

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 04-0231-25
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.04.003



Mg-Al-O-N 体系中几种典型透明陶瓷材料

齐建起^{1,2}, 冯 钊^{1,3}, 黄 旭¹, 魏 念^{1,2}, 承 刚^{1,2}, 廖志君^{1,2}, 卢铁城^{1,2,3}

¹ 四川大学 物理学院, 成都 610064

² 高能量物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064

³ 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064

摘 要: 透明陶瓷作为一类既具有类似玻璃高光学透明性又兼具类似单晶高熔点、高强度、高硬度和高化学稳定性等优异理化性能的结构功能一体化材料, 可在多种极端环境 (耐高温、抗冲击和抗强辐射等) 下作为光学窗口应用, 还可以通过稀土离子或过渡离子掺杂等手段发展其激光、荧光等性能。在目前已经发展出的陶瓷材料体系中, Mg-Al-O-N 体系中几种透明陶瓷材料 (如 Al_2O_3 、 MgO 、 AlN 、 MgAl_2O_4 、 AlON 、 MgAlON 等) 是研究最为广泛的透明陶瓷材料。本文简述了这几种材料结构、性能、制备研究进展和应用情况, 并对其未来的发展进行了展望。

关键词: 透明陶瓷; Mg-Al-O-N 体系; 制备技术

Typical Transparent Ceramics in Mg-Al-O-N System

QI Jian-Qi^{1,2}, FENG Zhao^{1,3}, HUANG Xu¹, WEI Nian^{1,2}, CHENG Gang^{1,2},
LIAO Zhi-Jun^{1,2}, LU Tie-Cheng^{1,2,3}

¹ College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China

² Key Laboratory of High Energy Density Physics of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China

³ Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: Transparent ceramics have both the high light transmission properties like glasses and unique physicochemical properties such as high melting points, high strength, high hardness and good chemical stability like single crystal materials. The combination of outstanding structural and

收稿日期: 2018-0-15

收到修改稿日期: 2020-05-20

基金项目: 四川省重点研发项目 (2018GZ0530; 2019YFG0440); 遂宁市重点研发项目。

第一作者: 齐建起 (1981 -), 男, 山东济宁人, 教授。E-mail: qijianqi@scu.edu.cn。

通讯作者: 承 刚 (1975 -), 男, 四川自贡人, 讲师。E-mail: 787485824@qq.com。

通讯作者: 卢铁城 (1970 -), 男, 河南洛阳人, 教授。E-mail: lutiecheng@scu.edu.cn。

functional performances promises the ceramics can find the wide applications as optical windows in extreme environments such as high temperature, severe impact and strong radiation conditions. Besides, transparent ceramics can be functionalized by doping rare earth or transition metal ions and the doped materials can be used in laser and fluorescent systems. Among the fast-growing ceramic systems, transparent ceramics in the Mg-Al-O-N system, such as Al_2O_3 , MgO , AlN , MgAl_2O_4 , AlON and MgAlON , are drawn intense attentions by researchers. In this work, the structure, property, preparation technology and application of these material are summarized, and the future research prospects are also proposed in the work.

Keywords: Transparent ceramics; Mg-Al-O-N system; Preparation technology

透明性是材料的一种特殊物理属性。通俗来讲, 当一束光线入射至材料时, 光线将在材料表面和内部发生三种重要的物理现象: 反射、吸收和透射^[1], 而透明性则是允许进入材料的光线可以穿透材料, 而不是被材料表面反射或吸收。一般来说, 材料对光线的吸收取决于材料的禁带宽度。对于无机氧化物等电介质材料来说, 其禁带宽度较宽, 因此一般具有可见光透明性。除吸收外, 材料表面光洁度对光线反射具有显著影响, 高光洁度平面可以有效降低光散射, 提高材料透明性。

材料的透明性可以用透明度来量化: 当一束光强为 I_0 的光入射至材料表面时, 如果透过光强为 I , 则材料透明度为 I/I_0 。

常用的传统透明材料包括玻璃、高分子和碱金属卤化物。为提升透明材料的机械性能等理化性能, 早期发展出了一系列透明单晶材料, 如蓝宝石 (单晶 Al_2O_3)、钇铝石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)、PZN-PT ($\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) 等, 解决了传统透明材料在应用中的瓶颈问题 (如力学性能差、透过谱段窄、缺乏功能性等)。但是, 单晶生长存在设备昂贵、耗时长、生长形状单一和后期加工困难等问题, 这就使得研究人员发展出了多晶透明陶瓷来取代单晶材料。相比单晶而言, 透明陶瓷制备类似于传统陶瓷, 经历了原料制备、近净尺寸成型和烧结等过程, 在制备成本、大尺寸和复杂形状以及在物理性能调控方面呈现出了独特的优势^[2]。

和单晶不同的是, 透明陶瓷是一种由大量晶粒堆垛起来的多晶材料, 每个晶粒的晶向在陶瓷内随机排布, 且晶粒间存在大量晶界。因此和单晶材料相比, 透明陶瓷材料体系除了要求高纯度、无杂质和无缺陷外, 还需要材料具有立方结构体系以及干净无杂质的晶界以避免折射率差异引起的光散射。另外, 在陶瓷材料烧结中, 素坯气孔有可能无法完全排除从而残留在晶粒内或晶界上, 这也会引起严重的光散射。图 1 给出了透明陶瓷中散射源示意图^[3]。因此, 若想获得高透明陶瓷样品, 需要原料具有高纯度且陶瓷要烧结至完全致密化。

自 20 世纪 60 年代第一块多晶 Al_2O_3 透明陶瓷被成功制备以来, 经过几十年的发展, 目前已经对几十种透明陶瓷体系开展了制备研究, 这些体系包括氧化物陶瓷体系 (Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Lu_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等)、氮化物陶瓷体系 (如 AlN 、 Si_3N_4 、 AlON 等)、氟化物陶瓷体系 (如 MgF_2 、 CaF_2 等) 和硫化物陶瓷体系 (如 ZnS) 等^[2]。研究人员不但从体系设计、制备工艺以及性能设计和优化等方面对上述材料展开了广泛研究, 材料的应用研究方面也得到了快速的发展。如在窗口材料方面, 透明陶瓷在军用和民用上可作为高速导弹整流罩、透明装甲、耐高温窗口、电子封装材料、照明灯具等, 也可作为基质材料通过稀土离子和过渡金属离子掺杂使其获得激光、荧光等功能性而得到相应应用^[2]。

在透明陶瓷材料中, Mg-Al-O-N 体系中的多种二元或多元化合物 (Al_2O_3 、 MgO 、 AlN 、 MgAl_2O_4 、 AlON 和 MgAlON) 均为十分重要的透明陶瓷材料, 也是研究者们热门关注的材料体系。因此, 本文针对 Mg-Al-O-N 体系中的上述典型透明陶瓷材料, 就其材料结构性质、研究发展和近期研究进展等多个方面进行简述。

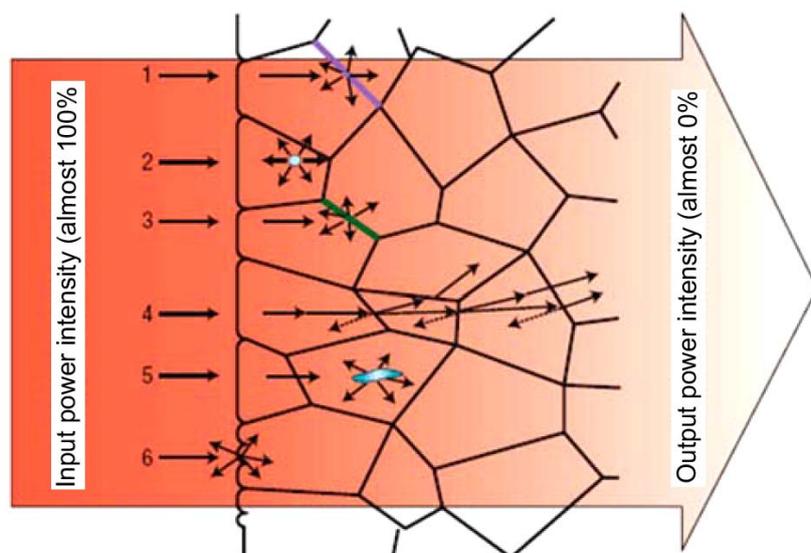


图 1 透明陶瓷内散射源微结构示意图^[3]: (1. 晶界; 2. 气孔; 3. 第二相; 4. 双折射; 5. 杂质; 6. 表面粗糙度)
Figure 1 The scattering sources inside transparent ceramics^[3]: (1. Grain boundary; 2. residual pores; 3. secondary phase; 4. double refraction; 5. inclusions; 6. surface roughness)

1 Al_2O_3 透明陶瓷

Al_2O_3 高温下为稳定的刚玉型结构, 也称为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这一结构六方晶胞的晶胞常数为: $a = 4.75\text{\AA}$, $c = 12.75\text{\AA}$, $c/a = 2.73$ 。此结构可看成是氧离子沿垂直于三次轴的方向上呈六方密堆积排列, 铝离子则在 2 个氧离子层之间, 并填充 $2/3$ 的八面体间隙。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的理论密度约为 3.95 g/cm^3 , 具有高达 2072°C 的熔点。采用单晶生长方法制备得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 俗称“蓝宝石”, 由于具有硬度和抗弯强度等仅次于金刚石的优异力学性能, 是具有重要应用价值的光学窗口材料。

除单晶外, Al_2O_3 是最早被研究的透明陶瓷材料体系。世界上第一块透明陶瓷样品便是由美国 GE 公司的 Coble 博士制备得到的多晶 Al_2O_3 陶瓷^[4], 这一工作开启了透明陶瓷在照明领域的重要应

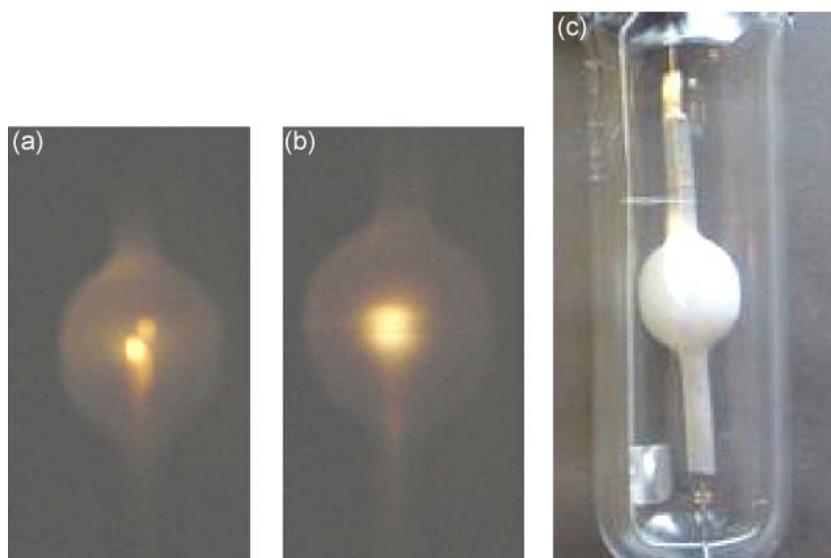


图 2 用于灯罩的透明多晶 Al_2O_3 陶瓷^[6]
Figure 2 Transparent polycrystalline alumina ceramics for lighting^[6]

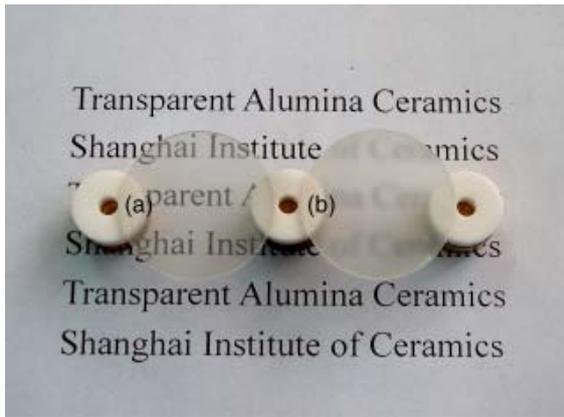


图 3 (a) 采用磁场辅助法和 (b) 未采用磁场辅助所分别制备的 Al₂O₃ 透明陶瓷照片^[7]
 Figure 3 Polycrystalline alumina ceramics fabricated (a) in and (b) outside a magnetic field^[7]

用^[5,6](图 2)。

由于 Al₂O₃ 的六方非光学各向同性使得多晶 Al₂O₃ 晶粒之间存在光散射, 制备高直线透过率 Al₂O₃ 异常困难。为此研究者们采用了多种手段以期提高其光学透过率。如 Mao 等人^[7]考虑在强磁场下 (~ 10 T) Al₂O₃ 晶体的 c 轴平行排列, 应该可以消除由于晶体各向异性带来的光散射, 采用高纯 Al₂O₃ 粉体为原料, 以 MgO 为烧结助剂, 采用 12 T 强磁场下湿法成型获得素坯, 并在 1850°C 下保温 3 h 获得透明 Al₂O₃ 样品, 与随机排布晶粒样品相比透明度大大提高 (图 3)。Mata-Osoro 等人^[8]则采用超高真空烧结进行了 Al₂O₃ 透明陶瓷的制备。他们发现, 超高真空可以

更为有效地排除气孔或者晶界处的杂质, 使得烧结陶瓷的晶界更为洁净, 从而可以有效提高陶瓷的光学特性和力学性能。从 Apetz 等人^[9]基于 Rayleigh-Gans-Debye 散射理论提出晶粒尺寸降低对提高 Al₂O₃ 透明陶瓷直线透过率的有益影响, 再加上 Pecharromán 等人^[10]针对此理论给出一个更为严格的模型, 多种方法也被尝试用来控制烧结样品的晶粒尺寸。如 Krell 等人^[11]采用热等静压后处理方法, 使陶瓷晶粒尺寸降低至 300 nm 左右, 大大提高了样品的直线透过率, 同时使样品的硬度有所提高。

更为重要的是, 新型烧结手段如放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 由于具有快的升降温速率也被大量用于 Al₂O₃ 透明陶瓷烧结中, 并且提出了多种工艺优化措施以提高陶瓷的直线透过率, 如改变烧结温度、升温速率、烧结助剂、粉体原料选择和处理以及改变烧结压力等^[12-15]。如 Kim 等人^[13]采用 SPS 烧结, 以商用 Al₂O₃ 为原料, 以 MgO 为烧结助剂, 通过较高压力 (400 MPa) 和合适烧结温度有效地控制了晶粒尺寸, 可得到高直线透过率 Al₂O₃ 透明陶瓷样品 (图 4)。除 SPS 烧结外, 其他新型方式也被用于透明 Al₂O₃ 烧结中, 如 Cheng 等人^[16]则采用微波烧结方法, 以商用 Al₂O₃ 为原料, MgO 为烧结助剂, 在 1750°C 下保温 15 min ~ 45 min 可以获得具有一定透明度的 Al₂O₃ 陶瓷样品。

和其它透明陶瓷类似, Al₂O₃ 透明陶瓷烧结中通常也加入适量的烧结助剂以促进烧结, 其中 MgO 为最常用的烧结助剂, 其它氧化物如 Y₂O₃、La₂O₃ 等也常被应用于烧结中^[17-19]。

除透明 Al₂O₃ 陶瓷材料制备研究外, 以 Al₂O₃ 材料为基质, 进行稀土离子或者过渡金属离子掺杂

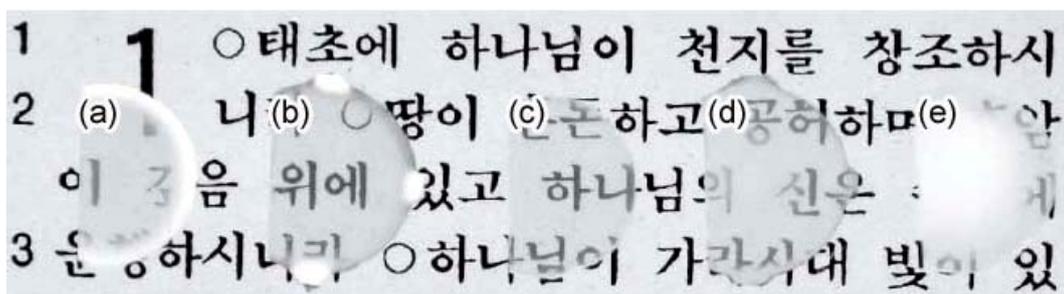


图 4 400 MPa 压力下 SPS 烧结 Al₂O₃ 透明陶瓷照片^[13]
 Figure 4 Alumina samples sintered at 400 MPa by SPS method: (a) 1000°C; (b) 1050°C; (c) 1100°C; (d) 1150°C; (e) 1200°C

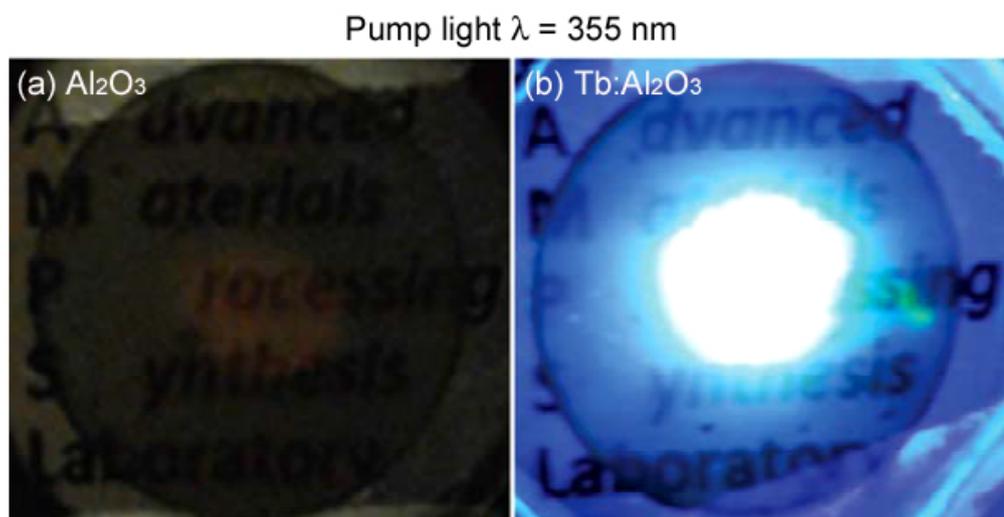


图 5 Tb:Al₂O₃ 透明陶瓷在 355 nm 紫外光激发下的照片^[23]: (a) 未掺杂样品; (b) Tb:Al₂O₃
Figure 5 Photographs of SPS processed ceramics being excited with 355 nm UV pulsed laser light^[23]:
(a) undoped; (b) Tb:Al₂O₃

的制备以及光谱性能研究也被广泛开展。早在 2003 年, Kiiko 等人^[20]便进行了 Cr³⁺ 和 Ti⁴⁺ 掺杂 Al₂O₃ 透明陶瓷的制备, 并对其 X 射线荧光性能和阴极射线荧光性能进行了研究。Dang 等人^[21]则采用 SPS 烧结技术, 在 1100°C ~ 1300°C 采用 2°C/min ~ 100°C/min 的升温速率和 40 MPa ~ 100 MPa 的烧结压力, 研究了不同工艺条件对烧结陶瓷透明度的影响, 最终通过优选工艺获得了高致密度透明度有效提高的 Cr 掺杂透明陶瓷样品。Liu 等人^[22]也采用真空烧结方法制备得到了不同 Cr 浓度的 Al₂O₃ 透明陶瓷, 并就 Cr 含量对陶瓷热释光性能的影响进行了详细研究。在稀土离子掺杂方面, Penilla 等人^[23]采用 SPS 烧结技术制备了 Tb 掺杂 Al₂O₃ 透明陶瓷 (图 5), 发现了 Tb³⁺ 在 485 nm 和 543 nm 处的双峰发射; 结合对荧光寿命的分析, 作者认为该材料作为高能激光材料具有一些潜在应用。近期, Drdlikova 等人^[24-26]采用真空烧结加后期热等静压技术进行了 Nd³⁺、Eu³⁺ 和 Er³⁺ 等稀土离子掺杂 Al₂O₃ 透明陶瓷的制备研究, 并对其透明度、荧光性能和力学性能等进行了详细分析。但是由于稀土离子和 Al 离子在半径上的差异以及所制得的材料透明度还不够高等问题, Al₂O₃ 功能化透明陶瓷与实际应用之间还有一定的距离。

2 MgO 透明陶瓷

MgO 在室温下具有岩盐晶体面心立方结构, 可以避免晶粒排布造成的光散射, 再加上 MgO 具有较宽的能带带隙 (7.8 eV), 不会造成可见光吸收, 从而可以制备成透明陶瓷样品。MgO 具有极高的熔点 (~2850°C) 和低的理论密度 (3.58 g/cm³), 再加上其优异的理化性能, 是透明窗口和传感器防护窗口等的优选材料。因此, MgO 透明陶瓷制备也一直是透明陶瓷材料体系的研究热点之一。

早在 1962 年, 美国著名陶瓷学家 Rice 便首次报道了采用热压法成功制备出 MgO 透明陶瓷^[27]。Fang 等人^[28]以纳米 MgO 粉体为原料、不同含量 LiF 为烧结助剂, 在真空或 Ar 气氛 1100°C 保温 30 min ~ 60 min 制备了 MgO 陶瓷 (图 6), 并且着重研究了热压样品在常规加热和微波加热下的退火效应。研究发现, 相比于传统加热, 微波加热使得样品产生二次结晶从而晶粒长大更为明显, 这对晶界上 LiF 的排除以及材料透明度的提高十分有益。Misawa 等人^[29]采用沉淀法自制了 MgO 粉体, 通过素坯成型和真空条件 1600°C 保温 2 h 烧结, 成功获得了 MgO 透明陶瓷。他们认为, 在沉淀过

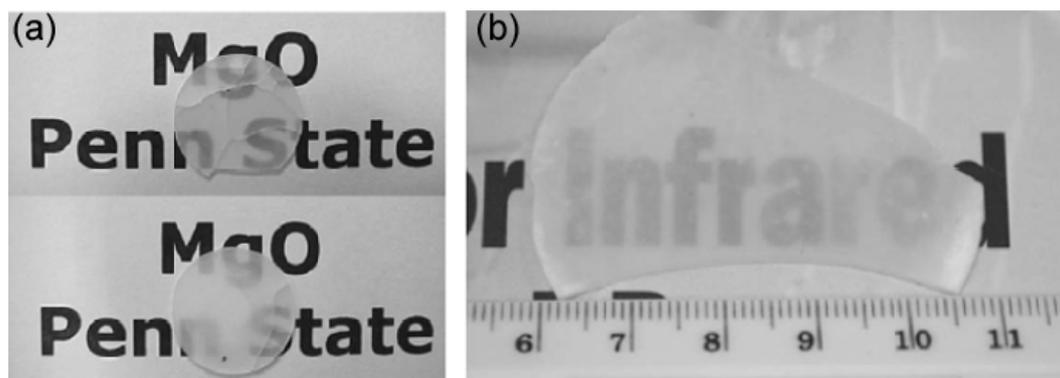


图 6 采用热压法制备 MgO 透明陶瓷退火后照片^[28]: (a) Ar 气氛; (b) 真空气氛
Figure 6 As-annealed translucent MgO ceramic pellet fabricated by hot-pressing in (a) Ar and (b) vacuum

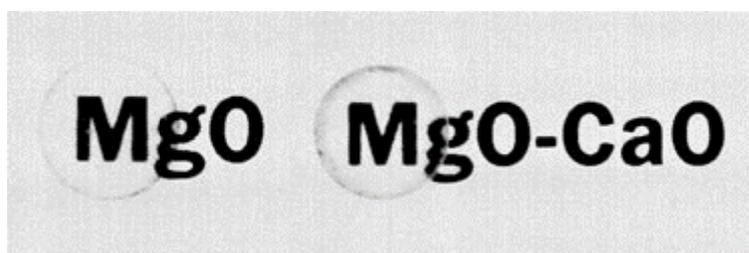


图 7 采用 SPS 烧结制备的纳米晶粒 MgO 和 CaO 掺杂 MgO 透明陶瓷^[33]
Figure 7 Photograph of MgO and MgO-CaO transparent nanoceramics by SPS method^[33]

程中烧杯中的 SiO_2 和 BO_2 等会部分溶解于溶液中, 并和沉淀物一起析出, 对 MgO 的烧结致密化起到重要促进作用。Leipold 等人^[30]采用在 800°C 下先热等静压再后续热退火的方法成功获得了高透明度、精细晶粒的 MgO 透明陶瓷。Itatani 等人^[31]则利用气相氧化法制备了平均粒径约为 57 nm 的单分散 MgO 粉体, 将粉体成型并先在 1600°C 左右保温 5 h 真空烧结后, 再在相同温度下热等静压 0.5 h , 获得了 $500\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ 光谱范围内透过率可达 $52\% \sim 55\%$ 的透明 MgO 陶瓷样品, 样品真空烧结后和热等静压后的平均粒径分别为 $10.7\text{ }\mu\text{m}$ 和 $199\text{ }\mu\text{m}$ 。Chaim 等人^[32]以晶粒尺寸约为 11 nm 的 MgO 粉体为原料, 采用 SPS 烧结并通过 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 和 $750^\circ\text{C} \sim 825^\circ\text{C}$ 下两步保温方法, 获得了晶粒尺寸在纳米范围、厚度为 1.5 mm 的透明 MgO 陶瓷样品, 其最高透过率可达 40% 。Chaim 等人还进一步发现, 采用 SPS 烧结的样品由于还原性气氛而呈棕色, 这可能是由于 O 空位色心所造成。Tran 等人^[33]采用激光烧蚀法获得粒径仅为 7 nm 米的非水解 MgO 纳米粉体, 采用 SPS 烧结在 300 MPa 压力下 $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 保温 $15\text{ min} \sim 30\text{ min}$ 获得了可见光到近红外范围内透过率高达 72% 的 MgO 透明陶瓷样品 (图 7)。更为重要的是, 样品的晶粒尺寸均为纳米级。随着温度升高, 陶瓷晶粒尺寸由 25 nm 增至 70 nm 。近期, Jiang 等人^[34]也采用纳米 MgO 粉体为原料, LiF 为烧结助剂, 通过优化烧结制度和助剂添加量, 获得了在红外光谱范围内 ($3\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$) 透过率高达 85% 以上的 MgO 陶瓷样品, 为 MgO 在红外窗口的应用打下基础。Chen 等人^[35]采用沉淀法自制的纳米 MgO 粉体, 在不添加烧结助剂情况下, 空气下 1400°C 无压烧结保温 2 h 便得到了具有一定透明度的 MgO 透明陶瓷, 陶瓷的晶粒尺寸在 $6\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

由于 MgO 具有极高的熔点, 其致密化烧结需要在极高高温下进行。因此即使在压力辅助烧结方式下, 也需要加入合适的烧结助剂以有效降低烧结温度和烧结难度。对 MgO 来说, LiF 是最为有效也是最为常用的烧结助剂。这是由于在烧结过程中 LiF 可在晶界上形成液相从而作为晶粒重排的润滑剂, 或在压力辅助烧结中可以作为辅助传质媒介等^[36]。SuZuki 等人^[37]发现 Ca 离子也可以作为 MgO

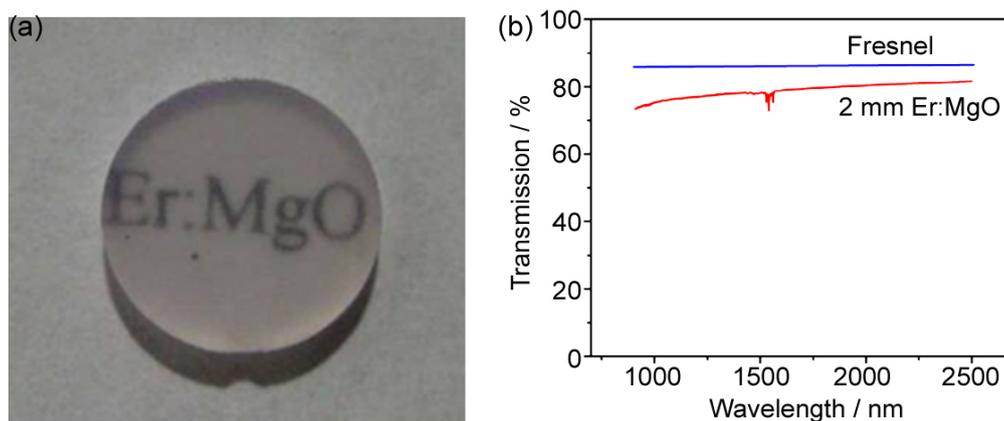


图 8 (a) Er^{3+} 掺杂 MgO 透明陶瓷及其 (b) 透过谱图^[45]

Figure 8 (a) The photograph of transparent pellet of $\text{Er}^{3+}:\text{MgO}$ ceramic and (b) its transmission spectrum^[45]

透明陶瓷烧结的有效助剂。但是，如何选择合适的助剂添加量还需根据原料粉体特性、烧结方式等进行优化确定。

除因为具有优异机械性能和透光性能而可以作为窗口材料之外， MgO 透明陶瓷的功能化也备受研究者关注。Wakahara 等人^[38]采用 SPS 烧结获得了具有较高透明度的 MgO ，对样品的发光性能进行了研究。他们发现，在 251 nm 的激发下，样品存在峰值在 390 nm 的光发射，且光发射来源于样品中的 F^+ 色心。由于发光的长衰减时间，样品呈现磷光发光特性。随后 Kato 等人^[39]对这种色心发光进行了较为系统的研究，并探讨了其在射线剂量探测方面的潜在应用。随后，为增加探测灵敏度，他们又研究了多种稀土离子和过渡金属离子（如 Y、Tb 和 Cr）以及其它离子（如 C、Ca 等）作为荧光增强离子掺杂 MgO 透明陶瓷的制备方法和光谱性能，得到了一系列有益结果^[40–44]。近期，Sanamyan 等人^[45]成功将 Er^{3+} 和 Nd^{3+} 离子掺杂至 MgO 透明陶瓷（图 8），并对其光谱性质进行了系统研究。研究表明，结合 MgO 在热导率上的优越性，这一材料有望成为透明陶瓷激光介质材料。

3 AlN 透明陶瓷

AlN 为 Al 的氮化物，具有六方晶系的纤维锌矿结构。AlN 所具备的优异理化性能包括极高的热导率 ($320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和绝缘性能 ($1011 \Omega\cdot\text{cm} \sim 1013 \Omega\cdot\text{cm}$)，是极佳的电子封装基板材料。另外，由于 AlN 具有较宽的能带带隙 ($\sim 6.2 \text{ eV}$)，因此在完全致密情况下也可以做成透明材料。但是由于 AlN 的六方晶体结构和强共价键结合等性质，造成其具有极低的烧结活性。因此 AlN 烧结通常需要引入有效烧结助剂，并且烧结需要在高温或辅助压力烧结等极端条件下才能达到致密透明化。

早在 1984 年，Kuramoto 等人^[46]就采用自制 AlN 粉体进行了 AlN 透明陶瓷烧结制备的尝试。他们通过碳热还原法在 1600°C 下保温 5 h 获得了纯相 AlN 粉体，在此基础上通过热压（加烧结助剂和不加烧结助剂）和添加烧结助剂无压烧结方法获得了 AlN 透明陶瓷，厚度为 0.5 mm 的烧结样品在 $5.5 \mu\text{m}$ 处最高透过率可达 39%（图 9）。随后，他们又采用自制粉体结合流延成型制备出透明度大于 40% 的薄形 AlN 样品，并对其在电子基板领域应用的可行性进行了详细研究^[47]，紧接着又将工艺改进使样品性能进一步得到提升^[48]。国内方面，早在 1999 年中科院上海硅酸盐研究所周艳平等人^[49,50]便开始尝试了透明 AlN 陶瓷的制备。他们采用自制 AlN 粉体，以 CaC_2 为烧结助剂，在 $1600^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ 下热压 6 h \sim 12 h，获得了厚度为 0.5 mm 的透明陶瓷样品，透过率可达 50%。

除传统烧结方式外，多种新型烧结方式也被应用于 AlN 透明陶瓷制备中。如傅正义等人^[51,52]自

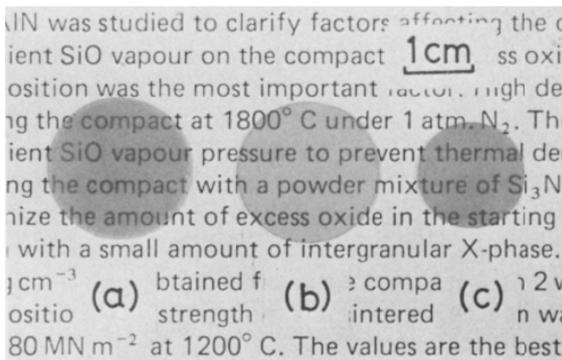


图 9 透明 AlN 陶瓷照片: (a) 未添加烧结助剂热压; (b) 添加烧结助剂热压; (c) 添加烧结助剂无压烧结)^[46]

Figure 9 The photographs of transparent AlN ceramics: (a) hot-pressed without additive; (b) hot-pressed with additive; (c) pressureless-sintered with additive

2002 年起开始采用 SPS 进行透明 AlN 陶瓷烧结致密化的尝试, 并成功获得了半透明 AlN 样品, 随后通过优化烧结工艺和优选添加烧结助剂等方式, 使烧结样品的透过率提高至 60% 左右^[53-55]。另外, Cheng 等人^[56]采用平均粒径约为 1.5 μm 的商业化 AlN 粉体, 通过微波烧结也成功实现了半透明 AlN 陶瓷的制备, 厚 0.8 mm 的样品最高透过率可达 40%。并且他们的研究发现, 相对传统烧结来说, 微波烧结虽不能明显降低烧结温度, 但可以有效地降低烧结所用时间 (30 min ~ 60 min)。卢斌等人^[57]也采用微波烧结对 AlN 透明陶瓷制备进行了相关研究, 研究发现微波烧结可进一步降低陶瓷烧结温度, 在不添加烧结助剂情况下, 1700°C 下保温 2 h 即可得到具有一定透明度的陶瓷样品。

在 AlN 透明陶瓷烧结中, 由于含氧化合物烧结助剂 (如 Ca₃Al₂O₆) 的引入和烧结气氛的影响, 不同含量的 O 普遍会融入至 AlN 晶格中。O 的引入一方面会对样品的热物性能产生显著影响; 另一方面也会使得 AlN 具有除透明性之外的其它光学性能。如 Honma 等人^[58]采用 Ca₃Al₂O₆ 为烧结助剂进行 AlN 透明陶瓷制备, 他们的研究发现, 不同烧结助剂添加量除对陶瓷透过率有显著影响外, 烧结制备的样品还具有明显的由于 O 缺陷造成的阴极发光特性。Kojima 等人^[59]也研究了以 SrF₂ 为烧结助剂所制备 AlN 透明陶瓷的透过性变化及其所具有的闪烁和射线荧光等性能。

近年来, 通过稀土离子或过渡金属离子掺杂实现 AlN 透明陶瓷功能化的研究也备受研究者关注。尤其是结合 AlN 在高热导率方面的独特优势, 功能化 AlN 透明陶瓷有望在激光、荧光等领域得到应用。2011 年, Merkle 等人^[60]以商用 AlN 粉体为原料, 以 Er³⁺ 为掺杂离子, 采用热压烧结方法在 2000°C 下保温 24 h 首次得到了具有一定透明度的稀土掺杂 AlN 陶瓷样品, 并对其发光性能、荧光寿命和发光机制等进行了深入分析。Wieg 等人^[61]采用 SPS 烧结方法制备了 Tb:AlN 陶瓷 (图 10)。他们发现, 采用这种非平衡状态的烧结方式, 一方面避免了稀土离子和 Al 离子半径差异大造成的掺杂量低的不

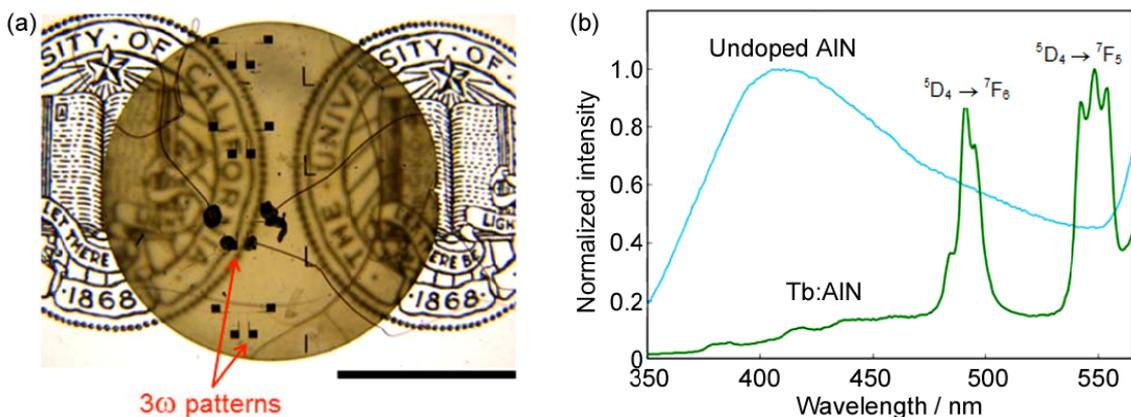


图 10 采用 SPS 烧结制备的 (a) Tb:AlN 透明陶瓷及其 (b) 荧光光谱^[61]
Figure 10 (a) Photograph and (b) PL measurements of transparent AlN ceramic by SPS method^[61]

足,另一方面,相比传统钇铝石榴石 ($Y_2Al_5O_{12}$, YAG) 激光陶瓷来说,掺杂 AlN 陶瓷的热导率可以提高 7 倍以上,且该陶瓷样品在整体热机械性能上与传统成熟激光陶瓷介质 (如 YAG) 相比展现出了独特优越性,这对高功率激光器的热问题解决和高功率激光输出是非常有益的。随后,他们又针对作为激光增益介质和荧光陶瓷介质的应用,研究了 Nd 离子和 Ce 离子在 AlN 陶瓷中的掺杂行为以及相应的透明陶瓷的制备^[62,63]。

近期,对 AlN 透明陶瓷的研究主要集中于粉体合成工艺优化^[64]、新型烧结引入^[65–66]、烧结助剂的作用机理^[67]和烧结气氛控制^[68]等,以期进一步提高陶瓷的透光性和实用性。如最近 Son 等人^[66]以新型 MgF_2 为烧结助剂,采用 SPS 烧结技术,并借助于 MgF_2 低熔点的液相烧结促进和 SPS 的快速技术,获得了透过率大于 70% 的透明 AlN 陶瓷样品 (图 11)。但是,由于作为一种六方结构材料,和 Al_2O_3 类似,AlN 各向异性的光学性质使其难以制备出高透明实用化陶瓷样品,因此高透明 AlN 透明陶瓷的制备还需进一步探索。

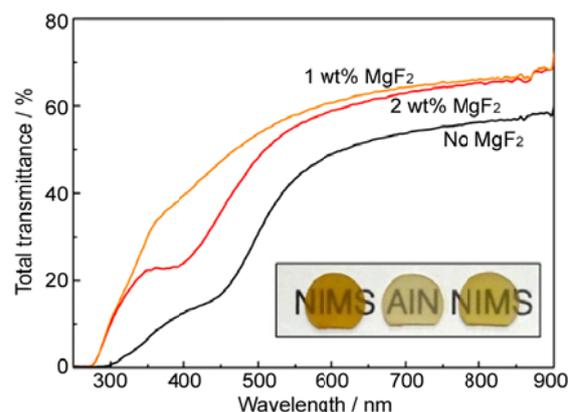


图 11 采用 MgF_2 助剂 SPS 烧结制备的 AlN 高透明陶瓷及其透过光谱^[66]

Figure 11 Transparent AlN ceramics and their total transmittance by SPS with MgF_2 additive^[66]

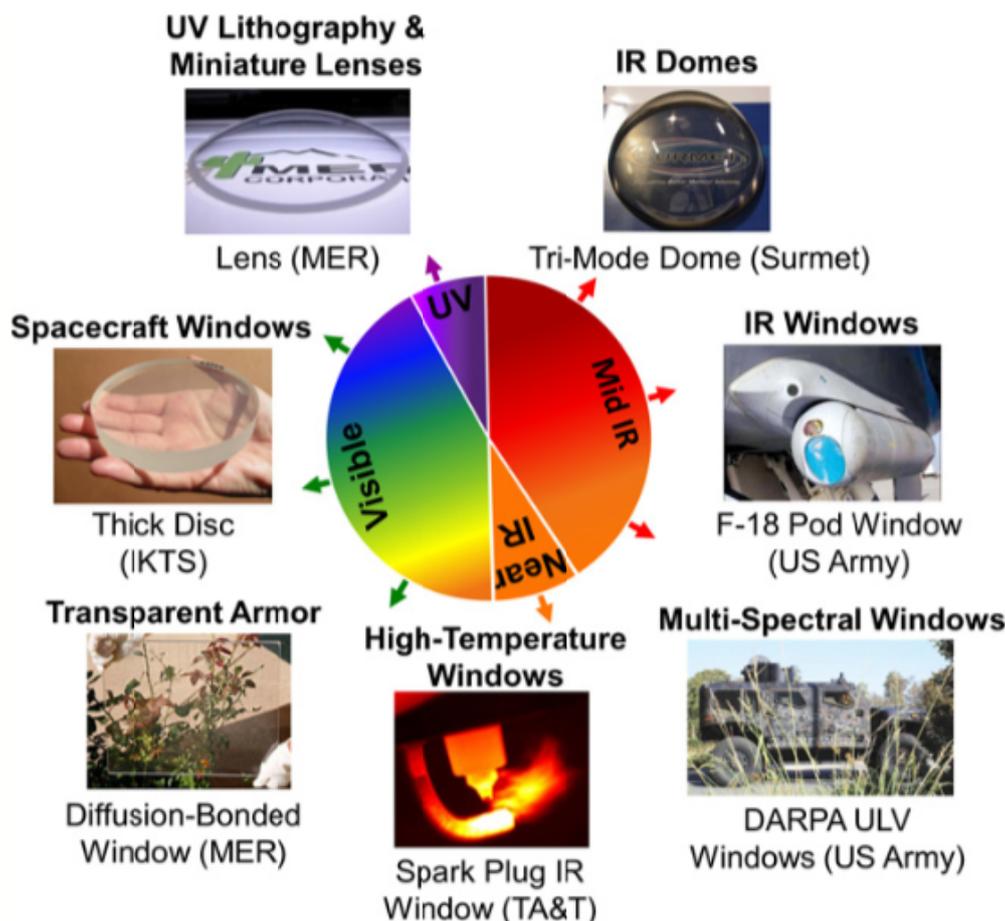


图 12 高透明 $MgAl_2O_4$ 陶瓷样品及其典型应用^[70]

Figure 12 Select applications of transparent spinel components^[70]

4 MgAl₂O₄ 透明陶瓷

MgAl₂O₄ 在常温下具有尖晶石型立方结构。在该结构中，氧离子按面心立方紧密堆积排列，二价阳离子 (Mg²⁺) 充填于 1/8 的四面体空隙中，三价阳离子 (Al³⁺) 充填于 1/2 的八面体空隙中，此为正尖晶石结构。通常下，随着制备条件不同，Al³⁺ 离子常部分占据四面体间隙，而相应数量的 Mg²⁺ 离子则占据八面体间隙，从而形成反尖晶石结构。其中，如果 Al³⁺ 全部占据四面体间隙，则为完全反尖晶石结构，否则为部分反尖晶石结构。由于尖晶石结构的光学各向同性，MgAl₂O₄ 可以制备成高直线透过率陶瓷样品。再考虑其宽的光谱透过范围 (0.2 μm ~ 5.5 μm) 和高强度、高硬度等力学性能，MgAl₂O₄ 是最具潜力的一种透明光学窗口材料，在高温透镜窗口、整流罩和装甲等领域都具有重要应用 (图 12)。

对 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的制备尝试开始较早。1974 年，Bratton 等人^[69]便采用共沉淀法制备了 MgAl₂O₄ 粉体，然后以少量 CaO 为烧结助剂进行了 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的制备。他们发现，先在真空中 1500°C ~ 1600°C 烧结 1 h 然后在 1750°C ~ 1850°C 真空或 Ar 气氛烧结 16 h 可以获得可见光透过率约为 70% 的陶瓷样品。随后，研究者们进行了大量关于 MgAl₂O₄ 粉体和透明陶瓷的研究，其中可制备达到应用水平样品的方法主要是将 MgAl₂O₄ 样品热压或真空烧结预处理后，再采用热等静压处理进一步排除陶瓷内的气孔等微缺陷，从而获得高透明 MgAl₂O₄ 透明陶瓷样品^[70-73]，且在制备过程中常用 LiF 作为烧结助剂来提高陶瓷的透明性。

近年来，一些新型陶瓷烧结方法 (如 SPS 烧结、超高压低温烧结等) 也被用于制备 MgAl₂O₄。在压力辅助下，借助于快速升降温 (SPS) 或者超高压 (超高压低温烧结)，一方面可使 MgAl₂O₄ 陶瓷致密化透明温度大大降低，另一方面烧结制备过程中的晶粒长大得到有效抑制，从而可以使所得样品的晶粒由传统烧结的微米级降至亚微米级甚至纳米级。和 Al₂O₃ 透明陶瓷类似，陶瓷晶粒降低一方面可以改善 MgAl₂O₄ 陶瓷的力学性能^[74]，另一方面晶粒纳米化也可使其具备传统微米级陶瓷所不具备的独特光学性质等物理性能^[75]。如 Frage 等人^[76]采用 SPS 烧结成功获得了具有较高透明度的 MgAl₂O₄ 透明陶瓷样品。他们的研究发现，在 SPS 烧结中 LiF 助剂的加入非常有利于透明度的提升，且显著影响了陶瓷的断裂方式。随后 Morita 等人^[77]发展的基于 SPS 两步烧结制度可有效避免烧结过程杂质的引入和有利于陶瓷透明度的提升，是目前大部分研究人员在进行 SPS 烧结时普遍采用的方法。Lu 等人^[78]则采用合成金刚石用的六面顶压机，在超高压较低温度下 (~ 5 GPa 和 ~ 600°C) 在晶粒几乎不长大的情况下实现了 MgAl₂O₄ 陶瓷的致密化透明，并发现了在超高压低温条件下，陶瓷完全不同于常规烧结晶粒融合长大的致密化机制^[79,80]，并提出了超高压下通过应力屈服和弛豫

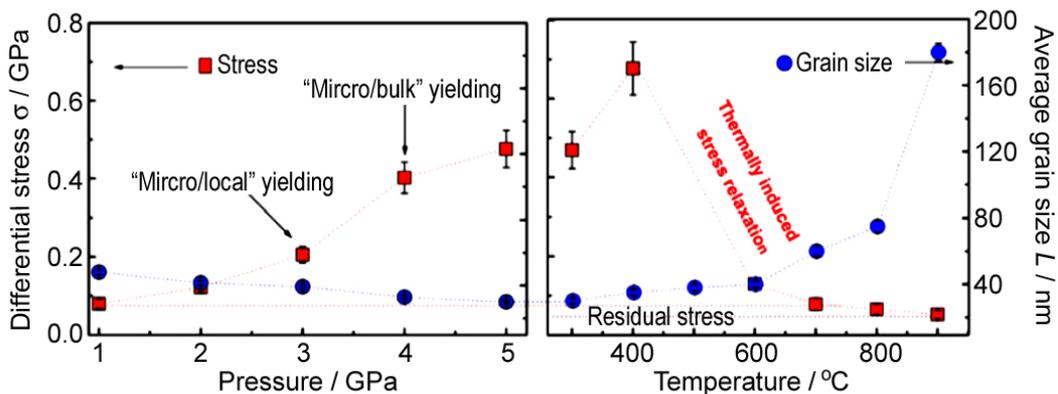
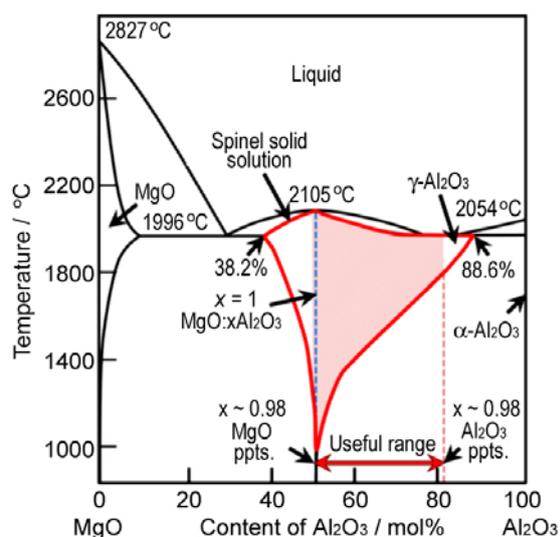


图 13 超高压下 MgAl₂O₄ 陶瓷内屈服强度和晶粒大小随压力和温度的变化关系^[80]

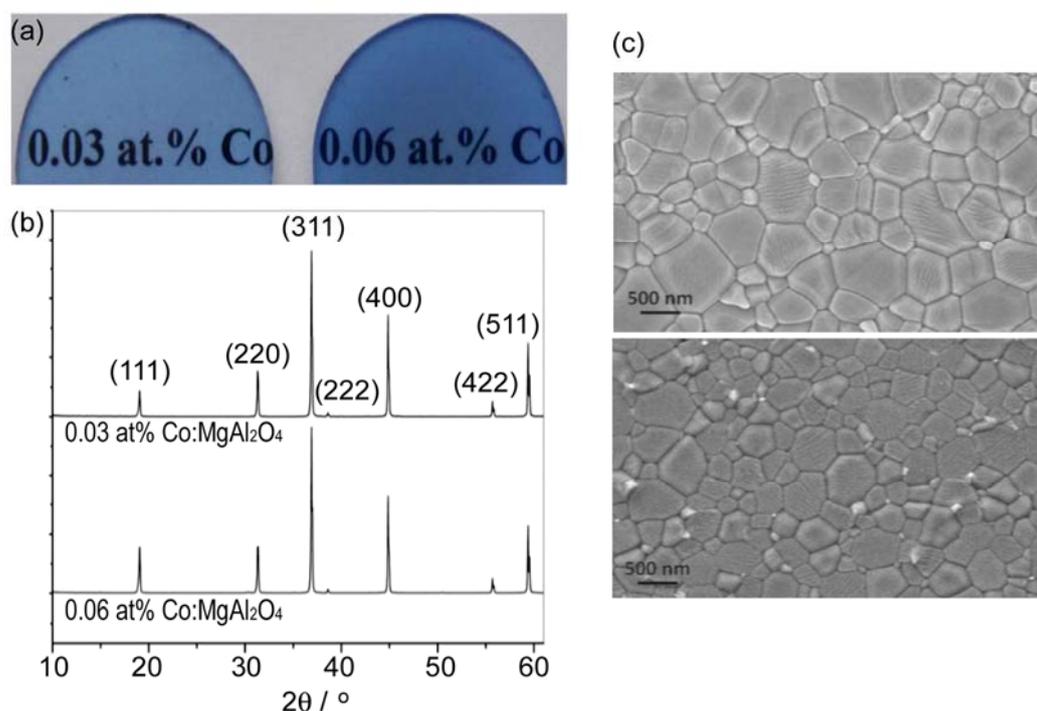
Figure 13 The yield strength and average grain size of MgAl₂O₄ as function of pressure and temperature^[80]

图 14 MgO-Al₂O₃ 体系相图^[70]Figure 14 Phase diagram of MgO-Al₂O₃ system^[70]

达到致密化透明的独特机制 (图 13)。另外, 考虑到 MgAl₂O₄ 可看成 MgO 和 Al₂O₃ 的固溶体且具有较宽的固溶范围^[70] (MgO·xAl₂O₃, x 可高达 6, 如图 14 所示), 不同 *n* 值对陶瓷透过率和力学性能的影响也得到了研究^[81,82]。

同时, 对 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的功能化也进行了大量的研究, 并取得了许多有益结果。如 Fu 等人^[83]为结合 MgAl₂O₄ 优异的光学性能和进一步提高其介电性能, 采用 SPS 烧结制备了 Zn 掺杂 MgAl₂O₄ 透明陶瓷, 并在保持陶瓷高透过率的前提下, 通过适量的 Zn 掺杂使陶瓷介电性能得到有效改善。Boulesteix 等人^[84]采用 SPS 烧结研究了 Nd 掺杂 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的制备及其光谱性能。研究发现, 采用不加压真空烧结然后加压烧结的 SPS 烧结技术可以获得具有较高透

明度的亚微米晶粒 MgAl₂O₄ 陶瓷, 且陶瓷在 808 nm 激发下可实现近红外的光发射。Wätzig 等人^[85]和 Wiglusz 等人^[86]则分别研究了 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 掺杂 MgAl₂O₄ 透明陶瓷在紫外 (260 nm) 激发下的蓝光和红光发射现象。而对其它稀土掺杂离子 (如 Sm、Ho、Yb 和 Tb 等)^[87–89], 目前仅有对粉体的制备和荧光性能的报道。在过渡金属离子掺杂方面, Sun 等人^[90,91]研究了 Mn 掺杂 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的真空烧结制备和光谱性质, 并和 Mn 掺杂 MgAl₂O₄ 单晶的光谱性质进行了比较研究。近期, 多位研究学者分别研究了 Co 掺杂 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的制备和光谱性能及其作为近红外固体激光器饱和吸

图 15 不同浓度 Co 掺杂 MgAl₂O₄ 透明陶瓷的 (a) 宏观形貌、(b) 物相和 (c) 微观形貌^[92]Figure 15 (a) Photograph, (b) XRD spectra and (b) SEM pictures of Co:MgAl₂O₄^[92]

收体的可行性^[92-94]。如 Wajler 等人^[92]采用共沉淀法自制 Co 掺杂粉体, 采用 SPS 烧结获得了呈蓝色的掺杂 MgAl_2O_4 陶瓷样品 (图 15), 并对其光谱吸收性能进行了详细研究。另外, 也有其它离子 (如 In^{3+} 等) 掺杂 MgAl_2O_4 荧光粉体的制备和光谱性能的研究^[95]。

5 AION 透明陶瓷

AION 可以认为是 Al_2O_3 和 AlN 的固溶体, 也可以看作是 N 稳定的具有尖晶石立方结构的 Al_2O_3 , 具有各向同性的光学性质。AION 具有与单晶蓝宝石相近的物理化学性质, 而且在机械韧性、制备成本、生产周期等方面均优于蓝宝石, 是一种重要的军工材料, 可作为蓝宝石的替代品应用于透明装甲、红外窗口、导弹整流罩等领域。

AION 材料的发现可以追溯到 1946 年。日本科学家 Yamaguchi^[96]首先发现了在高温下 Al_2O_3 存在立方相, 后来发现 Al_2O_3 立方相存在的原因是 N 元素的引入。1959 年, Yamaguchi 和 Yanagida^[97]提出在 Al_2O_3 - AlN 固溶体系中存在有尖晶石结构的立方相。 Al_2O_3 中 N 的引入使得其低温尖晶石立方结构可在高温下存在, 因此有可能制备出一种新型的透明陶瓷材料。随后, McCauley^[98]给出了 AION 的简单模型并制备出了第一块透明 AION 陶瓷^[99] (图 16)。同时, 由于对新型透明装甲材料和机械热稳定性电磁窗口材料的研发兴趣大增, 美国 Raytheon 公司率先对这种材料的产业化进行了大量的研究, 其研发的产品已经可以达到实用化水平。随后, Raytheon 公司将技术转让给了美国 Surmet 公司, Surmet 公司在原有基础上继续扩大了其 AION 透明陶瓷产品的产能 (图 17)。

AION 透明陶瓷的制备工艺可以简单地分为固相反应烧结法和两步法。固相反应烧结法就是将 Al_2O_3 和 AlN 按一定比例混合然后成型、反应烧结成 AION。McCauley 等人制备的第一块 AION 透明陶瓷采用的就是这一方法^[99]。大致步骤为: 将 Al_2O_3 粉体和 AlN 粉体在乙醇中球磨混合均匀, 经干燥后得到 Al_2O_3 和 AlN 的均匀混合粉体; 再将该混合粉体成型、等静压, 最后得到的生坯在石墨炉里氮气气氛反应烧结成透明 AION 陶瓷。随后的研究者如 Lee 等人^[100]、Uchiyama 等人^[101]、Clay 等人^[102]也用类似的固相反应烧结法制备出了透明或半透明 AION 陶瓷。国内方面, 武汉理工大学的魏巍等人^[103]采用高纯的 Al_2O_3 和 AlN 粉体为原料, 以 SPS 技术制备出了 AION 透明陶瓷 (图 18), 缩短了制备时间并降低了烧结温度。他们采用 SPS 法, 在 1700°C 保温 10 min 制备出的厚度为 0.5 mm 的样品在红外波段最大透过率可达 75.2%。另外, Cheng 等人^[104]研究了以固相反应烧结法为基础,

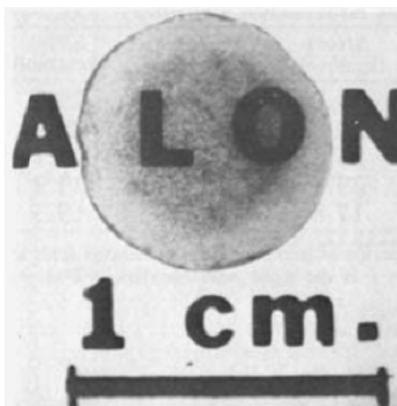


图 16 McCauley 与 Corbin 制备的第一块 AION 透明陶瓷^[99]

Figure 16 The first AION transparent ceramic made by McCauley and Corbin^[99]



图 17 Surmet 公司的 AION 样品 (来自于 www.surmet.com)

Figure 17 AION products from Surmet Company (from www.surmet.com)

通过微波烧结法制备 AION 陶瓷的技术。他们同样采用 AlN 和 Al₂O₃ 粉体为原料, 将制成的生坯在 1 atm 的流动 N₂ 中, 1800°C 温度条件下微波加热处理 1 h, 得到了相对密度为 99.4% 的 AION 透明陶瓷样品 (图 19)。

所谓两步法, 就是先制备出 AION 粉体再进行成型和烧结的方式。该方法的关键是制备出具有高烧结活性的 AION 粉体。AION 粉体制备方法主要有固相反应法、碳热还原氮化反应法和铝热还原氮化反应法, 其各自的反应方程及反应温度列于表 1。

AION 粉体的制备是 AION 透明陶瓷制备的关键技术, 针对这一课题国内外都展开了大量的研究。Bandyopadhyay 等人^[105]研究了以 α-Al₂O₃ 和 AlN 为原料合成 AION 粉体, 且主要分析了反应温度和时间对 γ-AION 相生成的影响, 认为 N 在 γ-AION 晶格中的扩散决定了反应速率。齐建起等人^[106]也对固相反应法合成 AION 粉体展开了研究, 但采用的是纳米级高纯 Al₂O₃ 和 AlN 为原料, 当 Al₂O₃ 和 AlN 的摩尔比为 3:2 时, 在 1750°C 合成了纯相的 AION 粉体。碳热还原氮化反应法是研究较多也是目前可实现粉体批量化生产的方法。美国 Raytheon 公司的 Hartnett 等人^[107]在其专利中采用高纯 C 和 γ-Al₂O₃ 为原料粉体, 研究了 C 含量对 AION 粉体合成的影响, 当 C 含量为 5.6 wt% 时, 在 1820°C 下保温 40 min 可获得 AION 含量超过 99.9% 的粉体。关于碳热还原氮化反应法制备 AION 粉体的近期研究主要集中在生成温度、反应时间、生成机理等方面。如 Willems 等人^[108]的研究表明, 即便温度低于 1700°C 下也可制备出 AION 粉体。庞微等人^[109]的研究发现通过调节不同结构的纳米 Al₂O₃ 的配比和工艺参数, 也可以在 1700°C 这一较低温度下合成出纯相 AION 粉体。另外, 也有采用以有机物包裹 γ-Al₂O₃、然后裂解碳化作为间接碳源的方法来试图改进碳热还原氮化反应法。如 Jin 等人^[110]采用脲醛树脂包裹 γ-Al₂O₃ 然后裂解碳化的方法作为碳热还原氮化反应法原料, 在较低温度下制备出了粒径较小的 AION 粉体, 谢修敏等人^[111]也做了类似的工作。在碳热还原氮化反应法制备 AION 粉体的过程中, 谢修敏等人^[112]提出了一种气-固两相共同作用生成 AION 的机制。另外, 铝热还原氮化法也可用于 AION 粉体的制备。Miao 等人^[113]在其专利中以两种物相的 Al₂O₃ (γ-Al₂O₃: 85 wt%; α-Al₂O₃: 15 wt%)



图 18 SPS 烧结制备的 AION 透明陶瓷^[103]
Figure 18 AION transparent ceramic prepared by SPS method^[103]



图 19 微波烧结制备的 AION 样片^[104]
Figure 19 AION transparent ceramic prepared by microwave sintering^[104]

表 1 AION 粉体的合成方法
Table 1 The typical methods for AION powder synthesis

Reaction equation	Reaction temperature
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{AlN}(\text{s}) \rightarrow \text{AION}(\text{s})$	$\geq 1650^\circ\text{C}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AION}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	$\geq 1700^\circ\text{C}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Al}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AION}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	$\geq 1700^\circ\text{C}$

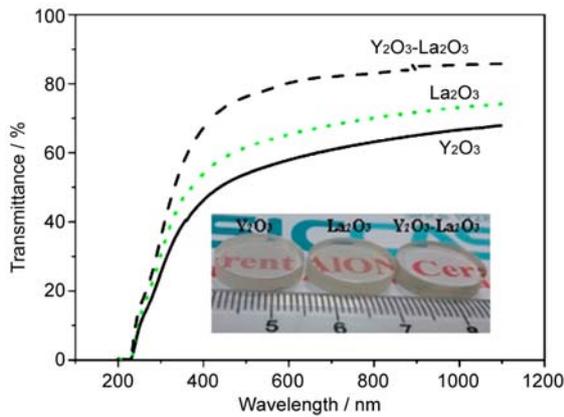


图 20 热等静压制备的 AION 样片^[121]
 Figure 20 AION transparent ceramics by HIP treatment^[121]

和 Al 粉为原料, 按一定比例研磨、混合后在 N₂ 中 1650°C ~ 1700°C 保温 2 h 合成了 AION 粉体。以后的研究者们也采用了类似的方法合成了 AION 粉体, 如齐建起等人^[114]、王跃忠等人^[115]。在 AION 粉体制备的研究中, 也有一些研究者开拓了其他的一些方法, 如 Aspar 等人^[116]的化学气相沉淀法、Fukuyama 等人^[117]的放电等离子电弧烧法以及 Kumta 等人^[118]的凝胶燃烧合成法等。

由于 AION 材料的非氧化物特性, 其粉体合成通常需要在高温下保温较长时间才能达到纯相, 所制备的粉体通常烧结活性较低。因此, 高透明 AION 陶瓷制备往往对设备要求较高, 且需采用特殊手段处理才能获得高质量样品。如可以

采用气氛无压或热压预烧结合热等静压的方法相对容易地制备出高透明 AION 陶瓷, Wang 等人^[119]、Feng 等人^[120]、Chen 等人^[121]以及 Jiang 等人^[122]都采用热等静压方法成功制备出了直线透过率超过 80% 的高透明 AION 陶瓷 (图 20)。相对于热等静压烧结, 无压烧结对设备要求不高, 因此研究如何提高粉体活性从而直接采用无压烧结实现 AION 的低成本制备是研究的热点。Jin 等人^[110]采用改良的碳热还原氮化反应法制备出优质的 AION 粉体, 经成型后在 1950°C 下保温 8 h 无压烧结制备出了透过率可达 83.6% 的样品 (图 21)。Wang 等人^[123] 通过有机物包覆对 AION 粉体表面进行钝化处理, 然后凝胶注模成型、经 1950°C 保温 8 h 无压烧结制备出了透过率可达 81% 的高透明 AION 陶

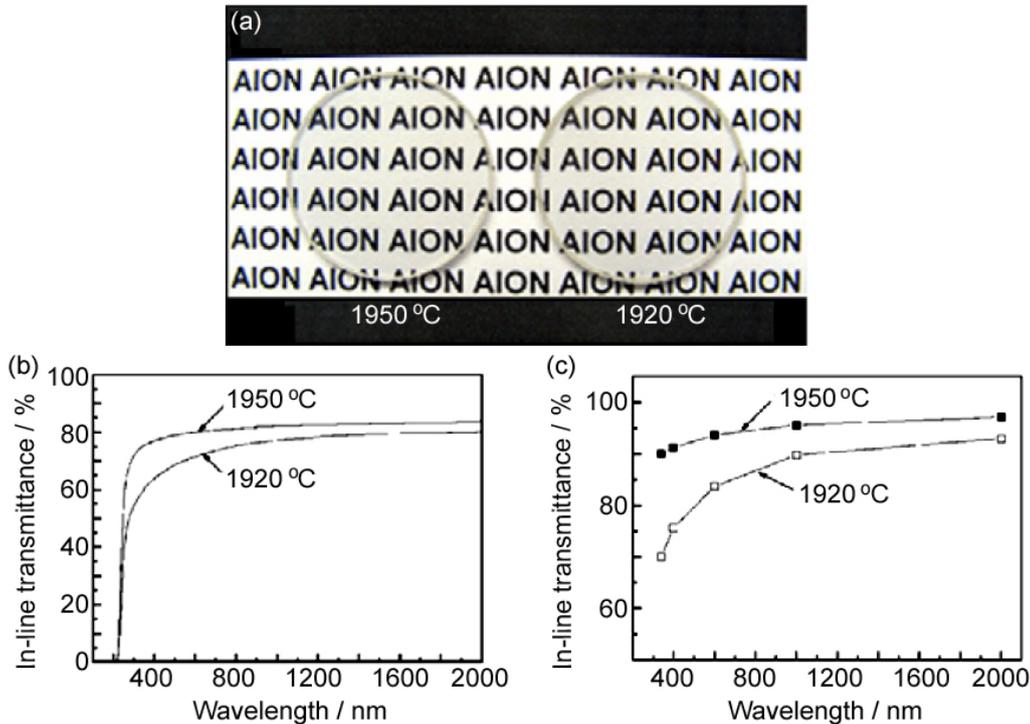


图 21 无压烧结制备的 AION 样片^[110]
 Figure 21 AION transparent ceramics by pressureless sintering^[110]

瓷。Su 等人^[124]以 Al 和 Al₂O₃ 为原料,采用直接氮化反应法无压烧结也制备出了透过率可达 80.6% 的高透明 AION 陶瓷 (图 22)。近期, Feng 等人^[125]系统研究了碳热还原合成 AION 粉体的球磨后处理工艺,通过优化球磨工艺获得了高烧结活性粉体,并制备出了高透明陶瓷样品。

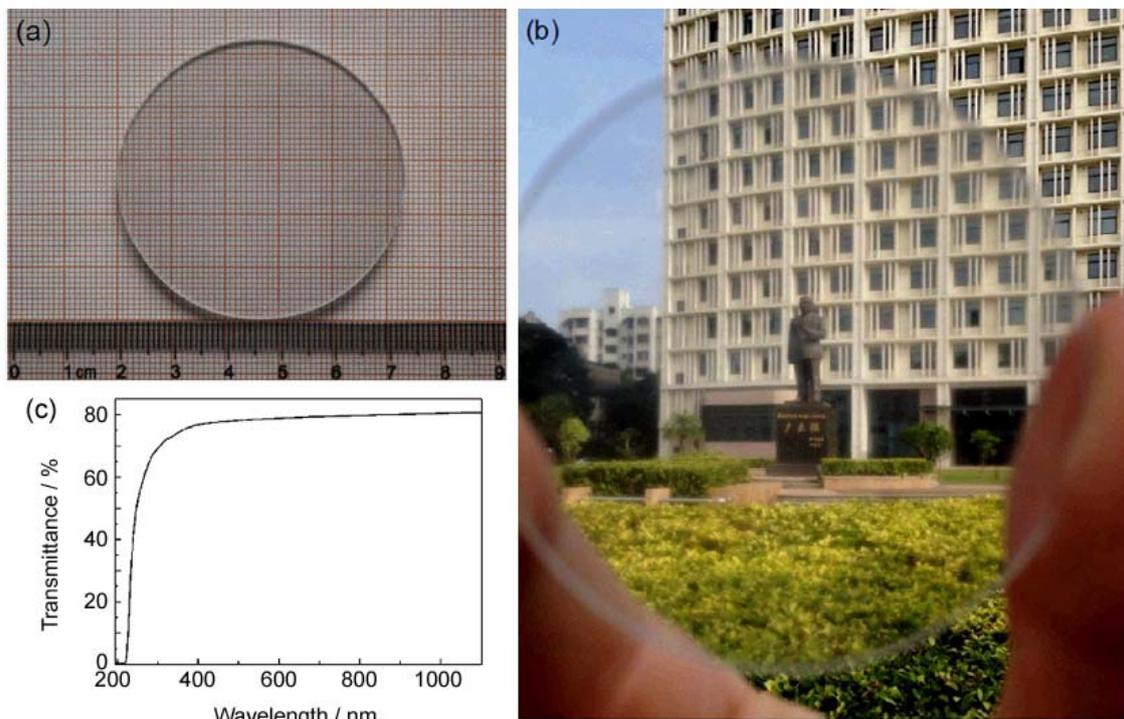


图 22 直接氮化反应烧结制备的 AION 样片^[124]

Figure 22 AION transparent ceramics by pressureless sintering with powder synthesized by direct nitridation^[124]

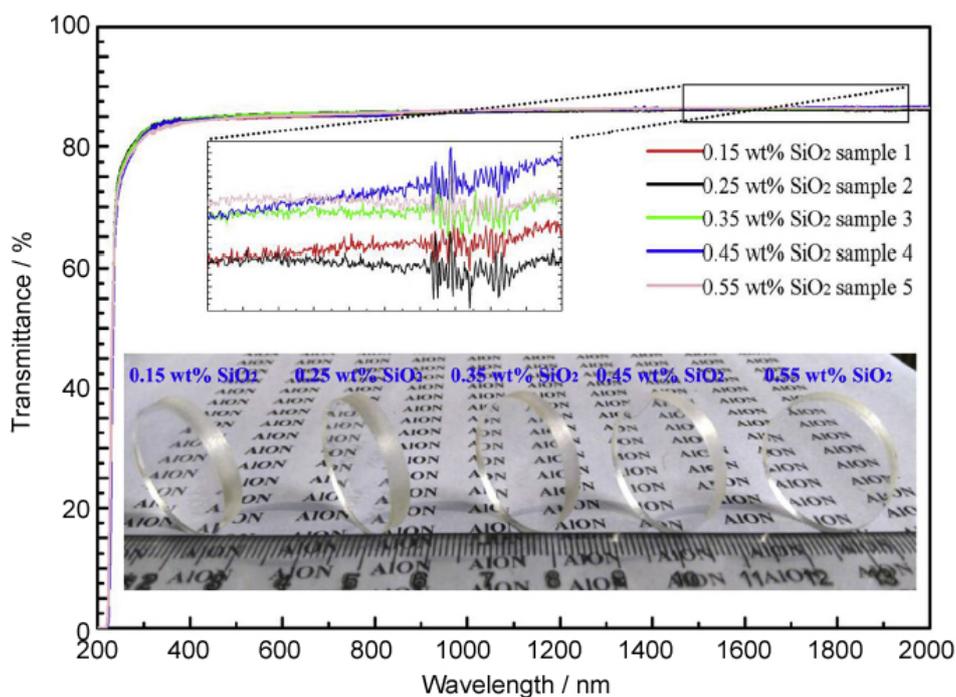
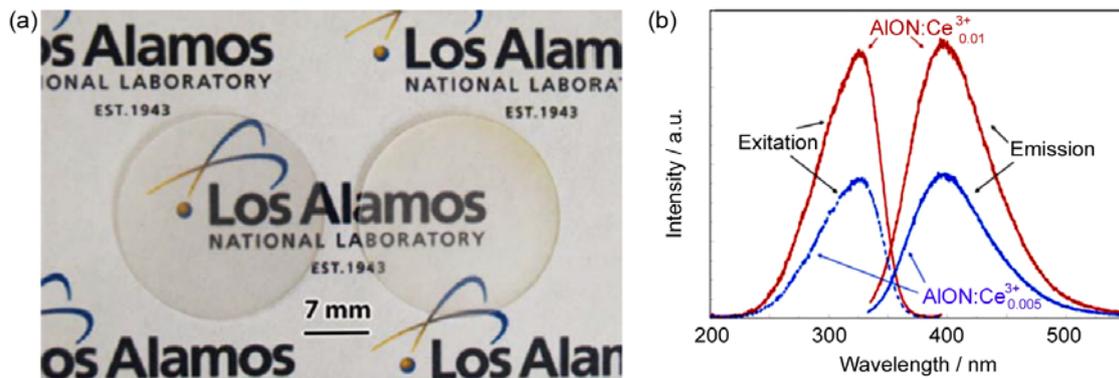


图 23 采用 SiO₂ 为烧结助剂烧结制备 AION 样片^[120]

Figure 23 Transparent AION ceramics with SiO₂ sintering additive^[120]

图 24 Ce^{3+} 离子掺杂 AION 透明陶瓷及光发射特性^[128]Figure 24 Photograph and fluorescence spectra of Ce^{3+} :AION transparent ceramics^[128]

除粉体性能提升外, 和其他体系类似, 合理的烧结助剂也是制备 AION 透明陶瓷的关键条件。AION 烧结常用的烧结助剂包括 BN、MgO、 La_2O_3 和 Y_2O_3 ^[123-124]等。近期也有新型烧结助剂被用于促进 AION 烧结致密化, 如 Feng 等人^[120]发现 SiO_2 可作为有效烧结助剂制备高质量陶瓷样品 (图 23), 且和其它烧结助剂不同, AION 具有对 SiO_2 添加量不敏感等优异特性。

和其他透明陶瓷类似, 对 AION 通过掺杂进行功能化设计也被广泛研究。Zhang 等人^[126]采用固相法成功制备了不同 Eu^{2+} 掺杂量的 AION 透明陶瓷并且研究了其光发射特性。Wang 等人^[127]制备了 Er^{3+} 掺杂的 AION 透明陶瓷并详细研究了其光学性能。研究发现: Er^{3+} 离子具有烧结助剂和发光离子的双重作用, 且在 980 nm 激光下 Er^{3+} 同时具有上转换和下转换特性。Chen 等人^[128]采用两步法制备了 Ce 掺杂的 AION 透明陶瓷样品 (图 24), 并探索了其在闪烁领域的应用。研究发现, Ce^{3+} 离子的掺杂使得陶瓷在 325 nm 的激发下可实现 405 nm 的光发射, 且荧光寿命仅为 32 ns, 适合闪烁探测应用。

6 MgAION 透明陶瓷

MgAION 是在 AION 透明陶瓷的基础上发展而来的一种与 AION 透明陶瓷在物理、化学性质都很相近的透明陶瓷, 可以看作是在保持 AION 尖晶石结构的情况下固溶进了一定量的 Mg。其制备方法、性质、用途也与 AION 透明陶瓷相似。

早期, Granon 等人^[129]在 $1400^\circ\text{C} \sim 1850^\circ\text{C}$ 条件下研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-MgO}$ 体系中的一些物相反应, 他们对拥有相同 $\text{N/Mg} = 0.35$ 的化合物进行的研究发现, 在 $\text{AlN-MgAl}_2\text{O}_4$ 、 AlN-MgO 、 AlON-MgO 这些不同的体系中, 当 AlN 或 MgO 随着温度的升高而熔化后都出现了中间体尖晶石结构。这种中间体叫做 MgAION 尖晶石。Willems 等人^[130]对 MgAION 也进行了热力学研究, 他们对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-MgO}$ 体系在 1750°C 和 1400°C 的相图进行了分析, 结果表明大概需要向 AION 体系中添加 25 mol% MgO (或 50 mol% MgAl_2O_4) 才能在 1400°C 达到稳定。相比于与 AION, 这种在 1400°C 达到稳定结构的 MgAION 其性质更加接近 MgAl_2O_4 。

MgAION 透明陶瓷的制备方式与 AION 相似, 也可以大致分为直接原料混合成型并反应烧结的一步法和先合成粉体再成型烧结的两步法。早在上世纪 90 年代, Mathers 等人^[131]采用 $\text{MgO/MgAl}_2\text{O}_4$ 、AlN 和 Al_2O_3 为原料, 通过反应烧结在 $1950^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 高温下制备出了一系列 MgAION 透明陶瓷样品, 在优选配比下可制备出可见和红外透过率分别可达 65% 和 75% 的 3 mm 厚样品。此外, Granon 等人^[132]也以 Al_2O_3 、MgO、 MgAl_2O_4 、AlN 和 AION 等为原料, 选择部分原料按比例混合, 反应烧

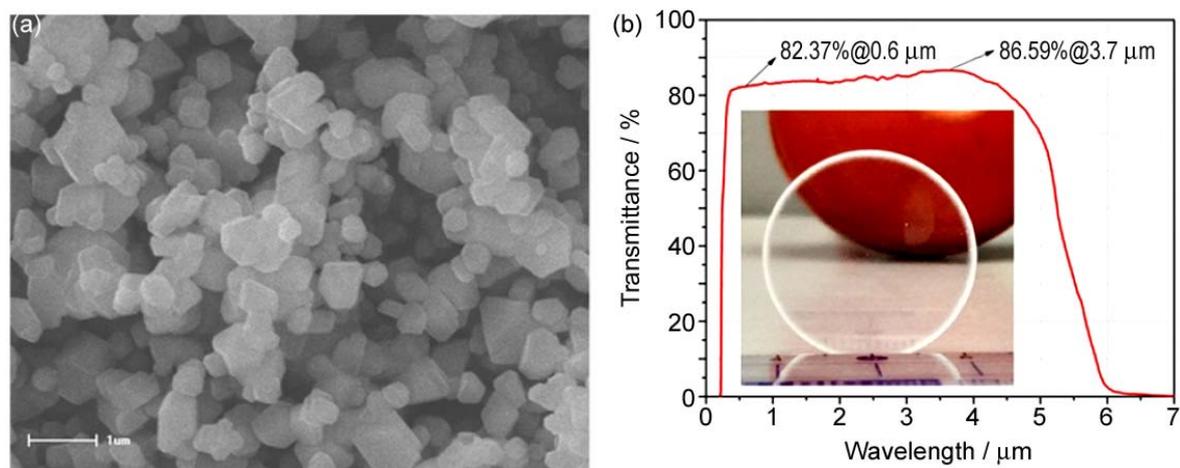


图 25 MgAlON 陶瓷粉体及其合成的高透明陶瓷样品^[136]
Figure 25 High-quality MgAlON powder and transparent ceramic with the powder^[136]

结获得了在可见和近红外区域透过率分别可达 65% 和 80% 的 6 mm 厚 MgAlON 陶瓷样品。

近期, Zhang 等人^[133]采用预烧结加热等静压后处理方法获得了晶粒尺寸约为 10 μm 的 MgAlON 高透明陶瓷, 相比传统方法获得的晶粒较为粗大的样品强度得到大幅提高。就两步烧结法来说, Liu 等人^[134]采用实验室合成的平均粒径为 450 nm 的 MgAlON 粉体, 通过成型和烧结获得了可见及红外波段透过率均可达 80% 以上的高透明 MgAlON 陶瓷样品。此外, 该团队为适应应用场景对复杂形状的需求, 还采用凝胶注模 + 无压烧结 + 热等静压后处理方法成功获得了高质量陶瓷样品^[135]。Ma 等人^[136]将 3.6 wt% 炭黑、88.6 wt% γ -Al₂O₃ 和 7.8 wt% MgO 混合后, 采用碳热还原氮化反应法制备出了 MgAlON 粉体, 并在 1850°C 无压烧结 20 h 后制备出了透过率可达 82.37% 的透明 MgAlON 陶瓷 (图 25)。随后, 他们采用了无压烧结结合热等静压方法进一步优化了陶瓷的光学性能^[137]。

一些研究也试图通过过渡金属/稀土离子掺杂以实现 MgAlON 透明陶瓷的功能化。Liu 等人^[138]采用固相反应法制备了 MgAlON 粉体, 加入一定量的 Eu₂O₃ 成型后, 在氮气中 1870°C 无压烧结 24 h 后获得了透过率可达 80% 的 Eu²⁺ 掺杂 MgAlON 透明陶瓷 (图 26), 该材料有望作为短波紫外线可擦除窗口。Liu 等人^[139,140]还对 Ce 离子掺杂 MgAlON 透明陶瓷的离子占位和发光特性等进行了详细

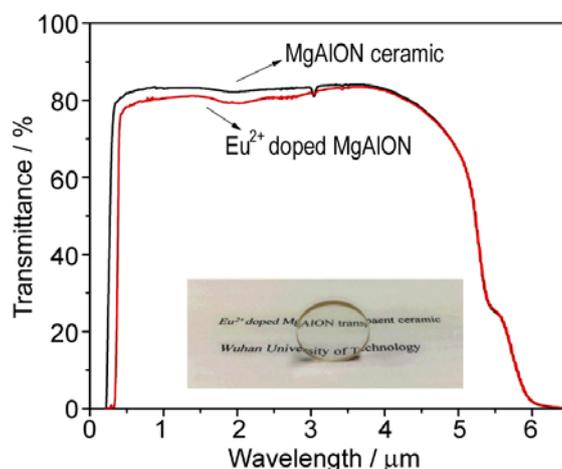


图 26 Eu 掺杂的 MgAlON 透明陶瓷及其透过谱^[138]
Figure 26 Photograph and transmittance curve of transparent Eu:MgAlON ceramic^[138]

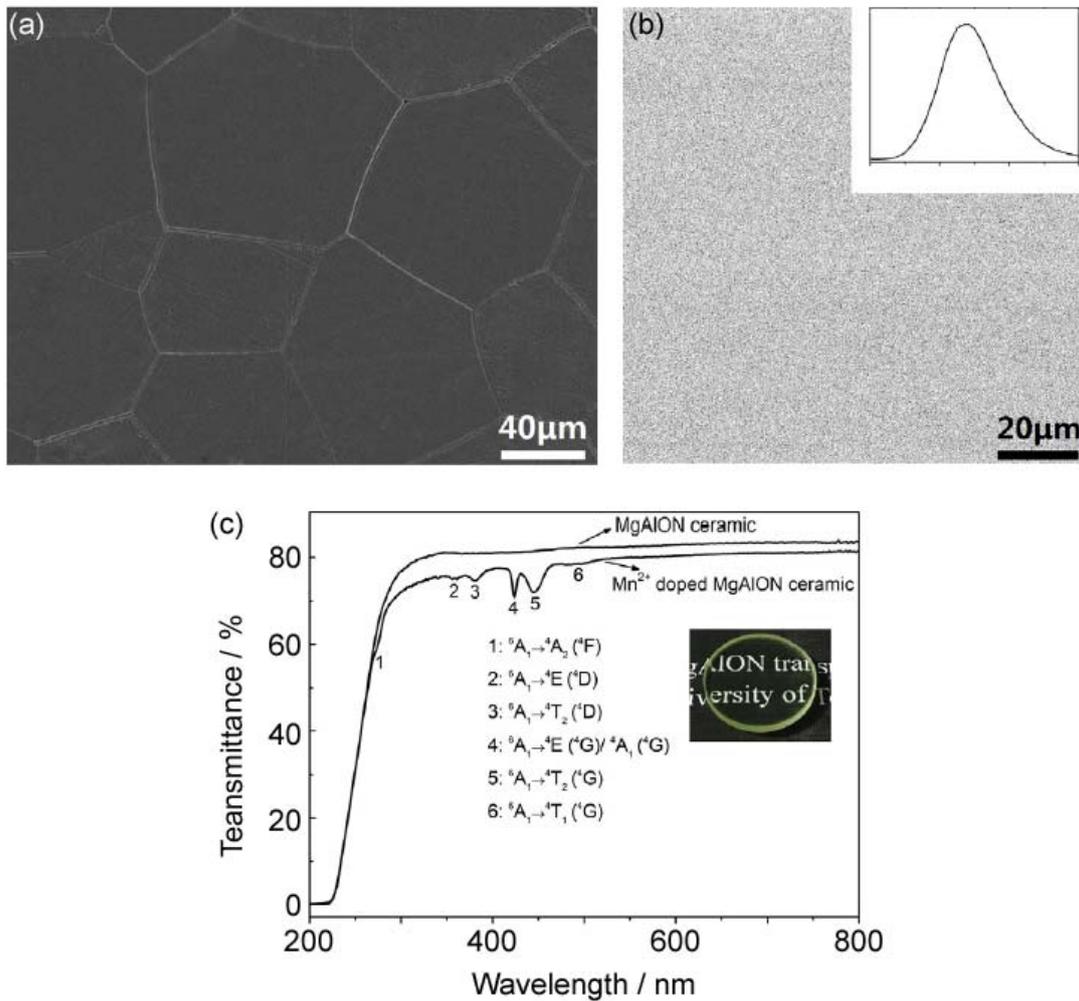


图 27 Mn 掺杂 MgAlON 透明陶瓷的微结构及其光谱性质^[141]

Figure 27 Micro-morphology and spectroscopic properties of transparent Mn:MgAlON ceramic^[141]

分析。他们发现，样品在紫光光激发下，可以实现中心波长在 420 nm 左右的蓝光发射，且这种发射是由 Ce^{3+} 离子 5d-4f 能量转移造成。在过渡金属离子掺杂方面，Li 等人^[141]采用固相反应法制备了含有一定量 Mn^{2+} 的 MgAlON 粉体，随后采用先 1850°C 无压预烧 1 h 再 1880°C 热等静压处理 5 h 时的方法制备出了透过率可达 82% 的 Mn^{2+} 掺杂 MgAlON 透明陶瓷 (图 27)，有望作为一种新型大功率白光 LED 用的绿色透明陶瓷闪烁体。

7 结论与展望

作为透明陶瓷内的重要体系，Mg-Al-O-N 体系中的多种透明陶瓷近年来从体系设计、制备技术、性能提升和应用拓展等方面都出现了大量的研究工作，也取得了许多创新性成果。未来，Mg-Al-O-N 体系中透明陶瓷研究发展主要集中在以下几个方面：

(1) 基于低成本和高可靠性的新制备技术还需加强研究。从目前研究现状来看，在透明陶瓷制备过程中，不论是高纯粉体制备、素坯成型还是陶瓷致密化烧结，常需要复杂的工艺程序和苛刻的实验条件，造成实验成本较高、重复性差，因此发展低成本和高可靠性的高透明陶瓷制备技术还需进一步加强研究。

(2) 基于实用化的透明陶瓷性能还需提升。目前,上述几种透明陶瓷研究中,所制备的陶瓷性能与实际应用需求还有很大差距,因此如何进一步提高性能使其达到实用化需求是一个亟待解决的问题。

(3) 透明陶瓷的功能化设计和制备还需进一步加强。对上述几种陶瓷虽然均开展了功能化设计和制备研究,但是功能化设计还较为单一,且制备的陶瓷与实际功能化需求还有很大差距,还需进一步加强研究。

参考文献

- [1] WANG SF, ZHANG J, LUO DW, et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41 (1–2): 20–54.
- [2] KONG LB, HUANG YZ, QUE WX, et al. *Transparent Ceramics* [M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [3] IKESUE A, YAN LA. Ceramic laser materials [J]. *Nature Photonics*, 2008, 5 (2): 721–727.
- [4] COBLE RL. Transparent alumina and method of preparation; 美国, US 3026210 [P] 1961–03–20.
- [5] WEI GC. Transparent ceramic lamp envelope materials [J]. *Journal of Physics D*, 2005, 38 (17): 3057–3065.
- [6] WEI GC. Transparent ceramics for lighting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (2): 237–244.
- [7] MAO XJ, WANG SW, SHIMAI S, et al. Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 91 (10): 3431–3433.
- [8] MATA-OSORO G, MOYA JS, PECHARROMAN C. Transparent alumina by vacuum sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32 (11): 2925–2933.
- [9] APETZ R, VAN BRUGGEN MPB. Transparent alumina: a light-scattering model [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86 (3): 480–486.
- [10] PECHARROMAN C, MATAOSORO G, DIAZ LA, et al. On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres [J]. *Optics Express*, 2009, 17 (8): 6899–6912.
- [11] KRELL A, KLIMKE J, HUTZLER T. Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (2): 275–281.
- [12] JIANG DT, HULBERT DM, ANSEMI-TAMBURINI U, et al. Optically transparent polycrystalline Al_2O_3 , produced by spark plasma sintering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (1): 151–154.
- [13] KIM BN, HIRAGA K, GRASSO S, et al. High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2012, 120 (3): 116–118.
- [14] KIM BN, HIRAGA K, MORITA K, et al. Spark plasma sintering of transparent alumina [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57 (7): 607–610.
- [15] GRASSO S, Kim BN, HU CF, et al. Highly transparent pure alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (9): 2460–2462.
- [16] CHENG J, AGRAWAL D, ZHANG Y, et al. Microwave sintering of transparent alumina [J]. *Materials Letters*, 2002, 56 (4): 587–592.
- [17] LIU G, XIE Z, LIU W, et al. Fabrication of translucent alumina ceramics from pre-sintered bodies infiltrated with sintering additive precursor solutions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32 (4): 711–715.
- [18] STUER M, ZHAO Z, ASCHAUER U, et al. Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: effect of Mg, Y and La doping [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30 (6): 1335–1343.
- [19] HUANG J, LIAO Q, WANG F, et al. Synthesis of Fe-doped alumina transparent ceramics by co-precipitation and vacuum sintering [J]. *Ceramics International*, 2017, 44 (1): 799–804.
- [20] KIIKO VS, MAKURIN YN, SAFRONOV AA, et al. Luminescence of a transparent alumina ceramic doped with chromium and titanium [J]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2003, 44 (2): 94–98.

- [21] DANG KQ, TAKEI S, KAWAHARA M, et al. Pulsed electric current sintering of transparent Cr-doped Al_2O_3 [J]. *Ceramics International*, 2011, 37 (3): 957–963.
- [22] LIU Q, YANG QH, ZHAO GG, et al. The thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of Cr-doped alpha alumina transparent ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 579 (10): 259–262.
- [23] PENILLA EH, KODERA Y, GARAY JE. Blue-green emission in terbium-doped alumina ($\text{Tb}:\text{Al}_2\text{O}_3$) transparent ceramics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (48): 6036–6043.
- [24] BODISOVA K, KLEMENT R, GALUSEK D, et al. Luminescent rare-earth-doped transparent alumina ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36 (12): 2975–2980.
- [25] DRDLIKOVA K, KLEMENT R, DRDLIK D, et al. Luminescent Er^{3+} doped transparent alumina ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37: 2695–2703.
- [26] DRDLIKOVA K, KLEMENT R, HADRABA H, et al. Luminescent Eu^{3+} -doped transparent alumina ceramics with high hardness [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37: 4271–4277.
- [27] RICE RW. Production of Transparent MgO at moderate temperatures and pressures [R]. New York: The 64th Annual Meeting, The American Ceramic Society, 1962.
- [28] FANG Y, AGRAWAL D, SKANDAN G, et al. Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders [J]. *Materials Letters*, 2004, 58 (5): 551–554.
- [29] MISAWA T, MORIYOSHI Y, YAJIMA Y, et al. Effect of silica and boron oxide on transparency of magnesia ceramics [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1999, 107 (1244): 343–348.
- [30] LEIPOLD MH, NIELEN TH. Fabrication and characterization of isostatically hot-pressed MgO [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, 51 (2): 94–97.
- [31] ITATANI K, TSUJIMOTO T, KISHIMOTO A. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26 (4): 639–645.
- [32] CHAIM R, SHEN Z, NYGREN M. Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering [J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 19 (9): 2527–2531.
- [33] TRAN TB, HAYUN S, NAVROTSKY A, et al. Transparent nanocrystalline pure and Ca-doped MgO by spark plasma sintering of anhydrous nanoparticles [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95 (4): 1185–1188.
- [34] JIANG N, XIE RJ, LIU Q, et al. Fabrication of sub-micrometer MgO transparent ceramics by spark plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (15): 4947–4853.
- [35] CHEN D, JORDAN EH, GELL M. Pressureless sintering of translucent MgO ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59 (7): 757–759.
- [36] HART PE, PASK JA. Effect of LiF on creep of MgO [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, 54 (6): 315–316.
- [37] SUZUKI M, IKEGAMI T, YOKOYAMA M, et al. Effects of chloride ion on densification transparency magnesia ceramics [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005, 113 (1314): 149–153.
- [38] WAKAHARA S, YANAGIDA T, YOKOTA Y, et al. Phosphorescent luminescence of pure magnesium oxide transparent ceramics produced by spark plasma sintering [J]. *Optical Materials*, 2013, 35 (3): 558–562.
- [39] KATO T, OKADA G, YANAGIDA T. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (5): 5617–5622.
- [40] KATO T, OKADA G, YANAGIDA T. Dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with C [J]. *Radiation Measurements*, 2016, 92: 93–98.
- [41] KUMAMOTO N, KATO T, KAWANO N, et al. Scintillation and dosimeter properties of Ca-doped MgO transparent ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 43 (1): 604–609.
- [42] KATO T, OKADA G, YANAGIDA T. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO translucent ceramic doped with Cr^{3+} [J]. *Optical Materials*, 2016, 54 (5): 134–138.
- [43] KAWANO N, KATO T, OKADA G, et al. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO:Tb translucent ceramics synthesized by the SPS method [J]. *Optical Materials*, 2017, 73: 364–370.
- [44] KATO T, OKADA G, YANAGIDA T. Dosimetric properties of Y-doped MgO transparent ceramics [J]. *Radiation Measurements*, 2017, 106: 84–88.

- [45] SANAMYAN T, COOPER C, GILDE G, et al. Fabrication and spectroscopic properties of transparent $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ and $\text{Er}^{3+}:\text{MgO}$ ceramics [J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11 (6): 2568–2573.
- [46] KURAMOTO N, TANIGUCHI H. Transparent AlN ceramics [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1984, 3: 471–474.
- [47] KURAMOTO N, TANIGUCHI H, ASO I. Translucent AlN ceramic substrate [J]. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1986, CHMT-9: 386–390.
- [48] KURAMOTO N, TANIGUCHI H, ASO I. Development of translucent aluminum nitride ceramics [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1989, 68 (4): 883–887.
- [49] 周艳平, 王岱峰, 庄汉锐, 等. 透明氮化铝陶瓷研究的新进展[J]. *无机材料学报*, 1998, 13 (2): 256–256.
- [50] 周艳平, 王岱峰, 奚益明, 等. 透明氮化铝陶瓷的制备[J]. *科学通报*, 1999, 44 (15): 1617–1619.
- [51] 刘军芳, 傅正义, 王玉成, 等. 放电等离子烧结氮化铝透明陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31 (3): 12–14.
- [52] FU ZY, LIU JF, WANG H, et al. Spark plasma sintering of aluminium nitride transparent ceramics [J]. *Metal Science Journal*, 2004, 20 (9): 1097–1099.
- [53] XIONG Y, FU ZY, WANG YC, et al. Fabrication of transparent AlN ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41 (8): 2537–2539.
- [54] XIONG Y, FU ZY, WANG H, et al. Microstructure and IR transmittance of spark plasma sintering translucent AlN ceramics with CaF_2 additive [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 123 (1): 57–62.
- [55] 熊焰, 傅正义, 王玉成. 放电等离子烧结制备透明 AlN 陶瓷[J]. *材料研究学报*, 2005, 19 (5): 555–560.
- [56] CHENG J, AGRAWAL D, ZHANG Y, et al. Development of translucent aluminum nitride (AlN) using microwave sintering process [J]. *Journal of Electroceramics*, 2002, 9 (1): 67–71.
- [57] 卢斌, 赵桂洁, 彭虎, 等. 微波低温烧结制备氮化铝透明陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2006, 21 (6): 1501–1505.
- [58] HONMA T, KUROKI Y, OKAMOTO T, et al. Transmittance and cathodo-luminescence of AlN ceramics sintered with $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ as sintering additive [J]. *Ceramics International*, 2008, 34 (4): 943–946.
- [59] KOJIMA K, OKADA G, FUKUDA K, et al. Influence of SrF_2 doping in AlN ceramics on scintillation and dosimeter properties [J]. *Radiation Measurements*, 2016, 94: 78–82.
- [60] MERKEL LD, SUTORIK AC, SANAMYAN T, et al. Fluorescence of $\text{Er}^{3+}:\text{AlN}$ polycrystalline ceramic [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 2 (1): 78–91.
- [61] WIEG AT, KODERA Y, WANG Z, et al. Visible photoluminescence in polycrystalline terbium doped aluminum nitride (Tb:AlN) ceramics with high thermal conductivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101 (11): 493–494.
- [62] WIEG AT, GROSSNICKLE MJ, KODERA Y, et al. Nd:AlN polycrystalline ceramics: a candidate media for tunable, high energy, near IR lasers [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109 (12): 182–184.
- [63] WIEG A T, PENILLA EH, HARDIN CL, et al. Broadband white light emission from Ce:AlN ceramics: high thermal conductivity down-converters for LED and laser-driven solid state lighting [J]. *APL Materials*, 2016, 4 (12): No. 126105.
- [64] XIANG M, ZHOU Y, XU W, et al. Transparent AlN ceramics sintered from nanopowders produced by the wet chemical method [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2018, 126 (4): 241–245.
- [65] KAMITAMARI M, HONMA T, KUROKI Y, et al. Transmittance of AlN ceramics sintered with $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and carbon [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, 18: No. 102016.
- [66] SON HW, KIM BN, SUZUKI TS, et al. Fabrication of translucent AlN ceramics with MgF_2 additive by spark plasma sintering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101: 4430–4433.
- [67] XIONG Y, WANG H, FU ZY. Transient liquid-phase sintering of AlN ceramics with CaF_2 additive [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33 (11): 2199–2205.
- [68] HONMA T, KAMITAMARI M, KUROKI Y, et al. Effects of sintering atmosphere controlled using carbon pellet on translucency of AlN ceramics [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, 18: No. 102014.
- [69] BRATTON RJ. Translucent sintered MgAl_2O_4 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1974, 57 (7): 283–286.

- [70] DU MERAC MR, KLEEBE HJ, MULLER MM, et al. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96 (11): 3341–3365.
- [71] REIMANIS I, KLEEBE HJ. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl_2O_4) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (7): 1472–1480.
- [72] BALABANOV SS, YAVETSKIY RP, BELYAEV AV, et al. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (10): 13366–13371.
- [73] TATANI K, TSUJIMOTO T, KISHIMOTO A. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26 (4): 639–645.
- [74] KRELL A, BALES A. Grain size-dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 8 (5): 1108–1114.
- [75] QI JQ, LU TC, CHANG XH, et al. Preparation of MgAl_2O_4 transparent nano-ceramics and their light transmission properties [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336–338: 2296–2299.
- [76] FRAGE N, COHEN S, MEIR S, et al. Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42 (9): 3273–3275.
- [77] MORITA K, KIM BN, YOSHIDA H, et al. Effect of loading schedule on densification of MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS) processing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32 (10): 2303–2309.
- [78] LU TC, CHANG XH, QI JQ, et al. Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline MgAl_2O_4 ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88 (21): No. 213120.
- [79] ZHANG J, LU TC, CHANG XH, et al. Related mechanism of transparency in MgAl_2O_4 nano-ceramics prepared by sintering under high pressure and low temperature [J]. *Journal of Physics D*, 2009, 42 (5): No.052002.
- [80] ZHANG J, LU TC, CHANG XH, et al. Yield strength of transparent MgAl_2O_4 nano-ceramic at high pressure and temperature [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5 (8): 1329–1332.
- [81] WAETZIG K, KRELL A. The Effect of Composition on the optical properties and hardness of transparent Al-rich $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99 (3): 946–953.
- [82] MILLER J, REIMANIS I, MIAO WG, et al. Mechanical and optical properties in precipitated regions of alumina-rich magnesium aluminate spinel [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14 (2): 236–244.
- [83] FU P, XU Y, LU W, et al. Optical and microwave dielectric properties of Zn-doped MgAl_2O_4 transparent ceramics fabricated by spark plasma sintering [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12 (1): 116–123.
- [84] BOULESTEIX R, MAITRE A, LEMANSKI K, et al. Structural and spectroscopic properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ transparent ceramics fabricated by using two-step spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 358–364.
- [85] WATZIG K. Preparation and characterization of a transparent, photoluminescent $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ceramic [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 2014, 69 (2): 159–164.
- [86] WIGLUSZ RJ, GRZYB T, LUKOWIAK A, et al. Comparative studies on structural and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, and $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ nanopowders and nanoceramics [J]. *Optical Materials*, 2012, 35 (2): 130–135.
- [87] NANTHARAK W, WATTANATHANA W, KLYSUBUN W, et al. Effect of local structure of Sm^{3+} in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors prepared by thermal decomposition of triethanolamine complexes on their luminescence property [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701: 1019–1026.
- [88] WATRAS A, DEREN PJ, PAZIK R, et al. Upconversion luminescence properties of nanocrystallite MgAl_2O_4 spinel doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} ions [J]. *Optical Materials*, 2012, 34 (12): 2041–2044.
- [89] WIGLUSZ R J, GRZYB T. The effect of Tb doping on the structure and spectroscopic properties of MgAl_2O_4 nanopowders [J]. *Optical Materials*, 2011, 33 (10): 1506–1513.
- [90] SUN YF, LU TC, WANG XJ, et al. Optical properties and microstructure of $\text{Mn}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ transparent ceramic after HIP treatment [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368–372: 417–419.
- [91] WANG XJ, LU TC, SUN YF. Highly doped $\text{Mn}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ transparent ceramics [J]. *Key Engineering*

- Materials, 2008, 368–372: 414–416.
- [92] WAJLER A, KOZLOWSKA A, NAKIELSKA M, et al. Nonlinear absorption of submicrometer grain-size cobalt-doped magnesium aluminate transparent ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (6): 1692–1695.
- [93] LUO W, MA P, XIE T, et al. Fabrication and spectroscopic properties of Co:MgAl₂O₄ transparent ceramics by the HIP post-treatment [J]. Optical Materials, 2017, 69: 152–157.
- [94] GOLDSTEIN A, LOIKO P, BURSHEIN Z, et al. Development of saturable absorbers for laser passive Q-switching near 1.5 μm based on transparent ceramic Co²⁺:MgAl₂O₄ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99 (4): 1324–1331.
- [95] MELATO LT, MOTAUNG TE, NTWARABORWA OM, et al. Effect of annealing at different time intervals on the structure, morphology and luminescent properties of MgAl₂O₄:0.3% In³⁺, nanophosphor prepared by citrate sol-gel method [J]. Optical Materials, 2017, 66: 319–326.
- [96] YAMAGUCHI G. On the existence of spinel structure due to A₂O₃ [J]. Journal of Electrochemistry Society of Japan, 1946, 14: 106–108.
- [97] YAMAGUCHI G, YANAGIDA H. Study on the reductive spinel: a new spinel formula AlN-Al₂O₃ instead of the previous one Al₃O₄ [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1959, 32 (11): 1264–1265
- [98] MCCAULEY JW. A simple mode for aluminum oxynitride spinel [J]. Journey of the American Society, 1978, 61 (78): 372–373
- [99] MCCAULEY JW, CORBIN ND. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON) [J]. Journey of the American Society, 1979, 62: 476–479
- [100] LEE J H, KOO B K, KOO K H, LEE K R. method for manufacturing transparent polycrystalline aluminum oxynitride; World Patent, WO2008047955–A1 [P], 2008–04–24.
- [101] UCHIYAMA A, HOTTA N, WATANABE R, et al. Preparation of translucent aluminum oxynitride ceramics and Ar-HIP [J]. Ceramic Transactions, 2002, 133: 177–182.
- [102] CLAY D, POSLUSNY D, M. FLINDERS, et al. Effect of LiAl₅O₈ additions on the sintering and optical transparency of LiAlON [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26, 1351–1362.
- [103] 魏巍, 傅正义, 王皓, 等. 放电等离子烧结氮氧化铝透明陶瓷的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 23 (15): 13–14.
- [104] CHENG J, AGRAWAL D, ZHANG Y, et al. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20 (1): 77–79.
- [105] BANDYOPADHYAY S, RIXECKER G, ALDINGER F, et al. Effect of reaction parameters on γ-ALON formation from Al₂O₃ and AlN [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 85 (4): 1010–1012.
- [106] 齐建起, 周纪承, 庞微, 等. 固相反应法制备 ALON 陶瓷粉体的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (A01): 88–91.
- [107] HARTNETT TM, GENTILMAN RL, MAGUIRE EA. Aluminum oxynitride having improved optical characteristics and method of manufacture; 美国 US4481300 [P]. 1984–11–06.
- [108] WILLEMS HX, HENDRIX MMRM, R. METSELAAR R et al. Thermodynamics of AlON: I, stability at lower temperatures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1992, 10 (4): 327–337.
- [109] 庞微, 伍登学, 齐建起, 等. 碳热还原法合成纯相氮氧化铝粉体的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (A01): 156–158.
- [110] JIN X, GAO L, SUN J, et al. Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95 (9): 2801–2807.
- [111] XIE X, WANG Y, QI J, et al. Ethanol-water-derived sucrose-coated-Al₂O₃ for submicrometer AlON powder synthesis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99 (8): 2601–2606.
- [112] XIE X, WANG Y, QI J, et al. Gas-phase and solid-state simultaneous mechanism for two-step carbothermal AlON formation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98 (6): 1965–1973.
- [113] MIAO W. Method for manufacturing aluminum oxynitride (ALON) powder and other nitrogen-containing powders; 美国 US6955798 [P]. 2005–10–18.
- [114] QI JQ, WANG Y, XIE XM, et al. Effects of Al₂O₃ phase composition on AlON powder synthesis via aluminothermic reduction and nitridation [J]. International Journal of Materials Research, 2014, 105 (4): 409–412.

- [115] 王跃忠, 卢铁城, 喻寅, 等. 铝热还原法合成 AlON 粉体及其热力学分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38 (A02): 48–51.
- [116] ASPAR B, ARMAS B, COMBESCURE C, et al. Organometallic chemical vapour deposition in the Al-ON system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1991, 8 (4): 251–256.
- [117] FUKUYAMA H, NAKAO W, SUSAKI M, et al. New synthetic method of forming aluminum oxynitride by plasma arc melting [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82 (6): 1381–1387.
- [118] KIM JY, SRIRAM MA, MCMICHAEL PH, et al. New molecular precursors from the reaction of hydrazine and aluminum alkoxide for the synthesis of powders in the Al-O-N system [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101 (24): 4689–4696.
- [119] WANG J, FANG Z, FENG C, et al. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ -AlON transparent ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (1): 23–28.
- [120] FENG Z, QI JQ, GUO XF, et al. A new and highly active sintering additive: SiO_2 for highly-transparent AlON ceramic [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 254–259.
- [121] FENG C, FANG Z, WANG J, et al. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with Y_2O_3/La_2O_3 additives [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 753–757.
- [122] JIANG N, LIU Q, XIE T, et al. Fabrication of highly transparent AlON ceramics by hot isostatic pressing post-treatment [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (13): 4213–4216.
- [123] WANG J, ZHANG F, CHEN F, et al. Fabrication of aluminum oxynitride (γ -AlON) transparent ceramics with modified gelcasting [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (5): 1353–1355.
- [124] SU M, ZHOU YF, WANG K, et al. Highly transparent AlON sintered from powder synthesized by direct nitridation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (4): 1173–1178.
- [125] FENG Z, QI JQ, HUANG X, et al. Planetary ball-milling of AlON powder for highly transparent ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102: 2377–2389.
- [126] ZHANG F, YUAN XY, WANG SH, et al. Preparation and luminescence properties of Eu^{2+} doped γ -aluminum oxynitride transparent ceramics [J]. Journal of Luminescence, 2013, 133: 200–202.
- [127] WANG Y, XIE XM, QI JQ, et al. Bifunctional behaviour of Er^{3+} ions as the sintering additive and the fluorescent agent in Er^{3+} single doped γ -AlON transparent ceramics [J]. Journal of Luminescence, 2016, 175: 203–206.
- [128] CHEN CF, YANG P, KING G, et al. Processing of transparent polycrystalline AlON: Ce^{3+} scintillators [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99 (2): 424–430.
- [129] GRANON A, GOEURIOT P, THEVENOT F, et al. Reactivity in the Al_2O_3 -AlN-MgO system: the MgAlON spinel phase [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1994, 13 (4): 365–370.
- [130] WILLEMS HX, WITH GD, METSELAAR R. Thermodynamics of AlON: III, stabilization of AlON with MgO [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1993, 12 (1): 43–49.
- [131] MATHERS JP, FREY RG, 3M Co, et al. Transparent aluminum oxynitride-based ceramic article; 美国 US5231062 [P]. 1993–07–27.
- [132] GRANON A, GOEURIOT P, THEVENOT F. Aluminum magnesium oxynitride: a new transparent spinel ceramic [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15 (3): 249–254.
- [133] ZHANG RS, WANG H, TIAN M, et al. Pressureless reaction sintering and hot isostatic pressing of transparent MgAlON ceramic with high strength [J]. Ceramics International, 2018, 44 (14): 17383–17390.
- [134] LIU X, WANG H, TU BT, et al. Highly transparent $Mg_{0.27}Al_{2.58}O_{3.73}N_{0.27}$ ceramic prepared by pressureless sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (1): 63–66.
- [135] ZONG X, WANG H, GU HG, et al. Highly transparent $Mg_{0.27}Al_{2.58}O_{3.73}N_{0.27}$ ceramic fabricated by aqueous gelcasting, pressureless sintering and post-HIP [P]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102: 6507–6516.
- [136] MA BY, WANG Y, ZHANG W, et al. Pressureless sintering and fabrication of highly transparent MgAlON ceramic from the carbothermal powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 617–623.
- [137] MA BY, ZHANG W, WANG YZ, et al. Hot isostatic pressing of MgAlON transparent ceramic from carbothermal powder [J]. Ceramics International, 2018, 44 (4): 4512–4515.
- [138] LIU X, WANG H, TU BT, et al. Novel divalent europium doped MgAlON transparent ceramic for shortwave ultraviolet erasable windows [J]. Scripta Materialia, 2015, 105: 30–33.

- [139] LIU X, CHEN B, TU BT, et al. Variation of structure and photoluminescence properties of Ce^{3+} doped MgAlON transparent ceramics with different doping content [J]. *Materials*, 2017, 10 (7): No. 792.
- [140] LIU X, CHEN B, TU BT, et al. Characterization in activators' distribution and photoluminescence properties of Ce^{3+} doped MgAlON transparent fluorescent ceramic [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36 (11): 2801–2805.
- [141] LI K, WANG H, LIU X, et al. Mn^{2+} activated MgAlON transparent ceramic: a new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (13): 4229–4233.

※ ※



齐建起，男，博士，四川大学物理学院教授。2009年6月于四川大学获凝聚态物理专业博士学位后留校工作，其中2012年~2013年在美国加州大学戴维斯分校 Navrotsky 院士课题组访问学习。主要从事极端物理条件下服役的透

明陶瓷和其他先进结构陶瓷材料的设计、制备和服役等研究，先后承担国家自然科学基金项目、四川省科技计划项目等10余项，在 *J. Am. Ceram. Soc.*、*J. Europ. Ceram. Soc.*、*Ceram. Int.* 等期刊发表学术论文100余篇，参与申请专利多项，曾获得四川省科技进步二等奖（自然科学类，第三完成人）。



承刚，男，博士，现为四川大学物理学院物理系讲师。2013年毕业于中国科学院半导体研究所凝聚态物理专业。主要从事晶体材料、透明陶瓷和荧光透明陶瓷的制备和性能研究。领导或参与过11项课题研究，主要有：

“大尺寸 YAG 透明陶瓷的研制”、国家自然科学

基金“新型低对称中红外晶体 RE: KPC 的研制”、产业化项目“电光 Q 开关的产业化研究”等。在国内外刊物发表学术论文10余篇，申请及授权专利6项。



卢铁城，男，工学博士，教授，博士生导师，国家磁约束核聚变发展研究专项 (ITER 计划) 项目首席科学家，四川省“光功能材料”青年科技创新团队带头人，先后入选教育部“新世纪优秀人才支持

计划”、教育部“骨干教师”和四川省“杰出青年学科带头人”等人才计划，获得“四川省学术与技术带头人”称号，享受国务院政府特殊津贴。多年来一直从事 $MgAl_2O_4$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 光电功能单晶体的生长， $MgAl_2O_4$ 、YAG、AlON 等透明陶瓷的制备、核能源领域先进陶瓷材料如固态产氙纳米结构锂陶瓷、 B_4C 聚变空心靶丸和核废地置处置纳米结构核陶瓷制备等研究工作。近5年来，在 *Acta Mater.*、*J. Am. Ceram. Soc.*、*J. Europ. Ceram. Soc.* 等国内外重要学术刊物发表学术论文200余篇，被SCI论文他人引用1000余次。已获得发明专利授权20余项（包括国防专利2项）。