

文章编号: 1000-7032(2021)12-1891-09

高长径比 Eu^{3+} 掺杂 Y_2O_3 荧光陶瓷纤维的制备及其发光性能

张立振¹, 王子豪¹, 黄 娇², 唐 飞^{1*}

(1. 江苏师范大学物理与电子工程学院 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116;

2. 中国人民解放军 32506 部队, 江苏 徐州 221116)

摘要: 采用浆料直写 (DIW) 挤出成型工艺结合高温固相反应烧结技术, 成功制备出高长径比稀土 Eu^{3+} 掺杂 Y_2O_3 荧光陶瓷纤维。分别研究了陶瓷膏体的流变性能、陶瓷纤维的相结构和荧光动力学, 以及不同温度下陶瓷纤维的荧光光谱演变。研究表明, 采用羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 水凝胶作为陶瓷膏体的有机助剂, 最佳的粉体固含量为 55%。烧结温度 $> 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下均可得到纯的陶瓷晶相, 随着温度的升高, 陶瓷相没有明显变化, 但在 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 下烧结得到的样品荧光寿命最长, 可达 $1.12\ \text{ms}$ 。进一步表征了该温度下烧结样品的变温光致发光光谱, 随着温度从 $100\ \text{K}$ 上升至 $500\ \text{K}$, 发光光谱的积分强度没有明显降低, 表明所制备的样品具有优异的发光热稳定性。

关键词: 荧光陶瓷纤维; $(\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$; 流变性能; 光致发光; 荧光寿命

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210297

Fabrication and Photoluminescence Properties of Eu^{3+} Doped Y_2O_3 Ceramic Fiber with High Aspect Ratio

ZHANG Li-zhen¹, WANG Zi-hao¹, HUANG Jiao², TANG Fei^{1*}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and

Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China;

2. 32506 Unit of The Chinese People's Liberation Army, Xuzhou 221116, China))

* Corresponding Author, E-mail: ftang@jsnu.edu.cn

Abstract: Eu^{3+} doped Y_2O_3 ceramic fiber phosphor with high aspect ratio was successfully fabricated by using direct ink writing (DIW) extrusion process combined with high temperature solid-state reaction method. The rheological properties of ceramic paste, phase structure and luminescence kinetic of ceramic fiber, as well as the temperature dependent photoluminescence (PL) spectra were successively investigated. The obtained results indicated that the optimal solid content was 55% for the ceramic paste with HPMC hydrogels as the additive. Pure ceramic phase could be achieved at the sintering temperature of $> 1\ 200\ ^\circ\text{C}$. With increasing the temperature to $1\ 500\ ^\circ\text{C}$, no significant change was observed for the phase structure. From the steady-state and transient PL spectra, the optimum luminescence performance was observed for the sample sintered at $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ with the luminescence lifetime of $1.12\ \text{ms}$. Finally, the temperature dependence of PL spectra was carefully studied,

收稿日期: 2021-09-08; 修订日期: 2021-09-25

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51902144); 江苏省自然科学基金青年项目 (BK20191003); 2020 年江苏省特聘教授项目; 2020 年江苏省“中红外激光技术”双创团队项目资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (51902144); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (CN) (BK20191003); Projects of 2020 Jiangsu Specially-appointed Professor; 2020 Jiangsu Innovation and Entrepreneurship Team Project of “Core Technology of High Performance Mid Infrared Fiber Laser”

and the luminescence properties were not deteriorated with increasing temperature from 100 K to 500 K. Such a result may indicate an excellent luminescence thermal stability for our ceramic fiber.

Key words: ceramic fiber phosphor; $(Y_{0.85}La_{0.10}Eu_{0.05})_2O_3$; rheological properties; photoluminescence; luminescence lifetime

1 引 言

近年来,随着节能减排及碳中和概念的不断深入,大功率 LED 器件的研发与应用已成为室内外照明领域的主流趋势^[1-4],这对于器件的热管理技术提出了更高的要求^[5-6]。基于此,相关研究人员除了积极地优化器件的结构与设计外,更多地倾向于从材料的角度来解决问题。目前,LED 器件主流封装技术是基于荧光粉的涂敷工艺,通过提供电流首先驱动 InGaN 芯片获得蓝光,部分蓝光激发荧光粉产生红光和黄光等,基于不同颜色光的比例将它们混合,得到所需要的白光^[7-8]。然而,当前商业用主流荧光粉,如 YAG:Ce、CaAlSiN₃:Eu 等^[9-10],普遍存在高温热猝灭现象,导致封装后的 LED 器件在长时间使用后出现发光性能衰减,严重影响器件的稳定性和使用寿命。因此,积极研究并开发出具有优异发光热稳定性的荧光材料,对于推动 LED 器件的高温有效应用具有重要的科学意义。相较于普通荧光粉和块体材料,本文提出了一种具有一维结构特征的高长径比(长径比 > 500)荧光陶瓷纤维,因其具有较大的比表面积以及相对较高的热导率,在大功率 LED 器件应用中或可有效缓解高温对其发光性能的影响,可视为一种良好的耐高温发光材料。

作为迄今为止尚未在国内外报道过的荧光陶瓷纤维,其膏体制备、纤维成型以及固相烧结等工艺都是颇具挑战性的难题。众所周知,玻璃与晶体光纤主要是通过将原料在高温下预先熔融,然后精确控制周围环境温度,再进行拉丝成型来实现玻璃相或晶体相的制备^[11-12]。与之形成鲜明对比的是,由于陶瓷自身具有的多晶显微结构的本质特征,制备类似光纤结构的陶瓷纤维,难以通过采用原料熔融拉丝成型来实现,因此,这种材料的制备仍然需要立足于其成型技术,这对相应的膏体制备工艺提出了更为苛刻的要求。为了有效避免坯体在成型过程中的断裂并实现高长径比陶

瓷纤维坯体的有效成型,其不仅要具有陶瓷浆料的均匀分散性特点,而且膏体的粘度、流动性、以及粘弹性模量等流变性能都必须满足相应的要求。浆料直写(DIW)挤出成型工艺作为目前一种广泛应用的增材制造技术,因其对陶瓷膏体的流变性能具有与陶瓷纤维制备工艺相似的要求,可作为制备高长径比荧光陶瓷的有效手段之一。

目前陶瓷材料实现荧光的方式多种多样,主要包括本征半导体发光和离子掺杂的非本征半导体发光,其中掺杂离子主要包括稀土离子和过渡族金属离子等^[13-16]。与其他两种发光方式相比,稀土离子因具有能级结构丰富、发光范围广、化学性质稳定及毒性低等特点^[17-22],目前已被广泛应用于照明、背光显示以及热传感等研究领域。本文以掺 Eu³⁺ 的倍半氧化物荧光陶瓷纤维为研究对象,采用 DIW 挤出成型结合高温固相反应烧结工艺,成功制备出高长径比陶瓷纤维材料。着重研究了不同固含量条件下陶瓷膏体的流变性能、不同烧结温度下陶瓷的相结构和发光动力学、以及不同环境温度下荧光陶瓷纤维的变温光谱。研究表明,基于理论公式对荧光衰减光谱进行全谱拟合,可获得精确的荧光衰减寿命,其中在烧结温度为 1 300 °C 获得的样品荧光寿命最长,为 1.12 ms。发光强度随着环境温度的升高(从 100 K 上升至 500 K)呈现出先增后减的变化,整体表现出优异的发光热稳定性。

2 实 验

2.1 样品制备

首先将一定量高纯(>99%)的羟丙基甲基纤维素(HPMC,平均分子量 100 000)溶于去离子水中,充分搅拌混合均匀后静置一天可得到透明水凝胶 A;同时,按照化学计量比 $(Y_{0.85}La_{0.10}Eu_{0.05})_2O_3$,严格精确称量高纯(>99.99%) Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Eu_2O_3 粉体,通过将上述粉体与无水乙醇以及一定量的分散剂和烧结助剂均匀球磨混合后,可得到分散性良好的浆料;接着进行烘干、

研磨处理后再进行过筛操作,即可得到粒径分布较窄($d = 20 \sim 45 \text{ nm}$)的陶瓷前驱体粉体 B。其次,按照一定的固含量精确称量 A 和 B,然后将它们均匀混合,可得到高粘度的陶瓷膏体。通过采用高速离心真空脱泡工艺,有效排除膏体内残留空气获得致密的陶瓷膏 C。然后,将装有 C 的针筒固定在 3D 打印机上,并选择直径为 0.8 mm 的喷嘴,通过给针筒内施加合适的气压,即可得到连续不断的陶瓷纤维坯体,如图 1(a);将获得的坯体置于高温烧结炉内于不同温度下进行煅烧,即可得到高长径比荧光陶瓷纤维,如图 1(b)、(c)、(d)。

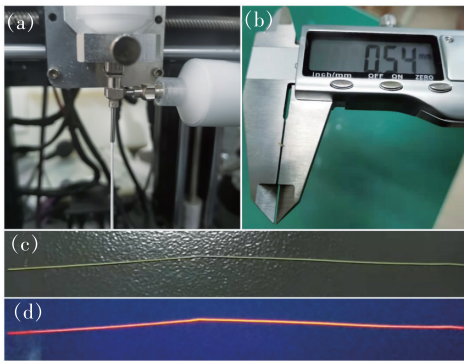


图 1 (a)高长径比陶瓷纤维坯体的 DIW 挤出成型;(b) 烧后陶瓷纤维的直径测量;日光下(c)和 256 nm 紫外光下(d)烧后的陶瓷纤维样品。

Fig. 1 (a) DIW extrusion process of ceramic fiber green body with high aspect ratio. (b) Diameter measurement for the sintered ceramic fiber. Ceramic fiber photograph under the daylight (c) and 256 nm UV light (d).

2.2 样品表征

采用高性能旋转流变仪 (THERMO, FISHER/MRSIII) 精确表征 HPMC 水凝胶和陶瓷膏体在不同固含量条件下的流变性能,分析在静态条件下的固含量对体系粘度的影响,研究陶瓷膏体的粘弹性模量随形变量的变化。采用德国布鲁克公司的 X 射线衍射仪 (XRD, Type D8, Bruker) 研究不同温度下烧结的陶瓷纤维的相结构,分析烧结温度对样品相组成的影响,为晶体结构精修提供 XRD 原始数据。以连续和脉冲氙灯为激发光源,采用稳态/瞬态荧光光谱仪 (Zolix, Omnifluo 990) 测试表征陶瓷纤维的激发谱、发射谱以及时间分辨光谱,激发光波长为 261 nm , 荧光监测波长为 610 nm 。分析不同烧结温度下样品的发光动力学过程,研究温度从 100 K 上升至 500 K 陶瓷纤维发光光谱的演变特征。

3 结果与讨论

3.1 流变性能

水溶性有机添加剂的制备是获得流变性能优异且绿色环保陶瓷膏体的前提条件之一,实验中我们选取了 HPMC 水凝胶作为陶瓷膏的有效组分。为了能够获得对水凝胶的流变性能的充分认识,图 2(a) 给出了不同固含量条件下水凝胶的流动曲线图。从测试图中可以看出,所有的水凝胶均表现出典型的假塑性流体行为^[23-24],即膏体的粘度随着剪切速率的增加而显著降低,当剪切速率足够大时 ($> 400 \text{ s}^{-1}$),膏体的粘度变化将趋于一致。这种现象主要是由于水凝胶中的 HPMC 长链分子在剪切应力作用下,伸展取向一致引起的^[25]。在无剪切应力作用下,随着 HPMC 添加量的增加,由于分子链取向杂乱无序,导致静态粘度显著增强,这可以从图 2(a) 中样品照片的变化直接观察到。图 2(b) 进一步给出了实验测得的不同 HPMC 添加量条件下水凝胶的静态粘度变化,从中可以看到当 HPMC 含量从 1% 增至 9% 时,体系的粘度值由 $1794 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 迅速增加至 $681860 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 增加接近 380 倍。如此显著的增值结果

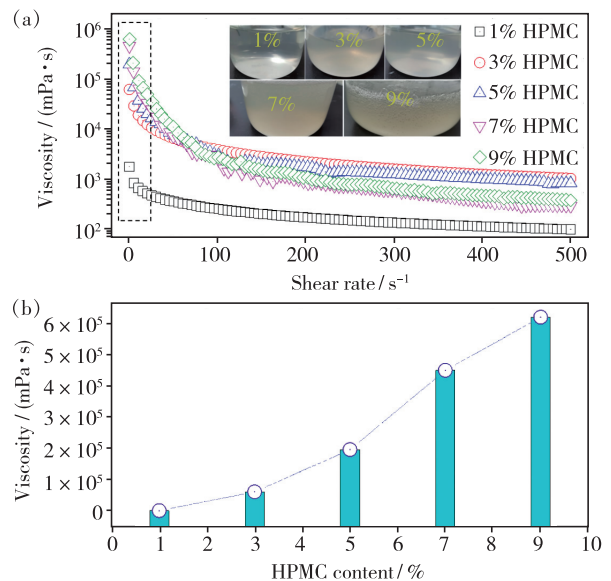


图 2 (a)不同 HPMC 含量下水凝胶的流动曲线图,插图 为不同 HPMC 含量下的水凝胶照片;(b)水凝胶的 粘度随 HPMC 含量的变化趋势图。

Fig. 2 (a) Flow curves for the hydrogels under different HPMC contents. The inset figure shows the photograph of these hydrogels. (b) Viscosity of hydrogels measured at different HPMC contents.

表明,实验所采用的 HPMC 粉体可对水凝胶的流变性能产生深刻影响。结合图 2(a)可以进一步观察到,在不同 HPMC 含量下,水凝胶的剪切变稀程度各不相同。考虑到成型过程中膏体的挤出速率仅为 $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,其与喷嘴之间产生的剪切速率约为 30 s^{-1} ,在该值以下可以发现,添加 5% HPMC 的水凝胶假塑性行为最为明显。因此,本文研究陶瓷膏的制备,主要采用含量为 5% HPMC 的水凝胶为添加剂。

为了进一步研究陶瓷膏体的流变性能,在固定相同水凝胶的条件下,图 3(a)给出了不同固含量下得到的陶瓷膏体的流动曲线图。与水凝胶的流动曲线图类似,所有的陶瓷膏体也均表现出显著的假塑性行为,这一结果清晰地表明,体系中存在的 HPMC 长链分子可深刻影响陶瓷膏的流变性能,这主要是由于膏体中固体粉体颗粒均被长链分子所包裹,在外在剪切应力作用下,长链分子

逐渐伸展取向一致,表现出剪切变稀的特征^[26]。此外,我们发现在较低剪切应力作用下,陶瓷膏体系的静态粘度在固含量为 55% 时最低,达到 $1171 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,这可能意味着,在相同含量的 HPMC 水凝胶下,采用该固含量得到的陶瓷膏体的分散性最好。随着固含量的进一步提高,由于膏体内部粉体颗粒之间的相互摩擦作用,将导致体系的粘度迅速增加,如图 3(b)所示。本文主要采用了固含量为 55% 的陶瓷膏作为研究对象,为深入揭示体系的流变性能可能对坯体成型的影响,我们对所制备的陶瓷膏体开展了其粘弹性特征的分析,如图 3(c)所示。从图中可以看出,随着形变量 g 的增加,初始时弹性模量 (G') 始终大于粘性模量 (G''),二者均呈现出降低趋势。然而,当 $g > 150\%$ 时, $G' < G''$ 。这一测试结果表明,可用于陶瓷纤维坯体成型的膏体最大形变量可达 150%,低于该值,坯体纤维可保持较好的形状。

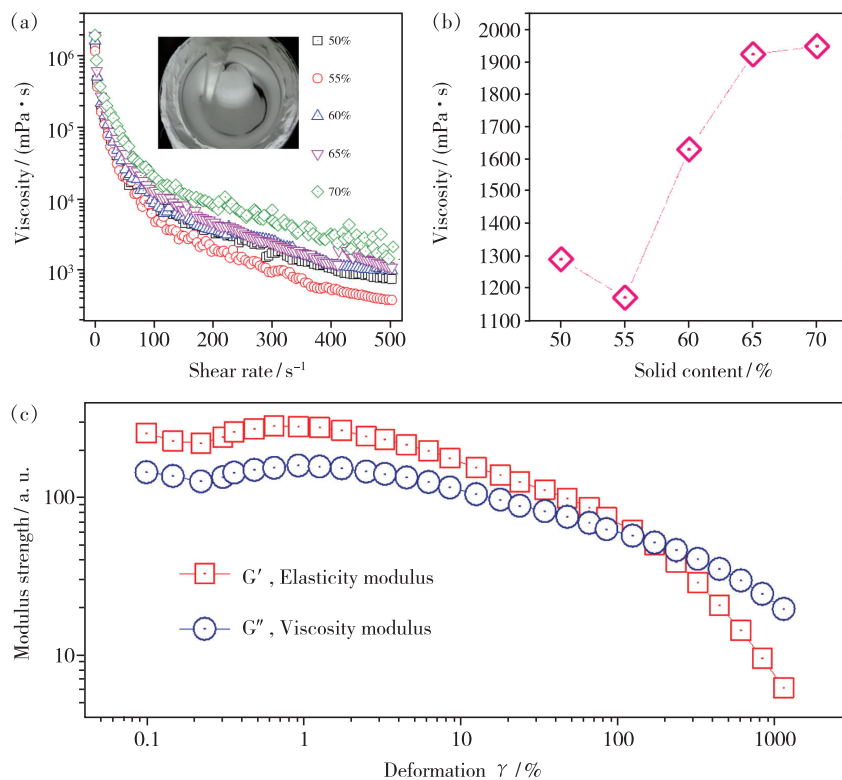


图 3 (a)不同固含量条件下陶瓷膏体的流动曲线,插图为制备的陶瓷膏;(b)陶瓷膏体的静态粘度随粉体固含量的变化图;(c)固含量为 55% 陶瓷膏的粘弹性模量随形变量的变化关系。

Fig. 3 (a) Flow curves of ceramic paste under different solid contents. The inset figure shows the photograph of as-prepared ceramic paste. (b) Static viscosity of the ceramic paste measured at various solid contents. (c) Viscoelastic modulus measured at different paste deformation.

3.2 物相结构与形貌分析

固相反应烧结是制备陶瓷纤维重要的一环,

而其中合适烧结温度的选择显得尤为重要。为了进一步研究烧结温度对陶瓷纤维结构的影响,我

他们将所制备的陶瓷纤维坯体分别置于 1 200, 1 300, 1 400, 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行固相反应烧结处理, 高温保温时间设置为 10 h。烧结后陶瓷纤维的直径仅为 ~ 0.54 mm, 而长度为 300 mm, 长径比高达 556, 显示出优异的纤维特性, 如图 1(b)、(c) 所示。将烧结后的各种荧光陶瓷纤维研磨至细粉, 分别进行粉末 X 射线衍射测试表征, 结果如图 4(a) 所示。从图中可以看到, 随着烧结温度的升高, 陶瓷纤维所有的主要衍射峰位置均可与标准峰 (ICSD No. 153500) 相匹配, 晶相无明显变化, 没有明显的杂相, 表明我们所制备的倍半氧化物荧光陶瓷纤维在低温 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 即可得到纯相。为了深入理解掺杂离子对晶格结构的影响, 本文

采用了 Fullprof 精修软件包, 对实验获得的 XRD 衍射谱进行了细致的全谱拟合, 如图 4(b) 所示。测试的样品采用的是在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 下高温烧结 10 h 得到的荧光陶瓷纤维。通过细致对比, 可以观察到计算谱与实验谱几乎完全匹配 ($\chi^2 = 2.02$), 拟合后得到的晶格常数 $a = b = c = 1.068\ 974$ nm, 略大于标准 Y_2O_3 晶体的晶格常数 1.060 796 nm, 这主要是由于半径较大的 La^{3+} ($R = 0.117\ 2$ nm)、 Eu^{3+} ($R = 0.108\ 7$ nm) 离子在 Y_2O_3 晶格中的固溶作用引起的晶格膨胀。图 4(c) 给出了 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后样品的表面形貌图, 从中可以看到, 陶瓷纤维内部并未实现充分烧结, 晶粒尺寸在 0.2 \sim 2 μm , 内部存在大量的气孔, 构成了多晶显微结构。

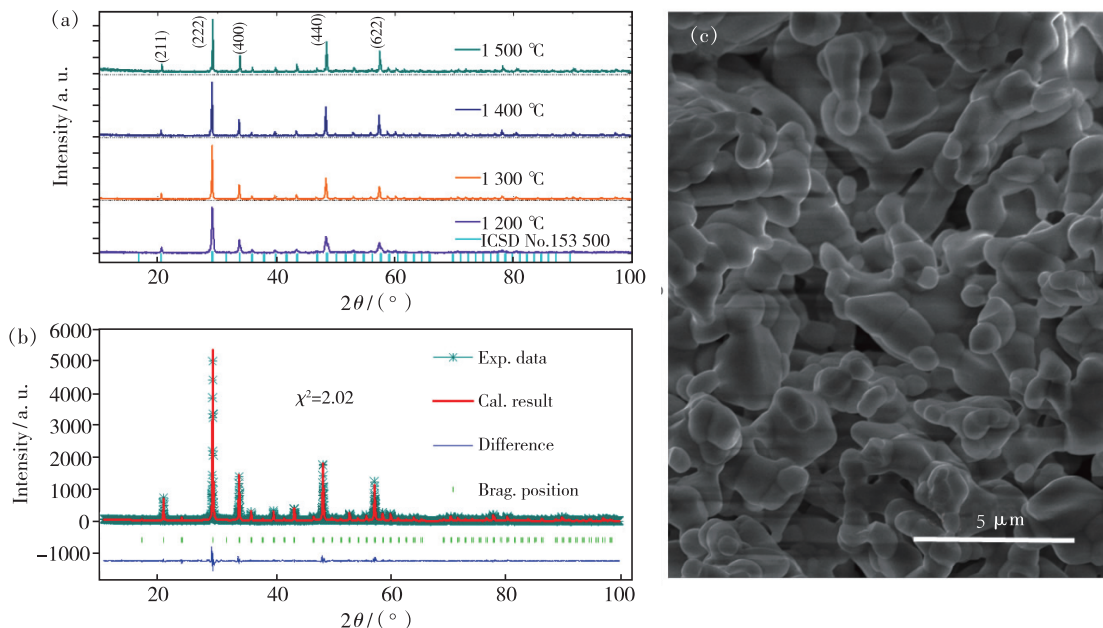


图 4 (a) 不同烧结温度下制备的 $(\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 荧光陶瓷纤维粉末 XRD 谱图; (b) 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后样品的 XRD 衍射谱及其拟合谱; (c) 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后荧光陶瓷纤维的显微结构图。

Fig. 4 (a) Powder-XRD patterns measured at various temperatures for $(\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ceramic fiber phosphor. (b) Rietveld refinement for the obtained XRD pattern of the ceramic fiber sintered at 1 300 $^{\circ}\text{C}$. (c) SEM image for the microstructure of ceramic fiber sintered at 1 300 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h.

3.3 烧结温度对发光性能的影响

图 5(a) 给出了荧光陶瓷纤维在室温下的归一化光致激发谱 (PLE) 与发射谱 (PL)。从图中可以看出, Eu^{3+} 掺杂的陶瓷纤维具有丰富的能级结构, 其中 PLE 谱给出了在 261 nm 处非常强的宽激发峰, 这主要是由于掺杂 Eu^{3+} 离子与基质晶格之间存在着强的电荷转移吸收 (ETA) 引起的。此外, 我们还观察到众多低能量 (长波长) 的激发峰, 激发信号覆盖范围 300 \sim 500 nm, 主要归因于

4f 组态内部由基态能级 $^7\text{F}_0$ 到激发态能级 $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{L}_6$ 等之间的跃迁。它们具有峰形较窄、强度较弱的特点, 原因可能归于以下几点: (1) Eu^{3+} 内部 4f 组态电子跃迁能级结构丰富; (2) Eu^{3+} 发光中心处于高度对称格位, 导致 4f 不同能级间电子处于禁戒跃迁; (3) 4f 电子跃迁过程受外层电子云强屏蔽作用等。以 $\lambda_{\text{ex}} = 261$ nm 的深紫外光作为激发光波长, 我们获得了归一化 PL 谱, 从图中可以发现陶瓷纤维的最强发光位置位于 $\lambda_{\text{em}} = 610.5$ nm,

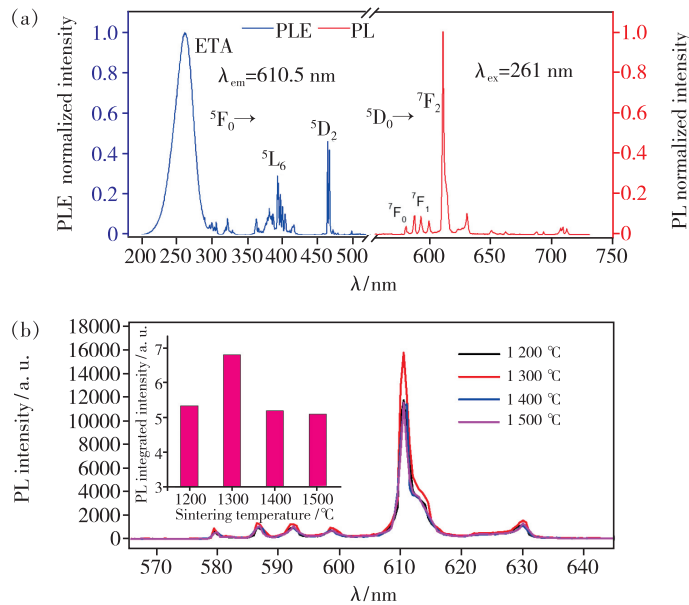


图 5 (a)室温下测得的荧光陶瓷纤维的激发谱和发射谱;(b)不同烧结温度下制备的荧光陶瓷发光谱,插图为发光强度随烧结温度变化的柱状图。

Fig. 5 (a) Room temperature measured PL and PLE spectra for the ceramic fiber phosphor. (b) PL spectra measured for the ceramic fibers sintered at various temperatures. The inset figure shows the histogram of luminescence intensity *vs* sintering temperature.

这主要是由于 Eu^{3+} 离子内部电子从 $^5\text{D}_0$ 激发态到 $^7\text{F}_2$ 基态之间的辐射跃迁引起的^[27-28]。为了揭示烧结温度对陶瓷纤维发光性能的影响,我们分别测试了不同烧结温度下获得的陶瓷纤维的 PL 谱,如图 5(b) 所示。从图中可以观察到,1 300 °C 烧结后得到的陶瓷纤维发光强度最强,随着烧结温度的逐步升高,发光强度开始衰减,出现这种现象有可能是因为陶瓷纤维内部的晶粒存在着某些晶面异常生长所致。

图 6(a) 给出了室温下陶瓷纤维的荧光衰减曲线,实验中我们采用 1 300 °C 烧结后的样品为研究对象,以 $\lambda_{\text{ex}} = 261 \text{ nm}$ 为激发波长, $\lambda_{\text{em}} = 610.5 \text{ nm}$ 为荧光波长。为了能够对荧光动力学过程进行全谱拟合,以获得精确的荧光寿命,本文采用中国香港大学徐士杰课题组提出的一个理论工作^[29-30]:

$$I_{\text{TRPL}}(t) \propto \left\{ \text{ert} \left[\frac{(t - t_0) - \sigma_i^2 / \tau_L}{\sqrt{2} \sigma_i} \right] + 1 \right\} e^{-(t-t_0)/\tau_L}, \quad (1)$$

其中, t_0 是激发光激发时的初始时间, τ_L 代表材料的荧光寿命, σ_i 是激发光的脉冲宽度因子,直接决定了参与能级跃迁的电子。用公式(1)对实验得到的荧光衰减谱进行拟合,结果如图中青色

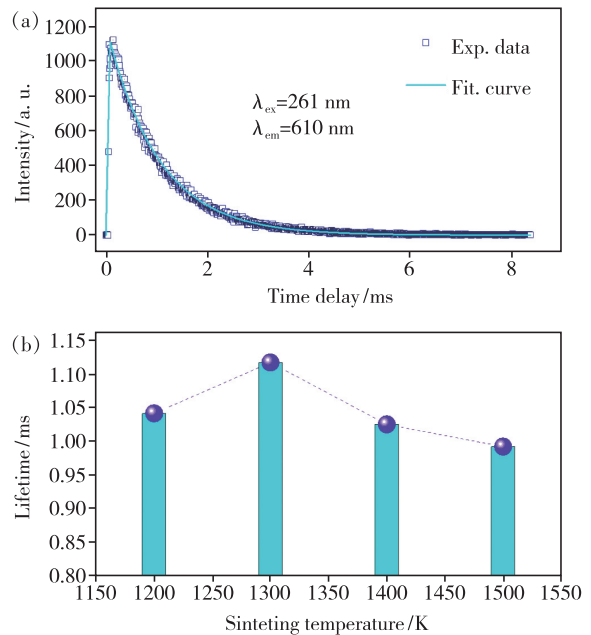


图 6 (a)室温下陶瓷纤维的荧光衰减曲线,青色实线是基于公式(1)得到的拟合计算曲线;(b)不同烧结温度下得到的陶瓷纤维荧光寿命变化图。

Fig. 6 (a) Room temperature measured luminescence decay curve for the ceramic fiber. The cyan solid line represents the calculated fitting curved on basis of Eq. (1). (b) Luminescence lifetime measured for the ceramic fibers sintered at various temperatures.

实线所示, 可以看到实验数据与拟合计算结果完全匹配, 拟合得到的荧光寿命为 1.12 ms。为进一步揭示烧结温度对陶瓷纤维荧光动力学过程的影响, 我们利用公式 (1) 分别对不同烧结温度下得到的荧光衰减曲线进行了全谱拟合, 得到的荧光寿命如图 6(b) 所示。可以发现, 荧光寿命随烧结温度的变化趋势与荧光强度变化趋势相同, 均在 1 300 °C 获得最大值, 这意味着荧光陶瓷纤维在该温度下进行烧结可以获得优异的发光性能。出现这种现象有可能归因于在烧结助剂的作用下, 陶瓷内部的一些晶粒在烧结温度高于 1 300 °C 时局部区域开始出现少量的玻璃杂相等缺陷, 导致材料在一定程度上发生荧光衰减, 从而引起荧光强度及相应的荧光寿命降低^[31]。

3.4 样品的变温发光性能

发光性能的热稳定性一直是荧光材料研究的重点方向之一。为了揭示掺 Eu^{3+} 的 Y_2O_3 陶瓷纤维的发光热稳定性问题, 本文以 $\lambda_{\text{ex}} = 261 \text{ nm}$ 为激发波长, 测试表征了材料在宽温度范围内的发光光谱演变, 如图 7(a) 所示。实验中, 根据已有的报道^[32], 我们选取 Eu^{3+} 浓度 5% 作为最佳掺杂水平。从图 7(a) 中所选择的部分温度 PL 谱中可以看出, 随着温度从低温升至 500 K, 主峰波长的峰值强度表现出微弱的先增后减的变化, 并且伴随着峰形随温度升高而发生的展宽行为。同时, 可以观察到 PL 谱的积分发光强度先增后减的变化趋势更为显著。在温度 $T = 500 \text{ K}$ 时, PL 谱积分发光强度是 $T = 100 \text{ K}$ 时的 1.12 倍, 如图 7(a) 插图所示。这可能一方面归因于材料内部存在较低的声子数密度, 不足以在测试的温度范围内引起无辐射跃迁几率显著增强; 另一方面, Eu^{3+} 外层电子云对局域晶格声子振动有一定的屏蔽作用, 可弱化电-声子耦合对辐射跃迁过程的影响。这种现象充分说明掺 Eu^{3+} 的 Y_2O_3 陶瓷纤维具有非常优异的发光热稳定性。图 7(b) 给出了 PL 谱主峰波长附近局域区间的二维发光光谱分布, 从图中可以发现, 中心波长峰值强度对应的颜色随温度的变化直观反映了温度对材料发光性能的影响, 这也可以从峰形随温度的升高而发生的逐步展宽行为中直观地观察到, 如图中青色区域所覆盖的范围变化。相较于常见的固体发光材料, 本文提出的高长径比 Eu^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 陶瓷纤维整体上表现出优异的发光热稳定性, 可为高温荧光应用

领域提供合适的材料支撑。

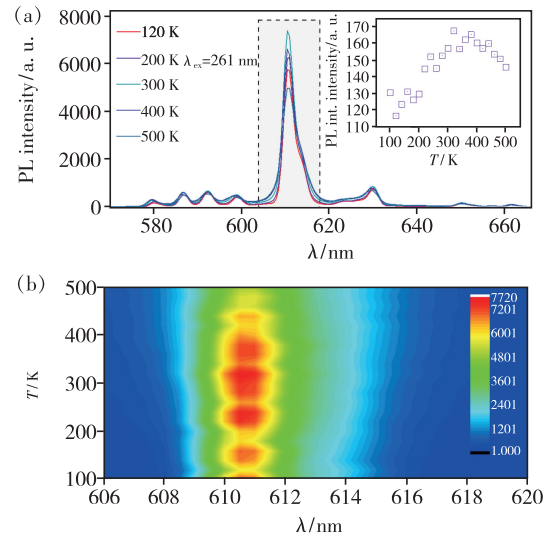


图 7 (a) 1 300 °C 烧结后的陶瓷纤维变温发光光谱, 插图为 PL 积分发光强度随温度的变化; (b) 图 (a) 虚线区域 PL 发光强度二维分布图。

Fig. 7 (a) Temperature dependent PL spectra measured from 100 K to 500 K for the ceramic fiber sintered at 1 300 °C. The inset figure shows the variation PL integrated intensity with the temperature. (b) Two-dimensional distribution of PL luminescence intensity for the selected area in Fig. 7(a).

4 结 论

本文采用 DIW 挤出成型工艺结合高温固相反应烧结技术成功制备出高长径比 Eu^{3+} 掺杂 Y_2O_3 荧光陶瓷纤维, 系统研究了陶瓷膏体的流变性能、不同烧结温度下陶瓷纤维的相结构和发光动力学、以及荧光陶瓷纤维的变温光谱。

(1) 选用含量为 5% HPMC 水凝胶作为陶瓷膏体的有机添加剂, 采用高性能旋转流变仪研究不同固含量下陶瓷膏体的流变性能, 确定最佳的粉体固含量为 55%, 允许陶瓷膏体成型的最大形变量为 50%。

(2) 研究了不同烧结温度对陶瓷纤维相结构的影响, 通过对 XRD 谱进行精修拟合获得了准确的晶格常数, 揭示了稀土离子的掺杂引起的晶格膨胀现象。

(3) 研究了不同烧结温度下陶瓷纤维的 PL 谱和荧光衰减谱, 采用理论公式实现了对荧光衰减曲线的全谱拟合, 获得了精确的荧光寿命, 通过对发光强度和荧光寿命的深入分析, 确立最佳的

烧结温度为 1 300 ℃。

(4)通过对 Eu^{3+} 掺杂 Y_2O_3 荧光陶瓷纤维进行细致的变温 PL 谱表征,深入分析了发光强度随温度的变化过程。研究结果显示,温度从 100 K 上升至 500 K,陶瓷纤维表现出优异的发光热

稳定性,有助于应用在耐高温荧光技术等领域。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210297>.

参 考 文 献:

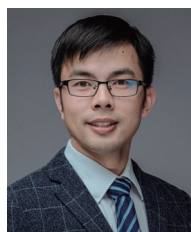
- [1] LIU H W, YU D D, NIU P J, *et al.* Lifetime prediction of a multi-chip high-power LED light source based on artificial neural networks [J]. *Results Phys.*, 2019, 12: 361-367.
- [2] JI J H, JO G, HA J G, *et al.* Recycled thermal energy from high power light emitting diode light source [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2018, 18(9): 6029-6032.
- [3] QIU Y J, WANG L L, WANG H L, *et al.* Bipolar ripple cancellation method to achieve single-stage electrolytic-capacitorless high-power LED driver [J]. *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, 2015, 3(3): 698-713.
- [4] YOKOGAWA T, OYA M, FUJIKANE M. A high power InGaN-LED on an m-plane GaN substrate [J]. *Electron. Commun. Japan*, 2015, 98(5): 15-22.
- [5] LU X Y, HUA T C, WANG Y P, *et al.* Thermal analysis of high power LED package with heat pipe heat sink [J]. *Microelectronics J.*, 2011, 42(11): 1257-1262.
- [6] HAMIDNIA M, LUO Y, WANG X D. Application of micro/nano technology for thermal management of high power LED packaging—a review [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2018, 145: 637-651.
- [7] WANG B, LIN H, XU J, *et al.* $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Mn}^{4+}$ -based red phosphor: a potential color converter for high-powered warm W-LED [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(24): 22905-22913.
- [8] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 891-896.
- [9] BUCEVAC D, KRSTIC V. The effect of SiC addition on photoluminescence of YAG: Ce phosphor for white LED [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(16): 5519-5524.
- [10] CHEN J J, ZHAO Y, MAO Z Y, *et al.* $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ -based color-converting coating application for white LEDs: reduction of blue-light harm and enhancement of CRI value [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 90: 212-217.
- [11] HASEGAWA T. Design and fabrication of bismuth-silicate photonic crystal fiber [J]. *Opt. Commun.*, 2012, 285(19): 3939-3944.
- [12] FAUGAS B, HAWKINS T, KUCERA C, *et al.* Molten core fabrication of bismuth germanium oxide $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystalline core fibers [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(9): 4340-4349.
- [13] DU P, YU J S. Near-ultraviolet light induced visible emissions in Er^{3+} -activated La_2MoO_6 nanoparticles for solid-state lighting and non-contact thermometry [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 327: 109-119.
- [14] CAO Y, HUANG F, LIN H, *et al.* A novel optical thermometry strategy based on diverse thermal response from two intervalence charge transfer states [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(18): 3139-3145.
- [15] TREJGIS K, BEDNARKIEWICZ A, MARCINIAK L. Engineering excited state absorption based nanothermometry for temperature sensing and imaging [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 4667-4675.
- [16] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.* YAG: Ce^{3+} transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(19): 1907888.
- [17] BOYER M, CARRION A J F, ORY S, *et al.* Transparent Polycrystalline $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ melilite ceramics: potential phosphors for tuneable solid state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(15): 3238-3247.
- [18] TANG F, LI H Q, TIAN K Z, *et al.* Luminescence characteristics and vibronic coupling behavior of a highly efficient Eu^{2+} -activated $\text{RbLi}_7\text{Si}_2\text{O}_8$ green phosphor for wide color gamut WLEDs [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(11): 3749-3755.
- [19] TANG F, LI H Q, TIAN K Z, *et al.* Steady-state and time-resolved upconversion photoluminescence in $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ co-doped

- transparent ceramics of YAG [J]. *Opt. Lett.*, 2020, 45(20):5712-5715.
- [20] CERVANTES-LÓPEZ J L, RANGEL R, MENESES-RODRÍGUEZ D, *et al.* Ce, Eu incorporation through doping of ALD-ZnO thin films for enhancing their photoluminescent properties [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(14):145601.
- [21] LIN H, HU T, CHENG Y, *et al.* Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications—a review [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2018, 12(6):1700344-1-31.
- [22] HUANG Y Q, BAI G X, ZHAO Y J, *et al.* Yb/Ho codoped layered perovskite bismuth titanate microcrystals with upconversion luminescence: fabrication, characterization, and application in optical fiber ratiometric thermometry [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(19):14229-14235.
- [23] 郑昌仁, 徐敏, 吴石山, 等. 丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物溶液粘度的测定和研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(6):78-82.
ZHENG C R, XU M, WU S S, *et al.* Measurement and investigation on SBS block copolymer solution viscosity [J]. *Polymer Mater. Sci. Eng.*, 2001, 17(6):78-82. (in Chinese)
- [24] 张军, 吴石山, 郑昌仁, 等. SBS 浓溶液流动行为与粘度模型的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(5):163-166.
ZHANG J, WU S S, ZHENG C R, *et al.* The study of flowing action and viscosity model of SBS concentrated solution [J]. *Polymer Mater. Sci. Eng.*, 2002, 18(5):163-166. (in Chinese)
- [25] TIAN Z H, DUAN L, WU L, *et al.* Rheological properties of glutaraldehyde-crosslinked collagen solutions analyzed quantitatively using mechanical models [J]. *Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl.*, 2016, 63:10-17.
- [26] ZHAO H, TANG F, XIE Y Z, *et al.* Fabrication and rheological behavior of tape-casting slurry for ultra-thin multilayer transparent ceramics [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2020, 17(3):1255-1263.
- [27] DU P, HUANG X Y, YU J S. Facile synthesis of bifunctional Eu^{3+} -activated NaBiF_4 red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 337:91-100.
- [28] 杨国辉, 王小军, 陈彩花, 等. 基于 Eu^{3+} 还原制备 Eu^{3+} - Eu^{2+} 共存发光材料的研究进展 [J]. *发光学报*, 2017, 38(11):1475-1485.
YANG G H, WANG X J, CHEN C H, *et al.* Research progress in Eu^{3+} - Eu^{2+} coexisting luminescent materials based on the reduction of Eu^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(11):1475-1485. (in Chinese)
- [29] TANG F, SU Z C, LAO X Z, *et al.* The key roles of 4f-level splitting and vibronic coupling in the high-efficiency luminescence of Ce^{3+} ion in LuAG transparent ceramic phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 225:117360.
- [30] SU Z C, XU S J. A generalized model for time-resolved luminescence of localized carriers and applications: dispersive thermodynamics of localized carriers [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1):13-1-8.
- [31] SHABLINSKII A P, POVOLOTSKII A V, DROZDOVA I A, *et al.* New luminescent $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ glassmaterials [J]. *Glass Phys. Chem.*, 2019, 45(1):74-78.
- [32] 吕滨, 程鹏, 陈红兵, 等. Y/Gd/Eu 三元稀土层状化合物的离子交换行为与光学性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(2):559-565.
LU B, CHENG P, CHEN H B, *et al.* Anion-exchange behavior and optical properties of ternary Y/Gd/Eu layered rare-earth hydroxides [J]. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2019, 48(2):559-565. (in Chinese)



张立振(1994 -), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 2019 年于长春理工大学获得学士学位, 主要从事无机发光材料制备及性能的研究。

E-mail: 2020201181@jnsu.edu.cn



唐飞(1985 -), 男, 江苏淮安人, 博士, 教授, 2013 年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位, 主要从事透明陶瓷、高效发光材料及光谱物理等方向的研究。

E-mail: ftang@jnsu.edu.cn