

文章编号: 1000-7032(2023)12-2180-08

## $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 红光晶体发光性能及应用

蒋琼芳, 杨奇林, 李香归, 胡雪梅, 周 强, 汪正良\*

(云南民族大学 化学与环境学院, 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南昆明 650500)

**摘要:** 采用溶剂挥发法, 在室温条件下生长出掺不同浓度  $Mn^{4+}$  的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  红光晶体。样品在紫光区和蓝光区都表现出  $Mn^{4+}$  的特征宽带激发, 对应于其  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  和  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  能级跃迁。在蓝光激发下, 所有晶体都呈现出一系列窄带红光发射, 其中最强发射峰位于 631 nm 处。在这些晶体中, 样品  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 表现出最高效的红光发射, 其内外量子效率分别高达 97.2% 和 83.3%。值得一提的是, 该样品表现出荧光负热猝灭效应, 其在 120 °C 时的红光发射强度是室温时的 1.81 倍。所得晶体与  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:  $Ce^{3+}$ ) 组装的暖白光 LED 流明效率 (LE) 高达 180.9 lm/W、色温低至 3 859 K、显色指数为 91.3。与  $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$  组装成白光 LED 器件, LE 也达 101.5 lm/W, 显示色域为 NTSC (National Television System Committee) 标准值的 94%。因此  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体在白光 LED 照明及显示领域具有潜在应用前景。

**关键词:** 红光晶体; 氟化物; 发光性能; 白光 LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230224

## Luminescent Properties and Applications of $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ Red-emitting Crystals

JIANG Qiongfang, YANG Qilin, LI Xianggui, HU Xuemei, ZHOU Qiang, WANG Zhengliang\*

(Key Laboratory of Green-chemistry Materials in University of Yunnan Province, School of Chemistry & Environment,  
Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wangzhengliang@foxmail.com

**Abstract:** Herein,  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  red-emitting crystals doped with different amounts of  $Mn^{4+}$  were successfully grown by vaporizing the solvent at room temperature. These crystals exhibit two broad excitation bands in the UV and blue light regions, which are due to  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  and  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  transitions of  $Mn^{4+}$ . Meanwhile, they present a series of narrow-band red emissions with the strongest emission peak at 631 nm. Among these samples, the  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) sample exhibits the strongest emission intensity with a high internal quantum efficiency of 97.2% and a high external quantum efficiency of 83.3%. It is worth noting that  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) crystals show an obvious negative thermal effect. The emission intensity at 120 °C is 1.81 times higher than the initial value. The warm white LED based on  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) crystals and the commercial YAG:  $Ce^{3+}$  yellow phosphor shows excellent performance with a high luminous efficiency (LE) of 180.9 lm/W, a low correlated color temperature (3 859 K) and an ideal color rendering index (91.3). The white LED based on  $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$  also has a LE of 101.5 lm/W, and its color gamut is up to 94% of NTSC (National Television System Committee) standard value. Hence,  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  red-emitting crystals exhibit potential application in white LEDs.

**Key words:** red-emitting crystals; fluorides; luminescent properties; white LEDs

收稿日期: 2023-10-01; 修订日期: 2023-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(22165033); 云南省基础研究计划重点项目(202301AS070002)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22165033); Key Projects of Yunnan Basic Research Program (202301AS070002)

## 1 引 言

当前,基于“荧光转换”的白光 LED 固态光源已广泛应用于室内照明、工程照明等各领域<sup>[1-3]</sup>。然而,传统“荧光粉+有机树脂”制作工艺存在一些先天不足。首先,荧光粉由于存在大量的晶界和缺陷导致其对芯片的发光会产生大量的漫反射和散射损失,因而降低了白光 LED 器件的发光效率。其次,由于荧光粉与有机树脂所得的涂层导热及散热性差,在大电流工作下,会产生器件发光效率逐渐降低、光色偏移、树脂老化等问题<sup>[4]</sup>。这些缺点会因为器件功率增大而进一步被放大,从而限制其在一些高功率密度照明工程领域的应用前景<sup>[4]</sup>。为了克服这些问题,人们将荧光粉制作成发光陶瓷、发光玻璃、发光晶体用于取代荧光粉体材料<sup>[5-11]</sup>。相比于粉体材料,这些材料具有较高的化学稳定性和热稳定性,从而可以应用于大功率白光 LED 器件上。值得一提的是,发光晶体材料不但透光性能好、对光的漫反射及散射损失小,而且晶体表面缺陷少,从而更有利于获得高效的发光材料<sup>[12-13]</sup>。

红色荧光粉作为暖白光 LED 固态照明的重要组成部分,一直受到人们的广泛关注,它可以降低当前白光 LED 的色温,提高器件的显色指数,从而有利于获得高质量的室内照明用光源<sup>[14]</sup>。 $Mn^{4+}$  激活的氟(氧)化物红色荧光粉由于其发光效率高、激发带可与蓝光与 LED 芯片发射光谱完美匹配等优点,在白光 LED 上具有巨大的应用前景<sup>[15-20]</sup>。例如, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉作为重要的红光组分可应用于白光 LED 照明上<sup>[20]</sup>。然而,由于  $Mn^{4+}$  的化学稳定性差导致该类红色荧光粉耐水性低。此外,与其他发光粉体一样,其导热性低,因而在大功率 LED 芯片上的应用鲜有报道。为了拓宽该类红光材料的应用范围,一些掺  $Mn^{4+}$  氟化物红光晶体被开发出来<sup>[12-13,21-22]</sup>。该类晶体不但发光效率高,而且化学稳定性及热稳定性也得到了进一步提升,在大功率 LED 上具有应用前景。

在本工作中,我们采用溶剂挥发法在室温条件下生长出  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  红色发光晶体,详细研究了它的晶体结构和发光性能。在所有晶体中, $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体表现出非常高效的红光发射,其内外量子效率分别高达 97.2% 和 83.3%。除此以外,该晶体还表现非常高的荧光

热稳定性能,其在 180 °C 时的发射强度仍然高于室温的强度。最后,我们将该晶体分别与商业 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄粉以及  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 绿粉制作成白光 LED 器件,探讨其在白光 LED 照明及显示上的应用前景。

## 2 实 验

本工作所使用原料均为分析纯,没有进一步处理。YAG:Ce<sup>3+</sup> 和  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 分别从英特美光电(深圳)有限公司和日本三菱化学公司购买。 $K_2MnF_6$  的合成步骤参见我们早期工作<sup>[22]</sup>。我们在室温条件下成功生长出一系列掺不同  $Mn^{4+}$  浓度的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  红光晶体( $K_2MnF_6$  与  $H_2TiF_6$  的量比分别为 1:25,1:20,1:15,1:10,1:5,1:2.5)。以 1:10 的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体制备为例,首先将 0.489 mL  $H_2TiF_6$  (50%) 和 5 mL HF (40%) 混合,然后将 0.25 mmol  $K_2MnF_6$  和 10 mmol KF 加入到上述混合液中。剧烈搅拌至沉淀完全溶解。最后在室温避光条件下静置一周,即可得到橙色  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体。单一红光 LED 器件是利用环氧树脂胶将  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  红光晶体固化在 GaN 芯片上。对于白光 LED 器件制作,则事先将 YAG:Ce<sup>3+</sup> 或者  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 与环氧树脂胶混合均匀,涂敷在芯片表面,然后添加  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体,最后固化可得所需白光 LED 器件。LED 器件的光电性能是在 HSP6000 LED 快速高精度光色电测试系统上进行的,老化实验在温度为 85 °C、湿度为 85% 的恒温恒湿箱(BPS-50CL)中进行。

所得晶体的结构通过 X 射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance)进行表征;样品元素组成通过 X 射线能谱(FEI, QUANTA 200)获得;样品中  $Mn^{4+}$  的含量则是通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, EDX-8000)得到。样品的发光性能及量子效率在 FLS980 型荧光光谱仪上进行测试。

## 3 结果与讨论

图 1(a) 所示为我们在常温下所生长出的橙红色  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体,其尺寸处于毫米级。我们通过 XRF 手段确定所生长的晶体  $Mn^{4+}$  含量(如表 1),随着  $K_2MnF_6$  用量的增加,晶体中  $Mn^{4+}$  的浓度也在变大。通过 XRD 表征,所得红光晶体衍射峰与  $K_2TiF_6$  基质的标准卡片(JCPDS 08-0488)完全吻合(图 1(b)),这表明所得晶体具有单一物相,其晶体结构归属于六方晶系,空间群为  $P-3m1$

(164)。在该六方结构中,每个  $\text{Ti}^{4+}$  与 6 个  $\text{F}^-$  键合形成  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  八面体(图 1(c))。由于  $\text{Mn}^{4+}$  半径与  $\text{Ti}^{4+}$  半径相近,  $\text{Mn}^{4+}$  在该材料中应该占据  $\text{Ti}^{4+}$  格位。

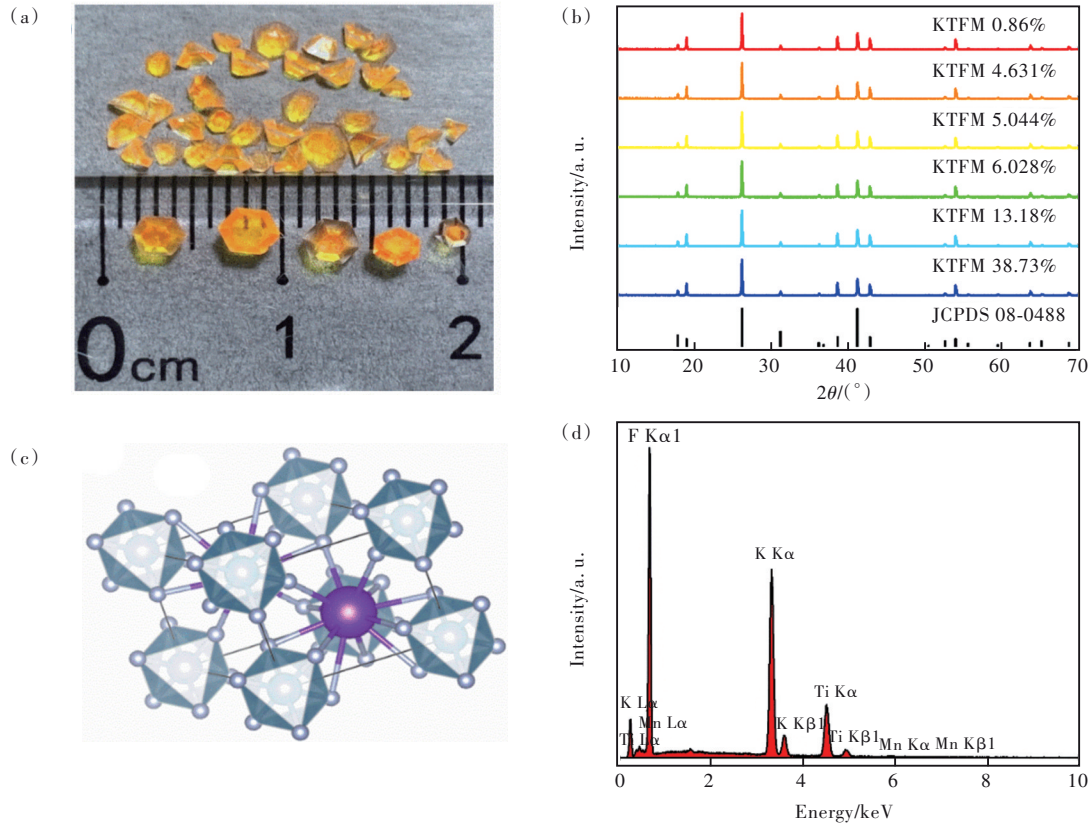


图 1 (a)  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体照片;(b)不同  $\text{Mn}^{4+}$  含量的红光晶体 XRD 衍射图;(c)  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  晶体结构;(d)  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 的 EDS 能谱。

Fig.1 (a) Picture of  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) crystals. (b) XRD patterns of  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  crystals doped with different amounts of  $\text{Mn}^{4+}$ . (c) Crystal structure of  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ . (d) EDS spectrum of  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ .

表 1  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  晶体中  $\text{Mn}^{4+}$  的含量

Tab. 1 The doping contents of  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  crystals

编号	$\text{K}_2\text{MnF}_6$ 与 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 的量比	$\text{Mn}^{4+}$ 的浓度/%
1	1:25	0.86
2	1:20	4.63
3	1:15	5.04
4	1:10	6.03
5	1:5	13.18
6	1:2.5	38.73

$\text{Mn}^{4+}$  的浓度会影响所掺杂的发光材料的发光性能,因此我们研究了含不同浓度  $\text{Mn}^{4+}$  的晶体的发光性能。图 2(a) 为所得红光晶体的激发光谱。样品的激发光谱由两个宽激发带组成,分别对应于  $\text{Mn}^{4+}$  的  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  和  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  能级跃迁。位于 460 nm 左右的激发带,半峰宽约为 60 nm,几乎可以完

图 1(d) 为样品  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 的 EDS 能谱图, K、Ti、F、Mn 四种元素均可以观察到,进一步证明  $\text{Mn}^{4+}$  已进入晶体的晶格之中。

全覆盖蓝光 GaN 芯片的发射。在这些晶体样品中,  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体的激发强度最高。由于  $\text{Mn}^{4+}$  的  ${}^3\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  能级跃迁受自旋和宇称禁阻影响,在 460 nm 的蓝光激发下,所有晶体都表现出窄带红光发射(图 2(b))。其中位于 620 nm 左边的三组发射峰归于  $\text{Mn}^{4+}$  的反斯托克斯(Anti-Stocks)  $\nu_3$ 、 $\nu_4$ 、 $\nu_6$  跃迁振动模式,而右边长波长方向的三组发射峰则起源于  $\text{Mn}^{4+}$  的斯托克斯(Stocks)  $\nu_6$ 、 $\nu_4$ 、 $\nu_3$  跃迁振动模式。由于  $\text{Mn}^{4+}$  在  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  晶体结构中处于  $[\text{MnF}_6]^{2-}$  八面体中心,具有较高的对称性,因此其零声子振动线(ZPL)很弱。随着  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂浓度的改变,样品发射峰形及位置没有明显的变化,但它们的发射强度不同。在这些样品中,  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体的红光发射最强(图 2(c))。随着  $\text{Mn}^{4+}$  浓度的进一步提高,  $\text{Mn}^{4+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  之间的非辐射跃迁几率增大,从而出现了浓

度猝灭现象。图 2(d) 为所得 6 种  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体的内外量子效率对比图。随着  $Mn^{4+}$  含量的增加, 样品的内量子效率 (IQE) 和外量子效率 (EQE) 依次增加。当  $Mn^{4+}$  的掺杂浓度达到 13.18% 时,  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体的 IQE 和 EQE 分别高达 97.2% 和 83.3%, 高于绝大多数  $Mn^{4+}$  激活的同类型氟化

物红色荧光粉 (如  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$  的外量子效率分别为 74%、54%)<sup>[23]</sup>。 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体表现出如此高的发光效率, 一方面与其高浓度的掺杂有关, 另一方面与其表面较少的缺陷有关。随着  $Mn^{4+}$  浓度的进一步提高, 由于浓度猝灭, 样品的内外量子效率明显下降。

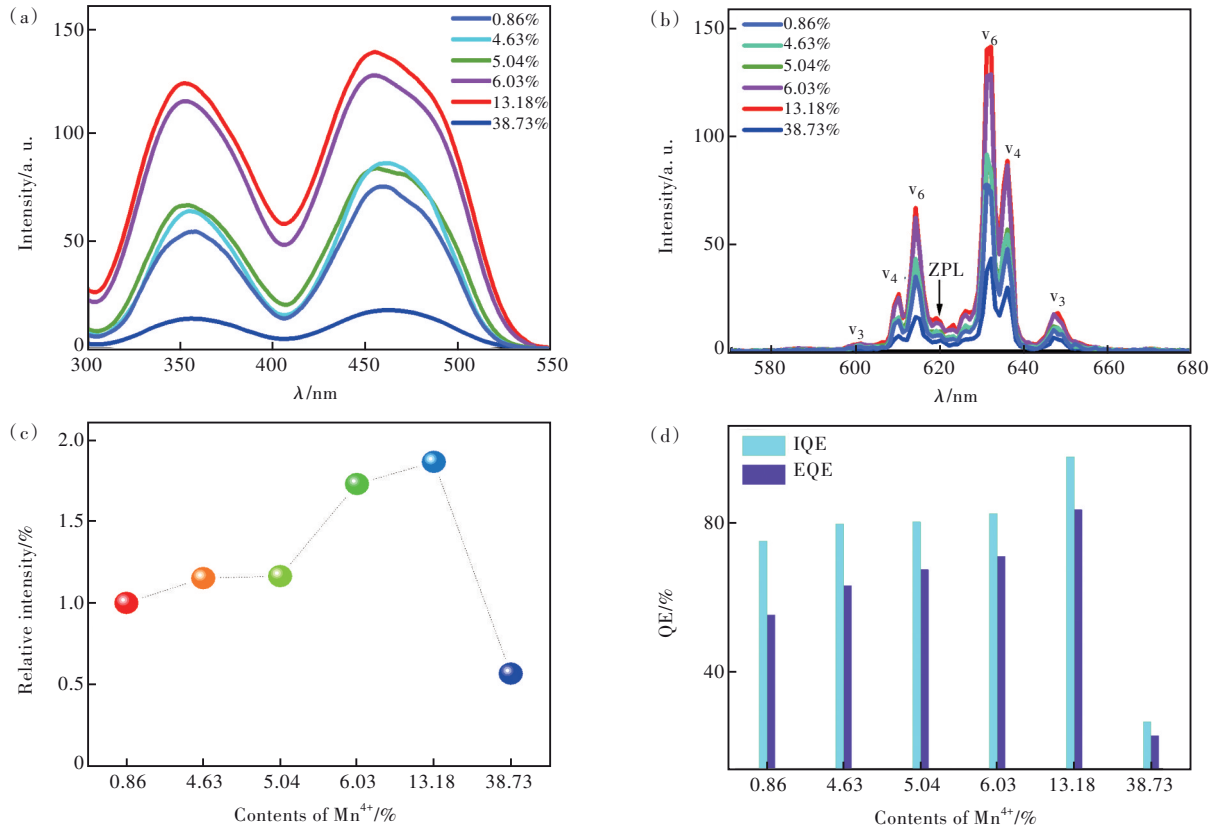


图 2 (a)~(b) 掺不同浓度  $Mn^{4+}$  的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体的激发和发射光谱; (c) 发射强度与  $Mn^{4+}$  浓度的关系曲线; (d) 内外量子效率与  $Mn^{4+}$  浓度的关系 ( $\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 631 \text{ nm}$ )。

Fig.2 (a)~(b) Excitation and emission spectra of  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  crystals doped with different amounts of  $Mn^{4+}$ . (c) Dependence of emission intensity on the content of  $Mn^{4+}$ . (d) Dependence of quantum efficiency on the content of  $Mn^{4+}$  ( $\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 631 \text{ nm}$ ).

由于白光 LED 器件在通电工作时, 芯片工作温度可能高达  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 从而影响荧光粉的发光效率, 因此我们研究了  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体的变温发光性能。如图 3(a) 为  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 在不同温度下的发射光谱, 样品峰形几乎一致, 没有明显的位移, 但样品的发射却表现出负热效应 (图 3(b))。随着温度升高,  $Mn^{4+}$  的反斯托克斯发射强度 ( $I_a$ ) 和斯托克斯发射 ( $I_s$ ) 都在增强, 从而引起晶体红光发射强度 ( $I_e$ ) 随温度升高而增大, 这一现象可以用以下公式进行描述<sup>[24]</sup>。

$$I_a(T) = D \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}, \quad (1)$$

$$I_s(T) = D \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}, \quad (2)$$

其中,  $D$  为比例系数,  $\hbar\omega$  为声子耦合能量,  $T$  为温度,  $k$  为玻尔兹曼常数。  $Mn^{4+}$  的温度猝灭效应同时受到声子耦合作用和  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  非辐射跃迁影响 (图 3(c))。随着温度的升高, 声子耦合作用和  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  非辐射跃迁几率都在增加。在  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体光谱中, 当温度低于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 以声子耦合作用占主导, 从而样品的发射强度在逐渐增强。当温度超过  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Mn^{4+}$  的  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  非辐射跃迁几率超过声子耦合作用, 从而可以观察到明显的温度猝灭现象, 这与文献报道基本一

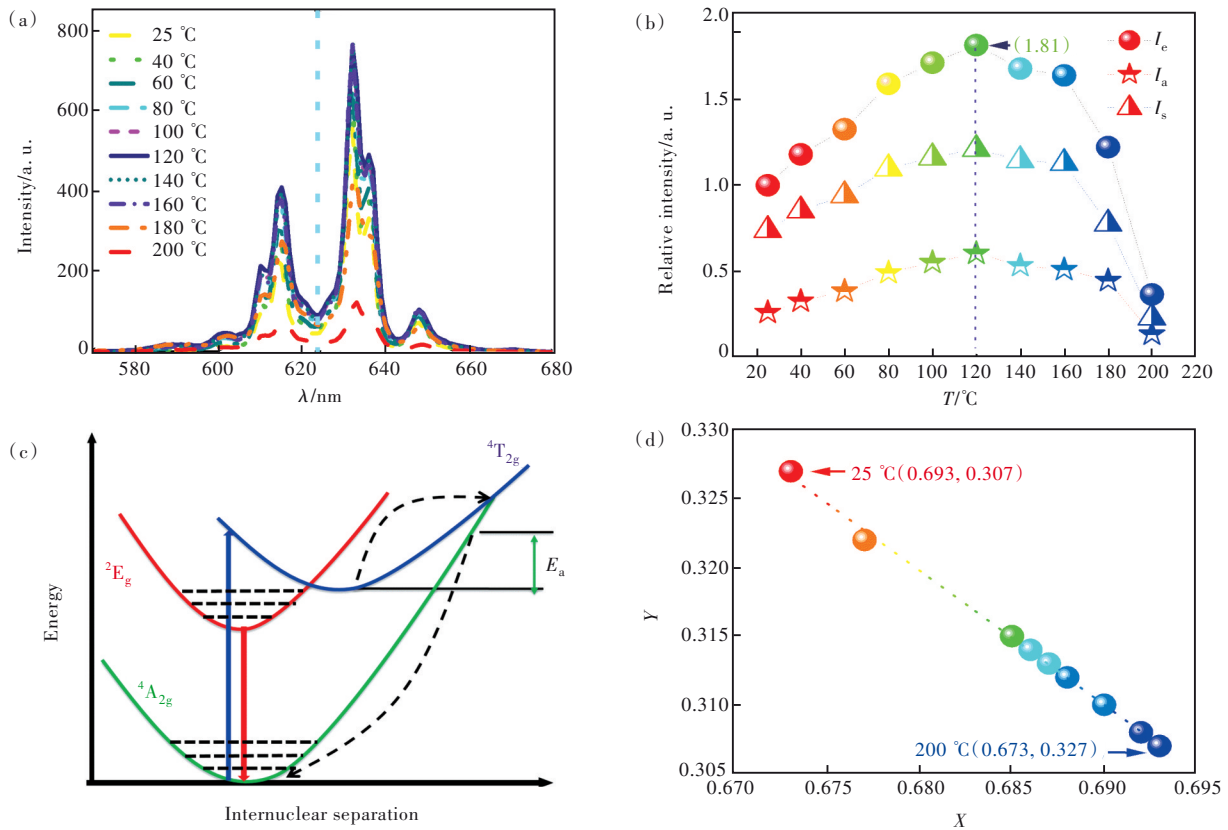


图 3 (a)  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体的变温光谱; (b) 发射强度随温度变化曲线; (c) 荧光温度猝灭示意图; (d) 色坐标值变化图。

Fig.3 (a) Emission spectra of  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) crystals at different temperatures. (b) Dependence of emission intensity on the temperature. (c) Configuration coordinate diagram. (d) CIE coordinates at different temperatures.

致<sup>[24-25]</sup>。在 120 °C 时, 样品发射强度是室温的 1.81 倍。即使在 180 °C 时其发射仍然高于室温的强度, 因此该种红光材料具有非常优异的热稳定性。随着温度的升高, 样品的红光 CIE 色坐标值会发生轻微偏移(图 3(d))。样品的色坐标差( $\Delta E$ )可以通过以下公式(3)~(6)进行计算<sup>[26]</sup>:

$$\Delta E = \sqrt{(u_t' - u_0')^2 + (v_t' - v_0')^2 + (w_t' - w_0')^2}, \quad (3)$$

$$u' = 4x/(3 - 2x + 12y), \quad (4)$$

$$v' = 9y/(3 - 2x + 12y), \quad (5)$$

$$w' = 1 - u' - v', \quad (6)$$

在以上公式中,  $x, y$  为色坐标值, 0 和  $t$  表示 25 °C 和其他实验温度, 不同温度下的  $\Delta E$  计算结果列在表 2 中。在 120 °C, 样品的  $\Delta E$  也仅为 0.022 1, 这表明  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体的发光具有良好的色稳定性。

为了讨论  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  红光晶体材料在 LED 上的应用前景, 我们首先制作出单一红色 LED 以及与 YAG 黄粉复合的白光 LED 器件。图 4(a) 所示为所得单一红光 LED 的发光光谱, 图中系列窄

表 2 不同温度下  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体的色偏移值  
Tab.2 The color coordinate offset ( $\Delta E$ ) of  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) at different temperatures

温度/°C	CIE 色坐标 ( $x, y$ )	$\Delta E$
25	(0.693, 0.307)	/
40	(0.692, 0.308)	0.002 8
60	(0.690, 0.310)	0.008 4
80	(0.688, 0.312)	0.013 9
100	(0.686, 0.314)	0.019 4
120	(0.685, 0.315)	0.022 1
140	(0.687, 0.313)	0.016 8
160	(0.688, 0.312)	0.013 9
180	(0.677, 0.322)	0.039 3
200	(0.673, 0.327)	0.045 2

带发射峰归属于  $\text{Mn}^{4+}$  的红光发射, GaN 芯片的蓝光发射完全被晶体吸收并转化为明亮的红光。在 20 mA 电流驱动下, 该红光 LED 流明 (LE) 达 58.6 lm/W。图 4(a) 中曲线 (ii) 为暖白光 LED 器件光谱, 可以看出随着  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (13.18%) 晶体的使用, 明显优化了器件的发光性能, 其显色指数高达 91.3, 色温低至 3 859 K; 同时, 器件仍然保持非

高的 LE (高达 180.9 lm/W)。这些结果表明  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体是一种高效的红光材料。我们将该白光 LED 器件在 85% 的湿度以及 85 °C 条件下进行了 5 周老化实验, 其相关光电参数列在表 3 中。随着老化时间的延长, LE 在慢慢下降 (图 4(b))。35 天后, 器件的 LE 仍能维持在

95.3 lm/W。此外, 我们还将该红光晶体与  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 绿粉组装成白光 LED 器件 (图 4(c)), 器件 LE 也高达 101.5 lm/W, 显示色域可达 NTSC 标准值的 94% (图 4(d))。这些结果表明  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 红光晶体在白光 LED 照明及显示方面具有潜在应用价值。

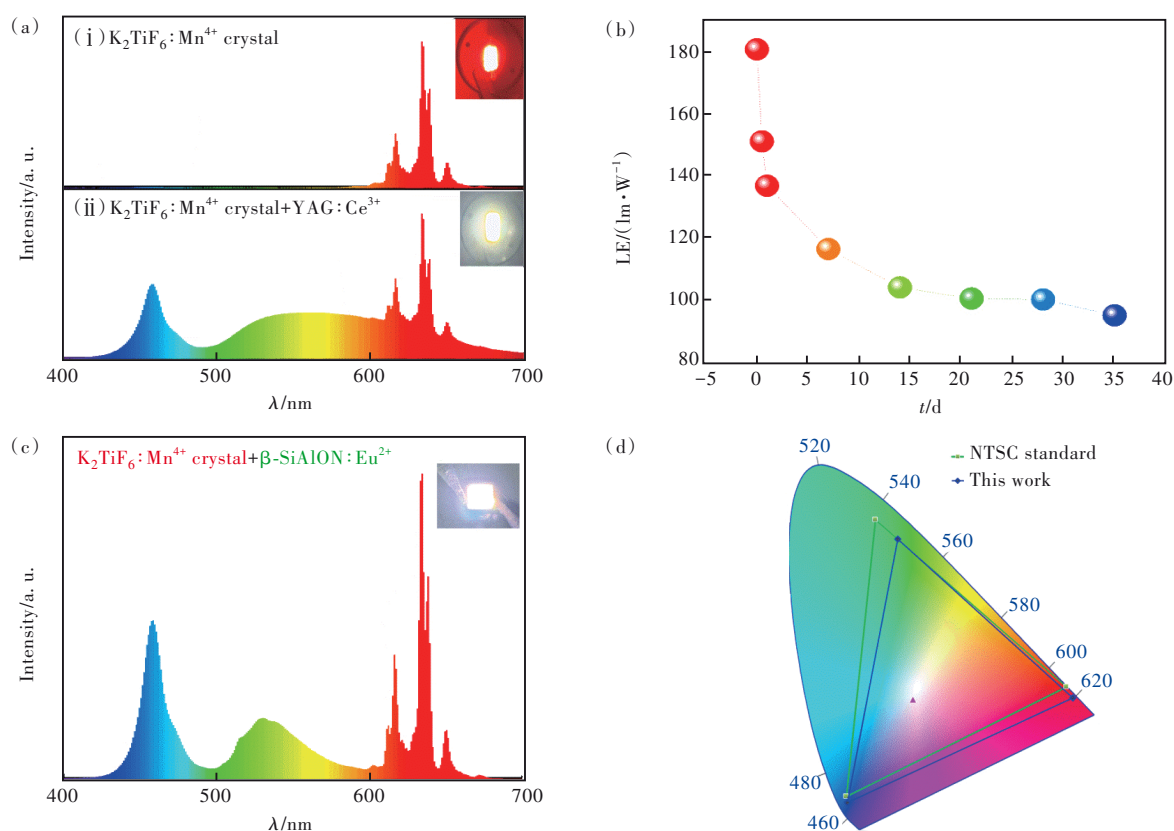


图 4 (a) 基于  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体单一红色 LED 及暖白光 LED 发光光谱; (b) 在温度为 85 °C 和湿度为 85% 条件下白光 LED 器件的 LE 随时间变化曲线; (c) 基于  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  红光晶体与  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 制作的白光 LED 器件发光光谱; (d) 白光 LED 器件色域图。图 4(a)、(c) 中的插图为器件点亮照片。

Fig.4 (a) Luminescent spectra of red LED and warm white LED based on  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) crystals. (b) Dependence of LE on the aging time. (c) Luminescent spectrum of white LED based on  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  and  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>. (d) Gamut diagram of the white LED. The inserted pictures in Fig.4(a), (c) are the luminance photographs of LEDs.

表 3  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  晶体和 YAG:Ce<sup>3+</sup> 封装的暖白光 LED 器件在高温高湿条件下的老化结果

Tab.3 Photoelectric parameters of the white LED based on  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  and YAG:Ce<sup>3+</sup> at different aging time

时间/d	色温/K	显色指数	色坐标值(x, y)	LE/(lm·W <sup>-1</sup> )
	3 859	91.3	(0.384, 0.370)	180.9
0.5	3 904	89.9	(0.383, 0.373)	151.3
1	4 030	88.4	(0.378, 0.372)	137.0
7	4 425	83.8	(0.364, 0.367)	116.6
14	4 872	79.4	(0.350, 0.362)	104.3
21	4 944	78.9	(0.348, 0.361)	100.7
28	4 973	78.5	(0.347, 0.361)	100.4
35	4 896	78.2	(0.349, 0.364)	95.3

## 4 结 论

在室温条件下通过溶剂挥发法, 我们成功生长出掺不同浓度  $Mn^{4+}$  的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  橙色晶体。其中  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (13.18%) 晶体红光发射最强, 外量子效率高达 83.3%。同时, 该晶体表现出优异的荧光热稳定性能, 即使在 180 °C 时, 样品的红光发射强度仍高于室温强度。将其与黄色荧光粉 YAG:Ce<sup>3+</sup> 制作成暖白光 LED 器件, 在 20 mA 电流驱动下, 器件 LE 高达 180.9 lm/W, 色温为 3 859 K, 显色指数 91.3。利用该晶体与  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 制作

的白光 LED 器件显示色域也高达 NTSC 标准值的 94%, 因此  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  晶体可作为高效红光材料用于白光 LED 上。

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.20230224>.

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(13): 11474-11513.
- [ 2 ] WEI Y, CHENG Z Y, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1): 310-350.
- [ 3 ] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016, 84: 59-117.
- [ 4 ] 郑哲涵, 张翔, 徐小科, 等. 基于  $\text{Ce}^{3+}$ :YAG 透明陶瓷的大功率 LED 和 LD 照明原型器件的发光性能: 厚度和表面粗糙度的影响 [J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1411-1420.  
ZHENG Z H, ZHANG X, XU X K, *et al.* Thickness and surface roughness effect on lighting performance of  $\text{Ce}^{3+}$ :YAG transparent ceramics based high power LED and LD lighting prototype devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(11): 1411-1420. (in Chinese)
- [ 5 ] ZHOU T Y, HOU C, ZHANG L, *et al.* Efficient spectral regulation in  $\text{Ce}:\text{Lu}_3(\text{Al}, \text{Cr})_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Ce}:\text{Lu}_3(\text{Al}, \text{Cr})_5\text{O}_{12}/\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  transparent ceramics with high color rendering index for high-power white LEDs/LDs [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2021, 10(5): 1107-1118.
- [ 6 ] 周泽华, 黄集权, 陈剑, 等.  $\text{Ga}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  掺杂  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$  透明陶瓷的荧光性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(12): 1928-1937.  
ZHOU Z H, HUANG J Q, CHEN J, *et al.* Analysis of  $\text{Ga}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  substitution on luminescence property of  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$  transparent ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1928-1937. (in Chinese)
- [ 7 ] LI S X, TANG D M, TIAN Z F, *et al.* New insights into the microstructure of translucent  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  phosphor ceramics for solid-state laser lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(5): 1042-1051.
- [ 8 ] 李江, 李方圆, 刘欣, 等. 固态照明/显示用荧光陶瓷研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 580-604.  
LI J, LI W Y, LIU X, *et al.* Research progress on phosphor ceramics for solid-state lighting/display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 580-604. (in Chinese)
- [ 9 ] 张立振, 王子豪, 黄娇, 等. 高长径比  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  荧光陶瓷纤维的制备及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2021, 42(12): 1891-1899.  
ZHANG L Z, WANG Z H, HUANG J, *et al.* Fabrication and photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic fiber with high aspect ratio [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(12): 1891-1899. (in Chinese)
- [ 10 ] ZHAO J Z, MOU Y, YU Z K, *et al.* Microstructured interface modification of laser-driven phosphor-in-glass-film for ultra-high-efficiency white lighting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 960: 170744.
- [ 11 ] 司帅晨, 黄霖, 王静.  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  荧光玻璃陶瓷及其在激光照明中的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1549-1558.  
SI S C, HUANG L, WANG J.  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  luminescent glass ceramics applicable to laser lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10): 1549-1558. (in Chinese)
- [ 12 ] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Ultrafast green ion-exchange and short lifetime of efficient  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$  millimeter-sized single crystal for backlight displays [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 847: 156550.
- [ 13 ] ZHOU Y Y, YU C K, SONG E H, *et al.* Three birds with one stone:  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  single crystal phosphors for high-power and laser-driven lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(23): 2000976.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷, 等.  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors

- [J]. *Sci. Sinica Technol.*, 2017, 47(11): 1111-1125. (in Chinese)
- [16] 姬海鹏, 张宗涛, XU Jian, 等.  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{4+}$ -activated oxyfluoride phosphors [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020, 35(8): 847-856. (in Chinese)
- [17] BRIK Mikhail G, 马崇庚, SRIVASTAVA Alok M, 等. 用于固态照明的  $\text{Mn}^{4+}$  离子光谱学 [J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1011-1029.
- BRIK M G, MA C G, SRIVASTAVA A M, *et al.*  $\text{Mn}^{4+}$  ions for solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1011-1029. (in English)
- [18] ZHOU Y, WANG X M, WANG C P, *et al.* A strong zero-phonon line red phosphor  $\text{BaNbF}_7:\text{Mn}^{4+}$  for white LEDs [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(18): 3371-3378.
- [19] 陈孔岚, 张学亮, 宋恩海, 等.  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  窄带红色荧光粉的发光性能及其高显指暖白光 LED 应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 259-270.
- CHEN K L, ZHANG X L, SONG E H, *et al.* Luminescence properties of narrow-band red phosphor  $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  for warm white light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 259-270. (in Chinese)
- [20] OH J H, KANG H, EO Y J, *et al.* Synthesis of narrow-band red-emitting  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  phosphors for a deep red monochromatic LED and ultrahigh color quality warm-white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(3): 607-615.
- [21] 周亚运, 明红, 赵逸飞, 等. 高效高稳定  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  红光单晶 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1559-1568.
- ZHOU Y Y, MING H, ZHAO Y F, *et al.* Preparation and luminescent properties of  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  single crystal for laser lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10): 1559-1568. (in Chinese)
- [22] WANG Z L, YANG Z Y, WANG N, *et al.* Single-crystal red phosphors: enhanced optical efficiency and improved chemical stability for wLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901512.
- [23] NGUYEN H D, LIU R S. Narrow-band red-emitting  $\text{Mn}^{4+}$ -doped hexafluoride phosphors: synthesis, optoelectronic properties, and applications in white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(46): 10759-10775.
- [24] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4312.
- [25] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red  $\text{Mn}^{4+}$  luminescence in  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride LED phosphors [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2018, 7: 8.
- [26] WU W L, FANG M H, ZHOU W L, *et al.* High color rendering index of  $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3) 935-939.



蒋琼芳(1994-),女,云南曲靖人,硕士研究生,2020年于西南大学(函授)本科毕业,主要从事无机发光材料制备与应用的研究。

E-mail: 1019931987@qq.com



汪正良(1977-),男,安徽东至人,博士,教授,硕士生导师,2006年于中山大学获得博士学位,主要从事无机发光材料与器件的研究。

E-mail: wangzhengliang@foxmail.com