

调控 Al_2O_3 晶型控制 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉中 Mn 价态研究

王兆武¹, 姬海鹏¹, 王飞翔¹, 侯星慧¹, 易莎莎¹, 周颖¹, 陈德良^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 东莞理工学院 材料科学与工程学院, 东莞 523830)

摘要: Mn^{4+} 激活红光荧光粉是白光半导体发光二极管(wLEDs)领域当前研究热点之一。 Mn^{4+} 离子 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁在铝酸盐中的最短发光波长是在 MgAl_2O_4 中实现的 651 nm 发光, 由于其结构中含有形成四面体或八面体配位的两种阳离子格位($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$), 易造成所掺杂锰元素存在多种价态(+2/+4/+3 等)。本研究通过改变起始原料中 Al_2O_3 的晶型(γ/α 比例)及退火处理来调控锰离子在 MgAl_2O_4 晶格中的占据格位, 对其主要存在价态实现调控。采用荧光光谱和紫外-可见-近红外漫反射光谱技术来表征所合成荧光粉中 Mn 离子的价态及其演变。研究发现, 高 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比铝源促进 Mn^{2+} 形成, 而低 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比铝源促进 Mn^{4+} 形成。通过使用高活性纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为铝源, 有效抑制了锰离子在 MgAl_2O_4 中 Mg^{2+} 格位的占据及 Mn^{2+} 离子的形成, 经空气中 1550 °C 保温 5 h 的一次高温热处理即可制备出在可见光区只有 Mn^{4+} 红光发光的高纯高亮度 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。氧化铝晶型影响锰离子掺杂格位和掺杂价态的本质规律是: 氧化铝活性决定实际固溶掺杂反应步骤, 进而影响锰离子掺杂格位和价态。本研究提出的反应步骤调控作为反应气氛、电荷补偿剂、反应温度三种调控方法外的一种新方法, 为 Mn^{4+} 激活铝酸盐荧光粉中锰离子掺杂价态调控提供了新思路。

关键词: Mn^{4+} ; 白光 LEDs; 红光荧光粉; 价态调控

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Valence State Control of Manganese in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ Phosphor by Varying the Al_2O_3 Crystal Form

WANG Zhaowu¹, JI Haipeng¹, WANG Feixiang¹, HOU Xinghui¹,
YI Shasha¹, ZHOU Ying¹, CHEN Deliang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: Mn^{4+} activated red phosphor is one of the current research hot-spots in the field of white light emitting diodes (wLEDs). The shortest emission of $\text{Mn}^{4+} {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition in aluminate is 651 nm realized in MgAl_2O_4 , but the doped manganese ions exists in multiple valence states (+2/+4/+3, etc.) due to the fact that there exist two cationic sites ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) forming tetrahedron or octahedron coordination in the spinel structure. In this study, variation of the Al_2O_3 polymorphs (γ/α ratio) in the starting materials and post-annealing were used to control the

收稿日期: 2020-07-09; 收到修改稿日期: 2020-08-26; 网络出版日期: 2020-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51902291); 中国博士后科学基金(2019M662524); 河南省博士科研项目(19030025); 河南省高校科技创新团队(19IRTSTHN028)

National Natural Science Foundation of China (51902291); China Postdoctoral Science Foundation (2019M662524); Post Doctoral Research Sponsorship in Henan Province (19030025); Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in University of Henan Province (19IRTSTHN028)

作者简介: 王兆武(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: smithen0504@gs.zzu.edu.cn

WANG Zhaowu(1985-), male, PhD candidate. E-mail: smithen0504@gs.zzu.edu.cn

通信作者: 姬海鹏, 讲师. E-mail: jihp@zzu.edu.cn; 陈德良, 教授. E-mail: dlchen@zzu.edu.cn

JI Haipeng, lecturer. E-mail: jihp@zzu.edu.cn; CHEN Deliang, professor. E-mail: dlchen@zzu.edu.cn

doping sites and valence state of manganese ions in the MgAl_2O_4 structure. The results show that a high $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratio of starting Al_2O_3 favors the formation of Mn^{2+} while a low $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratio of starting Al_2O_3 favors the formation of Mn^{4+} dopant. By using highly active nano- γ - Al_2O_3 as the Al^{3+} -bearing source, the occupancy of manganese ions in the Mg^{2+} site and the formation of Mn^{2+} valence state were effectively suppressed. Bright and pure $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphors in which only the red luminescence from Mn^{4+} was observed in the visible spectral region were successfully prepared *via* once heat treatment at 1550 °C for 5 h in air. The intrinsic reason for the dependence of manganese doping valence state on the Al_2O_3 polymorph lies in that the reactivity of Al_2O_3 determined the sequences of doping reactions and then the doping site/valence of manganese ions in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$. All the above data demonstrated that the control of reaction sequences was a new method to regulate the valence state of manganese in aluminate phosphors.

Key words: Mn^{4+} ; white LEDs; red-emitting phosphor; valence state control

白光发光二极管(white light-emitting diodes, wLEDs)具有发光效率高、结构紧凑、寿命长、环境友好等优点,已大量取代白炽灯、荧光灯等传统照明光源。荧光粉转换型 wLEDs 当前的商业主流方案是将蓝光 InGaN 芯片与 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄光荧光粉组合,但由于缺乏红光发光成分而得到显色指数较低、相关色温偏高的冷白光。研究人员希望通过开发红光荧光粉来提高 wLEDs 的显色指数、实现低色温暖白光发光。已成功实现商业化应用的红光荧光粉主要有 Eu^{2+} 激活氮化物体系和 Mn^{4+} 激活氟化物体系两类^[1]。不同于 Eu^{2+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 宇称允许跃迁常表现出的宽带发光^[2-4], Mn^{4+} 离子 d-d 宇称禁戒跃迁可在 K_2SiF_6 为代表的氟化物中表现出以 630 nm 为主峰的超窄带红光发光(发光峰半高宽 < 5 nm),内量子效率也可高达 80%,因此 Mn^{4+} 激活氟化物红光荧光粉在液晶显示背光源 wLEDs 领域有出色应用^[5]。

为解决氟化物荧光粉耐热耐湿性差的缺点,研究者致力于研发 Mn^{4+} 激活氧化物及氧氟化物荧光粉^[6]。 Mn^{4+} 在氟化物中所形成的 Mn-F 离子键性强,电子云膨胀效应轻微,易实现高能量光子发射;而在氧化物中所形成 Mn-O 键的共价键性强,电子云膨胀效应显著,倾向于得到较低能量光子发射。考虑到人眼视觉敏感度曲线,在红光区域高光子能量发光对于实现高的流明效率有利,因此 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉的重要考察因素是发光波长。本课题组对比了已报道的 Mn^{4+} 激活铝酸盐荧光粉,发现 Mn^{4+} 离子 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁在铝酸盐基质中所能实现的最短发光主波长位于 651 nm ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$)^[7],其他能得到的较短发光波长有 652 nm ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ ^[8-9], $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Mn}^{4+}$ ^[10])、655 nm ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ^[11], $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Mn}^{4+}$ ^[12])。因此,在铝酸盐基

质荧光粉中 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 具有重要研究价值。

Mn 原子可依次失去多个电子,形成+2、+3、+4、+5、+7 价离子。在研发新型 Mn^{4+} 激活氧氟化物和氧化物荧光粉过程中,锰离子多价态共存问题是实现高效红光发光的障碍之一,而在尖晶石结构 MgAl_2O_4 中,所掺杂锰离子有可能以+4、+3、+2 或混合价态共存。(1) Mn 可以以+3 价存在; MgMn_2O_4 是一种锂离子电池用阳极材料^[13],其中锰离子呈现+3 价且其与 MgAl_2O_4 晶体结构相同,因此在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中可推测存在 Mn^{3+} 离子。(2) Mn 也可以以+4 或+2 价存在;有文献分别报道了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 与 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的合成及荧光性质。2011 年, Zhong 等^[14] 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AR})$ 为原料, $\text{MnCO}_3(\text{AR})$ 为锰源,在 1350 °C 还原气氛中保温 4 h 制备了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿光荧光粉。2019 年, Song 等^[15] 以 $\text{MgO}(99.99\%)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 为原料, $\text{MnCO}_3(99.95\%)$ 为锰源,在相同条件下制备了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉。2017 年, Wakui 等^[16] 报道调控原料中 MgO 含量使之偏离化学计量比对所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 中锰离子价态的影响;以 $\text{MgO}(99.9\%)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 为原料, $\text{MnCO}_3(99.9\%)$ 为锰源,经 1400~1600 °C 空气中保温 5 h, MgO 不足时只得到 Mn^{2+} 绿光发光, MgO 过量时只得到 Mn^{4+} 红光发光;过量 MgO 抑制取代四配位 Mg^{2+} 格位的 Mn^{2+} 的形成并对取代六配位 Al^{3+} 格位的 Mn^{4+} 起到电荷补偿作用($\text{Mn}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$)。2020 年, Zhang 等^[17] 以 $\text{MgO}(99.99\%)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 为原料, $\text{MnCO}_3(99.95\%)$ 为锰源,经空气中 1650 °C 保温 5 h 制备 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 透明陶瓷,研究了电荷补偿剂 Mg^{2+} 的加入对 Mn 价态的影响:不加入 Mg^{2+} 作为电荷补偿剂时, Mn 以+2 价存在,而在加入 Mg^{2+} 后得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧光陶瓷。本课题组曾用共沉淀法制备 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$

荧光粉^[7], 研究了 Mn^{4+} d-d 跃迁所得发光光谱半高宽与结晶度和反占位缺陷间关系; 此外还发现将共沉淀所得前驱体在空气中 700、1000 和 1300 °C 煅烧 3 h 后得到 Mn^{4+} 红光发光, 但将前驱体在空气中 1400 °C 煅烧 12 h 后却得到 Mn^{2+} 绿光发光。因此, 对于共沉淀法所得前驱体, 低温热处理时所掺杂锰离子占据六配位 Al^{3+} 格位表现为+4 价; 更高温度热处理促使所掺杂锰离子占据四配位 Mg^{2+} 格位而表现为+2 价。

综合上述研究结果可知, 通过对反应气氛、电荷补偿剂、反应温度的控制可以调控 MgAl_2O_4 基质中所掺杂 Mn 离子的价态。但近期本课题组进一步发现, 即使保持上述三方面参数一致, 在用不同晶型 Al_2O_3 制备 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 时, 有时得到 Mn^{4+} 红光发光, 有时得到 Mn^{2+} 绿光发光, 有时得到 $\text{Mn}^{4+/2+}$ 混合黄光发光。经系统研究最终探明了合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 时锰离子价态对 Al_2O_3 晶型的依赖性以及反应原料种类影响反应步骤进而影响锰离子掺杂占据格位和价态的本质规律。本研究提出调控锰离子价态的第四条途径, 即调控反应步骤来控制锰离子掺杂格位和价态。

1 实验方法

1.1 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉的制备

为研究铝源种类对 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中锰离子价态的影响, 首先取一定量 nano- γ - Al_2O_3 (99.99%, ≤ 20 nm, Aladdin) 置于刚玉坩埚中, 在空气中 1400 °C 保温 5 h 得到 α - Al_2O_3 ; 然后将其研磨后与未处理 nano- γ - Al_2O_3 按照 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 为 100%、75%、50%、25%、0 比例混匀后作为氧化铝原料。再按照预期 $\text{MgAl}_{1.998}\text{Mn}_{0.002}\text{O}_4$ 产物的理论化学计量比称取 MgO (99.9%, 50 nm, Aladdin) 和 MnCO_3 (AR, 国药集团), 分别与上述不同比例 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 氧化铝原料在玛瑙研钵中充分混匀并转移至带坩埚盖的刚玉坩埚中, 在空气下于 1550 °C 保温 5 h。随炉冷却至室温后取出磨细得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉。

1.2 测试与表征

采用 DX-2700BH 型 X 射线衍射仪(中国辽宁丹东浩元仪器有限公司)进行物相分析, 测试参数为: $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm, 步长 0.02°, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 80^\circ$, 电压 40 kV, 电流 30 mA。采用 Fluoromax-4 型荧光光谱仪(日本 Horiba Jobin Yvon 公司)测试样品的激发光谱。采用 USB 2000+ 型光纤光谱仪(美国 Ocean Optics 公司)测试发射光谱。采用 UH4150 型

紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计(日本 Hitachi 公司)测试紫外-可见-近红外漫反射光谱。采用 TM3030Plus 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察荧光粉的形貌。

2 结果

2.1 铝源对 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光性质的影响

Al_2O_3 可呈现十几种晶型, 如 α 、 γ 、 θ 、 η 、 δ 等; 根据 O^{2-} 的排列结构分为面心立方结构(FCC)和密排六方结构(HCP)两大类。在 α - Al_2O_3 中, O^{2-} 为六方紧密堆积结构, Al^{3+} 对称地与 O^{2-} 形成配位八面体, 晶格能很大; γ - Al_2O_3 中, O^{2-} 近似为立方面心紧密堆积结构, Al^{3+} 不规则地分布在由 O^{2-} 围成的八面体和四面体空隙中。 γ 相为亚稳相, α 相为稳定相; γ 相在 950~1200 °C 可转变为 α 相并伴随~10%的体积收缩, 为晶格重构型不可逆相变。 α 与 γ 相 Al_2O_3 作为铝源时, 其反应活性存在明显差异, 可影响其与 MgO 反应生成 MgAl_2O_4 以及锰离子固溶进入 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ 晶格的反应热力学和动力学, 进而影响所制备荧光粉中锰离子掺杂格位及价态。本研究以热处理前后 nano- γ - Al_2O_3 为铝源, 设计 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 为 100%、75%、50%、25%、0 五种比例, 研究铝源对 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中锰离子掺杂价态的影响并探究其本质影响机制。

图 1(a)为 nano- γ - Al_2O_3 原料及其在 1400 °C 保温 5 h 后的 XRD 图谱。可以看出, 原料为结晶度较低的 γ 相, 且由于纳米效应, 衍射峰明显宽化。经 1400 °C 煅烧 5 h 后, nano- γ - Al_2O_3 完全转变为高结晶度 α - Al_2O_3 。所用氧化镁原料为结晶度较高的 MgO 。将热处理后所得 α - Al_2O_3 , 与 nano- γ - Al_2O_3 按照不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例设置 5 组并行实验, 分别与适量 MgO 和 MnCO_3 混匀, 经 1550 °C 保温 5 h 后所制备 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 的 XRD 图谱见图 1(b)。各荧光粉产物 XRD 图谱中衍射峰尖锐且与 MgAl_2O_4 标准衍射卡片吻合, 说明都合成得到了高结晶度纯相荧光粉; 随铝源中 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例不同, 各衍射峰的相对强度稍有变化, 说明所合成荧光粉各晶面发育程度有差异。

如图 2 所示, 所得荧光粉在 365 nm 紫外灯照射下表现出迥异的发光颜色, 即随着 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例的减小, 荧光粉发光颜色逐渐由绿光变为黄光而后变为明亮红光。测试其在 365 nm 激发下的荧光光谱, 见图 1(c)。可以看出, 该系列 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉在可见光区表现出两个明显的发光带, 主峰位于 520 nm 对称的绿光发光带和主峰位于 651 nm 不对称的红

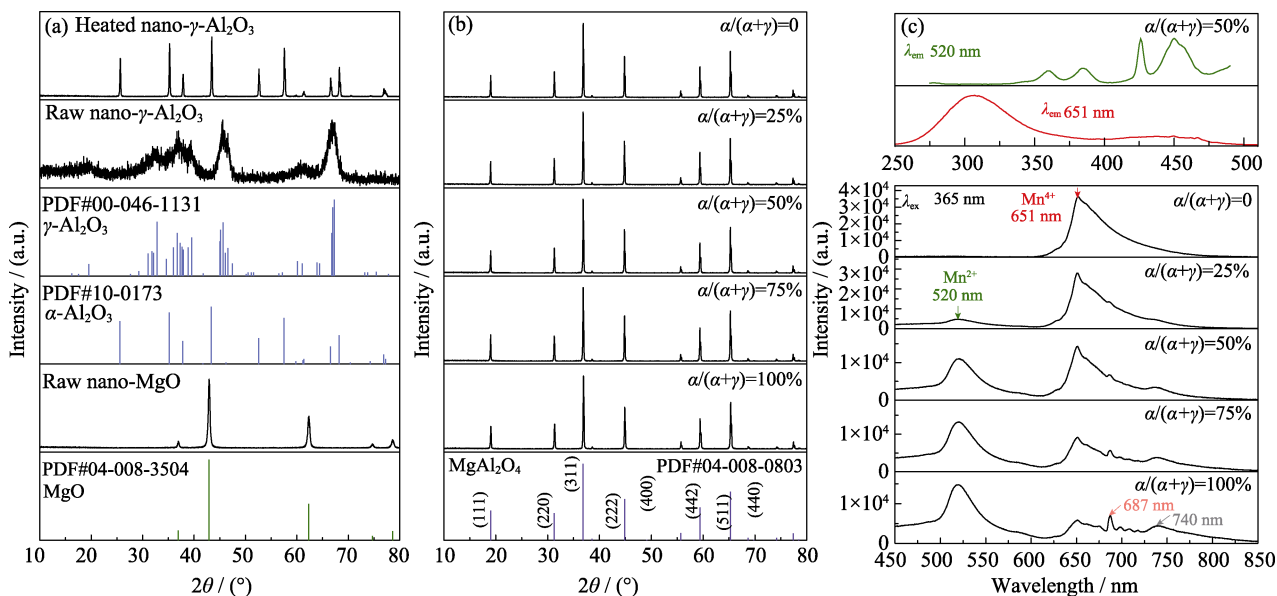


图 1 nano- γ - Al_2O_3 原料和其在 1400 $^\circ\text{C}$ 保温 5 h 后以及 MgO 原料的 XRD 图谱(同时给出 γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 及 MgO 的标准 PDF 衍射卡片)(a), 不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例 Al_2O_3 为铝源时所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 的 XRD 图谱(b), 不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例 Al_2O_3 为铝源时所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$)及 $\alpha/(\alpha+\gamma)=50\%$ 铝源所合成荧光粉检测 520 和 651 nm 发光的激发光谱(c)

Fig. 1 XRD patterns of the raw and heat-treated (at 1400 $^\circ\text{C}$ for 5 h) nano- γ - Al_2O_3 (the standard patterns for γ - Al_2O_3 and α - Al_2O_3 are also given) (a), XRD patterns of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors synthesized using alumina sources with different $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratios (b), and photoluminescence emission spectra of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ synthesized using alumina sources with different $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratios ($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$) and the excitation spectra monitored for 520 and 651 nm emission of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ with $\alpha/(\alpha+\gamma)=50\%$ (c)

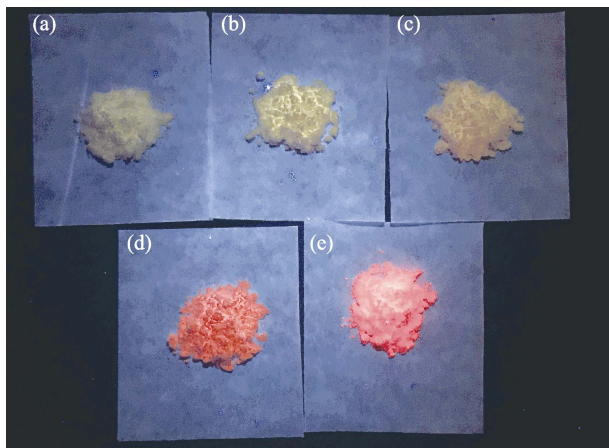


图 2 不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例的 Al_2O_3 为铝源时所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉在 365 nm 紫外灯照射下的数码照片

Fig. 2 Digital images ($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$) of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors synthesized using the alumina sources with different $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratios (a) 100%; (b) 75%; (c) 50%; (d) 25%; (e) 0

光发光带, 与文献中所报道的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ^[15] 和 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ ^[7] 荧光粉的发光光谱一致, 分别来自于 Mn^{2+} 离子 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 和 Mn^{4+} 离子 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 自旋禁戒跃迁。其中, Mn^{2+} 绿光发光强度与 Mn^{4+} 红光发光强度的比值表现出与铝源中 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例的强相关性: 当铝源中仅含 α - Al_2O_3 时, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉以 Mn^{2+} 绿光发光为主; 随着铝源中 γ - Al_2O_3 相含量增加, Mn^{2+} 绿光发光逐渐减弱而 Mn^{4+} 红光

发光逐渐增强; 当铝源中仅含 γ - Al_2O_3 时, 所得 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 仅表现出 Mn^{4+} 红光发光且发光强度显著提高。检测 $\alpha/(\alpha+\gamma)=50\%$ 铝源所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉的 520 和 651 nm 处发光所得的激发光谱(图 1(c)), 分别呈现出典型 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 激发跃迁特征, 与文献中所报道 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ^[15] 和 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ ^[7] 荧光粉的激发光谱一致, 各激发峰分别对应于 Mn^{2+} 离子 ${}^6\text{T}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D}), {}^4\text{T}_2({}^4\text{D}), {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})/{}^4\text{E}({}^4\text{G}), {}^4\text{T}_2(\text{G})$ 跃迁和 Mn^{4+} 离子 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 电荷迁移带与 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1, {}^4\text{T}_2$ 跃迁。

此外, 如图 1(c)所示, 在 $\alpha/(\alpha+\gamma)=100\%$ 为铝源所合成荧光粉中, 除观测到 532 nm 处 Mn^{2+} 绿光发光和 651 nm 处 Mn^{4+} 红光发光外, 还观测到位于 687 nm 的窄带深红光发光和位于 740 nm 的宽带近红外光发光。其中, 位于 687 nm 的窄带深红光发光与 Chi 等^[18]报道的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱一致, 且从该文所报道激发光谱看, 365 nm 可有效激发 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 自旋允许跃迁。考虑到 Cr 与 Al 为同主族元素, Cr^{3+} 是 Al_2O_3 原料中常见的难去除残余杂质离子, 该 687 nm 处微弱发光应是 Al_2O_3 原料中 Cr^{3+} 杂质引起的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 自旋禁戒跃迁。而 740 nm 处的宽带红外光发光, 与 Zhang 等^[19]报道的 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+/3+/2+}$ 荧光陶瓷中所测阴极射线发光光谱中 Mn^{3+} 的发光特征一致(即峰值波长在 740~770 nm、光谱半高宽非常宽), 因此

此近红外发光来自于 MgAl₂O₄:Mn³⁺。

上述荧光光谱表明所合成荧光粉样品中含有 Mn⁴⁺、Mn²⁺和 Mn³⁺离子, 本研究测试了各样品在紫外-可见-近红外超宽范围的漫反射光谱, 进一步证实了这三种价态锰离子的存在及演变。图 3 为各荧光粉的漫反射光谱图, 各样品在 250~550 nm 范围内存在较强的吸收带、在 850~1350 nm 范围内存在较弱的吸收带。随着铝源中 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例由 100% 减少到 25%, 在 350~550 nm 范围逐渐由两个吸收谷变为一个。Hintzen 等^[20]报道了 CaZnOS:Mn²⁺ 绿光荧光粉的紫外-可见光区漫反射光谱, 其在 400~600 nm 存在两个波谷位于 425 和 500 nm 的吸收带, 本实验所测上述漫反射光谱特征与此相似, 由此推断其对应于 MgAl₂O₄:Mn 中 Mn²⁺ 的吸收。而当铝源中 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例为 0 时, 所合成 MgAl₂O₄:Mn 的漫反射光谱中除 400 nm 附近吸收谷(对应于 Mn⁴⁺ 离子 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁)外, 在 283~375 nm 新出现了一个吸收谷, 对应于 O²⁻→Mn⁴⁺ 电荷迁移带和 ⁴A₂→⁴T₁ 跃迁吸收。此外, 如图 3 插图所示, 在 850~1400 nm 范围内还存在一个较弱宽吸收带。Kück 等^[21]报道 Mn³⁺ 在 Y₃Al₅O₁₂ 中的吸收光谱, 其两个超宽吸收带分别位于 450~620 nm 和 1000~1500 nm 范围内。在本实验中, 在可见光区由于 Mn²⁺/Mn⁴⁺ 吸收带的存在而无法甄别此范围是否有 Mn³⁺ 吸收带, 但 850~1400 nm 范围所观察到的较弱吸收带与上述所报道 Mn³⁺ 在 Y₃Al₅O₁₂ 中的吸收带吻合, 因此推断其来自于

MgAl₂O₄:Mn 中 Mn³⁺ 离子。

上述光谱结果表明, 所合成 MgAl₂O₄:Mn 荧光粉中存在多价态锰离子共存现象且所用氧化铝晶型强烈影响所合成 MgAl₂O₄:Mn 的荧光性质, 其 Mn⁴⁺/Mn²⁺ 的比例随铝源中 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例的减小而增大, 高结晶度 α 相铝源促进 Mn²⁺ 形成而低结晶度 γ 相铝源促进 Mn⁴⁺ 形成。

所合成荧光粉的微观形貌如图 4 所示, 各样品晶粒表面光洁, 结晶度好, 晶粒尺寸较为均匀, 约 1 μ m。随着原料中 γ -Al₂O₃ 含量增加, 尖晶石晶粒有稍微长大和团聚成大颗粒趋势, 说明相同温度下 γ 相 Al₂O₃ 反应活性显著高于 α 相。

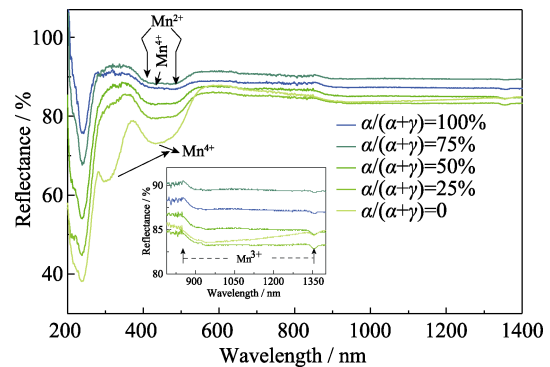


图 3 不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例 Al₂O₃ 为铝源时所合成 MgAl₂O₄:Mn 的紫外-可见-近红外漫反射光谱图

Fig. 3 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of the MgAl₂O₄:Mn synthesized using alumina sources with different $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratios

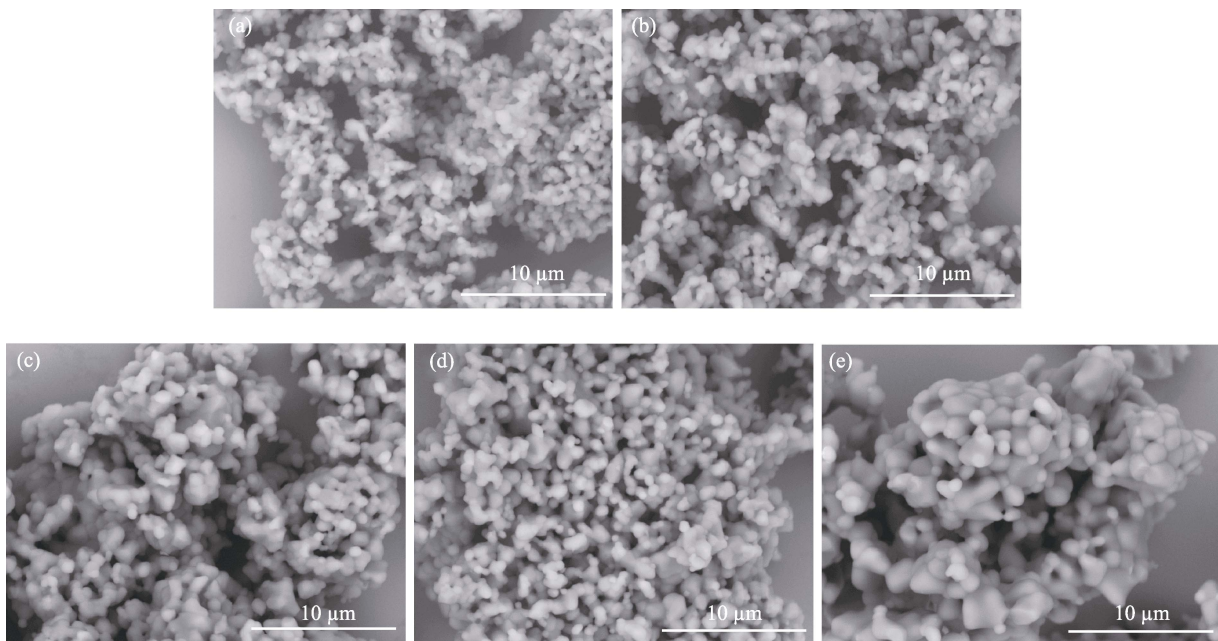


图 4 不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例 Al₂O₃ 为铝源时所合成 MgAl₂O₄:Mn 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the MgAl₂O₄:Mn synthesized using alumina sources with different $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ratios (a) 100%; (b) 75%; (c) 50%; (d) 25%; (e) 0

2.2 退火处理对 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光性质的影响

Zhang 等^[19]曾报道 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ 透明陶瓷中同时出现 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 混合价态的现象并研究了后续热处理对其中锰离子价态的影响: 经 $1750\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烧结 6 h 后所得透明陶瓷中锰离子为 Mn^{2+} , 再经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中退火 5 h 后得到多价态共存 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 陶瓷。该课题组^[22]进一步对比了退火气氛(空气和氧气)对 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ 荧光透明陶瓷中 Mn^{2+} 价态的影响: 氧气中退火处理比空气中退火处理更有利于 Mn^{2+} 转变为 Mn^{4+} 。因此可见, 如果高温固相反应不能直接制备得到 Mn^{4+} 主导的铝酸盐荧光粉而首先得到 Mn^{2+} 主导的荧光粉的话, 则需要相对严苛的后续退火工艺(高温、强氧化气氛)来促进荧光粉晶格中 Mn^{2+} 向 Mn^{4+} 的转化(因 Mn^{2+} 与 Mn^{4+} 占据格位不同, 上述价态转换时同时伴随其占据晶体学格位的改变)。

在 MgAl_2O_4 晶格中 Mn^{2+} 与 Mn^{4+} 分别占据四配位 Mg^{2+} 与六配位 Al^{3+} 格位。本实验所用铝源中 $a/(a+\gamma)$ 为 100%~50% 时所制备 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中含有大量 Mn^{2+} 离子(图 1(c)), 进一步研究后续热处理对不同铝源所得荧光粉中 Mn^{2+} 向 Mn^{4+} 转变的影响。图 5 为不同 $a/(a+\gamma)$ 比例 Al_2O_3 为铝源时所合成荧光粉在空气中 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 h 及再在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 h 的发光光谱($\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$)。可见, 经空气中长时间退火后, 对应于 $\text{Mn}^{4+} {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁的红光发光强度确实有所提高。分别对图 5(b) 中斜线所示阴影区域进行积分, 得到 651 nm 为主峰红光发光带($640\sim 680\text{ nm}$)与 520 nm 为主峰绿光发光带($500\sim 550\text{ nm}$)间强度比值 $I_{651\text{ nm}}/I_{520\text{ nm}}$ 的变化趋势(图 5(c))。总体上, 不同 $a/(a+\gamma)$ 比例铝源所得 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉经热处理后, $I_{651\text{ nm}}/I_{520\text{ nm}}$ 有所增大, 其中 $a/(a+\gamma)=25\%$ 样品红光发光增加最显著。 $a/(a+\gamma)=0$ (即只用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 时所得 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 经

1000 或 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 再退火后, 仍表现为单一 Mn^{4+} 红光发光。上述结果表明, 虽然后续热处理可在一定程度上促进所合成尖晶石荧光粉中 Mn^{2+} 向 Mn^{4+} 转化, 但最好仍是不需后续热处理就实现 Mn^{4+} 主导发光。

3 讨论

Chen 等^[23]和 Xu 等^[24]报道 MnCO_3 自身在空气中加热时存在锰离子价态先升高后降低现象。随温度升高, MnCO_3 逐渐转变为 MnO_2 ($300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)、 Mn_2O_3 ($500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$)、 Mn_3O_4 ($900\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$)与 MnO ($\geq 1250\text{ }^\circ\text{C}$), 即锰离子首先氧化为 +4 价, 随后还原为 +3、+2 价。因此低温下反应时实际锰源可能为 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, 而高温下反应时实际锰源可能为 MnO 。

当原料中 MgO 、 Al_2O_3 和 MnCO_3 三者共存时, 在升温过程中可能出现多种反应步骤: (1) 锰离子首先掺杂进入 MgO 晶格, 而后与 Al_2O_3 反应生成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$; (2) 锰离子首先掺杂进入 Al_2O_3 晶格, 而后与 MgO 反应生成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$; (3) MgO 首先与 Al_2O_3 反应生成 MgAl_2O_4 , 而后锰离子掺杂进入其晶格生成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 。如果是第一种反应顺序, 则 Mn^{2+} 取代 MgO 晶格中 Mg^{2+} 并再与 Al_2O_3 反应生成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 时有继续占据 Mg^{2+} 格位并保持 +2 价倾向, 将观察到 Mn^{2+} 主导的绿光发光。如果是第二种反应顺序, 则 Mn (有可能是 Mn^{4+} 和 Mn^{3+}) 取代 Al_2O_3 中 Al^{3+} 格位并在与 MgO 反应生成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 时有继续占据 Al^{3+} 格位并保持 +4/+3 价倾向, 将观察到 Mn^{4+} 主导的红光发光。如果是第三种反应顺序, 则锰离子进入 MgAl_2O_4 晶格时恐具有随机性, 最终所得 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 比例将由 Mn^{4+} 占据 Al^{3+} 格位及 Mn^{2+} 占据 Mg^{2+} 格位的形成能与扩散反应动力学决定。

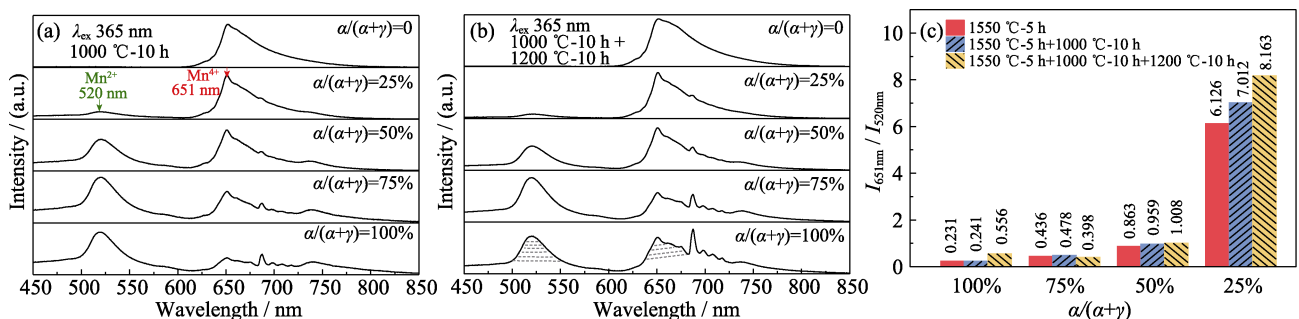
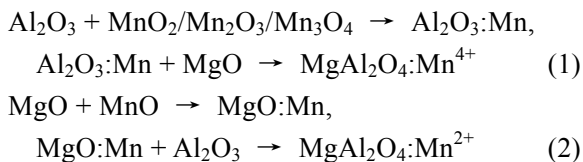


图 5 不同 $a/(a+\gamma)$ 比例 Al_2O_3 为铝源时所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 h(a) 及其再在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 h(b) 的发光光谱($\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$), 所合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉及其退火处理后发光光谱中 $I_{651\text{ nm}}/I_{520\text{ nm}}$ 强度的比值(c)

Fig. 5 Photoluminescence emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$) of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors using the Al_2O_3 with different $a/(a+\gamma)$ ratios annealed at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h (a), annealed at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h and at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for another 10 h (b), $I_{651\text{ nm}}/I_{520\text{ nm}}$ ratios calculated from the luminescence spectra of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors (both as-prepared and post-annealed) (c)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为 δ 相, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为 θ 相, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为 α 相。nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应活性高, 且转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程中晶格重构, 可能利于低温下锰源($\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$)中的 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 离子取代 Al^{3+} 。而以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (煅烧后的 nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 为铝源时, 其所含 Al-O 键键能较大, 反应活性低, 发生固相反应所需活化能较高, 此时实际锰源可能为 MnO , Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 有效离子半径相近、电荷相同, 因此 Mn^{2+} 易取代 Mg^{2+} 格位形成 $[\text{MnO}_4]$ 四面体。本实验以不同 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例纳米氧化铝和纳米氧化镁为铝源经高温固相反应法合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉, 待铝源镁源完全反应得到尖晶石物相后锰离子再掺杂进入其晶格的可能性较低且难以解释产物中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例对氧化铝晶型的强相关性。综上所述, 本实验中合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 过程中最可能发生的主要反应步骤为:



当原料中铝源为反应活性高的 nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, 反应顺序(1)占主导, 得到 Mn^{4+} 红光发光荧光粉; 当铝源中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐增多时, 反应顺序(2)逐渐占主导, 得到 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 混合发光且 Mn^{2+} 逐渐占主导的发光荧光粉。该假说可很好解释图 1 所示实验现象。

基于该假说, 抑制 Mn^{2+} 杂质价态形成的关键因素是使用高活性 γ 相 Al_2O_3 为铝源, 使反应顺序(1)占据反应过程的主导地位。因此, 本研究进一步以 γ 相但粒度较大的分析纯 Al_2O_3 (AR, micro size, 国药集团)为铝源, 在其他条件完全一致条件下合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$, 其 XRD 和发光图谱示见图 6。可见, 尽管由于此时 Al_2O_3 颗粒粒度较大, 其与 MgO 固相反应的反应动力学有所抑制, 但所合成荧光粉仍仅表现为 Mn^{4+} 红光发光, 进一步佐证了上述解说。除表 1 中所列出的通过反应气氛、电荷补偿剂和反应温度三种途径可调控 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中锰离子掺杂价态外, 本研究证明了对反应步骤的调控可作为第四种调控锰离子掺杂价态的途径。

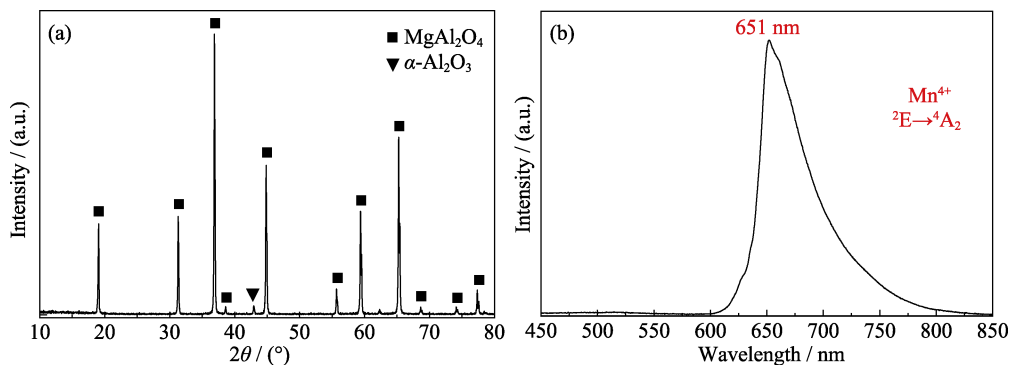


图 6 Al_2O_3 (AR, γ -phase, micro size) 为铝源、其他参数保持不变时经 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 所得荧光粉的 XRD 图谱(a)和发光光谱($\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$)(b)

Fig. 6 XRD pattern (a) and photoluminescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$) (b) of the phosphor synthesized at $1550\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h using Al_2O_3 (AR, γ -phase, micro size) as the alumina source

表 1 调控 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉中锰离子掺杂价态的途径

Table 1 Methods to regulate the valence state of manganese ion in the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphor

No.	Methods	Results
1	Control of atmosphere	Reducing atmosphere generating green-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor ^[14-15] , while in oxidizing atmosphere generating red-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor ^[7]
2	Control of charge compensator	Deficient MgO generating green-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor in the raw materials while excessive MgO generating red-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor ^[16-17]
3	Control of heating temperature	Heating at low temperatures generating red-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphors while heating at higher temperature with longer duration period generating green-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor ^[7]
4	Control of Al^{3+} -bearing source	Highly reactive $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the Al^{3+} -bearing source preferentially producing red-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor

4 结论

本研究通过使用不同比例 α/γ - Al_2O_3 为铝源, 与 MgO 、 MnCO_3 经高温固相法在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 h 合成了高纯 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 荧光粉。荧光光谱和漫反射光谱证明所合成荧光粉中同时含有 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 多种价态。在可见光区, 所合成荧光粉中 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 发光强度与原料中 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比例有强相关性。高 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比铝源促进 Mn^{2+} 形成, 而低 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 比铝源促进 Mn^{4+} 形成。氧化铝原料的活性是决定锰离子所掺杂格位和掺杂价态的决定因素, 本质规律是氧化铝活性决定了实际固溶掺杂反应步骤进而影响了锰离子掺杂格位和价态。当使用高活性纳米 γ - Al_2O_3 为铝源, 经空气中 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 一次高温热处理即制备在可见光区只有 Mn^{4+} 红光发光的高纯高亮度 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉。本研究结果对于 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉(尤其是铝酸盐基质)中锰离子价态调控和研发高效 Mn^{4+} 激活氧化物荧光粉具有重要意义。

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] ZHAO M, LIAO H X, NING L X, *et al.* Next-generation narrow-band green-emitting $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for backlight display application. *Advanced Materials*, 2018, **30**: 1802489.
- [3] QIAO J W, ZHOU G J, ZHOU Y Y, *et al.* Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes. *Nature Communications*, 2019, **10**: 5267.
- [4] ZHAO M, LIAO H, MOLOKKEEV M S, *et al.* Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition. *Light-Science & Application*, 2019, **8**: 38.
- [5] 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.
- [6] JI H P, ZHANG Z T, XU J, *et al.* Advance in red-emitting Mn^{4+} -activated oxyfluoride phosphors. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(8)**: 847–856.
- [7] JI H P, HOU X H, MOLOKKEEV M, *et al.* Ultrabroadband red luminescence of Mn^{4+} in MgAl_2O_4 peaking at 651 nm . *Dalton Transactions*, 2020, **49(17)**: 5711–5721.
- [8] XU Y D, WANG D, WANG L, *et al.* Preparation and luminescent properties of a new red phosphor ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$) for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **550**: 226–230.
- [9] PENG M Y, YIN X W, TANNER P A, *et al.* Orderly-layered tetravalent manganese-doped strontium aluminate $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$: an efficient red phosphor for warm white light emitting diodes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(9)**: 2870–2876.
- [10] SASAKI T, FUKUSHIMA J, HAYASHI Y, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of a novel $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor prepared with a B_2O_3 flux. *Journal of Luminescence*, 2018, **194**: 446–451.
- [11] WANG X, LI P F, BRIK M G, *et al.* Thermal quenching of Mn^{4+} luminescence in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$. *Journal of Luminescence*, 2019, **206**: 84–90.
- [12] WANG B, LIN H, XU J, *et al.* $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Mn}^{4+}$ -based red phosphor: a potential color converter for high-powered warm W-LED. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(24)**: 22905–22913.
- [13] TAO S, HUANG W F, LIU Y S, *et al.* Three-dimensional hollow spheres of the tetragonal-spinel MgMn_2O_4 cathode for high-performance magnesium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(18)**: 8210–8214.
- [14] ZHONG R X, ZHANG J H, WEI H Z, *et al.* The different luminescent characteristics of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ between phosphor powder and nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 2011, **508(4/5/6)**: 207–209.
- [15] SONG E H, ZHOU Y Y, WEI Y, *et al.* A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ for wide color gamut backlight display application. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(27)**: 8192–8198.
- [16] WAKUI Y, SHAN Y J, TEZUKA K, *et al.* Crystal-site engineering approach for preparation of $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ (B=Al/Ga) phosphors: control of green/red luminescence properties. *Materials Research Bulletin*, 2017, **90**: 51–58.
- [17] ZHANG Y L, LIU Y L, YANG L, *et al.* Preparation and luminescence properties of thermally stable Mn^{4+} doped spinel red-emitting ceramic phosphors. *Journal of Luminescence*, 2020, **220**: 117016.
- [18] CHI N T K, QUANG N V, TUAN N T, *et al.* Deep red emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for solid state lighting. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48(9)**: 5891–5899.
- [19] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, *et al.* Red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ transparent ceramic phosphors: valence state evolution studies of Mn ions. *Ceramics International*, 2018, **44(18)**: 23259–23262.
- [20] DUAN C J, DELSING A C A, HINTZEN H T. Photoluminescence properties of novel red-emitting Mn^{2+} -activated MZnOS (M=Ca, Ba) phosphors. *Chemistry of Materials*, 2009, **21(6)**: 1010–1016.
- [21] KÜCK S, HARTUNG S, HURLING S, *et al.* Optical transitions in Mn^{3+} -doped garnets. *Physical Review B*, 1998, **57(4)**: 2203–2216.
- [22] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, *et al.* Influences of thermal post-treatment on the Mn valence states and luminescence properties of red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ transparent ceramic phosphors. *Optical Materials*, 2020, **101**: 109705.
- [23] CHEN L, XUE S, CHEN X, *et al.* The site occupation and valence of Mn ions in the crystal lattice of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ and its deep red emission for high color-rendering white light-emitting diodes. *Materials Research Bulletin*, 2014, **60**: 604–611.
- [24] XU H, WANG L, MA X, *et al.* A novel Mn(II)-based green phosphor and its self-reduction mechanism. *Journal of Luminescence*, 2018, **194**: 303–310.