

# $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$ 带状荧光纳米纤维的制备与性能

赵海雷, 崔 博, 王宏志, 李耀刚, 张青红

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘 要:** 采用静电纺丝与气相还原氮化相结合的方式制备了用于白光 LED 远场封装的  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$  带状荧光纤维。通过调节纺丝溶液的配比, 得到了带状结构的 Ca-Si-O-Eu 先驱体纳米纤维和  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$  荧光纳米纤维。采用 SEM、XRD、PL 和 HSP-3000 LED 光谱测试系统等对材料进行了表征。微观上样品保持了带状纤维结构, 宏观上以薄膜的状态存在, 并具有一定的强度。样品在 1250℃ 下保温 4 h 后的 XRD 图谱与  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的标准卡片相符合,  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂没有改变  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的晶相。在 400 nm 激发光的照射下,  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  带状纳米纤维在 550 nm 附近呈现出一个较宽的来自于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  跃迁的发射峰。利用  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$  带状荧光纤维膜和蓝光芯片远场封装的白光 LED, 具有较低の色温(4832 K), 较高的显色指数(86)和流明效率(125 lm/W)。

**关 键 词:** 带状纤维; 静电纺丝; 荧光纤维; 远场封装

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Synthesis and Properties of Nanobelt $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$ Fluorescence Fibers

ZHAO Hai-Lei, CUI Bo, WANG Hong-Zhi, LI Yao-Gang, ZHANG Qing-Hong

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:**  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$  fluorescent nanobelt fibers for the far field encapsulation of white LEDs were prepared through electrospinning combined with gas-reduction method. By adjusting the ratio of spinning solution, the Ca-Si-O-Eu precursor nanofibers and  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$  luminescence nanofibers with belt structure were obtained. The obtained samples were characterized by FE-SEM, XRD, PL and HSP-3000 LED test system. The obtained sample not only keeps the morphology of nanobelt fiber but also assembles as film with a certain mechanical strength. XRD patterns of sample nitridized at 1250℃ for 4 h demonstrated that it crystallized well which was assigned to JCPDF card of the  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  crystal, and it maintained  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  phase after doping  $\text{Eu}^{2+}$  ions. Under ultraviolet excitation (400 nm), the emission spectra of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  sample contains a board peak near 550 nm, which results from  $\text{Eu}^{2+}$   $4f^65d \rightarrow 4f^7$  transition. Based on the far field encapsulation, white LEDs with low correlated color temperature (4832 K), high-color-rendering index (86) and luminous efficacy of 125 lm/W, were fabricated using the  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$  nanobelt fiber mat and blue chip.

**Key words:** nanobelt fiber; electrospinning; fluorescence fiber; far field encapsulation

收稿日期: 2015-05-25; 收到修改稿日期: 2015-07-05

基金项目: 高等学校学科创新引智计划(111-2-04); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110075130001); 教育部创新团队发展计划(IRT1221); 上海市科委项目(12nm0503900, 13JC1400200); 硕士研究生学位论文创新基金(EG2015049) Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (111-2-04); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20110075130001); Innovative Research Team in University (IRT1221); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (12nm0503900, 13JC1400200); Innovation Fund of MSLA (EG2015049)

作者简介: 赵海雷(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15026583062@163.com

通讯作者: 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

白光发光二极管(简称 WLED)具有绿色环保、节能、高效和寿命长等显著特点,有望取代白炽灯、荧光灯、高压钠灯等而成为新的照明光源<sup>[1-4]</sup>。荧光材料是制备白光 LED 的关键材料之一,其性能直接决定白光 LED 的色温、显色指数、光效和寿命等主要指标<sup>[5-6]</sup>。

传统 LED 照明光源的荧光材料主要是荧光粉。荧光粉首先需要通过高温固相法合成,然后与树脂混合,再通过分散-点胶的过程将其包覆在芯片表面。但是目前的商用荧光粉一般存在显色指数低、热稳定性较差、树脂中颗粒尺寸分布不均匀等缺点<sup>[7-9]</sup>,这严重影响了封装后器件的性能。

静电纺丝技术提供了一个简单、通用和低成本的方法来控制纤维的直径和规则排布。随着静电纺丝的发展,一些有机、无机以及有机-无机杂化材料都可以被纺制为均匀的纤维膜<sup>[10-14]</sup>。近些年来,利用静电纺丝技术也制备了一些荧光材料,例如  $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{3+}$ <sup>[17]</sup>和  $\text{LaOCl:Eu}^{3+}$ <sup>[18]</sup>等,但是上述荧光材料热处理后力学强度较差,宏观上无法成膜,仍需与树脂混合才能完成 LED 的封装过程。因此在封装之前,获得具有一定力学强度,并具有 LED 荧光转换所需结构的荧光纤维膜,仍是制备高效率白光 LED 面临的问题。

$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$  荧光粉具有特殊的层状结构,化学稳定性和热稳定性好,在 400 nm 的蓝紫光区域有较宽的激发带,与 LED 芯片具有良好的匹配性<sup>[19-20]</sup>。本工作通过调节纺丝液溶剂组成,使用静电纺丝技术获得了带状的纤维结构,并利用气相还原氮化技术制备了具有一定力学强度的  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}^{2+}$  带状荧光纤维膜,实现了白光 LED 的远场封装,并对其光学性能进行了研究。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

六水合硝酸铕( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 购自上海帝阳化工有限公司。四水合硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、正硅酸四乙酯(TEOS)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB, 航空级别)由国药试剂有限公司提供,超纯水为实验室自制,无水乙醇购自常熟市宏盛精细化工有限公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 纺丝溶液的配制

氮化后产物的组成由纺丝液中无机盐的比例决定。为了制备  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  带状结构的荧光纤维,将 3.4 mmol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.17 mmol

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于 40 mL 醇-水混合溶剂中( $V_{\text{醇}}/V_{\text{水}} = 7:1$ )。在剧烈搅拌下按特定的化学计量比将 1.44 mL TEOS 逐滴加入上述溶液中,持续搅拌 30 min 后加入 2 g PVB 调节溶液的粘度,再继续搅拌 3 h,得到均一透明的纺丝液。

#### 1.2.2 前驱体纤维的制备

将配好的纺丝液吸入 10 mL 针筒内,然后把针筒装入单通道推进泵内。将纺丝针头与高压发生器的阳极相连,以钛箔为接受装置,与高压发生器的阴极相连。纺丝电压为 12 kV,纺丝针头与接收钛箔之间的距离为 18 cm。推进泵的推进速度为 0.5 mL/h。静电纺丝一段时间后,在钛箔上收集到一层均匀的白色纤维。

#### 1.2.3 前驱体纤维中有机模板的去除

将上述静电纺丝法制备的前驱体纤维置于玻璃培养皿中,首先将培养皿放入 50℃ 的真空烘箱中烘干 1 h,然后将其放入马弗炉中进行热处理。升温速度为 1℃/min,保温温度为 500℃,保温时间为 2 h,去除有机物 PVB 后,自然冷却到室温,得到  $\text{Ca-Si-O-Eu}$  带状纳米纤维。

#### 1.2.4 有机模板去除后带状纳米纤维的氮化

将去除有机模板的  $\text{Ca-Si-O-Eu}$  带状纳米纤维膜置于一端开口的刚玉瓷舟中,放入管式气氛炉中。先以 2℃/min 升温至 800℃,在空气气氛下保温 2 h;在 300 mL/min 的氨气气氛下,以 1℃/min 的升温速率升至不同的氮化温度,保温一定时间在氨气气氛下冷却至室温。

#### 1.2.5 对样品 $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$ 荧光粉的制备

按一定的化学计量比,称量原料  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,以无水乙醇为介质在球磨机中研磨 3 h,转速为 160 r/min。待混合均匀后,将原料置于烘箱中干燥。干燥后的浆料置于氧化铝坩埚中,放入管式炉中,通入氮气,以 2℃/min 升温至 1250℃ 保温 10 h,然后随炉冷却至室温。用传统点胶的方法与 LED 芯片进行封装。

### 1.3 测试表征

采用荷兰 Phenom 公司的 G2 Pro 型台式扫描电子显微镜观察热处理前后纤维形貌。采用 Rigaku D/max-2550Pc 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,测试条件为 Cu 靶,  $K\alpha$  辐射( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),管电压 40 kV,电流 200 mA,扫描速度为 0.02°/s。采用 Netzsch 公司的 TG209F1 型热重分析仪测试样品固含量及有机物分解温度。采用 JASCO FP-6600 型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。使用 Instron5969 万能材料试验机测试氮化处理后纤维的

力学强度。用虹普 HSP-3000 光谱仪测试 LED 的 CIE 坐标和光效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维薄膜的形貌分析

图 1 为静电纺丝初生带状纳米纤维(图 1(a))和煅烧后的 Ca-Si-O-Eu 带状纳米纤维(图 1(b))的 SEM 照片。初生纤维的平均直径约为 900 nm, 纤维表面光滑。经过 500℃ 热处理 2 h 后, 初生纤维中有机物 PVB 及残留溶剂被除去, 纤维发生收缩, 直径减少到约 600 nm, 但带状结构保持完好, 便于下一步工作的进行。

### 2.2 带状纤维结构的形成机理

图 2 为带状纤维结构的形成机理图。纺丝针头喷出溶液射流的表面和内部溶剂的蒸发速率决定了带状纤维结构的形成。实验中应用了聚乙烯醇缩丁醛(PVB), 射流表面的乙醇和水的蒸发速率明显快于内部溶剂的蒸发速率, 导致射流表面的聚合物在内部溶剂完全蒸发之前就已经固化而形成具有皮层结构的纳米管, 随着时间的延长, 并在重力的共同作用纳米管塌陷形成带状纤维结构<sup>[21]</sup>。

### 2.3 纤维薄膜的物相分析

图 3(a)为静电纺丝制备的带状结构纤维膜经过不同温度氮化得到样品的 XRD 图谱。1100℃ 氮化纤维在  $2\theta=25^\circ\sim 35^\circ$  附近出现一个较宽的无定型  $\text{SiO}_2$

衍射峰, 说明此时纤维主要以无定型状态存在。1200℃ 氮化纤维, 由于 CaO 与  $\text{SiO}_2$  反应, 开始形成  $\text{CaSiO}_3$  晶相和部分的  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  晶相。随着氮化温度提高到 1250℃,  $\text{CaSiO}_3$  与  $\text{NH}_3$  进一步反应, 最终形成  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  晶相。 $\text{Eu}^{2+}$  的加入没有改变  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  晶相, 与标准卡片(PDF#44-0177)相吻合, 说明  $\text{Eu}^{2+}$  部分取代了  $\text{Ca}^{2+}$  的位置。图 3(b)为 1250℃ 氮化后样品的 FE-SEM 照片, 照片显示纤维经高温氮化后仍然保持了带状结构, 并且纤维不再光滑, 而是由一个一个的晶体颗粒连接而成, 这一结果与 XRD 图谱相吻合。图 3(c, d)分别为 1250℃ 氮化后样品的宏观薄膜及其在紫光灯下发光的数码照片。

### 2.4 纤维薄膜的力学性能及热重分析

热处理是保持纤维形貌的关键步骤, 如果升温速率过快或者去除有机模板温度过高, 都会造成纤维煅烧前后收缩严重, 这将会大大影响氮化后纤维的弯曲强度。为了确定有机模板的分解温度, 对初生纤维膜进行了热失重分析。图 4(a)为初生纤维的 TG 曲线, 由曲线可以看出, 有机物 PVB 从 350℃ 开始分解, 到 500℃ 时分解完全, 因此实验选择 500℃ 作为去除有机模板 PVB 的温度。去除有机模板后得到纤维的固含量为 52% 左右, 所以纤维形貌能够很好的保持。图 4(b)为 1250℃ 氮化后样品的三点弯曲强度曲线图, 由曲线可以看出, 当纤维的弯曲度为 7% 左右时, 纤维膜发生断裂, 其强度能够达到 5.5 MPa, 为该荧光膜用于白光 LED 的远场封装提供了可能。

### 2.5 纤维薄膜的特征光谱

图 5 为  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  带状纳米纤维在常温下的激发和发射光谱图, 如图所示,  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  荧光纤维的激发光谱是一个从 300 nm 到 450 nm 较宽的激发带, 能够对荧光纤维膜有效激发。在 400 nm 的激发下, 荧光纤维膜表现为一个较宽的单峰发射, 主要包含绿光和黄光区。由于发射光谱是 550 nm 附近的一个单峰发射, 没有出现  $\text{Eu}^{3+}$  位于红光区域的线状发射特征光谱, 表明样品中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子已经被还原为二价, 对应着  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  跃迁。 $\text{Eu}^{3+}$  被还原为  $\text{Eu}^{2+}$  的机理如下: 在高温氮化的过程中, 氨气是一种还原性很强的气体, 在反应过程中能够提供电子给  $\text{Eu}^{3+}$  离子,  $\text{Eu}^{3+}$  离子得到电子之后就被还原为低价态  $\text{Eu}^{2+}$  离子。图 6(a)为不同温度下氮化得到的  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  带状荧光纤维膜的激发和发射光谱, 由图可知, 当氮化温度高于 1250℃ 时, 激发和发射强度均降低。但是随着氮化温度的升高, 激发和发射光谱均发生红移现象, 这是由于

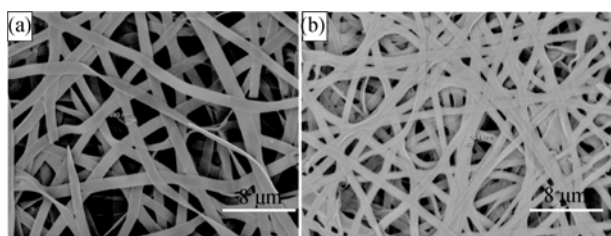


图 1 热处理前后荧光纤维膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of fibrous membranes before (a) and after (b) heat treatment at 500℃

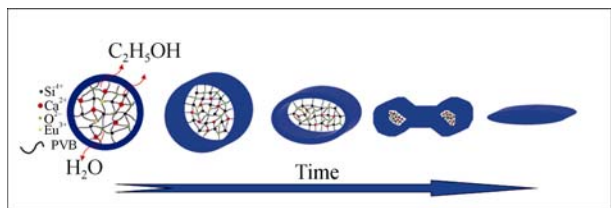


图 2 带状纤维结构的形成机理

Fig. 2 Schematic representation of the formation mechanism of nanobelt fibers

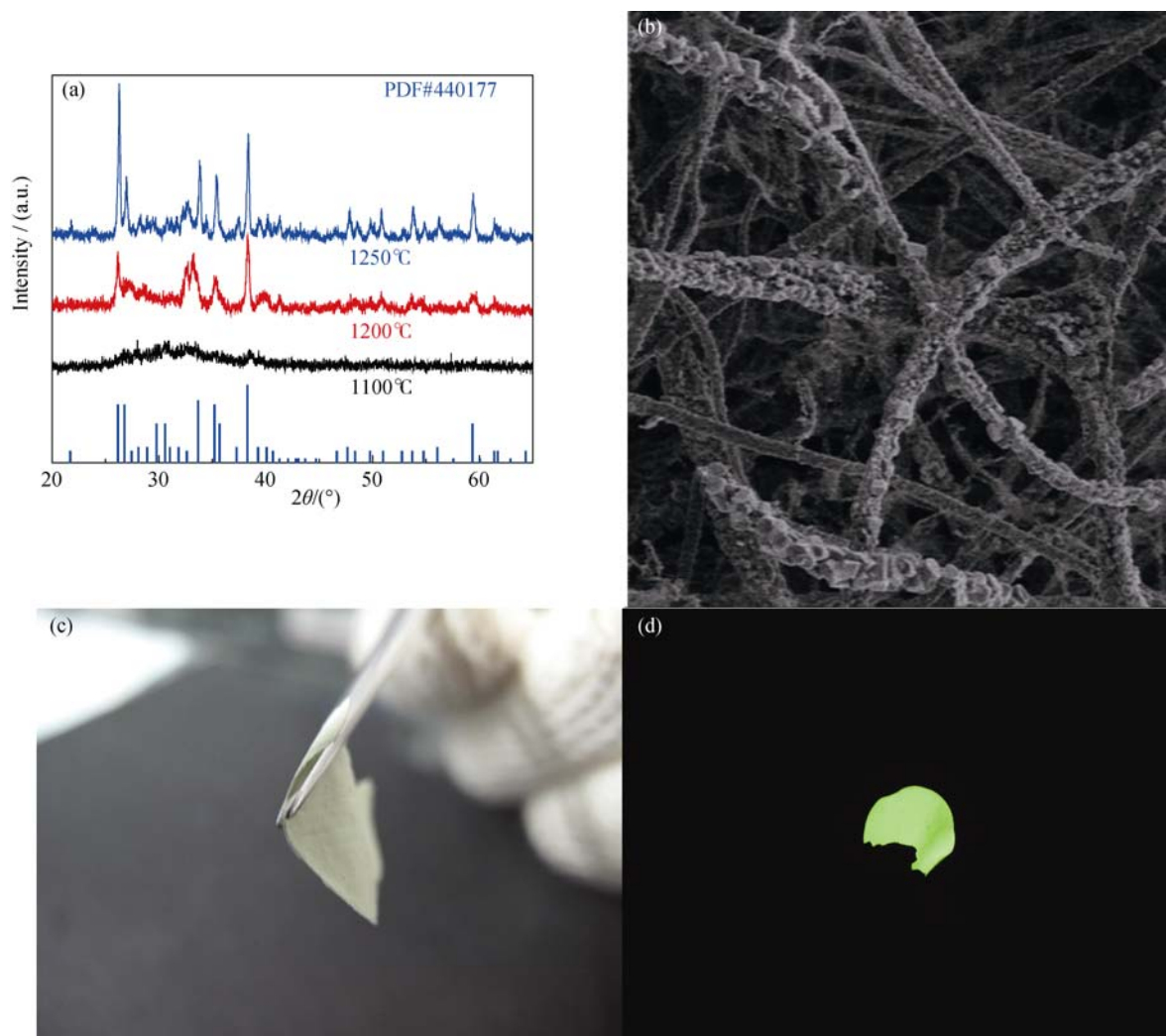


图 3 初生纤维膜经过不同温度氮化处理后得到样品的 XRD 图谱(a), 1250℃氮化后样品的 FE-SEM 照片(b), 数码照片(c)和紫外灯下发光数码照片(d)

Fig. 3 XRD patterns of the fiber precursor samples nitridized at different temperatures (a) and FE-SEM image (b), digital photo (c), and digital photo under purple light (d) of nanobelt fiber mat after nitridized at 1250℃

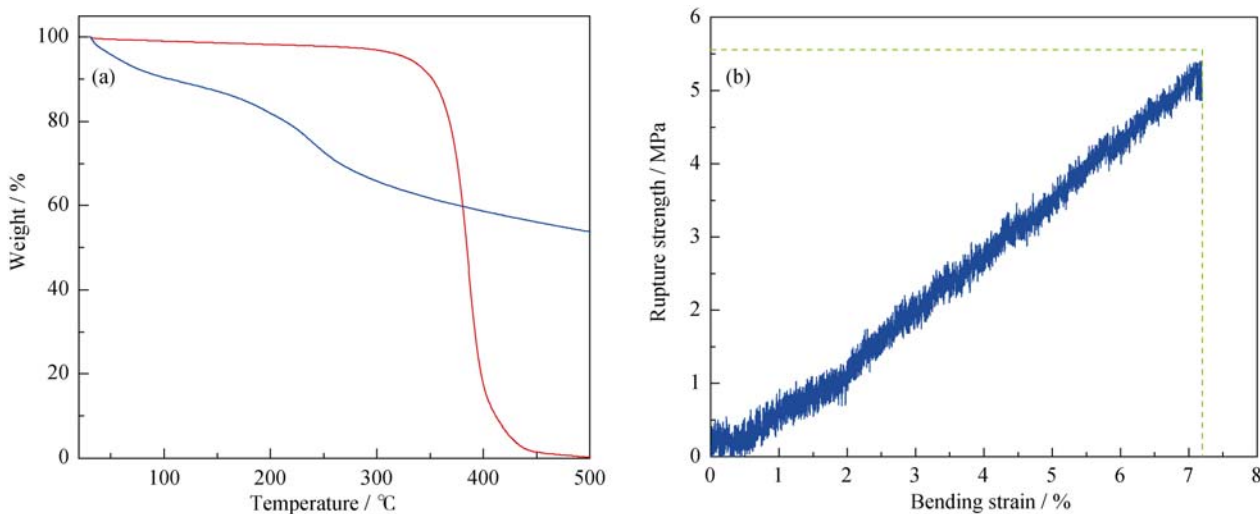


图 4 初生纤维的热失重(TG)曲线(a)与 1250℃氮化后样品的三点弯曲强度曲线(b)

Fig. 4 TGA curves of the fiber precursor sample (a) and strength curve through three point bending test of the nanobelt fiber mat after nitridating under 1250℃



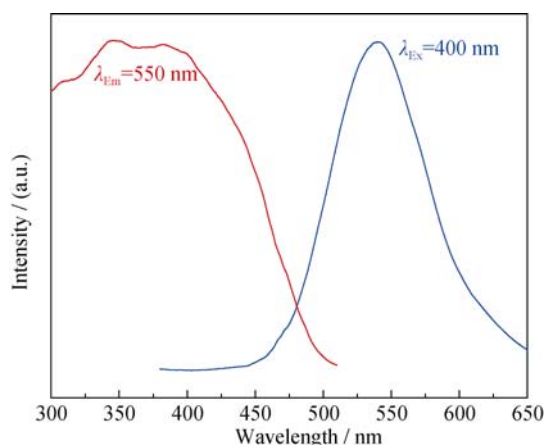


图 5  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_{0.05}$  荧光纤维膜的激发和发射特征光谱图  
Fig. 5 Excitation and emission spectra of  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_{0.05}$  nanobelt phosphor fibers

氮化温度升高晶粒尺寸变大导致的。图 6(b)为 1250℃ 氮化条件下经不同保温时间得到的荧光纤维膜的激发和发射光谱。由图可知, 保温时间由 2 h 增加到 5 h 时, 光谱强度逐渐增加。当保温时间大于 4 h 时, 光谱强度下降。因此, 1250℃ 氮化, 保温 4 h 是最佳条件。

## 2.6 纤维薄膜远场封装白光 LED 的性能分析

图 7 为荧光纤维膜封装的 LEDs 发光数码照片和相应的 CIE 坐标图。图 7(a, b)为购买的蓝光芯片, 图 7(c, d)为封装的 LED 灯 A 和 B, 采用的荧光纤维膜的厚度分别 72 μm 和 138 μm。由图 7 可知, LED 灯 A 和 B 点亮后具有不同的色温, A 发蓝白色光, B 发白色光, 这是由于封装用荧光纤维膜的厚度不同导致的, 即通过改变荧光纤维膜的厚度可以得到不同色温的 LEDs。

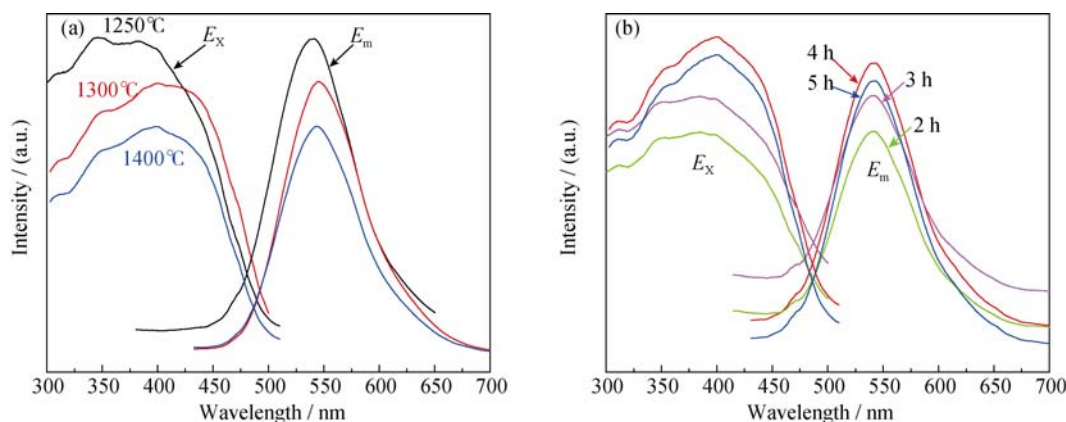


图 6 不同温度下氮化(a)和 1250℃ 氮化保温不同时间(b)得到的  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_{0.05}$  带状荧光纤维膜的激发和发射光谱图  
Fig. 6 Photoluminescence spectra of the  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_{0.05}$  phosphor fiber mat nitridized at different temperatures (a) and nitridized at 1250℃ for different time (b)

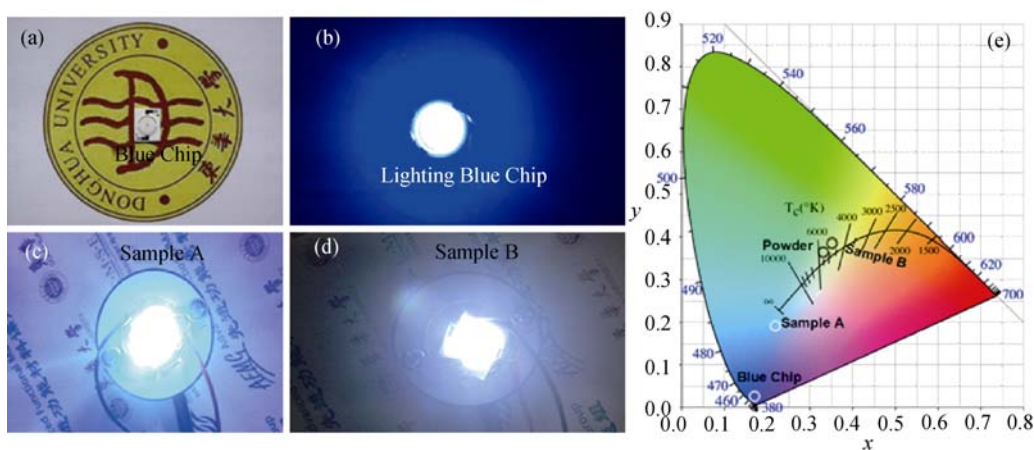


图 7 带状荧光纤维膜封装的 LEDs 发光数码照片及相应的 CIE 坐标图

Fig. 7 Digital pictures of the LEDs encapsulated with  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_{0.05}$  nanobelt phosphor fiber mats and the chromaticity coordinates (a, b) Commercial lighting blue chip; (c, d) Encapsulated LEDs A and B; (e) The chromaticity coordinates

由图 7(e)可知, 与用传统的点胶方法封装的 LED 相比, LED 灯 B 能发出具有较低色温的白光。

说明荧光纤维膜的远场封装方法要优于传统的点胶封装工艺。由表 1 可知, 在 100 mA 的电流驱动下,

表 1 采用  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  荧光纤维膜和荧光粉封装 LED 的荧光特性Table 1 Electroluminescence properties of LED lamps fabricated with  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  nanobelt phosphor fiber mat and  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  powder

Sample	Correlated color temperature/K	CIE value	Color rendering index	Efficacy/(lm·W <sup>-1</sup> )
Phosphor powder	5349	(0.3421, 0.3615)	82	80.5
Sample B	4832	(0.3510, 0.3985)	86	125.0

LED 灯 B 具有较低色温(4832 K), 较高的显色指数(86)和相对较高的流明效率(125 lm/W)。这为  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}_{0.05}$  荧光纤维膜应用于大功率白光 LED 提供了可能。

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂  $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  带状荧光纤维薄膜。经 1250℃氮化, 保温 4 h 后纤维膜发光最强, 晶相最好。样品具有较好的力学强度, 其最大拉伸强度可达 5.5 MPa。在 400 nm 附近光源的激发下,  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  带状纤维膜在 550 nm 附近存在较宽的单峰发射, 对应  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  跃迁。 $\text{Eu}^{2+}$  掺杂  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  带状荧光纤维薄膜封装的白光 LED 具有较低的色温(4832 K), 较高的显色指数(86)和相对较高的流明效率(125 lm/W)。所获得的具有一定力学强度的带状纳米纤维膜有望应用于 LED 新型封装领域。

### 参考文献:

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart. *Science*, 2005, **308**(5726): 1274–1278.
- [2] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, *et al.* Prospects for LED lighting. *Nature Photonics*, 2009, **3** (4): 180–182.
- [3] HASHIMOTO T, WU F, SPECK J, *et al.* A GaN bulk crystal with improved structural quality grown by the ammonothermal method. *Nature Materials*, 2007, **6**(8): 568–571.
- [4] LU Y J, WANG H Z, *et al.* Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  Co-doped  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  phosphors. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1095–1098.
- [5] GU Y X, WANG H Z, ZHANG Q H, *et al.*  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$  nanofiber mat based on electrospinning: facile synthesis, uniform arrangement, and application in white LEDs. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(44): 17790–17797.
- [6] CUI B, WANG H Z, ZHANG Q H, *et al.* Synthesis and properties of hollow  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$  luminescence fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1029–1033.
- [7] RYU J H, PARK Y G, WON H S, *et al.* Luminescent properties of Ca- $\alpha$ -SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor synthesized by gas-pressure sintering. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**(3): J99–J104.
- [8] JIANG J X, WANG P L, HE W B, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis of  $\alpha$ -SiAlON doped by RE (RE=Eu, Pr, Ce) and codoped by RE and yttrium. *Journal of American Ceramic Society*, 2004, **87**(3): 703–705.
- [9] SAKUMA K, HIROSAKI N, XIE R J. Red-shift of emission wavelength caused by reabsorption mechanism of europium activated Ca- $\alpha$ -SiAlON ceramic phosphors. *Journal of Luminescence*, 2007, **126**(2): 843–852.
- [10] LIU Y Q, ZHANG X P, XIA Y N, *et al.* Magnetic field assisted electrospinning of aligned straight and wavy polymeric nanofibers. *Advance Materials*, 2010, **22**(22): 2454–2457.
- [11] WU H, SUN Y, LIN D, *et al.* GaN nanofibers based on electrospinning: facile synthesis, controlled assembly, precise doping, and application as high performance photodetector. *Advance Materials*, 2009, **21**(2): 227–231.
- [12] AGARWAL S, GREINER A, WENDORFF J H, *et al.* Electrospinning of manmade and biopolymer nanofibers-progress in techniques, materials, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(18): 2863–2879.
- [13] WANG X F, DING B, SUN G, *et al.* Electro-spinning/netting: a strategy for the fabrication of three-dimensional polymer nanofiber/nets. *Progress in Materials Science*, 2013, **58**(8): 1173–1243.
- [14] HU J P, WANG X F, DING B, *et al.* One-step electro-spinning/netting technique for controllably preparing polyurethane nano-fiber/net. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, **32**(21): 1729–1734.
- [15] SONG H W, YU H Q, PAN G H, *et al.* Electrospinning preparation, structure, and photoluminescence properties of  $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$  nanotubes and nanowires. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(18): 4762–4767.
- [16] HOU Z Y, LI C X, YANG J, *et al.* One-dimensional  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$  nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(18): 2737–2746.
- [17] DONG G P, XIAO X D, LIU X F, *et al.* Intense red and yellow emissions from  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ) electrospun nanofibers. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(11): J347–J350.
- [18] LI G G, HOU Z Y, PENG C, *et al.* Electrospinning derived one-dimensional  $\text{LaOCl:Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu/Sm, Tb}$ ) nanofibers, nanotubes and microbelts with multicolor-tunable emission properties. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**(20): 3446–3456.
- [19] BACHMANN V, RONDA C, OECKLER O, *et al.* Color point tuning for (Sr, Ca, Ba) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$  for white light LEDs. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(2): 316–325.
- [20] LI Y Q, DELSING A, DE W G, *et al.* Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline-earth silicon-oxynitride  $\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+3\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$ ): a promising class of novel LED conversion Phosphors. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(12): 3242–3248.
- [21] RENEKER D H, YARIN A L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 2008, **49**: 2387–2425.