



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108947516 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201810993478.7

CN 104557013 A, 2015.04.29

(22) 申请日 2018.08.29

CN 103956421 A, 2014.07.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 1915901 A, 2007.02.21

申请公布号 CN 108947516 A

CN 107949619 A, 2018.04.20

(43) 申请公布日 2018.12.07

CN 102086395 A, 2011.06.08

(73) 专利权人 江苏师范大学

JP 2014221706 A, 2014.11.27

地址 221116 江苏省徐州市铜山新区上海路101号

WO 2013158930 A1, 2013.10.24

US 4208613 A, 1980.06.17

US 7303697 B2, 2007.12.04

(72) 发明人 张乐 马跃龙 孙炳恒 康健 陈浩

张其土 等. 白光LED用光转换无机荧光粉. 《化学进展》. 2011, 第23卷(第6期),

谢小彤 等. YAG:Ce³⁺荧光粉制备陶瓷的低温烧结与性能. 《激光与光电子学进展》. 2018, 第55卷(第11期), (续)

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

审查员 杨静

代理人 周敏

(51) Int. Cl.

C04B 35/44 (2006.01) (续)

(56) 对比文件

CN 107384398 A, 2017.11.24

CN 107384398 A, 2017.11.24

权利要求书1页 说明书6页 附图7页

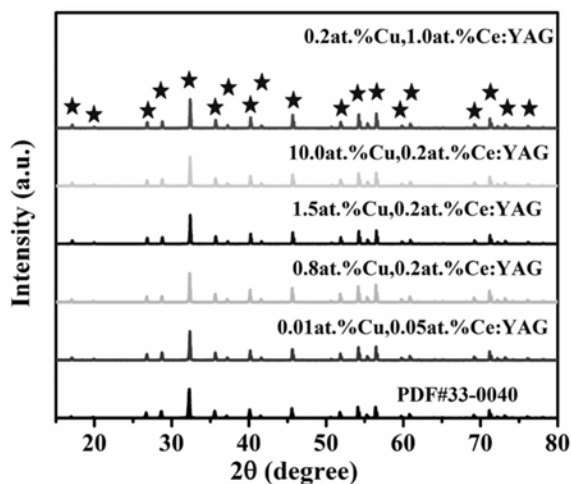
(54) 发明名称

一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷及其制备方法与应用

机械性能强,可应用于白光LED和其它发光领域,制备工艺简单。

(57) 摘要

本发明公开了一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷及其制备方法与应用,该陶瓷的化学式为:(Y_{1-x}Ce_x)₃(Al_{1-y}Cu_y)₅O₁₂,其中x为Ce³⁺掺杂Y³⁺位的摩尔百分数,y为Cu²⁺掺杂Al³⁺位的摩尔百分数,0.0005≤x≤0.01,0.0001≤y≤0.1,其制备方法为:按照所需的掺杂浓度称量氧化铝、氧化钇、铜的氧化物和氧化铈粉体,与烧结助剂、分散剂、无水乙醇、磨球放入球磨罐中进行球磨混和,将制得的浆料干燥过筛后锻烧,然后经过干压成型、冷等静压得到素坯或者直接将锻烧后的粉体热压铸成型;素坯真空/还原气氛烧结,退火处理,抛光即得。本发明制得的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷材料在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在510~535nm范围内的高质量白光,热稳定性及



CN 108947516 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

C04B 35/622 (2006.01)

C09K 11/80 (2006.01)

H01L 33/50 (2010.01)

(56) 对比文件

Yang Wang 等.Enhanced, shortened and tunable emission in Eu³⁺ doped borosilicate glasses by Cu⁺ co-doping.《Optical Materials》.2018,第87卷

Tianyuan Zhou 等.Annealing induced discoloration of transparent YAG ceramics using divalent additives in solid-state reaction sintering.《Journal of the European Ceramic Society》.2017,第37卷

K. Koshiha 等.Patterning and morphology of nonlinear optical GdxBil-xB03 crystals in CuO-doped glass by YAG laser irradiation.《Applied Physics A》.2007,第89卷

1. 一种 (Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按照化学式 $(Y_{1-x}Ce_x)_3(Al_{1-y}Cu_y)_5O_{12}$ 中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、铜的氧化物和氧化铈粉体作为原料,其中x为 Ce^{3+} 掺杂 Y^{3+} 位的摩尔百分数,y为 Cu^{2+} 掺杂 Al^{3+} 位的摩尔百分数, $0.0005 \leq x \leq 0.01$, $0.0001 \leq y \leq 0.1$,将烧结助剂、分散剂、无水乙醇、磨球与称量好的原料粉体一起放入球磨罐中进行球磨混合,得到混合浆料;其中所述烧结助剂为正硅酸乙酯和氧化镁,两者用量分别为原料粉体总质量的0.5~1.5%和0.05~0.1%;或者为正硅酸乙酯和氧化锆,两者用量分别为原料粉体总质量的0.2~2.0%和0.05~0.5%;

(2) 将步骤(1)球磨后的混合浆料置于干燥箱中干燥,干燥后的混合粉体过50~200目筛,过筛2~6遍,然后在空气气氛下煅烧,除去残留有机物;

(3) 将步骤(2)煅烧后的混合粉体放入磨具中干压成型,采用轴向双向加压方式,压力为4~20MPa,保压时间10~60s,干压成型后,从磨具中取出素坯,在真空封装机上进行塑封,之后进行冷等静压;或者直接将步骤(2)煅烧后的混合粉体热压铸成型;

(4) 将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 5.0×10^{-4} Pa、1700~1800℃条件下保温10~50h或将陶瓷素坯放入气氛烧结炉中,在含5%~10%氢气的氮气气氛中,1700~1800℃条件下保温8~50h;

(5) 将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于马弗炉中退火,所述退火温度为1300~1450℃,退火时间为15~40h,随炉降至室温,经抛光后即得到陶瓷材料。

2. 根据权利要求1所述的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氧化铝、氧化钇的质量百分纯度为 $\geq 99.9\%$,平均粒径50nm~5 μ m;所述铜的氧化物为氧化铜、过氧化铜、氢氧化铜、碳酸铜中的一种,其质量百分纯度为 $\geq 99.0\%$,平均粒径100nm~10 μ m;所述氧化铈的质量百分纯度为 $\geq 99.9\%$,平均粒径50nm~5 μ m。

3. 根据权利要求1或2所述的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述分散剂为聚醚酰亚胺,摩尔质量百分数为0.05~1mol%;无水乙醇的体积与原料粉体总质量的比为1.5~2:1(ml/g)。

4. 根据权利要求1或2所述的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述磨球为高纯氧化铝磨球或者高纯氧化锆磨球,磨球直径为2~20mm;所述球磨罐的材质为氧化铝陶瓷罐或尼龙罐,球磨时球料比为2:1~4:1,球磨方式为行星式球磨或者卧式球磨,行星式球磨转速为130rpm~160rpm,卧式球磨转速为100rpm~200rpm,球磨时间为15~40h。

5. 根据权利要求1或2所述的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述干燥温度为55~70℃,干燥时间为20~48h;所述煅烧温度为700~800℃,煅烧时间为8~20h。

6. 根据权利要求1或2所述的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,冷等静压时的压力为180~250MPa,保压时间为100~400s;热压铸时的压力为200~400MPa,保压时间为5~20s。

7. 权利要求1所述的制备方法制得的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷在制备白光LED照明材料中的应用。

一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机固体发光材料制备技术领域,涉及一种透明陶瓷,尤其涉及一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 生活中采用的照明光源大都是白光光源,因此白光LED器件的制备极为重要。白光并不是单色光,而是由多种颜色的单色光混合而成。白光LED的发光也是基于光的多波段光线混合原理来实现的。相对于传统照明,比如白炽灯,汞灯等。LED器件在光电性能、使用寿命、环保和稳定性上都有明显的优势。

[0003] 随着单晶、陶瓷等材料制备工艺的成熟,在LED器件开发中,出现了一系列新型的荧光体。2008年,日本科学家S.Nishiura等人制备了Ce掺杂YAG透明陶瓷,并将其应用在高功率白光LED器件当中。2011年,S.Nishiura等人制备了掺杂浓度为0.3at.%的Ce:YAG透明陶瓷,并将其封装为白光LED器件。经测试,该白光LED器件的光效可以达到73.5 lm/W (Optical Materials.2011;33(5):688-91.)。但是Ce:YAG透明陶瓷发射出的光谱缺少红光的成分。Tang等制备了Pr,Ce共掺杂的YAG透明陶瓷 (Journal of Alloys and Compounds.2018;745:84-9.) ,该种荧光粉在608nm波长处有一较强的发射峰,增加了红光成分,有利于提高白光LED的显色性能。然而虽然掺杂提高了显色指数和降低了色温,但同时也引起了荧光材料的荧光强度的降低。目前的研究,大多是在Ce:YAG中掺杂稀土元素使发射光谱红光区域增加发射峰或者使发射光谱整体红移。对掺杂其他族金属,改变Ce³⁺离子的晶体场环境以此来改变Ce:YAG发射光中红、蓝、绿色的比例,从而提高白光LED的发光质量的报道较少。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一是提供一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷,能够调整发射光谱中的红-绿-蓝光比例,降低相对色温,获得接近理论值的色坐标。

[0005] 本发明的目的之二是提供上述(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,工艺简单,过程可控。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷,其化学式为:(Y_{1-x}Ce_x)₃(Al_{1-y}Cu_y)₅O₁₂,其中x为Ce³⁺掺杂Y³⁺位的摩尔百分数,y为Cu²⁺掺杂Al³⁺位的摩尔百分数,0.0005≤x≤0.01,0.0001≤y≤0.1。

[0007] 本发明提供的上述(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 按照化学式(Y_{1-x}Ce_x)₃(Al_{1-y}Cu_y)₅O₁₂中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、铜的氧化物和氧化铈作为原料粉体,其中x为Ce³⁺掺杂Y³⁺位的摩尔百分数,y为Cu²⁺掺杂Al³⁺位的摩尔百分数,0.0005≤x≤0.01,0.0001≤y≤0.1;将烧结助剂、分散剂、无水乙醇、磨球与称量好的原料粉体一起放入球磨罐中进行球磨混合,得到混合浆料;

[0009] (2) 将步骤(1)球磨后的混和浆料置于干燥箱中干燥,干燥后的混合粉体过50~

200目筛,过筛2~6遍,然后在空气气氛下煅烧,除去残留有机物;

[0010] (3) 将步骤(2)煅烧后的混合粉体放入磨具中干压成型,采用轴向双向加压方式,压力为4~20MPa,保压时间10~60s,干压成型后,从磨具中取出素坯,在真空封装机上进行塑封,之后进行冷等静压;或者直接将步骤(2)煅烧后的混合粉体热压铸成型;

[0011] (4) 将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 5.0×10^{-4} Pa、1700~1800℃条件下保温10~50h或将陶瓷素坯放入气氛烧结炉中,在含5%~10%氢气的氮气气氛中,1700~1800℃条件下保温8~50h;

[0012] (5) 将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于马弗炉中退火,随炉降至室温,经抛光后即得到陶瓷材料。

[0013] 优选的,步骤(1)中,所述氧化铝、氧化钇的质量百分纯度为 $\geq 99.9\%$,平均粒径50nm~5 μ m;所述铜的氧化物为氧化铜、过氧化铜、氢氧化铜、碳酸铜中的一种,其质量百分纯度为 $\geq 99.0\%$,平均粒径100nm~10 μ m;所述氧化铈的质量百分纯度为 $\geq 99.9\%$,平均粒径50nm~5 μ m。

[0014] 优选的,步骤(1)中,所述烧结助剂为正硅酸乙酯和氧化镁,两者用量分别为原料粉体总质量的0.5~1.5%和0.05~0.1%。

[0015] 所述烧结助剂还可优选为正硅酸乙酯和氧化锆,两者用量分别为原料粉体总质量的0.2~2.0%和0.05~0.5%。

[0016] 优选的,步骤(1)中,所述分散剂为聚醚酰亚胺PEI,摩尔质量百分数为0.05~1mol%;无水乙醇的体积与原料粉体总质量的比为1.5~2:1(ml/g)。

[0017] 优选的,步骤(1)中,所述磨球为高纯氧化铝磨球或者高纯氧化锆磨球,磨球直径为2~20mm;所述球磨罐的材质为氧化铝陶瓷罐或尼龙罐,球磨时球料比为2:1~4:1,球磨方式为行星式球磨或者卧式球磨,行星式球磨转速为130rpm~160rpm,卧式球磨转速为100rpm~200rpm,球磨时间为15~40h。

[0018] 优选的,步骤(2)中,所述干燥温度为55~70℃,干燥时间为20~48h。

[0019] 优选的,步骤(2)中,所述煅烧温度为700~800℃,煅烧时间为8~20h。

[0020] 优选的,步骤(3)中,冷等静压时的压力为180~250MPa,保压时间为100~400s;热压铸时的压力为200~400MPa,保压时间为5~20s。

[0021] 优选的,步骤(5)中,所述退火温度为1300~1450℃,退火时间为15~40h。该步骤能使Cu元素在制备的陶瓷材料中的价态演变为+2价态。

[0022] 本发明的目的之三是提供上述(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的应用。

[0023] Cu^{2+} 能够调节 Ce^{3+} 的5D层的劈裂程度,改变发射光的强弱,所以本发明通过在Ce:YAG透明陶瓷中掺杂过渡族金属 Cu^{2+} 来调节Ce:YAG发射光中红色、蓝色、绿色光的比例,在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在510~535nm范围内的高质量白光。因此,本发明的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷可用于制备白光LED器件。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0025] 1、本发明制得的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷材料中的 Cu^{2+} 替代部分YAG晶格中 Al^{3+} ,其相成分为钇铝石榴石相,陶瓷尺寸均匀,致密性好,透过率高。

[0026] 2、本发明制得的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷材料中 Cu^{2+} 用来调节发射光中红、蓝、绿色的比例,色坐标接近理论值(0.33,0.33),提高了白光LED的发光质量。

[0027] 3、本发明制得的(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷材料热稳定性及机械性能强,具有制备工艺简单、过程便于控制等优点。

附图说明

- [0028] 图1为本发明实施例1至5制得的透明陶瓷的实物图;
[0029] 图2为本发明实施例1至5制得的透明陶瓷的XRD图;
[0030] 图3为本发明实施例1至5制得的透明陶瓷的透过率图;
[0031] 图4为本发明实施例2制得的透明陶瓷的表面SEM图;
[0032] 图5为本发明实施例2制得的透明陶瓷的断面SEM图;
[0033] 图6为本发明实施例1制得的透明陶瓷的发射光谱图;
[0034] 图7为本发明实施例2制得的透明陶瓷的发射光谱图;
[0035] 图8为本发明实施例3制得的透明陶瓷的发射光谱图;
[0036] 图9为本发明实施例2制得的透明陶瓷的WLED器件的电致发射光谱图;
[0037] 图10为本发明实施例3制得的透明陶瓷的WLED器件的电致发射光谱图。

具体实施方式

[0038] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0039] 以下实施例中,氧化铝、氧化钇的质量百分纯度为 $\geq 99.9\%$,平均粒径 $50\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$;铜的氧化物(氧化铜、氧化亚铜)质量百分纯度为 $\geq 99.0\%$;氧化铈的质量百分纯度为 $\geq 99.9\%$,平均粒径 $50\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0040] 实施例1:(0.01at.%Cu,0.05at.%Ce):YAG

[0041] 一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1)按照制备60g的 $(\text{Y}_{0.9995}\text{Ce}_{0.0005})_3(\text{Al}_{0.9999}\text{Cu}_{0.0001})_5\text{O}_{12}$ 材料,根据化学式中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、氧化亚铜(平均粒径 $100\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$)、氧化铈粉体作为原料粉体;将烧结助剂正硅酸乙酯0.3g和氧化镁0.06g、分散剂PEI 230 μL 、无水乙醇120ml、高纯氧化锆磨球(直径为2mm)与称量好的原料粉体一起放入尼龙球磨罐中进行行星式球磨混合,球料比3:1,球磨时间为15h,行星式球磨机转速130rpm,得到混合浆料;

[0043] (2)将步骤(1)球磨后的混和浆料置于 55°C 干燥箱中干燥48h,干燥后的混合粉体过50目筛,过筛6遍,然后置于马弗炉中,在空气气氛下 700°C 煅烧8h,除去残留有机物;

[0044] (3)将步骤(2)煅烧后的混合粉体放入磨具钢磨具中干压成型,采用轴向双向加压方式将粉体压制成正方形,压力为4MPa,保压时间60s;干压成型后,从磨具中取出素坯,在真空包装机上进行塑封,之后放入冷等静压机中,在180MPa冷等静压400s;

[0045] (4)将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 $5.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 、 1700°C 条件下保温10h;

[0046] (5)将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于 1300°C 马弗炉中退火40h,随炉降至室温,经抛光后即得到的陶瓷材料。

[0047] 如图6所示,该陶瓷材料在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在535nm的高质量白光。

[0048] 该陶瓷材料和20W蓝光COB芯片封装在一起,经积分球测试($I=350\text{mA}$,型号:SIS-

3_1.0m_R98,杭州远方光电信息股份有限公司,室温条件),相对色温CCT=4800K,色坐标 $x=0.37, y=0.39$ 。积分球测试结果显示,发射光中红色比例为12%,黄绿色比例为84.7%,蓝色比例为3.3%。

[0049] 实施例2:(0.8at.%Cu,0.2at.%Ce):YAG

[0050] 一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1)按照制备60g的 $(Y_{0.998}Ce_{0.002})_3(Al_{0.992}Cu_{0.008})_5O_{12}$ 材料,根据化学式中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、氧化铜(100nm~10 μ m)、氧化铈粉体作为原料粉体;将烧结助剂正硅酸乙酯0.6g和氧化锆0.3g、分散剂PEI300 μ L、无水乙醇90ml、高纯氧化铝磨球(直径为3mm)与称量好的原料粉体一起放入尼龙球磨罐中进行行星式球磨混合,球料比4:1,球磨时间为15h,行星式球磨机转速160rpm,得到混合浆料;

[0052] (2)将步骤(1)球磨后的混和浆料置于60 $^{\circ}$ C干燥箱中干燥30h,干燥后的混合粉体过200目筛,过筛2遍,然后置于马弗炉中,在空气气氛下800 $^{\circ}$ C煅烧20h,除去残留有机物;

[0053] (3)将步骤(2)煅烧后的混合粉体放入磨具钢磨具中干压成型,采用轴向双向加压方式将粉体压制成正方形,压力为20MPa,保压时间10s;干压成型后,从磨具中取出素坯,在真空封装机上进行塑封,之后放入冷等静压机中,在250MPa冷等静压100s;

[0054] (4)将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 5.0×10^{-4} Pa、1800 $^{\circ}$ C条件下保温20h;

[0055] (5)将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于1400 $^{\circ}$ C马弗炉中退火30h,随炉降至室温,经抛光后即得到的陶瓷材料。

[0056] 如图7所示,该陶瓷材料在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在525nm的高质量白光。

[0057] 该陶瓷材料和20W蓝光COB芯片封装在一起,经积分球测试(I=350mA,型号:SIS-3_1.0m_R98,杭州远方光电信息股份有限公司,室温条件),相对色温CCT=5200K,色坐标 $x=0.34, y=0.36$ 。积分球测试结果显示,发射光中红色比例为12.3%,黄绿色比例为83.8%,蓝色比例为3.9%。

[0058] 图9为本实施例制得的透明陶瓷的WLED器件的电致发射光谱图,从图中能看出WLED器件的发射光中不同波长光的强度和位置,其中蓝色光的强度最大,占比最少。

[0059] 实施例3:(1.5at.%Cu,0.2at.%Ce):YAG

[0060] 一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (1)按照制备60g的 $(Y_{0.998}Ce_{0.002})_3(Al_{0.985}Cu_{0.015})_5O_{12}$ 材料,根据化学式中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、氧化亚铜(平均粒径100nm~5 μ m)、氧化铈粉体作为原料粉体;将烧结助剂正硅酸乙酯0.9g和氧化镁0.03g、分散剂PEI 280 μ L、无水乙醇100ml、高纯氧化铝磨球(直径为3mm)与称量好的原料粉体一起放入尼龙球磨罐中进行行星式球磨混合,球料比4:1,球磨时间为20h,行星式球磨机转速150rpm,得到混合浆料;

[0062] (2)将步骤(1)球磨后的混和浆料置于65 $^{\circ}$ C干燥箱中干燥28h,干燥后的混合粉体过150目筛,过筛4遍,然后置于马弗炉中,在空气气氛下750 $^{\circ}$ C煅烧15h,除去残留有机物;

[0063] (3)将步骤(2)煅烧后的混合粉体放入模具中,之后在压铸机上进行热压成型,成型压力200MPa,保压时间20s;

[0064] (4)将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 5.0×10^{-4} Pa、

1750℃条件下保温20h;

[0065] (5) 将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于1350℃马弗炉中退火35h,随炉降至室温,经抛光后即得到陶瓷材料。

[0066] 如图8所示,该陶瓷材料在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在522nm的高质量白光。

[0067] 该陶瓷材料和20W蓝光COB芯片封装在一起,经积分球测试($I=350\text{mA}$,型号:SIS-3_1.0m_R98,杭州远方光电信息股份有限公司,室温条件),相对色温 $\text{CCT}=5450\text{K}$,色坐标 $x=0.33, y=0.34$ 。积分球测试结果显示,发射光中红色比例为13.0%,黄绿色比例为82.5%,蓝色比例为4.5%。

[0068] 图10为本实施例制得的透明陶瓷的WLED器件的电致发射光谱图,从图中能看出WLED器件的发射光中不同波长光的强度和位置,其中蓝色光的强度最大,占比最少。

[0069] 实施例4: (10.0at.%Cu, 0.2at.%Ce):YAG

[0070] 一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0071] (1) 按照制备60g的 $(\text{Y}_{0.998}\text{Ce}_{0.002})_3(\text{Al}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_5\text{O}_{12}$ 材料,根据化学式中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、氧化亚铜(100nm~5 μm)、氧化铈粉体作为原料粉体;将烧结助剂正硅酸乙酯0.9g和氧化镁0.06g、分散剂PEI460 μL 、无水乙醇120ml、高纯氧化锆磨球(直径为3mm)与称量好的原料粉体一起放入尼龙球磨罐中进行卧式球磨混合,球料比3:1,球磨时间为40h,卧式球磨机转速200rpm,得到混合浆料;

[0072] (2) 将步骤(1)球磨后的混和浆料置于70℃干燥箱中干燥35h,干燥后的混合粉体过100目筛,过筛5遍,然后置于马弗炉中,在空气气氛下800℃煅烧20h,除去残留有机物;

[0073] (3) 将步骤(2)煅烧后的混合粉体放入磨具钢磨具中干压成型,采用轴向双向加压方式将粉体压制成正方形,压力为20MPa,保压时间10s;干压成型后,从磨具中取出素坯,在真空包装机上进行塑封,之后放入冷等静压机中,在250MPa冷等静压100s;

[0074] (4) 将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 、1800℃条件下保温50h;

[0075] (5) 将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于1400℃马弗炉中退火30h,随炉降至室温,经抛光后即得到陶瓷材料。

[0076] 该陶瓷材料在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在510nm的高质量白光。

[0077] 该陶瓷材料和20W蓝光COB芯片封装在一起,经积分球测试($I=300\sim 350\text{mA}$,型号:SIS-3_1.0m_R98,杭州远方光电信息股份有限公司,室温条件),相对色温 $\text{CCT}=6500\text{K}$,色坐标 $x=0.25, y=0.40$ 。积分球测试结果显示,发射光中红色比例为10.5%,黄绿色比例为87%,蓝色比例为2.5%。

[0078] 实施例5: (0.2at.%Cu, 1.0at%.%Ce):YAG

[0079] 一种(Cu,Ce):YAG透明荧光陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0080] (1) 按照制备60g的 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3(\text{Al}_{0.998}\text{Cu}_{0.002})_5\text{O}_{12}$ 材料,根据化学式中各元素的化学计量比分别称取氧化铝、氧化钇、氧化亚铜(平均粒径100nm~5 μm)、氧化铈粉体作为原料粉体;将烧结助剂正硅酸乙酯0.9g和氧化镁0.03g、分散剂PEI 300 μL 、无水乙醇120ml、高纯氧化锆磨球(直径为2mm)与称量好的原料粉体一起放入尼龙球磨罐中进行行星式球磨混合,球料比3:1,球磨时间为30h,行星式球磨机转速130rpm,得到混合浆料;

[0081] (2) 将步骤(1)球磨后的混和浆料置于60℃干燥箱中干燥40h,干燥后的混合粉体过50目筛,过筛6遍,然后置于马弗炉中,在空气气氛下800℃锻烧20h,除去残留有机物;

[0082] (3) 将步骤(2)锻烧后的混合粉体放入模具中,之后放在压铸机上进行热压成型,成型压力400MPa,保压时间5s;

[0083] (4) 将步骤(3)得到的陶瓷素坯放入真空烧结炉中,在真空度大于 5.0×10^{-4} Pa、1800℃条件下保温10h;

[0084] (5) 将步骤(4)烧结后的陶瓷材料置于1450℃马弗炉中退火15h,随炉降至室温,经抛光后即得到陶瓷材料。

[0085] 该陶瓷材料在465nm的蓝光激发下发射出发射峰在531nm的高质量白光。

[0086] 该陶瓷材料和20W蓝光COB芯片封装在一起,经积分球测试(I=350mA,型号:SIS-3_1.0m_R98,杭州远方光电信息股份有限公司,室温条件),相对色温CCT=5000K,色坐标 $x=0.35$, $y=0.36$ 。积分球测试结果显示,发射光中红色比例为11.5%,黄绿色比例为85.5%,蓝色比例为3%。

[0087] 图1为实施例1~5分别制得的陶瓷样品经过双面抛光至1mm厚度的实物图,透过陶瓷能够清晰的看出陶瓷下方的文字,表明陶瓷有很高的光学质量,陶瓷的颜色呈现黄色。

[0088] 图2为实施例1~5分别制得的不同掺杂Cu和Ce浓度的陶瓷的XRD图,可以看到,Cu,Ce等元素能够掺入YAG结构,并且不改变YAG石榴石结构。所有的衍射峰与纯YAG的JCPDS卡片(#33-0040)一致。XRD没有出现第二相。

[0089] 图3为实施例1~5分别制得的不同掺杂Cu和Ce浓度的陶瓷的透过率光谱图,各个陶瓷的透过率数值分别是:0.01at.%Cu,0.05at.%Ce:YAG的透过率是82.2%在800nm处;0.8at.%Cu,0.2at.%Ce:YAG的透过率是81.8%在800nm处;1.5at.%Cu,0.2at.%Ce:YAG的透过率是79.1%在800nm处;10.0at.%Cu,0.2at.%Ce:YAG的透过率是78.6%在800nm处;0.2at.%Cu,1.0at.%Ce:YAG的透过率是76.9%在800nm处。

[0090] 透过率光谱中出现的320-350nm左右的吸收带和440-470nm左右的吸收带是由于 Ce^{3+} 的电子由 $4f-5d_2$ 和 $4f-5d_1$ 的转移造成的。 Cu^{2+} 离子在可见光范围没有吸收。 Cu^{2+} 离子的作用是改变 Ce^{3+} 的晶体场环境,进而改变发射光谱的强度和发射光中不同颜色光的比例。

[0091] 图4和图5分别为实施例2制得的0.8at.%Cu,0.2at.%Ce:YAG陶瓷的表面和断面SEM图。从图中可以看出所制备的陶瓷晶粒尺寸均匀,晶界干净,无残余气孔,致密性良好,且平均晶粒尺寸在8.5微米。

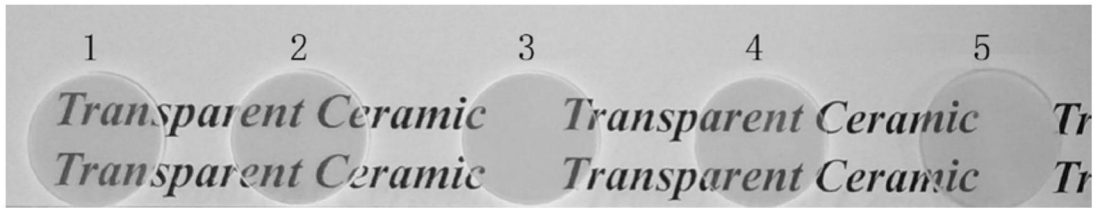


图1

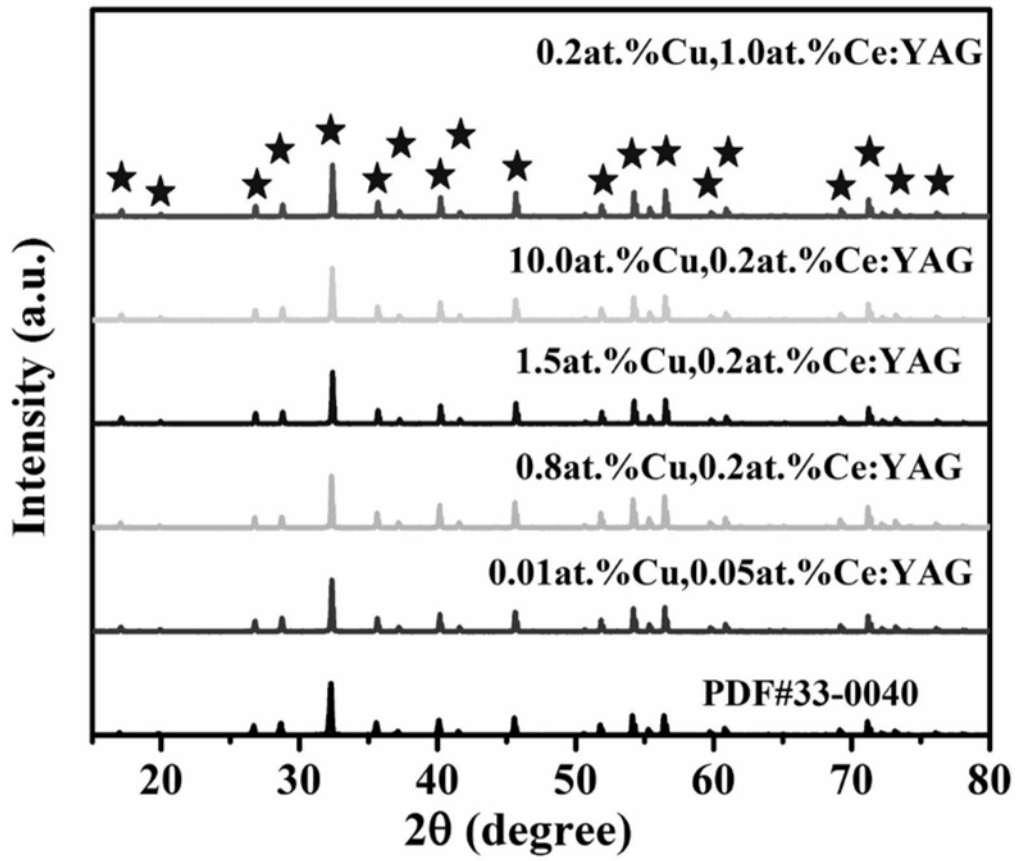


图2

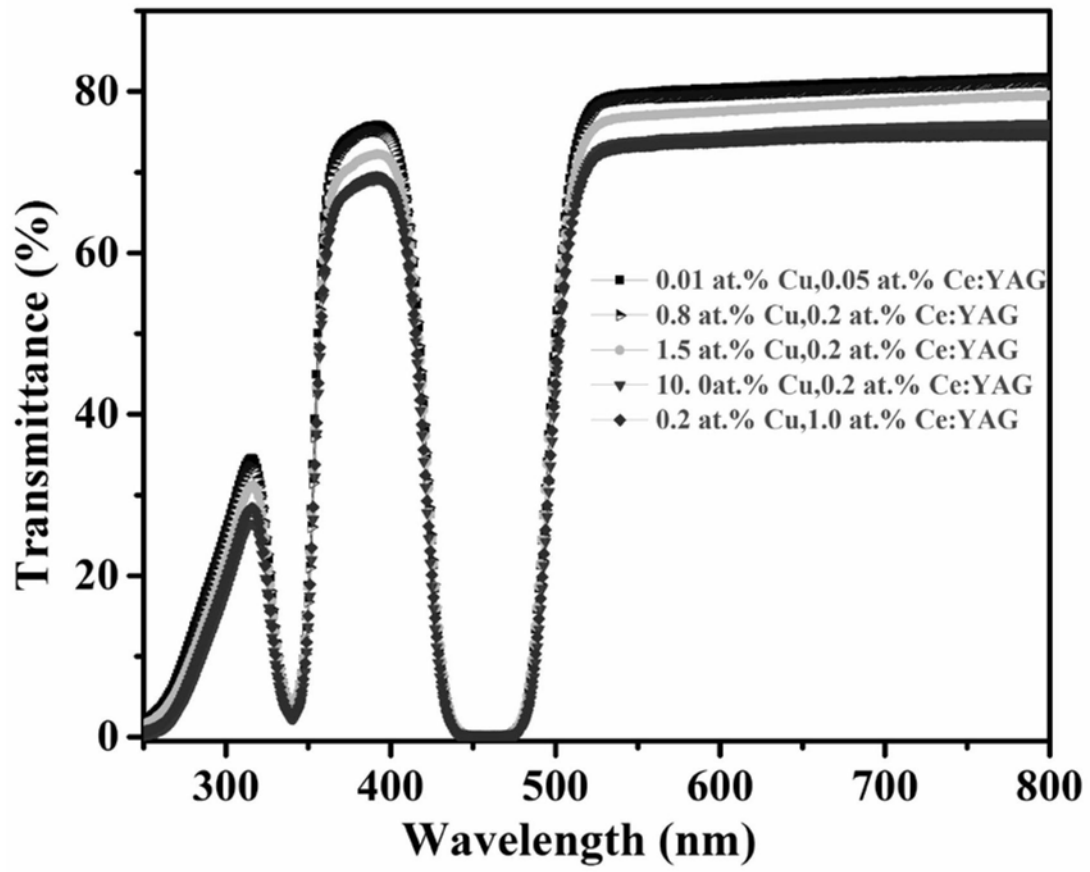


图3

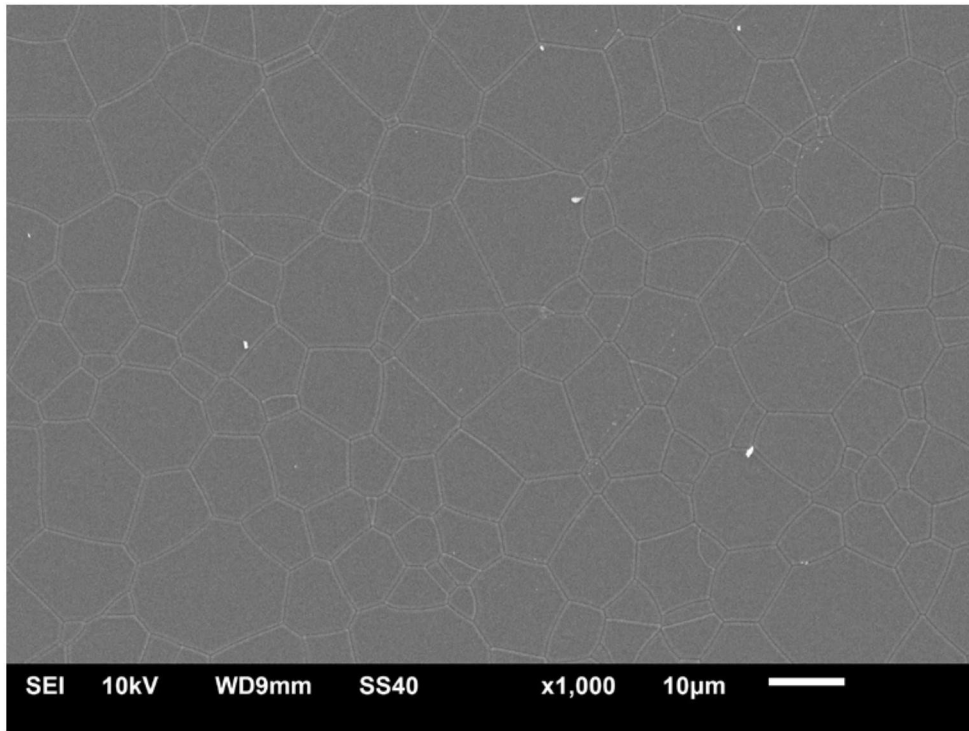


图4

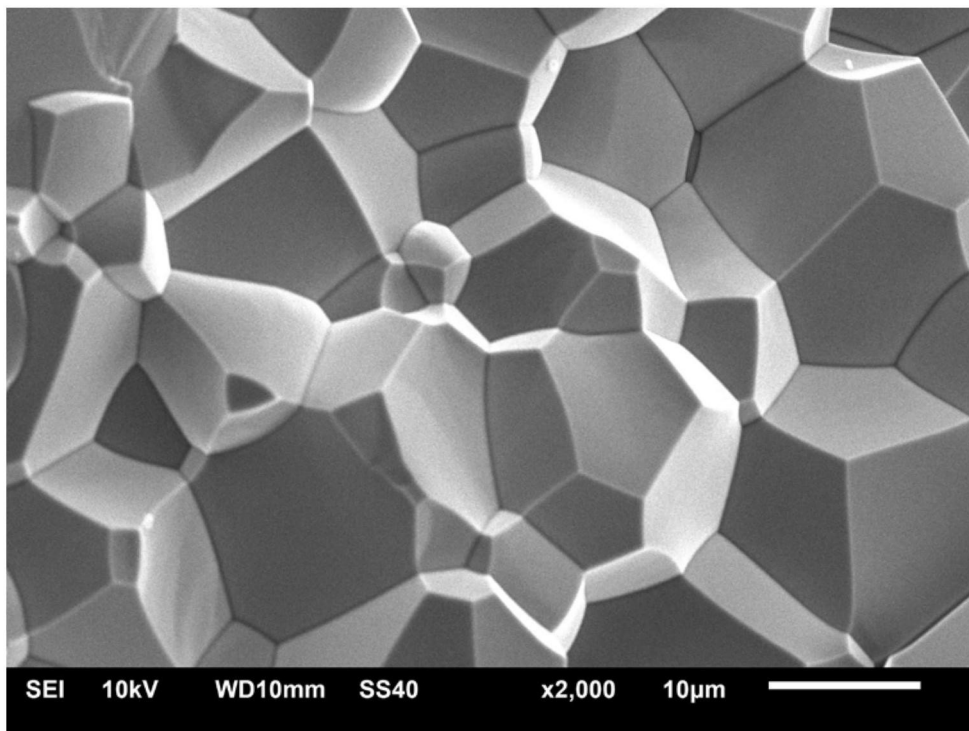


图5

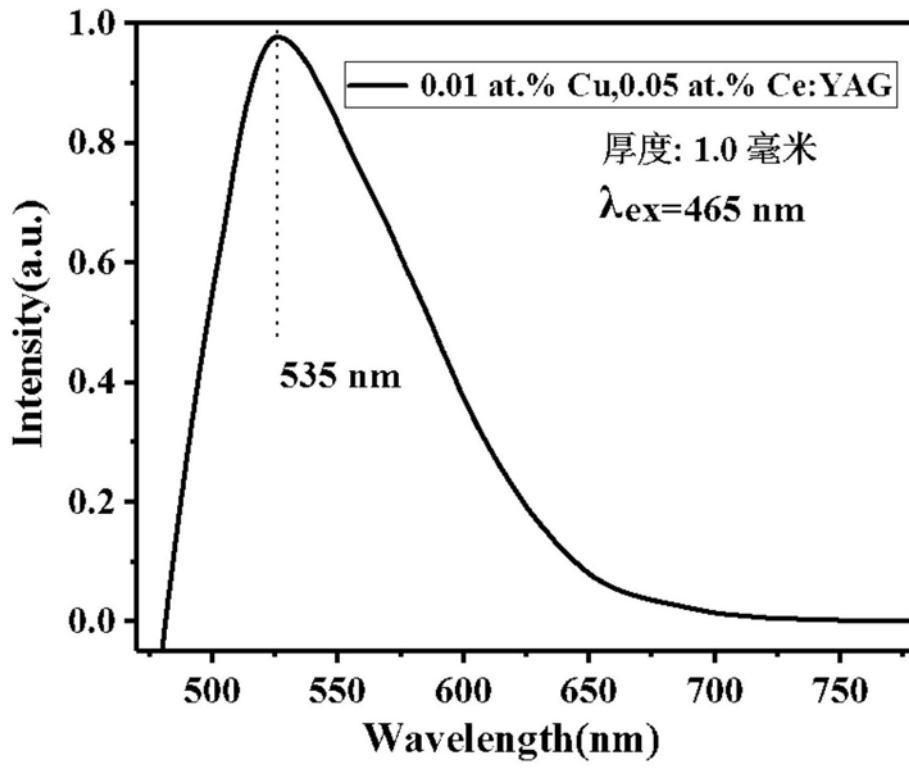


图6

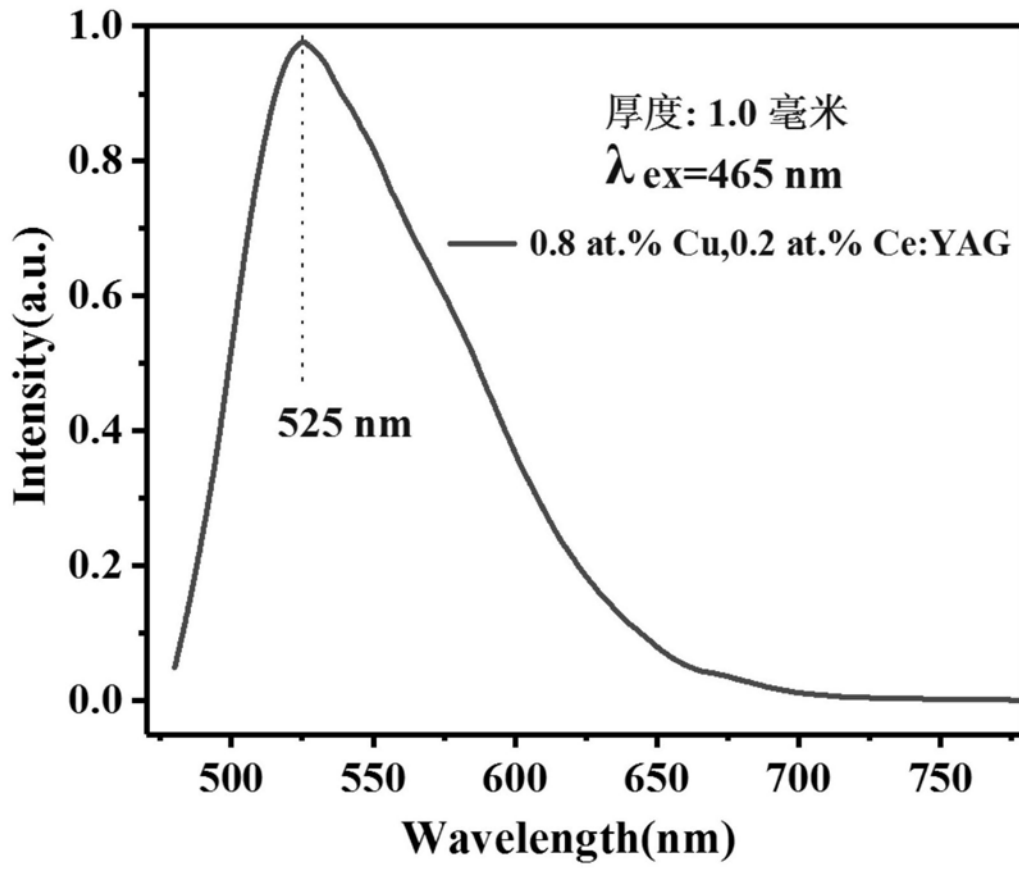


图7

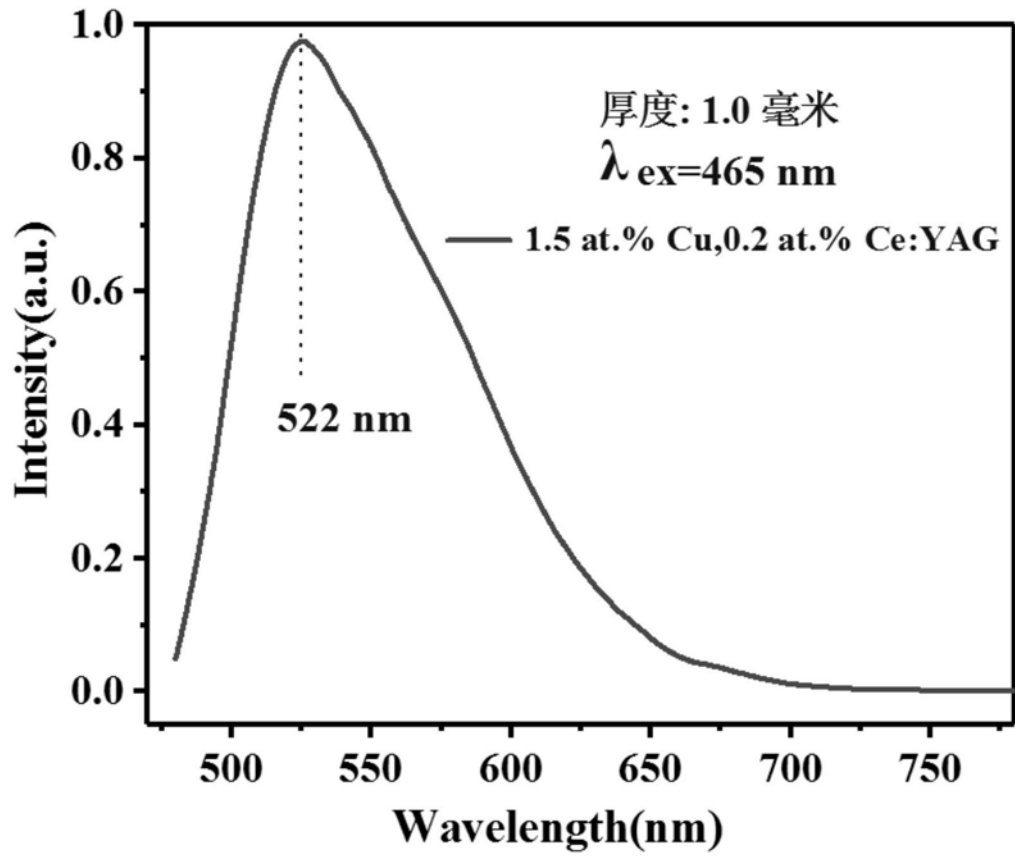


图8

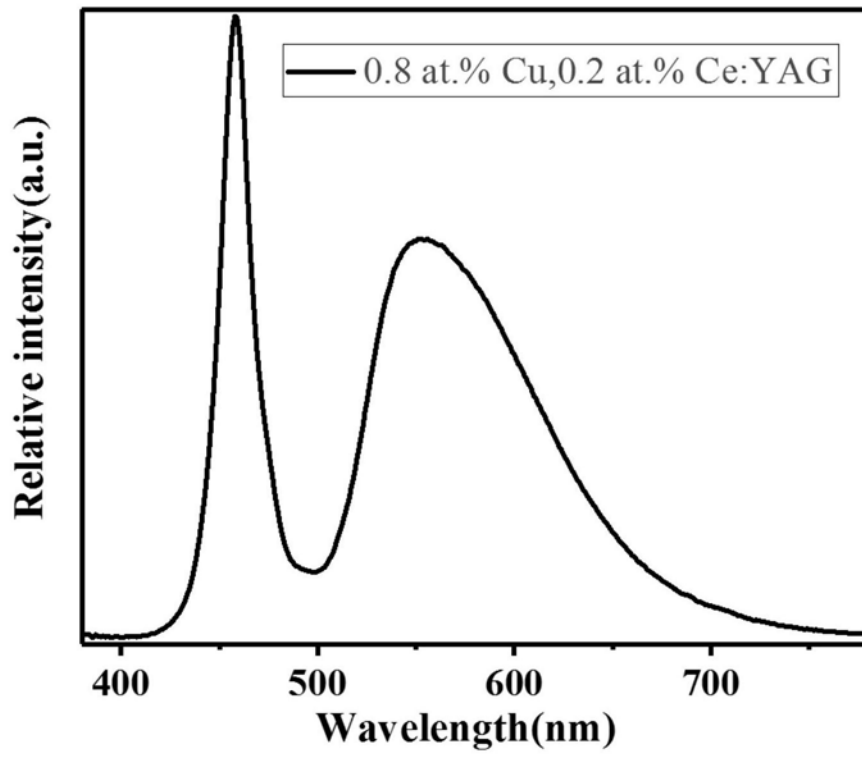


图9

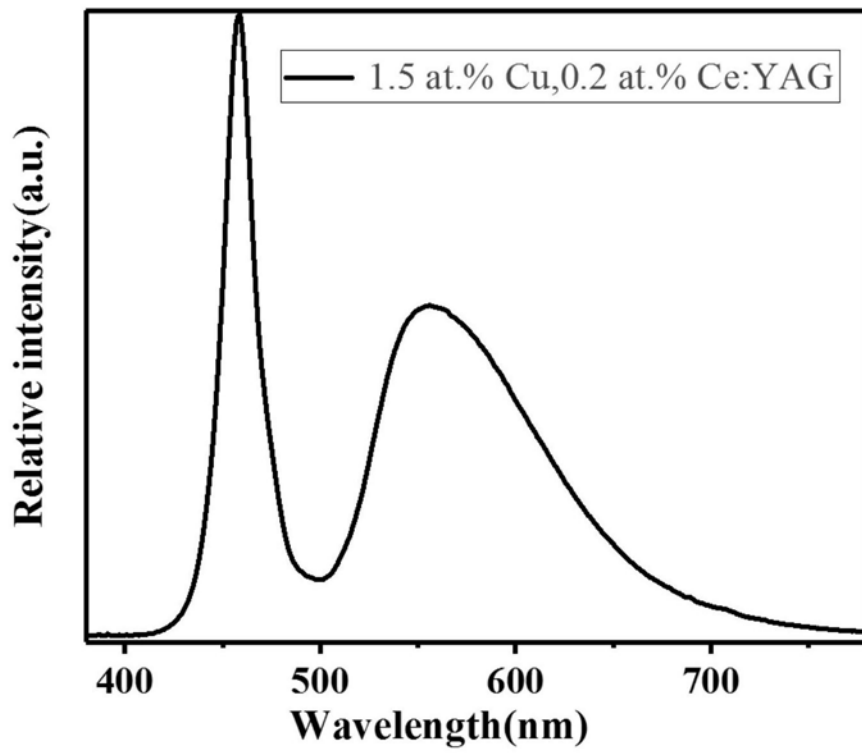


图10