

## Mn<sup>4+</sup>激活氧氟化物红光荧光粉的研究进展

姬海鹏<sup>1</sup>, 张宗涛<sup>1</sup>, XU Jian<sup>2</sup>, TANABE Setsuhisa<sup>2</sup>, 陈德良<sup>1</sup>, 解荣军<sup>3</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan; 3. 厦门大学 材料学院, 厦门 361000)

**摘要:** 稳定可靠的高光子能量发光(620~650 nm)红光荧光粉, 对于构建低色温、高显指荧光粉转换型白光发光二极管(WLED)至关重要。Mn<sup>4+</sup>激活红光荧光粉是当前 WLED 用荧光粉研究热点之一。本文介绍了 Mn<sup>4+</sup>离子的能级跃迁与光致发光特性, 详细叙述了目前所报道的七种 Mn<sup>4+</sup>激活含 d<sup>0</sup>/d<sup>10</sup>/s<sup>0</sup> 离子氧氟化物系列红色荧光粉(如 Na<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup>等)的制备方法、晶体结构及其发光特性。目前 Mn<sup>4+</sup>在氧氟化物结构中得到强 R 线(零声子线)发光的情况少, 微观配位体仍是[MnF<sub>6</sub>]或[MnO<sub>6</sub>], 其化学稳定性和量子效率研究也很缺乏。最后对 Mn<sup>4+</sup>激活氧氟化物红光荧光粉的研究进行了展望。

**关键词:** 白光 LED; 荧光粉; Mn<sup>4+</sup>; 氧氟化物; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Advance in Red-emitting Mn<sup>4+</sup>-activated Oxyfluoride Phosphors

Ji Haipeng<sup>1</sup>, ZHANG Zongtao<sup>1</sup>, XU Jian<sup>2</sup>, TANABE Setsuhisa<sup>2</sup>, CHEN Deliang<sup>1</sup>, XIE Rongjun<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan; 3. School of Materials, Xiamen University, Xiamen 361000, China)

**Abstract:** The stable and reliable red phosphor with high-photon energy emission (620–650 nm) is critical for the fabrication of the phosphor-converted white light-emitting diode (WLED) with low correlated color temperature and high color rendering index. Mn<sup>4+</sup>-activated phosphor is an emerging kind of red-emitting phosphor for WLED. Herein, the energy levels transition and photoluminescence characteristics of the Mn<sup>4+</sup> ion were introduced; then, the preparation, crystal structure and luminescent properties of as-far reported seven kinds of Mn<sup>4+</sup>-doped oxyfluoride red phosphors (such as Na<sub>2</sub>WO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup>) containing d<sup>0</sup>, d<sup>10</sup> or s<sup>0</sup> cations were reviewed. Currently, only in quite rare case of oxyfluoride, Mn<sup>4+</sup> was found to exhibit strong R-line emission, with local coordination remaining as either [MnF<sub>6</sub>] or [MnO<sub>6</sub>]. The studies on the chemical stability and quantum efficiency of Mn<sup>4+</sup>-doped oxyfluoride phosphors are still insufficient. Finally, we prospected the future development of Mn<sup>4+</sup>-doped oxyfluoride phosphor.

**Key words:** white LED; phosphor; Mn<sup>4+</sup>; oxyfluoride; review

白光发光二极管(White light-emitting diode, WLED)是一种正在迅速取代荧光灯和白炽灯的新型高效半导体光源。获得白光有三种途径<sup>[1-2]</sup>: (1) RGB 三色 LED 复合法; (2)蓝光 LED 复合黄/

收稿日期: 2019-10-31; 收到修改稿日期: 2019-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(51902291); 河南省博士后科研项目(19030025); 中国博士后科学基金(2019M662524)

National Natural Science Foundation of China (51902291); Postdoctoral Research Sponsorship in Henan Province (19030025); China Postdoctoral Science Foundation (2019M662524)

作者简介: 姬海鹏(1989-), 男, 讲师. E-mail: jihp@zzu.edu.cn

Ji Haipeng (1989-), male, lecturer. E-mail: jihp@zzu.edu.cn

通讯作者: 陈德良, 教授. E-mail: dlchen@zzu.edu.cn; 解荣军, 教授. E-mail: rxjie@xmu.edu.cn

CHEN Deliang, professor. E-mail: dlchen@zzu.edu.cn; XIE Rongjun, professor. E-mail: rxjie@xmu.edu.cn

绿光和红光荧光粉法; (3)近紫外 LED 复合 RGB 荧光粉法。后两种白光器件称为荧光粉转换型 WLED, 其相关色温和显色指数很大程度上依赖红光荧光粉<sup>[3]</sup>。

目前 WLED 用红光荧光粉的激活离子主要有  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^7-4f^7$  禁戒跃迁)、 $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^65d^1-4f^75d^0$  允许跃迁) 和  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3-3d^3$  禁戒跃迁)。 $\text{Eu}^{3+}$  激活红光荧光粉(如  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) 主要激发跃迁为电荷迁移带跃迁, 在近紫外光区( $<365\text{ nm}$ ), 无法应用于蓝光 LED 泵浦的 WLED。 $\text{Eu}^{2+}$  激活硫化物如  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}}$ : 600~650 nm, 光谱半高宽 FWHM: 1800~2000  $\text{cm}^{-1}$ ) 的研究较早<sup>[4]</sup>, 但其化学性质不稳定, 易与水和封装材料反应。目前商业显示级 WLED 所用红光荧光粉主要为  $\text{Eu}^{2+}$  激活氮化物, 如  $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}}$ : 590~625 nm, FWHM: 2050~2600  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}}$ : 610~660 nm, FWHM: 2100~2500  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[1,5]</sup>。其量子效率很高, 可被蓝光 LED 有效激发, 化学稳定性好。但其激发光谱超过 500 nm, 而与绿/黄粉共封装时产生光谱重吸收, 部分发射光子( $>650\text{ nm}$ ) 落在人眼明视觉敏感度较低波长范围; 合成需要高温高压低氧环境( $>1700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\sim 1\text{ MPa}$ ,  $\text{N}_2$ ), 条件苛刻。2014 年, Schnick 等报道了  $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}}=650\text{ nm}$ , FWHM=1180  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup> 和  $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}}=615\text{ nm}$ , FWHM=1170  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>, 其发光光谱半高宽较窄, 且发光热猝灭小, 用于低色温高显色 WLED (如色温 $<3000\text{ K}$ , 显色指数 $>90$ ) 封装时, 可比传统低色温高显色 WLED 的流明效率提高 4%~12%; 待其化学稳定性提高和成本降低后, 在商业红粉中的占比有望增大。近年来, 美国 GE 公司将  $\text{Mn}^{4+}$  激活  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (KSF) 荧光粉用于 WLED 并商业化。 $\text{Mn}^{4+}$  在 KSF 中表现出以 630 nm 为主峰、来自于  $\nu_6/\nu_4/\nu_3$  振动模式的发射峰<sup>[8-9]</sup>, 每个发光峰都很窄 (FWHM $<5\text{ nm}$ ), 内量子效率高达 80%<sup>[10]</sup>。由于  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  的窄带发光特征, 目前其主要应用于液晶显示背光源, 难以实现氮化物红光荧光粉封装所得 WLED 的高显色指数而不能在多领域完全取代后者。1972 年欧司朗/GE 公司<sup>[11]</sup> 报道了  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  材料, 2009 年 GE 申请了其 LED 的组合使用专利 (US7497973B2 等)。目前我国没有掌握 KSF 类荧光粉核心专利, 产销受制于人。

在  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  中,  $\text{Mn}-\text{F}$  键的高电负性、低极化率和低共价性使  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  跃迁表现较高能量。F 作为双给配体, 一方面向  $\text{Mn}^{4+}$  提供 p 轨道成  $\sigma$  键, 另一方面又提供 p 轨道成  $\pi$  键, 有效中和  $\text{Mn}^{4+}$  的正电子而形成稳定配体<sup>[8]</sup>。由于 KSF 的窄带发光特征, 其发光光谱经过滤光片及液晶面板后依然有很高

色纯度<sup>[12]</sup>; 利用 KSF 搭配  $\beta$ -Sialon 窄带绿粉, 已可实现接近 OLED 面板色域。但 KSF 类荧光粉(指以  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  为代表的  $\text{A}_2\text{MF}_6$  氟化物, A 为  $\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Rb}^+/\text{Cs}^+/\text{NH}_4^+$ ; M 为  $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}/\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$  等) 也存在以下劣势: (1) 制备过程用到强腐蚀性氢氟酸, 环保压力大, 需要专门耐强酸设备; 即使采用两步湿化学法也无法避免出现杂相(如  $\text{KHF}_2$ )<sup>[10,13]</sup>; (2) 化学稳定性相对差, 高温( $>150\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下易分解失效; (3) 在潮湿环境下,  $\text{Mn}^{4+}$  易潮解为  $\text{Mn}^{3+}$  (如形成  $\text{KMnF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{MnF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[13]</sup>, 与  $\text{Mn}^{4+}$  形成竞争吸收而降低荧光粉量子效率; (4)  $\text{Mn}^{4+}$  在 KSF 类基质中处于八面体反转中心, R 线跃迁强度非常弱, 对蓝光吸收强度低<sup>[14]</sup>, 易在大功率 LED 辐照下出现吸收饱和。当前对于  $\text{Mn}^{4+}$  激活氟化物荧光粉的研究主要有新组分开发、绿色制备及表面包覆等。比如除 KSF 外, 相继开发了多种氟化物荧光粉, 包括  $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (A 为  $\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Na}^+/\text{Rb}^+/\text{Cs}^+/\text{NH}_4^+$ ; M 为  $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}/\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ )、 $\text{A}_3\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (A 为  $\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Na}^+$ , M 为  $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ ) 和  $\text{AXF}_6(6\text{H}_2\text{O}):\text{Mn}^{4+}$  (A 为  $\text{Ba}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ , X 为  $\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}/\text{Ti}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ ) 等<sup>[15]</sup>。

近年来也出现了一系列氧氟化物荧光粉的报道。 $\text{Mn}^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉是一类化学稳定性更高、组分新颖、具有  $\text{F}/\text{O}^{2-}$  配位而形成畸变八面体的红光荧光粉, 有望部分解决 KSF 类荧光粉的不足。本文将从合成制备、晶体结构和荧光性质方面综述目前  $\text{Mn}^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉的研究进展。

## 1 $\text{Mn}^{4+}$ 离子的能级与荧光性质

### 1.1 $\text{Mn}^{4+}$ 离子的基态和激发态能级

图 1 给出 d 轨道的五种简并轨道的相对空间形状、其在八面体晶体场中的劈裂、 $d^3$  自由离子能级及描述  $d^3$  离子在八面体晶体场中能级劈裂的 Tanabe-Sugano 图<sup>[16]</sup>。当  $\text{Mn}^{4+}$  掺入固体晶格时, 受晶体场影响, d 轨道发生能级劈裂。在八面体晶体场中,  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  电子云极大值与配体离子电子云迎头相碰而受到较大排斥, 使该轨道能量升高; 而  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  电子云极大值插在配体之间, 受到的排斥作用较小, 轨道能量升高较少。因此 d 轨道能级劈裂为两组: 一组能量高于  $E_g$  能级, 称为  $e_g$  轨道; 另一组能量低于  $E_g$  能级, 称为  $t_{2g}$  轨道(如图 1(d)所示)。

$e_g$  和  $t_{2g}$  轨道间能级差称为晶体场分裂能  $\Delta_o$ 。在八面体晶体场中,  $\Delta_o$  较大,  $\text{Mn}^{4+}$  的 3 个 d 电子可稳定占据 3 个  $t_{2g}$  轨道, 因此  $\text{Mn}^{4+}$  倾向占据八面体格

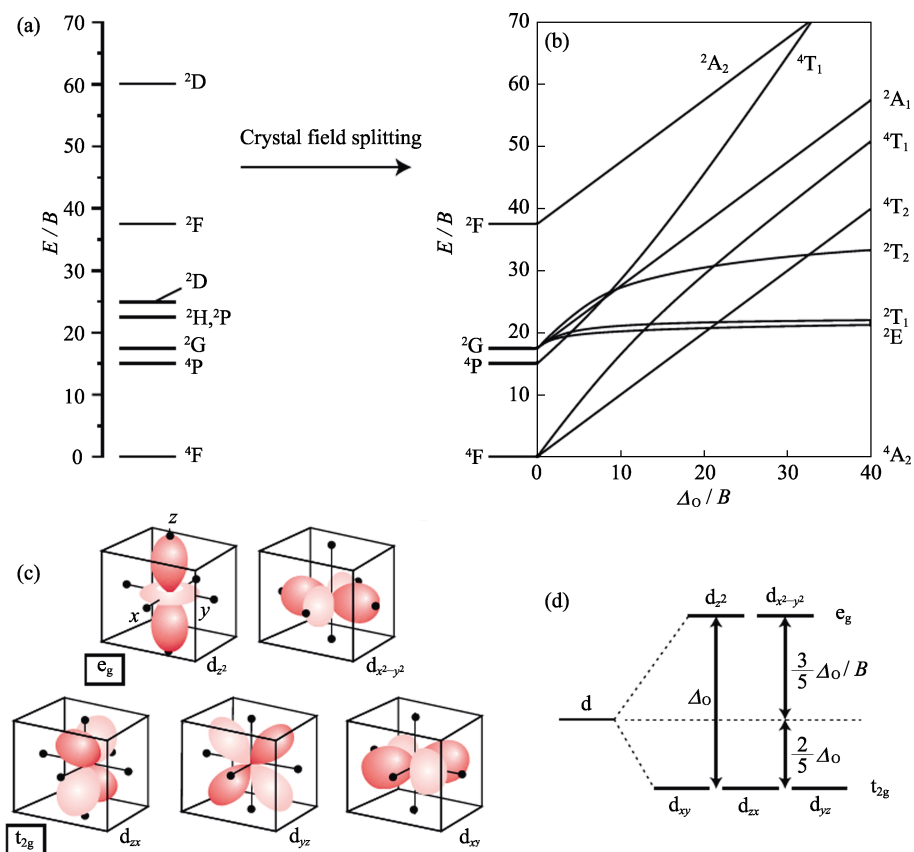


图 1  $d^3$  离子的自由离子能级( $C = 4.5B$ ) (a), 描述  $d^3$  离子在八面体晶体场中能级劈裂的 Tanabe-Sugano 图( $C = 4.5B$ ) (b), 八面体晶体场中五种  $d$  轨道相对于配体的取向(黑点表示配体离子)(c)和  $d$  轨道在八面体晶体场中的晶体场劈裂(d)<sup>[16]</sup>  
 Fig. 1 Energy levels arising from a  $d^3$  configuration for a free transition metal ion ( $C=4.5B$ ) (a), Tanabe-Sugano diagram for the  $d^3$  electron configuration in an octahedral crystal field ( $C=4.5B$ ) (b), orientation of the five  $d$ -orbitals with respect to the ligands of an octahedral complex (black dots showing the ligands around the transition metal ion) (c), and crystal field splitting for the  $d$ -orbitals in an octahedral crystal field (d)<sup>[16]</sup>

位。 $\Delta_o$  取决于过渡金属离子的氧化态、配体离子电荷及两者间键长<sup>[9]</sup>。过渡金属离子氧化态越高, 其所受晶体场劈裂一般越大; 而配位离子电荷增多或两者间键长变短, 则晶体场劈裂变大。Tanabe 和 Sugano<sup>[17]</sup> 在考虑  $d$  电子和晶体场间的相互作用后计算了  $d^3$  自由离子在八面体晶体场中的劈裂, 示于图 1(b)。 $Mn^{4+}$  自由离子能级在八面体晶体场中劈裂为二个或多个能级, 由群论决定。由于过渡金属离子在晶体场中劈裂后能级的能量受晶体场强度和  $d$  轨道电子间相互作用共同影响; 因此, Tanabe-Sugano 图的横纵坐标都除以 Racah 参数  $B$  (描述  $d$  轨道电子间相互作用, 一般为  $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) 并假定  $C \approx 4.5B$ 。由于  $Mn^{4+}$  具有较多正电荷而常受到强晶体场作用; 在八面体晶体场中, 其最低激发态能级为  ${}^2E_g$  ( ${}^2G$ ); 该能级在 Tanabe-Sugano 图中几乎为一条平线, 不受晶体场劈裂强度变化的影响。

当  $Mn^{4+}$  掺杂到晶体材料中时, 除受晶体场效应影响外, 还受电子云扩展效应(Nephelauxetic effect)影响<sup>[18]</sup>。电子云扩展效应指金属阳离子与配体离子

成键后, 其电子云比自由离子时的电子云更为扩散而引起光谱性质变化的效应。由于金属离子的正电荷被配位键中的负电荷中和而降低,  $d$  轨道会有轻微扩展, 使得  $d$  轨道电子间排斥作用减弱而能量降低, 表现为 Racah 参数  $B$  和  $C$  在晶体中比其在自由离子时有所减小。 $d$  轨道电子的离域扩展受金属离子与配体离子间所形成化学键的影响, 该化学键中共价键成分越多, 离域扩展效应越显著, Racah 参数减小越显著。 $Mn^{4+}$  最低激发态能级  ${}^2E_g$  几乎与晶体场效应无关, 其能量仅由 Racah 参数  $B$  和  $C$  决定。

### 1.2 $Mn^{4+}$ 离子能级跃迁与荧光性质

根据电偶极跃迁选律, 只有符合宇称选择定则 ( $\Delta L = \pm 1$ ) 和自旋选择定则 ( $\Delta S = 0$ ) 的跃迁才可发生。 $Mn^{4+}$  的能级跃迁发生在  $d$  轨道能级之间, 为宇称禁戒跃迁。此禁戒选律可通过与晶格振动 (声子) 的耦合而部分放宽; 此外, 对于无反转中心的过渡金属络合物, 也可通过将奇宇称波函数混入  $d$  轨道波函数的奇宇称晶体场函数分量而得到部分放宽<sup>[19-20]</sup>。

$Mn^{4+}$  的激发是由  ${}^4F$  组态的  ${}^4A_{2g}$  (电子构型  $t_{2g}^3$ )

能级跃迁到  ${}^4T_{2g}$  或  ${}^4T_{1g}$  (电子构型  $t_{2g}^2e_g^1$ ) 能级; 根据自旋选择定则, 此激发跃迁为自旋允许跃迁。在  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  中, 此跃迁吸收表现为宽峰, 分别位于 300~400 nm 和 400~500 nm; 由图 1(b) 可以看出, 该跃迁能量与晶体场强度密切相关。而  ${}^2E_g({}^2G) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$  发光跃迁为自旋和宇称双重禁戒; 由于电子与声子耦合作用而部分解禁, 表现为 610~650 nm 范围多个锐线窄带 Stokes 和 anti-Stokes 发射峰。

除 d-d 跃迁外, 在  $Mn^{4+}$  激活荧光粉中还存在着配体离子与  $Mn^{4+}$  之间的电荷转移跃迁。电子从配体离子转移到过渡金属离子过程, 伴随偶极矩的巨大变化, 为完全允许跃迁, 因此荧光强度很高。此外,  $Mn^{4+}$  和配体离子间的化学键合在电荷迁移激发时发生显著变化; 由于化学键合的变化, 电荷迁移态和基态势能曲线间存在很大的偏移而导致宽带吸收。根据过渡金属离子和配体离子类型的不同, 电荷迁移吸收带可在紫外或可见光区。

## 2 $Mn^{4+}$ 激活氧氟化物荧光粉

### 2.1 $Mn^{4+}$ 激活氧氟化物红光荧光粉的潜在优势

氧氟化物作为  $Mn^{4+}$  掺杂基质具有以下重要潜在优势: (1) 氧氟化物通常具有比氟化物更好的化学稳定性, 且其制备过程不一定需要 HF 参与; (2) 由于 Mn-O/Mn-F 键长不同而形成具有较大畸变和低点群对称性的配位八面体, 且由于 O 和 F 原子质量不同而热振动振幅和频率不同, 因此更容易产生 Jahn-Teller 效应而放宽  $Mn^{4+}$  d-d 电偶极跃迁选律限制, 得到强 R 线发光, 并提高对蓝光 LED 的吸收效率; (3)  $[MnF_{6-x}O_x]$  可以结合 Mn-F 离子键特性使 R 线和相关声子振动带在 630~650 nm 红光区以得到较高流明效率。当  $Mn^{4+}$  处于八面体场反转中心(图 2(a)) 时, R 线发光强度非常弱。一旦  $Mn^{4+}$  所处环境的局部对称性降低而失去反转对称中心, 则宇称选择规则将通过高能量奇宇称能态(如  $3d^24p$ ) 的混入而放宽, 使 R 线跃迁成为电偶极允许跃迁。氧氟化物中, 阳离子与  $O^{2-}/F^-$  离子间  $d\pi-p\pi$  轨道成键作用不同, 其八面体配位结构形成天然大畸变(图 2(b)~(d)); 当  $Mn^{4+}$  掺杂其中时, 其 R 线发光强度将可能远来自于反对称振动模式  $\nu_6(T_{2u} \text{ bending})/\nu_4(T_{1u} \text{ bending})/\nu_3(T_{1u} \text{ stretching})$  的发光峰, 而成为  $Mn^{4+}$  发光光谱中最强峰。

### 2.2 $Mn^{4+}$ 激活氧氟化物红光荧光粉的制备、晶体结构与荧光性质

目前国内外报道了七种  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧

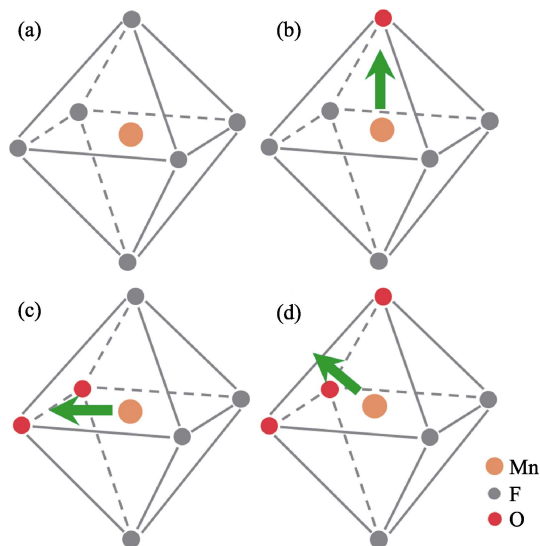


图 2 规则八面体配位和畸变八面体配位

Fig. 2 Regular octahedron coordination and distorted octahedra coordination

(a) Point symmetry of  $O_h$ ; (b) Central cation shifting to a vertex,  $C_{4v}$ ; (c) Central cation shifting to an edge,  $C_{2v}$ ; (d) Central cation shifting to a face,  $C_{3v}$

光粉, 分别为  $R_2WO_2F_4:Mn^{4+}$  (R 为 Na, Cs),  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ ,  $BaNbOF_5:Mn^{4+}$ ,  $Sr_2ScO_3F:Mn^{4+}$ ,  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ ,  $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}:Mn^{4+}$  和  $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$ 。按所含八面体配位阳离子电子构型可分为  $d^0$  离子 ( $W^{6+}:[Xe]4f^{14}5d^0$ ,  $Nb^{5+}:[Kr]4d^0$ ,  $Sc^{3+}:[Ar]3d^0$ ,  $Ti^{4+}:[Ar]3d^0$ ),  $d^{10}$  离子 ( $Ge^{4+}:[Ar]3d^{10}$ ) 和  $s^0$  离子 ( $Al^{3+}:[Ne]3s^0$ ) 三类, 列于表 1。

$Mn^{4+}$  离子  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  激发跃迁能量与晶体场劈裂相关, 而  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  发光跃迁能量主要取决于电子云扩展效应。目前学术界主流观点认为晶体场劈裂取决于配位键键长和八面体畸变, 而电子云扩展效应与  $Mn^{4+}$ -配体离子间离子键性/共价键性和八面体畸变有关。因此, 下文在介绍各氧氟化物荧光粉时, 也考察了  $Mn^{4+}$  在上述氧氟化物中的微观配位环境。

#### 2.2.1 含 $d^0$ 离子配位八面体的 $R_2WO_2F_4:Mn^{4+}$

Hu 等<sup>[21]</sup> 采用共沉淀法制备了  $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。首先将  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  在 HF 溶液中经磁力搅拌溶解, 然后放入适量实验室自制的  $K_2MnF_6$ , 并逐滴加入作为沉淀剂的甲醇, 所得沉淀物经洗涤、离心、干燥得到  $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。如图 3 所示, 在  $Na_2WO_2F_4$  中,  $W^{6+}$  与 2 个  $O^{2-}$  + 4 个 F 成键形成  $[WO_2F_4]^{2-}$ , 其点群对称操作为  $C_{2v}$ ; 当  $Mn^{4+}$  取代  $W^{6+}$  时, 其  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁的 R 线位于 619 nm 处<sup>[21]</sup> 且 R 线发光强度远高于  $\nu_6/\nu_4/\nu_3$  振动模式发光强度(约为  $\nu_6$  声子振动发光峰强度的 125%)。考虑到  $Mn^{4+}$  在  $Na_2WO_2F_4$  中 R 线发光能量与其在  $K_2SiF_6$  中的一致, 推测  $Mn^{4+}$  在  $Na_2WO_2F_4$  中仍与 6 个 F 成键形成  $[MnF_6]^{2-}$  八面体。

表 1 目前所报道的  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉  
Table 1 The reported  $Mn^{4+}$  activated oxyfluoride phosphors

Cation	Phosphor host	Peaking wavelength/nm	(R-line/ $v_6$ intensity ratio)/%	$T_{50\%}$ /K	Ref.
$d^0$	$Na_2WO_2F_4$	619	125	340	[21-22]
	$Cs_2WO_2F_4$	632	5	350	[23]
	$Cs_2NbOF_5$	632	10	—	[24-25]
	$BaNbOF_5$	629	10	—	[26]
	$Sr_2ScO_3F$	690	—	320	[27]
	$BaTiOF_4$	632	5	—	[28]
$d^{10}$	$Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}$	657	—	700	[29]
$s^0$	$LiAl_4O_6F$	662	5-10	—	[30]

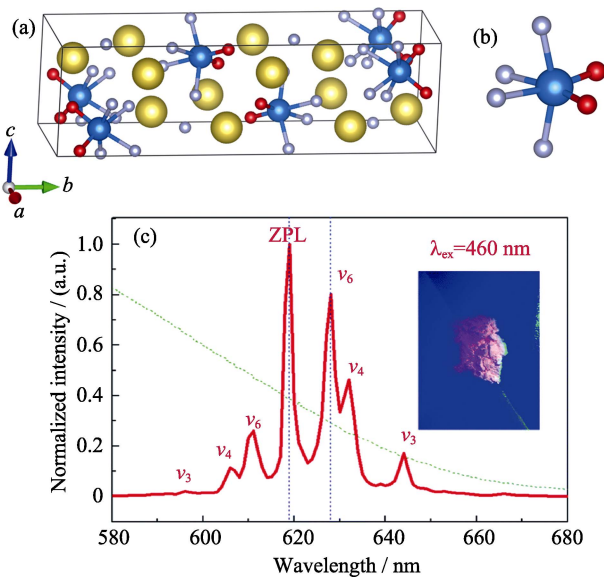


图 3  $Na_2WO_2F_4$  的晶胞(a), 具有较大畸变的  $[WO_2F_4]$  八面体 (b) 和  $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$  的发光光谱(c)(插图为其在 460 nm 激发下照片)<sup>[21]</sup>

Fig. 3 Unit cell of  $Na_2WO_2F_4$  (a), highly-distorted  $[WO_2F_4]$  octahedra (b), and emission spectrum of  $Na_2WO_2F_4:Mn^{4+}$  (c)<sup>[21]</sup> with inset showing phosphor image under 460 nm light  
Na: yellow; W: blue; O: red; F: gray

$Mn^{4+}$  在  $Na_2WO_2F_4$  中, 在低温到室温区间的积分发光强度几乎不变, 而从室温开始其积分发光强度骤减, 在 340 K 时减弱为低温发光强度的一半<sup>[21]</sup>。

Cai 等<sup>[23]</sup> 采用湿化学法制备了  $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。首先将  $Cs_2CO_3$  和  $WO_3$  经 700 °C 煅烧 10 h 得到  $Cs_2WO_4$ , 然后将其溶解于 HF 酸溶液中并加入适量  $K_2MnF_6$ , 在通风橱内 50 °C 干燥 12 h, 所得产物经乙醇洗涤数次, 得到  $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ 。

在  $Cs_2WO_2F_4$  中,  $O^{2-}/F^-$  占据同一晶体学格位(如图 4(a)所示), 六个  $W-(O,F)$  键键长相同;  $[WO_2F_4]^{2-}$  八面体所具有的较小畸变, 来自于  $W-(O,F)$  键角的不同, 如图 4(a)所示。当  $Mn^{4+}$  取代  $W^{6+}$  时, 由于需要电荷平衡而不能形成  $[MnO_2F_4]^{2-}$ , 而是与其在  $K_2MnF_6$  中一样与六个 F 形成  $[MnF_6]^{2-}$  八面体<sup>[23]</sup>, 且形

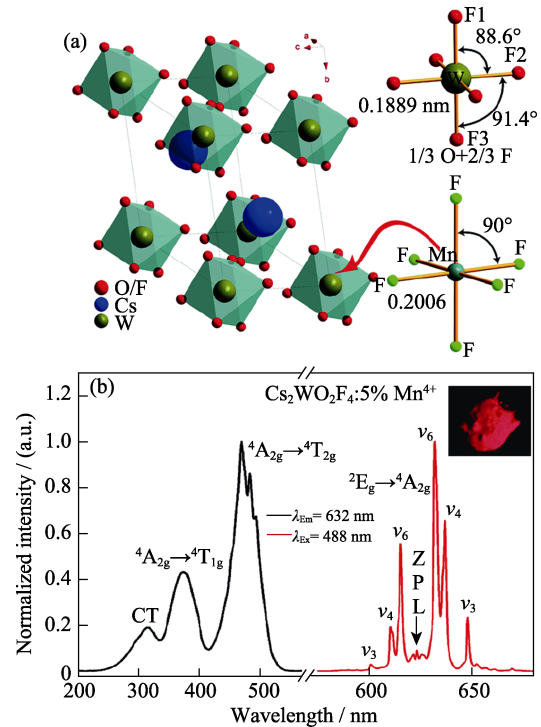


图 4 (a)  $Cs_2WO_2F_4$  的晶体结构, 其含有具有较小畸变的  $W(O,F)_6$  配位八面体, 右下所示为  $Mn^{4+}$  在  $K_2MnF_6$  中的微观配位八面体; (b)  $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$  的激发与发射光谱(插图为其在 365 nm 激发下照片)<sup>[23]</sup>

Fig. 4 (a) Unit cell of  $Cs_2WO_2F_4$  which contains slightly-distorted  $[W(O,F)_6]$  octahedra, with the bottom-right showing the local coordination of  $Mn^{4+}$  in  $K_2MnF_6$ ; (b) Excitation and emission spectra of  $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$  with inset showing the phosphor image under 365 nm light<sup>[23]</sup>

成的  $[MnF_6]$  具有较小的八面体畸变。因此, 如图 4(b) 所示,  $Mn^{4+}$  在  $Cs_2WO_2F_4$  中其  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁(R 线) 位于 620 nm 处<sup>[23]</sup> 且 R 线跃迁强度很弱, 与  $Mn^{4+}$  在  $K_2SiF_6$  中的发光性质非常接近。但两者的激发光谱有明显不同, 计算得到的晶体场强度  $10Dq$  分别为  $21050\text{ cm}^{-1}$  ( $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ ) 和  $23900\text{ cm}^{-1}$  ( $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ )<sup>[23]</sup>。在  $Cs_2WO_2F_4$  所含  $[WO_2F_4]$  八面体中,  $W-O/F$  键键长为 0.1889 nm, 比  $K_2SiF_6$  中所含  $Si-F$  键的键长(0.1682 nm)长; 预期  $Mn^{4+}$  在  $Cs_2WO_2F_4$

中所形成的 Mn-F 键也比其在  $K_2SiF_6$  中所形成 Mn-F 键长, 晶体场强度  $10Dq$  与金属离子-配体离子间键长成反比, 因此,  $Mn^{4+}$  取代  $Cs_2WO_2F_4$  中  $W^{6+}$  离子时, 其所受晶体场强度较其取代  $K_2SiF_6$  中的  $Si^{4+}$  时减弱, 因此  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  跃迁激发波长红移, 但  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  发光跃迁几乎不受晶体场效应影响而保持一致。  $Mn^{4+}$  在  $Cs_2WO_2F_4$  中的积分发光强度, 在 10~280 K 范围, 随温度升高而增强, 之后在 280~430 K 范围, 随温度升高而迅速降低。在约 350 K 时, 其积分发光强度减弱为最高积分发光强度时的一半<sup>[23]</sup>, 因此热猝灭温度为 350 K。

### 2.2.2 含 $d^0$ 离子配位八面体的 $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$

Ming 等<sup>[25]</sup>采用离子交换再结晶法制备了  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 。首先将  $Nb_2O_5$  经水浴加热溶解于 HF 酸溶液中, 然后加入适量  $K_2MnF_6$  和 CsF, 将混合溶液持续搅拌 2 h 并陈化 8 h, 最后将所得沉淀物经离心收集并用冰醋酸和无水乙醇洗涤数次, 在 70 °C 下干燥 3 h 得到  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 。Wang 等<sup>[24]</sup>也报道了类似方法制备  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ 。

在  $Cs_2NbOF_5$  中,  $Nb^{5+}$  与 5 个  $F^-$ +1 个  $O^{2-}$  形成畸变  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体, 且  $[NbOF_5]^{2-}$  彼此孤立存在<sup>[31]</sup>; 其晶体结构与  $Cs_2ZrF_6$  相同<sup>[31]</sup>, 但目前尚没有详细的关于  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体中键长和键角的报道。如图 5 所示,  $Mn^{4+}$  在  $Cs_2NbOF_5$  中, 相比于其在  $K_2SiF_6$  中时,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  跃迁激发波长红移; 其 R 线发光强度很弱, 而最强发光峰来自于  $\nu_6$  振动模式(632 nm)<sup>[24-25]</sup>。这可能与  $Cs_2NbOF_5$  结构所含  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体呈孤立出现有关; 当  $Mn^{4+}$  取代  $Nb^{5+}$  时, 为了补偿电价失衡,  $O^{2-}$  被  $F^-$  取代而形成  $[MnF_6]^{2-}$  八面体, 且由于晶体结构中该八面体孤立存在而不易保持畸变, 因此呈现具有反转对称中心的  $[MnF_6]^{2-}$  八面体。

### 2.2.3 含 $d^0$ 离子配位八面体的 $BaNbOF_5:Mn^{4+}$

Dong 等<sup>[26]</sup>用离子交换再结晶法制备了  $BaNbOF_5:Mn^{4+}$ 。将适量  $BaF_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $K_2MnF_6$  在磁力搅拌下溶解于 HF 酸溶液中, 将所得沉淀物离心收集并用乙醇洗涤数次得到  $BaNbOF_5:Mn^{4+}$ 。与  $Cs_2WO_2F_4$  和  $Cs_2NbOF_5$  晶体结构的配位八面体连接方式类似, 在  $BaNbOF_5$  中  $Nb^{5+}$  与 5 个  $F^-$ +1 个  $O^{2-}$  形成畸变的彼此孤立存在的  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体<sup>[32]</sup>。目前尚没有该化合物中详细的关于  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体中键长和键角的报道。如图 6 所示, 当  $Mn^{4+}$  掺杂其中时, 其 R 线发光强度很弱, 而最强发光峰来自于  $\nu_6$  振动模式(629 nm)<sup>[26]</sup>, 与其在  $Cs_2NbOF_5$  中的发光特性一致。在  $BaNbOF_5$  结构中,  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体孤立存在,  $[NbOF_5]^{2-}$  八面体中的  $O^{2-}$  与  $Ba^{2+}$  成键, 但当  $Mn^{4+}$  取代  $Nb^{5+}$  进行电荷补偿时, 该  $O^{2-}$  被  $F^-$  取代而

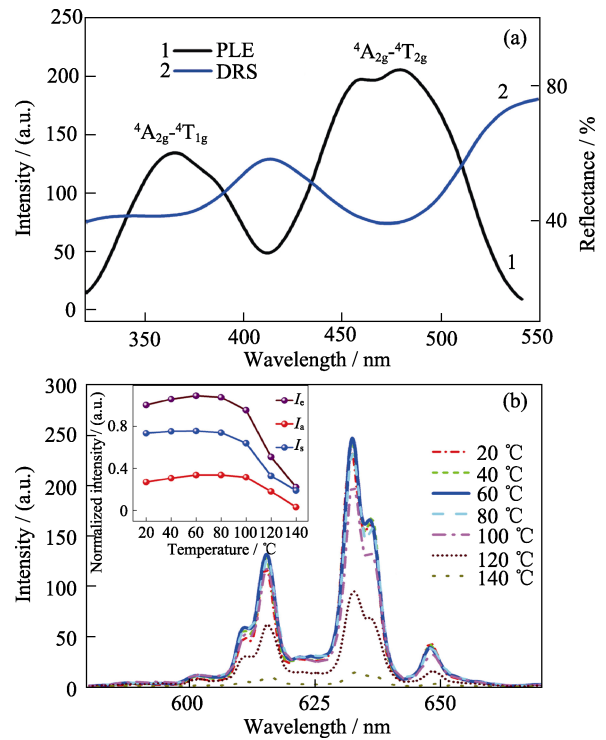


图 5  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  的激发光谱(PLE)与漫反射光谱(DRS) (a)和  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  的变温发光光谱(b)<sup>[24]</sup>

Fig. 5 PLE and DRS spectra of the  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  phosphor (a) and temperature-dependent emission spectra of  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  (b)<sup>[24]</sup> with the inset showing the intensity evolution of the integrated emission ( $I_c$ ), the Stokes emission ( $I_s$ ) and the anti-Stokes emission ( $I_a$ )

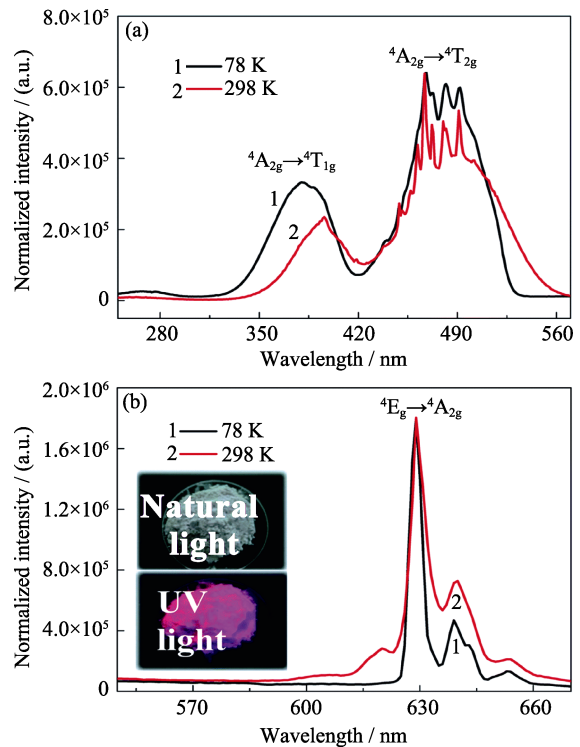


图 6  $T=78$  和  $298$  K 时  $BaNbOF_5:Mn^{4+}$  的激发光谱(a)与发光光谱(b) (插图为该荧光粉在自然光和紫外光照射下照片)<sup>[26]</sup>

Fig. 6 The PLE (a) and PL (b) spectra of the  $BaNbOF_5:Mn^{4+}$  phosphor at temperature of 78 and 298 K with insets showing the phosphor images under natural or UV light<sup>[26]</sup>

形成畸变较小的  $[MnF_6]^{2-}$  八面体, 因此 R 线发光强度依然很弱。其  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  跃迁激发波长具有较低能量, 位于 480 nm ( $20833\text{ cm}^{-1}$ ) 处。

### 2.2.4 含 $d^0$ 离子配位八面体的 $Sr_2ScO_3F:Mn^{4+}$

Kato 等<sup>[27]</sup>用高温固相反应法制备了  $Sr_2ScO_3F:Mn^{4+}$ 。以  $SrCO_3$ 、 $SrF_2$ 、 $Sc_2O_3$  和  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  为原料, 充分研磨后于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧制得。如图 7(a) 所示, 在  $Sr_2ScO_3F$  中,  $Sc^{3+}$  与 5 个  $O^{2-}+1$  个 F 形成  $ScO_5F$  八面体<sup>[27]</sup>; 如图 7(b) 所示,  $Mn^{4+}$  在  $Sr_2ScO_3F$  中表现出低光子能量发光且热猝灭现象严重。当  $Mn^{4+}$  取代  $Sc^{3+}$  时可能的电荷补偿机制是  $O^{2-}$  取代 F 而形成  $MnO_6$  八面体; Mn-O 比 Mn-F 键具有更强的共价键性, 因此可解释  $Mn^{4+}$  在  $Sr_2ScO_3F$  中表现较低  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁能量( $690\text{ nm}$ )<sup>[27]</sup>。

### 2.2.5 含 $d^0$ 离子配位八面体的 $BaTiOF_4:Mn^{4+}$

Liang 等<sup>[28]</sup>用水热和离子交换法制备了  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 。首先制备  $K_2MnF_6$  作为 Mn 源, 然后用水热方法以  $BaF_2$  和  $H_2TiF_6$  为原料制备了  $BaTiOF_4$ ; 将  $BaTiOF_4$  与适量  $K_2MnF_6$  混合并加入乙醇和 HF 酸混合溶液, 过夜磁力搅拌后, 收集沉淀物并干燥, 即得  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$ 。图 8(c) 所示为  $BaTiOF_4$  的晶体结构, 其晶胞中含有一种  $Ti^{4+}$  晶体学格位。由于 Ti-O 键的键长短于 Ti-F 键键长, 所以  $Ti^{4+}$  形成  $[TiO_2F_4]$  畸变八面体配位结构; 如图 8(d) 所示, Ti 偏离八面体反转中心而偏向该八面体的一条边。在  $BaTiOF_4$  中, 只有  $Ti^{4+}$  格位可供  $Mn^{4+}$  占据; 且该氧氟化物基质与前述几种的不同在于, 当  $Mn^{4+}$  取代  $Ti^{4+}$  时为等价取代, 因此非常可能在取代  $Ti^{4+}$  后保持原来的配位环境不变, 即形成  $[MnO_2F_4]$ 。但从图 8(a) 所示  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$  的激发和发射光谱可以看出, 其最强发光峰位于 631 nm 处, 来自于  $\nu_6$  振动模式, 而 R 线发光强度很弱。因此,  $Mn^{4+}$  在  $BaTiOF_4$  中掺杂后所

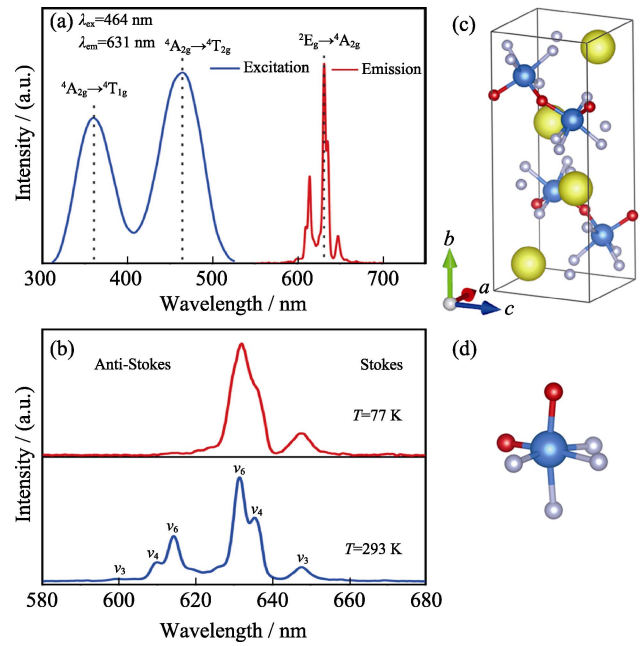


图 8  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$  的室温激发与发射光谱(a),  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$  的室温和低温发光光谱(b),  $BaTiOF_4$  的晶胞(c)和  $[Ti_2O_2F_4]$  畸变八面体(d)<sup>[28]</sup>

Fig. 8 Excitation and emission spectra of  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$  at room temperature (a), emission spectra of  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$  at 77 K and 293 K (b), unit cell of  $BaTiOF_4$  (c), and distorted octahedron coordination of  $[Ti_2O_2F_4]$  (d)<sup>[28]</sup>

Ba: yellow; Ti: blue; O: red; F: gray

形成的微观配位环境极有可能是具有反转中心的  $[MnF_6]$  八面体, 而非预期的  $[MnO_2F_4]$  八面体。当冷却到 77 K 时, 其发射光谱中只表现出  $\nu_6/\nu_4/\nu_3$  振动模式的 Stokes 发光峰(图 8(b))。其积分发光强度从  $20\text{ }^\circ\text{C}$  至  $120\text{ }^\circ\text{C}$  之间逐渐增强, 而在其后骤降, 在  $160\text{ }^\circ\text{C}$  时降为室温发光强度的一半<sup>[28]</sup>。

### 2.2.6 含 $d^{10}$ 离子配位八面体的 $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}:Mn^{4+}$

商业  $Mn^{4+}$  激活荧光粉中, 除用于 WLED 的  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  外, 还有一种用于高压汞蒸气灯和荧光灯的  $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}:Mn^{4+}$ 。其可由  $MgO$ 、 $MgF_2$  和  $GeO_2$  经高温固相反应法制备: 将上述原料研磨均匀后转移到带盖的铂坩锅中在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 1 h, 再次研磨后于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 16 h 即得<sup>[33]</sup>。

$Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}$  晶胞中共含六种  $Mg^{2+}$  和三种  $Ge^{4+}$  格位。其中, Ge1 与 6 个  $O^{2-}$  形成八面体配位, 而 Ge2 或 Ge3 分别与  $O^{2-}$  或 F 形成四面体配位; 且在这三种 Ge 格位中, 实际上只有 38.8% 的 Ge3 格位有  $Ge^{4+}$  离子占据。因此  $Mn^{4+}$  只可能占据 Ge1 格位<sup>[29]</sup>。六种  $Mg^{2+}$  格位都形成八面体配位, 但其成键情况不同, 分别为: Mg1/Mg3/Mg6 与 4 个  $O^{2-}+2$  个 F 成键, Mg2 与 6 个  $O^{2-}$  成键, Mg4 与 3 个  $O^{2-}+3$  个 F 成键, Mg5 与 5 个  $O^{2-}+1$  个 F 成键<sup>[29]</sup>。  $Mn^{4+}$  取代  $Ge^{4+}$  时为等价取代, 而取代  $Mg^{2+}$  时需产生间隙阴离子或阳

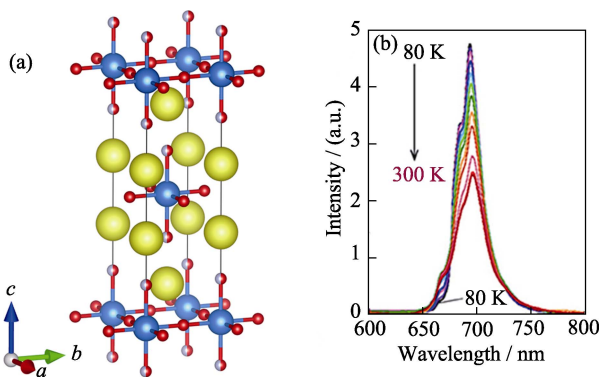


图 7  $Sr_2ScO_3F$  的晶胞(a)和  $Sr_2ScO_3F:Mn^{4+}$  的变温发光光谱(b)<sup>[27]</sup>

Fig. 7 Unit cell of  $Sr_2ScO_3F$  (a) and temperature-dependent emission spectra of  $Sr_2ScO_3F:Mn^{4+}$  (b)<sup>[27]</sup>

Sr: yellow; Sc: blue; O: red; F: gray

离子空位等进行电荷补偿。Brik 等<sup>[29]</sup>通过电荷交换模型研究了  $\text{Mn}^{4+}$  在  $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}$  的倾向占据格位: 通过计算  ${}^4\text{T}_{2g}$  和  ${}^4\text{T}_{1g}$  三重态在上述七种八面体格位中的劈裂并与实测  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  和  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  激发光谱相比较(图 9), 排除了  $\text{Mn}^{4+}$  占据 Mg1/Mg3/Mg4/Mg6 格位的可能; 再考虑到电荷平衡后认为  $\text{Mn}^{4+}$  在该化合物中最倾向占据 Ge1 而次

倾向于占据 Mg2 格位。考虑到此两个格位都只与六个  $\text{O}^{2-}$  形成八面体, 因此  $\text{Mn}^{4+}$  在该基质中的微观配位依然是  $[\text{MnO}_6]$ 。  $\text{Mn}^{4+}$  在该基质中最大发光峰波长为 657 nm<sup>[29]</sup>, 其热猝灭温度高达 700 K, 远高于  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉 558 K 的热猝灭温度<sup>[34]</sup>。在  $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}$  中  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  跃迁能量较高 ( $23640 \text{ cm}^{-1}$ ), 在假定势能曲线的曲率和平衡位置

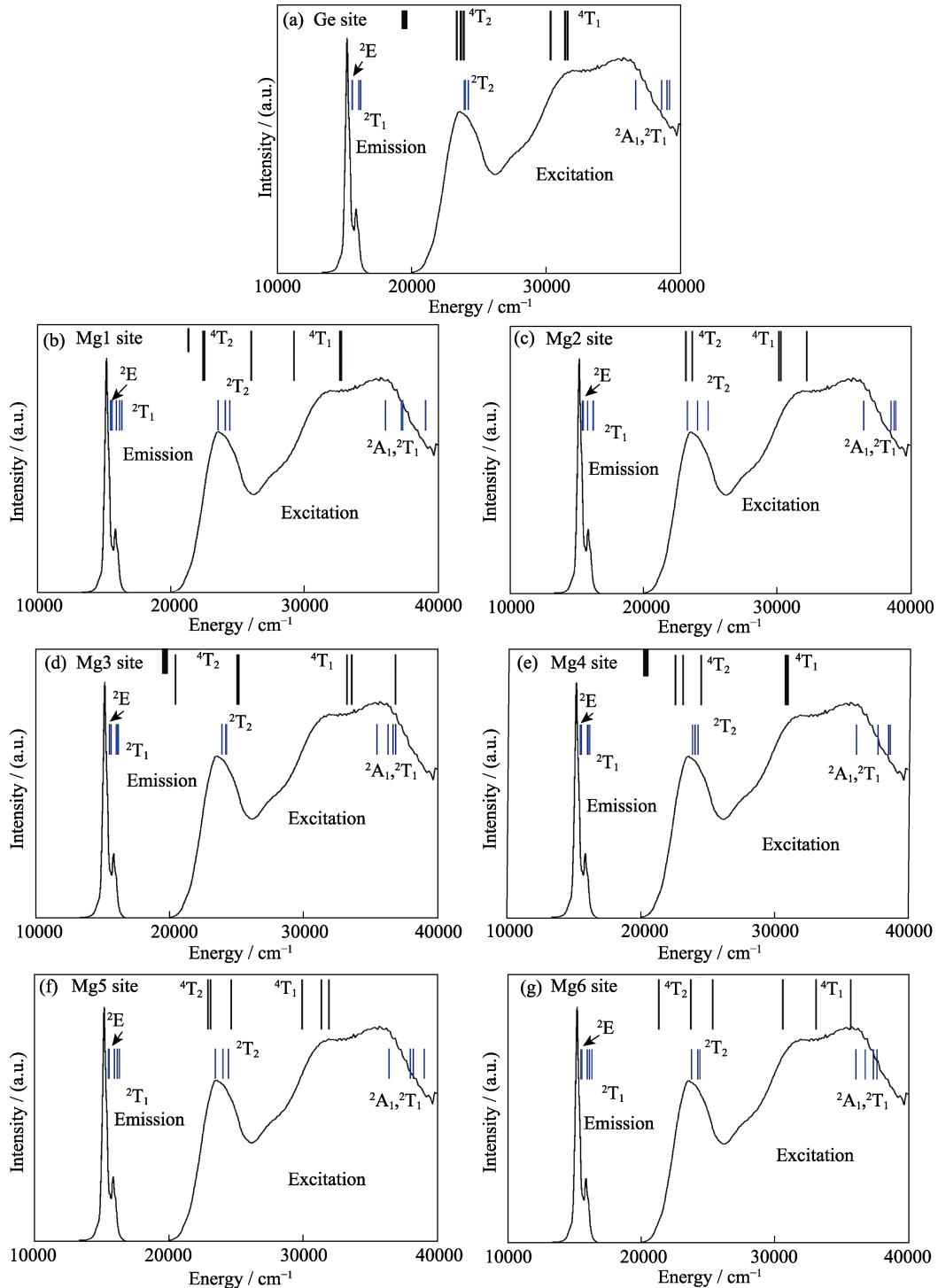


图 9  $\text{Mn}^{4+}$  占据  $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}$  结构中八面体配位 Ge/Mg 格位时计算所得  ${}^4\text{T}_{2g}$  和  ${}^4\text{T}_{1g}$  能级位置与实测光谱的比较<sup>[29]</sup>

Fig. 9 Comparison of the calculated  $\text{Mn}^{4+}$  energy levels in  $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.55}\text{O}_{32}\text{F}_{15.04}$  for all possible  $\text{Mn}^{4+}$  positions in Ge/Mg sites with the measured spectrum<sup>[29]</sup>



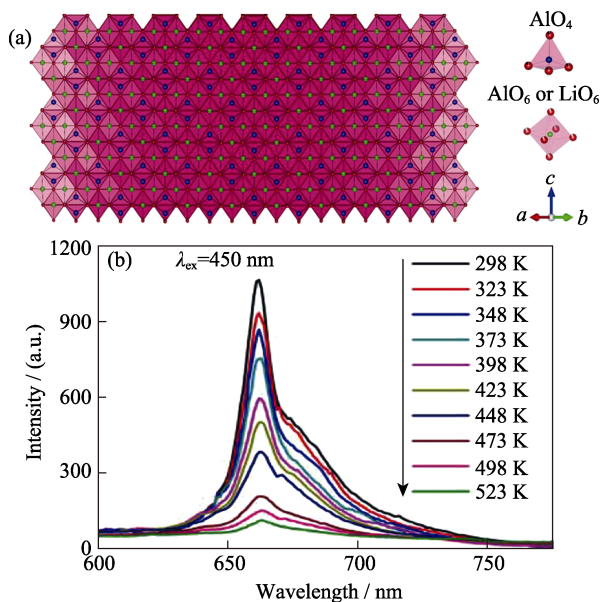


图 10  $LiAl_4O_6F$  的晶胞及  $Al^{3+}/Li^+$  的配位多面体 (a) 和  $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$  的变温发光光谱 (b)<sup>[30]</sup>

Fig. 10 Unit cell of  $LiAl_4O_6F$  and coordination of  $Al^{3+}/Li^+$  (a) and emission spectra of  $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$  at temperature of 298–523 K (b)<sup>[30]</sup>

不随晶体结构改变的情况下, 较高的  ${}^4T_{2g}$  能级位置使得发生非辐射跃迁所需活化能较高<sup>[34]</sup>。

### 2.2.7 含 $s^0$ 离子配位八面体的 $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$

Wang 等<sup>[30]</sup>用高温固相反应法制备了  $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$ 。以  $LiF$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MnCO_3$  为原料, 充分研磨后于  $750\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 8 h 即得。如图 10(a)所示,  $LiAl_4O_6F$  结构中同时存在  $AlO_4$  四面体和  $AlO_6$  八面体; 当掺杂  $Mn^{4+}$  时, 其取代占据  $AlO_6$  八面体中  $Al^{3+}$  格位<sup>[30]</sup>。这与  $Mn^{4+}$  在其他铝酸盐如  $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $CaAl_{12}O_{19}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$  等中占据  $AlO_6$  八面体时配位情况相似, 即形成  $[MnO_6]$  八面体配位; 由于  $Mn-O$  键的高共价键性, 因此  $Mn^{4+}$  在  $LiAl_4O_6F$  中其  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁在 662 nm 附近(图 10(b))。该荧光粉的热猝灭性较差, 加热到 398 K 时, 其发光强度约降至室温发光强度的一半。

## 3 总结与展望

氧氟化物中所含有的配位八面体具有天然大畸变, 有助于放宽宇称跃迁选律, 因此  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉, 有望作为一类组分新颖、化学稳定性好、具有更高 d-d 跃迁几率和强 R 线发光的暖白光 WLED 用红光荧光粉, 具有研究价值。

在目前所报道的七种  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉中,  $Mn^{4+}$  在微观配位上仍是与六个 F 形成  $[MnF_6]$  八面体或与六个  $O^{2-}$  形成  $[MnO_6]$  八面体, 并未同时与

$O^{2-}/F$  离子形成化合键; 而且只在  $Na_2WO_2F_4$  这一种氧氟化物基质中实现了强 R 线发光。此外, 目前所报道的七种  $Mn^{4+}$  激活含  $d^0/d^{10}/s^0$  离子氧氟化物荧光粉仍无法与商业  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉相媲美且研究结果不足, 表现在如下六个方面: 1) 当前  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉的研究主要集中在不等价取代较大离子半径阳离子如  $W^{6+}/Nb^{5+}$  等, 而在  $Al^{3+}/Ge^{4+}$  等小离子半径取代氧氟化物中的研究较少。  $Mn^{4+}$  所取代阳离子的离子半径会影响其晶体场效应  $10Dq$  的大小, 进而影响  ${}^4T_{2g}$  能级位置。 2) 当前所报道的  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉的耐热猝灭性普遍较差(这可能与  ${}^4T_{2g}$  能级位置较低有关)。 3)  $Mn^{4+}$  掺杂在氧氟化物中所形成的微观配位体没有明确确定, 甚至  $Mn^{4+}$  到底是否能够形成同时与 F 和  $O^{2-}$  配位的畸变八面体都不确定。  $Mn^{4+}$  在同时与  $O^{2-}/F$  成键配位时其光谱特性( ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁能量、R 线发光强度与  $\nu_6/\nu_4/\nu_3$  振动模式发光强度的比例)与  $O^{2-}/F$  离子的排列和数量关系之间的制约关系更是不明。 4)  $Mn^{4+}$  掺杂氧氟化物荧光粉的化学稳定性(基质吸潮变质和所掺杂  $Mn^{4+}$  离子吸潮变价)是否优于  $Mn^{4+}$  激活氟化物(尤其是在氧氟化物中形成  $[MnF_6]$  配位时), 没有相关研究结果报道。 5) 目前  $Mn^{4+}$  掺杂商业氟化物红光荧光粉的内量子效率很高, 但因 d-d 跃迁的宇称禁戒特性而导致外量子效率不高。理论上通过降低  $Mn^{4+}$  局域配位结构对称性可放宽宇称禁戒选律、提高 d-d 跃迁几率, 进而提高外量子效率。但目前所研究的  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉, 其内/外量子效率鲜有报道。 6) 商业  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  氟化物荧光粉的荧光寿命  $\tau$  约为 8 ms, 远长于商业  $Eu^{2+}$  激活氮化物荧光粉  $\mu\text{s}$  级寿命, 用于需要快速响应的背光源时可能会出现画面残影现象;  $Mn^{4+}$  在氧氟化物中具有畸变八面体配位的低对称性格位取代, 其荧光寿命如何变化, 目前鲜有报道。

如今, 理论计算和机器学习等已成为材料研究的一种重要的先行研究手段。能否通过密度泛函理论等计算方法, 计算  $Mn^{4+}$  在与 O/F 同时配位时的稳定性及其发光能量与 O/F 数量和相对空间位置的关系, 值得关注。尤其是现在  $Mn^{4+}$  的跃迁发光能量在 630~650 nm 之间没有报道,  $Mn^{4+}$  在什么样的氧氟化物基质中能否实现这种发光能量, 值得探索。此外, 作者认为, 未来  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉研发应予以关注的研究内容有: 1) 合成制备多种新型  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物红光荧光粉, 掌握其可控制备方法及  $Mn^{4+}$  的稳定有效掺杂方法; 2) 探索氧氟化物基质中不同 O/F 配位(相对排列和数量关系)对  $Mn^{4+}$   ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  跃迁能量和能级劈裂的影响规律; 3) 探明氧氟化物基质中  $Mn^{4+}$   ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  热致猝灭的发生机理和

影响因素; 4) 了解  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物的化学稳定性和使用稳定性, 为其实际使用提供实验依据; 5) 测试所研发  $Mn^{4+}$  激活氧氟化物荧光粉的内/外量子效率, 研发荧光寿命短、高吸收效率和量子效率的氧氟化物荧光粉。

### 参考文献:

- [1] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives. *Chemical Reviews*, 2018, **118**(4): 1951–2009.
- [2] XIA Z, LIU Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. *Progress in Materials Science*, 2016, **84**: 59–117.
- [3] LIN C C, MEIJERINK A, LIU R S. Critical red components for next-generation white LEDs. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**(3): 495–503.
- [4] HU Y, ZHUANG W, YE H, *et al.* Preparation and luminescent properties of  $(Ca_{1-x}Sr_x)S:Eu^{2+}$  red-emitting phosphor for white LED. *Journal of Luminescence*, 2005, **111**(3): 139–145.
- [5] XIE R J, HINTZEN H T. Optical properties of (oxy)nitride materials: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(3): 665–687.
- [6] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting  $Sr[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$  as a next-generation LED-phosphor material. *Nature Materials*, 2014, **13**(9): 891–896.
- [7] SCHMIECHEN S, SCHNEIDER H, WAGATHA P, *et al.* Toward new phosphors for application in illumination-grade white pc-LEDs: the nitridomagnesiumsilicates  $Ca[Mg_3SiN_4]:Ce^{3+}$ ,  $Sr[Mg_3SiN_4]:Eu^{2+}$ , and  $Eu[Mg_3SiN_4]$ . *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(8): 2712–2719.
- [8] ADACHI S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of  $Mn^{4+}$ -activated fluoride phosphors: a review. *Journal of Luminescence*, 2018, **197**: 119–130.
- [9] ADACHI S.  $Mn^{4+}$ -activated red and deep red-emitting phosphors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, **9**(1): 016001–1–34.
- [10] SIJBOM H F, VERSTRAETE R, JOOS J J, *et al.*  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives. *Optical Materials Express*, 2017, **7**(9): 3332–3365.
- [11] PAULUSZ A G. Efficient Mn(IV) emission in fluorine coordination. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, **120**(7): 942–947.
- [12] LIU Y H, GAO W, CHEN G T, *et al.* Research progress and development trend of fluoride phosphor for white LED. *China Light & Lighting*, 2018(2): 20–24.
- [13] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, KORTHOOT K, *et al.*  $K_2MnF_6$  as a precursor for saturated red fluoride phosphors: the struggle for structural stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(41): 10761–10769.
- [14] ZHOU Z, ZHOU N, XIA M, *et al.* Research progress and application prospects of transition metal  $Mn^{4+}$ -activated luminescent materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(39): 9143–9161.
- [15] ZHOU Y Y, WANG L Y, DENG T T, *et al.* Recent advances in  $Mn^{4+}$ -doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors. *Scientia Sinica Technologica*, 2017, **47**(11): 1111–1125.
- [16] TIM S. New Narrow Band Red Phosphors for White Light Emitting Diodes. Utrecht: Doctoral Dissertation of Utrecht University, 2018.
- [17] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1954, **9**: 766–779.
- [18] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M. Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, **5**(1): R3067–R3077.
- [19] BRIK M G, BEERS W W, COHEN W, *et al.* On the  $Mn^{4+}$  R-line emission intensity and its tunability in solids. *Optical Materials*, 2019, **91**: 338–343.
- [20] JI H, UEDA J, BRIK M G, *et al.* Intense deep-red zero phonon line emission of  $Mn^{4+}$  in double perovskite  $La_4Ti_3O_{12}$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(45): 25108–25117.
- [21] HU T, LIN H, CHENG Y, *et al.* A highly-distorted octahedron with a  $C_{2v}$  group symmetry inducing an ultra-intense zero phonon line in  $Mn^{4+}$ -activated oxyfluoride  $Na_2WO_2F_4$ . *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(40): 10524–10532.
- [22] CAI P, WANG X, SEO H J. Excitation power dependent optical temperature behaviors in  $Mn^{4+}$  doped oxyfluoride  $Na_2WO_2F_4$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**(3): 2028–2035.
- [23] CAI P, QIN L, CHEN C, *et al.* Luminescence, energy transfer and optical thermometry of a novel narrow red emitting phosphor:  $Cs_2WO_2F_4:Mn^{4+}$ . *Dalton Transactions*, 2017, **46**(41): 14331–14340.
- [24] WANG Q, YANG Z, WANG H, *et al.* Novel  $Mn^{4+}$ -activated oxyfluoride  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  red phosphor for warm white light-emitting diodes. *Optical Materials*, 2018, **85**: 96–99.
- [25] MING H, ZHANG J, LIU L, *et al.* A novel  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  oxyfluoride red phosphor for light-emitting diode devices. *Dalton Transactions*, 2018, **47**(45): 16048–16056.
- [26] DONG X, PAN Y, LI D, *et al.* A novel red phosphor of  $Mn^{4+}$  ion-doped oxyfluoroniobate  $BaNbOF_5$  for warm WLED applications. *CrystEngComm*, 2018, **20**(37): 5641–5646.
- [27] KATO H, TAKATA Y, KOBAYASHI M, *et al.* Photoluminescence properties of layered perovskite-type strontium scandium oxyfluoride activated with  $Mn^{4+}$ . *Frontiers in Chemistry*, 2018, **6**: 467.
- [28] LIANG Z, YANG Z, TANG H, *et al.* Synthesis, luminescence properties of a novel oxyfluoride red phosphor  $BaTiOF_4:Mn^{4+}$  for LED backlighting. *Optical Materials*, 2019, **90**: 89–94.
- [29] BRIK M G, SRIVASTAVA A M. A computation study of site occupancy in the commercial  $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}:Mn^{4+}$  phosphor. *Optical Materials*, 2016, **54**: 245–251.
- [30] WANG Q, LIAO J, KONG L, *et al.* Luminescence properties of a non-rare-earth doped oxyfluoride  $LiAl_4O_6F:Mn^{4+}$  red phosphor for solid-state lighting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **772**: 499–506.
- [31] SRIVASTAVA A M, ACKERMAN J F. Synthesis and luminescence properties of  $Cs_2NbOF_5$  and  $Cs_2NbOCl_5$  with isolated  $[NbOX_5]^{2-}$  ( $X=F, Cl$ ) octahedra. *Materials Research Bulletin*, 1991, **26**(6): 443–448.
- [32] SRIVASTAVA A M, ACKERMAN J F. Synthesis and luminescence properties of barium niobium oxide fluoride ( $BaNbOF_5$ ) with isolated  $[NbOF_5]^{2-}$  octahedra. *Chemistry of Materials*, 1992, **4**(5): 1011–1013.
- [33] BLESS P W, VON DREELE R B, KOSTINER E, *et al.* Anion and cation defect structure in magnesium fluorogermanate. *Journal of Solid State Chemistry*, 1972, **4**(2): 262–268.
- [34] BEERS W W, SMITH D, COHEN W E, *et al.* Temperature dependence (13–600 K) of  $Mn^{4+}$  lifetime in commercial  $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}$  and  $K_2SiF_6$  phosphors. *Optical Materials*, 2018, **84**: 614–617.