文章编号：1000-7032(2022)04-0482-19

磁耦合 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对发光行为研究进展

朱兴路[1]，宋恩海[1]，邹炳锁[2*]，叶 柿[1*]
(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院，发光材料与器件国家重点实验室，
广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室，广东 广州 510641；
2. 广西大学 资源环境与材料学院，广西有色金属及特色材料加工重点实验室，广西 南宁 530004)

摘要： 过渡金属 Mn^{2+} 掺杂的半导体/绝缘体作为发光材料在照明、显示等领域具有重要应用。Mn^{2+} 离子具有 5 个未成对的 d 电子，掺杂在发光材料中通常具有高自旋态，其容易与近邻的 Mn^{2+} 离子发生交换或超交换作用即磁相互作用。此类相互作用可在分子尺度下对电子自旋产生很强的束缚能力，使得磁耦合 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的发光行为不同于孤立 Mn^{2+} 离子的发光行为，如荧光寿命变短、异常的发射波长红移/蓝移、多峰发射以及异常的磁光现象等。但由于受到浓度猝灭、缺陷、声子耦合、能量传递、与半导体激子的 sp-d 交换作用等多因素的影响以及测试技术的限制，对 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间磁相互作用的确认及其对发光行为的影响仍存在较多争议。随着研究的不断深入和一些新的表征手段如光磁测量技术的引入，上述问题可以得到部分解决。本文首先简要介绍过渡金属离子磁相互作用类型及其理论基础；然后综述 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间磁相互作用对其吸收光谱、发射光谱、荧光寿命和磁光效应的影响，并着重比较探讨了能证明 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用的存在及其作用类型的不同技术手段；最后进行总结并对此类材料在 LED 器件等领域的潜在应用进行了展望。

关 键 词： Mn^{2+}；磁相互作用；发光
中图分类号： O482.31 **文献标识码：** A **DOI：** 10.37188/CJL.20220006

Progress of Luminescent Behaviors of Mn^{2+}-Mn^{2+} Pair with Magnetic Coupling Interaction

ZHU Xing-lu[1], SONG En-hai[1], ZOU Bing-suo[2*], YE Shi[1*]
(1. *State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices and Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou* 510641, *China*;
2. *Guangxi Key Lab of Processing for Non-ferrous Metals and Featured Materials, School of Resources, Environments and Materials, Guangxi University, Nanning* 530004, *China*)
* *Corresponding Authors, E-mail: zoubs@gxu.edu.cn; msyes@scut.edu.cn*

Abstract: Transition metal ion Mn^{2+} doped semiconductors/insulators as luminescent materials have found significant applications in the fields of light-emitting diodes and displays. Due to the five unpaired electrons of Mn^{2+} and normally the high-spin state when used as dopants in luminescent materials, the exchange or superexchange interaction, *i. e.*, magnetic interaction, should easily take place between Mn^{2+} ion and the nearest neighbor Mn^{2+} ion. The interaction can generate a strong binding force at the molecular scale to the spin of electrons, making the luminescent behaviors of Mn^{2+}-Mn^{2+} pair different from that of isolate Mn^{2+}, like the shortened decay lifetime, abnormal redshift/blueshift of the emissions, multi-band emissions and unusual magneto-optic behavior. However, the confirmation and assignment of magnetic interaction in Mn^{2+}-Mn^{2+} pair and its effect on

收稿日期： 2022-01-05；**修订日期：** 2022-01-28
基金项目： 国家自然科学基金(51772104)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(51772104)

luminescence behavior is still controversial because of the interference effects of concentration quenching, defect, phonon coupling, energy transfer, the sp-d exchange coupling between Mn^{2+} ions and exciton and the limitation of testing instruments. With the deepening of research and the introduction of some new techniques(like the photomagnetism measurement), the above issues can be partly solved. This review firstly introduces the fundamental theory and knowledge of magnetic interaction between transition metal ions. Then the effects of magnetic interaction of Mn^{2+}-Mn^{2+} pair on the absorption spectra, emission spectra, decay lifetime, and magneto-optical effect are reviewed. The virous measurement methods were emphatically compared and discussed to prove the existance of magnetic interaction in Mn^{2+}-Mn^{2+} and assign the type of interation. Finally, summary and some outlooks are given, concerning the potential applications of such materials in the field of LEDs devices.

Key words: Mn^{2+}; magnetic coupling interaction; luminescence

1　引　　言

Mn^{2+} 离子具有 5 个未成对的 d 电子，在 5 个 3d 轨道中具有 252 种填充方式并产生 16 个光谱项：^6S、^4P、^4D、^4F、^4G、^2S、^2P、$^2D_{(1)}$、$^2D_{(2)}$、$^2D_{(3)}$、$^2F_{(1)}$、$^2F_{(2)}$、$^2G_{(1)}$、$^2G_{(2)}$、^2H、^2I[1]。在晶体场作用下，这些光谱项发生能级劈裂，其行为可以用 Tanabe-Sugano (TS) 图来描述。Mn^{2+} 的发光归属于 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 辐射跃迁，属于宇称和自旋双重禁阻跃迁，因此其荧光寿命通常在几毫秒～几十毫秒量级[2]。Mn^{2+} 的激发态能级较多且能隙较小，处于高激发态的 d 电子通常会弛豫到最低激发态能级，因此处于晶体单格位的 Mn^{2+} 发光光谱通常是单峰。此外，由于 Mn^{2+} 的 3d 电子裸露在最外层，其发光容易受到晶体场环境的影响，通过调节化学配位环境可实现绿光到红光的发射[2-3]。这些独特的发光性质使 Mn^{2+} 成为发光材料领域重要的激活剂离子。商用发光材料中含 Mn^{2+} 的材料有白光卤粉 $Ca_5(PO_4)_3Cl$: Sb^{3+}, Mn^{2+}、绿粉 Zn_2SiO_4: Mn^{2+}、$BaAl_{12}O_{19}$: Mn^{2+} 和 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu^{2+}, Mn^{2+} 等。在近紫外激发的荧光材料转换的白光 LED 器件中，以 Mn^{2+} 离子为红光发射中心的 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 共激活的荧光材料是具有应用潜力的红光材料，如 $Ba_3MgSi_2O_8$: Eu^{2+}, Mn^{2+}[4]、$SrZn_2(PO_4)_2$: Eu^{2+}, Mn^{2+}[5]、M_3MgSiO_8 (M = Ca, Sr, Ba): Eu^{2+}, Mn^{2+}[6]、$Ba_2Ca(B_3O_6)_2$: Eu^{2+}, Mn^{2+}[7]、$Ca_5(PO_4)_3Cl$: Eu^{2+}, Mn^{2+}[8] 等。但 Mn^{2+} 的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 宇称-自旋双重禁阻跃迁的特性导致其荧光寿命较长，使得材料在光子激发密度大的情况下容易达到光效饱和，进而影响器件性能的提升[8-10]。

在 Mn^{2+} 掺杂体系中，研究发现，随着掺杂浓度的提高会出现一些不寻常的发光现象，例如单格位多峰发射、近红外发光、微秒量级的荧光寿命以及磁光效应减弱等[11-16]。研究者把这些现象主要归因于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 之间的磁相互作用。铁磁(FM)材料和反铁磁(AFM)材料内部离子磁矩有序排列(其中前者平行排列，后者反向平行排列)的原因是材料内部存在附加磁场(又称分子场)。分子场来源于相邻原子或离子间发生的交换作用[17-20]。在 FM 材料中分子场场强可以高达 10^7 Gs，如此强的内磁场使材料内部磁矩自发平行排列；AFM 或亚铁磁材料(FIM)中的分子场主要来源于两过渡金属离子间通过所键连的中间阴离子产生的超交换作用，在这种相互作用下离子磁矩反向平行排列。尽管 AFM 和 FIM 材料中的分子场场强相比于 FM 材料大大减小，但仍然对材料的物理性质如发光有重要的影响[17,20]。

目前，人们对 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子之间的磁相互作用与其发光机理的认识仍然不足甚至存在相互矛盾的地方，特别是后者夹杂着材料基质声子耦合、浓度猝灭等因素的干扰。本文综述了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对磁相互作用对其吸收光谱、发射光谱、荧光寿命以及磁光现象的影响及其研究进展，特别介绍引入光磁测量技术来推测在有/无光照条件下 Mn^{2+} 自旋组态的变化来阐释磁相互作用下的发光行为。最后进行总结并展望。

2　磁耦合离子对与发光相关理论简介

Mn^{2+} 与最近邻 Mn^{2+} 之间无论以 FM 还是

AFM 方式发生相互作用,当体系的热能(温度)升高到足以克服离子间的交换作用时,有序排列的磁矩被破坏,导致材料磁性变为顺磁性。图 1(a)给出了发生 AFM、FM 有序转变的典型的磁化率-温度曲线。尽管在磁有序温度以上体系表现出顺磁行为,即磁无序,但仍然会存在着 AFM 或 FM 相互作用。研究表明,在高于居里温度(T_C)/奈尔温度(T_N)时存在 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用的体系,发光性质与没有磁相互作用的顺磁性材料不同。可用示意图对此进行说明,如图 1(a)(ⅰ)所示,当 Mn^{2+} 通过中间的配体离子与相邻 Mn^{2+} 发生 AFM 相互作用时,在 T_N 温度以下相邻 Mn^{2+} 的磁矩反向平行有序排列;当温度超过 T_N 时,相邻两 Mn^{2+} 离子间仍然存在 AFM 相互作用(如绿色虚线框所示),只是宏观上磁矩无序排列。同理,FM 体系的有序磁矩在 T_C 以上时体现顺磁性,但两 Mn^{2+} 离子间仍然存在 FM 相互作用(如绿色虚线框所示,如图 1(a)(ⅲ))。而 Mn^{2+} 以孤立形式存在时它们之间没有磁相互作用,Mn^{2+} 的磁矩排列杂乱无章,属于顺磁性(PM,如图 1(a)(ⅱ))。

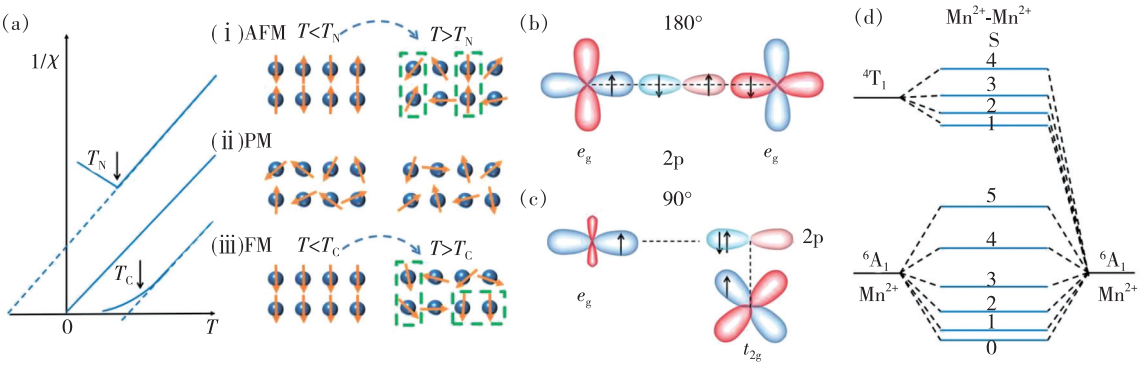

图 1 (a)Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间发生 AFM 相互作用(ⅰ)、无长程磁相互作用(ⅱ)、FM 相互作用(ⅲ)时在 T_N/T_C 温度前后 Mn^{2+} 磁矩的排列示意图;Mn^{2+}-X-Mn^{2+} 超交换作用(X 为配体离子)构型示意图:(b)180°,(c)90°;(d)Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对电子能级的 $|{}^6A_1{}^6A_1>$ 和 $|{}^6A_1{}^4T_1>$。

Fig. 1 (a)Schematic diagrams of magnetic moment arrangement of Mn^{2+} ions with antiferromagnetic(AFM) interaction(ⅰ), without magnetic interaction(ⅱ), with ferromagnetic(FM) interaction(ⅲ). Schematic depiction of 180° type(b) and 90° type(c) superexchange interaction between Mn^{2+}-X^--Mn^{2+}. (d)The splitting of energy levels of Mn^{2+}-Mn^{2+} pair in $|{}^6A_1{}^6A_1>$ and $|{}^6A_1{}^4T_1>$ state.

掺杂在固体中的两个 Mn 离子处于最近邻阳离子格位时(相距约 0.5 nm),根据所形成的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的耦合几何构型,典型的超交换相互作用结构有两种[17]:180° 和 90°(如图 1(b)~(c))。研究表明,过渡金属离子间的超交换作用强度与构型有关,当联接构型为 180°时,离子间电子云重叠程度最大,超交换作用强度较强;反之,90°超交换作用弱[21]。此外,超交换作用强度随离子间距离的增加而减小,当两个相邻的过渡金属离子间距大于 0.5 nm 时,超交换作用强度急剧下降。

Vink 等[22]曾提出 Mn^{2+}-Mn^{2+} 通过超交换作用可形成新发光中心,两个 Mn^{2+} 离子分别以 A 和 B 表示,它们之间的自旋相互作用通过海森堡哈密顿量 H_{AB} 进行描述[23]:

$$H_{AB} = -2J(S_A S_B), \tag{1}$$

其中 S_A 和 S_B 分别表示过渡金属离子 A 和 B 的自旋量子数,J 表示交换耦合参数,该离子对的能级能量 $E(S)$ 取决于 H_{AB} 并通过下式表示:

$$E(S) = -J[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)], \tag{2}$$

其中 S 为离子对总自旋量子数。离子间磁相互作用的类型可以通过 J 来进行判断。当 $J>0$ 时,离子间发生 FM 相互作用;当 $J<0$ 时,离子间发生 AFM 相互作用。在单个 Mn^{2+} 离子中,基态能级为 ${}^6A_1$($S=5/2$),最低激发态能级为 ${}^4T_1$($S=3/2$),电子在它们之间的跃迁为自旋禁阻跃迁($\Delta S=1$)。当 Mn^{2+} 与邻近的 Mn^{2+} 通过交换作用形成 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对时,其基态 $S_A=S_B=5/2$,从而 S 有 5 个分量,即 5,4,3,2,1,0。当离子对吸收一个光子后,其中一个离子处于 ${}^4T_1$ 能级,另一个离子处

于 $^6A_1$，则 S 分量有 4，3，2，1。由此可以得到 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对从 $|^6A_1{}^4T_1>$ 到 $|^6A_1{}^6A_1>$ 跃迁的各个可能的能级（如图 1（d）所示）。从图 1（d）可知，有些跃迁是 $\Delta S=0$ 的自旋允许跃迁。因此，Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的磁相互作用可以改变电子的自旋组态，打破孤立 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁自旋禁阻选律，进而影响 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的发光寿命。

3　Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对发光行为及其研究进展

3.1　吸收光谱

在一些 Mn^{2+} 高掺杂浓度的体系中，其吸收光谱在低温下出现精细结构，如 McClure[24] 在研究 Mn^{2+} 掺杂的 ZnS 吸收光谱时发现 470 nm 和 510 nm 两个吸收峰在 4.2 K 下出现劈裂（如图 2 所示）。他认为该吸收峰的劈裂可能与 Mn^{2+}-Mn^{2+} 相互作用有关。为证明这一点，McClure 通过这些峰劈裂能量计算 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对能级的交换耦合常数，结果表明 $J=-9\ cm^{-1}$。该数值与 β-MnS 变温磁化率拟合的耦合常数 $J=-8.7\ cm^{-1}$ 相近，说明在该 ZnS 体系中 Mn^{2+} 倾向于聚集且 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间有 AFM 相互作用。根据这些吸收峰劈裂的拟合结果，McClure 进一步提出这些精细结构是 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对能级在四面体场下发生劈裂所导致的。此外，McClure 还发现离子对的磁相互作用可以极大地影响 Mn^{2+} 吸收光谱的强度。由于孤立的 Mn^{2+} 在光激励下的电子跃迁是双重禁阻跃迁（自旋和宇称），其吸收光谱强度通常比较弱，但在一些高 Mn^{2+} 掺杂浓度的体系中可以观测到强的（^4E_g，$^4A_{1g}$）吸收峰，比低浓度 Mn^{2+} 掺杂体系的吸收光谱强度大一个数量级左右[24]。该现象可归因于 Mn^{2+} 与相邻 Mn^{2+} 发生磁相互作用，其导致 Mn^{2+} 禁阻跃迁的自旋选律部分解禁[24-25]。Ferguson 等[26-27] 通过监测 $KMnF_3$ 和不同 Mn^{2+} 掺杂浓度的 $KZnF_3$ 变温吸收光谱，研究 Mn^{2+} 离子由孤立到聚集形成离子对的吸收光谱变化。尽管高 Mn^{2+} 掺杂浓度的 $KZnF_3$ 与低浓度掺杂的样品有相似的吸收光谱形状，但前者在（^4E_g，$^4A_{1g}$）能级及其附近能级对应的吸收峰强度要远大于后者的强度。作者认为这种异于孤立 Mn^{2+} 吸收光谱的行为是由 Mn^{2+} 间聚集形成 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对并发生磁相互作用部分打破了 Mn^{2+} 自旋禁阻跃迁的限制导致的。此外，作者还研究发现 $KMnF_3$ 对应吸收峰的振子强度高达 9.5×10^{-7}，强于单个 Mn^{2+} 的吸收峰振子强度（$<1.7\times10^{-8}$）。

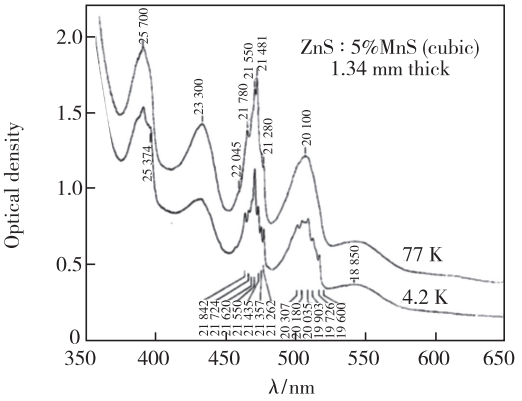

图 2　ZnS：5% MnS（cubic）在 4.2 K 和 77 K 下的吸收光谱[24]

Fig. 2　The absorption spectra of ZnS：5% MnS（cubic）at 4.2 K and 77 K[24]

3.2　发射光谱

Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用会导致原孤立的 Mn^{2+} 发射峰位移动。通常，随着温度升高材料的晶格会膨胀，导致晶体场场强减弱。根据 TS 图，六配位的 Mn^{2+} 从 $^4T_1$ 到 $^6A_1$ 的跃迁能量随晶体场强度减小而增加，Mn^{2+} 的发射峰向高能量方向移动（蓝移）[28-31]。因此，随温度升高发射峰发生红移的现象就可能与 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间的相互作用有关，很早之前就有相关报道[22]。最近的研究如 Orive 等[32] 在 $Mn_2(HPO_3)F_2$ 体系中，发现在 10～150 K 温度范围内 Mn^{2+} 的发射峰随温度升高而红移（如图 3（a）所示），这与前述的晶体场理论不符。Zhang 等[33] 在研究 CaZnOS：Mn^{2+} 体系时用 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的相互作用来解释随着 Mn^{2+} 浓度增加其发射峰红移的现象。如图 3（b）所示，当 Mn^{2+} 掺杂浓度由 0.005 提高到 0.1 时，其发射峰出现了 ~8 nm 的红移，由橙黄光变为红光。作者认为在高掺杂浓度下 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的浓度增加且晶胞体积变大，Mn^{2+}-Mn^{2+} 间相互作用减小 $^4T_1$ 与 $^6A_1$ 能级间的能隙，表现为光谱红移。但由于 Mn^{2+} 的吸收峰与发射峰存在部分重叠，其自吸收也可导致发光峰随浓度增大而红移。此外，如果 Mn^{2+} 离子掺杂造成晶格收缩也可能导致光谱红移。因此，研究磁耦合 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子

对发光的变化或者规律需要排除自吸收、掺杂引起晶格膨胀/收缩对光谱移动的影响。

Mn^{2+}的多峰发射也是研究焦点。1967 年，Gumlich 等[34]在研究 ZnS: Mn^{2+}体系时，发现室温下只有一个位于 ~590 nm 的发射峰；当温度降到 140 K 以下时，出现了两个分别位于 635 nm 和 745 nm 的发光峰。作者认为这种 Mn^{2+}的多峰发射是由 Mn^{2+}-Mn^{2+}离子间的磁相互作用导致。Goede 等[35]也发现室温下 ZnS: Mn 体系中 Mn^{2+}的浓度达到 32% 时会在原黄光发射峰附近出现一个能量更低的红光发射峰，且这两个发射峰具有相似的激发光谱。研究者们还在其他 Mn^{2+}掺杂体系中观测到 Mn^{2+}的多峰发射，如 Mn^{2+}掺杂的 CdS 纳米晶[36]、ZnS 纳米颗粒[37]、ZnSe 量子点[38]、CdS 纳米线[39-40]和 ZnSe 纳米带[41]、$KZnF_3$[42]、$KMgF_3$[11]、CaO[43]、$AMnX_3$（A = NH_4, Rb, K; X = F, Cl）[44]等以及 $BaMnF_4$[45]和 $RbMnCl_4$[46]，并认为这些发射峰是由 Mn^{2+}-Mn^{2+}磁相互作用导致的，即磁耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+}离子对可以形成一个新的发光中心。但这些峰的归属指认则有争议。例如在 Mn^{2+}掺杂的 ZnSe 纳米带中观测到 461，534，585，646 nm 的发射峰（如图 3(c)所示）[47]，Hou 等认为其中 461 nm 的发射峰来源于 ZnSe 激子复合，585 nm 发射峰是孤立 Mn^{2+}的发光，而 534 nm 和 646 nm 发射峰则与 Mn^{2+}-Mn^{2+}磁相互作用有关。为了进一步地指认，作者用密度泛函理论计算（DFT）分别计算了以 AFM 和 FM 耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+}离子对的 d 轨道能带间的能级差 ΔE(d-d)，结果表明 AFM 耦合的 ΔE(d-d) = 2.71 eV (571 nm)，FM 耦合的 ΔE(d-d) = 1.73 eV (717 nm)。作者认为，当两个 Mn^{2+}离子以 FM 耦合时，两个 Mn^{2+}离子的电子自旋平行分别占据成键轨道和反键轨道（能级），导致电子从最低激发态跃迁到基态（图 3(d)最左边示意图的红色箭头）的能量减少；而以 AFM 耦合时，电子自旋反平行占据在反键轨道（能级）上，造成最低激发态到基态（图 3(d)最右边示意图的绿色箭头）的能量间隙增大；这是以 AFM/FM 耦

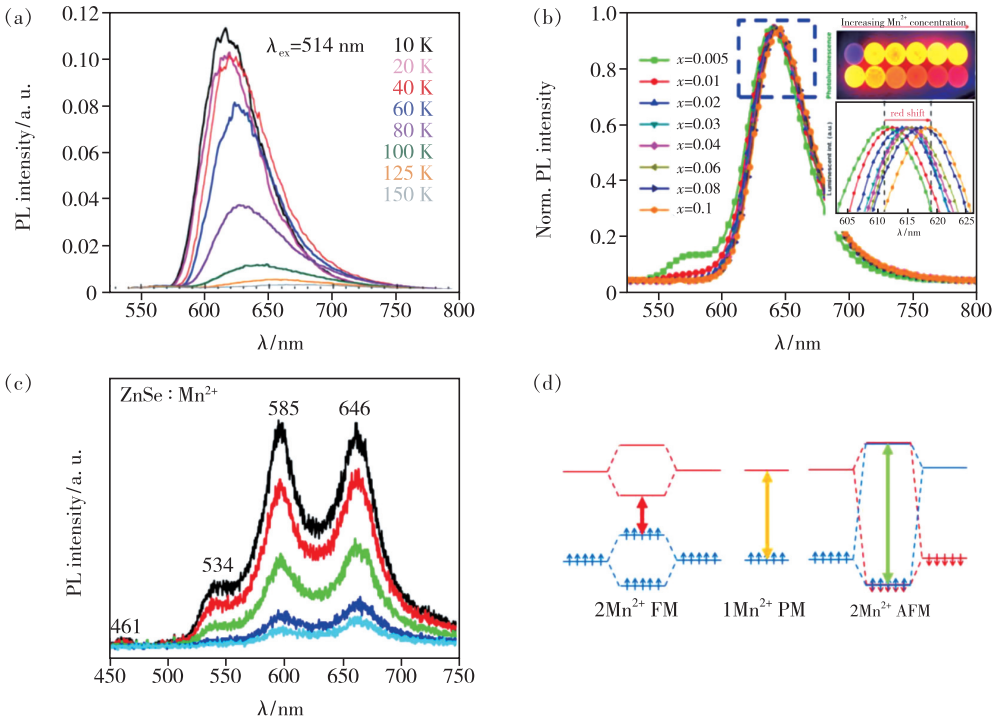

图 3 (a) $Mn_2(HPO_3)F_2$ 在 514 nm 激发下的变温发射光谱[32]；(b) $CaZn_{1-x}OS$: xMn^{2+} (x = 0.005 ~ 0.1) 的发射光谱[33]；(c) ZnSe: Mn^{2+} 在 405 nm 激发下的室温发射光谱；(d) 顺磁性单 Mn^{2+}离子、Mn^{2+}-Mn^{2+}离子对分别以铁磁和反铁磁耦合时的发光跃迁示意图[47]。

Fig. 3 (a) Temperature-dependent emissions of $Mn_2(HPO_3)F_2$ under the excitation of 514 nm[32]. (b) The concentration-dependent emission spectra of $CaZn_{1-x}OS$: xMn^{2+} (x = 0.005 − 0.1)[33]. (c) Emission spectra of ZnSe: Mn^{2+} with the excitation wavelength of 405 nm. (d) Schematic representation of the transitions for paramagnetic (PM) Mn^{2+} and Mn^{2+}-Mn^{2+} pair with magnetic (FM or AFM) coupling interaction[47].

合的 Mn^{2+} 离子对发光峰相对于孤立 Mn^{2+} 发射发生蓝移和红移的原因，即 534 nm 和 646 nm 发光峰分别归属于 AFM 和 FM 耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对。此外，Kamran 等[48]在 Mn^{2+} 掺杂 CdS 体系也建立了相应的掺杂模型，即用 $n=1,2,3,4,5$ 个 Mn^{2+} 替代超胞 CdS 中不同位点的 Cd^{2+} 并赋予 Mn^{2+} 不同的自旋磁矩，计算其 d 能级间的能量间隙。计算结果显示，当单个 Mn^{2+} 离子掺入到 CdS 中时，ΔE(d-d) = 2.176 6 eV，与低浓度 Mn^{2+} 掺杂样品的发光能量相近。当相邻的 Mn^{2+} 离子掺杂个数大于 1 并以 FM 耦合时，体系的 ΔE(d-d) < 2.176 6 eV；而当 Mn^{2+} 离子间以 AFM 的方式发生耦合时，体系的 ΔE(d-d) > 2.176 6 eV。作者以此对发光光谱位置进行了指认。

Song 等也发现在氟化物钙钛矿 $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01\sim1$) 体系中[11]（Mg^{2+} 只有一种格位，即 Mn^{2+} 也只有一种格位），随着掺杂离子 Mn^{2+} 浓度的增加，除了常见的红光发射峰（~600 nm）外还出现了新的近红外发光峰（~760 nm，光谱形状及发光衰减如图 4(a)~(d)，也说明随

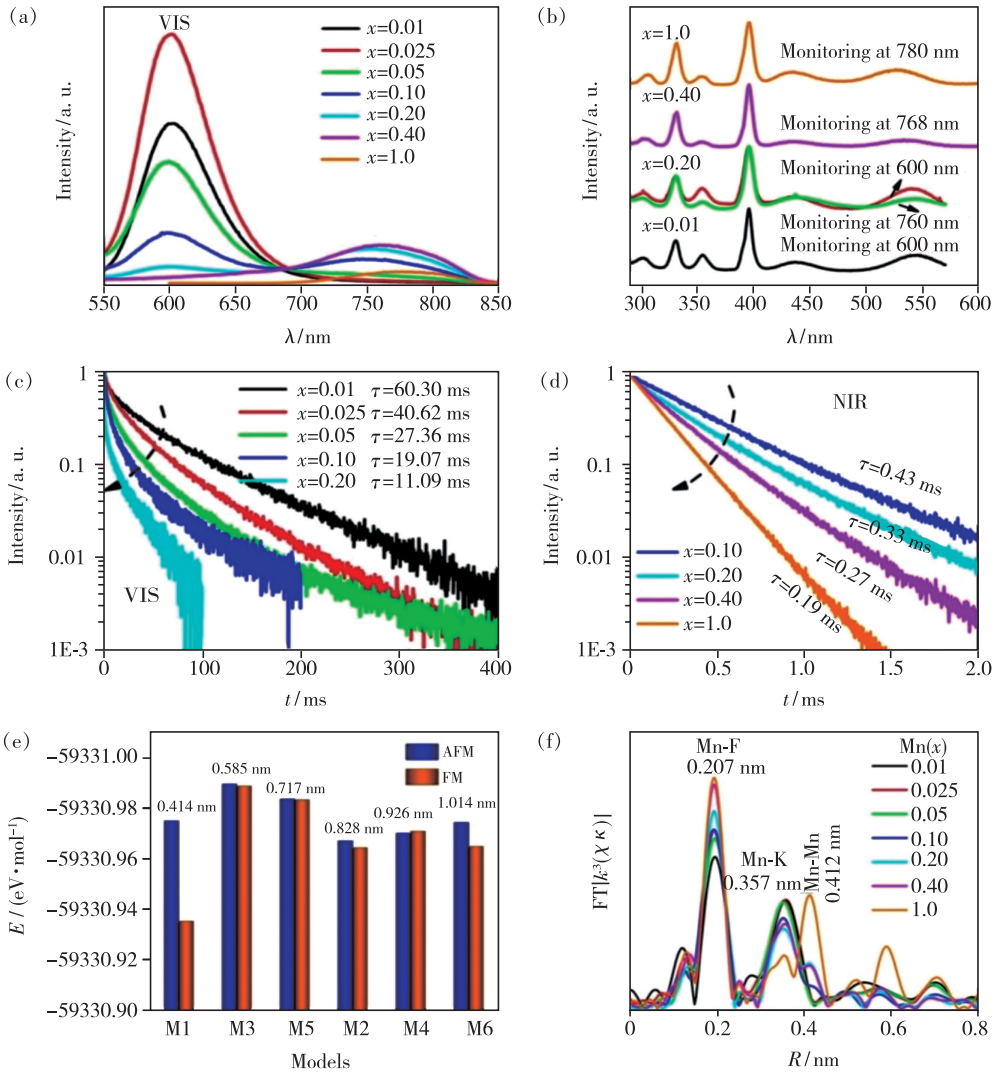

图 4　(a) $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01\sim1$) 体系在 396 nm 激发光下的室温发射光谱；(b) $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01\sim1$) 体系的激发光谱；(c) VIS 发射峰的荧光寿命；(d) NIR 发射峰的荧光寿命；(e) 两个 AFM/FM 耦合的 Mn^{2+} 离子替代 2×2×4 $KMgF_3$ 超胞中 Mg^{2+} 离子的六种可能模型的形成能(E)；(f) $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01\sim1$) 体系的 EXAFS 谱[11]。

Fig. 4　Concentration-dependent emission spectra (λ_{exc} = 396 nm) (a) and excitation spertra (b) of $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01-1$). Decay curves of visible light (VIS) emission (c) and near-infrared light (NIR) emission (d) of $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01-1$). (e) The energy of formation (E) for six possible models with a 2×2×4 supercell of $KMgF_3$:Mn^{2+}, in which two Mg^{2+} ions are substituted by two AFM- or FM-coupled Mn^{2+} ions. (f) The EXAFS spectra of $KMg_{1-x}F_3$:xMn^{2+} ($x=0.01-1$)[11].

着 Mn^{2+} 浓度的增加,除了浓度猝灭效应外还可以形成新的发光中心。由于 Mn^{2+} 最外层 d 电子与其他离子之间存在一定的离域相互作用,有可能形成一种磁极化子或自旋极化子,因此 Mn^{2+} 离子掺杂浓度超过某个临界值时具有相互聚集和耦合的趋势。进一步地,通过对具有不同 Mn^{2+}-Mn^{2+} 距离的超胞模型进行第一性原理计算,结果表明具有反铁磁耦合的 Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 距离最短的模型在结构优化后形成能最低(图 4(e)),即最稳定(长程序的情况下)。对掺杂不同 Mn^{2+} 浓度的样品进行 Mn^{2+} 的扩展边 X 射线吸收精细结构(EXAFS)表征,也发现 Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} (Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对)的聚集现象,且出现聚集时 Mn^{2+} 的浓度与出现近红外发光峰时的浓度相近,如图 4(f);此外,从具有不同 Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 连接构型(即键角)的变温光谱还可以进一步推断反铁磁耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对是这个 ~760 nm 近红外发光峰的发光中心,如图 5[11]。

具体地,以具有完美钙钛矿结构的 $KMnF_3$ (∠Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 为 180°)、MnF_6 八面体间共顶点连接但有畸变的 $NaMnF_3$ (∠Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 为 141°~147°)和同时具有 MnF_6 八面体共面连接和共顶点连接的 $CsMnF_3$ (∠Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 分别为 88°和 177°)为对象,研究它们在 10~300 K 下的变温荧光光谱(如图 5(a)~(c)所示)。发现 $KMnF_3$ 在 10 K 下具有 656 nm 和 780 nm 两个发射峰,其中前者归属于 Mn^{2+} 的 $^4T_1$ 到 $^6A_1$ 跃迁发射,后者则归属于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对由 $|^6A_1{}^4T_1>$ 到 $|^6A_1{}^6A_1>$ 的发光。与 $KMnF_3$ 类似,$NaMnF_3$ 在 10 K 下也同时具有 600 nm 和 772 nm 发射峰,可见发射峰强度随温度升高迅速衰减;近红外发射峰强度随温度升高而增强并在 150 K 达到最大,随后下降。$CsMnF_3$ 在 10 K 下仅有一个 600 nm 发射峰,温度升高至 50 K,另一个位于 795 nm 发射峰出现,可见发射峰随温度升高而红移。如前所述,Mn^{2+} 离子间的相互作用与 Mn^{2+} 离子和配体的轨道重叠程度有关[49]。当 Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 的键角越接近 180°,Mn^{2+}-Mn^{2+} 间轨道重叠程度最大,其耦合作用最强;当该键角发生较大畸变时,如在 $NaMnF_3$ 中 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间的耦合作用减

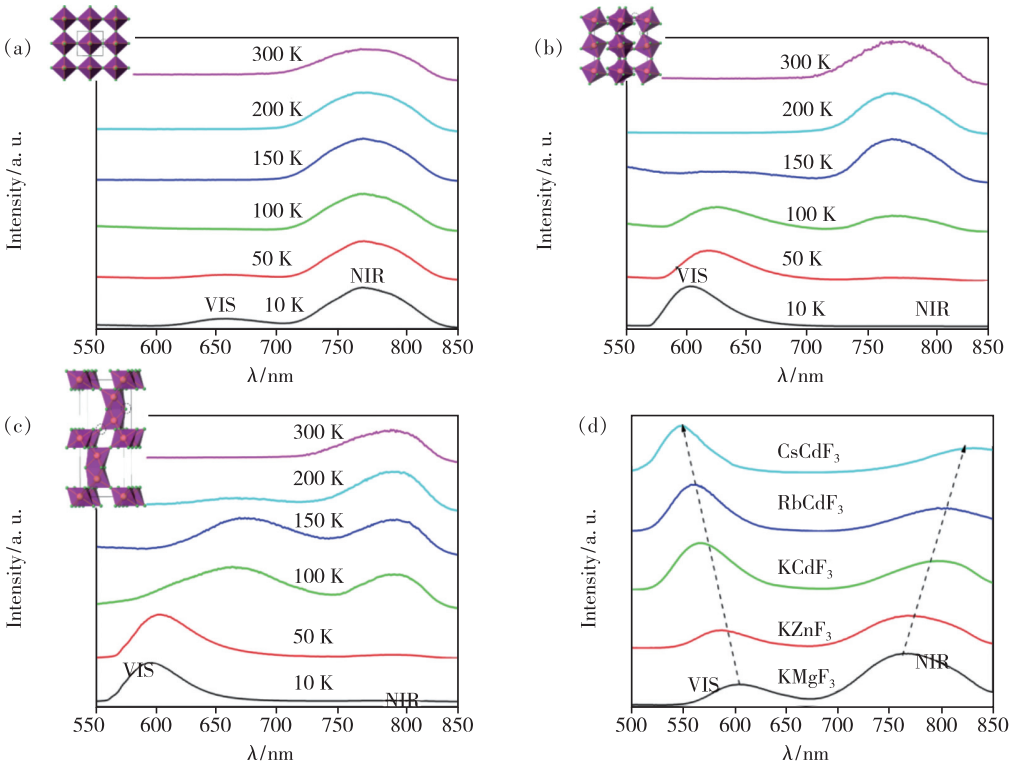

图 5 $KMnF_3$(a)、$NaMnF_3$(b)和 $CsMnF_3$(c)的变温发射光谱;(d)$AB_{(1-x-y)}F_3$: Yb_{3+y}/Mn_x^{2+} ($x=0.20$; $y=0.005$; $A=$K, Rb, Cs; $B=$Mg, Zn, Cd)的室温上转换发光光谱[11]。

Fig. 5 Temperature-dependent emissions of $KMnF_3$(a), $NaMnF_3$(b) and $CsMnF_3$(c). (d) Room-temperature upconversion emission spectra of $AB_{(1-x-y)}F_3$: Yb_{3+y}/Mn_x^{2+} ($x=0.20$; $y=0.005$; $A=$K, Rb, Cs; $B=$Mg, Zn, Cd)[11].

弱。上述三种材料的可见和近红外发光的变温行为是 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间磁耦合作用、温度猝灭和 d 电子离域效应共同作用的结果。另外，在 Mn^{2+} 掺杂的具有立方钙钛矿结构的 KBF_3（B = Mg，Zn，Cd）和 $ACdF_3$（A = K，Rb，Cs）体系中，Mn^{2+} 除了有可见（VIS）发射峰外，在 700 ~ 900 nm 范围还有一个近红外（NIR）发射峰（如图 5（d）所示）。根据 B 位离子的大小，推测 Mn^{2+}-F^- 和 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间距离在箭头方向的化合物中不断增加，VIS 发射峰蓝移，这与单 Mn^{2+} 离子的 TS 图相符，即晶体场强度减小，发射峰蓝移[28-29]。而 NIR 发射峰的红移则可能是因为距离增大而 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间磁相互作用急剧减小导致的。

3.3　荧光寿命

研究者们早已注意到了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 间磁相互作用可缩短 Mn^{2+} 荧光寿命。如在 Mn^{2+} 掺杂的 MgS、SrS 和 CaS 材料中[50-52]，当 Mn^{2+} 掺杂浓度大于某个值时其荧光寿命衰减曲线由微秒级快衰减和毫秒级慢衰减两部分组成，前者归因于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的形成。1994 年，Barthou 等[53]发现在 Mn^{2+} 掺杂的 Zn_2SiO_4 中，随着掺杂浓度的升高，室温寿命由 15 ms 衰减到 1.75 ms，荧光寿命曲线由单指数衰减行为变为双指数衰减行为。作者也认为是 Mn^{2+} 聚集形成 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对导致的。但由于浓度猝灭的干扰，这一结论存疑。Vink 等[22]利用海森堡-哈密顿量公式推导了 AFM 相互作用的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对最低激发态 $|{}^6A_1{}^4T_1>$ 和基态 $|{}^6A_1{}^6A_1>$ 的能级分布，提出当电子由 $|{}^6A_1{}^4T_1>$ 跃迁到 $|{}^6A_1{}^6A_1>$ 组态能级上时，某些裂分的能级跃迁 $\Delta S = 0$，即自旋允许。孤立 Mn^{2+} 的由 ${}^4T_1$ 到 ${}^6A_1$ 的电子能级跃迁是双重禁阻的，其荧光寿命长达毫秒级。当 Mn^{2+} 与相邻 Mn^{2+} 发生 AFM 相互作用时，部分自旋禁阻跃迁变为自旋允许跃迁，导致荧光寿命缩短。但由于多数研究对象为 Mn^{2+} 掺杂的体系，随着掺杂浓度增加其存在浓度猝灭等因素的干扰，使得该理论缺少直接有效的实验证据。

为了排除浓度猝灭、声子等因素的干扰，Zhu 等以纯锰基质材料 $CsMnCl_3$（CMC）和它的水合物 $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$（CMC · H_2O）为研究对象，利用光磁测量技术来表征材料在有/无光照条件下自旋组态的变化，以期获得 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁耦合相互作用与其荧光寿命关系的更有效证据[14]。如图 6（a）所示，CMC 和 CMC · H_2O 的发射峰分别位于 646 nm 和 622 nm，两者在室温下的荧光衰减曲线均为单指数衰减（如图 6（b））。具有较强声子能量的 CMC · H_2O 的荧光寿命为 275 μs，而具有较低声子能量的 CMC 荧光寿命明显比 CMC · H_2O 短，约为 159 μs。当温度为 10 K 时，CMC（τ = 553 μs）的荧光寿命稍长于 CMC · H_2O（τ = 424 μs），但也远小于孤立 Mn^{2+} 的毫秒级荧光寿命。随着温度升高，CMC 荧光寿命衰减速率比 CMC · H_2O 快，且在 250 K 以后 CMC 的荧光寿命短于 CMC · H_2O[54]。通过与 CMC · H_2O 对比，在排除了声子能量和浓度猝灭的因素后，可以肯定 CMC 荧光寿命的缩短与 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用有关。电子顺磁共振（EPR）、磁化曲线测试和 DFT 计算结果表明 CMC 具有强的 AFM 相互作用，其 Weiss 温度 θ = −193.14 K，远强于 CMC · H_2O（θ = −41.63 K）。光磁测量结果显示 CMC · H_2O 在光激发条件下的变温摩尔磁化率（χ_m）小于无光照条件下的变温 χ_m（图 6（c）），但相差不大；而 Mn^{2+}-Mn^{2+} 具有强反铁磁相互作用的 CMC 在光激发条件下的 χ_m 明显强于无光照的情况，特别是在 T_N 温度以下（如图 6（d）所示）。该现象可以通过图 6（e）来解释，当光子将 Mn^{2+} 电子由基态能级激发到激发态能级时，Mn^{2+} 的电子自旋总数发生变化，根据磁化率 χ 表达式[18]：

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT}S(S+1), \tag{3}$$

其中，N 为阿伏伽德罗常数，μ_B 为波尔磁子，k 为玻尔兹曼常数，g 为朗德因子，S 为电子自旋总数。由公式（3）可知 S 与 χ 成正相关。对于孤立的 Mn^{2+} 离子来说，电子处于基态能级时，S 为 5/2，电子跃迁到最低激发态能级时，S 变为 3/2；而对于具有理想的 AFM 相互作用的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 体系来说，电子处于 $|{}^6A_1{}^6A_1>$ 基态时，S 为 0；电子跃迁到 $|{}^4T_1{}^6A_1>$ 激发态能级时，S 变为 1。据此可以推断，对于孤立的 Mn^{2+} 离子，电子跃迁前后 S 变小，导致光激发下其 χ_m 变小；而对于具有 AFM 磁相互作用的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 体系，电子跃迁前后 S 会变大。但实际情况会更复杂，因为在连续光照条件下处于光激发态（这里为了区别磁基态和磁激发态）的 Mn^{2+} 相对于光基态的 Mn^{2+} 少得多，且它们的浓度处于动态平衡中。此外，Mn^{2+}

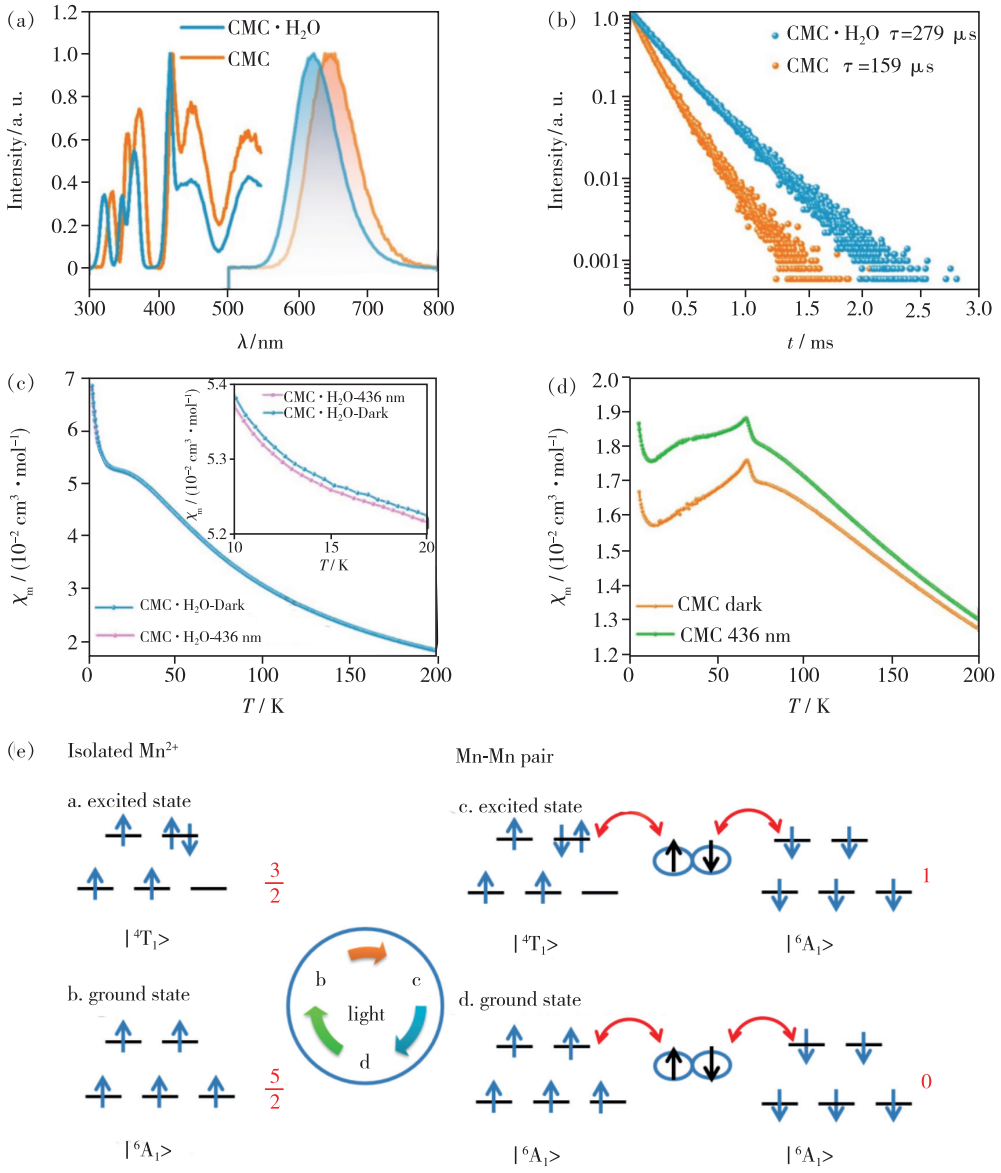

图 6 CMC 和 CMC · H_2O 室温下的激发和发射光谱(a)以及荧光寿命(b);CMC · H_2O(c)和 CMC(d)在无光照(暗态)和 436 nm 光照射下的变温摩尔磁化率;(e)理想状态下孤立 Mn^{2+} 和反铁磁相互作用的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 处于基态和激发态的自旋状态[14]。

Fig. 6 Room-temperature excitation/emission spectra(a) and decay curves(b) of CMC and CMC · H_2O. Temperature-dependent magnetization curves measured without(dark) or with 436 nm illumination for CMC · H_2O(c) and CMC(d). (e) Schematic diagram of spin state of isolate Mn^{2+} and Mn^{2+}-Mn^{2+} pair with AFM interaction at excited state and ground state[14].

处于光激发态的寿命也会影响光磁响应性质。对于 CMC 体系,在光照条件下部分 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用被破坏,此时存在 b(孤立 Mn^{2+} 光基态)、c(Mn^{2+}-Mn^{2+} 光激发态)和 d(Mn^{2+}-Mn^{2+} 光基态)三种状态,整体的 S 仍然会大于无光照条件下的 S,从而导致 436 nm 光照下 CMC 的 χ_m 大于无光条件下的 χ_m。通过光磁测量技术可揭示 Mn^{2+}-Mn^{2+} 的 AFM 相互作用对其自旋组态的影响,进而影响其发光寿命。

此外,如果一个体系存在 AFM 和 FM 作用相互竞争的现象,会使 Mn^{2+} 的发光衰减行为与前述不同。如在 $CsMnF_3$(CMF)体系中[55],室温下可以观测到两个明显分离的发光峰,一个位于 600 nm(VIS),一个位于 795 nm(NIR)(图 7(a))。这两个发射峰都具有相似的激发光谱,但荧光衰减却截然不同。VIS 荧光寿命仅 47 μs,NIR 荧光寿

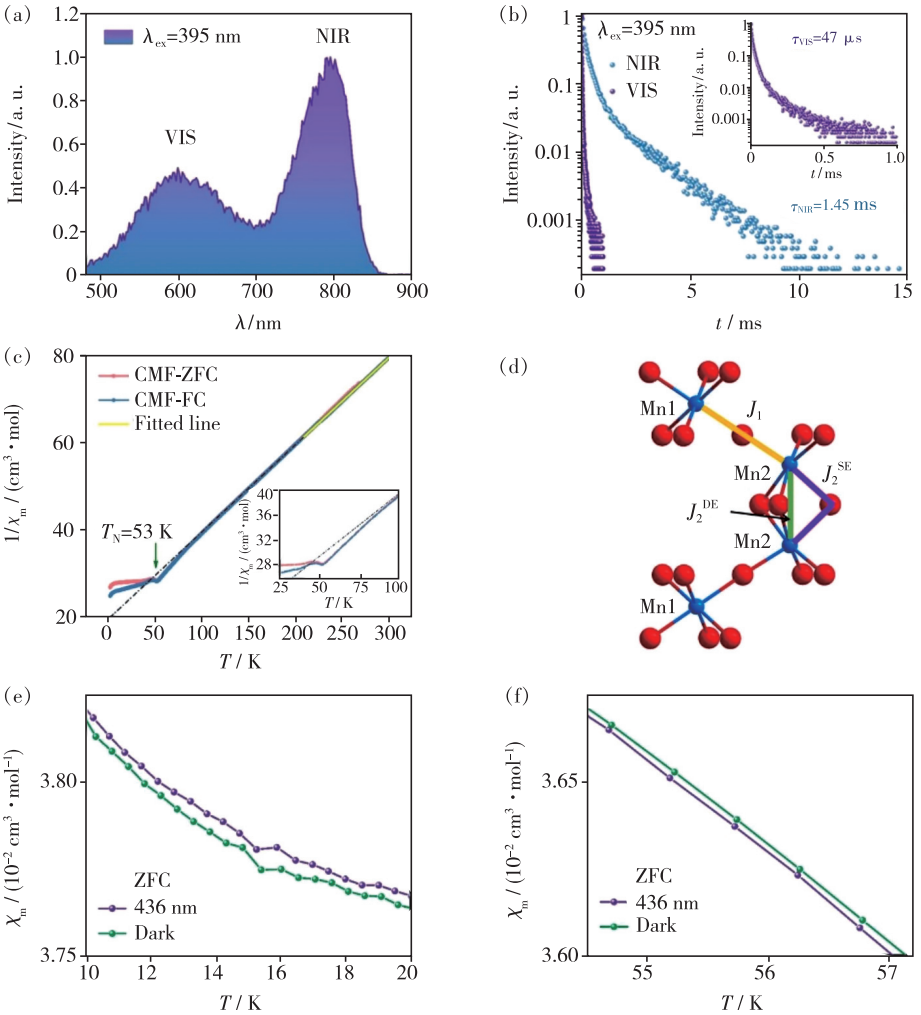

图 7　在 395 nm 激发下 CMF 的发射光谱(a)和荧光衰减曲线(b)；(c)在 1 000 Oe 外场强度下 CMF 的变温摩尔磁化率曲线；(d)CMF 中的磁相互作用：J_1 表示共顶点 MnF_6 八面体间的(Mn1-Mn2) 180°超交换作用，J_2^{DE} 表示共面 MnF_6 八面体间的(Mn2-Mn2)直接交换作用，J_2^{SE} 表示共面 MnF_6 八面体间的(Mn2-Mn2)的 90°超交换作用；CMF 处于光照和无光照条件下的 T_N 温度以下的变温摩尔磁化率曲线(ZFC 表示零场冷)(e)及 T_N 温度以上的变温摩尔磁化率曲线(f)[55]。

Fig. 7　Emission spectrum(a) and decay curves(b) of CMF with the excitation wavelength of 395 nm. (c)Temperature-dependent magnetization under a magnetic field of 1 000 Oe for CMF. (d)Magnetic interaction in the CsMnF: J_1 between corner-shared octahedra(Mn1-Mn2) given by 180° SE interaction and J_2 between face-shared octahedra(Mn2-Mn2) given by direct metal-metal interaction(J_2^{DE}) and 90° SE interaction(J_2^{SE}). Temperature-dependent zero-field cooling(ZFC) magnetization without(dark) or with 436 nm illumination below T_N(e) and above T_N(f) for CMF[55].

命长达 1.45 ms(如图 7(b)所示)。这与其他一些存在 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用诱导多峰发射的体系不同，通常在 Mn^{2+} 掺杂的 $KZnF_3$ 和 $KMgF_3$ 中 VIS 和 NIR 发射峰室温荧光寿命均比较短，仅为几十微秒，在具有 AFM 相互作用的 CMC 中也仅 159 μs[11,14,42]。低温下，CMC 中具有 AFM 相互作用的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 发光寿命约几百微秒，而 CMF 中 VIS 和 NIR 荧光寿命均比较长，分别为 15.22 ms 和 9.80 ms。监测 VIS 和 NIR 两个发射峰在 10～300 K 温度范围内的变化趋势，发现前者的强度和荧光寿命随温度升高而急剧衰减，且峰位明显红移；而后者的强度和荧光寿命随温度变化的趋势则相对缓和，峰位几乎没有移动。结合材料晶体结构进行分析，CMF 的 MnF_6 八面体之间有两种不同的桥连方式，其中 Mn1 与 Mn2 八面体以共顶点线型连接(∠Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 为 177.41°)，Mn2 与 Mn2 八面体以共面的形式连接(∠Mn^{2+}-F^--Mn^{2+} 为 88.14°)，不同的桥连方式可能导致复

杂的磁相互作用,VIS 和 NIR 发光的不同变温行为则可能是不同磁相互作用相互竞争的结果。利用磁性和光磁测量可揭示该相互竞争过程。磁性测量结果表明 CMF 的 $\theta = -98.64$ K,在 53 K 以下为 AFM 有序,场冷(FC)和零场冷(ZFC)曲线并不重合(如图 7(c)所示),说明体系还存在铁磁或亚铁磁序;在 53 ~ 100 K 范围内,则表现出亚铁磁的行为。结合 CMF 的磁结构对此进行解释(如图 7(d)所示),MnF_6 八面体共顶点连接的 Mn1-Mn2 具有强的 AFM 相互作用($J_1 < 0$);MnF_6 八面体共面连接的 Mn2-Mn2 间 FM 超交换相互作用(键角约 90°,J_2^{SE})和弱的 AFM 直接交换作用(J_2^{DE}),J_2^{SE} 与 J_2^{DE} 共同决定 Mn2-Mn2 间磁相互作用(J_2)。由于 3d 轨道半径较小导致其 t_{2g} 轨道重叠程度小,使得 J_2^{DE} 通常都小于 J_1。由于轨道有效重叠程度的差异,在数值上 J_2 也小于 J_1。在 100 ~ 300 K 温度区间内,热能大于 $|J_1|$,体系内 Mn^{2+} 磁矩呈无序排列;当温度下降到 100 K 以下时,热能小于 $|J_1|$,三层共顶点的 MnF_6 八面体形成呈亚铁磁有序排列;当温度下降到 50 K 以下时,热能小于 $|J_2|$,共面 MnF_6 八面体间出现 FM 有序;但由于 $|J_1|$ 远强于 $|J_2|$,体系整体磁矩呈 AFM 排列。对材料进行光磁测量,结果显示在 2 ~ 53 K 温度范围内(图 7(e)),436 nm 光照条件下的 χ_m 大于暗态下的 χ_m,体现 AFM 相互作用的特征,即 Mn^{2+}-Mn^{2+} 激发态自旋量子数大于其基态;在 53 ~ 100 K 范围内则相反,即 436 nm 光照条件下的 χ_m 小于暗态下的 χ_m(图 7(f)),即 Mn^{2+}-Mn^{2+} 激发态自旋量子数小于其基态。此外,通过对比具有 AFM 相互作用的 CMC(图 6(d)),可以发现 CMF 在 T_N 以下光激发态与暗态的 χ_m 曲线差异小一些。这些都说明由于 CMF 中存在着复杂的磁相互作用的竞争,使得低温条件下 VIS 和 NIR 的荧光寿命显著大于具有相似结构的 CMC。

3.4 磁光现象

除了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间有磁相互作用以外,在半导体中掺杂 Mn^{2+} 离子可以与半导体的激子发生 sp-d 磁交换作用,这种相互作用加剧 Mn^{2+} 掺杂半导体能带结构的塞曼分裂,导致其分裂能比非掺杂半导体大两个数量级左右[56-58]。通常可用磁圆偏振发光光谱仪(MCPL)和磁圆偏振度(DCP(有时也用 CP 表示))对这种塞曼分裂进行表征。DCP 可以通过公式(4)进行描述:

$$P = \frac{\Delta I}{I} = \frac{(I_{\delta^+} - I_{\delta^-})}{(I_{\delta^+} + I_{\delta^-})}, \tag{4}$$

其中 $I_{\delta+}$ 和 $I_{\delta-}$ 分别为 δ^+ 和 δ^- 偏振光的发光强度[59-61]。当掺入 Mn^{2+} 离子时,材料的塞曼分裂从由半导体固有的本征性质主导转变为由 Mn^{2+}-激子的 sp-d 磁交换作用主导。Mn^{2+} 掺杂半导体的塞曼分裂随外磁场的增强逐渐饱和,相应的变磁场 DCP 曲线与用布里渊磁化曲线拟合的结果一致[56-57,62]。

由于 Mn^{2+} 与激子存在 sp-d 磁交换作用,Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用对 Mn^{2+} 掺杂半导体材料磁光现象的影响不易区分,鲜有文献报道相关的研究。尽管如此,在一些 Mn^{2+} 掺杂体系中,当 Mn^{2+} 浓度增加时其磁光行为出现一些异常,说明体系可能存在 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用。例如,2011 年 Viswanatha 等[15]发现在 Mn^{2+}:ZnSe/CdSe 中将掺杂浓度从0.8 Mn/core 提高到 9.6 Mn/core,DCP 值由 40% 下降至 5%(如图 8(a)所示),作者认为这可能是由于体系内 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的形成并增多导致的。2014 年 Bradshaw 等[16]也探讨了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用对 Mn^{2+} 掺杂 ZnSe 半导体磁光现象的影响。作者依据 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的荧光寿命明显小于孤立 Mn^{2+} 的特征,利用时间分辨的磁圆偏振发光光谱研究磁光现象并进一步探讨 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对处于激发态的磁性质。在外磁场 $B = 6$ T、温度为 1.7 K 时,材料在 590 nm 处出现 δ^+ 和 δ^- 的偏振发光(如图8(b)所示)。作者还测试了 Mn^{2+} 掺杂浓度为 0.52 %、1.5% 和 3.5% 的 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 样品的时间分辨磁圆偏振光谱。为分辨样品中 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的圆偏振信号,引入 P_{TI} 和 P_{TD}:

$$P_{TI} = \left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{t\to\infty}, \tag{5}$$

$$P_{TD} = \left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{t\to 0} - P_{TI}, \tag{6}$$

其中 P_{TI} 表示时间 t 趋向无穷时的 DCP 值,P_{TD} 表示从光发射第 0 秒与时间趋向无穷的 DCP 的差值。通常 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的发光衰减寿命比孤立 Mn^{2+} 的荧光寿命小一个数量级以上[22,42,63],P_{TD} 可以表示 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的 DCP 值;而当时间 t 趋向于无穷时,Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的跃迁发射和激发能快速达到一个平衡状态,体系的偏振发光主要由具有长荧光寿命的孤立 Mn^{2+} 的

偏振发光贡献。测试表明不同掺杂浓度的样品在衰减时间分别为 $t=0$ ms 和 $t>2.5$ ms 的变磁场强度下的圆偏振 P_{TD}（取 $t=0$ ms，$t>2.5$ ms）和 P_{TI}（取 $t>2.5$ ms）曲线与布里渊磁化曲线拟合的结果是不同的（如图 8（c））。当 $t=0$ ms 时，无论高浓度还是低浓度掺杂体系，其变磁场 P_{TD} 曲线与 $S=4$ 的布里渊磁化曲线类似，特别是高浓度掺杂体系；而当 $t>2.5$ ms 时，低浓度掺杂体系的变磁场 P_{TI} 曲线类似于 $S=3/2$ 的布里渊磁化曲线，高浓度掺杂体系的变磁场 P_{TI} 曲线与 $S=4$ 的布里渊磁化曲线相似。这是由于 $t=0$ ms 时体系主要以 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的跃迁发射为主，所以无论高浓度还是低浓度掺杂体系其 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对处于 $|{}^6A_1{}^4T_1>$ 激发态，其 P_{TD} 曲线与 $S=4$ 的布里渊磁化曲线相似。而 P_{TI} 曲线包含了孤立 Mn^{2+} 的发射和 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的发射和激发的快速动态平衡。当体系中 Mn^{2+} 的掺杂浓度低，则 P_{TI} 曲线以孤立 Mn^{2+} 的跃迁发射为主；当体系中 Mn^{2+} 的掺杂浓度升高，Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对浓度增加，其磁相互作用增强并与孤立 Mn^{2+} 的发光竞争，导致布里渊磁化曲线随掺杂浓度升高而逐渐由 $S=3/2$ 的拟合趋向于 $S=4$ 的拟合。通过 DFT 计算 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对在 $|{}^6A_1{}^4T_1>$ 的交换耦合常数，$J_{dd}=+1.36$ meV >0，表明该能级以 FM 方式耦合。结合泡利不相容原理，由 FM 耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 电子能级分裂图（图 8（d））可知当 $S=4$ 时，其偏振发光在 $m_s=4$ 能级上跃迁只有 δ^+，这可以解释 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 体系在低温下随 Mn^{2+} 浓度升高偏振发光减弱的磁光现象。

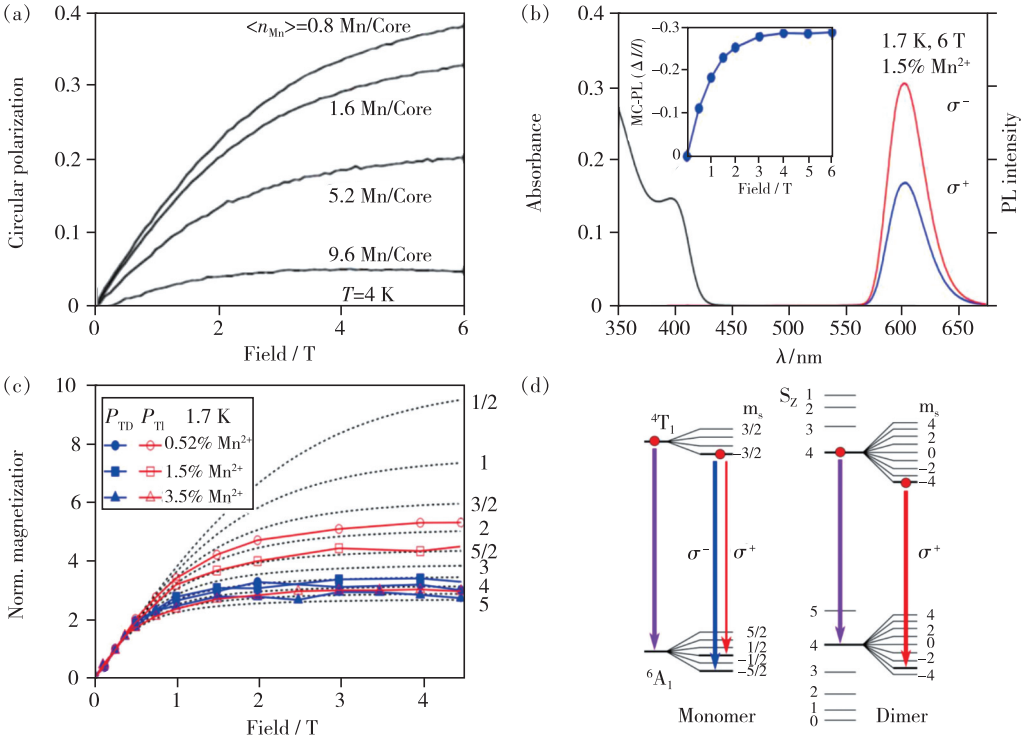

图 8　（a）不同 $<n_{Mn}>$ 浓度的 Mn^{2+}：ZnSe/CdSe 纳米晶的变磁场磁圆偏振度曲线[15]；（b）$Zn_{0.985}Mn_{0.015}Se$ 在外磁场 $B=6$ T、$T=1.7$ K 条件下的偏振发光光谱（内插图为该样品在变磁场下的磁圆偏振发光曲线）；（c）$Zn_{1-x}Mn_xSe$（$x=0.52\%$，1.5%，3.5%）在变磁场下的圆偏振 P_{TD} 和 P_{TI} 曲线和相应的拟合布里渊磁化曲线（虚线）；（d）$Zn_{1-x}Mn_xSe$ 体系中 Mn^{2+} 单体和 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对 MCPL 的跃迁示意图[16]。

Fig. 8　（a）Magnetic field dependence of DCP for different $<n_{Mn}>$ Mn^{2+}：ZnSe/CdSe nanocrystals[15]. （b）The absorption（black line）and magnetic circularly polarized luminescence（MCPL）spectra（red and blue line）of $Zn_{0.985}Mn_{0.015}Se$ with the magnetic field of $B=6$ T and the temperature of 1.7 K（the inset shows the magnetic field dependence MCPL curve of $Zn_{0.985}Mn_{0.015}Se$）. （c）The magnetic field-dependent P_{TD} and P_{TI} curves of $Zn_{1-x}Mn_xSe$（$x=0.52\%$，1.5%，3.5%）and the Brillouin magnetization curves for $S=1/2$ to 5，$g=2$（dashed lines）. （d）Illustration of MCPL transitions of isolate Mn^{2+}（monomer）and Mn^{2+}-Mn^{2+} pair（dimer）in $Zn_{1-x}Mn_xSe$ system[16].

目前,关于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用对 Mn^{2+} 掺杂半导体磁光现象影响的报道仍较少,主要是因为由于激子本征塞曼分裂、Mn^{2+} 与激子的 sp-d 磁交换作用、半导体的带隙宽度、激子与 Mn^{2+} 间的能量传递、浓度猝灭以及量子限域效应等因素的影响使得相关研究变得复杂和困难。

4 关于 Mn^{2+} 发光过程中磁相互作用存在与否的再探讨

要使 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子之间有磁相互作用,要求它们之间距离足够近,即在宏观上要求材料体系有一定量的 Mn^{2+} 掺杂浓度(实验上可通过控制原料配比),在微观上两个 Mn^{2+} 离子需尽可能接近(实验上可通过 EXAFS 等手段证明)。但距离只是空间上的必要条件,实验上仍然需要证明磁相互作用的存在。此外,要证明 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对磁相互作用下的发光行为,除了要排除孤立的 Mn^{2+} 在多格位的发光、发光浓度猝灭效应、声子等因素的干扰,最好还要把光与磁关联起来测试。下面简单地对比总结文献报道的一些方法,这些方法可提供或强或弱的证据。其中特别介绍光磁测量技术在该类研究中的应用。

4.1 磁化强度

测量磁化强度以获得变温磁化率,然后根据 Curie-Weiss 定律求得 Weiss 温度 θ,根据其数值的正负号来判断铁磁/反铁磁耦合作用是最常用的手段,如图 1。还可以通过磁滞回线数据来判断有无铁磁性。但对于 Mn^{2+} 掺杂的材料体系特别是掺杂浓度较小时,该方法的灵敏度较低。而且由于存在浓度猝灭、多格位占据等干扰因素,该方法不能有效地确定磁相互作用与发光的关系。

4.2 DFT 计算

DFT 计算可以从理论上计算掺 Mn^{2+} 的材料不同磁结构的相对稳定性(能量高低)和其 d 能带带隙[11,14,16,47-48,64-66]。例如 Kamran 等[48]通过构建 1 ~ 5 个 Cd^{2+} 被具有不同自旋磁矩的 Mn^{2+} 取代的 CdS 超胞结构模型,计算这些具有不同 Mn^{2+}-Mn^{2+} 距离的模型的能量和它们的 d 能带带隙($E_{d\text{-}d}$)。计算结果如前所述,当 Mn^{2+} 离子以 FM 方式耦合时,$E_{d\text{-}d} < 2.176\,6$ eV,其发射峰相对于孤立 Mn^{2+} 发生了红移,且其 $E_{d\text{-}d}$ 随着 Mn^{2+} 离子对浓度的增加而减小。这与实验结果符合较好。DFT 还可以计算缺陷对 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁耦合作用的影响。Khan 等[67-68]通过构建具有 Zn/S/Se 空位缺陷和 Mn^{2+} 聚集的 ZnS、ZnSe 结构模型,利用 DFT 计算这些模型中 Mn^{2+}-Mn^{2+} 以 AFM 和 FM 耦合时的总能量和光吸收系数并与无缺陷模型进行比较。计算结果表明,当存在 Zn 空位缺陷时,体系基态的磁耦合方式由 AFM 转变为 FM,同时费米能级附近出现缺陷态使得带隙变窄,d-d 跃迁能量减小。虽然上述结果并没有直接计算 d 电子的激发态,它仍然可为研究 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用的类型及其对发光的影响提供重要参考。

4.3 EPR

EPR 可以给出材料中未成对电子的状态信息。当未成对电子的晶格环境发生变化或受到相邻原子未成对电子相互作用的影响时,其在外磁场下自旋能级的分裂能会发生改变,导致其 EPR 吸收峰展宽或者位移[19,69]。^{55}Mn 具有 $I = 5/2$ 的核自旋磁矩,在外磁场作用下核自旋磁矩与未成对电子磁矩相互作用使能级发生分裂,在 EPR 谱上显示为 6 个精细谱线,分别与核磁矩 $m_I = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ 相对应。当 Mn^{2+} 离子与相邻 Mn^{2+} 发生偶极-偶极相互作用和磁(自旋交换)相互作用时,其 EPR 谱线的精细结构消失[70-73]。由于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间的偶极-偶极相互作用和磁相互作用对其 EPR 峰宽的贡献不同(前者使 EPR 峰展宽,后者使 EPR 峰变窄),因此可以通过对比 EPR 峰宽(ΔH)的大小来判断 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间的偶极-偶极相互作用或磁相互作用的相对强弱[74-75]。有研究者还用 EPR 谱线的峰强和峰宽来推断材料中 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用类型和强度[73]。因 EPR 峰强与材料的磁化率 χ 成正比,对 EPR 谱线进行二重积分可得到峰强。记录变温条件下的 EPR 谱线并利用 Curie-Weiss 公式对其积分曲线进行拟合,可以得到材料的居里常数(C)和 Weiss 温度 θ,进而可推导出材料中 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用的类型与强度。虽然用该方法得到的 C/θ 不够精确,但也可以粗略判断材料中有无磁相互作用。

4.4 光磁测量

光磁测量技术常用于研究光敏材料中光诱导的电荷转移过程[76-81]。如在 CoFe 普鲁士蓝中,无光照条件下 Co^{3+} LS-Fe^{2+} 离子对(LS 为低自旋态,总 $S = 0$)具有 AFM 相互作用。在光照条件下,一个电子从 Fe^{2+} 转移到 Co^{3+} 上,形成亚铁磁耦合的

Co^{2+} LS-Fe^{3+} 离子对，然后它通过自旋翻转变为 Co^{2+} HS-Fe^{3+}（HS 为高自旋态，总 $S=1$）。根据 S 与 χ 的关系（公式(3)），材料 χ 大小与 S 成正相关，利用光磁测量技术可以有效测得材料在光照前后磁化率 χ 变化，从而判断是否发生光诱导的电荷转移过程[82]。

Mn^{2+} 掺杂的发光材料在光激励过程中虽然不会发生电荷转移，但 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的自旋组态会明显区别于孤立的 Mn^{2+}，它们在有/无光照的条件下自旋总量子数 S 会有差异，用光磁测量技术可能区分出来。例如在前面提到的 CMC 及其水合物中，具有 AFM 相互作用的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对在光照条件下的磁化率大于无光条件下的磁化率，这与孤立的 Mn^{2+} 或 FM 耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的情况相反；利用光磁测量技术可证明 Mn^{2+}-Mn^{2+} 自旋量子数的变化，推断其可以部分打破 Mn^{2+} 自旋禁阻跃迁旋律进而缩短荧光寿命[14]。

4.5　磁光效应

对于 Mn^{2+} 掺杂的半导体，Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对在外磁场下的能级分裂不同于孤立的 Mn^{2+}。如图 8(d) 所示，对于孤立的 Mn^{2+}，其最低激发态 $^4T_1$ 分裂为 4 个 m_s 项，分别为 $m_s=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$；基态能级 $^6A_1$ 分裂为 6 个 m_s 项，分别为：$m_s=5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$。根据选择定则，$\Delta m_s=\pm1$ 的跃迁是允许的，因此孤立 Mn^{2+} 在 $m_s=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ 均可以发生 δ^+ 和 δ^- 的偏振发光。对于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对，其基态能级为 $|^6A_1{}^6A_1>$，最低激发态能级为 $|^6A_1{}^4T_1>$，能级在磁场作用下可发生劈裂，如图 8(d) 所示。根据选择定则 $\Delta m_s=\pm1$，电子在一些激发态能级跃迁缺少 δ^+ 项，而另一些激发态能级跃迁缺少 δ^- 项，当电子在 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的各个激发态能级布居不均时将会导致 δ^- 和 δ^+ 偏振发光强度不同。例如在 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 中[16]，假设电子主要由 $S=4$ 激发态能级跃迁到 $S=4$ 基态能级（如图 8(d) 所示）；在磁场作用下，$S=4$ 激发态能级分裂为 9 个 m_s 项，分别为 $m_s=4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$；$S=4$ 基态能级具有 9 个 m_s 项，分别为 $m_s=4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$。由于不存在 $m_s=5$ 和 $m_s=-5$ 项，电子在 $m_s=4$ 激发态能级跃迁缺少 δ^+ 项，在 $m_s=-4$ 激发态能级跃迁缺少 δ^- 项[16]。此外，由于 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用导致材料内部存在分子场，其磁场强度通常远大于外加磁场，使得作用在 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对与孤立 Mn^{2+} 的有效磁场强度不同[83]。因此，它们的磁光现象会有所差别，实验中可以观察到磁耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 的异常磁光行为。例如，在一些体系中（如 Mn：ZnSe/CdSe 纳米晶[15] 和 $Zn_{1-x}Mn_xSe$[16]）可以观测到随 Mn^{2+} 掺杂浓度升高 Mn^{2+} 的圆偏振发光减弱，其变磁场的 DCP 饱和值下降。2014 年，Bradshaw 等通过时间分辨磁圆偏振发光光谱给出了部分强有力的实验证据[16]。虽然目前不能很清晰确切地解释 Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用对磁光效应的影响，但用 MCD、MCPL 这些数据结果仍然能说明磁耦合 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的存在。

5　潜在应用

Mn^{2+} 掺杂荧光材料可应用于照明显示等领域。由于孤立的 Mn^{2+} 荧光寿命长，用 Mn^{2+} 掺杂的荧光材料制作的显示屏容易出现人眼可察觉的画面拖尾现象[23,53,84]。此外，在荧光粉 + 近紫外 LED 芯片的照明器件中，Eu^{2+}/Mn^{2+} 共掺的荧光粉是最具潜力的备选红色荧光粉材料[6,85-88]，但大功率辐照（>10 W/cm^2）容易引起具有长荧光寿命的 Mn^{2+} 掺杂荧光粉材料发光饱和从而抑制器件光电效率的提升[8]。Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的从 $|^6A_1{}^4T_1>$ 到 $|^6A_1{}^6A_1>$ 的跃迁可以部分打破 Mn^{2+} 自旋禁阻选律，使其荧光寿命由毫秒级缩减至微秒级，实验证明相应的荧光材料可抑制 Mn^{2+} 的发光饱和[14]。

此外，磁耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 除了能发射可见光外还可能发射长于 700 nm 波长的近红外光，使得相应的材料在夜视等领域具有潜在应用。例如，Song 等[13] 发现，在 Mn^{2+} 掺杂的 $MgAl_2O_4$ 中，当掺杂浓度达到 0.1 时，其在 450 nm 光源激发下可发射 ~825 nm 的近红外光；当掺杂浓度升高至 0.5 时，其发光强度达到最强。作者把该近红外光归属于磁耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+}；用环氧树脂将 $MgAl_2O_4$:0.5Mn^{2+} 封装在蓝光 InGaN LED 芯片上，在 120 mA、27 V 驱动下器件的输出功率为 78.41 mW。用该器件作为近红外光源时，在黑暗处也可以清晰地看到物品的形状。掺 Mn^{2+} 近红外发光材料在高分辨与高透射深度的生物成像领域也具有潜在应用前景。

6 结论与展望

本文综述了 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子间磁相互作用的原理、类型及其发光特性和研究进展。大量实验表明,磁耦合的 Mn^{2+}-Mn^{2+} 在 Mn^{2+} 掺杂发光材料中比较常见,Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的形成在光激励的过程中可以部分打破 Mn^{2+} 电子自旋禁阻跃迁选律从而缩短其荧光寿命、影响 Mn^{2+} 掺杂半导体材料相关能级的塞曼分裂导致磁圆偏振效应减弱。除此之外,Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对还可以作为新的发光中心,带来更丰富的发光颜色。根据耦合方式的不同,Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用主要分为 FM 和 AFM,但在 Mn^{2+} 掺杂体系中难以辨认它们,导致该类研究经常存在争议,需要深入探索其微观本质。在掺杂体系特别是半导体中,根据掺杂浓度和离子占据格位情况,Mn^{2+} 有可能以孤立、二聚或多聚的形式存在。但在实验上证明和确认这些聚集体依然很困难,而且通常很可能是多种聚集体共存的情况。在有机-无机杂化材料或半导体簇合物中,可通过分子设计构建 Mn^{2+} 孤立、二聚或多聚的模型化合物。目前只有少量文献讨论这些模型结构的发光性质[38,75,89-91],但仍缺乏磁相互作用与发光之间的系统研究。此外,在 Mn^{2+} 多聚体中还可能存在相互竞争的磁作用,使得磁结构相当复杂甚至出现磁阻挫行为,研究其与发光性质之间的关系虽面临巨大挑战但却是非常有意义的工作。值得注意的是,带电荷的具有顺磁性的缺陷也会与 Mn^{2+} 发生磁相互作用,导致体系出现更复杂的磁、光性质。总之,Mn^{2+}-Mn^{2+} 磁相互作用是一种典型的微观自旋-自旋相互作用,其对发光性质的影响或者调控是一项充满挑战的研究。该类研究在量子操控领域可能具有重要的理论指导意义。目前,通过光磁测量技术、磁光测量、EPR 测试以及 DFT 计算可以判断是否存在磁耦合 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对。含有磁耦合 Mn^{2+}-Mn^{2+} 离子对的发光材料除了在照明显示领域有重要应用外,在一些自旋光电子器件和响应磁场的光器件中也有潜在应用。随着科技的进步,研究人员在该交叉领域还可能挖掘出一些新概念和新器件原型。

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.20220006.

参 考 文 献:

[1] ZHOU Q,DOLGOV L,SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors: synthesis,luminescence and applications in WLEDs. A review [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2018,6(11):2652-2671.

[2] 孙家跃,杜海燕,胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
SUN J Y,DU H Y,HU W X. *Solid-state Luminescent Materials* [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)

[3] BLASSE G,GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin:Springer, 1994:91-107.

[4] KIM J S,JEON P E,CHOI J C,*et al.* Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $Ba_3MgSi_2O_8$:Eu^{2+},Mn^{2+} phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,84(15):2931-2933.

[5] YANG W J,CHEN T M. White-light generation and energy transfer in $SrZn_2(PO_4)_2$:Eu,Mn phosphor for ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006,88(10):101903-1-3.

[6] KIM J S,KWON A K,YUN H P,*et al.* Luminescent and thermal properties of full-color emitting $X_3MgSi_2O_8$:Eu^{2+},Mn^{2+} (X=Ba,Sr,Ca) phosphors for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2007,122-123:583-586.

[7] XIAO F,XUE Y N,MA Y Y,*et al.* $Ba_2Ca(B_3O_6)_2$:Eu^{2+},Mn^{2+}:a potential tunable blue-white-red phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Phys.* B *Condens. Matter*, 2010,405(3):891-895.

[8] SETLUR A A,SHIANG J J,HAPPEK U. Eu^{2+}-Mn^{2+} phosphor saturation in 5 mm light emitting diode lamps [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,92(8):081104-1-3.

[9] MIKOSHIBA S,SHIRAI S,SHINADA S,*et al.* Saturation of Zn_2SiO_4:Mn luminescence under intense VUV excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1979,50(2):1088-1090.

[10] MISHRA K,RAUKAS M. Investigation of fluorescence yield of phosphors in vacuum ultraviolet region [J]. *J. Electro-*

chem. Soc., 2004,151(5):H105-H112.

[11] SONG E H, YE S, LIU T H, *et al.* Tailored Near-Infrared photoemission in fluoride perovskites through activator aggregation and super-exchange between divalent manganese ions [J]. *Adv. Sci.*, 2015,2(7):1500089-1-9.

[12] CHEN Z T, SONG E H, YE S, *et al.*. Tunable multiple emissions in manganese-concentrated sulfide through simultaneous tailoring of Mn-site coordination and Mn-Mn pair geometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 2017,122(21):213102-1-12.

[13] SONG E H, JIANG X X, ZHOU Y Y, *et al.* Heavy Mn^{2+} doped $MgAl_2O_4$ phosphor for high-efficient near-infrared light-emitting diode and the night-vision application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(24):1901105-1-9.

[14] ZHU X L, MENG S Q, ZHAO Y F, *et al.* Mn^{2+}-Mn^{2+} Magnetic coupling effect on photoluminescence revealed by photomagnetism in $CsMnCl_3$ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020,11(22):9587-9595.

[15] VISWANATHA R, PIETRYGA J M, KLIMOV V I, *et al.* Spin-polarized Mn^{2+} emission from mn-doped colloidal nanocrystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011,107(6):067402-1-5.

[16] BRADSHAW L R, MAY J W, DEMPSEY J L, *et al.* Ferromagnetic excited-state Mn^{2+} dimers in $Zn_{1-x}Mn_xSe$ quantum dots observed by time-resolved magnetophotoluminescence [J]. *Phys. Rev.* B, 2014,89(11):115312-1-11.

[17] 戴道生,钱昆明. 铁磁学-上册 [M]. 北京:科学出版社, 1987.
DAI D S, QIAN K M. *Ferromagnetism* [M]. Beijing: Science Press, 1987. (in Chinese)

[18] CARLIN R L. 磁化学 [M]. 万纯娣,译. 南京:南京大学出版社, 1990.
CARLIN R L. *Magnetochemistry* [M]. WAN C D, trans. Nanjing: Nanjing University Press, 1990. (in Chinese)

[19] 林建华,荆西平. 无机材料化学 [M]. 北京:北京大学出版社, 2006.
LIN J H, JING X P. *Inorganic Material Chemistry* [M]. Beijing: Peking University Press, 2006. (in Chinese)

[20] 近角聪信,太田惠造,安达健五,等. 磁性体手册 [M]. 黄锡成,金龙焕,译. 北京:冶金工业出版社, 1984.
CHIKAZUMI S, OHTA K, ADACHI K, *et al.* *Handbook of Magnetic Materials* [M]. HUANG X C, JIN L H, Trans. BeiJing: Metallurgical Industry Press, 1984. (in Chinese)

[21] GOODENOUGH J B. *Magnetism and the Chemical Bond* [M]. New York: John Wiley, 1963.

[22] VINK A P, DE BRUIN M A, ROKE S, *et al.* Luminescence of exchange coupled pairs of transition metal ions [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001,148(7):E313-1-9.

[23] RONDA C R, AMREIN T. Evidence for exchange-induced luminescence in Zn_2SiO_4: Mn [J]. *J. Lumin.*, 1996,69(5-6):245-248.

[24] MCCLURE D S. Optical spectra of exchange coupled Mn^{++} ion pairs in ZnS: MnS [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963,39(11):2850-2855.

[25] TSUJIKAWA I. Absorption lines of manganous fluosilicate hexahydrate [J]. *J. P hys. Soc. Jpn.*, 1963,18(10):1391-1399.

[26] FERGUSON J, GUGGENHEIM H, TANABE Y. Absorption of light by pairs of like and unlike transition-metal ions [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1965,14(18):737-738.

[27] FERGUSON J, GUGGENHEIM H, TANABE Y. Exchange effects in the electronic absorption spectrum of Mn (II) in perovskite fluorides [J]. *J. Appl. Phys.*, 1965,36(3):1046-1047.

[28] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions. I [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954,9(5):753-766.

[29] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions II [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954,9(5):766-779.

[30] CAO R P, LIU X, BAI K L, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $RMgPO_4$: Mn^{2+} (R = Li, Na, and K) red phosphor [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017,28(11):15004-15008.

[31] LIU S Q, ZHANG S Y, MAO N, *et al.* Broadband deep-red-to-near-infrared emission from Mn^{2+} in strong crystal-field of nitride $MgAlSiN_3$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(12):6793-6800.

[32] ORIVE J, MESA J L, BALDA R, *et al.* Enhancement of the luminescent properties of a new red-emitting phosphor, $Mn_2(HPO_3)F_2$, by Zn substitution [J]. *Inorg. Chem.*, 2011,50(24):12463-12476.

[33] ZHANG J C, ZHAO L Z, LONG YZ, *et al.* Color manipulation of intense multiluminescence from CaZnOS: Mn^{2+} by Mn^{2+} concentration effect [J]. *Chem. Mater.*, 2015,27(21):7481-7489.

[34] GUMLICH HE, MOSER R, NEUMANN E. On the Mn-Mn interaction and the structure of optical spectra of ZnS: Mn [J]. *Phys. Status Solidi* B, 1967,24(1):K13-K16.

[35] GOEDE O, THONG DD. Energy transfer processes in (Zn, Mn)S mixed crystals [J]. *Phys. Status Solidi* B, 1984, 124(1): 343-353.

[36] COUNIO G, GACOIN T, BOILOT J P. Synthesis and photoluminescence of $Cd_{1-x}Mn_xS(x\leqslant 5)$ nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem.* B, 1998, 102(27): 5257-5260.

[37] CHEN W, SAMMYNAIKEN R, HUANG Y N, *et al.* Crystal field, phonon coupling and emission shift of Mn^{2+} in ZnS: Mn nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(2): 1120-1129.

[38] PRADHAN N, PENG X G. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance *via* greener synthetic chemistry [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(11): 3339-3347.

[39] ZHOU W C, TANG D S, ZOU B S. Synthesis and photoluminescence of pure and Mn doped CdS nanowires [J]. *Phys. E Low Dimension. Syst. Nanostruct.*, 2013, 47: 162-166.

[40] ZHANG Y Y, LIU R B, SHI L J, *et al.* A model on the Mn^{2+} luminescence band redshift with Mn (Ⅱ) doping and aggregation within CdS: Mn microwires [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2014, 31(6): 067802-1-4.

[41] ZHOU W C, LIU R B, TANG D S, *et al.* The effect of dopant and optical micro-cavity on the photoluminescence of Mn-doped ZnSe nanobelts [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, 8(1): 314-1-10.

[42] SONG E H, DING S, WU M, *et al.* Anomalous NIR luminescence in Mn^{2+}-doped fluoride perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(7): 670-678.

[43] SONG E H, WANG J L, YE S, *et al.* Wavelength-tunability and multiband emission from single-site Mn^{2+} doped CaO through antiferromagnetic coupling and tailored superexchange reactions [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(13): 1700070-1-10.

[44] HERNÁNDEZ I, RODRÍGUEZ F. Intrinsic and extrinsic photoluminescence in the NH_4MnCl_3 cubic perovskite: a spectroscopic study [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15(13): 2183-2195.

[45] GOLDBERG V, PACHECO D, MONCORGÉR, *et al.* Luminescence characteristics of $BaMnF_4$ and $KMnF_3$ [J]. *J. Lumin.*, 1979, 18-19: 143-146.

[46] TSUBOI T, IIO K. Inter-sublattice energy transfer in Rb_2MnCI_4 antiferromagnetic crystals [J]. *Phys. Status Solidi* B, 1993, 179(1): K47-K51.

[47] HOU L P, ZHOU W C, ZOU B S, *et al.* Spin-exciton interaction and related micro-photoluminescence spectra of ZnSe: Mn DMS nanoribbon [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(10): 105202-1-11.

[48] KAMRAN M A, LIU R B, SHI L J, *et al.* Tunable emission properties by ferromagnetic coupling Mn (Ⅱ) aggregates in Mn-doped CdS microbelts/nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(38): 385201-1-16.

[49] GERNER P, REINHARD C, GÜDEL H U. Cooperative near-IR to visible photon upconversion in Yb^{3+}-doped $MnCl_2$ and $MnBr_2$: comparison with a series of Yb^{3+}-doped Mn^{2+} halides [J]. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10(19): 4735-4741.

[50] ASANO S, YAMASHITA N, NAKAO Y, *et al.* Luminescence et résonance paramagnétique de l'ion Mn^{2+} dans le luminophore MgS [J]. *Phys. Status Solidi* B, 1981, 108(1): 229-239.

[51] MATSUYAMA I, YAMASHITA N, NAKAMURA K, *et al.* Photoluminescence of the SrS: Mn^{2+} phosphor and Pb^{2+}-sensitized luminescence of the SrS: Pb^{2+}, Mn^{2+} phosphor [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1989, 58(2): 741-751.

[52] YAMASHITA N, MAEKAWA S, NAKAMURA K, *et al.* Influence of paired Mn^{2+} centers on the luminescence spectra of CaS: Mn^{2+} [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, 29(9R): 1729-1732.

[53] BARTHOU C, BENOIT J, BENALLOUL P, *et al.* Mn^{2+} concentration effect on the optical properties of Zn_2SiO_4: Mn phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(2): 524-528.

[54] JIA W Y, BRUNDAGE R T, YEN W M. Isotope effects in the multiphonon relaxation of hydrated and deuterated cesium chloromanganate($CsMnCl_3 \cdot 2H_2O, 2D_2O$) [J]. *Phys. Rev.* B, 1983, 27(1): 41-45.

[55] ZHU X L, ZHAO Y F, ZHANG S, *et al.* Isolated-Mn^{2+}-like luminescent behavior in $CsMnF_3$ caused by competing magnetic interactions at cryogenic temperature [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2021, 125(50): 27800-27809.

[56] FURDYNA J K. Diluted magnetic semiconductors [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, 64(4): R29-R64.

[57] MICHLER P. *Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and New Concepts* [M]. Berlin: Springer, 2003.

[58] BEAULAC R, ARCHER P I, OCHSENBEIN S T, *et al.* Mn^{2+}-doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(24): 3873-3891.

[59] HUNDT A, PULS J, HENNEBERGER F, *et al.* Spin properties of self-organized diluted magnetic $Cd_{1-x}Mn_xSe$ quantum dots [J]. *Phys. Rev.* B, 2004, 69(12): 121309-1-4.

[60] SCHMIDT T, SCHEIBNER M, WORSCHECH L, *et al.* Sign reversal and light controlled tuning of circular polarization in semimagnetic CdMnSe quantum dots [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(12): 123109.

[61] BEAULAC R, ARCHER P I, LIU X Y, *et al.* Spin-polarizable excitonic luminescence in colloidal Mn^{2+}-doped CdSe quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(4): 1197-1201.

[62] ARCHER P I, SANTANGELO S A, GAMELIN D R. Direct observation of sp-d exchange interactions in colloidal Mn^{2+}-and Co^{2+}-doped CdSe quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(4): 1037-1043.

[63] CHEN Z T, SONG E H, WU M, *et al.* Exchange coupled Mn-Mn pair: an approach for super-broadband 1 380 nm emission in α-MnS [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109(19): 191907.

[64] KHAN M S, SHI L J, YANG X T, *et al.* Optoelectronic and magnetic properties of Mn-doped and Mn-C co-doped wurtzite ZnS: a first-principles study [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2019, 31(39): 395702-1-13.

[65] FAROOQM I, KHAN M S, YOUSAF M, *et al.* Antiferromagnetic magnetic polaron formation and optical properties of CVD-Grown Mn-doped zinc stannate (ZTO) [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(6): 1679-1688.

[66] KHAN M S, SHI L J, ZOU B S, *et al.* First principle calculations on electronic, magnetic and optical properties of Mn doped and N co-doped CdS [J]. *Mater. Res. Express*, 2019, 6(11): 116126-1-9.

[67] KHAN M S, SHI L J, ZOU B S, *et al.* Impact of vacancy defects on optoelectronic and magnetic properties of Mn-doped ZnSe [J]. *Comp. Mater. Sci.*, 2020, 174: 109493-1-8.

[68] KHAN M S, SHI L J, ULLAH H, *et al.* *Ab initio* study of optoelectronic and magnetic properties of Mn-doped ZnS with and without vacancy defects [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2019, 31(48): 485706-1-11.

[69] 卢景霁. 现代电子顺磁共振波谱学及其应用 [M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2012.
LU J W. *Advanced Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy and Its Application* [M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2012. (in Chinese)

[70] KENNEDY T A, GLASER E R, KLEIN P B, *et al.* Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals [J]. *Phys. Rev.* B, 1995, 52(20): R14356-R14359.

[71] BEERMANN P A G, MCGARVEY B R, MURALIDHARAN S, *et al.* EPR spectra of Mn^{2+}-doped ZnS quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(5): 915-918.

[72] BORSEP H, SRINIVAS R F, DATE S K, *et al.* Effect of Mn^{2+} concentration in ZnS nanoparticles on photoluminescence and electron-spin-resonance spectra [J]. *Phys. Rev.* B, 1999, 60(12): 8659-8664.

[73] NISTOR S V, STEFAN M, NISTOR L C, *et al.* Aggregates of Mn^{2+} Ions in mesoporous self-assembled cubic ZnS: Mn quantum dots: composition, localization, structure, and magnetic properties [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2016, 120(26): 14454-14466.

[74] SCHNEIDER E E, ENGLAND T S. Paramagnetic resonance at large magnetic dilutions [J]. *Physica*, 1951, 17(3-4): 221-233.

[75] LIUY, ZHANG J X, HAN B, *et al.* New insights into Mn-Mn coupling interaction-directed photoluminescence quenching mechanism in Mn^{2+}-doped semiconductors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(14): 6649-6660.

[76] OHKOSHI S, HASHIMOTO K. Photo-magnetic and magneto-optical effects of functionalized metal polycyanides [J]. *J. Photoch. Photobiol.* C *Photochem. Rev.*, 2001, 2(1): 71-88.

[77] GÜTLICH P, GARCIA Y, WOIKE T. Photoswitchable coordination compounds [J]. *Coordin. Chem. Rev.*, 2001, 219-221: 839-879.

[78] PEJAKOVIĆ D A, KITAMURA C, MILLER J S, *et al.* Photoinduced magnetization in the organic-based magnet $Mn(TCNE)_{xy}(CH_2Cl_2)$ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88(5): 057202-1-4.

[79] SATO O. Optically switchable molecular solids: photoinduced spin-crossover, photochromism, and photoinduced magnetization [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36(9): 692-700.

[80] DUMONT M F, KNOWLES E S, GUIET A, *et al.* Photoinduced magnetism in core/shell prussian blue analogue heterostructures of $K_jNi_k[Cr(CN)_6]_l \cdot nH_2O$ with $Rb_aCo_b[Fe(CN)_6]_c \cdot mH_2O$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(10): 4295-4300.

[81] BORDAGE A, MOULIN R, FONDA E, *et al.* Evidence of the core-shell structure of (photo) magnetic CoFe prussian blue analogue nanoparticles and peculiar behavior of the surface species [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(32): 10332-10343.

[82] DUMONT M F. *Nanostructures of Metallophosphates and Cyanometallates for Applications and Physical Studies* [D]. Gainesville: University of Florida, 2011.

[83] 刘公强. *磁光学* [M]. 上海:上海科学技术出版社, 2001.
LIU G Q. *Magnetooptics* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2001. (in Chinese)

[84] 王育华,王赵锋,董其铮,等. PDP用发光材料的研究进展 [J]. 发光学报, 2012,33(4):347-365.
WANG Y H, WANG Z F, DONG Q Z, *et al.* Process in PDP luminescence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(4):347-365. (in Chinese)

[85] YANG W J, LUO L Y, CHEN T M, *et al.* Luminescence and energy transfer of Eu-and Mn-coactivated $CaAl_2Si_2O_8$ as a potential phosphor for white-light UVLED [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(15):3883-3888.

[86] GUO N, YOU H P, SONG Y H, *et al.* White-light emission from a single-emitting-component $Ca_9Gd(PO_4)_7$: Eu^{2+}, Mn^{2+} phosphor with tunable luminescent properties for near-UV light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(41): 9061-9067.

[87] ZHU G, XIN S Y, WEN Y, *et al.* Warm white light generation from a single phased phosphor $Sr_{10}[(PO_4)_{5.5}(BO_4)_{0.5}](BO_2)$: Eu^{2+}, Mn^{2+}, Tb^{3+} for light emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(24):9311-9318.

[88] SHANG M M, LI C X, LIN J. How to produce white light in a single-phase host [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(5): 1372-1386.

[89] BAI X W, ZHONG H Z, CHEN B K, *et al.* Pyridine-modulated Mn ion emission properties of $C_{10}H_{12}N_2MnBr_4$ and $C_5H_6NMnBr_3$ single crystals [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2018, 122(5):3130-3137.

[90] WANG S Y, HAN X X, KOU T T, *et al.* Lead-free Mn^{II}-based red-emitting hybrid halide $(CH_6N_3)_2MnCl_4$ toward high performance warm WLEDs [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2021, 9(14):4895-4902.

[91] 林坚,陈德睢,沈家辉,等. 金属硫族簇基半导体中的 Mn^{2+} 发光 [J]. 发光学报, 2021, 42(7):953-975.
LIN J, CHEN D S, SHEN J H, *et al.* Luminescence of Mn^{2+} in metal chalcogenide cluster-based semiconductors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7):953-975. (in Chinese)

朱兴路(1995 -),女,广西贺州人,博士研究生,2018年于广西大学获得学士学位,主要从事过渡金属发光材料的机理和性能的研究。
E-mail: xingluzhu2017@163.com

叶柿(1981 -),男,广西昭平人,博士,教授,2009年于北京大学获得博士学位,主要从事稀土/过渡金属发光材料及其器件化、功能复合化的基础研究。
E-mail: msyes@scut.edu.cn

邹炳锁(1965 -),男,山东乳山人,博士,教授,博士生导师,1991年于吉林大学获得博士学位,主要从事微纳光电材料与微纳光电器件的研究。
E-mail: zoubs@gxu.edu.cn