

文章编号: 1000-7032(2024)01-0094-09

## 亚微米尺寸 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 红色荧光粉的 沉淀法合成及其发光性能

张鑫鑫<sup>1,2</sup>, 宋建宇<sup>1\*</sup>, 雷云龙<sup>2</sup>, 沈龙海<sup>1\*</sup>, 张亮亮<sup>2\*</sup>

(1. 沈阳理工大学 理学院, 辽宁 沈阳 110159;

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 亚微米尺寸  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉被认为是 Micro-LED 显示领域的变革性技术, 但是小粒径  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉的合成技术不成熟, 难以实现亚微米尺度下的高效发光。因此, 本文报道了一种亚微米级  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉的沉淀合成新方法。经荧光光谱分析, 该荧光粉在 450 nm 蓝光激发下展现出典型的  $Mn^{4+}$  红色发光, 其内量子效率高达 94.9%。经扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 合成的荧光粉粒径分布在 150 ~ 450 nm 范围。该荧光粉具备良好的热猝灭性能, 在 443 K 可保持室温发光强度的 102%。将绿色荧光粉  $\beta$ -sialon:  $Eu^{2+}$  和  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  混合涂覆在蓝光芯片上制成白光 LED, 其色域覆盖范围达到 133% NTSC, 在驱动电流从 10 mA 增加到 120 mA 的情况下, 色温波动 ~10%、显色指数波动 ~2%, 总体性能保持稳定。本文将为亚微米尺寸  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉的合成提供新的方法, 以促进 Micro-LED 显示技术的进一步发展。

**关键词:** 荧光粉; 亚微米尺寸; Micro-LED; 合成方法

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230262

## Synthesis and Luminescence Properties of Submicron $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ Red Phosphor by Precipitation Method

ZHANG Xinxin<sup>1,2</sup>, SONG Jianyu<sup>1\*</sup>, LEI Yunlong<sup>2</sup>, SHEN Longhai<sup>1\*</sup>, ZHANG Liangliang<sup>2\*</sup>

(1. School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: Jianyu.song@aliyun.com; shenlonghai@sylu.edu.cn; zhangliangliang@ciomp.ac.cn

**Abstract:** Sub-micrometer-sized  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  phosphors hold transformative potential in the Micro-LED display industry. However, the synthesis of small-diameter  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  phosphors remains a challenge due to immature technology, hindering efficient luminescence at the sub-micrometer scale. This paper introduces a novel method for synthesizing sub-micrometer-sized  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  phosphors via precipitation. Fluorescence spectroscopy analysis reveals that the phosphor displays typical  $Mn^{4+}$  red emission under 450 nm blue light excitation, with an internal quantum efficiency reaching 94.9%. SEM observation indicates that the synthesized phosphor particles exhibit a size distribution between 150 nm and 450 nm. The phosphor demonstrates excellent thermal quenching performance, maintaining 102% of the initial luminescence intensity at 443 K. A white LED was fabricated by combining green phosphor

收稿日期: 2023-10-27; 修订日期: 2023-11-11

基金项目: 国家自然科学基金 (U22A20139, 11974346, 12074373, 12074374, 12274304, 52072361, 52102192); 国家重点研发计划 (2021YFB3502701); 中国科学院青年创新促进会 (2020222); 吉林省自然科学基金 (SKL202302024, 20220101208JC, 20230101123JC); 吉林省重点研发项目 (20210201024GX); 长春市科技规划项目 (21ZGY05); 中国科学院透明光功能无机材料实验室开放课题基金资助项目; 安徽省重点科技项目 (2021e03020007)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (U22A20139, 11974346, 12074373, 12074374, 12274304, 52072361, 52102192); National Key R&D Program of China (2021YFB3502701); Youth Innovation Promotion Association CAS (2020222); Natural Science Foundation of Jilin Province (SKL202302024, 20220101208JC, 20230101123JC); Key Research and Development Program of Jilin Province (20210201024GX); Changchun Science and Technology Planning Project (21ZGY05); the Opening Project Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Material, Chinese Academy of Sciences; The Major Science and Technology Project of Anhui Province (2021e03020007)

$\beta$ -sialon:  $Eu^{2+}$  and  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  and applying it to a blue chip. The color gamut coverage achieved 133% NTSC, and the color temperature and color rendering index fluctuated by approximately 10% and 2% respectively when the driving current increased from 10 mA to 120 mA, indicating overall stable performance. This paper offers fresh insights into the synthesis of sub-micrometer-sized  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  phosphors, contributing to the advancement of Micro-LED display technology.

**Key words:** phosphor; submicron-size; Micro-LED; synthesis

## 1 引 言

Mirco-LED被认为是下一代显示技术,在AR/VR微显示器、弯曲或柔性电视屏幕、生物医学设备等领域都具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。这是因为相比传统的液晶显示(LCD)和有机发光二极管显示(OLED),Mirco-LED具有对比度高、色域广(140% NTSC)、寿命长、响应时间短(ns)、功耗低(为30%~40% LCD、50% OLED)等显著优势<sup>[4-7]</sup>。但是目前Mirco-LED显示技术尚不成熟,尤其是红光Micro-LED存在效率低、价格高的问题,限制了Mirco-LED显示技术的发展。为此,新型的“颜色转换层”技术被提出,即将光转换材料涂覆在蓝光Mirco-LED上,把蓝光转换成红光<sup>[8-10]</sup>。然而,由于蓝光Mirco-LED芯片的尺寸只有几十微米,因此传统的大粒径荧光粉无法在Mirco-LED领域直接应用,会导致发光层涂覆不均匀的问题。经过技术探索,目前业内公认的荧光粉尺寸应该小于亚微米级。

早期探索的颜色转换层材料是量子点,因为其具有极小的尺寸,同时具备亮度高、能耗低等优点<sup>[11]</sup>,但是由于量子点的稳定性较差,而特殊防护工艺会造成成本大幅上升以及量子点含有有毒成分的问题,导致量子点方案至今无法商用<sup>[12]</sup>。因此,业内将研究目标转移到荧光粉上。传统LCD上使用的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF:  $Mn^{4+}$ )红色荧光粉发光谱带窄,同时化学性质稳定、成本低,是一种理想的显示用荧光粉<sup>[13-15]</sup>。GE公司将KSF:  $Mn^{4+}$ 方案与量子点方案进行了对比,发现使用KSF:  $Mn^{4+}$ 方案具有效率更高、色域更广、工艺更简单、成本更低且可以直接片上集成等优势,因此GE公司将亚微米级KSF:  $Mn^{4+}$ 定义为Micro-LED显示的变革性技术。然而,由于目前小粒径KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉的合成困难,且随着粒径尺寸的下降,出现发光效率快速下降的问题。因此,开发高效亚微米级KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉的合成技术成为业界的难点和

热点。

目前,关于小尺寸KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉合成方法的报道并不多。2018年,Hou等<sup>[16]</sup>通过沉淀法将KF、 $NH_4F$ 和 $K_2MnF_6$ (KMF)溶解在纯水中,搅拌30 min后加入HCl,30 min后加入正硅酸乙酯,反应3 h后,将沉淀物用甲醇洗涤数次得到粒径2~5  $\mu m$ 的KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉。2020年,Xu等<sup>[17]</sup>通过共沉淀法合成KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉;将 $NH_4F$ 与KMF溶解在去离子水中,随后加入 $HNO_3$ 和正硅酸乙酯并搅拌,最后加入KF水溶液,收集KSF:  $Mn^{4+}$ 黄色沉淀物,测得粒径为1~2  $\mu m$ 。2021年,Li等<sup>[18]</sup>通过水热法合成粒径2~5  $\mu m$ 的KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉。通过将 $KF \cdot H_2O$ 和 $KMnO_4$ 及HF溶液搅拌10 min,然后加入 $K_2SiF_6$ (KSF)粉末,搅拌30 min,将混合溶液转移到高压罐中,120  $^\circ C$ 保持10 h,待自然冷却后过滤洗涤得到样品。2022年,Son等<sup>[19]</sup>通过共沉淀法将 $KF \cdot H_2O$ 和十二烷基苯磺酸钠溶解在HF溶液中,并冷却至3  $^\circ C$ ,再配备正硅酸乙酯、油酸、乙醚混合溶液,将上述两种溶液混合后滴加 $H_2O_2$ 溶液,直至紫色溶液变为黄色,得到粒径~165 nm的KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉。2023年,Tian等<sup>[20]</sup>通过微波辅助法合成方法,将KMF加入到 $KHF_2$ 溶液中制备出 $KHF_2:Mn^{4+}$ 前驱体,再将正硅酸乙酯、乙醇、乙酸混合溶液与 $KHF_2:Mn^{4+}$ 前驱体溶液通过微波辅助合成策略,制备出粒径小于0.2  $\mu m$ 的KSF:  $Mn^{4+}$ 荧光粉。Lin等<sup>[9]</sup>采用溶胶-凝胶和阳离子交换法,首先将正硅酸乙酯水解与 $KHF_2$ 、乙酸混合后制成前驱体KSF,再将前驱体烘干与KMF进行研磨得深褐色胶体,最后通过乙醇、醋酸、过氧化氢组成的漂白液反复洗涤离心得到KSF:  $Mn^{4+}$ 红色荧光粉。

然而,这些方法所合成的粉体效率低,并且操作复杂、反应时间长,限制了其商业化应用。因此本文开发了一种新的沉淀法,具有简单可控、反应时间短(30 min),实现亚微米尺寸(150~450 nm)、内量子效率高达94.9%的特点,并且合成的KSF:

$Mn^{4+}$  荧光粉在 300 ~ 463 K 范围内具有良好的热稳定性。本文详细讨论了通过该新方法获得的 KSF:  $Mn^{4+}$  荧光粉的发光性能以展示该合成方法的优势。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

$K_2MnF_6$  (KMF) 采用文献[21]的方法合成。以 KMF 为 Mn 源, 采用沉淀法合成了一系列亚微米级  $K_2Si_{1-x}Mn_xF_6$  ( $x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$ ) 荧光粉: 将 1.9754 g 的 KF 溶解于 20 mL (40%) 的氢氟酸 (HF) 溶液中, 并冷却至  $-2^\circ C$ , 待 KF 溶解后向该溶液中加入一定量的 KMF, 并滴加 50  $\mu L$  Tween 80, 搅拌 10 min; 溶液由无色变为明黄色后, 倒入 10 mL 乙醇、2 mL 正硅酸乙酯、0.5 mL 油酸, 继续反应 10 min, 溶液变成黄色后以 6000 r/min 离心。所得粉末用乙醇清洗两次, 真空干燥后得到 KSF:  $Mn^{4+}$  固体粉末。

### 2.2 样品表征

用粉末 X 射线衍射仪 (德国 Bruker D8) 在电压 40 kV、电流 30 mA、辐射源为铜靶、辐射线为

$K\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) 情况下采集了 X 射线衍射图 (XRD)。利用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 型, 日本) 和能谱仪 (EDS) 观察了样品的微观形貌和元素图谱。用 CARY630 测量了 300 ~ 1000  $cm^{-1}$  范围内的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)。漫反射光谱通过配备积分球的 UV-Vis-NIR 分光光度计 (UV-3600plus, 岛津, 日本) 获得。利用 PLS900 获得发光和激发光谱。温度特性测量采用 450 nm 的激光器和 HMS600E 控温平台得到光谱数据。样品的荧光寿命由荧光衰减曲线得到, 使用一套光学参量振荡器系统发出的脉冲激光作为激发源, 通过 Tektronix 电子示波器记录。封装的 KSF:  $Mn^{4+}$  LED 光电性能测试使用 HAAS 2000 光电测量系统以及与之配备的精密直流温流稳压电源、LED 夹具和积分球。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物质结构

图 1(a) 为通过沉淀法制备的 KSF:  $Mn^{4+}$  荧光粉的 XRD 图谱, 所有样品的 XRD 衍射峰与 KSF 标准卡片 PDF#75-0694 一致, 表明  $Mn^{4+}$  掺杂后的

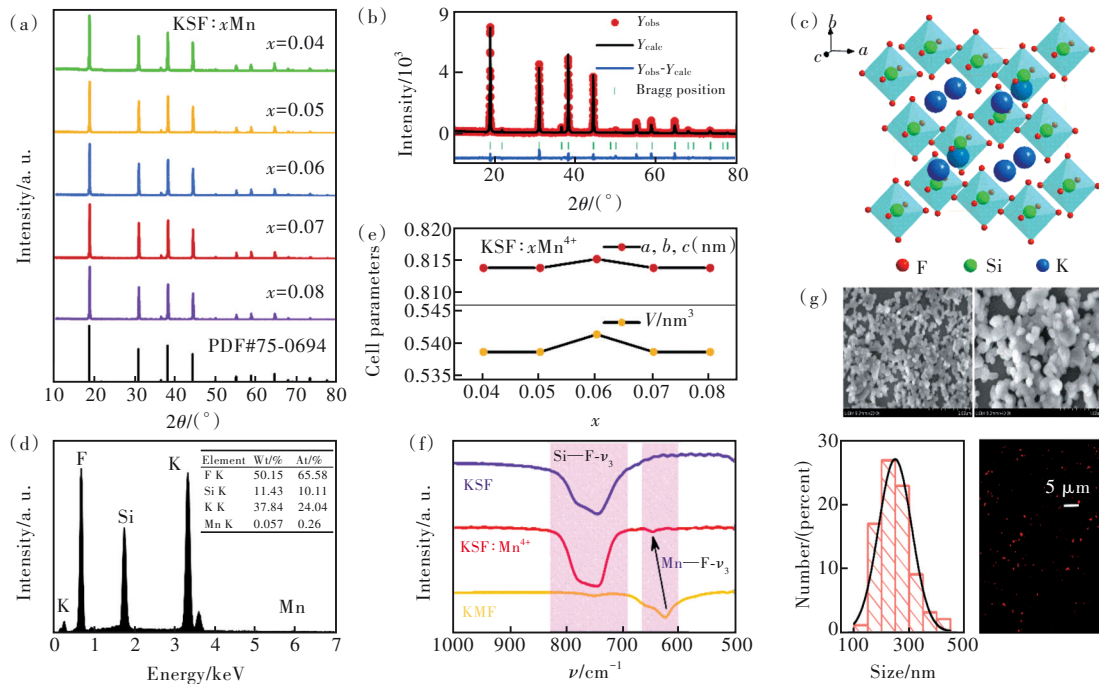


图 1 (a) 沉淀法 KSF:  $xMn^{4+}$  荧光粉的 XRD 谱; (b) KSF:  $0.07Mn^{4+}$  的 Rietveld 精修图; (c) 晶体结构图; (d) KSF:  $0.07Mn^{4+}$  的 EDS 能谱; (e) KSF:  $xMn^{4+}$  的晶胞参数; (f) KSF:  $Mn^{4+}$ 、KMF、KSF 的傅里叶红外光谱; (g) KSF:  $Mn^{4+}$  的 SEM 图像、尺寸分布图以及在 450 nm 光激发下显微镜发光照片

Fig.1 (a) XRD pattern of KSF:  $xMn^{4+}$  phosphor obtained by precipitation method. (b) Rietveld refinement of KSF:  $0.07Mn^{4+}$ . (c) The crystal structure diagram of KSF. (d) EDS spectrum of KSF:  $0.07Mn^{4+}$ . (e) KSF:  $xMn^{4+}$  cell parameters. (f) FT-IR spectra of KSF:  $Mn^{4+}$ , KMF and KSF. (g) SEM image of KSF:  $Mn^{4+}$ , size distribution and microscope luminescence photo under 450 nm excitation

$KSF:Mn^{4+}$ 均是纯相。 $KSF:0.07Mn^{4+}$ 的Rietveld精修图谱如图1(b)所示,其中 $R_p = 8.85\%$ 、 $R_{wp} = 12.9\%$ 。根据精修数据得到 $KSF:0.07Mn^{4+}$ 的晶体结构,如图1(c)所示。结果表明,Si—F和K—F键长分别为0.176 78 nm和0.288 82 nm。该结果与2015年Göbel等<sup>[22]</sup>计算的KSF结构中Si—F和K—F键长一致,表明本文通过沉淀法合成的亚微米 $KSF:Mn^{4+}$ 晶体结构与微米级 $KSF:Mn^{4+}$ 一致。图1(d)为样品 $KSF:0.07Mn^{4+}$ 的EDS图谱,K、Si、F元素的摩尔分数分别为65.58%、10.11%、24.04%,符合 $KSF_2:1:6$ 的化学计量比;同时也检测到了 $Mn^{4+}$ 元素,证明 $Mn^{4+}$ 成功掺杂到KSF晶体中。图1(e)为所有样品精修后的晶胞参数,得到 $a = b = c = 0.813 5$  nm,晶胞体积 $V_{cell} \sim 0.538$  nm<sup>3</sup>,与标准卡参数一致<sup>[16]</sup>,表明 $Mn^{4+}$ 掺杂不影响KSF的晶胞参数。

$KSF:Mn^{4+}$ 、KSF和KMF的傅里叶红外光谱如图1(f)所示,反映了KSF晶体结构中的化学键长度。由图1(f)可知, $KSF:Mn^{4+}$ 在742 cm<sup>-1</sup>和644 cm<sup>-1</sup>处存在振动吸收峰,其来源于Si—F八面体和Mn—F八面体的 $\nu_3$ 振动模式<sup>[23]</sup>,由此可知Mn—F键长短于Si—F键长。KSF在742 cm<sup>-1</sup>处存在振动吸收峰,其来源于Si—F键的 $\nu_3$ 振动模式,这与 $KSF:Mn^{4+}$ 中Si—F键的 $\nu_3$ 振动吸收峰位置一致,

表明 $Mn^{4+}$ 掺杂对Si—F键不产生影响。KMF在620 cm<sup>-1</sup>处存在振动吸收峰,其来源于Mn—F键的 $\nu_3$ 振动模式,与 $KSF:Mn^{4+}$ 中Mn—F键的 $\nu_3$ 振动吸收峰(644 cm<sup>-1</sup>)相比,振动吸收峰向高能方向移动。这表明在 $KSF:Mn^{4+}$ 中,Mn—F键长比KMF更短,能量更大,这种现象是由于Si<sup>4+</sup>半径小于Mn<sup>4+</sup>半径所导致的。

$KSF:Mn^{4+}$ 的扫描电子图像、尺寸分布和450 nm蓝光激发下,显微镜发光照片如图1(g)所示。这些图像清晰地展示了 $KSF:Mn^{4+}$ 颗粒的大小,粒径分布在150~450 nm之间。在尺寸上,完全满足Micro-LED显示技术对荧光粉的需求。在450 nm蓝光激发下,该荧光粉在显微镜下呈现出分散的红色斑点,表明合成的荧光粉具有较高的量子效率。上述结果充分证实,本文通过沉淀法成功合成了亚微米级 $KSF:Mn^{4+}$ 荧光粉。

### 3.2 发光性能

室温下 $KSF:Mn^{4+}$ 的激发光谱和漫反射光谱如图2(a)所示。激发光谱显示,在455 nm和360 nm处有两个宽带激发峰,分别对应于 $Mn^{4+}$ 离子的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 跃迁<sup>[24]</sup>。同样,在漫反射光谱中,也观察到了位于蓝色和紫外区域的两个吸收峰,并与激发光谱中的峰位相对应。 $KSF:xMn^{4+}$ 荧光粉的发射光谱如图2(b)所示,右上角的插图

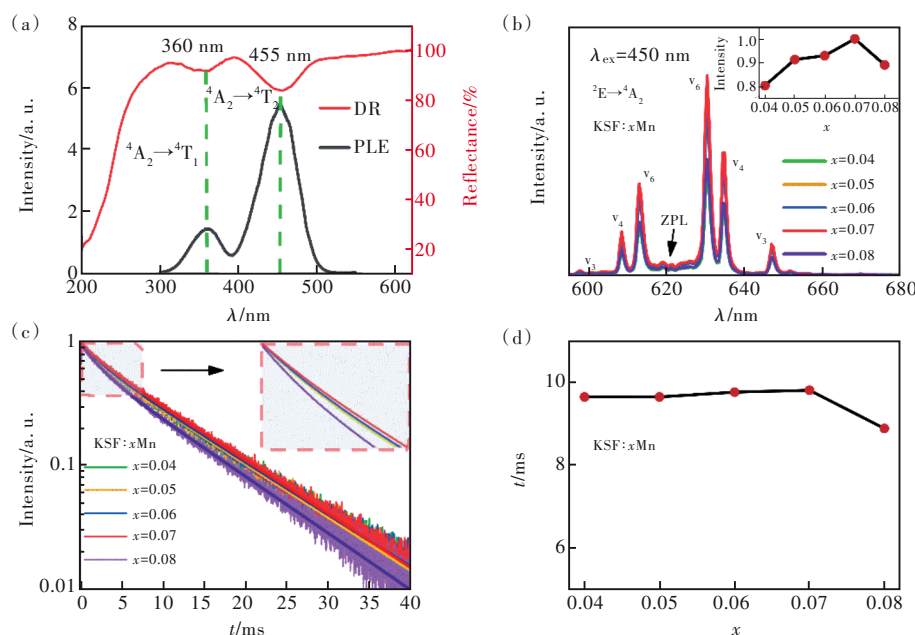


图2 (a) $KSF:0.07Mn^{4+}$ 激发光谱和漫反射光谱;(b) $KSF:xMn^{4+}$ 的发射光谱和发光强度;(c)~(d) $KSF:xMn^{4+}$ 的荧光衰减曲线和变化曲线

Fig.2 (a)The excitation spectrum and diffuse reflection spectrum of  $KSF:0.07Mn^{4+}$ . (b)The emission spectrum and luminous intensity of  $KSF:xMn^{4+}$ . (c)~(d)The fluorescence decay curve and variation curve of  $KSF:xMn^{4+}$

是与浓度相对应的积分强度折线图。在 450 nm 蓝光激发下,  $\text{Mn}^{4+}$  的  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  跃迁在 580 ~ 680 nm 区间产生了一系列窄带发射峰, 其中, 在 597, 608, 613, 631, 634, 647 nm 处的发射峰分别对应于反斯托克斯位移  $\nu_3$ 、 $\nu_4$ 、 $\nu_6$  和斯托克斯位移  $\nu_6$ 、 $\nu_4$ 、 $\nu_3$  的振动模式<sup>[25]</sup>, 零声子线位于 621 nm 处。从图 2(b) 的插图中可以看出, 随着  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂量的增加, 荧光粉的发射强度逐渐增加, 当  $\text{Mn}^{4+}$  的掺杂量达到 7% 时, 发射强度最大, 内量子效率为 94.9%。然而,  $\text{Mn}^{4+}$  的掺杂量增加到 8% 时, 发生了浓度猝灭现象, 导致发光强度下降。此时实际掺杂浓度比 Xu 和 Hou 等<sup>[16-17]</sup>报道的更低一些, 这是因为在亚微米荧光粉中, 比表面积变大, 表面缺陷增多, 即产生了更多的猝灭中心, 从而导致浓度猝灭提前发生<sup>[26]</sup>。

KSF:  $x\text{Mn}^{4+}$  发光衰减曲线如图 2(c) 所示。基于双指数拟合, 确定了发光衰减时间公式如下:

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (1)$$

$I$  为 KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  的荧光强度,  $A_1$ 、 $A_2$  是常数,  $\tau_1$  是短衰减分量的寿命,  $\tau_2$  是长衰减分量的寿命。荧光寿命拟合函数之所以呈现双指数函数, 是因为当荧光粉粒径减小到亚微米尺寸时, 表面缺陷密度增

加, 导致能量以非辐射形式跃迁。通过公式(2)计算出平均衰减时间:

$$\tau = (A\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (2)$$

荧光寿命随浓度变化曲线如图 2(d) 所示,  $\text{Mn}^{4+}$  的掺杂浓度为 4% ~ 8% 时, KSF:  $x\text{Mn}^{4+}$  的平均寿命分别为 9.64, 9.64, 9.76, 9.81, 8.89 ms。从图中可以看出, 在  $\text{Mn}^{4+}$  浓度从 4% (9.64 ms) 增加到 7% (9.81 ms) 的过程中, 荧光寿命总体趋于稳定, 这表明在 KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  荧光粉中, 向猝灭中心迁移的能量不是有效的, 此时浓度猝灭受到限制。当  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂浓度进一步增加到 8% (8.89 ms) 时, 荧光寿命开始衰减, 这是因为此时的  $\text{Mn}^{4+}$  浓度足够高, 导致非辐射过程增加。

### 3.3 温度特性

为了评估荧光粉的温度依赖行为, 在不同温度下, 对荧光粉光学性能进行测试。KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  变温发射光谱如图 3(a) 所示。从图中可以看出, 随着温度的升高, KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  的所有发射峰均出现红移和展宽; 在发射强度上, 反斯托克斯位移发射峰随着温度的升高, 表现出先增加后减小的趋势, 而斯托克斯位移发射峰随着温度的升高, 发射强度总体在减小。在 303 K 和 463 K 温度下, KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  的 CIE 坐标如图 3(b) 所示。当温度为 303 K 时,

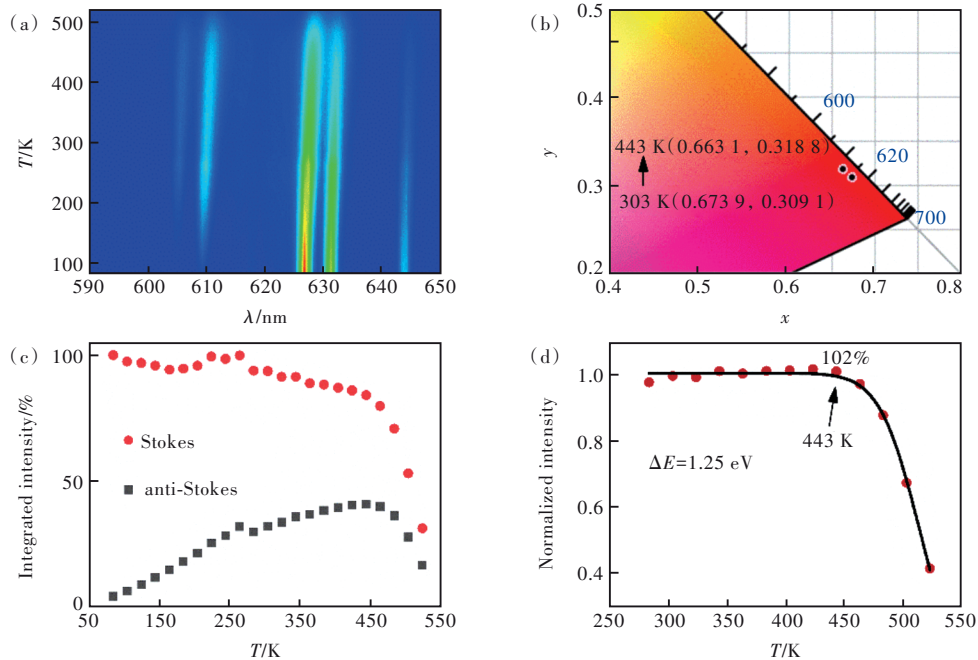


图 3 (a) KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  在不同温度下的发射光谱; (b) CIE 坐标的色度偏移; (c) 反斯托克斯和斯托克斯位移发射线的归一化强度作为温度的函数; (d) 在 450 nm 激发下, KSF: 0.07 $\text{Mn}^{4+}$  发射强度的温度依赖性

Fig.3 (a) Emission spectra of KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  at different temperatures. (b) Chromaticity shift of CIE coordinates. (c) Normalized intensity of anti-Stokes and Stokes shifted emission lines as a function of temperature. (d) Temperature dependence of the emission intensity of KSF:  $\text{Mn}^{4+}$  under 450 nm excitation

$\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  的 CIE 坐标为 (0.673 9, 0.309 1), 呈现出深红色发射。当温度增加到 463 K 时, CIE 坐标为 (0.663 1, 0.318 8), 因此可知, 在 303 ~ 463 K 升温过程中, CIE 坐标色度偏移小于 3%。通过 CIE 坐标的色度偏移可计算出荧光粉色纯度  $P_c$ , 公式如下:

$$P_c = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 - (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 - (y_d - y_i)^2}}, \quad (3)$$

其中  $(x, y)$  为样品的 CIE 坐标,  $(x_i, y_i) = (0.333 3, 0.333 3)$  为白光坐标,  $(x_d, y_d)$  为光源的主波长坐标。通过公式可得,  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  在 303 K 时, 其色纯度为 ~ 90%; 升温至 463 K 时, 色纯度依旧高达 ~ 87%。这表明, 在 LED 工作温度内 ( $< 443$  K), 采用  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉封装的 WLED 始终能保持超高的色纯度 ( $\geq 87\%$ )。图 3(c) 展示了在 83 ~ 443 K 范围内, 斯托克斯位移发射峰和反斯托克斯位移发射峰的相对积分强度随温度变化曲线。从图中可以看出, 当温度从 83 K 升至 443 K 时, 斯托克斯位移发射峰强度从 100% 下降到 84%, 而反斯托克斯位移发射峰强度从 4% 上升到 40%。随着温度进一步上升 ( $> 443$  K), 斯托克斯位移发射峰和反斯托克斯位移发射峰的强度迅速下降, 在 523 K 时, 二者积分强度分别为 ~ 31% 和 ~ 16%。

$\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  发射强度的变温曲线如图 3(d) 所示。从图中可以看出, 在 443 K 时, 发射强度达到室温强度的 102%, 几乎无热猝灭现象, 这是发射谱线加宽和反斯托克斯位移发射峰强度增加共同作用的结果。随着温度进一步上升 ( $> 443$  K), 反斯托克斯位移发射峰强度下降, 导致总发射强度下降。当温度达到 523 K 时, 总发射强度仅为室温强度的 41%。 $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉热稳定性能远优于其他氟化物亚微米荧光粉 (423 K 时 ~ 71.9% ~ 88.8%)<sup>[27-28]</sup> 和广泛使用的  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  (423 K 时 ~ 70%)<sup>[29]</sup>。随着温度的升高, 荧光粉非辐射跃迁几率增大, 相对发射强度表现为热猝灭<sup>[30]</sup>, 可用公式(4)来拟合:

$$I_t = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}, \quad (4)$$

其中  $I_0$  为初始发射强度,  $I_t$  为温度  $t$  下的发射强度,  $\Delta E$  为激活能,  $A$  为常数,  $k$  为玻尔兹曼常数。本文制备的亚微米级  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  的热激活能  $\Delta E$  为

1.25 eV, 与已经报道的亚微米  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉的热激活能 (0.81 ~ 1.07 eV) 相接近<sup>[31]</sup>。

### 3.4 白光 LED(WLED)的应用

为了展示亚微米级  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉在背光照明中的应用潜力<sup>[20,32-33]</sup>, 将荧光粉与环氧树脂质量比为 2:1、绿色荧光粉  $\beta\text{-sialon}:\text{Eu}^{2+}$  和红色荧光粉  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  质量比为 1:5 混合, 涂覆在 450 nm 蓝光 LED 上合成显示用 WLED, 证明合成的亚微米级  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉在显示领域具备潜在的应用价值。WLED 电致发光光谱如图 4(a) 所示。在 455, 540, 631 nm 处的三个主要发射峰, 分别对应于蓝光 LED、 $\beta\text{-sialon}:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉。封装的 WLED 在自然光下颜色为浅黄色, 通入电流后发出明亮白光, 如图 4(b) 所示。此时 WLED 的色度坐标为 (0.33, 0.33), 如图 4(c) 所示。国家电视标准委员会 (NTSC)<sup>[34]</sup> 的 CIE 坐标分别为: 蓝色 (0.155, 0.07)、绿色 (0.31, 0.595)、红色 (0.63, 0.34), 为了便于参考, 连接红绿蓝三点的色度坐标, 形成 NTSC 三角形来描述显示面板的色域范围。本文所用 450 nm 蓝光 LED、 $\beta\text{-sialon}:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  的 CIE 坐标分别为 (0.153, 0.026)、(0.332, 0.642)、(0.686, 0.318), 连接这三点的 CIE 坐标后, 该 WLED 形成的三角形面积是 NTSC 面积的 133%。结果表明, 由 450 nm 蓝光 LED、 $\beta\text{-sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  组成的三波段 WLED 具备良好的色域范围, 可作为显示光源。

WLED 的电致发光特性如图 4(d) 所示, 当驱动电流从 10 mA 增加到 120 mA 时, 电致发光光谱强度逐渐增强, 光谱比例并没有发生明显变化, 表明在改变电流的情况下, 制备的 WLED 器件具有良好的光色稳定性。在不同驱动电流下, WLED 各项性能的变化如图 4(e) 所示。当驱动电流从 10 mA 增至 120 mA 时, 光效下降 27%、色温增加 10%、显色指数上升 2%, 与基于其他荧光粉的 WLED 相比, 基于  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  的 WLED 具备更高的光质和更稳定的白光发射。本文中 WLED 器件发光效率相对较低, 其主要原因是相比于大尺寸荧光粉, 亚微米尺寸的荧光粉在外量子效率方面还有较大差距, 从而导致 WLED 器件发光效率较低。因此, 继续提升亚微米  $\text{KSF}:\text{Mn}^{4+}$  的外量子效率是后续工作的重点。

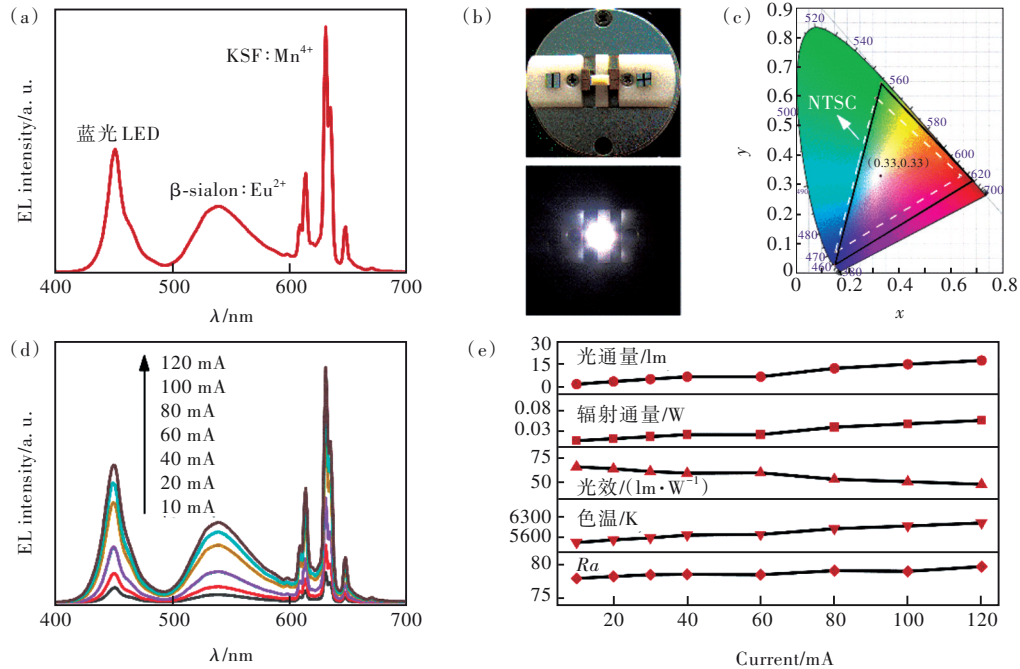


图 4 (a)WLED 的电致发光光谱;(b)WLED 在自然光下和在 10 mA 驱动电流下的图片;(c)NTSC 的 CIE 坐标与 WLED 中所用的蓝色 LED、 $\beta$ -sialon:Eu<sup>2+</sup> 和 KSF:0.07Mn<sup>4+</sup> 的 CIE 坐标对比;(d)WLED 在不同驱动电流下的电致发光光谱;(e) WLED 在不同驱动电流下的光通量、辐射通量、光效、色温、显色指数变化趋势

Fig.4 (a)Electroluminescence spectra of WLED. (b)Images of the WLED under natural light and at a driving current of 10 mA. (c)The color coordinates of NTSC are compared with the color coordinates of the blue LED used in WLED,  $\beta$ -sialon:Eu<sup>2+</sup> and KSF:0.07Mn<sup>4+</sup>. (d)Electroluminescence spectra of the WLED at different driving currents. (e)Trends in luminous flux, radiant flux, luminous efficacy, color temperature, and color rendering index of the WLED at different driving currents

## 4 结 论

本文利用 Tween 80 和油酸作为表面活性剂,通过沉淀法合成了亚微米级  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉。通过结构分析,确定  $Mn^{4+}$  掺杂仅对  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  中的 Mn—F 键产生影响,使其键长变短。在 450 nm 蓝光激发下,其内量子效率高达 94.9%。在 443 K 时,  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  发光强度为室温强度的 102%,显示出良好的热猝灭性能。此外,通过将绿色  $\beta$ -sialon:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉和红色  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  混合涂覆在蓝光芯片上,

制备出显示用 WLED,其色域覆盖范围达到 133% NTSC。驱动电流从 10 mA 增加到 120 mA, WLED 的色温和显色指数的波动也非常小,总体性能保持稳定。本文为亚微米级  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉的合成路线提供了新的思路,也为 Micro-LED 显示技术的进一步发展提供了重要理论依据和实验数据。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230262>.

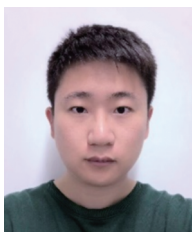
## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 季洪雷, 张萍萍, 陈乃军, 等. Micro-LED 显示的发展现状与技术挑战 [J]. 液晶与显示, 2021, 36(8): 1101-1112.
- [ 2 ] JI H L, ZHANG P P, CHEN N J, *et al.* Micro-LED display: recent progress and future challenges [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(8): 1101-1112. (in Chinese)
- [ 3 ] LEE H E, SHIN J H, PARK J H, *et al.* Micro light-emitting diodes for display and flexible biomedical applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(24): 1808075.
- [ 3 ] LIU Z J, LIN C H, HYUN B R, *et al.* Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology [J]. *Light*

- Sci. Appl.*, 2020, 9: 83.
- [ 4 ] HUANG Y G, HSIANG E L, DENG M Y, *et al.* Mini-LED, micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 105.
- [ 5 ] CHOI M K, YANG J, HYEON T, *et al.* Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays [J]. *npj Flex. Electron.*, 2018, 2(1): 10.
- [ 6 ] SUN Y Z, JIANG Y B, SUN X W, *et al.* Beyond OLED: efficient quantum dot light-emitting diodes for display and lighting application [J]. *Chem. Rec.*, 2019, 19(8): 1729-1752.
- [ 7 ] YIN K, HSIANG E L, ZOU J Y, *et al.* Advanced liquid crystal devices for augmented reality and virtual reality displays: principles and applications [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 161.
- [ 8 ] CHEN G S, WEI B Y, LEE C T, *et al.* Monolithic red/green/blue micro-LEDs with HBR and DBR structures [J]. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 2018, 30(3): 262-265.
- [ 9 ] HUANG L, LOU S Q, CAO L Y, *et al.* Surfactant- and HF-free cation exchange synthesis of highly-efficient nanoscale  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  and potential usage for high-resolution micro-LED display [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2022, 4(9): 1716-1720.
- [ 10 ] LIN H Y, SHER C W, HSIEH D H, *et al.* Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold [J]. *Photonics Res.*, 2017, 5(5): 411-416.
- [ 11 ] DUAN M, FENG Z Y, WU Y W, *et al.* Inkjet-Printed micrometer-thick patterned perovskite quantum dot films for efficient blue-to-green photoconversion [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2019, 4(12): 1900779.
- [ 12 ] 严子变, 严群, 李典伦, 等. 高度集成的  $\mu\text{LED}$  显示技术研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1309-1317.  
YAN Z W, YAN Q, LI D L. Research progress of high integration density  $\mu\text{LED}$  display technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1309-1317. (in Chinese)
- [ 13 ] MING H, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, *et al.* Shining  $\text{Mn}^{4+}$  in 0D organometallic fluoride hosts towards highly efficient photoluminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(7): 2102141.
- [ 14 ] WAN P P, LIANG Z J, LUO P L, *et al.* Reconstruction of  $\text{Mn}^{4+}$ -free shell achieving highly stable red-emitting fluoride phosphors for light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426: 131350.
- [ 15 ] 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.
- [ 16 ] HOU Z Y, TANG X Y, LUO X F, *et al.* A green synthetic route to the highly efficient  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  narrow-band red phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(11): 2741-2746.
- [ 17 ] XU H P, HONG F, LIU G X, *et al.* Green route synthesis and optimized luminescence of  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor for warm WLEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 99: 109500.
- [ 18 ] LI Y L, YU Y, ZHONG X, *et al.*  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}@\text{K}_2\text{SiF}_6$  phosphor with remarkable negative thermal quenching and high water resistance for warm white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2021, 234: 117968.
- [ 19 ] SON L T, DOAN T T, PHUC P T, *et al.* Positron annihilation study of lattice defects and nanoporous structures in  $\text{Mn}^{4+}$  doped  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  nanophosphors exhibiting high quantum yield [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2022, 195: 110064.
- [ 20 ] TIAN H D, SETO T, WANG Y H. HF-free microwave-assisted synthesis of nano-micro-sized  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for MicroLED color conversion [J]. *Small Methods*, 2023, 7(9): 2300305.
- [ 21 ] BODE H, JENSSEN H, BANDTE F. Über eine neue darstellung des kalium-hexafluoromanganats (IV) [J]. *Angew. Chem.*, 1953, 65(11): 304.
- [ 22 ] GÖBEL O F, ELSHOF J ETEN, KAMINSKY W, *et al.* Optical anomaly in artificial cubic hieratite,  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$  [J]. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2015, 71(Pt 3): 328-333.
- [ 23 ] NAULIN C, BOUGON R. Phase transition in the dioxygenyl salt  $\text{O}_2\text{AsF}_6^-$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1976, 64(10): 4155-4158.
- [ 24 ] BRIK M G, SRIVASTAVA A M. On the optical properties of the  $\text{Mn}^{4+}$  ion in solids [J]. *J. Lumin.*, 2013, 133: 69-72.
- [ 25 ] DU M H. Chemical trends of  $\text{Mn}^{4+}$  emission in solids [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(14): 2475-2481.
- [ 26 ] SENDEM 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.
- [ 27 ] JIANG C Y, BRIK M G, LI L H, *et al.* The electronic and optical properties of a narrow-band red-emitting nanophosphor  $\text{K}_2\text{NaGaF}_6:\text{Mn}^{4+}$  for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(12): 3016-3025.



- [ 28 ] ZHU Y W, YU J B, LIU Y, *et al.* Photoluminescence properties of a novel red fluoride  $\text{K}_2\text{LiGaF}_6:\text{Mn}^{4+}$  nanophosphor [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(49): 30588-30593.
- [ 29 ] SHARMA S K, LIN Y C, CARRASCO I, *et al.* Weak thermal quenching of the luminescence in the  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  garnet phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(33): 8923-8933.
- [ 30 ] 马道远, 刘云正, 夏李斌. 白光 LED 用  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟氧化物红色荧光粉研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(11): 1904-1922.  
MA D Y, LIU Y Z, XIA L B. Advance in  $\text{Mn}^{4+}$ -doped oxyfluoride red-emitting phosphors for WLED [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2023, 44(11): 1904-1922. (in Chinese)
- [ 31 ] SIJBOM H F, VERSTRAETE R, JOOS J J, *et al.*  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(9): 3332-3365.
- [ 32 ] DU J X, LIU S Q, SONG Z, *et al.* All-inorganic green synthesis of small-sized and efficient  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  phosphor for mini-LED displays [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(46): 53738-53745.
- [ 33 ] HUANG L, LIU Y, YU J B, *et al.* Highly stable  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}@\text{K}_2\text{SiF}_6$  composite phosphor with narrow red emission for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(21): 18082-18092.
- [ 34 ] KIM C H, KWON I E, PARK C H, *et al.* Phosphors for plasma display panels [J]. *J. Alloys Compd.*, 2000, 311(1): 33-39.



张鑫鑫(1998-),男,辽宁大连人,硕士研究生,2021年于沈阳理工大学获得学士学位,主要从事过渡金属与稀土发光材料方面的研究。  
E-mail: 13644935120@163.com



沈龙海(1977-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,2006年于吉林大学获得博士学位,主要从事功能材料制备与光电性能研究。  
E-mail: shenlonghai@sylu.edu.cn



宋建宇(1969-),男,辽宁盖州人,博士,副教授,2009年于东北大学获得博士学位,主要从事凝聚态磁性物理与光电器件性能研究。  
E-mail: Jianyu song@aliyun.com



张亮亮(1987-),男,山东烟台人,博士,副研究员,2015年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料方面的研究。  
E-mail: zhangliangliang@ciomp.ac.cn