



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

王兆武, 姬海鹏, 徐坚, 易莎莎, 侯星慧, 陈德良, 解荣军

引用本文:

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 Zhao-wu, JI Hai-peng, XU Jian, et al. Advances in Valence State Analysis of Manganese in Mn^{4+} -activated Red Phosphors for White LEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(10): 1195–1213.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200178>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ba9Y2\(SiO4\)6 : Ce3+, Mn2+ 荧光粉的发光特性及能量传递](#)

Luminescence Properties and Energy Transfer in Ba9Sc2(SiO4)6 : Ce3+, Mn2+
发光学报. 2013, 34(3): 297–302 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133403.0297>

[K2SiF6:Mn4+ 荧光粉湿热环境下的劣化行为](#)

Degradation Behavior of K2SiF6:Mn4+ Phosphors Under Heat–moisture Conditions
发光学报. 2018, 39(6): 757–763 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183906.0757>

[白光LED用红色荧光粉Sr2EuxGd1-xAlO5的制备及其发光性质](#)

Preparation and Photoluminescence Properties of Red Emitting Sr2EuxGd1-xAlO5 Phosphor for White LED
发光学报. 2013, 34(11): 1474–1478 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133411.1474>

[近紫外光激发的单一全发射荧光粉的发光性能](#)

Full Emission from Single Near-UV Excited Phosphor
发光学报. 2013, 34(1): 40–44 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133401.0040>

[Ce3+/Eu2+共掺Ca3Si2O4N2荧光粉的光学特性](#)

Photoluminescence Properties of Ce3+/Eu2+Co-doped Ca3Si2O4N2 Phosphors
发光学报. 2013, 34(10): 1324–1327 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133410.1324>

文章编号: 1000-7032(2020)10-1195-19

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

王兆武¹, 姬海鹏^{1*}, 徐 坚², 易莎莎¹, 侯星慧¹, 陈德良^{1,3*}, 解荣军⁴

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南理工大学 物理与电子信息学院, 河南 焦作 454000;
3. 东莞理工学院 材料科学与工程学院, 广东 东莞 523808; 4. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361000)

摘要: Mn^{4+} 激活红光荧光粉是白光发光二极管(LED)用荧光粉的研究热点之一。过渡金属锰元素具有未充满的 d 轨道, 可形成 $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 等多种价态, 而其他价态的存在会影响 Mn^{4+} 的吸收/辐射跃迁。目前, 多数研究论文对所制备荧光粉中锰离子价态未进行表征, 或采用的表征手段难以定性或定量确定多种共存价态锰离子的相对含量。本文对 Mn^{4+} 激活红光荧光粉中锰离子价态表征手段进行综述, 包括漫反射光谱、荧光光谱、X 射线光电子能谱、电子顺磁共振谱、阴极射线发光谱、X 射线精细吸收谱、变温磁化率谱等。对其测试结果在定性或定量表征锰离子价态方面的可靠性以及测试便易性进行对比评述。最后总结了影响锰离子价态的因素和调控其价态的实验方法, 以期对新型高效 Mn^{4+} 激活红光荧光粉的研发有所裨益。

关 键 词: 白光 LED; 荧光粉; 锰离子; 价态表征

中图分类号: TP394.1; TP691.9

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200178

Advances in Valence State Analysis of Manganese in Mn^{4+} -activated Red Phosphors for White LEDs

WANG Zhao-wu¹, JI Hai-peng^{1*}, XU Jian², YI Sha-sha¹,
HOU Xing-hui¹, CHEN De-liang^{1,3*}, XIE Rong-jun⁴

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

2. School of Physics and Electronic Information, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

4. School of Materials, Xiamen University, Xiamen 361000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jihp@zzu.edu.cn; dlchen@zzu.edu.cn

Abstract: The development of Mn^{4+} activated red phosphor for white LEDs is one of the current research hotspots. Manganese, as a transition metal element, has partially filled d orbitals and can form various valence states other than Mn^{4+} in the prepared phosphors. The existence of other valence states, however, can affect the absorption and luminescence of the Mn^{4+} ions. In many related papers, the valence state of manganese ions of the as-prepared phosphors is not analyzed, or the adopted techniques are difficult to characterize various valence states of manganese ions qualitatively or quantitatively. This article reviews the valence-state characterization techniques of manganese ions, including the diffuse reflectance spectrum, the photoluminescence spectrum, the X-ray photoelectron spectroscopy, the electron paramagnetic resonance spectrum, the cathodoluminescence

收稿日期: 2020-06-24; 修订日期: 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(51902291); 中国博士后科学基金(2019M662524); 河南省博士后科研项目(19030025)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China(51902291); China Postdoctoral Science Foundation(2019M662524); Postdoctoral Research Sponsorship in Henan Province(19030025)

spectrum, the X-ray absorption fine structure spectrum, and the temperature-dependent magnetic susceptibility. The reliability of these techniques to qualitatively or quantitatively characterize the manganese valence is comparatively discussed. The influencing factors of the valence state of manganese ions and the regulating method of Mn^{4+} in phosphors are also summarized, with a view to benefiting the development of new efficient Mn^{4+} activated red phosphors.

Key words: white LED; phosphor; manganese ion; valence state analysis

1 引 言

作为一种高效半导体光源,白光发光二极管(Light-emitting diodes, LEDs)正迅速取代荧光灯和白炽灯。在实现白光的多种途径中,蓝光 LED 复合 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄光荧光粉的方法,具有结构简单、高效稳定的优点而成为白光 LED 主流商业方案^[1]。为了实现暖白光发光和提高显色指数,需要在上述体系中再加入红光荧光粉^[2-3]。因此,蓝光 LED 泵浦新型红光荧光粉的研发具有重要价值。

当前成功商业化应用的红光荧光粉主要有 Eu^{2+} 激活氮化物和 Mn^{4+} 激活氟化物两大类。前者包括 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 590 \sim 625 \text{ nm}$, 半高宽 $2\ 050 \sim 2\ 600 \text{ cm}^{-1}$)^[2] 和 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 610 \sim 660 \text{ nm}$, 半高宽 $2\ 100 \sim 2\ 500 \text{ cm}^{-1}$)^[4]。此外, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$, 半高宽 $1\ 180 \text{ cm}^{-1}$)^[5] 和 $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$, 半高宽 $1\ 170 \text{ cm}^{-1}$)^[6] 作为窄带红光荧光粉也引起了研究者们极大的兴趣。后者主要包括以 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 为代表的 $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A} = \text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Rb}^+/\text{Cs}^+; \text{M} = \text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}/\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$) 氟化物^[7]。 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 类氟化物荧光粉表现来自于 $\nu_6/\nu_4/\nu_3$ 振动模式、以 630 nm 为主峰的多 Stokes 和反 Stokes 发射峰^[8], 每个发光峰都很窄(半高宽 $< 5 \text{ nm}$), 应用于液晶显示白光背光源技术时可实现广色域显示^[9-10], 当前市场应用份额逐年增加。但其缺点是易潮解、制备过程中需使用强腐蚀性氢氟酸等。为解决该问题,近年来也有大量 Mn^{4+} 激活氧氟化物^[11] 和 Mn^{4+} 激活氧化物^[12] 的研究。

$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉潮解劣化时发生量子效率骤减的主要原因之一是 Mn^{4+} 价态的变化, 如潮解形成含 Mn^{3+} 的 $\text{KMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[13], 而在双 85 高温高湿环境下 ($85 \text{ }^\circ\text{C}$ 和

85% 相对湿度), 荧光粉表面的 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 容易快速水解为 MnO_2 而变黑^[14]。在研发新型 Mn^{4+} 激活氧氟化物和氧化物荧光粉的过程中, 锰离子的多价态共存问题也成为研发新型高效 Mn^{4+} 激活红光荧光粉的困扰。然而, 因为 Mn^{4+} 离子 d 轨道电子波函数比稀土离子 f 轨道电子波函数更加扩展, 更容易产生交互作用, 因此 Mn^{4+} 激活荧光粉中锰离子最佳掺杂浓度比 Eu^{2+} 激活荧光粉中稀土离子的最佳掺杂浓度更低^[15]; 在掺杂量非常少的情况下, 准确性甚至定量确定多种价态 Mn 离子的存在变得非常困难。目前很多相关研究论文对所制备荧光粉中锰离子价态未进行表征或采用的表征手段难以定性或定量确定多种共存价态锰离子的相对含量。针对该现状, 本文对 Mn^{4+} 激活红光荧光粉中锰离子价态的表征研究进行综述, 含漫反射光谱、荧光光谱、X 射线光电子能谱、电子顺磁共振谱、阴极射线发光谱、X 射线精细吸收谱、变温磁化率谱, 并对其结果可靠性和测试便捷性进行对比评述。最后总结影响锰离子价态的因素并对 Mn^{4+} 激活荧光粉中 Mn^{4+} 价态调控进行展望。

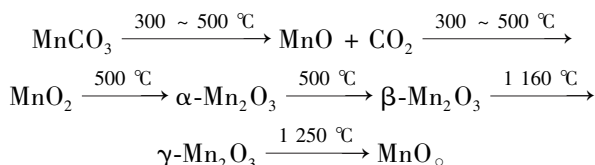
2 锰离子的价态及常用锰源

锰属于过渡金属元素, 电子构型为 $[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^2$, 具有未充满的 d 轨道。可依次失去外层轨道电子而呈现 +7、+5、+4、+3、+2 等多种氧化态。

文献中报道 K_2MnF_6 、 MnCO_3 、 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等可作为 Mn^{4+} 激活红光荧光粉的锰源。绝大多数 Mn^{4+} 激活氟化物、氧氟化物荧光粉论文使用 K_2MnF_6 作为锰源, 而绝大多数 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉论文使用 MnCO_3 为锰源。 K_2MnF_6 是一种极易水解劣化的锰源, 需用现制, 其在后续 Mn^{4+} 激活红光荧光粉制备以及在热和潮湿环境下的劣化以及锰价态演变可参见 Smet 等的研究^[13,16]。本文侧重于综述 Mn^{4+} 激活

氧化物红光荧光粉制备所用锰源以及其价态表征手段。

(1) $MnCO_3$ 是绝大多数 Mn^{4+} 激活氧化物红光荧光粉制备时所用锰源。Chen 等^[17] 报道 $MnCO_3$ 在加热过程的物相演变为:



也有文献报道了稍有差异的物相演变过程。Xu 等^[18] 报道了 $MnCO_3$ 在加热过程中的热重 (TG) 与差热 (DTA) 曲线 (图 1(a)) 及其在不同温度保温 1 h 后的 XRD (图 1(b))。从室温加热到 1 000 $^\circ C$ 过程中, $MnCO_3$ 出现 3 个阶段质量损失:

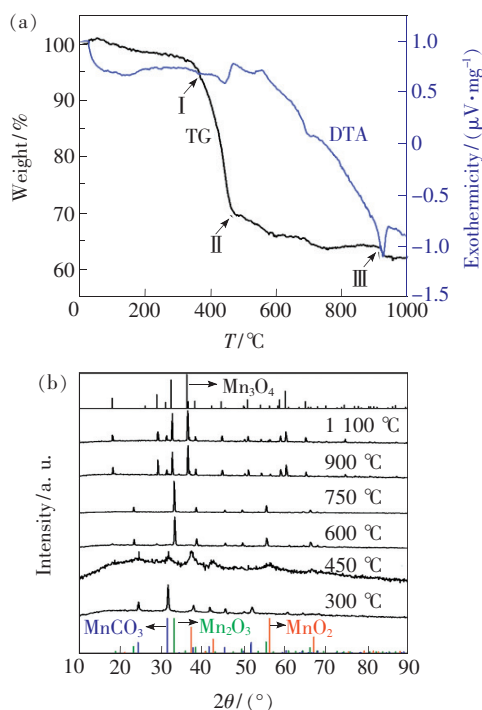


图 1 (a) $MnCO_3$ 在室温至 1 000 $^\circ C$ 范围内空气中以 10 $^\circ C/min$ 加热所得 TG/DTA 曲线; (b) $MnCO_3$ 在不同温度下加热 1 h 后的 XRD 图谱及 $MnCO_3$ (PDF#11-3970)、 Mn_2O_3 (PDF#41-1442)、 MnO_2 (PDF#30-0820) 和 Mn_3O_4 (PDF#24-0734) 的标准卡片^[18]。

Fig. 1 (a) TG-DTA curves of $MnCO_3$ from room temperature to 1 000 $^\circ C$ with a heating rate of 10 $^\circ C/min$ in air. (b) XRD spectra of $MnCO_3$ sample heated at different temperatures for 1 h, as well as the corresponding standard cards of $MnCO_3$ (PDF#11-3970), Mn_2O_3 (PDF#41-1442), MnO_2 (PDF#30-0820) and Mn_3O_4 (PDF#24-0734)^[18].

室温到 450 $^\circ C$, 出现约 30% 质量损失; 450 ~ 900 $^\circ C$, 出现约 5% 质量损失; 900 ~ 930 $^\circ C$, 出现约 2% 质量损失。从图 1(b) 可以看出, 加热到 450 $^\circ C$ 时, $MnCO_3$ 氧化为 MnO_2 , 加热到 600 ~ 750 $^\circ C$ 之间出现 Mn_2O_3 , 进一步提高温度时出现 Mn_3O_4 。因此, $MnCO_3$ 在空气中逐渐升温过程中先氧化后还原, 可表述为: $MnCO_3 - CO_2 + 1/2O_2 \rightarrow MnO_2$; $2MnO_2 - 1/2O_2 \rightarrow Mn_2O_3$; $3Mn_2O_3 - 1/2O_2 \rightarrow 2Mn_3O_4$ 。尽管 $MnCO_3$ 自身在加热过程中会依次呈现不同价态, 但在制备荧光粉时锰离子掺杂进入基质化合物晶格, 其最终所呈现的价态不仅受温度影响, 更受到所掺杂格位晶体结构^[19]、气氛、电荷补偿剂等因素影响, 因此使用 $MnCO_3$ 作为锰源经高温处理后可得到 Mn^{4+} 掺杂荧光粉。

(2) 其他一些文献报道了使用 MnO_2 作为锰源。Weng 等^[20] 用 Li_2CO_3 、 MgO 、 TiO_2 为原料, MnO_2 为锰源, 经 1 100 $^\circ C$ 保温 4 h 制得 $Li_2MgTi_3O_8:Mn^{4+}$ 荧光粉。Amarasinghe 等^[21] 用 $NaCO_3$ 、 MgO 、 WO_3 为原料, MnO_2 为锰源, 经 675 $^\circ C$ 保温 12 h 制备了从 $^4T_{2g}$ 能级跃迁回 $^4A_{2g}$ 基态能级而呈宽带发光的 $Na_4Mg(WO_4)_3:Mn^{4+}$ 荧光粉。Peng 等^[22] 使用 MgO 、 TiO_2 、 GeO_2 为原料, MnO_2 为锰源, 经 1 400 $^\circ C$ 保温 6 h 制得 $Mg_2Ti_{1-x}Ge_xO_4:Mn^{4+}$ 荧光粉。Naresh 等^[23] 采用 K_2CO_3 、 Ga_2O_3 、 $NH_4H_2PO_4$ 为原料, MnO_2 为锰源, 经 950 $^\circ C$ 保温 10 h 制得 $KGaP_2O_7:Mn^{4+}$ 深红光荧光粉。使用 MnO_2 为锰源的文献数量比以 $MnCO_3$ 为锰源的文献数量少很多, 原因可能是 MnO_2 的化学性质相对不活泼、原料颗粒较大、不易得到高纯原料或其他未知原因。

(3) 少量文献报道了使用 $Mn(NO_3)_2$ 或 $Mn(CH_3COO)_2$ 作为锰源。Ali 等^[24] 以 MgO 、 GeO_2 和 MgF_2 为原料, 使用稀释的 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液为锰源, 以便精确控制所制备 $Mg_{28}Ge_{7.5}O_{38}F_{10}:Mn^{4+}$ 红光荧光粉中锰离子的添加量, 有效解决了所需掺杂量因量少而称量不准确的问题。Ji 等^[25] 用 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和氨水为原料, 稀释的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液为锰源, 经共沉淀法得到前驱体并再经热处理制得主峰为 651 nm 的 $MgAl_2O_4:Mn^{4+}$ 红光荧光粉。Zhang 等^[26] 用 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $LiCO_3$ 、 TiO_2 、柠檬酸为原料, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 为锰源, 经

溶胶-凝胶法制得 $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_{18}:\text{Mn}^{4+}$ 深红光发光荧光粉。因此,当合成少量样品欲精确控制锰源的称量,或者采用共沉淀法、溶胶-凝胶法等湿化学方法合成 Mn^{4+} 掺杂荧光粉时,可用稀释的硝酸锰或醋酸锰溶液作为锰源。

3 锰激活荧光粉中锰离子价态表征

相关文献分别采取了一种或两种手段来表征所合成 Mn^{4+} 激活红光荧光粉中锰离子的价态。本文将其总结归纳为如下 7 种手段,即漫反射光谱(及颜色)、荧光光谱、X 射线光电子能谱、电子顺磁共振谱、阴极射线发光光谱、X 射线吸收精细结构谱、变温磁化率谱。

3.1 漫反射光谱和颜色

当荧光粉中所掺杂锰离子价态不同时,因其所表现的能级跃迁吸收不一样而在紫外-可见-红外光区表现出不同的漫反射光谱。锰离子最外层为 d 轨道,是非球形对称轨道,在晶体场作用下 d 轨道发生能级劈裂,形成不同的能级;电子在不同能级间跃迁,跃迁能在 1 ~ 4 eV 之间,对应吸收一定可见光区范围的光,使物质呈色(所呈颜色为其所吸收光的补色,在太阳光或其他光源下所呈颜色根据锰元素价态不同而不同)。因此,可通过对比所合成荧光粉颜色及漫反射光谱来初步分析所含锰离子的价态。新制备 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉呈橙黄色或粉红色,其中锰离子主要以 +4 价存在,其漫反射光谱主要包括对应于 Mn^{4+} 离子 d-d 跃迁的吸收。Du 等^[27]通过两步共沉淀法制备了 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉,图 2(a)为他们测得的室温漫反射光谱和激发光谱。漫反射光谱中位于 360 nm 和 460 nm 的两处吸收分别可归属于 Mn^{4+} 离子 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁,这与其激发光谱的特征峰相对应。而在 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉中,除观测到对应于 Mn^{4+} 离子 d-d 跃迁的吸收外,还观测到 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 电荷迁移跃迁吸收。退火处理是导致荧光粉中锰离子价态改变的一种方法。Zhang 等^[28-29]通过真空烧结并在氧气中不同温度下退火制备了 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ 透明荧光陶瓷,研究了退火条件对锰离子价态的影响。图 2(b)为真空烧结所制备 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ 陶瓷和其在 O_2 中不同温度退火处理后的直线透过率(插图为 420 ~ 520 nm 范围的放大图及该系列荧光陶瓷经退火处理后的实物照

片)。除 450 nm 附近、对应于 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁的吸收外,还观测到 200 ~ 350 nm 范围的吸收,其为 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 跃迁和 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 电荷迁移跃迁的叠加。通过在氧气气氛中进行退火处理,显著改变了 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ 陶瓷中锰离子的赋存价态。随着退火温度升高,样品在紫外区的吸收发生了红移,且吸收强度随热处理温度升高而增加。从插图所示蓝光区(420 ~ 520 nm)的局域吸收带可以看出,当退火温度升高到 1 300 °C,该区域开始出现吸收带,并随温度继续升高到 1 600 °C 而达到最强。上述在紫外和蓝光区的新的吸收带归属于 Mn^{4+} 的电荷迁移跃迁和 d-d 跃迁。因此,退火后锰离子价态逐渐变为 Mn^{4+} 为主,热处理温度是将 $\text{Mn}^{3+/2+}$ 氧化为 Mn^{4+} 的重要影响因素。真空烧结所得陶瓷样品为无色透明,在 O_2 中 1 200 ~ 1 600 °C 退火后,颜色不断变化:1 200, 1 300 °C 热处理样品为浅粉色, $\geq 1 400$ °C 热处理样品为橙色。样品颜色变化归因于 Mn 离子价态及相应吸收特性的变化。

Liao 等^[30]以 CaCO_3 、 ZnO 、 Ga_2O_3 为原料, MnO_2 为锰源,经 1 230 °C 保温 6 h 制备了 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Ga}_{10}\text{O}_{35}:\text{Mn}$ 深红光发光荧光粉。在图 2(c)所示的漫反射光谱中,除观察到上述对应于电荷迁移带跃迁和 Mn^{4+} 离子 d-d 跃迁的吸收外,还观测到 580 ~ 800 nm 范围宽的吸收。由于作者在该荧光粉中观察到主峰位于 1 152 nm、来自于 Mn^{5+} 离子的窄带发光,监测该发光所得激发光谱中观察到 580 ~ 800 nm 的宽激发带,因此作者认为漫反射光谱中 580 ~ 800 nm 的吸收来自于所制备 $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Ga}_{10}\text{O}_{35}:\text{Mn}$ 荧光粉中的 Mn^{5+} 杂质离子,且 Mn^{4+} 与 Mn^{5+} 之间存在有效的能量转移。

由所测漫反射光谱数据换算得到的吸收光谱也能清晰地分辨所制备荧光粉中锰离子的价态。Xe 灯照射是导致氟化物荧光粉中锰离子价态改变的一种因素。Hoshino 等^[31]通过共沉淀法合成了 $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧光粉并研究了其在 Xe 灯照射下的劣化行为。图 2(d)所示为所制备 $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧光粉在 Xe 灯照射前/后的吸收光谱。Xe 灯照射前,其在 ~ 460 nm 和 ~ 360 nm 处有两个吸收峰,分别对应于 Mn^{4+} 离子 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁。Xe 灯照射 5 min 后,显示出不同的吸收峰,在紫外区(< 400 nm)的吸光度 α 急剧增加,可能是由于 Mn^{3+} 或 Mn^{5+}

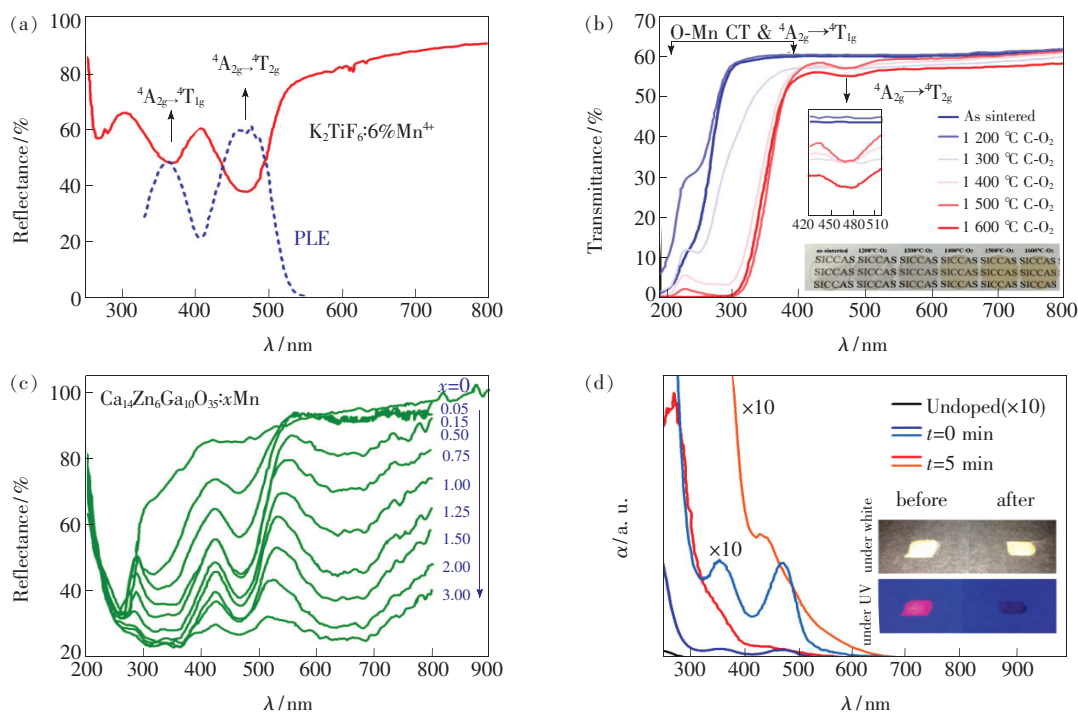


图 2 (a) $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉的漫反射光谱(虚线所示为其激发光谱)^[27]; (b) 真空烧结所制备 $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ 透明荧光陶瓷样品和在 O_2 中不同温度下退火后的直线透过率(插图为 420 ~ 520 nm 范围的放大图及该系列荧光陶瓷经热处理后的实物照片)^[29]; (c) $Ca_{14}Zn_6Ga_{10}O_{35}:xMn$ 荧光粉的漫反射光谱^[30]; (d) $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ 荧光粉使用 Xe 灯照射 5 min 前后的室温吸收光谱(由漫反射数据换算所得),也测试了未掺杂的 $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ 粉末样品^[31]。
 Fig. 2 (a) Diffuse reflectance spectrum for $K_2TiF_6:Mn^{4+}$. The dashed line shows the photoluminescence excitation (PLE) spectrum for comparison^[27]. (b) In-line transmittance of the as-sintered $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ sample and samples post-treated at different temperatures in O_2 atmosphere. The insets show the magnified area from 420 nm to 520 nm as well as the photographs of the as-sintered sample and samples post-treated at different temperatures in O_2 atmosphere^[29]. (c) Diffuse reflection spectra of $Ca_{14}Zn_6Ga_{10}O_{35}:xMn$ phosphors^[30]. (d) Room-temperature absorption spectra (α) for the $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ hexahydrate red phosphor before and after Xe lamp exposure for 5 min. These spectra were calculated from the diffuse reflectance data. The α spectra for the undoped $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ powder is also shown^[31].

吸收所致。此时荧光粉由浅柠檬黄变为浅粉黄色。由此可见,吸收光谱也可用于表征荧光粉中锰离子的价态。

目前漫反射光谱的表征主要集中在短波长区域(200 ~ 800 nm)。随着中红外和远红外光区光电探测器技术的成熟化,越来越多的漫反射光谱仪可同时进行从紫外到中远红外光区的测试。Smet 等^[13]测试了更宽波长范围(200 ~ 1 400 nm)的漫反射光谱,以其为手段研究 K_2MnF_6 和 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 在潮湿环境下的水解变质行为。通过测试 MnF_2 、 MnF_3 、 $KMnF_4 \cdot H_2O/K_2MnF_6$ 、 K_2MnF_6 、 $K_2MnF_6/K_2MnF_5 \cdot H_2O/KHF_2$ 和老化的 K_2MnF_6 样品的漫反射图谱,研究了 Mn^{3+} 形成对 K_2MnF_6 光吸收的影响^[13]。图 3(a)为其漫反射光谱,图 3(b)为部分波长区域放大。圆括号代表该粉末样品由多种

晶相组成。样品老化条件为 60 °C/50% 相对湿度。 MnF_2 为 Mn^{2+} 的参比物,在长波长到短波长区可以观察到一个光滑的宽谱,没有尖锐的吸收峰。 MnF_3 为 Mn^{3+} 的参比物,在 432 nm 和 518 nm 处存在两个尖锐的小峰,并在 800 nm 处存在一个宽峰。此外,在 664 nm 以左和 413 nm 以左观察到了漫反射率下降,在漫反射光谱中形成阶梯状特征。在 $(KMnF_4 \cdot H_2O/K_2MnF_6)$ 的漫反射光谱中观察到了相似特征,证明在水合物中存在 Mn^{3+} 。 $(K_2MnF_6/K_2MnF_5 \cdot H_2O/KHF_2)$ 的漫反射光谱中在 800 nm 处也可以观察到归属于 Mn^{3+} 的宽谱。老化的 K_2MnF_6 同样观察到了相似的特征。即使是纯的 K_2MnF_6 (XRD 显示无杂相),也观察到除了 450 nm 处 K_2MnF_6 的 Mn^{4+} 的吸收峰外在长波长部分的伴峰(归属于 Mn^{3+}),说明即使是纯的

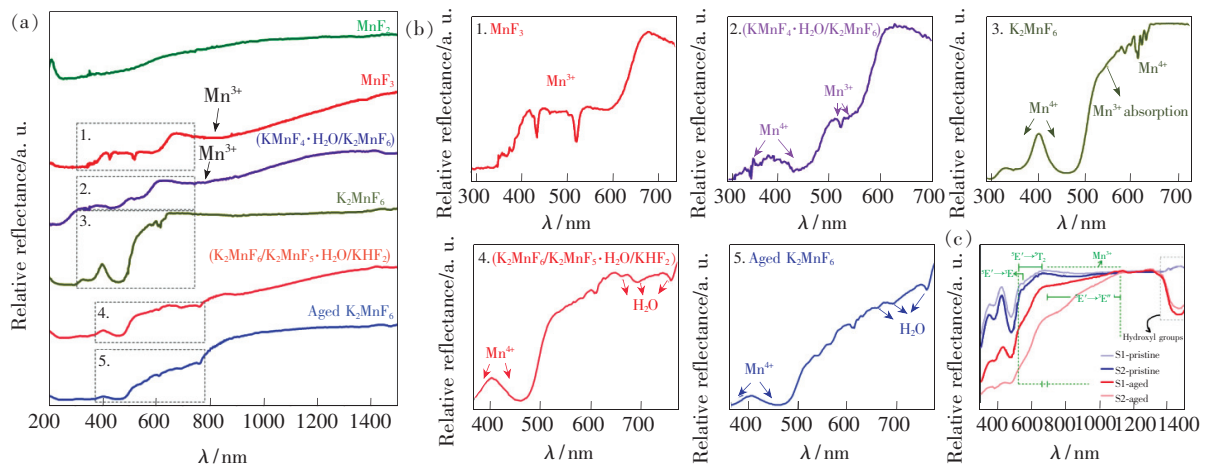


图 3 (a) MnF_2 、 MnF_3 、 K_2MnF_6 等氟化物的漫反射光谱; (b) 图 (a) 的漫反射光谱中部分波长区间的放大图^[13]; (c) 含有 KHF_4 杂质的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (样品 S1) 在老化前后 (70 °C/80% 相对湿度环境中放置 24 h) 的漫反射光谱, 样品 S2 中还包含了 K_2MnF_6 杂质^[32]。

Fig. 3 (a) Diffuse reflectance measurement on diverse fluorides. The interpolated data in the region where the detector is switched are indicated by a dashed line. (b) Enlarged areas of the diffuse reflectance spectra in figure (a)^[13]. (c) Diffuse reflectance pattern of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ with KHF_4 impurity (sample 1), before and after aging (24 h in 70 °C/80% RH). Sample 2 also contained K_2MnF_6 as an impurity^[32].

K_2MnF_6 仍存在有相当一部分的 Mn^{3+} 。

此外, 该课题组还研究了 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 合成和老化过程中杂质形成的起源及造成的后果^[32]。 KHF_2 杂相和 Mn^{3+} 杂质离子都影响了荧光粉的性能。 Mn^{3+} 主要影响光吸收行为。 KHF_2 杂相不仅影响光吸收, 而且还影响荧光粉的化学稳定性。图 3(c) 显示纯 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在 70 °C/80% 相对湿度条件下老化 48 h, 与含有 KHF_2 杂相样品仅老化 20 h 的漫反射光谱的对比。纯相样品在 345 nm 和 450 nm 处的两个吸收峰分别对应于 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁, 无其他吸收峰出现。而含有杂相的样品在 450 nm 处出现一个伴随吸收峰。不管是原始的还是老化后的样品, 在 500 ~ 620 nm 之间都存在寄生吸收, 而且在 800 nm 处存在宽的吸收峰, 这都归因于 Mn^{3+} 。图 3(c) 中的样品显示出与 $\text{KMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnF_3 类似的吸收。 MnF_3 中 518 nm 处的吸收峰归属于 Mn^{3+} 离子的 ${}^5\text{E}' \rightarrow {}^3\text{E}$ 自旋允许跃迁。在氟化物中 ${}^5\text{E}' \rightarrow {}^5\text{T}_2$ 的跃迁为介于 410 ~ 620 nm 之间宽而强的吸收带。图 3(c) 中 Mn^{3+} 的 ${}^5\text{E}' \rightarrow {}^5\text{T}_2$ 吸收带为 Mn^{4+} 离子 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 吸收带低能量边的肩峰。 Mn^{3+} 离子的这一自旋允许吸收带具有高的振子强度, 可以用于检测制备的氟化物荧光粉中的 Mn^{3+} 。 Mn^{3+} 杂质离子会导致 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的寄

生吸收, 造成量子效率降低。

由上述实验结果可以看出, 当荧光粉中所含锰离子的价态不同时, 对光的吸收不同而表现出迥异的漫反射光谱 (可以漫反射率、吸收率或透过率对不同形态样品进行评价)。 Mn^{4+} 在 280 ~ 320 nm 的吸收带属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 电荷迁移带和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 自旋允许跃迁, 350 ~ 520 nm 范围的吸收分别来自 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ 自旋禁戒跃迁和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 自旋允许跃迁; Mn^{2+} 在 400 ~ 500 nm 之间产生来自于 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$ 跃迁的吸收带。 Mn^{3+} 和 Mn^{5+} 也会导致紫外区 (< 400 nm) 的吸光度增大。荧光粉中锰离子发生价态改变的因素有水解、Xe 灯照射、受热和退火处理等。锰离子的价态变化会使荧光粉呈现出不同的颜色。一般地, 所制备荧光粉中 Mn^{4+} 为主时, 体色呈橙黄色或粉红色; Mn^{2+} 为主时, 体色呈白色; Mn^{3+} 为主时, 可能呈灰色。

3.2 荧光光谱

荧光粉的发光特性可由激发与发射光谱表征。在可见光区能观测到的荧光光谱主要来自形成八面体配位的 Mn^{4+} 及形成四面体或八面体配位的 Mn^{2+} 。由于 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 的能级跃迁特征差异明显, 因此其表现出迥异的光致激发与发射光谱^[7]。

图 4(a) 所示为 $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧

光粉的室温发射和激发光谱^[31]。 Mn^{4+} 的有效离子半径 $r = 0.053$ nm, 可以替代 $[GeF_6]^{2-}$ 中的 Ge^{4+} ($r = 0.053$ nm), 而 Mn^{2+} ($r = 0.067$ nm) 不能。 $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O: Mn^{4+}$ 红光荧光粉表现出

Mn^{4+} 激活荧光粉的典型的尖锐线状红光发射, 归属于 Mn^{4+} 的 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁。PLE 谱在 470 nm 和 370 nm 处有两个宽的激发带, 分别隶属于 Mn^{4+} 离子的 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 和 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ 跃迁。

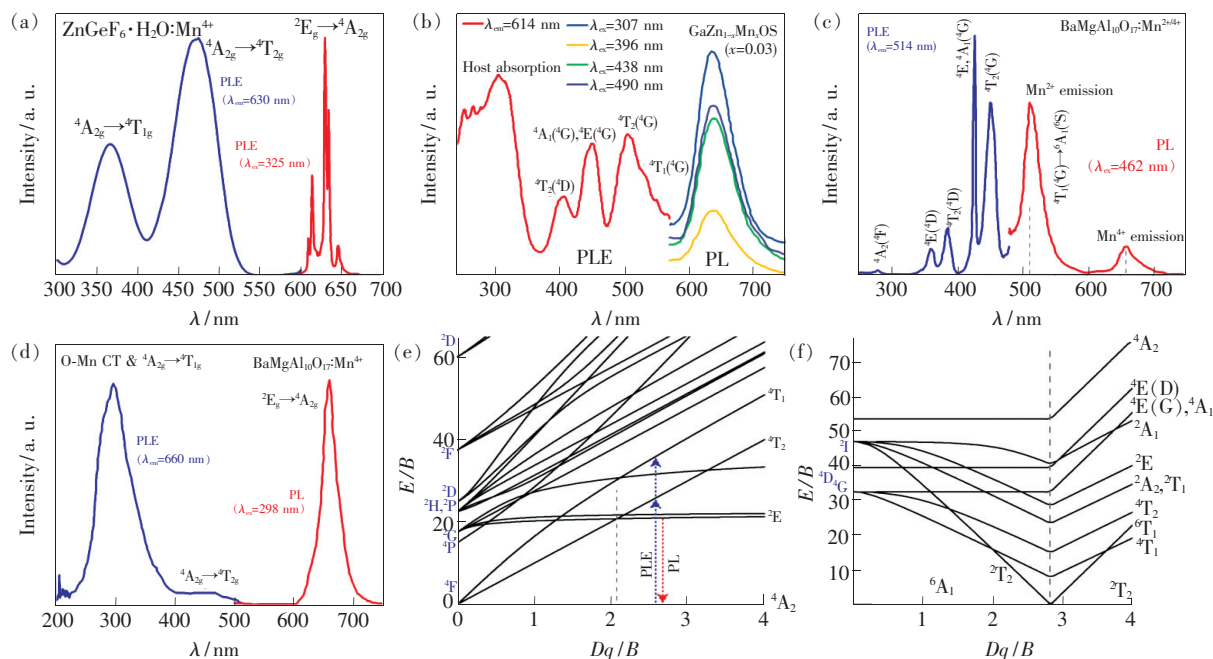


图 4 (a) $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O: Mn^{4+}$ 的室温发射 (PL) 光谱和激发 (PLE) 光谱^[31]; (b) $CaZn_{1-x}Mn_xOS$ ($x = 0.03$) 的 PL/PLE 光谱^[34]; (c) $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn^{2+/4+}$ 的 PL/PLE 光谱^[33]; (d) $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn^{4+}$ 的 PL/PLE 光谱^[33]; d^3 离子 (e) 和 d^5 离子 (f) 的 Tanabe-Sugano 图。

Fig. 4 (a) Room-temperature PL and PLE spectra for the $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O: Mn^{4+}$ hexahydrate red phosphor^[31]. (b) PLE and PL spectra of $CaZn_{1-x}Mn_xOS$ ($x = 0.03$) phosphors^[34]. (c) PLE and PL spectra of $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn^{2+/4+}$ phosphor^[33]. (d) PLE and PL spectra of $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn^{4+}$ phosphor^[33]. Tanabe-Sugano diagrams for a d^3 ion (e) and d^5 ion (f).

Mn^{2+} 离子通常显示出更宽的对应于 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁的发射带。 Mn^{2+} 的发射能量受到晶体场强度的强烈影响, 可在绿光至深红区内变化 (500 ~ 750 nm)。 Mn^{2+} 形成四配位时受弱晶体场作用而表现绿光发射, 形成八配位时受强晶体场作用而表现橙色或红光发光。图 4(b) 所示为 $CaZnOS: Mn^{2+}$ 红光荧光粉的激发与发射光谱^[31]。 $CaZnOS: Mn^{2+}$ 表现出主峰波长为 614 nm 处、对称的红光发射带 (半高宽为 50 nm), 归属于 Mn^{2+} 离子 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 跃迁。在 $CaZnOS$ 中 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 形成 $[MnS_3O]$ 四面体, 通常 Mn^{2+} 在四面体配位时发射绿光, 而在 $CaZnOS$ 基质中却发出红光, 这是由于 Mn^{2+} 处于畸变四面体配位时, 二能级系统进一步劈裂为三能级, 使得第一激发态向低能量区移动所致。 $CaZnOS: Mn^{2+}$ 的激发光谱涵盖 230 ~ 550 nm 区域, 其中短波处的强激发带 (< 350 nm) 源自晶格基质, 而 350 ~ 550 nm 之间

的激发带分别归属于基态 ${}^6A_1({}^6S)$ 到 ${}^4T_2({}^4D)$ 、 $[{}^4A_1({}^4G), {}^4E({}^4G)]$ 、 ${}^4T_2({}^4G)$ 、 ${}^4T_1({}^4G)$ 的跃迁。由于 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁是自旋和宇称禁戒的, 因此直接激发 Mn^{2+} 的激发态能级, 强度非常弱; 而 $CaZnOS: Mn^{2+}$ 的激发带却相当强, 是因为强共价的 $[MnS_3O]$ 混合配位使得 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁解除了自旋和宇称禁戒。

当同一基质中同时含有 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 时, 其表现出迥异的荧光光谱。Xu 等^[33] 在空气气氛下经高温固相法合成了 $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn_{0.01}$ 荧光粉, 其荧光光谱示于图 4(c)、(d)。图 4(c) 所示荧光粉中 Mn 主要以 +2 价形式存在, 少量以 +4 价形式存在。在 462 nm 蓝光激发下, 荧光粉表现出峰值为 514 nm 的典型 Mn^{2+} 绿光发射带; 而在 298 nm 激发下, 在 660 nm 处存在一个比较弱的 Mn^{4+} 特征发射峰。图 4(d) 所示荧光粉中 Mn 主要以 +4 价形式存在, 其激发和发射光谱与 Mn^{4+} 激活

铝酸盐荧光粉吻合。本课题组^[25]曾报道共沉淀法制备 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中因热处理制度不同而引起的锰离子选择性格位占据现象,即不同热处理制度时, Mn 可能以 +4 价形式取代 MgAl_2O_4 中六配位 Al^{3+} 格位,也可能以 +2 价形式取代四配位 Mg^{2+} 格位,因此表现出迥异荧光光谱。

Mn^{4+} 与 Mn^{2+} 的荧光特征迥异的现象可由 d^3 和 d^5 离子的 Tanabe-Sugano 图进行解释(示于图 4(e)、(f))。 Mn^{4+} 的发射峰为窄带发射(620 ~ 750 nm),归属于 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 禁戒跃迁, Mn^{4+} 激活的氟化物荧光粉为典型的锐线红光发射带,而 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉则多为不对称的宽峰发射。 Mn^{2+} 的发射带范围较广(500 ~ 750 nm),可在绿光至深红区变化,发射带较对称,来自于 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁,发射峰受晶体场强烈影响。 Mn^{4+} 的 PLE 谱主要由 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ 和 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 激发带组成,而 Mn^{2+} 的 PLE 谱则由 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ 、 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$ 、 ${}^6A_1 \rightarrow [{}^4A_1(G), {}^4E({}^4G)]$ 和 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ 组成。

3.3 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)利用高能 X 射线(光子能量 1 000 ~ 1 500 eV)照射样品,使样品表面所含元素的内层电子或价电子受激从原子核心壳层逸出,基于所发射电子(称光电子)的动能进行元素检测。所发射光电子的动能由激发光子的能量和功函数决定。可测量光电子的能量,以光电子的动能/束缚能(Binding energy, $E_b = h\nu$ (光能量) - E_k (动能) - w (功函数))为横坐标、相对强度(脉冲/s)为纵坐标做出光电子能谱图。光电子是由样品表面几个纳米范围内发射的,因此 XPS 是一种对表面敏感的技术。因原子周围电子处于不同价态时所拥有能量不同,受激时所需能量也就不同,电子跃迁时会有不同的现象发生而可判断其价态。Xu 等^[33]研究了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 荧光粉中锰离子价态及其共掺电荷补偿剂 $\text{Mg}^{2+}/\text{Si}^{4+}$ 对其发光性能的影响。图 5(a)表明,所有荧光粉(单独 Mn 掺杂、Si/Mn 共掺杂和 Mg/Mn 共掺杂)中 Mn $2p_{3/2}$ 核心能级的 XPS 信号峰都出现在 642.60 eV 附近。 Mn^{2+} $2p_{3/2}$ (MnO)、 Mn^{3+} $2p_{3/2}$ (Mn_2O_3) 和 Mn^{4+} $2p_{3/2}$ (MnO_2) 的峰值分别为 641.0, 641.9, 642.6 eV, 因此可推断 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 中锰离子主要为 +4 价。然而, Si/Mn 共掺样品的 XPS 图中在约 647 eV 处出现一个肩峰而其他两个样品中没有出现。肩峰

可能是对应于 MnO 的卫星特征峰,因此 Si^{4+} 共掺时诱导了 Mn^{2+} 的出现。

Mn^{2+} 是除 Mn^{4+} 外在可见光区有重要应用的锰离子。为区别两者,以下给出 Mn^{2+} 激活荧光粉的 XPS 实例。 Mn^{2+} 激活荧光粉常在还原气氛(H_2 、 N_2/H_2 或 CO)下制备,但在某些基质中,即使是在强还原气氛下合成, Mn 的化合价也很难保持在 Mn^{2+} 。单价 Mn^{4+} 或 Mn^{2+} 发光可以通过掺杂电荷补偿剂(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ln^{3+} 、 Bi^{3+})获得。Wei 等^[35]使用不同 Mn 源($\text{MnCO}_3/\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4$)在空气下合成了 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉并研究锰离子的自还原机制。利用 XPS 和 EPR 对样品进行了检测。由图 5(b)可以看出,所有样品都在约 642.1 eV 和 655.0 eV 存在两个峰,其分别对应 Mn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 能级,这表明 Mn^{7+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 在系统中确实发生了自还原过程。Xu 等^[18]研究了缺陷诱导 Mn^{2+} 发光和不同价态锰源(MnCO_3 和 MnO_2)对 Mn^{2+} 发光的影响机制以及 Mn^{2+} 的自还原过程。图 5(c)为其所合成 $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉 Mn 2p 轨道高分辨 XPS 谱。峰值为 641.1 eV 和 652.4 eV 的两个 XPS 峰与 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 的键能较好吻合,说明锰离子的主要存在形式为 Mn^{2+} 。

前述漫反射光谱和荧光光谱都难以定量描述荧光粉中多种锰离子之间的定量关系,但据文献报道,可依靠 XPS 技术对所制备荧光粉中同时存在的 Mn^{4+} 及 Mn^{2+} 进行定量表征。Dong 等^[36]使用高温固相法合成了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x-\delta}\text{Al}_{x-y+\delta}\text{O}_{12}:\gamma\text{Mn}$ 荧光粉,并通过阳离子替位策略调控荧光粉中锰离子的价态,即通过调控 $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ 的固溶浓度来调控 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子的比例。图 5(d)所示为 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x-\delta}\text{Al}_{x-y+\delta}\text{O}_{12}:\gamma\text{Mn}$ 荧光粉中 Mn 离子的高分辨 XPS 图谱。其中,结合能为 659.5, 660.1, 643.7, 646.7 eV 的 XPS 峰分别可归属于 Mn^{2+} $2p_{1/2}$ 、 Mn^{4+} $2p_{1/2}$ 、 Mn^{2+} $2p_{3/2}$ 和 Mn^{4+} $2p_{3/2}$, 因此可证实合成的样品中存在 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} , 且 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 的含量比例约为 0.42。

由上述结果可以看出, Mn 2p 核心能级的 XPS 图谱由 Mn 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 组成。通过所测 XPS 谱信号结合能与相应价态 Mn 2p 核心能级的键能比对可判定荧光粉中锰离子价态。相比于漫反射光谱和荧光光谱而言, XPS 技术有望定量给出不同价态锰离子相对含量,但由于荧光粉中锰

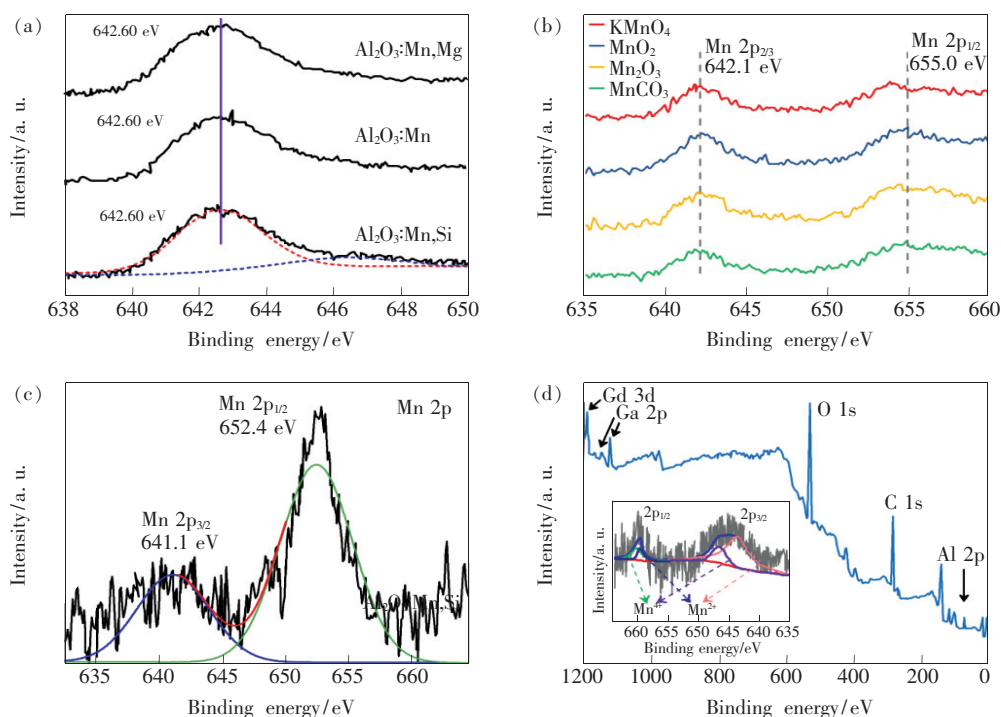


图 5 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn,Mg}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn,Si}$ 样品的 XPS 谱^[33]; (b) 不同 Mn 源合成的 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:0.015\text{Mn}^{2+}$ 的 XPS 谱^[35]; (c) $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4:0.02\text{Mn}$ 荧光粉中 Mn 2p 轨道高分辨 XPS 谱^[18]; (d) $\text{Gd}_3\text{Ga}_{2-\delta}\text{Al}_{2.98+\delta}\text{O}_{12}:0.012\text{Mn}$ 荧光粉的 XPS 谱 (插图所示为 Mn 2p 轨道高分辨 XPS 谱)^[36]。

Fig. 5 (a) XPS spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn,Mg}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn,Si}$ samples^[33]. (b) XPS spectra of $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:0.015\text{Mn}^{2+}$ synthesized with different Mn-sources^[35]. (c) High-resolution XPS spectra at Mn 2p position of $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4:0.02\text{Mn}$ phosphors^[18]. (d) XPS spectra of $\text{Gd}_3\text{Ga}_{2-\delta}\text{Al}_{2.98+\delta}\text{O}_{12}:0.012\text{Mn}$. The inset shows the high-resolution XPS spectra of Mn 2p^[36].

元素掺杂量很低(一般为 0.05% ~ 0.5%), XPS 谱中对应于 Mn 2p 轨道高分辨谱呈现较大噪音, 利用其定量多种价态锰离子的相对含量的可靠性存疑。

3.4 电子顺磁共振谱

电子顺磁共振 (Electron paramagnetic resonance, EPR) 是由未配对电子的磁矩发源的一种磁共振技术。原子核外层存在自旋磁矩不为 0 的电子, 此时给以磁场, 外层自旋磁矩不为 0 的电子的自旋能级发生分裂 (称塞曼分裂); 在外磁场垂直方向施加不同频率 ν 的微波, 当满足共振条件 $h\nu = g\beta H$ 时 (h 为普朗克常量, ν 为微波频率, H 为磁场强度, β 为玻尔磁子, g 为 g 因子), 电子在分裂的能级之间发射跃迁, 产生 EPR 信号 (称为扫场法)。对自由基而言, 轨道磁矩几乎不起作用, 总磁矩的绝大部分 (99% 以上) 的贡献来自电子自旋, 所以电子顺磁共振亦称“电子自旋共振” (Electron spin resonance, ESR)。早期研究认为共振跃迁过程只有电子自旋磁矩的贡献而采用 ESR 这个术语; 其后发现仅用电子自旋跃迁无法完全

解释相关实验结果, 尤其是来自过渡金属离子的现象; 也就是电子轨道磁矩对于跃迁也有贡献, 所以逐渐用 EPR 取代 ESR。

Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 分别为 $3d^3$ 和 $3d^5$ 电子构型, 含有未配对电子, 其掺杂所得荧光粉可测得明显 EPR 信号。图 6(a) 所示为 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 EPR 谱^[27]。在 330 mT (1 mT = 10 G) 处可以清晰地观察到来自于 K_2TiF_6 中孤立存在的 MnF_6^{2-} 八面体中 Mn^{4+} 的典型共振信号, 即与 Mn 原子核自旋相关的 6 个特征超精细结构。

在相同测试条件下, 随着 Mn^{4+} 激活荧光粉中所含锰元素的浓度增大, EPR 谱中这 6 个超精细结构也将愈加明显。Ye 等^[37] 通过溶胶凝胶法合成 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉并采用 EPR 研究掺杂 Mn 离子的价态。图 6(b) 所示为其室温 EPR 谱 (扫描频率 9.45 GHz), 显示出 6 个超精细结构 (150 ~ 210 mT), 属于 Mn^{4+} 的特征 EPR 信号; 随着 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 中 Mn^{4+} 掺杂浓度从 $n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ti}}) = 0.01\%$ 增大为 0.25%, EPR 信号强度明显增强。

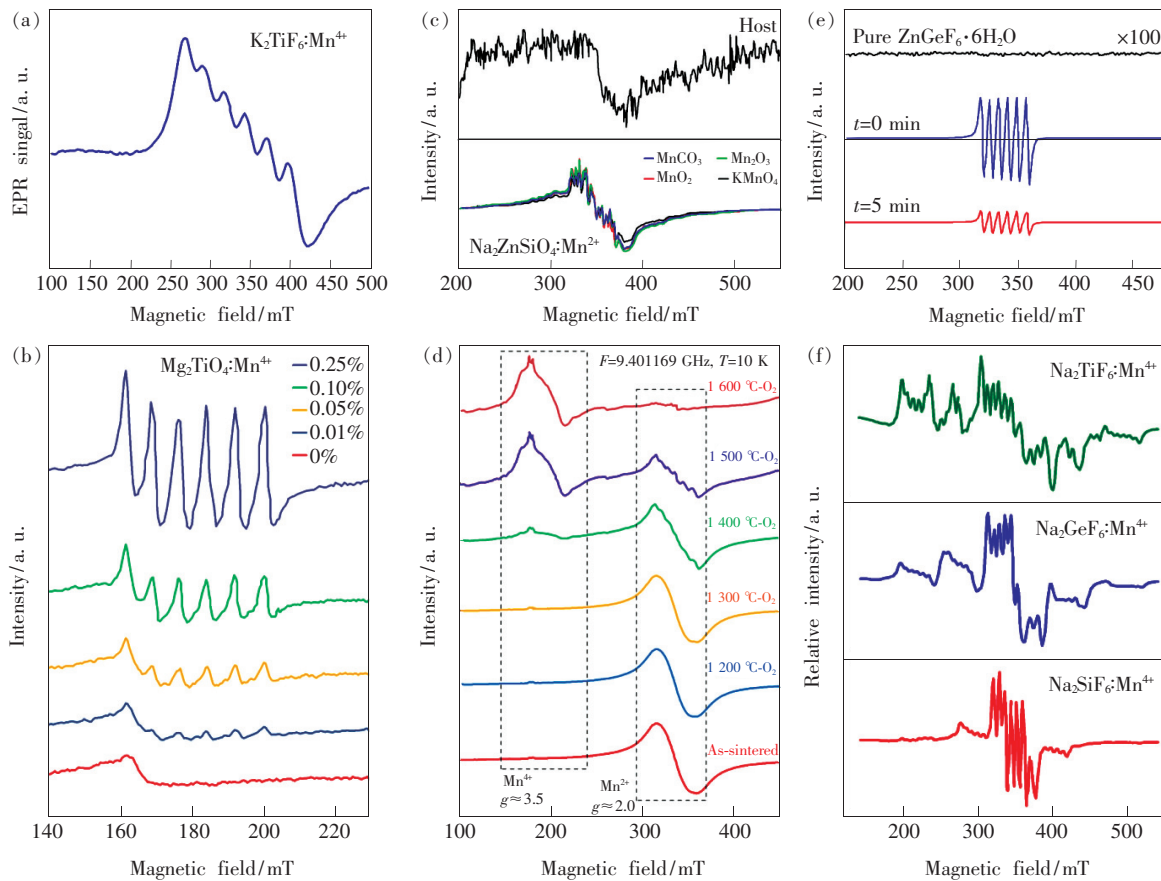


图 6 (a) $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 EPR 谱^[27]; (b) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 EPR 谱, $n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ti}}) = 0\%, 0.01\%, 0.05\%, 0.10\%, 0.25\%$ ^[37]; (c) 由不同 Mn 源所合成的 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:0.015\text{Mn}^{2+}$ 和其未掺杂基质的 EPR 谱^[35]; (d) 真空烧结所得 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ 荧光陶瓷样品和在 O_2 气氛中不同温度后热处理后的 EPR 谱^[29]; (e) 未掺杂 $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 基质以及 $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在氙灯照射前后 ($t=0, 5$ min) 的室温 EPR 谱^[31]; (f) $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的 EPR 谱^[39]。

Fig. 6 (a) EPR spectra of the $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor^[27]. (b) EPR spectra of the $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphors, $n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ti}}) = 0\%, 0.01\%, 0.05\%, 0.10\%, 0.25\%$ ^[37]. (c) EPR of the host and $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:0.015\text{Mn}^{2+}$ synthesized with different Mn-sources^[35]. (d) EPR spectra of the as-sintered $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ ceramic phosphor and the post-treated ones heated at different temperatures in O_2 atmosphere^[29]. (e) Room-temperature EPR spectra for the undoped $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ powder, together with those for the $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ hexahydrate phosphor before ($t=0$ min) and after Xe lamp exposure for 5 min^[31]. (f) EPR spectra of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ^[39].

在 Mn^{2+} 激活荧光粉中也观察到 6 个超精细结构的特征 EPR 谱。Wei 等^[35]用不同锰源 ($\text{MnCO}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2, \text{KMnO}_4$) 与原料 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{ZnO}, \text{SiO}_2$ 混合, 经高温固相法合成 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:0.015\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉, 研究了合成过程中锰离子价态自还原现象。图 6 (c) 所示为使用不同锰源合成的 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 及其基质的室温 EPR 谱。可以看出, $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ 基质的 EPR 谱中包含一个中心位于 340 mT 的信号较弱的宽带, 可能来自于基质中的某固有缺陷; 而 Mn 掺杂样品在 300 ~ 400 mT 范围可观察到相似的 6 个超精细结构 EPR 信号。

该作者认为, EPR 信号相同表明各荧光粉样品中 Mn 离子中的浓度和环境相似, 这证明在制备过程中发生了高价 Mn 向 Mn^{2+} 的自还原。此外, Singh 等^[38]认为在立方结构中 Mn^{2+} 的 EPR 信号一般应出现在 $g \approx 2.0$, 且由于未配对电子与 ^{55}Mn (核自旋量子数 $I = 5/2$) 间相互作用而使 EPR 信号进一步劈裂为 6 个超精细结构; 在低对称环境下, 将出现对应于 $5/2 \leftrightarrow 3/2, 3/2 \leftrightarrow 1/2, 1/2 \leftrightarrow -1/2, -1/2 \leftrightarrow -3/2, -3/2 \leftrightarrow -5/2$ 跃迁的精细结构, 但由于显著的各向异性, 通常只观察到一个对应于 $1/2 \leftrightarrow -1/2$ 的伴随其 6 个超精细结构的

宽信号峰,而对应于其他跃迁的 EPR 信号峰常无法分辨。而且,作为一种 S 态离子, Mn^{2+} 对 EPR 检测技术更加敏感,其信号更强^[38]。

当荧光材料中 Mn^{4+}/Mn^{2+} 共存时,也有文献报道利用 EPR 来表征 Mn^{4+}/Mn^{2+} 的演变。Zhang 等^[29] 使用 EPR 技术研究退火处理对 $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ 中 Mn 价态影响。图 6(d) 为 10 K 条件下测得的不同热处理温度样品的 EPR 谱。样品在 $g \approx 2$ 处呈现出宽而强的共振信号。该处的共振信号随着后期退火处理的温度升高而减弱, Mn 离子的超精细结构逐渐出现,这些共振信号归属于 Mn^{2+} 。结果表明, Mn^{2+} 含量随着后期热处理温度升高而减少。在 1 400 °C 时, $g \approx 3.5$ 处出现的共振信号属于 Mn^{4+} 。通过 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 共振信号的强度对比,可明确区分 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 在样品中的相对含量。温度升高至 1 600 °C 时, Mn^{2+} 几乎全部氧化为 Mn^{4+} ,此时发光强度明显提高。

此外,有文献报道认为 Mn^{3+} 和 Mn^{5+} 离子对 EPR 静默,不产生相关信号,但却可研究荧光粉中 Mn^{4+} 离子向 $Mn^{3+/5+}$ 的转变^[31]。图 6(e) 所示为室温下无掺杂 $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ 和掺锰荧光粉 $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ 经 Xe 灯照射前后 ($t = 0, 5$ min) 的 EPR 图谱^[31]。 $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ 的 EPR 谱中没有 Mn 相关信号,而 $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ 的 EPR 谱在 ~ 330 mT 处出现 6 个特征精细结构,对应于 Mn^{4+} 离子。当 Xe 灯照射后, $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ ($t = 5$ min) 中 EPR 信号强度大幅减弱, Mn^{4+} 的自旋密度大幅下降,作者认为这是源于 Mn^{4+} 转变成了不产生 EPR 信号的 Mn^{3+} 或 Mn^{5+} ,即发生了光氧化 $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{5+}$ 或歧化反应 $2Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn^{5+}$ ^[31]。

最后值得一提的是, Mn^{4+} 激活荧光粉的 EPR 谱可能会出现多个伴峰信号,该伴峰信号不应被解释为其他价态锰离子,而是来源于荧光粉中 Mn^{4+} 微观配位八面体的畸变。Fang 等^[39] 对比了 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 和 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉的 EPR 谱(示于图 6(f))。所得 EPR 信号来自于顺磁性 Mn^{4+} 离子。其中 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的 EPR 谱中包含 4 个信号(每个信号含有 6 个特征峰),分别位于磁场强度 220, 290, 340, 400 mT 位置。最强 EPR 信号峰位于 340 mT,对应于具有较高格位对称性的、孤立的 Mn^{4+} ; 剩余 EPR 信号峰具有相对很低的强度,归属于孤立的、具有较低格位对称性的 Mn^{4+} 。 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 样品的 EPR 谱

与 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 样品类似,其 EPR 信号也来自于具有较高和较低格位对称性的 Mn^{4+} 离子。根据 EPR 信号积分强度,可推断在 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 中处于较高格位对称性的 Mn^{4+} 的数量减少、而处于较低格位对称性的 Mn^{4+} 的数量增多。而在 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的 EPR 谱中可观察到许多信号,说明样品中含有不少于两种具有不同磁学性质的 Mn^{4+} 。根据 EPR 信号积分强度可推断处于较高和较低格位对称性的 Mn^{4+} 离子的数量几乎相当。根据三样品 EPR 积分强度所推断的处于较高和较低格位对称性的 Mn^{4+} 离子相对数量变化趋势,与所观察的零声子线强度的变化趋势一致。因此,当样品中具有处于不同格位对称性的 Mn^{4+} 离子时,可观察到多个 EPR 信号,其相对强度可用于表征 Mn^{4+} 所处格位对称性。

多重超精细结构是由于 Mn 原子核的磁矩引起的,与 Mn 的价态无关^[40]。特征六重超精细结构可用以证明 Mn 元素的存在;但文献报道 EPR 技术检测 Mn 价态时存在相互矛盾之处,比如文献[31, 41] 认为 Mn^{3+} 和 Mn^{5+} 离子对 EPR 静默,而文献[42] 报道 EPR 谱中同时观察到了对应于 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的信号且 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 产生与 Mn^{2+} 类似的 EPR 谱。因此,使用 EPR 表征荧光粉中 Mn 的化合价时,最好结合其他手段验证。

3.5 阴极射线发光光谱

阴极射线发光(Cathodoluminescence, CL)指电子束激发发光材料引起的发光。电子束的电子能量通常在几千至几万 eV,入射到发光材料中产生大量次级电子,离化和激发发光中心产生发光;与荧光光谱相似,CL 也可表征多价态锰离子。Zhang 等^[28] 在 1 750 °C 下真空烧结 6 h 制备了 $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{2+}$ 透明荧光陶瓷,图 7(a)、(b) 所示为其在空气中 1 400 °C 退火 5 h 后的 CL 光谱和 CL 图像。在电子束激发下所有晶粒均有发光现象(图 7(b)),表明发光中心成功地分布在各晶粒中。CL 光谱由 3 个波段组成,峰值位于 588 nm 处的强谱带源自 Mn^{2+} 发光,峰值为 666 nm 处的谱带来源于 Mn^{4+} 发光(639 nm 发光应为 Mn^{4+} 离子 $E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁的反斯托克斯发射峰),700 ~ 900 nm 范围内的宽带发射可能来自 Mn^{3+} 。该 CL 结果表明,真空烧结所制备的 $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{2+}$ 陶瓷中,部分 Mn^{2+} 离子经退火处理成功转变为 Mn^{4+} ,但是同时也生成了 Mn^{3+} 。图 7(c)、(d) 所

示为在 O_2 气氛下经 $1\ 500\ ^\circ C$ 退火处理的 $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ 荧光陶瓷的 CL 光谱和图像^[29]。可以看出,其表现出单一的主峰波长为 $666\ nm$ 的 CL 发光,具有 Mn^{4+} 离子 $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ 跃迁特征,与其 PL 谱一致,且 Mn^{4+} 在颗粒中的发光很均一。表

明在 O_2 中退火比在空气中退火处理后,更有利于 Mn^{2+} 充分转变为 Mn^{4+} 。由图 7 可以看出,CL 光谱可在微米至亚微米范围表征荧光材料中具有可见光发射的 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 离子,也能表征具有红外光发射的 Mn^{3+} 离子。

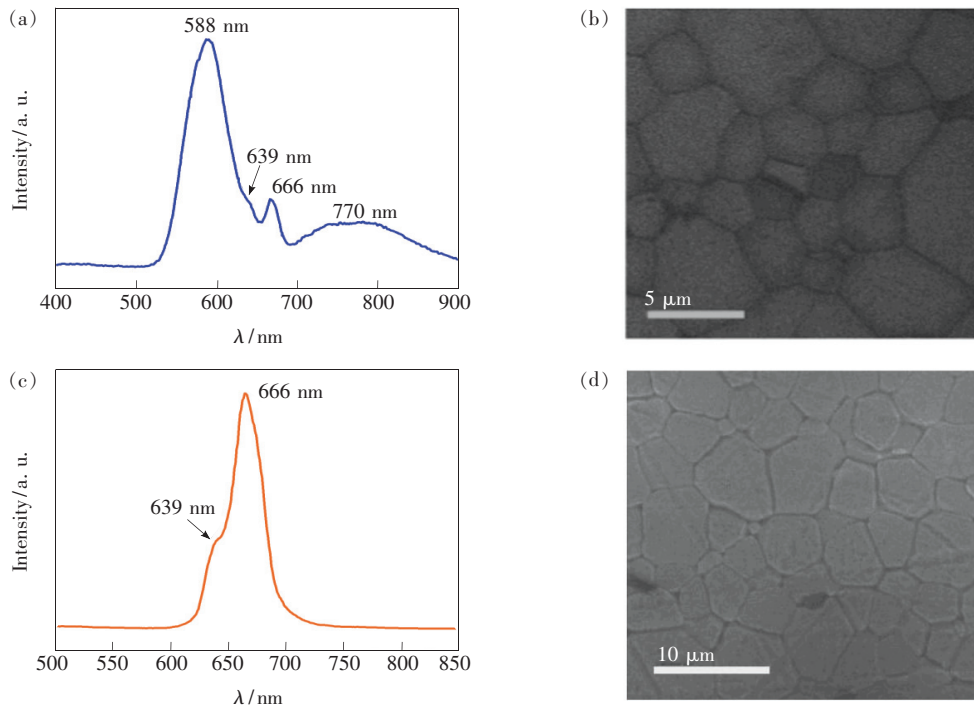


图 7 $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ 透明陶瓷在空气气氛下经 $1\ 400\ ^\circ C$ 退火处理后的 CL 光谱(a)和 CL 图像(b)^[28]; $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ 透明陶瓷在 O_2 气氛下 $1\ 500\ ^\circ C$ 退火处理后的 CL 光谱(c)和 CL 图像(d)^[29]。

Fig. 7 CL spectrum (a) and CL image (b) of the $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ translucent ceramic annealed at $1\ 400\ ^\circ C$ in air atmosphere^[28]. CL spectrum (c) and CL image (d) of the $Lu_3Al_5O_{12}:Mn$ translucent ceramic annealed at $1\ 500\ ^\circ C$ in O_2 atmosphere^[29].

3.6 X 射线吸收近边结构谱

X 射线与物质相互作用时,拥有足够能量的光子被吸收,将使得束缚电子发生跃迁。由于价带和导带底能级受到邻近配位原子的影响,吸收概率随能量的变化而显示出一种精细结构谱,其中包含原子的化学状态信息,例如价态、配位数、配位原子、键长等。X 射线吸收精细结构谱(X-ray absorption fine structure, XAFS)分为两个区域:由低能光电子在配位原子做多次散射后再回到吸收原子与出射波发生干涉形成的 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES),其特点是强振荡;以及电离光电子被吸收原子周围的配位原子做单次散射回到吸收原子与出射波发生干涉形成的扩展 X 射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS),其特点是振幅不大、似正

弦波动。XANES 对结合能更敏感,非常适合于价态确定;EXAFS 反映分子环境的特性,例如配位数、配位离子以及它们之间的距离。XANES 技术用于元素价态检测的优点有:适用于具有元素特异性的任何元素,浓度灵敏度低(低至 10^{-6}),并且适用于检测包括液体和粉末在内的任何形式的样品^[43]。

通过比对 XANES 谱中样品 Mn K 边与参比物 Mn K 边的相对位置,可鉴定 Mn 离子在荧光粉中的化合价。Ye 等^[37]用 XANES 表征所合成的 $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$ 红光荧光粉中 Mn 离子的价态。图 8(a)所示为 $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$ 及一系列参比化合物(MnO 、 Mn_2O_3 、 β - MnO_2)的 Mn K 边的 XANES 谱^[37]。 $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$ 样品的 Mn K 边与 β - MnO_2 的相似,因此表明 Mn 离子的氧化态为

+4。Takeda 等^[44]以 MnCO_3 为 Mn 源,以 AlN 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 为原料,高温固相法合成了 Mn/Mg 共掺 $\gamma\text{-AlON}$ 绿光荧光粉。图 8(b) 所示为 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}$ 、Mg 和含 Mn^{2+} (MnO 和 MnCO_3)、 Mn^{3+} (Mn_2O_3)、 Mn^{4+} (MnO_2) 参比化合物的标准化 Mn K 边 XANES

谱^[44]。 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}$ 、Mg 的 XANES 谱包含一个在 6 537 eV 处的前缘峰和一个在 6 544 eV 处的主峰。 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}$ 、Mg 的吸收边位于 6 542.5 eV, 介于 MnO 和 MnCO_3 之间。因此, Mn 在 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}$ 、Mg 中的价态推断为 +2。

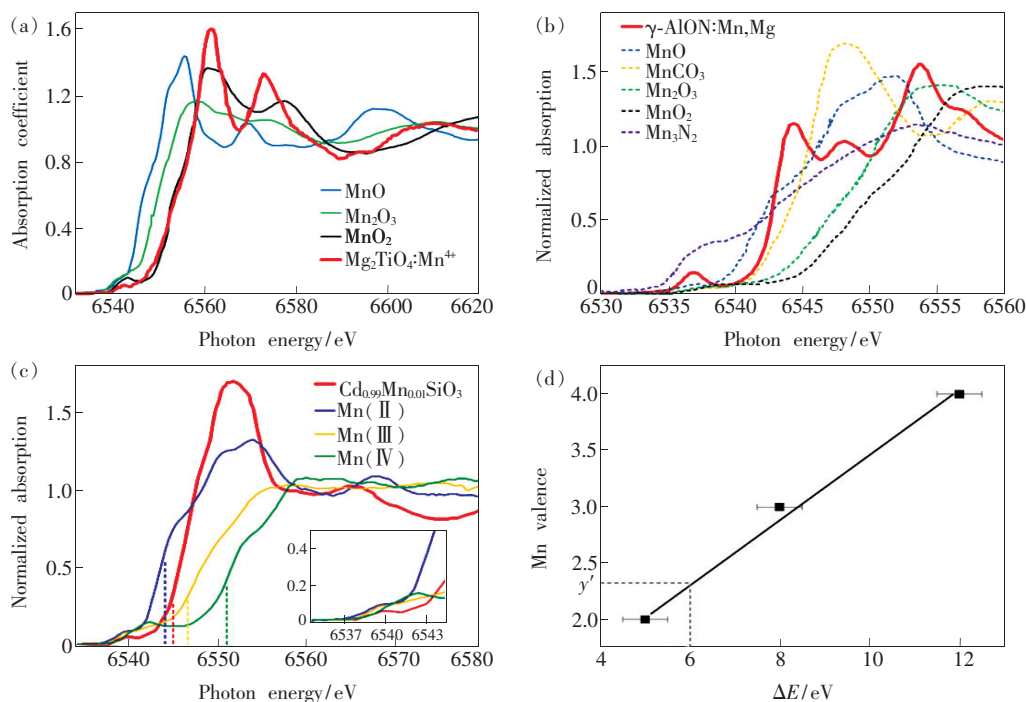


图 8 (a) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 的 XANES 谱 ($n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ti}}) = 0.10\%$) 及一系列参比物 (MnO 、 Mn_2O_3 、 $\beta\text{-MnO}_2$) 的 XANES 谱^[37]; (b) $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}$ 、Mg 及 MnO 、 MnCO_3 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 和 Mn_3N_2 等参比物的 Mn K 边 XANES 谱^[44]; (c) $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 和参比物 MnO 、 Mn_2O_3 和 MnO_2 的 Mn K 边 XANES 谱, 竖直虚线所指为各条谱线的吸收边; (d) Mn 价态与 Mn K 边化学位移间函数关系 (实线为线性拟合结果), 图中也给出了 $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 样品中 Mn 离子的平均价态 y' ^[45]。

Fig. 8 (a) XANES spectra of the sample $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ ($n_{\text{Mn}}/(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ti}}) = 0.10\%$) and a series reference compounds, MnO , Mn_2O_3 and $\beta\text{-MnO}_2$, respectively^[37]. (b) Mn K-edge XANES spectra of Mn compounds; Mn, Mg-codoped $\gamma\text{-AlON}$, MnO , MnCO_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 and Mn_3N_2 ^[44]. (c) XANES spectra of $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ and reference materials, $\text{MnO}(\text{Mn}^{2+})$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{3+})$ and $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$, measured near the Mn K-edge. The absorption edge is indicated for each spectrum (dashed lines). (d) Mn valence as a function of the energy shift of the Mn K-edge. Solid line represents the linear fitting. The average valence y' determined for the Mn ions in the sample $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ is also indicated^[45].

此外, 还可通过 XANES 图谱中样品吸收边与参比物吸收边的相对位置判断样品中不同价态离子的相对含量。Abreu 等^[45]以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 Mn 源, CdO 和 SiO_2 为原料, 经高温固相法合成 $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 长余辉荧光粉, 并用 XANES 对 Mn 价态进行表征。图 8(c) 所示为 $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 和参比化合物 $\text{MnO}(\text{Mn}^{2+})$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{3+})$ 和 $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$ 的 Mn K 边 XANES 谱^[45]。如图 8(c) 插图所示, $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 的 XANES 谱的前端与 Mn^{2+} 相似, 表明 Mn 主要以 +2 价存在于

CdSiO_3 基质中。 $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 的吸收边位于 6 545 eV, 介于 Mn^{2+} (6 544 eV) 和 Mn^{3+} (6 547 eV) 之间, 表明样品中还包含少量 Mn^{3+} 。为进一步探究 Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 的相对含量, 以 Mn 价态与能量位移 (ΔE) 间的函数关系作图, 示于图 8(d)。其中, ΔE 由公式(1)决定:

$$\Delta E = E_0 - E_{\text{Mn}(K)}, \quad (1)$$

$E_{\text{Mn}(K)}$ (6 539 eV) 对应于金属态 Mn 原子的吸收 K 边, E_0 为由参比物确定的实验值。用线性函数 $y = a + b\Delta E$ 拟合数据, 解得斜率 $b = (0.28 \pm 0.02)$,

截距 $a = (0.6 \pm 0.2)$ 。对 $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_3$ 来说, $\Delta E = 6 \text{ eV}$ (图 8(c)), 因此代入 $y = a + b\Delta E$ 得到该样品中 Mn 的平均价态 $y' = (2.3 \pm 0.3)$ 。这是由 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 同时存在所致, 进而由公式(2)可以求出各自的比例:

$$y' = (2X_2 + 3X_3)/(X_2 + X_3), \quad (2)$$

其中, X_2 和 X_3 分别代表 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的比例, $X_2 + X_3 = 1$ 。由公式(2)得出, $X_2 = 0.72$, $X_3 = 0.28$, 因此得到相对比例为 Mn^{2+} 为 72%, Mn^{3+} 为 28%。

利用 XANES 谱表征荧光粉中锰离子化合价时, 因其对 Mn 离子化学环境很敏感, 参比物不同时, Mn K 边位置将有所不同。因此, 应根据荧光粉中 Mn 离子的配位环境选择与其配位环境接近的化合物为参比物。

3.7 变温磁化率测试

磁化率测试也可用以表征多价态锰离子间相对含量。Zaitseva 等^[46]以 ZnO 、 SiO_2 和 Mn_2O_3 为原料, 经 $1300 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $10 \sim 12 \text{ h}$ 合成了 $\text{Zn}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ 荧光粉。图 9(a) 所示为两样品的变温磁化率谱。其磁化率随温度的变化趋势属于典型的包含未充满 d 轨道过渡金属离子的磁无序体系, 变化趋势符合 Curie-Weiss 定律: $\chi_{\text{mol}} = \chi_0 + C/(T - \theta)$, 其中 χ_0 是一个与温度无关的量, C 是居里常数, θ 是顺磁 Curie-Weiss 温度。图 9(a) 所示插图分别给出在 $-5 \sim 5 \text{ T}$ 磁场范围内, 温度为 2 K 和 300 K 时的磁化曲线 $M(H)$ 。其所表现出的依存关系具有典型顺磁体的特征, 即高温下为线性而低温下为非线性(非线性反映了在强磁场中的饱和效应)。为了估算锰离子的价态和不同价态锰离子间定量关系, 比较了理论计算和实验确定的磁矩值。仅考虑自旋量子数的磁矩的理论值 $\mu = \sqrt{4S(S+1)}$, 其中 S 为总自旋量子数; 对于 Mn^{2+} 离子, $S = 5/2$, $\mu = \sqrt{35}\mu_B$; 对于 Mn^{3+} 离子, $S = 2$, $\mu = \sqrt{24}\mu_B$; 对于 Mn^{4+} 离子, $S = 3/2$, $\mu = \sqrt{15}\mu_B$ 。根据实验数据计算出的每一锰离子的磁矩为 $\mu_{\text{Mn}}^2 = 8C/x$, 其中 C 为居里常数, x 为样品化学式中锰元素所占比例。对于 $\text{Zn}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$, $\mu_{\text{Mn}} = \sqrt{35.7}\mu_B$, 而对于 $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$, $\mu_{\text{Mn}} = \sqrt{35.7}\mu_B$ 。对于 $\text{Zn}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$ 样品, 理论和实验获得的磁矩值非常接近, 表明其中所含锰离子仅表现为 $+2$ 价。而实验观察到的第二个样品

的磁矩值很低, 可能归结为两个原因: 其一, 部分锰可能以零磁矩的孤立对形式存在, 因此对观察到的磁矩无贡献, 但这种情况下不应造成样品密度的减小; 其二, Mn^{3+} 或 Mn^{4+} 离子可与 Mn^{2+} 同时存在。 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的比例 α 可分别由下式计算: $\mu_{\text{eff}}^2 = \alpha \times 24 + (0.4 - \alpha) \times 35$ 和 $\mu_{\text{eff}}^2 = \alpha \times 15 + (0.4 - \alpha) \times 35$ 。计算结果表明, $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ 样品的化学式可表达为 $\text{Zn}_{1.6-0.09}\text{Mn}_{0.22}\text{Mn}_{0.18}\text{SiO}_4$ ($\alpha = 0.18$) 或 $\text{Zn}_{1.6-0.1075}\text{Mn}_{0.2925}\text{Mn}_{0.1075}\text{SiO}_4$ ($\alpha = 0.1075$)。第一种情况时, 其计算密度为 $\rho_{\text{calc}} = 4.0012 \text{ g/cm}^3$; 第二种情况时, 其计算密度 $\rho_{\text{calc}} = 3.9797 \text{ g/cm}^3$ 。将计算密度与实测比重瓶密度相比可知, Mn^{4+} 不等价取代 Zn^{2+} 的可能性较小。因此, 磁学测试与密度测试一起可证明在 $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ 样品中应是 Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 共存。

此外, 可进一步利用 EPR 数据对所得上述 Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 的比例进行更加精确的微调。图 9(b)

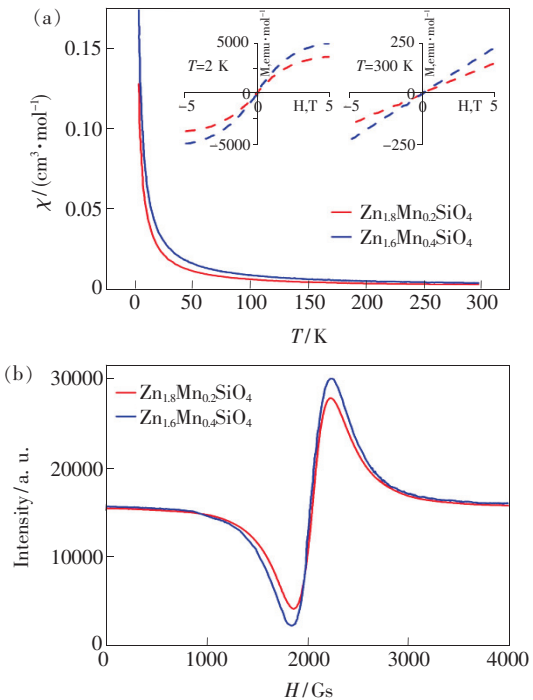


图 9 (a) $\text{Zn}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ 样品的磁化率 (χ) 与温度的关系 (插图所示为两样品在 2 K 和 300 K 时其磁化强度的场依赖性); (b) 两样品的室温 EPR 图谱^[46]。

Fig. 9 (a) Magnetic susceptibility (χ) as a function of temperature for $\text{Zn}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$ and $\text{Zn}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SiO}_4$ samples, the insets show field dependence of magnetization at 2 K and at 300 K . (b) EPR spectra of the two samples at room temperature^[46].

为所测室温 EPR 谱。两条 EPR 谱都表现为对称的 Lorentzian 曲线($g_{\text{eff}} = 2.00$); 该 g 因子对应于 Mn^{2+} 的 g 因子($d^5, S = 5/2, I = 5/2$)。对于 $Zn_{1.8}Mn_{0.2}SiO_4$ 和 $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ 样品, 其 EPR 信号积分强度分别为 $S_1 = 65.81 \text{ a. u. /mol}$ 和 $S_2 = 91.78 \text{ a. u. /mol}$ 。EPR 积分强度与样品中顺磁中心的数量成正比。因此, 当样品中 Mn^{2+} 的比例增长一倍时, EPR 积分强度也应增加一倍; 但实际上 EPR 积分强度仅增加了 40%, 因此佐证了 $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ 样品中存在对 EPR 信号没有贡献的 Mn^{3+} 离子。综上, $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ 样品的真实化学式可更加精确地写作 $Zn_{1.6-0.06}Mn_{0.28}^{2+}Mn_{0.12}^{3+}SiO_4$ ($\alpha = 0.12$)。

4 总结与展望

锰激活荧光粉中常存在多价态(常常是 $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$) 共存现象。多种方法可表征其所含锰离子价态, 列于表 1。其中, 荧光粉颜色(体色及激发光下的荧光色)能大概反映所含锰离子价态信息。漫反射光谱测试便易性较强, 同时适用于荧光猝灭及未猝灭样品, 可定性表征多价态, 但无法定量表征多价态锰离子间相对含量。荧光光谱可对能产生荧光信号的样品进行表征, 可与漫反射光谱结合而定性表征 $Mn^{2+/4+}$ 离子。EPR 谱仅可进行 $Mn^{2+/3+/4+}$ 定性表征, 但荧光粉中锰离子 EPR 信号的影响因素多, 需要在正确工作参数下测试才能够得到真实反映 Mn 离子价态或存在形式的 EPR 信号。此外, EPR 信号不仅能反映锰离子价态信息, 还能够一定程度地反映其配位环境、荧光粉中缺陷等的存在情况信息, 这对于分析荧光粉发光性质很有益处。XPS 谱表征样品表面的化学信息, 且需要对所得 XPS 谱进行分峰处理; 但由于样品中 Mn 含量低, 其对应的 Mn 2p 信号弱, 由分峰结果来定量表征各价态锰离子相对含量的可靠性需进一步研究。CL 发光谱可对样品进行纳微米范围内的多价态研究, 在微区范围的空间分布表征及材料内部(利用新鲜断面)表征方面有明显优势; 其信号获得相对简单, 可获得点/面的发光光谱与发光图像, 可与扫描电子显微镜及能谱仪联用, 进行微区形貌-组成-光谱的联合分析, 在定性表征多价态锰离子时值得推广使用; 但目前没有 CL 光谱定量表征多价态的文献报道, 是否可以通过先建立一个工作曲线来实现定量表征多价态锰离子相对含量, 需进一

步研究。XANES 谱需使用同步辐射光源, 常难以获得测试机会; 信号灵敏度高, 可进行 10^{-6} 级定量表征; 但需选择与样品化学环境相近的多种参比样品进行测试, 多价态锰离子的相对含量结果与所选参比物密切相关。变温磁化率谱需进行从极低温开始的变温实验, 实验条件相对苛刻; 可区别 Mn^{2+}/Mn^{3+} , 但难以准确定量表征多种价态之间的相对含量。漫反射光谱、荧光光谱、XPS 谱、CL 发光光谱和 XANES 谱不仅是锰离子而且是其他发光离子价态分析的可用手段, 而 EPR 谱和变温磁化率谱利用锰离子未充满 d 轨道电子所表现出的磁学性质, 是锰离子价态表征相对独特的技术手段。在定性表征方面, 漫反射光谱、荧光光谱是表征多价态锰离子的有效手段, 可与 CL 发光光谱联用表征 $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 离子; 荧光光谱可与 EPR 谱联用, 表征荧光粉中 Mn^{4+} 离子配位八面体的畸变程度。在定量表征方面, XANES 谱可定量表征 $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 离子; 若不使用参比物, 则可通过变温磁化率谱与 EPR 谱联用方法进行定量表征。

最后, 定性或定量 Mn 激活荧光粉中锰离子价态的最终目的之一是为了探明影响其价态的因素以及控制掺杂价态为预期价态。因此, 本文进一步对影响锰离子掺杂价态的因素及其价态控制方法归纳如下:

(1) 烧结气氛: 高温固相反应时, 一般氧化气氛热处理有利于 Mn^{4+} 形成而还原气氛热处理有利于 Mn^{2+} 形成。

(2) 晶体结构: Mn^{4+} 在八面体配位环境中稳定, 因此在研发 Mn^{4+} 激活红光荧光粉时, 应寻找含有大量八面体配位的化合物作为基质。 Mn^{2+} 可存在于四面体或八面体配位, 分别受弱和强晶体场作用而发绿光或橙红光。 Mn^{3+} 可在四面体格位稳定存在。

(3) 所取代的离子的价态和有效离子半径: 通常情况下, 与被取代离子的价态越接近, 造成的电荷不平衡越小, 越易得到所需价态; 与被取代离子的有效离子半径越接近, 造成的晶格畸变越小, 越易保持价态稳定。

(4) 电荷补偿剂: 加入电荷补偿剂如 Mg^{2+} , 可有效促进 Mn^{4+} 在铝酸盐基质中的发光, 因为电荷补偿机制 $Mg^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow 2Al^{3+}$ 促进了更多锰离子以 4+ 形式存在。

(5) 费米能级在禁带中的位置: 费米能级越

靠近价带,即 $(\varepsilon_f - E_{\text{VBM}})$ 越小,越易形成 Mn^{4+} ;反之越易形成 Mn^{2+} 。Chen 等^[33]通过第一性原理计算从电子结构角度解释了共掺杂剂 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 Si^{4+} 对 Mn 激活铝酸盐 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$) 发光性能的影响。计算结果表明,当费米能级 $(\varepsilon_f - E_{\text{VBM}})$ 低于 1.86 eV 时, Mn^{4+} 形成能最低;费米能级高于 1.86 eV 时, Mn^{4+} 变得不稳定并可转变为 Mn^{3+} ;费米能级高于 3.78 eV 时, Mn^{2+} 最稳定。 Na^+ 、 Mg^{2+} 共掺杂可形成空穴型缺陷,降低费米能级的位置而提高 Mn^{4+} 的稳定性; Li^+ 共掺杂不仅形成空穴型缺陷 Li_{Al} ,而且形成间隙缺陷 Li_i ,后者可提供电子给导带,而降低 Mn^{4+} 的稳定性。 Si^{4+} 共掺杂可形成 Si_{Al} 和 $\text{Si}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$ 复合缺陷,前者降低 Mn^{4+} 的稳定性,后者作为空穴缺陷提高 Mn^{4+} 的稳定性。

(6) 基质中的缺陷(如 O 空位、Zn 空位等)。

Xu 等^[18]在非还原气氛下分别以 MnCO_3 和 MnO_2 为锰源合成了 $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉;用不同锰源所得荧光粉表现出相同的发射光谱,因此 Mn^{4+} 离子自还原为 Mn^{2+} 。通过 EPR 和键极化率测试,作者认为 Mn^{4+} 从 V_0^\cdot 得到电子而发生自还原。Wei 等^[35]分别以 MnCO_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 KMnO_4 为锰源,在空气气氛通过高温固相法合成了 $\text{NaZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉,其 PL 谱表现出 Mn^{2+} 发光特性。基质 NaZnSiO_4 在 283 nm 激发下在 700 nm 处观察到发射峰,归属于基质中的 $\text{V}_{\text{Zn}}^\cdot$ 缺陷。在掺杂锰离子后,在 700 nm 处的发射峰强度显著变弱;进一步通过 EPR、DFT 计算和 XPS 测试,作者证实锰离子自还原为 Mn^{2+} 与 $\text{V}_{\text{Zn}}^\cdot$ 相关。因此,基质化合物中存在的某些空位缺陷可使锰离子在合成过程中发生自还原而影响其价态。

表 1 锰离子激活荧光粉中锰离子价态表征手段

Tab. 1 Characterization techniques of manganese valance state in manganese-doped phosphors

表征技术	测试描述	可靠性评价
1 漫反射光谱与颜色	测试波段:200~1100 nm (1100~1400 nm 主要为羟基吸收带);室温测试;少量样品	可依据跃迁吸收带出现的波长,区别 $\text{Mn}^{5+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 价态,定性给出荧光粉中赋存锰离子价态信息
2 荧光光谱	测试波段:200~800 nm;室温测试;少量样品	可依据激发与发射光谱的形状(半高宽/对称性等)和所在波长区域,定性区别荧光粉中赋存的 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 信息
3 X 射线光子能谱	常用 Al K α X 射线源;室温测试;微量样品	可根据 Mn 2p 核心能级的结合能判定荧光粉中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$;表征的是样品表面 1~10 nm 深度的信息;但由于锰元素含量很小,根据分峰结果来定量表征多种价态锰离子的可靠性存疑
4 电子顺磁共振谱	常用频率:X 波段;信号测量:常用扫场法;微量样品;室温或低温测试	可有效鉴定 Mn 元素,辅助表征 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} ;也可表征 Mn^{4+} 微观八面体的畸变程度;在恰当调整了多种工作参数后,获得的能够真实反样品特性的 EPR 谱可用以定量表征样品中所含的具有顺磁性的锰离子的相对含量
5 阴极射线发光光谱	CL 附件形式安装在 SEM 上;用电子束激发荧光粉样品,收集其发光光谱;微量样品;室温测试	可有效区别 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的发光;可进行微米至亚微米区域样品中锰离子价态分析;可进行样品断面测试;可进行空间分布分析和光谱-图像分析;难以定量表征多种价态之间的相对含量
6 X 射线吸收近边结构谱	需使用同步辐射光源;需根据配位环境等化学信息选择多种参比物;微量样品	可用于元素掺杂浓度为 10^{-6} 级的检测(价态;配位数、价键);可区别 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$;在选择了合适的参考化合物的前提下,可定量分析样品中多种价态锰离子的相对含量
7 变温磁化率谱	需做变温实验;少量样品	可区别 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$;可定量表征多种价态之间的相对含量,但需要结合 EPR 等测试进行相对含量的微调

笔者认为,为了研发高效白光 LED 用 Mn^{4+} 激活红光荧光粉,可采取多种方法来促进所掺杂锰离子以 Mn^{4+} 形式存在而抑制其他价态的影响:选取具有较多八面体配位结构的化合物作为基质;基质化

合物结构中应尽量不含或少含可容纳 Mn^{3+} 或 Mn^{2+} 的四面体配位结构等;取代离子应电荷平衡、半径匹配度高;控制 Mn 的掺杂浓度在适量水平;进行电荷补偿剂离子的共掺;在氧化气氛下煅烧合成。

参 考 文 献:

- [1] XIA Z G, XU Z H, CHEN M Y, *et al.*. Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(28):11214-11232.
- [2] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.*. Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(4):1951-2009.
- [3] LIN C C, MEIJERINK A, LIU R S. Critical red components for next-generation white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(3):495-503.
- [4] XIE R J, HINTZEN H T. Optical properties of (oxy)nitride materials: a review [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(3):665-687.
- [5] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.*. Narrow-band red-emitting $Sr[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9):891-896.
- [6] SCHMIECHEN S, SCHNEIDER H, WAGATHA P, *et al.*. Toward new phosphors for application in illumination-grade white pc-LEDs: the nitridomagnesiumsilicates $Ca[Mg_3SiN_4]:Ce^{3+}$, $Sr[Mg_3SiN_4]:Eu^{2+}$, and $Eu[Mg_3SiN_4]$ [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(8):2712-2719.
- [7] ZHOU Q, DOLGOV L, SRIVASTAVA A M, *et al.*. Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(11):2652-2671.
- [8] PAULUSZ A G. Efficient Mn(IV) emission in fluorine coordination [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120(7):942.
- [9] 周亚运, 王岭燕, 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)
- [10] 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)
- [11] 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 J, *et al.*. Advance in red-emitting Mn^{4+} -activated oxyfluoride phosphors [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020, 35(8):847-856. (in Chinese)
- [12] ADACHI S. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202:263-281.
- [13] 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(41):10761-10769.
- [14] ARUNKUMAR P, KIM Y H, KIM H J, *et al.*. Hydrophobic organic skin as a protective shield for moisture-sensitive phosphor-based optoelectronic devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8):7232-7240.
- [15] PENG M Y, YIN X W, TANNER P A, *et al.*. Orderly-layered tetravalent manganese-doped strontium aluminate $Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$: an efficient red phosphor for warm white light emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(9):2870-2876.
- [16] SIJBOM H F, VERSTRAETE R, JOOS J J, *et al.*. $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(9):3332-3365.
- [17] CHEN L, XUE S C, CHEN X L, *et al.*. The site occupation and valence of Mn ions in the crystal lattice of $Sr_4Al_{14}O_{25}$ and its deep red emission for high color-rendering white light-emitting diodes [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2014, 60:604-611.
- [18] XU H W, WANG L L, MA X M, *et al.*. A novel Mn(II)-based green phosphor and its self-reduction mechanism [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194:303-310.
- [19] DING X, LI Z H, SHI Y R, *et al.*. Luminescence properties of $Ca_2Sn_2Al_2O_9:Mn$ as a long afterglow and field-emission displays material with high yellow color purity [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 824:153931.
- [20] WENG C L, HUANG C S, TSAI M H, *et al.*. The synthesis and photoluminescence enhancement of sensitizer-doped

- $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019,787:440-447.
- [21] AMARASINGHE D K, RABUFFETTI F A. Bandshift luminescence thermometry using $\text{Mn}^{4+}:\text{Na}_4\text{Mg}(\text{WO}_4)_3$ phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(24):10197-10204.
- [22] 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.
- [23] NARESH V, LEE N. $\text{KGaP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{4+}$ deep red emitting phosphor: synthesis, structure, concentration and temperature dependent photoluminescence characteristics [J]. *J. Lumin.*, 2019,214:116565.
- [24] ALI A, KHANZADA L S, HASHEMI A, *et al.*. Optimization of synthesis and compositional parameters of magnesium germanate and fluoro-germanate thermographic phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018,734:29-35.
- [25] 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.
- [26] ZHANG S A, HU Y H, DUAN H, *et al.*. An efficient, broad-band red-emitting $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for blue-converted white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017,693:315-325.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] LIAO Z F, XU H F, ZHAO W R, *et al.*. Energy transfer from Mn^{4+} to Mn^{5+} and near infrared emission with wide excitation band in $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Ga}_{10}\text{O}_{35}:\text{Mn}$ phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,395:125060.
- [31] HOSHINO R, ADACHI S. Optical spectroscopy and degradation behavior of $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ red-emitting phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2015,162:63-71.
- [32] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, JOOS J J, *et al.*. Red Mn^{4+} -doped fluoride phosphors: why purity matters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(22):18845-18856.
- [33] XU Y D, WANG L, QU B Y, *et al.*. The role of co-dopants on the luminescent properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019,102:2737-2744.
- [34] DUAN C J, DELSING A C A, HINTZEN H T. Photoluminescence properties of novel red-emitting Mn^{2+} -activated MZnOS ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$) phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2009,21(6):1010-1016.
- [35] 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.
- [36] DONG L P, ZHANG L, JIA Y C, *et al.*. Enhancing luminescence and controlling the Mn valence state of $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\delta\text{Al}_{x-y+\delta}\text{O}_{12}:\gamma\text{Mn}$ phosphors by the design of the garnet structure [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(6):7334-7344.
- [37] YE T N, LI S, WU X Y, *et al.*. Sol-gel preparation of efficient red phosphor $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ and XAFS investigation on the substitution of Mn^{4+} for Ti^{4+} [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1(28):4327-4333.
- [38] SINGH V, NATARAJAN V, ZHU J J. Luminescence and EPR investigations of Mn activated calcium aluminate prepared via combustion method [J]. *Opt. Mater.*, 2007,30(3):468-472.
- [39] FANG M H, WU W L, JIN Y, *et al.*. Control of luminescence by tuning of crystal symmetry and local structure in Mn^{4+} -activated narrow band fluoride phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(7):1797-1801.
- [40] GU G R, XIANG W D, YANG C, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of a H_2 annealed Mn-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ single crystal for WLEDs [J]. *CrystEngComm*, 2015,17(24):4554-4561.
- [41] SEKIGUCHI D, ADACHI S. Synthesis and photoluminescence spectroscopy of $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2015,42:417-422.
- [42] AZAMAT D V, DEJNEKA A, LANCOK J, *et al.*. Electron paramagnetic resonance studies of manganese centers in SrTiO_3 : non-Kramers Mn^{3+} ions and spin-spin coupled Mn^{4+} dimers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012,111(10):104119-1-6.
- [43] SUTTON S R, LANZIROTTI A, NEWVILLE M, *et al.*. Oxybarometry and valence quantification based on microscale X-ray

absorption fine structure (XAFS) spectroscopy of multivalent elements [J]. *Chem. Geol.*, 2020,531:119305.

- [44] TAKEDA E, XIE R J, HIROSAKI N, *et al.*. Manganese valence and coordination structure in Mn, Mg-codoped γ -AlON green phosphor [J]. *J. Solid State Chem.*, 2012,194:71-75.
- [45] ABREU C M, SILVA R S, VALERIO M E G, *et al.*. Color-control of the persistent luminescence of cadmium silicate doped with transition metals [J]. *J. Solid State Chem.*, 2013,200:54-59.
- [46] ZAITSEVA N A, ONUFRIEVA T A, BARYKINA J A, *et al.*. Magnetic properties and oxidation states of manganese ions in doped phosphor $Zn_2SiO_4:Mn$ [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2018,209:107-111.



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+} 激活红光荧光粉方面的研究。

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



陈德良(1975 -),男,湖南永州人,博士,教授,博士研究生导师,2005 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事新型无机材料的低碳制备技术与能源环境应用方面的研究。

E-mail: dlchen@zzu.edu.cn



姬海鹏(1989 -),男,河南南阳人,博士,讲师(直聘副教授),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方面的研究。

E-mail: jihp@zzu.edu.cn