

文章编号: 1000-7032(2021)09-1345-20

Mn⁴⁺ 激活的典型 LED 红色荧光粉研究进展

章 伟, 何梦婷, 乔旭升*, 樊先平

(浙江大学材料科学与工程学院 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: Mn⁴⁺ 激活的红色荧光粉具有宽带吸收、窄带发射、色纯度高以及成本低的特点, 在白光发光二极管 (Light emitting diode, LED) 室内照明、农业上辅助植物生长、背光显示等领域的研究备受关注。本文综述了 Mn⁴⁺ 激活的典型 LED 用红色荧光粉研究进展。首先讨论了 Mn⁴⁺ 发光的晶体场理论, 归纳了近来报道的 Mn⁴⁺ 激活氟化物与铝酸盐荧光粉; 然后总结了如何从机理上优化光谱学性能、改善热猝灭性能和湿化学稳定性; 最后说明了尚待解决的问题并展望了未来发展趋势。

关键词: LED; 光致发光; Mn⁴⁺; 红色荧光粉

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210148

Research Progress of Mn⁴⁺ Activated Typical LED Red Phosphors

ZHANG Wei, HE Meng-ting, QIAO Xu-sheng*, FAN Xian-ping

(State Key Laboratory of Silicon Materials & School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

* Corresponding Author, E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn

Abstract: Mn⁴⁺-doped red phosphors have attracted much attention in the fields of white LED indoor lighting, agricultural plant growth and backlight displaying, due to the advantages of broad-band absorption, narrow-band emission, high color purity and low cost. This work reviews recent progress of Mn⁴⁺ activated typical LED red phosphors. First, the crystal field theory of Mn⁴⁺ is discussed. Then, the research progress of Mn⁴⁺ activated fluorides and aluminates is summarized. Next, how to improve luminescence performance, thermal stability and moisture resistance are discussed theoretically. Finally, the main problems in the development of Mn⁴⁺ doped red phosphors are presented and the future trends are prospected.

Key words: LED; photoluminescence; Mn⁴⁺; red phosphors

1 引 言

作为一种新型固态光源, 基于 p-n 结芯片发光的发光二极管 (LED) 因光效高、寿命长、能耗低、环境友好等优点, 被广泛应用在室内照明、背光显示、辅助植物生长等领域^[1-9]。商用白光 LED (WLED) 采用 InGaN 蓝光芯片与 Y₃Al₅O₁₂:

Ce³⁺ 荧光粉组合而成, 其原理是荧光粉被蓝光芯片 (约 450 ~ 480 nm) 激发而发射黄光, 并与未被吸收的蓝光混合得到白光。这种荧光粉与蓝光/近紫外芯片组合产生白光的 LED 被称为荧光粉转换的 LED (pc-LED)。然而, YAG: Ce³⁺ 缺少红光发射部分, 导致上述 WLED 显色指数较低 ($R_a < 80$) 和色温偏高 (CCT > 4 500 K), 难以满足暖白

收稿日期: 2021-04-25; 修订日期: 2021-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51872255) 资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (51872255)

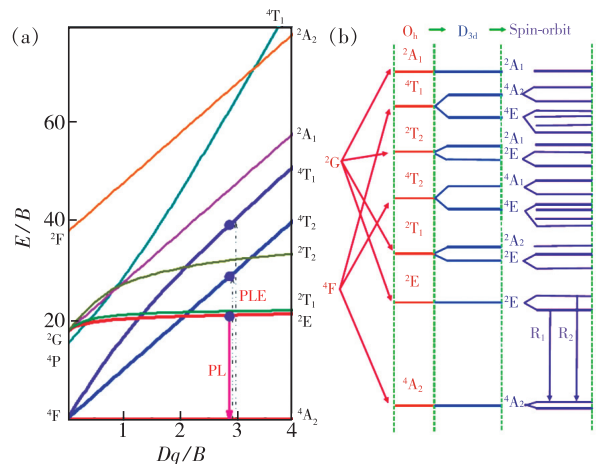
光照明和宽色域液晶显示背光源的要求^[10]。为了得到高显色指数与低色温的 WLED 或宽色域覆盖率的背光源,解决办法之一是引入红色荧光粉^[11]。典型的 LED 红色荧光粉按照激活剂离子主要分为 Eu^{2+} 掺杂的(氧)氮化物、 Mn^{4+} 掺杂的氟化物与铝酸盐两大类^[12]。以 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[13] 和 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[14] 等为代表的红色荧光粉,利用 Eu^{2+} 宇称允许的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁,具有宽谱范围可调的发射带和高发光量子效率。然而,除了少数 Eu^{2+} 掺杂的(氧)氮化物荧光粉(如 UCr_4C_4 结构的 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ^[15] 和 $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ^[16]) 外,大多数都具有较宽的红光发射带,虽然适合照明应用场景,但却不太适合显示应用场景。同时, Eu^{2+} 掺杂荧光粉较宽的激发谱带易与黄色或绿色荧光粉在混合使用时产生重吸收问题^[17]。此外,其合成条件很苛刻,需要高温高压环境,如 $1\ 900\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ \text{MPa}$ 的 N_2 氛围^[18]。因此,开发新型光效高、成本低、易制备的窄带红色荧光粉显得十分重要。

在该背景下,研究人员开发了第二类 Mn^{4+} 激活的红色荧光粉。 Mn^{4+} 在近紫外与蓝光区域由于自旋允许的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 与 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 跃迁而产生宽带强吸收,在红光区域由于对格位晶体场不敏感的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁而产生窄线状发射,且其自旋禁戒容易通过改变格位对称性而被打破,获得高效红光发射。与 Eu^{2+} 激活的红色荧光粉相比, Mn^{4+} 激活的红色荧光粉与绿粉或黄粉匹配蓝光 LED 时重吸收效应不明显^[18]。此外, Mn^{4+} 激活的红色荧光粉原料与制备成本较低,合成条件温和,因而能够满足暖白光 LED 照明与宽色域显示背光源的要求。以 Mn^{4+} 作为激活剂的典型红色荧光粉主要包括 Mn^{4+} 掺杂的氟化物荧光粉和铝酸盐荧光粉。前者的最强吸收峰与蓝光芯片发射峰匹配,在暖白光照明和背光显示领域得到了商业化应用;后者的主激发峰在近紫外区域,化学稳定性优异,制备简单,在暖白光照明领域具有潜在的应用前景。

基于此,本文综述了 Mn^{4+} 激活的氟化物和铝酸盐荧光粉的研究进展。首先讨论了 Mn^{4+} 发光的晶体场理论,归纳了近来报道的 Mn^{4+} 激活氟化物与铝酸盐荧光粉;接着总结了如何从机理上优化光谱学性能、改善热猝灭性能和湿化学稳定性;最后说明了尚待解决的问题并展望了未来发展趋势。

2 Mn^{4+} 发光的晶体场理论

Mn^{4+} 最外层电子构型是 $3d^3$,一般倾向于占据八面体格位,其能级结构可采用晶体场理论描述。 $3d^3$ 电子处于最外层,对晶体环境十分敏感。八面体格位的晶体场将五重简并的 d 轨道劈裂成二重简并的 e_g 和三重简并的 t_{2g} 轨道。由于自旋-轨道耦合的作用,最外层电子组态将进一步劈裂成多重态。纯 $3d$ 态之间只能发生磁偶极过程引起的辐射跃迁;但是,当离子占据的位置对中心对称发生偏离,使得其他组态混杂到 $3d$ 组态,就可能发生电偶极跃迁。将能级与对应的晶体场强度绘制成图,则得到 Tanabe-Sugano 图^[19]。图 1(a) 是八面体晶体场中 Mn^{4+} 的 Tanabe-Sugano 图,表示以 Racah 参数 B 为单位的能量 E 随晶体场强度 Dq/B 的变化。 Dq/B 是晶体场强度, B 和 C 是电子间排斥作用的 Racah 参数。从图中可知, Mn^{4+} 的激发光谱通常是 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 、 ${}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{F}$) 和 ${}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{P}$) 三种可能的跃迁,其中, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{P}$) 会被主晶格吸收或电荷转移跃迁所影响。尽管自旋禁戒的跃迁强度很弱,只能通过精密度很高的仪器才能测量到,但有些基质的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 在激发光谱中也有体现。激发到 ${}^4\text{T}_1$ 与 ${}^4\text{T}_2$ 能级上的电子会无辐射跃迁到 ${}^2\text{E}$,进而通过 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 产生红光发射。除 ${}^2\text{E}$ 和 ${}^2\text{T}_1$ 能级与基质共价性紧密相关外,



大部分能级位置强烈依赖于晶体场强度。 Dq 与主要能级间的关系是:

$$10Dq = E(^4A_2 - ^4T_2)_{ZPL} = E(^4T_2)_{ZPL}, \quad (1)$$

在晶体场的对称性降低后,上述能级可进一步劈裂到许多亚能级。通常基态 4A_2 和激发态 2E 都能分别劈裂成两个亚能级,从较低和较高的亚能级发射谱线分别叫做 R_1 和 R_2 零声子线(ZPLs),如图1(b)所示。ZPL的发射强度由 Mn^{4+} 所处的局部晶体场环境对称性决定。当 Mn^{4+} 处于对称性高的立方结构时,样品ZPL发射强度很弱或接近零;而当 Mn^{4+} 处于对称性较低的三方、六方或正交晶系结构时,可以获得较强的ZPL发射^[20]。不同种类的基质中, Mn^{4+} 的ZPL以及它们的具体位置也是不同的^[21-23]。

Racah参数 B 和 C 表示电子间排斥作用, B 越小,基质共价性越小。Brik等^[24]同时考虑参数 B 和 C ,得出电子云膨胀效应参数 β_1 的经验公式(B_0 、 C_0 是自由离子Racah参数):

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right) + \left(\frac{C}{C_0}\right)}, \quad (2)$$

其中, Mn^{4+} 的 $B_0 = 1\ 160\ \text{cm}^{-1}$, $C_0 = 4\ 303\ \text{cm}^{-1}$ 。 B 、 C 可按下式计算:

$$B = \frac{Dq[(\Delta E/Dq)^2 - 10(\Delta E/Dq)]}{15[(\Delta E/Dq) - 8]}, \quad (3)$$

$$C \approx \frac{E(^2E) - 7.9B + 1.8B^2/Dq}{3.05}, \quad (4)$$

$$\Delta E = E(^4T_1 - ^4T_2)_{ZPL}, \quad (5)$$

β_1 越小,基质共价性越强,比只用 B 判断可靠性更高。发射峰的位置受基质晶格的共价性影响,而与晶体场强度无关,共价性强的基质发射带偏向长波方向。

3 Mn⁴⁺激活的氟化物荧光粉

Paulusz^[26]在1973年报道了一种新型氟化物荧光粉 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$,但当时还没有研制出蓝光LED芯片,并且该荧光粉在近紫外波段吸收较弱,故没有获得实际应用而未引起重视。Adachi^[27-30]从2008年起相继报道了 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 等一系列氟化物荧光粉,此后的十几年里,无论是在研究新型材料作为基质、改良制备方法还是在增强其抗湿性等方面,氟化物荧光粉都获得了长足的进步。

Mn^{4+} 掺杂的氟化物荧光粉兼具蓝光波段宽

带强吸收和发射峰窄($\sim 3\ \text{nm}$)两个优点,发射峰位于人眼敏感的630 nm左右,激发带位于450 nm左右,能够作为暖白光照明和背光显示的红色组分。已经报道的 Mn^{4+} 掺杂的氟化物荧光粉可以归纳为9类^[31-41]:

(1) $ABF_2:Mn^{4+}$ (如 $NaHF_2:Mn^{4+}$, $KHF_2:Mn^{4+}$);

(2) $ABF_3:Mn^{4+}$ (如 $KZnF_3:Mn^{4+}$);

(3) $A_2A'BF_6:Mn^{4+}$ (如 $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$, $K_2NaScF_6:Mn^{4+}$);

(4) $A_2BF_6:Mn^{4+}$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$; $B = Si, Ge, Zr, Sn, Ti, Hf$);

(5) $ABF_6:Mn^{4+}$ ($A = Ba, Zn$; $B = Si, Ge, Sn, Ti$);

(6) $A_3BF_7:Mn^{4+}$ (如 $K_3SiF_7:Mn^{4+}$);

(7) $A_2BF_7:Mn^{4+}$ (如 $K_2NbF_7:Mn^{4+}$, $K_2TaF_7:Mn^{4+}$);

(8) 多氟化物(如 $Na_3HTiF_8:Mn^{4+}$, $Ba_3Sc_2F_{12}:Mn^{4+}$);

(9) 氟氧化物(如 $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$, $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$)。

$A_2BF_6:Mn^{4+}$ 系列红色荧光粉以 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSFM)为典型代表,在广色域背光显示领域逐渐取代了 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ ^[42]。 K_2SiF_6 为立方晶系,空间群 $Fm\bar{3}m$,晶格常数 $a = 0.813\ \text{nm}$,X射线衍射(XRD)图谱如图2(a)所示^[30,43]。KSFM在日光下的外观颜色为橙色,主要制备方法有湿化学刻蚀法^[29-30]、共沉淀法^[44-45]、离子交换法^[25,46]和水热法^[43,47]。Adachi等^[30]在 $HF/KMnO_4$ 混合溶液中用湿化学法刻蚀Si片制备出KSFM,但该方法原料成本高、产率低。Huang等^[43]首次开发了绿色水热合成新路线,以常见的低毒 H_3PO_4/KHF_2 液体代替高毒HF,使用 SiO_2 、 MnL_2 ($L = HPO_4^{2-}$)为原料生产出KSFM荧光粉。图2(b)的微观形貌清晰地显示颗粒呈十面体形状,平均粒径约为 $10\ \mu\text{m}$,粒径分散较为均匀。由于八配位 Mn^{4+} 的有效离子半径是 $0.054\ \text{nm}$, $[SiF_6]^{2-}$ 的 Si^{4+} 半径是 $0.04\ \text{nm}$,因此 Mn^{4+} 可以占据 K_2SiF_6 基质的Si位,属于等价取代,不会造成电荷不平衡。但在湿化学合成过程中, Mn^{4+} 易受环境的影响而变价成为其他价态,如 Mn^{2+} ($0.083\ \text{nm}$)或 Mn^{3+} ($0.065\ \text{nm}$)等,它们有可能进入基质晶格

中,恶化荧光粉的热稳定性和化学稳定性^[17]。图 2(c)、(d) 中的每个 Si^{4+} 离子与 6 个 F^- 紧密配位,形成一个 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 八面体;通过共用每个 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 的 3 个 F^- , 每个 K^+ 离子被 4 个 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 八面体包围,形成一个 $[\text{KF}_{12}]$ 十面体结构。KSFM 的激发光谱是以 350 nm 和 460 nm 为中心的两个宽波段,460 nm 处的最强激发带由若干小间距的组分组成,这种类似声子边带的结构可以理解为基频的振动过程与叠加在电子跃迁上的 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ($[\text{MnF}_6]^{2-}$) 八面体不对称振动相结合的结果(图 2(e))^[30]。发射光谱的主要发射峰位于 608, 612, 630, 634, 646 nm, 对应着电子跃迁或电子振动跃迁,其中 ~ 612 nm 和 ~ 634 nm 处的发射是由于八面体的奇数振动在 ^2E 波函数中引入奇数项,使得产生允许的跃迁。在 LED 背光显示中, KSFM 由于发射峰窄和无自吸收的特点而能够实现高效率 and 宽色域显示^[12]。和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (半峰宽约 86 nm) 相比, KSFM 搭配 $\beta\text{-SiAlON}$ 绿粉可获得 $\geq 90\%$ NTSC 值(即美国国家电视

标准委员会制定的色域标准),如图 2(f)所示^[48]。

表 1 列举了近来报道的 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉,可见在上述九大类氟化物荧光粉中,不同离子占据 A 位、B 位时,能衍生出种类丰富的氟化物晶体结构。在其他类型的 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉中,比较典型的是 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cs}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 等高性能荧光粉,其内量子效率可超过 90%。根据对光谱学性能的总结,可见氟化物系列荧光粉均能被 350~370 nm 的近紫外光和 450~480 nm 的蓝光有效激发,最强发射峰在 620~640 nm。表 1 所列氟化物荧光粉的 β_1 值均大于 1,随着组分的变化不大,表明氟化物荧光粉的离子性较强。综上所述,氟化物荧光粉有如下优点:(1)发射峰的半峰宽较窄,且发射峰基本固定在 630 nm 左右。它们的半峰宽均小于 30 nm,实际应用中光的二次重吸收少。(2)内量子效率高。大部分氟化物荧光粉的内量子效率高于 60%,最高值甚至达到 99.83%。但是,氟化物荧光粉同时也具

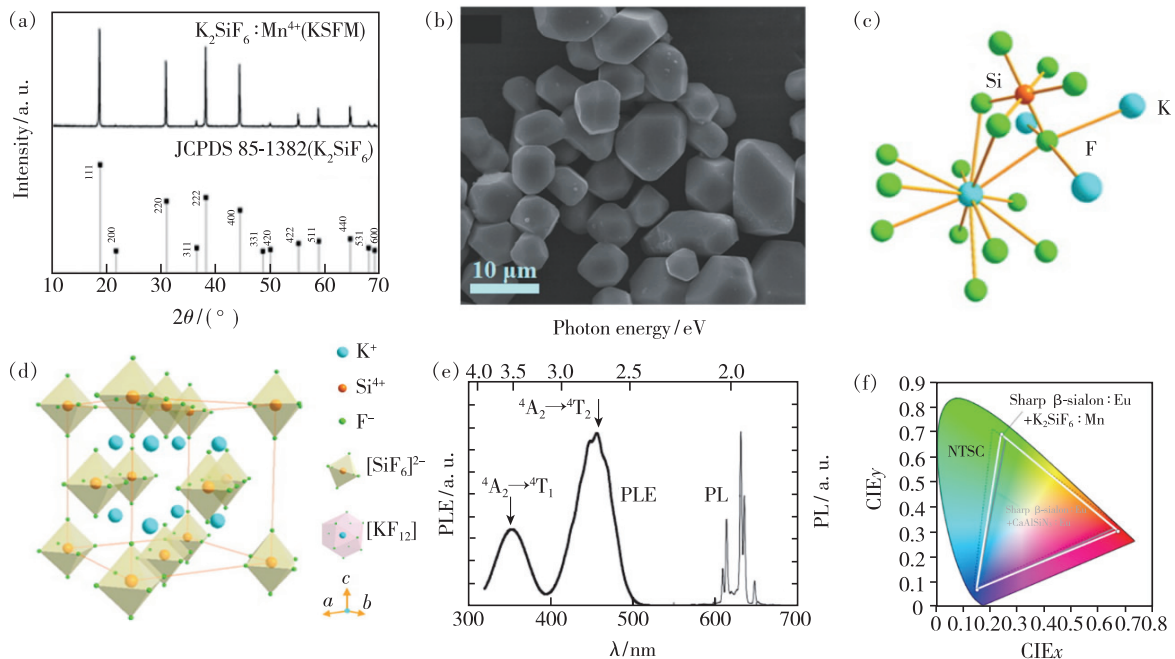


图 2 Si/F 原子比为 1:48 的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 XRD 图谱(a)和扫描电镜(SEM)照片(b);KSF 晶胞的配位环境(c)和晶体结构(d)^[43]; (e)300 K 时 KSFM 荧光粉在 $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm 监测的发射(PL)光谱和 $\lambda_{\text{em}} = 630$ nm 监测的激发(PLE)光谱^[52]; (f)白光 LED 做显示的 CIE 1931 色度坐标^[48]。

Fig. 2 XRD pattern(a) and SEM image of KSFM phosphor with a nominal Si/F atom ratio of 1:48(b)^[43]. Coordination environment(c) and crystal structure of KSF unit cell(d)^[43]. (e) PL and PLE spectra for KSFM phosphor at 300 K. The PLE spectrum was measured by monitoring at $\lambda_{\text{em}} = 630$ nm, while the PL spectrum was obtained by exciting at $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm^[52]. (f) CIE 1931 chromaticity coordinates of the display using fabricated white LEDs^[48].

表 1 不同氟化物基质中 Mn^{4+} 的激发波长 λ_{ex} 、发射波长 λ_{em} 、热猝灭激活能 ΔE 、发射强度降低到其最大强度一半时的猝灭温度 $T_{1/2}$ 、晶体场强度 Dq/B 、电子云膨胀效应参数 β_1 、Racah 参数 B 、量子效率 QE

Tab. 1 Excitation wavelength λ_{ex} , emission wavelength λ_{em} , activation energy ΔE of thermal quenching, quenching temperature $T_{1/2}$, crystal-field strength Dq/B , degree of nephelauxetic effect β_1 , Racah parameter B and quantum efficiency (QE) of Mn^{4+} in different fluorides

Host	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$\Delta E/eV$	$T_{1/2}/K$	Dq/B	β_1	B/cm^{-1}	QE/%	Reference
K_2SiF_6	350; 460	632	—	453	—	—	—	—	[53]
Li_2SiF_6	350; 448	630	—	—	—	—	—	—	[54]
Na_2SiF_6	360; 467	629	0.217 8	—	3.61	1.02	593.1	99.83	[55]
Cs_2SiF_6	357; 460	631	—	—	—	—	—	—	[56]
$BaSiF_6$	360; 470	640	—	—	—	—	—	—	[57]
$BaGeF_6$	366; 471	636	0.72	—	3.79	—	560.2	—	[58]
Na_2SiF_6	365; 468	629	0.37	—	3.8	1.017	—	—	[59]
$(NH_4)_3SiF_7$	360; 460	630	—	340	—	—	—	66.8	[32]
K_2TiF_6	362; 468	632	—	—	—	—	—	85.33	[60]
Na_2TiF_6	377; 476	620	—	—	4.163	1.037	504.7	—	[61]
Rb_2TiF_6	362; 468	630	—	—	—	—	—	91	[62]
Cs_2TiF_6	360; 466	629	—	—	—	—	—	98.7	[49]
$BaTiF_6$	366; 467	636	0.940	425	3.44	—	610	75	[63]
Na_3HTiF_8	350; 460	627	—	—	3.55	—	644.63	84.2	[40]
Na_2GeF_6	358; 470	628	—	—	3.4	1.016	626	—	[64]
K_2GeF_6	365; 470	634	1.64	—	—	—	—	94	[65]
$BaGeF_6$	360; 470	635	—	—	—	—	—	—	[66]
$KRbGeF_6$	370; 467	620	0.918	—	—	—	—	—	[67]
$CsNaGeF_6$	360; 470	630	—	443	—	1.03	600	95.6	[68]
Li_2ZrF_6	376; 463	631	—	—	—	—	—	—	[69]
Na_3AlF_6	360; 468	630	—	—	3.6	1.013	598	—	[70]
K_3AlF_6	360; 468	630	—	—	3.19	1.02	672	—	[71]
Rb_3AlF_6	360; 467	627	—	—	—	—	—	81	[72]
Cs_3AlF_6	361; 467	634	0.286	—	—	—	—	48.2	[73]
$(NH_4)_3AlF_6$	365; 468	630	—	368	—	—	—	—	[74]
K_2LiAlF_6	360; 460	636	—	—	3.9	1.004	557	—	[75]
$Cs_2NaAl_3F_{12}$	356; 465	633	0.295	—	3.6	1.013	598	—	[76]
Rb_2NaAlF_6	357; 465	634	—	433	—	—	—	59.2	[49]
$NaRbSnF_6$	365; 467	621	0.405 9	—	—	—	—	59.4	[77]
Li_3GaF_6	360; 460	633	0.29	348	—	—	—	—	[78]
$LiSrGaF_6$	378; 467	628	0.202	—	—	—	—	—	[79]
Na_3GaF_6	358; 465	625	—	—	3.58	—	599.8	—	[80]
Rb_2KGaF_6	358; 462	628	—	—	—	—	—	—	[81]
K_2NaScF_6	360; 468	630	—	—	—	—	—	70.3	[37]
K_3ScF_6	367; 470	631	—	—	—	—	—	67.18	[82]

表 1 (续)

Host	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$\Delta E/eV$	$T_{1/2}/K$	Dq/B	β_1	B/cm^{-1}	QE/%	Reference
Cs ₂ NaScF ₆	365; 470	633	—	340	—	—	—	—	[51]
Cs ₂ KScF ₆	365; 470	629	—	325	—	—	—	58.8	[51]
Cs ₂ RbScF ₆	365; 470	628.5	—	385	—	—	—	—	[51]
Cs ₃ ScF ₆	365; 470	628.5	—	315	—	—	—	—	[51]
(NH ₄) ₂ NaScF ₆	367; 474	630	—	360	—	—	—	—	[83]
K ₂ LiInF ₆	360; 465	630	0.37	470	—	—	550	—	[84]
K ₂ NbF ₇	369; 467	628	—	—	—	—	—	71.3	[85]
K ₃ RbGe ₂ F ₁₂	360; 467	630	—	—	—	—	—	—	[86]
Na ₃ Li ₃ Sc ₂ F ₁₂	355; 461	627	0.59	413	3.59	1.03	604	66.8	[55]
Ba ₃ Sc ₂ F ₁₂	367; 467	629	0.570 1	—	—	—	—	—	[41]
KNaNbF ₇	360; 475	627	—	—	—	—	—	—	[87]
KZnF ₃	358; 469	636	—	—	3.4	—	621	—	[35]
Cs ₂ MoO ₂ F ₃	371; 468	633	—	> 473	—	—	—	54	[88]
Na ₂ WO ₂ F ₄	367; 469	619	0.49	340	3.9	1.036 4	546	76.64	[89]
Cs ₂ WO ₂ F ₄	374; 470	632	—	—	—	—	—	—	[90]
BaTiOF ₄	360; 464	632	—	—	3.7	—	577	—	[91]
Cs ₂ NbOF ₅	371; 474	632	—	—	—	—	—	63.4, 21.2 *	[92]
BaNbOF ₅	390; 480	629	0.506	—	—	—	—	—	[93]

注: Mn⁴⁺ 的发射波长是指 Mn⁴⁺ 发射强度最大值对应的波长, 所有的数据都对应着一定浓度的 Mn⁴⁺, 不同浓度的 Mn⁴⁺ 发射强度不同。—表示无参考数据; * 指外量子效率, 不加符号表示内量子效率。

有如下缺点: (1) 抗湿性较差^[49]; (2) 制备过程中用到的氟源和有机物容易污染环境, 且制备步骤相对复杂, 产率低; (3) 外量子效率有待提高^[50]; (4) 荧光寿命较长^[51]。

4 Mn⁴⁺ 激活的铝酸盐荧光粉

铝酸盐是最常见的 Mn⁴⁺ 掺杂氧化物基质, [AlO₆] 八面体的 Al³⁺ ($r = 0.068$ nm) 与 Mn⁴⁺ 半径相近。常见的铝酸盐基质包括石榴石型、钙钛矿型、类磁铁铅矿型等。绝大多数铝酸盐以氧化铝、碳酸盐和其他氧化物为原料, 通过高温固相法来制备, 但产物的微观形貌较难控制。以溶胶-凝胶法为代表的湿化学合成法制备的铝酸盐荧光粉具有形貌规则、粒径均匀的优点^[94-95]。Mn⁴⁺ 激活的铝酸盐荧光粉以 CaAl₁₂O₁₉: Mn⁴⁺ (CAOM) 为典型代表。CAO 的 XRD 图谱如图 3(a) 所示, 属于六方结构的类磁铁铅矿型, 最早由 Bergstein 报道, 空间群 $P63/mmc$, 晶格参数 $a = 0.556$ nm, $c = 2.189$ nm^[96]。高温固相法制备的 CAOM 扫描电镜照片如图 3(b) 所示, 其形状是带有棱角的多边

形, 且随着温度升高, 多边形结构进一步形成, 晶粒尺寸增大^[96]。在 CAO 的晶胞中存在 1 个 12 配位 Ca²⁺ 位点、1 个 [AlO₄] 四面体位点、1 个 [AlO₅] 三角双锥体位点和 3 个不同的 [AlO₆] 八面体位点, 并且 Al³⁺ 和 O²⁻ 结合在一起 (图 3(c))^[97]。Mn⁴⁺ 取代 CAO 基质中的 Al³⁺ 位置后, 增加荧光粉的结构不均匀性和化学复杂性。CAOM 的荧光光谱 (图 3(d)) 在 600 ~ 700 nm 之间是较窄的发射带, 分别在 643, 656, 666, 671 nm 处出现了 4 个尖锐的峰; 在 250 ~ 550 nm 之间是宽频带, 分别在 338, 398, 468 nm 处有 3 个峰^[98]。由于 CAOM 具有适当的带隙和较大的 Stokes 位移, 因此其激发光谱与 YAG: Ce 的发射光谱重叠很小。鉴于此, Liu 等^[99] 将蓝光 InGaN 芯片与 YAG: Ce 黄粉、CAOM 红粉制作成白光 LED 器件 (图 3(e)), 测得器件的流明效率为 63 lm/W, 色温 4 553 K, 显色指数达到 88.5。图 3(f) 表明器件的色坐标也位于暖白光区域^[99]。然而, 由于 Al³⁺ 与 Mn⁴⁺ 价态不同, 需要添加其他离子来保持荧光粉的整体电荷平衡, 最常用的是 Mg²⁺^[100-103]。

在保证结构基本不变和电荷平衡条件下,通过成分修饰,例如 Mn^{4+} 与 Ge^{4+} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Bi^{3+} 共掺^[104-108], Ga^{3+} 取代 Al^{3+} ^[109] 或 Y^{3+} - Mg^{2+} 共取代 Ca^{2+} - Al^{3+} ^[97] 等, $CaO:Mn^{4+}$ 荧光粉的发光强度和热稳定性可得到有效提高。

表 2 列举了近来报道的 Mn^{4+} 激活铝酸盐荧光粉,比较典型的是 $Sr_2MgAl_{22}O_{36}$ 、 $CaAl_4O_7$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4$ 、 $CaYAlO_4$ 和 $SrMgAl_{10}O_{17}$ 等基质,总结它们的光谱学性能可知其最强激发峰在 300 ~ 360 nm,与近紫外 LED 芯片匹配。不同铝酸盐基质的共价性也有差异,导致发射峰的位置变化较大,变化规律不明显。经过组分调控后,部

分铝酸盐荧光粉的量子效率能够接近 90%,但总体比氟化物荧光粉低。综上所述, Mn^{4+} 激活铝酸盐荧光粉具有如下优点:(1) 制备工艺简单,过程无污染;(2) 化学稳定性好。铝酸盐荧光粉在湿度环境不易水解,而氟化物荧光粉湿化学稳定性较差。但是,铝酸盐荧光粉也存在缺点,制约了其商业化:(1) 大部分铝酸盐荧光粉的发射峰位于人眼敏感区域外(超过 650 nm),接近于深红色区域,不适用于暖白光照场景,但有可能在辅助植物生长领域得到应用^[97];(2) 发射峰的半峰宽比 Mn^{4+} 激活的氟化物荧光粉宽,能量分散,发光效率较低。

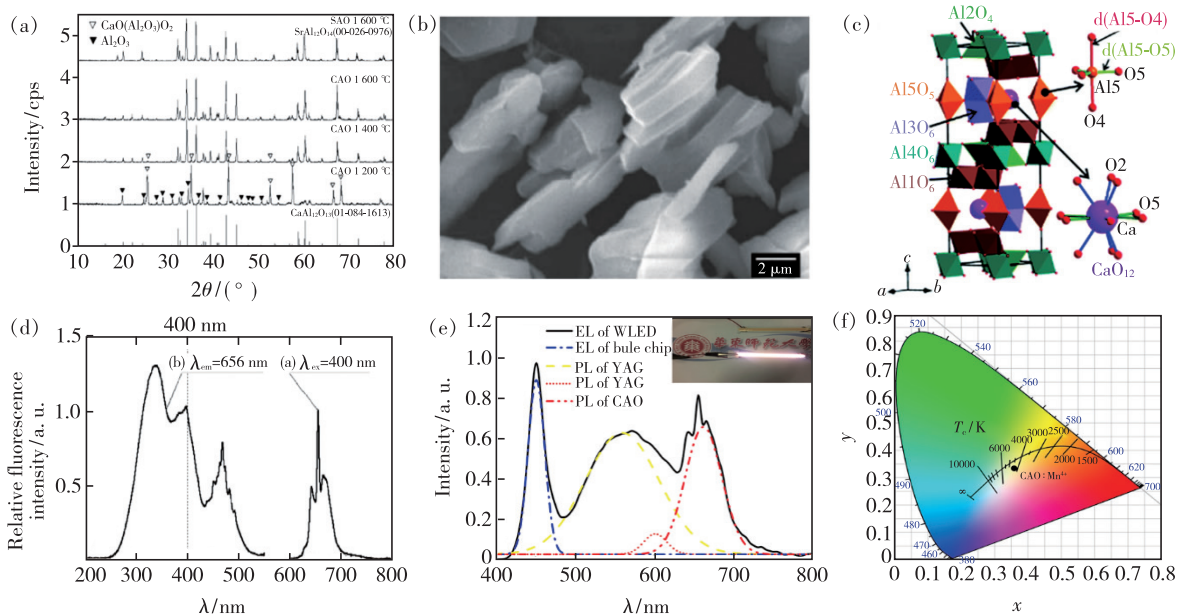


图 3 (a)在不同温度下煅烧下 CAOM 的 XRD 图谱^[96];(b)1 400 °C 煅烧下 CAOM 的 SEM 照片^[96];(c)CAO 晶体结构示意图以及 AlO_5 和 CaO_{12} 的配位环境^[97];(d)CAOM 的激发和发射光谱^[98];蓝光 InGaN 芯片与 YAG:Ce 黄粉、CAOM 红粉制作的白光 LED 器件的电致发光光谱(e)和 CIE 色坐标图(f)^[99]。

Fig. 3 (a)XRD patterns of CAOM prepared at various firing temperatures^[96]. (b)SEM photograph of CAOM phosphor at 1 400 °C^[96]. (c)Crystal structure of CAO with the highlighted geometry of the AlO_5 and CaO_{12} polyhedra^[97]. (d) PL and PLE spectra of CAOM^[98]. EL spectra(e) and CIE chromaticity diagram(f) of the w-LED fabricated with blue InGaN chip, YAG:Ce yellow and CAOM red phosphors^[99].

表 2 不同铝酸盐基质中 Mn^{4+} 的激发波长 λ_{ex} 、发射波长 λ_{em} 、热猝灭激活能 ΔE 、发射强度降低到其最大强度一半时的猝灭温度 $T_{1/2}$ 、晶体场强度 Dq/B 、电子云膨胀效应参数 β_1 、Racah 参数 B 、量子效率 QE

Tab. 2 Excitation wavelength λ_{ex} , emission wavelength λ_{em} , the activation energy ΔE of thermal quenching, quenching temperature $T_{1/2}$, crystal-field strength Dq , degree of nephelauxetic effect β_1 , Racah parameter B and internal quantum efficiency of Mn^{4+} in different aluminates

Host	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$\Delta E/eV$	$T_{1/2}/K$	Dq/B	β_1	B/cm^{-1}	QE/%	Reference
LaAlO ₃	356; 490	732	—	—	—	0.96	921	89.3	[110]
CaYAlO ₄	358; 473	713	0.998 8	420	—	—	—	—	[111]

表 2(续)

Host	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$\Delta E/eV$	$T_{1/2}/K$	Dq/B	β_1	B/cm^{-1}	QE/%	Reference
GdAlO ₃	360; 483	698	0.373	469.5	2.84	—	721.9	24	[112]
CaGdAlO ₄	338; 500	712	0.433	—	1.92	—	1037	61	[102]
BeAl ₂ O ₄	275; 418	683	0.285 2	385	1.68	—	1423	—	[113]
MgAl ₂ O ₄	340; 470	656	0.781	—	—	—	—	—	[114]
ZnAl ₂ O ₄	320; 465	679	—	—	—	—	—	27.3	[115]
Al ₂ O ₃	320; 480	678	0.52	—	1.74	1.15	1 202.3	—	[116]
Ca ₃ Al ₄ ZnO ₁₀	348; 466	714	0.245	423	—	—	—	60	[117]
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	326; 466	670	—	—	—	—	789	72.41	[100]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	345; 480	673	0.317	—	—	—	—	42	[103]
Sr ₂ Al ₆ O ₁₁	305; 450	652	—	398	—	—	—	—	[118]
SrMgAl ₁₀ O ₁₇	320; 467	662	—	—	2.22	1.05	951	51.4	[119]
BaZn _{1.06} Al _{9.94} O ₁₇	295; 450	665	—	—	—	—	—	—	[120]
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	335; 465	660	0.293	—	2.57	0.98	828	—	[121]
Ca ₁₄ Al _{10.25} Zn ₆ O ₃₅	350; 470	715	0.235 4	455	—	—	—	90.0	[122]
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	330; 470	663	0.38	—	—	—	—	38.5	[97]
CaAl ₁₂ O ₁₉	320; 462	658	—	—	2.13	—	1 011.9	—	[123]
CaAl ₁₂ O ₁₉	342; 465	655	0.46	—	—	—	—	82.1	[109]
SrAl ₁₂ O ₁₉	341; 473	659	—	—	—	—	—	—	[124]
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	359; 461	655	0.74	—	3.8	—	570.17	—	[125]
CaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	345; 468	655	—	—	6.70	—	321	35.6	[126]
Ca ₁₄ Zn ₆ AlO ₃₅	289; 452	714	—	—	—	—	—	83	[127]

注: Mn⁴⁺ 的发射波长是指 Mn⁴⁺ 发射强度最大值对应的波长,所有的数据都对应着一定浓度的 Mn⁴⁺,不同浓度的 Mn⁴⁺ 的发射强度不同。—表示无参考数据; * 指外量子效率,不加符号表示内量子效率。

5 优化光谱学性能

由于 3d³ 电子与晶格振动间强耦合, Mn⁴⁺ 的光谱性质与基质的晶体场强度、共价性和格位对称性密切相关^[103]。而零声子线的发射强度由 Mn⁴⁺ 所处的局部晶体场环境对称性决定,即 Mn⁴⁺ 占据的八面体环境发生对称畸变会使 ZPL 发射增强^[36]。近来,文献中优化光谱学性能的策略可归纳为 4 种:(1)破坏八面体格位对称性,增强 ZPL 发射;(2)格位电荷平衡,减小非辐射跃迁;(3)改善浓度猝灭;(4)引入敏化剂离子,设计能量传递路径。

5.1 增强 ZPL 发射

近邻格位被不同于原组分的阳离子取代后, Mn⁴⁺ 所处的八面体产生拉长或压缩等晶格畸变,格位对称性被破坏,奇对称场产生, Mn⁴⁺ 的 d-d 跃迁禁阻被打破, ZPL 发射由此增强。格位取代

一般发生在基质晶格阳离子位点,如碱金属、碱土金属、稀土离子、离子复合物的中心阳离子等^[128]。SrMgAl_{10-y}Ga_yO₁₇: Mn⁴⁺ 荧光粉中,由于发光中心逐渐由 Al³⁺ 格位转变为 Ga³⁺ 格位,发光强度逐渐提高, SrMgAl₇Ga₃O₁₇: Mn⁴⁺ 的发光强度提高至未掺杂的 1.63 倍,如图 4(a)所示^[119]。该取代过程属于同价格位取代,不会产生多余电荷,类似的思路,有研究人员用 Al³⁺ 替代 Ga³⁺ 得到了 Gd₃Ga_{5-x-δ}Al_{x-y+δ}O₁₂: yMn⁴⁺ 固溶体, x=3 时得到的荧光粉发射强度提高了 6.8 倍,如图 4(b)所示^[129]。Fang 等^[40] 采用共沉淀法制备含氢的 Na₃HTi_{1-x}Mn_xF₈, 由于 H 的引入在结构中增加了额外的键,导致 [TiF₆]²⁻ 八面体单元产生畸变。考虑到 H—F 键强度高,进一步使得 [TiF₆]²⁻ 变形,结果内量子效率最高达到 89.5%, Mn⁴⁺ 的 ZPL 发射增强。然而,在某些氟化物基质中,破坏格位对称性不一定能提高发光强度,还会受其他

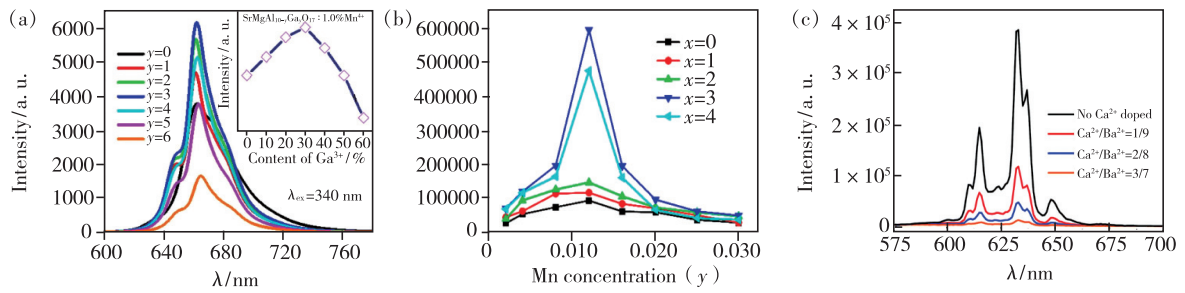


图 4 (a) $SrMgAl_{10-y}Ga_yO_{17}:1.0\% Mn^{4+}$ ($y=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 荧光粉的发射光谱^[119]; (b) $Gd_3Ga_{5-x-d}Al_{x-y+\delta}O_{12}:yMn$ 发射强度与 Mn^{4+} 浓度和 Al 含量的关系^[129]; (c) $Ba_3Sc_2F_{12}:Mn^{4+}$ 的部分 Ba^{2+} 被 Ca^{2+} 取代的发射光谱(467 nm 激发)^[41]。

Fig. 4 (a) PL spectra of $SrMgAl_{10-y}Ga_yO_{17}:1.0\% Mn^{4+}$ ($y=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) phosphors^[119]. (b) Relationship between the Mn concentration and the emission intensity of $Gd_3Ga_{5-x-d}Al_{x-y+\delta}O_{12}:yMn$ ^[129]. (c) Emission spectra (excited at 467 nm) of $Ba_3Sc_2F_{12}:Mn^{4+}$ with some Ba^{2+} substituted with Ca^{2+} in the host lattices^[41].

因素的影响。Dong 等^[41]研究发现, $Ba_3Sc_2F_{12}:Mn^{4+}$ 的 Ba^{2+} 逐步被 Ca^{2+} 取代后发射强度会减小, 这可能是由于 Ba^{2+} 较大的离子半径和较弱的离子极化导致基质晶格共价性更强, 有利于 Mn^{4+} 高效发光(图 4(c))。

5.2 格位电荷平衡

由于在铝酸盐、铈酸盐、铈酸盐等基质中, Mn^{4+} 与所占据格位的离子价态不一定相同, 因此需要添加其他离子来保持荧光粉的电荷平衡, 以此来减小非辐射跃迁, 最常用的是 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等。Chen 等^[103]通过研究 $YAG:M/Mn^{4+}$ ($M = Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}$), 发现 Mg^{2+} 能更加显著地提高 Mn^{4+} 的发光强度, 如图 5(a) 所示。他们认为 Mg^{2+} 离子不仅可以作为电荷补偿

中心, 而且可以抑制相邻 Mn^{4+} 离子之间的能量迁移, 是提高 Mn^{4+} 发光性能的最有效的掺杂剂(图 5(b))。 Ge^{4+} 仅能抑制 Mn^{4+} 离子之间的能量迁移, Ca^{2+} 仅能作为电荷补偿离子来平衡整体电荷, 故与 Mg^{2+} 相比, Ge^{4+} 和 Ca^{2+} 对 Mn^{4+} 发光的增强效果相对较低。Zhong 等^[130]用 $Ge^{4+}-M^+$ ($M = Li, Na, K$) 共取代 $Ca_{14}Ga_{10}Zn_6O_{35}:Mn^{4+}$ 的 $Ca^{2+}-Ga^{3+}$, 减小了无辐射跃迁, 发射强度分别提高至未掺杂情况下的 169.4%、195.0% 和 198.9%, 最高的内量子效率达到 50.9%。Zheng 等^[97]采用 $Y^{3+}-Mg^{2+}$ 共取代 $Ca^{2+}-Al^{3+}$ 的策略制备出 $Ca_{1-x}Y_xAl_{12-x}Mg_xO_{19}:Mn^{4+}$ 荧光粉, 当 x 从 0 增加到 0.1 时, 量子效率从未掺杂的 52% 提高到 56%, 荧光粉的发光强度相应提高。

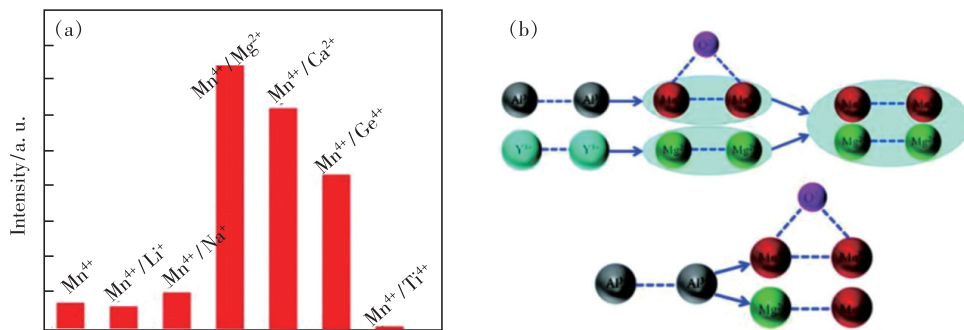


图 5 (a) $YAG:0.1\% Mn^{4+}$ 和 $YAG:0.1\% Mn^{4+}/8\% M$ ($M = Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}$) 荧光粉的积分强度^[103]; (b) Mg^{2+} 作用机理示意图: 与间隙 O^{2-} 组合的 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 对转变为没有间隙 O^{2-} 的 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 对, 以及形成 $Mg^{2+}-Mn^{4+}$ 对^[103]。

Fig. 5 (a) Integrated intensity for the Mn^{4+} (0.1%):YAG and Mn^{4+}/M (0.1/8%):YAG ($M = Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}$) phosphors^[103]. (b) Schematic illustration of the proposed mechanisms: $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ pairs in connection with interstitial O^{2-} are transformed into $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ pairs without interstitial O^{2-} and isolated Mn^{4+} ions with Mg^{2+} doping^[103].

5.3 改善浓度猝灭

较高的浓度能保证 Mn^{4+} 在紫外或蓝光区域的充分吸收,有利于获得高外量子效率^[50,131]。然而,高浓度掺杂时, Mn^{4+} 离子间的能量迁移产生浓度猝灭。“浓度猝灭”是指 Mn^{4+} 掺杂量增多而荧光粉发射强度减小的现象,其原因是 Mn^{4+} 间的能量迁移过程中,能量传递到了猝灭中心(缺陷和杂质离子),发生无辐射跃迁,如图 6(a)所示。猝灭的临界半径 R_c 可通过下式估算^[132]:

$$R_c = 2 \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi CN}}, \quad (6)$$

其中, V 是晶胞体积, C 为临界浓度, N 为掺杂离子在晶胞内所能占据的位点数。理论上,减小 Mn^{4+} 间的能量迁移能够改善浓度猝灭,提高有效

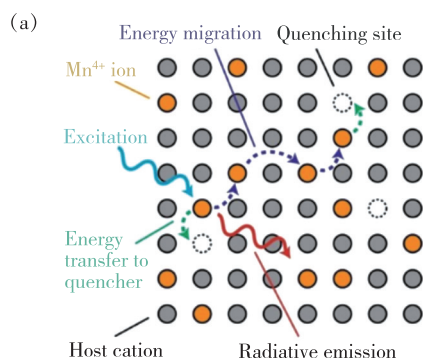


图 6 (a) Mn^{4+} 在晶体中的浓度猝灭:距离很近的 Mn^{4+} 间(橙色)发生能量传递,传到猝灭中心如空位或缺陷(虚线圈),激发能以热的形式散失^[131]; (b) 随着 Al 含量增加, $\text{Ca}_{14}\text{Al}_x\text{Zn}_6\text{O}_{35}:0.15\text{Mn}^{4+}$ ($x=9.85 \sim 10.25$) 的内量子效率变化^[122]。

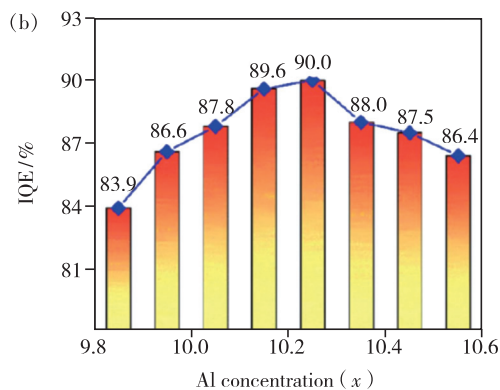
Fig. 6 (a) Concentration quenching for Mn^{4+} in crystals. At high Mn^{4+} doping concentrations the Mn^{4+} ions (orange) are in close proximity in the crystal lattice. If the Mn^{4+} ions are close together, energy transfer between Mn^{4+} ions (dark blue) causes the excitation to migrate through the crystal. Eventually, it may reach a quenching site such as a vacancy or impurity (dashed circle), where the excitation energy is lost as heat^[131]. (b) Variation of IQE in $\text{Ca}_{14}\text{Al}_x\text{Zn}_6\text{O}_{35}:0.15\text{Mn}^{4+}$ ($x=9.85 \sim 10.25$) with the increase of Al content^[122].

5.4 引入敏化剂

利用 Mn^{4+} 和其他离子间的能量传递,设计能量传递路径也能提高特定波长激发的发光强度。例如,Huang 等^[133] 基于阳离子的半径和配位性,通过高温固相反应在双钙钛矿结构的 $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ 中以 $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 取代 $\text{Gd}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ 阳离子,利用 Bi^{3+} 的发射光谱和 Mn^{4+} 的激发光谱重叠的特性,设计了 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的能量传递途径。在 315 nm 紫外激发下, $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉分别在 Bi^{3+} 的 464 nm 和 Mn^{4+} 的 689 nm

掺杂浓度,进而提高发光强度和量子效率。

Zhong 等在 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ 中引入过量 Al,结果显示随着 Al 含量的逐渐增加, $\text{Ca}_{14}\text{Al}_x\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ 的量子效率从 83.9% 提高到 90.0%,如图 6(b)所示^[122]。他们认为可能是过量的 Al 原子形成了额外的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,从而容纳了更多有效的 Mn^{4+} 。Senden^[131] 在研究 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的浓度猝灭现象时发现,高浓度掺杂下能量直接从 Mn^{4+} 离子转移到猝灭中心,而非通过 $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ 间的能量迁移。Chen 等发现,尽管其他离子与 Mn^{4+} 共掺杂不能使得 Mn^{4+} 最优浓度增加,但共掺后的发射强度远高于相应的单掺杂样品^[103]。这可能是由于共掺离子未能均匀地占据 Mn^{4+} 的近邻格位,难以有效减小 Mn^{4+} 之间的能量传递。



处出现了两个发射波段,并且 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的最高能量传递效率为 93.21% (图 7(a))。Wei 等^[134] 在 $\text{Mg}_3\text{Y}_{2(1-y)}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 中通过共掺杂 Eu^{3+} ,发现共掺杂后的荧光粉在 298 ~ 523 K 温度范围内发光强度不断增强,其中 $\text{Mg}_3\text{Eu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 样品在 523 K 时的强度达到 298 K 时的 120% (图 7(b))。在 393 nm 的室温激发下,内量子产额从 15.1% 明显提高到 76.5%,说明能量传递对增强 Mn^{4+} 发光起作用。

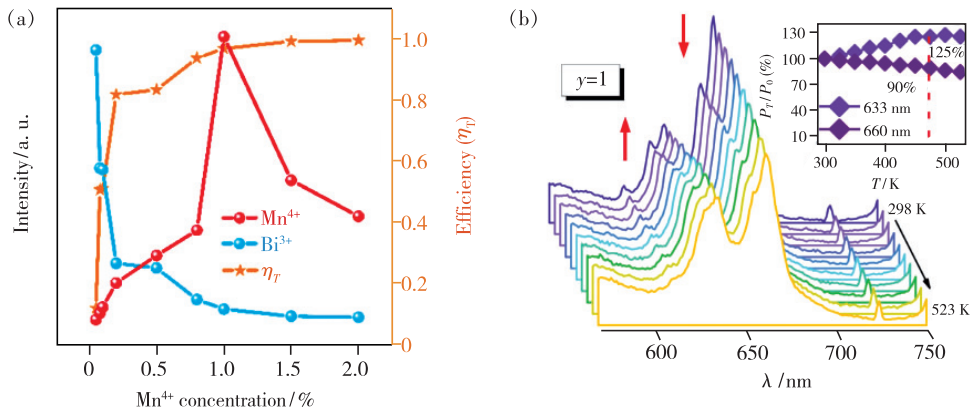


图7 (a) Bi^{3+} 、 Mn^{4+} 的发射强度以及随 Mn^{4+} 浓度变化的能量传递效率^[133]; (b) 298 ~ 523 K 下 $Mg_3Y_{2(1-y)}Ge_3O_{12}:0.01Mn^{4+}$ ($y=1$) 发射强度与温度的关系, 插图是相对强度比 (P_T/P_0) 随温度的变化^[134]。

Fig. 7 (a) Emission intensities of Bi^{3+} and Mn^{4+} and energy-transfer efficiencies as a function of the Mn^{4+} concentration^[133]. (b) Temperature-dependent PL spectra of $Mg_3Y_{2(1-y)}Ge_3O_{12}:0.01Mn^{4+}$ ($y=1$) at 298 – 523 K ($\lambda_{ex} = 380$ nm), the inset plots the relative peak intensity ratio (P_T/P_0) versus temperature^[134].

6 改善热猝灭性能和湿化学稳定性

6.1 改善热猝灭性能

荧光粉的热稳定性必须满足两个要求:(1) 在 150 °C 下的损失不得超过其量子产率的 10%;(2) 能够在各种工作温度下保持颜色质量^[135]。 Mn^{4+} 掺杂的红色荧光粉在较高温度下的发射强度会急剧下降, 这种热猝灭产生的原因存在不同说法。Paulusz^[26] 提出 Mn^{4+} 激活的氟化物的热猝灭是由于 2E 的电子热激发到 4T_2 , 之后直接无辐射跃迁到 4A_2 基态; 而 Blasse^[19] 与 Dorenbos^[136] 则认为热猝灭与电荷转移态和 4A_2 基态相交有关。图 8(a)、(b) 分别是说明不同热猝灭机制示意图, 大多数研究人员倾向于 Paulusz 的解释, 认为提高晶体场中 Mn^{4+} 的 4T_2 能级会提高 Mn^{4+} 的热猝灭温度。Senden 等^[131] 通过测量 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 在 4 ~ 600 K 之间的发光光谱、衰减曲线, 并比较其他 Mn^{4+} 掺杂氟化物荧光粉和氧化物荧光粉对温度的依赖, 发现随着 4T_2 能量的提高, 猝灭温度 $T_{1/2}$ 相应升高, 这表明猝灭是通过 4T_2 激发态和 4A_2 基态之间的热激活交叉产生的, 如图 8(c) 所示。调节 Mn^{4+} 所处格位的晶体场强度可以提高 4T_2 能级, 进而抑制 4T_2 和 4A_2 间可能发生的无辐射跃迁过程。当晶体场强度增大, 能级劈裂加大时, 2E 与 4T_2 能级间能量差增大, 电子无法热激发越过能垒 ΔE , 热猝灭性能就会改善。

通过 Arrhenius 方程能够估算激活能 ΔE :

$$I_T = \frac{I_0}{1 + c \exp(-\Delta E/\kappa T)}, \quad (7)$$

其中, I_0 是室温或零摄氏度下荧光粉的初始发射强度, I_T 是不同温度下的发射强度, c 是常数, κ 是 Boltzman 常数。

Gai 等^[137] 采取 Y^{3+} 替换 La^{3+} 制备了 $La_{2-x}Y_xMgTiO_6:Mn^{4+}$ 荧光粉, 其在 $x > 1.2$ 时获得高热稳定性, $x = 1.95$ 时的发光强度在 150 °C 达到室温下的 83.5%, 相比较之下, 未掺杂荧光粉在同样温度下只能达到室温下的 56.9% (图 8(d))。他们给出的解释是: 开始掺入量较小, $[Mg/TiO_6]$ 会膨胀, $Mn-O$ 键变长, 晶体场强度减小, 4T_2 能级降低, 无辐射跃迁几率增大; 随着掺入量增多, 晶格整体呈收缩趋势, 4T_2 能级又会被拉高, 热稳定性因此增强, 如图 8(e) 所示。Lang 等^[65] 用共沉淀法制备了 $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$ (KGSFM), 当 $x = 0.3$ 时, 423 K 的 KGSFM 发射强度较同温度未掺杂的 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ 增加 14%, 较室温下同组分增加 17%, 如图 8(f) 所示。原因是 Si 的引入导致晶胞收缩, $Mn-F$ 键缩短, 增强了 Mn^{4+} 形成的化学键刚性。KGSFM ($x = 0, 0.2, 0.3$) 的激活能分别为 1.31, 1.37, 1.64 eV, 与氮化物红色荧光粉 (~ 0.25 eV) 相比有了很大提升。综上所述, 通过格位取代来压缩 Mn^{4+} 所处的八面体, 使 $Mn-O/F$ 键长减小, 晶体场劈裂增大, 能垒 ΔE 增大, 能够改善热猝灭性能。

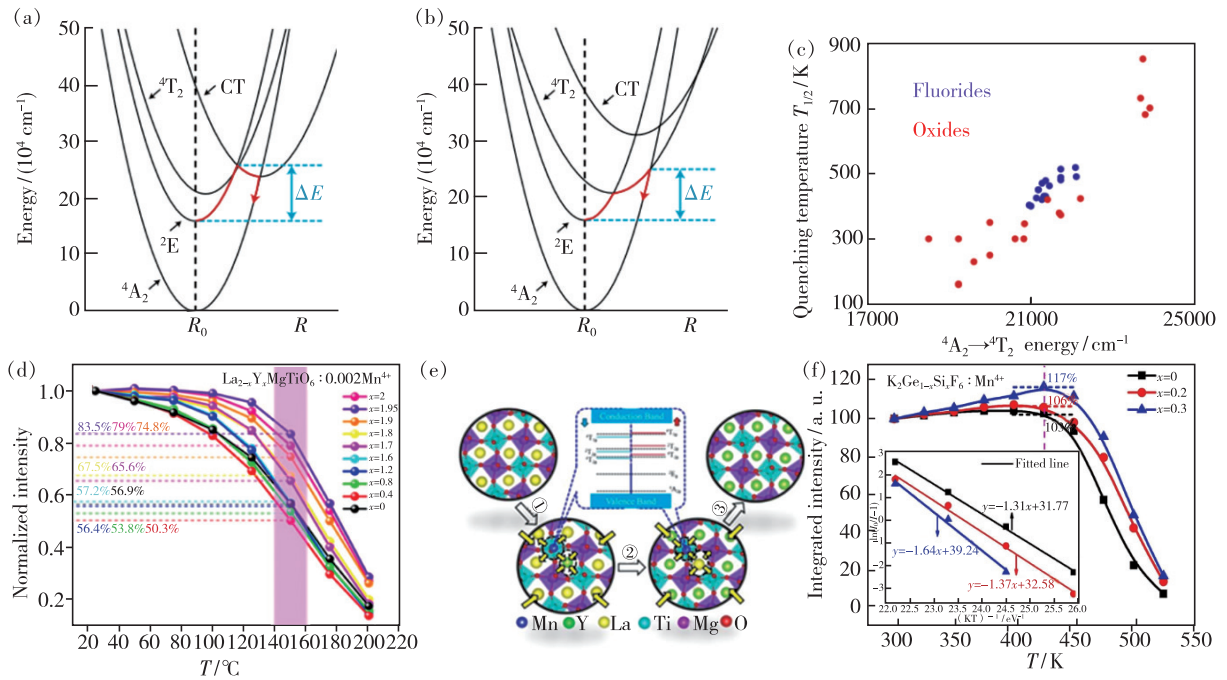


图 8 (a) ~ (b) $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ 电荷转移态的热激活交叉位形坐标图和 Mn^{4+} 的 4T_2 激发态热激活交叉导致发光猝灭的位形坐标图; (c) Mn^{4+} 激活的氟化物 (蓝点) 和氧化物 (红点) 的猝灭温度随 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁能量的变化^[131]; (d) 不同温度下 $La_{2-x}Y_xMgTiO_6:Mn^{4+}$ 荧光粉的归一化发射强度变化^[137]; (e) Y^{3+} 掺杂对 Mn^{4+} 能级结构的影响示意图^[137]; (f) KGSFM ($x=0, 0.2, 0.3$) 的积分强度随温度的变化, 插图是对应的荧光粉 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 随 $1/\kappa T$ 的拟合^[65]。

Fig. 8 Configuration coordinate diagrams showing luminescence quenching due to a thermally activated crossover *via* the $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ charge-transfer (CT) state (a) and thermally activated crossover *via* the $Mn^{4+} {}^4T_2$ excited state (b). (c) Quenching temperature $T_{1/2}$ of Mn^{4+} -doped fluoride phosphors as a function of the ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ transition energy. (d) Schematic illustration of the effect of Y^{3+} doping on energy level structure of Mn^{4+} ^[131]. (e) Red dashed line is a linear fit to the data points. Quenching temperature $T_{1/2}$ of Mn^{4+} -doped fluorides (blue dots) and Mn^{4+} -doped oxides (red dots) as a function of the ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ transition energy^[137]. (e) Decay times of $La_{2-x}Y_xMgTiO_6:Mn^{4+}$ phosphors upon the excitation of 350 nm and monitored at 700 nm^[137]. (f) Temperature-dependent integrated emission intensity of KGSFM ($x=0, 0.2, 0.3$). The inset shows plot of $\ln(I_0/I_T - 1)$ against $1/\kappa T$ of the corresponding KGSFM ($x=0, 0.2, 0.3$)^[65].

6.2 提高湿化学稳定性

由于 $[MnF_6]^{2-}$ 基团的表面水解, 氟化物荧光粉抗湿性较差, 造成相应的 WLED 在长期工作中性能劣化, 限制了该类材料在潮湿环境中的商业应用^[17]。Chen 等^[100] 研究了 $Lu_3Al_5O_{12}$ (简称为 LAG): Mn^{4+}, Mg^{2+} 与 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的抗湿性随时间的变化, 结果如图 9 (a)、(b) 所示。2 h 后, $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}, Mg^{2+}$ 的发射强度仍能保持初始值的 92.63%, 而 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 仅保持 0.04%。这表明, 铝酸盐荧光粉的抗湿性较好, 在湿度环境中发射强度衰减小。因此, 如何提高氟化物荧光粉的湿化学稳定性很关键, 目前主要有三种策略: (1) 表面包覆或表面钝化: 用相同结构的氟化物作为壳层来保护 Mn^{4+} ^[138-139] 或在表面包覆一些绝缘层, 减少

活性离子或基团的暴露。常用的包覆绝缘层有疏水烷基磷酸、十八烷基三甲氧基硅烷、扁桃酸、油酸、 CaF_2 ^[60]、 Al_2O_3 、 TiO_2 和纳米尺寸的碳层等^[140]。(2) 掺杂^[63], 改变荧光粉固有的性质。(3) 制备出氟化物荧光粉单晶, 依据是与多晶粉末相比, 单晶明显提高了量子效率、耐湿性和热稳定性^[49-50]。

Yu 等^[140] 用 $H_2C_2O_4$ 溶液处理 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ (KGF), 构造含 Mn^{4+} 极少的壳层结构, 即 $K_2Ge_{1-x}Mn_xF_6@K_2GeF_6$ 。由于在处理 KGF 颗粒表面固液平衡过程中, 在荧光粉核上原位沉积了含 Mn^{4+} 极少的表面壳层, 因此发光中心不会与外界湿度环境接触。经过处理的 KGF 荧光粉 (TKGF) 具有优异的耐水性能, 随着浸水时间延长, 发光强度相对于初始值几乎保持不变 (图 9 (c))。

Dong 等^[60]用 KF 和 $Ca(NO_3)_2$ 制备了 CaF_2 溶液,与已经制备好的 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ (KTFM) 荧光粉混合,得到 $KTF@CaF_2$ 。包覆后的 KTFM 发光强度高于 KTF,且 CaF_2 形成的保护层使得荧光粉的耐湿性也得到了提高。图 9(d) 所示的耐湿性测试中 $KTF@CaF_2$ 的发光强度仅下降了 13.6%,而 KTF 的发光强度下降了 93.2%。Hong 等^[66]把 $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 包覆聚丙二醇 (PPG) 和 $NaGdF_4:Dy^{3+}$ 纳米颗粒,前者能改善荧光粉的表面缺陷和提高其抗湿性,发光强度增加 11%,如图 9(e) 所示。图 9(f) 中,包覆聚丙二醇的 $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 在

水中浸泡到 120 h 的外观无明显变化,而未包覆的对照组外观已经呈暗黑色^[66]。Zhou 等^[49]采用简便的溶剂交换法制备了 $Cs_2TiF_6:Mn^{4+}$ (CTFM) 单晶,在高湿度 (85%) 和较高温度 (85 °C) 的环境中,CTFM 多晶粉末的黄色在 6 h 后迅速转变为棕色,而 CTFM 单晶粉末在 48 h 后仍保持黄色,PL 强度与初始值相比几乎保持在 100%,对照的商业 KSFM 粉末的 PL 强度则低至初始值的 30%。而在仅 6 h 后,CTFM 多晶粉末的 PL 强度迅速下降到初始值的 10% 左右。这些结果清楚地表明 CTFM 单晶的抗湿性能有了显著的改善^[49]。

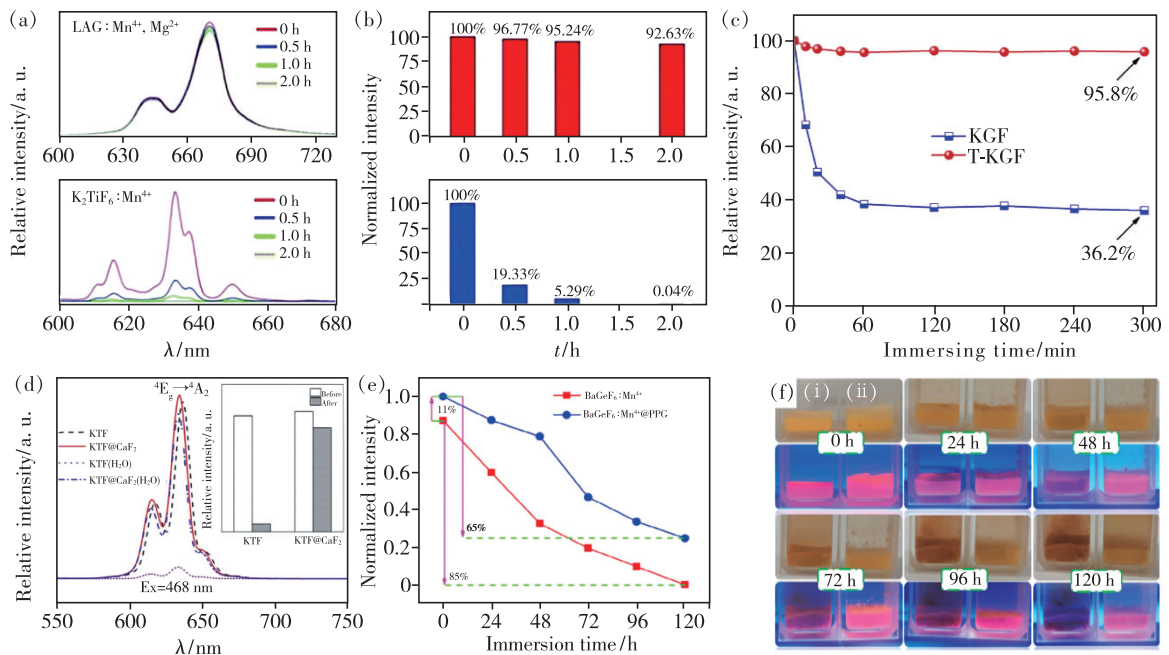


图 9 (a) ~ (b) $LAG:0.003Mn^{4+},0.003Mg^{2+}$ $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 在去离子水中浸泡数小时的发射光谱和归一化强度^[100]; (c) 去离子水中 KGF 与处理后的 KGF 发光强度随时间的变化^[140]; (d) KTF、 $KTF@CaF_2$ 荧光粉在蒸馏水中浸泡 2 h 前后的发射强度和强发射柱状图^[60]; (e) $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 和 $BaGeF_6:Mn^{4+}@PPG$ 在 635 nm 处的发光强度与浸泡时间的关系^[66]; (f) (i) 和 (ii) 分别是 $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 和 $BaGeF_6:Mn^{4+}@PPG$ 在日光和蓝光照射下的不同浸泡时间图像^[66]。

Fig. 9 Emission spectra ($\lambda_{ex} = 326$ nm) (a), normalized intensity (b) of $LAG:0.003Mn^{4+},0.003Mg^{2+}$ and $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ red phosphors after immersion in deionized water for several hours^[100]. (c) Integrated PL intensities of KGF and T-KGF phosphors as a function of time in deionized water^[140]. (d) Emission intensity of KTF, $KTF@CaF_2$ phosphors before, and after, 2 h immersion in distilled water and strong emission bar charts^[60]. (e) Dependence of the luminescence intensity at 635 nm on immersion time of $BaGeF_6:Mn^{4+}$ and $BaGeF_6:Mn^{4+}@PPG$ ^[66]. (f) Physical photos of $BaGeF_6:Mn^{4+}$ (i) and $BaGeF_6:Mn^{4+}@PPG$ (ii) red phosphors with different immersion time under the sunlight and blue light, respectively^[66].

7 总结与展望

Mn^{4+} 激活的红色荧光粉以其宽带吸收、窄带发射、色纯度高以及成本低的优点,在白光 LED

室内照明、农业上辅助植物生长、背光显示等领域具有重要应用前景。本文综述了 Mn^{4+} 激活的典型 LED 红色荧光粉研究进展,主要总结了各种 Mn^{4+} 激活的氟化物和铝酸盐荧光粉的光谱学性

能,以及从机理上优化光谱学性能、改善热猝灭性能和化学稳定性的最新进展。目前, Mn^{4+} 激活的典型 LED 红色荧光粉的结构调控、性能突破和实用化依然面临着挑战:

(1) 对于 Mn^{4+} 激活的氟化物荧光粉,首先其抗湿性较差,在表面包覆相同结构的氟化物壳层或绝缘层来保护内部 Mn^{4+} 发光中心以及制备荧光粉单晶,都能有效提高湿化学稳定性;其次,它的外量子效率较低,通过格位(共)取代降低 Mn^{4+} 所处局域晶体场的对称性,可提高跃迁几率,进而提高外量子效率。优化合成方法和减少基质缺陷来减小浓度猝灭,提高有效掺杂浓度,使之尽可能接近理论的最佳掺杂浓度,也可以提高外量子效率。此外,其制备过程易对环境产生污染,虽然少数文献提及可以采用低毒原料制备氟化物荧光粉,但未得到推广,故研究出不使用 HF 合成 Mn^{4+} 掺杂氟化物红色荧光粉且具有普遍适用性的方法很有意义。

(2) 对于 Mn^{4+} 激活的铝酸盐荧光粉,首先,其内量子效率较低,通过平衡电荷、减小非辐射跃迁、改善浓度猝灭、引入敏化剂离子等策略均能提高发光强度和内量子效率。其次,它的发光波段超过了人眼感受的敏感限度,在蓝光波段激发弱。在同时兼顾效率的基础上,通过掺杂降低基质共价性,以此促进波长从深红色到橙色/红色的蓝移和增强蓝光区域的吸收,有待继续研究。

总之,对于 Mn^{4+} 激活的红色荧光粉,继续探索新型掺杂基质,通过格位(共)取代和优化合成方法等策略,制备出强烈吸收蓝光、有效发射带在 610 ~ 630 nm 之间、量子产率高、在温度和湿度苛刻的环境下能保持化学和热稳定性的荧光粉,是非常必要的。

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.20210148>.

参 考 文 献:

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [2] LI J H, YAN J, WEN D W, *et al.* Advanced red phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(37): 8611-8623.
- [3] ZHANG X J, YU J B, WANG J, *et al.* All-inorganic light convertor based on phosphor-in-glass engineering for next-generation modular high-brightness white LEDs/LDs [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(4): 986-995.
- [4] CHEN W T, SHEU H S, LIU R S, *et al.* Cation-size-mismatch tuning of photoluminescence in oxynitride phosphors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(19): 8022-8025.
- [5] ZHANG X J, TSAI Y T, WU S M, *et al.* Facile atmospheric pressure synthesis of high thermal stability and narrow-band red-emitting $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for high color rendering index white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(30): 19612-19617.
- [6] FELDMANN C, JÜSTEL T, RONDA C R, *et al.* Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13(7): 511-516.
- [7] DAICHO H, IWASAKI T, ENOMOTO K, *et al.* A novel phosphor for glareless white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3(1): 1132-1-8.
- [8] ZEUNER M, SCHMIDT P J, SCHNICK W. One-pot synthesis of single-source precursors for nanocrystalline LED phosphors $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(12): 2467-2473.
- [9] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—a review [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, 8(7-8): 588-600.
- [10] STEIGERWALD D A, BHAT J C, COLLINS D, *et al.* Illumination with solid state lighting technology [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2002, 8(2): 310-320.
- [11] HUANG X Y. Red phosphor converts white LEDs [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(10): 748-749.
- [12] ZHAO M, ZHANG Q Y, XIA Z G. Narrow-band emitters in LED backlights for liquid-crystal displays [J]. *Mater. Today*, 2020, 40: 246-265.
- [13] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white

- light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006,9(4):H22-H25.
- [14] LI Y Q, VAN STEEN J E J, VAN KREVEL J W H, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) LED conversion phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006,417(1-2):273-279.
- [15] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting $Sr[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014,13(9):891-896.
- [16] SCHMIECHEN S, SCHNEIDER H, WAGATHA P, *et al.* Toward new phosphors for application in illumination-grade white pc-LEDs: the nitridomagnesosilicates $Ca[Mg_3SiN_4]:Ce^{3+}$, $Sr[Mg_3SiN_4]:Eu^{2+}$, and $Eu[Mg_3SiN_4]$ [J]. *Chem. Mater.*, 2014,26(8):2712-2719.
- [17] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, JOOS J J, *et al.* Red Mn^{4+} -doped fluoride phosphors: why purity matters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(22):18845-18856.
- [18] CHEN D Q, ZHOU Y, ZHONG J S. A review on Mn^{4+} activators in solids for warm white light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2016,6(89):86285-86296.
- [19] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer, 1994.
- [20] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷, 等. Mn^{4+} 掺杂氟化物窄带发射红色荧光粉的研究进展 [J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(11):1111-1125.
- ZHOU Y Y, WANG L Y, DENG T T, *et al.* Recent advances in Mn^{4+} -doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors [J]. *Sci. Sinica Technol.*, 2017,47(11):1111-1125. (in Chinese)
- [21] ADACHI S. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202:263-281.
- [22] ADACHI S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors: a review [J]. *J. Lumin.*, 2018,197:119-130.
- [23] ADACHI S. Crystal-field and Racah parameters of Mn^{4+} ion in red and deep red-emitting phosphors: fluoride *versus* oxide phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2020,218:116829.
- [24] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M, *et al.* Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016,5(1):R3067-1-11.
- [25] 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(1):4312-1-10.
- [26] PAULUSZ A G. Efficient $Mn(IV)$ emission in fluorine coordination [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1973,120(7):942-947.
- [27] ADACHI S, TAKAHASHI T. Photoluminescent properties of $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ red phosphor synthesized from aqueous $HF/KMnO_4$ solution [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009,106(1):013516-1-6.
- [28] ARAI Y, TAKAHASHI T, ADACHI S. Photoluminescent properties of $K_2SnF_6 \cdot H_2O:Mn^{4+}$ red phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2010,32(9):1095-1101.
- [29] XU Y K, ADACHI S. Properties of $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ and $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ red phosphors synthesized by wet chemical etching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009,105(1):013525-1-6.
- [30] ADACHI S, TAKAHASHI T. Direct synthesis and properties of $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ phosphor by wet chemical etching of Si wafer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008,104(2):023512-1-3.
- [31] LIN C C, MEIJERINK A, LIU R S. Critical red components for next-generation white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016,7(3):495-503.
- [32] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Ultrafast green ion-exchange and short lifetime of efficient $(NH_4)_3SiF_7:Mn^{4+}$ millimeter-sized single crystal for backlight displays [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020,847:156550-1-10.
- [33] XI L Q, PAN Y X, ZHU M M, *et al.* Abnormal site occupancy and high performance in warm WLEDs of a novel red phosphor, $NaHF_2:Mn^{4+}$, synthesized at room temperature [J]. *Dalton Trans.*, 2017,46(40):13835-13844.
- [34] WANG J Y, LANG T C, FANG S Q, *et al.* Discovery of an environmentally friendly water-soluble luminous material with interstitial site occupancy [J]. *ACS Susta. Chem. Eng.*, 2021,9(7):2717-2726.
- [35] XU H P, HONG F, CHEN Z Y, *et al.* Green route, room-temperature synthesis and luminescence properties of a non-rare-earth doping Zn^{2+} based narrow-band red phosphor for WLEDs [J]. *J. Lumin.*, 2019,216:116695.
- [36] ZHU Y W, CAO L Y, BRIK M G, *et al.* Facile synthesis, morphology and photoluminescence of a novel red fluoride

- nanophosphor $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(26):6420-6426.
- [37] MING H, LIU L L, HE S A, *et al.* An ultra-high yield of spherical $\text{K}_2\text{NaScF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor and its application in ultra-wide color gamut liquid crystal displays [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(24):7237-7248.
- [38] KIM M, PARK W B, BANG B, *et al.* A novel Mn^{4+} -activated red phosphor for use in light emitting diodes, $\text{K}_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017,100(3):1044-1050.
- [39] LIN H, HU T, HUANG Q M, *et al.* Non-rare-earth $\text{K}_2\text{XF}_7:\text{Mn}^{4+}$ ($X = \text{Ta}, \text{Nb}$): a highly-efficient narrow-band red phosphor enabling the application in wide-color-gamut LCD [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2017,11(6):1700148-1-10.
- [40] FANG M H, YANG T H, LESNIEWSKI T, *et al.* Hydrogen-containing $\text{Na}_3\text{HTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_8$ narrow-band phosphor for light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019,4(2):527-533.
- [41] DONG X L, PAN Y X, JIA Y J, *et al.* Improved luminescence properties of a novel red dodeca-fluoride phosphor $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ with extraordinary thermal stability for WLED application [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(18):6299-6305.
- [42] SIJBOM H F, VERSTRAETE R, JOOS J J, *et al.* $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017,7(9):3332-3365.
- [43] HUANG L, ZHU Y W, ZHANG X J, *et al.* HF-free hydrothermal route for synthesis of highly efficient narrow-band red emitting phosphor $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6:x\text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(5):1495-1502.
- [44] LIAO C X, CAO R P, MA Z J, *et al.* Synthesis of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor from SiO_2 powders *via* redox reaction in HF/KMnO_4 solution and their application in warm-white LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013,96(11):3552-3556.
- [45] WEI L L, LIN C C, FANG M H, *et al.* A low-temperature co-precipitation approach to synthesize fluoride phosphors $\text{K}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($M = \text{Ge}, \text{Si}$) for white LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015,3(8):1655-1660.
- [46] WANG Z L, ZHOU Y Y, LIU Y, *et al.* Highly efficient red phosphor $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2015,5(100):82409-82414.
- [47] JIANG X Y, PAN Y X, HUANG S M, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of red phosphor $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(13):2301-2306.
- [48] YOSHIMURA K, FUKUNAGA H, IZUMI M, *et al.* White LEDs using the sharp β -sialon: Eu phosphor and Mn-doped red phosphor for wide-color gamut display applications [J]. *J. Soc. Inf. Display*, 2016,24(7):449-453.
- [49] SHI D X, LIANG Z B, ZHANG X, *et al.* Synthesis, structure and photoluminescence properties of a novel $\text{Rb}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for solid-state lighting [J]. *J. Lumin.*, 2020,226:117491.
- [50] 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.
- [51] WANG Y J, YU C K, ZHOU Y Y, *et al.* Mn^{4+} doped narrowband red phosphors with short fluorescence lifetime and high color stability for fast-response backlight display application [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021,855:157347.
- [52] TAKAHASHI T, ADACHI S. Mn^{4+} -activated red photoluminescence in K_2SiF_6 phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008,155(12):E183-E188.
- [53] WU Q Y, LIAO C X, PAN J Q, *et al.* HF-free molten salt route for synthesis of highly efficient and water-resistant $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for warm white LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(12):6901-6912.
- [54] STOLL C, BANDEMEHR J, KRAUS F, *et al.* HF-free synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$: a red-emitting phosphor [J]. *Inorg. Chem.*, 2019,58(9):5518-5523.
- [55] LI H, LIU Y, TANG S, *et al.* Luminescence properties of Mn^{4+} with high ${}^2\text{E}_g$ level energy in the polyfluoride $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2020,49(33):11613-11617.
- [56] MENG S Q, ZHOU Y Y, WAN W, *et al.* Facile *in situ* synthesis of zeolite-encapsulating $\text{Cs}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for application in WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(5):1345-1352.
- [57] JANG M K, CHO Y S, HUH Y D. Preparation of red-emitting $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors for three-band white LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2020,101:109734-1-5.
- [58] LI Q Y, YU L, WU W P, *et al.* Novel $\text{BaGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 1$) red phosphors for warm white LEDs: hydrothermal synthesis and photoluminescence properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021,852:156995.
- [59] HONG F, PANG G, DIAO L J, *et al.* Local structure modulation of Mn^{4+} -doped $\text{Na}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{F}_6$ red phosphors for enhancement of emission intensity, moisture resistance, thermal stability and application in warm pc-WLEDs [J]. *Dalton Trans.*,

2020,49(39):13805-13817.

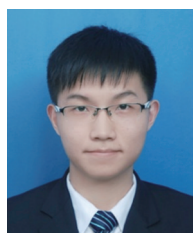
- [60] DONG Q Z, GUO C J, HE L, *et al.* Improving the moisture resistance and luminescent properties of $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ by coating with CaF_2 [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2019, 115:98-104.
- [61] LIU Y M, WANG T M, TAN Z R, *et al.* Novel emission bands of $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ phosphors induced by the cation exchange method [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(5):6243-6249.
- [62] WANG L Y, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* An efficient and stable narrow band Mn^{4+} -activated fluorotitanate red phosphor $Rb_2TiF_6:Mn^{4+}$ for warm white LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(32):8670-8678.
- [63] FANG S Q, HAN T, LANG T C, *et al.* Synthesis of a novel red phosphor $K_{2-x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ and its enhanced luminescence performance, thermal stability and waterproofness [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 808:151697.
- [64] HONG F, YANG L, XU H P, *et al.* A red-emitting Mn^{4+} activated phosphor with controlled morphology and two-dimensional luminescence nanofiber film: synthesis and application for high-performance warm white light-emitting diodes (WLEDs) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 808:151551.
- [65] LANG T C, HAN T, FANG S Q, *et al.* Improved phase stability of the metastable $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ phosphors with high thermal stability and water-proof property by cation substitution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 380:122429.
- [66] HONG F, XU H P, PANG G, *et al.* Moisture resistance, luminescence enhancement, energy transfer and tunable color of novel core-shell structure $BaGeF_6:Mn^{4+}$ phosphor [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 390:124579.
- [67] JIA Y J, PAN Y X, ZHU J W, *et al.* *In situ* organic solvent-free synthesis of a novel red emitting Mn^{4+} doped $KRbGeF_6$ phosphor at the room temperature [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(38):13226-13232.
- [68] JIANG C Y, PENG M Y, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn^{4+} -doped heterodialkaline fluorogermanate red phosphor with high quantum yield and spectral luminous efficacy for warm-white-light-emitting device application [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(23):14705-14714.
- [69] ZHANG L, XI L Q, PAN Y X, *et al.* Synthesis and improved photoluminescence of hexagonal crystals of $Li_2ZrF_6:Mn^{4+}$ for warm WLED application [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(46):16516-16523.
- [70] HONG F, XU H P, YANG L, *et al.* Mn^{4+} nonequivalent-doped Al^{3+} -based cryolite high-performance warm WLED red phosphors [J]. *New J. Chem.*, 2019, 43(37):14859-14871.
- [71] LIU Y M, WANG T M, ZHANG X Z, *et al.* Synthesis, luminescence properties and nephelauxetic effect of Nano stick phosphors $K_3AlF_6:Mn^{4+}$ for warm white LED [J]. *J. Mater. Sci. :Mater. Electron.*, 2019, 30(2):1870-1877.
- [72] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Implementation of high color quality, high luminous warm WLED using efficient and thermally stable $Rb_3AlF_6:Mn^{4+}$ as red color converter [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 795:453-461.
- [73] MING H, ZHANG J F, LIU L L, *et al.* Luminescent properties of a $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$ red phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(9):R149-R155.
- [74] HUMAYOUN U B, KWON S B, SAMI S K, *et al.* $(NH_4)_3AlF_6:Mn^{4+}$ a novel red phosphor-Facile synthesis, structure and luminescence characteristics [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 776:594-598.
- [75] HONG F, XU H P, PANG G, *et al.* Optical characteristics, morphology evolution and thermal stability of novel red-emitting Mn^{4+} -activated $K_2LiAl_{1-y}Ga_yF_6$ solid solution phosphors for high-performance warm WLED [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 824:153818.
- [76] LIANG Z B, YANG Z F, XIE X L, *et al.* Electronic and optical properties of a novel fluoroaluminate red phosphor $Cs_2NaAl_3F_{12}:Mn^{4+}$ with high color purity for white light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(33):12459-12465.
- [77] LI D, PAN Y X, LIN Y, *et al.* Comparative investigation on solvent-related morphology and luminescence properties of a novel red phosphor $NaRbSnF_6:Mn^{4+}$ for WLEDs application [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228:117577.
- [78] DENG T T, WEI J R, GUO R F, *et al.* Investigation into chemical function in a Mn^{4+} -activated Li-phase cryolite synthesis for green synthetic design [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 819:153005-1-10.
- [79] ZHU M M, PAN Y X, WU M M, *et al.* Synthesis and improved photoluminescence of a novel red phosphor $LiSrGaF_6:Mn^{4+}$ for applications in warm WLEDs [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(37):12944-12950.
- [80] XU H P, HONG F, PANG G, *et al.* Co-precipitation synthesis, luminescent properties and application in warm WLEDs of $Na_3CaF_6:Mn^{4+}$ red phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219:116960.

- [81] SHI D X, XIE X L, PU H Q, *et al.* Communication-luminescence properties of a novel $1 \text{ Rb}_2\text{KGaF}_6: \text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphor for solid-state lighting [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(12):126001.
- [82] MING H, LIU S F, LIU L L, *et al.* Highly regular, uniform $\text{K}_3\text{ScF}_6: \text{Mn}^{4+}$ phosphors; facile synthesis, microstructures, photoluminescence properties, and application in light-emitting diode devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(23):19783-19795.
- [83] WANG Y J, ZHOU Y Y, SONG E H. Ammonium salt conversion towards Mn^{4+} doped $(\text{NH}_4)_2\text{NaScF}_6$ narrow-band red-emitting phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 811:151945.
- [84] ZHU Y W, HUANG L, BRIK M G, *et al.* Anomalous photoluminescence from a $\text{K}_2\text{LiInF}_6: \text{Mn}^{4+}$ phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(24):8085-8090.
- [85] MING H, ZHANG J F, LIU S F, *et al.* A green synthetic route to $\text{K}_2\text{NbF}_7: \text{Mn}^{4+}$ red phosphor for the application in warm white LED devices [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 86:352-359.
- [86] JIA Y J, PAN Y X, LI Y Q, *et al.* Improved moisture-resistant and luminescence properties of a red phosphor based on dodecafluoride $\text{K}_3\text{RbGe}_2\text{F}_{12}: \text{Mn}^{4+}$ through surface modification [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(1):231-238.
- [87] KUMADA N, YANAGIDA S, TAKEI T, *et al.* Hydrothermal synthesis and crystal structure of new red phosphors, $\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$ ($M: \text{Nb}, \text{Ta}$) [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2019, 115:170-175.
- [88] HE S A, XU F F, HAN T T, *et al.* A Mn^{4+} -doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 392:123657-1-10.
- [89] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a C_{2v} group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn^{4+} -activated oxyfluoride $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40):10524-10532.
- [90] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, *et al.* Luminescence, energy transfer and optical thermometry of a novel narrow red emitting phosphor: $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4: \text{Mn}^{4+}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(41):14331-14340.
- [91] LIANG Z B, YANG Z F, TANG H J, *et al.* Synthesis, luminescence properties of a novel oxyfluoride red phosphor $\text{BaTiOF}_4: \text{Mn}^{4+}$ for LED backlighting [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 90:89-94.
- [92] MING H, ZHANG J F, LIU L L, *et al.* A novel $\text{Cs}_2\text{NbOF}_3: \text{Mn}^{4+}$ oxyfluoride red phosphor for light-emitting diode devices [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(45):16048-16056.
- [93] DONG X L, PAN Y X, LI D, *et al.* A novel red phosphor of Mn^{4+} ion-doped oxyfluoroniobate BaNbOF_3 for warm WLED applications [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(37):5641-5646.
- [94] ZHANG Y T, QIAO X, WAN J, *et al.* Facile synthesis of monodisperse YAG: Ce^{3+} microspheres with high quantum yield via an epoxide-driven sol-gel route [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(35):8952-8957.
- [95] WAN J, ZHANG Y T, WANG Y, *et al.* Facile synthesis of monodisperse $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ cage-like microspheres with an excellent luminescence quantum yield [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(13):3346-3351.
- [96] KANG H G, PARK J K, KIM C H, *et al.* Luminescence properties of $\text{MAl}_2\text{O}_9: \text{Mn}^{4+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) for UV LEDs [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2009, 117(1365):647-649.
- [97] ZHENG Y J, ZHANG H M, ZHANG H R, *et al.* Co-substitution in $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{O}_{19}$ phosphors; local structure evolution, photoluminescence tuning and application for plant growth LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(15):4217-4224.
- [98] MURATA T, TANOUE T, IWASAKI M, *et al.* Fluorescence properties of Mn^{4+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(3-4):207-212.
- [99] LIU Z, YUWEN M H, LIU J Q, *et al.* Electrospinning, optical properties and white LED applications of one-dimensional $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}: \text{Mn}^{4+}$ nanofiber phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(7):5674-5679.
- [100] CHEN Y B, WU K L, HE J, *et al.* A bright and moisture-resistant red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$ garnet phosphor for high-quality phosphor-converted white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(34):8828-8835.
- [101] SUN Q, WANG S Y, DEVAKUMAR B, *et al.* $\text{CaYAlO}_4: \text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$; an efficient far-red-emitting phosphor for indoor plant growth LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 785:1198-1205.
- [102] HU J X, HUANG T H, ZHANG Y P, *et al.* Enhanced deep-red emission from $\text{Mn}^{4+}/\text{Mg}^{2+}$ co-doped CaGdAlO_4 phosphors for plant cultivation [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(7):2455-2466.
- [103] CHEN D Q, ZHOU Y, XU W, *et al.* Enhanced luminescence of $\text{Mn}^{4+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ red phosphor via impurity doping [J]. *J.*

Mater. Chem. C, 2016,4(8):1704-1712.

- [104] ZHU Y J, QIU Z X, AI B Y, *et al.* Significant improved quantum yields of $CaAl_{12}O_{19}: Mn^{4+}$ red phosphor by co-doping Bi^{3+} and B^{3+} ions and dual applications for plant cultivations [J]. *J. Lumin.*, 2018, 201:314-320.
- [105] ZHAO Y, SHI L, HAN Y J, *et al.* Luminescent properties of Zn^{2+} -doped $CaAl_{12}O_{19}: Mn^{4+}$ deep-red phosphor for indoor plant cultivation [J]. *Ceram. Int.*, 2019,45(7):8265-8270.
- [106] LI Y N, XIAO Z H, XU L Z, *et al.* Fluorescence enhancement mechanism in phosphor $CaAl_{12}O_{19}: Mn^{4+}$ modified with alkali-chloride [J]. *Micro Nano Lett.*, 2013,8(5):254-257.
- [107] XU Y D, ZHANG Y, WANG L, *et al.* Red emission enhancement for $CaAl_{12}O_{19}: Cr^{3+}$ and $CaAl_{12}O_{19}: Mn^{4+}$ phosphors [J]. *J. Mater. Sci; Mater. Electron.*, 2017,28(16):12032-12038.
- [108] SHU W, JIANG L L, XIAO S G, *et al.* GeO_2 dopant induced enhancement of red emission in $CaAl_{12}O_{19}: Mn^{4+}$ phosphor [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2012,177(2):274-277.
- [109] KONG L, LIU Y Y, DONG L P, *et al.* Enhanced red luminescence in $CaAl_{12}O_{19}: Mn^{4+}$ via doping Ga^{3+} for plant growth lighting [J]. *Dalton Trans.*, 2020,49(6):1947-1954.
- [110] FANG S Q, LANG T C, HAN T, *et al.* Zero-thermal-quenching of Mn^{4+} far-red-emitting in $LaAlO_3$ perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,389:124297.
- [111] ZHANG Y L, HUANG Y D, LI M H, *et al.* Tuning the luminescence properties of Mn^{4+} -activated $CaYAlO_4$ phosphor by co-doping cations for indoor plant cultivation [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(8):4373-4383.
- [112] LI X, LI W H, HOU B F, *et al.* Investigation of enhanced far-red emitting phosphor $GdAlO_3: Mn^{4+}$ by impurity doping for indoor plant growth LEDs [J]. *Phys. B: Phys. Condens. Matter*, 2020,581:411953.
- [113] HU J X, ZHAO Y, CHEN B J, *et al.* An investigation of Mn^{4+} doped $BeAl_2O_4$ single crystal for WLEDs application [J]. *Ceram. Int.*, 2018,44(16):20220-20226.
- [114] JI H P, HOU X H, MOLOKEEV M S, *et al.* Ultrabroadband red luminescence of Mn^{4+} in $MgAl_2O_4$ peaking at 651 nm [J]. *Dalton Trans.*, 2020,49(17):5711-5721.
- [115] TRUNG D Q, TU N, QUANG N V, *et al.* Non-rare-earth dual green and red-emitting Mn-doped $ZnAl_2O_4$ phosphors for potential application in plan-growth LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020,845:156326.
- [116] TIAN C, LIN H, ZHANG D W, *et al.* Mn^{4+} activated Al_2O_3 red-emitting ceramic phosphor with excellent thermal conductivity [J]. *Opt. Express*, 2019,27(22):32666-32678.
- [117] SUN L L, DEVAKUMAR B, LIANG J, *et al.* Simultaneously enhanced far-red luminescence and thermal stability in $Ca_3Al_4ZnO_{10}: Mn^{4+}$ phosphor via Mg^{2+} doping for plant growth lighting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,785:312-319.
- [118] SASAKI T, FUKUSHIMA J, HAYASHI Y, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of a novel $Sr_2Al_6O_{11}: Mn^{4+}$ red phosphor prepared with a B_2O_3 flux [J]. *J. Lumin.*, 2018,194:446-451.
- [119] GU S M, XIA M, ZHOU C, *et al.* Red shift properties, crystal field theory and nephelauxetic effect on Mn^{4+} -doped $SrMgAl_{10-y}Ga_yO_{17}$ red phosphor for plant growth LED light [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,396:125208.
- [120] CAO R, AN C S, TIAN L H. Photoluminescence properties of novel deep red-emission phosphor $BaZn_{1.06}Al_{9.94}O_{17}: Mn^{4+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2019,210:66-69.
- [121] WANG B, LIN H, HUANG F, *et al.* Non-rare-earth $BaMgAl_{10-2x}O_{17}: xMn^{4+}, xMg^{2+}$: a narrow-band red phosphor for use as a high-power warm w-LED [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(10):3515-3524.
- [122] ZHONG Y, ZHOU Y, ZHOU C, *et al.* Two targets with one strategy: insights into the role of aluminum atoms on the luminescence properties and thermal stability in Mn^{4+} -doped calcium aluminosilicate phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020,849:156567.
- [123] WU Y B, ZHUANG Y X, XIE R J, *et al.* Novel Mn^{4+} doped red phosphors composed of $MgAl_2O_4$ and $CaAl_{12}O_{19}$ phases for light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2020,49(11):3606-3614.
- [124] ZHU Y T, LI C X, DENG D G, *et al.* A high-sensitivity dual-mode optical thermometry based on one-step synthesis of $Mn^{2+}: BaAl_{12}O_{19}-Mn^{4+}: SrAl_{12}O_{19}$ solid solution phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021,853:157262.
- [125] XIONG F B, LIN L X, LIN H F, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Mn^{4+} in $M_4Al_{14}O_{25}$ ($M = Sr$ or Mg) compounds as red-light phosphors for white LED [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2019,117:299-303.
- [126] WANG B, LIN H, XU J, *et al.* $CaMg_2Al_{16}O_{27}: Mn^{4+}$ -based red phosphor: a potential color converter for high-powered warm

- W-LED [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014,6(24):22905-22913.
- [127] WU Y B, ZHUANG Y X, LV Y, *et al.* A high-performance non-rare-earth deep-red-emitting $\text{Ca}_{14-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for high-power plant growth LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,781:702-709.
- [128] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016,84:59-117.
- [129] DONG L P, ZHANG L, JIA Y C, *et al.* Enhancing luminescence and controlling the Mn valence state of $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_{x-y+\delta}\text{O}_{12}:\text{yMn}$ phosphors by the design of the garnet structure [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(6):7334-7344.
- [130] ZHONG Y, GAI S J, XIA M, *et al.* Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far-red-emitting phosphor $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ based on chemical unit engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019,374:381-391.
- [131] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red Mn^{4+} luminescence in Mn^{4+} -doped fluoride LED phosphors [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2018,7(1):8-1-13.
- [132] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Phys. Lett. A*, 1968,28(6):444-445.
- [133] HUANG D Y, DANG P P, LIAN H Z, *et al.* Luminescence and energy-transfer properties in $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -codoped $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ double-perovskite phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2019,58(22):15507-15519.
- [134] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, *et al.* Strategies for designing antithermal-quenching red phosphors [J]. *Adv. Sci.*, 2020,7(8):1903060-1-9.
- [135] NAIR G B, SWART H C, DHOBLE S J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): phosphor synthesis, device fabrication and characterization [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2020,109:100622-1-36.
- [136] DORENBOS P. Charge transfer bands in optical materials and related defect level location [J]. *Opt. Mater.*, 2017,69:8-22.
- [137] GAI S J, ZHU H F, GAO P X, *et al.* Structure analysis, tuning photoluminescence and enhancing thermal stability on Mn^{4+} -doped $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{MgTiO}_6$ red phosphor for agricultural lighting [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(12):20173-20182.
- [138] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* Moisture-resistant Mn^{4+} -doped core-shell-structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(12):3843-3847.
- [139] HUANG L, LIU Y, YU J B, *et al.* Highly stable $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}@ \text{K}_2\text{SiF}_6$ composite phosphor with narrow red emission for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(21):18082-18092.
- [140] YU H J, WANG B C, BU X Y, *et al.* A facile *in situ* surface-coating passivation strategy for improving the moisture resistance of Mn^{4+} -activated fluoride red phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(11):18281-18286.



章伟 (1998 -), 男, 安徽舒城人, 硕士研究生, 2020 年于合肥工业大学获得学士学位, 主要从事 Mn^{4+} 掺杂 LED 红色荧光粉的研究。
E-mail: 22026049@zju.edu.cn



乔旭升 (1980 -), 男, 河南洛阳人, 博士, 副教授, 博士研究生导师, 2007 年于浙江大学获得博士学位, 主要从事发光玻璃陶瓷、荧光粉与分子动力学模拟方面的教学与科研工作。
E-mail: qiaoxun@zju.edu.cn