

文章编号: 1000-7032(2023)05-0786-15

Mn⁴⁺激活氟氧化物强零声子线发射红光荧光粉

屈 巧¹, 张文睿¹, 贺璐璐², 姬海鹏^{1*}

(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. 郑州大学洛阳校区 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471099)

摘要: Mn⁴⁺离子³E_g→⁴A_{2g}跃迁是宇称和自旋禁戒跃迁,在Mn⁴⁺激活荧光粉中获得该跃迁的强零声子线(Zero Phonon Line, ZPL)荧光既有科学意义又有应用价值。本文对具有强ZPL发射特征的Mn⁴⁺激活氟氧化物红光荧光粉的制备、晶体结构和荧光性质进行总结。发现了一些规律:目前强ZPL发射氟氧化物荧光粉中心阳离子有Nb⁵⁺/Mo⁶⁺/Ta⁵⁺/W⁶⁺四种, Mn⁴⁺在其中掺杂时都为对高价态离子的不等价取代;基质晶格所含八面体形成畸变是获得强ZPL发射的必要条件; Mn⁴⁺在部分氟氧化物中ZPL可强于Stokes ν₆声子伴峰,而在部分氟氧化物中ZPL又弱于ν₆峰强度;强ZPL发射Mn⁴⁺激活氟氧化物荧光粉中ZPL波长位于619~628 nm之间,与Mn⁴⁺在常见氟化物中的发光能量接近;ZPL与ν₆峰的强度比不仅与基质化学组成有关,对于某一荧光粉,该比值也随制备方法的改变而变化。

关键词: Mn⁴⁺; 红光荧光粉; 零声子线; 氟氧化物

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220405

Mn⁴⁺-doped Red-emitting Oxyfluoride Phosphors with Intense Zero Phonon Line

QU Qiao¹, ZHANG Wenrui¹, HE Lulu², JI Haipeng^{1*}

(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. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University(Luoyang Campus), Luoyang 471099, China)

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

Abstract: The ²E_g→⁴A_{2g} transition of Mn⁴⁺ ion is parity- and spin-forbidden. For Mn⁴⁺-activated phosphors, it is of both scientific and industrial interest to obtain intense zero phonon line (ZPL) emission of this transition. In this review, the synthesis, crystal structure and luminescence property of Mn⁴⁺-doped oxyfluoride phosphors with intense ZPL were summarized. Some rules have been found. The cations forming octahedron in oxyfluoride phosphors with intense ZPL include Nb⁵⁺/Mo⁶⁺/Ta⁵⁺/W⁶⁺, which have higher valence state than Mn⁴⁺ and are heterovalent for Mn⁴⁺ substitution. Distortion of octahedron in the oxyfluoride host lattice is necessary to obtain intense ZPL. The ZPL can be more intense than the Stokes ν₆ phonon sideband emission in some oxyfluorides, while in some others, it can be lower than the ν₆ emission. The wavelength of the ZPL in typical oxyfluorides is ranging from 619 nm to 628 nm, close to the luminescence energy of Mn⁴⁺ in typical fluorides. The ZPL/ν₆(Stokes) intensity ratio is not only dependent on the chemical composition of the phosphor, but also varies with the preparation method for a specific phosphor.

Key words: Mn⁴⁺; red-emitting phosphor; zero phonon line; oxyfluoride

收稿日期: 2022-12-05; 修订日期: 2022-12-28

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(212102210180); 河南省青年人才托举工程项目(2022HYTP016)

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); Young Talents Lifting Project from Henan Association for Science and Technology(2022HYTP016)

1 引言

作为一种窄带短波红光荧光粉, K₂SiF₆: Mn⁴⁺已商业化应用于蓝光LED(半导体发光二极管)泵浦的白光光源。Mn⁴⁺离子²E_g→⁴A_{2g}发射跃迁为宇称禁戒和自旋禁戒跃迁。自旋-轨道耦合作用使得²G和⁴F谱项内具有相同总角动量J的能态间彼此混合,这种少量混杂使自旋跃迁选律ΔS=0不再完全适用;此外,由于某些分子振动可瞬间破坏分子的对称性,当这种振动发生时,状态失去“gerade”特性,使d-d跃迁变成一定程度的宇称允许^[1-2]。由于Mn⁴⁺在K₂SiF₆中取代Si⁴⁺后与F⁻形成正八面体配位,因此其发射光谱中仅观察到与反对称振动模式ν₃/ν₄/ν₆耦合的声子振动伴峰;最强峰为Stokes ν₆峰(630 nm),而位于620 nm的零声子线(Zero phonon line, ZPL)发射强度几乎为零^[3]。

当用于白光LED照明器件时,由人眼视觉敏感度曲线可知,如果Mn⁴⁺激活红光荧光粉发射波长蓝移,将有利于实现更高流明效率。比如,如果其ZPL峰强度提高使主发射峰从630 nm蓝移至620 nm,则人眼视觉敏感度将提升约10%。此外,由于强ZPL的获得主要来自于Mn⁴⁺微观配位八面体存在畸变所引起的宇称跃迁选律的部分解除,因此强ZPL发射Mn⁴⁺激活荧光粉中Mn⁴⁺ d-d跃迁几率常有所提高、荧光寿命有所缩短(相比于处于中心对称格位时Mn⁴⁺的荧光寿命而言)。随着液晶显示技术的发展,高刷新率背光显示屏对荧光粉的荧光寿命提出了更高要求,研发强ZPL荧光粉对研发短荧光寿命(如<4 ms)Mn⁴⁺激活荧光粉也有一定启发意义^[4]。

由d³离子的Tanabe-Sugano图可知, Mn⁴⁺ ²E_g→⁴A_{2g}发射跃迁能量受晶体场强度影响较小,主要由电子云膨胀效应决定。在氟化物中, Mn—F所

形成离子键键性相似而难以通过组分调整来调控Mn⁴⁺ ²E_g→⁴A_{2g}发射跃迁能量;但通过将Mn⁴⁺掺杂在具有不同畸变程度的八面体中可实现ZPL强度的调制^[5]从而实现620 nm主发光。当掺杂在氧化物中时,因电子云膨胀效应较强, Mn⁴⁺ ²E_g→⁴A_{2g}跃迁的能量通常较低;目前一些高发射能量氧化物荧光粉的发射波长(如MgAl₂O₄: Mn⁴⁺的主发射波长为651 nm^[6-8])仍远长于Mn⁴⁺激活氟化物荧光粉。因此,本文仅着眼于发光波长在短波红光区(≤630 nm)的强ZPL发射Mn⁴⁺激活荧光粉。这类荧光粉可分为氟氧化物和氟化物两类,尤其在氟氧化物中ZPL可远强于ν₆峰而使最强峰蓝移至~620 nm。本文首先综述氟氧化物基强ZPL发射荧光粉。不同组成的氟氧化物荧光粉表现出迥异的ZPL发射特征,而对于同一氟氧化物荧光粉,采用不同方法合成时得到的ZPL相对强度也不同^[9]。因此,本文对某一氟氧化物荧光粉,依次叙述其制备过程、晶体结构及荧光性质。而有的表现强ZPL发射的氟氧化物荧光粉,如K₂[MoO₂F₄]·H₂O: Mn⁴⁺^[10],考虑所含结构水对实际应用不利,本文暂不涵盖。

2 Mn⁴⁺激活氟氧化物强ZPL荧光粉

在氟氧化物中,中心阳离子M形成八面体配位时同时与O²⁻/F⁻成键;由于O²⁻/F⁻的离子半径和电负性不同,造成M—F/M—O的键长和键性相差较大,形成大畸变^[5]而有利于得到强ZPL。表1总结了目前报道的强ZPL发射Mn⁴⁺激活氟氧化物荧光粉;但也有些氟氧化物荧光粉表现弱ZPL发光,为进行对比,总结于表2。从表1可以看出,目前实现强ZPL发光的Mn⁴⁺激活氟氧化物的中心阳离子限于Nb⁵⁺/Mo⁶⁺/Ta⁵⁺/W⁶⁺四种,其都为高价态、离子半径都大于Mn⁴⁺六配位时的半径(0.053 nm);其在元素周期表中彼此紧邻,分别位于第V和VI副族。

表1 具有强ZPL发光特征的Mn⁴⁺激活氟氧化物荧光粉

Tab. 1 The Mn⁴⁺-doped oxyfluoride phosphors with intense ZPL emission

荧光粉组成	中心阳离子及其电子构型和六配位时离子半径	晶系/空间群	中心阳离子配位结构	八面体畸变指数⟨λ⟩和σ ^{2*}	ZPL波长/nm	I _{ZPL} /I _{ν₆}	荧光寿命/ms	参考文献
KNaMoO ₂ F ₄ : Mn ⁴⁺	Mo ⁶⁺ [Kr]4d ⁰ 0.059 nm	Tetragonal P4/nmm(129)	[MoO ₂ F ₄] O/F有序占位 两个对位O,其余为F	⟨λ⟩=1.021 5; σ ² =60.623 1	625	189.9%	4.58~3.15	[11]

表 1(续)

荧光粉组成	中心阳离子及其电子构型和六配位时离子半径	晶系/空间群	中心阳离子配位结构	八面体畸变指数 $\langle\lambda\rangle$ 和 σ^2	ZPL 波长/nm	I_{ZPL}/I_{v6}	荧光寿命/ms	参考文献
$\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$		Orthorhombic <i>Ama2</i> (40)	$[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ O/F 有序占位	$\langle\lambda\rangle=1.010\ 3$; $\sigma^2=32.335\ 0$	623	34.6%	3.88~2.98	[12]
$\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$	Mo^{6+} [Kr]4d ⁰ 0.059 nm	Orthorhombic <i>Amam</i> (63)	$[\text{MoF}_2(\text{O}/\text{F})_4]$ O/F 部分混合占位 2个对位F+4个混合占位的O/F	—	619	50.0%	2.46~3.18	[13]
$\text{K}_3\text{MoOF}_7:\text{Mn}^{4+}$		Triclinic <i>P-1</i> (2)	$[\text{MoOF}_5]$ O/F 有序占位	—	619	30.8%	—	[14]
$\text{Na}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$		Orthorhombic <i>Pbcn</i> (60)	$[\text{Nb}(\text{O}/\text{F})_2\text{F}_4]$ O/F 部分混合占位 4个F+2个混合占位的对位O/F	$\langle\lambda\rangle=1.018\ 4$; $\sigma^2=43.636\ 2$	620	117%	3.32	[15]
$\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$	Nb^{5+} [Kr]4d ⁰ 0.064 nm	Cubic <i>Pa-3</i> (205)	No data 八面体彼此孤立 ^[16]	—	628	待明确	—	[17]
$\text{K}_3(\text{NbOF}_5)(\text{HF}_2):\text{Mn}^{4+}$		Monoclinic <i>C2/c</i> (15)	$[\text{NbOF}_5]$ O/F 有序占位	—	621	33.1%	4.02~4.19	[18]
$\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$		Orthorhombic <i>Pbcn</i> (60)	$[\text{WO}_2\text{F}_4]$ O/F 有序占位 2个邻位O	$\langle\lambda\rangle=1.024\ 85$; $\sigma^2=78.531\ 6$	619	125% 171.1% 115.0%	2.59 4.05 —	[19] [20] [21]
$\text{LiNaWO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$	W^{6+} [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰	Orthorhombic <i>Pbcn</i> (60)	$[\text{WO}_2\text{F}_4]$ O/F 有序占位 2个邻位O	—	620	116.2%	1.21	[22]
$\text{KNaWO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$	0.060 nm	Orthorhombic <i>Pbcn</i> (60)	$[\text{WOF}(\text{O}/\text{F})_4]$ O/F 部分混合配位	—	620	160.0%	2.02	[22]
$\text{K}_3\text{WOF}_7:\text{Mn}^{4+}$		Orthorhombic <i>P2_1/c</i> (14)	$[\text{W}(\text{O}/\text{F})_2\text{F}_4]$ O/F 部分混合占位 4个F+2个混合占位的邻位O/F	—	619	23.2%	—	[23]
$\text{K}_3\text{TaO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$	Ta^{5+} [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 0.064 nm	Tetragonal <i>I4/mmm</i> (139)	$[\text{TaO}_2\text{F}_4]$ O/F 有序占位 2个对位O	$\langle\lambda\rangle=1.002\ 2$; $\sigma^2=0$	620	43.1%	3.87~4.24	[24]
$\text{K}_3\text{TaOF}_6:\text{Mn}^{4+}$		Cubic <i>Fm-3m</i> (225)	—	—	620	56%	—	[25]

*八面体畸变指数 $\langle\lambda\rangle$ 和 σ^2 的计算方法见正文中公式(2)和(3);计算时所用cif文件及键长键角信息列于补充文件。#一些氟氧化物的八面体畸变指数未给出,因为数据库中未收录其晶体学信息文件(cif)。

表 2 具有弱 ZPL 发光特征的 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉Tab. 2 The Mn^{4+} -doped oxyfluoride phosphors with weak ZPL emission

荧光粉组成	中心阳离子及其电子构型和六配位时离子半径	晶系/空间群	中心阳离子配位结构	八面体畸变指数 $\langle\lambda\rangle$ 和 σ^2	ZPL 波长/nm	I_{ZPL}	荧光寿命/ms	参考文献
$\text{CsMoO}_2\text{F}_3:\text{Mn}^{4+}$	Mo^{6+} [Kr]4d ⁰ 0.059 nm	Orthorhombic <i>Imma</i> (74)	$[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ O/F 有序占位 两个邻位O,其余为F	—	625	weak	1.88	[26]

表2(续)

荧光粉组成	中心阳离子及其电子构型和六配位时离子半径	晶系/空间群	中心阳离子配位结构	八面体畸变指数 $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2	ZPL 波长/nm	I_{ZPL}	荧光寿命/ms	参考文献
Rb ₂ NbOF ₅ :Mn ⁴⁺		Trigonal <i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (164)	[Nb(O/F) ₆] O/F混合占位 ^[27]	$\langle \lambda \rangle=1$; $\sigma^2=0$	622	weak	4.61~5.02	[28]
Cs ₂ NbOF ₅ :Mn ⁴⁺	Nb ⁵⁺ [Kr]4d ⁰ 0.064 nm	Trigonal <i>P</i> 3 <i>m</i> 1 (156)	[Nb(O/F) ₆] O/F混合占位 八面体彼此孤立 ^[29]	$\langle \lambda \rangle=1$; $\sigma^2=0$	620	weak	2.95	[30]
Rb ₅ Nb ₃ OF ₁₈ :Mn ⁴⁺		Tetragonal <i>I</i> 4 <i>cm</i> (108)	[NbO ₂ F ₄] ₄ +[NbF ₇] 其中[NbO ₂ F ₄] ₄ 中O/F有序占位,O呈对位分布	—	620	weak	4.28	[31]
Rb ₂ WO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	W ⁶⁺ [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 0.060 nm	Trigonal <i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (164)	[WO ₂ F ₄] O/F混合占位	$\langle \lambda \rangle=1.0008$; $\sigma^2=2.7065$ 各键长为 0.188692(8) nm	620	weak	2.15	[32]
Cs ₂ WO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺		Trigonal <i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (164)	[WO ₂ F ₄] O/F混合占位	—	623	weak	3.20	[33]

2.1 以 Mo⁶⁺为中心阳离子的氟氧化物荧光粉

2.1.1 KNaMoO₂F₄:Mn⁴⁺

2021年,五邑大学Wu等^[11]报道采用共沉淀方法制备KNaMoO₂F₄:Mn⁴⁺。将5 mmol MoO₃溶解于2.5 mL HF酸(40%)中,然后加入5 mmol KF和5 mmol NaF以及适量K₂MnF₆,将沉淀离心、洗涤、干燥后得到产物。在KNaMoO₂F₄结构中,Mo⁶⁺与2个对位O²⁻

及4个F⁻形成畸变八面体(图1(a));所成键中有一个短Mo—O1(0.16718 nm)、一个长Mo—O2(0.21110 nm)和4个长Mo—F(0.19074 nm)键。同时,O2—Mo—F键角为80.93°。当Mn⁴⁺掺入KNaMoO₂F₄中时取代Mo⁶⁺离子,导致形成点缺陷如Mn_{Mo}^{''}和Mn_i^{···}[11]。其发射光谱中ZPL(625 nm)与ν₆声子伴峰(632 nm)的强度比高达189.9%(图1(b))。

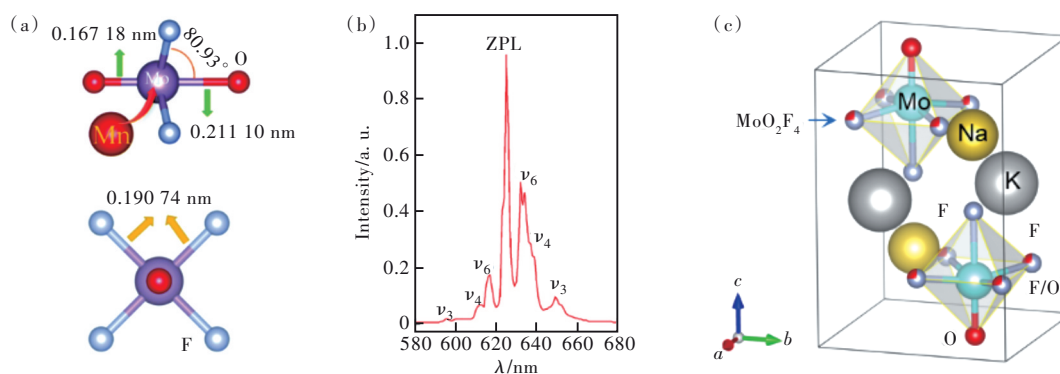


图1 (a)KNaMoO₂F₄结构中所含[MoO₂F₄]八面体;(b)KNaMoO₂F₄:Mn⁴⁺的室温发射光谱($\lambda_{ex}=475$ nm);(c)由ICDD No. 04-019-2938信息绘制的KNaMoO₂F₄晶胞。

Fig. 1 (a) Octahedron coordination in KNaMoO₂F₄. (b) Room temperature emission spectrum of KNaMoO₂F₄:Mn⁴⁺ ($\lambda_{ex}=475$ nm). (c) Unit cell of KNaMoO₂F₄ drawn using the information given by ICDD No. 04-019-2938.

不过,Wu等^[11]以KNaMoO₂F₄(ICSD 422707)为模型对KNaMoO₂F₄:0.01Mn⁴⁺进行的粉末衍射精修得到的该化合物的晶体结构与ICDD数据库中所收录的KNaMoO₂F₄(04-019-2938)结构不同;在后者给出的结构中(图1(c)),Mo⁶⁺与1个O²⁻、1个F⁻以及4个混合占位的O/F形成畸变八面体

配位。

2.1.2 Rb₂MoO₂F₄:Mn⁴⁺

2021年,华南理工大学周亚运等^[12]采用共沉淀法合成了Rb₂MoO₂F₄:Mn⁴⁺。将10 mmol MoO₃、20 mmol RbF和适量K₂MnF₆加入5 mL HF(48%)中搅拌2 h,收集沉淀、洗涤后得到产物。

$\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ 为斜方晶系,空间群为 $Ama2$;其中 Mo^{6+} 与2个邻位 O^{2-} 以及4个 F^- 形成畸变八面体(图2(a))。理论计算表明, Mn^{4+} 取代 Mo^{6+} 并不形成 $[\text{MnO}_2\text{F}_4]$ 而是形成畸变的 $[\text{MnF}_6]$ 八面体(图2(b)),键角 $\angle\text{F1-Mn-F3}$ 为 178.47° , $\angle\text{F5-Mn-F6}$ 为

179.18° 。发射光谱中,ZPL(625 nm)与 ν_6 (632 nm)的强度比为34.6%(图2(c))。5% Mn 掺杂样品的荧光寿命为3.55 ms,应用于高刷新率液晶显示背光源时,在图像拖尾程度方面明显优于商用 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉(荧光寿命8.08 ms)。

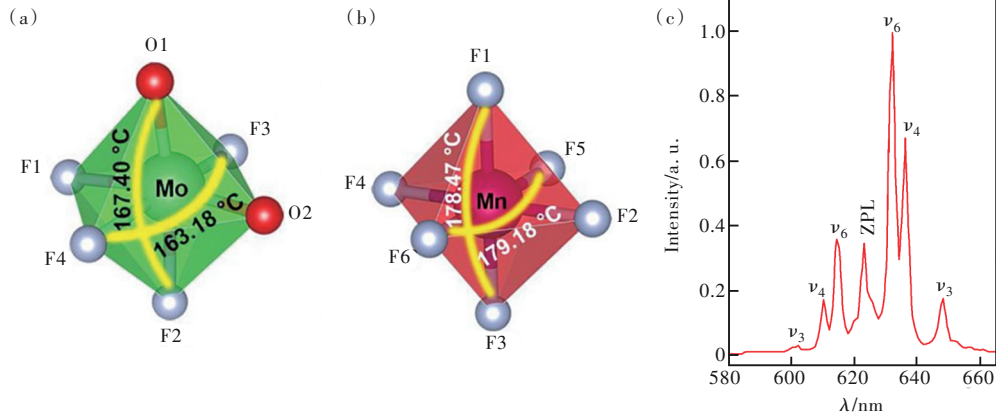


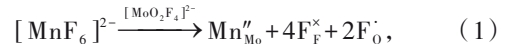
图2 (a) $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ 中所含 $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ 畸变八面体;(b)经理论计算优化后的 $[\text{MnF}_6]$ 畸变八面体;(c) $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=468$ nm)。

Fig.2 (a)Distorted $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ octahedron in the unit cell of $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. (b) $[\text{MnF}_6]$ octahedron optimized by theoretical calculation. (c)Emission spectrum of $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=468$ nm).

2. 1. 3 $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$

2020年,江西理工大学叶信宇教授课题组^[13]采用共沉淀方法制备了 $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 。将5 mmol MoO_3 溶解于5 mL HF酸(40%)中,然后加入0.2 mmol K_2MnF_6 ,搅拌5 min后再加入50 mmol CsF ,搅拌1 h后陈化6 h得到产物。当改变 CsF 与 MoO_3 比例时,分别可得到或 CsMoO_2F_3 ,或 $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$,或两者的混合物。作者以 $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (ICSD 9710)为结构模型,对纯相 $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 的X射线衍射谱进行精修,可知 $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ 为斜方晶系,空间群为 $Amam$;且 $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ 八面体中2个 F^- 离子对位

分布,其余4个格位彼此等效,由O/F混合占据(图3(a))。 Mo^{6+} 偏向其中一个对位分布的 F^- 而形成八面体畸变。 $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 的室温发射光谱中ZPL和Stokes ν_6 发射峰分别位于619 nm和634 nm,ZPL与 ν_6 峰的强度比为50%(图3(b))。作者认为 Mn^{4+} 不等价取代 Mo^{6+} 的电荷平衡机制可由Kröger-Vink方程表示为:



在具有类似化学组成的 CsMoO_2F_3 中, Mn^{4+} 却表现出弱的ZPL发射。2020年,叶信宇教授^[26]又报道了采用共沉淀法制备 $\text{CsMoO}_2\text{F}_3:\text{Mn}^{4+}$ 。首先将5 mmol MoO_3

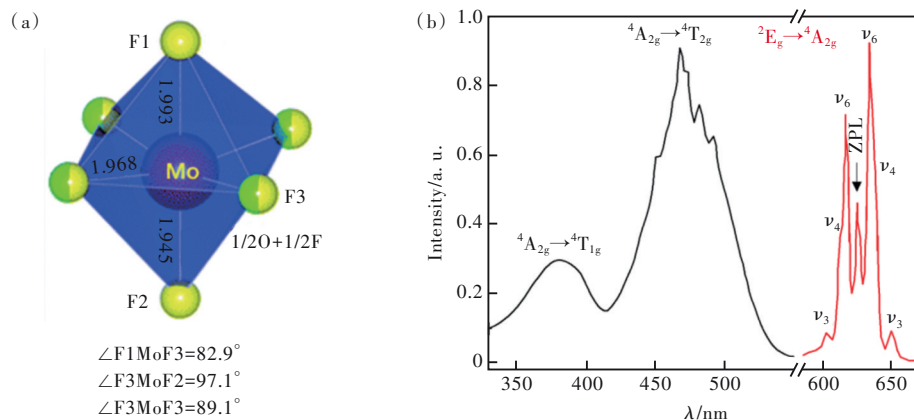


图3 (a) $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ 晶胞中所含 $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ 八面体;(b) $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 的激发($\lambda_{\text{em}}=619$ nm)与发射($\lambda_{\text{ex}}=468$ nm)光谱。

Fig.3 (a) $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ octahedron in $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$. (b) Excitation ($\lambda_{\text{em}}=619$ nm) and emission ($\lambda_{\text{ex}}=468$ nm) spectra of $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$.

溶于1.6 mL HF(40%),再加入0.3 mmol K_2MnF_6 并搅拌5 min,然后加入7 mmol CsF搅拌1 h再陈化6 h后收集沉淀。 $CsMoO_2F_3$ 为斜方晶系,空间群为 $Im\bar{m}a$,其中 Mo^{6+} 与2个邻位 O^{2-} 和4个F成键, O^{2-} 和F有

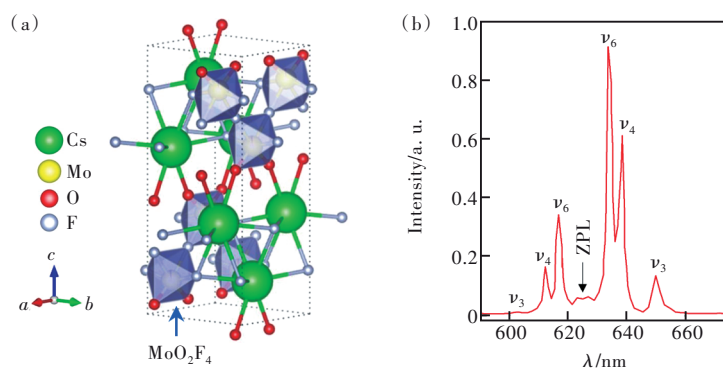


图4 (a) $CsMoO_2F_3$ 的晶胞;(b) $CsMoO_2F_3:Mn^{4+}$ 的发射($\lambda_{ex}=468\text{ nm}$)光谱。

Fig. 4 (a)Unit cell of $CsMoO_2F_3$. (b)Emission($\lambda_{ex}=468\text{ nm}$) spectrum of $CsMoO_2F_3:Mn^{4+}$.

2.1.4 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$

2019年,奥地利因斯布鲁克大学Huppertz教授^[14]报道采用无HF两步固相法合成 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ 。首先,由 MoO_3 与过量 KHF_2 在安瓿管中于Ar气保护下在300 °C加热96 h后缓慢降温至室温制得 K_3MoOF_7 ;然后将其与 K_2MnF_6 采用球磨工艺掺入 Mn^{4+} 。 K_3MoOF_7 的晶胞中含有 $[MoOF_5]$ 八

序占位(图4(a))。在468 nm激发下,荧光粉发射光谱中最强峰位于633 nm,而位于625 nm处的ZPL很弱(图4(b))。同时,其荧光寿命为1.88 ms,相对很短,且需用双指数衰减方程进行较好拟合^[26]。

面体, Mo^{6+} 与五个F⁻和一个 O^{2-} 成键,5个Mo—F键的键长分别为0.184 9, 0.190 8, 0.192 8, 0.194 4, 0.203 8 nm,而1个Mo—O键较短(0.169 1 nm);键角 $\angle F-Mo-F$ 为165.6°和168.2°,键角 $\angle F-Mo-O$ 为175.3°(图5(a))。所制备荧光粉的ZPL(619 nm)与 v_6 峰(627 nm)的强度比为30.8%(图5(b))。

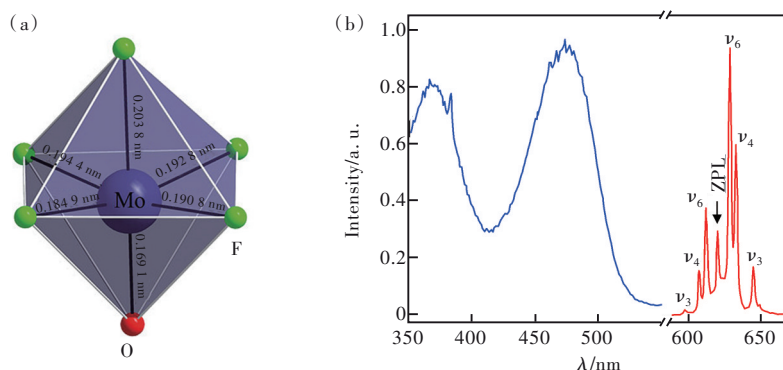


图5 (a) K_3MoOF_7 晶胞中所含 $[MoOF_5]$ 八面体;(b) $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ 的激发($\lambda_{em}=628\text{ nm}$)与发射($\lambda_{ex}=460\text{ nm}$)光谱。

Fig.5 (a) $[MoOF_5]$ octahedron in the unit cell of K_3MoOF_7 . (b)Excitation($\lambda_{em}=628\text{ nm}$) and emission($\lambda_{ex}=460\text{ nm}$) spectra of $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$.

2.2 以 Nb^{5+} 为中心阳离子的氟氧化物荧光粉

2.2.1 $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$

2021年,上海应用技术大学侯京山副教授等^[15]报道将 Mn^{4+} 掺杂到 Na_2NbOF_5 中后得到强ZPL发光。 Na_2NbOF_5 晶胞中所含 $[NbOF_5]$ 八面体表现出较大的畸变,与 Nb^{5+} 成键的6个格位中4个被F⁻有序占据、两个邻位格位被F⁻/ O^{2-} 混合占据(图6(a))。 Nb^{5+} 偏向F⁻/ O^{2-} 混合占据格位而形成畸变;各键长不同,分别为Nb—O1/F1(0.176 5

nm)、Nb—O2/F2(0.193 1 nm)、Nb—F3(0.197 4 nm)、Nb—F4(0.209 5 nm)、Nb—F5(0.195 3 nm)和Nb—F6(0.192 5 nm)。同时, $[NbOF_5]$ 八面体的每个键角都偏离90°。 $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 发射光谱中ZPL(620 nm)很强,与 v_6 峰的强度比为117.0%(图6(b))。

然而,当用 Rb^+ 或 Cs^+ 取代 Na_2NbOF_5 中的Na⁺后所得 $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 和 $Rb_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 荧光粉却不表现出强ZPL发射。2018年,汪正良教授课题

组^[30]采用共沉淀方法制备了 $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。将 2.5 mmol Nb_2O_5 在磁力搅拌下溶于 2.5 mL HF (40%), 然后加入 0.125 mmol K_2MnF_6 并搅拌溶解; 再加入 30 mmol CsF , 在 50 °C 下搅拌 1 h 后收集沉淀。在 467 nm 激发下, 其最强峰位于 631 nm; 在 621 nm 可观测到微弱 ZPL (图 6(c))。2019 年, 该课题组^[28]又采用离子交换法制备了 $\text{Rb}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。

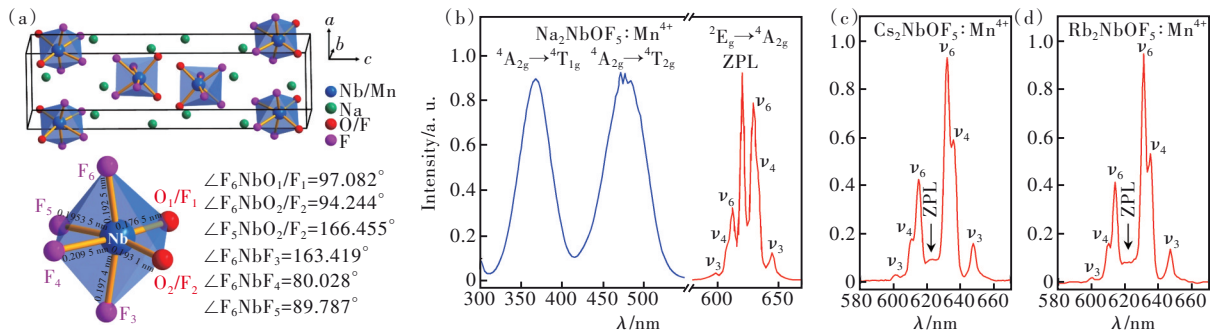


图 6 (a) Na_2NbOF_5 的晶胞及所含 $[\text{NbOF}_5]$ 八面体; (b) $\text{Na}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 的室温激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=610$ nm) 与发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm); (c) $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 的室温发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm); (d) $\text{Rb}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 的室温发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=465$ nm)。

Fig.6 (a) Unit cell of Na_2NbOF_5 and the distorted $[\text{NbOF}_5]$ octahedron. (b) Room temperature excitation ($\lambda_{\text{em}}=610$ nm) and emission ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm) spectra of $\text{Na}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$. (c) Room temperature emission spectrum of $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm). (d) Room temperature emission spectrum of $\text{Rb}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=465$ nm).

2.2.2 $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$

2018 年, 温州大学潘跃晓教授课题组^[17]采用共沉淀方法制备了 $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。将 10 mmol BaF_2 、5 mmol Nb_2O_5 和 0.8 mmol K_2MnF_6 加入 30 mL HF 酸 (40%) 中; 在磁力搅拌下, 上述化合物在 HF 酸中逐渐溶解并发生 $\text{Nb}^{5+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子交换得到产物。 BaNbOF_5 为立方晶系, 空间群为 $Pa-3$ ^[16], 但尚未见原子位置信息的报道。其在 78 K 和 298 K 的激发与发射光谱示于图 7。根据在低温下反

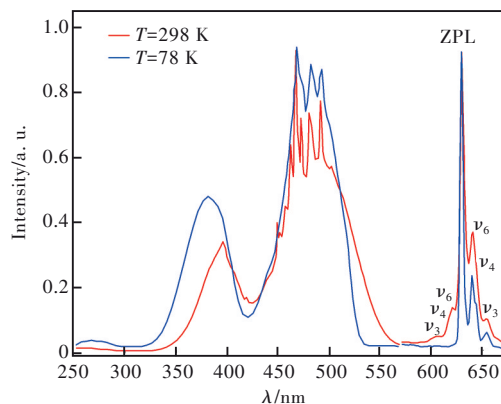


图 7 $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 在 78 K 和 298 K 温度时的激发 ($\lambda_{\text{em}}=628$ nm) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=474$ nm)

Fig.7 Excitation ($\lambda_{\text{em}}=628$ nm) and emission ($\lambda_{\text{ex}}=474$ nm) spectra of $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ acquired at 78 K and 298 K

首先将 Nb_2O_5 在 HF 酸中溶解后再加入 RbF 搅拌得到 Rb_2NbOF_5 ; 然后将其和 K_2MnF_6 加入去离子水和甲醇体积比为 50:1 的混合液中搅拌, 经离子交换反应得到 $\text{Rb}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。所得荧光粉在 621 nm 可观测到微弱 ZPL (图 6(d))。在 Rb_2NbOF_5 和 Cs_2NbOF_5 结构中, Nb^{5+} 形成 $[\text{Nb}(\text{O}/\text{F})_6]$ 八面体配位, 其中 O/F 均为混合占位^[27]。

Stokes 声子伴峰发射强度将显著降低的特征, 本文作者对发射光谱中的各峰进行了指认 (如图 7), 认为位于 629 nm 的最强峰为 ZPL 峰, 其与 ν_6 峰的强度比为 247.8%。此时, ZPL/ ν_6 比异乎寻常的高; 同时, 这种指认时 ν_6 (640 nm) 和 ν_3 (654 nm) 波长相比于其他 Mn^{4+} 掺杂氟氧化物荧光粉而言有显著红移; 这对上述指认的正确性提出了疑问。因此, 有必要详细表征该荧光粉的荧光性质如连续变温光谱来研究各峰强/峰位及半高宽随温度的变化, 为正确指认提供依据。

2.2.3 $\text{K}_3(\text{NbOF}_5)(\text{HF}_2):\text{Mn}^{4+}$

2020 年, 长春理工大学董相廷教授课题组^[18]采用共沉淀法制备了 $\text{K}_3(\text{NbOF}_5)(\text{HF}_2):\text{Mn}^{4+}$ 。先在 85 °C 水浴中, 将 1 mmol Nb_2O_5 溶于 6 mL HF (40%) 中, 冷却至室温后加入 4 mL 去离子水, 再加入 0.0148 g K_2MnF_6 和 16 mmol KF , 搅拌 20 min 收集沉淀。当 HF 用量为 10 mL 时产物变为 K_2NbF_7 , 说明 HF 用量影响沉淀种类。 $\text{K}_3(\text{NbOF}_5)(\text{HF}_2):\text{Mn}^{4+}$ (空间群 $C2/c$) 的晶胞中含有 Nb^{5+} 与 5 个 F^- 和 1 个 O^{2-} 形成的 $[\text{NbOF}_5]$ 八面体; 而在 K_2NbF_7 (空间群 $P2_1/c$) 中, Nb^{5+} 与 7 个 F^- 形成 $[\text{NbF}_7]$ 多面体, 其畸变程度高于 $[\text{NbOF}_5]$ 。在 474 nm 激发下, 两者的发射光谱形状相似, 但 $\text{K}_2\text{NbF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 中 ZPL/

v₆ 强度比 (72.5%) 明显大于其在 K₃(NbOF₅)-(HF₂):Mn⁴⁺ 中的比值 (33.1%) (图 8)。

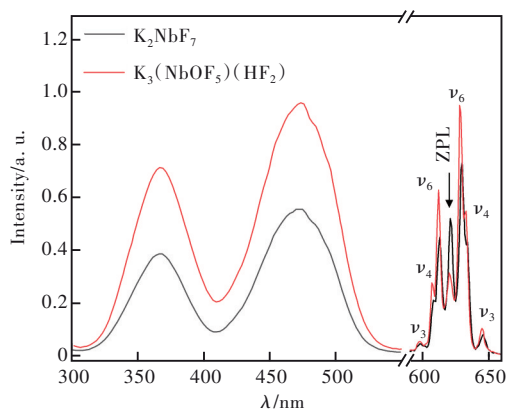


图 8 K₃(NbOF₅)(HF₂):Mn⁴⁺和 K₂NbF₇:Mn⁴⁺的激发(λ_{em}=630 nm)与发射(λ_{ex}=474 nm)光谱

Fig.8 Excitation spectra (λ_{em}=630 nm) and emission spectra (λ_{ex}=474 nm) of K₃(NbOF₅)(HF₂):Mn⁴⁺ and K₂NbF₇:Mn⁴⁺

但在同样具有[NbF₇]多面体的 Rb₅Nb₃OF₁₈ 结构中, Mn⁴⁺却表现出弱的 ZPL。2019年,汪正良教授课题组^[31]采用共沉淀方法制备了 Rb₅Nb₃OF₁₈:Mn⁴⁺。将 2.5 mmol Nb₂O₅ 在 50 °C 下溶于 5 mL HF (40%), 然后再加入 0.125 mmol K₂MnF₆ 和 15 mmol RbF, 在 50 °C 磁力搅拌 2 h 后收集产物。在 Rb₅Nb₃OF₁₈ 晶胞中有两种 Nb⁵⁺ 离子格位, 分别形成 [NbF₇] 多面体和 [NbO₂F₄] 八面体 (图 9(a)); 其中, [NbF₇] 多面体孤立存在而 [NbO₂F₄] 八面体共角顶 O 连接^[34]。在 470 nm 激发下, Rb₅Nb₃OF₁₈:Mn⁴⁺ 发射光谱中最强峰位于 633 nm, 室温下也难以观测到 ZPL 发射 (图 9(b))。实际上, 可看到该发射谱中各峰的半高宽相对较宽, 说明 Mn⁴⁺ 掺杂后可能同时占据两个 Nb⁵⁺ 离子格位。因此, 本文作者对图 9(b) 中的 ZPL 指认也可能不全面, 在其短波长处可能有另外一个具有一定强度的 ZPL 峰。

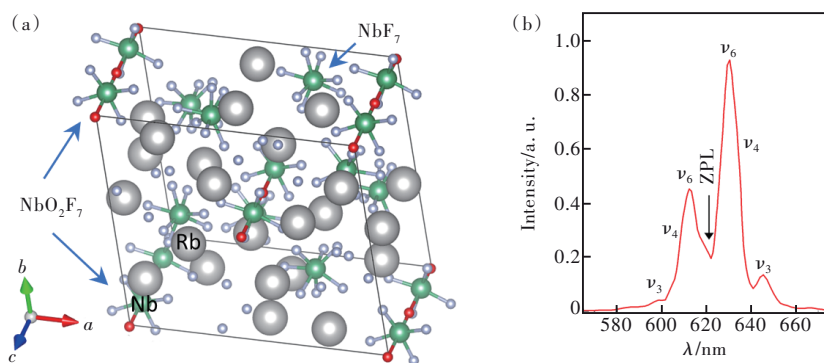


图 9 (a) Rb₅Nb₃OF₁₈ 的晶胞; (b) Rb₅Nb₃OF₁₈:Mn⁴⁺ 的室温发射光谱 (λ_{ex}=470 nm)。

Fig.9 (a) Unit cell of Rb₅Nb₃OF₁₈. (b) Emission spectrum of Rb₅Nb₃OF₁₈:Mn⁴⁺ (λ_{ex}=470 nm) at room temperature.

2.3 以 W⁶⁺ 为中心阳离子的氟氧化物荧光粉

2.3.1 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺

2017年,中科院福建物构所王元生研究员课题组^[19]报道了通过共沉淀法制备 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺。将 4 mmol Na₂WO₄·2H₂O 倒入 1.5 mL HF (48%) 溶液中搅拌 10 min, 加入 0.5%~4.0% mmol K₂MnF₆, 然后逐滴滴入 3 mL 甲醇 (沉淀剂), 再将沉淀洗涤干燥得到 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺。图 10(a) 所示为 Na₂WO₂F₄ 的晶胞结构, 其所含 [WO₂F₄] 八面体 (图 10(b)) 中 W⁶⁺ 与两个邻位 O²⁻ 以及 4 个 F⁻ 成键; 在 Jahn-Teller 作用下, W|Mn 向氧离子偏移 (W—O, 0.178 83 nm; W—F1/F4, 0.196 38 nm; W—F2/F3, 0.209 41 nm) 而使 [WO₂F₄] 形成较大的畸变, 其点群对称性为 C_{2v} (低于常见的 O_h、D_{3d} 和 C_{6v} 等)。作者引用文献^[35]所介绍的如下两个指数来评价该

八面体的畸变程度, 即 ⟨λ⟩ (键长变化平方均值) 和 σ² (键角变化值), 其通过公式 (2) 和 (3) 计算:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 [(l_i/l_0)^2], \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} [(\theta_i - 90)^2], \quad (3)$$

其中, l_i 是中心阳离子所形成八面体的各键长, l₀ 是与八面体研究对象具有相同体积时的未畸变理想八面体 (O_h 点群) 的键长, θ_i 是中心阳离子所形成八面体的各键角。该荧光粉在 460 nm 蓝光激发下表现强 ZPL (619 nm), ZPL/v₆ 强度比约为 125% (图 10(c))。

此后, 其他课题组也报道了 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺ 的制备与荧光性质, 但所报道的 ZPL 与 v₆ 峰的强度比不同。2018年, 南京邮电大学 Cai 等^[20]报道通过溶液挥发法制备 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺, 首先将 4.85

mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL HF (48%) 溶液, 再加入 0.15 mmol K_2MnF_6 后陈化 10 h, 然后在通风橱中将溶液中多余 HF 挥发得到 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 。其室温荧光光谱(图 10(d))可见 ZPL 与 ν_6 峰的强度比高达 171.1%, 远大于图 10(c) 中观察到的两者间约 125% 的比值。2020 年, 上海应用技术大学侯京山等^[22]报道通过共沉淀法制备 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$, 将 3.4~2.6 mmol KF 和 4 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2 mL HF (40%), 然后加入 1%~6% 的 K_2MnF_6 , 接着加入 3.5 mL 甲醇后获得沉淀。从其室温荧光光谱(图 10(e))可见 ZPL 与 ν_6 峰的

强度比为 114.1%, 小于图 10(c)、(d) 中所观察到的比值。2022 年, 本课题组^[9]报道在采用共沉淀法制备 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 时, MnF_6^{2-} 发生了明显的歧化反应, 而离子交换反应可显著抑制歧化反应的发生。采用共沉淀法所合成荧光粉中 ZPL 与 ν_6 的强度比为 138%; 而采用离子交换法制备时, 该强度比小于共沉淀所得样品, 取决于温度、反应时间的影响, 在 117%~138% 之间变化。因此, 采用不同合成方法制备的 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 的荧光性质有较大差异, 而即使都采用共沉淀法制备时, 其荧光性质也有稍许差异, 原因有待深入探究。

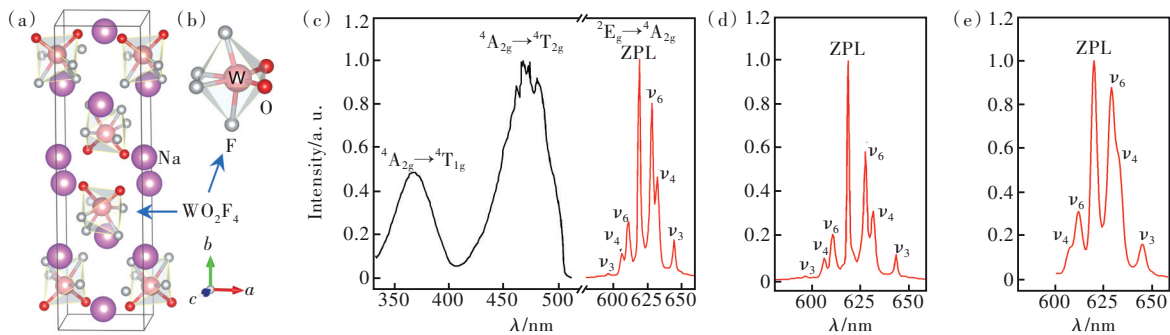


图 10 (a) $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ 的晶胞; (b) 晶胞中所含 $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ 八面体; (c) $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 在 460 nm 激发下室温的发光光谱和监测 619 nm 发光的激发光谱; (d) $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 在 488 nm 激发下的室温发射光谱; (e) $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 在 476 nm 激发下的室温发射光谱。

Fig.10 (a) Unit cell of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$. (b) The $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ octahedra contained in the unit cell. (c) Emission spectrum of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=460$ nm) and excitation spectrum ($\lambda_{\text{em}}=619$ nm). (d) Room temperature emission spectrum of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ under 488 nm laser excitation. (e) Room temperature emission spectrum of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : \text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=476$ nm).

ZPL 能量随温度改变稍有变化, ZPL 与 ν_6 峰的强度比随温度有明显变化。另外, 变温光谱也是确定 ZPL 最直接的方法^[2]。作为一个示例, 图 11(a) 给出了 488 nm 激光激发下 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : 3\% \text{Mn}^{4+}$ 在 10~300 K 的发射光谱^[20]。在低温下, 长波侧只出

现 ZPL 和 Stokes 声子振动伴峰。随着温度的升高, ${}^2\text{E}_g$ 激发态的高振动能级亚态的热布居效应增强, 导致反 Stokes 带边发射逐渐出现。同时, 由于吸收增强且电子-声子相互作用增强, 发射峰半高宽增加且有所红移。图 11(b) 给出了 ZPL 能量

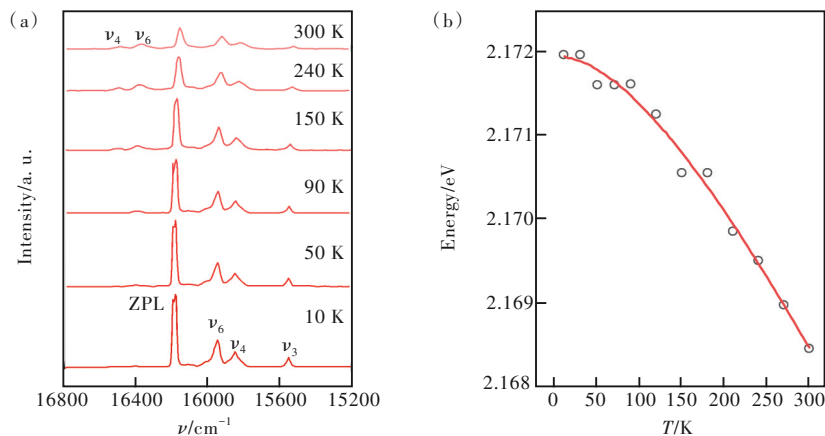


图 11 (a) 488 nm 激光激发下 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : 3\% \text{Mn}^{4+}$ 的变温发射光谱; (b) 不同温度下的 ZPL 能量(图中红线为拟合线)。

Fig.11 (a) Temperature dependent emission spectra of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4 : 3\% \text{Mn}^{4+}$ under 488 nm laser excitation. (b) ZPL energy as a function of temperature (the solid red line represents the fitting result).

随温度的变化趋势及采用 Varshini 方程拟合所得结果:

$$E_{ZPL}(T) = E_{ZPL}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (4)$$

其中, $E_{ZPL}(0)$ 是 0 K 时 ZPL 的能量位置, $E_{ZPL}(T)$ 是 ZPL 的激发态和基态间的能量差, α 和 β 是拟合参数。可以看出, 随着温度升高, ZPL 峰稍微红移, 且 ZPL/ ν_6 强度比显著变小。

2.3.2 KNaWO₂F₄:Mn⁴⁺ 和 LiNaWO₂F₄:Mn⁴⁺

当用 K/Li 部分取代 Na 后所得荧光粉也表现出强 ZPL 发射。2020 年, 上海应用技术大学侯京

山等^[22]采用共沉淀方法制备了 ANaWO₂F₄:Mn⁴⁺ (A = Li/Na/K), 其中 LiNaWO₂F₄:Mn⁴⁺ 与 KNaWO₂F₄:Mn⁴⁺ 也表现出强 ZPL 发光(图 12(a)), ZPL 与 ν_6 峰的强度比分别为 116.2% 和 160.0%。Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺ 与 LiNaWO₂F₄:Mn⁴⁺ 的发射谱中各发射峰位置一致, 这与两者同构有关(空间群都是 *Pbcn*); 而 KNaWO₂F₄:Mn⁴⁺ 的发射谱中各峰发生了红移, 是因为 KNaWO₂F₄ 的晶体结构发生了改变, 变为 *P4/nmm*; 在其结构中, 以 W⁶⁺ 为中心的八面体中, 两个对位格位分别由 O²⁻ 和 F⁻ 占据, 其余 4 个格位由 O/F 混合占据(图 12(b))。

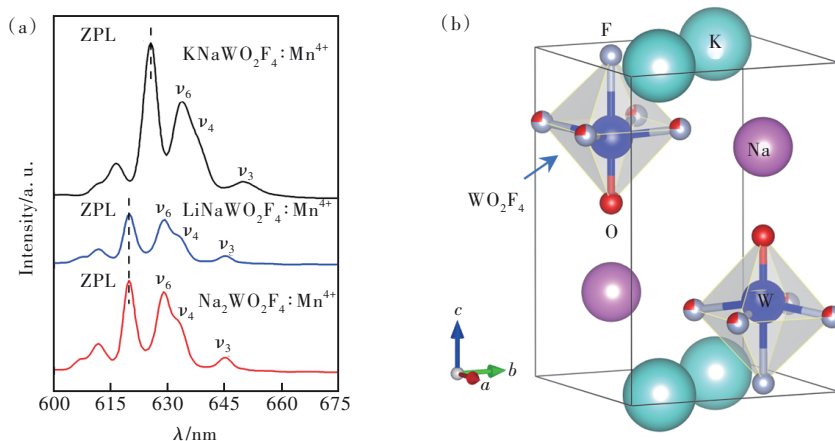


图 12 (a) ANaWO₂F₄:0.02Mn⁴⁺ (A = Li, Na, K) 的发射光谱 (A = Li, Na, λ_{ex} =476 nm; A = K, λ_{ex} =479 nm); (b) KNaWO₂F₄ 的晶胞 (ICDD card 04-019-2939)。

Fig.12 (a) Emission spectra of ANWOF:0.02Mn⁴⁺ (A = Li, Na, K) (for A = Li, Na, λ_{ex} =476 nm; for A = K, λ_{ex} =479 nm). (b) Unit cell of KNaWO₂F₄ (ICDD card 04-019-2939).

2.3.3 K₃WOF₇:Mn⁴⁺

2019 年, 奥地利因斯布鲁克大学 Huppertz 教授课题组^[14]报道采用两步固相反应法制备了 K₃WOF₇:Mn⁴⁺。首先将 75 mg KHF₂ 和 27.83 mg WO₃ 在氩气中混合球磨, 然后置于安瓿瓶中在 400 °C 保温 48 h 并缓慢降温得到 K₃WOF₇; 然后将

其与 Cs₂MnF₆ 经球磨掺入 Mn⁴⁺。K₃WOF₇ 为单斜晶系, 空间群为 *P2₁/c*。其结构中含有 [WOF₅] 八面体, 由 W⁶⁺ 与 5 个 F⁻ 和 1 个 O²⁻ 构成; 其中两个邻位由 O/F 以 0.5:0.5 混合占据(图 13(a))^[14]。与 4 个 W—F 键键长 (0.189 2(2)~0.199 5(2) nm) 相比, W—O/F (混合占位) 所成键键长更短 (0.177 8(3)~

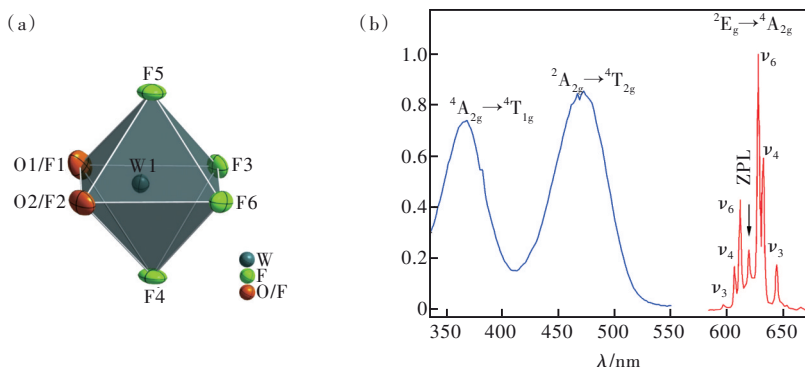


图 13 (a) K₃WOF₇ 中所含八面体; (b) K₃WOF₇:Mn⁴⁺ 的激发 (λ_{em} =627 nm) 与发射 (λ_{ex} =460 nm) 光谱。

Fig.13 (a) Octahedral coordination around tungsten in the structure of K₃WOF₇. (b) Excitation (λ_{em} =627 nm) and emission (λ_{ex} =460 nm) spectra of K₃WOF₇:Mn⁴⁺.

0.178 2(2) nm)而使 W^{6+} 偏离八面体中心形成畸变。 $[WO_5]$ 八面体被结构中的 K^+ 隔开,彼此孤立。在 460 nm 激发下,发射光谱中最强峰位于 627 nm,ZPL(619 nm)与 ν_6 峰强度比为 23.2% (图 13(b))^[14]。

如表 2 所示,将 $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 中的 Na^+ 替换为更大离子半径的 Rb^+ 或 Cs^+ 后所得 $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 和 $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 却表现出弱的 ZPL。2022 年,云南民族大学汪正良教授课题组^[32]采用共沉淀法制备了 $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。将 5 mmol WO_3 在 5 mL HF(40%)

中搅拌 24 h,然后加入 10 mmol Rb_2CO_3 继续搅拌 12 h,再加入 0.1 mmol K_2MnF_6 后继续搅拌 12 h,收集沉淀洗涤干燥。在 $Rb_2WO_2F_4$ 晶胞中, W^{6+} 与混合占位的 O/F(占位率 O 0.667, F 0.333)形成 $[WO_2F_4]$ 八面体,各键长均为 0.188 692(8) nm,因此 W^{6+} 位于八面体中的反转中心而不形成畸变(图 14(a))^[32]。从 $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 的室温与低温发射光谱可见主发射峰位于 632 nm,对应于 ν_6 峰;在 77 K 低温时,未观测到反 Stokes 发射峰(图 14(b))^[32]。因此可准确地对 ZPL 峰进行指认,位于 622 nm,强度很弱。

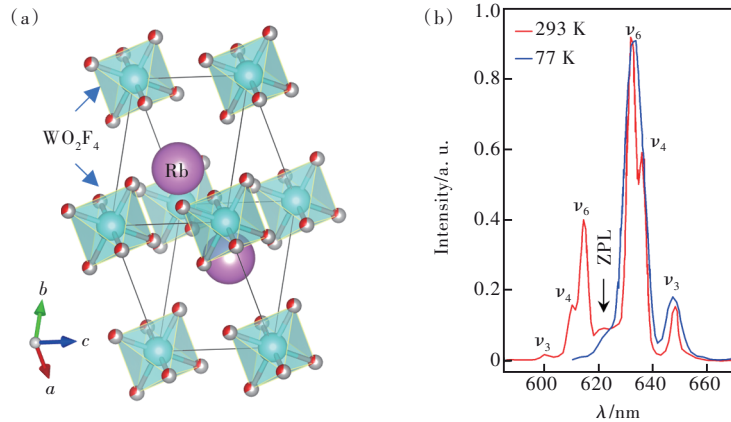


图 14 (a) $Rb_2WO_2F_4$ 的晶胞;(b) $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 的室温发射($\lambda_{ex}=465$ nm)光谱。

Fig.14 (a)Unit cell of $Rb_2WO_2F_4$. (b)Emission spectrum($\lambda_{ex}=465$ nm) of $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$.

2017 年,韩国釜庆大学 Seo 教授课题组^[33]采用共沉淀法制备了 $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。首先将 Cs_2CO_3 和 WO_3 在 700 °C 下保温 10 h 制备 Cs_2WO_4 ,然后将其在 HF 酸(48%)于 80 °C 下溶解,随后加入 K_2MnF_6 ,再将多余 HF 在 50 °C 下烘干得到产物。

与 $Rb_2WO_2F_4$ 类似,在 $Cs_2WO_2F_4$ 的结构中, W^{6+} 与 6 个混合占位的 O/F(占位率 F 0.667, O 0.333)形成 $[WO_2F_4]$ 八面体,且这些八面体彼此孤立(图 15(a))。 $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 的主发射峰位于 630 nm,为 ν_6 峰,而 ZPL 发射强度很弱(图 15(b))^[33]。

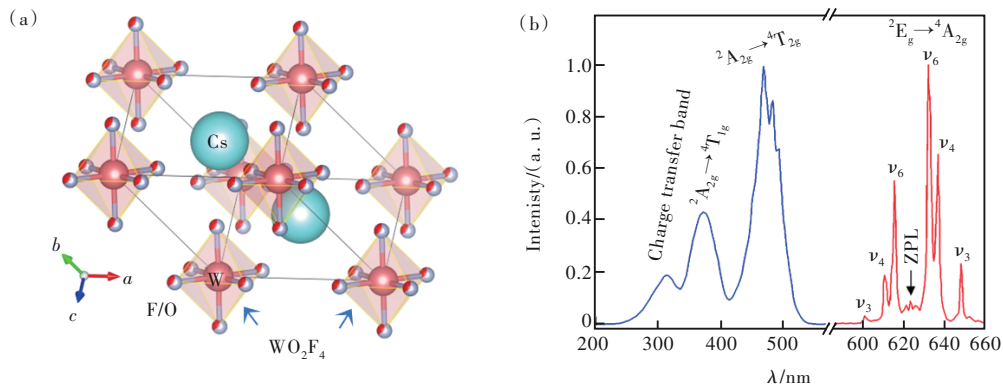


图 15 (a) $Cs_2WO_2F_4$ 的晶胞;(b) $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 的室温激发($\lambda_{em}=632$ nm)和发射($\lambda_{ex}=488$ nm)光谱。

Fig.15 (a)Unit cell of $Cs_2WO_2F_4$. (b)Excitation($\lambda_{em}=632$ nm) and emission($\lambda_{ex}=488$ nm) spectra of $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$.

2.4 以 Ta^{5+} 为中心阳离子的氟氧化物荧光粉

2.4.1 $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$

2019 年,陕西师范大学焦桓教授课题组^[24]采用水热离子交换法制备了具有较强 ZPL 发射的

$K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$ 。首先根据反应式 $Ta_2O_5 + 6KHF_2 = 2K_3TaO_2F_4 + 4HF \uparrow + H_2O \uparrow$,将 Ta_2O_5 和 KHF_2 混匀后等静压成型,在 N_2-H_2 气氛中 360 °C 保温 2 h 得到 $K_3TaO_2F_4$;然后将其和 K_2MnF_6 混合研磨后,置于反

反应釜中,加入少量 HF 酸, 120 °C 反应 30 min; 最后在 80 °C 干燥 12 h 得到产物。对样品的粉晶 X 射线衍射谱进行精修, 认为其晶系为四方晶系, 空间群为 $I4/mmm$ 。在 $K_3TaO_2F_4$ 晶体结构中, Ta^{5+} 与 4 个 F^- 、2 个

O^{2-} 配位形成 $[TaO_2F_4]$ 八面体, 其中 2 个 O^{2-} 对位排列, 具有 D_{4h} 对称性(图 16(a))。 $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$ 在 460 nm 激发下, 发射较强的 ZPL(620 nm), ZPL 与 ν_6 (630 nm) 峰的强度比为 43.1%(图 16(b))^[24]。

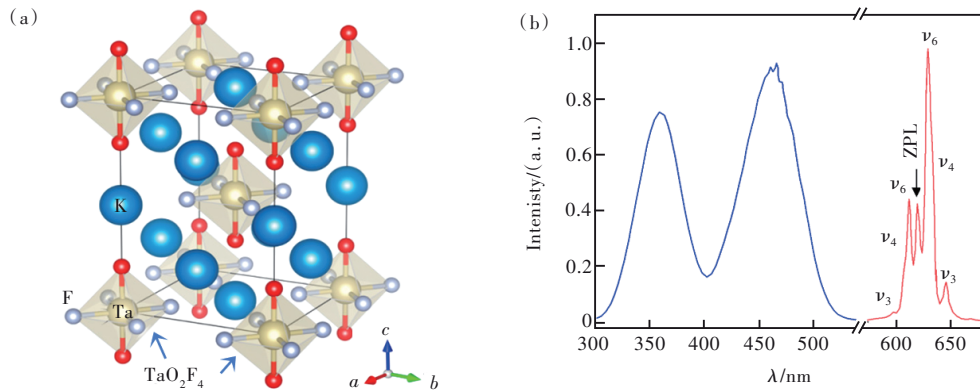


图 16 (a) $K_3TaO_2F_4$ 的晶胞; (b) $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$ 的激发 ($\lambda_{em}=630\text{ nm}$) 与发射 ($\lambda_{ex}=460\text{ nm}$) 光谱。

Fig.16 (a) Unit cell of $K_3TaO_2F_4$. (b) Excitation ($\lambda_{em}=630\text{ nm}$) and emission ($\lambda_{ex}=460\text{ nm}$) spectra of $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$.

2. 4. 2 $K_3TaOF_6:Mn^{4+}$

2021 年, 五邑大学王波副教授等^[25]采用水热

辅助离子交换法制备了 $K_3TaOF_6:Mn^{4+}$ 。首先按照反应方程 $3K_2TaF_7 + Ta_2O_5 + 9KF \rightarrow 5K_3TaOF_6$ 称取

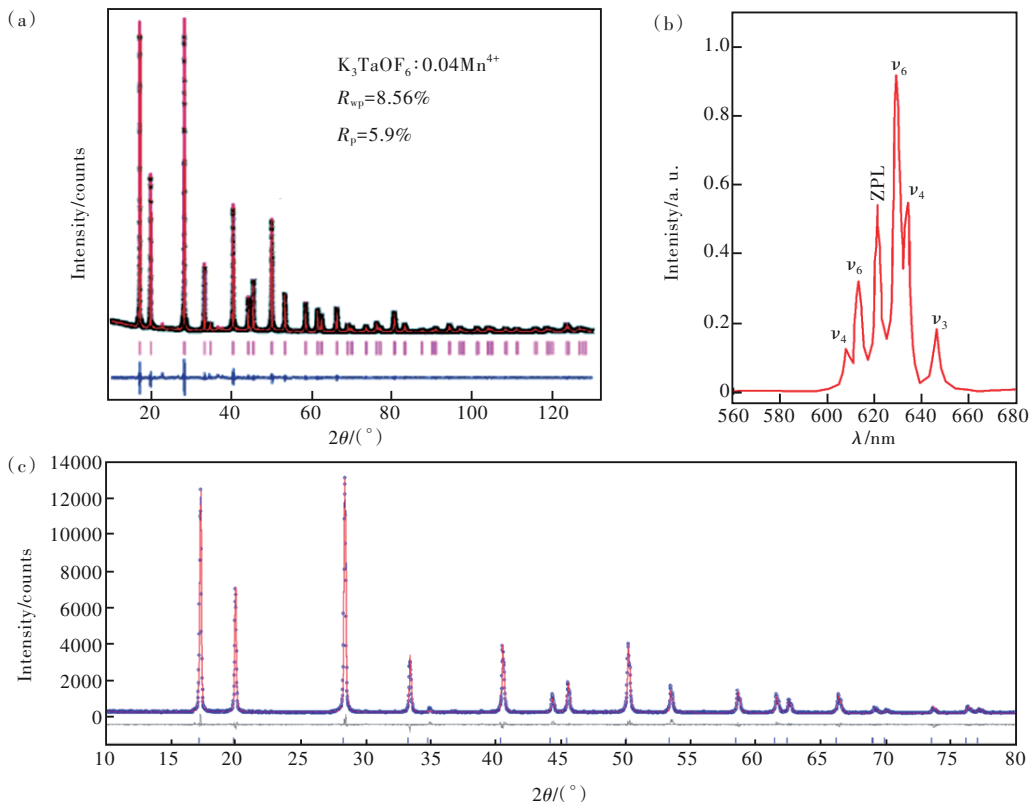


图 17 (a) $K_3TaOF_6:0.04Mn^{4+}$ 的粉末衍射谱拟合 (黑色表示实测谱、红色表示计算谱、蓝色表示两者的差值); (b) $K_3TaOF_6:Mn^{4+}$ 的发射光谱 ($\lambda_{ex}=470\text{ nm}$); (c) $K_3TaO_2F_4$ 的粉末衍射精修 (蓝色表示实测谱、红色表示计算谱、灰色表示两者的差值)。

Fig.17 (a) Profile fitting for the $K_3TaOF_6:0.04Mn^{4+}$ (black dots for the observed pattern, red line for the calculated pattern, and blue line for the difference). (b) PL spectrum of $K_3TaOF_6:Mn^{4+}$ ($\lambda_{ex}=470\text{ nm}$). (c) Rietveld refinements for $K_3TaO_2F_4$. The observed pattern (blue dots), calculated pattern (red line), and the different lines (gray line) are shown.

原料后在 900 °C 氩气下保温 0.5 h 制备 K_3TaOF_6 ，然后将其与 K_2MnF_6 研磨半小时后置于反应釜中，加入少量 HF 酸在 180 °C 加热 1 h 制得。以 K_3NbOF_6 (ICSD 26634) 为起始结构模型，对产物的粉晶 X 射线衍射谱进行图谱拟合(图 17(a))。由于没有进行精修，猜测在 K_3TaOF_6 的晶体结构中，每个 Ta^{5+} 可能与 6 个 F⁻ 和一个 O²⁻ 配位，形成 $[TaOF_6]$ 畸变八面体。 Mn^{4+} 掺入 K_3TaOF_6 后占据 Ta^{5+} 格位，由于需要电荷平衡，不可避免地会带来一些点缺陷(如 V_O^{\cdot} 或 V_F^{\cdot})。在 $K_3TaOF_6:Mn^{4+}$ 的发射光谱中可观察到较为明显的 ZPL(621 nm)，其与 ν_6 (629 nm) 的强度比为 58.9%(图 17(b))。值得一提的是，文献[24]中所报道 $K_3TaO_2F_4$ 的粉末衍射精修谱与文献[25]所报道 K_3TaOF_6 的 X 射线衍射谱非常相似，几乎一致。但文献[36]认为早期文献中所报道的立方相 K_3TaOF_6 实际为 $K_3TaO_2F_4$ ，而四方相 $K_3TaO_2F_4$ 实际为 $K_3[TaO_4] \cdot K_3[TaF_4O_2]$ ，因此本文中 Ta^{5+} 的配位结构有待进一步甄别。

3 总结与讨论

3.1 实现强 ZPL 发射氟氧化物基质的特点

从化学组成角度看，目前实现强 ZPL 发光的 Mn^{4+} 激活氟氧化物的中心阳离子为元素周期表中紧邻的 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 四种(表 1)。这四种高价态离子的离子半径都大于六配位时的 Mn^{4+} ；根据 ${}^4T_{2g}$ 与 ${}^4A_{2g}$ 能级交叉弛豫的热猝灭机制，当 Mn^{4+} 占据较大离子半径的格位时， ${}^4T_{2g}$ 与 ${}^4A_{2g}$ 势能曲线彼此位移较大、交叉点下降，热猝灭活化能降低，而使该类荧光粉表现出较差的荧光热猝灭性能。并且， Mn^{4+} 取代它们时都为不等价取代，需要产生点缺陷进行电荷平衡；高浓度点缺陷的存在，将严重制约该类荧光粉实现较高量子效率。也存在一些氟氧化物如 $BaTiOF_4$ 可为 Mn^{4+} 提供等价取代格位，但将 $BaTiOF_4$ 与 K_2MnF_6 混合置于 HF 酸中后将发生氟化相变为 $BaTiF_6:Mn^{4+}$ [37]。

从微观配位结构角度看，氟氧化物基质晶格中所含八面体形成畸变而失去反转中心是获得强 ZPL 发光的必要条件。在强 ZPL 发光氟氧化物荧光粉中，与基质中心阳离子成键的 O/F 阴离子，绝大多数情况下全部为有序占位，少数情况下为部分有序占位、部分混合占位。

3.2 ZPL 强度的影响因素

首先，八面体畸变是获得强 ZPL 的必要条件，但将基质中中心阳离子所形成的八面体畸变以

$\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 进行评价时，又不能与 Mn^{4+} 掺杂后所得 ZPL 的相对强度建立正比关联关系。其次， Mn^{4+} 在部分氟氧化物中 ZPL 可强于声子伴峰强度，而在部分氟氧化物中 ZPL 可弱于 Stokes ν_6 峰发光强度。初步分析表明，这与中心阳离子成键的 O/F 是否是有序占位还是存在混合占位密切相关；从表 2 可见，绝大多数弱 ZPL 发射的氟氧化物荧光粉中都为混合占位。第三，温度也是影响 ZPL 相对强度的重要因素。在低温下，因晶格振动减弱，ZPL/ ν_6 强度比相对变大。第四，ZPL 与 Stokes ν_6 的发光强度比值不仅与荧光粉的化学组成有关，同时也受所采用的制备方法的影响。但制备条件对 ZPL 相对强度的具体影响机理尚待深入探究。第五，在不同氟氧化物荧光粉中观察到不同的 ZPL/ ν_6 强度比，但该比值的变化是 ZPL 增强引起的、还是 ν_6 减弱引起的、还是两者的共同作用，目前尚不确定；在氟氧化物结构中存在氧原子或邻位或对位有序占位的不同情况，这是否对 ν_6 发射峰的强度产生何种影响，值得研究。

3.3 强 ZPL 发射氟氧化物中 ZPL 的能量

目前，强 ZPL 发射氟氧化物中 ZPL 波长都位于 619~628 nm 之间，与 Mn^{4+} 在大多数氟化物中的发光能量相近。由于 $Mn^{4+} {}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁主要受电子云膨胀效应影响而受晶体场强度的影响较为微弱，因此，这在一定程度上佐证了 Mn^{4+} 掺杂在上述氟氧化物中时所形成的微观配位结构应为 $[MnF_6]$ ，即 Mn^{4+} 与 F⁻ 形成离子键性较强的键合。而是否能够形成 $[MnO_3F_3]$ / $[MnO_2F_4]$ / $[MnOF_5]$ 等八面体，偶见理论计算结果(如 $Na_2WO_2F_4$ 中 $Mn^{4+} \rightarrow W^{6+} + 2Na^+$ 这种电荷平衡方式计算所得形成能相对较低而推测形成 $[MnO_2F_4]$ 八面体^[12])，但尚未见直接实验证据。

4 展 望

研发新型强 ZPL 发射 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉的指导原则尚未完全建立，也不能得出强 ZPL 与八面体畸变之间的正相关关系。展望未来，一些问题值得研究：(1) 因为 Mn^{4+} 掺杂浓度很低，研究 Mn^{4+} 不等价掺杂取代后实际形成的微观配位多面体的晶体结构信息的手段有限，因此被多数文献忽略的 Mn^{4+} 局部配位环境的关键信息以及不等价取代时的电荷补偿机制有待证明。(2) 晶体结构中八面体的连接方式是否影响不等价取代时不同电荷补偿机制(比如 V_O^{\cdot} 、 V_F^{\cdot} 或 O_F^{\cdot}) 的形成能，进

而影响实际所形成的微观配位多面体的结构和所测光谱中的ZPL强度,目前未见深入研究。(3)在一些氟氧化物中,F⁻与O²⁻混合占据同一个晶体学格位;此时,是否可能引起不等价取代时缺陷反应发生类型的改变,进而影响Mn⁴⁺掺杂后的荧光性质,值得深入研究。(4)Mn⁴⁺能否在BaTiOF₄、K₂TiOF₄等含Ti⁴⁺氟氧化物中与Ti⁴⁺通过适宜方法进行等价取代并同时与O/F成键,以及其他如含Zr⁴⁺氟氧化物等中进行等价取代,值得研究。

(5)设计Mn⁴⁺不等价取代Nb⁵⁺/Mo⁶⁺/Ta⁵⁺/W⁶⁺来获得强ZPL发射可能不是好方案,因为缺陷浓度将很高从而制约所得荧光粉的量子效率;从这个角度看,不如设计在氟化物中进行等价取代(如KNa-SiF₆:Mn⁴⁺)来获得强ZPL。

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://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220405>。

参 考 文 献:

- [1] BRIK M G, BEERS W W, COHEN W, *et al.* On the Mn⁴⁺ R-line emission intensity and its tunability in solids [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 91: 338-343.
- [2] 姬海鹏. Mn⁴⁺离子光谱学基础 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1175-1187.
JI H P. Basic knowledge for understanding spectroscopic property of Mn⁴⁺ ion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1175-1187. (in Chinese)
- [3] MURPHY J E, GARCIA-SANTAMARIA F, SETLUR A A, *et al.* 62.4: PFS, K₂SiF₆:Mn⁴⁺: the red-line emitting LED phosphor behind GE's TriGain Technology™ platform [J]. *SID Symp. Digest Techn. Papers*, 2015, 46(1): 927-930.
- [4] FANG M H, WU W L, JIN Y, *et al.* Control of luminescence by tuning of crystal symmetry and local structure in Mn⁴⁺-activated narrow band fluoride phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(7): 1797-1801.
- [5] JI H P, ZHANG Z T, XU J, *et al.* Advance in red-emitting Mn⁴⁺-activated oxyfluoride phosphors [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020, 35(8): 847-856.
- [6] JI H P, HOU X H, MOLOKEEV M, *et al.* Ultrabroadband red luminescence of Mn⁴⁺ in MgAl₂O₄ peaking at 651 nm [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(17): 5711-5721.
- [7] WANG Z W, JI H P, XU J, *et al.* Microsized red luminescent MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ single-crystal phosphor grown in molten salt for white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(24): 18374-18383.
- [8] 王兆武,姬海鹏,王飞翔,等. 调控Al₂O₃晶型控制MgAl₂O₄:Mn⁴⁺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 MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ phosphor by varying the Al₂O₃ crystal form [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2021, 36(5): 513-520. (in Chinese)
- [9] JI H P, WANG Y C, LI J S. Cation-exchange reaction to prepare Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺ with intense zero phonon line at 619 nm avoiding disproportionation reaction [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(6): 10056-10063.
- [10] LIU Y, LI H, TANG S, *et al.* A red-emitting phosphor K₂[MoO₂F₄]·H₂O:Mn⁴⁺ for warm white light-emitting diodes with a high color rendering index [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 122: 1106675-1-5.
- [11] WU J, WANG B, LIU Z Y, *et al.* A novel Mn⁴⁺-activated layered oxide-fluoride perovskite-type KNaMoO₂F₄ red phosphor for wide gamut warm white light-emitting diode backlights [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(32): 11189-11196.
- [12] ZHOU Y Y, MING H, ZHANG S, *et al.* Unveiling Mn⁴⁺ substitution in oxyfluoride phosphor Rb₂MoO₂F₄:Mn⁴⁺ applied to wide-gamut fast-response backlight displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 415: 128974-1-7.
- [13] HE S G, YAO L Q, CAI W T, *et al.* A novel Mn⁴⁺ doped oxyfluoride red phosphor for rapid-response backlights display [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(32): 11290-11299.
- [14] STOLL C, SEIBALD M, BAUMANN D, *et al.* HF-free solid-state synthesis of the oxyfluoride phosphor K₃MoOF₇:Mn⁴⁺ [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 2019(29): 3383-3388.
- [15] HOU J S, YIN W X, DONG L P, *et al.* A novel red-emitting Na₂NbOF₅:Mn⁴⁺ phosphor with ultrahigh color purity for warm white lighting and wide-gamut backlight displays [J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(18): 5317-1-11.
- [16] SRIVASTAVA A M, ACKERMAN J F. Synthesis and luminescence properties of barium niobium oxide fluoride (BaNbOF₅) with isolated [NbOF₃]²⁻ octahedra [J]. *Chem. Mater.*, 1992, 4(5): 1011-1013.

- [17] DONG X L, PAN Y X, LI D, *et al.* A novel red phosphor of Mn⁴⁺ ion-doped oxyfluoroniobate BaNbOF₅ for warm WLED applications [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(37): 5641-5646.
- [18] PANG G, HONG F, LIU X Y, *et al.* Moisture-resistant Nb-based fluoride K₂NbF₇: Mn⁴⁺ and oxyfluoride phosphor K₃(NbOF₅)(HF₂): Mn⁴⁺: synthesis, improved luminescence performance and application in warm white LEDs [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(46): 17290-17300.
- [19] 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 Mn⁴⁺-activated oxyfluoride Na₂WO₂F₄ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10524-10532.
- [20] CAI P Q, WANG X F, SEO H J. Excitation power dependent optical temperature behaviors in Mn⁴⁺ doped oxyfluoride Na₂WO₂F₄ [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(3): 2028-2035.
- [21] HU T, LIN H, GAO Y, *et al.* Host sensitization of Mn⁴⁺ in self-activated Na₂WO₂F₄: Mn⁴⁺ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(8): 3437-3442.
- [22] HU M Q, LIU Z F, XIA Y J, *et al.* The photoluminescence adjustment of red phosphors ANaWO₂F₄: Mn⁴⁺ (A = Li, Na, K) by suitable tolerance factor designing [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, 31(6): 4535-4541.
- [23] STOLL C, HEYMANN G, SEIBALD M, *et al.* K₃WOF₇: Mn⁴⁺—A red oxyfluoride phosphor [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2019, 226: 109356-1-7.
- [24] ZHOU Y, ZHANG S, WANG X M, *et al.* Structure and luminescence properties of Mn⁴⁺-activated K₃TaO₂F₄ red phosphor for white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(7): 4412-4419.
- [25] WU J, WANG B, LIU Z Y, *et al.* Mn⁴⁺-activated oxyfluoride K₃TaOF₆ red phosphor with intense zero phonon line for warm white light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2021, 11(42): 26120-26126.
- [26] HE S G, XU F F, HAN T T, *et al.* A Mn⁴⁺-doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 392: 1236667-1-10.
- [27] MARVEL M R. *Cation-anion Interactions in Solid State Oxide Fluorides* [D]. Evanston: Northwestern University, 2008.
- [28] WANG Z L, YANG Z Y, YANG Z F, *et al.* Red phosphor Rb₂NbOF₅: Mn⁴⁺ for warm white light-emitting diodes with a high color-rendering index [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(1): 456-461.
- [29] SRIVASTAVA A M, ACKERMAN J F. Synthesis and luminescence properties of Cs₂NbOF₅ and Cs₂NbOCl₅ with isolated [NbOX₅]₂ (X = F⁻, Cl⁻) octahedra [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1991, 26(6): 443-448.
- [30] WANG Q, YANG Z Y, WANG H Y, *et al.* Novel Mn⁴⁺-activated oxyfluoride Cs₂NbOF₅: Mn⁴⁺ red phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 85: 96-99.
- [31] YANG Z Y, YANG Z F, WEI Q W, *et al.* Luminescence of red-emitting phosphor Rb₅Nb₃O₁₈: Mn⁴⁺ for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2019, 210: 408-412.
- [32] TANG S, LIU Y, LI H, *et al.* Luminescent properties of a red-emitting oxyfluoride phosphor Rb₂WO₂F₄: Mn⁴⁺ [J]. *J. Lumin.*, 2020, 224: 117291-1-5.
- [33] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, *et al.* Luminescence, energy transfer and optical thermometry of a novel narrow red emitting phosphor: Cs₂WO₂F₄: Mn⁴⁺ [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(41): 14331-14340.
- [34] ABRAHAMS S C. New ferroelectric inorganic materials predicted in point group 4 mm [J]. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1996, 52(5): 790-805.
- [35] ROBINSON K, GIBBS G V, RIBBE P H. Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra [J]. *Science*, 1971, 172(3983): 567-570.
- [36] BOČA M, MONCOŁ J, NETRIOVÁ Z, *et al.* Variation of oxygen content in selected potassium fluoro-oxido-tantalate phases [J]. *Solid State Sci.*, 2011, 13(12): 2190-2195.
- [37] WANG Z W, WANG X Y, JI H P, *et al.* BaTiF₆: Mn⁴⁺ red phosphor: Synthesis of single crystals at room temperature and the high hydrolysis-resistant property [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(17): 13212-13221.



屈巧(2000-),女,四川广安人,硕士研究生,2021年于四川师范大学获得学士学位,主要从事 Mn⁴⁺激活荧光粉的研究。

E-mail: quqiao0321@163.com



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

E-mail: jihp@zzu.edu.cn