

激光/荧光陶瓷成型技术的研究进展

郑喜贵^{1,2} 王桂录^{1,2*} 邵晨阳³ 李星灿³ 马跃龙^{3,4*}

(¹郑州科技学院机械工程学院 郑州 450064; ²郑州科技学院 河南省数字化智能装备工程研究中心 郑州 450064; ³河南工业大学机电工程学院 郑州 450001; ⁴嵩山实验室 郑州 450046)

摘 要 激光/荧光陶瓷具有优异的物理化学和发光稳定性能,在激光、照明和显示领域应用广泛。陶瓷成型技术是实现材料结构功能一体化的重要环节,直接决定了陶瓷关联器件的发光品质和服役行为,是当前研究的热点问题。本文综述了激光/荧光陶瓷成型技术的最新研究进展,系统总结了激光/荧光陶瓷成型的原理、成型方法、技术特征和应用范围,着重分析了各类成型技术在陶瓷制备、结构设计及其性能调控方面的影响。最后,讨论了激光/荧光陶瓷面临的结构设计、素坯成型和光热性能调控等问题,并展望了激光/荧光陶瓷成型-结构-功能-器件一体化的发展趋势。

关键词 激光陶瓷 荧光陶瓷 成型技术 结构设计 光热性能调控

Research Progress in Laser/Phosphor Ceramic Forming Technology

Zheng Xigui^{1,2}, Wang Guilu^{1,2*}, Shao Chenyang³, Li Xingcan³, Ma Yuelong^{3,4*}

(¹ School of Mechanical Engineering, ² Henan Digital Intelligent Equipment Engineering Research Center, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou, 450064; ³ School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou, 450001; ⁴ SongShan Laboratory, Zhengzhou, 450046)

Abstract Laser/phosphor ceramics exhibit exceptional physicochemical and luminescent stability, rendering them indispensable in the fields of laser technology, lighting engineering, and display applications. Ceramic molding technology is a crucial factor in achieving the integration of material structure and function, which directly impacts the luminous quality and service behavior of ceramic-related devices. It remains a hot topic in current research. This article reviews the latest research progress in laser/fluorescent ceramic forming technology, systematically summarizes the principles, forming methods, technical characteristics, and application scope of this process and focuses on analyzing the impact of various forming technologies on ceramic preparation, structural design, and property control. Finally, the issues pertaining to structural design, blank formation and photothermal performance regulation of laser/phosphor ceramics are deliberated upon, with a forecast made on the developmental trajectory towards integration of formation-structure-function-device in laser/phosphor ceramics.

Keywords Laser ceramics, Phosphor ceramic, Forming technology, Structural design, Photothermal performance regulation

固体激光器凭借其体积小、输出功率大、效率高和寿命长等优势,被广泛应用于医疗、工业、军事等领域,发展前景十分广阔^[1]。随着技术的不断进步和应用领域的拓展,固体激光器的市场规模将持续扩大。在固体激光器的组成部件中,增

益介质是核心单元,决定着输出激光的性能^[2]。对比不同类型增益介质的熔点、导热系数、激活离子浓度、机械强度、生产成本和抗蠕变性能,稀土掺杂钇铝石榴石(YAG:RE)激光透明陶瓷展示出巨大的优势,正在逐步取代传统单晶和玻璃材

* 联系人,马跃龙 E-mail: uhgdmlyl@haut.edu.cn;王桂录 E-mail: wgl02133@163.com
河南省重点研发与推广专项(222102210023, 232102211074)、博士后科研启动基金(21450033)、嵩山实验室预研项目(YYJC072022020)和河南省高等学校重点科研项目(21B460016)资助
2023-08-26 收稿,2023-10-28 接受

料^[3]。因此,研制高质量激光透明陶瓷对推动固体激光器乃至激光技术的发展意义重大。

随着人们对照明和显示产品的品质和功能要求不断提高,以及政府对节能环保政策的不断加强,新型固态照明/显示器件的市场前景十分广阔。研究人员基于激光透明陶瓷制备了系列固态照明/显示用荧光陶瓷,采用蓝光二极管或激光二极管(LED或LD)激发石榴石基荧光陶瓷获得白光的方案得到了快速发展,以YAG:Ce和LuAG:Ce为代表的透明荧光陶瓷已成为研究热点^[4-6]。荧光饱和、热猝灭和光色品质等问题驱使着研究者不断优化荧光陶瓷的结构-功能一体化设计。与传统激光增益介质和荧光材料相比,激光/荧光陶瓷极易实现Nd³⁺、Yb³⁺、Er³⁺、Ho³⁺、Cr³⁺、Ce³⁺和Pr³⁺等的高浓度掺杂;极易实现极端尺寸(如,陶瓷纤维直径小于1mm,直径、边长、厚度等核心尺寸大于100mm等)和复杂形状的制备(各部分材质不同的异型结构、周期性叠层结构、类像素结构等)。考虑到陶瓷素坯的初始密度、收缩形变、内/外部缺陷直接决定激光/荧光陶瓷性能,实现结构特征的关键在于陶瓷的成型^[7-10]。因此,激光/荧光陶瓷的成型技术对促进固体激光器和固态照明与显示技术的发展具有重要意义。

根据原理的不同,激光/荧光陶瓷成型方法可分为干法成型、胶态成型和3D打印成型等。干法成型包括干压成型和等静压成型(冷等、热等),干燥的混合粉料在模具中经加压处理后获得陶瓷素坯,具有工艺成熟、效率高等优势,但不利于复杂形状成型,多用于YAG基和Y₂O₃陶瓷的制备。胶态成型包括注浆、流延、凝胶注模、压滤和直接凝胶注模成型,陶瓷粉体制备成浆料,通过干燥收缩、凝胶网络或粘结剂粘结的方式固化浆料形成陶瓷素坯,具有适用性强、能够复杂形状成型等优势,但素坯的强度相对较低,密度不易均匀,多用于YAG基陶瓷和MgAl₂O₄陶瓷的制备。陶瓷3D打印成型是在传统3D打印技术的基础上,用湿法成型的浆料进行复杂结构激光/荧光陶瓷素坯的制备,成型方式简便、工作效率高,但发展时间较短,研究还处于初级阶段,多用于YAG基陶瓷和SiC陶瓷的制备。由此可见,激光/荧光陶瓷的各类成型技术差异较大,制备的陶瓷光学特性也各有特色。为满足激光/荧光陶瓷的结构成型和应用需求,亟需对陶瓷成型技术进行归纳、

总结和评述,从而促进激光/荧光陶瓷成型-结构-功能一体化的发展。

在YAG、Y₂O₃、ZrO₂和MgAl₂O₄中掺杂不同的稀土离子(Cr³⁺、Nd³⁺、Yb³⁺等)可实现透明陶瓷的组分设计,结合成型技术可实现陶瓷的结构-功能一体化^[11]。Ikesue等^[12]首次将YAG:Nd激光透明陶瓷作为固体激光器增益介质实现激光输出。此后,还有研究实现了YAG:Nd透明激光陶瓷千瓦级激光输出。美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室采用100mm×100mm×20mm板条状YAG:Nd激光透明陶瓷作为激光增益介质,实现了67kW的功率输出^[13]。因此,大尺寸、复杂结构YAG:Nd激光透明陶瓷发展潜力巨大,陶瓷成型技术已成为突破大功率激光输出的关键技术。此外,为解决传统“YAG:Ce荧光粉+树脂”无法承受高温、易发生碳化的难题,YAG:Ce基荧光透明陶瓷成为研究前沿和热点,其凭借优异机械加工性、掺杂离子浓度高、易于复杂成型等优势成为大功率照明与显示器件的替代方案。亚琛飞利浦(欧洲)制备了YAG:Ce荧光陶瓷板并首次将其应用于照明领域^[14]。Nishiura等^[15]采用干压成型制备了厚度为0.2mm的圆片形YAG:Ce透明陶瓷,其透光率为80%@800nm。Wei等^[16]发现随着圆片形YAG:Ce透明陶瓷厚度的增加,器件的流明效率逐渐增加,相对色温逐渐降低。研究激光/荧光陶瓷成型技术是促进激光器、固态照明与显示发展的重要途径。

本文综述了激光/荧光陶瓷成型方法的最近研究进展,分析了各类成型方法的技术特征、成型工艺和典型应用,对比了各类成型方法在陶瓷制备、结构设计及其性能调控方面的优缺点。最后,对激光/荧光陶瓷成型方法的发展进行了展望。

1 激光/荧光陶瓷的干法成型

干法成型分为干压成型和冷等静压成型。目前,制备激光/荧光陶瓷时,常采用两者相结合的方式:粉体被放入定制模具中低压预成型(<30MPa),素坯塑封后冷等静压成型(150~300MPa)并保压处理,粉体按照模具型腔成型且具有一定强度(相对密度约为基质理论密度的45%~53%)。YAG、Y₂O₃和MgAl₂O₄等基质的陶瓷常采用干压成型结合冷等静压成型坯体,其他基质(如ZrO₂)常采用橡胶模具结合冷等静压成型坯

体。对于透明陶瓷而言,其核心特征是光线经过陶瓷的反射、吸收、散射仍有剩余光线穿透陶瓷。

2015 年,葛琳等^[17]研究了不同成型压力对圆片状 YAG:Nd 透明陶瓷性能的影响,发现陶瓷的致密度随成型压力增大而增大,在 250MPa 成型压力下,陶瓷的透光率最高,为 83.8% @ 1064nm(直径为 20mm,晶粒尺寸为 16.7 μ m)。2019 年,王晴晴等^[18]通过干压成型和真空烧结技术制备了圆片状 YAG:Nd,Cr 激光透明陶瓷,YAG:1.0%Nd,0.1%Cr 陶瓷(厚度为 1.0mm)在 370 和 1064 nm 处的透光率分别为 81.5% 和 84.0%。Jiang 等^[19]采用干压和冷等静压成型(200MPa)结合真空烧结制备了 YAG:Yb 透明陶瓷,其在 400nm 处的透光率为 83.5%(尺寸为 4mm $\times$ 4mm $\times$ 3mm)。2020 年,Chen 等^[20]采用共沉淀法结合压力成型制备了 YAG:Yb,Cr 透明陶瓷,其在 1200nm 和 700nm 处的透光率分别为 84.5% 和 82%(厚度为 2mm)。

2021 年,Liu 等^[21]采用干压成型结合热等静压烧结制备了 Y₂O₃:Yb 透明陶瓷,其在 600nm 和 1100nm 处的透光率分别为 77.2% 和 81.7%(厚度为 2mm)。Fang 等^[22]利用不锈钢模具,在 20MPa 下干压预处理、200MPa 下冷等静压成型,结合真空烧结制备了 YAG 陶瓷(直径为 120mm,厚度为 15mm),其在 1000 和 400 nm 波长处的透光率分别为 83.1% 和 76.8%,最大承受载荷和抗压强度分别为 24044.2kN 和 81.7MPa,该透明陶瓷圆顶可用作导弹圆顶或潜水器透明防护罩,如图 1 所示。孙志刚等^[23]采用化学共沉淀法制备了陶瓷粉体并预压成型,在 240MPa 冷等静压后高温烧结制备了 (Gd,Lu)₃A₅O₁₂:Tb³⁺,Eu³⁺ 透明陶瓷,其随着 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 浓度增加呈现出绿光至红光发射(厚度为 1mm)。



图 1 大尺寸 YAG 透明陶瓷圆顶的实物图
Fig. 1 Photos of the large-size YAG transparent ceramic dome (Φ 120 mm)

2022 年,周泽华等^[24]通过干压将混分粉体制成径为 20mm、厚度为 2.5mm 的圆片,再用 200MPa 冷等静压制成素坯,经过高温真空烧结获得了 Ga³⁺-LuAG:Ce³⁺ 和 Sc³⁺-LuAG:Ce³⁺ 荧光陶瓷,厚度为 1mm 的 Ga³⁺-LuAG:Ce³⁺ 陶瓷与 LED 芯片封装后可获得高质量绿光。Yin 等^[25]采用干压成型结合冷等静压制备了 YAG:Nd 和 YAG:Ce 透明陶瓷,YAG:Nd 在 500nm 处的透光率为 70%(厚度为 1.7mm)。Liu 等^[26]以 Y₂O₃、Al₂O₃ 和 CeO₂ 为原料,0.5 (wt)% TEOS 为烧结助剂,1(wt)% PEG 为分散剂,采用真空烧结制备了 YAG:Ce 和 YAG:Ce/Al₂O₃ 荧光陶瓷。在陶瓷制备的过程中,混合后的粉料先在 10MPa 下干压预成型,然后在 250MPa 下进行冷等静压成型。经高温烧结后,厚度为 0.4mm 的 YAG:Ce 荧光陶瓷在 540nm 处的透光率为 57%。

综上所述,干法成型工艺简单、制备效率高,但是该方法因成型模具的尺寸限制,只适应于简单形状、小尺寸的陶瓷成型,成型后仍需通过等静压处理进一步提高致密度。此外,由于压力成型时存在内应力、密度梯度等缺陷,容易导致素坯开裂、脱粉,难以制备大尺寸及复杂形状的陶瓷。干法成型制备功能陶瓷的参数对比如表 1 所示。因此,精细化设计干法成型模具、优化粉体粒径和拓宽成型范围是下一步的发展目标。

表 1 干法成型制备功能陶瓷参数对比

Tab. 1 Comparison of functional ceramics parameters prepared through dry molding technique					
陶瓷类型	成型压力/MPa	烧结方法	厚度/mm	透光率	文献
YAG:Yb 透明陶瓷	200	真空烧结	4	82.5% @ 400nm	[64]
YAG 透明陶瓷	250	真空烧结	1.6	83.8% @ 1064nm	[17]
YAG:Yb,Cr 透明陶瓷	200	真空烧结	2	84.5% @ 1200nm, 82% @ 700nm	[20]
YAG:Nd 透明陶瓷	200	真空烧结	1.7	70% @ 500nm	[25]
YAG 陶瓷圆顶	200	真空烧结	15	83.1% @ 1000nm, 76.8% @ 400nm	[22]
YAG:Ce 荧光陶瓷	250	真空烧结	0.4	57% @ 540nm	[26]

2 注浆成型

注浆成型是将粉体浆料注入石膏模具中,利

用模具的吸收和透气性将溶剂排除,浆料按模具形状固化成型。为了获得干燥均匀和密度均匀的坯体,该方法将流动性良好的陶瓷浆料注入多孔

模具中,一般多为吸水性强且廉价的石膏模具,在石膏模具毛细管吸力作用下,浆料中水分被石膏模具吸收而固化成高致密的素坯。

2017 年,Shafeiey 等^[27]采用注浆成型制备了 MgAl_2O_4 透明陶瓷,发现分散剂添加量和素坯密度均随着粉体粒径的增大而降低。当粉体粒径为 150nm 时, MgAl_2O_4 透明陶瓷的相对密度为 67%。当粉体粒径小于 90nm 时,由于粉料颗粒团聚导致浆料粘度过高,无法进行注浆成型。Xu 等^[28]基于注浆成型研究了不同类型分散剂对 Y_2O_3 浆料流变性能的影响。结果表明,当 PEI 的添加量为 1.5 (wt)% 时,浆料的剪切速率为 10s^{-1} ,粘度小于 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$,极易获得材质均匀的陶瓷素坯。制备的圆形 Y_2O_3 透明陶瓷在 800nm 处的透光率为 80% (厚度为 3mm)。2018 年, Mohammadi 等^[29]采用注浆成型结合真空烧结制备 YAG 透明陶瓷。 $\varphi 19\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的素坯经真空烧结后,陶瓷在 1064nm 处的最大透光率为 83.48%。

近年来,在注浆成型的基础上,发展出了压力注浆成型,在注浆成型后对浆料施加气体压力,从而获得更为致密且均匀的素坯结构。2021 年, Boulesteix 等^[30]采用 3MPa 氮气压力辅助注浆成型制备了 YAG 及 MgAl_2O_4 素坯。研究发现,压力注浆制备的素坯比注浆及等静压成型具有更加均匀致密的微观结构,有效提高了素坯可烧性。

综上所述,注浆成型制备的陶瓷素坯具有强度高、密度大的特征,可用于制备大尺寸和复杂结构陶瓷。但是,注浆成型对浆料粘度、粉料粒径、添加剂含量和模具吸水性要求较高。因此,注浆压力、添加剂含量、浆料固含量、高渗水性模具是注浆成型的研究重点。

3 流延成型

流延成型可分为水基流延成型(水为溶剂)和非水基流延成型(有机溶液为溶剂),是将黏度合适、稳定分散的浆料倒在流延机刮刀处的基带上,在基带和刮刀的相对运动下形成薄膜,通过调节刮刀与基带之间的高度可控制流延膜片的厚度(0.01~1 mm)。通过对膜片剪裁、叠层等操作,可获得理想的尺寸及复合结构。

2016 年, Ma 等^[31]以 40 (wt)% 乙醇和 60 (wt)% 二甲苯为溶剂,采用非水基流延成型结合真空烧结制备了 $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 透明陶瓷,其在可见光范围内的透光率为 70% (厚度为 2mm)。Ge

等^[32]以乙醇和二甲苯为溶剂,鱼油(MFO)为分散剂,聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为粘结剂,PEG 为增塑剂,采用非水基流延成型制备了厚度为 0.15mm 的 $\text{YAG}:\text{Nd}$ 素坯薄膜,经真空烧结制备了 $\text{YAG}/\text{YAG}:\text{Nd}/\text{YAG}$ 透明陶瓷, $\text{YAG}/1.5$ (at)% $\text{YAG}:\text{Nd}/\text{YAG}$ 透明陶瓷在 1064 和 400 nm 处的透光率分别为 84.8% 和 82.5% ($60\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$)。2017 年, Zhao 等^[33]采用非水基流延成型结合冷等静压和真空烧结制备了 $\text{YAG}/\text{YAG}:\text{Yb}/\text{YAG}$ 平面波导透明陶瓷,其在 400nm 处的透光率为 83% ($3.5\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 3.5\text{mm}$)。在成型的过程中,混合后的浆料经流延成型制备出厚度为 $100\mu\text{m}$ 素坯薄膜,然后将薄膜在 250MPa 下进行冷等静压处理。采用 976nm 二极管激光器端泵浦 $\text{YAG}/10$ (at)% $\text{YAG}:\text{Yb}/\text{YAG}$ 平面波导陶瓷,在 1030nm 处获得的最大输出功率为 1.6W。Dong 等^[34]利用非水基流延成型技术,在 1480℃ 下烧结 1h,制备了相对密度为 98%、介电常数为 32 的 ZrO_2 陶瓷($\varphi 55.7\text{mm} \times 0.1\text{mm}$),该陶瓷可以满足指纹识别盖板的使用要求。

2018 年,赵前程等^[35]采用水基流延成型结合真空烧结制备了 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 透明陶瓷。研究发现,浆料粘度随分散剂添加量的增加而降低,素坯强度随粘结剂添加量的增加而增大。当分散剂和粘结剂添加量分别为 0.8 (wt)% 和 10 (wt)% 时,获得的浆料粘度最低、素坯韧性最佳。制备的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 陶瓷尺寸为 $\varphi 10\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 。Feng 等^[36]采用非水基流延成型结合温等静压、冷等静压制备了 Al_2O_3 陶瓷。在制备浆料的过程中,溶剂为乙醇和二甲苯,分散剂、粘结剂和增塑剂分别为 1.5mL 鱼油、2.5 (wt)% BBP (丁苯二甲酸丁酯) 和 3.5 (wt)% PEG。浆料经流延成型制备出素坯薄膜,经温压和冷等静压获得陶瓷素坯。高温烧结后, Al_2O_3 陶瓷没有结构变形,在 2000nm 处的透光率为 52% ($63\text{mm} \times 63\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)。Zhang 等^[37]采用非水基流延成型制备了不同厚度的 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 透明陶瓷(0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8 和 1.2 mm),并对陶瓷两面进行粗糙化处理。在浆料制备过程中,溶剂为 50 (wt)% 乙醇和 50 (wt)% 二甲苯,分散剂和粘结剂分别为 0.5 (wt)% PEI 和 5.0 (wt)% PVB,增塑剂为 2.5 (wt)% 聚亚烷基二醇(PAG) 和 2.5 (wt)% BBP。厚度为 0.8mm 的陶瓷在 600nm 处的透光率为 80.1%,将其与 LED 封装后获得的发光效率

为 93.0lm/W、CCT 为 4144K。

2019 年,Jiang 等^[38]采用非水基流延成型结合真空烧结及热等静压制备了 YAG/10(at)% YAG:Yb/YAG 透明陶瓷板(60mm×10mm×1mm)。混合后的浆料经流延成型和热等静压制备出陶瓷素坯,经真空烧结后,YAG:Yb 透明陶瓷板在400nm 处的透光率为 82.5%,他们研制了基于主振功率放大(MOPA)结构的 1030nm 连续 YAG:Yb 平面波导陶瓷激光器。陶瓷板的最大输出达到 1251W,对应的光光转换效率为 30.0%,这是目前 YAG:Yb 平面波导陶瓷激光器的最高输出功率。Chen 等^[39]采用水基流延成型技术,将厚度为 0.3~0.4 mm 的单层素坯(厚度为 300~400 μm)经堆叠、压制、真空烧结制备了 YAG:Nd 透明陶瓷,其在 1063nm 处的透光率为 77%(厚度为 1.5mm)。Belon 等^[40]研究了非水基流延成型中浆料有机物添加量和粘结剂-增塑剂体积比对 YAG-YAG:Nd 陶瓷素坯性能的影响。在制备浆料的过程中,溶剂为 60(vol)% 甲乙酮和 40(vol)% 乙醇,分散剂、粘结剂(B)和增塑剂(P)分别为 4-羟基苯甲酸、PVB 和 BBP。研究发现,素坯的伸长率和应力随有机物添加量和 B/P 比的提高而增加。当有机物添加剂为 50(vol)%、B/P 比为 1 时,素坯的强度为 1.14MPa,伸长率为 1.5%。将素坯进行堆叠、层压和烧结后,获得的多层 YAG-YAG:Nd 透明陶瓷(厚度为 3.8mm)在 1064 和 400 nm 处的透光率分别为 54.2%和 52.1%。

2020 年,Feng 等^[41]采用非水基流延成型结合真空烧结制备了厚度为 2mm 的 AlON 透明陶瓷,其在 2000nm 波长处的透光率为 84%。2021 年,孔令兵等^[42]提出非水流延法一步球磨工艺制备 Al₂O₃ 透明陶瓷,优化分散剂的含量、PVB、溶剂含量,浆料通过一步球磨工艺在 2h 内制备,获得表面均匀光滑且无变形的素坯膜带,Al₂O₃ 透

明陶瓷薄片接近 0.1mm。2022 年,Xi 等^[43]采用水基流延成型结合真空烧结制备了 YAG 透明陶瓷(100mm×100mm×1mm),其在 400nm 处的透光率为 82.8%,通过控制烧结工艺抑制了片状陶瓷在烧结过程中的变形,如图 2 所示。

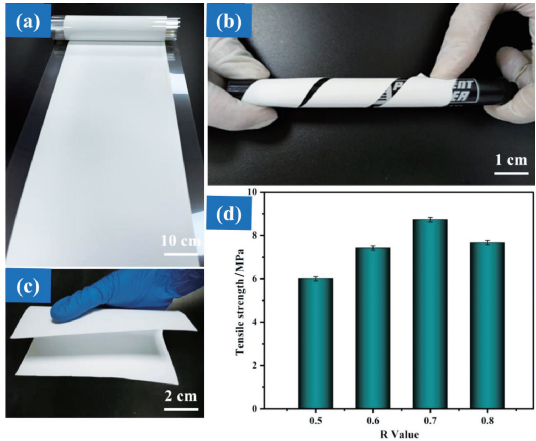


图 2 (a) 载体上的素坯,(b) 切割后的素坯,(c) 素坯, (d) 不同固含量 YAG 透明陶瓷的透光率^[43]

Fig.2 (a) The green tape on the carrier, (b) the green tape casting after cutting, (c) the green tape, (d) transmittance of YAG transparent ceramics with different solid contents^[43]

综上所述,流延成型能够制备大尺寸、渐变浓度和渐变组份等特征的激光/荧光陶瓷,其制备的功能陶瓷参数对比如表 2 所示。水基流延成型,成本低、无污染,但是,可供选择的有机物添加剂种类较少,浆料存在粘度高、干燥及脱胶过程中易变形开裂等缺点。非水基流延成型可供选择的有机物添加剂种类较多,并且有机溶剂挥发较快,浆料具有粘度低、稳定性好等优点,但是,大部分有机溶剂有毒,易造成污染。薄片生坯迭层、压实具有较好的可设计性,因此,流延成型在制备复合结构(或梯度掺杂)激光/荧光陶瓷方面优势明显。探索水基流延成型技术实现厚度可控、高强度陶瓷素坯是制备异组分、多层复合复相陶瓷的关键。

表 2 流延成型制备功能陶瓷的参数对比

Tab.2 Comparison of functional ceramics parameters prepared through tape casting technique

陶瓷类型	成型体系	溶剂	有机添加剂	透光率	文献
YAG:Nd 透明陶瓷	水基	去离子水	Isobam	77% @ 1063nm	[39]
YAG:Nd 透明陶瓷	非水基	乙醇、二甲苯	MFO、PVB、PEG	84.8% @ 1064nm, 82.5% @ 400nm	[32]
YAG/YAG:Yb 陶瓷板	非水基	乙醇、二甲苯、MFO	PVB、PEG、BBP	82.5% @ 400nm	[38]
Al ₂ O ₃ 陶瓷	非水基	乙醇、二甲苯	Fats and Glyceridic oils、BBP、PEG	52% @ 2000nm	[36]
YAG:Ce 荧光陶瓷	非水基	乙醇、二甲苯	PEI、PVB、PAG、BBP	80.1% @ 600nm	[37]
AlON 透明陶瓷	非水基	乙醇、二甲苯	BBP、PEG、PVB、MFO	84% @ 2000nm	[41]
YAG 透明陶瓷	非水基	乙醇	PEI、PVA、PEG	82.8% @ 400nm	[43]

4 凝胶注模成型

凝胶注模成型是传统注浆成型与高分子化学的结合,陶瓷粉体在分散剂的作用下通过静电斥力或空间位阻均匀地分散在水基或有机溶剂内,形成流动性良好的浆料^[44]。浆料内的有机单体通过交联或聚合反应形成由分子链构成的高分子三维网络结构,固化浆料成型素坯。与干法成型和注浆成型相比,悬浮的陶瓷颗粒被高分子三维网络包裹着,可在原位固化成型,避免出现密度梯度问题,从而得到均匀性好、致密度和强度高的陶瓷坯体,在制备大尺寸新型结构的生坯时优势突出。

2016 年, Yin 等^[45]采用凝胶注模成型制备了 YAG:Nd 透明陶瓷,浆料的固含量为 54 (vol) %。陶瓷在 1064nm 和 400nm 处的透光率分别为 83% 和 80% (厚度为 1.5mm)。2018 年, Yao 等^[46]研究了不同 Isobam 添加量和固含量对 YAG 陶瓷浆料流变行为的影响。结果表明,当固含量和 Isobam 添加量分别为 68 (wt) % 和 0.5 (wt) % 时,浆料的性能最佳。陶瓷在 1064nm 处的透光率为 75.7% (厚度为 2.5mm)。Shahbazi 等^[47]采用凝胶注模成型结合 SPS 技术制备了 MgAl₂O₄ 透明陶瓷。在制备浆料的过程中,浆料的固含量是 85 (wt) %,粘度为 7mPa·s。陶瓷素坯的密度为 65%,经 SPS 烧结后,厚度为 1.2mm 的 MgAl₂O₄ 透明陶瓷在 1100nm 处的透光率为 86.7%。2019 年, Liu 等^[48]以 MgAl₂O₄ 为原料,分散剂为柠檬酸的乙醇胺盐 (Dolapix CE 64),采用凝胶注模成型结合热等静压制备了 MgAl₂O₄ 透明陶瓷。浆料的固含量为 54 (vol) %,制备的素坯相对密度为 57%。烧结后 MgAl₂O₄ 在 600nm 波长处的透光率为 81.7% (直径为 20mm,厚度为 1mm)。Wang 等^[49]采用凝胶注模成型 (AM 体系) 制备了圆形 YAG:Ce, Mn 透明荧光陶瓷,其在 1064nm 处的透光率为 80.1% (厚度为 1mm)。

2020 年,张亚倩等^[50]研究了 AM 凝胶注模成型中浆料固含量对 MgAl₂O₄ 素坯相对密度、形貌及材料发光性能的影响。在制备浆料的过程中,引发剂、催化剂和分散剂分别为过硫酸铵 (APS)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TEMED) 和聚丙烯酸铵 (NH₄PAA)。研究发现,单体 AM 的含量为 15% 时, MgAl₂O₄ 素坯的相对密度获得最大值 51.1%,厚度为 4mm 的 MgAl₂O₄ 透明陶瓷在可见

光和近红外波段的最大透光率分别为 83% 和 86%。当固含量为 47 (vol) % 时, MgAl₂O₄ 素坯相对密度最大。随后,他们采用上述工艺制备了 MgAl₂O₄ 陶瓷球罩。Yao 等^[51]比较了不同单体 (AM、Isobam) 对凝胶注模成型制备 YAG:Nd 透明陶瓷的流变行为和力学强度。通过研究热风干燥,吸水树脂,PEG 溶液及乙醇等的干燥机理,速率及效果,采用 PEG 溶液+热风的复合干燥法,解决大尺寸陶瓷素坯的干燥难及形变问题,成功制备直径 11mm,长 190mm 的 YAG:Nd 陶瓷棒,1064nm 处透光率 83%,如图 3 所示。Gao 等^[52]采用 AM 凝胶体系制备了 YAG 透明陶瓷,浆料的固含量为 43 (vol) % 时,有机物添加量总量为 6 (wt) %。在 100s⁻¹ 时该浆料粘度低至 0.03Pa·s。研究发现,素坯的抗弯曲强度为 29MPa,获得的 YAG 陶瓷在 1064nm 处的透光率为 83.2% (厚度为 2.5mm)。

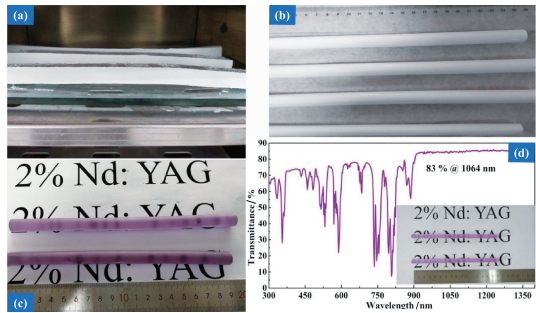


图 3 Nd:YAG 陶瓷棒在不同干燥方式下的照片
(a) 在 55℃ 热风下干燥 (有弯曲现象), (b) 复合干燥法,
(c) 真空烧结后的陶瓷图片 $\varphi 11\text{ mm}\times 190\text{ mm}$, (d) 加工后的
陶瓷图片 $\varphi 8\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ ^[51]

Fig. 3 Photos of Nd:YAG ceramic rods under different drying methods (a) dry under 55°C hot air (with bending phenomenon), (b) composite drying method, the ceramic picture after vacuum sintering ($\varphi 11\text{ mm}\times 190\text{ mm}$), picture of processed ceramics ($\varphi 8\text{ mm}\times 160\text{ mm}$)^[51]

2021 年, Trunec 等^[53]采用凝胶注模结合热等静压烧结制备具有细晶结构和高光传输率的 Al₂O₃ 穹顶,通过附加液体干燥,实现复杂素坯的均匀干燥,素坯中的均匀颗粒填充使穹顶烧结过程中的变形最小,从而使烧结穹顶的最终研磨加工最小化。在 633nm 波长处具有 72% 的直线透射率。Gao 等^[54]利用高固含量低有机物含量的浆料,经均匀凝胶干燥获得无形变的素坯,烧结后制备了直径 1mm 无形变的 YAG:Yb 透明陶瓷光纤。与挤出成型相比,凝胶注模有机物含量更少,有利于减少散射点带来的光散射,如图 4 所示。

Chen 等^[55]研究了干压成型和凝胶注模成型对 YAG 陶瓷致密化和显微结构的影响。浆料中 Isobam 添加量为 2 (wt)%, 浆料的固含量为 60 (wt) %。高温真空烧结后,干压成型和凝胶注模制备的 YAG 陶瓷(厚度为 1mm)在 1064nm 处的透光率分别为 77.79% 和 81.26%。Yao 等^[56]采用凝胶注模成型(AM 体系)结合“真空消泡+引发剂”方法制备了 YAG 透明陶瓷。在制备浆料的过程中,分散剂为柠檬酸铵 (ACT) 和 TMAH, 引发剂为 APS,浆料的固含量为 50 (vol) %。直径为 35mm 的 YAG 透明陶瓷在 1064nm 处的透光率为 82.8%。

综上所述,凝胶注模成型将均质浆料浇筑至模具腔内,固化成型为结构均匀的陶瓷坯体,该成

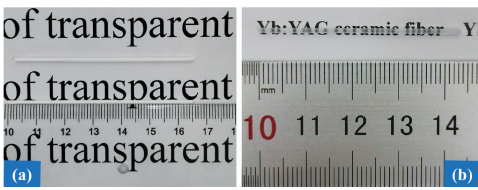


图 4 (a) 陶瓷光纤素坯,(b) YAG:Yb 透明陶瓷光纤外观^[54]
Fig. 4 (a) Photograph of green fibers, (b) appearance of YAG:Yb transparent ceramic fiber^[54]

型可实现高固含量异质异构复杂形状陶瓷的制备,不同凝胶体系成型透明陶瓷的参数对比如表 3 所示。选用合适的有机添加物及浓度、严格控制环境温度和湿度,可保障生坯在各方向上一致的干燥速率,从而避免坯体出现弯曲变形、开裂等缺陷,这是凝胶注模成型实现其应用的重要前提。

表 3 不同凝胶体系成型透明陶瓷的参数对比

Tab. 3 Comparison of parameters among transparent ceramics fabricated using different gel systems					
陶瓷类型	成型体系	添加剂	浆料固含量	透光率	文献
YAG:Ce,Mn 透明陶瓷	AM	PAA、TEMED、APS	55 (vol) %	80.1% @ 1064 nm	[49]
MgAl ₂ O ₄ 透明陶瓷	AM	APS、TEME、NH ₄ PAA	40 (vol) % ~ 47 (vol) %	83%、86%	[50]
YAG 透明陶瓷	AM	ACT、TMAH、HEA	50 (vol) %	82.8% @ 1064 nm	[56]
YAG 透明陶瓷	AM	TAC、TMAH、APS	43 (vol) %	83.2% @ 1064 nm	[52]
YAG:Yb 陶瓷纤维	AM	TAC、APS、TEMED	53.0 (vol) %	80.0% @ 1064nm	[54]
YAG 透明陶瓷	Isobam	Isobam	68 (wt) %	75.7% @ 1064 nm	[46]
MgAl ₂ O ₄ 透明陶瓷	Isobam	Isobam	85 (wt) %	86.7% @ 1100 nm	[47]

5 3D 打印成型

目前,3D 打印制备透明陶瓷主要有两种体系,一种是 3D 凝胶打印,另一种是光固化浆料直写 3D 打印。3D 凝胶打印是使用凝胶注模成型浆料打印陶瓷素坯,浆料经喷嘴挤出后在凝胶体系作用下固化成型,无需激光诱导及支撑材料,与传统凝胶注模成型相比可实现无模化成型,效率更高。2020 年,阿尔弗雷德大学 Zhang 等^[57]以 0.4 (wt) %TEOS 和 0.08 (wt) % MgO 为烧结助剂、Isobam 为单体,将固含量为 72% 的浆料经除泡处理后利用 Hyrel 国际公司的 30M 底座 3D 打印成型,经真空高温烧结后制备了 YAG 透明陶瓷,其在可见光范围内的透光率为 70% (厚度为 1.45mm)^[57],如图 5 所示。

浆料直写 3D 打印透明陶瓷是一种新兴的陶瓷成型技术,3D 模型经切片成为 2D 截面,逐层堆叠累积后构建为复杂几何形状的部件,几乎不浪费原材料,同时,可达到令人满意的几何精度,突破了成型模具的限制,对实现透明陶瓷的器件化应用具有重要意义。2019 年, Hu 等^[58]以

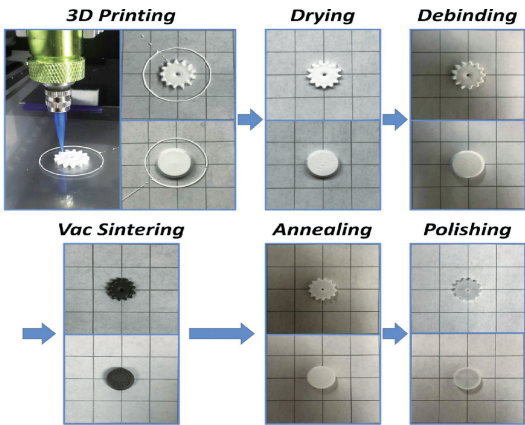


图 5 YAG 透明陶瓷的 3D 打印工艺:3D 印刷、干燥、脱胶、真空烧结、退火、抛光^[57]
Fig. 5 3D printing process of fabricating transparent YAG ceramics: 3D printing, drying, debinding, vacuum sintering, annealing and polishing^[57]

Fig. 5 3D printing process of fabricating transparent YAG ceramics: 3D printing, drying, debinding, vacuum sintering, annealing and polishing^[57]

Al₂O₃-YAG:Ce 荧光粉为原料,利用 3D 打印成型结合真空烧结制备了棒状 YAG:Ce 荧光陶瓷(直径为 0.9mm,长度为 50mm)将其与激光二极管封装后,在 1.62W 的激光照射下获得的光通量阈值为 20.7W/mm²,高于干压成型的 15.7W/mm²。

2021 年, Pappas 等^[59]研究了激光功率对 3D 打印成型 MgAl_2O_4 透明陶瓷性能的影响。在成型的过程中, 选用 1.7kW 的 CO_2 激光器, 浆料经 DIW 成型和高温烧结制备了 MgAl_2O_4 透明陶瓷 (厚度为 1.8mm)。研究发现, 晶粒尺寸随着激光功率的增加而减小, 当激光功率为 580W 时, 陶瓷在 632.8nm 处的透光率高达 82%。2022 年, Chen 等^[60]采用直写 3D 打印结合真空烧结制备了 YAG 透明陶瓷管。当分散剂含量为 3.0 (wt)%, 浆料的固含量为 76 (wt) % 时, 陶瓷浆料的分散效果最佳, 制备的素坯相对密度为 45.1%。经高温烧结后, YAG 透明陶瓷管在 1064nm 处的透光率为 84.0% (壁厚为 1mm), 如图 6 所示。Seeley 等^[61]通过浆料直写 3D 打印制备了芯部为掺杂的 YAG:Nd、包层区为纯 YAG 的 YAG/YAG:Nd 复合结构透明陶瓷, 其在 1064nm 处的光学散射 < 3%cm。随后, Seeley 等^[62]以 YAG:Nd、YAG:Lu、 Al_2O_3 和 Gd_2O_3 为原料, 结合冷等静压、热等静压和真空烧结制备了梯度掺杂多组分包芯透明陶瓷, 使激光的性能提高了 40% (斜率效率)。

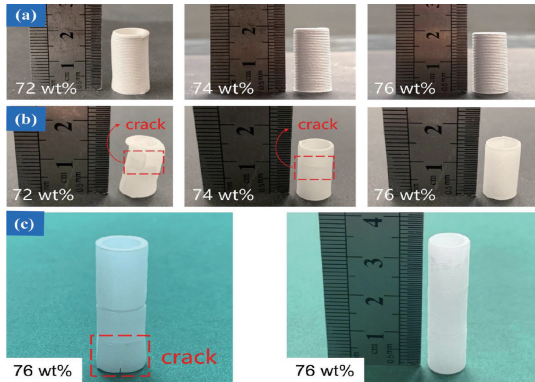


图 6 (a) 不同固含量陶瓷素坯, (b) 去除有机物后的陶瓷素坯, (c) 固含量为 76 (wt) % 的透明陶瓷管^[60]

Fig. 6 (a) Debinded ceramic green bodies from different solids loading slurry, (b) ceramic green after removing organic matter, (c) YAG ceramic tubes with and without crack after sintering^[60]

综上所述, 3D 打印成型技术可以在无需模具辅助的条件下实现复杂异性异构陶瓷的短周期、高效率成型, 突破了传统技术对透明陶瓷尺寸及形状的限制, 降低了个性化定制成本。3D 打印为在陶瓷素坯中实现发光离子的梯度掺杂提供了新路径, 可以显著降低泵浦废热的不良影响。但是, 浆料质量的高低将决定生坯质量的好坏, 配制出具有剪切稀化行为且分散性好、稳定性好的浆料是 3D 打印成型的关键。

6 其他成型方式

2021 年, Boulesteix 等^[30]以压滤成型制备了 YAG 和 MgAl_2O_4 透明陶瓷, 与注浆成型和冷等静压成型相比, 该成型方法所制备的 YAG 陶瓷素坯的密度和孔径分布更均匀, 在 700nm 以上的透光率远高于冷等静压成型制备的陶瓷; 所制备的 MgAl_2O_4 透明陶瓷 (150mm×150mm×20mm) 致密度更高, 在 700nm 处的透光率为 84%, 高于注浆成型的 80% 和冷等静压成型的 75%。Sun 等^[63]以 0.5 (wt) % 的 TEOS 和 0.1 (wt) % MgO 为烧结助剂, 石蜡 (PW) 和油酸 (OA) 的混合物为粘合剂, 浆料真空脱气后经配备有真空混合器的标准螺杆式注塑机注入圆管状的钢质模具 (内径为 35mm、外径为 37mm、高度为 1000mm; 注射时温度为 75℃, 注射压力为 0.4~0.8MPa), 经高温烧结后制备了壁厚为 1.5mm 的 YAG:Ce 荧光陶瓷管, 其在 800nm 处的透光率为 72.5%, 如图 7 所示。

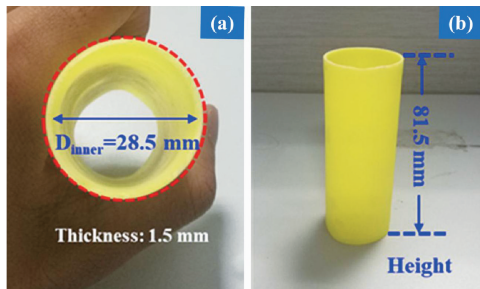


图 7 YAG:Ce 管状陶瓷的外观 (a) 自上而下, (b) 正面^[63]
Fig. 7 Appearance of the YAG:Ce tubular ceramics from (a) top-down, (b) front view^[63]

综上所述, 随着陶瓷材料和成型技术的发展, 将粉体、物料和浆料转变成特殊结构陶瓷的新型成型技术也将被开发出来, 从而加快激光/荧光陶瓷及其器件的产业化发展。

7 总结及展望

陶瓷成型技术对提升其关联器件的光热性能有着至关重要的作用。本文聚焦于激光/荧光陶瓷的结构成型, 总结了激光/荧光陶瓷在成型方式、成型原理和结构设计方面的特征, 分析了不同成型类型的适应范围和技术特点。具体而言: (1) 对于干法成型制备激光/荧光陶瓷方面, 研究粉体物性特征、模具结构和生产效率是实现陶瓷工业化的重要基础。该方法适合制备结构简单尺

寸较小的圆形和方形素坯,不易于制备大尺寸、周期性结构的陶瓷素坯;(2)对于注浆成型制备陶瓷方面,研究浆料粘度、添加剂含量与成型模具的定向影响是成型的关键;(3)对于胶态成型制备陶瓷方面,研究制备过程因素与陶瓷的各种缺陷(素坯开裂、变形、质地不均匀等)是制备极端尺寸、渐变组分结构和周期性复杂结构陶瓷的重要环节;(4)对于 3D 打印制备陶瓷方面,研究浆料的流变性、成型支撑结构和打印设备(喷嘴、料箱和打印程序等)是成型特殊形状陶瓷的关键,该方法适合制备异性结构、镂空结构、特殊形状和交互式周期性结构素坯。

随着透明陶瓷应用领域的不断拓展,人们对其形状和尺寸提出了更多要求,如:高功率固体激光器用增益介质、透明装甲、半球状整流罩及透明陶瓷光纤增益介质等。因此,基于结构功能一体化的发展趋势及不同尺寸形状的应用需求,透明陶瓷的湿法成型技术成为重要的研究方向。成型技术是现实激光/荧光陶瓷结构功能一体化的关键,降低成型成本、成型特殊尺寸和复杂形状的陶瓷对发展高端陶瓷基器件具有重要的科学研究价值与社会经济效益。在未来的发展中,我们还需要对这些新型成型技术的工艺参数和设备进行深入的研究和优化,以便进一步提高制备效率和产品质量。同时,我们也需要探索新的粉体、物料和浆料处理技术,以便更好地满足特殊结构陶瓷材料的制备需求。

参 考 文 献

[1] Stevenson A J, Li X, Martinez M A, et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2011, 94(5): 1380~1387.

[2] Sidorowicz A, Nakielska M, Wajler A, et al. Opt. Mater. , 2015, 50: 52~58.

[3] Wang S F, Zhang J, Luo D W, et al. Prog. Solid. State. Chem. , 2013, 41(1-2): 20~54.

[4] 李江, 李万圆, 刘欣, 等. 发光学报, 2021, 42(05): 580~604.

[5] 胡盼, 丁慧, 刘永福, 等. 发光学报, 2020, 41(12): 1504~1528.

[6] 孙炳恒, 姜本学, 范金太, 等. 发光学报, 2021, 42(10): 1585~1618.

[7] Li S, Guo Y, Xie R-J. Acc. Mater. Res. , 2022, 3(12): 1299~1308.

[8] Zhang Q, Zheng R, Ding J, et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2021, 104(7): 3260~3268.

[9] 宫学源. 新材料产业, 2021(04): 24~27.

[10] Liang D, Vistas C R, Tibúrcio B D, et al. Sol. Energy Mat.

Sol. C, 2018, 185: 75~79.

[11] 胡维康, 黄新友. 中国陶瓷, 2022, 58(11): 1~8.

[12] Ikesue A, Furusato I, Kamata K. J. Am. Ceram. Soc. , 1995, 78(1): 225~228.

[13] 彭星淋, 李淑星, 刘泽华, 等. 无机材料学报, 2021, 36(08): 807~819.

[14] Bechtel H, Schmidt P, Busselt W, et al. Eighth International Conference on Solid State Lighting. SPIE, 2008, 7058: 64~73.

[15] Nishiura S, Tanabe S, Fujioka K, et al. IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. , 2011, 18(10): 102005.

[16] Wei N, Lu T, Li F, et al. Appl. Phys. Lett. , 2012, 101(6): 061902.

[17] 葛琳, 李江, 周智为, 等. 硅酸盐学报, 2015, 43(09): 1226~1233.

[18] 王晴晴, 石云, 冯亚刚, 等. 发光学报, 2019, 40(11): 1365~1372.

[19] Jiang N, Ouynag C, Liu Y, et al. Opt. Mater. , 2019, 95: 109203.

[20] Chen X, Lu Z, Hu M, et al. Opt. Mater. , 2020, 109: 110406.

[21] Liu C, Zhou G, Jiang J, Et Al. J. Alloy Compd. , 2022, 898: 163002.

[22] Fang C, Jing Z, Qin X, et al. Ceram. Int. , 2021, 47(7A): 9606~9612.

[23] 孙志刚, 王梦瑶, 吕滨, 等. 人工晶体学报, 2021, 50(10): 1984~1990.

[24] 周泽华, 黄集权, 陈剑, 等. 发光学报, 2022, 43(12): 1928~1937.

[25] Yin X, Lin H, Zhang D, et al. Opt. Mater. , 2021, 119: 111346.

[26] Liu J, Wu T, Li R, et al. Phys. B, 2022, 643: 414124.

[27] Shafeiey A, Enayati M H, Al-Haji A. Ceram. Int. , 2017, 43(8): 6069~6074.

[28] Xu Y, Mao X, Fan J, et al. Ceram. Int. , 2017, 43(12): 8839~8844.

[29] Mohammadi F, Mirzaee O, Tajally M. Opt. Mater. , 2018, 85: 174~182.

[30] Boulesteix R, Goldstein A, Perrière C, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2021, 41(3): 2085~2095.

[31] Ma C, Tang F, Chen J, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2016, 36(16): 4205~4213.

[32] Ge L, Li J, Qu H, et al. Opt. Mater. , 2016, 60: 221~229.

[33] Zhao Y, Liu Q, Ge L, et al. Opt. Mater. , 2017, 69: 169~174.

[34] Dong Q, Zhu T, Xie Z, et al. Ceram. Int. , 2017, 43(18): 16943~16949.

[35] 赵前程, 江国健. 硅酸盐学报, 2018, 46(07): 987~993.

[36] Feng Z, Qi J, Han Y, et al. Ceram. Int. , 2018, 44(1): 1059~1065.

[37] Zhang L, Sun B, Gu L, et al. Appl. Surf. Sci. , 2018,

455: 425~432.

[38] Jiang N, Lin W, Zhao Y, et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2019, 102(4) : 1758~1767.

[39] Chen X, Wu Y. Opt. Mater. , 2019, 89: 316~321.

[40] Belon R, Boulesteix R, Geffroy P-M, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2019, 39(6) : 2161~2167.

[41] Feng Z, Qi J, Lu T. J. Eur. Ceram. Soc. , 2020, 40(4) : 1168~1173.

[42] He Y, Cai Y, Zhang L, et al. Ceram. Int. , 2021, 47(21) : 30677~30684.

[43] Xi X, Zhang L, Liu M, et al. Ceram. Int. , 2022, 48(20) : 30564~30573.

[44] 陈方杰, 王成, 康辰龙等. 中国陶瓷, 2020, 56(09) : 1~5.

[45] Yin R, Li J, Dong M, et al. J. Eur. Ceram. Soc, 2016, 36(10) : 2543~2548.

[46] Yao Q, Zhang L, Jiang Z, et al. Ceram. Int. , 2018, 44(2) : 1699~1704.

[47] Shahbazi H, Shokrollahi H, Tataei M. Ceram. Int. , 2018, 44(5) : 4955~4960.

[48] Liu M, Shimai S, Zhao J, et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2019, 102(6) : 3081~3084.

[49] Wang B, Ling J, Zhou Y, et al. J. Lumin. , 2019, 213: 421~426.

[50] 张亚倩, 张荣实, 王跃忠, 等. 陶瓷学报, 2020, 41(01) : 52~57.

[51] Yao Q, Zhang L, Gao P, et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2020, 103(6) : 3513~3527.

[52] Gao P, Zhang L, Yao Q, et al. Ceram. Int. , 2020, 46(2) : 2365~2372.

[53] Trunec M, Kastyl J, Stastny P, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2021, 41(3) : 2016~2022.

[54] Gao P, Zhang L, Yao Q, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2021, 41(8) : 4598~4608.

[55] Chen L, Luo Y, Xia Y, et al. Opt. Mater. , 2021, 121: 111509.

[56] Yao Q, Zhang L, Chen H, et al. Ceram Int, 2021, 47(3) : 4327~4332.

[57] Zhang G, Carloni D, Wu Y. Ceram. Int. , 2020, 46(10B) : 17130~17134.

[58] Hu S, Liu Y, Zhang Y, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2019, 39(8) : 2731~2738.

[59] Pappas J M, Thakur A R, Kinzel E C, et al. J. Laser Appl. , 2021, 33(1) : 012018.

[60] Chen J, Ji H, Zhang J, et al. Ceram. Int. , 2022, 48(14) : 19703~19708.

[61] Jones I K, Seeley Z M, Cherepy N J, et al. Opt. Mater. , 2018, 75: 19~25.

[62] Seeley Z, Yee T, Cherepy N, et al. Opt. Mater. , 2020, 107: 110121.

[63] Sun B, Zhang L, Huang G, et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2021, 41(2) : 1564~1571.

[64] 王晴晴, 石云, 冯亚刚, 等. 无机材料学报, 2020, 35(02) : 205~210.