

文章编号: 1000-324X(2006)06-1411-06

## 掺钕钇铝石榴石透明陶瓷 (Nd:YAG) 体视学研究

张华山<sup>1</sup>, 苏春辉<sup>1</sup>, 韩 辉<sup>2</sup>, 宋 琼<sup>1</sup>, 张洪波<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学材料化工学院, 长春 130022; 2. 中国北方车辆研究所, 北京 100072)

**摘 要:** 采用低温燃烧法合成出掺钕钇铝石榴石 (Nd:YAG) 粉末, 经模压 300MPa 成型, 于 1700°C 真空烧结 5h, 制备出尺寸  $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$  Nd:YAG 透明陶瓷片. 对 Nd:YAG 透明陶瓷片进行光透过率、场发射 - 环境扫描电镜测量. 采用体视学原理与方法定量地研究了 Nd:YAG 透明陶瓷的微观结构参数和光透过率之间的关系. 研究表明: 尺寸  $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$  Nd:YAG 透明陶瓷片在可见光波段光透过率约为 45%, 在近红外光波段约为 55%; 随着入射光波长的增加, 光透过率增加; 随着晶粒三维球当径 ( $D_{3S}$ ) 的增加, 光透过率增加, 当  $D_{3S}$  约为  $20\mu\text{m}$  时, Nd:YAG 透明陶瓷光透过率接近单晶理论值; 随着晶粒以及单个晶粒平均比表面积的增加, 光透过率降低; 随着晶粒三维平均自由距离的增加, 光透过率降低.

**关键词:** 掺钕钇铝石榴石; 透明陶瓷; 体视学; 微观结构

**中图分类号:** TQ174      **文献标识码:** A

### 1 引言

掺钕钇铝石榴石 (Nd:YAG) 透明陶瓷和相同化学组成的单晶相比具有容易制造、成本低、尺寸大、掺杂浓度高、热导率高、热稳定性好、可大批量生产、易实现多层和多功能的陶瓷结构等优点, 使得它作为激光介质引起了人们的广泛关注<sup>[1,2,3]</sup>. 目前制备 Nd:YAG 透明陶瓷粉末的方法主要有: 固相法<sup>[4]</sup>、溶胶 - 凝胶法<sup>[5]</sup>、喷雾干燥法<sup>[6]</sup>、沉淀法<sup>[7,8]</sup>、低温燃烧法<sup>[9,10]</sup>等. 低温燃烧法又称为 Pechini 法<sup>[11]</sup>, 是 Pechini 于 1967 年制备 SrTiO<sub>3</sub> 时首先采用的, 其最大的优点可以得到高均匀性的纳米粉末. 本文采用低温燃烧方法, 以钕、钇和铝硝酸盐为氧化剂, 柠檬酸为还原剂, 发生剧烈燃烧反应合成出 Nd:YAG 陶瓷粉末.

体视学是定量表征材料微观结构的一种方法. 该方法是通过仅能获得的材料二维截面或材料平面投影的数据, 外推出材料的三维空间信息, 从而得到诸如平均晶粒大小、晶粒分布状态以及各种相含量等信息<sup>[12]</sup>. 借助现代电子显微技术 (扫描电镜和透射电镜) 对材料微观进行成像, 采用人工图像处理或自动图像分析仪计算出材料的微观结构参数, 然后对数据进行统计, 推导出体视学方程, 把二维图像所测得的数据转变成足够准确的有关三维几何形态的定量信息. 尽管体视学能够表征材料的微观结构, 但是却难以表征诸如晶界和晶粒表面等具有不规则和不光滑形状的微观组元. 目前, 体视学已经成功地应用于医学、地

收稿日期: 2005-12-06, 收到修改稿日期: 2006-03-02

基金项目: 教育部科学技术重点研究项目 (205037)

作者简介: 张华山 (1975-), 男, 博士, 工程师. E-mail: zhanghuashan@sipo.gov.cn

通讯联系人: 苏春辉. E-mail: sch@cust.edu.cn

质、气候以及材料科学等领域<sup>[13]</sup>. 体视学为陶瓷进一步工业化生产, 控制材料质量提供严格的定量方法, 也为陶瓷材料科学理论研究提供不可缺少的手段.

## 2 实验

### 2.1 Nd:YAG透明陶瓷制备

以  $\text{Nd}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{A.R})$  和柠檬酸 (A.R) 为原料, 用硝酸 (A.R) 加热溶解  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 蒸发掉大部分的硝酸, 用去离子水配制  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  溶液. 柠檬酸用量按照 [柠檬酸]/[金属离子]=5:6 的比例配比, 用去离子水溶解柠檬酸. 将金属离子和柠檬酸溶液进行混合, 滴加氨水调节 pH 值为 1.5~2.0, 在室温下用磁力搅拌器进行搅拌 0.5h, 滴加 0.5wt% 的正硅酸乙酯, 随后加热搅拌 1~2h, 得到无色透明凝胶, 对凝胶进行加热, 发生剧烈的低温燃烧, 反应时间为 1~3min, 得到黑色疏松状粉末. 将黑色粉末于不同温度下热处理 2h. 将经过 1100°C 热处理 2h 后的粉末在聚氨酯球磨罐里用氧化锆球, 乙醇为分散介质, 以行星方式球磨 2~5h, 球磨后的粉末于 80°C 干燥 10~20h, 经 800°C 烧结 2h, 用钢模以 300MPa 压力压制成直径为 13mm、厚度不同的陶瓷素坯片. 随后在真空炉内, 以 5°C/min 的升温速率升高到 1700°C, 并在此温度保温约 5h, 随后进行自然冷却, 制备出 Nd:YAG 陶瓷片, 采用光学冷加工方式对 Nd:YAG 陶瓷片进行双面镜面磨抛, 陶瓷表面光洁度达到 14 级, 制备出尺寸为  $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$  透明的 Nd:YAG 陶瓷片.

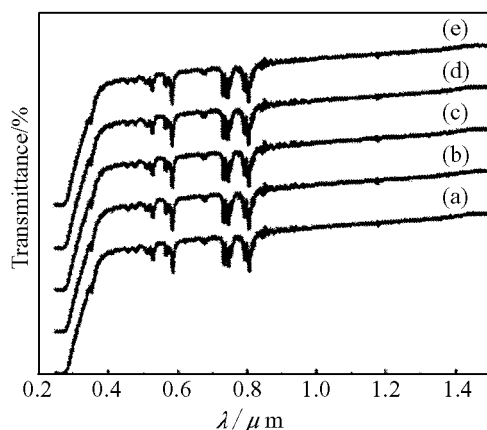


图 1 尺寸  $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$  Nd:YAG 透明陶瓷的光透过率曲线

Fig. 1 Optical transmittance of Nd:YAG ceramics with 9mm in diameter and 1mm in thickness

从图 1 可以看出: 随着入射光波长的增加, 光透过率逐渐增加, 这主要是因为入射光在 Nd:YAG 透明陶瓷内进行传播时, 光的损失主要由散射所造成, 光的散射遵循 Rayleigh 散射原理, 散射方程为<sup>[14]</sup>:  $S = (128\tau^5 d^6 / 3\lambda^4) \{ [n_2/n_1]^2 - 1 \} / \{ [n_2/n_1]^2 + 2 \}^2$ , 其中  $d$  为散射体直径,  $\lambda$  为入射光波长. 从公式中可看出: 随着入射光波长的增加, 光透过率增加, 散射减少, 光的散射损失与入射光波长的 4 次方成反比, 因此 Nd:YAG 透明陶瓷在红外波段光透过率大于可见光波段. Nd:YAG 透明陶瓷片在可见光波段光透过率约为 45%, 在近红外光波段约为 55%, 在可见光波段光透过率曲线呈现出钕离子的特征吸收, 不同 Nd:YAG 透明陶瓷

### 2.2 材料表征

用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda9 紫外-近红外光谱仪测量尺寸为  $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$  Nd:YAG 透明陶瓷片的光透过率; 对经过热浓磷酸腐蚀, 具有不同光透过率的 Nd:YAG 透明陶瓷片, 采用美国 FEI 公司 XL30ESEM 场发射-环境扫描电镜 (FEG-ESEM) 观察 Nd:YAG 透明陶瓷表面的形貌; 采用中国科学院计算机所 SISC IASV8.0 金相图像处理软件对不同光透过率所对应的 FEG-ESEM 扫描电镜照片进行体视学分析, 计算出 Nd:YAG 透明陶瓷的微观结构参数.

## 3 结果和讨论

### 3.1 光透过率分析

图 1 为 Nd:YAG 透明陶瓷所对应的不同光透过率曲线, 入射光波长范围为 0.25~1.5  $\mu\text{m}$ .

片的光透过率值如表 1 所示.

### 3.2 场发射 - 环境扫描电镜 (FEG-ESEM) 分析

图 2 为 Nd:YAG 透明陶瓷片的表面以及经过液氮淬冷后断裂面微观结构的场发射 - 环境扫描电镜照片.

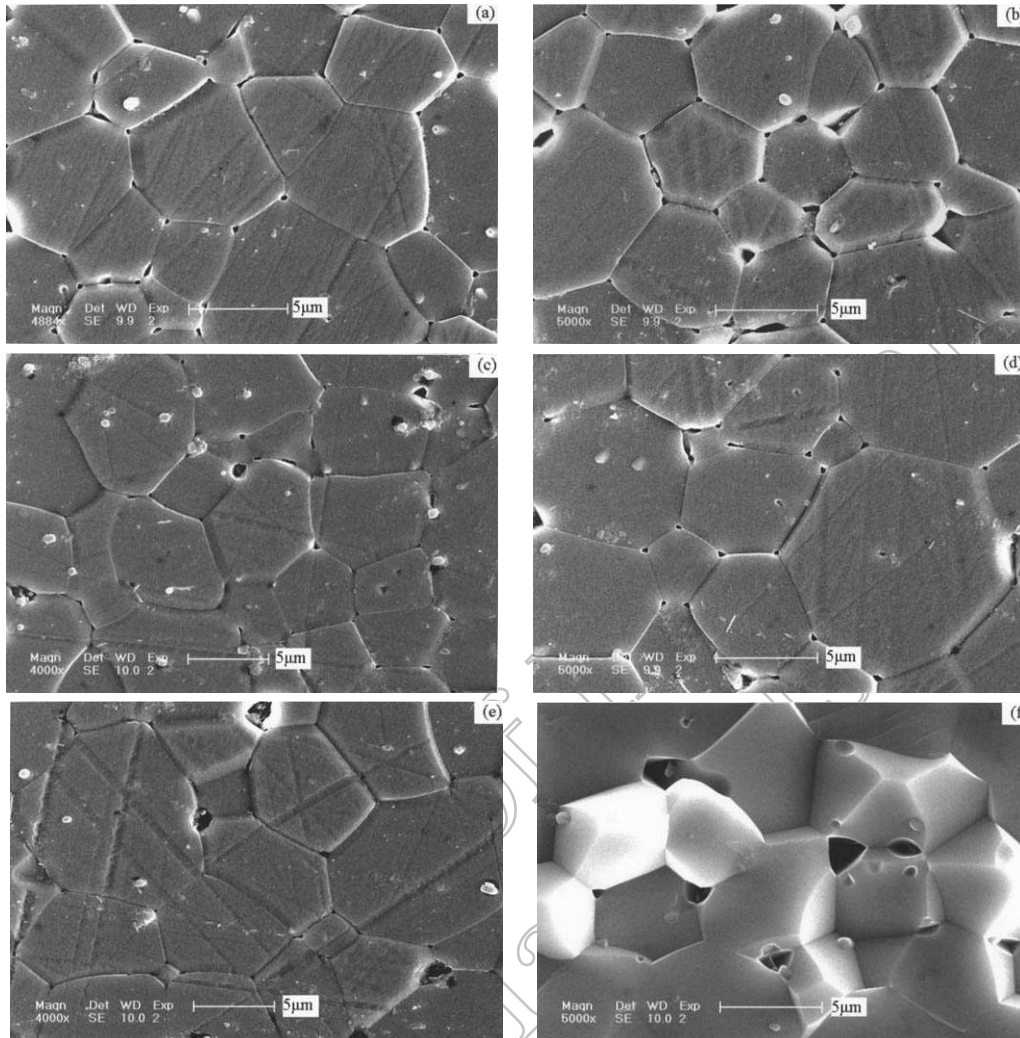


图 2 Nd:YAG 透明陶瓷表面 (a)~(e) 以及断裂面 (f) 场发射 - 环境扫描电镜照片

Fig. 2 FEG-ESEM photographs of surfaces (a)~(e) and fracture surface (f) of Nd:YAG transparent ceramics

从图 2 可看出: 经过磨抛和热浓磷酸腐蚀后的 Nd:YAG 透明陶瓷表面具有均匀的微观结构, 由晶粒、晶界、气孔组成, 晶粒大部分呈现六边形结构, 三条晶界交汇于一点, 气孔分布在交汇点处, 晶界均较平直而且细窄, 晶粒尺寸约为  $5\mu\text{m}$ , 气孔尺寸  $< 1\mu\text{m}$ . 不同光透过率的陶瓷对应于不同的微观结构, 存在于微观结构中的气孔在 Nd:YAG 透明陶瓷体内对透射光产生了 Reyleigh 散射, 大大地降低了透明陶瓷的光透过率. 因此, 为了提高 Nd:YAG 透明陶瓷的光透过率, 必须降低透明陶瓷体内的气孔率, 优化 Nd:YAG 透明陶瓷的粉末合成、热处理、素坯成型以及真空烧结工艺.

### 3.3 微观结构体视学分析

为了定量地研究 Nd:YAG 透明陶瓷的微观结构参数, 选取不同透明陶瓷在  $1.064\mu\text{m}$  的光透过率值, 根据透明陶瓷的场发射 - 环境扫描电镜照片, 采用体视学原理与分析方法定量地计算 Nd:YAG 透明陶瓷的微观结构参数<sup>[15]</sup>, 如: 晶粒三维球当径 ( $D_{3S}$ )、单位体积内晶粒平均比表面积 ( $S_V$ )、单位体积内单个晶粒平均比表面积 ( $S_{VP}$ )、三维自由距离 ( $\lambda$ ), 计算结果如表 1 所示. 将表 1 中的微观结构参数分别和光透过率之间进行绘制曲线, 定量地研究 Nd:YAG 透明陶瓷的微观结构参数和光透过率之间的关系. 见图 3~6.

表 1 Nd:YAG透明陶瓷的微观结构参数与光透过率

Table 1 Microstructure parameters and optical transmittance of Nd:YAG transparent ceramics

Sample	$A_A/\%$	$L_P/\mu\text{m}^{-1}$	$T/\%$	$S_V/\mu\text{m}^{-1}$	$S_{VP}/\mu\text{m}^{-1}$	$\lambda/\mu\text{m}$	$D_{3S}/\mu\text{m}$
(a)	0.9848	0.4686	46.73	0.9373	0.9517	0.16457	6.3043
(b)	0.9696	0.4452	48.97	0.8904	0.9183	0.1365	6.5340
(c)	0.9777	0.3576	49.67	0.7151	0.7314	0.1247	8.2034
(d)	0.9838	0.3365	51.42	0.6730	0.6841	0.0964	8.7707
(e)	0.9868	0.3005	52.68	0.6011	0.6091	0.0874	9.8500

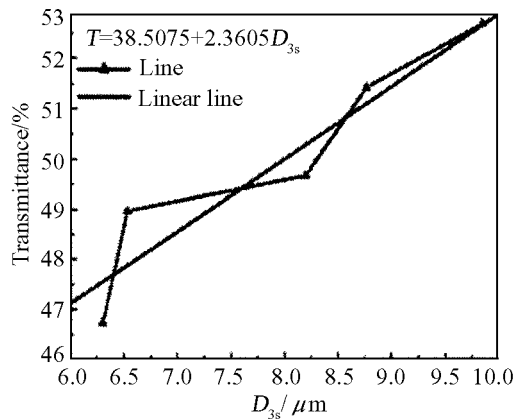


图 3 晶粒的三维球当径与光透过率的关系  
Fig. 3 Relationship between the  $D_{3S}$  of grains and optical transmittance of Nd:YAG transparent ceramics

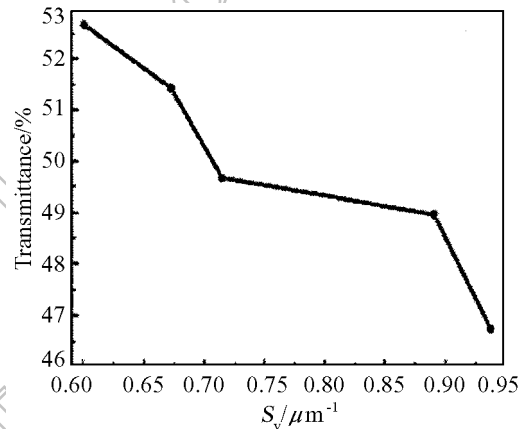


图 4 晶粒平均比表面积和光透过率的关系  
Fig. 4 Relationship between  $S_V$  of grains and optical transmittance of Nd:YAG transparent ceramics

由表 1 中计算结果可知: 五种样品的微观结构参数差别比较大, 这是导致不同样品光透过率出现差异的主要原因, 因此有必要研究这些微观结构参数与光透过率之间的关系曲线.

陶瓷微观结构中晶粒三维球当径代表晶粒的平均直径, 反应晶粒的大小. 从图 3 可看出: 随着三维球当径 ( $D_{3S}$ ) 的增大, 光透过率逐渐增加, 这是由于晶粒三维球当径越大, 晶粒越大, 相应的晶粒间界面数目越少, 减少了光的界面损失, 提高了光透过率. 晶粒三维球当径与光透过率呈线性递增趋势, 拟合方程为  $T=38.5075+2.3605D_{3S}$ . Nd:YAG 单晶在  $1.064\mu\text{m}$  波长对应的理论光透过率约为 84%, 此时晶粒三维球当径约为  $19.2724\mu\text{m}$ . 日本 Akio Ikesue 实验结果表明: 对于 Nd:YAG 透明陶瓷而言, 当陶瓷微观结构中晶粒的平均直径接近  $20\mu\text{m}$  时, 光透过率就达到单晶理论值<sup>[4]</sup>. 采用体视学原理计算出的数值和实验结果相一致, 验证

了体视学分析结果的正确性.

单位体积晶粒的平均比表面积以及单个晶粒的平均表面积可以表征晶粒在三维空间中的几何形态. 从图 4 和 5 中可看出: 随着单位体积晶粒的平均比表面积 ( $S_V$ ) 和单个晶粒的平均比表面积 ( $S_{VP}$ ) 增加, 光透过率显著下降, 这表明晶粒的外形越复杂, 晶粒的面数越多, 晶粒间的界面亦随之增加, 从而增加了光的散射损失, 降低了光透过率.

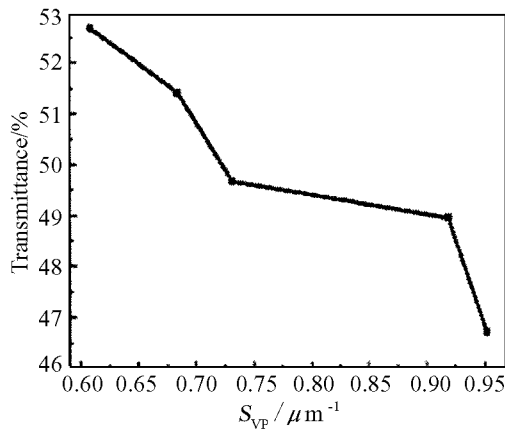


图 5 单个晶粒平均比表面积和光透过率的关系  
Fig. 5 Relationship between  $S_{VP}$  of grains and optical transmittance of Nd:YAG transparent ceramics

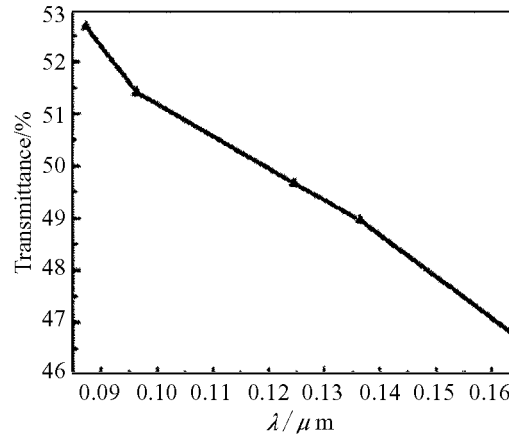


图 6 晶粒三维平均自由距离与光透过率的关系  
Fig. 6 Relationship between the  $\lambda$  of grains and optical transmittance of Nd:YAG transparent ceramics

晶粒的三维平均自由距离 ( $\lambda$ ), 对于陶瓷而言为晶界宽度, 它直接反映了晶界的特征, 晶粒在三维空间中的结合状态, 体现了晶界处的散射效应. 从图 6 可看出: 随着晶粒三维平均自由距离的增加, 光透过率逐渐降低, 这说明晶粒三维平均自由距离越大, 晶界的散射源越多, 散射效应也越强, 晶粒的接合状态越差, 光透过率越低.

## 4 结论

1. 采用低温燃烧法合成出掺钕钇铝石榴石陶瓷粉末, 经 300MPa 模压成型, 1700°C 真空烧结 5h 制备出 Nd:YAG 透明陶瓷片.
2. 尺寸  $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$  的 Nd:YAG 透明陶瓷片在可见光波段光透过率约为 44%, 在近红外光波段为 55%, 而且随着入射光波长的增加, 光透过率增加.
3. 体视学分析结果表明: 随着晶粒三维球当径增加, 光透过率的增加, 当  $D_{3S}$  约为  $20\mu\text{m}$  时, Nd:YAG 透明陶瓷的光透过率接近单晶理论值; 随着晶粒以及单个晶粒平均比表面积的增加, 光透过率降低; 随着晶粒三维自由距离的增加, 光透过率降低.

## 参考文献

- [1] Jianren L U, Junhua LU. *Advanced Solid-State Lasers*, 2002, **68**(1): 507-517.
- [2] 黄朝红, 王爱华, 殷绍唐, 等. 硅酸盐学报, 2003, **31**(9): 873-877.
- [3] 闻雷, 孙旭东, 马伟民, 等 (WEN Lei, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(2): 295-301.
- [4] Ikesue Akio, Furusato Iso, Kamata Kiichiro. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78**(1): 225-228.

- [5] Hay R S. *Journal of the Materials Research*, 1993, **8(3)**: 578–604 .
- [6] Nyman May, Caruso James, Hampden Mark J. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(5)**: 1231–1 238 .
- [7] Sordelet D J, Akinc M, Panchula M L, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, **14(1)**: 123–130 .
- [8] 李江, 潘裕柏, 张俊计, 等. 硅酸盐学报, 2004, **31(5)**: 490–493 .
- [9] Pechini M P. Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US, 330697, 1967. 7 .
- [10] ZHANG Huashan, SU Chunhui, HAN Hui, *et al.* *Rare. Metals.*, 2005, **24(2)**: 166–1690 .
- [11] ZHANG Huashan, SU Chunhui, HAN Hui, *et al.* *Journal of Rare. Earths*, 2005, **23(3)**: 304–308 .
- [12] Vaqueiro Paz, López-Quintela M Arturo. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, **8(1)**: 161–163 .
- [13] 刘国权, 刘新胜, 黄启今. 中国体视学与图像分析, 2002, **7(4)**: 248–251 .
- [14] Russ John C, Dehoff Robert T. PRACTICAL STEREOLOGY, Second edition. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher. 1–16 .
- [15] Sekita M, Haneda H, Yanagitani Y, *et al.* *Journal of Applied Physics*, 1990, **67(1)**: 453–458 .
- [16] 罗谷风. 结晶学导论. 北京: 地质出版社, 1985. 172–180 .

## Stereology Study of the Neodymium Doped Yttrium Aluminum Garnet (Nd:YAG) Transparent Ceramics

ZHANG Hua-Shan<sup>1</sup>, SU Chun-Hui<sup>1</sup>, HAN Hui<sup>2</sup>, SONG Qiong<sup>1</sup>, ZHANG Hong-Bo<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. Chinese North Vehicle Research Institute, Beijing 100072, China)

**Abstract:** The neodymium doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) powders were synthesized by the low temperature combustion and the transparent ceramic disks with 9mm in diameter and 1mm in thickness were prepared by the vacuum sintering at 1700°C for 5h after being 300MPa model pressing. The transparent ceramics were characterized by optical transmittance, field emission gun-environment scanning microscope and the study were carried out on the qualitative relationship between the optical transmittance and microstructure parameters using stereology theory and method. The results show that the optical transmittance of Nd:YAG transparent ceramics with 9mm in diameter and 1mm in thickness is about 45% in visible region and 55% in infrared region and increase with the incidence light wavelength increasing. The optical transmittance increases with three dimensionally corresponding diameter ( $D_{3S}$ ) of grain climbing and reaches the theoretical value of single crystals when  $D_{3S}$  is 20 $\mu$ m. The optical transmittance decreases with the grain and single grain mean specific area enhancing and mean free distance of grains adding.

**Key words** neodymium doped yttrium aluminum garnet; transparent ceramics; stereology; microstructure