。未来研究存在巨大的挑战:1) 特定陶瓷组分所对应的母体玻璃难以被制备,通常需要高温及快速冷却凝固($10^7\ \text{K/s}$)条件;2) 无容器凝固技术制备的样品尺寸较小,限制了其在光学镜头、窗口材料等领域上的应用。3) 可晶化为透明陶瓷的玻璃组分可选择性有限,若晶体和母体玻璃密度差异大,易造成晶化后陶瓷失透;4) 目前缺乏有效的理论来指导材料体系和组成的选择,特定晶相的析出主要靠试错法。

尽管如此, 采用玻璃晶化法制备透明陶瓷技术依然值得被进一步深入研究, 有望首先在高功率固态照明、显示、微型 NIR pc-LED 光源制备等领域进一步普及应用。

参考文献:

- [1] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168–171.
- [2] CHEN S M, WU Y F, CUI P X, et al. Cation distribution in ZnCr_2O_4 nanocrystals investigated by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(47): 25019–25025.
- [3] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials[J]. *Nature Photon*, 2008, 2(12): 721–727.
- [4] KRELL A, KLIMKE J, HUTZLER T. Transparent compact ceramics: inherent physical issues[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(8): 1144–1150.
- [5] WANG S F, ZHANG J, LUO D W, et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications[J]. *Prog Solid State Chem*, 2013, 41(1–2): 20–54.
- [6] WON R. Ceramic future[J]. *Nat Photonics*, 2008, 2(4): 216–217.
- [7] ABE Y, KAKEGAWA K, USHIJIMA H, et al. Fabrication of optically transparent lead lanthanum zirconate titanate ((Pb, La)(Zr, Ti) O_3) ceramics by a three-stage-atmosphere-sintering technique[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(2): 473–475.
- [8] HAERTLING G H. Improved hot-pressed electrooptic ceramics in the (Pb, La)(Zr, Ti) O_3 system[J]. *J Am Ceram Soc*, 1971, 54(6): 303–309.
- [9] IKESUE A, KAMATA K, YOSHIDA K. Synthesis of Nd^{3+} , Cr^{3+} -codoped YAG ceramics for high-efficiency solid-state lasers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(9): 2545–2547.
- [10] JIN X H, GAO L, SUN J. Highly transparent alumina spark plasma sintered from common-grade commercial powder: the effect of powder treatment[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1232–1236.
- [11] LI J G, IKEGAMI T, LEE J H, et al. Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(4): 961–963.
- [12] PAULING L, HENDRICKS S B. The crystal structures of hematite and corundum[J]. *J Am Chem Soc*, 1925, 47(3): 781–790.
- [13] SHANNIGRAHI S R, CHOUDHARY R N P. Structural and dielectric properties of Sol-gel derived PLZT ($x/60/40$) [J]. *J Electroceramics*, 2000, 5(3): 201–209.
- [14] KSHETRI Y K, JOSHI B, LEE S W. Intense visible upconversion emission in transparent (Ho^{3+} , Er^{3+})- α -Sialon ceramics under 980nm laser excitation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(16): 4215–4224.
- [15] SANGHERA J, KIM W, VILLALOBOS G, et al. Ceramic laser materials: past and present[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(4): 693–699.
- [16] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite—a review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(2): 329–344.
- [17] WANG X J, XIE J J, WANG Z J, et al. Fabrication and properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ transparent ceramics with excess Y content[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 9514–9518.
- [18] WU J H, ZHENG G J, LIU X F, et al. Near-infrared laser driven white light continuum generation: materials, photophysical behaviours and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(11): 3461–3483.
- [19] WOLLMERSHAUSER J A, FEIGELSON B N, GORZKOWSKI E P, et al. An extended hardness limit in bulk nanoceramics[J]. *Acta Mater*, 2014, 69: 9–16.
- [20] ZOU Y T, HE D W, WEI X K, et al. Nanosintering mechanism of MgAl_2O_4 transparent ceramics under high pressure[J]. *Mater Chem Phys*, 2010, 123(2–3): 529–533.
- [21] KRELL A, KLIMKE J, HUTZLER T. Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(2): 275–281.
- [22] PETIT J, DETHARE P, SERGENT A, et al. Sintering of α -alumina for highly transparent ceramic applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(11): 1957–1963.
- [23] DERICIOGLU A F, BOCCACCINI A R, DLOUHY I, et al. Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics[J]. *Mater Trans*, 2005, 46(5): 996–1003.
- [24] SUTORIK A C, GILDE G, SWAB J J, et al. Transparent solid solution magnesium aluminate spinel polycrystalline ceramic with the alumina-rich composition $\text{MgO} \cdot 1.2 \text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(2): 636–643.
- [25] MOUZON J, MAITRE A, FRISK L, et al. Fabrication of transparent yttria by HIP and the glass-encapsulation method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(2): 311–316.
- [26] SERIVALSATIT K, BALLATO J. Submicrometer grain-sized transparent erbium-doped scandia ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(11): 3657–3662.
- [27] SEELEY Z M, KUNTZ J D, CHEREPY N J, et al. Transparent Lu_2O_3 : Eu ceramics by sinter and HIP optimization[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(11): 1721–1726.
- [28] HUANG Y H, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Synthesis of mono-dispersed spherical Nd: Y_2O_3 powder for transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(8): 3523–3529.
- [29] KIM B N, HIRAGA K, MORITA K, et al. Microstructure and optical properties of transparent alumina[J]. *Acta Mater*, 2009, 57(5): 1319–1326.
- [30] ROUSSEL N, LALLEMANT L, DURAND B, et al. Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on spark plasma sintering of transparent alumina[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(8): 3565–3573.
- [31] WANG C, ZHAO Z. Transparent polycrystalline ruby ceramic by spark plasma sintering[J]. *Mater Res Bull*, 2010, 45(9): 1127–1131.
- [32] HUANG P, ZHOU B Y, ZHENG Q, et al. Nano wave plates structuring and index matching in transparent hydroxyapatite-YAG: Ce composite ceramics for high luminous efficiency white light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(1): 1905951.
- [33] LI S X, WANG L, HIROSAKI N, et al. Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting[J]. *Laser Photon Rev*, 2018, 12(12): 1800173.
- [34] YAO Q, HU P, SUN P, et al. YAG: Ce^{3+} transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(19): 1907888.
- [35] ALAHRACHÉ S, AL SAGHIR K, CHENU S, et al. Perfectly transparent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ polycrystalline ceramic elaborated from glass crystallization[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(20): 4017–4024.
- [36] ALLIX M, ALAHRACHE S, FAYON F, et al. Highly transparent BaAl_4O_7 polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(41): 5570–5575.
- [37] BOYER M, YANG X Y, FERNÁNDEZ CARRIÁN A J, et al. First transparent oxide ion conducting ceramics synthesized by full

- crystallization from glass[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(13): 5276–5289.
- [38] MA X G, LI X Y, LI J Q, et al. Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1–9.
- [39] AL SAGHIR K. Transparent ceramics by full crystallization from glass: application to strontium aluminosilicates[D]. Orléans: Université d'Orléans, 2014.
- [40] GIBBS J. On the equilibrium of heterogeneous substances[J]. *Am J Sci Arts*, 1878, s3-16: 441–458.
- [41] FARKAS L. Velocity of nucleation in supersaturated vapors[J]. *Z Phys Chem*, 1927, 125: 239.
- [42] VOLMER M. Nucleus formation in supersaturated systems[J]. *Z Phys Chem*, 1926, 119: 277–301.
- [43] BECKER R, DÖRING W. Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapour.[J]. *Ann Phys*, 1935, 24: 719.
- [44] HÖLAND W, BEALL G H. Glass-ceramic technology[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2019.
- [45] STOOKEY S D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice[J]. *Ind Eng Chem*, 1959, 51(7): 805–808.
- [46] SCHMELZER J W P, GOKHMAN A R, FOKIN V M. Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 272(1): 109–133.
- [47] LIU Q, TU H C, WANG X S, et al. Hydrated Na₂O–B₂O₃–SiO₂ glass prepared by colloid chemistry method[J]. *J Non Cryst Solids*, 2015, 425: 190–194.
- [48] ZHENG G J, LIU X F, WU J H, et al. Boosting continuous-wave laser-driven nonlinear photothermal white light generation by nanoscale porosity[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(11): 2106368.
- [49] 温绍飞. 玻璃晶化法制备透明陶瓷和光纤的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- WEN Shaofei. Study on preparation of transparent ceramics and optical fibers by glass crystallization(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [50] GLORIEUX B, SABOUNGI M L, MILLOT F, et al. Aerodynamic levitation: an approach to microgravity[J]. *AIP Conf Proc*, 2001, 552: 316–324.
- [51] 马晓光. 无容器凝固—非晶晶化法制备YAG基纳米透明陶瓷的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- MA Xiaoguang. Study on preparation of YAG-based nano-transparent ceramics by containerless solidification-amorphous method(in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2017.
- [52] 徐诚, 刘小峰, 邱建荣. 利用悬浮熔炼法制备含氮铝酸盐玻璃[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(11): 1535–1542.
- XU Cheng, LIU Xiaofeng, QIU Jianrong. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(11): 1535–1542.
- [53] 邱建荣, 徐诚, 刘小峰. 悬浮法制备新型功能玻璃[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 11–20.
- QIU Jianrong, XU Cheng, LIU Xiaofeng. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 11–20.
- [54] 卢安贤, 胡晓林, 郝小军. 高结晶度透明微晶玻璃研究新进展[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(12): 927–931.
- LU Anxian, HU Xiaolin, HAO Xiaojun. *Mater China*(in Chinese), 2016, 35(12): 927–931.
- [55] BYKOV A B, SHARONOV M Y, PETRICEVIC V, et al. Synthesis and characterization of Cr⁴⁺-doped CaO–GeO₂–Li₂O–B₂O₃(Al₂O₃) transparent glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(52/54): 5508–5514.
- [56] 李婧. 高结晶度透明微晶玻璃的制备技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- LI Jing. Study on preparation technology of transparent glass-ceramics with high crystallinity(in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2011.
- [57] HAO X J, HU X L, LUO Z W, et al. Preparation and properties of transparent cordierite-based glass-ceramics with high crystallinity[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 14130–14136.
- [58] 罗辉林. GSO体系高结晶度透明微晶玻璃的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- LUO Huilin. Study on transparent glass-ceramics with high crystallinity in GSO system(in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2014.
- [59] WEN S F, WANG Y P, LAN B J, et al. Pressureless crystallization of glass for transparent nanoceramics[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(17): 1901096.
- [60] DU G X, WEN S F, ZHAO J J, et al. Hybridization engineering of oxyfluoride aluminosilicate glass for construction of dual-phase optical ceramics[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(11): 2370080.
- [61] HU T, NING L X, GAO Y, et al. Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting[J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 56.
- [62] KONG L B, HUANG Y Z, QUE W X, et al. Transparent ceramic materials[M]. Switzerland: Springer Cham, 2015: 29–91.
- [63] ROSENFLANZ A, FREY M, ENDRES B, et al. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides[J]. *Nature*, 2004, 430(7001): 761–764.
- [64] PRICE D L. High-temperature levitated materials[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010.
- [65] RICHARD WEBER J K, FELTEN J J, CHO B, et al. Glass fibres of pure and erbium- or neodymium-doped yttria–alumina compositions[J]. *Nature*, 1998, 393(6687): 769–771.
- [66] KOHARA S, SUZUYA K, TAKEUCHI K, et al. Glass formation at the limit of insufficient network formers[J]. *Science*, 2004, 303(5664): 1649–1652.
- [67] MA X G, PENG Z J, LI J Q. Effect of Ta₂O₅ substituting on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃–Nb₂O₅ glass system prepared by aerodynamic levitation method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(3): 770–773.
- [68] MAO Z Z, DUAN J, ZHENG X J, et al. Study on optical properties of La₂O₃–TiO₂–Nb₂O₅ glasses prepared by containerless processing[J]. *Ceram Int*, 2015, 41: S51–S56.
- [69] MASUNO A, INOUE H, ARAI Y, et al. Structural-relaxation-induced high refractive indices of Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ glasses[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(43): 17441–17447.
- [70] YOSHIMOTO K, MASUNO A, UEDA M, et al. Low phonon energies and wideband optical windows of La₂O₃–Ga₂O₃ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 1–9.
- [71] ARAKI S, YOSHIMURA M. Transparent nano-composites ceramics by annealing of amorphous phase in the HfO₂–Al₂O₃–GdAlO₃ system[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2004, 1(2): 155–160.
- [72] SUGIYAMA A, ARAKI S, SAKAMOTO N, et al. Fabrication of amorphous bulk and multi-phase ceramics by melting method in the HfO₂–Al₂O₃–Gd₂O₃–Eu₂O₃ system[J]. *J Electroceram*, 2006, 17(1): 71–74.
- [73] BOYER M, CARRION A J F, ORY S, et al. Transparent polycrystalline SrREGa₃O₇ melilite ceramics: potential phosphors for

- tunable solid state lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(15): 3238–3247.
- [74] IRIFUNE T, KAWAKAMI K, ARIMOTO T, et al. Pressure-induced nano-crystallization of silicate garnets from glass[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 1–7.
- [75] ZHANG R, LIN H, YU Y L, et al. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+} : YAG phosphor-in-glass[J]. *Laser Photonics Rev*, 2014, 8(1): 158–164.
- [76] ZHOU T, HOU C, ZHANG L, et al. Efficient spectral regulation in $\text{Ce:Lu}_3(\text{Al}, \text{Cr})_5\text{O}_{12}$ and $\text{Ce:Lu}_3(\text{Al}, \text{Cr})_5\text{O}_{12}/\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics with high color rendering index for high-power whiteLEDs/LDs[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(5): 1107–1118.
- [77] 黄朝红, 王爱华, 殷绍唐, 等. Nd: YAG透明陶瓷制备技术的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(9): 873–877.
CHAO Zhaohong, WANG Aihua, YING Shaotang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2003, 31(9): 873–877.
- [78] 李长青. YAG单晶和陶瓷的制备与激光损伤形貌特征及其机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
LI Changqing. Preparation of YAG single crystal and ceramics and study on morphology and mechanism of laser damage(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [79] 赵景泰, 王红, 金滕滕, 等. 闪烁晶体材料的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(10): 40–48.
ZHAO Jingtai, WANG Hong, JIN Tengting, et al. *Mater China(in Chinese)*, 2010, 29(10): 40–48.
- [80] ZHENG G J, WU J H, XU Z S, et al. Luminescent properties of doped amorphous and polycrystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(7): 3139–3148.
- [81] ZHENG G J, XIAO W G, WU H J, et al. Far-red-emitting ceramics: near-unity and zero-thermal-quenching far-red-emitting composite ceramics via pressureless glass crystallization (laser photonics rev. 15(7)/2021)[J]. *Laser Photon Rev*, 2021, 15(7): 2170038.
- [82] ZHENG G J, XIAO W G, WU J H, et al. Glass-crystallized luminescence translucent ceramics toward high-performance broadband NIR LEDs[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(8): 2105713.
- [83] AL SAGHIR K, CHENU S, VERON E, et al. Transparency through structural disorder: A new concept for innovative transparent ceramics[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(2): 508–514.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



郑国君, 2023 年 6 月获浙江大学光电科学与工程学院工学博士学位。主要从事无机光电功能材料与器件方面的研究, 包括用于智能无损探测技术的近红外荧光功能材料、高功率固态照明用荧光陶瓷等。在 *Adv. Mater.*, *Adv. Sci.*, *Laser Photonics Rev.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, *Coord. Chem. Rev.* 等期刊上发表 SCI 论文 10 余篇, 入选 ESI 热点/高被引论文 1 篇, 授权国家发明专利 4 项。



邱建荣, 浙江大学光电科学与工程学院教授, 博士生导师。国家杰出青年基金获得者, 教育部长江学者特聘教授, 美国光学学会 Fellow, 美国陶瓷学会 Fellow, 世界陶瓷科学院院士。曾获日本稀土学会学术奖、日本陶瓷协会学术奖、国际 Otto-Schott 研究奖。主要从超快激光与物质相互作用、玻璃与光纤材料、非线性与发光材料等研究。在 *Science*、*Nat. Photonic*、*Nat. Commun* 等期刊发表论文 500 余篇, SCI 他引 28 800 余次。兼任《激光与光电子学进展》执行主编,《硅酸盐学报》和美国陶瓷学会等期刊副主编。