

文章编号: 1000-7032(2023)11-1904-19

白光LED用Mn⁴⁺激活氟氧化物红色荧光粉研究进展

马道远, 刘云正, 夏李斌*

(江西理工大学 能源与机械工程学院, 江西南昌 330013)

摘要: 近年来,白光LED因其节能、环保、长寿命等优点已成为市场主流照明。高性能红色荧光粉是改善白光LED显色性的重要材料。Mn⁴⁺激活氟氧化物红色荧光粉兼具了氟氧化物的良好发光性能和氧化物的高稳定性,当前已成为了一个研究热点。本文综述了多种以Mn⁴⁺为激活剂的氟氧化物红色荧光粉,从晶体场理论以及热猝灭机理的角度出发,分类详述了各荧光粉晶体结构对发光性能的影响关系,以期改善Mn⁴⁺激活氟氧化物荧光粉发光性能提供理论指导。最后总结了Mn⁴⁺激活氟氧化物红色荧光粉的优缺点和研究中存在的问题,并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 发光材料; Mn⁴⁺; 氟氧化物; 红色荧光粉; 白光LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230098

Advance in Mn⁴⁺-doped Oxyfluoride Red-emitting Phosphors for WLED

MA Daoyuan, LIU Yunzheng, XIA Libin*

(School of Energy and Engineer, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330013, China)

* Corresponding Authors, E-mail: tea_xia@126.com

Abstract: In recent years, white LED has become the mainstream lighting in the market due to its advantages of energy conservation, environmental protection, and long life-time. High performance red phosphor is an important material for improving the color rendering performance of white LED. Mn⁴⁺-activated oxyfluoride red phosphors have become a research hot spot due to their excellent luminescent properties and high stability of oxides. In this paper, a variety of red oxyfluoride phosphors using Mn⁴⁺ as an activator are reviewed. From the perspective of crystal field theory and thermal quenching mechanism, the relationship between the crystal structure of each phosphor and its luminescent properties is classified and detailed, in order to provide theoretical guidance for improving the luminescent properties of Mn⁴⁺-activated oxyfluoride phosphors. Finally, the advantages and disadvantages of Mn⁴⁺ activated oxyfluoride red phosphors and the existing problems in the research are summarized, and the future development trend is prospected.

Key words: luminescent material; Mn⁴⁺; oxyfluoride; red-emitting phosphor; white LED

1 引 言

荧光转换型白色发光二极管(Phosphor-converted white lighting-emitting diodes, pc-WLED)以其高亮度、长寿命、节能环保和工艺简单等优点,正迅速取代荧光灯和白炽灯等传统光源,逐渐成

为照明市场中的主流产品^[1-3]。目前,市场中主流的pc-WLED通过InGaN蓝光LED芯片复合YAG黄色荧光粉而获得白光^[1,4]。然而,由于红光的缺失,使得其显色指数较低(CRI<80)、相关色温偏高(CCT>4 500 K),难以满足高质量室内照明和背光源显示的要求^[2],加入红色荧光粉以补足红光

收稿日期: 2023-05-05; 修订日期: 2023-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(52062017); 江西省自然科学基金(20212BAB201013, 20212BAB214020);

Supported by National Natural Science Foundation of China (52062017); Jiangxi Provincial Natural Science Foundation (20212BAB201013, 20212BAB214020)

发射是解决上述问题的有效方法。目前, WLED 用商业化蓝光激发红色荧光粉主要有以 $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$ (CAS: Eu^{2+}) 为代表的 Eu^{2+} 激活的氮化物红色荧光粉^[2,5]和以 $K_2SiF_6: Mn^{4+}$ (KSF: Mn^{4+}) 为代表的 Mn^{4+} 激活的氟化物红色荧光粉^[2]两大类。前者具有较高的吸收率和良好的热稳定性与化学稳定性, 但由于其过宽的吸收带与黄色荧光粉发射峰部分重叠导致量子效率下降, 以及合成过程需要高温高压的条件导致的高成本, 限制了其大范围的推广应用^[2,5]; 后者则拥有 460~470 nm 附近有效蓝光吸收和位于 630 nm 附近的多条窄带发射^[3], 能很好地匹配目前市场中主流的 pc-WLED 以产生暖白光, 且由于生产过程可采用湿化学方法在常温常压下实现合成, 从而降低生产成本^[2], 因而自报道以来便备受关注^[6]。但其也存在如下问题: (1) 生产过程绝大多数都要用到强腐蚀性的 HF, 容易导致生产安全和环境污染等问题^[1]; (2) 化学稳定性差, 在高温或潮湿条件下, 易发生分解或潮解而导致失效^[1,7-8]; (3) Mn^{4+} 的吸收跃迁属于宇称禁阻的 3d 轨道之间发生的 d-d 跃迁, 在 K_2SiF_6 等对称性较高的氟化物基质中跃迁较弱, 导致对蓝光吸收强度较低, 在大功率 LED 辐照下容易出现吸收饱和^[1,9]; (4) Mn^{4+} 的发射跃迁属于自旋宇称双禁阻的跃迁, 这导致 Mn^{4+} 激活的荧光粉拥有长达毫秒级的荧光寿命^[3,9], 过长的荧光寿命将限制其在高刷新率显示技术领域的应用。因此, 寻找一种价格低廉、量子效率高、光谱特征理想的红色荧光粉成为了改善 WLED 发光性能的关键。

除了氟化物荧光粉外, 早年间报道过的 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉在蓝光激发 WLED 领域的应用研究近年来也引起了广泛关注。 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉的合成不需要使用强腐蚀性的 HF, 同时拥有良好的化学稳定性, 因而在植物照明和红外照明等领域受到了广泛的关注^[10-11]。然而, $Mn-O$ 键更高的共价性和 Mn^{4+} 更强的电子云扩展效应 (Nephelauxetic effect)^[1,3] 导致 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉的发射峰红移到了人眼不敏感的远红光和近红外区域 (>650 nm)^[11,12], 限制了其在显示技术和室内照明等领域的应用。

Mn^{4+} 激活的氟氧化物荧光粉兼具了氟化物的良好发光性能和氧化物的高稳定性, 自 2017 年 Hu 等^[13] 报道了一种全新的 $Na_2WO_4F_4: Mn^{4+}$ 荧光粉

以来, 氟氧化物荧光粉逐渐成为了一个新的研究热点。目前, 已经报道的 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉约有 20 余种。根据光谱特征和结构特征的不同, 其大致可以分为氟化物型和氧化物型两类^[3]。氟化物型氟氧化物荧光粉中 Mn^{4+} 的八面体配位和氟化物荧光粉相似^[3], 仍为 $[MnF_6]$ (以及部分文献中报道的可能出现的 $[MnOF_5]$ ^[14-15] 和 $[MnO_2F_4]$ ^[16]), 因而其光谱特性与氟化物荧光粉基本相同^[3], 吸收峰基本都在 470 nm 附近, 发射峰也多由位于 630 nm 附近的多条窄带构成^[3]。氧化物型氟氧化物荧光粉的八面体配位和氧化物荧光粉相同^[3], 均为 $[MnO_6]$ ^[17-21], 因而其光谱特性与氧化物荧光粉基本相同^[3]。由于氧化物型氟氧化物荧光粉的发射峰位于远红光到近红外区域, 因而在白光 LED 领域报道相对较少。与氟化物荧光粉相比, 氟氧化物作为 Mn^{4+} 掺杂的基质具有以下潜在优势: (1) 氟氧化物中的配位八面体 $[MnF_{6-x}O_x]$ 由于其 $Mn-F$ 键和 $Mn-O$ 键键长和化学键性质不同, 容易形成具有较大畸变和低点群对称性的配位八面体, 这就放宽了 Mn^{4+} 的 d-d 电偶极跃迁的选律限制, 从而增强了蓝光吸收和零声子线 (Zero phonon line, ZPL) 发射, 提高量子效率和流明效率^[1,9,22]; (2) $Mn-O$ 键的存在使得氟氧化物可能具有比氟化物更好的化学稳定性^[1,23-24], 这在一些需要经过高温加工或潮湿条件的场合下应用时具有潜在优势; (3) 有望不使用 HF 或仅需少量使用 HF 实现制备^[22,25], 展现了更加安全绿色无污染的优势。因此, 以氟氧化物为基质的荧光粉有望在暖白光照明、显示等领域取代目前市场中广泛使用的 KSF 粉, 具有潜在的应用前景。

基于此, 本文将从晶体场理论出发, 讨论 Mn^{4+} 发光的机理; 然后归纳目前报道的 20 余种 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉的制备方法、晶体结构和发光性能, 总结如何从机理上改善其热猝灭性和湿化学稳定性等性能; 最后说明尚需解决的问题并提出对未来的展望。

2 Mn^{4+} 的发光原理

Mn^{4+} 最外层电子构型为 $3d^3$, 在晶体场中往往倾向于占据八面体格位^[2]。最外层的 $3d^3$ 电子对晶体环境十分敏感, 当 Mn^{4+} 掺入八面体晶格时, 其 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 电子云极大值与配体离子电子云迎头相碰而受到较大排斥, 轨道能量上升较多; 而 d_{xy} 、

d_{yz} 、 d_{xz} 电子云则插在配体之间,受到的排斥较小,轨道能量升高少。因此,在配体的作用下,原本五重简并的 d 轨道将劈裂成二重简并的 e_g 和三重简并的 t_{2g} 轨道^[1,9]。 e_g 与 t_{2g} 轨道之间的能级差称为晶体场分裂能 Δ_0 ,其与晶体场强度 Dq 有关,而后者则取决于配位中心的金属离子和配体离子的电荷数以及两者间的键长^[1,9]。在 d 电子的自旋-轨道耦合的作用下, Mn^{4+} 的能级将进一步劈裂成 8 个光谱项,其中 4F 项为基态光谱项。随着配位八面体对称性下降,光谱项还会发生分裂。将能级与对应的晶体场强度绘制成图,就能得到 Mn^{4+} 的 Tanabe-Sugano 图^[2,9](T-S 图,如图 1 所示)。由图可知, $10Dq/B=20$ 时为第一激发态改变的临界点,一般将 $10Dq/B<20$ 时的晶体场称为弱晶体场, $10Dq/B>20$ 时称为强晶体场。晶体场强度 Dq 可以由以下关系确定^[3]:

$$10Dq = E({}^4A_2 - {}^4T_2)_{ZPL} = E({}^4T_2)_{ZPL}, \quad (1)$$

由于 Mn^{4+} 具有较高的正电荷,因此几乎总是受到强晶体场作用。当其处于强晶体场时,其基态为 4A_2 能级,最低激发态能级为 2E 能级, Mn^{4+} 的发射光谱即由这两个能级间的跃迁构成^[1-2,9];后者在

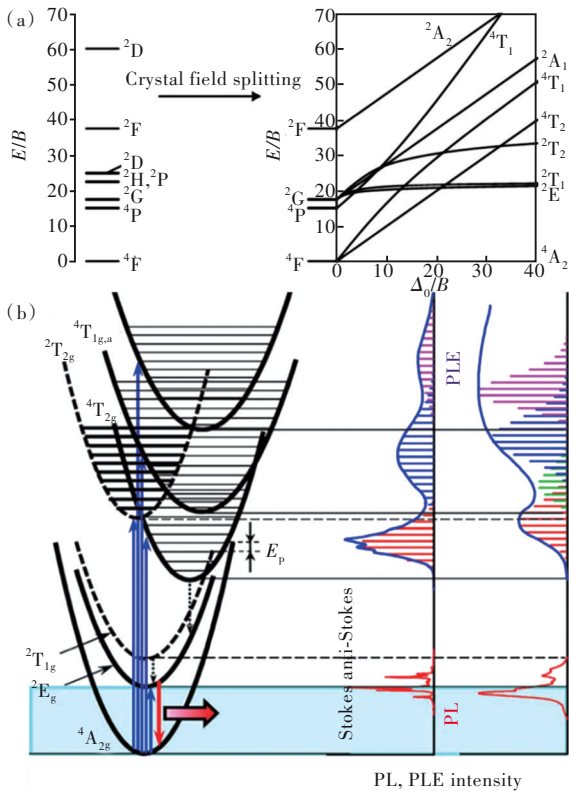


图 1 (a) Mn^{4+} 的 T-S 图^[1]; (b) CC 模型与激发发射光谱关系示意图^[3]。

Fig.1 (a) Tanabe-Sugano diagram of Mn^{4+} . (b) CC model representing PL and PLE processes^[3].

T-S 图中几乎为一条水平线,基本不受晶体场强度变化的影响,只与基质晶格的共价性有关,共价性越强,该能级能量越低,这将导致荧光粉发射带偏向于长波方向(红移)^[1-2]。基质的共价性可以用 Racah 参数 B 和 C 衡量, B 越小,其共价性越强^[1,3,9]:

$$B = \frac{(\Delta E_T/Dq)^2 - 10(\Delta E_T/Dq)}{15(\Delta E_T/Dq - 8)} Dq, \quad (2)$$

$$C \approx 0.328\Delta E_E - 2.59B + 0.59 \frac{B^2}{Dq}, \quad (3)$$

其中, ΔE_T 为 4T_1 能级和 4T_2 能级之间的能量差, ΔE_E 为 2E 能级与基态之间的能量差。Brik 等^[26]在此基础上提出了电子云扩展效应参数 β_1 :

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right) + \left(\frac{C}{C_0}\right)}, \quad (4)$$

其中, B_0 和 C_0 为自由 Mn^{4+} 离子的 Racah 参数。 β_1 越小,基质共价性就越强。

Mn^{4+} 的激发光谱通常由 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4F)、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4P) 以及 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ 等跃迁组成^[2,9]。由于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4P) 能量较高,其吸收峰会与 $O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$ 的电荷转移跃迁的吸收峰重叠,后者为完全准许跃迁,强度很高,因而会导致前者难以被观测,或误将电荷转移跃迁归为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 跃迁^[3,9]; ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ 跃迁属于自旋禁阻跃迁,其跃迁强度很弱,只有在少数氧化物基质中被观测到^[3];因此,对于氟氧化物基质而言,其主要吸收峰是由 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4F) 跃迁组成。除了 2T_1 能级和 2E 能级基本只取决于基质晶格的共价性而与晶体场强度无关之外,其他能级的位置都受到晶体场强度的强烈影响^[1]。因此,随着基质的不同,不同氟氧化物荧光粉之间的激发峰位置有较大差别,而发射峰的位置差别很小。根据位形坐标模型(Configuration-coordinate model, CC 模型),在基态和激发态两侧,分布着不同的晶格振动能级^[3]。吸收光谱和发射光谱的光子能量由跃迁能级的能量和晶格振动声子的能量共同决定,计算公式如下^[3]:

$$h\nu_{ex} = E_{ZPL} + kh\nu_{p,ex}, \quad (5)$$

$$h\nu_{em} = E_{ZPL} - lh\nu_{p,em}, \quad (6)$$

其中, h 为普朗克常数, $h\nu_{ex}$ 和 $h\nu_{em}$ 分别为吸收和发射的光子能量, E_{ZPL} 为对应跃迁能级之间的 ZPL 发射所对应的能量, $h\nu_{p,ex}$ 和 $h\nu_{p,em}$ 分别为与吸收和发射能级耦合的晶格振动声子能量, k 和 l 为自然数。根据 Franck-Condon 原理,因电子的质量比离子的质量小很多,在电子跃迁的瞬间,离子无法及时调整位置,晶体保持位形不变,电子在两个静止

的位形曲线间竖直跃迁^[9]。实验中所测得的吸收和发射带可以看作是许多线状吸收或发射谱分量整合而成, 而每一个吸收或发射分量都对应着激发态的一个振动能级与基态的一个振动能级之间的跃迁^[3](图 1(b)所示)。激发光谱与发射光谱和激发或发射分量之间存在着以下关系^[3, 9]:

$$I_{\text{PLE}}(E) = \sum_n I_n^{\text{ex}}(n) \exp\left[-\frac{(E - E_{\text{ZPL}} - nh\nu_{\text{p,ex}})^2}{2\sigma_{\text{ex}}^2}\right], \quad (7)$$

$$I_{\text{PL}}(E) = \sum_n I_n^{\text{em}}(n) \exp\left[-\frac{(E - E_{\text{ZPL}} + nh\nu_{\text{p,ex}})^2}{2\sigma_{\text{em}}^2}\right], \quad (8)$$

其中,

$$I_n(n) = I_0 \exp(-S) \frac{S^n}{n!}, \quad (9)$$

其中, $\sigma_{\text{ex}}/\sigma_{\text{em}}$ 为每一个高斯分量的拓展能, I_0 为对应的 ZPL 发射强度, S 为由泊松分布定义的名义振动耦合常数 (Huang-Rhys 因子)。对于 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 发射跃迁, 其对应于单个电子的自旋翻转, 在 CC 模型图两能级势能曲线平衡位置差几乎为 0, 表现出较弱的电子-声子耦合^[9]; 且配位八面体的 6 种基本振动模式中, ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁只有 ν_3 、 ν_4 与 ν_6 这三种模式耦合时, 宇称禁阻才能得到解除^[3, 9], 因此, Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉的发射峰以沿 ZPL 发射峰对称分布的 3 个 Stokes 峰和 3 个 anti-Stokes 峰为特征。而吸收峰则由于较强的电-声耦合作用, 表现为宽带吸收^[3]。

根据选律, Mn^{4+} 离子的发射 (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁) 属于自旋和宇称双重禁阻跃迁, 因而其 ZPL 发射强度极弱。自旋选律要求跃迁发生在相同自旋态之间, 即 $\Delta S = 0$ 。而 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁 $\Delta S = 1$, 因而是自旋禁阻的^[9]。但由于自旋-轨道耦合作用, 2G 谱项和 4F 谱项内具有相同总角动量 J 的能态间彼此混合, 这种少量的混合能在一定程度上打破自旋选律^[9]。而宇称选律要求跃迁发生在中心对称态 (g 态) 和中心反对称态 (u 态) 之间, 即 ΔL 为奇数。由于 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁属于 3d 轨道内的跃迁 (d-d 跃迁), 因而 $\Delta L = 0$ 。但由于发生了电-声耦合作用, 配位八面体的热振动可以破坏其对称性, 使其暂时失去中心对称性, 从而在一定程度上打破宇称选律^[9]。正因如此, 相比自旋和宇称都允许跃迁的 Eu^{2+} 离子而言, Mn^{4+} 激活的荧光粉具有长得多的荧光寿命^[9]。后者室温下的荧光寿命普遍在 2~10 ms 之间, 这可能会限制其在高刷新率显示屏领域的应用。通过氟氧离子共同配位, 可以有效地破坏配位八面体的对称性, 打破宇称禁阻, 从而实现较强

的 ZPL 发射, 并获得相对较短的荧光寿命, 这一点在一些实例中均有报道^[9]。

笔者认为, 荧光粉的性质和性能由荧光粉的结构决定, 相似的结构往往会导致相近的性能, 而性能上的差异也往往能从结构上找到合理的解释。因此, 想要理解荧光粉的性能表现、寻找新的性能优异的荧光粉, 就应当从荧光粉的晶体结构出发, 理解荧光粉晶体结构与荧光粉性能之间的联系。目前, 氟化物型氟氧化物荧光粉从结构与性能的关系上大体可以进一步分为“孤立八面体”、“孤立八面体与简单阴离子混杂型”、“八面体配位骨架型”和“其他配位型”几类。氧化物型氟氧化物荧光粉报道较少, 故本文中不再做进一步分类。接下来, 本文将从热猝灭机理和氟氧化物荧光粉的结构出发, 系统介绍目前已报道的氟氧化物荧光粉研究进展, 并探讨不同结构对氟氧化物荧光粉发光性能的影响, 以增强研究者关于结构对性能的影响方面的认知, 为设计和合成高性能荧光粉提供理论指导。

3 热猝灭机理

Mn^{4+} 掺杂荧光粉发光热猝灭的发生, 归纳总结共有“声子辅助能级交叉弛豫、热电离、热致缺陷猝灭”三种形式^[27-30]。

声子辅助能级交叉弛豫是分析荧光粉热猝灭行为最常见的方式, 该理论采用 CC 模型 (如图 2(a)) 进行分析^[2]。 Mn^{4+} 中处于 2E 激发态能级的电子在电-声耦合作用下, 通过 4T_2 (图 2(a)所示) 或 CT 能级与 4A_2 能级的交叉点, 越过能垒 (ΔE) 到达 4A_2 能级实现无辐射跃迁, 从而发生荧光猝灭。这一理论成功地在氟化物荧光粉中得到了广泛的运用, 如 Meijerink 等通过在 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉中的荧光热猝灭现象的研究, 确定了 ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$ 的声子辅助能级交叉弛豫是该类荧光粉发生热猝灭的主要机制^[31]。针对声子辅助能级交叉弛豫形式产生的热猝灭的影响因素, 一般倾向从晶格收缩理论和热激活能两个方面进行分析。晶格收缩是指用小离子半径的阳离子替代基质中相应阳离子格位, 使得晶格收缩、 Mn^{4+} 所处微结构晶胞体积减小, 增大多面体微结构的刚度, 从而减少无辐射跃迁的概率, 提升材料的抗热猝灭性能^[32-33]。这一理论在多个 Mn^{4+} 掺杂的氟氧化物基质中得到了证实, 如在 $Rb_2XO_2F_4:Mn^{4+}$ ($X = Mo, W$)^[34-35] 和 $K_3XOF_7:Mn^{4+}$

($X = \text{Mo}, \text{W}$)^[22,25]系列荧光粉中,发现用相对小离子半径的 Mo^{6+} 制备的粉体,其抗热猝灭性能均优于含 W^{6+} 的样品。然而,这一理论并非适用于所有基质材料,如在 Mg-Ge-O-F 体系荧光粉中,当用大离子半径的 Sc^{3+} 、 Ga^{3+} 取代 Ge^{4+} 时,荧光粉的抗热猝灭性能反而得到了提升^[20-21]。对于这一现象,研究者们倾向于认为是由于较大离子的“化学压力”导致 Mn^{4+} 的微观配位八面体实际上体积缩小所致,这一点在 Rb_2KAlF_6 等氟化物荧光粉中也得到了证实^[36]。热激活能(E_a)是目前解释热猝灭现象的最常见手段。一般认为 E_a

越大,抗热猝灭性能越好,且二者之间的关系符合 Arrhenius 公式^[3]。如在 $\text{ABOF}_5: \text{Mn}^{4+}$ 体系材料中,采用 Cs_2NbOF_5 ^[37-38]和 BaNbOF_5 ^[39]作为基质制备的粉体,得到的 E_a 值分别为 1.2 eV 和 0.5 eV,通过测试表明抗热猝灭性能也相应降低($T_{1/2}$ 分别为 390 K 和 350 K)。但在同结构的 $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ ^[15]材料中,计算的 E_a 值为 0.36 eV,小于上述数值,按上述理论其抗热猝灭性能应该下降,但实验得到的结果却相反($T_{1/2}=450$ K)。由此可见,采用 E_a 的大小来判断材料抗热猝灭性能的好坏,只能作为一个参考因素。

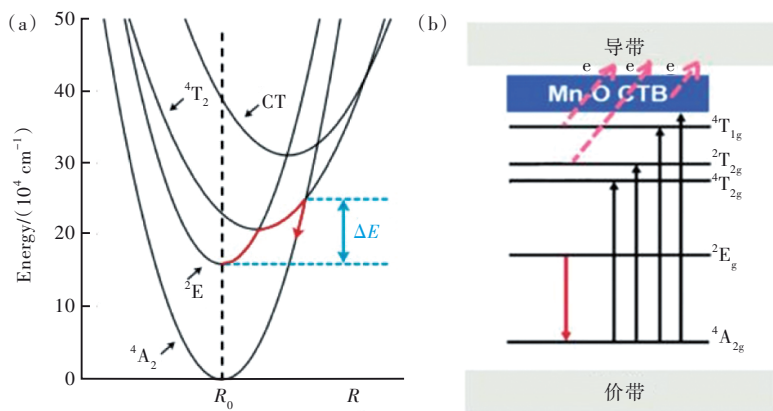


图 2 Mn^{4+} 掺杂荧光粉热猝灭行为的位型坐标示意图^[2](a)、热电离电子跃迁示意图(b)。

Fig.2 Schematic diagrams of CC model^[2](a), thermal ionization electron transition(b) for the thermal quenching of Mn^{4+} -doped phosphors.

热电离是另一种分析荧光粉热猝灭机理的方式,其过程是发光中心中处于激发态或电荷迁移带上的电子受热振动后,通过声子辅助跃迁到材料导带上被捕获,从而产生荧光猝灭(图 2(b))。Kato 等^[18]在研究 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{F}: \text{Mn}^{4+}$ 氟氧化物荧光粉时通过理论计算表明, $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{F}$ 相比 SrTiO_3 、 Sr_2TiO_4 材料具有更宽的能带间隙,使得 Mn^{4+} 因热电离而产生无辐射跃迁的概率减小,从而提升了材料的抗热猝灭性能。文中的相关实验数据也进行了验证。

缺陷是晶体结构中的重要组成部分,在升温热能推动下,激发态电子无辐射跃迁到空位或间隙原子形成的缺陷能级而被捕获,导致的荧光猝灭称为热致缺陷猝灭。一般来说缺陷的存在会增加无辐射跃迁的概率,因而,缺陷越多,荧光粉的抗热猝灭性能越差^[40]。目前, Mn^{4+} 掺杂氟氧化物基质荧光粉中的抗热猝灭性能普遍较差,其原因可归结为不等价掺杂而导致的晶格缺陷。如在 $\text{K}_3\text{TaO}_2\text{F}_4$ ^[14]、 BaNbOF_5 ^[39]、 $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ^[35]等基质中,

Mn^{4+} 部分取代 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 产生了电荷不平衡,这将引入缺陷,降低材料抗热猝灭性能($T_{1/2}$ 均小于 350 K)。这一理论在其他荧光粉中也普遍得到了验证^[41-43]。同时,这一理论也被广泛地应用于荧光粉浓度猝灭的解释。然而,晶格缺陷降低抗热猝灭性能理论在一些材料中的解释受限。如氧化物荧光粉 $\text{LaAlO}_3: \text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{LaMgTiO}_6: \text{Mn}^{4+}$ 中,Fang 等^[33]和 Xing 等^[44]通过掺杂 Ca^{2+} 或 Bi^{3+} 替代 La^{3+} 形成缺陷,样品的抗热猝灭性能反而得到了显著提升;Wang 等^[45-46]在 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Mn}^{4+}$ 中通过掺杂 Na^+ 和 Mg^{2+} 亦实现了荧光粉性能的提升。他们把这一现象归因于陷阱能级深度的改变。

综上所述,荧光粉热猝灭性能受到多种因素共同影响。研究者们已经从“声子辅助能级交叉弛豫、热电离、热致缺陷猝灭”等几个方面进行了机理分析,然而,由于氟氧化物晶体微观结构的复杂性、材料基质的差异性以及晶体缺陷的不可测定性等因素,对 Mn^{4+} 的热猝灭影响机理分析还不够系统和全面,需要进行更加深入系统的研究。

4 氟氧化物荧光粉

表 1 汇总了目前文献中已报道的主要的氟氧化物荧光粉和它们的相关信息, 并按照它们的基

质结构特征做了简单分类。从表中可以看到, 除个别荧光粉外, 大多数荧光粉的荧光寿命和抗热猝灭性能等和结构呈现出了一定的相关性。本文接下来将逐一进行分析。

表 1 不同氟氧化物荧光粉的激发与发射峰波长、荧光寿命、热猝灭温度 $T_{1/2}$ 、流明效率 LE 和量子效率 QE

Tab. 1 PLE peak, PL peak, decay time, thermal quenching temperature, luminous efficacy (LE) and quantum efficiency (QE) of oxyfluorid phosphors

Composition	PLE peak/nm	PL peak/nm	Decay time/ms	$T_{1/2}/K$	QE/%	LE/(lm·W ⁻¹)	Reference
BaNbOF ₅ :Mn ⁴⁺	370, 480	629	—	~350	—	—	[39]
Cs ₂ NbOF ₅ :Mn ⁴⁺	470	632	2.95	390	—	178	[37-38]
Na ₂ NbOF ₅ :Mn ⁴⁺	369, 470	620 (ZPL)	3.32	—	68.30	106	[47]
Rb ₂ NbOF ₅ :Mn ⁴⁺	465	631	4.73	400	67.7	85.7	[48]
Cs ₂ MoO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	381, 468	634	3.18	377	77.3	114.7	[49]
Rb ₂ MoO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	360, 460	632	3.66	358 (91.35%)	53.3	82.75	[35]
Rb ₂ WO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	360, 465	631	2.15	330	53.5	54.3	[34]
Cs ₂ WO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	374, 470	632	3.2	~360	—	—	[50]
Na ₂ WO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	380, 480	619	4.05	340	76	86.06	[13, 51-52]
K ₃ HF ₂ WO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	364, 471	627	—	400	90	325*	[53]
K ₃ (NbOF ₅)(HF ₂):Mn ⁴⁺	369, 474	630	—	400	73.28	126.23	[54]
K ₃ MoOF ₇ :Mn ⁴⁺	370, 475	627	—	373 (70%)	—	218*	[22]
K ₃ WOF ₇ :Mn ⁴⁺	360, 470	627	—	380	—	204*	[25]
K ₂ [MoO ₂ F ₄]·H ₂ O:Mn ⁴⁺	373, 471	627	3.76	373 (77%)	86.5	150.1	[55]
K ₃ WO ₂ F ₅ ·2H ₂ O:Mn ⁴⁺	368, 470	633	2.78	340	—	69.39	[24]
Rb ₂ KTiOF ₅ :Mn ⁴⁺	370, 470	631	—	440	56.8	—	[15]
K ₃ TaO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	360, 460	630	4.11	350	—	—	[14]
KNaMoO ₂ F ₄ :Mn ⁴⁺	380, 470	625	4.58	390	65.8	84.32	[56]
CsMoO ₂ F ₃ :Mn ⁴⁺	371, 468	633	—	473 (91.5%)	54	68.58	[57]
BaTiOF ₄ :Mn ⁴⁺	360, 464	631	—	433 (88%)	—	—	[16]
Rb ₅ Nb ₃ OF ₁₈ :Mn ⁴⁺	363, 470	633	4.28	360	—	113.6	[58]
Cs ₃ V ₂ O ₂ F ₇ :Mn ⁴⁺	470	634	5.66	453 (98%)	—	—	[59]
K ₃ TaOF ₆ :Mn ⁴⁺	360, 470	628	4.38	380	—	—	[60]
Sr ₂ ScO ₃ F:Mn ⁴⁺	345, 525	697	—	373 (20%)	50.5	—	[18]
LiAl ₄ O ₆ F:Mn ⁴⁺	365, 450	662	—	427	—	—	[17]
MGOF:Mn ⁴⁺	425	659	—	700	—	—	[19-21]

LE 数据为 20 mA 工作电流下的数据;带*的数据为光谱流明效率,即不考虑 LED 能量损耗的流明效率。

4.1 孤立八面体配位型

孤立八面体配位型氟氧化物荧光粉目前主要报道了氟钨酸盐、氟钼酸盐和氟铌酸盐这几种。这类荧光粉的共同点是基质结构由孤立的[B(O, F)₆]八面体和碱(土)金属离子共同构成,且 Mn⁴⁺基本上都是通过[MnF₆]八面体取代[B(O, F)₆]八面体实现掺入晶格。其具有通式 A₂BO_xF_{6-x}:Mn⁴⁺,其中 A=Na, Rb, Cs, 1/2Ba; B=Nb, Mo, W。虽然发生了不等价取代,但可能因为是[MnF₆]八面体和[B(O, F)₆]八面体的相似性很高,并且平衡了电荷,导致实际引入的缺陷较少,因而这类荧光粉的发光性

能比预期的结果要好。不过,可能是受限于晶体结构的刚度,目前该类荧光粉的抗热猝灭性能不高,其 $T_{1/2}$ 最高仅为 400 K。

Hu 等^[13]采用共沉淀法首先制备出了正交晶系的 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺。他们将 Na₂WO₄·2H₂O 在搅拌下溶解到 HF 中得到溶液,并加入提前制备好的 K₂MnF₆^[61],然后在搅拌下加入沉淀剂甲醇,所得粉色沉淀经洗涤离心去除 HF 后干燥,即为 Na₂WO₂F₄:Mn⁴⁺,其晶体结构如图 3(a)所示。由于 [WO₂F₄]八面体中两个氧原子处于邻位而非对位,加之 W—O 间较强的电子云扩展效应,使得 W—O

键键长有明显的缩短,因而使得 $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ 八面体中W原子被强烈地“拉”向了两个氧原子的方向,整个八面体结构发生了强烈的畸变(如图3(b)所示),整个结构的对称性降低为 C_{2v} 点群。可能受此影响, $[\text{MnF}_6]$ 八面体也因此发生了相当程度的畸变,因而该荧光粉具有以位于619 nm处的

ZPL发射峰为最强发射峰的发射光谱(如图3(d)所示)。Cai和Ji等^[51-52]的实验也印证了以上结果和观点。该荧光粉发光强度降低到50%时的温度(猝灭温度) $T_{1/2}=340$ K,热激活能 $E_a=0.49$ eV,发光强度降低到1/e的时间(荧光寿命) $\tau_0=4.05$ ms。

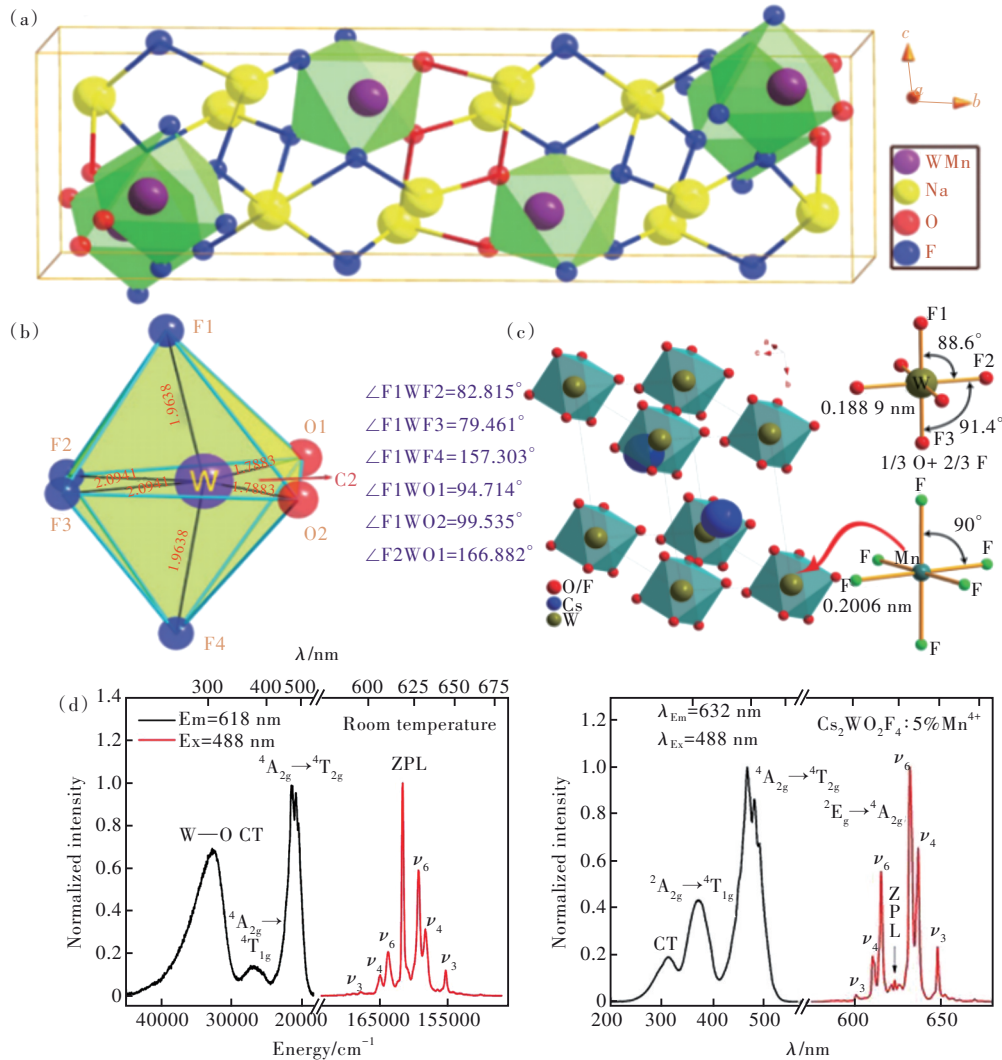


图3 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 结构示意图^[13](a)与八面体结构示意图^[13](b);(c) $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 结构示意图^[50];(d) $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ (左)与 $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ (右)的激发与发射光谱。

Fig.3 Schematic diagrams of crystal structure (a) and octahedral coordination structure (b) of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$. (c) Structure of $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$. (d) PL and PLE spectrum of $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ (left) and $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ (right).

由于人眼对波长处于620 nm附近的红光更为敏感, $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 强烈的ZPL发射可以有效提高荧光粉的亮度^[13,31],因此自报道后便广受关注。Cai等^[50]通过使用 Cs_2CO_3 、 WO_3 、 KHF_2 、 KMnO_4 和双氧水等预先制备了 Cs_2WO_4 和 K_2MnF_6 ,然后于HF中共同溶解最后蒸发结晶的方法制备出了与 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 具有类似结构的 $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 。与 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 不同的是, $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:$

Mn^{4+} 中6个W—(O,F)键键长相等,键角也近乎为直角(如图3(c)所示)^[51-50]。因此,在 $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 中, $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ 八面体的畸变大大减小了,导致其光谱特性发生了显著变化,ZPL发射变得非常微弱,发射峰以位于632 nm处的 ν_6 模式的Stokes峰为主,激发光谱也有了一定的改变(如图3(d)所示)。其ZPL发射峰位于623 nm附近,较之 $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 存在一定的红移,这被认为是由较

高对称性带来的较强的电子云扩展效应引起的^[50-51]。 $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 在低温下表现出较强的负热猝灭(Negative thermal quenching, NTQ)效应,发射强度随着温度升高有明显增加;但到室温以上时,由于热猝灭的显著发生,发射强度开始下降,在约 360 K 时下降到室温下强度的一半^[50]。其 $\tau_0 \approx 3.2$ ms。

若改用 Rb_2CO_3 代替 Cs_2CO_3 , 即可制备出荧光粉 $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。其具有和 $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 一样的四方晶系的对称性和微观结构^[34], 发射光谱与 $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 也几乎完全相同, 但激发峰则发生了一定程度的蓝移(374 nm \rightarrow 360 nm, 470 nm \rightarrow 465 nm)^[34]。这可能与较小的 Rb 取代较大的 Cs 后引起的晶格收缩有关(晶胞体积 V 从 0.171 69 nm³ 缩小到了 0.151 8 nm³)^[34], 晶格收缩导致了更短的 W—(O,F) 键和 Mn—F 键, 这将导致晶体场增强, 从而造成吸收能级能量升高, 吸收峰蓝移, 而发射能级基本不受此影响。 $Rb_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 的内量子效率为 53.5%, 但热猝灭温度较低, $T_{1/2}$ 仅为 330 K^[34]。其拥有非常短的荧光寿命, $\tau_0=2.15$ ms^[34]。

除了氟钨酸盐外, 氟钼酸盐也受到了较多的关注。与相应的氟钨酸盐相比, Mo^{6+} 的离子半径较小, 与 Mn^{4+} 的半径更接近, 有利于更多 Mn^{4+} 的掺入; 且较小的 Mo^{6+} 还会引起晶格收缩, 增加 Mn^{4+} 配位多面体微结构的刚度, 从而增强荧光粉的热猝灭性能。这与目前实验报道的结果相吻合。

He 等^[49]使用过量 CsF 和 MoO_3 在 HF 中反应制备了 $Cs_2MoO_2F_4$, 后者在 HF 中与 K_2MnF_6 在搅拌下发生离子交换, 成功制备出了荧光粉 $Cs_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ 。该荧光粉属于正交晶系, 其 $[MoO_2F_4]^{2-}$ 八面体中, 处于对位的两个阴离子格位由 F^- 占据, 剩下的 F^- 与 O^{2-} 的位置关系则难以确定, 如图 4(a) 所示^[49]。由于键角发生了较大的畸变, 因此总体而言, 其结构的畸变程度大于相应的钨酸盐, 因而该荧光粉拥有明显的 ZPL 发射, 其激发峰位于 381 nm 和 468 nm, 发射峰位于 634 nm^[49]。该荧光粉的量子产率(Quantum yield, QY=77.3%)和热猝灭性能($T_{1/2}=377$ K)也均优于相应的钨酸盐^[49-50], 这一现象可以从晶格收缩理论的角度予以解释。考虑到 W^{6+} 的离子半径和 Mn^{4+} 相差较大, 而 Mo^{6+} 则相差很小, 因此在前者的情况下发生取代时, 可能更容易引入较多的晶格缺陷, 因此也可以从晶格缺陷的

角度予以解释。其荧光寿命也较短, $\tau_0=3.18$ ms, 和相应的钨酸盐基本保持一致^[49]。

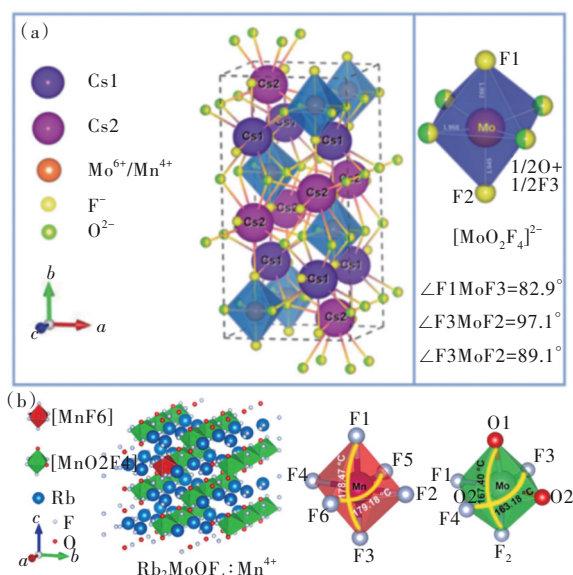


图 4 $Cs_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ (a) 与 $Rb_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ (b) 结构示意图

Fig.4 Structure diagrams of $Cs_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ (a) and $Rb_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ (b)

荧光粉 $Rb_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ 由 Zhou 等^[35]通过共沉淀法首先制备出来。他们通过大量的理论计算, 得出了 Mn^{4+} 掺杂前后键角键长等微观结构的变化, 其结构信息如图 4(b) 所示^[35]。该荧光粉也可以观察到较为明显的 ZPL 发射^[35], 说明其配位八面体结构同样存在着强烈的畸变, 这一点与理论计算的结果相吻合。该荧光粉吸收峰位于约 360 nm 和 460 nm 处, 相较于 $Cs_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ 荧光粉发生了一定的蓝移^[35], 这也可以从晶格收缩理论的角度解释。发射峰则是位于 632 nm 处的 ν_6 模式的 Stokes 峰^[35], 相较于 $Cs_2MoO_2F_4:Mn^{4+}$ 也存在一定的蓝移^[35, 49]。该荧光粉的内量子效率和对应的氟钨酸盐荧光粉基本一致, 为 53.3%, 但其热猝灭性能远好于相应的氟钨酸盐, 其在 358 K 下仍能保持室温下 91.35% 的发光强度^[35], 这也与理论预期的结果相符。其荧光寿命 $\tau_0=3.66$ ms^[35]。

由于 Nb^{5+} 的离子半径与 Mn^{4+} 极为接近, 且相比于六价的 Mo^{6+} 和 W^{6+} , Nb^{5+} 的电荷数与 Mn^{4+} 也更为接近, 这些都有利于 Mn^{4+} 的掺杂^[62], 因而近年来, 氟钼酸盐受到了人们的广泛关注。Dong 等^[39]首先通过离子交换法, 将 BaF_2 和 Nb_2O_5 以及预制备的 K_2MnF_6 加入 HF 中使其部分溶解并发生离子交换制得了荧光粉 $BaNbOF_5:Mn^{4+}$ 。其激发和发射光谱如图 5(a) 所示, 激发峰位于 370 nm 和 480

nm 处,发射峰位于 629 nm 处^[39]。可以确定该荧光粉中存在着和前文所提及的 $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ 以及 $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ 颇为类似的 $[\text{NbOF}_5]$ 畸变八面体结构^[39],但作者并

没有确定其键角和键长。该荧光粉热猝灭性能较差,在 350 K 左右时其发光强度便下降到室温下的一半^[39]。

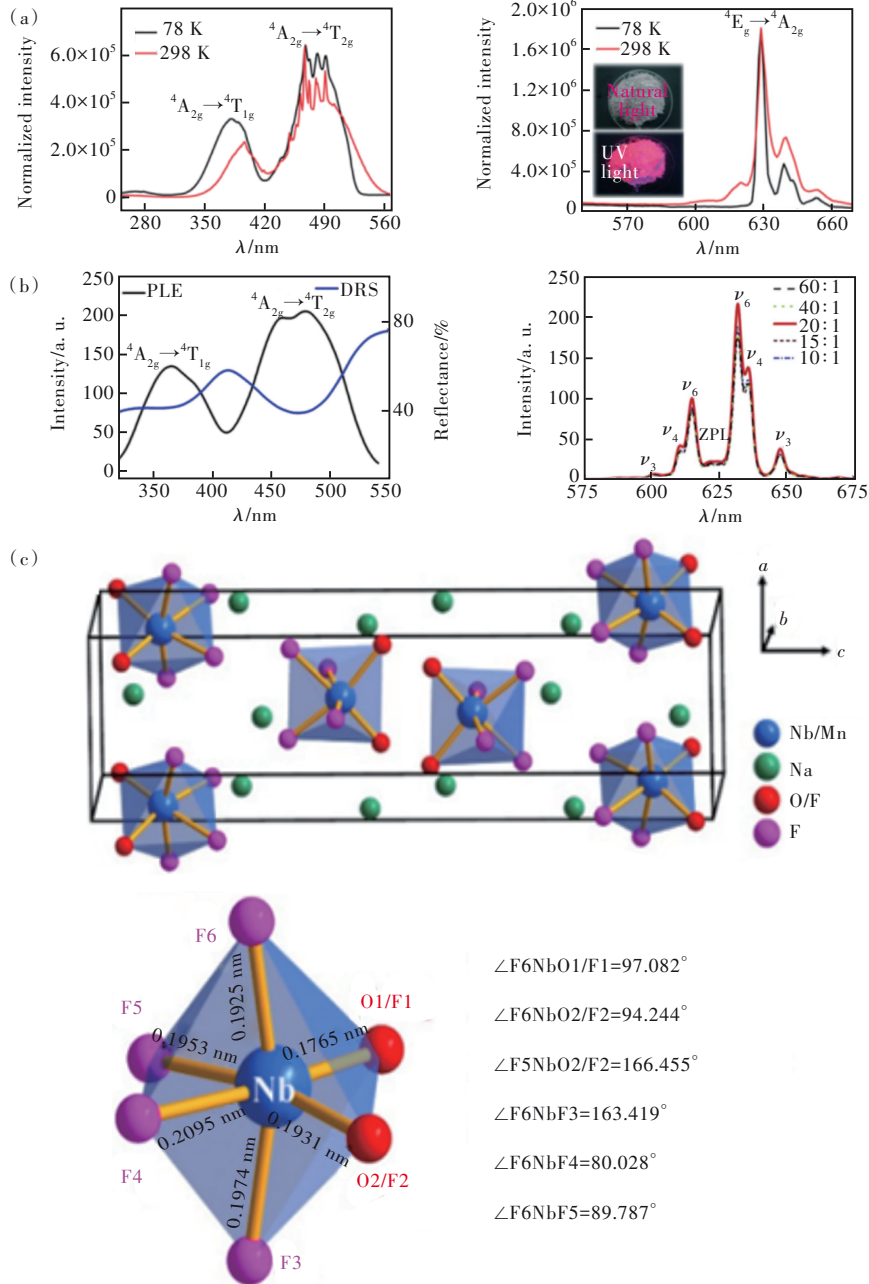


图 5 $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[39](a)和 $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[37](b)的激发与发射光谱;(c) $\text{Na}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 结构示意图^[47]。

Fig.5 PL and PLE spectrum of $\text{BaNbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[39](a) and $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[37](b). (c) Structure diagram of $\text{Na}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[47].

同样的方法还被用于荧光粉 $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 的合成^[37-38]。其吸收和发射光谱如图 5(b)所示。其激发峰位于 470 nm,而最强发射峰则是来自于位于 632 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰^[37]。该粉展现出了一定的 NTQ 效应,在 330 K 时其发光强度相当于室温下的 110%^[37]。得益于此,该粉的热猝灭性能要明显好于 Dong 等报道的 $\text{BaNbOF}_5:$

Mn^{4+} ,其热猝灭温度 ($T_{1/2}$) 达到了 390 K^[37-38]。此外,Zhou 等^[38]还研究了该粉的抗水性能,并与目前常用的商用荧光粉 KSF 粉做了对比实验。他们将该粉与 KSF 粉分别浸泡于去离子水中 4 h,该粉仍能保持 96% 的发光强度,而 KSF 粉则仅剩 5.9% 的发光强度,证明了该粉优秀的抗水性能^[38]。

$\text{Na}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉因其强烈的 ZPL 发射,

近年来备受关注。与同样具有强烈 ZPL 发射的氟钨酸盐荧光粉相比, $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 荧光粉拥有更高的量子效率。Hou 等^[47]采用水热法, 使用 NaF、 Nb_2O_5 和 HF 为原料, 在 150 °C 下加热 24 h, 随后以 10 °C/h 的速率冷却至室温后, 再加入预先制备的 K_2MnF_6 并超声搅拌, 首先得到了 $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 荧光粉。其结构如图 5(c) 所示^[47], $[NbOF_5]$ 八面体中 O^{2-} 与 F^- 无序占据了一组邻位格点, Nb—(O,F) 的存在使得其键长缩短, 相邻的键角增大。这种结构使得 Nb 偏离了八面体中心, 形成了和 $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 中类似的八面体结构, 因此, 该荧光粉的最强发射峰是位于 620 nm 处的 ZPL 发射^[47]。其两个激发峰则分别位于 369 nm 和 470 nm^[47]。其量子效率则达到了 68.3%, 荧光寿命 $\tau_0=3.32\text{ ms}$ ^[47]。但其热猝灭性能还缺乏相关报道。

而在 $Rb_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 荧光粉中, $[NbOF_5]$ 八面体中并没有 $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 荧光粉中的那种共格结构, 而是由 O 占据其中一个固定的顶点, 对称性较高, 因此其 ZPL 发射强度大大减弱, 发射峰以 631 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰为主^[48]。该荧光粉具有该系列荧光粉中已报道的最好的热猝灭性能, 其 $T_{1/2}=400\text{ K}$ ^[48]。这可能和 Nb^{5+} 与 Mn^{4+} 在半径和电荷等方面更相近, 使得发生取代后引入的缺陷较少有关。

4.2 孤立八面体配位与简单阴离子混杂型

目前报道的孤立八面体配位与简单阴离子混杂型的氟氧化物荧光粉主要是钾的氟钨酸盐、氟钼酸盐和氟钨酸盐这几类。这类荧光粉的共同点是基质结构由孤立的八面体阴离子 $[B(O,F)_6]^-$ 以及一些简单阴离子如 F^- 、 OH^- 和 $[HF_2]^-$ 等与 K^+ 离子共同构成, Mn^{4+} 基本上也都是通过 $[MnF_6]^{2-}$ 八面体取代 $[B(O,F)_6]^-$ 八面体实现掺入晶格, 目前已经报道的有 $K_3HF_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 、 $K_3(NbOF_5)(HF_2):Mn^{4+}$ 、 $K_3XOF_7:Mn^{4+}$ ($X=Mo, W$)、 $K_2[MoO_2F_4]\cdot H_2O:Mn^{4+}$ 和 $K_3WO_2F_5\cdot 2H_2O:Mn^{4+}$ 这几种。该类荧光粉热猝灭温度大多在 380~400 K 左右。

Jansen 等^[53]首先报道了使用共沉淀法制备出 $K_3HF_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 荧光粉。他们将预先制备的 K_2MnF_6 和 KF 溶于 HF 中, 将 K_2WO_4 溶于去离子水中, 然后将两溶液混合, 搅拌 20 min 后将沉淀用冰丙酮洗涤数次即得。图 6(a) 展示了作者根据 XRD 实验结果绘制出的该荧光粉的结构^[53]。可以看到, 该基质中存在孤立的 $[WO_2F_4]^{2-}$ 和 $[HF_2]^-$ 两种

阴离子。对于 $[WO_2F_4]^{2-}$ 八面体, 一个氧离子与一个氟离子分别占据了一组对位, 剩下的 4 个格位则由一个 O 和三个 F 随机占有; 对于 $[HF_2]^-$ 离子, H 随机出现在两个位点中的其中一个^[53]。由于 $[MnF_6]^{2-}$ 离子取代 $[WO_2F_4]^{2-}$ 时实现了电荷补偿, 能减少因取代发生而在晶格中引入的缺陷, 因此该荧光粉具有较好的热猝灭性能 ($T_{1/2}=400\text{ K}$)^[53]。图 6(b) 为该荧光粉的吸收和发射光谱, 由于 $[WO_2F_4]^{2-}$ 基团亦能在测试波段通过电荷转移跃迁受到激发并发出波长在 580 nm 左右的橙黄光, 因而该激发光谱中存在着属于吸收和发射的峰, 已在图中标示出来^[53]。其吸收峰位于 364 nm 和 471 nm, 最强发射峰则是 627 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰^[53]。该荧光粉具有极高的外量子效率 (External quantum efficiency, EQE \approx 90%), 这可能与 W^{6+} 的激发和其与 Mn^{4+} 之间的能量传递有关。

随后, Stoll 等^[22,25]报道了使用高温固相法在 300~400 °C 下先后制备出的 $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ 和 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ 两种红色荧光粉。 $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ 属于单斜晶系, 该晶体中存在着孤立的 $[WOF_5]$ 和 F^- 离子, $[WOF_5]$ 中存在着和 $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 荧光粉中的 $[NbOF_5]$ 八面体相似的结构, O^{2-} 与 F^- 无序占据了一组邻位格点, 其结构如图 6(c) 所示^[25]。该荧光粉吸收峰位于 360 nm 和 470 nm, 最强发射峰是 627 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰^[25]。相比前文提到的 $K_3HF_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 荧光粉, 可能由于该荧光粉中 $[MnF_6]^{2-}$ 和 $[WOF_5]$ 电荷并不相同, 因而取代发生后需要通过引入 F 空位等晶体缺陷的方式平衡电荷, 导致了其热猝灭性能的下降 ($T_{1/2}\approx 380\text{ K}$)^[25]。 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ 则属于三斜晶系, 其晶体结构和晶体中孤立的八面体阴离子 $[MoOF_5]$ 的结构如图 6(d) 所示^[22]。其结构和光谱特性与 $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ 是极为相似的^[22]。在这两种荧光粉中同样观察到 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ 有稍好的热猝灭性能 (在 380 K 时 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ 仍能保持室温下近 70% 的发光强度, 而 $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ 仅能保持不到 50%), 这一点与其他氟钨酸盐和氟钼酸盐基质的规律保持一致^[22]。

几乎同时, $K_2[MoO_2F_4]\cdot H_2O:Mn^{4+}$ 荧光粉的合成也见诸报道^[55]。其激发峰位于 373 nm 和 471 nm, 发射峰为 627 nm 处的 ν_6 发射峰^[55]。该荧光粉具有很高的内量子效率, 但外量子效率不高, 这主要是其吸收较弱导致的^[55]。该荧光粉表现出了一定的 NTQ 效应, 并在 373 K 下仍能保持室温下

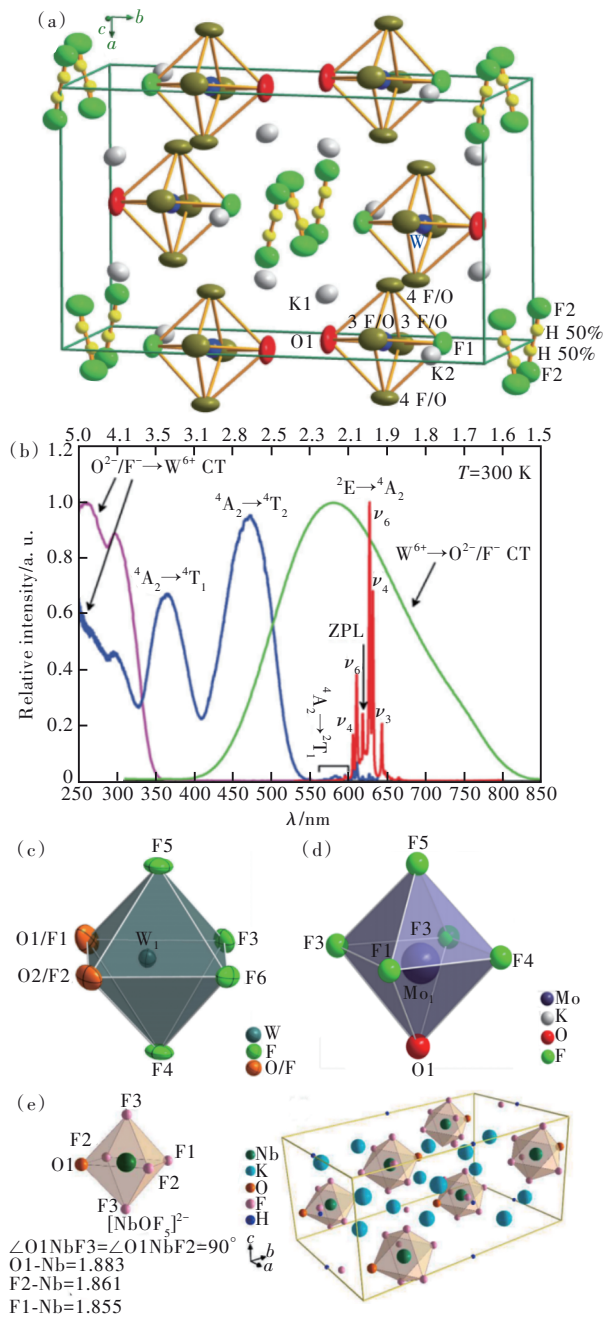


图6 $K_3HF_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 结构示意图^[53](a)与激发发射光谱^[53](b); $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ ^[25](c)、 $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ ^[22](d)与 $K_3(NbOF_5)(HF_2):Mn^{4+}$ ^[54](e)结构示意图。

Fig.6 Structure diagram (a), PL and PLE spectrum (b) of $K_3HF_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ ^[53]. Structure diagram of $K_3WOF_7:Mn^{4+}$ ^[25](c), $K_3MoOF_7:Mn^{4+}$ ^[22](d) and $K_3(NbOF_5)(HF_2):Mn^{4+}$ ^[54](e).

77%的发光强度,说明了其较好的热猝灭性能^[55]。

最近, Yao等^[54]报道通过共沉淀法制备了 $K_3(NbOF_5)(HF_2):Mn^{4+}$ 荧光粉, 并和以同样方法制备出来的 $K_2NbF_7:Mn^{4+}$ 荧光粉做了比较^[54]。该荧光粉中不同方向上的 $[NbOF_5]^{2-}$ 之间的距离不同, 存在着层状结构(如图6(e)所示)^[54]。该荧光

粉中, Nb—O键略长于Nb—F键, 而处于O对位的Nb—F键最短, 最终形成了具有 C_{2v} 对称性的 $[NbOF_5]^{2-}$ 畸变八面体^[54]。该荧光粉的激发峰位于 369 nm 和 474 nm, 发射峰以 630 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰为主^[54]。其热猝灭温度约为 373 K^[54]。但 Pang等^[23]以同样的方法制备了该荧光粉, 并报道其热猝灭温度达到了约 400 K。Pang等还比较了该荧光粉与 $K_2NbF_7:Mn^{4+}$ 荧光粉在抗湿性上的差别, 前者经 6 h 的浸泡实验后仍能保持 74% 的发光强度, 而后者仅剩余 19%^[23], 以此证明了氟氧化物荧光粉在抗湿性方面的潜在优势。

此外, 该类荧光粉还有 Liu等^[24]报道的 $K_3WO_2F_5 \cdot 2H_2O:Mn^{4+}$ 荧光粉, 但其结构测试结果中存在一些疑点, 其准确结构还有待研究。该荧光粉激发峰位于 368 nm 和 470 nm, 发射峰位于 633 nm, $T_{1/2} \approx 340\text{ K}$, $\tau_0 = 2.78\text{ ms}$ ^[24]。

4.3 八面体配位骨架型

目前已报道的八面体配位骨架的氟氧化物荧光粉主要有具有链状骨架的 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 、 $Cs-MoO_2F_3:Mn^{4+}$ 和具有双钙钛矿结构的三维骨架的 $Rb_2KTiOF_5:Mn^{4+}$ 、 $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$ 和 $KNaMoO_2F_4:Mn^{4+}$ 。骨架结构提高了结构的刚度, 有利于抑制热猝灭的发生, 因而该类型的荧光粉表现出了优异的热猝灭性能; 但 $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$ 热猝灭性能较差 ($T_{1/2} \approx 350\text{ K}$)^[44], 这可能与其不等价取代后引入的晶格缺陷有关。

具有链状骨架结构的氟氧化物荧光粉最早见诸报道的是 Liang等^[16]制备的 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 荧光粉。他们通过 $BaTiOF_4$ 基质和 K_2MnF_6 在乙醇和 HF 的混合溶剂中进行离子交换制得了 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 荧光粉, 荧光粉结构如图 7(a) 所示。该荧光粉属于正交晶系, 其 $[TiO_2F_4]$ 八面体为存在一对邻位 O^{2-} 的畸变八面体, 并通过共用 O^{2-} 链接成长链骨架^[16]。作者认为 Mn^{4+} 是通过等价取代其中的 Ti^{4+} 而实现掺入, 由于是等价取代, 不会因此引入太多的晶体缺陷, 因此可以解释该荧光粉表现出的极高的热猝灭性能(其在 433 K 的高温下仍能保持相当于室温下 88% 的发光强度)^[16]。但该理论难以解释 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 荧光粉没有观察到 ZPL 发射的现象(如图 7(b) 所示)^[16]。根据 Wang 等的实验结果, 笔者推测可能是在制备过程中 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 转变为了 $BaTiF_6:Mn^{4+}$ ^[63]。该荧光粉的激发峰位于 360 nm 和 464 nm 处, 最强发射峰位于

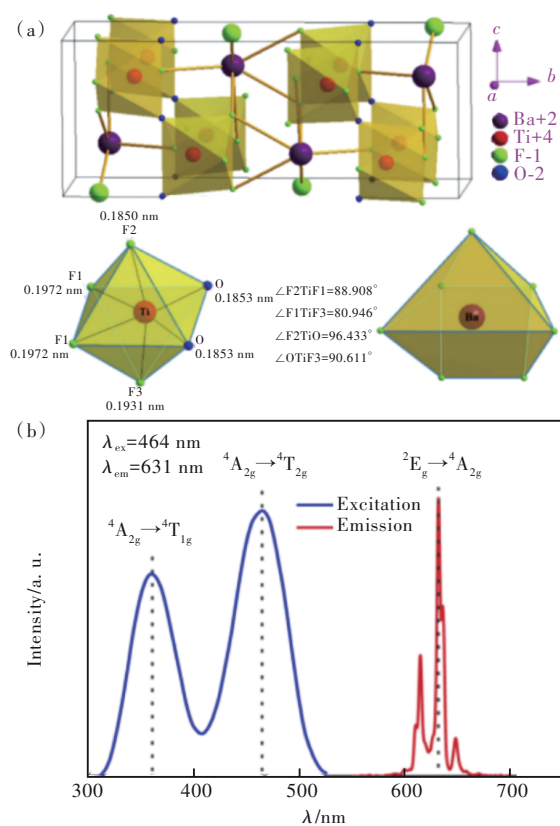


图 7 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 结构示意图^[16] (a) 与激发发射光谱^[16] (b)

Fig.7 Structure diagram (a), PL and PLE spectrum (b) of $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ phosphor^[16].

631 nm^[16]。

$CsMoO_2F_3:Mn^{4+}$ 荧光粉中存在和 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 荧光粉中的 $[TiO_2F_4]$ 八面体相似的 $[MoO_2F_4]$ 八面体, 并通过共用与 O 相对的 F 链接成同样的长链状骨架结构^[57]。 Mn^{4+} 通过 $[MnF_6]$ 八面体取代 $[MoO_2F_4]$ 八面体而实现掺杂, 因此该掺杂方式并不会引入过多的晶格缺陷, 这样很好地解释了该荧光粉极好的热猝灭性能 (其在 473 K 的高温下仍能保持相当于室温下 91.5% 的发光强度, 是目前报道的 Mn^{4+} 激活的氟化物型氟氧化物荧光粉中热猝灭性能最好的荧光粉)^[57], 同时也很好地解释了该荧光粉表现出的极弱的 ZPL 发射^[57]。 该荧光粉的能带宽度为 3.43 eV, 激发峰位于 371 nm 和 468 nm 处, 最强发射峰位于 633 nm, 量子产率 QY 则达到了 54%^[57]。 除了链状骨架外, 双钙钛矿结构也是氟氧化物荧光粉中一种常见的骨架结构。 这种结构具有 $A_2BCO_xF_{6-x}$ 的通式, 其中 A 原子占据八配位的十二面体中心, B 和 C 离子通过与 O^{2-} 或 F 构成配位八面体并通过共点连结形成三维骨架, 因而该类荧光粉具有较高的结构刚性^[10,36]。 最

早见诸报道的该类荧光粉是 Zhou 等^[14] 通过水热法合成的 $K_3TaO_2F_4:Mn^{4+}$ 荧光粉。 他们先是将 Ta_2O_5 和 KHF_2 充分研磨后于 360 °C 还原气氛中煅烧 120 min 制得了基质 $K_3TaO_2F_4$, 随后将基质与预先制备的 K_2MnF_6 一起研磨后加入 HF 于压热皿中加热至 120 °C, 共热 30 min 后即得该荧光粉。 该荧光粉属于四方晶系, 具有由 $[TaO_2F_4]$ 八面体和 $[KO_2F_4]$ 八面体共同组成的双钙钛矿的三维骨架结构, 其结构示意图如图 8(a) 所示^[14]。 与之前报道的氟氧化物基质不同的是, $[TaO_2F_4]$ 八面体中两个 O^{2-} 通过占据对位的方式形成了具有 D_{4h} 对称性的高度对称的八面体, Mn^{4+} 则是通过 $[MnOF_3]$ 取代 $[TaO_2F_4]$ 八面体而实现掺杂^[14]。 由于 $[MnOF_3]$ 不具备中心对称性, 以此可以解释该荧光粉具有较强的 ZPL 发射 (如图 8(b) 所示)^[14]。 但 $[MnOF_3]$ 基团的存在还有待进一步的研究和验证。 该荧光粉的激发峰位于 360 nm 和 460 nm 处, 发射峰则以 630 nm 处的 ν_6 振模式的 Stokes 峰为最强^[14]。 该荧光粉的热猝灭性能较差 ($T_{1/2} \approx 350$ K), 可能与其不等价取代引入的缺陷有关^[14]。

Wu 等^[56] 使用 NaF、KF、 MoO_3 和 K_2MnF_6 在 HF 中通过共沉淀法制备了 $KNaMoO_2F_4:Mn^{4+}$ 荧光粉。 其中, K^+ 规则地占据了 50% 的 A 点位, 剩余的 50% 的 A 点位为空位所占据, Na^+ 和 Mo^{6+} 则占据了 B 点位, 因此其符合双钙钛矿结构的化学式应写作 $K\Box NaMoO_2F_4$ (式中 \Box 表示空位)^[56]。 Mn^{4+} 通过占据其中的 Mo 点位实现掺杂^[56]。 作者认为, 该不等价取代的电荷平衡是通过引入间隙 Mn^{4+} 实现的, 结构中存在较多的缺陷, 导致该荧光粉热猝灭性能不高 ($T_{1/2} \approx 390$ K)^[56]。 图 8(c) 为该荧光粉的激发与发射光谱, 其激发峰位于 380 nm 和 470 nm 处, 最强发射峰是位于 625 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰^[56]。 与其他氟钼酸盐相比, 该荧光粉发射峰发生了一定的蓝移, 但目前对此还没有一个合理的解释^[56]。 该荧光粉的内量子效率达到了 65.8%, 外量子效率也达到了 35.5%, 在已报道的氟氧化物中属于较高水准^[56]。

最近, Zhang 等^[15] 报道了使用机械化学的方法通过将基质物质与 K_2MnF_6 共同研磨制备了荧光粉 $Rb_2KTiOF_5:Mn^{4+}$ 。 经过约 20 min 研磨后发现 Mn^{4+} 已充分掺杂到了基质中^[15]。 其中 $[KOF_5]$ 八面体与 $[TiOF_5]$ 八面体通过共用顶点组成了双钙钛矿型的三维骨架, Mn^{4+} 通过等价取代其中的 Ti^{4+} 实现

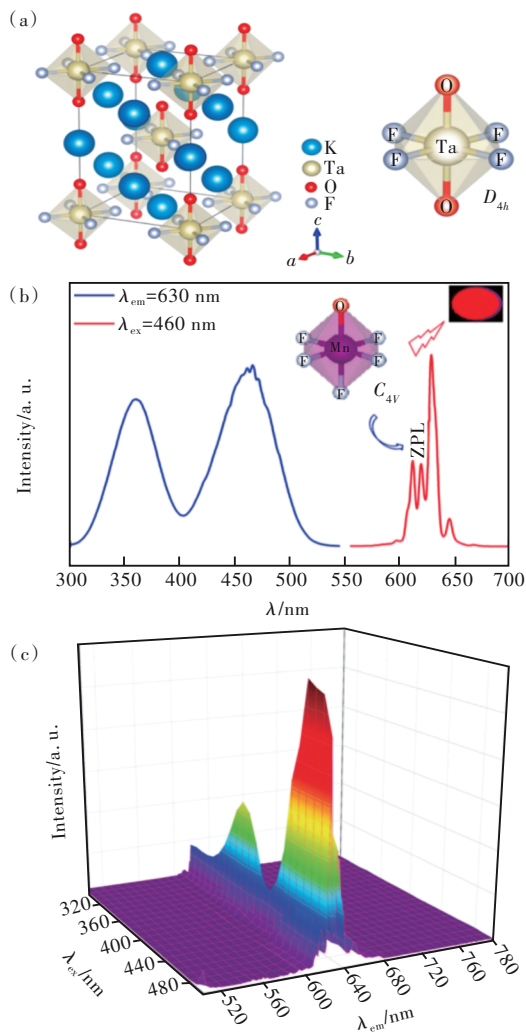


图 8 $\text{K}_3\text{TaO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 结构示意图^[14](a)与激发发射光谱^[14](b);(c) $\text{KNaMoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 激发发射光谱^[56]。

Fig.8 Structure diagram (a), PL and PLE spectrum (b) of $\text{K}_3\text{TaO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$. (c) PL and PLE spectrum of $\text{KNaMoO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$.

掺杂^[15]。因此,该荧光粉也表现出了良好的热猝灭性能,其 $T_{1/2}$ 达到了 440 K^[15]。其激发峰位于 370 nm 和 470 nm,最强激发峰为 631 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰^[15]。其内(外)量子效率分别只有 56.8% 和 30.1%,还有待提高^[15]。

4.4 其他结构

在前文介绍的氟氧化物荧光粉中, Mn^{4+} 都是通过以 $[\text{MnO}_x\text{F}_{6-x}]$ 八面体取代孤立存在的或位于骨架中的八面体配位阴离子而实现掺杂的。然而,除此之外,还有通过取代七配位的多面体阴离子或更复杂阴离子而实现 Mn^{4+} 掺杂的情况。目前报道的有 $\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3\text{TaOF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7:\text{Mn}^{4+}$ 这几款荧光粉。

Yang 等^[58]通过离子交换法使用 Nb_2O_5 、 RbF 、 K_2MnF_6 和 HF 制备了 $\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。该基质结构由六配位的 $[\text{NbO}_2\text{F}_4]^{3-}$ 和 $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 两种阴离子共同构成,其中 $[\text{NbO}_2\text{F}_4]^{3-}$ 八面体通过共用处于对位的两个 O^{2-} 链接成长链, $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 则处于孤立状态,二者在晶体中的数量关系为 1:2 (如图 9(a) 所示)^[58]。 Mn^{4+} 通过占据 Nb^{5+} 的位点实现掺杂^[58]。由于 Nb 有如上两种位点,因此 Mn^{4+} 也有相应的两种取代方式^[58],具体以何种为主还有待进一步的研究。但无论哪种取代方式都将引入较多的晶格缺陷,因而该荧光粉热猝灭性能不佳,其 $T_{1/2}$ 仅为

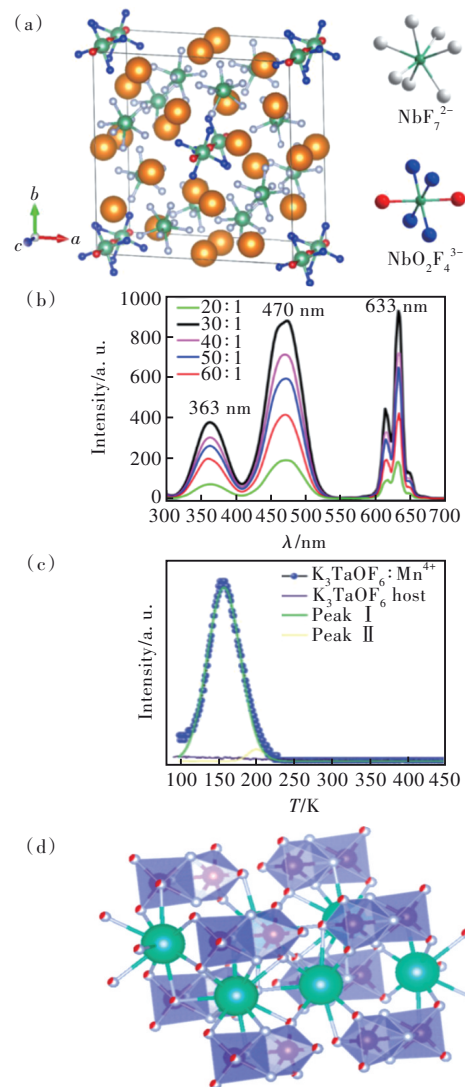


图 9 $\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}:\text{Mn}^{4+}$ 结构示意图^[58](a)与激发和发射光谱^[58](b);(c) $\text{K}_3\text{TaOF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 热释光谱^[60]; (d) $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7:\text{Mn}^{4+}$ 结构示意图^[59]。

Fig.9 Structure diagram (a), PL and PLE spectra (b) of $\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}:\text{Mn}^{4+}$. (c) Thermo-luminescent spectra of $\text{K}_3\text{TaOF}_6:\text{Mn}^{4+}$. (d) Structure diagram of $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_2\text{F}_7:\text{Mn}^{4+}$.

约 360 K^[58]。其发射峰位于 363 nm 和 470 nm, 最强发射峰位于 633 nm (如图 9(b) 所示), $\tau_0=4.28$ ms^[58]。

$K_3TaOF_6:Mn^{4+}$ 基质中亦存在着七配位的 $[TaOF_6]^{3-}$ 离子, Mn^{4+} 通过取代其中的 Ta^{5+} 实现掺杂, 并引入了相应数量的氧空位或氟空位而实现电荷补偿^[60]。因此, Mn^{4+} 的配位环境存在着严重的畸变, 因而该荧光粉表现出了强烈的 ZPL 发射^[60]。该荧光粉的吸收峰位于 360 nm 和 470 nm 处, 发射峰则仍以 628 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰为最强^[60]。其热猝灭温度 $T_{1/2}$ 为 380 K, 相对较低, Wu 等将这一现象归因于该荧光粉中较浅的陷阱能级所导致的电子和空穴逃逸。热释光谱显示出在 100~250 K 附近的发射带, 昭示了其较浅陷阱能级的存在 (如图 9(c) 所示)^[60]。

Yang 等^[59]通过共沉淀法制备了荧光粉 $Cs_3V_2O_2F_7:Mn^{4+}$ 。该基质的晶体结构为 $Cs_3Fe_2F_9$ 结构, 如图 9(d) 所示^[59]。其结构中存在 $[V_2O_2F_7]^{3-}$ 阴离子, 该阴离子可以看成是两个 $[VOF_5]$ 八面体, 该八面体的一个面上的三个位点为 F^- 所占据, 剩余三个位点则由剩余的一个 O^{2-} 和两个 F^- 随机占有, 两个八面体通过共用三个顶点的 F^- 所在的面结合而形成^[59]。由于该荧光粉中 V 为 V^{4+} 而非 V^{5+} , 因此 Mn^{4+}

通过占据该结构中的 V^{4+} 的位点而实现等价取代, 不会因此引入过多的晶体缺陷, 因而该荧光粉表现出了极好的热猝灭性能 (其在 453 K 下仍能保持室温下 98% 的发射强度)^[59]。其激发峰位于约 370 nm 和 470 nm 处, 发射峰也是以 634 nm 处的 ν_6 振动模式的 Stokes 峰为最强^[59]。该荧光粉报道了目前所有氟氧化物荧光粉中最高的掺杂量, 其 Mn^{4+} 的掺杂量可达 15%^[59], 这意味着该荧光粉在提高氟氧化物荧光粉外量子效率方面具有很大的潜力。

4.5 氧化物型

如前文所述, 氧化物型氟氧化物荧光粉受限于 Mn^{4+} 的配位八面体为 $[MnO_6]$, 因而本身光谱特性接近于氧化物荧光粉, 其蓝光吸收较差, 且发光峰位于人眼不敏感的远红光到红外光区域, 导致其在室内照明、背光显示等领域的应用较少, 因而在这方面的研究报道相对较少。本文对该类荧光粉仅作简要介绍。

Wang 等^[17]报道了以氟铝酸锂为基质的 $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$ 荧光粉。该荧光粉结构如图 10(a) 所示^[17]。该荧光粉激发峰位于 365 nm 和 450 nm, 发射峰为 662 nm 附近的宽带发射^[17]。其热猝灭温度 $T_{1/2}=427$ K^[17]。Kato 等^[18]报道了以氟钨酸锶为基质

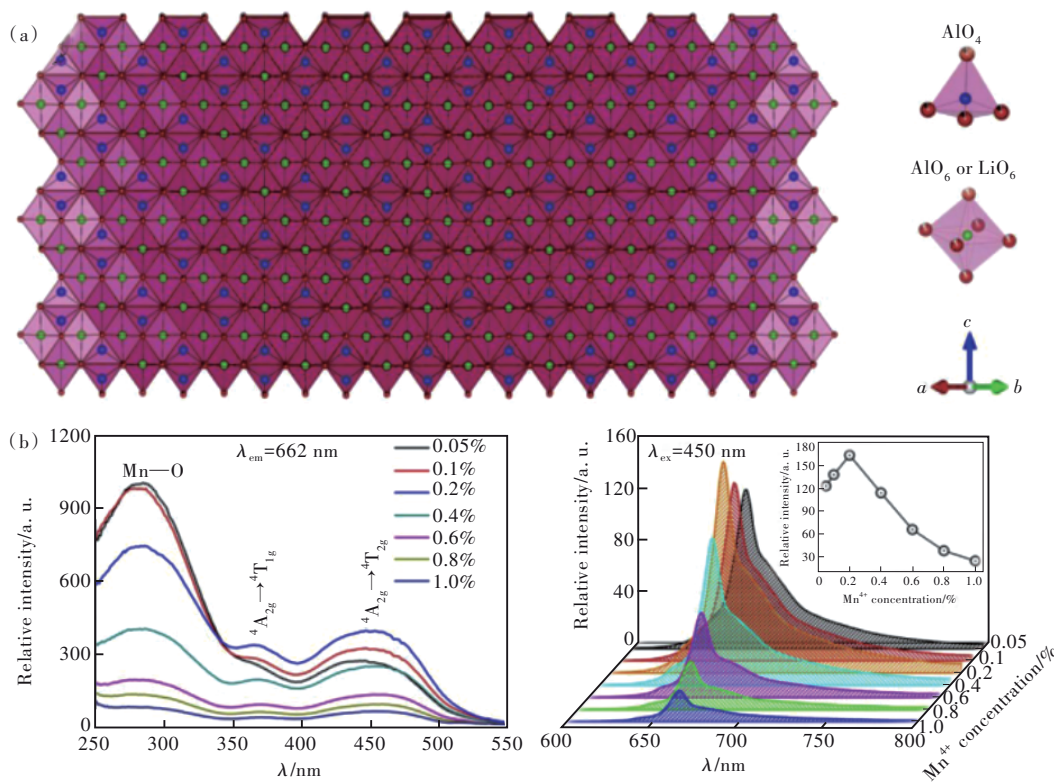


图 10 $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$ 结构示意图^[17](a)、激发与发射光谱^[17](b)。

Fig.10 Structure diagram(a), PL and PLE spectra(b) of $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$ phosphor^[17].

的荧光粉 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{F}:\text{Mn}^{4+}$, 并将其与钙钛矿结构的钛酸锶基质做了比较, 发现其具有层状钙钛矿结构, 且其热猝灭性能要好于后者, 作者认为这可能是层状结构阻隔了层间的能量传递而抑制了无辐射跃迁的发生, 因此前者热猝灭性能有所提高^[18]。其激发峰位于 325 nm 和 525 nm, 发射峰为 697 nm 附近的宽带发射^[18]。除了上述荧光粉外, 还有一种在高压汞灯和荧光灯中早已实现商业化的红色 $\text{MgGeOF}:\text{Mn}^{4+}$ (MGOF: Mn^{4+}) 系列荧光粉^[19-21], 因其在 WLED 中应用的潜力也受到了一定的关注。该系列荧光粉具有极佳的热猝灭性能, $T_{1/2}$ 可达约 700 K, 但该系列荧光粉的激发峰位于约 425 nm 处, 与蓝光芯片匹配欠佳, 且发射峰波长过长, 位于约 659 nm 处^[2-3, 19]。如何通过调节成分实现激发峰红移的同时实现发射峰蓝移, 成为了该系列荧光粉应用到 WLED 中亟需解决的一个问题。

5 总结与展望

Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉拥有和氟化物荧光粉极为类似的优异的光谱学特征, 且其存在天然大畸变的配位八面体环境, 有助于放宽宇称选律而改善 Mn^{4+} 激活的荧光粉普遍存在的吸收率低、量子效率低和荧光寿命过长的问题。且氟化物型氟氧化物荧光粉相对氟化物荧光粉, 可能具有更好的化学稳定性, 因而在提高荧光粉抗湿性方面具有潜在优势, 有望解决目前商用氟化物荧光粉存在的抗湿性差的问题, 具有广阔的应用前景和研究价值。

针对目前的研究现状, 还存在着如下几个问题亟待解决:

(1) 目前 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉的研究主要集中在了不等价取代半径相对较大、电荷数相对较高的过渡金属阳离子, 如 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 等方向, 对于取代半径相对较小、电荷数相对较低的主族金属阳离子如 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 等, 以及等价取代等方向的研究报道尚且较少, 难以实现系统的研究与分析, 形成系统性的认识。开展这些方向的实验, 制备出相应的荧光粉开展系统性的研究, 是未来研究的一个重要方向。

(2) 当前报道的氟氧化物荧光粉的热猝灭性能普遍偏差, 大都还不能满足 WLED 的需求, 这可能与 ${}^4\text{T}_2$ 能级位置较低导致其声子辅助传递的激活能较低有关, 也可能与其普遍存在的等价取代导致在晶体中大量引入的缺陷有关。如何解

决这一问题将是未来工作的重点。目前的研究表明, 减少荧光粉晶体结构中的缺陷、提高荧光粉中心离子配位八面体微观结构的刚度对提高氟氧化物荧光粉热猝灭性能有积极作用。

(3) 目前确定的各荧光粉中 Mn^{4+} 的掺杂机制和所处的微观结构, 很多都缺乏进一步的实验数据的支持, 很多并不能很好地解释其出现的种种现象。截至目前, 更多的实验数据倾向于 Mn^{4+} 的配位八面体是 $[\text{MnF}_6]$ 或 $[\text{MnO}_6]$, 很少有足够的证据支持 $[\text{MnO}_x\text{F}_{6-x}]$ 八面体的存在。这将不利于从理论上分析和理解氟氧化物荧光粉的结构与发光性能的联系。因此, 确定各荧光粉中 Mn^{4+} 的掺杂机制和所处的微观结构, 并找到 $[\text{MnO}_x\text{F}_{6-x}]$ 配位八面体存在的证据对于目前阶段的研究来说非常重要。

(4) 虽然目前有一些文献报道了氟氧化物荧光粉的抗湿性能要高于相应的氟化物荧光粉, 展现了氟氧化物荧光粉在抗湿性方面的潜力, 但目前大多数文献在这一方面缺乏报道; 且有一些文献指出其抗湿性方面的表现仍不尽如人意, 还有待提高^[2-3]。因此, 开展氟氧化物荧光粉抗湿性方面的研究工作将是接下来的一个重要方向。

(5) 目前已报道的氟氧化物荧光粉还普遍存在着内外量子效率不高的问题, 许多文献也缺乏在量子效率方面的研究报道。因此, 测试氟氧化物荧光粉的量子效率, 找出量子效率与荧光粉结构之间的联系, 并设法得到一种高量子效率的氟氧化物荧光粉将是未来工作的又一重点方向。

(6) 和氟化物荧光粉一样, 氟氧化物荧光粉也仍存在着制备过程中对 HF 的依赖问题, 无法适应新时代绿色工艺的要求^[22, 25, 64]。如何减少制备过程中 HF 的使用, 或者开发无 HF 的制备方法, 将是氟氧化物荧光粉研究的一个热点。

(7) 目前氟氧化物荧光粉抗热猝灭性能和荧光寿命存在较为明显的负相关关系^[37]。为了实现其在高刷新率背光显示领域的应用, 如何同时实现荧光粉的抗热猝灭的提升和荧光寿命的缩短将是未来氟氧化物荧光粉研究的一个难点。

(8) 近年来, 基于已有的荧光粉体系开发的有机-无机杂化的荧光粉展现出了十分优异的抗水解和热猝灭性能^[65-66]。开发性能优异的有机-无机杂化的氟氧化物将是未来一个新的研究方向。

总之, Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉在室内照明、

背光显示等领域具有非常巨大的潜力,有望在未来取代目前主流的稀土金属氮氧化物和 KSF 等红粉,成为新一代的 WLED 商用荧光粉^[67]。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230098>.

参 考 文 献:

- [1] 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. Inorgan. Mater.*, 2020, 35(8): 847-856. (in Chinese)
- [2] 章伟, 何梦婷, 乔旭升, 等. Mn^{4+} 激活的典型 LED 红色荧光粉研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(9): 1345-1364.
ZHANG W, HE M T, QIAO X S, *et al.* Research progress of Mn^{4+} activated typical LED red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1345-1364.
- [3] ADACHI S. Review— Mn^{4+} -activated red and deep red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, 9(1): 016001-1-34.
- [4] 洪广言. 稀土发光材料的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(10): 2641-2651.
HONG G Y. Research progress of rare earth luminescent materials [J]. *J. Synthet. Cryst.*, 2015, 44(10): 2641-2651. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] ADACHI S, TAKAHASHI T. Direct synthesis and properties of $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ phosphor by wet chemical etching of Si wafer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(2): 023512-1-3.
- [7] QIANG J W, DENG D S, YU Y, *et al.* Reductant-optimized exchange strategy to construct the water-resistant shell of Mn^{4+} -doped phosphors [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 604: 154461-1-11.
- [8] QIANG J W, WANG L, WANG T M, *et al.* Improvement of the luminescent thermal stability and water resistance of $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ by surface passivation [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(12): 17253-17260.
- [9] 姬海鹏. Mn^{4+} 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 Mn^{4+} ion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1175-1187. (in Chinese)
- [10] CHEN Z L, TIAN Z B, ZHANG J, *et al.* Novel deep-red-emitting double-perovskite type $Ca_2ScNbO_6:Mn^{4+}$ phosphor: Structure, spectral study, and improvement by NaF flux [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105(6): 4230-4241.
- [11] HUANG X Y, SUN Q, DEVAKUMAR B. Novel efficient deep-red-emitting $Ca_2LuTaO_6:Mn^{4+}$ double-perovskite phosphors for plant growth LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2020, 222, 117177-1-8.
- [12] LV T, HUANG J Q, YANG C L, *et al.* Fundamental luminescence properties of Mn^{4+} activated $Ca_{14}Al_{10}Zn_6O_{35}$ phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(26): 9773-9785.
- [13] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a C_{2v} group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn^{4+} -activated oxyfluoride $Na_2WO_2F_4$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10524-10532.
- [14] ZHOU Y, ZHANG S, WANG X M, *et al.* Structure and luminescence properties of Mn^{4+} -activated $K_3TaO_2F_4$ red phosphor for white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(7): 4412-4419.
- [15] ZHANG K, WANG B, LIU T P, *et al.* Mechanochemical fabrication of a Mn^{4+} -activated inorganic Rb_2KTiOF_5 perovskite red phosphor for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2023, 1(1): 48-54.
- [16] LIANG Z B, YANG Z F, TANG H J, *et al.* Synthesis, luminescence properties of a novel oxyfluoride red phosphor $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ for LED backlighting [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 90: 89-94.
- [17] WANG Q, LIAO J S, KONG L Y, *et al.* Luminescence properties of a non-rare-earth doped oxyfluoride $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$ red phosphor for solid-state lighting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 772: 499-506.
- [18] KATO H, TAKEDA Y, KOBAYASHI M, *et al.* Photoluminescence properties of layered perovskite-type strontium scandium oxyfluoride activated with Mn^{4+} [J]. *Front. Chem.*, 2018, 6: 467-1-7.
- [19] BRIK M G, SRIVASTAVA A M. A computation study of site occupancy in the commercial $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}:Mn^{4+}$

- phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 54: 245-251.
- [20] PARK H W, JO H, ANOOP G, *et al.* Transition metal ion co-doped MgO-MgF₂-GeO₂: Mn⁴⁺ red phosphors for white LEDs with wider color reproduction gamut [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 818: 152914-1-8.
- [21] YANG Z B, WANG Z J, ZHENG M J, *et al.* Excitation selective thermal characteristics of Mg₂₈Ge_{7.55-x}Ga_xO₃₂F_{15.04}: Mn⁴⁺ and application in single/dual-mode optical thermometry [J]. *Mater. Today Commun.*, 2021, 28: 102660-1-10.
- [22] STOLL C, SEIBALD M, BAUMANN D, *et al.* HF-free solid-state synthesis of the oxyfluoride phosphor K₃MoOF₇: Mn⁴⁺ [J]. *Eur. J. Inorgan. Chem.*, 2019, 2019(29): 3383-3388.
- [23] 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.
- [24] LIU X Y, HONG F, PANG G, *et al.* A novel K₃WO₂F₅·2H₂O: Mn⁴⁺ phosphor with excellent hydrophobic stability by coating paraffin wax for the application of WLEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 918: 165522-1-12.
- [25] STOLL C, HEYMANN G, SEIBALD M, *et al.* K₃WOF₇: Mn⁴⁺: A red oxyfluoride phosphor [J]. *J. Fluor. Chem.*, 2019, 226: 109356-1-7.
- [26] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M, *et al.* Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2016, 5(1): R3067-1-11.
- [27] 郑鹏, 丁国真, 解荣军. Ce³⁺和Eu²⁺掺杂荧光材料的光猝灭机理研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1447-1457.
- ZHENG P, DING G Z, XIE R J. Research progress on optical quenching of Ce³⁺-and Eu²⁺-doped luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10): 1447-1457. (in Chinese)
- [28] 张铮铮. 两种典型磷酸盐红色荧光粉的荧光热稳定机理研究 [D]. 郑州: 河南大学, 2020.
- ZHANG Z Z. *Study on the Luminescence Thermal Stability Mechanism of Two Typical Phosphate Red Phosphors* [M]. Zhengzhou: Henan University, 2020. (in Chinese)
- [29] BEERS W W, SMITH D, COHEN W E, *et al.* Temperature dependence (13–600 K) of Mn⁴⁺ lifetime in commercial Mg₂₈Ge_{7.55}O₃₂F_{15.04} and K₂SiF₆ phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 84: 614-617.
- [30] JANSEN T, JÜSTEL T, KIRM M, *et al.* Thermal quenching of Mn⁴⁺ luminescence in Sn⁴⁺-containing garnet hosts [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 84: 600-605.
- [31] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red Mn⁴⁺ luminescence in Mn⁴⁺-doped fluoride LED phosphors [J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7(1): 8-1-13.
- [32] JI H P, HOU X H, MOLOKEEV M S, *et al.* Ultrabroadband red luminescence of Mn⁴⁺ in MgAl₂O₄ peaking at 651 nm [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(17): 5711-5721.
- [33] FANG S Q, LANG T C, HAN T, *et al.* Zero-thermal-quenching of Mn⁴⁺ far-red-emitting in LaAlO₃ perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 389: 124297-1-12.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Tailoring photoluminescence stability in double perovskite red phosphors A₂BAIF₆: Mn⁴⁺ (A = Rb, Cs; B = K, Rb) via neighboring-cation modulation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(47): 12422-12429.
- [37] 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.
- [38] ZHOU J B, CHEN Y Y, JIANG C Y, *et al.* High moisture resistance of an efficient Mn⁴⁺-activated red phosphor Cs₂NbOF₅: Mn⁴⁺ for WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 405: 126678-1-8.
- [39] 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.
- [40] ZHOU Y Y, YU C K, SONG E H, *et al.* Three birds with one stone: K₂SiF₆: Mn⁴⁺ single crystal phosphors for high-power and laser-driven lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(23): 2000976-1-9.

- [41] LUO L, LIU R H, LIU Y H, *et al.* Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of phosphor $Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$ co-doping with alkali metal ion [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 118: 107972-1-5.
- [42] XIONG F B, LIN L X, LIN H F, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Mn^{4+} in $M_4Al_{14}O_{25}$ ($M=Sr$ or Mg) compounds as red-light phosphors for white LED [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2019, 117: 299-303.
- [43] MENG L L, LIANG L F, WEN Y X. A novel red phosphor Na^+ , Mn^{4+} co-doped $Sr_4Al_{14}O_{25}$ for warm white light emitting diodes [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2015, 153: 1-4.
- [44] XING G C, FENG Y X, PAN M, *et al.* Photoluminescence tuning in a novel Bi^{3+}/Mn^{4+} co-doped La_2ATiO_6 ($A = Mg, Zn$) double perovskite structure: phase transition and energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(48): 13136-13147.
- [45] WANG X S, WANG Z X, SONG B Q, *et al.* Performance improvement of $Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$ red emission phosphor *via* Na^+ doping [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 937: 168346-1-10.
- [46] WANG X S, JIANG Q, WANG Z X, *et al.* High performance $Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$ phosphor: structure calculation and optical properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(20): 7909-7916.
- [47] HOU J S, YIN W X, DONG L P, *et al.* A novel red-emitting $Na_2NbOF_5:Mn^{4+}$ phosphor with ultrahigh color purity for warm white lighting and wide-gamut backlight displays [J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(18): 5317-1-11.
- [48] WANG Z L, YANG Z Y, YANG Z F, *et al.* Red phosphor $Rb_2NbOF_5:Mn^{4+}$ for warm white light-emitting diodes with a high color-rendering index [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(1): 456-461.
- [49] HE S G, YAO L Q, CAI W T, *et al.* A novel Mn^{4+} doped oxyfluoride red phosphor for rapid-response backlights display [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(32): 11290-11299.
- [50] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, *et al.* Luminescence, energy transfer and optical thermometry of a novel narrow red emitting phosphor: $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ [J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(41): 14331-14340.
- [51] CAI P Q, WANG X F, SEO H J. Excitation power dependent optical temperature behaviors in Mn^{4+} doped oxyfluoride $Na_2WO_2F_4$ [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(3): 2028-2035.
- [52] JI H P, WANG Y C, LI J S. Cation-exchange reaction to prepare $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ with intense zero phonon line at 619 nm avoiding disproportionation reaction [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(6): 10056-10063.
- [53] JANSEN T, FUNKE L M, GOROBETZ J, *et al.* Red-emitting $K_3HF_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ for application in warm-white phosphor-converted LEDs - optical properties and magnetic resonance characterization [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(16): 5361-5371.
- [54] YAO L Q, HE S G, NIE W D, *et al.* Enhanced red emission from Mn^{4+} activated phosphor induced by fluoride to oxyfluoride phase transformation [J]. *J. Lumin.*, 2021, 238: 118315-1-9.
- [55] LIU Y, LI H, TANG S, *et al.* A red-emitting phosphor $K_2[MoO_2F_4] \cdot H_2O:Mn^{4+}$ for warm white light-emitting diodes with a high color rendering index [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 122: 110675-1-5.
- [56] WU J, WANG B, LIU Z Y, *et al.* A novel Mn^{4+} -activated layered oxide-fluoride perovskite-type $KNaMoO_2F_4$ red phosphor for wide gamut warm white light-emitting diode backlights [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(32): 11189-11196.
- [57] HE S A, XU F F, HAN T T, *et al.* A Mn^{4+} -doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 392: 123657-1-10.
- [58] YANG Z Y, YANG Z F, WEI Q W, *et al.* Luminescence of red-emitting phosphor $Rb_5Nb_3OF_{18}:Mn^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2019, 210: 408-412.
- [59] YANG X Y, LIAO C J, JIN Z D, *et al.* Luminescent properties of Mn^{4+} in an oxyfluoride complex with ultra-high thermal stability [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 150: 111798-1-7.
- [60] WU J, WANG B, LIU Z Y, *et al.* Mn^{4+} -activated oxyfluoride K_3TaOF_6 red phosphor with intense zero phonon line for warm white light-emitting diodes [J]. *RSC Adv*, 2021, 11(42): 26120-26126.
- [61] BODE H, JENSSEN H, BANDTE F. Über eine neue Darstellung des Kalium-hexafluoromanganats (IV) [J]. *Angew. Chem.*, 1953, 65(11): 304.
- [62] LIN H, HU T, HUANG Q M, *et al.* Non-rare-earth $K_2XF_7:Mn^{4+}$ ($X = Ta, Nb$): A highly-efficient narrow-band red phosphor enabling the application in wide-color-gamut LCD [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2017, 11(6): 1700148-1-10.
- [63] WANG Z W, WANG X Y, JI H P, *et al.* $BaTiF_6:Mn^{4+}$ red phosphor: synthesis of single crystals at room temperature and the high hydrolysis-resistant property [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(17): 13212-13221.
- [64] YANG L, WANG S, WANG Y G, *et al.* Narrow-band red-emitting phosphor $K_2SiF_6:Mn^{4+}$: HF-free synthesis, surface

- modification, and application for warm white LEDs [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(13): 3891-3897.
- [65] SHARMA G, PODDAR P. Organic-inorganic hybrids for white-light phosphors [M]. UPADHYAY K, THOMAS S, TAMRAKAR R K. *Hybrid Phosphor Materials*. Cham: Springer, 2022: 105-118.
- [66] YU Y, WANG L, DENG D S, *et al.* An organic-inorganic hybrid $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ red-emitting phosphor with remarkable improvement of emission and luminescent thermal stability [J]. *RSC Adv.*, 2022, 12(7): 3788-3795.
- [67] 屈巧, 张文睿, 贺璐璐, 等. Mn^{4+} 激活氟氧化物强零声子线发射红光荧光粉 [J]. *发光学报*, 2023, 44(5): 786-800.
- QU Q, ZHANG W R, HE L L, *et al.* Mn^{4+} -doped red-emitting oxyfluoride phosphors with intense zero phonon line [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 786-800. (in Chinese)



马道远(1999-),男,湖南益阳人,硕士研究生,2021年于北京航空航天大学获得学士学位,主要从事 Mn^{4+} 激活 WLED 红色荧光粉的研究。

E-mail: 6120220249@mail.jxust.edu.com



夏李斌(1981-),男,安徽怀宁人,博士,副教授,硕士生导师,2018年于江西理工大学获得博士学位,主要从事高效稀土荧光玻璃/陶瓷的设计与制备、稀土荧光粉的制备与性能优化、固废玻璃陶瓷开发等。

E-mail: tea_xia@126.com