

文章编号: 1000-7032(2015)12-1402-07

共沉淀法制备暖白光 LED 用 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉及其发光性能研究

罗 洋¹, 江建青¹, 侯得健¹, 游维雄¹, 叶信宇^{1,2*}

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000;

2. 国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用简便的共沉淀法制备了不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、红外光谱仪、荧光光谱仪对荧光粉的结构、形貌、傅立叶红外光谱、激发和发射光谱及荧光寿命曲线进行了表征。结果表明, Mn^{4+} 的掺杂没有改变 Na_2TiF_6 的晶格结构, 样品具有六方结构。 Mn^{4+} 最佳掺杂摩尔分数为 4.77%, 量子效率为 74%。在 460 nm 激发下, 最强窄带发射峰位于 628 nm 处 (${}^2\text{E}_g\text{-}^4\text{A}_2$), 色坐标为 (0.681, 0.317)。 ${}^2\text{E}_g$ 能级的荧光寿命曲线遵循双指数衰减, 其荧光寿命值为 3.148 ms。

关键词: $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$; 红色荧光粉; 白光 LEDs; 共沉淀法

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153612.1402

Co-precipitation Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ Red Phosphors for Warm White Light Emitting Diodes

LUO Yang¹, JIANG Jian-qing¹, HOU De-jian¹, YOU Wei-xiong¹, YE Xin-yu^{1,2*}

(1. School of Metallurgy and Chemistry Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. National Engineering Research Center for Ionic Rare Earth, Ganzhou 341000, China))

* Corresponding Author, E-mail: xinyue@yahoo.com

Abstract: $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors with different Mn^{4+} doping mole fraction were synthesized by the co-precipitation method. Structure, morphology, photoluminescence excitation and emission spectra as well as decay curve of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and fluorescence spectrometer. As-prepared $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors have hexagonal structures. Under 460 nm excitation, intense red emissions corresponding to ${}^2\text{E}_g\text{-}^4\text{A}_2$ transitions of Mn^{4+} are observed. The optimum doping mole fraction of Mn^{4+} is 4.77% and the quantum efficiency is 74% for this phosphor. The chromaticity coordinates of the $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors are (0.681, 0.317). Decay curve of ${}^2\text{E}_g$ state for as-prepared $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ sample fits the second order exponential behavior, and the average lifetime is 3.148 ms.

Key words: $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$; red phosphor; white LEDs; co-precipitation.

收稿日期: 2015-09-10; 修订日期: 2015-09-30

基金项目: 江西省自然科学基金(20132BAB206020); 江西省高等学校科技落地计划(KJLD14045); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ14408); 国家自然科学基金(51304086)资助项目

1 引言

白光发光二极管(Light emitting diodes, LEDs)具有高亮度、长寿命、节能、环保等特点^[1-3]。目前,白光LEDs主要由蓝光芯片和YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉组合而成^[4-5]。然而,这种白光实现方式由于缺乏红光成分而导致显色性低、色温偏高的缺点逐渐显现,阻碍了其在暖白光LEDs(色温4 000~8 000 K)中的发展,限制了其在室内照明中的应用^[6-7]。

随着稀土离子激活的红色荧光粉的发展,氮化物^[8-9]、硫化物^[10]、钛酸盐^[11]、钨酸盐以及钼酸盐^[12]红色荧光粉在暖白光LEDs有了一定应用。这些物质多以 Eu^{3+} 掺杂为主,而 Eu^{3+} 的激发归属于宇称禁阻的4f-4f跃迁,在蓝光区域吸收较低,不适用于蓝光GaN芯片^[13-14]。 $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 掺杂的氮化物荧光粉依靠量子效率高、稳定性强、温度特性好的优点得到了广泛的商业化应用,但过宽的发射带引起的重吸收现象以及苛刻合成条件带来的高生产成本限制了其在高效暖白光LEDs中的应用^[15-16]。因此,急需寻找一种能在蓝光激发下,适用于暖LEDs的高光效、高显指、稳定廉价的红色荧光粉。

近年来, Mn^{4+} 掺杂的氟化物红色荧光粉因具有红光窄带发射、能被紫外和蓝光激发以及原料便宜的特点,成为一个新的研究热点^[17]。目前,对于 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的研究尚罕有报道。Adachi等采用湿化学腐蚀法在室温下合成了 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉^[18],但并未对这种荧光粉的形貌和不同 Mn^{4+} 掺杂浓度下的结构和发光特性进行表述。同时,这种合成方式存在着制备工艺复杂、周期长、产率低等问题^[19]。为了在室温下短时间内得到目标产物,Zhu等^[20]采用离子交换法,通过 K_2TiF_6 和 K_2MnF_6 在HF溶液中发生离子交换作用,短时间内制备了 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$,其量子效率可达98%。Liao等^[21]采用氧化还原法,在HF/ KMnO_4 溶液中制备了 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$,其反应时间只需20 min。而江先禹等^[17]采用水热合成法制备了结晶度好、发光强度高的 $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$,但其反应时间一般需要20 h。Sekiguchi等^[22]采用共沉淀法合成了长度5 μm ,直径小于1 μm 的棒状 $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}^{4+}$,其反应时间需要6 h。

本文采用简便的共沉淀法制备了不同 Mn^{4+} 浓度下 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉,通过滴加 H_2O_2

加快了反应时间,并将 Mn^{7+} 还原成 Mn^{4+} 。利用 Na_2TiF_6 和 K_2TiF_6 在40% HF溶液中溶解度的差异,得到了 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 沉淀。由于制备方式简便、周期短、光学性质优异,所制备的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 有望应用于暖白光LED用红色荧光粉。

2 实验

采用简便的共沉淀法制备了不同 Mn^{4+} 浓度掺杂的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉。首先,按照质量比20:1将 KHF_2 和 KMnO_4 加入至40 mL的40% HF中,搅拌0.5 h后,向溶液中缓慢滴加 H_2O_2 (30%),可观察到溶液由深紫色逐渐变为黄色,最终产生黄色沉淀。所得沉淀用丙酮(99.9%)清洗后置于烘箱中在70 $^\circ\text{C}$ 下干燥2 h,即得到 K_2MnF_6 粉末。

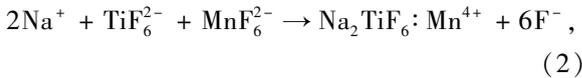
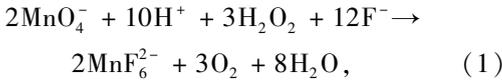
随后,将0.8 g TiO_2 (99.9%)置于15 mL的40% HF中,在60 $^\circ\text{C}$ 下搅拌2 h,得到 H_2TiF_6 。再向溶液中加入适量 K_2MnF_6 (0.05~0.5 g),搅拌15 min后,缓慢加入2 g Na_2SO_4 ,所得黄色沉淀用去离子水清洗,再用无水乙醇(99.9%)清洗3次,最后在70 $^\circ\text{C}$ 下干燥5 h即得所需样品。

样品采用PANalytical X'Pert Pro型X射线粉末衍射仪进行物相表征,辐射源为Cu靶($\lambda = 0.154\ 187\ \text{nm}$);样品形貌采用扫描电镜(Hitachi TM-3030)进行表征。 Mn^{4+} 实际掺杂量采用美国热电公司生产的IRIS INTREPID II型全谱直读光谱仪进行测定。傅立叶红外光谱采用德国布鲁克公司的ALPHA红外光谱仪测定,分辨率为0.8 cm^{-1} 。荧光寿命测定采用英国爱丁堡公司的FLS980型荧光光谱仪,激发光源为450 W 氙灯,激发波长为460 nm,狭缝为0.5 nm;发射波长为628 nm,狭缝为1.5 nm。激发光谱、发射光谱测定采用日本日立公司的F-7000荧光光谱仪,激发光源是150 W 氙灯,测试狭缝为2.5 nm,光电倍增管电压为400 V。量子效率测定采用北京卓立汉光仪器公司的SENS-9000稳态荧光光谱仪,激发光源是500 W 氙灯;色坐标及相对亮度采用杭州远方公司的PMS-80型光谱分析系统测定。

3 结果与讨论

3.1 样品合成

制备过程中的化学反应如下:



室温下, H_2O_2 在反应过程中起到了增加反应速率的作用^[23], 同时将 Mn^{7+} 还原成 Mn^{4+} 。值得注意的是, 过量的 H_2O_2 会直接将 Mn^{7+} 还原成 Mn^{2+} :

$$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}, \quad (3)$$

利用 Na_2TiF_6 和 K_2TiF_6 在 40% HF 溶液中溶解度的差异, 通过增加溶液中 Na^+ 的浓度, 得到 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 沉淀。因此, 控制 H_2O_2 的滴加速度以及沉淀剂 Na_2SO_4 的加入量是合成纯相 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的重要因素。

3.2 结构与形态表征

采用共沉淀法合成了 6 个不同 Mn^{4+} 掺杂浓度的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品, 通过 ICP-AES 进行成分分析, 得出样品 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数分别为 0.83%、1.93%、4.77%、6.94%、8.57%、10.93%, 对应的 Mn^{4+} 理论掺杂摩尔分数分别为 2.01%、4.01%、7.96%、11.81%、15.63%、19.4%。图 1 为不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品和中间产物 K_2MnF_6 的 XRD 谱。所有样品谱图中没有多余的杂相峰出现, 均为纯相。 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品的衍射峰与相应的标准六方晶相 Na_2TiF_6 (JCPDS No. 00-043-0522) 相匹配, 空间群为 $D_3^2-P\bar{3}m1$ 。通过 Diamond 软件模拟了 (110) 方向上 Na_2TiF_6 的晶体结构模型(图 2)。可以发现, 每一个 Ti^{4+} 由 6 个 F^- 包围形成规律的 TiF_6^{2-} 八面体结构, 每个 Na^+ 都位于 12 个相邻的 F^- 中心而与 F^- 形成近乎规则的多面体结构。而 Mn^{4+} 处于八面体晶格中可以稳定存在, 并发出红光^[17,24], 这有利于 Mn^{4+} 对 Ti^{4+} 的替换。

为了确认 Mn^{4+} 是否掺入 Na_2TiF_6 主晶格中, 我们选取 $18.5^\circ \sim 20^\circ$ 下不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的 XRD 谱放大图(图 3), 可以发现随着掺杂浓度的不断增加, 衍射峰逐渐向高角度偏移。同时, 通过 JADE 软件分析发现, 10.93% 样品的晶胞体积相比纯物质 Na_2TiF_6 的 0.37594 nm^3 减少到了 0.37575 nm^3 。这是因为 Mn^{4+} 的半径 (0.0530 nm) 小于 Ti^{4+} 的半径 (0.0605 nm) 且价态相同, Mn^{4+} 易于进入 Na_2TiF_6 主晶格占据

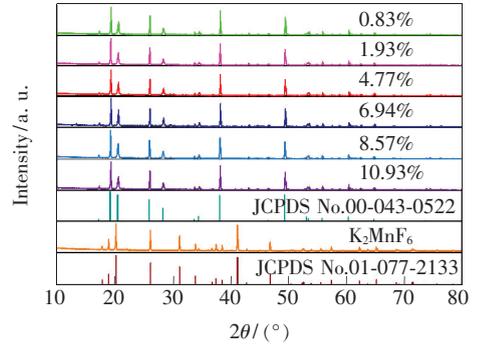


图 1 中间产物 K_2MnF_6 和不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of K_2MnF_6 and Na_2TiF_6 samples with different Mn^{4+} mole fraction

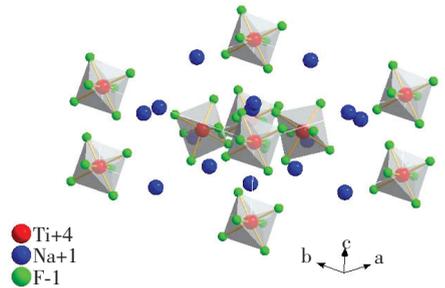


图 2 (110) 方向上的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的晶体结构模型

Fig. 2 Crystal structure of $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ depicted in (110) direction

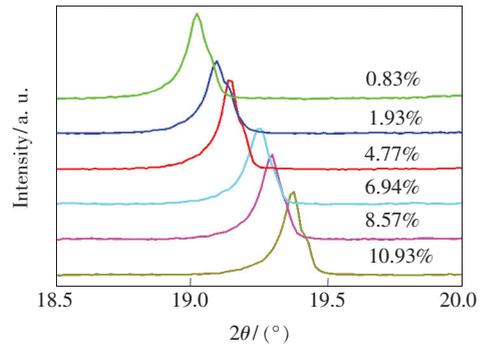


图 3 $18.5^\circ \sim 20^\circ$ 之间的不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ samples with different Mn^{4+} mole fraction from 18.5° to 20°

Ti^{4+} 格位。

图 4(a) 为 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:4.77\% \text{ Mn}^{4+}$ 样品的扫描电镜图像, 粒径大小约为 $5 \mu\text{m}$, 具有较规则的形貌, 未发生明显的团聚现象。样品在自然光下为均一的亮黄色粉末(图 4(b)), 在紫外光 (365 nm) 和蓝光 (460 nm) 激发下, 发出了明亮的红光(图 4(c)、(d))。

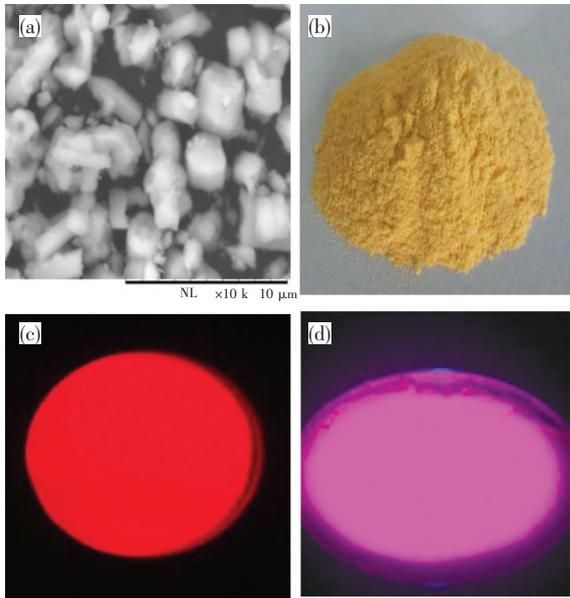


图 4 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:4.77\% \text{Mn}^{4+}$ 的扫描电镜图 (a) 以及分别在自然光 (b)、365 nm (c) 和 460 nm (d) 照射下的效果图。

Fig. 4 Scanning electron microscope image (a), and photographs under natural light (b), UV light (365 nm) (c), and blue light (460 nm) (d) of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:4.77\% \text{Mn}^{4+}$ sample, respectively.

3.3 红外光谱

图 5 显示,不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数 (0.83% ~ 10.93%) 的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉具有相似峰形的红外光谱。位于 3448 cm^{-1} 左右的宽峰和 1631 cm^{-1} 处的弱峰分别是由水分子内的 O—H 键的伸缩和弯曲振动造成的^[25],而在 570 cm^{-1} 处的峰远远强于其他峰,应属于 Ti—F 键的振动形成的^[26]。

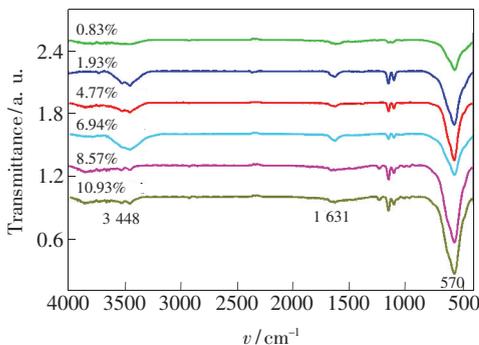


图 5 不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors with different Mn^{4+} doping mole fraction

3.4 发光性质

图 6 为 628 nm 波长监控下,不同 Mn^{4+} 摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品的激发光谱。样品在 320 ~ 500 nm 具有很宽的激发谱带,在 360 nm 和 467 nm 处出现的两个宽吸收带分别归属于自旋允许的 ${}^4\text{A}_2\text{-}{}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2\text{-}{}^4\text{T}_2$ 电子跃迁^[17],其能级跃迁如图 7 所示。样品的最强激发带位于 467 nm,其中 4.77% 样品的半峰宽约为 60 nm,宽于蓝光芯片的发射带 (约 20 nm),这使得 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 能很好地与蓝光芯片相匹配。

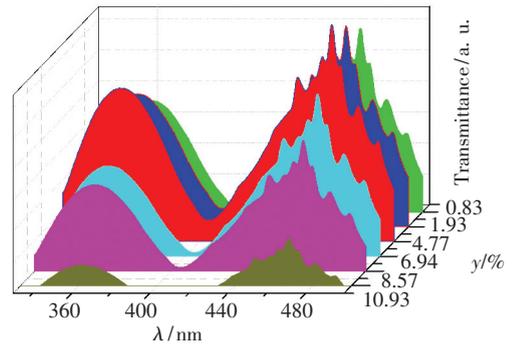


图 6 628 nm 波长监控下,不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品的激发光谱。

Fig. 6 Excitation spectra of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ with different Mn^{4+} mole fraction ($\lambda_{\text{em}} = 628 \text{ nm}$)

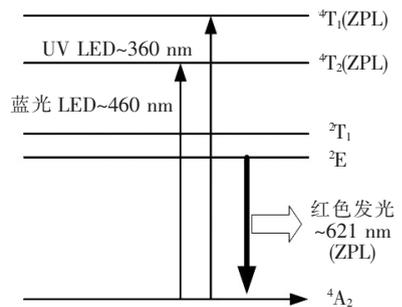


图 7 Mn^{4+} 的能级跃迁示意图

Fig. 7 Transition diagram of energy level for Mn^{4+} ions

图 8 为 365 nm 激发下,不同 Mn^{4+} 摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品的发射光谱和相对强度图。样品的 3 个强烈的尖锐发射带位于 610, 618, 628 nm 处,来自于 Mn^{4+} 自旋禁阻的 ${}^2\text{E}_g\text{-}{}^4\text{A}_2$ 电子跃迁^[20],如图 8 所示。其中最强峰位于 628 nm。发射峰强度随着 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的增加而先增大后减小,这归因于浓度猝灭的发生^[27]。当 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数为 4.77% 时,发射强度达到最大,量子效率为 74%。

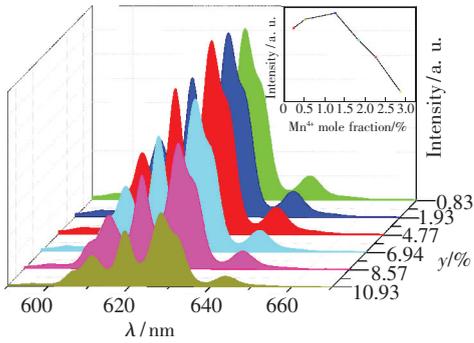


图 8 460 nm 波长激发下,不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数的 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品的发光光谱。

Fig. 8 Emission spectra of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ with different Mn^{4+} mole fraction ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$)

图 9 为 460 nm 激发下, $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 CIE (国际发光照明委员会) 色度图, 其色坐标 (0.681, 0.317) (图 9(b)) 处于深红区域, 与其他 Mn^{4+} 掺杂氧化物红色荧光粉如 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ (0.73, 0.26)^[28] (图 9(c))、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ (0.722, 0.278)^[29] (图 9(d)) 相比, 更加接近于美国国家电视标准委员会 (NTSC, National TV Standard Committee) 标准值 (0.67, 0.33) (图 9(a))。因此, $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 是非常适合于蓝光激发的白光 LED 用红色荧光粉。

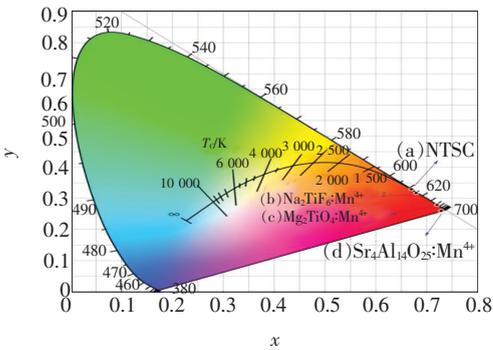


图 9 460 nm 激发下, $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 CIE 色度图。

Fig. 9 CIE chromaticity diagram of $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$)

3.5 荧光寿命

图 10 为 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:4.77\% \text{Mn}^{4+}$ 样品的光寿命衰减曲线, 激发波长为 460 nm, 监控波长为 628 nm。

通过对 Mn^{4+} 衰减的时间曲线进行拟合发现, Mn^{4+} 在该基质中满足双指数衰减规律, 公式如下:

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2), \quad (4)$$

虽然 Mn^{4+} 在 Na_2TiF_6 结构中只有一种晶格存在, 但高浓度下的 Mn^{4+} 掺杂会引起荧光粉表面缺陷, 从而增加非辐射跃迁渠道, 最终部分 Mn^{4+} 无法进入主格, 并吸附在荧光粉的表面, 致使 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:4.77\% \text{Mn}^{4+}$ 的荧光寿命符合双指数方式衰减。通过拟合, 得出 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 样品中的 ${}^2\text{E}_g$ 能级的荧光寿命值 $\tau = 3.148 \text{ ms}$ 。 Mn^{4+} 的毫秒级荧光寿命与其跃迁类型和离子价态相符。

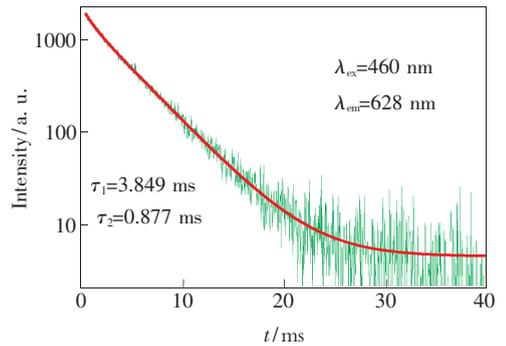


图 10 室温下 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:4.77\% \text{Mn}^{4+}$ 的荧光寿命衰减曲线

4 结 论

采用简便的共沉淀法制备了不同 Mn^{4+} 掺杂摩尔分数 (0.83% ~ 10.93%) 的六方晶相 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 微米 (约 $5 \mu\text{m}$) 荧光粉, 未发现有杂质相生成。 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉在蓝光区域有着强烈吸收, 在 460 nm 激发下, 在 628 nm 处产生强窄带红色发射峰 (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_2$)。不同浓度样品的发射和激发光谱表明, Mn^{4+} 的最佳掺杂摩尔分数为 4.77%。 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉色坐标为 (0.681, 0.317), 更接近于标准红光 (0.67, 0.33)。荧光粉的荧光寿命符合双指数方程, ${}^2\text{E}_g$ 能级的荧光寿命值约为 3.148 ms。 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉优异的光学性质和简便的合成方式, 使其成为极具发展潜力的暖白光 LED 用红色荧光粉。

参 考 文 献:

- [1] Nizamoglu S, Erdem T, Demir H V. High scotopic/photopic ratio white-light-emitting diodes integrated with semiconductor nanophosphors of colloidal quantum dots [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(10):1893-1895.
- [2] Chang M H, Das D, Varde P V, et al. Light emitting diodes reliability review [J]. *Microelectron. Reliab.*, 2012, 52(5):762-782.
- [3] Daicho H, Iwasaki T, Enomoto K, et al. A novel phosphor for glareless white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3:1132-1136.
- [4] Ahemen I, De D K, Amah A N. A review of solid state white light emitting diode and its potentials for replacing conventional lighting technologies in developing countries [J]. *Appl. Phys. Res.*, 2014, 6(2):95-99.
- [5] Lin C C, Liu R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2(11):1268-1277.
- [6] Humphreys C J. Solid-state lighting [J]. *MRS Bull.*, 2008, 33:459-470.
- [7] Sun L, Zhang Y, Hu X K, et al. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{KZn}_4(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(6):893-900 (in Chinese).
- [8] Li Y Q, Van Steen J E J, Van Krevel J W H, et al. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 417(1):273-279.
- [9] Zhang Y P. Patent review on synthesis of Red- $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2015, 36(2):135-140 (in Chinese).
- [10] Poelman D, Van Haecke J E, Smet P F. Advances in sulfide phosphors for displays and lighting [J]. *J. Mater. Sci.*, 2009, 20(1):134-138.
- [11] Wu Y B, Sun Z, Ruan K B, et al. Structural and optical properties of $\text{Ca}_{0.88}\text{TiO}_3:0.12\text{Eu}^{3+}$ red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(8):932-938 (in Chinese).
- [12] Dutta P S, Khanna A. Eu^{3+} activated molybdate and tungstate based red phosphors with charge transfer band in blue region [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(2):R3153-R3167.
- [13] Xu Z, Gao Y, Liu T, et al. General and facile method to fabricate uniform $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Th}^{3+}$) hollow microspheres using polystyrene spheres as templates [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(40):21695-21703.
- [14] Zhang L, Lu Z, Han P, et al. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -activated double perovskite $\text{NaGdMg}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_6$ —A potential red phosphor for solid state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(1):54-57.
- [15] Yamada S, Emoto H, Ibukiyama M, et al. Properties of SiAlON powder phosphors for white LEDs [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, 32(7):1355-1358.
- [16] George N C, Denault K A, Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting [J]. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2013, 43:481-501.
- [17] Jiang X Y. Research on Synthesis and Luminescent Properties of Mn^{4+} -doped Fluoride Phosphors [D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2014 (in Chinese).
- [18] Xu Y K, Adachi S. Properties of Mn^{4+} -activated hexafluorotitanate phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(3):J58-J65.
- [19] 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.
- [20] Zhu H, Lin C C, Luo W, et al. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5:4312-1-5.
- [21] Liao C, Cao R, Ma Z, 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.
- [22] Sekiguchi D, Adachi S. Synthesis and photoluminescence spectroscopy of $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 42:417-422.
- [23] Lee M J, Song Y H, Song Y L, et al. Enhanced luminous efficiency of deep red emitting $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor dependent on KF ratio for warm-white LED [J]. *Mater. Lett.*, 2015, 141:27-30.

- [24] Sekiguchi D, Adachi S. Synthesis and optical properties of $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2014, 3(4):R60-R64.
- [25] Farmer V C. *The Infrared Spectra of Minerals* [M]. London: The Mineralogical Society, 1974:46-47.
- [26] Choudhury P, Ghosh B, Lamba O P, *et al.* Phase transitions in $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ observed by IR spectroscopy [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, 16:1609-1613.
- [27] Plant A L. Mechanism of concentration quenching of a xanthene dye encapsulated in phospholipid vesicles [J]. *Photochem. Photobiol.*, 1986, 44(4):453-459.
- [28] Kubus M, Enseling D, Jöstel T, *et al.* Synthesis and luminescent properties of red-emitting phosphors: $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doped with Mn^{4+} [J]. *J. Lumin.*, 2013, 137:88-92.
- [29] Peng M, Yin X, Tanner P A, *et al.* Orderly-layered tetravalent manganese-doped strontium aluminate $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$: An efficient red phosphor for warm white light emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(9):2870-2876.



罗洋(1991-),男,江西吉安人,硕士研究生,2014年于江西理工大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。

E-mail: 18146691397@163.com



叶信宇(1980-),男,安徽桐城人,博士,副教授,2008年于北京有色金属研究总院获得博士学位,主要从事稀土发光材料及相图热力学的研究。

E-mail: xinyue@yahoo.com