

文章编号: 1000-7032(2023)02-0259-12

# CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>窄带红色荧光粉的发光性能及其高显指暖白光LED应用

陈孔岚<sup>1</sup>, 张学亮<sup>1</sup>, 宋恩海<sup>2</sup>, 周亚运<sup>2</sup>, 袁 健<sup>1</sup>, 樊 婷<sup>1</sup>, 邓婷婷<sup>1\*</sup>

(1. 佛山科学技术学院 物理与光电工程学院, 粤港澳智能微纳光电技术联合实验室, 广东 佛山 528225;

2. 华南理工大学 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 510640)

**摘要:** 报道了一种新型的Mn<sup>4+</sup>掺杂水合六氟钛酸钙CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>红色荧光粉,详细研究了基质的结构转变和荧光粉的发光性能及高显色指数(显指)暖白光LED应用。CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>在130~200 °C间脱水转化为CaTiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>,荧光光谱发生改变,重新吸附水分子可恢复到CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>,发光性能不可逆。重要的是,该荧光粉在较长波626 nm和635 nm处分别发射锐线极强的零声子线(ZPL)和ν<sub>6</sub>振动峰,色坐标为(0.701, 0.299),更接近人眼敏感的红光边界650 nm(色坐标x~0.72, y~0.28),有助于提高暖白光LED的显色指数、拓宽背光源的色域。晶体结构和晶体场强度计算指出,Mn<sup>4+</sup>在CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>中占据低对称性的格位,所受到的晶体场强度较弱,Mn—F键的共价性较强。另外,通过表面疏水化显著提升了荧光粉耐湿性能,共掺小离子半径的Si<sup>4+</sup>增强了荧光粉发光热稳定性。以CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>作为红光成分,获得了高显色指数(R<sub>a</sub>=90, R<sub>9</sub>=68)的暖白光LED,在高品质的暖白光照明中具有潜在的应用。

**关键词:** Mn<sup>4+</sup>掺杂氟化物; CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>; 极强零声子线; 高显色指数; 暖白光LED

中图分类号: O482.31; TN383

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220310

## Luminescence Properties of Narrow-band Red Phosphor CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> for Warm White Light-emitting Diodes with High Color Rendering Index

CHEN Konglan<sup>1</sup>, ZHANG Xueliang<sup>1</sup>, SONG Enhai<sup>2</sup>, ZHOU Yayun<sup>2</sup>,YUAN Jian<sup>1</sup>, FAN Ting<sup>1</sup>, DENG Tingting<sup>1\*</sup>

(1. Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Intelligent Micro-Nano Optoelectronic Technology, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Foshan University, Foshan 528225, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

\*Corresponding Author, E-mail: tingtingdeng0803@163.com

**Abstract:** Herein, a new Mn<sup>4+</sup>-doped hydrate calcium hexafluorotitanic CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> red phosphor is reported. Physical properties of host, luminescence properties and warm white LED application of this phosphor are studied carefully. CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> removes H<sub>2</sub>O to be CaTiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> with changed emission spectrum. CaTiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> could adsorb H<sub>2</sub>O and recover to CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> except emission intensity. Importantly, it emits extremely strong zero phonon line (ZPL) and ν<sub>6</sub> vibration peaking at longer wavelength of 626 nm and 635 nm in sequence. This

收稿日期: 2022-08-27; 修订日期: 2022-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(51902053); 广东省自然科学基金(2019A1515011988); 广东省教育厅项目(2021KTSCX119); 智能微纳光电技术粤港澳联合实验室研究基金(2020B1212030010); 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室开放基金(华南理工大学2021-07)

Supported by National Natural Science Foundation of China (51902053); Natural Science Foundation of Guangdong Province (2019A1515011988); Project of Department of Education of Guangdong Province (2021KTSCX119); Research Fund of Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Intelligent Micro-Nano Optoelectronic Technology (2020B1212030010); Open Fund of the Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques (South China University of Technology, 2021-07)

unique emission gives color coordinates of (0.701, 0.299), more closing to the red-light boundary of human eyes sensibility (650 nm, chromaticity coordinate  $x \sim 0.72$ ,  $y \sim 0.28$ ), which could enhance the color rendering index ( $R_a$ ) of WLED and widen the color gamut of backlight display. The combination of crystal structure and crystal field strength calculation demonstrates that  $Mn^{4+}$  ion locates at a highly unsymmetric lattice and experiences weak crystal field strength with strongly covalent Mn—F bond in  $CaTiF_6 \cdot 2H_2O: Mn^{4+}$ . Moreover, coating with hydrophobic layer enhances the moisture resistant of  $CaTiF_6 \cdot 2H_2O: Mn^{4+}$ . Codoping small ionic radius  $Si^{4+}$  improves its thermal stability. Using  $CaTiF_6 \cdot 2H_2O: Mn^{4+}$  as red-light component, a warm white LED with high  $R_a \sim 90$  and  $R_9 \sim 68$  was achieved, showing potential in high color quality warm white lighting applications.

**Key words:**  $Mn^{4+}$ -doped fluorides;  $CaTiF_6 \cdot 2H_2O: Mn^{4+}$ ; strong zero-phonon line; high color rendering index; warm WLED

## 1 引 言

白光发光二极管 (Light emitting diode, LED) 因其小体积、高效、使用寿命长等优点,已成为新一代固态光源,广泛应用于普通照明领域<sup>[1-3]</sup>。对于超高品质的室内照明或特定场所的陈列照明,要求白光 LED 的色温  $CCT < 4\ 200\ K$ ,显色指数(显指)  $R_a$  高于 90<sup>[1]</sup>。目前,商用主流白光 LED 由蓝光 InGaN 芯片激发黄色荧光粉  $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  (YAG) 而得,芯片的蓝光与 YAG 发射的黄光组合得到白光。由于 YAG 的发射光谱缺乏红光成分,白光 LED 器件的色温偏高 ( $CCT > 4\ 500\ K$ ),显色指数偏低 ( $R_a < 80$ )。添加商用氮化物红粉 ( $Ca, Sr$ )  $AlSiN_3: Eu^{2+}$  或  $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$  提高了白光 LED 的光色品质(指代色温和显色指数的结合)<sup>[4]</sup>。但受限于氮化物红粉超宽的长波发射(半峰宽  $\sim 90\ nm$ ,  $\lambda_m \geq 650\ nm$ ),白光 LED 的显色指数  $R_a$  仍低于 85,且 LED 光效下降。再者,氮化物红粉易与 YAG 发生重吸收现象,引起能量损失和光色改变<sup>[5]</sup>。Demir 研究指出,发射波长  $\sim 625.5\ nm$  且半峰宽约为 40 nm 的红色荧光粉能够使白光 LED 的  $R_a$  达到 80<sup>[3]</sup>;更进一步地,利用发射波长  $\sim 620.7\ nm$  和半峰宽为 32 nm 的红粉能实现超高显色指数 ( $R_a \geq 90$ ) 的白光 LED<sup>[3,6]</sup>。因此,设计合成发射峰位于 620~626 nm、半峰宽小于 30 nm 且能被蓝光高效激发的窄带红光材料是实现超高显指暖白光 LED 的关键。

过渡金属离子  $Mn^{4+}$  掺杂氟化物荧光粉具有宽带蓝光吸收 (400~500 nm) 和窄带红光发射 (625~635 nm, 半峰宽  $< 10\ nm$ ) 特点,在暖白光 LED 应用中具有广阔的应用前景,引起了研究者的广泛关注<sup>[7-9]</sup>。尤其是  $Mn^{4+}$  非对称取代能够诱导位于 620~625 nm 的强零声子线 (Zero phonon line, ZPL)

发射,进一步有效地提高器件显色指数<sup>[8-9]</sup>。Xie 等利用典型的  $K_2SiF_6: Mn^{4+}$  和 YAG、蓝光芯片组合,得到 CCT 为 3 585 K、 $R_a$  为 88.1 以及流明效率为 137.2 lm/W 的暖白光 LED<sup>[10]</sup>。Wang 等利用强 ZPL 发射的  $Cs_2NaAlF_6: Mn^{4+}$  得到 CCT 为 3 967 K、 $R_a$  为 90.3 和流明效率为 92.31 lm/W 的高显指暖白光 LED<sup>[11]</sup>。Wang 等在超强 ZPL 发射的  $Na_2WO_2F_4: Mn^{4+}$  中也实现了 CCT 为 4 393 K、 $R_a$  为 92.7、流明效率为 86.06 lm/W 的高显指暖白光器件<sup>[12]</sup>。显然,具有强 ZPL 发射的  $Mn^{4+}$  掺杂氟化物红粉能够显著地提高白光 LED 的显色指数  $R_a$  至 90 以上。目前,能够获得 ZPL 发射的途径主要有:(1) 畸变的等价八面体取代方式,如  $Na_2SiF_6: Mn^{4+}$  和  $Rb_2GeF_6: Mn^{4+}$ <sup>[13-14]</sup>;(2)  $Mn^{4+}$  非等价或非八面体取代,如  $Rb_2LiGaF_6: Mn^{4+}$  和  $K_2NbF_7: Mn^{4+}$ <sup>[15-16]</sup>;(3)  $Mn^{4+}$  掺杂在氟氧化物结构,如  $Na_2WO_2F_4: Mn^{4+}$  和  $Rb_2MoO_2F_4: Mn^{4+}$ <sup>[12,17]</sup>。 $Mn^{4+}$  的非等价或非八面体取代会产生电荷缺陷以补偿价态或原子失配,较大程度地降低  $Mn^{4+}$  的局部对称性,诱导强 ZPL 发射,提高了 d-d 禁戒跃迁概率;但同时也增加了无辐射跃迁中心,影响氟化物红粉的发光性能<sup>[18-19]</sup>。另外,氟氧化物基质具有较强的共价性,且取代晶格阳离子的半径较大,导致  $Mn^{4+}$  掺杂氟氧化物红粉的量子效率较低和热稳定性较差<sup>[12,17]</sup>。现有的等价畸变八面体取代的氟化物红粉能够维持  $Mn^{4+}$  良好的  $Mn^{4+}$  发光性能,但 ZPL 发射强度较弱,实现其高显指的暖白光 LED 应用仍面临巨大挑战<sup>[20]</sup>。

目前,  $Mn^{4+}$  等价取代的氟化物基质主要是  $A_2XF_6$  ( $A = Na, K, Rb, Cs; X = Si, Ti, Ge, Sn$ ), 其中单斜、三方、正交和六方晶系结构的氟化物具有对称性较低的八面体晶格,容易诱导 ZPL 发射<sup>[21]</sup>。改变 A 位阳离子为价态较高、离子半径较大的碱土

金属阳离子,能够进一步降低晶体结构对称性,例如  $\text{BaXF}_6$  ( $X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$ ) 均为三方晶系<sup>[21]</sup>。另外,结晶水作为配体或者游离的水分子可以降低晶体结构对称性,使水合氟化物也具有较低的结构对称性,例如,  $\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分别属于三方和正交晶系<sup>[21-22]</sup>。然而,水合氟化物红色荧光粉的发光稳定性差,与之相关的发光机理研究较少且尚未明晰<sup>[22]</sup>。本文采用室温共沉淀法合成了超强ZPL发射的  $\text{Mn}^{4+}$ 等价畸变取代的氟化物红粉  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$ 。在蓝光激发下,发射位于626 nm的极强ZPL和波长较长(635 nm)的  $\nu_6$  振动跃迁。系统分析了基质的物相结构、分子振动吸收和结构转变等物理性质,深入研究了  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  荧光粉的形貌与取向生长、荧光浓度猝灭效应、发光性能与结晶水分子结构的关系。并通过表面疏水化显著提升荧光粉耐湿性能,以及共掺小离子半径的  $\text{Si}^{4+}$  提高结构稳定性,增强发光热稳定性。将  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉与YAG黄色荧光粉、InGaN蓝光LED芯片组合,封装得到高显色指数( $R_a = 90, R_9 = 68$ )的暖白光LED,表明  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  在高品质暖白光照明领域具有潜在的应用前景。

## 2 实验

### 2.1 样品合成

采用共沉淀法制备了一系列  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂水合氟化物红色荧光粉。使用的化学试剂包括  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99%, Aladdin)、 $\text{H}_2\text{TiF}_6$  (50%, Aladdin)、 $\text{ZnO}$  (99.9%, Macklin)、 $\text{H}_2\text{TiF}_6$  (50%, Aladdin)、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (30%~32%, Macklin)、 $\text{GeO}_2$  (99.999%, 思域化工)、 $\text{KMnO}_4$  (99.3%, 广州化学试剂)、 $\text{HF}$  (49%, Aladdin)、油酸OA (Alfa)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, 广州化学试剂)。其中,根据Bode的方案制备  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  前驱体,用作  $\text{Mn}^{4+}$  源<sup>[23]</sup>。

$\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  荧光粉的合成方法如下:将10 mmol  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解于10 mL去离子水中,设为A溶液;量取5 mL (22.7 mmol)  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  溶液,然后加入一定摩尔质量比例的  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ , 搅拌至完全溶解,形成B溶液。在搅拌状态下,将A溶液缓慢匀速滴入B溶液,5 min后生成淡黄色沉淀,即为  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  荧光粉。将溶液离心分离,使用乙醇洗涤多次,放入烘箱70 °C干燥6 h。调节  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  的用量,合成不同  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂浓度的目标样品。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)测量不同掺杂浓

度  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  荧光粉的  $\text{Mn}^{4+}$  离子实际浓度,结果如表1所示。

表1 不同的Mn/Ti比例制备  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  荧光粉的ICP结果

Tab. 1 ICP results of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  with different molar ratios of Mn to Ti

样品序号	实验使用的 Mn:Ti 量比/%	测试所得的 Mn:Ti 量比/%
1	0.22	0.025
2	0.44	0.051
3	1.32	0.159
4	2.64	0.340
5	3.9	1.182

$\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+} @ \text{OA}$  合成方法:取0.5 g (2.1 mmol) 红色荧光粉,加入到3 mL OA与13 mL 乙醇的混合溶液,90 °C水浴持续搅拌1 h,离心,洗涤,干燥收集。

$\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  ( $X=\text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) 荧光粉的合成方法:称取0.4075 g (5 mmol)  $\text{ZnO}$ , 5 mmol X源 ( $X$  为  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  或  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  或  $\text{GeO}_2$ ) 和0.05 mmol  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ , 加入5 mL HF中,搅拌30 min,离心,洗涤,干燥收集。

### 2.2 样品表征

利用Bruker D8 Advance X射线衍射仪采集样品的X射线衍射谱(XRD),使用Cu-K $\alpha$  靶为辐射源( $\lambda=0.15406$  nm),工作电压与工作电流分别为40 kV与40 mA。使用NICOLET-1S10傅里叶红外光谱仪测试样品的红外吸收光谱(FT-IR)。采用STA449F31型同步热分析仪测量基质样品的热重(TG)和差示扫描量热分析(DSC)行为。利用扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova NanoSEM 450)和能量色散X射线光谱仪(EDS)分别表征样品的形貌和样品表面各元素的分布状态。锰元素含量由电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Agilent Varian 720)采集分析。使用Edinburgh Instrument FS5稳态-瞬态荧光光谱仪监测样品在83~473 K下的激发光谱、发射光谱以及荧光衰减曲线,设备配备了450 W的氙灯、微秒脉冲氙灯和SC-05变温控制器(控温范围:80~800 K)。

### 2.3 暖白光LED器件的封装与测试

封装暖白光LED器件所使用的材料包括商用YAG-04 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ ) 黄色荧光粉(英特美光电有限公司,深圳)、 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉、大功率蓝光InGaN芯片(3 W, 460 nm, 三安光

电股份有限公司)、A型环氧树脂和B型固化剂。将YAG-04黄色荧光粉和目标红色荧光粉加入到环氧树脂(A+B胶)中,其中,环氧树脂(A+B胶)与黄色荧光粉两者间的质量比为10:1,搅拌至均匀后涂敷在蓝光芯片上,转移至150℃真空干燥箱内除泡、固化4h,最后测试器件的光电性能。光电性质测试系统为远方光电CAS-200快速光谱辐射计。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构

以同构物 $\text{SrTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ICSD 20655)的晶体学数据作为初始结构模型,利用XRD Rietveld精修确定 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构。Rietveld精修XRD谱如图1(a),晶体学数据列于表2中。 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 属于单斜晶系,空间群为 $P21/n(14)$ 。晶体结构如图1(b)所示,Ca与5个F、3个水分子配位,形成 $[\text{CaF}_5(\text{H}_2\text{O})_3]$ 多面体,Ti与6个F配位形

成 $[\text{TiF}_6]$ 八面体,两种多面体交替共顶点连接,其中 $[\text{TiF}_6]$ 八面体扭曲, $\angle\text{FTiF}$ 键角小于 $180^\circ$ ,Ti—F键长范围是0.183 6~0.199 3 nm。图1(d)为 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热重TG-DSC曲线。从室温升温至 $800^\circ\text{C}$ , $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $80^\circ\text{C}$ 吸收少量热量以挥发表面吸附的水分子,而后经历两次质量损失。在 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 间质量损失12.4%,该值与 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中2个水分子的质量分数相近(15.1%);在温度高于 $425^\circ\text{C}$ 后,出现快速失重,这源于化合物骨架坍塌,说明该化合物骨架能稳定至 $425^\circ\text{C}$ ,能够作为荧光粉的基质材料。图1(e)给出了 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下的XRD谱,从图中可知 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 从 $130^\circ\text{C}$ 起吸热逐渐失去结构水分子, $200^\circ\text{C}$ 后完全脱去结构水分子得到 $\text{CaTiF}_6$ 。冷却后,可重新充分吸水恢复为 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,但结晶度下降。图1(f)为 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的FT-IR红外光谱。图中 $548\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰来源于Ti—F键的振

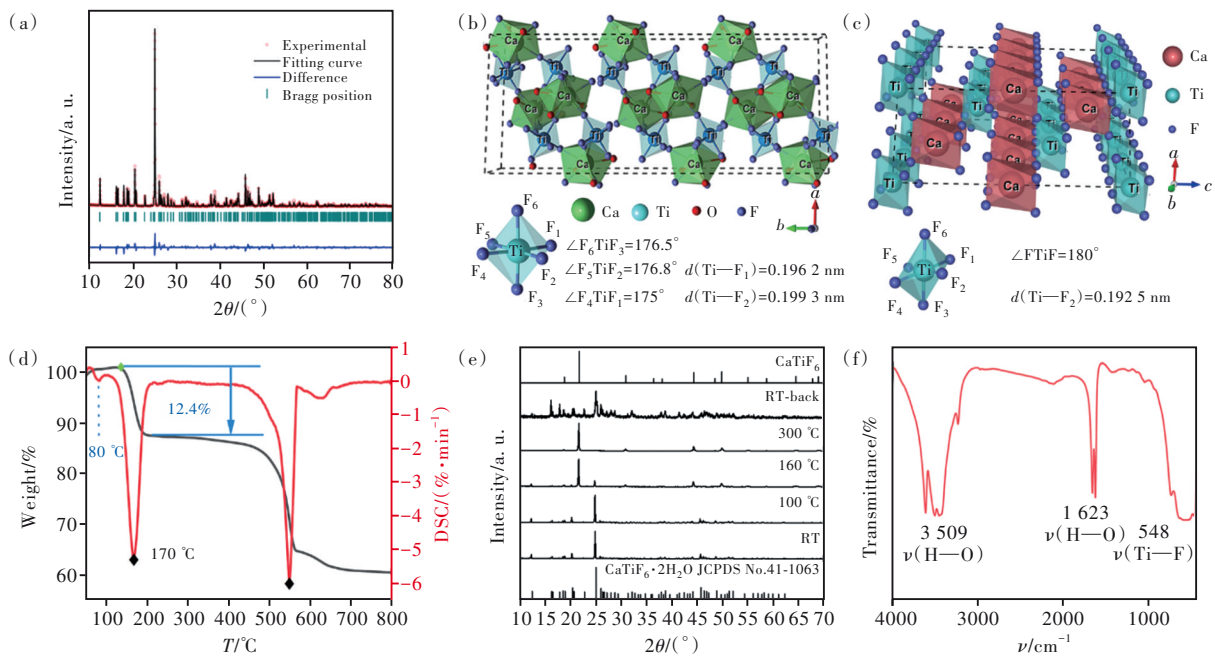


图1  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的XRD Rietveld精修谱图(a)和晶胞结构示意图与扭曲的 $[\text{TiF}_6]$ 八面体配位信息(b);(c) $\text{CaTiF}_6$ 的晶胞结构示意图; $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基质的TG-DSC曲线(d)和FT-IR红外光谱(f);(e) $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基质在不同温度下的XRD谱。

Fig.1 Rietveld refinement XRD pattern(a) and crystal structure,  $[\text{TiF}_6]$  octahedron(b) of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (c) Crystal structure of  $\text{CaTiF}_6$ . TG-DSC curve(d) and FT-IR spectrum(f) of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (e) XRD patterns of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  under different temperature.

表2  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的XRD Rietveld精修结果

Tab. 2 Rietveld XRD result of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

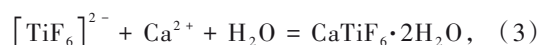
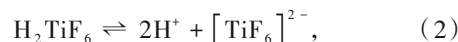
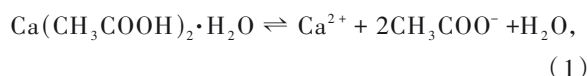
化合物	晶胞参数					残差因子	
	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/^\circ$	V/nm <sup>3</sup>	$R_w/\%$	$R_p/\%$
$\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.085 63(0)	0.949 91(9)	0.587 79(6)	98.95	0.598 783	13.31	11.00

动<sup>[24]</sup>,  $3\,509\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,623\text{ cm}^{-1}$ 两处的强振动峰则源于结构水分子和表面吸附水分子中O—H的特征振动<sup>[25]</sup>。基于 $\text{Ti}^{4+}$  ( $r=0.060\,5\text{ nm}$ )和 $\text{Mn}^{4+}$  ( $r=0.053\text{ nm}$ )离子半径相似的特点, $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 适于作为 $\text{Mn}^{4+}$ 掺杂氟化物荧光粉的基质。针对结晶水分子对结构的影响作用,亦合成水合氟化物 $\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  ( $X=\text{Ti, Si, Ge}$ )荧光粉,对比研究 $\text{Mn}^{4+}$ 在水合氟化物中的发光特性。

### 3.2 晶体形貌与形成机理

图2(a)为不同 $\text{Mn}^{4+}$ 掺杂浓度 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的XRD谱。如图所示,所有荧光粉XRD谱中的衍射峰位与 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准卡片一致(JCPDS No. 41-1063),说明制备得到了纯相 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉, $\text{Mn}^{4+}$ 的掺杂并未引起不纯。随着阳离子半径较小的 $\text{Mn}^{4+}$ 掺杂浓度提高, $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉晶格收缩,晶面间距减小,XRD衍射峰向大角度方向移动,表明 $\text{Mn}^{4+}$ 有效掺杂进入 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶格。 $\text{Mn}^{4+}$ 的有效掺杂浓度较低,主要与合成条件以及晶体结构有关。该反应体系的酸性较弱,较难维持 $\text{Mn}^{4+}$ 离子与基质间的离子交换过程,过剩的 $\text{Mn}^{4+}$ 溶于溶剂中流走。另外, $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含有结构水分子,结构稳定性较差且吸水性较强,难以使 $\text{Mn}^{4+}$ 有效掺杂进入基质晶格。其他具有非八面体取代格位的氟化物红色荧光粉的最优掺杂浓度也较低,如 $\text{KTeF}_5:0.23\%\text{Mn}^{4+}$ <sup>[26]</sup>。图2(b)、(c)给出了 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 的SEM形貌图和元素分布图。由图2(b)可

知, $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉呈现扁斜方柱外形,长度约为 $3 \sim 50\ \mu\text{m}$ ,颗粒表面光洁平整,棱角分明,表明制备得到的 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉具有良好的结晶度。从荧光粉的元素分布mapping图(图2(c))可看出Ca、Ti、F、O、Mn元素均匀地分布于样品表面,说明荧光粉表层均匀掺杂着 $\text{Mn}^{4+}$ 离子。根据晶体结构和微观形貌,可推测 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的晶体生长机理如下。晶体生长是晶核在微晶表面不断堆积的过程。反应溶液中含有 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}^+:\text{F}^-:\text{Ca}^{2+}:\text{[TiF}_6\text{]}^{2-}:\text{[MnF}_6\text{]}^{2-}$ 和 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶核。在 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶胞结构中(图2(d)),Ti—F和Ca—F原子层裸露在(001)晶面。阴阳离子以及 $\text{H}_2\text{O}$ 选择性吸附在(001)晶面,使晶体沿[001]晶面取向生长,形成扁斜方柱体。扁斜方柱体表面为(121)晶面,与 $(12\bar{1})$ 为等效面,对应于XRD衍射谱中最强衍射峰(图2(a))。根据 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的合成步骤,先将 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,形成 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液;再将其缓慢匀速滴入 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 溶液,生成目标荧光粉。推测该荧光粉的形成机理如下:



在合成过程中,保持均匀的阴阳离子混合速度,使晶核形成过程中能均匀分散于溶液中,最后长大成分散、形貌均一的扁斜方柱体颗粒 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 。

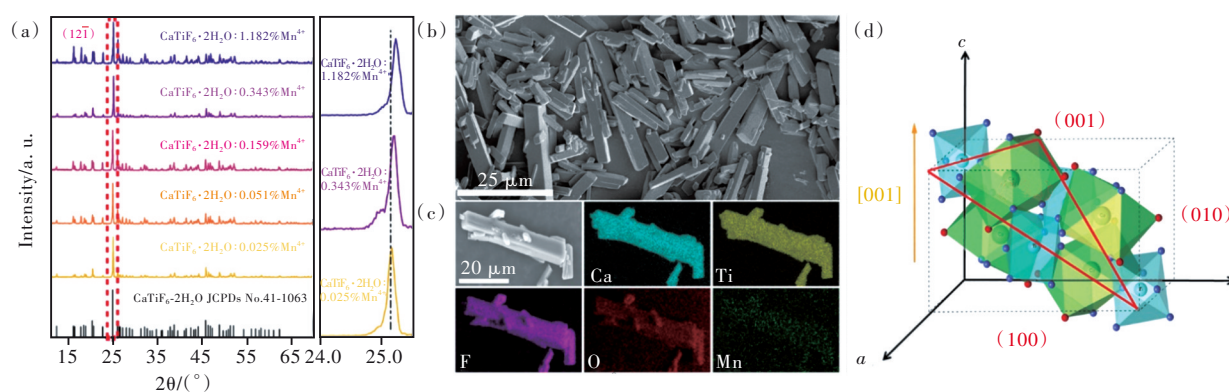


图2 (a)不同 $\text{Mn}^{4+}$ 掺杂浓度 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的XRD谱; $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 的扫描电镜照片(b)及元素分布图(c);(d) $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉晶面取向生长示意图。

Fig.2 (a) XRD patterns of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  samples with different  $\text{Mn}^{4+}$  doping concentrations. SEM image(b) and EDS elemental mapping images(c) of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ . (d) Schematic diagram of crystal orientation growth.

### 3.3 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 的发光性能

$\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在298 K的激发光谱和发射光谱如图3(a)所示,与其他 $\text{Mn}^{4+}$ 掺杂氟

化物荧光粉的发射光谱形状基本一致<sup>[27]</sup>。 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 在372 nm和486 nm处有两个宽带激发峰,分别归属于 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 自旋

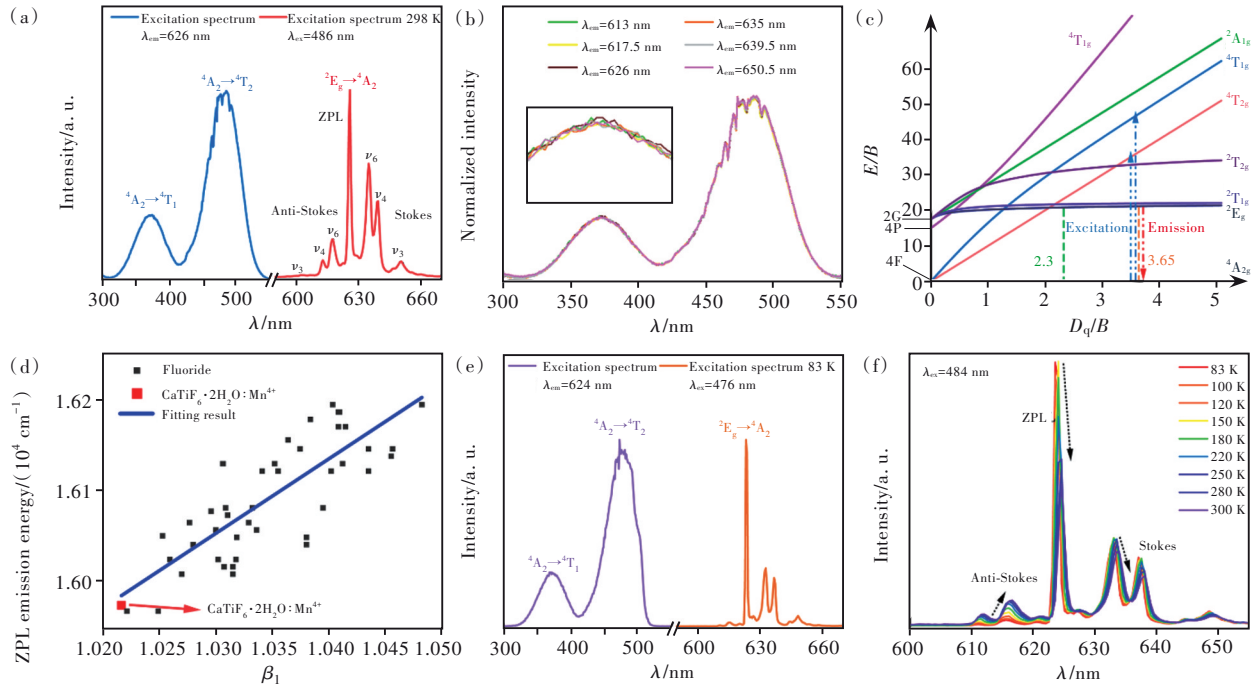


图3  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  的室温激发与发射光谱(a), 以及各个发射峰的归一化激发光谱(b); (c)  $\text{Mn}^{2+}$  离子( $3d^3$ ) 在八面体场下的 Tanabe-Sugano 能级图; (d) 不同  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂氟化物红粉的  ${}^2E_g$  发射能大小与  $\beta_1$  的关系; (e)  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  在 83 K 时的激发与发射光谱; (f)  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  在 83 ~ 300 K 的发射光谱。

Fig.3 Excitation and emission spectra (a), normalized excitation spectra (b) monitored different emission peaks of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  at room temperature. (c) Tanabe-Sugano energy diagram of  $\text{Mn}^{2+}$  ions ( $3d^3$ ) in octahedral crystal field. (d) The relationship between the  ${}^2E_g$  energy level of  $\text{Mn}^{2+}$  doped fluorides and the calculated nephelauxetic ratio  $\beta_1$ . (e) Excitation and emission spectra of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  at 83 K. (f) Temperature-dependent emission spectra of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  ranging from 83 K to 300 K.

允许跃迁, 可被商业 InGaN 蓝光芯片 (450~480 nm) 高效激发。在 486 nm 激发下,  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  发射源于  $\text{Mn}^{2+}$  自旋禁戒的  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁, 包含 603, 613, 617.5, 626, 635, 639.5 nm 及 650.5 nm 7 个特征锐线振动峰, 分别对应于 anti-Stokes 跃迁的  $\nu_3, \nu_4, \nu_6$  振动模式, ZPL 和 Stokes 跃迁的  $\nu_6, \nu_4, \nu_3$  振动模式。值得注意的是,  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  的 Stokes- $\nu_6$  发射波长较长, 位于 635 nm。更有意思的是, 源于  $[\text{TiF}_6]$  八面体的高度扭曲, 该荧光粉发射极强的 ZPL, 其积分强度是  $\nu_6$  的 1.65 倍, 并能够有效提高暖白光 LED 的显色指数 ( $R_a$  和  $R_9$ )。  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  发射光谱的色坐标为 (0.701, 0.299), 其  $x$  分量 0.701 大于绝大多数氟化物红粉的色坐标  $x$  值 ( $0.68 \leq x \leq 0.69$ ), 在色度图上更接近人眼敏感的红光边界 650 nm (色坐标  $x \sim 0.72$ ), 得到更深的红光, 有利于拓宽背光源的色域。利用色纯度公式计算荧光粉的色纯度  $P$ :

$$P = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 - (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 - (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (4)$$

其中  $(x, y)$ 、 $(x_i, y_i)$  和  $(x_d, y_d)$  分别是荧光粉、等能白光以及光源主波长的色坐标。经计算,  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  的色纯度为 99.8%, 接近 100% 的单色光。另外, 监测各个发射峰的激发来源, 如图 3(b) 所示, 其归一化激发光谱完全重合, 表明  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  的发射来源于同一个发光中心, 并且晶格中只存在一种  $\text{Mn}^{2+}$  发光中心。

由于  $\text{Mn}^{2+}$  具有裸露的  $3d^3$  外层电子, 其发光行为受局部晶体场环境影响显著<sup>[28]</sup>。  $\text{Mn}^{2+}$  所在格位的晶体场强度  $D_q$  及相关 Racah 参数  $B, C$  可由以下公式计算得出:

$$D_q = E({}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2)/10, \quad (5)$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(x - 8)}{x^2 - 10x}, \quad (6)$$

$$x = \frac{E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1) - E({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)}{D_q}, \quad (7)$$

$$\frac{E({}^2E_g \rightarrow {}^4A_2)}{B} = \frac{3.05C}{B} - \frac{1.8B}{D_q} + 7.9, \quad (8)$$

$\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  和  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$  跃迁能量分别为 26 843, 20 737, 15 974  $\text{cm}^{-1}$ 。根据

公式(5)~(8)计算出 Mn<sup>4+</sup>在格位中的晶体场强度参数  $D_q$ 、 $B$ 、 $C$  分别为 2 073. 7, 568. 13, 3 857. 73 cm<sup>-1</sup>, 计算  $D_q/B$  的值为 3. 65。根据 Mn<sup>4+</sup>(d<sup>3</sup>) 在八面体场下的 Tanabe-Sugano 能级图(图 3(c)), 八面体场的  $D_q/B$  值大于 2. 3, 属于强晶体场。氟化物因 F 离子具有最强的电负性, 表现出较强离子性, 化合物的晶体场强度大。目前, 绝大多数 Mn<sup>4+</sup> 掺杂氟化物荧光粉的  $D_q/B$  值在 3~4. 5 之间。与之相比, Mn<sup>4+</sup> 在 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O 中受到晶体场强度相对较弱,  $E/B$  较小, 发光波长较长。Mn<sup>4+</sup> <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 能级的发射能  $E$  大小强烈依赖于 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 中 Mn—F 键的共价性, 可通过计算 Mn—F 键的电子云膨胀效应  $\beta_1$  评估<sup>[28]</sup>:

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2}, \quad (9)$$

其中  $B_0$  (1 160 cm<sup>-1</sup>) 与  $C_0$  (4 303 cm<sup>-1</sup>) 为自由离子 Mn<sup>4+</sup> 的 Racah 常数, 经计算得  $\beta_1$  的值为 1. 021。目前, Mn<sup>4+</sup> 掺杂氟化物荧光粉的  $\beta_1$  值主要在 1. 02 ~ 1. 05 之间。图 3(d) 为不同 Mn<sup>4+</sup> 掺杂氟化物的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 发射能  $E$  与计算所得  $\beta_1$  的函数关系, 揭示了 Mn<sup>4+</sup> 掺杂氟化物荧光粉的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 发射能正相关于  $\beta_1$  值。 $\beta_1$  越小, 荧光粉中 Mn—F 键的共价性越强, 电子云膨胀效应越强, <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 能级越低, Mn<sup>4+</sup> 的发射波长越长, 这与 Brik、Adachi 等的研究结果相吻合<sup>[29-30]</sup>。这一结果表明, CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 的 Mn—F 键的共价性强是使 Stokes- $\nu_6$  发射波长较长的主要原因。

Mn<sup>4+</sup> 的电子跃迁耦合了晶格振动, 当占据在非反演中心对称格位, 少量相反宇称波函数混入 d 轨道波函数, 使宇称禁戒选律得以放宽, 实现多重锐线发射<sup>[26]</sup>。为研究 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 的电子跃迁特性, 测试了其在低温 83~300 K 的发光行为。图 3(e) 为 83 K 时 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 的激发光谱与发射光谱。监测 624 nm 发射峰, 得到位于 372 nm 与 476 nm 的两个宽带激发峰, 分别来源于自旋允许的 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub> 和 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub> 跃迁, 如图 3(e) 中的紫线所示。在 476 nm 的激发下, 发射光谱含有 615. 5, 624, 634, 637, 648. 5 nm 的发射峰, 分别来源于 anti-Stokes 跃迁的  $\nu_6$  振动、ZPL 和 Stokes 跃迁的  $\nu_6$ 、 $\nu_4$ 、 $\nu_3$  振动发射。在低温下, Mn<sup>4+</sup> 的电子跃迁与基质晶格振动耦合作用弱, anti-Stokes 发射强度低, ZPL 发射强度极强。图 3(f) 为 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 在 83~300 K 的发射光谱。随着温度升高, CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 的 ZPL 和 Stokes 跃迁发射强度逐渐下降, 发射峰轻微地红移与宽化, 这是由于高温

下晶格振动加剧引起荧光猝灭, 且晶格膨胀使晶体场强度下降。与之不同的是, anti-Stokes 发射强度随着温度升高而逐渐增强。对于振动边带发射, Stokes 发射的跃迁几率  $W_s(T)$  以及 anti-Stokes 发射的跃迁几率  $W_a(T)$  与温度  $T$  的关系如下所示<sup>[2]</sup>:

$$W_s(T) = D \cdot \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \quad (10)$$

$$W_a(T) = D \cdot \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \quad (11)$$

其中  $D$  为比例系数,  $\hbar\omega$  为对应振动模式的能量,  $k$  为玻尔兹曼常数。上述两公式表明, 提高温度能够使  $W_s(T)$  和  $W_a(T)$  增加, 并且  $W_a(T)$  值的增加速率更快。同时, 温度升高亦使无辐射跃迁增强猝灭发光。因此, Mn<sup>4+</sup> 的温度依赖发光行为是高温下辐射跃迁和非辐射跃迁增强相互竞争的结果。

图 4(a) 为不同 Mn<sup>4+</sup> 掺杂浓度 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:  $x\%$  Mn<sup>4+</sup> 荧光粉的发射光谱。在 486 nm 蓝光激发下, 随着掺杂浓度增加, 发光强度逐渐增强, 在掺杂浓度为 0. 343% 时达到最大值, 随后发生浓度猝灭, 如图 4(a) 中插图。最优掺杂样品的量子效率为 42. 7%。图 4(b) 是 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:  $x\%$  Mn<sup>4+</sup> 荧光粉的荧光衰减曲线, 所有衰减曲线均符合单指数衰减特性。随着掺杂浓度的增加, 荧光寿命从 2. 28 ms 仅降低到 2. 20 ms, 远小于 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> 的荧光寿命 (~6 ms), 可应用于大功率 LED 器件而无激发饱和吸收效应<sup>[31]</sup>。总体来看, 随着 Mn<sup>4+</sup> 浓度的增加, 荧光粉荧光寿命的下降程度较小, 可能的原因是 Mn<sup>4+</sup> 的离子半径与 Ti<sup>4+</sup> 的离子半径相近, Mn<sup>4+</sup> 掺杂量的增加并未明显缩短 Mn-Mn 的间距, 非辐射跃迁较小。此外, 单指数的荧光衰减行为也表明 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 只含有一种 Mn<sup>4+</sup> 发光中心<sup>[32]</sup>, 与晶体结构中只有一种 [TiF<sub>6</sub>] 八面体对应。氟化物属于离子晶体, 具有很强的水解能力, 导致 Mn<sup>4+</sup> 掺杂氟化物荧光粉耐湿性能差, 猝灭发光。尤其水合物更易于吸附空气水分子。如图 4(c)、(d) 所示, CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 在去离子水中浸泡 1 h 后近乎完全猝灭。在该荧光粉表面包覆疏水 OA 层, 防止荧光粉表面直接接触水分子, 在水中浸泡 1 h 后仍保持 73% 的发光效率, 耐湿性能得到显著提升。

图 5(a) 为 CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0. 343% Mn<sup>4+</sup> 在 298 ~ 473 K 的变温发射光谱。随着温度的升高, CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup> 发生荧光热猝灭, 发光强度下降。在 448 K 时, 该荧光粉发光强度稍微增强(图 5(b)), 发射光谱形状发生明显变化, 如图 5(b) 中

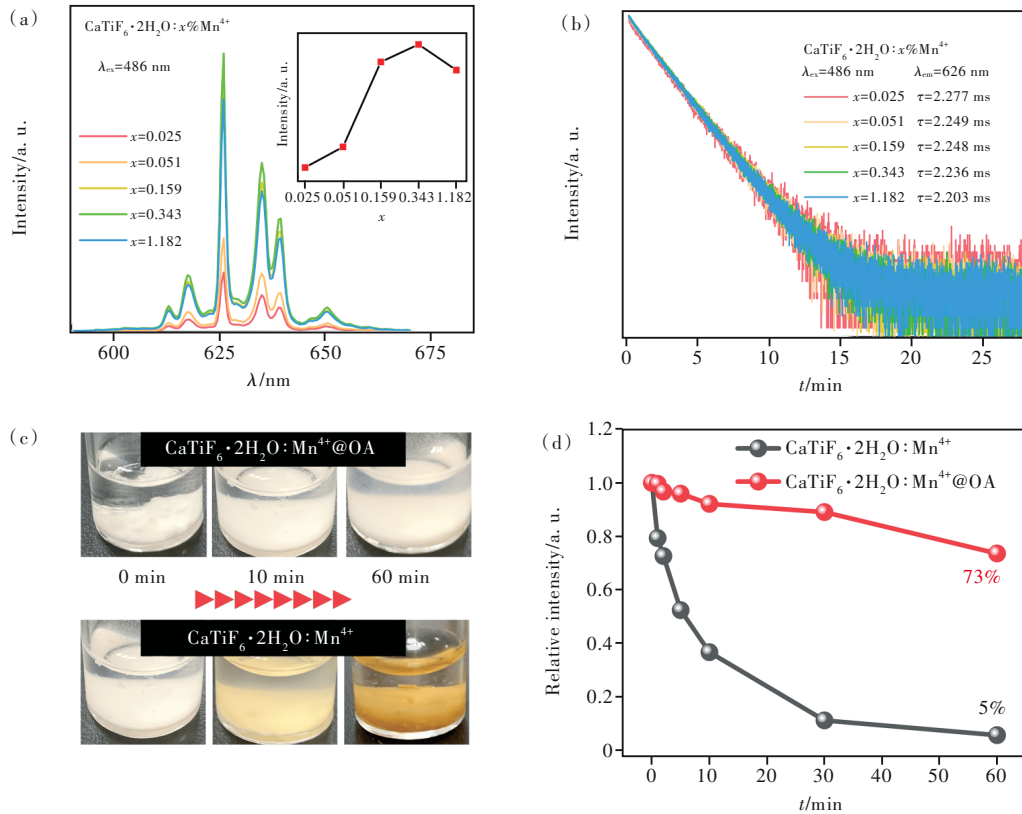


图4  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : x\% \text{Mn}^{4+}$  的发射光谱与发光强度随浓度变化曲线(插图)(a)和荧光衰减曲线(b);  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  荧光粉浸泡在去离子水中不同时间的照片(c)和发光强度(d)。

Fig.4 Emission spectra, emission intensity variations(inset) (a) and decay curves(b) of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : x\% \text{Mn}^{4+}$ . Photos(c), and luminescence intensities(d) of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  soaked in water with different extensions.

插图所示。结合前文基质的结构稳定性行为(图1(d))可知,  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  在 423 K 前发光强度快速下降主要是因为高温晶格振动以及表面吸附的水分子脱去加剧了晶格振动, 猝灭发光; 在 448 K (175 °C) 失去结构水分子, 晶体结构转变为  $\text{CaTiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ , 使  $\text{Mn}^{4+}$  的局部配位环境发生变化, 从而改变其发光性能。  $\text{CaTiF}_6$  属于三方晶系, 空间群为  $R\bar{3}mH$ , 结构中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  都与 6 个  $\text{F}^-$  离子相连形成八面体,  $[\text{TiF}_6]$  八面体的  $\text{Ti}-\text{F}$  键长均为 0.192 5 nm, 键角  $\angle \text{FTiF}$  为  $180^\circ$  (图 1(c))。与  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  相比,  $\text{CaTiF}_6$  具有较短  $\text{Ti}-\text{F}$  键长、高结构对称性和较高结构稳定性。因此, 在 423 ~ 448 K, 荧光粉的发光强度突然轻微增强, 发射光谱轻微蓝移且无 ZPL 产生(图 5(c))。脱去结构水分子前后的荧光粉晶体形貌与尺寸并未发生明显变化(图 S1(a))。温度达到 473 K 后, 发光强度因剧烈的热猝灭效应而下降。室温下,  $\text{CaTiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  的发射强度很弱(图 5(c)插图), 两天内能够充分吸水恢复成为  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$ , 但发射强度及 ZPL 强度不可逆(图 S1(b)、(c))。此外, 高温环境引

起荧光粉的发射光谱变化会导致光谱色坐标偏移, 影响荧光粉的光色稳定性<sup>[33]</sup>。  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  在不同温度下发射光谱的色坐标从 298 K 时的 (0.701, 0.299) 移动到 423 K 时的 (0.689, 0.310),  $x$  仅减小 0.012,  $y$  仅增加 0.002, 变化微小。使用色度位移 Chromaticity shift ( $\Delta E$ ) 来表征色坐标的稳定性, 计算公式如下<sup>[33]</sup>:

$$\Delta E = \sqrt{(u'_1 - u'_0)^2 + (v'_1 - v'_0)^2 + (w'_1 - w'_0)^2}, \quad (12)$$

其中  $u' = 4x / (3 - 2x + 12y)$ 、 $v' = 9y / (3 - 2x + 12y)$ 、 $w' = 1 - u' - v'$ 。  $x$  与  $y$  为 CIE 1931 中的坐标,  $u'$  与  $v'$  为  $u'v'$  均匀色空间中的色坐标, 而 0 与  $t$  则分别表示温度为 298 K 与选定温度时的对应参数。计算结果如图 5(d) 所示, 色度位移  $\Delta E$  的值随着温度升高而增大, 当温度达到 423 K 时  $\Delta E = 34 \times 10^{-3}$ , 小于 (Sr)  $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3 : \text{Eu}^{2+}$  的  $36 \times 10^{-3}$ <sup>[34]</sup>, 证明  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  具有良好的光色稳定性。

通常, 含结晶水荧光粉受高温影响晶格振动显著, 同时表面吸附水分子的挥发加剧热振动, 发生严重的荧光热猝灭行为。例如, 互为同构物的六水合氟化物  $\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  ( $X = \text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge}$ )



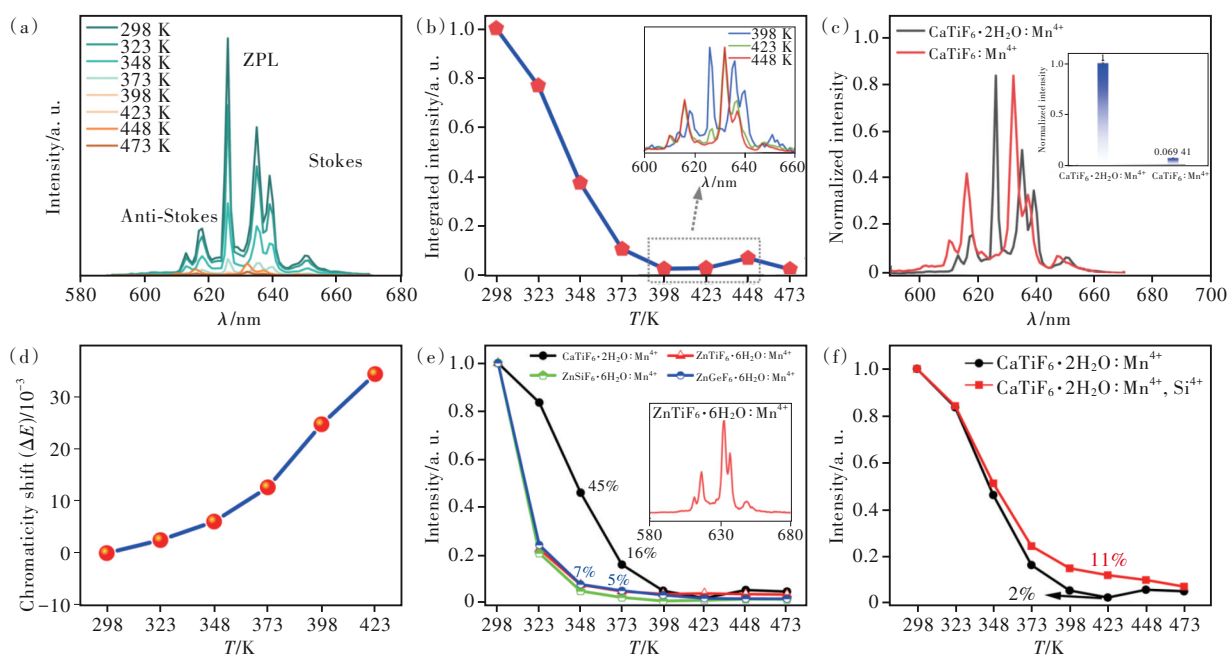


图5  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.343\% \text{Mn}^{4+}$ 在298 ~ 473 K的发射光谱(a)、积分强度(b); (c)  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$ 和  $\text{CaTiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ 的归一化发射光谱(插图为两者发光强度对比); (d)  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.343\% \text{Mn}^{4+}$ 的色度位移  $\Delta E$  变化曲线; (e)  $\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  ( $X = \text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge}$ )在298 ~ 473 K的发光强度变化; (f)  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}, \text{Si}^{4+}$ 的高温热猝灭行为。

Fig.5 Emission spectra(a), integrated intensities(b), and chromaticity shift  $\Delta E$ (d) of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 0.343\% \text{Mn}^{4+}$  as a function of temperature from 298 K to 473 K. (c) Normalized emission spectra of  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  and  $\text{CaTiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ . Temperature-dependent emission spectra of  $\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  ( $X = \text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge}$ )(e) and  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}, \text{Si}^{4+}$ (f).

属于三方晶系的  $R\bar{3}$  空间群, 结构中6个水分子与 Zn 键合, 形成  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$  八面体(图 S2)。如图 5(e)所示,  $\text{ZnXF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  均表现出相似的严重热猝灭行为, 且热稳定性远差于  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$ , 这可能与水分子在结构中的质量分数有关。水分子个数多, 受热晶格振动严重, 结构骨架稳定性差。另外, 基于结晶水分子在高温下易断键脱水形成新化合物的特点, 荧光粉的发光特性可能会发生改变。 $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  具有游离结晶水分子, 亦发生严重荧光热猝灭现象<sup>[22]</sup>。通过甲醇浸泡、真空除水和热处理的方式可以失去水分子, 改变发射光谱, 室温下可重新吸水复原<sup>[22]</sup>。其结晶水分子可逆脱附的现象与  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的相似。通常, 具有大尺寸孔道的刚性结构骨架容易发生可逆的结晶水吸附和脱去过程<sup>[22]</sup>, 该类水合氟化物荧光粉的荧光性能会在不同温度下因结构脱水而发生改变, 但热猝灭行为依然严重。为稳定荧光粉的结晶水, 削弱结晶水猝灭发光的关键在于提高基质结构刚性。在  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  中共掺 10% 阳离子半径较小的  $\text{Si}^{4+}$ , 使晶格收缩, 提高结构刚性和  $\text{Mn}^{4+}$  局部配位环境稳定性, 荧光粉的热稳定性得到轻微提升, 如图 5(f) 和图 S3

所示。

### 3.4 暖白光LED应用

将 YAG-04 黄色荧光粉、 $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉与蓝光 InGaN 芯片组合封装得到一个暖白光 LED。其电致发光光谱如图 6(a) 所示, 光谱由三部分组成, 分别来源于 InGaN 芯片的蓝光发射 (~460 nm)、黄色荧光粉 YAG-04 的黄光发射 (~550 nm) 以及  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉的红光发射 (~626 nm)。在 20 mA 驱动电流下, 该暖白光 LED 的色温 CCT 为 4 265 K, 显色指数  $R_a$ 、 $R_9$  分别为 90 和 68, 流明效率为 61 lm/W, 色坐标为 (0.367 4, 0.360 4), 落在近黑体轨迹上(图 6(b))。增加驱动电流, 该暖白光 LED 维持相似的发射光谱形状, 且无吸收饱和现象(图 6(c))。当驱动电流从 20 mA 增加到 240 mA 时, 色坐标从 (0.367 4, 0.360 4) 变化到 (0.352 5, 0.339 0), 如图 6(c) 插图所示。色温 CCT 增加 9%, 显色指数  $R_a$  从 90 下降到 82.4(图 6(d)), 流明效率从 61 lm/W 下降到 45 lm/W。驱动电流增加到 240 mA 时, 色坐标仍落在黑体轨迹上。以上较稳定的光电性能表明  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉在实际应用中有潜在的应用前景。表 3 对比了基于不同 ZPL 发射强

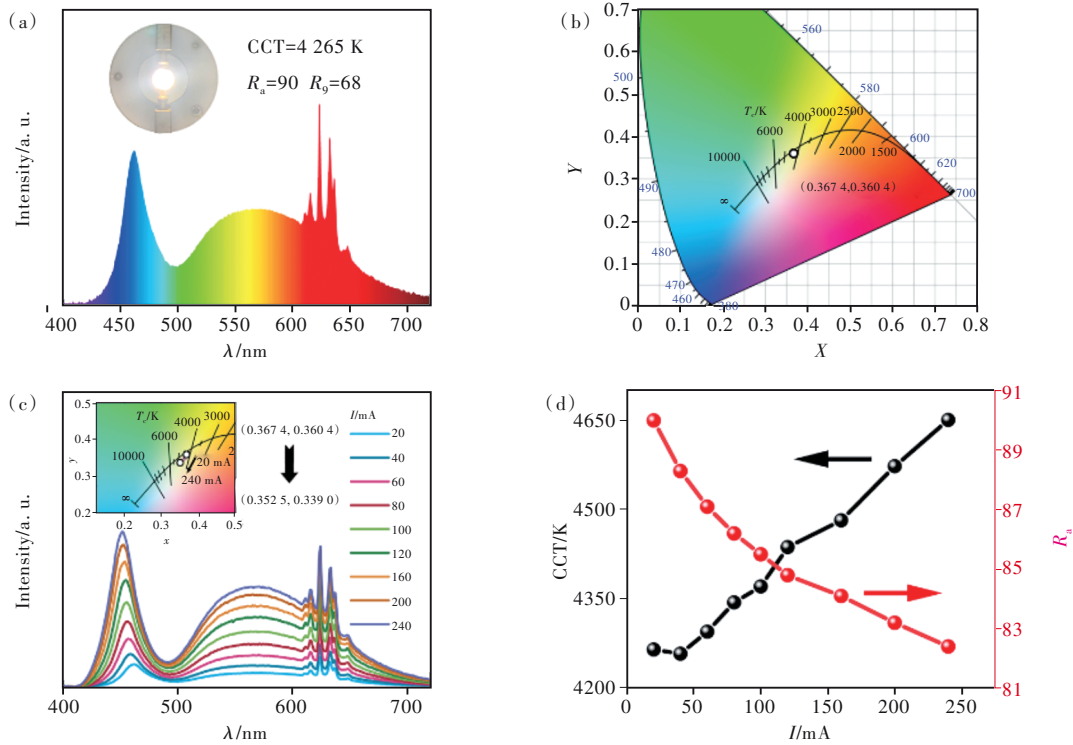


图 6 使用  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$ 、YAG:O4 与蓝光 LED 芯片组合封装所得暖白光 LED 的电致发光谱(a)、色坐标图(b)、不同驱动电流的光谱(插图为色坐标随驱动电流变化情况)(c)及不同驱动电流下的色温 CCT 与显色指数  $R_a$ (d)。

Fig.6 Electroluminescence spectrum(a), CIE chromaticity coordinates(b), drive current dependent electroluminescence spectrum(c), drive current dependent CCT and  $R_a$ (d) of w-LED fabricated using  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$ , YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  and a blue InGaN chip.

度的  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂氟化物荧光粉暖白光 LED 的光色性能。相比于弱 ZPL 发射的氟化物红粉, 强 ZPL 发射的氟化物红粉能够更有效地提高暖白光 LED 的显色指数, 使  $R_a$  高于 90,  $R_9$  高于 60。尤其是基于极强 ZPL 发射的  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$  或  $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$  红

粉, 均可在 CCT 高于 4 200 K 的白光 LED 中获得  $R_a$  高于 90 的超高显指暖白光, 表明发射位于 620 ~ 626 nm 的极强 ZPL 氟化物红粉能够显著地提高白光 LED 的显色指数  $R_a$ , 在高显色指数暖白光照明中有潜在的应用前景。

表 3 基于不同  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂氟化物荧光粉的暖白光 LED 的光色性能

Tab. 3 Photochromic properties of w-LED encapsulated with different  $\text{Mn}^{4+}$  doped fluoride phosphors

红色荧光粉	$I_{\text{ZPL}}$	峰值波长/nm	$R_a$	$R_9$	CCT/K	CIE	文献
$\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$	强	627.5	92.7	87	4 393	-	[12]
$\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6 : \text{Mn}^{4+}$	强	635	90.3	81	3 967	(0.382, 0.378)	[11]
$\text{Rb}_2\text{GeF}_6 : \text{Mn}^{4+}$	中等	630	90.8	79	3 349	(0.422, 0.414)	[14]
$\text{K}_2\text{NaAlF}_6 : \text{Mn}^{4+}$	中等	630	85.5	51	3 650	(0.402, 0.401)	[35]
$\text{Cs}_2\text{TiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$	弱	632	80.1	-	3 272	(0.415, 0.389)	[36]
$\text{BaTiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$	弱	631	83.5	-	4 213	(0.364, 0.338)	[37]
$\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18} : \text{Mn}^{4+}$	弱	633	83.8	-	3 402	-	[38]
$\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{4+}$	强	626	90.0	68	4 265	(0.367, 0.360)	本文

### 4 结 论

本文采用室温共沉淀法合成了一种新型的极强 ZPL 发射的氟化物红色荧光粉  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{Mn}^{4+}$ 。  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  具有属于单斜  $P21/n$  空间群的非对称性晶体结构, 为  $\text{Mn}^{4+}$  提供等价而畸变的取代环境, 获得了分别位于 626 nm 与 635 nm 处极强的 ZPL 和 Stokes- $\nu_6$  振动发射, ZPL/ $\nu_6$  发射强度比高达

1.65。晶体场强度计算结果 $D_q/B=3.65$ 和 $\beta_1=1.021$ 表明,Mn<sup>4+</sup>在CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O中受到的晶体场强度较弱,Mn—F键的共价性较强,是该荧光粉发射波长较长( $\lambda_{16}=635$  nm)的主要原因。进一步结合水合氟化物ZnXF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>(X=Ti, Si, Ge)和K<sub>2</sub>SnF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>的热猝灭行为,分析结晶水分子对Mn<sup>4+</sup>发光性能的影响。采用表面疏水化包覆和提高结构刚性的方式提高了CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>的发光稳定性。本文

以CaTiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:Mn<sup>4+</sup>作为红色荧光粉,获得了低温(CCT~4 265 K)、高显示指数( $R_a\sim 90$ )的暖白光LED,为超高显指暖白光LED用新型Mn<sup>4+</sup>掺杂氟化物窄带红粉的设计提供了新思路。

本文补充文件和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.20220310>。

## 参 考 文 献:

- [1] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(13): 11474-11513.
- [2] WANG B, LIN H, HUANG F, *et al.* Non-rare-earth BaMgAl<sub>10-2x</sub>O<sub>17</sub>:xMn<sup>4+</sup>, xMg<sup>2+</sup>: a narrow-band red phosphor for use as a high-power warm w-LED [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(10): 3515-3524.
- [3] ERDEMT, NIZAMOGLU S, SUN X W, *et al.* A photometric investigation of ultra-efficient LEDs with high color rendering index and high luminous efficacy employing nanocrystal quantum dot luminophores [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(1): 340-347.
- [4] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9(4): H22-H25.
- [5] CHEN Y B, WU K L, HE J, *et al.* A bright and moisture-resistant red-emitting Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> garnet phosphor for high-quality phosphor-converted white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(34): 8828-8835.
- [6] OHNO Y. Color rendering and luminous efficacy of white LED spectra [C]. *Proceedings of the Fourth International Conference on Solid State Lighting, Denver*, 2004: 88-98.
- [7] NGUYEN H D, LIU R S. Narrow-band red-emitting Mn<sup>4+</sup>-doped hexafluoride phosphors: synthesis, optoelectronic properties, and applications in white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(46): 10759-10775.
- [8] ZHU Y W, HUANG L, BRIK M G, *et al.* Anomalous photoluminescence from a K<sub>2</sub>LiInF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(24): 8085-8090.
- [9] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷, 等. Mn<sup>4+</sup>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<sup>4+</sup>-doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors [J]. *Sci. Sinica (Technol.)*, 2017, 47(11): 1111-1125. (in Chinese).
- [10] HOU Z Y, TANG X Y, LUO X F, *et al.* A green synthetic route to the highly efficient K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> narrow-band red phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(11): 2741-2746.
- [11] ZHOU Q, LIANG Z B, SHI D X, *et al.* Double sites occupancy of Mn<sup>4+</sup> in Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> with enhanced photoluminescence for white light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 832: 154884-1-9.
- [12] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a C<sub>2v</sub> group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn<sup>4+</sup>-activated oxyfluoride Na<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10524-10532.
- [13] WANG Z W, JI H P, ZHANG Z T, *et al.* Solution growth of millimeter-scale Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> single crystals for Mn<sup>4+</sup>-doping as red phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(10): 5077-5085.
- [14] WU W L, FANG M H, ZHOU W L, *et al.* High color rendering index of Rb<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3): 935-939.
- [15] ZHOU Q, WAN J, ZHOU Y Y, *et al.* Ultraintense zero-phonon line from a Mn<sup>4+</sup> red-emitting phosphor for high-quality backlight display applications [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(24): 19197-19205.
- [16] MING H, ZHANG J F, LIU S F, *et al.* A green synthetic route to K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>:Mn<sup>4+</sup> red phosphor for the application in warm white LED devices [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 86: 352-359.
- [17] ZHOU Y Y, MING H, ZHANG S, *et al.* Unveiling Mn<sup>4+</sup> substitution in oxyfluoride phosphor Rb<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup> applied to wide-gamut fast-response backlight displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 415: 128974-1-7.
- [18] TAN H Y, RONG M Z, ZHOU Y Y, *et al.* Luminescence behaviour of Mn<sup>4+</sup> ions in seven coordination environments of

- $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(23): 9654-9660.
- [ 19 ] WANG Z L, WANG N, YANG Z Y, *et al.* Luminescent properties of novel red-emitting phosphor  $\text{Na}_3\text{TaF}_8$  with non-equivalent doping of  $\text{Mn}^{4+}$  for LED backlighting [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 690-694.
- [ 20 ] ADACHI S. Full understanding of  $\text{KNaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  properties under hydrostatic pressure based on the Tanabe-Sugano energy-level diagram [J]. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118358-1-8.
- [ 21 ] ADACHI S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated fluoride phosphors: a review [J]. *J. Lumin.*, 2018, 197: 119-130.
- [ 22 ] ARAI Y, ADACHI S. Photoluminescent properties of  $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  hydrate phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(3): J81-J85.
- [ 23 ] BODE H, JENSSEN H, BANDTE F. Über eine neue Darstellung des Kalium-hexafluoromanganats ( IV ) [J]. *Angew. Chem.*, 1953, 65(11): 304-304.
- [ 24 ] CAI P Q, WANG S, XU T M, *et al.*  $\text{Mn}^{4+}$  doped zero-dimensional organic-inorganic hybrid material with narrow-red emission [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228: 117661-1-7.
- [ 25 ] ZHOU J B, CHEN Y Y, JIANG C Y, *et al.* High moisture resistance of an efficient  $\text{Mn}^{4+}$ -activated red phosphor  $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$  for WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 405: 126678.
- [ 26 ] DENG T T, SONG E H, SU J, *et al.* Stable narrowband red emission in fluorotellurate  $\text{KTeF}_5:\text{Mn}^{4+}$  via  $\text{Mn}^{4+}$  noncentral-site occupation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(16): 4418-4426.
- [ 27 ] 章伟, 何梦婷, 乔旭升, 等.  $\text{Mn}^{4+}$ 激活的典型LED红色荧光粉研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1345-1364.  
ZHANG W, HE M T, QIAO X S, *et al.* Research progress of  $\text{Mn}^{4+}$  activated typical LED red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1345-1364. (in Chinese).
- [ 28 ] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red  $\text{Mn}^{4+}$  luminescence in  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride LED phosphors [J]. *Light. Sci. Appl.*, 2018, 7: 8-1-13.
- [ 29 ] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M, *et al.* Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2015, 5(1): R3067-R3077.
- [ 30 ] ADACHI S. Review— $\text{Mn}^{4+}$ -activated red and deep red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(1): 016001-1-.
- [ 31 ] DU M M, TANG F, LONG J Q, *et al.* Optical and thermal behaviors of high efficient  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor prepared by modified two-step co-precipitation method [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 83: 316-323.
- [ 32 ] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Implementation of high color quality, high luminous warm WLED using efficient and thermally stable  $\text{Rb}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$  as red color converter [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 795: 453-461.
- [ 33 ] SONG E H, WANG J Q, SHI J H, *et al.* Highly efficient and thermally stable  $\text{K}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$  as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(10): 8805-8812.
- [ 34 ] ZHU Y W, HUANG L, ZOU R, *et al.* Hydrothermal synthesis, morphology and photoluminescent properties of an  $\text{Mn}^{4+}$ -doped novel red fluoride phosphor elpasolite  $\text{K}_2\text{LiAlF}_6$  [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(24): 5690-5695.
- [ 35 ] WANG L Y, SONG E H, DENG T T, *et al.* Luminescence properties and warm white LED application of a ternary-alkaline fluoride red phosphor  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$  [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(30): 9925-9933.
- [ 36 ] ZHOU Q, ZHOU Y Y, LIU Y, *et al.* A new and efficient red phosphor for solid-state lighting:  $\text{Cs}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(37): 9615-9619.
- [ 37 ] LIU Y, GAO G J, HUANG L, *et al.* Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of  $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ : an efficient red phosphor for warm white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(1): 127-133.
- [ 38 ] YANG Z Y, YANG Z F, WEI Q W, *et al.* Luminescence of red-emitting phosphor  $\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}:\text{Mn}^{4+}$  for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2019, 210: 408-412.



陈孔岚(1999-),男,广东清远人,硕士研究生,2021年于佛山科学技术学院获得学士学位,主要从事 $\text{Mn}^{4+}$ 激活红色荧光粉的研究。

E-mail: 15916191341@163.com



邓婷婷(1989-),女,广东茂名人,博士,副教授,2018年于华南理工大学获得博士学位,主要从事过渡金属/稀土离子掺杂无机发光材料的研究。

E-mail: tingtingdeng0803@163.com