

文章编号: 1000-7032(2024)03-0443-07

Al₂O₃表面包覆增强 K₂SiF₆:Mn⁴⁺荧光粉 发光性能和湿热稳定性

段凌岳¹, 路万兵¹, 王智逾², 赵金鑫², 王大伟², 刘海旭^{1*}, 于 威^{1*}

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 新能源光电器件国家地方联合工程实验室, 河北 保定 071002;

2. 河北利福光电技术有限公司, 河北省半导体照明与显示关键材料重点实验室, 河北 保定 071000)

摘要: 研究了粉末原子层沉积技术(ALD)在白光LED用K₂SiF₆:Mn⁴⁺(KSFM)红色荧光粉包覆和表面改性中的应用, 以及对其结构特性、发光性能和湿热环境中稳定性的影响。结果表明, 采用ALD技术以三甲基铝作为前驱体、臭氧作为氧化剂, 可以在KSFM表面形成氧化铝包覆层。X射线衍射、表面形貌分析表明, ALD处理过程不会影响KSFM荧光粉的晶相和形貌特征。发光光谱分析表明, 由于氧化铝钝化特性还会增强KSFM荧光粉的发光强度, 并且不改变其发光波长。相较于未经包覆的KSFM荧光粉, 包覆层可以显著改善KSFM粉末的湿热环境稳定性, ALD包覆后样品的相对发光强度在85%湿度/85℃环境中老化处理24 h后仍能保持初始值的84%。

关键词: K₂SiF₆:Mn⁴⁺; 红色荧光粉; 表面改性; 原子层沉积; 湿热稳定性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230310

Luminescence Performance and Damp-heat Stability of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ Phosphor Enhanced by Al₂O₃ Surface Coating

DUAN Lingyue¹, LU Wanbing¹, WANG Zhiyu², ZHAO Jinxin², WANG Dawei², LIU Haixu^{1*}, YU Wei^{1*}

(1. National & Local Joint Engineering Laboratory of New Energy Optoelectronic Devices,

College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Hebei Key Laboratory of Semiconductor Lighting and Display Critical Materials,

Hebei Ledphor Optoelectronics Technology Co., LTD, Baoding 071000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuchen665@163.com; yuwei@hbu.edu.cn

Abstract: This study explores the use of atomic layer deposition (ALD) technology for encapsulating and modifying the surface of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ (KSFM) red phosphors for white light emitting diodes (LEDs), and its impact on the structural properties, luminescent characteristics, and stability in a humid and hot environment. The findings reveal that by employing ALD technology with trimethylaluminum as the precursor and ozone as the oxidant, an alumina coating can be formed on the surface of KSFM. X-ray diffraction and surface morphology analyses indicate that the ALD treatment process does not affect the crystal phase and morphology of the KSFM phosphors. Moreover, luminescence spectroscopy analysis demonstrates that the alumina coating, owing to its passivation properties, can enhance the luminescent intensity of KSFM phosphors without altering their emission wavelength. Furthermore, compared to uncoated KSFM phosphors, the coating layer can significantly enhance the damp-heat stability of KSFM powders. Following a 24-hour aging treatment in an 85% humidity/85℃ environment, samples coated with ALD maintain 84% of their initial luminescent intensity.

Key words: K₂SiF₆:Mn⁴⁺; red phosphor; surface modification; atomic layer deposition; damp-heat stability

收稿日期: 2023-12-04; 修订日期: 2023-12-18

基金项目: 河北省自然科学基金(E2021201014); 河北大学实验室开放项目基金(sy202232); 中央引导地方项目(236Z1408G)

Supported by Natural Science Foundation of Hebei Province(E2021201014); Laboratory Open Project Fund of Hebei University (sy202232); The Central Project Guiding Local Science and Technology for Development(236Z1408G)

1 引 言

白光 LED 作为一种新型的固态光源,因其具有高效、长寿命和小尺寸等传统光源所不具备的优点,而被广泛应用于照明领域^[1]。当前,市面上大部分商用的白光 LED 方案是将蓝光 LED 芯片(发光波长 440~480 nm)与黄光荧光粉(如 YAG:Ce 或 TAG:Ce)相结合,通过黄光荧光粉吸收部分蓝光 LED 芯片发出的蓝光后发射出黄光,并与未被吸收的蓝光混合形成白光^[2]。但是,采用这种方案生产出的白光器件其相关色温通常大于 4 500 K 且显色指数较低(CRI<75)^[3]。为了生产出低色温、高显色指数的白光 LED,需要在白光 LED 器件中添加适当的红光荧光粉,增强器件的红光发射^[4]。K₂SiF₆:Mn⁴⁺是一种性能优异的红色荧光粉,其发射光谱的半高宽非常窄、量子效率高且具有良好的热猝灭性能,可以被 420~480 nm 波长范围的蓝光激发,在暖白光 LED 光源和 LCD 液晶显示背光源领域具有巨大应用潜力^[5]。然而,在外界温度湿度环境下,KSFM 荧光材料粉体表面的[MnF₆]²⁻与水汽接触从而生成 MnO₂等抑制粉体发光的水解产物^[6],导致发光强度降低,进而使 LED 器件光色参数变差。因此,增强 KSFM 的耐水汽腐蚀性是提高其使用寿命的关键。

近年来,人们在增强 KSFM 荧光粉耐湿性方面已取得了一些进展。2017 年,Arunkumar 等采用油酸(Oleic acid)在 KSFM 荧光粉表面生成一层疏水性有机钝化层,获得了稳定的发光效率和良好的耐湿性^[7]。2018 年,Huang 等用 H₂O₂/H₃PO₄ 溶液处理 KSFM 荧光粉,经过处理的 KSFM 在水中浸泡 6 h 后仍保持了 76% 的初始发光强度^[8]。2019 年,Quan 等通过溶胶-凝胶法在表面包覆了 40~80

nm 的 SiO₂,制备的 K₂SiF₆:Mn⁴⁺@SiO₂ 在水中浸泡 1 h 后相对发光强度为 65%,展现出了一定的热稳定性和疏水性^[9]。2020 年,Liu 等使用化学气相沉积法在高温下分解乙炔,在 KSFM 荧光粉上包覆了纳米级无定形碳,其起到了疏水保护层的作用^[10],使得 KSFM 在水中浸泡 8 h 后仍维持了 73% 的相对发光强度。传统的溶胶凝胶法和流化床-化学气相沉积法虽然可以在粉体表面包覆氧化膜,但是无法精确地控制膜的厚度和均匀性。原子层沉积技术(ALD)由于其自限制性生长的特点,可以精确控制纳米级厚度薄膜生长,且生长的薄膜具有厚度均匀、保型性好等优点。2019 年,Verstraete 等通过 ALD 方法在 KSFM 荧光粉表面生长 Al₂O₃ 和 TiO₂ 包覆层,改善了其耐湿性^[11]。但是,由于 KSFM 荧光粉的含氟表面抑制了核壳之间的结合力,使得 Al₂O₃ 包覆层容易脱落。为了提高 ALD 反应初期成核层的反应活性和附着力,本文采用粉末原子层沉积(PALD)设备,以三甲基铝(TMA)作为前驱体,使用高反应活性的臭氧(O₃)作为氧化剂,通过在生长时持续旋转搅拌的方式,对 KSFM 粉末表面包覆 Al₂O₃ 薄膜;与未包覆的 KSFM 粉末相比,表面包覆 Al₂O₃ 薄膜的 KSFM 粉末(KSFM@Al₂O₃)展示了发光强度和耐湿性的显著增强。该研究为解决 KSFM 红色荧光粉环境耐候性问题提供了参考。

2 实 验

2.1 样品制备

实验所用粉末 ALD 设备的结构如图 1 所示。K₂SiF₆:Mn⁴⁺ 粉末样品由河北利福光电科技有限公司提供,其中 Mn⁴⁺ 的掺杂率为 1%~3%,粉末的粒径大约为 10~40 μm。由于 KSFM 粉体本身容易

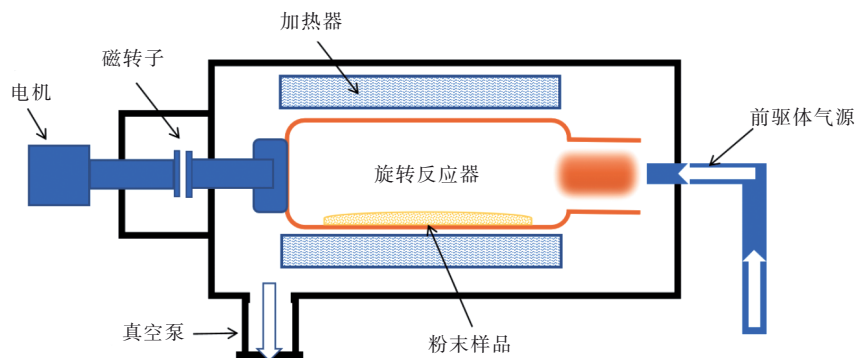


图 1 粉末原子层沉积设备结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the powder atomic layer deposition equipment

受到环境中的水汽侵蚀造成团聚,因此在薄膜生长前需要对粉末进行预处理。将粉末放入反应腔室内,加热到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 1 h 以去除水蒸气,然后通入氩等离子体在 40 W 功率、压强 14.7 Pa ($1.1 \times 10^{-1}\text{ torr}$) 下处理 10 min 。预处理结束后再将腔室温度设置到 ALD 氧化铝配方生长温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,在充入氩气并维持压强在 17.3 Pa ($1.3 \times 10^{-1}\text{ torr}$) 条件下通过旋转腔室搅拌粉体并采用 ALD 开始生长包覆层。

薄膜生长的一个循环周期中具体包含四个步骤:(1)将前驱体 TMA 脉冲引入反应腔室,在颗粒样品表面发生化学吸附并形成单分子层;(2)使用清洗气体高纯氩气将剩余的前驱体分子和反应副产物吹扫排出反应腔室;(3)臭氧脉冲引入反应腔室,与 TMA 前驱体吸附的表面继续进行氧化反应;(4)清洗气体把多余的臭氧以及反应副产物带出反应室。臭氧脉冲期间,与含有 C、H 的配体发生燃烧反应,副产物包括 CO_2 以及可能生成的 CO 和 H_2O ,同时在粉体表面产生 OH 基团。ALD 过程重复 500 个循环后得到大约 50 nm 的氧化铝薄膜,ALD 氧化铝薄膜的生长速率约为 0.1 nm/cycle 。在 ALD 生长过程中,为了使粉体与前驱体和氧化剂充分反应,需保持反应器旋转,并使其保持在生长条件需要的温度。

2.2 样品表征

采用 AXSD8 ADVANCEX 射线衍射仪(XRD)分析荧光粉晶相结构。利用赛默飞世尔(美国)ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面的元素组成及其分布进行分析。采用 FEI Nova NanoSEM450 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察荧光粉颗粒表面形貌。采用型号为 JEOL-2100PLUS 的透射电子显微镜(TEM)来观察粉末微观结构。稳态光致发光谱、激发光谱以及荧光寿命均采用 Edinburgh Instrument 型号为 FLS920 的荧光光谱仪测试。使用日本 Hitachi 公司型号为 U-4100 的紫外-可见(UV-Vis)分光光度计测试粉末样品的漫反射光谱。荧光粉老化处理实验在正航仪器恒温恒湿实验箱($85\text{ }^\circ\text{C}$ 温度/ 85% 湿度)中进行。

3 结果与讨论

3.1 晶相构成和表面形貌

为了表征分析 KSFM(标记为 I)和 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ (标记为 II)的晶相结构,图 2(a)给出了相应样品

的 XRD 谱。通过与 KSFM 基质晶体标准卡比较, KSFM 和 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰位置和相对强度与 PDF#07-0217 卡片相一致, KSFM 和 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ 均为纯相,没有出现其他杂质衍射峰。因为 ALD 薄膜生长温度在 $150\text{ }^\circ\text{C}$,粉体表面包覆生长的氧化铝薄膜表现为非晶结构,不会干扰 KSFM 材料本身的晶体结构。XRD 结果表明,ALD 薄膜包覆不会造成 KSFM 粉末晶相结构变化。图 2(b)、(c)的 SEM 图像分别展示了包覆前和包覆后的 KSFM 荧光材料形貌,可见包覆前后粉末均为不规则的多面体颗粒,粉末粒径分布为 $10\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 左右。且经过 ALD 包覆后,荧光粉样品仍然保持了光滑表面,说明 ALD 包覆不会对粉末的尺寸和表面形貌产生影响。图 2(d)的 TEM 展示了包覆后 KSFM 荧光材料的微观结构,可见 KSFM 表面形成了 50 nm 左右的氧化铝包覆层,且从图中可直观地看出部分 KSFM 表面形成了较均匀的氧化铝薄膜,而

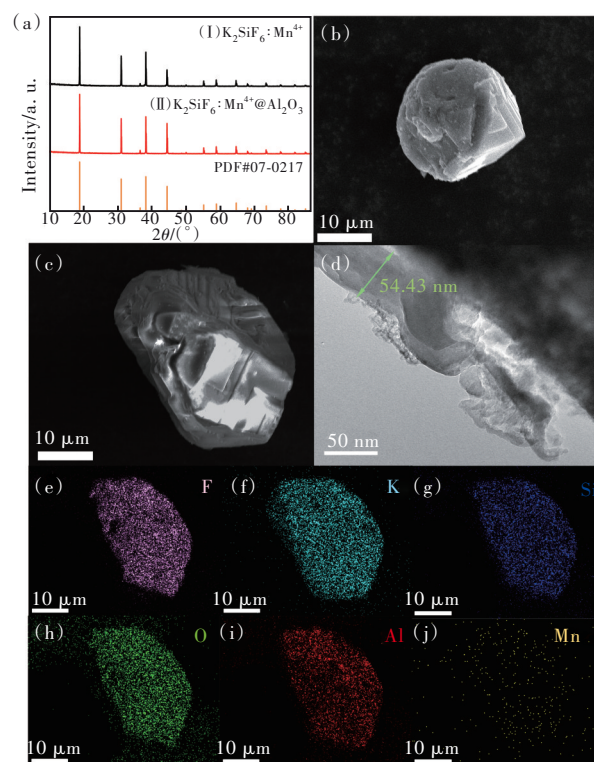


图 2 (a) KSFM (标记为 I) 和 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ 样品 (标记为 II) 的 XRD 图; KSFM (b) 和 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ (c) 的 SEM 图像; (d) $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ 样品的 TEM 图; (e)~(j) $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 EDX mapping 图

Fig.2 (a) XRD patterns of KSFM and $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ phosphors. SEM images of KSFM (b) and $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ (c) phosphors. (d) TEM image of $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ phosphor. (e)~(j) EDX-mapping images of $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ phosphor

部分区域存在不规则的包覆层。图 2(e)~(j) 的 EDX mapping 图像显示了包覆后样品的元素分布情况,其中 K、F、Si、Mn 和 C 信号在样品中均被检测到(C 未在此给出),而且 Al 和 O 信号对应的 Al、O 元素来自 ALD 生长的氧化铝,这证明了 ALD 处理过程可以在 KSFM 粉末表面生长一层 Al_2O_3 包覆层。

3.2 表面微观结构分析

由于 EDX 给出的是 $1\ \mu\text{m}$ 厚度范围内的信息,为了进一步了解包覆后粉末表面的元素分布情况,并确定其表面微观结构,我们分别对未经

ALD 处理的 KSFM 粉末(标记为 I)以及包覆后的 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ (标记为 II)粉末进行了 X 射线光电电子能谱扫描。如图 3(a)全谱扫描所示,样品 I 和 II 的全谱中均出现了 O1s、C1s、K2p、Si2p、F1s 等 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粉末应有的特征主峰,样品 II 中还出现了 Al 的特征峰。此外,II 表面的 F1s、Si2p、K1s 明显低于样品 I 表面的信号,而 II 中 O1s 信号明显强于 I。由于 XPS 可以表征表面 1~10 nm 深度范围的元素信息,所以上述结果证实了确实有氧化铝薄膜包覆于 KSFM 粉体表面。

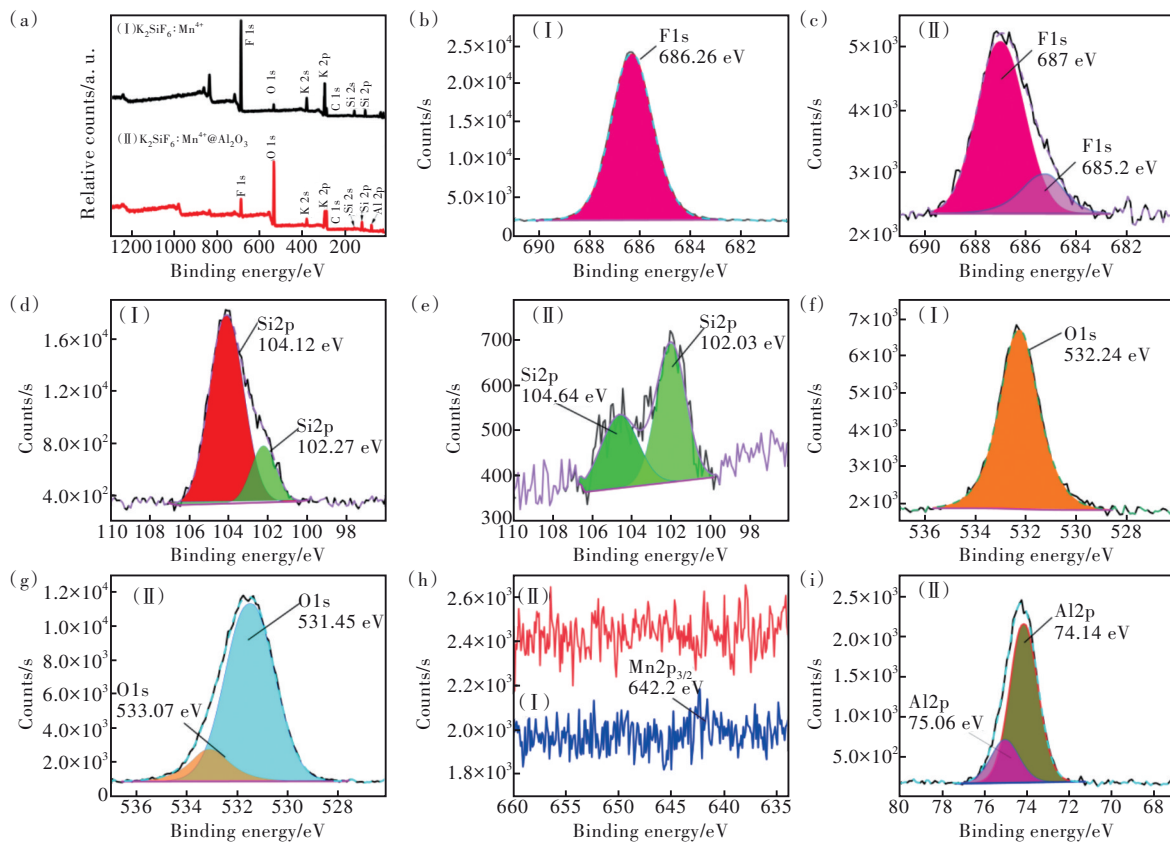


图 3 (a)KSFM(标记为 I)和 $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ (标记为 II)样品的 XPS 全谱;(b)、(d)、(f)样品 I 中 F、Si、O 元素的 XPS 谱;(c)、(e)、(g)、(i)样品 II 中 F、Si、O、Al 的 XPS 谱;(h)样品 I 和 II 中 Mn 的 XPS 谱

Fig.3 (a) XPS spectra of (I) KSFM and (II) $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ phosphors. (b), (d), (f) XPS spectra of F, Si, O elements in (I) KSFM phosphors. (c), (e), (g), (i) XPS spectra of F, Si, O, Al elements in (II) $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ phosphors. (h) XPS spectra of Mn element (I) KSFM and (II) $\text{KSFM@Al}_2\text{O}_3$ phosphors

进一步通过高斯-洛伦兹混合多峰拟合,对不同元素的价态进行了分析。首先对 C 元素分峰拟合,通过 C—C 键对所有谱峰进行校正(此处未展示),然后参照赛默飞世尔的 XPS 数据库以及 NIST 的 XPS 数据库对谱峰进行识别。图 3(b)、(d)、(f)分别给出了样品 I 中 F1s、Si2p 和 O1s 峰位,其中 F1s 的 686.26 eV 和 Si2p 的 104.12 eV 对

应 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 Si—F 键, Si2p 的 102.27 eV 峰和 O1s 的 532.24 eV 峰对应 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中部分 O 取代 F 形成的 Si—O 键,以及存在的少量 C—O 键。图 3(c)、(e)、(g)、(i)分别给出了样品 II 中 F1s、Si2p、O1s 和 Al2p 的峰位,其中 F1s 的 687 eV 和 Si2p 的 104.64 eV 仍对应 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 Si—F 键,但是信号强度降低了一个数量级,且峰位向高结合能端移

动。结合 Si2p 的 102.03 eV 峰、F1s 的 685.2 eV 峰、O1s 的 533.07 eV 峰以及 Al2p 的 75.06 eV 峰,推测其表面可能形成了疏松且较薄的铝氟氧硅酸盐,导致仍能测到 Si、F 信号,且由于 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 八面体结构畸变而造成峰位移动。图 3(g)、(i) 中 Al2p 的 74.14 eV 峰和 O1s 的 531.45 eV 峰对应氧化铝中的 Al—O 键,能够在 KSFM 表面形成良好覆盖并造成其 Si、F 信号大幅降低。按照包覆前后的 F1s 信号强度对比,可推测包覆后氧化铝在粉末表面平均覆盖率为 87% 左右^[11]。另外,如图 3(h) 所示,扫描中样品 I 中尚有微弱的 $\text{Mn}^{4+} 2p_{3/2}$ 峰值信号出现在 642.2 eV,而样品 II 中没有出现 Mn 元素峰,说明 KSFM 表面已形成氧化铝包覆层,但并未形成完全覆盖。结合前面图 2(d) 的 TEM 结果以及 XPS 测试结果中仍有部分 K、F、Si 信号,表明大部分 KSFM 表面形成了 ALD 氧化铝膜,而部分区域生长模式为不规则的岛状生长。

3.3 材料光学性质

图 4(a) 为 KSFM 荧光粉包覆前后的激发光谱,监测波长为 629 nm ($\lambda_{em}=629$ nm),在 360 nm 和 468 nm 附近观察到较宽的两个谱峰,分别对应于 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^4\text{T}_1\text{g}$ 和 ${}^4\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^4\text{T}_2\text{g}$ 跃迁吸收峰。因

此,我们采用 468 nm 蓝光激发并测得发射光谱,如图 4(b) 所示。由图可见粉末包覆前后的 PL 光谱都出现 600~650 nm 多个锐线窄带发光峰,对应于 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{E}_2\text{g} \rightarrow {}^4\text{A}_2\text{g}$ 自旋禁戒跃迁发射带。其中 596, 607, 611, 620, 629, 633, 646 nm 发光峰对应于 $\nu_3(t_{1u})$ 、 $\nu_4(t_{1u})$ 、 $\nu_6(t_{2u})$ 、零声子线(ZPL)、 $\nu_6(t_{2u})$ 、 $\nu_4(t_{1u})$ 振动模式。由图 4(a)、(b) 可知,包覆后的荧光粉的 PLE 和 PL 在整个测量波段均出现增强。由图 4(b) 可知,随着 ALD 循环周期数的增加,荧光粉的发光强度也随之增大,插图展示了不同样品 629 nm 发光峰强度与 ALD 循环周期数之间的关系。此外,我们还测量了 KSFM 荧光粉 500 循环包覆前后的内量子效率,经包覆后内量子效率由 68.8% 提高到 82.3%。图 4(c) 给出粉末包覆前后的漫反射谱,可见 ~350 nm 和 ~450 nm 出现两个宽的吸收峰,对应于 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^4\text{T}_1\text{g}$ 和 ${}^4\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^4\text{T}_2\text{g}$ 跃迁吸收,与图 4(a) 结果一致。包覆后粉末吸收峰位没有变化,但是包覆后的样品在 300~800 nm 波长范围的吸收略有增加。图 4(d) 给出了粉末包覆前后的发光衰减曲线,可见包覆后的样品平均发光寿命有 12 μs 的增加。由以上结果可知,由于氧化铝对 KSFM 粉末表面缺陷的钝化

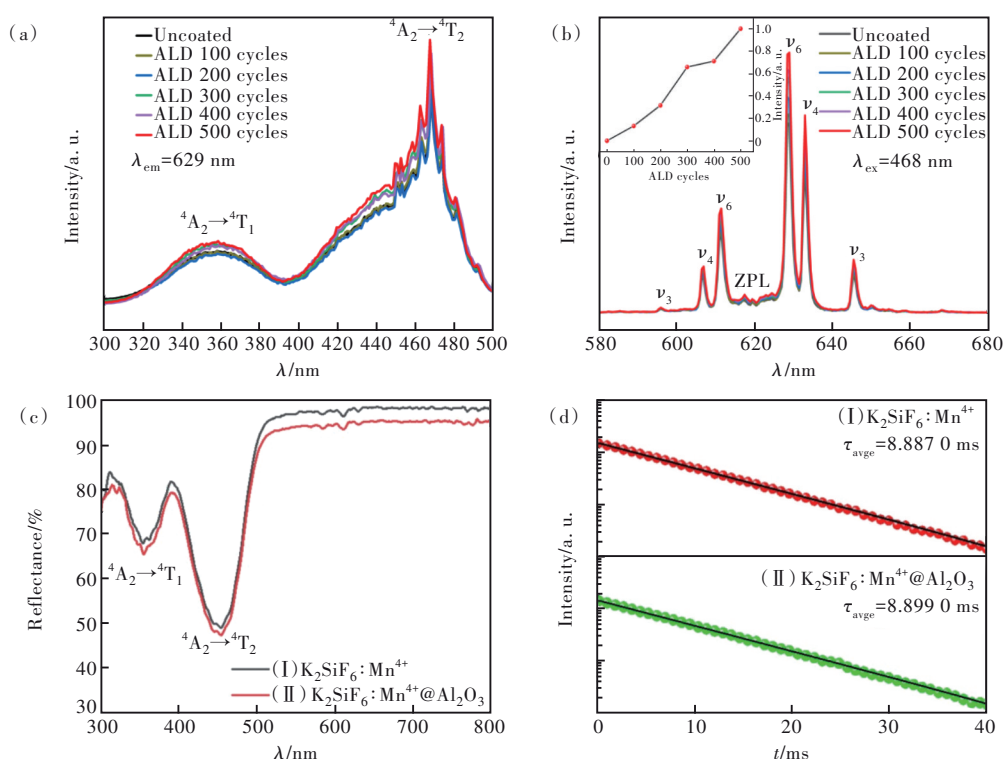


图4 KSFM(标记为 I)和 $\text{KSFM}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品(标记为 II)的 PLE 光谱(a)、PL 光谱(b)、漫反射光谱(c)和发光衰减曲线(d)
Fig. 4 Excitation spectra(a), emission spectra(b), diff use-reflectance spectra(c) and luminescent decay curves(d) of (I)KSFM and (II)KSFM@ Al_2O_3 phosphors

作用,可起到抑制非辐射复合并增强发光的作用,在不改变荧光粉本身发光波长的前提下,氧化铝包覆层能够有效增强 KSFM 粉体发光强度,体现了优良的光学特性。

3.4 温度/湿度稳定性

为了测试包覆和未包覆样品的环境稳定性,我们将两种样品放入恒温恒湿试验箱(85 °C 温度、85% 湿度)进行老化处理,每隔 24 h 测量其发光强度。由图 5(a)可知,经过 5 d 湿热处理后,未包覆的样品发光强度降低至 3% 左右,尤其在老化开始的 24 h 内快速衰减至 23.9%;而包覆后的样品经过 5 d 湿热处理后发光强度仍能保持初始发光的 58.7%,在最初 24 h 能保持初始发光的 84%。图 5(b)给出了包覆和未包覆样品经过湿热老化后 5 d 的漫反射谱,并且与老化前未包覆样品的结果对

比。由图 5(b)可知,未包覆样品经过老化后,在 300~800 nm 全波段范围产生强烈吸收,且原有的紫外和蓝色波段两个吸收峰已不可辨别;而包覆过的样品在老化后虽然也产生了在整个测量波段的吸收增强现象,但是仍保持了两个吸收峰结构,且 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 吸收峰基本不变。根据相关报道^[12-13],在高温高湿环境中,KSFM 表面的 $[MnF_6]^{2-}$ 可水解生成 MnO_2 ,这种高吸光性水解产物会覆盖在荧光粉表面抑制其发光,使得荧光粉由橙黄色变成暗黄色甚至灰色。另外, K_2SiF_6 基质也会与水汽反应生成氟化物或硅酸盐等非晶杂相。所以,水汽在高温高湿环境中与荧光粉表面的反应是造成发光性能衰退的主要原因。ALD 制备的氧化铝包覆层可抵御水汽对于 KSFM 粉体表面的侵蚀,从而有效提高其对环境中湿度和温度的耐候性。

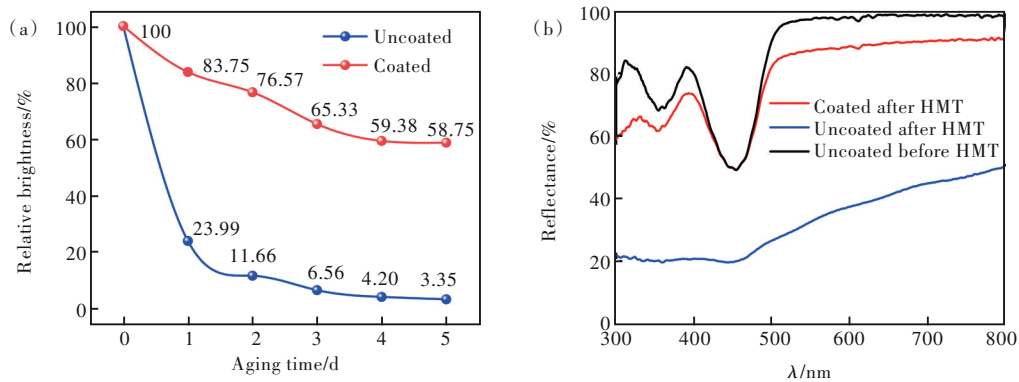


图 5 包覆前和包覆后样品在 85 °C 温度和 85% 湿度环境中老化后的发光强度(a)和漫反射谱(b)对比

Fig. 5 Emission intensity (a) and diffuse-reflectance spectra (b) of KSFM and KSFM@Al₂O₃ phosphors measured under high temperature 85 °C and humidity 85% condition

4 结 论

本文研究了粉末 ALD 制备氧化铝包覆层对 KSFM 荧光粉发光和湿热耐候性的影响。样品晶相和形貌分析结果表明,ALD-Al₂O₃ 层不会改变荧光粉末的表面形貌和晶相结构。XPS 和 TEM 分析发现,ALD 处理过程中,KSFM 粉末表面的氧化铝包覆层为岛状生长模式,造成包覆层未实现对 KSFM 粉末表面的完全覆盖。样品的光学特性分析表明,氧化铝包覆层可以显著增强 KSFM 粉末的发光强度。湿热加速老化实验结果显示,未包覆的样品经过 5 d

老化后基本失去发光活性;而经过 ALD 氧化铝层包覆后的样品在 5 d 老化后仍能保持初始发光强度的 58.7%,且在老化后的 24 h 内可以保持初始发光强度的 84%。这表明氧化铝包覆层可以有效抵御水汽对 KSFM 粉末表面的侵蚀反应,提高其在湿热环境中的耐候性,同时能对 KSFM 粉末表面缺陷进行有效钝化,显著提升其发光性能。

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.20230310>.

参 考 文 献:

- [1] DONG Q Z, GUO C J, HE L, *et al.* Improving the moisture resistance and luminescent properties of K₂TiF₆:Mn⁴⁺ by coating with CaF₂ [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2019, 115: 98-104.

- [2] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* Moisture-resistant Mn^{4+} -doped core-shell-structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(12): 3843-3847.
- [3] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red Mn^{4+} luminescence in Mn^{4+} -doped fluoride LED phosphors [J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7: 8.
- [4] QU Q, WANG Z W, JI H P. Towards improved waterproofness of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3(7): 3089-3100.
- [5] 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.
- [6] DENG D S, QIANG J W, WANG T M, *et al.* Surface passivation to improve the water resistance and fluorescent thermal stability of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ by using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ as a passivator [J]. *J. Lumin.*, 2022, 252: 119429.
- [7] ARUNKUMAR P, KIM Y H, KIM H J, *et al.* Hydrophobic organic skin as a protective shield for moisture-sensitive phosphor-based optoelectronic devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8): 7232-7240.
- [8] 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.
- [9] QUAN V T H, TUYET D T, DEREÑ P J, *et al.* Feasible preparation of red-phosphor $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ coated with SiO_2 for white light emitting diodes application [J]. *Vietnam J. Chem.*, 2019, 57(3): 384-388.
- [10] LIU Y X, HU J X, JU L C, *et al.* Hydrophobic surface modification toward highly stable $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(7): 8811-8818.
- [11] VERSTRAETE R, RAMPELBERG G, RIJCKAERT H, *et al.* Stabilizing fluoride phosphors: surface modification by atomic layer deposition [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(18): 7192-7202.
- [12] JANG I, KIM J, KIM H, *et al.* Enhancement of water resistance and photo-efficiency of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor through dry-type surface modification [J]. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2017, 520: 850-854.
- [13] 陈沙然, 邵起越, 董岩, 等. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉湿热环境下的劣化行为 [J]. *发光学报*, 2018, 39(6): 757-763.
CHEN S R, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* Degradation behavior of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors under heat-moisture conditions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(6): 757-763. (in Chinese)



段凌岳(1998-),男,宁夏银川人,硕士研究生,2021年于河北师范大学获得学士学位,主要从事荧光材料性能改善方面的研究。

E-mail: 1356311567@qq.com



于威(1965-),男,河北保定人,博士,教授,2002年于河北大学获得博士学位,主要从事低维纳米光电功能材料、新型高效光伏器件等方向的研究。

E-mail: yuwei@hbu.edu.cn



刘海旭(1982-),男,河北保定人,博士,实验师,2011年于南开大学获得博士学位,主要从事新能源材料、功能材料和气相沉积技术等方向的研究。

E-mail: liuchen665@163.com