

文章编号: 1000-7032(2021)10-1559-10

# 高效高稳定 $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红光单晶

周亚运, 明 红, 赵逸飞, 王媛婧, 宋恩海, 夏志国, 张勤远\*

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室,  
光通信材料研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:** 激光照明是下一代大功率固体照明重要的发展方向之一。目前, 主流白光激光器件所采用的黄光/绿光陶瓷或晶体的发射光谱中红光组分不足, 使得采用这类单一材料的激光照明器件色温偏高、显色指数较低。本文报道了液相法制备的高效率高稳定的  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (RSFM) 红光单晶, 该材料具有宽带蓝光吸收 (~450 nm) 和窄带红光发射 (~630 nm) 特征, 外量子效率达 55.8%。利用该材料组装的暖白光激光照明器件在  $7\text{ W/mm}^2$  功率密度激发下, 光效达  $104.3\text{ lm/W}$ 、色温为  $2\ 633\text{ K}$ 、显色指数为 78.3。研究表明, 高性能  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物红光单晶有望促进暖白光激光照明应用。

**关键词:**  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂; 氟化物; 红光单晶; 激光照明

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210151

## Preparation and Luminescent Properties of $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ Single Crystal for Laser Lighting

ZHOU Ya-yun, MING Hong, ZHAO Yi-fei, WANG Yuan-jing, SONG En-hai,  
XIA Zhi-guo, ZHANG Qin-yuan\*(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of  
Fiber Laser Materials and Applied Techniques, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

\* Corresponding Author, E-mail: qzhang@scut.edu.cn

**Abstract:** Laser lighting is one of the important developing directions in solid-state lighting in the future. At present, the main stream laser lighting devices are fabricated by yellow/green ceramics or crystals, which show high color temperature and low color rendering index due to the insufficient red-light component of a single material. Herein,  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (RSFM) red-emitting single crystal with high efficiency and high stability was prepared by a simple solution growth method. The RSFM single crystal shows broadband blue light absorption (~450 nm) and narrowband red emission (~630 nm). The external quantum efficiency (EQE) of RSFM crystal is up to 55.8%, showing great potential in laser lighting to improve the color quality. Under the excitation of  $7\text{ W/mm}^2$ , a warm white laser diode device with high luminous efficiency of  $104.3\text{ lm/W}$ , correlated color temperature of  $2\ 633\text{ K}$  and a color rendering index of 78.3 is presented. The development of high-performance  $\text{Mn}^{4+}$ -activated fluoride single crystals is expected to provide new insights into the development of highly efficient and stable materials for advanced lighting applications.

收稿日期: 2021-04-26; 修订日期: 2021-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51972117, U1830203); 广东省基础研究与应用基础研究基金(2021A1515012415); 广州市科技计划项目(202002030098, 202102020125); 中央高校基本科研业务费专项资金(2020ZYGXZR050)资助项目  
Supported by National Natural Science Foundation of China(51972117, U1830203); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2021A1515012415); Guangzhou Science and Technology Planning Project(202002030098, 202102020125); Fundamental Research Funds for The Central Universities(2020ZYGXZR050)

**Key words:**  $\text{Mn}^{4+}$ -doped; fluorides; red-emitting single crystal; laser lighting

## 1 引 言

激光照明光源具有大功率、高亮度、节能环保以及长寿命等特点,已成为固态照明领域的研究热点之一。目前,主流白光激光照明器件(白光 LD)主要采用蓝光半导体激光器激发  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG) 黄光透明陶瓷及晶体等发光材料制成,激光器发出的蓝光与 YAG 发射的黄光混合形成白光<sup>[1]</sup>。由于 YAG 的发射光谱中红光组分不足,采用单一 YAG 较难获得低色温、高显色指数的暖白光器件。为解决这一问题,需在器件中添加适量红光材料以补充红光组分<sup>[2]</sup>。然而,商用氟化物红色荧光粉难以制备成晶体,也难以制备成高度致密化的透明陶瓷或玻璃复合材料<sup>[3]</sup>。其次,氮化物红色荧光粉,例如  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ , 还存在发射光谱过宽、与绿/黄光荧光粉混合时易发生重吸收现象,且部分发射峰超出人眼敏感区域,影响白光激光器件的流明效率<sup>[4]</sup>。因此,研究制备可被蓝光有效激发的窄带红光发射材料成为人们关注的焦点,也是提高激光照明器件流明效率、显色性能和使用寿命的关键。

过渡金属  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物红色荧光粉(简称氟化物荧光粉)具有宽带蓝光吸收(400~500 nm,半峰宽~50 nm)和窄带红光发射(~630 nm,半峰宽~5 nm)特征,可以有效补充白光器件中的红光组分,是用于高显指白光照明( $R_a \geq 80$ )和宽色域(NCSC  $\geq 72\%$ )液晶显示背光源的关键红光发光材料,其制备方法、发光特性与应用研究受到研究者的广泛关注<sup>[5-6]</sup>。目前,已报道的氟化物荧光粉较多,其中  $\text{A}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ) 系列具有较高荧光热猝灭性能和荧光外量子效率(EQE  $> 30\%$ )<sup>[7-10]</sup>。然而,氟化物荧光粉的耐湿性能较差,其发光中心  $\text{Mn}^{4+}$  离子对水分极其敏感,易与之结合而水解,导致荧光粉的发光离子数量减少,引起发光效率下降,严重影响白光器件的光色品质,难以满足白光器件的长久性使用<sup>[5]</sup>。虽然氟化物荧光粉的耐湿性能可以通过二次包覆处理得到提高,但处理过程中  $\text{Mn}^{4+}$  易变价或水解,产生  $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等荧光猝灭中心而抑制  $\text{Mn}^{4+}$  高效发光<sup>[11]</sup>。虽然采用包覆氟化物荧光粉封装白光 LED 有助于延长其使用寿命,但氟化物基质自身易潮解,

会加速  $\text{Mn}^{4+}$  离子裸露而水解,在高温高湿环境下仍然难以保障白光 LED 光色性能长期稳定<sup>[12]</sup>。综上,研究和制备出同时具有较高荧光外量子效率和较高耐湿性能的  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物红光材料以满足大功率白光器件和激光白光器件应用需求,是发光与显示材料领域的焦点和难点之一,具有重要的理论和现实意义。

相比于氟化物荧光粉, $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物单晶具有颗粒尺寸较大、比表面积小、 $\text{Mn}^{4+}$  离子有效掺杂浓度较高且分布均匀、体系缺陷少、导热性能较好等特点,有望同时获得更高荧光外量子效率和较高耐湿性能。目前,关于氟化物单晶的研究还较少,2016 年报道了尺寸~4 mm 的  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Rb}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  氟化物单晶,但侧重于分析其发光特性,缺乏对基质晶体结构、晶体生长过程、荧光量子效率、耐湿性能及应用基础研究<sup>[13]</sup>。2019 年报道了荧光外量子效率(EQE  $> 50\%$ )及耐湿性能较好的  $\text{Cs}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$ ) 氟化物单晶,结果表明单晶封装的白光 LED 器件流明效率更高、使用寿命更长<sup>[14]</sup>。2020 年报道了  $\text{Cs}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+} @ \text{Cs}_2\text{TiF}_6$  复合氟化物晶体,表明包覆可进一步提高该单晶的耐湿性能,并演示了该单晶在激光照明领域的应用前景<sup>[15]</sup>。此外,2020 年还报道了尺寸可控的  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+} @ \text{K}_2\text{SiF}_6$  包覆结构氟化物单晶,其外量子效率达 77.3%,在水中浸泡 12 h 后发光强度仍可以维持原有的 97.2%,封装的大功率白光 LED 和激光照明器件具有优异的性能<sup>[16]</sup>。综上所述,氟化物单晶既具有高荧光外量子效率又具有较高耐湿性能,其制备方法、生长过程、发光特性、理化性质、耐湿性能和器件应用等科学内容值得继续深入研究。

本文采用液相法制备出毫米级  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (RSFM) 红光单晶,详细探讨了单晶生长形貌及  $\text{Mn}^{4+}$  分布;结合密度泛函理论(DFT)模拟,研究了 RSFM 单晶的择优取向生长原因;详细分析了 RSFM 单晶的光谱性质、荧光量子效率、荧光热猝灭性能和耐湿性能等特性。最后,采用 RSFM 单晶与  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (LuAG) 绿光陶瓷组合封装出暖白光激光照明器件,评测了 RSFM 单晶用于高功率和高亮度照明器件的潜力。上述研究结果有助于探索新型  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物红光单晶

材料并促进其在激光照明领域的应用。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

实验原料  $\text{RbF}$  (99.8%)、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (G. R., 30% ~ 32%)、 $\text{KHF}_2$  (99.5%)、 $\text{HF}$  (49%) 均从上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 和  $\text{KMnO}_4$  (A. R.) 由广州化学试剂厂提供。所有试剂在使用前没有进行任何的提纯。 $\text{K}_2\text{MnF}_6$  根据参考文献[7]的制备方法获得。

$\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (RSFM) 单晶的制备过程如下: 将 0.40 mL (约 1.0 mmol)  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (40%) 与 0.418 0 g (4.0 mmol)  $\text{RbF}$  混合溶解于 20 mL  $\text{HF}$  (49%) 中, 再称取 0.049 4 g (0.2 mmol)  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  加入上述溶液中, 获得  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{MnF}_6$  饱和溶液。然后, 使用注射器吸起 20 mL 饱和溶液, 经聚四氟乙烯膜滤嘴 (0.22  $\mu\text{m}$ ) 过滤至 50 mL 塑料瓶中。最后, 将塑料瓶放置于通风橱中, 经过 3 d 室温挥发可得 RSFM 单晶, 采用乙醇和乙酸洗涤数次, 室温干燥用于进一步表征。

### 2.2 器件封装

暖白光激光照明器件采用 LuAG 绿光陶瓷 (~0.3 mm,  $\Phi$  12 mm)、RSFM 单晶和 450 nm 激光光源 (~5.5 W) 组合制成, 叠放顺序依次往上为氧化铝透明陶瓷、LuAG、RSFM 单晶、氧化铝透明陶瓷, 而后置于准直器上进行光电性能测试。测试仪器为远方光电 ATA-1000 LED 自动温控光电分析测量系统。

### 2.3 样品表征

可见光和蓝光下的单晶照片采用内置 450 nm LED 光源的体视显微镜拍摄 (Olympus SZX7)。X 射线衍射图谱 (XRD) 采用 X 射线粉末衍射仪采集 (Philips PW1830, Cu-K $\alpha$  辐射源,  $\lambda = 0.154$  18 nm, 电流 40 mA, 电压 40 kV)。单晶形貌和元素组成采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova NanoSEM 430) 和能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 表征。锰元素含量使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP, AgilentVarian 720) 分析。激发光谱 (PLE)、发射光谱 (PL) 和荧光衰减曲线采用爱丁堡 FLS1000 荧光分光光度计测试, 搭配温度控制器进行 25 ~ 250  $^{\circ}\text{C}$  范围内的荧光光谱测试。内外量子效率 (IQE、EQE) 和吸收效率 (AE) 由滨松 Quantaurus-QY Plus 测得。单晶及粉体浸泡在蒸馏水 (1 mL) 中的原

位发光强度变化采用光纤光谱仪 (Nova, IdeaOptics Instruments) 在积分球中测量。

### 2.4 理论计算

表面能计算使用第一性原理计算软件 MedeA & VASP 进行。以立方相  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$  的标准晶体数据为基础, 建立了  $2 \times 2 \times 2$  的超胞; 并进一步构建了一系列表面结构模型, 将不同离子或基团放置于这些表面结构的真空层中以模拟单晶生长中的离子吸附。VASP 结构优化计算基于 GGA-PBE 泛函, 平面波截断能为 400 eV; 力和电子自洽的收敛标准分别为 2 eV/nm 和  $5.0 \times 10^{-5}$  eV。所有结构优化计算均采用相同的参数设置。表面结构的表面能可由以下公式计算得出<sup>[17]</sup>:

$$\gamma_s = \frac{1}{2A} (E_{\text{surface}} - E_{\text{bulk}} - \sum_i \mu_i n_i), \quad (1)$$

其中  $A$  为表面结构的表面积,  $E_{\text{surface}}$  和  $E_{\text{bulk}}$  分别为优化后表面结构和初始晶体结构的总能量,  $\sum_i \mu_i n_i$  为表面吸附离子的化学势总和。

## 3 结果与讨论

### 3.1 RSFM 单晶物相结构

同一析晶时间收集的 RSFM 单晶实物图如图 1(a) ~ (d) 所示, 长度分别约为 0.6, 0.9, 1.5, 2.0 mm, 形貌均为菱角分明的方块状, 表面平整光滑, 长和宽尺寸相近, 高度为长宽的 1/2 左右。如图 1(e) ~ (f) 所示, 绝大多数单晶体呈方块状, 在蓝光照射下发出明亮红光。从图 1(g) 可知, 由于成核有先后之分, 因此单晶尺寸也呈现正态分布, 粒径分布在 400 ~ 1 000  $\mu\text{m}$ 。图 1(i) 给出了 RSFM 粉末 (单晶研磨成粉末) 和不同尺寸 RSFM 单晶的 XRD 图谱, 无论 RSFM 粉末还是 RSFM 单晶都与立方结构的 RSFM 标准卡片 07-0207 匹配, 归属于 ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ) 空间群<sup>[13]</sup>。其晶体结构如图 1(j) 所示, 所有  $[\text{SiF}_6]$  八面体通过与  $\text{Rb}^+$  而彼此连接形成三维网络结构, 并且  $\text{Rb}^+$  位于由  $[\text{SiF}_6]$  八面体围绕的空腔中。立方结构 RSFM 六个晶面均为 (100) 晶面的等效晶面, 可以确定在理想条件下应生长为 (100) 晶面择优的立方体, 然而单晶晶面生长速度受压强、温度等环境影响较大, 其最终形貌不一定为理想立方体<sup>[18-19]</sup>。此外, RSFM 单晶表现出明显的择优生长取向, XRD 衍射峰由 (200) 和 (400) 晶面组成, 晶面择优生长

模型如图 1(h) 所示。RSFM 单晶中(220)晶面的消失是由于其为高指数晶面,具有较高的表面能,无法在平衡生长的条件在晶体外观形态下保留下来。由于(200)、(400)与低指数(100)晶面为等效晶面,具有低表面能,易于在晶体的最终外观形

态上保留下来,其单晶生长形貌依然符合立方相结构的可能生长情形,说明单晶在生长过程中立方体的 8 个顶角不易被消去,晶面择优生长与溶液中各离子作用强弱有关,具体原因见下节理论模拟部分分析<sup>[20]</sup>。

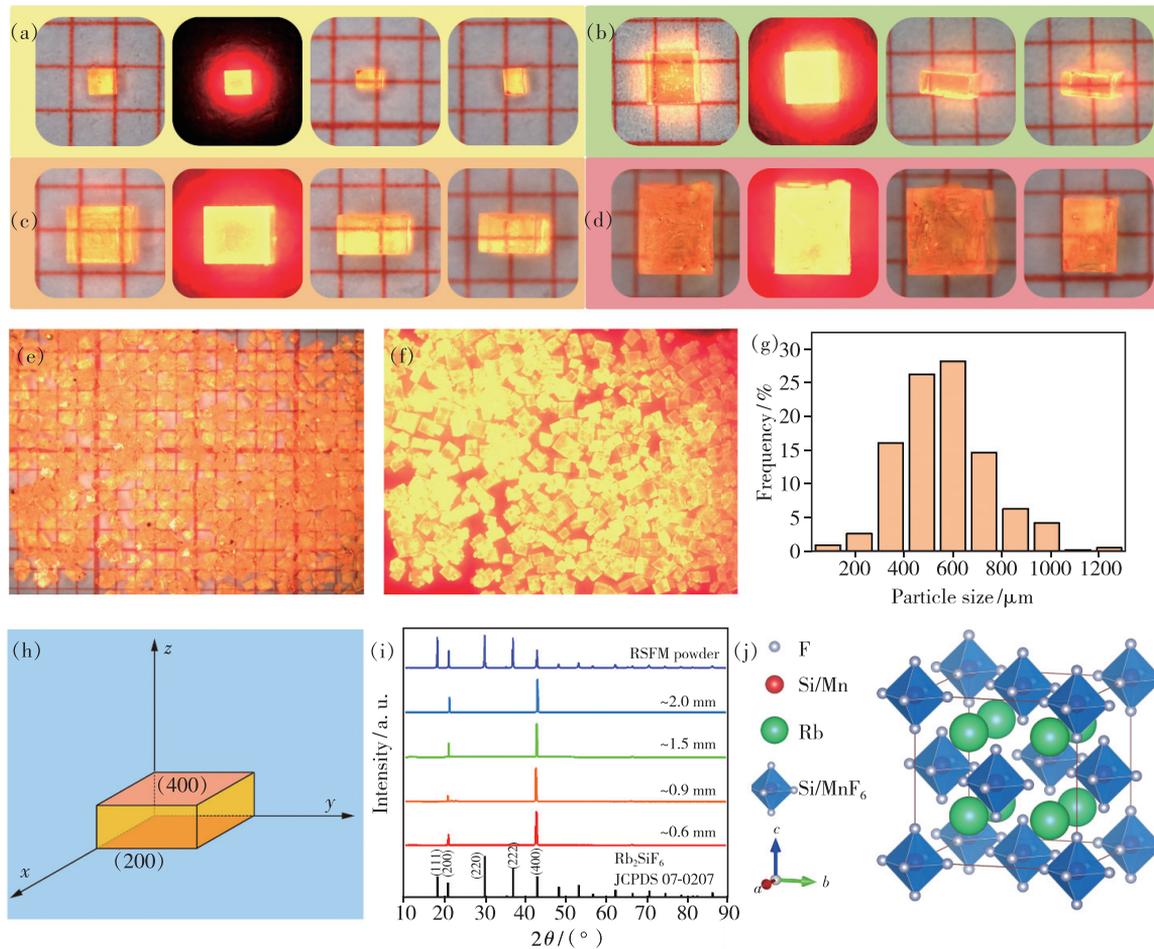


图 1 (a) ~ (d) RSFM 单晶在自然光和蓝光下的照片(1 mm/格);(e) ~ (g)生长的 RSFM 单晶在自然光及蓝光照射下的照片及粒径分布;(h) RSFM 单晶和粉末的 XRD 图谱;(i) RSFM 单晶晶面择优生长示意图;(j) RSFM 晶体结构图。

Fig. 1 (a) – (d) Images of RSFM crystals under natural light and blue light. (e) – (g) Images of RSFM crystals under natural light and blue light, and particle distribution of RSFM crystal. (h) XRD patterns of RSFM crystals with different sizes. (i) Plane preferential orientation of RSFM crystal. (j) Crystal structure of RSFM.

### 3.2 RSFM 单晶形貌及组分分析

单晶粒径分布在 0.6 ~ 2 mm 范围,本文选取了粒径约 2 mm 和 1.2 mm 的 RSFM 单晶进行表面及截面扫描电镜测试。图 2(a)、(c) 分别给出了二者的形貌图及 EDS mapping 图,可见 RSFM 单晶均为表面光滑平整、菱角分明的长方体,从相应的 EDS mapping 图中可以发现 RSFM 单晶表面均匀地分布着 Rb、Si、F 和 Mn 元素。

为了确定 RSFM 单晶中 Mn 元素的分布,对两种 RSFM 单晶截面进行元素分析,对应的 EDS mapping 图如图 2(b)、(d) 所示,发现 Mn 元素均匀地分布在 RSFM 单晶内部,说明单晶表面及内部的 Mn 含量基本一致。单晶比表面积远小于粉体,即使单晶表面部分  $\text{Mn}^{4+}$  水解也不会侵蚀内部  $\text{Mn}^{4+}$ ,可以预见较大的尺寸有利于提高氟化物单晶的耐湿性能。

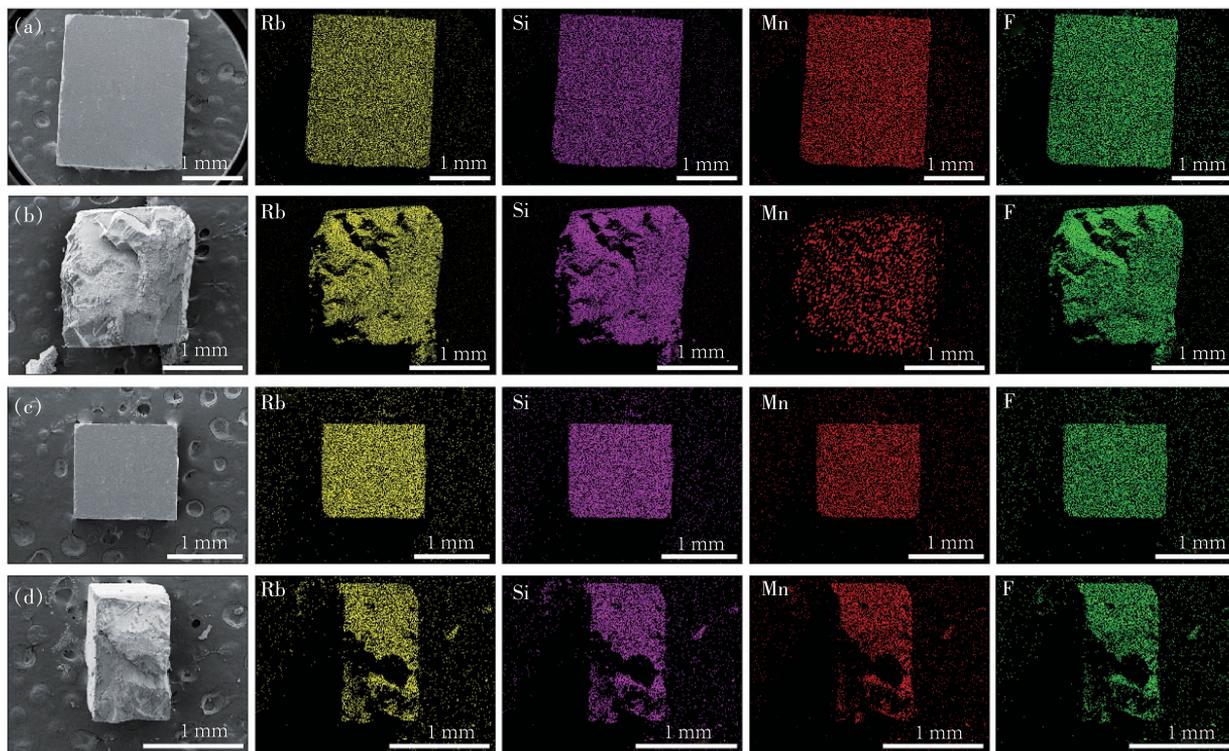


图 2 RFSM 单晶表面((a)、(c))及其截面((b)、(d))的扫描电镜照片及元素分布图

Fig. 2 SEM images and EDS mapping images of RFSM crystals surface((a), (c)) and cross section((b), (d)) of ~1 mm and ~2 mm sizes

### 3.3 RFSM 单晶生长特性

单晶生长是晶核在微晶表面不断堆积的过程, 考虑到反应溶液体系中存在  $\text{H}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 、 $\text{Rb}^+$  和  $\text{Rb}_2\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_6$  晶核, 阴阳离子吸附可能改变  $\text{Rb}_2\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_6$  的表面能, 从而影响晶核的动力学生长行为, 进而影响单晶的生长形貌<sup>[21]</sup>。为了揭示阴阳离子对  $\text{Rb}_2\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_6$  单晶生长的作用, 本文通过 DFT 计算进一步研究了  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $[\text{SiF}_6]$ 、 $[\text{MnF}_6]$  和  $\text{Rb}$  原子在  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$  (100) 和 (111) 晶面的表面能。由于单晶生长前驱体溶液中  $\text{Mn}$  相比于  $\text{Si}$  含量低很多, 计算值忽略了  $\text{Mn-F}$  吸附模型的比较<sup>[17]</sup>。从  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$  单晶结构可知仅有  $\text{Rb-F}$  和

$\text{Si-F}$  原子层暴露在外, 因此计算了系列原子在这两个原子层上(100)和(111)表面能, 详见表 1。计算结果表明反应溶液体系中的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 、 $\text{Rb}^+$  对 RFSM 晶核的生长具有明显的影响, 其中无论 (111) 还是 (100) 面, 吸附  $\text{H}_2\text{O}$  所需能量高于其他原子, 可知  $\text{H}_2\text{O}$  对单晶形貌影响较小。RFSM 单晶的 (100) 晶面吸附  $\text{H}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 、 $\text{Rb}^+$  离子的表面能远小于 (111) 晶面, 大量的  $\text{H}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 、 $\text{Rb}^+$  离子选择性地吸附在 RFSM 单晶的 (100) 晶面上, 阻碍了 RFSM 单晶沿 (111) 面生长, 从而导致长方体的形成, 因此 RFSM 在氢氟酸

表 1  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$  (100) 和 (111) 晶面的表面能

Tab. 1 Surface energy of (100) and (111) plane with various atom attachment

$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

晶面	吸附原子					
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}$	$\text{F}$	$[\text{SiF}_6]$	$[\text{MnF}_6]$	$\text{Rb}$
(100) Si-F	0.95	0.94	0.88	—	0.97	0.97
(100) Rb-F	1.12	1.10	1.10	1.03	1.08	—
(111) Si-F	3.32	3.00	2.92	—	3.02	3.07
(111) Rb-F	3.11	2.92	3.09	2.93	3.03	—

溶液中易生长为(100)晶面族择优的晶核。形成的晶核表面有 $[\text{SiF}_6]$ 、 $[\text{MnF}_6]$ 和 Rb 原子层裸露,图 3 绘出了它们被 Rb-F 和 Si-F 原子层(100)和(111)面分别吸附的示意图,计算结果同样表明 RSFM (100)面分别吸附三者所需的能量远小于

(111)。最终,单晶一直沿着 RSFM 单晶的 6 个等效面(100)生长,8 个顶角未被消去,形成(200)和(400)择优生长的长方体。由于(200)和(400)均为(100)的等效晶面,RSFM 实际生长形貌与计算结果一致。

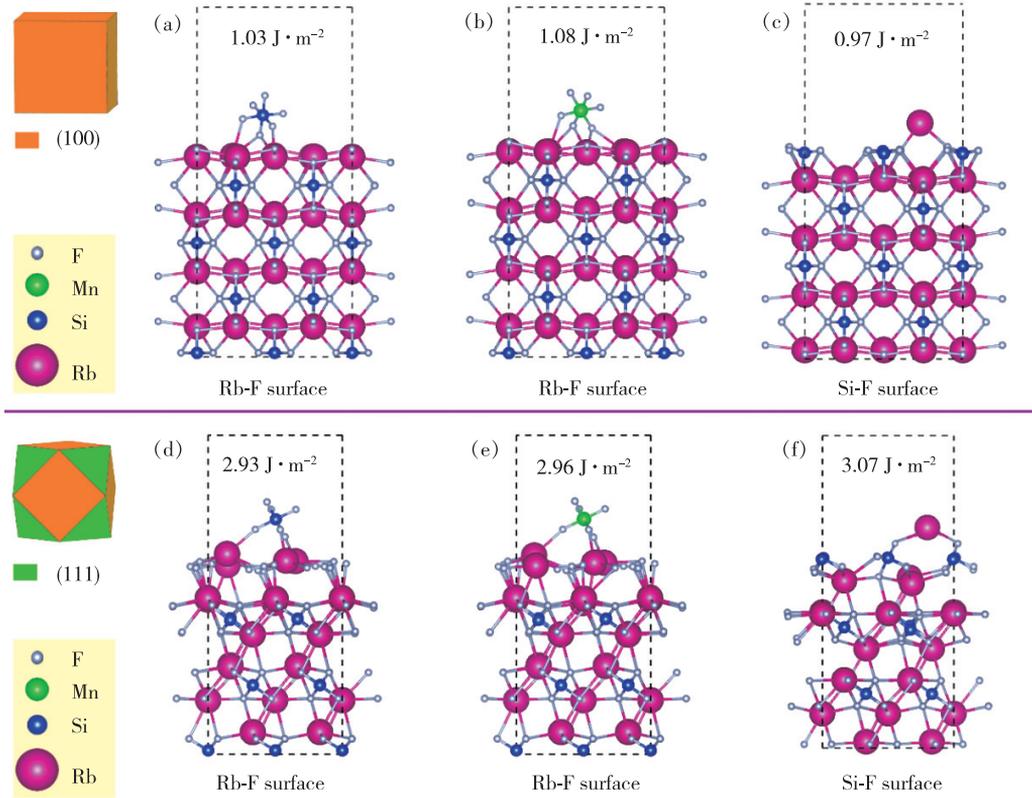


图 3 (100)面吸附不同原子的表面模型:(a) Rb-F 吸附 Si-F, (b) Rb-F 吸附 Mn-F, (c) Si-F 吸附 Rb; (111)面吸附不同原子的表面模型:(d) Rb-F 吸附 Si-F, (e) Rb-F 吸附 Mn-F, (f) Si-F 吸附 Rb。

Fig. 3 Surface structures of (100) plane with various atom attachment. (a) Rb-F surface attached Si-F. (b) Rb-F surface attached Mn-F. (c) Si-F surface attached Rb. Surface structures of (111) plane with various atom attachment. (d) Rb-F surface attached Si-F. (e) Rb-F surface attached Mn-F. (f) Si-F surface attached Rb.

### 3.4 RSFM 单晶光谱性质

RSFM 单晶的激发和发射光谱如图 4(a)、(b)所示,其发光特征与其他  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物红粉基本一致,两个宽带激发峰分别位于 356 nm 和 460 nm,分别归属于 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 的自旋允许跃迁<sup>[22-23]</sup>。位于 580~660 nm 范围内的窄带红光发射峰归属于  $\text{Mn}^{4+}$  离子的 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 自旋与宇称双重禁阻跃迁发射,其中 599, 609, 614, 622, 631, 636, 648 nm 的发射峰分别对应于  $\nu_3(t_{1u})$ 、 $\nu_4(t_{1u})$ 、 $\nu_6(t_{2u})$ 、零声子线(ZPL)、 $\nu_6(t_{2u})$ 、 $\nu_4(t_{1u})$ 和  $\nu_3(t_{1u})$ 的跃迁振动模式<sup>[24]</sup>。RSFM 单晶的荧光寿命如图 4(c)所示,其荧光寿命衰减曲线符合单指数衰减模型,荧光寿命约为 8.01 ms,与 RSFM 粉体的 8.5 ms 接近<sup>[13]</sup>。图

4(d)给出了 RSFM 单晶在不同温度下的相对发光强度变化,在室温至 170 °C 其发光强度未见下降,在 170 °C 仍然具有初始强度的 99.2%,荧光热猝灭性能略优于 RSFM 粉体。在升温至 150 °C 之前出现积分强度明显增强的原因是由于随着温度升高, $\text{Mn}^{4+}$ 对激发光的吸收有轻微增强的过程,材料缺陷越少表现越明显<sup>[7,16,25]</sup>。上述结果表明 RSFM 单晶具有优异的荧光热稳定性能,可以与热稳定性较好的绿光或黄光材料组合封装成白光器件<sup>[26-27]</sup>。ICP 测试结果表明,RSFM 单晶中 Mn 掺杂含量达 9.87%,与 KS-FM 单晶中的 Mn 含量接近<sup>[16]</sup>。对于 d-d 宇称禁阻跃迁特性的  $\text{Mn}^{4+}$  而言,相对较高的  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂浓度有益于提高材料对激发光的吸收效率,从而获得更

高的荧光外量子效率。此外,单晶体透明度较高,可以有效吸收激发光,减少光子的散射和再吸收损失,有利于提高单晶体的光吸收效率和发光量子效率。图 4(e) 给出了 RSFM 单晶的内外量子效率测试结果,其外量子效率达 55.8%,高于商业 KSF 荧光粉(约 50%),表明 RSFM 单晶具有潜在的商业化价值。为了评估 RSFM 单晶的耐湿性能,将

0.1 g RSFM 单晶和商业 KSF 荧光粉分别浸泡在去离子水中,并实时监测它们的发光强度变化。如图 4(f) 所示,RSFM 单晶在水中浸泡 20 h 后仍然保持初始发光强度的 80.16%,而商业 KSF 荧光粉只有初始强度的 43.60%。测试结果表明 RSFM 单晶具有较好的耐湿性能,在干燥环境下完全满足实际应用需求。

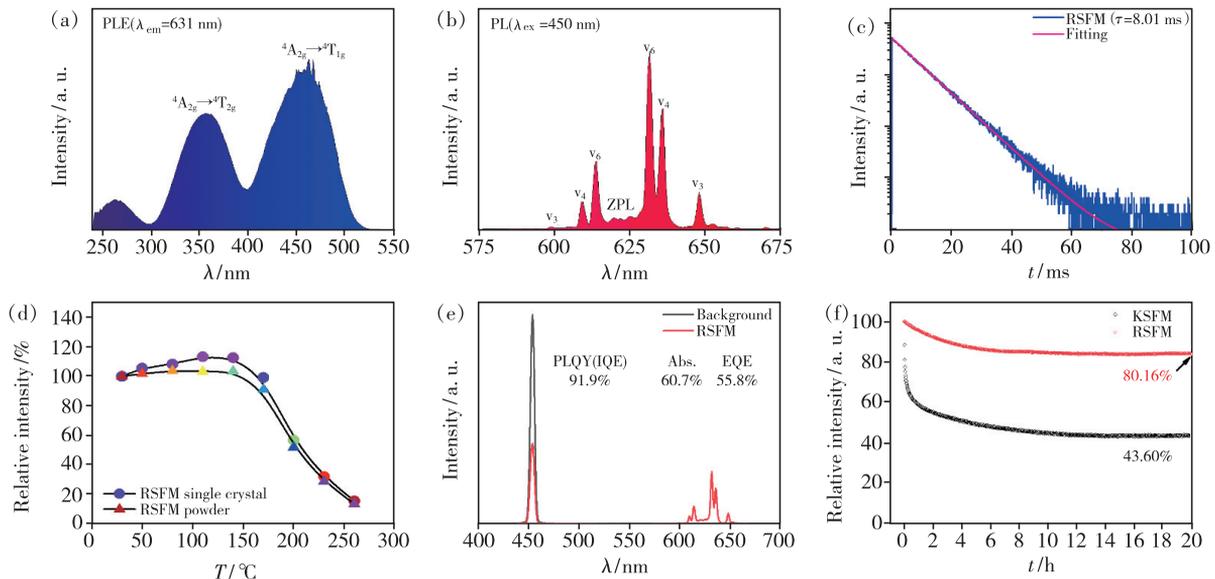


图 4 RSFM 单晶的激发光谱(a)、发射光谱(b)、荧光衰减曲线(c)、不同温度下的光谱积分强度变化(d);(e) 荧光量子效率;(f) 高湿环境下的光谱积分强度随时间变化。

Fig. 4 (a) PLE spectra. (b) PL spectra. (c) Decay curve. (d) Temperature-dependent PL integrated intensity. (e) PLQY of typical KSFM crystals. (f) Relative PL intensity of KSFM phosphor and RSFM crystals soaked in water for 12 h.

### 3.5 RSFM 单晶激光照明应用

为了研究 RSFM 单晶在基于激光照明领域的应用可行性,将 RSFM 单晶与 LuAG 绿光陶瓷组合制成激光白光器件并进行光电性能测试。不同功率密度激发下的器件发射光谱如图 5(a) 所示,随着功率密度的增大发光强度随之增强,功率密度高于  $5 \text{ W}/\text{mm}^2$  后,发光强度升幅逐渐减缓,并没有出现明显的发光饱和现象。图 5(b)、(c) 分别为激光照明器件点亮实物图和结构示意图,该激光照明器件发出明亮的暖白光。在  $7 \text{ W}/\text{mm}^2$  功率密度激发下,暖白光光效达  $104.3 \text{ lm}/\text{W}$ 、色温为  $2633 \text{ K}$ 、显色指数为 78.3,如图 5(d) 所示,暖白光色坐标(0.423, 0.473)刚好落在黑体辐射线上。此外,图 5(e) 给出了对单一 LuAG 和 RSFM 单晶分别进行变功率密度激发测试结果,可知单一 LuAG 绿光陶瓷发光强度在  $7 \text{ W}/\text{mm}^2$  激发下并未下降,而 RSFM 单晶发光强度在约  $4 \text{ W}/$

$\text{mm}^2$  激发下即出现发光饱和现象。但是,当 LuAG 与 RSFM 单晶按照图 5(c) 叠放后,发光强度在  $7 \text{ W}/\text{mm}^2$  激发下并未明显下降。此时,激光主要被 LuAG 吸收,仅有少部分被 RSFM 吸收,因此不会过早饱和。图 5(f) 给出了不同功率密度激发下白光器件的色温变化,可知使用单一 LuAG 封装的器件色温随激发光功率密度的增加而明显降低,而添加 RSFM 单晶后器件白光色温一直稳定在  $2600 \text{ K}$  附近。原因在于随着激发光功率的提高,材料温度也随之升高,光谱会出现一定程度的红移,使用单独 LuAG 的器件色温从  $\sim 6000 \text{ K}$  下降至  $\sim 5500 \text{ K}$ 。然而,由  $\text{Mn}^{4+}$  离子的 T-S 图可知, $\text{Mn}^{4+}$  离子发光峰位基本不受温度和晶体场环境的影响,基本固定在  $630 \text{ nm}$  处,因此采用 RSFM 单晶封装的器件可以保持色温稳定。综上,RSFM 单晶可用于激光照明领域,可以有效维持较高发光效率、降低并稳定色温、提高显色指数。

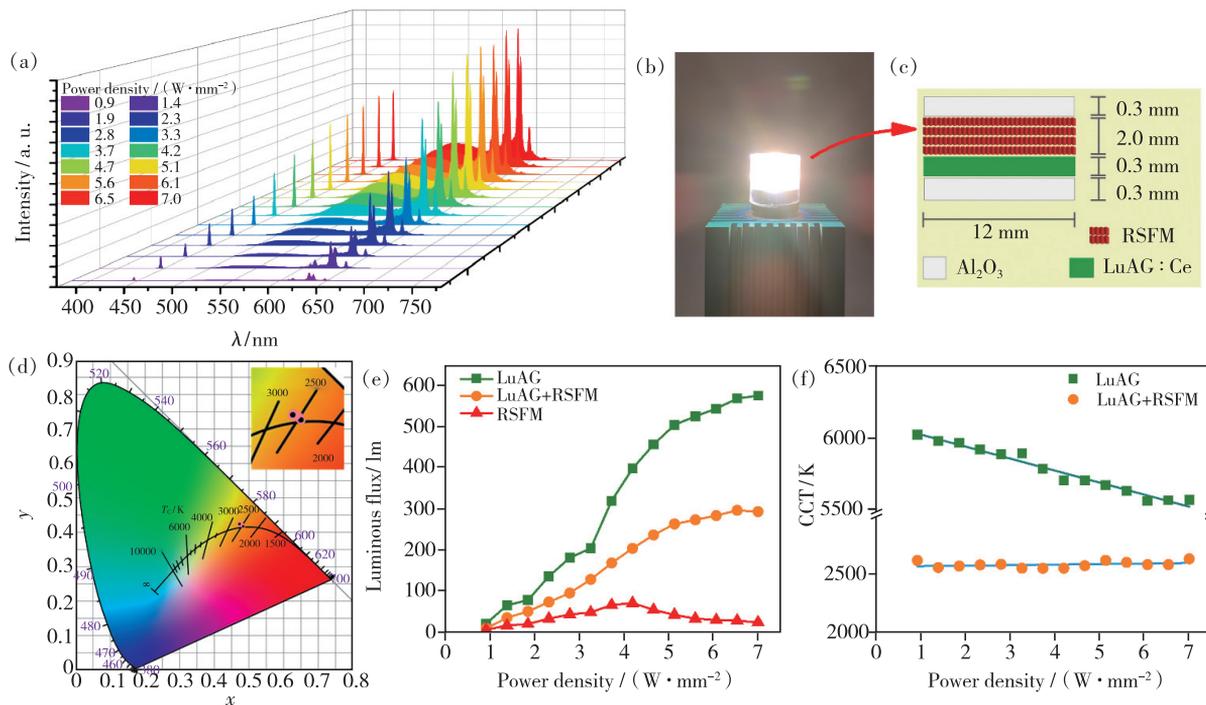


图5 (a)不同功率激发下暖白光激光器件的发光光谱;(b)~(c)暖白光激光器件照片及封装示意图;(d)7 W/mm<sup>2</sup>功率密度下白光光谱的CIE坐标;LuAG、LuAG+RSFM、RSFM在不同功率密度下的光通量变化(e)和色温变化(f)。

Fig. 5 (a) PL spectra of white LD. (b) Picture of white LD under a power density of 7 W/mm<sup>2</sup>. (c) Schematic of white LD combination. (d) CIE coordination under a power density of 7 W/mm<sup>2</sup>. Luminous flux (e) and CCT variation (f) of white LD based on LuAG, warm white LD based on LuAG + RSFM, and red LD based on RSFM crystal excited by different power densities.

## 4 结 论

本文通过液相法制备了微米级长方体  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (RSFM) 单晶, 其形貌表现出(200)和(400)晶面择优生长。理论计算证明(100)晶面原子层表面能远小于(111)面, 佐证了RSFM生长成规则长方体的原因。此外, RSFM单晶的荧光外量子效率达55.8%, 在170 °C下基本没有明显荧光猝灭, 耐湿性能优于商业化KSF粉体, 满足大功率白光LED或白光LD器件的使用需求。RSFM单晶用于激光照明

领域, 可以有效维持较高发光效率、降低并稳定色温、提高显色指数。研究  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物单晶必将加深对氟化物单晶的液相制备规律、高效发光机制和理化特性的理解, 为优化设计更高效、稳定的氟化物单晶提供参考, 促进氟化物材料的应用与器件技术的发展。

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.20210151>.

## 参 考 文 献:

- [1] 胡盼, 丁慧, 刘永福, 等. YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  在激光照明应用中的研究进展 [J]. 发光学报, 2020, 41(12): 1504-1528. HU P, DING H, LIU Y F, *et al.* Recent progress of YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  for white laser diode lighting application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1504-1528. (in Chinese)
- [2] 李江, 李万圆, 刘欣, 等. 固态照明/显示用荧光陶瓷研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(5): 580-604. LI J, LI W Y, LIU X, *et al.* Research progress on phosphor ceramics for solid-state lighting/display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 580-604. (in Chinese)
- [3] LI S X, ZHU Q Q, WANG L, *et al.*  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  translucent ceramic: a promising robust and efficient red color converter

- for solid state laser displays and lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(35):8197-8205.
- [ 4 ] LEAÑO J L Jr, LAZAROWSKA A, MAHLIK S, *et al.* Disentangling red emission and compensatory defects in  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Ce}^{3+}$  phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(14):4493-4497.
- [ 5 ] NGUYEN H D, LIU R S. Narrow-band red-emitting  $\text{Mn}^{4+}$ -doped hexafluoride phosphors: synthesis, optoelectronic properties, and applications in white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(46):10759-10775.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014,5:4312-1-10.
- [ 8 ] ZHOU Q, DOLGOV L, SRIVASTAVA A M, *et al.*  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(11):2652-2671.
- [ 9 ] XI L Q, PAN Y X, ZHU M M, *et al.* Room-temperature synthesis and optimized photoluminescence of a novel red phosphor  $\text{NaKSnF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for application in warm WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(36):9255-9263.
- [ 10 ] SONG E H, ZHOU Y Y, YANG X B, *et al.* Highly efficient and stable narrow-band red phosphor  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for high-power warm white LED applications [J]. *ACS Photonics*, 2017,4(10):2556-2565.
- [ 11 ] SETLUR A A, MURPHY J E, SISTA S P. Quenching in  $\text{Mn}^{4+}$ -complex fluoride phosphors: initial relationships based upon  $\text{NaKSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  [J]. *ECS J. Solid State Sci.*, 2020,9(1):016018.
- [ 12 ] ZHOU Y Y, SONG E H, DENG T T, *et al.* Surface passivation toward highly stable  $\text{Mn}^{4+}$ -activated red-emitting fluoride phosphors and enhanced photostability for white LEDs [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019,6(9):1802006.
- [ 13 ] SAKURAI S, NAKAMURA T, ADACHI S.  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Rb}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci.*, 2016,5(12):R206-R210.
- [ 14 ] WANG Z L, YANG Z Y, WANG N, *et al.* Single-crystal red phosphors: enhanced optical efficiency and improved chemical stability for WLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,8(6):1901512-1-5.
- [ 15 ] ZHOU J B, WANG Y F, CHEN Y Y, *et al.* Single-crystal red phosphors and their core-shell structure for improved water-resistance for laser diodes applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021,60(8):3940-3945.
- [ 16 ] ZHOU Y Y, YU C K, SONG E H, *et al.* Three birds with one stone:  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  single crystal phosphors for high-power and laser-driven lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(23):2000976.
- [ 17 ] ZHOU W L, WANG R H, YIN L C, *et al.* Alcohol-guided growth of two-dimensional narrow-band red-emitting  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for white-light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(22):20143-20149.
- [ 18 ] SUN C T, XUE D F. Pulling growth technique towards rare earth single crystals [J]. *Sci. China Technol. Sci.*, 2018,61(9):1295-1300.
- [ 19 ] SUN C T, XUE D F. Chemical bonding in micro-pulling down process: high throughput single crystal growth [J]. *Sci. China Technol. Sci.*, 2018,61(11):1776-1778.
- [ 20 ] XUE D F, LI K Y, LIU J, *et al.* Crystallization and functionality of inorganic materials [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012,47(10):2838-2842.
- [ 21 ] ZHOU W L, FANG M H, LIAN S X, *et al.* Ultrafast self-crystallization of high-external-quantum-efficient fluoride phosphors for warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(21):17508-17511.
- [ 22 ] WANG L Y, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* An efficient and stable narrow band  $\text{Mn}^{4+}$ -activated fluorotitanate red phosphor  $\text{Rb}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for warm white LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(32):8670-8678.
- [ 23 ] WANG Z L, YANG Z Y, TAN H Y, *et al.* Red-emitting phosphor  $\text{Rb}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  with high thermal-quenching resistance for wide color-gamut white light-emitting diodes [J]. *Opt. Mater.*, 2017,72:78-85.
- [ 24 ] ADACHI S. Review— $\text{Mn}^{4+}$  vs  $\text{Cr}^{3+}$ : a comparative study as activator ions in red and deep red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci.*, 2020,9(2):026003.
- [ 25 ] TANG F, SU Z C, YE H G, *et al.* Large negative-thermal-quenching effect in phonon-induced light emissions in  $\text{Mn}^{4+}$ -activated fluoride phosphor for warm-white light-emitting diodes [J]. *ACS Omega*, 2018,3(10):13704-13710.
- [ 26 ] TANG F, SU Z C, YE H G, *et al.* Anomalous variable-temperature photoluminescence of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dots embedded into an organic solid [J]. *Nanoscale*, 2019,11(43):20942-20948.

- [27] TANG F, YE H G, SU Z C, *et al.* Luminescence anisotropy and thermal effect of magnetic and electric dipole transitions of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in Yb: YAG transparent ceramic [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(50):43790-43798.



周亚运(1990 -),男,广东佛山人,博士,助理研究员,2019年于华南理工大学获得博士学位,主要从事 $\text{Mn}^{4+}$ 激活氟化物红光材料的研究。  
E-mail: zhouyayun@scut.edu.cn



张勤远(1968 -),男,新疆乌鲁木齐人,博士,教授,1998年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事发光学与应用、激光材料与器件、玻璃与非晶态的研究。  
E-mail: qyzhang@scut.edu.cn