

文章编号: 1000-7032(2022)05-0662-14

Mn⁴⁺ 激活荧光粉可用锰源与制备方法

王兆武¹, 屈巧¹, 姬海鹏^{1*}, 郝小非², 李金生³

(1. 郑州大学材料科学与工程学院 郑州市先进能源催化功能材料制备技术重点实验室, 河南 郑州 450001;

2. 中国地质科学院 郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;

3. 东北大学秦皇岛分校 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: Mn⁴⁺ 激活荧光粉可在蓝光激发下发射波长可调的红光, 是当前白光发光二极管用荧光粉的研究热点之一。在制备 Mn⁴⁺ 激活红光荧光粉时, 有多种锰源可供选择, 如 K₂MnF₆、KMnO₄、Mn(HPO₄)₂、MnCO₃、MnO₂、MnO、Mn(NO₃)₂、Mn(CH₃COO)₂ 等。本文综述了文献中在制备 Mn⁴⁺ 激活氟化物、氟氧化物和氧化物基质红光荧光粉时采用的锰源, 列举了相应的制备方法, 并总结了采取不同锰源和制备方法对所合成荧光粉的荧光性质(如量子效率)等方面的影响。最后就如何控制 Mn⁴⁺ 激活荧光粉中锰离子价态等进行了展望。

关键词: 荧光粉; 锰离子; 锰源

中图分类号: O482.31; TP394.1; TP691.9

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210412

Available Manganese-containing Chemicals and Synthesis Methods for Mn⁴⁺-activated Phosphors

WANG Zhao-wu¹, QU Qiao¹, JI Hai-peng^{1*}, HAO Xiao-fei², LI Jin-sheng³

(1. Key Laboratory of Advanced Energy Catalytic and Functional Material Preparation of Zhengzhou City,

School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material Hebei Province,

Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

* Corresponding Author, E-mail: jihp@zzu.edu.cn

Abstract: The Mn⁴⁺ activated phosphors can emit wavelength-tunable red luminescence under blue light excitation, which is one of the hotspots in the field of red phosphor for white light-emitting diodes. There are several manganese-containing chemicals that were used as manganese source, including K₂MnF₆, KMnO₄, Mn(HPO₄)₂, MnCO₃, MnO₂, MnO, Mn(NO₃)₂, and Mn(CH₃COO)₂. This mini-review summarized the types of these chemicals that have been chosen in literatures as the manganese source for the synthesis of Mn⁴⁺-doped fluoride, oxyfluoride, and oxide phosphors via different synthesis methods. The influences of choosing different manganese sources and synthesis methods on the photoluminescence properties (for example, the quantum efficiency) of the as-prepared phosphors were summarized. Finally, the methods for controlling the valence state of manganese ions in the as-synthesized phosphors were prospected.

收稿日期: 2021-12-27; 修订日期: 2022-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(51902291); 中国博士后科学基金(2019M662524); 河南省博士后科研启动基金(19030025); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(212102210180); 河北省电介质与电解质重点实验室开放课题(HKDEFM2021301); 河南省青年人才托举工程项目(2022HYTP016)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51902291); China Postdoctoral Science Foundation(2019M662524); Postdoctoral Research Sponsorship in Henan Province(19030025); Key R & D and Promotion Projects in Henan Province(212102210180); Hebei Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material, Northeastern University at Qinhuangdao(HKDEFM2021301); Young Talents Lifting Project from Henan Association for Science and Technology(2022HYTP016)

Key words: phosphor; manganese ion; manganese-containing chemical

1 引 言

美国通用电气公司成功将 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉应用于白光发光二极管(LED), 引发了 Mn^{4+} 激活红光荧光粉的研究热潮。北京有色金属研究总院、华南理工大学、重庆邮电大学等单位已发表了数篇 Mn^{4+} 激活荧光粉相关综述^[1-3], 介绍了 Mn^{4+} 离子光谱学以及 Mn^{4+} 激活荧光粉的研究历史、当前进展、专利情况、目前存在的问题等。

笔者近年来围绕 Mn^{4+} 激活红光荧光粉展开研究, 遇到了诸如如何选择锰源、如何选择制备方法、如何表征所合成荧光粉中锰离子价态、如何分析其占据格位等问题。前期我们相继探讨了 Mn^{4+} 激活荧光粉中锰离子价态的表征技术^[4] 以及荧光粉中激活剂离子(包括 Mn^{4+} 离子)所占据格位的分析方法^[5]; 但就如何选择锰源和制备方法方面, 发现不同文献分别使用了不同的锰源, 如 K_2MnF_6 、 $KMnO_4$ 、 $Mn(HPO_4)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 MnO_2 、 MnO 、 $Mn(NO_3)_2$ 或 $Mn(CH_3COO)_2$, 所使用的制备方法也不同, 有化学刻蚀法、离子交换法、水热法、共沉淀法、重结晶法、高温固相法、高能机械活化法、真空烧结加退火处理法等。

制备不同基质(氟化物、氟氧化物、氧化物)荧光粉时可用什么样的锰源? 不同锰源有哪些相应的适用制备方法? 在选择具体哪一种锰源和制备方法时有什么参考依据? 为回答这些问题, 本文尝试综述相关文献在制备不同基质荧光粉时所用锰源, 对每一锰源依照所采取的制备方法进行叙述。此外, 锰原子(电子构型 $[Ar]3d^54s^2$) 具有未充满 d 轨道, 可呈现多种氧化态(+2、+3、+4、+6 和 +7 等^[6]); 如何选择锰源及适宜制备方法以提高荧光粉中 Mn^{4+} 含量从而降低其他杂质价态含量, 以及不同锰源和制备方法对产物的量子效率、蓝光吸收效率及使用性能(如耐潮解劣化性能)有何影响, 本文也尝试讨论总结, 以期研发高效 Mn^{4+} 激活红光荧光粉提供参考。

2 锰源与制备方法

2.1 合成氟化物基质荧光粉可用锰源

K_2MnF_6 和 $KMnO_4$ 是制备氟化物荧光粉最重

要的锰源。早在 1973 年, 数篇文献报道采用 K_2MnF_6 制备氟化物荧光粉。2008 年以来, 在日本群馬大学报道金属单质在酸溶液的化学刻蚀过程中采用 $KMnO_4$ 为氧化剂偶然得到 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 后, 后续报道合成氟化物荧光粉时类似地也采用 $KMnO_4$ 为锰源。近年来, 由于采用 K_2MnF_6 为锰源在控制荧光粉中锰离子价态方面更有优势, 经室温溶液方法合成氟化物荧光粉时又多采用 K_2MnF_6 为锰源。

2.1.1 $KMnO_4$ 等高锰酸盐

以 $KMnO_4$ 等高锰酸盐为锰源合成氟化物荧光粉时, 可采用化学刻蚀、水热、离子交换等方法。

2.1.1.1 化学刻蚀法

2008 年, Adachi 等^[7] 通过室温下将单质 Si 片在 $HF/KMnO_4$ 溶液中刻蚀合成了发射红光的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 。此后, 他们在 $HF/KMnO_4$ 溶液中刻蚀 Si/Ge 等, 相继合成了 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[8]、 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ ^[8]、 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ ^[9]、 $KNaSiF_6:Mn^{4+}$ ^[10] 等一系列 Mn^{4+} 掺杂氟化物材料。该方法需要使用大量氢氟酸以及高纯硅/锗/钛单质, 且室温下氢氟酸的刻蚀反应速率慢, 因此合成效率低且合成的产物光效相对较低。2011 年, Adachi 等又报道通过刻蚀上述金属单质相应的氧化物粉体也可以制备氟化物荧光粉, 如将 TiO_2 在 $HF/AMnO_4/AF$ ($A = K, Cs, Na$) 溶液中经化学刻蚀可制备 $A_2TiF_6:Mn^{4+}$ ($A = K, Cs, Na$) 荧光粉^[11]。但因为金属氧化物在高浓度 HF 中的溶解度较大, 因此这种方法的产率较低。

2.1.1.2 化学刻蚀 + 离子交换法

2015 年, Adachi 等^[6] 报道采用两步反应、以 $KMnO_4$ 为锰源制备 $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 。首先以 HF 、 H_2SiF_6 、 BaF_2 和 GeO_2 为原料制得 $BaGeF_6$, 再将其在 $HF/KMnO_4$ 溶液中浸泡 6 h 经离子交换反应制得 $BaGeF_6:Mn^{4+}$ 。

2.1.1.3 水热法

2014 年, Liu 等^[12] 通过水热法合成了 $BaSiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉。将一定比例的 $Ba(NO_3)_2$ 、 $(NH_4)_2SiF_6$ 、 $KMnO_4$ 加入 HF 溶液中, 在 Teflon 反应釜中, 经 120 °C 反应 12 h 得到 $BaSiF_6:Mn^{4+}$ 红光荧光粉。 $KMnO_4$ 在 HF 溶液中被还原为 Mn^{4+} , 但当 $KMnO_4$

过量时,其会还原为 Mn^{2+} 并留在溶液中;此外,他们也尝试以醋酸锰为锰源进行 $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的水热合成,但在无氧化剂条件下,醋酸锰中的 Mn^{2+} 离子无法氧化为 Mn^{4+} ,因此制备的产物无红光荧光发射。2021年,Gao等^[13]将 XO_2 ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) 溶于 HF 溶液中,再加入 BaCO_3 和 KMnO_4 ,然后将混合溶液转移至 Teflon 反应釜中经 180 °C 加热 8 h,制得 $\text{BaGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 1$) 荧光粉,呈均一柱状形貌(长度 1 ~ 7 μm);通过调控 Si^{4+} 的固溶含量,荧光粉的发光强度与荧光热猝灭性能可显著提高。同年,Zhang等^[14]将 KF 、 KMnO_4 、 K_2SiF_6 在 HF 溶液中充分搅拌后,转移至 Teflon 反应釜中,经 120 °C 加热 10 h,制得 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。

2.1.1.4 离子交换法

2013年,Adachi等^[15]报道利用 H_2SiF_6 和 BaCl_2 反应制备 BaSiF_6 ,然后将其浸泡在 HF/ KMnO_4 溶液中经离子交换反应制得 $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉,呈不规则团聚体形貌,其红光发射峰峰值位于 630 nm。

此外, NaMnO_4 与 RbMnO_4 也被用作锰源,采用的制备方法有离子交换法和共沉淀法。

2.1.1.5 离子热 + 离子交换法

2020年,McKittrick等^[16]以 NaMnO_4 为锰源,采用离子热和离子交换两步法合成 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。首先以 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸、 NaBr 、原硅酸四乙酯为前驱物,通过离子热反应制得 Na_2SiF_6 基质,然后将其加入 HF (10%) 溶液中,依次加入 NaMnO_4 、 H_2O_2 (还原剂) 后经离子交换反应制得 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$,直径为 500 nm 左右;经离子交换反应后,短柱体形貌受 HF 侵蚀而变得更接近于球形。荧光光谱中位于 596, 610, 618, 629, 644 nm 的发射峰分别来自于 ν_3 、 ν_6 、零声子线、 ν_6 和 ν_3 振动模式,而未见来自于 ν_4 振动模式的发光峰。作者认为这可能是因为所用 HF 溶液浓度较低,未为 Mn^{4+} 提供足够 F^- 配位离子。

2.1.1.6 共沉淀法

2015年,汪正良等^[17]报道了以 NaMnO_4 为锰源经共沉淀法制备 $\text{Na}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。首先将 XO_2 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) 在 HF (40%) 溶液中溶解;然后加入 $\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,此时将溶液升温至 70 °C 后,缓慢加入 NaF 并在 70 °C 下持续搅拌 0.5 h 后过滤沉淀得到产物。2016年,Liu等^[18]以 RbMnO_4

为锰源,通过一步共沉淀法制备了 $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。首先经 70 °C 水浴 1 h 将 SiO_2 在 HF (48%) 溶液中溶解;随后在剧烈搅拌下将其与溶解有 RbMnO_4 、 RbF 的 HF 溶液混合,再加入 H_2O_2 后析出 $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。产物为 5 ~ 20 μm 大小、具有清晰晶面和晶棱的多面体颗粒,其荧光热猝灭性能优异,150 °C 时积分发光强度为室温时的 115%。

2.1.2 K_2MnF_6

KMnO_4 作为锰源时,所含 Mn^{7+} 在还原为 Mn^{4+} 过程中易出现 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 等价态,造成荧光粉的量子效率降低。为避免这种情况,可首先由 KMnO_4 制得 K_2MnF_6 ,然后再将其与基质进行离子交换掺杂、共沉淀等反应。而 K_2MnF_6 易潮解劣化^[19],因此需要实验室现用现制并在干燥器中储存。其合成多采用 Bode 等^[20]在 1953 年所报道的方法:在冰水浴中强磁力搅拌下将 KMnO_4 和过量 KHF_2 溶于 HF (40%) 溶液中, KMnO_4 充分溶解得到深紫色溶液;然后缓慢滴入(如 3 min/滴) H_2O_2 (30%) 溶液,此时溶液中出现黄色固体 K_2MnF_6 ;当溶液紫色快速褪去而呈浅棕色时立即停止滴加 H_2O_2 ,过滤沉淀后加入适量 HF 溶液洗去可能残余的 KHF_2 ,重复两次后再用丙酮冲洗数次得到 K_2MnF_6 。反应过程如反应式(1)所示:

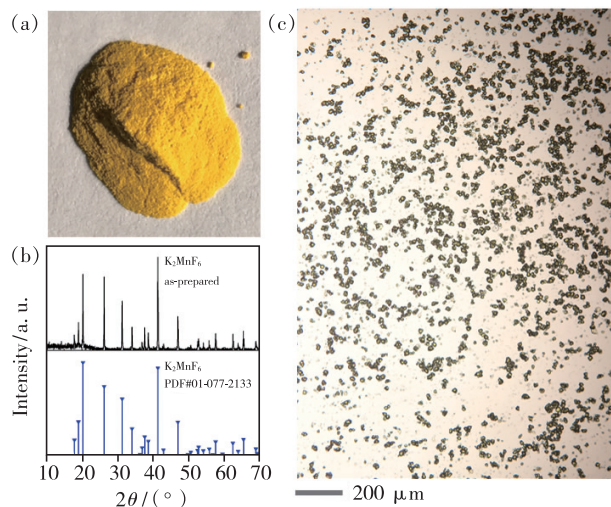
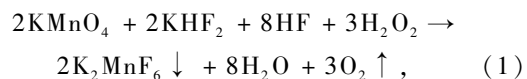


图 1 K_2MnF_6 粉末。(a) 可见光下的照片;(b) XRD 图谱;(c) 光学显微图像^[21]。

Fig. 1 K_2MnF_6 powder. (a) Digital image under daylight. (b) XRD pattern. (c) Image observed by an optical microscope^[21].

制备过程中,还原剂 H_2O_2 的滴加速率和滴加量是影响 K_2MnF_6 产率的重要因素。此外,在氟源方面,加入过量 KHF_2 或 KF 都可以为 Mn^{4+} 离子提供足够 F^- 离子以形成相对稳定的 $[MnF_6]^{2-}$ 基团。当使用 KF 提供氟源时,由于溶液中 K^+ 浓度更大,导致沉淀物中 KHF_2 残留更多,对所得沉淀物进行冲洗洗去 KHF_2 杂质时需要使用更多的 HF 溶液;以 KHF_2 为氟源时,由于溶液中 K^+ 含量相对较低,产物中残留的 KHF_2 较少,需要较少的 HF 溶液进行冲洗即可得到高纯 K_2MnF_6 。图 1 所示为本课题组所制备 K_2MnF_6 的照片和 XRD 图谱^[21]。

以 K_2MnF_6 为锰源多用于制备氟化物基质荧光粉,可采用重结晶、共沉淀、离子交换等方法。

2.1.2.1 重结晶法

1973 年,Paulusz^[22] 报道了利用重结晶法制备 $K_2MF_6 : Mn^{4+}$ ($M = Si, Ge, Ti$) 荧光粉。将 K_2MF_6 与 K_2MnF_6 放入 $HF(40\%)$ 溶液中,溶液缓慢挥发再结晶得到 $K_2MF_6 : Mn^{4+}$ 荧光粉,其在蓝光激发下发射红光。1973 年,Helms^[23] 报道将 Cs_2GeF_6 和 K_2GeF_6 与 Cs_2MnF_6 或 K_2MnF_6 放入 HF 溶液中,缓慢挥发重结晶制备 $Cs_2GeF_6 : Mn^{4+}$ 和 $K_2GeF_6 : Mn^{4+}$ 。1976 年,Chodos 等^[24] 报道将 A_2MF_6 ($A = K, Rb, Cs; M = Si, Ge, Ti$) 与 A_2MnF_6 放入 HF 溶液中,经重结晶方法制得 $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ 。2010 年,Setlur 等^[25] 报道将 K_2TiF_6 或 K_2SiF_6 与 K_2MnF_6 放入高浓度 HF 溶液中,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下挥发溶剂至干燥得到 $K_2TiF_6 : Mn^{4+}$ 或 $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$,其量子效率与商业石榴石黄光荧光粉相当,且在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时的荧光热猝灭在 5% 以内。但重结晶方法相对耗时,挥发出的大量 HF 需无害化处理。

2.1.2.2 共沉淀法

2016 年,Song 等^[26] 报道了利用共沉淀法制备 $Na_3AlF_6 : Mn^{4+}$ 荧光粉。首先在室温下将 K_2MnF_6 和 AlF_3 在 $HF(49\%)$ 溶液中完全溶解;随后加入 NaF 后持续搅拌 0.5 h,溶液中缓慢形成 $Na_3AlF_6 : Mn^{4+}$;然后将悬浊液降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 附近并保温 1 h 后过滤沉淀物得到荧光粉产物。其为毫米尺寸的、具有光滑晶面的柱状晶,表现出强零声子线发光(620 nm)和高荧光热稳定性。2017 年,Song 等^[27] 又报道利用共沉淀法制备 $Cs_2SiF_6 :$

Mn^{4+} 。首先将 SiO_2 在 $HF(49\%)$ 中溶解,然后加入 K_2MnF_6 ,再加入 CsF 并搅拌半小时,得到含 $Cs_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 的悬浊液在冰水浴中陈化 2 h,收集固体得到产物。其内、外量子效率分别高达 89% 和 71%;荧光热稳定性好,150 $^\circ\text{C}$ 时可保持室温发光强度的 95%。2019 年,Zhang 等^[28] 报道采用共沉淀法制备 $Cs_2MnF_6 : Si^{4+}$ 荧光粉。首先将 K_2MnF_6 在 HF 溶液中溶解后加入 CsF ,搅拌 1 h 后得到 Cs_2MnF_6 ;将适量 Cs_2MnF_6 加入 HF 溶液后再加入 K_2SiF_6 制得 $Cs_2MnF_6 : Si^{4+}$ 。 Si^{4+} 掺杂可显著提高发光强度,其吸收效率、内/外量子效率分别高达 88%、54.9% 和 48.3%。共沉淀法高效且可通过冰水浴等方式控制反应在较低温度下进行,适用于大多数氟化物荧光粉制备。

2.1.2.3 离子交换法

离子交换法与重结晶法具有一定相似之处,即都是将氟化物基质与 K_2MnF_6 锰源放置在 HF 溶液中。区别在于前者 HF 溶液用量大,可同时将氟化物基质溶解;而后者 HF 溶液用量大幅减少,仅提供反应介质。2014 年,陈学元等^[29] 报道用 K_2TiF_6 与 K_2MnF_6 经离子交换反应(如图 2 所示)制备 $K_2TiF_6 : Mn^{4+}$ 荧光粉,其吸收效率、内/外量子产率分别高达 54%、93% 和 50%。离子交换法所消耗 HF 溶液量($\sim 0.36\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}\text{ } K_2TiF_6$)约为前述共沉淀法所消耗 HF 溶液量($\sim 6\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}\text{ } K_2TiF_6$)的 1/17,因此可大大降低 HF 溶液使用

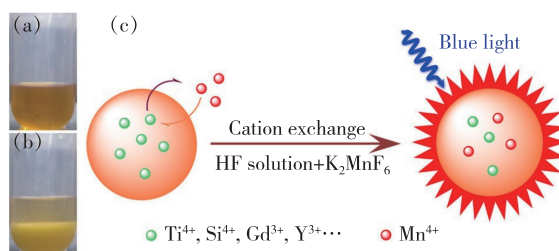


图 2 (a) 将 K_2MnF_6 在 HF 溶液中溶解后的照片;(b) 上述溶液中加入 K_2TiF_6 后离子交换反应进行 3 min 后的照片;(c) 离子交换反应制备 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉示意图^[29]。

Fig. 2 Photographs of the HF solution dissolved with K_2MnF_6 crystals (a) and the same solution containing K_2TiF_6 powders after cation exchange reaction for 3 min (b). (c) Schematic of the cation exchange procedure for synthesizing Mn^{4+} -activated fluoride compounds^[29].

量。此外,离子交换反应速率很高,反应过程可控性强,利于掺杂反应控制,且可以方便地扩展至其他氟化物荧光粉的合成,如 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{NaGdF}_4:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Mn}^{4+}$ 等。进一步采用扫描透射电子显微镜和能量色散光谱技术分析 Mn^{4+} 在

K_2TiF_6 颗粒内的分布情况。如图 3 所示,不管是元素线扫描还是面扫描,都可见 Mn 相对于 Ti 元素具有相似的浓度分布,说明经 20 min 离子交换反应后 Mn^{4+} 均匀地掺杂进入了 K_2SiF_6 晶体颗粒中。

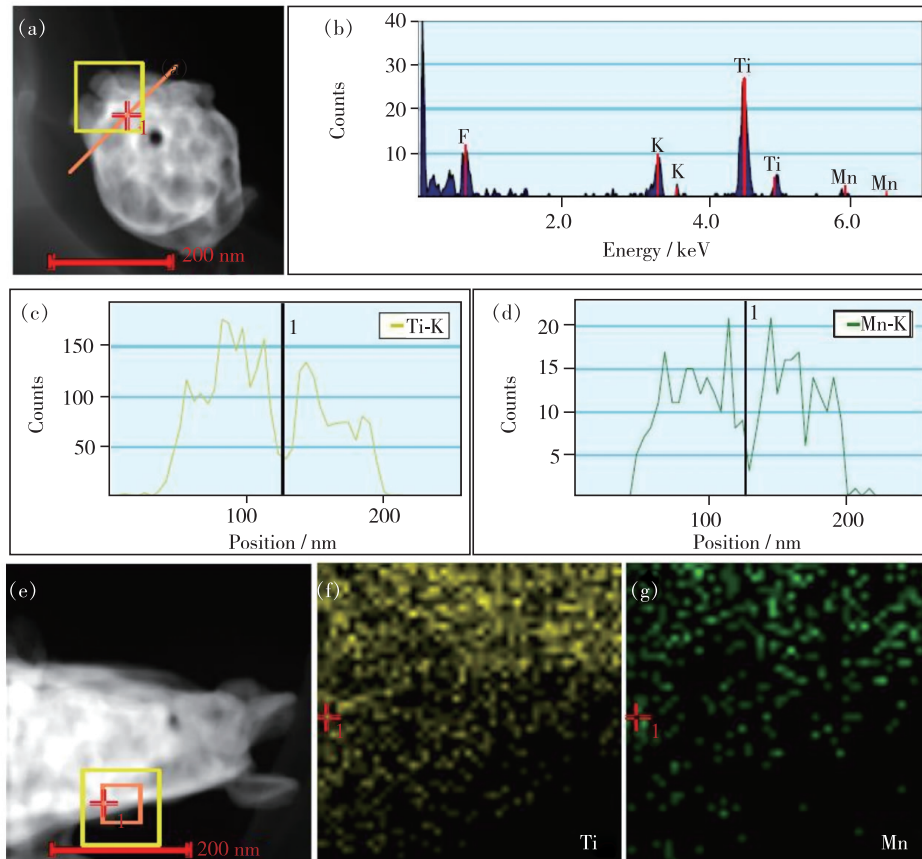


图 3 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (6.96%) 荧光粉的元素分布表征。(a)用于 EDS 线扫描的一个随机选择的 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉颗粒的扫描透射电子显微镜照片;(b)颗粒的 EDS 谱表明含有 K、Ti、F 和 Mn 元素;(c)EDS 线扫描所得 Ti 元素分布;(d)EDS 线扫描所得 Mn 元素分布;(e)用于扫描透射电子显微镜分析的一个随机选择的 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉颗粒;(f)在所选区域的 Ti 元素分布;(g)在所选区域的 Mn 元素分布^[29]。

Fig. 3 Elemental analysis of the $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (6.96%) phosphor. (a)STEM image of a randomly selected $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ particle for EDS line scanning. (b)EDS spectrum of the particle shows the presence of K, Ti, F and Mn elements. (c)The signal intensity variation of the Ti element across the particle by EDS line scanning. (d)The signal intensity variation of the Mn element across the particle by EDS line scanning. (e)STEM image of a randomly selected $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ particle for EDS elemental mapping. (f)Ti element distribution in the selected area. (g)Mn element distribution in the same selected area^[29].

当氟化物基质为更大尺寸(如毫米级晶体)时,离子交换反应难以实现均匀掺杂且也将有副反应发生。2021 年,本课题组^[21]曾报道利用离子交换反应向 Na_2SiF_6 单晶体中掺杂 Mn^{4+} 。经降温结晶制备的 Na_2SiF_6 柱状晶表面光滑,结晶度高(图 4(a));将其浸入 $\text{K}_2\text{MnF}_6/\text{HF}$ 溶液中 24 h 后,晶体

表面沉积了一层颗粒物(图 4(b)),这些颗粒物具有不同形貌(图 4(c)),能量散射谱分析其成分或含 Na-F、或含 K-Si-F,推测在离子交换反应进行中伴随着 Na_2SiF_6 在 HF 中的部分溶解。离子交换反应后,在 365 nm 照射下, Na_2SiF_6 晶体两端比其晶体中段发射更强的红光(图 4(d))。

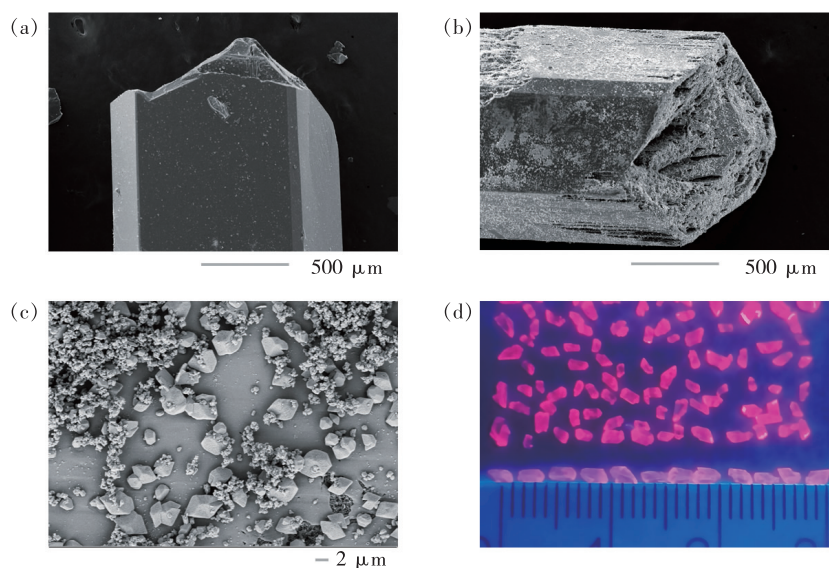


图 4 (a) 经降温结晶制备的 Na_2SiF_6 柱状单晶; (b) Na_2SiF_6 单晶在 K_2MnF_6/HF 溶液中浸泡 24 h 后, 表面沉积了一层霜状物质; (c) 上述表面沉积物的扫描电子显微镜图像; (d) Na_2SiF_6 单晶掺杂 Mn^{4+} 后在 365 nm 照射下的照片^[21]。

Fig. 4 (a) Columnar Na_2SiF_6 single crystal obtained by slow cooling. (b) The single crystal after soaking in K_2MnF_6 -contained HF solution for 24 h. (c) The precipitated particles on the surface of the crystal after soaking. (d) Digital images of the Na_2SiF_6 crystals doped with Mn^{4+} under 365 nm light excitation^[21].

2.1.2.4 水热法

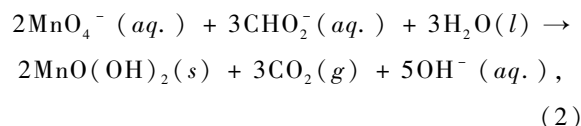
2020 年, 汪正良等^[30]将 $BaCO_3$ 、 HfO_2 、 K_2MnF_6 在 $HF(40\%)$ 中混合后转移至 Teflon 反应釜, 经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 8 h 制得 $Ba_2HfF_8:Mn^{4+}$ 荧光粉, 其表现出 622 nm 处的强零声子线发光。2021 年, Wu 等^[31]将 K_3NbOF_6 、 K_2MnF_6 、 $HF(40\%)$ 装入 Teflon 反应釜中, 经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 1.5 h 制得 $K_2NbF_7:Mn^{4+}$, 产物为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的片状颗粒, 在 $600\sim 650\text{ nm}$ 之间具有多个尖锐发射峰, 并具有强零声子线发射 (620 nm), 内量子效率为 $\sim 82\%$ 。

由上述文献可知, 以 K_2MnF_6 为锰源时, 经共沉淀法或离子交换法可制备得到高量子效率 (如内量子效率达 $>90\%$) 的氟化物荧光粉。这可能得益于掺杂过程中 Mn^{4+} 价态得以较好保持, 且可实现较高浓度掺杂。

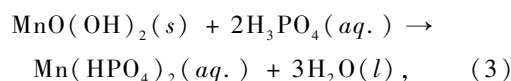
2.1.3 $Mn(HPO_4)_2$

在使用上述锰源时, 相应的制备方法中都需要使用高危性氢氟酸。为开发相对绿色、不使用氢氟酸的制备方法, 需要为 Mn^{4+} 寻找一种新的配体离子, 避免在溶液中还原得到的 Mn^{4+} 发生快速水解。 $[HPO_4]^{2-}$ 可稳定 Mn^{4+} , 因此 $Mn(HPO_4)_2$ 也被用作锰源。

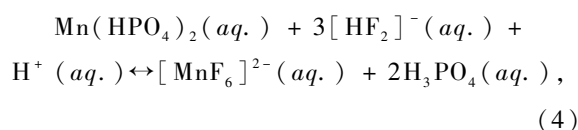
2017 年, 王静等^[32]报道了采用水溶性 $Mn(HPO_4)_2$ 为锰源制备 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 。首先通过磷酸活化法制备 $Mn(HPO_4)_2$ 。将 $KMnO_4$ 的深紫色溶液滴加到甲酸钾溶液中, 离心收集沉淀物后得到深棕色 $MnO(OH)_2$ (反应式 2):

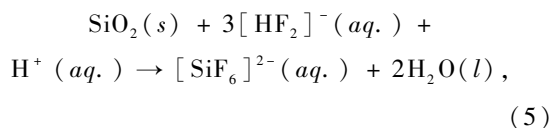


再将其分散到磷酸中静置得到 $Mn(HPO_4)_2$ 溶液 (反应式 3):



该溶液室温下能够稳定存在 15 d 以上。图 5 为所制备的 $MnO(OH)_2$ 固体和 $Mn(HPO_4)_2$ 溶液。将 $Mn(HPO_4)_2$ 溶液与 SiO_2 、 KHF_2 混合后, 再经水热法制得 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 红光荧光粉, 产物为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 大小的十二面体形颗粒, 内量子效率为 28%。当在 H_3PO_4 溶液中加入 $[HF_2]^-$, 中间态锰源 $Mn(HPO_4)_2$ 缓慢转变为 $[MnF_6]^{2-}$, SiO_2 转变为 $[SiF_6]^{2-}$ (反应式 4 和 5):





最终, $\text{K}^{+}/[\text{SiF}_6]^{2-}/[\text{MnF}_6]^{2-}$ 离子间反应得到 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。

在上述反应过程中, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KHF}_2$ 组合使用作为溶剂,起到了与高危性 HF 溶液相同的稳定 Mn^{4+} 的作用,促进了 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 的形成;但所得产物的量子效率较低。

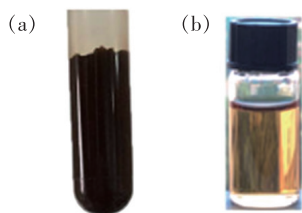


图 5 (a) 深棕色的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$; (b) $\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2$ 溶液^[30]。

Fig. 5 (a) The $\text{MnO}(\text{OH})_2$ solid in deep brown color. (b) The $\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2$ solution^[30].

2.2 合成氟氧化物基质荧光粉可用锰源

目前报道的 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉主要有 $\text{R}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{R} = \text{Na}/\text{Cs}$)、 $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{F}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{LiAl}_4\text{O}_6\text{F}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 等,使用的锰源有 K_2MnF_6 或 CsMnF_6 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnCO_3 ,可采用共沉淀、高温固相反应、高能机械活化等方法制备。关于氧氟化物荧光粉结构与荧光特征的详细信息,请参见笔者之前的综述^[33]。本章节侧重叙述合成氧氟化物荧光粉时所用锰源与制备方法。

2.2.1 K_2MnF_6 或 Cs_2MnF_6

2.2.1.1 共沉淀法

采用共沉淀法时通常以 K_2MnF_6 为锰源,流程与制备 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉相似。2017 年, Hu 等^[34] 采用共沉淀法合成了 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 。在磁力搅拌下将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 HF 溶液中,然后加入 K_2MnF_6 ,再加入甲醇为沉淀剂得到产物,其表现出非常强的零声子线发光(620 nm),内量子效率最高达 76% (此时荧光寿命为 2.59 ms),但其荧光热猝灭严重,在 340 K 时发光强度即降低为 300 K 的一半。同年, Cai 等^[35] 将 Cs_2WO_4 溶于 HF 溶液后,加入 K_2MnF_6 , 50 °C 下干

燥 12 h 得到 $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 产物,但其零声子线发光强度却很弱。2018 年, Ming 等^[36] 通过共沉淀法制备 $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。首先将 Nb_2O_5 溶于 HF 溶液中,随后加入 K_2MnF_6 和 CsF ,搅拌 2 h 并陈化 8 h 后制得产物,为 10 ~ 25 μm 长的柱状颗粒,表现出与氟化物荧光粉类似的锐线发射,峰值位于 633 nm, 150 °C 时可保留室温时发光强度的 60.97%。

2.2.1.2 水热法

2018 年, Dong 等^[37] 采用水热法制备了 $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。在磁力搅拌下将 BaF_2 、 Nb_2O_5 、 K_2MnF_6 在 HF 溶液中混合,在 40 ~ 180 °C 下反应 8 h 得到荧光粉产物。随反应温度升高,其形貌由微米多面体逐渐变为长方体。发光峰值位于 629 nm,零声子线发光较弱。

2.2.1.3 高能机械活化法

2019 年, Huppertz 等^[38] 采用高温固相和球磨两步法制备 $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 。首先在氩气保护下将 KHF_2 、 WO_3 研磨均匀后装入铜安瓿瓶中,随后在管式炉中经 400 °C 热处理 48 h 制得 K_3WOF_7 基质,再在惰性气氛下将 K_3WOF_7 与 CsMnF_6 混合球磨实现 Mn^{4+} 的机械化学掺杂。所得荧光粉表现出与 Mn^{4+} 在典型氟化物基质中相似的发光特征,发射峰值位于 627 nm,且零声子线较强,但在 360 K 时,发光强度已降为 300 K 时的一半。2019 年, Huppertz 等^[39] 采用相似方法将 K_3MoOF_7 与 K_2MnF_6 在惰性气氛下球磨制备 $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉,室温下观察到 7 个尖锐发射峰,最强发射峰位于 627 nm 且零声子线较强,在 100 °C 时的发光强度降低为 25 °C 时的 70%。

2.2.2 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

2018 年, Kato 等^[40] 采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{F}:\text{Mn}^{4+}$ 。将 SrCO_3 、 SrF_2 、 Sc_2O_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分研磨后,经 1 200 °C 热处理制得 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{F}:\text{Mn}^{4+}$ 。其可在 300 ~ 600 nm 之间激发发射峰值位于 697 nm 的深红光, 345 nm 激发下内、外量子效率分别为 50.5% 和 43.5%。

2.2.3 MnCO_3

2016 年, Brik 等^[41] 采用高温固相法制备了 $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}:\text{Mn}^{4+}$ 。将 MgO 、 MgF_2 和 GeO_2 与 MnCO_3 磨匀后,在 1 100 °C 下煅烧 1 h,再次研磨后于 1 200 °C 下煅烧 16 h 制得。理论计算表

明, Mn^{4+} 在该荧光粉中优先取代 $[\text{Ge}(1)\text{O}_6]$ 中的 Ge^{4+} , 但其零声子线发光位于 642 nm, 是 Mn^{4+} 与 O^{2-} 配位时表现出的较短的红光发光波长。

2.3 合成氧化物基质荧光粉可用锰源

以氧化物为基质时, MnCO_3 、 MnO_2 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 常被用作锰源, 其中 MnCO_3 是文献中高温固相反应法最常使用锰源。有时, 采用固相法合成系列锰掺杂浓度的样品时, 为了控制很低掺杂浓度时的称量精准度, 采用水溶性锰源配制稀释后的水溶液的方式加入锰源。而当采用液相方法参与制备时, 文献报道采用水溶性的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为锰源。

2.3.1 MnCO_3

2005 年, Murata 等^[42] 采用高温固相法, 以 MnCO_3 为锰源, 将 CaO 和 Al_2O_3 与 CaF_2 或 MgF_2 熔盐混合后, 在 1 700 °C 下保温 3 h 制备了 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉, 其呈现晶面清晰的六角片状, 发射主峰为 656 nm 的红光。2020 年, 本课题组^[43] 以 MnCO_3 为锰源, 将不同 α/γ 晶型比例的 Al_2O_3 与 MgO 混合后经 1 550 °C 保温 5 h, 制得了具有不同比例红光(主峰 651 nm)/绿光(主峰 520 nm) 发光的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+/2+}$ 荧光粉。发现增加铝源中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量促进 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中 Mn 以 +4 存在, 而增加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量促进荧光粉中 Mn 以 +2 存在。原因可能是使用高反应活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为铝源时, 在相对低的温度范围内, 含锰化合物先与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶反应, 形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 再在相对高的温度与 MgO 经固相反应得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 。2020 年, 尤洪鹏等^[44] 以 MnCO_3 或 MnO_2 为锰源, 经高温固相反应法制备了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x-\delta}\text{Al}_{x-y+\delta}\text{O}_{12}:y\text{Mn}$ ($x=0\sim 4, y=0.002\sim 0.030$) 荧光粉, 将 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 与 MnCO_3 或 MnO_2 磨匀后, 空气气氛下经 1 400 °C 保温 6 h 得到产物。产物中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例可通过 Al^{3+} 替代 Ga^{3+} 进行调控: 锰离子占据八面体配位的 Ga^{3+} 格位时, 形成 Mn^{2+} 发光中心, 峰值位于 630 nm; 占据八面体配位的 Al^{3+} 格位时, 形成 Mn^{4+} 发光中心, 峰值位于 698 nm。以 MnO_2 为锰源时, $x=0$ 或 1 时, 产物发光光谱仅显示出 Mn^{2+} 发光, 说明在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ 基质中 Mn^{4+} 自还原为 Mn^{2+} ; $x=2\sim 4$ 时, 产物发光光谱中 Mn^{2+} 和 Mn^{4+}

发光均存在, Al^{3+} 固溶量的增加促进了 Mn^{4+} 发光的增强。而以 MnCO_3 为锰源时观察到了相似现象, 说明锰离子的价态演变与锰源无关, 而与 Al^{3+} 的固溶浓度相关。

2.3.2 MnO_2

2018 年, Huang 等^[45] 报道采用高温固相法, 以 MnO_2 为锰源, 将 MgO 、 TiO_2 、 MnO_2 在 1 450 °C 保温 8 h 制得 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉, 呈现峰值位于 658 nm 的非对称发射带, 并可通过共掺 Nb^{5+} 使荧光强度增大 243%。2019 年, Peng 等^[46] 报道以 MnO_2 为锰源, 经固相反应法合成 $\text{Mg}_2\text{Ti}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 。将 MgO 、 TiO_2 、 GeO_2 、 MnO_2 混合经 1 400 °C 保温 6 h 得到产物; 经调控 Ge^{4+} 固溶比例, 荧光粉的量子效率和热稳定性有所提升, 330 nm 激发下 150 °C 时可保留室温发光强度的 80.2%, 内量子效率可保留 77.8%。

2.3.3 MnO

2018 年, Hu 等^[47] 采用提拉法制备了 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 单晶体。以 BeO 和 Al_2O_3 为原料, MnO 为锰源, 按照化学计量比混合后, 在高纯氮气保护下于感应加热炉中进行晶体生长, 固液界面温度梯度控制为 60 °C/cm, 提拉和旋转速率分别控制为 1 mm/h 和 10~15 r/min。所得单晶体呈浅粉色, 尺寸为 45 mm × 80 mm, 418 nm 激发下发射主峰为 681 nm 的深红光。

2.3.4 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

锰的氧化物不溶于水, 因此在采用液相合成方法时, 使用水溶性的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 作为锰源。

2.3.4.1 共沉淀法 + 高温固相法

2020 年, 本课题组^[48] 以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为锰源, 首先采用共沉淀法制备了含 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 溶液; 然后滴入氨水作为沉淀剂, 溶液中即刻析出白色沉淀, 经老化、干燥后在 450 °C 热处理并研磨; 最后分别经 700, 1 000, 1 300 °C 热处理 3 h 得到产物。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 表现出超宽带红光发射, 峰值位于 651 nm, 其发光光谱的半高宽依赖于晶体结构的有序度和 $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ 反占位缺陷浓度。

2.3.4.2 溶胶凝胶法 + 高温固相法

2014 年, Medic 等^[49] 报道以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为锰源, 采用溶胶凝胶法制备含 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 的凝胶先驱体, 然后经 600 °C 热处理 1 h 得到 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 纳米荧光粉。产物为由 10 nm 大小的晶粒

松散地团聚为 1 μm 大小的二次颗粒组成,表现出峰值位于 658 nm 的红光发光,荧光寿命为 1.2 ms。

2.3.5 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 同样溶于水,因此被用于液相合成过程。2019 年, Hasegawa 等^[50] 以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为锰源,采用溶胶凝胶法合成了含 $\text{Ti}^{4+}/\text{Li}^+$ 前驱体,经 500 $^\circ\text{C}$ 热处理 6 h 使有机物分解,再在空气气氛下经 600 ~ 1 000 $^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h,制备了 $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。与经传统固相反应法合成的 $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 对比发现,通过溶胶凝胶法制备的荧光粉对蓝光的吸收效率大幅增强。经 X 射线吸收近边结构谱分析产物中 Mn 化合价和有效 Mn^{4+} 浓度,发现产物的量子效率强烈依赖于有效 Mn^{4+} 的浓度,最高内量子效率为 31.6%,存在少量 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} 时可导致量子效率的急剧下降。

3 锰源/制备方法对产物荧光性质的影响

锰源的种类在一定程度上限定了可采用的制备方法。虽然不同锰源及制备方法对所合成产物的发光光谱特征影响不大(更多地取决于 Mn^{4+} 的配体离子种类和其取代基质中某一具有固定晶体学特征的阳离子格位后所形成微观配位体的结构),但对产物的荧光量子效率和形貌尺寸等影响较大,笔者总结为以下几个方面:

(1) 制备 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉时,采用 K_2MnF_6 为锰源、在室温溶液介质中经共沉淀法或离子交换法合成,可更有效地促进产物中锰离子以 +4 形式存在,可更容易地制备出内量子效率达 90% 以上的荧光粉。使用新鲜制备的高纯 K_2MnF_6 作锰源、提供酸性低温环境抑制溶液中 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 基团因歧化或水解反应引起的变价劣化、在尽量短的时间内将 Mn^{4+} 掺杂进入氟化物晶格中,是提高量子效率的关键。

(2) 制备 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉时,多采用高温固相方法,经常使用 MnCO_3 作为锰源,所得产物中锰离子主要价态为 Mn^{4+} ;而使用其他锰源如 MnO_2 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 时,经高温热处理后所得荧光粉中锰离子主要价态也为 Mn^{4+} 。此时,锰源种类对产物中锰离子价态影响

不大,其主要受基质中晶体学格位和所取代离子的配位结构影响。文献中多采用 MnCO_3 而非 MnO_2 或 MnO 作为锰源的原因可能是因为前者是淡粉红色至近乎白色化合物,而后者为棕色 (MnO_2) 和草绿或灰绿色 (MnO) 化合物(如果其固溶反应不完全将造成荧光粉着色而降低发光效率);也可能是因为 MnCO_3 受热分解温度低,分解产生的中间化合物反应活性高,有利于锰离子在荧光粉基质中固溶掺杂反应的进行。

(3) 在合成氧化物基 Mn^{4+} 激活荧光粉时,虽然锰源种类对产物中锰离子价态影响不大,但制备方法对其影响较大。比如,在氧化气氛中进行高温固相反应或者将经真空烧结的锰离子掺杂透明陶瓷材料在氧气中退火处理,有利于荧光材料中 Mn^{4+} 含量比例的增加^[51]。再如,在合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉时,采用高反应活性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,使锰源先与之反应固溶进入 Al_2O_3 晶格中,然后再与 MgO 反应形成尖晶石物相,有利于得到 Mn^{4+} 占据 Al^{3+} 格位的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧光粉^[43]。

(4) 在制备 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉时,除上面介绍的制备方法对产物中锰离子价态影响较大外,基质的晶体结构及所形成的点缺陷对产物中锰离子价态也影响较大。比如, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 与 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ 具有类似晶体结构,两者之间可形成连续固溶体;但在 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 基质中可获得 Mn^{4+} 红光发光,而在 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ 基质中,无论是改变锰源 (MnCO_3 、 MnO_2 或 KMnO_4) 或者改变热处理气氛(空气或纯氧气),都只获得 Mn^{2+} 绿光发光;在上述两种铝酸盐形成的固溶体组分中,调节端元组分比例可相应地调节产物中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 的相对发光强度^[52]。因此,产物中 Mn 离子价态主要受 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ 晶体结构及其点缺陷影响。再如,在 Zn_2GeO_4 和 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ 基质中经高温固相反应掺杂锰离子时,无论使用 MnCO_3 、 MnO_2 或 KMnO_4 中的哪一种锰源,都将发生 $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的自还原现象,而只得到 Mn^{2+} 绿光发光^[53-54]。

(5) 在制备 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉时,如何控制产物中只形成 Mn^{4+} 价态是重中之重,但也是一个难点。作者在上述(3)、(4)之基础上进一步总结,认为可从以下七方面进行控制:第一,所选基质化合物应含有可供 Mn^{4+} 稳定掺杂的八面

体配位结构;第二,设计 Mn^{4+} 的掺杂取代格位为与其有效离子半径相近的四价阳离子格位,以形成等价取代;第三,为尽量避免 Mn^{2+} 离子的形成,基质化合物中尽量不含有 XO_4 配位四面体(X 为2+阳离子,如 MgO_4 四面体);第四,采取合适的合成方法(如先用溶胶凝胶法制备前驱体后再高温热处理^[50])或反应原料(如制备 $MgAl_2O_4:Mn^{4+}$ 荧光粉时采用高反应活性 $\gamma-Al_2O_3$ 作为铝源^[43]);第五,在氧化气氛下合成或在氧化气氛下退火处理^[55];第六,不等价取代时,共掺杂电荷补偿剂(如在铝酸盐中掺杂时共掺杂 Mg^{2+} 作为电荷补偿离子^[56], $Mn^{4+} + Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$);第七,将 Mn 的掺杂浓度控制在适量水平。

4 展 望

(1)高量子效率是决定所制备 Mn^{4+} 激活荧光粉能否走入应用实践的关键之一。尽管本文中给出了一些高量子效率的文献实例,但总结的不够全面和深入。笔者仍期待未来有论文专门论述如何制备高量子效率荧光粉。

(2)在采用水热法制备氟化物荧光粉时,可获得高结晶度、特殊生长形貌(如花状、针状)和前驱体中含有室温难溶化合物(如 BaF_2)的氟化物荧光粉。但即使采用高浓度 HF 溶液为溶剂,无论以 $KMnO_4$ 还是以 K_2MnF_6 为锰源所合成不同 Mn 名义掺杂浓度的荧光粉一般都体色发白,意味着其所含 Mn^{4+} 较少;在水热法合成的荧光粉中,是否存在其他价态的锰离子、所含 Mn^{4+} 价态的比例达到多少,未见明确实验数据支撑;是否有办法提高其中 Mn^{4+} 含量比例,值得研究。

(3)锰离子存在多价态问题,在所合成产物中少量 Mn^{2+}/Mn^{3+} 的存在即可对 Mn^{4+} 发光的量子效率产生较大的负面影响。一方面, X 射线吸收近边结构谱可用以定性及定量表征所合成荧光粉中锰离子的多种价态及其含量,但需要用到同步辐射光源。因为 Mn^{2+} 离子在四面体或八面体配位结构中常可产生荧光,利用常见荧光光谱仪可定性表征荧光粉中 Mn^{2+} 的存在;但 Mn^{3+} 离子在很多结构中没有高效荧光(文献[55]报道 Mn^{3+} 在石榴石结构中发射近红外光,通过阴极射线荧光光谱可探测),如何定性表征 Mn^{3+} 离子尚未见有效且方便的手段。另一方面,为抑制荧光粉中 Mn^{2+}/Mn^{3+} 杂质离子的出现,在合成氟化物

荧光粉时用 K_2MnF_6 为锰源并采用室温或低温合成方法,而在合成氧化物荧光粉时以水溶性锰源为原料并采用溶胶凝胶等合成方法,已初步证明可有效提高荧光粉产物中 Mn^{4+} 的含量而有利于量子效率的提高。探索一些新的有效控制产物中锰离子为 Mn^{4+} 进而提高其量子效率和蓝光吸收效率的方法,具有重要研究价值。

(4)考虑到氢氟酸的巨大危害性,如何在不使用氢氟酸条件下制备 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉具有重要研究意义。但除了利用 H_3PO_4/KHF_2 溶液或 NH_4F/HCl 溶液取代氢氟酸溶液,以及利用 KHF_2 作为熔盐采用熔盐法制备^[57]的报道外,其他报道不多。是否有可能开发出合适锰源及绿色制备方法,前景不明朗。

(5) K_2MnF_6 是当前制备氟化物荧光粉最重要的锰源,但其很容易潮解变质。一方面,需要在干燥环境中短时存储;另一方面,需要在氢氟酸溶液环境中使用。为了减小荧光粉合成过程中 HF 的环境危害性,开发相对室温而言的低温制备方法抑制 HF 向周围环境中挥发具有重要意义。

(6)相比于稀土离子的 f-d 跃迁, Mn^{4+} 离子 d-d 跃迁的吸收截面较低,导致其掺杂的荧光粉的吸收效率相对较低。如何实现高浓度 Mn^{4+} 掺杂情况下不发生浓度猝灭进而提高荧光粉的蓝光吸收效率,是值得深入探究的问题。 Mn^{4+} 掺杂荧光粉中临界猝灭浓度的高低,可能与由制备方法和 Mn^{4+} 与被取代离子间价态/半径的匹配度等引起的产物中缺陷浓度(如空位和间隙原子等点缺陷)和 Mn^{4+} 离子相对于 Mn^{2+}/Mn^{3+} 杂质离子的有效含量、以及 $[MO_6]^{2-}$ 与 $[MnF_6]^{2-}$ 基团间声子能量差异有关。比如, Garcia-Santamaria 等^[58]报道采用不同方法合成的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉的临界猝灭浓度彼此可相差3倍; Hasegawa 等^[50]报道分别采用高温固相法和溶胶凝胶法合成 $Li_2TiO_3:Mn^{4+}$ 荧光粉,后者可使荧光粉中 Mn^{4+} 有效含量从前者的 89.4% 提高到 98.1%, 该有效 Mn^{4+} 含量的提高使荧光粉的内量子效率从 9.6% 大幅提高至 31.6%。上述结果为实现荧光粉中高浓度 Mn^{4+} 掺杂的进一步研究提供了重要参考。

(7) Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉易潮解劣化($[MnF_6]^{2-}$ 水解为 $Mn(OH)_4$ 和 MnO_2)是影响其长期使用性能的关键问题。对荧光粉进行后处理(如有机包覆、无机包覆、基质自包覆、表面减

Mn^{4+} 钝化等使 Mn^{4+} 离子富集分布在晶体颗粒内部而较少分布在颗粒表面)、后加工(如将荧光粉烧结成陶瓷、将荧光粉与玻璃共烧成玻璃陶瓷体等)或者改变制备方法(如制备单晶荧光体),可显著提高其耐潮解劣化性^[59-63]。而关于锰源的选择如何影响所合成荧光粉中 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 基团的水解,目前未见深入报道。

(8)利用氟化物荧光粉制作荧光膜时,大粒

径宽分布将难以制作厚度薄且均匀性好的荧光膜。如何选择适宜制备方法,制备球形度高、粒径分布狭窄、 Mn^{4+} 掺杂含量高且在晶体颗粒内分布均匀的氟化物荧光粉,具有实用研究价值。

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.20210412>.

参 考 文 献:

- [1] 刘元红,高慰,陈观通,等. 白光 LED 用氟化物荧光粉研究进展及发展趋势 [J]. 中国照明电器, 2018(2):20-24.
LIU Y H,GAO W,CHEN G T,*et al.* Research progress and development trend of fluoride phosphor for white LED [J]. *China Light Light.*, 2018(2):20-24. (in Chinese)
- [2] 周亚运,王玲燕,邓婷婷,等. Mn^{4+} 掺杂氟化物窄带发射红色荧光粉的研究进展 [J]. 中国科学:技术科学, 2017, 47(11):1111-1125.
ZHOU Y Y,WANG L Y,DENG T T,*et al.* Recent advances in Mn^{4+} -doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors [J]. *Sci. Sinica Technol.*, 2017,47(11):1111-1125. (in Chinese)
- [3] BRIK M G,马崇庚,SRIVASTAVA A M,等. 用于固态照明的 Mn^{4+} 离子光谱学 [J]. 发光学报, 2020,41(9):1011-1029.
BRIK M G,MA C G,SRIVASTAVA A M,*et al.* Mn^{4+} ions for solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(9):1011-1029. (in English)
- [4] 王兆武,姬海鹏,徐坚,等. 白光 LED 用 Mn^{4+} 激活红光荧光粉中锰离子价态表征研究进展 [J]. 发光学报, 2020, 41(10):1195-1213.
WANG Z W,JI H P,XU J,*et al.* Advances in valence state analysis of manganese in Mn^{4+} -activated red phosphors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(10):1195-1213. (in Chinese)
- [5] 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)
- [6] SEKIGUCHI D,ADACHI S. Synthesis and photoluminescence spectroscopy of $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2015,42:417-422.
- [7] ADACHI S,TAKAHASHI T. Direct synthesis and properties of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor by wet chemical etching of Si wafer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008,104(2):023512-1-3.
- [8] XU Y K,ADACHI S. Properties of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors synthesized by wet chemical etching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009,105(1):013525-1-6.
- [9] ADACHI S,TAKAHASHI T. Photoluminescent properties of $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor synthesized from aqueous HF/ KMnO_4 solution [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009,106(1):013516-1-6.
- [10] ADACHI S,ABE H,KASA R,*et al.* Synthesis and properties of hetero-dialkalin hexafluorosilicate red phosphor $\text{KNaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011,159(2):J34-J37.
- [11] XU Y K,ADACHI S. Properties of Mn^{4+} -activated hexafluorotitanate phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011,158(3):J58-J65.
- [12] JIANG X Y,PAN Y X,HUANG S M,*et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of red phosphor $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(13):2301-2306.
- [13] LI Q Y,YU L,WU W P,*et al.* Novel $\text{BaGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 1$) red phosphors for warm white LEDs:hydrothermal synthesis and photoluminescence properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021,852:156995.
- [14] LI Y L,YU Y,ZHONG X,*et al.* $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ @ K_2SiF_6 phosphor with remarkable negative thermal quenching and high water resistance for warm white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2021,234:117968-1-12.

- [15] SEKIGUCHI D, NARA J I, ADACHI S. Photoluminescence and raman scattering spectroscopies of $BaSiF_6:Mn^{4+}$ red phosphor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 113(18):183516-1-6.
- [16] HA J, NOVITSKAYA E, LAM N, et al. Synthesis of Mn^{4+} activated Na_2SiF_6 red-emitting phosphors using an ionic liquid [J]. *J. Lumin.*, 2020, 218:116835-1-8.
- [17] WANG Z L, LIU Y, ZHOU Y Y, et al. Red-emitting phosphors $Na_2XF_6:Mn^{4+}$ ($X = Si, Ge, Ti$) with high colour-purity for warm white-light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(72):58136-58140.
- [18] FANG M H, NGUYEN H D, LIN C C, et al. Preparation of a novel red $Rb_2SiF_6:Mn^{4+}$ phosphor with high thermal stability through a simple one-step approach [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(28):7277-7280.
- [19] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, KORTHOUT K, et al. K_2MnF_6 as a precursor for saturated red fluoride phosphors: the struggle for structural stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5:10761-10769.
- [20] ZHOU Q, ZHOU Y Y, LIU Y, et al. A new red phosphor $BaGeF_6:Mn^{4+}$: hydrothermal synthesis, photo-luminescence properties, and its application in warm white LED devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(13):3055-3059.
- [21] 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.
- [22] PAULUSZ A G. Efficient $Mn(IV)$ emission in fluorine coordination [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120(7):942-947.
- [23] HELMHOLZ L, RUSSO M E. Spectra of manganese(IV) hexafluoride ion (MnF_6^{2-}) in environments of O_h and D_{3d} symmetry [J]. *J. Chem. Phys.*, 1973, 59(10):5455-5470.
- [24] CHODOS S L, BLACK A M, FLINT C D. Vibronic spectra and lattice dynamics of Cs_2MnF_6 and $A_2M^{IV}F_6:MnF_6^{2-}$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1976, 65(11):4816-4824.
- [25] SETLUR A A, RADKOV E V, HENDERSON C S, et al. Energy-efficient, high-color-rendering LED lamps using oxyfluoride and fluoride phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(13):4076-4082.
- [26] SONG E H, WANG J Q, YE S, et al. Room-temperature synthesis and warm-white LED applications of Mn^{4+} ion doped fluoroaluminate red phosphor $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(13):2480-2487.
- [27] SONG E H, ZHOU Y Y, YANG X B, et al. Highly efficient and stable narrow-band red phosphor $Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$ for high-power warm white LED applications [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(10):2556-2565.
- [28] ZHANG J F, LIU L L, HE S A, et al. Cs_2MnF_6 red phosphor with ultrahigh absorption efficiency [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(22):15207-15215.
- [29] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, et al. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1):4312-1-7.
- [30] LI H, YANG Z F, LUO L J, et al. A red-emitting phosphor $Ba_2HfF_8:Mn^{4+}$ with a strengthened zero phonon line of Mn^{4+} for displays [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 107:110091-1-6.
- [31] WU J, LI Z Y, LUO L, et al. A facile two-step synthesis of an efficient narrow-band red-emitting $K_2NbF_7:Mn^{4+}$ phosphor for warm white LEDs and its thermal quenching behavior [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 863:158058-1-8.
- [32] SONG E H, WANG J Q, SHI J H, et al. Highly efficient and thermally stable $K_3AlF_6:Mn^{4+}$ as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(10):8805-8812.
- [33] 姬海鹏, 张宗涛, XU Jian, 等. Mn^{4+} 激活氧氟化物红光荧光粉的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(8):847-856.
- JI H P, ZHANG Z T, XU Jian, et al. Advance in red-emitting Mn^{4+} -activated oxyfluoride phosphors [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020, 35(8):847-856. (in Chinese)
- [34] HU T, LIN H, CHENG Y, et al. A highly-distorted octahedron with a C_{2v} group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn^{4+} -activated oxyfluoride $Na_2WO_2F_4$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40):10524-10532.
- [35] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, et al. Luminescence, energy transfer and optical thermometry of a novel narrow red emitting phosphor: $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(41):14331-14340.
- [36] MING H, ZHANG J F, LIU L L, et al. A novel $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ oxyfluoride red phosphor for light-emitting diode devices [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(45):16048-16056.
- [37] DONG X L, PAN Y X, LI D, et al. A novel red phosphor of Mn^{4+} ion-doped oxyfluoroniobate $BaNbOF_5$ for warm WLED applications [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(37):5641-5646.

- [38] STOLL C, HEYMANN G, SEIBALD M, *et al.* $\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ —a red oxyfluoride phosphor [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2019, 226:109356-1-7.
- [39] STOLL C, SEIBALD M, BAUMANN D, *et al.* Hf-free solid-state synthesis of the oxyfluoride phosphor $\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 2019(29):3383-3388.
- [40] KATO H, TAKEDA Y, KOBAYASHI M, *et al.* Photoluminescence properties of layered perovskite-type strontium scandium oxyfluoride activated with Mn^{4+} [J]. *Front. Chem.*, 2018, 6:467-1-7.
- [41] BRIK M G, SRIVASTAVA A M. A computation study of site occupancy in the commercial $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 54:245-251.
- [42] MURATA T, TANOUE T, IWASAKI M, *et al.* Fluorescence properties of Mn^{4+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(3-4):207-212.
- [43] 王兆武, 姬海鹏, 王飞翔, 等. 调控 Al_2O_3 晶型控制 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉中 Mn 价态研究 [J]. *无机材料学报*, 2021, 36(5):513-520.
- WANG Z W, JI H P, WANG F X, *et al.* Valence state control of manganese in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor by varying the Al_2O_3 crystal form [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2021, 36(5):513-520. (in Chinese)
- [44] DONG L P, ZHANG L, JIA Y C, *et al.* Enhancing luminescence and controlling the Mn valence state of $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x-\delta}\text{Al}_{x-y+\delta}\text{O}_{12}:\text{yMn}$ phosphors by the design of the garnet structure [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(6):7334-7344.
- [45] HUANG C S, HUANG C L, LIU Y C, *et al.* *Ab initio*-aided sensitizer design for Mn^{4+} -activated Mg_2TiO_4 as an ultrabright fluoride-free red-emitting phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(5):1769-1775.
- [46] PENG L L, CHEN W B, CAO S X, *et al.* Enhanced photoluminescence and thermal properties due to size mismatch in $\text{Mg}_2\text{Ti}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ deep-red phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(8):2345-2352.
- [47] HU J X, ZHAO Y, CHEN B J, *et al.* An investigation of Mn^{4+} doped BeAl_2O_4 single crystal for WLEDs application [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(16):20220-20226.
- [48] JI H P, HOU X H, MOLOKKEEV M S, *et al.* Ultrabroadband red luminescence of Mn^{4+} in MgAl_2O_4 peaking at 651 nm [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(17):5711-5721.
- [49] MEDIĆ M M, BRIK M G, DRAŽIĆ G, *et al.* Deep-red emitting Mn^{4+} doped Mg_2TiO_4 nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(1):724-730.
- [50] HASEGAWA T, NISHIWAKI Y, FUJISHIRO F, *et al.* Quantitative determination of the effective Mn^{4+} concentration in a $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ phosphor and its effect on the photoluminescence efficiency of deep red emission [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(22):19856-19862.
- [51] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, *et al.* Influences of thermal post-treatment on the Mn valence states and luminescence properties of red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ transparent ceramic phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 101:109705-1-5.
- [52] HU J Q, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Non-stoichiometric defect-controlled reduction toward mixed-valence Mn-doped hexaaluminates and their optical applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(19):5716-5723.
- [53] HU J Q, SONG E H, YE S, *et al.* Anomalous spontaneous-reduction of $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{4+}$ to Mn^{2+} and luminescence properties in $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(13):3343-3351.
- [54] WEI Y, HAN X X, SONG E H, *et al.* Photoluminescence and phosphorescence of Mn^{2+} ion activated green phosphor $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ synthesized by self-reduction [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2019, 113:90-96.
- [55] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, *et al.* Red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ transparent ceramic phosphors: valence state evolution studies of Mn ions [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(18):23259-23262.
- [56] WAKUI Y, SHAN Y J, TEZUKA K, *et al.* Crystal-site engineering approach for preparation of $\text{Mg B}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ ($B = \text{Al}, \text{Ga}$) phosphors: control of green/red luminescence properties [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 90:51-58.
- [57] ZHANG S, WEI H W, ZHOU Y, *et al.* Green synthesis of $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ using KHF_2 as accessory ingredient: a novel airtight solid-state strategy [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 86:165-171.
- [58] GARCIA-SANTAMARIA F, MURPHY J E, SETLUR A A, *et al.* Concentration quenching in $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(1):R3030-R3033.
- [59] 周亚运, 明红, 赵逸飞, 等. 高效高稳定 $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红光单晶 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10):1559-1568.
- ZHOU Y Y, MING H, ZHAO Y F, *et al.* Preparation and luminescent properties of $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ single crystal for laser

- lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10):1559-1568. (in Chinese)
- [60] 司帅晨, 黄霖, 王静. $K_2SiF_6: Mn^{4+}$ 荧光玻璃陶瓷及其在激光照明中的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10):1549-1558.
- SI S C, HUANG L, WANG J. $K_2SiF_6: Mn^{4+}$ luminescent glass ceramics applicable to laser lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10):1549-1558. (in Chinese)
- [61] HUANG L, LIU Y, SI S C, *et al.* A new reductive dl-mandelic acid loading approach for moisture-stable Mn^{4+} doped fluorides [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(84):11857-11860.
- [62] HUANG L, LIU Y, YU J B, *et al.* Highly stable $K_2SiF_6: Mn^{4+} @ K_2SiF_6$ composite phosphor with narrow red emission for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(21):18082-18092.
- [63] QU Q, WANG Z W, JI H P. Towards improved waterproofness of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3:3089-3100.



王兆武(1985 -),男,河南新乡人,博士研究生,2015年于河南工业大学获得硕士学位,主要从事 Mn^{4+} 激活红光荧光粉的研究。

E-mail: smithen0504@gs.zzu.edu.cn



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的研究。

E-mail: jihp@zzu.edu.cn