

文章编号: 1000-7032(2026)04-0602-11

Mn⁴⁺激活氟化物红光荧光晶体

王兆武¹, 朱德荣^{1*}, 李 豪¹, 李素芳¹, 沈俊芳¹,
赵鹏博¹, 闵志宇^{2*}, 姬海鹏^{3*}

(1. 洛阳理工学院 智能制造学院, 河南 洛阳 471023;

2. 河南机电职业学院, 河南 郑州 451191;

3. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: Mn⁴⁺激活红光荧光氟化物是白光发光二极管用荧光材料的研究热点之一, 其宏观晶体在耐水解劣化、热猝灭、量子效率等方面具有显著优势。本文对 Mn⁴⁺激活氟化物荧光晶体的体系、制备方法、发光性能等进行综述, 详细阐述了溶剂挥发法、基质晶体合成+离子交换两步法、溶剂交换法、氟化相转变法、降温结晶法及其优缺点。讨论了当前宏观晶体在制备过程中亟待解决的问题, 包括 Mn⁴⁺价态稳定性控制、氟化物基质溶解度调控、环保等问题。最后对该类材料的应用等进行了展望, 以期对高效 Mn⁴⁺激活红光荧光晶体的研发有所裨益。

关键词: 荧光粉; Mn⁴⁺; 晶体; 制备方法

中图分类号: O482. 31

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250284

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250284

Mn⁴⁺-activated Fluoride Red-emitting Crystals

WANG Zhaowu¹, ZHU Derong^{1*}, LI Hao¹, LI Sufang¹, SHEN Junfang¹,
ZHAO Pengbo¹, MIN Zhiyu^{2*}, JI Haipeng^{3*}

(1. School of Intelligent Manufacturing, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Henan Mechanical and Electrical Vocational College, Zhengzhou 451191, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zderong8@163.com; 200900300185@lit.edu.cn; jihp@zzu.edu.cn

Abstract: Mn⁴⁺-activated red-emitting fluoride phosphors are among the research hotspots for white light-emitting diodes (WLEDs). Their macroscopic crystal forms demonstrate pronounced advantages in hydrolytic resistance, thermal quenching, and quantum efficiency. This review summarizes the representative systems, synthetic protocols and photoluminescence properties of Mn⁴⁺-activated fluoride crystals. The solvent evaporation, host-crystal synthesis followed by ion exchange, solvent exchange, fluoride-phase transformation and cooling crystallization are compared in detail, and their respective merits and limitations are highlighted. Key challenges that remain to be addressed during crystals growth are discussed, including stabilization of the Mn⁴⁺ valence state, regulation of fluoride host solubility, and the requirement for environmentally benign processes. Finally, future application prospects are outlined, with the aim of accelerating the development of high-performance Mn⁴⁺-activated red-emitting fluoride crystals.

Keywords: phosphor; Mn⁴⁺; fluoride crystal; preparation method

收稿日期: 2025-12-20; 修订日期: 2025-12-30

基金项目: 河南省自然科学基金面上项目(252300421931); 国家自然科学基金青年基金(52402079); 河南省科技攻关项目(252102231065)

Supported by Henan Provincial Natural Science Foundation (252300421931); National Natural Science Foundation of China (52402079); Henan Provincial Science and Technology Research Project (252102231065)

1 引言

2016年,美国通用电气公司(GE)成功地将K₂SiF₆:Mn⁴⁺(Trigain)荧光粉商业化应用于白光发光二极管(White light emitting diodes, WLEDs)中,其作为液晶显示背光源可实现超高色域显示。Mn⁴⁺激活的氟化物荧光粉逐渐成为最著名的锐线发射红色荧光粉^[1]。这是由于其具有以下独特优势:(1)在蓝光区域(~460 nm)宽带吸收,在红光区域(~630 nm)窄带发射,与蓝光LED芯片匹配性优;(2)室温合成,适于规模化生产;(3)锰属于过渡金属元素,原材料丰度高,储量大;(4)反常热猝灭性,在工作温度下能够保持高量子效率发光。

然而,该类荧光粉长期遭受一些问题的困扰,包括:(1)耐水解老化性能差^[2]。在潮湿环境中,氟化物红色荧光粉表层的[MnF₆]²⁻易水解为棕黑色的MnO₂,导致其所封装的WLEDs寿命受到制约。(2)外量子效率低。Mn⁴⁺的发光源自³E→⁴A₂能级的自旋禁戒跃迁,由电偶极跃迁选律可知,其跃迁几率低^[3-4]。(3)用于大功率照明时,易发生吸收饱和。Mn⁴⁺激活氟化物荧光粉荧光寿命通常较长,为4~9 ms,将其应用于大功率WLED或激光照明器件时,难以满足高通量光转换的需求。

Mn⁴⁺激活红色荧光粉通常经液相法合成,其产物通常为微米级多晶粉末,存在大量晶界等,有机封装时导致光线入射和出射过程中发生散射、重吸收等情况^[5]。尺寸较大的晶体颗粒,晶界数量、缺陷浓度、比表面积以及晶体内部的结晶完美程度均优于多晶粉末颗粒。相对于多晶粉末,制备大尺寸晶体颗粒可显著克服上述问题,获得耐水解老化性好、量子效率高、低热猝灭的综合发光性能优的荧光材料。

Mn⁴⁺激活宏观晶体的荧光性能在多方面优于其对应多晶粉末,包括:(1)发光量子效率显著优于多晶粉末。Wang等^[5]采用溶剂挥发法所制备Cs₂GeF₆:Mn⁴⁺、Cs₂SiF₆:Mn⁴⁺、Cs₂TiF₆:Mn⁴⁺单晶体的外量子效率分别是66.9%、63.2%、52.8%,而将这些单晶体研磨成多晶粉末后,其外量子效率分别下降至37.7%、37.9%、32.2%。(2)大尺寸晶体易于分散,抑制团聚。多晶粉末颗粒团聚成二次颗粒,不但会导致光线的散射和重吸收^[5-6],而且由于颗粒间接触热阻的出现,影响WLEDs器件的散热性^[7]。(3)宏观晶体耐水解老化性能优于

多晶粉末。在潮湿环境中,荧光粉中的Mn⁴⁺离子易与水发生反应,这种水化反应是从颗粒表面开始的,荧光粉比表面积的大小和表面结晶度直接影响水解水化反应的速率。Cs₂GeF₆:Mn⁴⁺、Cs₂SiF₆:Mn⁴⁺、Cs₂TiF₆:Mn⁴⁺单晶体的耐水解老化性能远优于其研磨所得粉末^[5]。(4)高导热性能。对于大功率WLED或者激光照明器件,封装材料的散热性能直接制约着其使用寿命,块体荧光材料的热导率远高于有机树脂粘结剂(环氧树脂、硅树脂),全无机封装可显著改善器件散热性能^[6-7]。(5)高热猝灭性能。荧光热猝灭部分是由于激发态的电子吸收晶格中的能量发生非辐射跃迁所致,完美的晶格将减少这种非辐射跃迁的概率,提高热猝灭温度。Zhou等^[6]经溶剂挥发法制备的K₂SiF₆:Mn⁴⁺单晶体升温至200℃时,其发光强度为室温时的100.8%,而其对应的多晶粉末则降低为87.1%。

本文综述了Mn⁴⁺激活氟化物红色荧光晶体的材料体系、制备方法及其优缺点、发光性能调控等,总结了当前该类晶体合成过程中面临的挑战,并对该类晶体的应用和发展趋势进行了展望。

2 材料体系

Mn⁴⁺激活氟化物荧光晶体的发光性能与其材料体系密切相关,依据阳离子类型的不同,将当前已报道的该类材料分成四类,包括碱金属氟化物体系、碱土金属氟化物体系、铍的氟化物体系和复合阳离子氟化物体系。

碱金属氟化物体系通式为A₂XF₆:Mn⁴⁺(A=Cs⁺, Rb⁺, K⁺, Na⁺; X=Ge⁴⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺),是目前研究最多的材料体系。该类基质在氢氟酸溶液中溶解度较高,已通过溶液法制备出毫米级单晶,典型代表包括Rb₂XF₆:Mn⁴⁺(X=Ge⁴⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺)^[8-9]、Cs₂XF₆:Mn⁴⁺(X=Ge⁴⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺)^[5]、K₂SiF₆:Mn⁴⁺^[10-12]、Na₂SiF₆:Mn⁴⁺^[13]等。

碱土金属氟化物体系以AXF₆:Mn⁴⁺(A=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺等; X⁴⁺=Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺等)为通式,该类基质在氢氟酸溶液中的溶解度低,难以通过溶液法制备大尺寸晶体。目前已报道的该类晶体材料只有BaTiF₆:Mn⁴⁺,其尺寸仅0.3 mm^[14]。

铍的氟化物体系是以铍根离子为阳离子的氟化物,由于铍盐在氢氟酸中的溶解度高,易通过溶液制备其大尺寸晶体,目前已实现厘米级晶体制备,包括(NH₄)₃SiF₇:Mn⁴⁺和(NH₄)₂SiF₆:Mn⁴⁺^[15-16]。

复合阳离子氟化物体系通过两种或多种阳

离子共掺杂形成复合氟化物基质,突破单一阳离子基质的性能局限,实现了 Mn^{4+} 配位环境与发光性能的调控,典型代表为 $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ 和 $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}, Mg^{2+[17]}$ 。

3 制备方法

已报道的合成方法主要包括溶剂挥发法、基质晶体合成+离子交换两步法、溶剂交换法、氟化相转变法、降温结晶法。

3.1 溶剂挥发法

将前驱物溶于溶剂(氢氟酸)中,通过溶剂挥发使溶液过饱和而析晶。基质前驱物和掺杂剂(K_2MnF_6)溶于溶剂时,需呈近饱和状态,避免溶液中残留颗粒造成晶体数量无法控制。

2016年,Adachi等^[8]率先报道了三方结构的 $Rb_2TiF_6:Mn^{4+}$ 和立方结构的 $Rb_2SiF_6:Mn^{4+}$ 两种单晶荧光颗粒(图1(a)、(b))。其采用溶剂挥发法进行晶体生长,即首先将 XO_2 ($X=Si, Ti$) 和 Rb_2CO_3 按照化学计量比溶于氢氟酸溶液中,然后加入锰源 $KMnO_4$, 混合溶液在室温(300 K)避光条件下静置数天,生长出单晶颗粒。 $Rb_2SiF_6:Mn^{4+}$ 单晶呈立方晶系形貌,而 $Rb_2TiF_6:Mn^{4+}$ 单晶呈三方晶系形貌,直径最大可达~8 mm,厚度可达~2 mm。 $Rb_2TiF_6:Mn^{4+}$ 单晶体的内量子效率(IQE)为~92%,将其研磨后则降低为~76%。2018年,Adachi等^[9]合成了六方结构的 $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 单晶颗粒,其呈六方单锥形貌(图1(c)),基面直径为~3 mm,具有强零声子线发光,内量子效率(IQE)为~87%,而其研磨所得粉末的IQE为~74%,这是由于研磨过程中产生了非辐射复合路径所致。

2020年,Wang等^[5]报道了 $Cs_2XF_6:Mn^{4+}$ ($X=Ge, Si, Ti$) 毫米级单晶体(图1(d)~(i))。其采用溶剂挥发法进行制备,即室温下分别将 GeO_2 、 H_2SiF_6 、 H_2TiF_6 与 CsF 和 K_2MnF_6 溶于氢氟酸溶液中,经10天生长,得到 $Cs_2XF_6:Mn^{4+}$ ($X=Ge, Si, Ti$) 单晶体,其尺寸约5 mm,呈黄色。 $Cs_2GeF_6:Mn^{4+}$ 、 $Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $Cs_2TiF_6:Mn^{4+}$ 单晶体的EQE分别为66.9%、63.2%、52.8%,将它们研磨成粉末(尺寸<0.075 mm),EQE分布降低至37.7%、37.9%、32.2%。经极端湿度测试, $Cs_2XF_6:Mn^{4+}$ 单晶体的耐水解老化性远优于其研磨所得粉末。 $Cs_2GeF_6:Mn^{4+}$ 单晶体浸入水中7 h,可保留其初始发光强度的81%,而其研磨所得粉末发光强度降至初始值的9%。 $Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$ 和 $Cs_2TiF_6:Mn^{4+}$ 单晶体也具有

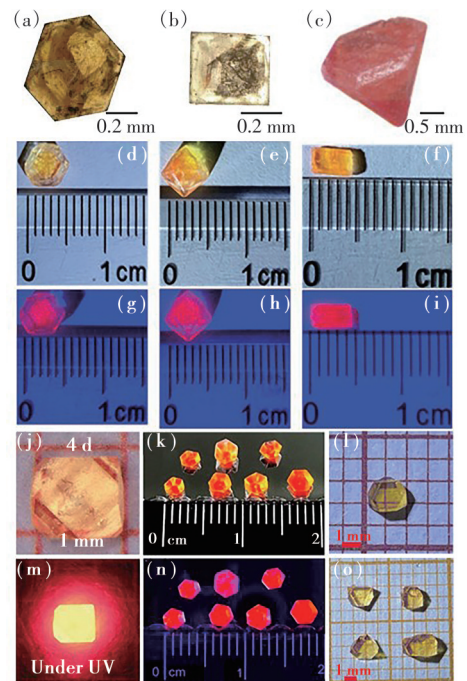


图1 (a) $Rb_2TiF_6:Mn^{4+}$ 、(b) $Rb_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、(c) $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 晶体的显微图片;(d)、(g) $Cs_2GeF_6:Mn^{4+}$ 、(e)、(h) $Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、(f)、(i) $Cs_2TiF_6:Mn^{4+}$ 、(j)、(m) $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、(k)、(n) $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 晶体在可见光和蓝光/紫外光激发下的数码图片;(l) $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ 晶体和(o) $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}, Mg^{2+}$ 晶体在白光下的数码照片^[11]

Fig.1 Photomicrograph images of (a) $Rb_2TiF_6:Mn^{4+}$, (b) $Rb_2SiF_6:Mn^{4+}$, and (c) $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ crystal phosphors. Photograph images of (d) and (g) $Cs_2GeF_6:Mn^{4+}$, (e) and (h) $Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$, (f) and (i) $Cs_2TiF_6:Mn^{4+}$, (j) and (m) $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, (k) and (n) $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ crystal phosphors under visible light and blue/ultraviolet light. Digital images of (l) $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ and (o) $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}, Mg^{2+}$ crystal phosphors under white light

远优于其研磨所得粉末的耐水解老化性能。将这些单晶体应用到WLEDs器件中,在实现低相关色温和高显色指数的条件下,仍具有很高的流明效率,20 mA驱动电流下其流明效率高达 $193 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。

2020年,Zhou等^[6]报道了毫米级的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSFM)单晶体(图1(j)、(m))。其将 H_2SiF_6 、 KF 、 K_2MnF_6 溶于氢氟酸溶液中制得 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的饱和溶液,室温下在通风橱中使得溶剂挥发从而析出晶体。KSFM晶体呈黄色,尺寸在200~1 000 μm 之间。KSFM单晶的EQE高达78.2%,远高于其对应粉末的67.5%。在200 $^{\circ}\text{C}$ 下,KSFM单晶零热猝灭,发光强度为室温条件下的100.8%,而其对

应多晶粉末则降低为 87.1%。此外, KSFM 单晶浸入水中 12 h, 仍可保持初始发光强度的 97.6%, 而相应多晶粉末则劣化为初始值的 80.8%。其单晶所制备器件散热性优于多晶粉末所制备器件。

2024年, Yang等^[10]制备了 $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 荧光晶体(图1(k)、(n))。其制备过程如下: 首先, 将 GeO_2 溶于氢氟酸溶液中, 制得 H_2GeF_6 溶液; 然后, 将其与适量锰源 K_2MnF_6 和适量氢氟酸混合, 制得前驱物饱和溶液; 最后, 将其置于开放、避光的环境下, 进行溶剂挥发, 生长晶体。所制备的 $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 晶体尺寸为 2~3 mm, 黄色, 呈六方柱状形貌, 表面光滑, 在蓝光激发下可发射明亮红光(图1(k)、(n)), EQE和IQE分别为 97%和 54%, 浸水 7 h后仍可保持初始发光强度的 93%。所封装 WLEDs 器件在 20 mA 驱动电流下, 流明效率为 $137.8 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 相关色温为 2 296 K。

2025年, Chen等^[11]制备了 $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ (RNAFM) 红色荧光晶体, 为了进一步提高该晶体的发光性能, 在该晶体中进一步掺杂了 Mg^{2+} , 制得 $Rb_2NaAlF_6:Mn^{4+}, Mg^{2+}$ (RNAFMM) 晶体。其制备过程如下: 首先, 在剧烈搅拌下将 K_2MnF_6 溶于氢氟酸, 在冰水浴中将 Rb_2CO_3 加入, 搅拌 4 h, 制得 Rb_2MnF_6 沉淀; 然后, 将 NaF 、 $Al(OH)_3$ 、 Rb_2CO_3 混合并溶于氢氟酸溶液, 随后将 Rb_2MnF_6 溶于该溶液, 剧烈搅拌 6 h, 制得前驱物饱和溶液; 室温下, 经 5 天溶剂挥发, 生长出 RNAFM 晶体。RNAFMM 晶体的制备过程与以上过程相似。这两种晶体尺寸均为 ~2 mm, 在白光下呈黄色(图1(l)、(o))。RNAFM 和 RNAFMM 晶体的 EQE 分别可达到 38.71% 和 50.91%, Mg^{2+} 的共掺杂有效提高了发光效率。在去离子水中浸泡 7 h, RNAFM 晶体和 RNAFMM 晶体分别能保持初始发光强度的 88% 和 85%。封装所装配 WLEDs 流明效率为 $118.48 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 具有 109.2% NTSC 的宽色域。

3.2 基质晶体合成+离子交换两步法

为了降低氢氟酸的使用量, 可在非氢氟酸的绿色溶剂中先期制备基质晶体, 随后采用离子交换的方法将 Mn^{4+} 发光离子掺杂到晶体基质中。即首先通过溶剂挥发或降温结晶过程合成纯相氟化物基质晶体, 随后通过离子交换反应将 Mn^{4+} 掺杂进入基质晶体, 获得 Mn^{4+} 激活的晶体荧光材料^[12-13]。

2020年, Deng等^[13]报道了厘米级的 $(NH_4)_3SiF_7$:

Mn^{4+} 复盐单晶体。其采用水相蒸发结晶与离子交换两步法进行制备(图2(a)), 即首先将 $(NH_4)_2SiF_6$ 与 NH_4HF_2 粉末按一定量比溶入水中制备成母液, 经室温溶剂挥发, 先期生长出纯相 $(NH_4)_3SiF_7$ 单晶体; 随后在培养皿中, 将溶入 K_2MnF_6 的新鲜母液滴加到所制备的单晶体上, 经快速离子交换 (< 1 min) 实现 Mn^{4+} 离子掺杂, 得到 $(NH_4)_3SiF_7:Mn^{4+}$ 荧光单晶。采用类似的方法, Deng 还制备了 $(NH_4)_2SiF_6:Mn^{4+}$ 单晶体。 $(NH_4)_3SiF_7:Mn^{4+}$ 晶体呈长棱柱状, 长 3~8 mm, 宽 1~2 mm, IQE 为 66.8%, 吸收率(AE)为 58%, EQE 为 38.7%, 荧光寿命为 4.6 ms, 其封装所制备的 WLED 器件可实现高色域显示, NTSC 值达到 122.8%。

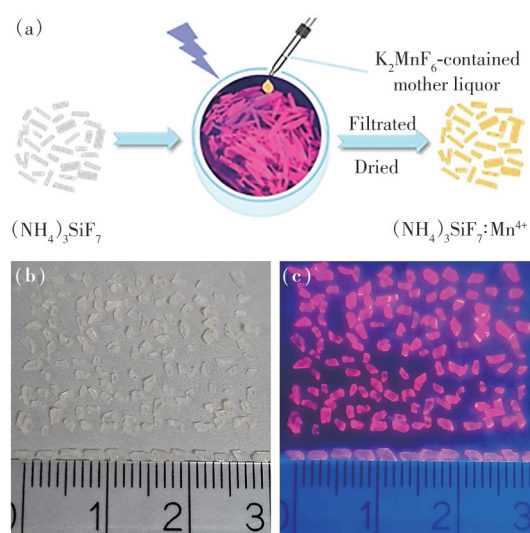


图2 (a) $(NH_4)_3SiF_7:Mn^{4+}$ 晶体离子交换示意图^[13]; (b)~(c) $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体在可见光和紫外光下的数码图片^[12]

Fig.2 (a) Schematic of fast ion exchange of $(NH_4)_3SiF_7:Mn^{4+}$ crystal^[13]. Photograph images of (b) and (c) $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ crystal under visible light and ultraviolet light^[12]

2021年, 作者^[12]采用降温结晶与离子交换两步法合成了 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 荧光晶体(图2(b)~(c))。首先, 利用 Na_2SiF_6 溶解度随温度下降而减小的特性, 将饱和溶液从高温 (90 °C) 降至室温 (20 °C) 生长出未掺杂的纯相 Na_2SiF_6 晶体, 其呈均一柱状形貌, 长 2~3 mm; 将其浸入溶解了 K_2MnF_6 的氢氟酸溶液中, 经室温离子交换反应进行 Mn^{4+} 掺杂。与多晶粉末相比, 经 $Mn^{4+} \leftrightarrow Si^{4+}$ 阳离子交换对单晶进行 Mn^{4+} 掺杂效率低下, 而且存在副反应发生。 Mn^{4+} 掺杂的 Na_2SiF_6 晶体表现出峰值位于 617 nm 的强零声子线发光。

3.3 溶剂交换法

调控溶质在氢氟酸溶液中溶解度的策略,除了通过溶剂挥发之外,还可以通过降温、溶入低溶解度溶剂等手段。溶剂交换法采用溶入低溶解度溶剂的方式调控溶质在溶液中的溶解度,即首先将溶质溶入一种对其溶解度高的溶剂中,随后将另一种对溶质溶解度低的溶剂经挥发扩散到溶液中,使得溶质在溶液中过饱和而析晶^[7]。

Zhou 等^[7]报道了厘米级的 $\text{Cs}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (CTFM) 单晶体 (图 3(b)~(d)) 及经外延生长所得到的 $\text{Cs}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}@\text{Cs}_2\text{TiF}_6$ (CTFM@CTF) 核壳结构晶体 (图 3(e)~(f))。其采用溶剂交换法进行晶体生长 (图 3(a)), 即将 K_2MnF_6 、 CsF 、 H_2TiF_6 溶入氢氟酸溶液中, 随后将该混合溶液与乙醇一起放入密闭容器中, 经气相扩散, 乙醇逐渐溶入溶液中, $\text{Cs}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶体逐渐析出。 Cs_2TiF_6 壳层则是将所得 CTFM 晶体投入无 K_2MnF_6 的母液中, 外延生长所得。CTFM 最大尺寸约 $11.0\text{ mm}\times 3.5\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$, 呈黄色, IQE 高达 98.7%, 而其微米级多晶粉末 IQE 仅为 30.5%, 其 EQE 也比其多晶粉末高 2 倍多。在双 85 实验 (湿度 85% 和温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, CTFM 单晶经 48 h 劣化其发光强度几乎仍是初始值的 100%, 而其多晶粉末仅经 6 h 劣化即降为初始值的 10%。外延生长所制备 CTF 壳层可进一步提高其耐水解老化性能。

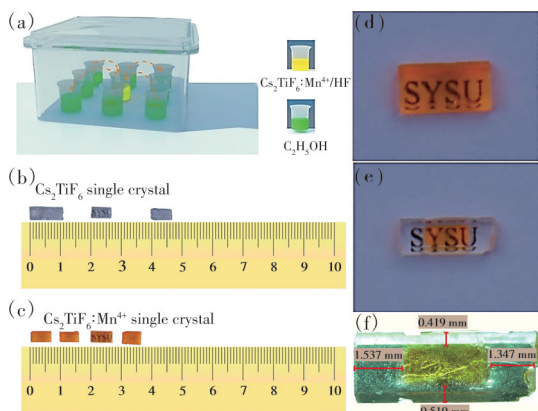


图 3 (a)CTFM 单晶制备示意图; (b)CTF 晶体; (c)~(d) CTFM 晶体; (e)CTFM@CTF 核壳结构晶体的数码照片; (f)CTFM@CTF 核壳结构晶体荧光显微照片^[7]

Fig.3 (a) Illustration of the CTFM single crystal preparation. (b) Photograph images of CTF crystal. (c)~(d) CTFM crystal. (e) CTFM@CTF core-shell structural crystal. (f) Photograph under fluorescence microscope of CTFM@CTF crystal^[7]

3.4 氟化相转变法

2021 年, 作者^[14]利用 BaTiOF_4 氟化相转变为 BaTiF_6 的过程, 开发出一种室温生长 $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 晶体的方法。氟化相转变法是一种外延生长策略。作者在研究 $\text{BaTiOF}_4:\text{Mn}^{4+}$ 合成策略时发现, 在氢氟酸溶液中, BaTiOF_4 溶解后转化为 BaTiF_6 , 采用水热法制备的 BaTiOF_4 前驱物结晶度较高, 其溶入氢氟酸需要较大的驱动力, 溶解速度较慢, 这一缓释过程可为 $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 晶体生长持续提供结构构建单元 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 、 Ba^{2+} , 经持续多次少量加料, 在室温条件下, 实现了 $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 晶体 (图 4(c)~(d)) 的外延生长, 尺寸可达 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。 $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 晶体呈柱状、黄色 (图 4(a)~(b)), 耐水解老化性能优, 浸入水中 1 h 可保持初始发光强度的 92.9%。

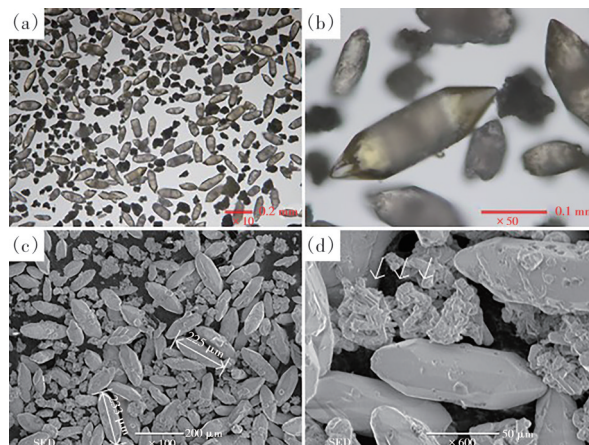


图 4 (a)~(b) $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 晶体的光学显微照片; (c)~(d) $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 晶体的 SEM 图片^[14]

Fig.4 (a)~(b) Optical images of $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ crystal. (c)~(d) The SEM images of $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ crystal^[14]

3.5 降温结晶法

在氢氟酸溶液中, 前驱物溶液的溶解度多数对温度敏感, 因此, 可通过降温的方式降低溶剂体系的溶解度, 从而析出氟化物荧光晶体。

2021 年, 作者课题组^[15]成功地将降温结晶法引入该类晶体的制备中, 实现了 $\text{K}_2\text{MnF}_6:\text{Si}^{4+}$ 、 NH_4^+ 晶体 (图 5(a)~(b)) 的制备, 整个生长过程在低温条件下进行, 这有益于溶液中 Mn^{4+} 离子保持价态稳定。其制备过程如下: 首先, 按照化学计量比, 将 K_2MnF_6 溶入氢氟酸中, 然后依次加入 H_2SiF_6 溶液、 NH_4F ; 在持续搅拌下, 滴入氢氟酸, 直至悬浮物全部溶解, 溶液透明, 形成含 $[\text{MnF}_6]^{2-}/\text{K}^+ / [\text{SiF}_6]^{2-} / [\text{NH}_4^+]$ 离子的饱和溶液; $4\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/3\text{ min}$ 离心, 取上部溶液并转移至 50 mL 离心管中, 避免过

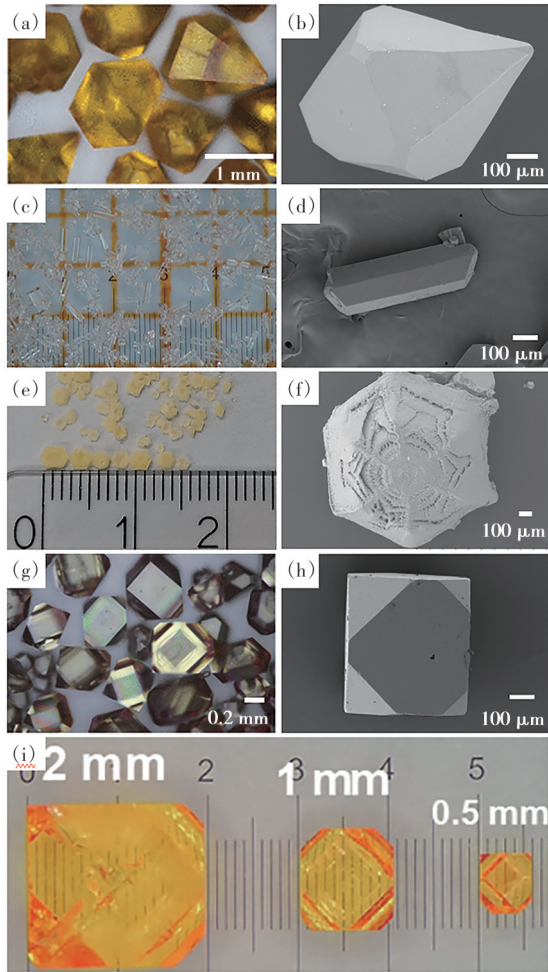


图5 (a) $K_2MnF_6:Si^{4+}, NH_4^+$ 晶体^[15]、(c) $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[16]、(e) $(NH_4)_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[19]、(g)、(i) $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[17-18] 的数码照片;(b) $K_2MnF_6:Si^{4+}, NH_4^+$ 晶体^[15]、(d) $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[16]、(f) $(NH_4)_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[19]和(h) $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[17]的SEM图片

Fig.5 Optical images of (a) $K_2MnF_6:Si^{4+}, NH_4^+$ ^[15], (c) $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[16], (e) $(NH_4)_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[19], (g), (i) $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[17-18] crystals. The SEM images of (b) $K_2MnF_6:Si^{4+}, NH_4^+$ ^[15], (d) $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[16], (f) $(NH_4)_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[19] and (h) $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[17] crystals

量晶核形成;置于乙醇浴中,以 $-2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 速率从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 降温至 $-60\text{ }^\circ\text{C}$,在饱和溶液中逐渐生长出 $K_2MnF_6:Si^{4+}, NH_4^+$ 晶体。在可见光下,该晶体体色为鲜艳的黄色(图5(a)),尺寸为 $1\sim 2\text{ mm}$,呈六方单锥或六方双锥形貌(图5(b)), AE 、 IQE_{\max} 和 EQE_{\max} 分别可达到 92% 、 74.3% 和 68.9% 。

2024年,本课题组He等^[16]采用一步降温结晶法制备了 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体(图5(c)~(d))。与前期的基质晶体合成+阳离子交换两步法所制备的 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体^[12]相比,可实现 Mn^{4+} 离子在晶体内部的均匀掺杂。在高浓度氢氟酸(40%)中,

Na_2SiF_6 基质的溶解度低,难以实现一步降温法进行晶体生长,采用较低浓度的氢氟酸(20%)提高了 Na_2SiF_6 基质在溶液中的溶解度,实现了该晶体的制备。其典型制备过程:将 Na_2SiF_6 、 K_2MnF_6 溶于氢氟酸(20%),制得饱和溶液; $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/3\text{ min}$ 离心取上清液,以避免过量形核,置于乙醇浴中以 $-1\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ 的速率从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 降温至 $-40\text{ }^\circ\text{C}$,析出晶体。该晶体呈浅粉色,柱状形貌(图5(c)~(d)),尺寸可达几毫米,在 365 nm UV光激发下可发射红色荧光,具有远优于其对应多晶粉末的耐水解老化性能。

同年,本课题组Zhang等^[17]制备了 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体(图5(g)~(h))。其典型制备过程:按照化学计量比,将 K_2MnF_6 、 KF 依次溶于氢氟酸中;在持续搅拌下,将 H_2SiF_6 溶液滴加到上述溶液中,在该过程中出现少量沉淀物;随后添加适量氢氟酸,将沉淀物溶解,得到透明的含有 $K^+/[MnF_6]^{2-}/[SiF_6]^{2-}$ 离子的饱和溶液;将溶液 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/3\text{ min}$ 离心,取上清液,以免过量形核;随后在乙醇浴中,以 $-2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 速率,从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 降温至 $-60\text{ }^\circ\text{C}$,析出 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体。产物呈黄色(图5(g)),尺寸为 $\sim 1\text{ mm}$,呈立方或六方双锥形貌(图5(h)), AE 、 IQE_{\max} 和 EQE_{\max} 分别可达到 92.1% 、 85.4% 和 78.5% ,热猝灭温度($T_{1/2}$)超 500 K 。所封装WLEDs在 20 mA 驱动电流下,流明效率为 $192.1\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$,显色指数(R_a)为 87.5 。2025年,本课题组Dong等^[18]系统研究了降温速度、初始保温、单次/多次保温等结晶关键参数对 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体形成的影响,成功制得尺寸接近单分散的晶体颗粒。图5(i)所示为所制备尺寸为 2 mm 、 1 mm 和 0.5 mm 晶体,阐明了晶体尺寸与发光效率之间的关系,尺寸越大,性能越好,大尺寸晶体的量子效率、热猝灭性、耐水解老化性能均显著优于小尺寸晶体。

2025年,作者采用降温结晶法^[19]制备了 $(NH_4)_2SiF_6:Mn^{4+}$ 晶体,该晶体在可见光下呈黄色(图5(e)~(f)),尺寸可达 $\sim 3\text{ mm}$,在紫外光激发下可发射明亮红光。有趣的是, Mn^{4+} 离子掺杂对 $(NH_4)_2SiF_6$ 基质的晶体结构产生了关键影响,随着 Mn^{4+} 离子掺杂浓度的增大,晶体由立方结构转变成六方结构, Mn^{4+} 离子配位环境的对称性降低,使得光谱中出现了零声子线发光,全部7个发射峰蓝移,其内量子效率和外量子效率分别为 74.85% 和 41.5% 。

4 发光性能调控

Mn⁴⁺激活氟化物红色荧光晶体的发光性能可通过晶体结构转变、基质组分调控、结构优化等策略进行。

晶体结构转变。在配位八面体中, Mn⁴⁺离子的发光源自²E→⁴A_{2g}能级之间的跃迁, 属自旋和宇称双重禁戒跃迁, 配位八面体对称性越高, 电子跃迁几率越低。降低配位八面体的对称性是提高发光性能的有效方法, 通过将基质转变为低对称性的晶体结构, 可提升其发光性能。例如, 作者通过 Mn⁴⁺掺杂成功地将(NH₄)₂SiF₆: Mn⁴⁺晶体由高对称性的立方晶系转变为低对称性的六方晶系, 使得产物中出现零声子线发光^[16]。

基质组分调控。通过离子共掺杂同样能够改变 Mn⁴⁺配位八面体的配位环境, 控制其发光性能。例如, Zhang 等^[20]通过 NH₄⁺、Si⁴⁺离子共掺杂对 K₂MnF₆晶体的发光性能进行优化, 实现了高达 93.5% 的吸收率和 68.9% 的外量子效率。Chen 等^[17]通过在 Rb₂NaAlF₆: Mn⁴⁺晶体基质中引入共掺杂 Mg²⁺, 将 EQE 优化至 50.91%。

结构优化。尽管宏观晶体颗粒与多晶粉末相比, 其比表面积小, 但其表面仍存在少量 Mn 和缺陷, 使得其发光效率降低。可构建核壳结构, 隔绝外界水汽与杂质, 规避内部 Mn⁴⁺离子的水解劣化, 同时减少表面缺陷态的非辐射跃迁。Zhou 等^[16-7]通过构建 CTFM@CTF 和 K₂SiF₆: Mn⁴⁺@K₂SiF₆核壳结构显著提升了其耐水解老化性能。

调控晶体的尺寸与形貌。Dong 等^[12]研究证实 K₂SiF₆: Mn⁴⁺晶体的发光量子效率、耐湿性、热猝灭性能与晶体尺寸正相关。晶体尺寸越大, 结晶完整性越好, 缺陷密度越低, 发光性能越高。

5 各制备方法的优缺点及其面临的挑战

5.1 制备方法的优缺点

Mn⁴⁺激活氟化物红色荧光晶体的制备方法近年来取得显著进展, 主要包括溶剂挥发法、溶剂交换法、氟化相转变法、降温结晶法等。然而, 现有制备方法在晶体尺寸、Mn⁴⁺价态稳定性、环境友好性等方面仍面临挑战, 尤其是氢氟酸的依赖性和难溶基质晶体生长的局限性。表 1 总结了当前各种主要制备方法的参数及其优缺点。

溶剂挥发法制备该类晶体需溶剂自由挥发,

从而驱动晶体形核并长大, 在室温下氢氟酸挥发需要耗费时间, 因此, 该法的制备时间从几小时到几天不等。在漫长的析晶过程中, 溶液中的 Mn⁴⁺离子容易转变为其他价态(Mn²⁺、Mn³⁺等)或其氢氧化物, 导致产物中出现杂质价态, 晶体荧光量子效率下降。此外, HF 的挥发易造成环境污染和对人体的危害。

相较于其他合成方法, 基质晶体合成+离子交换两步法在基质晶体生长过程中采用水相溶剂, 相对绿色, 然而, 这也造成了合成工艺步骤繁琐。此外, 对于大尺寸的纯相基质晶体, 通过离子交换法进行 Mn⁴⁺离子的掺杂, 很难实现基质晶体内部全域均匀扩散, 造成掺杂不均匀。

溶剂交换法的溶剂交换过程需 HF 暴露而且需较长时间静置进行晶体生长。作者也曾尝试使用该法制备 Mn⁴⁺激活氟化物晶体, 分别曾使用乙醇、丙酮、甲醇作为交换溶剂来降低溶质在氢氟酸中的溶解度, 然而, 这些有机溶剂通常会导致 Mn⁴⁺还原为其他价态, 使得产物发光效率严重下降。在氢氟酸溶液中, F⁻离子的配位作用是稳定 Mn⁴⁺离子的关键, 这种稳定作用是有限的, 有机溶剂的介入能够破坏这种稳定作用, 氧化还原电位不同, 破坏作用的强度不同。氢氟酸是强极性溶剂, 通过强静电作用溶剂化前驱物, 有机溶剂的极性显著弱于氢氟酸, 其介入能够显著弱化这种溶剂化作用, 导致溶解度降低。

采用氟化相转变法时, BaTiF₆在氢氟酸中溶解度低, 经配制饱和溶液析晶生长 BaTiF₆晶体将消耗巨量氢氟酸, 氟化相转变法显著减少了氢氟酸的使用。当前, 这种策略仅适用于 BaTiF₆: Mn⁴⁺晶体的制备, 暂未扩展至其他低溶解度氟化物基质红色荧光晶体的制备。可探索其他结构类型的氟化物晶体的合成, 例如 SrTiF₆、CaZrF₆、BaZrF₆等, 通过设计合成相应的氧氟化物作为前驱体, 利用它们在氢氟酸中缓慢溶解与氟化相转变过程, 实现晶体在温和条件下的外延生长。

降温结晶法在晶体生长过程中可在低温(<0 °C)条件下进行, 有益于保持溶液中 Mn⁴⁺价态的稳定性。在封闭的容器中进行晶体生长, 避免了 HF 挥发, 危险性较低, 使得这种方法表现出明显的优势。然而, 很多重要的氟化物基质在氢氟酸溶液中的溶解度对温度不敏感, 这严重制约了该方法的广泛普及。

表1 Mn⁴⁺激活氟化物红色荧光晶体的主要制备方法及其优缺点Tab. 1 The main preparation methods and their advantages/disadvantages of Mn⁴⁺-activated fluoride red-emitting crystals

序号	制备方法	化学式	典型尺寸/mm	IQE/EQE/%	参考生长周期/d	参考氢氟酸用量/mL	参考文献	优点	缺点	
1	溶剂挥发法	Rb ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	φ^* : -0.5	76/—	—	—	[9]	适用于多数氟化物基质晶体,操作过程简单,配制前驱体饱和溶液进行溶剂挥发即可	存在HF挥发,危险性高;晶体生长过程时间长,易导致溶液中Mn ⁴⁺ 劣化;不适用于难溶氟化物基质	
		Rb ₂ TiF ₆ :Mn ⁴⁺	φ : -8 T^* : -2	92/—	—	—	[8]			
		Rb ₂ GeF ₆ :Mn ⁴⁺	φ : -3	87/—	—	—	[8]			
		Cs ₂ GeF ₆ :Mn ⁴⁺	-5	—/66.9	10	40	[5]			
		Cs ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	-5	—/63.2	10	40	[5]			
		Cs ₂ TiF ₆ :Mn ⁴⁺	-5	—/52.8	10	40	[6]			
		K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	0.2~1	90.4/78.2	0.25~4	20	[6]			
		Rb ₂ GeF ₆ :Mn ⁴⁺	2~3	97/54	—	3	[18]			
		Rb ₂ NaAlF ₆ :Mn ⁴⁺	-2	57.8/38.7	5	12.5	[17]			
Rb ₂ NaAlF ₆ :Mn ⁴⁺ , Mg ²⁺	-2	77.1/50.9	5	12.5	[17]					
2	基质晶体合成+阳离子交换两步法	(NH ₄) ₃ SiF ₇ :Mn ⁴⁺	L^* : 3~8 W^* : 1~2	66.8/38.7	2	0	[15]	纯相基质晶体在水相中合成,相对比较绿色环保	步骤繁琐,高效离子交换掺杂仅适用于微米/纳米粉体,大尺寸晶体难以实现内部全域均匀掺杂	
		(NH ₄) ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	L^* : 3~8 W^* : 1~2	56.3/25.4	2	0	[19]			
		Na ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	2~3	—/—	1.5	—	[19]			
3	溶剂交换法	Cs ₂ TiF ₆ :Mn ⁴⁺	L : 11.0	98.7/—	—	—	[7]	适用于多数氟化物基质晶体,操作过程简单,配制前驱体饱和溶液进行溶剂交换即可	存在HF挥发,危险性高;交换溶剂的氧化还原电位不合适时,易造成溶液中Mn ⁴⁺ 劣化,产物量子效率降低	
			W : 3.5 H^* : 1.5							
4	氟化相转变法	BaTiF ₆ :Mn ⁴⁺	-0.3	60.0/35.1	—	—	[14]	适用于较低溶解度的氟化物基质,当前仅适用于BaTiF ₆ 基可显著减少氢氟酸溶液的用量	存在HF挥发,危险性高,当前仅适用于BaTiF ₆ 基的晶体开发	
			K ₂ MnF ₆ :Si ⁴⁺ , NH ₄ ⁺	-1.5	73.7/68.9	2	—			[20]
			Na ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	L : 5 W : 1	—/—	1.5	20			[13]
			(NH ₄) ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	-3	74.9/41.5	1	30			[16]
			K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	0.1~1.5	84.5/78.5	2	120			[11]
5	降温结晶法	K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	-2	98.1/—	5	20	[12]	低温生长环境,有益于抑制晶体生长过程中溶液对温度敏感的氟化物基质	仅适用于溶液中溶解度对温度敏感的氟化物基质	
			K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	0.1~1.5	84.5/78.5	2	120			[11]

* φ 代表直径; T 代表厚度; W 代表宽度; L 代表长度; H 代表高度。

5.2 当前制备过程中所面临的关键挑战

当前关于Mn⁴⁺激活氟化物红色晶体荧光材料的研究远不够成熟,研究者的研发重点仍处于开发其温和高效绿色的合成方法,以及新的晶体材料体系,并对所制备晶体的发光性能做一定的探究。

Mn⁴⁺激活氟化物晶体悉数于液相中进行晶体生长,并且溶剂主要采用氢氟酸,这是由于晶体生长过程中必须长时间保持溶液中Mn⁴⁺价态的稳定性。锰属于过渡金属元素,其3d和4s轨道可失去多个价电子而呈现出多价性(+1、+2、+3、+4、+5、+7等)。为了制备纯Mn⁴⁺掺杂的氟化物荧光粉,

研究人员开发出两步法的合成策略^[20],即首先合成K₂MnF₆,随后以其作为Mn⁴⁺源合成荧光粉,从而实现较纯Mn⁴⁺的掺杂。掺杂过程通常在氢氟酸溶液中进行,在溶液中K₂MnF₆解离为K⁺和[MnF₆]²⁻存在于溶液中,F⁻离子具有稳定Mn⁴⁺化合价的作用^[21];随后,将其与氟化物基质的氢氟酸溶液进行混合,经沉淀反应得到Mn⁴⁺掺杂的氟化物红色荧光粉。对于Mn⁴⁺激活晶体材料的生长则需要较长时间的生长过程,以给予生长基元充分的时间进行扩散传质,从而生长出缺陷更少的晶体颗粒。因此,晶体生长的过程中,保持溶液中Mn⁴⁺价态的稳定是其面临的严峻挑战之一。

在溶液中进行晶体生长,必然需要前驱物溶入溶剂中,然后调控其溶解度,从而进行析晶,溶质在溶剂中的溶解度太低则无法实现溶液法晶体生长。为了获得较为可观的结晶产物,前驱物需要在溶剂中具有较大的溶解度。然而,对于 Mn^{4+} 激活的氟化物荧光粉,仅有少部分在氢氟酸溶液中具有较大的溶解度。当前报道的文献中,所得到的尺寸较大的晶体分别是 $\text{Rb}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($X^{4+}=\text{Ge}^{4+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$)、 $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cs}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($X^{4+}=\text{Ge}^{4+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$),无一例外其基质均在氢氟酸中具有较大溶解度,其尺寸可达到几毫米。而基质在水中难溶或微溶的氟化物荧光粉则难以长大,例如, $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 尺寸小于 1 mm。对于难溶或微溶的荧光粉,配制其饱和溶液或近饱和溶液需要消耗宏量的氢氟酸;可向溶剂中加入合适的辅助组元,以提高溶质的溶解度,从而实现溶液法晶体生长。

此外,当前该类氟化物晶体材料的溶液法制备过程均需要大量使用氢氟酸,对人体和环境均具有显著危害。研究人员投入大量精力在合成过程中使用无毒或低毒的溶剂来代替氢氟酸进行合成,例如,采用磷酸作为溶剂合成锰源,采用混合溶剂代替氢氟酸等,这些策略在一定程度上减少了氢氟酸的使用。对于晶体的生长过程,如何采用其他低毒性或无毒的溶剂代替氢氟酸作为溶剂,使得其所面临的问题更加严峻。

需要说明的是, Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉的宏观晶体形态可显著缓解其所遭受的核心困扰,但尚未完全解决。对于耐水解老化性能,宏观晶体凭借其低比表面积,大幅降低表面 Mn^{4+} 离子的水解劣化速率,但在极端潮湿条件下其仍会缓慢水解;对于外量子效率,通过减少界面散射和缺陷态非辐射跃迁,宏观晶体可实现效率提升,但受限于 Mn^{4+} 离子 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 自旋禁戒跃迁的本质特性,这种效率提升效果是有限的;对于大功率应用中吸收饱和的问题,宏观晶体的高导热性可拓宽使用功率范围,但荧光寿命(4~9 ms)未发生根本改变,在超高通量光转换场景中仍需进一步优化。

6 展 望

相对于传统荧光粉末, Mn^{4+} 激活的氟化物宏观晶体在 WLED 及其他大功率照明等应用中,具

有显著优势,主要体现在:(1)耐水解老化性能显著提升,延长器件使用寿命,适用于户外照明、液晶显示背光源等对稳定性要求高的场景;(2)宏观晶体结晶完整性好,晶界和缺陷密度极低,减少重吸收和非辐射跃迁的情况,量子效率更高,可提升器件发光亮度;(3)大尺寸晶体热稳定性与散热性能更优,适配大功率应用,满足汽车大灯、工业照明等高通量光转换需求;(4)可实现全无机封装,避免有机粘结剂的使用,降低光线散射损耗,为高清显示提供更好的光学基础。

对于当前该类晶体制备过程中所面临的关键难题,作者认为可从以下方面寻求突破:(1)精细化氢氟酸溶剂体系参数,明确在该体系中影响 Mn^{4+} 价态的关键因素。即明确溶剂体系中氧化还原电位、pH 值、配位剂(F^-)对 Mn^{4+} 稳定性的影响,实现最大化保持产物中 Mn^{4+} 的纯度,避免杂质价态的出现,提高产物发光量子效率。(2)探索难溶氟化物基质在氢氟酸溶剂体系中的有效增溶策略。溶质在溶液中的溶解度受溶剂(氢氟酸浓度)、温度、同离子效应、酸度、配位作用等因素影响,是多因素的一个综合结果,如何在不影响溶剂体系中 Mn^{4+} 价态的前提下,通过调控这些因素实现溶质增溶,是实现大尺寸晶体生长的前提基础。(3)开发绿色溶剂体系代替氢氟酸的策略。在醋酸、磷酸等溶液中,已经实现了 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉的制备,该类晶体也可尝试在绿色溶剂中实现。开发晶体绿色合成路径的关键在于寻找合适的绿色替代溶剂,其应具有合适的配位能力以稳定晶体生长过程中 Mn^{4+} 离子的价态,同时具有合适的极性以溶解无机氟化物前驱体。如何筛选出在晶体生长周期内具有高氟化物溶解度和 Mn^{4+} 价态稳定性的绿色溶剂,例如离子液体或深共晶溶剂等,是开发绿色合成路径的关键。(4)新材料体系的开发。该类晶体材料发光性能优于其对应微米级的多晶粉末,然而,多元复合氟化物基质晶体、共掺杂离子等提高荧光性能的手段尚未在该类晶体中充分探索,值得研究。通过这些努力,期望对 Mn^{4+} 激活氟化物红光荧光晶体的开发运用有所裨益。

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.20250284>

参 考 文 献:

- [1] DING Y, WANG C C, PEI L, *et al.* Mn^{4+} activated phosphors in photoelectric and energy conversion devices [J]. *J. Energy Chem.*, 2023, 86: 277-299.
- [2] QU Q, WANG Z W, JI H P. Towards improved waterproofness of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3(7): 3089-3100.
- [3] 姬海鹏. 荧光粉中激活剂离子掺杂格位分析 [J]. 发光学报, 2022, 43(1): 26-41.
JI H P. Analysis of site-occupation of activator in phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 26-41. (in Chinese)
- [4] 姬海鹏. Mn^{4+} 离子光谱学基础 [J]. 发光学报, 2022, 43(8): 1175-1187.
JI H P. Basic knowledge for understanding spectroscopic property of Mn^{4+} ion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1175-1187. (in Chinese)
- [5] 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.*, 2020, 8(6): 1901512.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] SAKURAI S, NAKAMURA T, ADACHI S. Editors' choice— $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Rb}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016, 5(12): R206-R210.
- [9] SAKURAI S, NAKAMURA T, ADACHI S. Synthesis and properties of $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 57(2): 022601.
- [10] YANG Z Y, LU G X, YANG T, *et al.* High-efficiency Mn^{4+} -doped Rb_2GeF_6 single-crystal phosphors: enhanced moisture resistance and performance in warm white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128(32): 13612-13619.
- [11] CHEN Z, ZHANG C, WANG Y J, *et al.* Photoluminescence enhancement of Mn^{4+} -doped $\text{Rb}_2\text{NaAlF}_6$ single-crystal phosphors *via* heterovalent co-doping for wide gamut displays [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 12(5): 2003-2012.
- [12] WANG Z W, JI H P, ZHANG Z T, *et al.* Solution growth of millimeter-scale Na_2SiF_6 single crystals for Mn^{4+} -doping as red phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(10): 5077-5085.
- [13] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Ultrafast green ion-exchange and short lifetime of efficient $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$ millimeter-sized single crystal for backlight displays [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 847: 156550.
- [14] WANG Z W, WANG X Y, JI H P, *et al.* $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor: synthesis of single crystals at room temperature and the high hydrolysis-resistant property [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(17): 13212-13221.
- [15] ZHANG W R, WANG Z W, JIA S Y, *et al.* Millimeter-sized $\text{K}_2\text{MnF}_6:\text{Si}^{4+}$, NH_4^+ red-luminescent crystals with high absorption efficiency (AE_{max} of 93.5%) and external quantum efficiency (EQE_{max} of 68.9%) grown by cooling-induced crystallization [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(1): 833-841.
- [16] HE L L, ZHANG M X, DONG X L, *et al.* Millimeter-scale $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting crystals with intense zero phonon line at 617 nm and enhanced hydrolysis resistance [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(6): 8034-8041.
- [17] ZHANG W R, ZHOU Y Y, SHI C, *et al.* $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red-luminescent crystals with high external quantum efficiency (EQE_{max} of 78%) and high thermal quenching temperature ($T_{1/2}>500$ K) enabling high brightness warm white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(5): 2337-2346.
- [18] DONG X, ZHANG M, YUE D, *et al.* $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor crystals: near-unity quantum efficiency, size-modulated thermal quenching, and cooling-crystallization engineering of millimeter sizes for crystal-to-die packaging [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(47): 23329-23337.
- [19] WANG Z W, MIN Z Y, TIAN L P, *et al.* Mn^{4+} -doping-induced structural transformation and luminescence enhancement in bulk $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ crystal grown *via* cooling crystallization [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1037: 182231.
- [20] NGUYEN H D, LIN C C, FANG M H, *et al.* Synthesis of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for white LED applications by co-precipitation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(48): 10268-10272.
- [21] HUANG L, ZHU Y W, ZHANG X J, *et al.* HF-free hydrothermal route for synthesis of highly efficient narrow-band

red emitting phosphor $K_2Si_{1-x}F_6:xMn^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(5): 1495-1502.



王兆武(1985-),男,河南新乡人,博士,讲师,2021年于郑州大学获得博士学位,主要从事 Mn^{4+} 激活红色荧光材料的研究。

E-mail: zw_wang@lit.edu.cn



闵志宇(1980-),男,河南信阳人,博士,教授,2008年于郑州大学获得博士学位,主要从事功能陶瓷材料方面的研究。

E-mail: 200900300185@lit.edu.cn



朱德荣(1972-),男,四川荣县人,博士,教授,2020年于西北工业大学获得博士学位,主要从事现代先进材料加工技术方面的研究。

E-mail: zderong8@163.com



姬海鹏(1989-),男,河南南阳人,博士,副教授,2017年于中国地质大学(北京)获得博士学位,主要从事固体发光材料方面的研究。

E-mail: jihp@zsu.edu.cn