

文章编号: 1000-7032(2023)10-1733-18

Mn⁴⁺激活氟化物强零声子线发射红光荧光粉

张文睿^{1†}, 贺璐璐^{2†}, 王兆武³, 姬海鹏^{1*}

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

2. 郑州大学(洛阳校区)材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471099; 3. 洛阳理工学院 智能制造学院, 河南 洛阳 471023)

摘要: Mn⁴⁺激活荧光粉实现强零声子线(Zero phonon line, ZPL)发光将会使其发射光谱中短波红光增强,且常伴随荧光寿命缩短。本文对 Mn⁴⁺激活氟化物红光荧光粉中具有强 ZPL 发光特征的 28 种荧光粉的组成、制备、晶体结构与荧光性质进行综述。发现了一些规律:(1)这 28 种荧光粉可以根据 Mn⁴⁺与被取代离子是否为等价取代及被取代离子在基质中是否形成六配位分为四类。(2)[MnF₆]配位八面体畸变是 Mn⁴⁺实现强 ZPL 发光的必要条件。(3)大部分 Mn⁴⁺激活强 ZPL 氟化物荧光粉中 Mn⁴⁺掺杂为对 3+ 离子的不等价取代;在等价取代且被取代离子为六配位时,获得强 ZPL 发射的空间群主要为 P321 和 P $\bar{3}m1$ 等三方晶系空间群。(4)Mn⁴⁺在绝大多数强 ZPL 发射氟化物荧光粉中 ZPL 都弱于 ν_6 声子伴峰,仅在 Na₂TiF₆:Mn⁴⁺ 等 5 种荧光粉中 ZPL 强于 ν_6 峰。(5)其 ZPL 波长都在 617~628 nm 之间,多数为 620 nm。(6)ZPL 与 Stokes ν_6 峰的强度比不仅与荧光粉的化学组成有关;对于同一化学组成的荧光粉,该比值也随制备方法的改变而变化。

关键词: Mn⁴⁺; 红光荧光粉; 零声子线; 氟化物

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230107

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

ZHANG Wenrui^{1†}, HE Lulu^{2†}, WANG Zhaowu³, JI Haipeng^{1*}

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

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

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

3. Intelligent Manufacturing, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

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

Abstract: The enhancement of the zero phonon line (ZPL) emission of the red-emitting Mn⁴⁺-activated phosphors, will lead to the enhancement of the short wavelength emission in the whole luminescence spectrum, and usually the luminescence will decay faster. The Mn⁴⁺-activated fluoride phosphors with intense ZPL, 28 kinds in total, with intense zero phonon line (ZPL) emission were reviewed, on aspects of the chemical composition, preparation method, crystal structure and photoluminescence property. Several rules were found: (1) The Mn⁴⁺-activated fluoride phosphors with intense ZPL can be classified into four categories based on whether Mn⁴⁺ is equivalent with the cation being substituted and whether the substituted cations form octahedral coordination structures in the matrix. (2) Distortion of the [MnF₆] coordination octahedra after doping is necessary to achieve intense ZPL. (3) For most of the fluoride phosphors with intense ZPL, the Mn⁴⁺ doping is heteroequivalent, substituting a cation with 3+ valence state; when the substituted ion is tetravalent and six-coordinated, the crystal structure achieving intense ZPL emission is mainly

收稿日期: 2023-04-25; 修订日期: 2023-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(51902291); 河南省重点研发与推广专项(212102210180); 河南省青年人才托举工程项目(2022HYTP016); 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室开放课题(HKDEFM2021301)

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

†: 共同贡献作者

in trigonal crystal system with space group such as $P321$ and $P\bar{3}m1$. (4) For most of the fluoride phosphors with intense ZPL, the intensity of ZPL is weaker than that of Stokes ν_6 phonon sideband emission (except for five kinds like $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ in which the ZPL is more intense than the ν_6 peak). (5) Their ZPLs are located within 617–628 nm, mainly at 620 nm. (6) The ZPL/ ν_6 (Stokes) intensity ratio is not only dependent on the chemical composition of the phosphor, but also varies with the preparation method for a specific phosphor.

Key words: Mn^{4+} ; red-emitting phosphor; zero phonon line; fluoride

1 引 言

Mn^{4+} 激活 K_2SiF_6 氟化物荧光粉是蓝光 LED (半导体发光二极管) 泵浦白光光源用重要红光材料。如果 Mn^{4+} 零声子线 (Zero phonon line, ZPL) 发射增强, 有望使荧光发射主峰从 630 nm 蓝移至 620 nm; 因主峰波长蓝移而可实现更高流明效率^[1]、且在 620 nm 处新增一个 ZPL 峰从而可实现更高 R_9 显色指数^[2], 因此有必要研发强 ZPL 氟化物红粉。我们之前综述了强 ZPL 发射 Mn^{4+} 激活氟氧化物荧光粉^[3], 本文将对强 ZPL 发射 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉进行综述。

Mn^{4+} 离子 d 轨道内 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 能级间的电偶极跃迁是宇称和自旋禁戒跃迁。由于电子运动与声子耦合、电子波函数与声子振动波函数混杂, 可使 d 轨道瞬时失去“gerade”特性而使该跃迁变成少量宇称允许; 同时, 自旋-轨道耦合作用使得 2G 和 4F 光谱项内具有相同总角动量 J 的能态间彼此混合, 这种少量混杂使得 $\Delta S=0$ 选律不再完全适用而可观察到自旋禁阻跃迁^[4]。当 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁与反对称振动模式 ν_3 (不对称伸缩)/ ν_4 (不对称弯曲)/ ν_6 (不对称弯曲) 耦合时, 宇称选择定则可得到解除。ZPL 发射不涉及声子振动, 通常其荧光强度很弱; 当 Mn^{4+} 偏离其配位八面体中心时, 更有利于其他组态混杂到 3d 组态, 而观察到一定强度的 ZPL。

Adachi^[5] 早期认为压电效应或应变相关效应 (比如有压电效应活性的声子和/或 q 相关 Fröhlich 相互作用引起的纵向电场) 可以诱导低局域对称性环境下 Mn^{4+} 的 ZPL 发射, 但其近期认为 Mn^{4+} ZPL 发射与 Mn^{4+} 所掺杂基质晶格是否为压电活性的晶系没有相关关系。比如, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 空间群 $F\bar{4}3m$, 为具有压电活性的立方晶系结构, 但室温下未观察到 ZPL; 而 $\text{K}_3\text{ZrF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 空间群 $Fm\bar{3}m$, 为不具有压电活性的立方晶系结构, 室温下却观察到强 ZPL。再如, $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 空间群同为 $Fm\bar{3}m$, 但前者表现出强 ZPL 而后者无 ZPL。

在上述认识基础上, 本文对 Mn^{4+} 激活强 ZPL 氟化物荧光粉进行综述时, 除给出其晶系外, 特别关注微观配位结构 (配位数、配位多面体结构与其畸变程度) 及是否为等价取代。除非特别说明, 本文所示荧光光谱都是室温光谱; 此外, 由于不同组分氟化物荧光粉的激发光谱相差不大且主要考虑发射光谱对实际应用的影响, 因此侧重给出发射光谱; 最后, 文中所述 ZPL 与 ν_6 峰的强度比均指 ZPL 与 Stokes ν_6 峰 (能量小于 ZPL 的 ν_6 峰) 的强度比。还有一些强 ZPL 氟化物荧光粉含结晶水, 如 $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ ^[6], 考虑到结晶水不利于实际应用, 本文未予涵盖。

2 Mn^{4+} 激活氟化物强零声子线荧光粉

如表 1 所示, 依据 Mn^{4+} 与被取代离子是否等价及被取代离子在基质中是否形成六配位, 本文将强 ZPL 发射 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉分为以下四类:

- (1) 等价取代且被取代离子在基质中为六配位;
- (2) 等价取代但被取代离子为非六配位;
- (3) 不等价取代且被取代离子为六配位;
- (4) 不等价取代但被取代离子为非六配位。

为探索 ZPL 强度与被取代离子配位八面体畸变程度之间的关系, 采用 ICDD 数据库所收录相应化合物的晶体学信息文件 (cif) 计算八面体畸变指数 ($\langle \lambda \rangle$, 键长平均变化值; σ^2 , 键角变化值); 计算式见公式 (1) 和 (2), 计算过程详见补充文件。对于被取代离子为非六配位及 Mn^{4+} 与被取代离子间为不等价取代的荧光粉, 都表现出较强 ZPL 发射, 但因被取代离子不形成八面体结构而无法根据公式 (1)、(2) 计算八面体畸变指数或不等价取代时所计算的被取代阳离子的配位八面体畸变指数不能反映掺杂后所形成的 $[\text{MnF}_6]$ 八面体的情况, 故略过其八面体畸变指数计算。同时将荧光寿命和量子效率也列于表 1 作为参考, 下述正文主要关注产生强 ZPL 的结构原因。

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

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

其中, l_i 是中心阳离子所形成八面体的各键长, l_0 是与八面体研究对象具有相同体积时的未畸变理想八面体 (O_h 点群) 的键长; θ_i 是中心阳离子所形成八面体的各键角。

表 1 具有强 ZPL 发光特征的 Mn⁴⁺ 激活氟化物荧光粉

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

类型 (数量)	组成	中心阳离子及其电子构型和六配位时离子半径	晶系/ 空间群	中心阳离子配位结构	八面体畸变指数 $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 (degree ²) [#]	Mn ⁴⁺ 掺杂浓度	ZPL 波长/ nm	ZPL/ ν_6 强度 比	荧光寿命/ms	IQE/ EQE	参考文献
等价取代, 被取代离子为六配位 (7种)	Na ₂ TiF ₆ :Mn ⁴⁺	Ti ⁴⁺ [Ar]3d ⁰ 0.0605 nm	Trigonal P321 (150)	[TiF ₆]	[Ti1F ₆]:	—	619	140.7%	—	—	[7]
			Trigonal P $\bar{3}m1$ (164)		$\langle \lambda \rangle=1.0010$; $\sigma^2=3.4819$	8%	620	102.2%	5.8	—	[8]
			Trigonal P $\bar{3}m1$ (164)		[Ti2F ₆]: $\langle \lambda \rangle=1.0474$; $\sigma^2=184.9264$	2.4%	615	72.1%	2.7	—	[9]
			Triclinic P1 (1)			3%	619	94.7%	—	—	[10]
	Na ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	Si ⁴⁺ [Ne] 0.0400 nm	Trigonal P321 (150)	[SiF ₆]	[Si1F ₆]: $\langle \lambda \rangle=1.0002$; $\sigma^2=0.8274$	—	617	61.2%	—	—	[11]
					[Si2F ₆]: $\langle \lambda \rangle=1.0004$; $\sigma^2=1.5542$	—	617	58.8%	—	—	[12]
	KNaSiF ₆ :Mn ⁴⁺		Orthorhombic Pnma (62)		$\langle \lambda \rangle=1.0006$; $\sigma^2=2.0650$	—	620	75.7%	5.2	—	[13]
							6%	620	76.4%	6.1	—
	Na ₂ GeF ₆ :Mn ⁴⁺		Trigonal P321 (150)	[GeF ₆]	[Ge1F ₆]: $\langle \lambda \rangle=1.0034$; $\sigma^2=12.2471$	—	617	86.2%	—	—	[11]
					[Ge2F ₆]: $\langle \lambda \rangle=1.0000$; $\sigma^2=0.0607$	1%	619	88.1%	3.7	—	[9]
						7%	619	87.0%	5.1~4.3	—	[15]
	CsNaGeF ₆ :Mn ⁴⁺	Ge ⁴⁺ [Ar]3d ¹⁰ 0.0530 nm	Orthorhombic Pbcm (57)		$\langle \lambda \rangle=1.0004$; $\sigma^2=0.9499$	9%	617	34.3%	5.4~5.0	—	[16]
	Rb ₂ GeF ₆ :Mn ⁴⁺		Hexagonal P6 ₃ mc (186)		$\langle \lambda \rangle=1.0108$; $\sigma^2=35.3726$	—	622	61.2%	—	—	[2]
						—	622	54.4%	5.8	74%/—	[17]
K ₂ (Ge,Si)F ₆ :Mn ⁴⁺		Hexagonal P6 ₃ mc (186)	[Ge/SiF ₆]	—	0.48%	621	76.7%	5.4	—	[18]	
等价取代, 被取代离子为非六配位 (2种)	KTeF ₅ :Mn ⁴⁺	Te ⁴⁺ [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 0.0820 nm (pentacoordinated)	Orthorhombic Pbcm (57)	[TeF ₅]		0.23%	620	31.6%	5.4~3.5	—	[19]
					Zr ⁴⁺ [Kr]4d ⁰ 0.0720 nm	Cubic Fm $\bar{3}m$ (225)	[ZrF ₇]		3.19%	620	35.3%

表 1(续)

类型 (数量)	组成	中心阳离子 及其电子构 型和六配位 时离子半径	晶系/ 空间群	中心阳 离子配 位结构	八面体畸变 指数 $\langle\lambda\rangle$ 和 σ^2 (degree ²) [#]	Mn ⁴⁺ 掺杂 浓度	ZPL 波长/ nm	ZPL/ ν_0 强度 比	荧光寿 命/ms	IQE/ EQE	参 考 文 献
不等价取代, 被取代离子 为六配位 (16种)	Na ₃ AlF ₆ :Mn ⁴⁺		Monoclinic <i>P2₁/n</i> (14)			1.58%	620	64.5%	5.9~1.3	—	[21]
						7%	622	55.8%	6.3~5.1	—	[22]
	K ₃ AlF ₆ :Mn ⁴⁺		Tetragonal <i>I4₁/a</i>			3.41%	618	33.9%	5.5~5.1	88%/—	[23]
	K ₂ NaAlF ₆ : Mn ⁴⁺		Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)			2.03%	623	26.4%	6.6	58.4%/—	[24]
		Al ³⁺ [Ne]				2%	623	23.7%	4.03	78.5%/ 10.2%	[25]
	K ₂ LiAlF ₆ : Mn ⁴⁺	0.053 5 nm	Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)	[AlF ₆]		—	626	30.4%	—	—	[26]
						0.5%	625	15.6%	6.7	—	[27]
			Hexagonal			5%	628	101.6%	3.9	—	[28]
	Cs ₂ NaAlF ₆ : Mn ⁴⁺		Trigonal <i>R$\bar{3}m$</i> (166)			1.41%	625	119.5%	—	88%/—	[29]
	Cs ₃ AlF ₆ :Mn ⁴⁺		Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)			1.83%	624	12.0%	2.8	48.2%/—	[30]
	Li ₃ Na ₃ Al ₂ F ₁₂ : Mn ⁴⁺		Cubic <i>Ia$\bar{3}d$</i> (230)			0.66%	619	70.7%	3.3~1.5	—	[31]
	K ₃ ScF ₆ :Mn ⁴⁺		Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)			0.3%	623	36.1%	3.5	67.2%/—	[32]
	Cs ₂ KScF ₆ : Mn ⁴⁺	Sc ³⁺ [Ar]3d ⁰ 0.074 5 nm	Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)	[ScF ₆]		1.87%	623	9.8%	4.13	58.8%/—	[33]
	Na ₃ Li ₃ Sc ₂ F ₁₂ : Mn ⁴⁺		Cubic <i>Ia$\bar{3}d$</i> (230)			4.86%	618	63.4%	5.1~4.8	66.8%/ 52.2%	[34]
	Rb ₂ LiGaF ₆ : Mn ⁴⁺		Trigonal <i>R$\bar{3}m$</i> (166)			1%	627	139.3%	—	—	[35]
	K ₃ GaF ₆ :Mn ⁴⁺		Trigonal <i>I4₁/a</i> (88)			2.04%	618	45.7%	3.7	46%/—	[36]
K ₂ NaGaF ₆ : Mn ⁴⁺	Ga ³⁺ [Ar]3d ¹⁰ 0.062 0 nm	Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)	[GaF ₆]		6.54%	621	56.8%	5.2	—	[37]	
BaGaF ₅ :Mn ⁴⁺		Orthorhombic <i>P2₁2₁2₁</i> (19)			2.27%	627	120.7%	2.3~ 1.4	63.7%/ 13.4%	[38]	
Li ₃ Na ₃ GaF ₁₂ : Mn ⁴⁺		Cubic <i>Ia$\bar{3}d$</i> (230)			1%	621	68.3%	1.8~3.8	—	[39]	
Rb ₂ NaInF ₆ : Mn ⁴⁺	In ³⁺ [Kr]4d ¹⁰ 0.080 0 nm	Cubic <i>Fm$\bar{3}m$</i> (225)	[InF ₆]		5.59%	623	41.3%	1.5~2.4	79.9%/ 37.5%	[40]	

表 1(续)

类型 (数量)	组成	中心阳离子 及其电子构 型和六配位 时离子半径	晶系/ 空间群	中心阳 离子配 位结构	八面体畸变 指数 $\langle\lambda\rangle$ 和 σ^2 (degree 2) [#]	Mn^{4+} 掺杂 浓度	ZPL 波长/ nm	ZPL/ ν_6 强度 比	荧光寿 命/ms	IQE/ EQE	参 考 文 献
不等价取代, 被取代离子 非六配位 (3种)	$K_2NbF_7:Mn^{4+}$	Nb $^{5+}$ [Kr]4d 0 0.064 0 nm	Monoclinic $P2_1/c$ (14)	[NbF $_7$]		1%	619	46.6%	1.9	39%/—	[41]
						1.39%	620	74.8%	3.6		[42]
						5%	620	58.4%	3.9~3.2	82%/—	[43]
						3%	621	71.0%	3.6		[44]
	$K_2TaF_7:Mn^{4+}$	Ta $^{5+}$ [Xe]4f 14 5d 0 0.064 0 nm	Monoclinic $P2_1/c$ (14)	[TaF $_7$]		1%	619	57.6%	3.8	54%/—	[41]
						35%	619	58.1%	—	71.8%/ 49.2%	[45]
						0.854%	619	74.2%	2.8~0.9	—	[46]
	$Na_3TaF_8:Mn^{4+}$		Monoclinic $C12/c1$ (15)	[TaF $_8$]							

—表示论文中未报道该项数据; IQE/EQE, 内/外量子效率; 荧光寿命和量子效率测试时的激发波长等详见补充文件。

2.1 等价取代且被取代离子为六配位

2.1.1 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$

2011年, Adachi等^[7]将 TiO_2 置于含 $NaMnO_4$ 的 HF 酸中经化学侵蚀反应制备了 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ (三方晶系, 空间群 $P321$; 比对卡片为 JCPDS 00-043-0522)。如图 1(a), ZPL/ ν_6 强度比高达 140.7%。2019年, 廖森等^[8]经离子交换反应制备了 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ (三方晶系, 空间群 $P\bar{3}m1$; 比对卡片为 JCPDS 00-043-0522)。将 Na_2TiF_6 加入含 K_2MnF_6 的 HF 酸中, 搅拌 2 h 再室温陈化 12 h 后收集沉淀。如图 1(b), ZPL/ ν_6 强度比降至 102.2%。2015年, 汪正良等^[9]经共沉淀法制备了 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ (六方晶系, 空间群 $P\bar{3}m1$; 比对卡片为 JCPDS 15-0581)。将 2.5 mmol TiO_2 溶于 5 mL HF 酸中, 然后加入 0.5 mmol $NaMnO_4$; 加热到 70 °C 后加入 5 mmol NaF 并搅拌 0.5 h, 洗涤沉淀得到产物。如图 1(c), ZPL 却不是最强峰而是次强峰, ZPL/ ν_6 强度比为 72.1%。2017年, 刘如熹等^[10]采用共沉淀法制备了 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ (三斜晶系, 空间群 $P1$; 未给比对卡片)。将适量 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、适量 NaF/ K_2MnF_6 分别溶于 HF 酸形成溶液 1 和 2, 然后将溶液 2 缓慢滴入溶液 1, 形成黄色沉淀, 洗涤干燥沉淀得到产物。460 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强度比为 94.7% (图 1(d))。此外, 其与 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 所形成系列固溶体组分的荧光衰减速率 (荧光寿命的倒数) 与相应组分 PL 谱中 ZPL/ ν_6 强度比成正比相关。

上述文献对 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的晶系与空间群的描述有所不同, 但仔细对比文中所示 X 射线衍射谱可知, 所制备荧光粉都属三方晶系, 空间群应为 $P\bar{3}m1$ 。 Na_2TiF_6 晶胞 (图 1(e)) 中有两个占据不同晶体学格位的 Ti^{4+} 离子, 分别形成两种 $[TiF_6]$ 八面体 (图 1(f))。将 ICDD 数据库中编号 00-043-0522 的 cif 文件用 VESTA 软件打开可见, 在 $[TiF_6]$ 八面体中, Ti—F 键键长都为 0.198 3 nm, 键角也相差不大, 八面体畸变指数小 (表 1); 而 $[Ti_2F_6]$ 八面体中存在两组 Ti—F 键键长而使 Ti^{4+} 离子偏向于该八面体的一个面, 且 Ti—F 键间键角相差较大, 导致八面体畸变指数很大。由图 1 可见, 经共沉淀法制备的 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的 PL 谱中, ν_6 为最强峰而 ZPL 为次强峰; 经化学刻蚀法和离子交换法所制备的 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的 PL 谱中, ZPL 为最强峰而 ν_6 为次强峰。考虑到两种 $[TiF_6]$ 八面体的畸变指数相差较大, 经不同方法所得荧光粉 ZPL 相对强度不同, 可能是因为制备方法和设置的 Mn^{4+} 掺杂浓度不同影响了 Mn^{4+} 在两种 Ti^{4+} 格位的取代比例, 进而影响所观察到的 ZPL 强度。

由于 Mn^{4+} 在基质中掺杂浓度较低, 很难通过粉末衍射精修直接表征 $[MnF_6]$ 八面体的畸变程度。刘如熹等^[10]利用电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 表征 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的局部对称性并与 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 对比。EPR 是一种研究含一个及以上未配对电

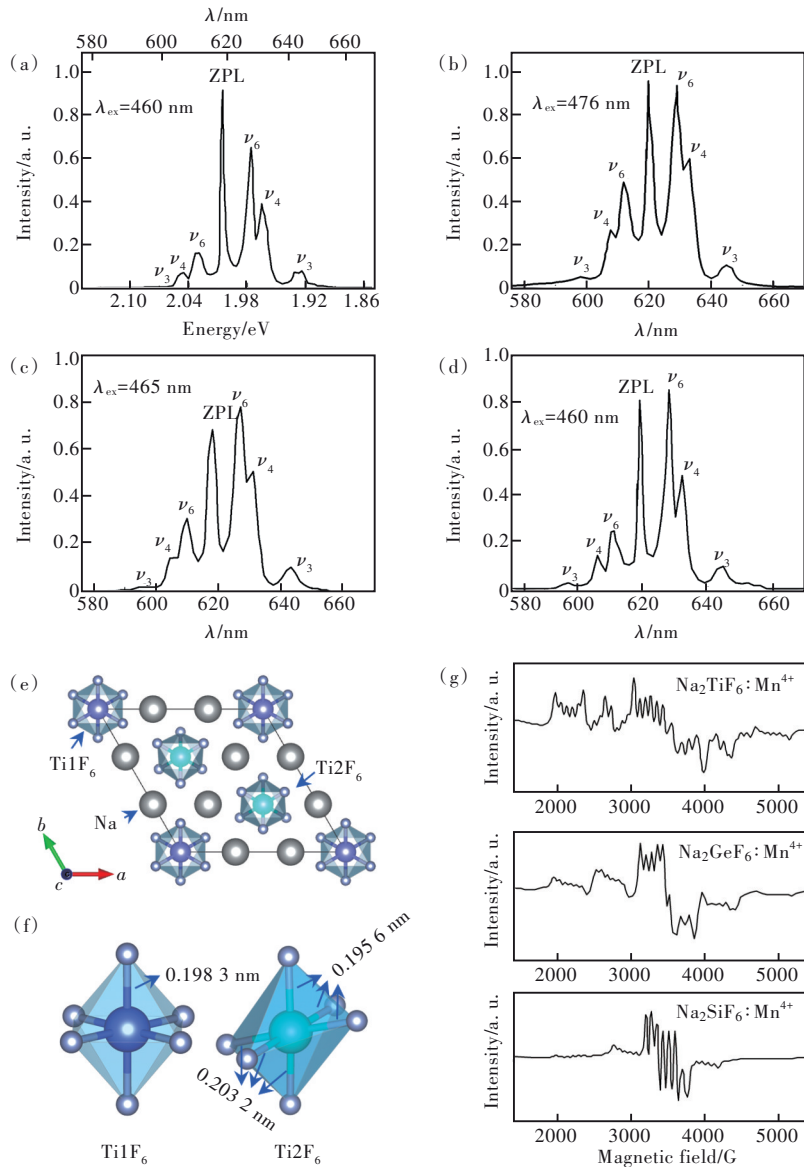


图 1 (a)~(d) $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的 PL 谱^[7-10]; Na_2TiF_6 的晶胞 (e) 及其晶胞中所含的两种 $[\text{TiF}_6]$ 八面体 (f); (g) $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的电子顺磁共振谱^[10]。

Fig. 1 (a)~(d) Photoluminescence emission (PL) spectra of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ^[7-10]. (e) Unit cell of Na_2TiF_6 . (f) The two $[\text{TiF}_6]$ octahedra contained in the unit cell of Na_2TiF_6 . (g) Electron paramagnetic resonance spectra of $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ^[10].

子的磁性物质的电磁波谱法; Mn^{4+} ($3d^3$ 电子构型) 含有三个未配对电子 ($S = 3/2$), 由于未配对电子与 ^{55}Mn (质子数 25, 中子数 30) 原子核间的相互作用 (原子核自旋量子数 $I = 5/2$), 其 EPR 信号劈裂为六重态超精细结构^[47]。由于有三种 M_5 跃迁 $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ 、 $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ 和 $1/2 \leftrightarrow 3/2$, 因而能观察到六组六重态 EPR 信号。在高对称环境结构中, $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 跃迁的 EPR 信号表现出较大展宽而使其无法被清晰观察; 通常只观察到一组对应于 $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ 的六重态 EPR 信号。如图 1 (g), 三种荧光粉的 EPR 谱的最强信号均出现

在 $B \approx 340$ mT 处, 来自于局部对称性相对较高的 Mn^{4+} 离子; 其余信号的强度低得多, 来自于局部对称性相对较低的 Mn^{4+} 离子。在 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 中, 对应于结构中所存在的两种 Si^{4+} 格位, 有两种畸变程度不同的 $[\text{MnF}_6]$; 基于 EPR 信号积分强度, 可推算出对称性相对较低的 Mn^{4+} 的占比约 19%, 而大多数 Mn^{4+} 的局域配位环境对称性较高。同样, 可算出 $\text{Na}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 中局域配位环境对称性较低的 Mn^{4+} 的占比为 37%, 而 $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 中对称性较低的 Mn^{4+} 的占比为 46%。对比其 PL 谱可见 ZPL 的相对强度与低局域配位环境

对称性的 Mn^{4+} 的比例呈正相关。

2. 1. 2 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$

2009 年, Adachi 等^[11]通过化学侵蚀法制备了 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 。其为三方晶系, 空间群为 $P321$; 如图 2(a), 325 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强度比为 61. 2%。2021 年, 姬海鹏等经冷却结晶加离子交换反应制备了毫米尺寸 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 荧光晶体^[12], 450 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强度比为 58. 8%(图 2(b)), 与上述微米粉体的荧光性质几乎一样。 Na_2SiF_6 晶胞中(图

2(c)) 有两种不同 Si^{4+} 格位, 分别形成两种 $[SiF_6]$ 八面体(图 2(d))。 $[Si1F_6]$ 八面体中, $Si-F$ 键键长都为 0. 167 4 nm, 键角相差也不大, 八面体畸变指数较小; $[Si2F_6]$ 八面体中, 3 个 $Si-F$ 键键长为 0. 169 5 nm, 另 3 个 $Si-F$ 键键长为 0. 168 4 nm, 使 Si^{4+} 偏向于八面体的一个面; 该畸变形态与 Na_2TiF_6 中的类似, 但键角偏离 180° 的程度没有 $[Ti2F_6]$ 八面体中的那么大, 因而八面体畸变指数相对较小, ZPL 强度相对稍低。

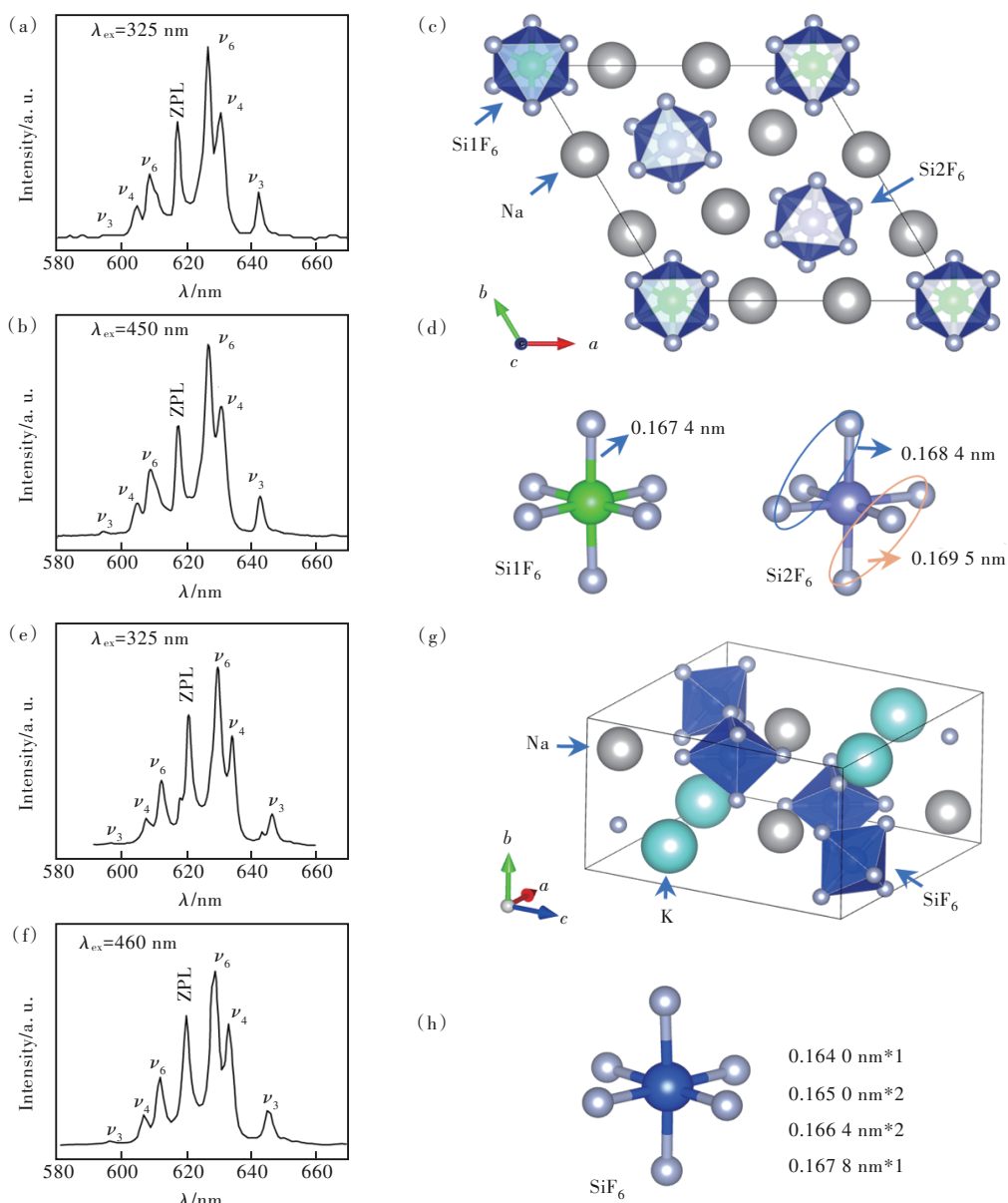


图 2 $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的 PL 谱^[11-12] ((a), (b)) 和晶胞(c)及晶胞中所含的两种 $[SiF_6]$ 八面体(d); $KNaSiF_6:Mn^{4+}$ 的 PL 谱^[13-14] ((e), (f)) 和晶胞(g)及晶胞中所含的一种 $[SiF_6]$ 八面体(h)。

Fig.2 (a), (b) PL spectra of $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ ^[11-12]. (c) Unit cell of Na_2SiF_6 . (d) The two different $[SiF_6]$ octahedra contained in the unit cell. (e), (f) PL spectra of $KNaSiF_6:Mn^{4+}$ ^[13-14]. (g) Unit cell of $KNaSiF_6$. (h) The $[SiF_6]$ octahedron contained in the unit cell.

2. 1. 3 KNaSiF₆:Mn⁴⁺

2012年, Adachi等^[13]使用化学侵蚀法合成了KNaSiF₆:Mn⁴⁺。其为正交晶系,空间群为*Pnma*; 325 nm激发下ZPL/ ν_6 强度比为75.7%(图2(e))。荧光寿命为5.2 ms,与Na₂SiF₆:Mn⁴⁺(5.1 ms)接近而短于K₂SiF₆:Mn⁴⁺(7.1 ms)。2016年,刘如熹等^[14]经共沉淀法制备了KNaSiF₆:Mn⁴⁺, 460 nm激发下ZPL/ ν_6 强度比为76.4%(图2(f))。其晶胞(图2(g))中只有一种[SiF₆]八面体, Si—F键键长在0.164 0~0.167 8 nm之间变化且形成两种不同键角 $\angle F_1\text{-Si-F}_2=174.11^\circ$ 和 $\angle F_3\text{-Si-F}_4=179.29^\circ$,造成八面体畸变(图2(h))。高压光谱研究发现,随压力增加, KNaSiF₆:Mn⁴⁺所有发光谱线红移且ZPL相对强度随压力增加而变大(0 GPa, ZPL/ $\nu_6=87.5\%$; 4.3 GPa, 93.8%; 10.6 GPa, 97.9%; 21.7 GPa, 100.8%; 30.0 GPa, 101.7%)。随压力增大,晶格常数*a*和*c*减小,其变化趋势可由一次线性方程式拟合;而晶格常数*b*随压力增大也减小,但其变化趋势可由二次方程式拟合。因此,随压力增加,晶胞中所含八面体畸变指数变大,诱导ZPL增强。

2. 1. 4 Na₂GeF₆:Mn⁴⁺

2009年, Adachi等^[11]采用化学侵蚀法制备了Na₂GeF₆:Mn⁴⁺。其为三方晶系,空间群为*P321*。325 nm激发下ZPL/ ν_6 强度比为86.2%(图3(a))。2015年,汪正良等^[9]通过共沉淀法制备了Na₂GeF₆:Mn⁴⁺, 465 nm激发下ZPL/ ν_6 强度比为88.1%(图3(b));荧光寿命为3.68 ms,短于Na₂SiF₆:Mn⁴⁺(3.74 ms)而长于Na₂TiF₆:Mn⁴⁺(2.68 ms)。2019年,董相廷等^[15]也通过共沉淀法制备了Na₂GeF₆:Mn⁴⁺。470 nm激发下ZPL/ ν_6 强度比为87.0%(图3(c))。Na₂GeF₆晶胞中(图3(d))存在两种Ge⁴⁺格位,形成两种[GeF₆]八面体(图3(e))。[Ge1F₆]八面体的键长都为0.178 3 nm,但键角相差较大,造成相对较大八面体畸变;[Ge2F₆]八面体中,3个Ge—F键键长为0.180 4 nm,另外3个Ge—F键键长为0.178 4 nm,键角变化较小,畸变参数相对于[Ge1F₆]的小很多(表1)。不同文献所报道的Na₂GeF₆:Mn⁴⁺的ZPL相对强度接近,说明经化学侵蚀或共沉淀反应, Mn⁴⁺在两种Ge⁴⁺格位的分布比例接近。

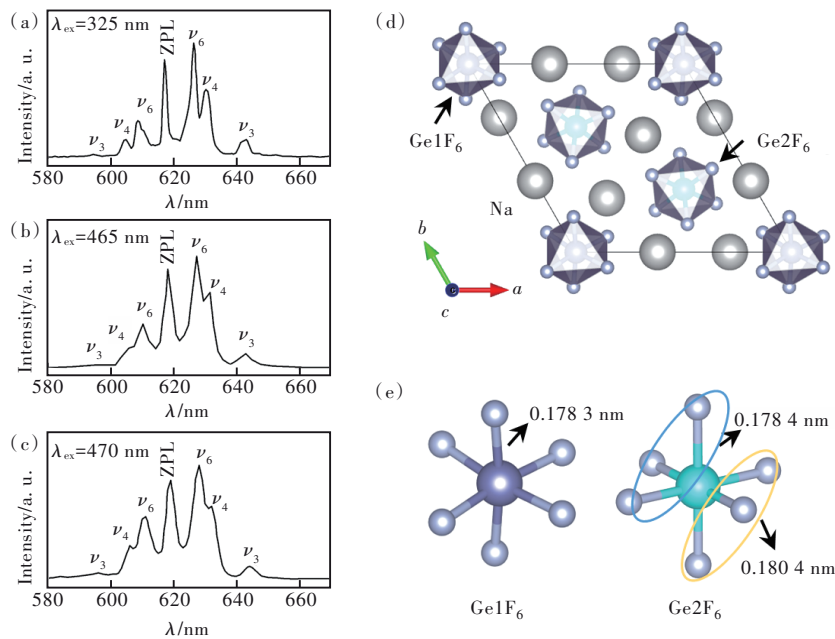


图3 Na₂GeF₆:Mn⁴⁺的PL谱^[11,9,15]((a)~(c)),与晶胞(d)及晶胞中所含的两种[GeF₆]八面体(e)。

Fig.3 PL spectra^[11,9,15] ((a)~(c)), unit cell (d) of Na₂GeF₆:Mn⁴⁺ and the two kinds of [GeF₆] octahedra contained in the unit cell (e).

2. 1. 5 CsNaGeF₆:Mn⁴⁺

2018年,彭明营等^[16]经共沉淀法制备了CsNaGeF₆:Mn⁴⁺。465 nm激发下,可见劈裂形成的两个ZPL(617 nm和619 nm),室温下位于617 nm的ZPL强度明显更强,ZPL/ ν_6 强度比为34.3%,介于

经类似步骤制得的Cs₂GeF₆:Mn⁴⁺和Na₂GeF₆:Mn⁴⁺之间(图4(a))。进一步采用EPR研究Mn⁴⁺取代Ge⁴⁺后局域配位结构的对称性。如图4(b),对于CsNaGeF₆:Mn⁴⁺和Na₂GeF₆:Mn⁴⁺,分别观察到四组或六组六重态EPR信号;而Cs₂GeF₆:Mn⁴⁺只观察

到一组 EPR 信号。因为在立方结构中, $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 跃迁表现出较大展宽而信号不明显, 因此在 1 000~6 000 G 范围只有一组来源于 $M_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ 跃迁的六重态 EPR 信号。与 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 相比, $CsNaGeF_6:Mn^{4+}$ 中观察到相对较弱的 ZPL, 这可由其 EPR 谱图观察到的 EPR 信号组数少和 $M_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ 跃迁的相对强度更强(相比于其他 M_s

跃迁)解释。 Cs_2GeF_6 为立方晶系, $\angle F-Ge-F$ 为 180° ; $CsNaGeF_6$ 为正交晶系, 空间群为 $Pbcm$, 只含一种 Ge^{4+} 格位(图 4(e)), $Ge-F$ 键键长彼此不等, 同时键角 $\angle F-Ge-F$ 在 $178.934^\circ \sim 179.356^\circ$ 间变化; 而在 Na_2GeF_6 中有两个 Ge^{4+} 格位, 形成两种畸变八面体^[16]。该结构信息与其 ZPL 相对强度和 EPR 谱信息可较好对应。

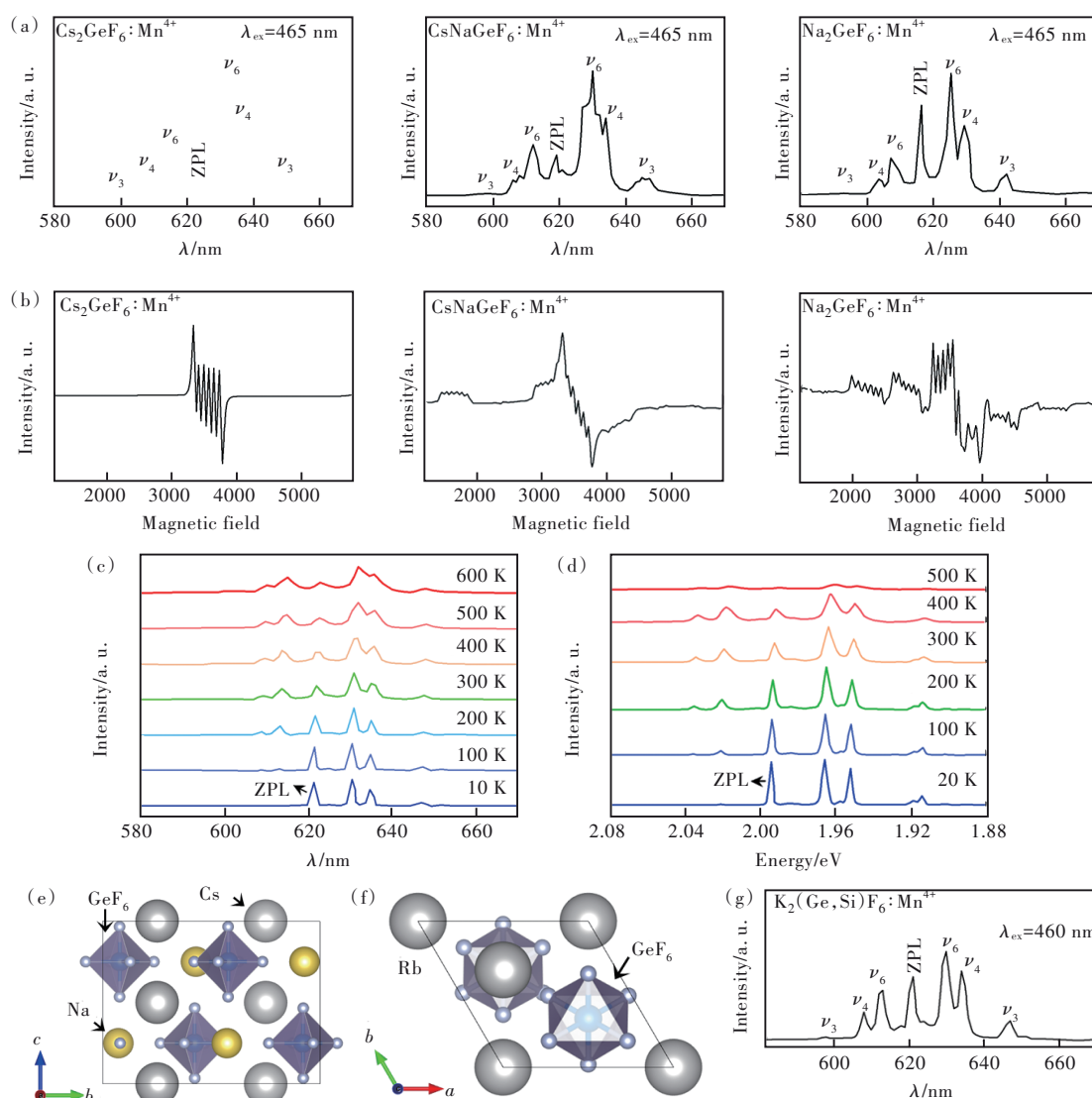


图 4 $Cs_2GeF_6:Mn^{4+}$ 、 $CsNaGeF_6:Mn^{4+}$ 和 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 的 PL 谱^[16] (a) 和电子顺磁共振谱^[16] (b); $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 的变温 PL ((c), 10~600 K^[2]; (d), 20~500 K^[17]); $CsNaGeF_6$ (e) 和 Rb_2GeF_6 (f) 的晶胞; (g) $K_2(Ge,Si)F_6:Mn^{4+}$ 的 PL 谱^[18]。

Fig. 4 PL spectra^[16] (a) and electron paramagnetic resonance spectra^[16] (b) of $Cs_2GeF_6:Mn^{4+}$, $CsNaGeF_6:Mn^{4+}$, and $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$. Temperature dependent PL of $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ ((c), from 10 to 600 K^[2]; (d), from 20 to 500 K^[17]). Unit cell of $CsNaGeF_6$ (e) and Rb_2GeF_6 (f). (g) PL spectrum of $K_2(Ge,Si)F_6:Mn^{4+}$ ^[18].

2.1.6 $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$

2017 年, 刘如熹等^[2]采用共沉淀法制备了 $Rb_2GeF_6:Mn^{4+}$ 。其为六方晶系, 空间群为 $P6_3mc$, 含一种 Ge 格位(图 4(f)), $[GeF_6]$ 八面体中的 3 个 $Ge-F$ 键键长为 0.184 8 nm, 另外 3 个 $Ge-F$ 键键

长为 0.187 7 nm, Ge^{4+} 格位的点群对称性降低为 C_3 ; Ge^{4+} 与两个对向 F^- 间所成角 $\angle F-Ge-F$ 为 $179.4547(0)^\circ$, 形成八面体畸变。其变温 PL 示于图 4(c), 从 10~600 K, ZPL 始终可见; 温度升到 100 K 后, 反 Stokes 声子带边开始出现; 温度继续

升高, ZPL 相对强度减弱。2021 年, Adachi^[17]也报道了 $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的变温 PL (图 4(d))。反 Stokes 发射峰在 20 K 以上出现并随温度升高而强度提高。与之相反, ZPL 和 Stokes 声子伴峰强度都随温度升高而降低, 但其半高宽增加; 因此在 20~450 K 范围内, I_{ZPL} (ZPL 积分强度) 几乎不变。此外, ZPL/ν_6 强度比随温度升高而逐渐减小 (20 K, 95.58%; 100 K, 87.50%; 200 K, 72.29%; 300 K, 54.41%; 400 K, 45.61%; 500 K, 45.45%); 这是因为温度升高时, 晶体中某些离子基团发生自由旋转以获得更高对称性, 而使 ZPL 相对强度下降。

2.1.7 $\text{K}_2(\text{Ge}, \text{Si})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$

2016 年, 刘荣辉^[18]等采用化学侵蚀反应制备了 $\text{K}_2(\text{Ge}, \text{Si})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。其 ZPL/ν_6 强度比为 76.7% (图 4(g))。经类似方法也制备了 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$, 两者具有不同晶体结构和形貌特征: $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 为 $P3m1$ 空间群, 呈片状形貌, 而 $\text{K}_2(\text{Ge}, \text{Si})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ 为 $P6_3mc$ 空间群, 呈八面体形貌。 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 中 $[\text{GeF}_6]$ 形成正八面体, ZPL 强度接近于零; 而 $\text{K}_2(\text{Ge}, \text{Si})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ 可观察到强 ZPL, 其与 K_2GeF_6 的高温稳定相 ($P6_3mc$ 空间群) 同构, 畸变指数 $\langle \lambda \rangle$ 和 σ^2 分别为 1.010 6 和 34.799 degree² (根据 ICDD 数据库 PDF Card 04-012-2508 数据计算), $[\text{GeF}_6]$ 八

面体形成较大畸变。

该类荧光粉中心阳离子有 Si^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Ge^{4+} 三种, 要想获得强 ZPL, 基质晶格中被取代阳离子本身需形成八面体畸变。一些情况下, 该畸变是键长几乎相同、但键角不同所引起; 另一些情况下, 该畸变是由键长不等和键角不同同时引起。由表 1 可见, ZPL 相对强度与所计算的八面体畸变指数间呈现正相关关系。

2.2 等价取代但被取代离子为非六配位

2.2.1 $\text{KTeF}_5:\text{Mn}^{4+}$

2018 年, 张勤远等^[19]利用共沉淀法制备了 $\text{KTeF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 。如图 5(a), ZPL/ν_6 强度比为 31.6%。 KTeF_5 为正交晶系, 空间群为 $Pbcm$, 仅含一种 Te^{4+} 格位, Te^{4+} 与 5 个 F^- 离子成键且 Te^{4+} 位于配位多面体的顶点, 该几何构型具有 C_s 群对称性。由拉曼和红外光谱可见, 相比于 KTeF_5 , $\text{KTeF}_5:\text{Mn}^{4+}$ 中新出现了位于 $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼活性振动峰和位于 $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ 和 1200 cm^{-1} 红外活性振动峰, 表明形成了 $[\text{MnF}_6]$; 而是否形成 $[\text{MnF}_5]$ 难以判定, 因为其 610 cm^{-1} 特征红外活性振动峰与 Te-F 的振动峰重合。相邻位置的 $[\text{TeF}_5]$ 的一个 F^- 离子可能迁移到 $[\text{MnF}_5]$ 而形成 $[\text{MnF}_6]$, 并留下一个 F 空位, 形成 Frenkel 缺陷。

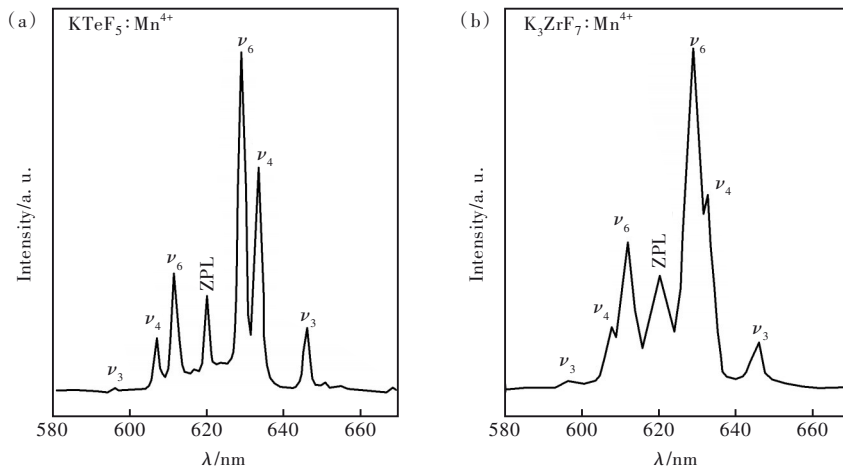


图 5 $\text{KTeF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[19] (a) 和 $\text{K}_3\text{ZrF}_7:\text{Mn}^{4+}$ ^[20] (b) 的 PL 谱

Fig.5 PL spectra of $\text{KTeF}_5:\text{Mn}^{4+}$ ^[19] (a) and $\text{K}_3\text{ZrF}_7:\text{Mn}^{4+}$ ^[20] (b)

2.2.2 $\text{K}_3\text{ZrF}_7:\text{Mn}^{4+}$

2016 年, 汪正良等^[20]通过共沉淀法制备了 $\text{K}_3\text{ZrF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 。其为面心立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。 Zr^{4+} 与 7 个 F^- 配位形成扭曲的 $[\text{ZrF}_7]$ 多面体。如图 5(b) 所示, ZPL/ν_6 强度比为 35.3%。

该类荧光粉中心阳离子有 Te^{4+} 、 Zr^{4+} 两种, 分别为五或七配位; 由于 $\text{Mn}^{4+} 3d^3$ 电子构型需在六配

位下稳定, 因而需形成 Frenkel 等缺陷。

2.3 不等价取代且被取代离子为六配位

2.3.1 $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$

2016 年, 张勤远等^[21]使用共沉淀法制备了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。其为单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$ 。 467 nm 激发下 ZPL/ν_6 强度比为 64.5% (图 6(a))。 2019 年, 董相廷等^[22]经水热法和共沉淀法制备了

$Na_3AlF_6:Mn^{4+}$ 。水热法所得荧光粉的发光强度强于共沉淀法产物。468 nm 激发下水热法产物的

ZPL/ ν_6 强度比为 55.8%, 共沉淀法产物的强度比为 54.2% (图 6(b))。

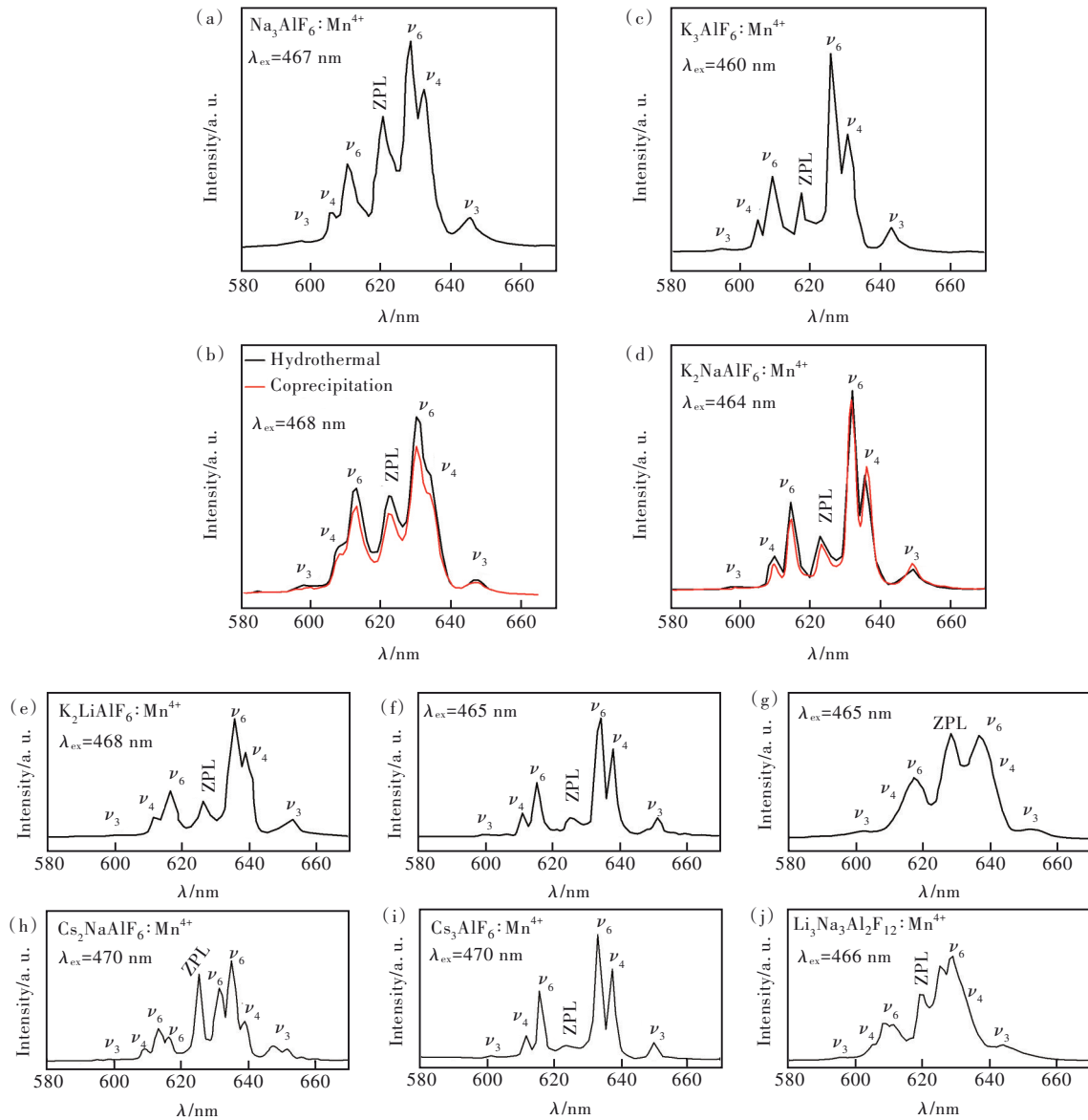


图 6 $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$ ((a), (b))、 $K_3AlF_6:Mn^{4+}$ (c)、 $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ (d)、 $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ ((e), (f), (g))、 $Cs_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ (h)、 $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$ (i) 和 $Li_3Na_3Al_2F_{12}:Mn^{4+}$ (j) 的 PL 谱。

Fig.6 PL spectra of $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$ ((a), (b)), $K_3AlF_6:Mn^{4+}$ (c), $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ (d), $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ ((e), (f), (g)), $Cs_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ (h), $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$ (i), and $Li_3Na_3Al_2F_{12}:Mn^{4+}$ (j).

2.3.2 $K_3AlF_6:Mn^{4+}$

2017年,张勤远等^[23]经离子交换反应制得了 $K_3AlF_6:Mn^{4+}$ 。 K_3AlF_6 为立方晶系 δ 相(空间群为 $Fm\bar{3}m$);离子交换反应掺入 Mn^{4+} 后变为四方晶系 α 相。当 α - K_3AlF_6 中 Al^{3+} 被 Mn^{4+} 部分取代,需电荷补偿,将产生缺陷导致低对称性 Mn^{4+} 配位环境。如图 6(c), ZPL/ ν_6 强度比为 33.9%。

2.3.3 $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$

2017年,张勤远等^[24]经两步共沉淀法合成了

$K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ 。 K_2NaAlF_6 为立方晶系(空间群 $Fm\bar{3}m$),其中 Al^{3+} 与 6 个 F^- 形成 $[AlF_6]$ 正八面体;然而却观察到较强 ZPL,因此 Mn^{4+} 与 Al^{3+} 间非等价取代产生的阳离子空位扭曲了 $[MnF_6]$ 周围晶体场,使其偏离正八面体形态,局部对称性下降。如图 6(d) 中黑线光谱, ZPL/ ν_6 强度比为 26.4%。2021 年,该课题组^[25]经共沉淀法制备了 $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$, Mg^{2+} , 共掺杂 Mg^{2+} 对 Mn^{4+} 对 K_2NaAlF_6 中 Al^{3+} 不等价取代进行了电荷平衡补偿,有效地提高了量子效

率。如图 6(d) 中红线光谱, ZPL/ ν_6 强度比为 23.7%。

2.3.4 $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$

2016 年, 王静等^[26]经水热法合成了 $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ 。其为立方晶系, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 只含一种 Al^{3+} 格位。如图 6(e), ZPL/ ν_6 强度比为 30.4%。2017 年, 该课题组^[27]又用离子交换法合成 $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ 。如图 6(f), ZPL/ ν_6 强度比为 15.6%。2021 年, 刘桂霞等^[28]以盐酸为反应介质经共沉淀法制备了 $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ 。不同于前述的立方晶系, 该法所得产物为六方晶系(注: 原对比卡片 01-086-2056 已被菱方晶系的卡片 04-009-8969 取代)。465 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强度比高达 101.6% (图 6(g))。作者认为这是因为基质中 $[AlF_6]$ 八面体具有低对称性, 且 $Mn^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$ 不等价取代加剧了 $[MnF_6]$ 八面体的畸变。

2.3.5 $Cs_2NaAlF_6:Mn^{4+}$

2020 年, 汪正良等^[29]经共沉淀法制备了 $Cs_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ 。其为三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$ 。其晶胞中 Al^{3+} 占据两个不同格位, 分别形成两种 $[AlF_6]$ 八面体。 Mn^{4+} 取代 Al^{3+} 后, 因需电荷补偿而形成阳离子空位, 进而导致不等价取代后 $[MnF_6]$ 八面体的高度扭曲。如图 6(h), 其 PL 谱表现出对应于两种八面体的双声子振动带边特征, ZPL (625 nm) 与 ν_6 峰 (631 nm 和 635 nm) 的强度比分别为 119.5% 和 87.3%。

2.3.6 $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$

2018 年, 叶信宇等^[30]经共沉淀法合成了 $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$, 如图 6(i), 其 ZPL/ ν_6 强度比为 12.0%。 $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$ 为立方晶系(空间群 $Fm\bar{3}m$), 晶胞中含有一种 Al^{3+} 格位, 形成 $[AlF_6]$ 正八面体。作者认为 Mn^{4+} 取代 Al^{3+} 后电荷平衡机制为 $K_2MnF_6 \xrightarrow{Cs_3AlF_6} 2K_{Cs}^{\times} + V_{Cs}' + Mn_{Al}^{\cdot} + 6F_F^{\times}$, 由此导致产生较高浓度的正电荷缺陷和阳离子空位, 而阳离子空位缺陷导致晶格收缩, 使得晶胞参数和晶胞体积减小。

2.3.7 $Li_3Na_3Al_2F_{12}:Mn^{4+}$

2017 年, 潘跃晓等^[31]经离子交换再结晶法制备了 $Li_3Na_3Al_2F_{12}:Mn^{4+}$ 。其为立方晶系(空间群 $Ia\bar{3}d$), Al^{3+} 在晶胞中占据一种格位, 形成 $[AlF_6]$ 畸变八面体; Mn^{4+} 掺杂后不等价取代 Al^{3+} 。如图 6(j), ZPL/ ν_6 强度比为 70.7%。

2.3.8 $K_3ScF_6:Mn^{4+}$

2018 年, 叶信宇等^[32]经共沉淀法合成了 $K_3ScF_6:Mn^{4+}$ 。如图 7(a), ZPL/ ν_6 强度比为 36.1%。 K_3ScF_6 为立方晶系, 空间群为 $Fm\bar{3}m$; Sc^{3+} 在晶胞中占据两种格位, 形成两种 $[ScF_6]$ 畸变八面体。 Mn^{4+} 掺杂后不等价取代 Sc^{3+} , 且其掺杂浓度对产物的形貌、尺寸有显著影响。

2.3.9 $Cs_2KScF_6:Mn^{4+}$

2020 年, 张勤远等^[33]经共沉淀法合成一系列 $Cs_2B'ScF_6:Mn^{4+}$ ($B' = Na, K, Rb, Cs$) 荧光粉, 其中 $B' = K$ 时性能最好。 $Cs_2KScF_6:Mn^{4+}$ 的 PL 示于图 7(b), ZPL/ ν_6 强度比为 9.8%。 Mn^{4+} 取代 Sc^{3+} 因需电荷补偿而形成 Cs^+ 离子空位, $[ScF_6]$ 八面体周围排列了 8 个 Cs^+ 离子, 空位的形成导致各个方向的离子力分布不均匀, 造成 Mn^{4+} 的局部环境对称性降低, 诱导产生强 ZPL。

2.3.10 $Na_3Li_3Sc_2F_{12}:Mn^{4+}$

2020 年, 汪正良等^[34]经室温共沉淀法制备了 $Na_3Li_3Sc_2F_{12}:Mn^{4+}$ 。461 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强度比为 63.4% (图 7(c))。其为立方晶系, 空间群为 $Ia\bar{3}d$, 含有一种 Sc^{3+} 格位, 6 个 $Sc-F$ 键键长相等, 但键角稍微不同而形成一定畸变的 $[ScF_6]$ 八面体。 Mn^{4+} 掺杂后将不等价取代 Sc^{3+} , 可导致形成 Na^+ 或 Li^+ 空位, 而降低 $[MnF_6]$ 八面体的局部对称性。

2.3.11 $Rb_2LiGaF_6:Mn^{4+}$

2021 年, 汪正良等^[35]经共沉淀法制备了 $Rb_2LiGaF_6:Mn^{4+}$ 。如图 7(d), ZPL/ ν_6 强度比为 139.3%。 Ga^{3+} 在晶胞中占据两个不同格位。由密度泛函理论计算形成能, 相比于对称性较高的 $[MnF_6]$ (形成能为 2.57 eV), 掺入 Mn^{4+} 后更倾向于形成对称性较低的 $[MnF_6]$ (形成能为 2.21 eV)。

2.3.12 $K_3GaF_6:Mn^{4+}$

2017 年, 张勤远等^[36]经共沉淀法制备了 $K_3GaF_6:Mn^{4+}$ 。 K_3GaF_6 与 K_3AlF_6 具有相似结构, 为四方晶系, 空间群为 $I4_1/a$; 在其晶胞中, Ga^{3+} 形成 $[GaF_6]$ 八面体, 但因超晶胞过大而难以解析其详细晶体学信息。 ZPL/ ν_6 强度比为 45.7% (图 7(e))。

2.3.13 $K_2NaGaF_6:Mn^{4+}$

2019 年, 陈学元等^[37]经共沉淀法制备了 $K_2NaGaF_6:Mn^{4+}$ 。其为立方晶系(空间群 $Fm\bar{3}m$), $[GaF_6]$ 和 $[NaF_6]$ 八面体共顶点连接。 Mn^{4+} 取代 Ga^{3+} 时, 为保持电荷平衡, 产生 K^+ 或 Na^+ 离子空位缺陷。其 PL 如图 7(f), ZPL/ ν_6 强度比为 56.8%。

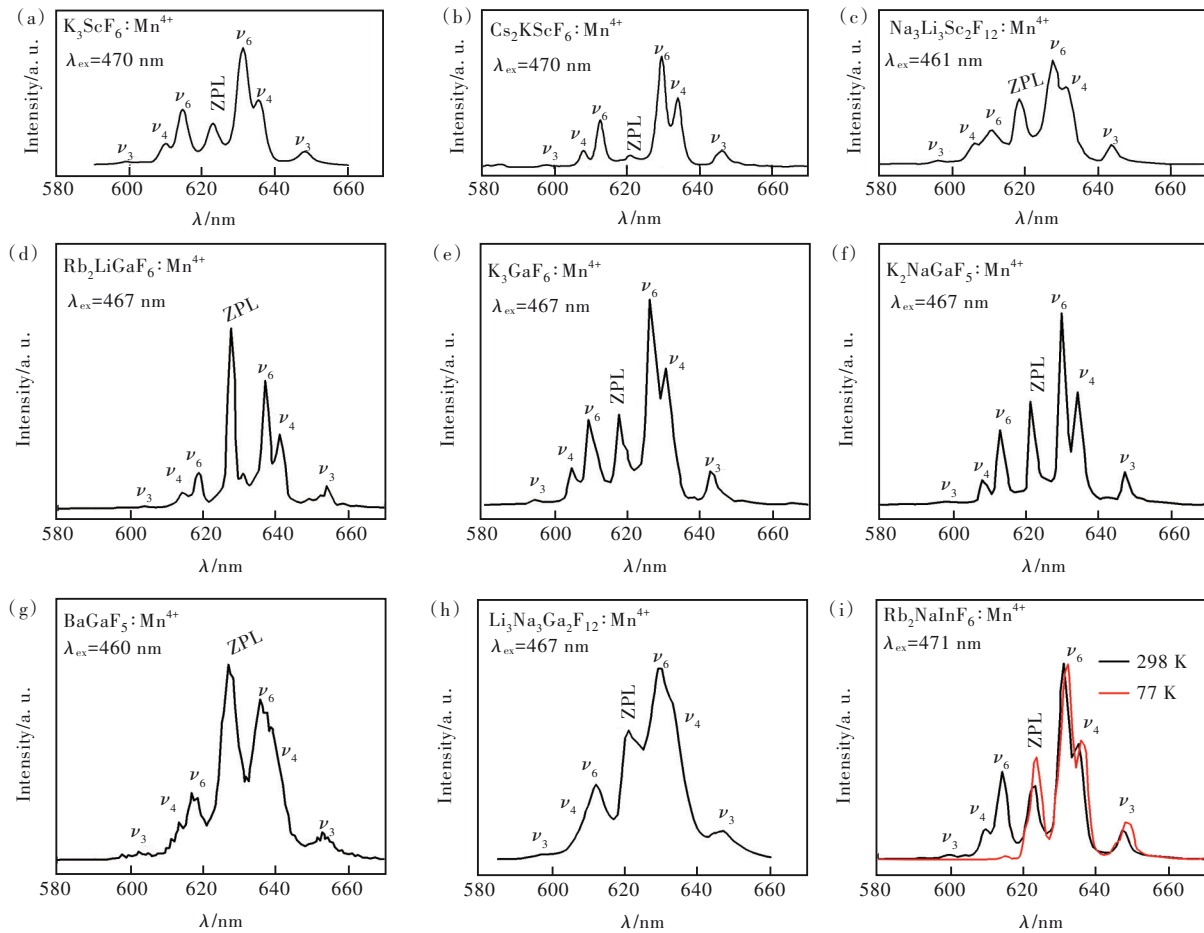


图 7 $K_3ScF_6: Mn^{4+}$ (a)、 $Cs_2KScF_6: Mn^{4+}$ (b)、 $Na_3Li_3Sc_2F_{12}: Mn^{4+}$ (c)、 $Rb_2LiGaF_6: Mn^{4+}$ (d)、 $K_3GaF_6: Mn^{4+}$ (e)、 $K_2NaGaF_5: Mn^{4+}$ (f)、 $BaGaF_5: Mn^{4+}$ (g)、 $Li_3Na_3Ga_2F_{12}: Mn^{4+}$ (h) 和 $Rb_2NaInF_6: Mn^{4+}$ (i) 的 PL 谱。

Fig. 7 PL spectra of $K_3ScF_6: Mn^{4+}$ (a), $Cs_2KScF_6: Mn^{4+}$ (b), $Na_3Li_3Sc_2F_{12}: Mn^{4+}$ (c), $Rb_2LiGaF_6: Mn^{4+}$ (d), $K_3GaF_6: Mn^{4+}$ (e), $K_2NaGaF_5: Mn^{4+}$ (f), $BaGaF_5: Mn^{4+}$ (g), $Li_3Na_3Ga_2F_{12}: Mn^{4+}$ (h), and $Rb_2NaInF_6: Mn^{4+}$ (i).

2. 3. 14 $BaGaF_5: Mn^{4+}$

2022 年,汪正良等^[38]经水热法制备了 $BaGaF_5: Mn^{4+}$ 。 Mn^{4+} 掺杂时的电荷平衡方程式为 $K_2MnF_6 \xrightarrow{BaGaF_5} K'_{Ba} + Mn'_{Ga} + 5F'_F + K'_i + F'_i$, $[GaF_6]$ 八面体中每个 Ga—F 键长都不等;且 Mn^{4+}/Ga^{3+} 离子半径的不同以及间隙离子的产生导致 $[MnF_6]$ 八面体扭曲而降低对称性。ZPL/ ν_6 强度比为 120.7% (图 7(g))。

2. 3. 15 $Li_3Na_3Ga_2F_{12}: Mn^{4+}$

2018 年,潘跃晓等^[39]经共沉淀方法制备了 $Li_3Na_3Ga_2F_{12}: Mn^{4+}$ 。其为立方晶系,空间群为 $Ia\bar{3}d$ 。随溶液中 HF 浓度从 10% 提高到 40%,产物 X 射线衍射谱不变,但形貌从片状变为立方体和多面体且 PL 增强。其 ZPL/ ν_6 强度比为 68.3% (图 7(h))。

2. 3. 16 $Rb_2NaInF_6: Mn^{4+}$

2022 年,汪正良等^[40]经共沉淀法制备了 $Rb_2NaInF_6: Mn^{4+}$ 。不等价取代的电荷平衡机制为

$K_2MnF_6 \xrightarrow{Rb_2NaInF_6} 2K'_{Rb} + Mn'_{In} + 6F'_F + V'_{Na}$, 其为立方晶系,空间群为 $Fm\bar{3}m$, 471 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强度比为 41.3% (图 7(i))。当降温至 77 K 时,电子-声子耦合作用变弱,反 Stokes ν_6 峰明显降低,反 Stokes ν_4 和 ν_3 峰消失,而 ZPL 峰强度变强。

该类荧光粉的中心阳离子有 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 In^{3+} 四种;大多数情况下其本身所形成八面体具有畸变,且文献普遍认为由于不等价取代导致阳离子空位等缺陷进一步降低了 $[MnF_6]$ 对称性,因而诱导强 ZPL。

2. 4 不等价取代且被取代离子为非六配位

2. 4. 1 $K_2NbF_7: Mn^{4+}$

2017 年, Jansen 等^[41]经共沉淀法制备了 $K_2NbF_7: Mn^{4+}$ 。分别将 0.5 mmol K_2MnF_6 和 120 mmol KF 溶于 5 mL HF 酸,将 10 mmol NbF_5 溶于 5 mL HF 酸,然后将两种溶液混合后立即形成浅黄色沉淀;搅拌 20 min 后冷却至 $-10\text{ }^\circ\text{C}$,洗涤沉淀得

到产物。室温时 ZPL/ ν_6 强度比为 46.6% (图 8(a))。3 K 时可见 ZPL 发生劈裂, 分别位于 616, 618, 620 nm。K₂NbF₇ 为单斜晶系, 空间群为 *P2₁/c*。Nb⁵⁺ 与 7 个 F 形成 [NbF₇] 多面体, 具有 *C₁* 点群低对称性。2018 年, 叶信宇等^[42] 用 H₃PO₄ (85%) 代替 HF 经离子交换法合成了 K₂NbF₇: Mn⁴⁺, 其 ZPL/ ν_6 强度比为 74.8% (图 8(b))。2021 年, 郭锐等^[43] 先采用固相法合成 K₃NbOF₆, 再使用水热法合成 K₂NbF₇: Mn⁴⁺, 其 ZPL/ ν_6 强度比为 58.4% (图 8(c))。2021 年, 刘桂霞等^[44] 由共沉淀法合成 K₂NbF₇: Mn⁴⁺, 其 ZPL/ ν_6 强度比为 71.0% (图 8(d))。可见,

K₂NbF₇: Mn⁴⁺ 表现出强 ZPL 发射, 但不同制备方法所得 ZPL/ ν_6 强度比差异明显。

2.4.2 K₂TaF₇: Mn⁴⁺

K₂TaF₇ 与 K₂NbF₇ 同构, 为单斜晶系, 空间群为 *P2₁/c*。2017 年, Jansen 等^[41] 用共沉淀法制得 K₂TaF₇: Mn⁴⁺。如图 8(e), 3 K 时, 其 ZPL 可见劈裂现象, 最强 ZPL (619 nm) 与 ν_6 峰 (627 nm) 强度比达 212.8%; 室温下, ZPL/ ν_6 强度比为 57.6%。2021 年, 汪正良等^[45] 经溶剂挥发法合成了 K₂TaF₇: Mn⁴⁺, 室温下其 ZPL/ ν_6 强度比为 58.1% (图 8(f))。

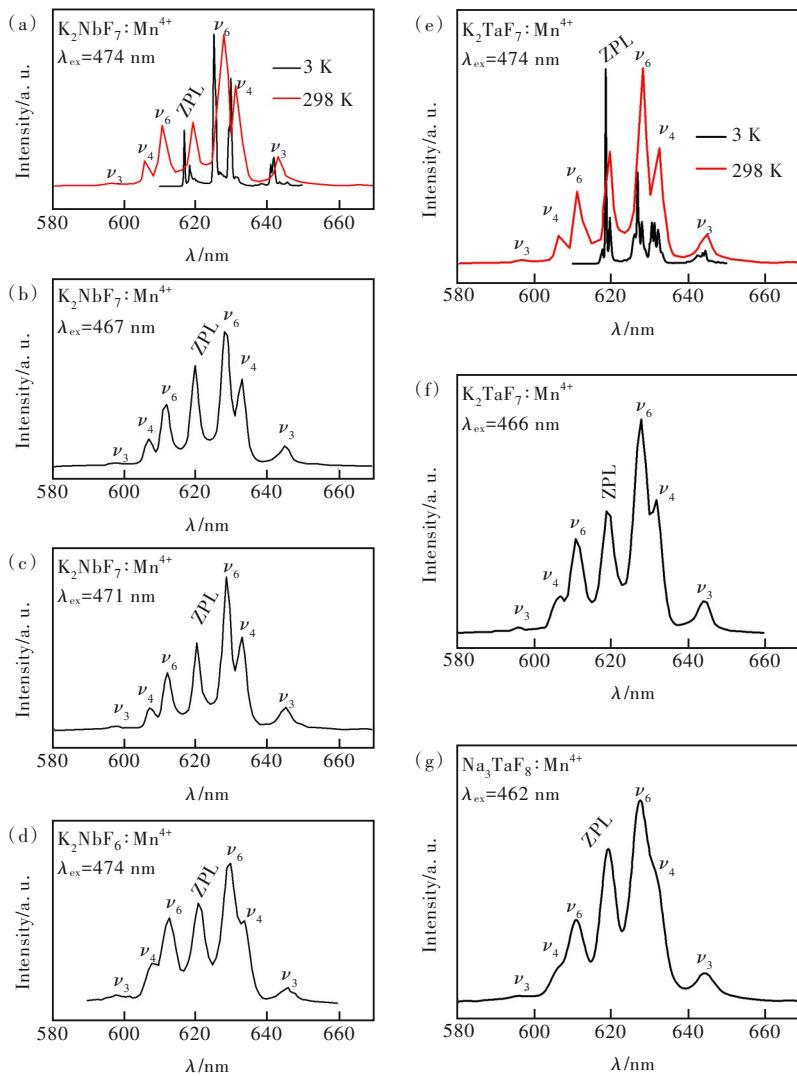


图 8 K₂NbF₇: Mn⁴⁺^[41-44] ((a)~(d))、K₂TaF₇: Mn⁴⁺^[41,45] ((e)~(f)) 和 Na₃TaF₆: Mn⁴⁺^[46] (g) 的 PL 谱。

Fig.8 PL spectra of K₂NbF₇: Mn⁴⁺^[41-44] ((a)~(d)), K₂TaF₇: Mn⁴⁺^[41,45] ((e)~(f)), and Na₃TaF₆: Mn⁴⁺^[46] (g).

2.4.3 Na₃TaF₈: Mn⁴⁺

2017 年, 汪正良等^[46] 采用共沉淀法制备了 Na₃TaF₈: Mn⁴⁺。其为单斜晶系, 空间群为 *C12/c1*; Ta⁵⁺ 与 8 个 F⁻ 离子成键。462 nm 激发下 ZPL/ ν_6 强

度比为 74.2% (图 8(g))。

该类荧光粉的中心阳离子有 Nb⁵⁺ 和 Ta⁵⁺ 两种, 形成七配位甚至八配位; 但 Mn⁴⁺ 不等价掺杂后依然表现出 [MnF₆] 的荧光性质。

3 总结与讨论

本文对 28 种具有强 ZPL 特征的 Mn^{4+} 激活氟化物荧光粉进行了总结。得到如下规律:

(1) Mn^{4+} 在氟化物基质中, 可等价或不等价地取代形成五配位/六配位/七配位/八配位的中心阳离子而获得强 ZPL 发射。

(2) 文献普遍认为, 基质晶格中所含配位多面体具有畸变和/或由于不等价取代的电荷平衡机制导致 $[MnF_6]$ 形成畸变, 是获得强 ZPL 发光的必要条件。

(3) 大部分 Mn^{4+} 激活强 ZPL 氟化物荧光粉中 Mn^{4+} 掺杂为对 3+ 离子的不等价取代。在不等价取

代或被取代离子为非六配位时, 都表现出强 ZPL 发射。

(4) 晶系或空间群与 ZPL 强度间没有明显相关关系。在等价取代且被取代离子为六配位时, 获得强 ZPL 发射 (ZPL/ν_6 强度比 >50%) 的空间群主要为 $P321$ 和 $\bar{P}3m1$ 等三方晶系空间群。

(5) 在等价取代且被取代离子为六配位时, 如图 9 所示, 定性地看, ZPL 相对强度与晶格中中心阳离子配位八面体的畸变指数间呈正相关, 尤其是 ZPL/ν_6 与 σ^2 的正相关关系更加显著。但尚难以建立 ZPL 强度与基质晶格中八面体畸变指数之间的定量拟合关系, 且难以表征 Mn^{4+} 掺杂后实际所形成 $[MnF_6]$ 的畸变指数。

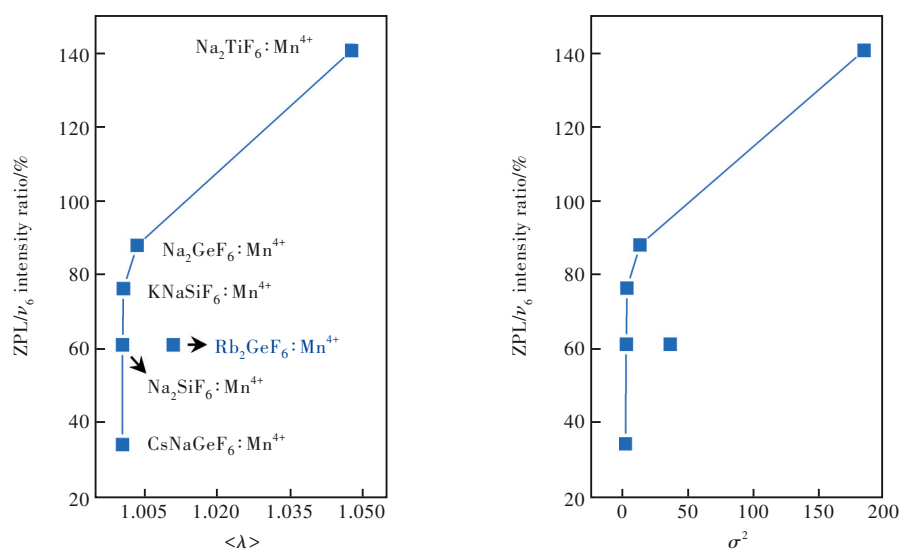


图 9 七种氟化物荧光粉的 ZPL/ ν_6 强度比与八面体畸变指数间的关系

Fig. 9 Dependence of ZPL/ ν_6 intensity ratio on the octahedron distortion index in seven fluoride phosphors

(6) Mn^{4+} 在大部分强 ZPL 氟化物红粉中 ZPL 都弱于 ν_6 峰强度, 仅在 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 、 $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ 、 $Cs_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ 、 $Rb_2LiGaF_6:Mn^{4+}$ 、 $BaGaF_5:Mn^{4+}$ 五种荧光粉中 ZPL 强于 ν_6 峰。这五种荧光粉中中心阳离子都是六配位, 分别为 Mn^{4+} 对 Ti^{4+} 的等价取代和对 Al^{3+}/Ga^{3+} 的不等价取代。在诸多等价取代、被取代离子为六配位的氟化物红粉中, $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 所含 $[Ti_2F_6]$ 八面体的畸变指数最大, 诱导强 ZPL 发射; 相比于其他不等价取代、被取代离子为六配位 (如 In^{3+}/Sc^{3+}) 的荧光粉, Mn^{4+} 在这 4 种荧光粉中是对较小离子半径的 Al^{3+} 和 Ga^{3+} 的取代。

(7) 所述氟化物荧光粉的 ZPL 的波长都位于 617~628 nm 之间, 大多数位于 620 nm 附近。

(8) ZPL/ ν_6 的强度比不仅与荧光粉的化学组成有关, 对于同一荧光粉, 该值也受所采用的制备

方法的影响, 尤其是晶格中含有八面体畸变程度不同的多个阳离子格位的基质。典型实例如 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$, 其 ZPL/ ν_6 强度比可随制备方法不同在 140% 与 94% 之间变化。可能是不同制备方法和 Mn^{4+} 掺杂浓度影响了 Mn^{4+} 在两个具有不同八面体畸变指数的 Ti^{4+} 格位的占据比例。

4 展 望

(1) 实验表明, 在低对称性晶系、八面体畸变程度大的晶体学格位中掺杂时, Mn^{4+} 倾向于表现出强 ZPL。该现象详细的理论机理是什么, 有待深入阐释。

(2) 不等价取代时, 电荷补偿机制是什么, 目前主要基于推测或形成能理论计算, 尚未有实验证据; 不等价取代的电荷补偿基质具体如何影响

[MnF₆]八面体的畸变进而影响所观察的 ZPL 强度,目前文献中都未深入阐释。

(3)不等价取代后形成的空位或间隙离子等缺陷的类型与浓度对于 Mn⁴⁺离子发射跃迁的量子效率有何负面影响,决定其是否能走入实际应用,值得研究。

(4)八面体畸变指数可主要由键长不同引起,也可主要由键角不同引起,也可由两者共同作用引起。到底哪种因素对 Mn⁴⁺的 PL 谱中 ZPL 的相对强度影响更大,值得从理论和实验两方面深入研究。此外,不同畸变形式导致的点群对称性不同,其与八面体畸变指数相比,在何种程度上影响 ZPL 的相对强度,值得探究。

(5)EPR 作为一种研究含未配对电子的物质的电磁波谱技术,已被文献用于研究少量 Mn⁴⁺掺杂情况下所形成配位八面体的畸变,有必要推广应用。

(6)尽管不时可见强 ZPL 荧光粉的论文报道,

但产业界仍以生产 K₂SiF₆:Mn⁴⁺为主,尚未听说产业界生产和应用强 ZPL 氟化物荧光粉的消息。这是否说明强 ZPL 实际用处不大还是受制于强 ZPL 荧光粉的量子效率等指标不满足应用等,不得而知。此外,目前强 ZPL 研究主要由我国学者报道,罕见国外学者报道。产业界和国外学者如何看待 Mn⁴⁺激活强 ZPL 荧光粉研发,值得了解。

(7)本文所述文献中 ZPL 的相对强度数据可能不尽可靠,比如一些 PL 光谱中各峰半高宽明显过宽,这可能是所用光谱仪的原因。尽管文献中未见讨论,但从我们的经验看,不同光谱仪可能使用不同光电倍增管或电感耦合器件且校正参数不同,而对所测光谱的强度分布影响较大,值得读者留意甄别。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230107>。

参 考 文 献:

- [1] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a C_{2v} group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in Mn⁴⁺-activated oxyfluoride Na₂WO₂F₄ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(40): 10524-10532.
- [2] WU W L, FANG M H, ZHOU W L, *et al.* High color rendering index of Rb₂GeF₆:Mn⁴⁺ for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3): 935-939.
- [3] 屈巧, 张文睿, 贺璐璐, 等. Mn⁴⁺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.* Mn⁴⁺-doped red-emitting oxyfluoride phosphors with intense zero phonon line [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 786-800. (in Chinese)
- [4] 姬海鹏. Mn⁴⁺离子光谱学基础 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1175-1187.
JI H P. Basic knowledge for understanding spectroscopic property of Mn⁴⁺ ion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1175-1187. (in Chinese)
- [5] ADACHI S. Review—Mn⁴⁺-activated red and deep red-emitting phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(1): 016001-1-35.
- [6] ARAI Y, TAKAHASHI T, ADACHI S. Photoluminescent properties of K₂SnF₆·H₂O:Mn⁴⁺ red phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(9): 1095-1101.
- [7] XU Y K, ADACHI S. Properties of Mn⁴⁺-activated hexafluorotitanate phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(3): J58-J65.
- [8] LIU Y M, WANG T M, TAN Z R, *et al.* Novel emission bands of Na₂TiF₆:Mn⁴⁺ phosphors induced by the cation exchange method [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(5): 6243-6249.
- [9] WANG Z L, LIU Y, ZHOU Y Y, *et al.* Red-emitting phosphors Na₂XF₆:Mn⁴⁺ (X=Si, Ge, Ti) with high colour-purity for warm white-light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(72): 58136-58140.
- [10] FANG M H, WU W L, JIN Y, *et al.* Control of luminescence by tuning of crystal symmetry and local structure in Mn⁴⁺-activated narrow band fluoride phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(7): 1797-1801.
- [11] XU Y K, ADACHI S. Properties of Na₂SiF₆:Mn⁴⁺ and Na₂GeF₆:Mn⁴⁺ red phosphors synthesized by wet chemical etching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(1): 013525-1-6.

- [12] WANG Z W, JI H P, ZHANG Z T, *et al.* Solution growth of millimeter-scale Na_2SiF_6 single crystals for Mn^{4+} -doping as red phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(10): 5077-5085.
- [13] ADACHI S, ABE H, KASA R, *et al.* Synthesis and properties of hetero-dialkalin hexafluorosilicate red phosphor $KNaSiF_6:Mn^{4+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 159(2): J34-J37.
- [14] JIN Y, FANG M H, GRINBERG M, *et al.* Narrow red emission band fluoride phosphor $KNaSiF_6:Mn^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(18): 11194-11203.
- [15] HONG F, YANG L, XU H P, *et al.* A red-emitting Mn^{4+} activated phosphor with controlled morphology and two-dimensional luminescence nanofiber film: Synthesis and application for high-performance warm white light-emitting diodes (WLEDs) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 808: 151551-1-11.
- [16] JIANG C Y, PENG M Y, SRIVASTAVA A M, *et al.* Mn^{4+} -doped heterodialkalin fluorogermanate red phosphor with high quantum yield and spectral luminous efficacy for warm-white-light-emitting device application [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(23): 14705-14714.
- [17] ADACHI S. Investigation on anomalous thermal quenching of Mn^{4+} luminescence in $A_2XF_6:Mn^{4+}$ [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2021, 10(7): 076007.
- [18] JIN Y M, LIU R H, CHEN G T, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of octahedral $K_2(Ge, Si)F_6:Mn^{4+}$ red phosphor for white LED [J]. *J. Rare Earths*, 2016, 34(12): 1173-1178.
- [19] DENG T T, SONG E H, SU J, *et al.* Stable narrowband red emission in fluorotellurate $KTeF_5:Mn^{4+}$ via Mn^{4+} noncentral-site occupation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(16): 4418-4426.
- [20] TAN H Y, RONG M Z, ZHOU Y Y, *et al.* Luminescence behaviour of Mn^{4+} ions in seven coordination environments of K_3ZrF_7 [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(23): 9654-9660.
- [21] SONG E H, WANG J Q, YE S, *et al.* Room-temperature synthesis and warm-white LED applications of Mn^{4+} ion doped fluoroaluminate red phosphor $Na_3AlF_6:Mn^{4+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(13): 2480-2487.
- [22] HONG F, XU H P, YANG L, *et al.* Mn^{4+} nonequivalent-doped Al^{3+} -based cryolite high-performance warm WLED red phosphors [J]. *New J. Chem.*, 2019, 43(37): 14859-14871.
- [23] SONG E H, WANG J Q, SHI J H, *et al.* Highly efficient and thermally stable $K_3AlF_6:Mn^{4+}$ as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(10): 8805-8812.
- [24] WANG L Y, SONG E H, DENG T T, *et al.* Luminescence properties and warm white LED application of a ternary-alkaline fluoride red phosphor $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(30): 9925-9933.
- [25] WANG Y J, ZHOU Y Y, MING H, *et al.* Luminescence enhancement of Mn^{4+} -activated fluorides via a heterovalent co-doping strategy for monochromatic multiplexing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(43): 51255-51265.
- [26] ZHU Y W, HUANG L, ZOU R, *et al.* Hydrothermal synthesis, morphology and photoluminescent properties of an Mn^{4+} -doped novel red fluoride phosphor elpasolite K_2LiAlF_6 [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(24): 5690-5695.
- [27] ZHU Y W, LIU Y, HUANG L, *et al.* Optimized photoluminescence of red phosphor $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ synthesized by a cation-exchange method [J]. *Sci. China Technol. Sci.*, 2017, 60(10): 1458-1464.
- [28] LIU X Y, XU H P, ZHANG Y X, *et al.* Green synthesis, luminescent properties and application for WLED of flower-like $K_2LiAlF_6:Mn^{4+}$ phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 119: 111392-1-9.
- [29] ZHOU Q, LIANG Z B, SHI D X, *et al.* Double sites occupancy of Mn^{4+} in Cs_2NaAlF_6 with enhanced photoluminescence for white light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 832: 154884-1-9.
- [30] MING H, ZHANG J F, LIU L L, *et al.* Luminescent properties of a $Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$ red phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(9): R149-R155.
- [31] ZHU M M, PAN Y X, XI L Q, *et al.* Design, preparation, and optimized luminescence of a dodec-fluoride phosphor $Li_3Na_3Al_2F_{12}:Mn^{4+}$ for warm WLED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(39): 10241-10250.
- [32] MING H, LIU S F, LIU L L, *et al.* Highly regular, uniform $K_3ScF_6:Mn^{4+}$ phosphors: facile synthesis, microstructures, photoluminescence properties, and application in light-emitting diode devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(23): 19783-19795.
- [33] WANG Y J, YU C K, ZHOU Y Y, *et al.* Mn^{4+} doped narrowband red phosphors with short fluorescence lifetime and high color stability for fast-response backlight display application [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 855: 157347.
- [34] LI H, LIU Y, TANG S, *et al.* Luminescence properties of Mn^{4+} with high 2E_g level energy in the polyfluoride $Na_3Li_3Sc_2F_{12}$

- [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(33): 11613-11617.
- [35] ZHOU Q, WAN J, ZHOU Y Y, *et al.* Ultraintense zero-phonon line from a Mn⁴⁺ red-emitting phosphor for high-quality backlight display applications [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(24): 19197-19205.
- [36] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Stable narrowband red phosphor K₃GaF₆:Mn⁴⁺ derived from hydrous K₂GaF₅·(H₂O) and K₂MnF₆ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(37): 9588-9596.
- [37] GAO J, ZHU H M, LI R F, *et al.* Moisture-resistant and highly efficient narrow-band red-emitting fluoride phosphor K₂NaGaF₆:Mn⁴⁺ for warm white LED application [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(26): 7906-7914.
- [38] YUAN J H, YANG X Y, LI T, *et al.* A strong zero phonon line of Mn⁴⁺ in a red-emitting phosphor BaGaF₅:Mn⁴⁺ [J]. *J. Lumin.*, 2022, 247: 118881-1-5.
- [39] ZHU M M, PAN Y X, HUANG Y Q, *et al.* Designed synthesis, morphology evolution and enhanced photoluminescence of a highly efficient red dodeca-fluoride phosphor, Li₃Na₃Ga₂F₁₂:Mn⁴⁺, for warm WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(3): 491-499.
- [40] LI J, YANG X Y, LI T, *et al.* Mn⁴⁺ non-equivalent doped fluoride phosphors with a short fluorescence decay time for backlighting [J]. *Dalton Trans.*, 2022, 51(6): 2512-2516.
- [41] JANSEN T, BAUR F, JÜSTEL T. Red emitting K₂NbF₇:Mn⁴⁺ and K₂TaF₇:Mn⁴⁺ for warm-white LED applications [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 644-652.
- [42] MING H, ZHANG J F, LIU S F, *et al.* A green synthetic route to K₂NbF₇:Mn⁴⁺ red phosphor for the application in warm white LED devices [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 86: 352-359.
- [43] WU J, LI Z Y, LUO L, *et al.* A facile two-step synthesis of an efficient narrow-band red-emitting K₂NbF₇:Mn⁴⁺ phosphor for warm white LEDs and its thermal quenching behavior [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 863: 158058-1-8.
- [44] 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.
- [45] 汪正良, 李童, 袁俊恒. 白光LED用K₂TaF₇:Mn⁴⁺红色发光晶体发光性能研究 [J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2021, 30(5): 488-492, 499.
WANG Z L, LI T, YUAN J H. Luminescence of red-emitting K₂TaF₇:Mn⁴⁺ crystals for white light-emitting diodes [J]. *J. Yunnan Minzu Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2021, 30(5): 488-492, 499. (in Chinese)
- [46] WANG Z L, WANG N, YANG Z Y, *et al.* Luminescent properties of novel red-emitting phosphor Na₃TaF₈ with non-equivalent doping of Mn⁴⁺ for LED backlighting [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192: 690-694.
- [47] 王兆武, 姬海鹏, 徐坚, 等. 白光LED用Mn⁴⁺激活红光荧光粉中锰离子价态表征研究进展 [J]. 发光学报, 2020, 41(10): 1195-1213.
WANG Z W, JI H P, XU J, *et al.* Advances in valence state analysis of manganese in Mn⁴⁺-activated red phosphors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1195-1213. (in Chinese)



张文睿(1999-),男,江苏南京人,硕士研究生,2022年于南京工业大学获得学士学位,主要从事Mn⁴⁺激活荧光材料的研究。

E-mail: WenruiZAG@163.com



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

E-mail: jihp@zzu.edu.cn



贺璐璐(1999-),女,河南洛阳人,硕士研究生,2022年于信阳师范学院获得学士学位,主要从事Mn⁴⁺激活荧光材料的研究。

E-mail: hll_zzu@163.com