

暖白光发光二极管用红色荧光粉 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 的绿色合成

史立帅,孙海清,丁建旭

(山东科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266590)

摘要: Mn^{4+} 掺杂的氟化物荧光粉具有宽带吸收、窄带红光发射、合成工艺简单等特点,在照明及显示领域受到极大关注,但其制备需要用到强腐蚀性的氢氟酸。本研究采用共沉淀法,分别以盐酸、硝酸、磷酸、醋酸替代氢氟酸制备了 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉,采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、荧光光谱仪等对荧光粉的结构、形貌、性能进行表征。结果表明:酸性越强,荧光粉的结晶越好、形貌越完整、发光强度也越高,用强酸制备的样品与用氢氟酸制备的样品发光强度接近。将荧光粉用于制备白光发光二极管(light-emitting diode,LED)器件并进行光色性能的测试,结果表明:红色荧光粉的加入,能显著降低色温、提高显色指数;强酸样品的 LED 器件与氢氟酸样品的 LED 器件性能相当。

关键词: 白光 LED; 氟化物; Mn^{4+} 激活; 无氢氟酸法; 红色荧光粉

中图分类号: TQ124.3

文献标志码: A

Green synthesis of red phosphor $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ for warm white light-emitting diode

SHI Lishuai, SUN Haiqing, DING Jianxu

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Mn^{4+} -doped fluoride phosphor has attracted great attention in the field of lighting and display due to its broadband absorption, narrow-band red light emission, and simple synthesis process. However, its preparation requires the use of strong corrosive hydrofluoric acid. In this study, $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ phosphors were prepared by co-precipitation method using hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, and acetic acid were used to replace hydrofluoric acid, respectively. X-ray diffractometer, scanning electron microscope and fluorescence spectrometer were used to characterize the structure, morphology, and properties of the phosphors. The results show that the phosphors prepared with stronger acid have better crystallization, morphology, and higher luminous intensity. The luminous intensity of the samples prepared with strong acid are close to the samples prepared with hydrofluoric acid. Finally, the phosphors were used to prepare white light-emitting diode(LED) devices and their photochromic properties were tested. The results show that the addition of red phosphors can significantly reduce the color temperature and improve the color rendering index. The performance of LED devices of the strong acid sample is similar to that of the hydrofluoric acid sample.

Key words: white LED; fluoride; Mn^{4+} activation; hydrofluoric acid-free method; red phosphor

收稿日期:2022-01-06

基金项目:国家自然科学基金项目(52072225)

作者简介:史立帅(1997—),男,山东临沂人,硕士研究生,主要从事氟化物红色荧光粉的研究。

孙海清(1977—),男,山东济宁人,副教授,博士,主要从事发光材料的研究,本文通信作者。

E-mail:skd991982@sdust.edu.cn

在照明和显示领域,红色荧光粉越来越多地用于发光二极管(light-emitting diode, LED)器件中,以提高显色指数、降低色温和扩展显示色域^[1]。 Mn^{4+} 和 Eu^{2+} 是两种常用红光激发离子,与 Eu^{2+} 掺杂荧光粉相比, Mn^{4+} 掺杂荧光粉发射峰更窄、制备方法更简单、成本更低^[2]。

Mn^{4+} 离子作为发光中心,可以在氟化物、氧化物和氧氟化物3种基体材料中高效激活。其中,氟化物发光性能最好。迄今已有许多 Mn^{4+} 掺杂氟化物的报道,主要包括 $\text{A}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 型($\text{A}=\text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$), $\text{AXF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 型($\text{A}=\text{Ba}, \text{Zn}, \text{X}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$), $\text{A}_3\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 型($\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$), $\text{A}_2\text{BXF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 型($\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{B}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$), $\text{A}_2\text{XF}_7:\text{Mn}^{4+}$ 型($\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X}=\text{Nb}, \text{Ta}$), 以及 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 型等^[3-10]。虽然种类繁多,但是只有 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (简称为KSFM)和 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (简称为KTFM)这两种荧光粉原料廉价,制备工艺简单而且发光效果最好,已经得到市场认可,但因制备需要大量强腐蚀性的氢氟酸,极大地限制了其实际应用。

寻找少用或不用氢氟酸的合成路线是研究的热点之一,Hou等^[11]用盐酸、Xu等^[12]用硝酸/醋酸/磷酸代替氢氟酸制备了KSFM;Luo等^[13]用盐酸代替氢氟酸制备了包括KSFM和KTFM在内的一系列氟化物;Pan等^[14]用磷酸代替氢氟酸合成了KTFM。另外还有一些无氢氟酸法制备KSFM或KTFM的报道^[15-16]。总体来看,对KSFM的报道较多,研究较全面,而对性能与之相近的KTFM的研究相对欠缺,还未见用不同酸制备的KTFM样品性能的比较(包括与用氢氟酸制备样品的性能对照)。本研究分别采用盐酸、硝酸、磷酸、醋酸等代替氢氟酸,制备不同的KTFM荧光粉,并将其与市售铈掺杂钇铝石榴石(cerium-doped yttrium aluminum garnet, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$)黄粉混合封装到LED器件中,通过荧光粉表征和器件性能测试发现,采用盐酸和硝酸制备的荧光粉与用氢氟酸制备的荧光粉性能相当。

1 实验部分

1.1 实验原料

高锰酸钾(KMnO_4 , >99.5%)、氢氟酸(HF , 40%)、氟化氢钾(KHF_2 , 99%)、过氧化氢水溶液(H_2O_2 , 30%)、氟化铵(NH_4F , 96.0%)、盐酸(HCl , 36%~38%)、硝酸(HNO_3 , 65%~68%)、磷酸(H_3PO_4 , >85.0%)、醋酸(HAc , 99%)、氟钛酸(H_2TiF_6 , 50%),均为分析纯。硅胶(深圳市华胜同创科技有限公司, RTVS603),蓝光芯片(460 nm, 1 V, 20~300 mA, 深圳市展望隆科技有限公司)。

1.2 K_2MnF_6 制备

前驱体 K_2MnF_6 采用Bode等^[17]报道的方法制备。

1.3 KTFM 的制备

分别用盐酸、硝酸、磷酸和醋酸制备KTFM荧光粉。以盐酸为例,制备过程为:将适量 NH_4F 溶于10 mL去离子水中,搅拌10 min;将10 mL盐酸滴入上述溶液中并搅拌10 min;然后再加入适量 K_2MnF_6 并搅拌10 min;之后,将2 mL H_2TiF_6 滴入上述混合溶液中,混合均匀后加入适量的 KHF_2 水溶液;继续搅拌30 min,产生淡黄色沉淀,用乙醇洗涤3次,干燥后收集沉淀物。具体实验过程如图1所示。作为对照,也采用氢氟酸作为原料制备了KTFM红粉,方法同文献^[18]。

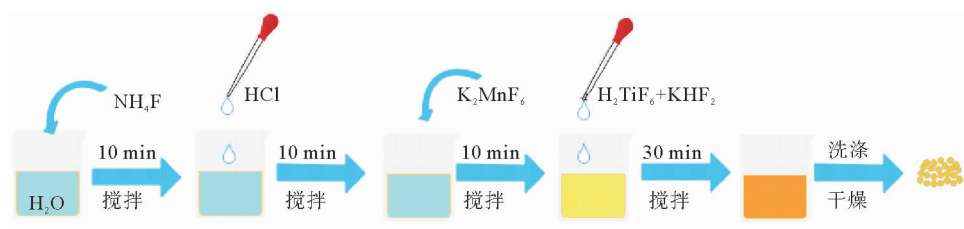


图1 KTFM 荧光粉的合成流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of KTFM phosphor

1.4 白光 LED(white LED, WLED)的封装

将制备的 KTFM 红粉与市售的 YAG : Ce³⁺ 黄粉按照 1 : 2 的比例混合,然后将荧光粉加入到硅胶中,混合均匀,真空除泡后将混合胶涂覆在蓝光芯片上,然后在 100 °C 下固化 4 h。

1.5 表征方法

利用日本理学 D/Max2500PC X 射线粉末衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析荧光粉物相,以 8°/min 的速度在 10°~80° 范围内扫描, Cu 靶, K_α 射线, 电压 40 kV, 电流 100 mA; 取部分样品喷碳, 用美国 FEI Nova Nano SEM450 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察微观形貌并检测成分; 用海洋光学 QE65000PL 荧光光谱仪检测荧光粉的主要发光峰位置, 计算量子产率; 用杭州远方光电 PCE-2000B 高精度快速光谱辐射计测试 LED 器件的色温、色坐标、显色指数和光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 2(a)显示了用 4 种酸制备的 KTFM 样品的 XRD 图谱。可以看出, 4 种样品的衍射峰都与 K₂TiF₆ 标准卡片(PDF 70-4699)相符, 晶胞参数 $a=b=0.5727\text{ nm}$, $c=0.4662\text{ nm}$, 晶胞体积 $V=0.1317\text{ nm}^3$, $N=1$, P-3m1(164)空间群。说明 4 种样品的晶相都为纯的六方相 K₂TiF₆。

图 2(b)为 K₂TiF₆ 的晶体结构, 可以看出 Ti⁴⁺ 作为中心离子与邻近的六个 F⁻ 配位形成八面体结构, 与 Ti⁴⁺ 电荷相同, 半径相近($R_{\text{Mn}^{4+}}=0.054\text{ nm}$, $R_{\text{Ti}^{4+}}=0.060\text{ nm}$)的 Mn⁴⁺ 很容易取代 Ti⁴⁺ 的晶格位置而不改变原晶体结构。样品制备过程主要发生了两种离子的沉淀反应, 即



由于溶液中存在的少量的 MnF₆²⁻ 基团, 与 TiF₆²⁻ 基团的大小和电荷都非常相近, 所以在生成 K₂TiF₆ 沉淀的过程中, 少量 Mn⁴⁺ 能够以固溶的方式取代 Ti⁴⁺ 进入 K₂TiF₆ 晶体结构中。与文献[16]中用钛酸四丁酯作为 Ti 源相比, 用 H₂TiF₆ 作为钛源能够直接提供 TiF₆²⁻ 基团, 有利于 [TiF₆] 八面体的形成和结晶, 也有利于提高产率, 且制备过程中不会有刺激性的气味。

从 X 射线衍射峰强度来看, 硝酸和盐酸样品比磷酸和醋酸样品对应的每一个峰都要强一些, 说明前两者比后两者的结晶更好。

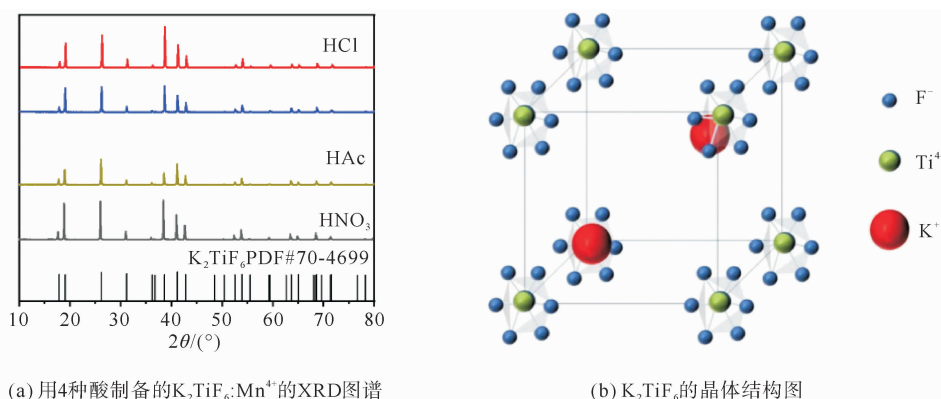


图 2 样品的结构物相分析
Fig. 2 Structure and phase analysis of samples

2.2 SEM 结果分析

图 3 是用 4 种酸制备的样品的扫描电子显微镜(SEM)图片, 可以看出, 4 种样品都呈现出较好的结晶, 盐酸和硝酸样品比磷酸和醋酸样品的粒径要大, 且更均匀, 颗粒表面也更光滑。这说明酸性的强弱对 KTFM 的结晶形态有较大的影响。这是因为结晶颗粒的大小与溶解度的大小有密切关系。溶解度越小, 沉淀

越快,结晶颗粒就越小;反之,溶解度越大,结晶颗粒越大。 K_2TiF_6 的溶解度与 F^- 浓度相关, F^- 浓度越大, K_2TiF_6 的溶解度也越大。与弱酸相比,强酸在同 NH_4F 反应时电离出的 F^- 更多,相应地在溶液中 K_2TiF_6 的溶解度也更大,结晶也要大一些。

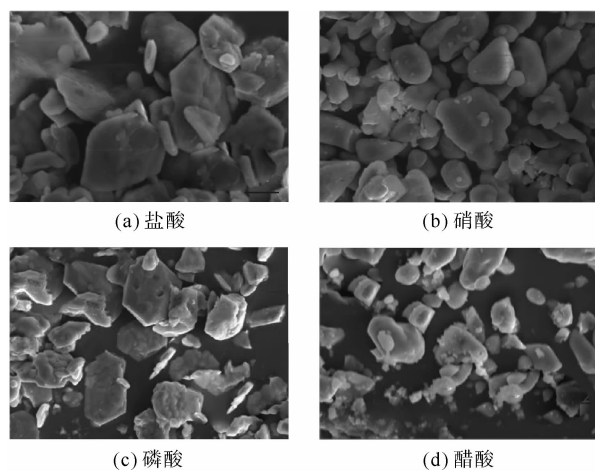


图 3 4 种酸制备样品的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of KTFM prepared with four acids

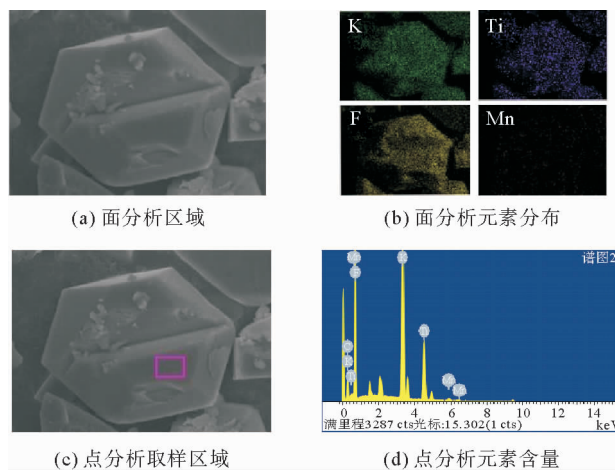


图 4 盐酸样品的 EDS 能谱分析图

Fig. 4 EDS spectrum analysis of hydrochloric acid sample

图 4 是盐酸样品的能谱图(energy dispersive spectrometer, EDS),表 1 是点分析模式给出的元素比例。从图 4(a)的面分析模式图可以看出,样品中 K、F、Ti、Mn 各元素分布均匀,且 Mn 元素的量明显较少,说明有少量的 Mn 固溶掺入由 K、F、Ti 元素形成的基体中。从表 1 的原子百分比数据可以看出,尽管由于样品喷碳对结果有一定的影响,但是 F、K、Ti 三种元素的摩尔比还是比较接近 6 : 2 : 1(即 K_2TiF_6 的化学计量比)。扣除 C 元素含量,折算以后 Mn 的掺入量大约为 0.49%(原子数百分比)。

表 1 元素分析具体比例

| Table 1 Specific proportion of element analysis | | |
|---|---------|---------|
| 元素 | 质量百分比/% | 摩尔百分比/% |
| F | 50.05 | 61.90 |
| K | 26.30 | 15.81 |
| Ti | 15.31 | 7.51 |
| Mn | 0.99 | 0.42 |
| C | 7.34 | 14.36 |

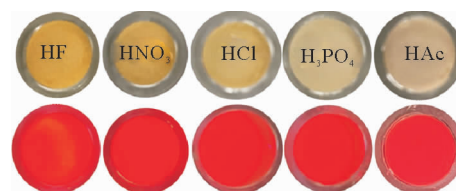


图 5 用 5 种酸制备的 KTFM 在自然光与蓝光照射下的照片

Fig. 5 Photos of KTFM prepared with five acids under natural light and blue light irradiation

2.3 发光特性

2.3.1 发光照片

图 5 是用氢氟酸、硝酸、盐酸、磷酸、醋酸制备的 KTFM 样品在自然光(上)和蓝光(下)照射下的照片。可以看到,所有样品在蓝光照射下都能发出红光。

2.3.2 荧光发射光谱

Mn^{4+} 具有 $3d^3$ 电子构型,由于电子相互作用会产生 8 个光谱项,即 4F 、 4P 、 2P 、 $^2D_{(1)}$ 、 $^2D_{(2)}$ 、 2F 、 2G 、 2H ,其中 4F 代表基项。在 KTFM 中, Mn^{4+} 位于 MnF_6 八面体的中心,八面体场的作用会将 4F 项进一步分裂成 4A_2 、 4T_1 和 4T_2 3 个能级,其中 4A_2 是基态项;将 2G 项分裂成 2E 、 2T_1 和 2T_2 3 个能级(见图 6(a))。其中自旋允许的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃迁(见图 6(a)中两个蓝色箭头)对应两个较宽的吸收峰,其主波长分别位

于约 360 和 450 nm(后者与 InGaN 蓝光芯片相匹配)。受激电子经非辐射弛豫后,跃迁至²E 能级(见图 6 中两个蓝色虚线箭头),由²E 能级跃迁至基态⁴A₂ 能级(见图 6(a)中红色箭头)产生发射峰^[19]。采用 455 nm 光源激发,得到 5 种样品的发射光谱,如图 6(b)所示。可以看出,5 种样品的发射峰集中在 610~650 nm,且在约 630 nm 处都有最强峰,这与 Mn⁴⁺ 的²E→⁴A₂ 跃迁相对应。图 6(b)中的小插图给出了 5 种样品最强发射峰的相对强度。可以看出,盐酸和硝酸样品与氢氟酸样品强度接近,而磷酸和醋酸样品强度相差很大。这说明强酸样品比弱酸样品中 Mn⁴⁺ 含量显著提高。

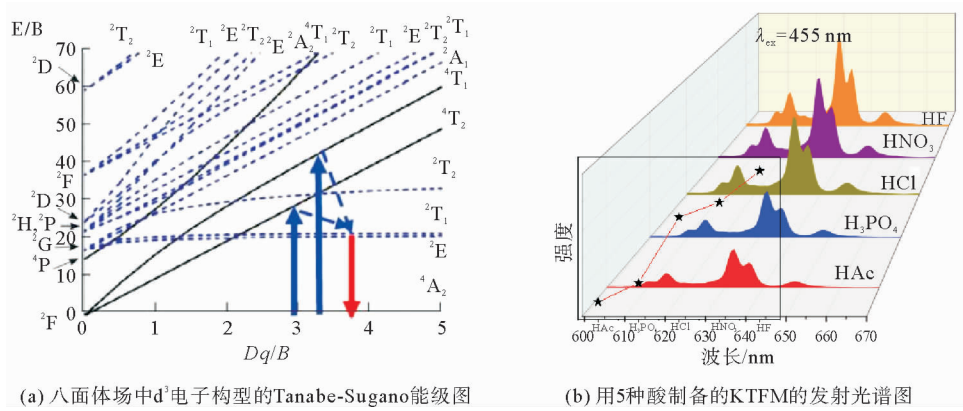


图 6 样品发光性能分析

Fig. 6 Analysis of luminescent properties of samples

2.3.3 色坐标、色纯度和光致发光量子产率

色坐标、色纯度和光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)是评价荧光粉性能的重要指标。荧光发射光谱数据中包含了色坐标值,根据色坐标和最强峰对应波长可以计算出色纯度;通过荧光发射光谱数据可以计算 PLQY。图 7(a)显示了 5 种样品在色坐标图中的位置,可以看出硝酸和盐酸样品与氢氟酸样品的色坐标位置相近,都非常接近 630 nm 的纯红色位置;从图 7(b)可以看出,硝酸、盐酸和氢氟酸样品的色纯度和 PLQY 数值都很高,达到 95% 以上。而磷酸和醋酸样品,虽然在蓝光照射下发出肉眼可见的红光,但色坐标离纯红色位置较远,色纯度不到 90%,PLQY 数值也很低(不到 70%)。用盐酸和硝酸制得的 KTFM 在发光性能上表现优异,与用氢氟酸制得的 KTFM 相当。

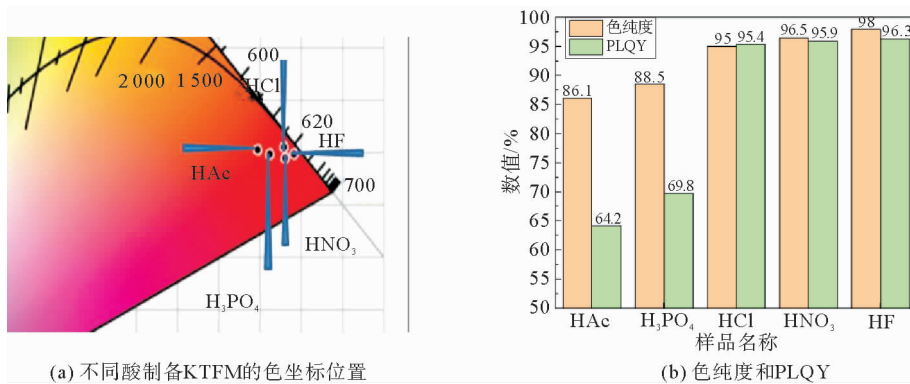


图 7 用 5 种酸制备的 KTFM 的光学参数

Fig. 7 Optical parameters of KTFM prepared with five acids

2.4 WLED 器件的光色性能分析

2.4.1 常温下 WLED 器件的光色性能

图 8(a)给出了常温下 WLED 器件的发光光谱,所用荧光粉从前到后分别为氢氟酸红粉+黄粉、盐酸红粉+黄粉、硝酸红粉+黄粉、磷酸红粉+黄粉、醋酸红粉+黄粉以及只有黄粉。从图中可以看出,除了只有黄粉的样品,其他 5 个在 630 nm 左右出现了明显较强的 3 个峰,都是属于红粉的,可见红粉的加入极大地补充了 LED 光谱中的红色区域。磷酸和醋酸两样品的 630 nm 处的峰都较弱,说明红粉加入影响较小。

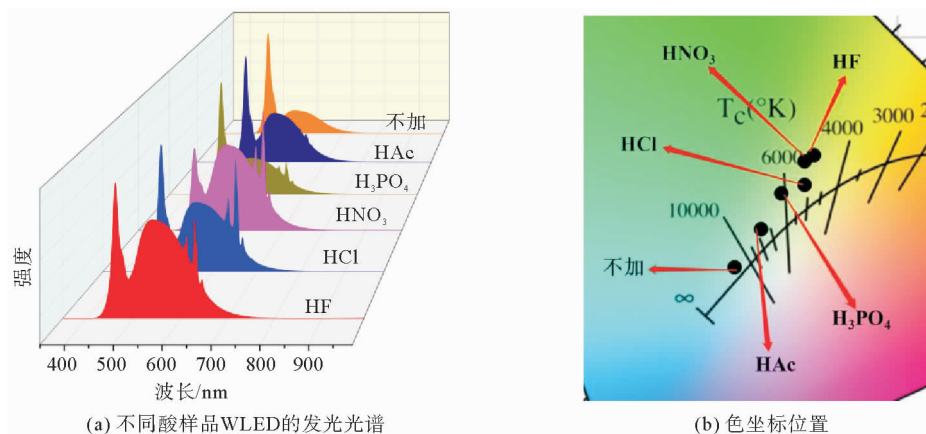


图 8 WLED 器件的光色性能

Fig. 8 Photochromic properties of WLED devices

表 2 给出了 WLED 器件的色坐标、色温、显色指数、红光显色指数(R_9)等几个重要参数,图 8(b)是用表 2 中色坐标数值做出的在色坐标图中的位置。从色坐标上可以看出,3 种强酸样品的 WLED 色坐标较为接近,且都位于暖白光区域,两种弱酸及不加红粉的 WLED 的色坐标与前者相差较大,且逐渐趋向冷白光区。从色温数值来看,不加红粉的样品色温非常高(13 045 K),而加入红粉能够显著降低色温,最低是硝酸样品的 4 462 K,即使是发光较弱的醋酸样品,也能降至 7 672 K。从显色指数来看,加入红粉能使显色指数提升,但效果不明显,最大的是盐酸样品,比不加红粉的提升了 7.2。应该指出,表 3 中所列的这几个参数,受红粉/黄粉比例、荧光粉与胶的比例等因素影响较大。这里主要是为了比较几种不同酸制备的红粉及加不加红粉对 WLED 性能的影响,所以采用相同的黄粉量、黄粉/红粉比例和粉/胶比例。这样的量和比例可能不是最好的(对 WLED 性能来说),但可以反映红粉性能的优劣。

表 2 WLED 器件的几个重要参数

Table 2 Several important parameters of WLED devices

| WLED | 色坐标 | 显色指数 | 色温/K | R_9 |
|----------------|-------------------|------|--------|--------|
| a(HF) | (0.349 9,0.410 8) | 78.6 | 5 013 | -25.30 |
| b(HCl) | (0.343 6,0.376 5) | 84.3 | 5 125 | 31.47 |
| c(H_3PO_4) | (0.315 4,0.368 4) | 78.7 | 6 168 | -39.43 |
| d(HAc) | (0.293 0,0.327 4) | 80.2 | 7 672 | 11.52 |
| e(HNO_3) | (0.345 7,0.408 0) | 79.1 | 4 462 | -3.69 |
| f(不加红粉) | (0.261 2,0.283 5) | 77.1 | 13 045 | 2.78 |

2.4.2 WLED 器件光色性能受温度的影响

为了探索所制备的红粉及 WLED 性能受温度的影响,测定了不同温度下 WLED 的发光光谱,如图 9 所示。可以看出,氢氟酸样品的发光峰强度随温度升高略有增大,在 100 °C 时最强(红光区域的 3 个峰最明

显);而盐酸样品的发光峰强度在 50 °C 达到最强,后随温度升高而变弱,到 100 °C 时红光区域的最强峰强度比 50 °C 时大约降低了 20%,这一结果与文献[13]相符。大多数发光材料,特别是稀土掺杂的荧光粉,随着温度的升高,非辐射跃迁几率增大,发光强度逐渐增强。而 Mn^{4+} 掺杂的氟化物红色荧光粉,其热猝灭性能通常会出现反常的现象^[20],即发光强度随温度升高而增强,直到某一较高的温度时,氟化物晶体结构受到破坏,发光强度才开始减弱。本研究制备的氢氟酸样品符合这一特性,而盐酸样品在约 50 °C 时发光最强,继续升温发光减弱,说明盐酸样品的热稳定性不如氢氟酸样品好。

图 9(e)给出了上述两种 WLED 器件在不同温度下的色坐标,可以看出,随着温度升高,色坐标逐渐向蓝光区域移动,这与色温随温度变化的趋势(图 9(c))一致。从图 9(d)显色指数(R_a)随温度变化的趋势来看,氢氟酸样品的 WLED 显色指数随温度升高而增大,而盐酸样品的 WLED 显色指数在 50 °C 最高,而后随温度升高而减小,这与发光强度的变化规律一致。

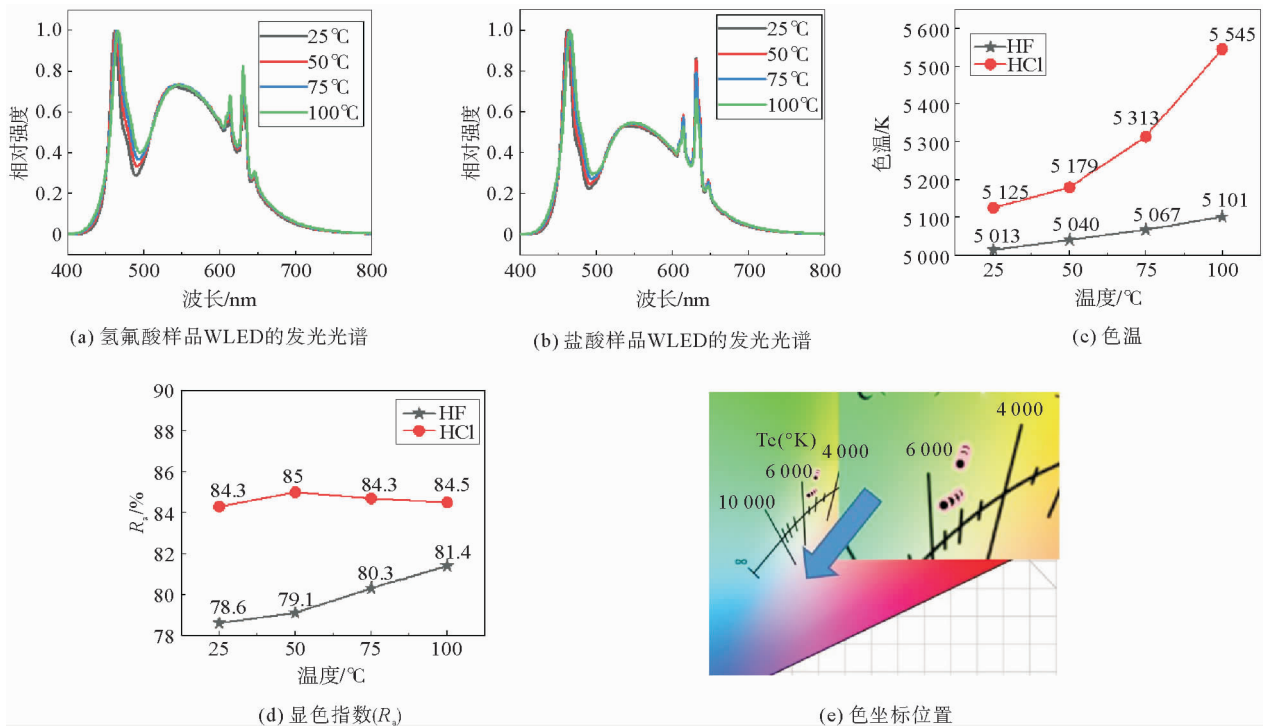


图 9 不同温度下 WLED 器件的光色性能和几个主要参数

Fig. 9 Photochromic properties and several main parameters of WLED devices at different temperatures

3 结论

分别用盐酸、硝酸、磷酸、醋酸替代强腐蚀性的氢氟酸,采用共沉淀法制备了纯六方晶相 $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ 红色荧光粉。当替代酸为强酸(盐酸、硝酸)时,样品的发光强度、色纯度、PLQY 等与用氢氟酸制备的红粉相当。用所制红粉与市售黄粉组合涂覆在蓝光 LED 芯片表面制成 WLED,盐酸和硝酸样品的 WLED,在色坐标、色温、显色指数等重要指标上比氢氟酸样品的 WLED 有更好的表现。综合来看,用强酸替代氢氟酸制备的红色荧光粉可以用于暖白光发光照明领域。

参考文献:

[1] DO Y R,BAE J W.Application of photoluminescence phosphors to a phosphor-liquid crystal display[J].Journal of Applied Physics,2000,88(8):4660-4670.
 [2] OH J H,OH J R,PARK H K,et al.New paradigm of multi-chip white LEDs:Combination of an InGaN blue LED and full

- down-converted phosphor-converted LEDs[J]. *Optics Express*, 2011, 119(103): A270-A279.
- [3] ARAI Y, ADACHI S. Optical properties of Mn^{4+} -activated Na_2SnF_6 and Cs_2SnF_6 red phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(12): 2652-2660.
- [4] LIAO J, NIE L, ZHONG L, et al. Co-precipitation synthesis and luminescence properties of $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for warm white light-emitting diodes[J]. *Luminescence*, 2016, 31(3): 802-810.
- [5] TANG F, SU Z, YE H, et al. A set of manganese ion activated fluoride phosphors ($\text{A}_2\text{BF}_6:\text{Mn}^{4+}$, A = K, Na, B = Si, Ge, Ti); Synthesis below 0 °C and efficient room-temperature photoluminescence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(40): 9561-9570.
- [6] ZHU Y, CAO L, BRIK M G, et al. Facile synthesis, morphology and photoluminescence of a novel red fluoride nanophosphor $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(26): 6420-6430.
- [7] ZHU Y, YU J, LIU Y, BRIK M G, et al. Photoluminescence properties of a novel red fluoride $\text{K}_2\text{LiGaF}_6:\text{Mn}^{4+}$ nanophosphor[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(49): 30588-30593.
- [8] JIN Y, FANG M H, GRINBERG M, et al. Narrow red emission band fluoride phosphor $\text{KNaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18): 11194-11203.
- [9] JANSEN T, BAUR F, JUSTEL T. Red emitting $\text{K}_2\text{NbF}_7:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{K}_2\text{TaF}_7:\text{Mn}^{4+}$ for warm-white LED applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 192(6): 44-52.
- [10] ZHU M, PAN Y, XI L, et al. Design, preparation, and optimized luminescence of a dodec-fluoride phosphor $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ for warm WLED applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(39): 10241-10250.
- [11] HOU Z, TANG X, LUO X, 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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(11): 2741-2750.
- [12] XU H, HONG F, LIU G, et al. Green route synthesis and optimized luminescence of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for warm WLEDs[J]. *Optical Materials*, 2020, 99(15): 109500-109510.
- [13] LUO X, HOU Z, ZHOU T, et al. A universal HF-free synthetic method to highly efficient narrow-band $\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (A = K, Na, Rb, Cs, X = Si, Ge, Ti) phosphors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 103(2): 1018-1026.
- [14] PAN X, HOU D, ZHOU M, et al. HF-free preparation, high thermal and color stability of Mn^{4+} activated K_2TiF_6 red phosphors for white light-emitting diodes[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2017, 7(1): R3006-R3015.
- [15] KUMAR V, POTDEVIN A, BOUTINAUD P, et al. HF-free synthesis of K_2SiF_6 and BaSiF_6 nanoparticles by thermal decomposition[J]. *Materials Letters*, 2020, 261(61): 127123-127130.
- [16] WU Q, LIAO C, PAN J, et al. HF-free molten salt route for synthesis of highly efficient and water-resistant $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for warm white LED[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(12): 6901-6912.
- [17] BODE H, JENSSEN H, BANDTE F. Über eine neue darstellung des kalium-hexafluoromanganats(IV)[J]. *Angewandte Chemie*, 1953, 65(11): 304-304.
- [18] 李倩倩. 氟化物红色荧光粉的合成与表征[D]. 青岛: 山东科技大学, 2021: 29-43.
LI Qianqian, Synthesis and characterization of fluoride red powders[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2021: 29-43
- [19] BRIK M G, MA C G, SRIVASTAVA A M, et al. Mn^{4+} ions for solid state lighting[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1011-1019.
- [20] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷, 等. Mn^{4+} 掺杂氟化物窄带发射红色荧光粉的研究进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47(11): 1111-1125.
ZHOU Yayun, WANG Lingyan, DENG Tingting, et al. Recent advances in Mn^{4+} -doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2017, 47(11): 1111-1125.

(责任编辑: 吕海亮)