

## CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb、Eu 叠层纤维膜的制备 及其荧光性能研究

崔 博<sup>1</sup>, 贾 巍<sup>2</sup>, 陈振华<sup>1</sup>, 李耀刚<sup>1</sup>, 张青红<sup>1</sup>, 王宏志<sup>1</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 上海空间电源研究所, 上海 200245)

**摘 要:** 采用分步静电纺丝与气相还原氮化相结合的方法, 通过控制纺丝液的组成和纺丝时间, 制备了用于白光 LED 的 CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb、Eu 叠层荧光纤维膜。采用 SEM、TEM、XRD 和 PL 等对材料进行了表征。样品在宏观上呈现完整薄膜状态, 微观上保持纤维结构, TEM 照片显示荧光纤维由小晶粒组成。XRD 分析结果表明: 1300℃ 氮化 1 h 可以得到 CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 晶型, 稀土离子的掺入没有改变 CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 的主晶相。在近紫外激发光照射下, CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb、Eu 叠层纤维膜两侧具有不同发射光。激发光照射 Eu 离子掺杂面能够降低叠层纤维膜的发射光重复吸收。将制备的 CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb、Eu 叠层荧光纤维膜封装于近紫外激发的 LED 芯片中, 可以实现白光发射。

**关 键 词:** 叠层结构; 静电纺丝; 荧光纤维; 氮氧化物

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Synthesis and Property of CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb, Eu Stacking Luminescence Fibers

CUI Bo<sup>1</sup>, JIA Wei<sup>2</sup>, CHEN Zhen-Hua<sup>1</sup>, LI Yao-Gang<sup>1</sup>, ZHANG Qing-Hong<sup>1</sup>, WANG Hong-Zhi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Institute of Space Power-sources, Shanghai 200245, China)

**Abstract:** By adjusting composition of spinning solution and spinning time, CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb, Eu stacking fluorescent fibers for white LEDs were prepared through multi-step electrospinning and gas-reduction procedures. The obtained samples were characterized by SEM, TEM, XRD, and PL. The obtained sample keeps fiber morphology, and assembles as film at macro level. TEM images show that the fluorescent fibers consist of nanocrystalline. XRD patterns demonstrate that CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> crystal can be prepared through nitridizing at 1300℃ for 1 h, and its phase can be maintained after doping Ce/Tb/Eu ions. Both sides of the CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb, Eu stacking fluorescent fiber mats emit different light under the N-UV excitation light. The Eu ion doping side exposed to the exciting light can effectively undercut the emitting light reabsorption process of the fiber-stacking mat. It demonstrates that white light will be emitted when CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Ce/Tb, Eu fluorescent fiber stacking mats are applied in a white light emitting diodes with N-UV chip.

**Key words:** stacking structure; electrospinning; luminescence fiber; oxynitride

收稿日期: 2017-05-08; 收到修改稿日期: 2017-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(51572046, 51603037); 高等学校学科创新引智计划(111-2-04); 上海市自然科学基金(15ZR1401200); 上海市优秀学术带头人(16XD1400100); 上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划

National Natural Science Foundation of China (51572046, 51603037); The Program of Introduction Talents of Discipline to Universities (111-2-04); Natural Science Foundation of Shanghai (15ZR1401200); Program of Shanghai Academic Research Leader (16XD1400100); The Program for Professor of Special Appointment (Eastern Scholar) at Shanghai Institutions of Higher Learning.

作者简介: 崔 博(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: cui2005bo@126.com

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

LED 芯片组合荧光材料是目前最有效的实现白光 LED 的方式<sup>[1]</sup>。尽管单一发射峰的荧光材料能够实现白光,但是由于单一的发射峰自由度较低,不具备可调节性,在显色指数等方面并不能满足实际需求<sup>[2-3]</sup>,因此需要同时使用两种或多种荧光材料<sup>[4-5]</sup>,或是使用具有多个发射峰的单荧光材料才能达到发光要求<sup>[6-7]</sup>。同样,白光 LED 远程封装用荧光膜也需要具有多发射峰。

然而,具有多发射峰的单基质荧光材料不可避免地存在较为复杂的能量转换以及发射光的重复吸收。为了更方便地调控发射光并降低发射光重复吸收,人们采用多种荧光材料分层结构,构成多层荧光膜以达到发光要求。在叠层荧光膜的制备上,研究者通常先制备好一层荧光膜,然后在该层荧光膜上再制备另一层<sup>[8-9]</sup>。采用这种方法在制备叠层膜时不能保证叠层膜层与层的一致性,更重要的是,叠层膜间的界面均匀性也无法控制。静电纺丝技术提供了一种简单有效的制备荧光膜的方法。有研究指出,采用静电纺丝制备的荧光纤维膜比荧光粉体膜具有更好的透光性与光转换效率<sup>[10]</sup>,且通过厚度变化可以有效调节发光性能<sup>[11-12]</sup>。

本工作通过分步静电纺丝和氨气气相还原相结合的技术,制备了  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce/Tb, Eu}$  叠层荧光纤维膜。对稀土离子共掺杂的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  叠层纤维膜的发光性能进行了研究,并将其封装于近紫外光激发的白光 LED 灯中。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料及设备

硝酸钙 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铈 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铽 ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸镱 ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、正硅酸四乙酯 (TEOS)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, k-30) 和无水乙醇由国药试剂有限公司提供;液氨 ( $\text{NH}_3$ ) 由上海杰盟化工有限公司提供;聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, k85-95) 由 Aldrich Chemical Co. Ltd 提供;去离子水自制。

### 1.2 实验过程

纺丝液中无机盐的比例直接决定了最终荧光材料的成分,为制备  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  晶型结构的荧光纤维膜, Ca、Ce/Tb、Si 将按照比例为  $(1-x):x:2$  的化学计量比进行配料,其中 Ce、Tb 比例为 2:1。同理 Ca、Eu 和 Si 也将按照此比例进行配料。

将  $1.7(1-x)$  mmol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $1.7x$  mmol  $(\text{Ce/Tb})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 加入到 10 mL 溶液中,该溶液是按照去离子水和无水乙醇比例为

1:9 混合的。之后逐滴加入 0.72 g TEOS,持续搅拌 30 min 后,在高速搅拌下缓慢加入 1 g PVP(k-30) 和 0.5 g PVP(k85-95) 以调节溶液的粘性。继续搅拌 3~12 h,最后得到均匀透明的纺丝液 A(或 B)。

纺丝初始电压为 8 kV,接收距离为 16 cm,推速为 0.8 mL/h。室温下,先后采用上述两种前驱体溶液进行静电纺丝,在接收板上可以收集到叠层纤维膜前驱体。

将上述方法制备的叠层纤维膜前驱体置于刚玉坩埚中,放在马弗炉中进行煅烧。首先以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $500^\circ\text{C}$  保温 1 h,去除掉有机物;然后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温到  $900^\circ\text{C}$  保温 2 h,使  $\text{CaCO}_3$  分解;最后自然冷却至室温,得到  $\text{Ca-Si-O-Ce/Tb, Eu}$  叠层纤维膜。

将制备的  $\text{Ca-Si-O-Ce/Tb, Eu}$  叠层纤维膜置于刚玉瓷舟中,放入管式气氛炉,在 300 mL/min 的氨气流量下,以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $1300^\circ\text{C}$  保温 1 h,在氨气气氛中自然冷却至室温,得到具有叠层结构的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce/Tb, Eu}$  荧光纤维膜。

### 1.3 测试表征

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,  $\text{K}\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.154$  nm,管电压 40 kV,电流 200 mA,扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ )。使用荷兰 Phenom 公司的 G2 Pro 型台式扫描电子显微镜 (SEM) 对制备的前驱体纤维以及热处理后纤维进行形貌观察;采用 JASCO FP-6600 荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱,光源狭缝为 3 nm,检测器狭缝为 2 nm,扫描速度为 500 nm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维膜的形貌分析

图 1(a) 为  $\text{Ca-Si-O-Ce/Tb, Eu}$  前驱体纤维膜的 SEM 照片,可以看出:纤维表面光滑,尺寸均匀,分散性好,纤维直径分布在 400~500 nm。通过高温煅烧去除前驱体纤维膜的 PVP 模板,得到纯无机纤维膜,图 1(b) 为其 SEM 照片,可以看出:由于 PVP 分解,组成无机纤维膜的纤维直径有所减小,分布在 300~400 nm。

图 2 为  $1300^\circ\text{C}$  氮化 1 h 后得到纤维膜的 SEM 照片,可以看出:氮化产物依然保持纤维形貌,直径在 300~400 nm 之间,并且均匀排列,形成网状结构。通过 TEM 照片 (图 2 (b)) 可以看到纤维由小晶粒组成,结晶过程中晶粒生长不均匀,并且纤维发生了收缩,这表明  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  形成过程需要经历液相辅助固相反应阶段。图 2(c) 为膜截面 SEM 照片,

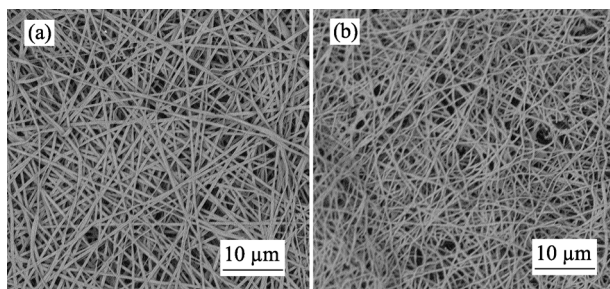


图1 (a)原始纤维膜和(b)去除 PVP 模板后样品的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of as-formed fiber precursor (a) and the samples after removing the organic template (b)

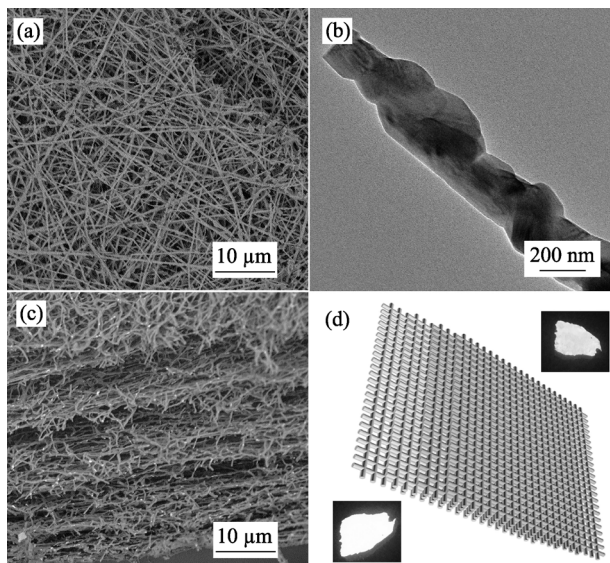


图2 氮化后  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  纤维膜的 SEM 照片(a), TEM 照片(b), 截面 SEM 照片(c)和叠层荧光纤维膜示意图(d), 插图为荧光膜在紫外光照射下的数码照片

Fig. 2 SEM image of as-prepared  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  fiber mats (a), TEM image (b) and cross section SEM image (c), the illustrative scheme for the stacking fiber mats (d) with inset showing the photo of the fiber films under ultraviolet light

可以看出: 纤维膜分层分布, 层间差异不明显。上下层荧光纤维膜中掺杂的稀土元素不同, 因此发光也不同, 从图 2(d)的两幅插图可以看出, 叠层荧光膜的 Eu 离子掺杂面发射黄光, Ce/Tb 离子掺杂面发射蓝绿色光, 这表明实现了荧光膜的双色叠层制备。

## 2.2 荧光纤维膜的物相分析

图 3 为  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce/Tb, Eu}$  叠层纤维膜 Eu 离子掺杂面和 Ce/Tb 离子掺杂面的 XRD 图谱。样品的衍射峰与  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的标准图谱相一致(PDF 44-0117)。未检测到其他杂质峰, 表明稀土离子的掺入并没有影响  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  主晶相的结晶。

## 2.3 荧光性能分析

图 4(a)为  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}$  和  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Tb}^{3+}$  的激

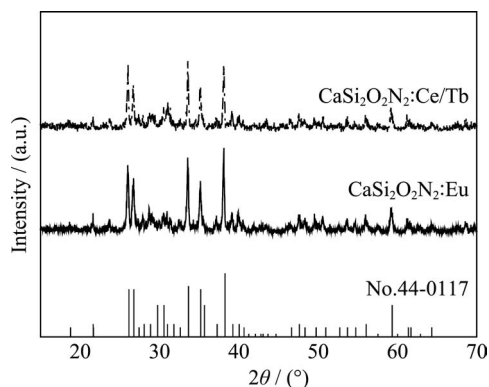


图3  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  叠层荧光膜不同掺杂面的 XRD 图谱与  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  标准 XRD 图谱(PDF 44-0117)

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  phosphors doped with Ce/Tb, Eu and standard XRD pattern (PDF 44-0117)

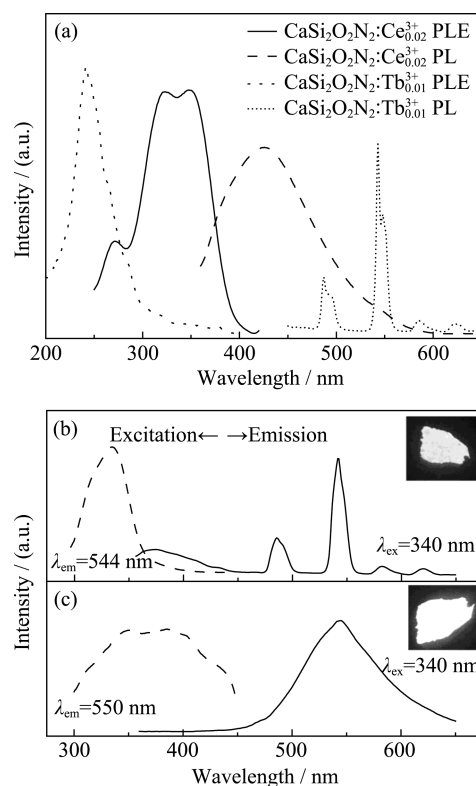


图4  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Tb}^{3+}$  纤维膜的激发与发射光谱(a),  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  纤维膜中  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  掺杂面(b)和  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂面(c)的激发与发射光谱, 插图为荧光膜在紫外光照射下的数码照片

Fig. 4 Excitation and emission spectra of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Tb}^{3+}$  fiber mats (a),  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  side (b) and  $\text{Eu}^{2+}$  side (c) of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  fiber mats with inset showing the photo of the fiber films under the ultraviolet light

发与发射光谱。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Tb}^{3+}$  的激发光谱主要是以 233 nm 为中心, 范围在 200~350 nm 的宽带激发, 这来自于  $\text{Tb}^{3+}$  离子 4f-5d 的能量跃迁。在 240 nm 紫外光激发下,  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$  的能量跃迁在 488、544、584 和 622 nm 产生了发射峰。

图 4(b)为  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维膜中,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  掺杂面的激发与发射光谱。可以看出:  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  样品中存在从  $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  的能量转移。 $\text{Tb}^{3+}$  离子发射强度的急剧增强与  $\text{Ce}^{3+}$  离子发射强度降低, 是  $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  离子能量传递的结果。从数码照片中也可以看出主发射是  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  离子混掺后的蓝绿色发射光。

图 4(c)为  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维膜中  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂面的激发与发射光谱。激发光谱均为宽波段的单峰(300~500 nm), 覆盖了近紫外到蓝光区的范围, 峰值位于 400 nm 左右, 由此可见样品可以被 UV-蓝光有效激发, 该宽激发光谱对应  $\text{Eu}^{2+}$  离子  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  电子能级跃迁。

叠层荧光膜在传统荧光测试中仅能有效检测出位于激发光照射面荧光材料的发射光。从图 4(b)和(c)中可以看出: 同一荧光纤维膜的两面显示出两种不同的发光色。当叠层荧光膜应用于白光 LED 中时, 需要将不同层的发射光相配合。为此模拟实际白光 LED 结构, 对叠层荧光膜进行荧光检测, 调整了现有荧光光谱仪的检测光路。如图 5 所示, 将样品的发射光通过反射镜送达检测器, 可以更加吻合纤维膜的实际发光条件。

图 6 为传统测试法和透射测试法得到的荧光膜不同掺杂面光谱对比图。图 6(a)和(b)为照射  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  掺杂面的发射光谱, 可以看出透射测试法的发射光谱黄色以及红色的发光强度明显增强。图 6(c)和(d)为照射  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂面的发射光谱, 可以看出透射测试法的发射光谱在蓝、绿色波段出现了新的肩峰。透射法测得的发射光谱更加真实地反映了白光 LED 中的荧光材料发光状态。上述结果表明, 通过近紫外光激发, 制备的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维膜可以发出蓝绿色和黄色的混合光。由图 6(b)和(d)中的发射峰可以看出: 叠层荧光纤维膜的发射光谱与照射面是相关的, 照射面的特征峰在最终的光谱中

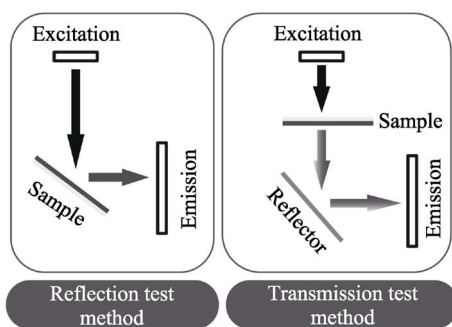


图 5 荧光膜发光性能测试光路示意图

Fig. 5 Schematic illustration for luminescence measurement of films

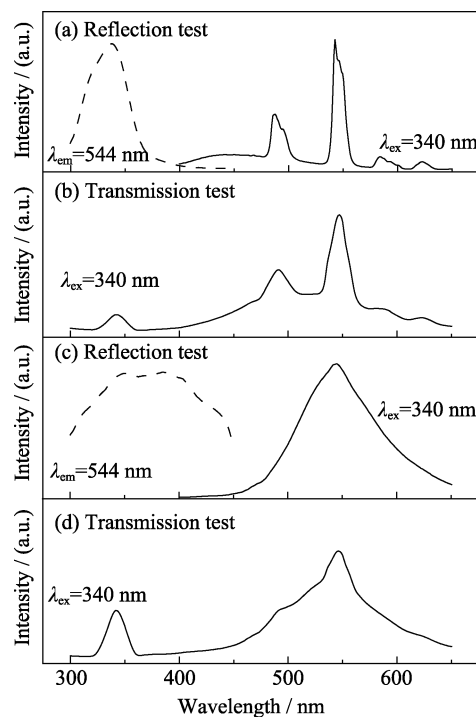


图 6 传统法和透射法测到的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  叠层纤维膜, 激发光照射  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  掺杂面(a)、(b); 激发光照射  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂面(c)、(d)的激发与发射光谱

Fig. 6 Excitation and emission spectra of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  side (a), (b) and  $\text{Eu}^{2+}$  side (c), (d) of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  fiber mats tested by reflection test and transmission test

更加明显, 这与层状结构荧光粉体膜的发光效果类似<sup>[10]</sup>。

实验设计了  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子掺杂面与  $\text{Eu}$  离子掺杂面厚度比为 4 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 4 的叠层荧光膜。图 7 为照射纤维膜  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子掺杂面与  $\text{Eu}$  离子掺杂面的发射光谱, 可以看出: 不同厚度比叠层膜的发射光谱相类似, 都是由  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子与  $\text{Eu}$  离子的特征发射光相配合而形成的组合光谱。叠层荧光膜的发射光谱的发射峰值与两层荧光膜的特征发射峰相对应。随着层间比例的变化, 发射光的峰值偏向于含量更高的一侧。

在透射测试法中, 层间比例相同时, 激发光照射不同离子掺杂面会形成不同的发射光谱, 如图 8 所示。照射  $\text{Eu}$  离子掺杂面的光效比照射  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子掺杂面的光效高 6%, 这是由于不同掺杂离子层间能量的重复吸收, 能量多一次转换会多一次损耗。

由于  $\text{Eu}$  离子掺杂的荧光纤维激发光谱与  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子掺杂的荧光纤维发射光谱在 400~450 nm 区域有较大面积的重合, 使得  $\text{Eu}$  离子掺杂的荧光纤维会吸收  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子掺杂的荧光纤维的发射光。由图 8 可以看出, 当  $\text{Eu}$  离子掺杂纤维与  $\text{Ce}/\text{Tb}$  离子掺杂纤维混合成膜时, 在 400~500 nm 区域无明显发射,

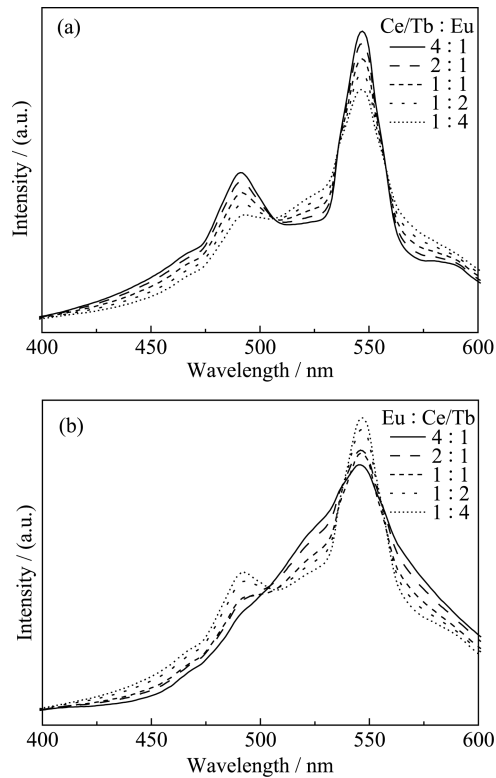


图 7 照射叠层荧光纤维膜 Ce/Tb 离子掺杂面(a)和 Eu 离子掺杂面(b)的发射光谱  
Fig. 7 Emission spectra of stacking structure fiber mats excited on Ce/Tb side (a) and Eu side (b)

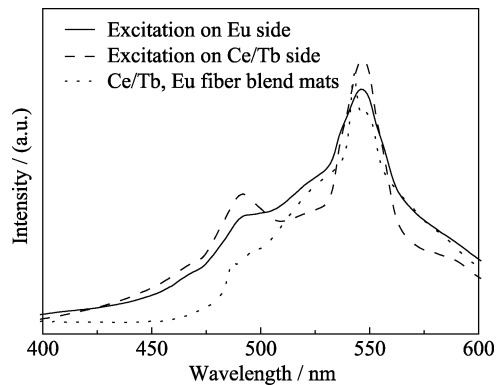


图 8  $\text{Ce/Tb}$  离子、Eu 离子掺杂面厚度相同时叠层纤维膜的发射光谱以及  $\text{Ce/Tb}$ 、Eu 离子掺杂纤维混合膜的发射光谱  
Fig. 8 Emission spectra of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  stacking fiber mats and  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb, Eu}$  fiber blend mats

同时降低了 Tb 离子的特征发射强度。叠层荧光纤维膜将 Ce/Tb 离子掺杂纤维与 Eu 离子掺杂纤维分离, 有效地降低了发射光的重吸收。激发光照射 Ce/Tb 离子掺杂面, 蓝绿色发射光需要穿过荧光膜后才能被检测到, 在此过程中仍会有部分蓝光被 Eu 离子吸收产生黄光发射。激发光照射 Eu 离子掺杂面, 黄色发射光需要穿过荧光膜后才能被检测到, 在此过程中不存在能量的重复吸收。因而, 当激发光照射 Eu 离子掺杂面时能够有效避免蓝绿光的重复

吸收, 使得光效得到一定提升。  
表 1 为不同层间比  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  叠层荧光膜封装 LED 后的光学性能, 从表中可以看出, 随着 Eu 离子掺杂层的增厚, 色温由高到低变化, 表明发射光从 Ce/Tb 离子的蓝绿色向 Eu 离子的黄色过渡。图 9(a)显示了 CIE 坐标所在的位置, 从图 9(b)~(d)可以看出: 利用叠层荧光纤维膜封装的白光 LED 具有色彩可控性。

### 3 结论

采用分步静电纺丝与气相还原氮化相结合的方法制备了  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维膜。静电纺丝制备的纤维前驱体表面光滑, 尺寸均匀。经过热处理去除有机物后, 得到 Ca-Si-O-Ce/Tb、Eu 纤维膜。纤维直径有所减小, 形态基本保持原状。氮化后的纤维膜宏观上仍保持平整, 有利于后期封装。

通过分步静电纺丝与气相还原氮化相结合的方法制备了 Ce/Tb 离子掺杂层与 Eu 离子掺杂层不同

表 1 不同层间比  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维膜封装 LED 的光学性能

Table 1 Electroluminescence properties of LED lamps using $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ fiber mats		
Thickness ratio (Ce/Tb:Eu)	Correlated color temperature/K	CIE value (x, y)
4 : 1	11674	(0.2594, 0.3019)
1 : 1	5674	(0.3284, 0.3456)
1 : 4	3740	(0.4388, 0.5230)

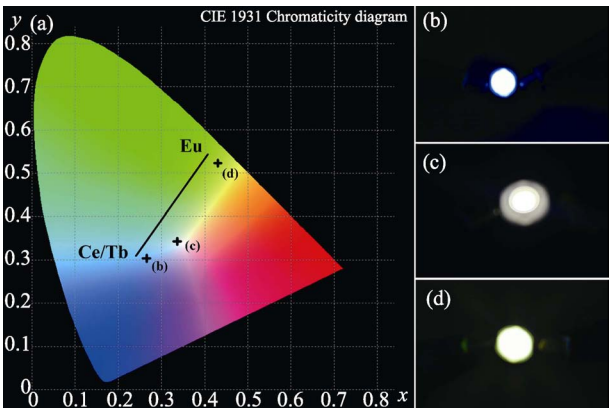


图 9  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  叠层纤维膜的 CIE 坐标, 以及封装紫外光 LED 的数码照片  
Fig. 9 CIE chromaticity coordinates of  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  samples. The lighting pictures of three LEDs with  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  fiber mats at a drive current of 100 mA

度比例的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维厚膜。在紫外光照射下, 发射光从蓝绿色变化到黄色, 通过比例调节可达到白光发射。光谱结果表明不同波长发射光之间具有重复吸收现象, 可以通过设定不同荧光层的照射顺序而减小重吸收效应, 从而提高光效。用此叠层纤维膜封装了近紫外发射的 LED, 在 100 mA 电流下发出荧光膜相应的颜色。制备的  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  叠层荧光纤维膜可应用于近紫外光激发的白光 LED, 且色温可调。

## 参考文献:

- [1] PARK JOUNG-KYU, CHOI KYOUNG-JAE, YEON JEONG-HO, *et al.* Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a  $\text{Ba}^{2+}$  codoped  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$  phosphor. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(4): 043511–1–3.
- [2] XIE RONG-JUN, HIROSAKI NAOTO. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**(7/8): 588–600.
- [3] IM WON-BIN, FELLOWS NATALIE-N, DENBAARS STEVEN-P, *et al.*  $\text{La}_{1-x-0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sr}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_5$  solid solutions as tunable yellow phosphors for solid state white lighting. *Journal Materials Chemistry*, 2009, **19**(9): 1325–1330.
- [4] FUKUI TAKESHI, KAMON KUNIHITO, TAKESHITA JUNICHI, *et al.* Superior illuminant characteristics of color rendering and luminous efficacy in multilayered phosphor conversion white light sources excited by near-ultraviolet light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, **48**(11): 112101–1–6.
- [5] MUELLER-MACH REGINA, MUELLER GERD, KRAMES MICHAEL-R, *et al.* Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode. *Physica Status Solidi (a)*, 2005, **202**(9): 1727–1732.
- [6] KIM JONG-SU, KWON AE-KYUNG, PARK YUN-HYUNG, *et al.* Luminescent and thermal properties of full-color emitting  $\text{X}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{X}=\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ) phosphors for white LED. *Journal of Luminescence*, 2007, **122**(1): 583–586.
- [7] HE HONG, FU REN-LI, SONG XIU-FENG, *et al.* White light-emitting  $\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors. *Journal of Luminescence*, 2008, **128**(3): 489–493.
- [8] ZHU YI-TING, NARENDRA NADARAJAH. Investigation of remote-phosphor white light-emitting diodes with multi-phosphor layers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, **49**(10): 100203–3.
- [9] FUKUI TAKESHI, SAKUTA HIROAKI, MISHIRO KAZUYA, *et al.* Development of white light emitting diodes by multi-layered red, green, and blue phosphors excited by near-ultraviolet light emitting diodes. *Journal of Light & Visual Environment*, 2008, **32**(1): 43–45.
- [10] GU YUN-XING, WANG HONG-ZHI, ZHANG QING-HONG, *et al.*  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  nanofiber mat based on electrospinning: facile synthesis, uniform arrangement, and application in white LEDs. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(10): 17790–17797.
- [11] ZHAO HAI-LEI, CUI BO, WANG HONG-ZHI, *et al.* Facile synthesis of  $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$  nanobelt mat with the enhanced fluorescence and mechanical. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **233**(1): 374–380.
- [12] WANG MEI-TAN, HUANG JUNG-MIN. Accurate control of chromaticity and spectra by feedback phosphor-coating. *Optics Express*, 2015, **23**(9): 11576–11585.