第 35 卷第 9 期
2019 年 9 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.35 No.9
1593-1601

白光 LED 用红色荧光粉 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}的软化学法制备及性能

刘曼曼[1] 耿爱芳*,[1] 闫景辉*,[1] 连洪洲[2]

([1]长春理工大学化学与环境工程学院,长春 130022)

([2]中国科学院长春应用化学研究所,稀土资源利用国家重点实验室,长春 130022)

摘要:采用了一种软化学制备方法合成了 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}红色荧光粉。通过粉末 X 射线衍射 XRD、扫描电镜 SEM 对样品的物相和形貌进行了表征。并测试了不同 Mn^{4+}掺杂浓度下的样品的荧光光谱、变温光谱、荧光寿命、量子效率等来评估其性能。同时,进行了 LED 器件封装并完成了光电性能测试。结果表明,所合成的纯相红色荧光粉 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}表面呈现不规则的形貌。激发光谱中,位于 360 和 460 nm 的宽带激发峰分别归属于 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ 和 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ 跃迁。发射光谱中,位于 630 nm 处的窄带发射峰可归结为 $^2E_g\rightarrow{}^4A_{2g}$ 跃迁。温度从 25 ℃升高到 150 ℃,发光强度基本保持不变,150 ℃时的发光强度是 25 ℃时的 100.03%。不同 Mn^{4+}掺杂浓度下的样品的发光寿命均在 8.0 ms 以上。最佳样品 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}的量子效率是 88%。此外,采用 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}作为红色组份封装成的 LED 器件,当 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}的添加量为 24%(质量分数)时,器件的色坐标是(0.411 3,0.412 9),色温 CCT=3 899 K,显色指数 Ra=88,R9=84.2,流明效率为 123.84 lm·W^{-1},同时器件发出暖白光。

关键词:软化学法;红色荧光粉;光学性能;暖白光

中图分类号:TB333 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2019)09-1593-09

DOI:10.11862/CJIC.2019.179

Soft-Chemical Preparation and Performance of Red Phosphor Cs_2SiF_6:Mn^{4+} for White LEDs

LIU Man-Man[1] GENG Ai-Fang*,[1] YAN Jing-Hui*,[1] LIAN Hong-Zhou[2]

([1]*School of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun* 130022, *China*)

([2]*State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022, *China*)

Abstract: Cs_2SiF_6:Mn^{4+} red phosphor was synthesized by a soft chemistry method. The phase and morphology of the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The fluorescence spectra with different Mn^{4+} doping concentrations, temperature-dependence emission spectra, luminescence lifetime and quantum efficiency of the samples were measured to evaluate their performance. At the same time, the LED devices were encapsulated and the photoelectric performance was tested. The results reveal that the as-synthesized pure phase red phosphor Cs_2SiF_6:Mn^{4+} has an irregular morphology. In the excitation spectra, the broadband excitation peaks at 360 and 460 nm are attributed to $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ and $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ transitions, respectively. In the emission spectra, the narrow-band emission peak at 630 nm can be attributed to $^2E_g\rightarrow{}^4A_{2g}$ transition. When the temperature rose from 25 to 150 ℃, the luminescence intensity remained basically unchanged. The luminescence intensity at 150 ℃ was 100.03% of that at 25 ℃. The luminescence life of samples with different Mn^{4+} doping concentrations are above 8.0 ms. The quantum efficiency of the optimal sample Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} is 88%. In addition, in the devices encapsulated by using Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} as the red component, when the addition amount

收稿日期:2019-04-19。收修改稿日期:2019-05-16。

国家自然科学基金(No.51672266,91433110,51472234,51672265)资助项目。

*通信联系人。E-mail:gengaifang0687@sina.com,yjh@cust.edu.cn,Tel:0431-85583142

of Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} is 24% (mass fraction), the CIE coordinate is (0.411 3, 0.412 9), color temperature CCT=3 899 K, color rendering index Ra=88, R9=84.2, and the luminous efficiency is 123.84 lm·W^{-1}. Meanwhile, the devices emit warm white light.

Keywords: soft chemistry method; red phosphors; optical performance; warm white light

在过去的几十年里,发光二极管(LEDs)的制备与应用取得了迅速的进展。白光 LED(WLEDs)因其具有效率高、结构紧凑、使用寿命长、良好的材料稳定性和环境友好性等特点而备受科研工作者的青睐[1-4]。迄今为止,实现 WLEDs 的方式可归结为 3 种:(1) RGB 三基色合成:将三基色红、绿、蓝 LED 芯片集成封装在单个器件之内,通过调节三基色的配比来得到不同波段的光。再通过调整相应芯片电流产生较为理想的白光。(2) UV LED+RGB 荧光粉:主要通过三基色荧光粉封装在高亮度的近紫外(~400 nm)LED 芯片中,不是通过调整芯片电流而是直接通过调节荧光粉配比来实现白光。(3) 蓝光 LED+YAG 荧光粉:以大功率 GaN 蓝光(~460 nm)LED 芯片激发黄色无机荧光粉(主要以 YAG 为基质的荧光粉)或黄色有机荧光染料,通过混合蓝光 LED 芯片发出的光与被蓝光激发的黄光来得到白光。第三种实现 WLEDs 的方式由于成本低且制备过程简单而被广泛商业化。但由于缺少红色组份且光源发出的光较冷而引起显色指数不够高和色温较高的难题,这对 LED 的实际应用是十分不利的。

国内外大量的研究工作旨在合成一种新型红色发光材料,例如目前已合成的稀土激活的硫化物、钼酸盐、钨酸盐、氮化物和量子点[5-11]。与传统光源相比,使用这些材料制备的暖白光 LED 具有高于 80 的显色指数和低于 4 000 K 的色温的特点,展示出很大的竞争力。但是这些红色荧光粉本身存在着一些弊端阻碍其在 LED 照明中的应用。例如,硫化物荧光粉由于自身的性质在改变操作温度下很容易受热分解[12-15]。而 Eu^{2+}离子激活的荧光粉尽管显色指数比较高,但是 4*f*→4*f* 的电子跃迁导致了材料对蓝光和近红外光较低的吸收,因此不利于封装器件的性能。此外,利用氮化物制备的红色荧光粉由于具有较宽的发射带而限制了其发光效率的提高[16-25]。而量子点尽管有着窄且可控的发射带,但是其低化学稳定性同样不利于大规模应用[26-32]。相比之下,氟化物由于具备化学稳定性适宜和声子能量相对较低的优势而作为各种发光离子的基质材料。Mn^{4+}的较宽激发峰使其容易与 YAG 商业粉结合从而不容易造成能量损失,同时 Mn^{4+}的较窄发射峰有利于被视觉检测到,因此,Mn^{4+}掺杂氟化物荧光粉的诸多优点吸引着大量的科研工作者去研究开发。而寻求合适的制备方法对于合成氟化物荧光粉具有重大的意义。Adachi 等[33-35]采用湿化学法刻蚀合成了一系列的 Mn^{4+}掺氟化物荧光粉,例如 K_2SiF_6:Mn^{4+},Na_2SiF_6:Mn^{4+},NH_4SiF_6:Mn^{4+}等,而这种方法的缺点在于产率低和反应时间长。刘如熹等[36-37]采用共沉淀方法制备出的荧光粉 K_2GeF_6:Mn^{4+},K_2SiF_6:Mn^{4+}等,此方法尽管有一定的改进,但是锰离子的价态对温度变化十分敏感,难以控制锰离子价态是共沉淀法制备荧光粉的弊端。目前亟需一种简单高效的制备方法来获取 Mn^{4+}掺杂红色荧光粉。陈学元等[38]提出了离子交换法制备荧光粉,此方法高效但原材料价格高昂,进而不适合大规模生产。

在前人的研究基础上,本文采用了一种高效、温和的软化学制备方法,即共沉淀法与离子交换法结合制备出纯度较高的 K_2MnF_6 前驱体,并合成发光强度较强以及发光量子效率较高的 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}红色荧光粉。该红色荧光粉显示出较高的潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 药品与器材

氟化铯(CsF, 99.8%)和氢氟酸溶液(HF, 40%)购于上海阿拉丁生化科技有限公司。二氧化硅(SiO_2, 99.9%)购于北京德科岛金公司。无水甲醇(CH_3OH,分析纯)和氟氢化钾(KHF_2,99.9%)购于国药集团化学试剂有限公司。高锰酸钾 ($KMnO_4$,99.5%)、乙醚($C_4H_{10}O$,分析纯)和丙酮(C_3H_6O,分析纯)购于北京化工厂。YAG 黄色荧光粉($Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+},99.9%)购于江门市科恒实业有限公司。蓝光芯片(InGaN,460 nm)购于三安光电股份有限公司。

采用德国布鲁克公司的 D8 Advance XRD 多晶衍射仪测试物相结构,靶材为 Cu 靶,$K\alpha$ 辐射(λ=0.154 05 nm),工作电压与电流分别是 40 kV 和 30 mA,扫描速度为 6°·min^{-1},扫描范围是 15°~70°。样

品的形貌由 FESEM-4800 扫描电子显微镜(日本电子公司)进行表征,加速电压为 20 kV。荧光光谱和变温光谱是在 F-7000 荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司)与 FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司)上进行的,采用 150 W Xe 灯作为激发源,发光衰减曲线的测试是采用一种可调激光器(脉宽为 4 ns,栅宽为 50 ns)作为激发光源。其他仪器包括 C-9920 荧光量子效率测试系统(英国爱丁堡公司),ISIS-300 能谱仪(上海纳腾仪器有限公司),FIR-1500 傅里叶红外光谱仪(瑞士 Burker 公司)和 SSP6612LED 光色电参数综合测试系统(杭州星谱光电科技有限公司)。

1.2　合成 K_2MnF_6 前驱体

取 30 mL HF 溶液于 50 mL 塑料烧杯中,将 2.0 g KHF_2 粉末溶于 HF 溶液中,持续搅拌使其溶解。30 min 后加入 $KMnO_4$ 颗粒 2 g,继续搅拌反应 10 min 后,再加入乙醚 1 mL 左右。反应 30 min 后,离心分离,将分离产物用甲醇洗 4 至 5 次。再放于真空干燥箱中在 60 ℃下干燥 24 h 以上可得到目的产物。

1.3　制备 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}样品

取 10 个塑料烧杯,每个烧杯中分别加入 10 mL HF 溶液,再分别将 0.300 4 g SiO_2 置于 HF 溶液中,搅拌 30 min。分别向烧杯中加入 1.519 g CsF,再搅拌 30 min 后,向 10 个烧杯中加入不同量的 K_2MnF_6 前驱体,K_2MnF_6 与 SiO_2 的不同物质的量之比和 K_2MnF_6 的加入量如表 1 所示。再剧烈搅拌 2 h 后分离沉淀,用甲醇洗 5~10 次,直到沉淀呈现均匀细碎的性状。放于真空干燥箱中在 45 ℃下干燥 10 h 左右,得到不同 Mn^{4+}掺杂浓度下的 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}样品。

表 1　K_2MnF_6 与 SiO_2 的不同物质的量之比以及 K_2MnF_6 的添加量

Table 1　Different molar ratios of K_2MnF_6 and SiO_2 and the addition amount of K_2MnF_6

Sample	x	$m_{K_2MnF_6}$ / g
1	0.002	0.002 5
2	0.004	0.005
3	0.006	0.007 5
4	0.008	0.01
5	0.01	0.012 5
6	0.02	0.025
7	0.04	0.05
8	0.06	0.075
9	0.08	0.1
10	0.1	0.125

$x=n_{K_2MnF_6}/n_{SiO_2}$

1.4　封装器件

对不同质量比的 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}红色荧光粉和工业用 YAG 黄色荧光粉分别进行称取,然后与硅胶混合,其中 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}红色荧光粉的质量占比分别是 8%,16%,24%,并且分别编号为 LED1,LED2,LED3。YAG 黄色荧光粉与硅胶的质量占比保持在 8%不变。随后把混合物涂覆于波长为 460 nm 的蓝光 LED 芯片上,混合物里的气泡用真空抽气系统去除。最后,用 LED 光色电参数综合测试系统测试器件的光电性能。

2　结果与讨论

2.1　样品的表征

图 1 是 K_2MnF_6 以及最佳掺杂样品 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}(即 $x=n_{K_2MnF_6}/n_{SiO_2}$=0.06 时样品,此时发光强度最强)的 X 射线衍射图,K_2MnF_6 样品的衍射峰与标准卡片 PDF No.77-2138 完全吻合,也就是说得到了无任何杂质的纯相 K_2MnF_6 样品。同时,Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}样品的衍射峰与标准卡片 PDF No.74-1151 相吻合,说明 Mn^{4+}掺入到 Cs_2SiF_6 基质中并没有产生相变,并成功制备出了目的产物 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}。

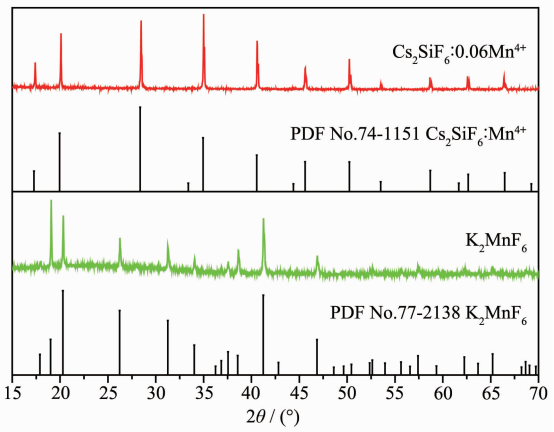


图 1　K_2MnF_6 和 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}样品的 X 射线衍射图

Fig.1　X-ray diffraction patterns of K_2MnF_6 and Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}

图 2a 是最佳掺杂样品 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}的扫描电镜图(SEM),样品颗粒表面呈现不规则的形貌,并没有固定的形状,平均粒径为 20 μm。在这些 SEM 图像中没有观察到明显的晶体形貌,其中一个原因可能是单斜晶体结构的较低对称性。图 2b 显示的是对应的 EDS 能谱图,能谱图里包含 F、Mn、Si、Cs 四种元素,如表 2 所示,F、Mn、Si、Cs 元素的质量分数分别是 23.01%、0.92%、6.13%、69.94%,原子分数分别是

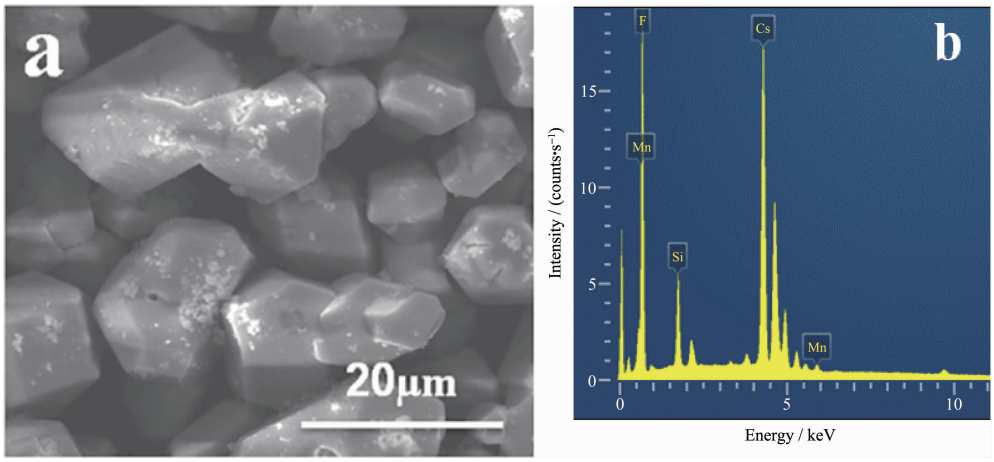


图 2 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}样品的(a) 扫描电镜图和(b) EDS 能谱图

Fig.2 (a) SEM micrographs and (b) EDS energy spectrum of Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} sample

61.43%、0.84%、11.06%、26.67%，则 Cs、Si 和 F 的原子比接近于 2:1:6，Si 与 Mn 的原子比接近 100:6，说明这些不规则的粒子确实是目的产物 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}。

表 2 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}样品的 EDS 数据

Table 2 EDS data of Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} sample

Element	Mass fraction / %	Atomic fraction / %
Cs	69.94	26.67
Si	6.13	11.06
F	23.01	61.43
Mn	0.92	0.84

图 3 是 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}样品的傅里叶红外吸收光谱。由图可知，739 cm^{-1} 处的吸收峰对应 SiF_6^{2-}基团中的 Si-F 键的不对称伸缩振动，623 cm^{-1} 处的吸收峰对应 SiF_6^{2-}基团中的 Si-F 键的弯曲振动。与之前的分析一致，表明成功制备了 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}。

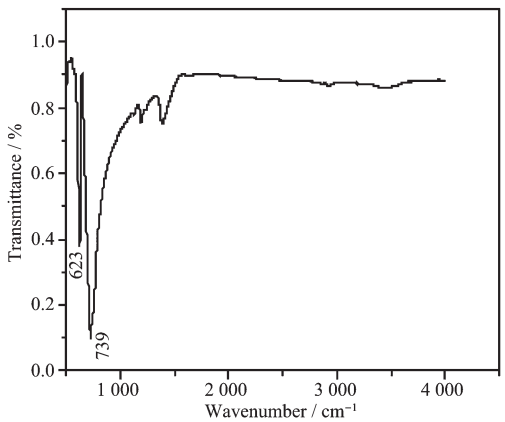


图 3 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}样品的傅里叶红外吸收光谱

Fig.3 Fourier infrared absorption spectrum of Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} sample

2.2 发光性能

图 4a 所示是不同 Mn^{4+}掺杂浓度下样品的激发光谱，所有的激发光谱都包括 2 个宽带激发峰，位于 360 nm 处的激发峰归属于 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ 跃迁，而位于 460 nm 左右处的激发峰归属于 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ 跃迁。原则上，$^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ 的能级跃迁反映了晶体场强度，由于激发峰和发射峰的位置和形状没有发生改变，而且没有发生红移或蓝移，说明 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}晶体场强度较弱。另外，Mn^{4+}掺杂氟化物独特的较宽的激发峰使其容易与蓝色 GaN 芯片相结合。图 4b 是 460 nm 激发下的不同掺杂浓度样品的发射光谱，可以观察到，所有发射光谱的形状和峰的位置都非常相似，都包括几条形状较窄的发射峰，分别位于 611、616、633、638、650 nm 处，可归结为 $^2E_g\rightarrow{}^4A_{2g}$ 的跃迁。与氮化物相比较窄且较强的发射峰具有非常高的色纯度，位于人的视力的较敏感的光谱区域，因此非常容易被视觉检测到。

图 5a 是 Tanabe-Sugano 图，通常用于描述荧光粉中 Mn^{4+}的完整能级跃迁。图 5b 显示的是不同 Mn^{4+}掺杂浓度下样品的积分发射强度图。积分强度一开始随着 Mn^{4+}掺杂浓度的增加而逐渐增强，当 Mn^{4+}掺杂浓度(物质的量分数)达到 0.06 时样品积分强度最强，随后，由于浓度猝灭的影响，强度逐渐下降。强度总体呈现一个先升后降的趋势。而 0.06 就是 Mn^{4+}的最佳掺杂浓度，此掺杂浓度下的样品发光最强。

图 6 是 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}分别在室温下(T=298 K)和低温下(T=8 K)的发射光谱对比图。在室温下，红光发射来源于自旋禁阻 $^2E_g\rightarrow{}^4A_{2g}$ 跃迁。5 个峰分别

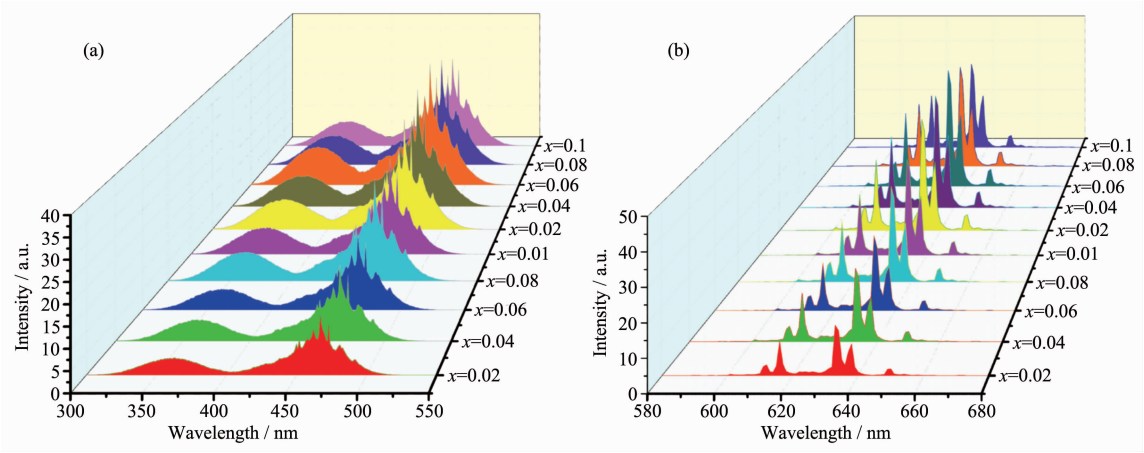


图 4　不同 Mn^{4+}掺杂浓度下, (a) 样品的激发光谱和(b) 发射光谱

Fig.4　(a) Excitation spectra and (b) emission spectra of samples with different Mn^{4+} doping concentrations

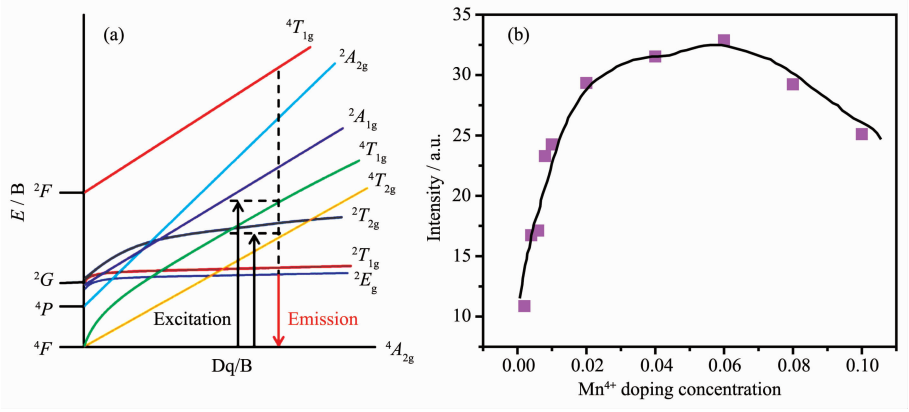


图 5　(a) 荧光粉中 Mn^{4+}的 Tanabe-Sugano 图; (b) 样品的积分发射强度图

Fig.5　(a) Tanabe-Sugano diagram of Mn^{4+} in the phosphor; (b) Integral emission intensity of prepared samples

归属于 $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁中的斯托克斯和反斯托克斯跃迁。其中 620 nm 左边的 2 个峰归属于反斯托克斯 ν_4 和 ν_6 跃迁。620 nm 右边的 3 个峰归属于斯托克斯 ν_6,ν_4 和 ν_3 跃迁。没有发现零声子线 ZPL(625 nm 左右的 1 个峰)。在低温 8 K 时,反斯托克斯跃迁消失,斯托克斯跃迁的强度没有丝毫的降低,但是带宽变窄,ZPL 相比于室温下稍微增强。这种情况可用前人的假设来解释,即 Mn^{4+}掺八面体氟化物基团在电子跃迁过程中的非对称振动过程。Cs_2SiF_6:Mn^{4+}荧光粉的蓝色激发和红色发射的特征峰能很好地与 LED 蓝光芯片相匹配,并且满足了 YAG 类型的白光 LED 对红色组份的需求。

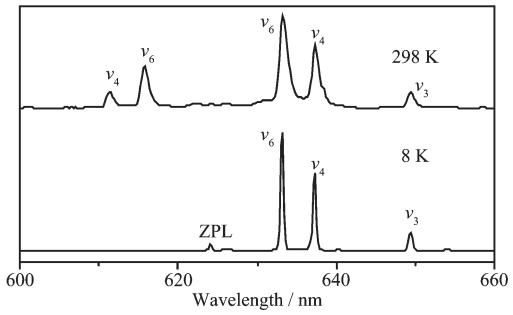


图 6　Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}分别在室温下(T=298 K)和低温下(T=8 K)的发射光谱对比图

Fig.6　Comparison of emission spectra of Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} at room temperature (T=298 K) and low temperature (T=8 K), respectively

2.3　热稳定性

由于较高的温度通常导致荧光粉发生热猝灭效应,从而降低 LED 的光输出,而且随着温度增加,LED 元件的降解速率也会加速。发光材料的热稳定性是白光 LED 在工业应用中面临的重要问题。因此,发光材料的热稳定性的好坏是评估其实际应用的一个重要标准[39]。图 7a 是最佳样品 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}在不同温度下的发射光谱(467 nm 激发下),图 7b 是不同温度下荧光粉的积分强度图。很明显,

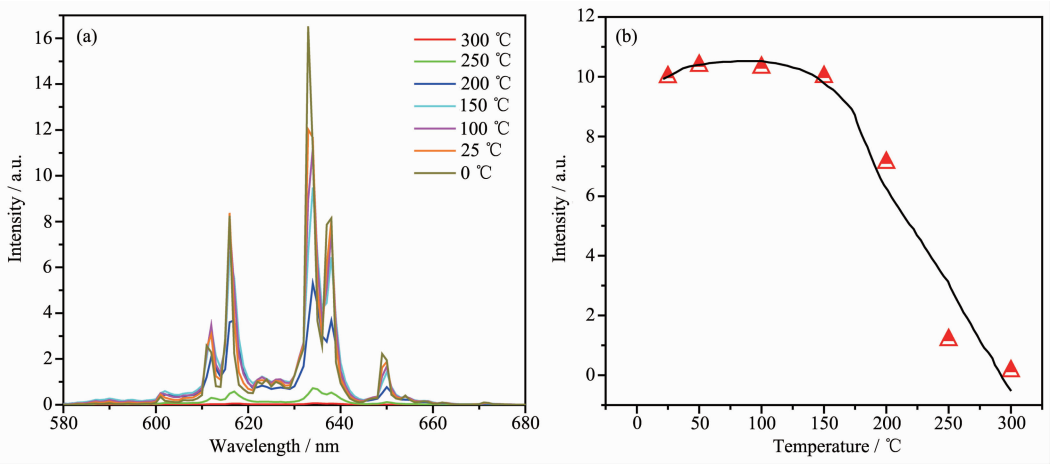


图 7 467 nm 激发下在 25~150 ℃之间 Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}的(a) 发射光谱; (b) 积分强度

Fig.7 (a) Emission spectra and (b) integrated intensity of Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+} between 25 and 150 ℃ at 467 nm excitation

随着温度的增加, 发射光谱的形状和峰的位置没有发生任何变化。温度从 25 ℃升高到 150 ℃,发光强度基本保持不变,150 ℃时的发光强度是 25 ℃时的 100.03%,之后由于热猝灭效应,发光强度才开始下降。与其他种类荧光粉相比 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}表现出良好的热稳定性。激活能(ΔE)可以由 Arrhenius 公式计算[35]:

$$I_t=\frac{I_0}{A\exp(-\frac{\Delta E}{kT})} \quad (1)$$

其中 I_0 和 I_t 是初始温度(298 K)和更高测试温度下荧光粉的发射强度,A 是常数,k 是玻尔兹曼常数(8.617×10^{-5} eV·K^{-1})。经过推算,Cs_2SiF_6:Mn^{4+}的激活能大约是 0.33 eV。

2.4 发光寿命

图 8 展示的是样品在 630 nm 监测波长,460 nm 激发波长下样品的发光衰减曲线,荧光衰减曲线可以很好地拟合成一个单指数模型方程[40]:

$$I_t=I_0\exp(-t/\tau) \quad (2)$$

I_t 和 I_0 分别是 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}在时间为 t 和 0 时的发光强度。τ 表示发光寿命,通过拟合衰减曲线可以很容易地计算出来。不同掺杂浓度下的样品的发光寿命分别是 8.435、8.197、8.142、8.138、8.110、8.080、8.078、8.033、7.975、7.669 ms。衰减时间在毫秒范围内,这

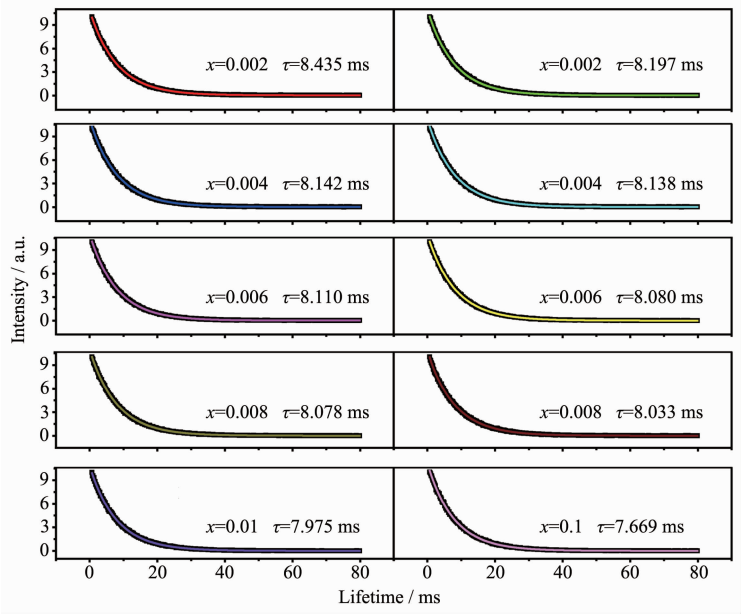


图 8 不同掺杂浓度下的样品的发光衰减曲线

Fig.8 Luminescence decay curves of samples at different doping concentrations

表明 Mn^{4+}离子内部跃迁的禁阻性质。与其他氮化物、氧化物以及氟化物荧光粉相比具有很长的发光寿命。例如:$Na_3TaF_8:Mn^{4+}$(~3.54 ms),$Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$(~2.83 ms),$K_3ScF_6:Mn^{4+}$(~3.46 ms),$Li_3Na_3Al_2F_{12}:Mn^{4+}$(~3.46 ms)等[41-42],尽管 Mn^{4+}掺氟化物荧光粉以较长的发光寿命著称,但这些荧光粉的发光寿命远低于本实验制备出的 $Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$荧光粉的发光寿命。较长发光寿命的原因可以用 ^2E_g 到 $^4A_{2g}$ 的跃迁的本身性质来解释。同时,发光寿命整体呈现下降趋势,这是由于持续增强的非辐射跃迁导致的[43]。

2.5　发光量子效率

量子效率是一个用来评估发光材料的实际应用价值的关键参数,可以通过荧光量子效率测试系统来测试样品的量子效率,具体计算公式如下[44]:

$$\eta_{QE}=\frac{\int L_S}{\int E_R-\int E_S} \tag{3}$$

其中 L_S 为研究样品的发射光谱,E_S 是用于激发样品的光的光谱,E_R 是积分球中没有样品的激发光的光谱。在 460 nm 激发下,$Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}$样品的量子效率达到了 88%。而其他类型的荧光粉如氮化物红色荧光粉 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$的量子效率大约是 64%[45],氧化物荧光粉 $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$的量子效率是 63%左右,其他的一些 Mn^{4+}激活的氟化物荧光粉,$Cs_3AlF_6:Mn^{4+}$和 $Cs_2HfF_6:Mn^{4+}$:Mn^{4+}的量子效率分别是 48.2%和 60%左右[46]。因此,$Cs_2SiF_6:Mn^{4+}$在发光量子效率上具有明显的优势。

2.6　器件的光电性能

为了评估所制备发光材料的器件光电性能,我们采用蓝色 LED 芯片,YAG 黄色荧光粉以及 $Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}$样品组装成了 LED 器件。图 9a 是不同的红色荧光粉添加量下显色指数 Ra 和 R9 值的比较图,随着添加量的增加而呈现上升趋势。图 9b 是器件的色坐标,3 个器件的色温依次减弱,都位于白光区域。表 3 是器件具体的光电性能参数,在外加电压 3 V 以及驱动电流 20 mA 下,LED1 中添加红色荧光粉 $Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}$与封装硅胶的质量比是 8%,此时色坐标是(0.339 1,0.338 8),色温 CCT=5 205 K,显色指数 Ra=76.8,R9=56.9,流明效率 135.84 lm·w^{-1}。当添加量达到 15%时,LED2 的色坐

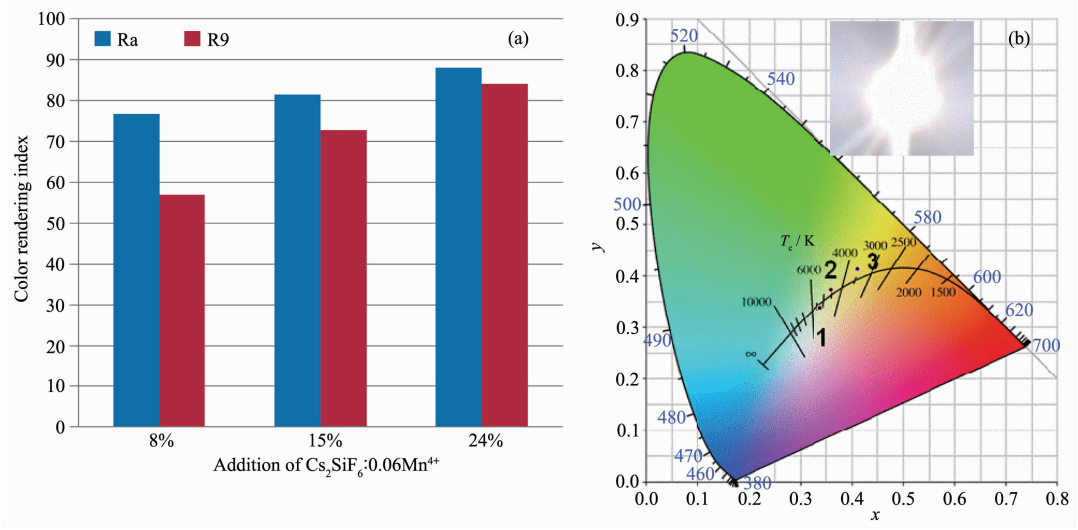


图 9　(a) 不同 $Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}$红色荧光粉添加量下器件的 Ra 值与 R9 值的对比图; (b) 制备出的 LED 器件的色坐标图

Fig.9　(a) Comparison of Ra value and R9 value of the devices with different $Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}$ red phosphor addition; (b) Color coordinate chart of prepared LED devices

表 3　器件具体光电性能参数

Table 3　Photoelectric performance parameters of prepared devices

Device	Weight ratio of $Cs_2SiF_6:0.06Mn^{4+}$ / %	CIE coordinates (x, y)	CCT / K	Ra	R9	Luminous efficiency / (lm·W^{-1})
LED1	8	(0.339 1, 0.338 8)	5 205	76.8	76.8	135.84
LED2	15	(0.360 4, 0.374 0)	4 570	81.6	81.6	125.72
LED3	24	(0.411 3, 0.412 9)	3 899	88	88	123.84

标是(0.360 4,0.374 0),CCT=4 570 K,Ra=81.6,R9=72.7,流明效率为 125.72 lm·W^{-1}。继续增加红色荧光粉添加量到 24% 时,LED3 的色坐标是(0.4113,0.4129),CCT=3 899 K,Ra=88,R9=84.2,流明效率为 123.84 lm·W^{-1}。总的来说,在这 3 个器件中,随着红色荧光粉的添加量的增加,色温逐渐降低,显色指数 Ra 和 R9 值都逐渐升高,流明效率也始终保持在 120 lm·W^{-1} 以上,而且器件发出暖白光(图 9b 右上插图),表现出很好的光电性能。因此 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}在场发射显示器件中具有潜在的应用前景。

3 结 论

通过共沉淀法与离子交换法结合的方法合成了纯相的红色荧光粉 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}。当温度从 25 ℃升高到 150 ℃时,发光强度基本保持不变,说明样品具有良好的热稳定性;不同掺杂浓度下的样品的发光寿命都在 8.0 ms 以上,与其它氮化物、氧化物以及氟化物荧光粉相比具有较长的发光寿命;该样品的量子效率高达 88%,与其它类型的荧光粉相比较也具有明显的优势;采用此红色荧光粉组装成的白光 LED 器件的性能参数如下:CCT=3 899 K,Ra=88,R9=84.2,流明效率 123.84 lm·W^{-1},光学性能优异。因此采用该方法制备出的红色荧光粉 Cs_2SiF_6:Mn^{4+}具有潜在的实际应用价值。

参考文献:

[1] Liu Y M, Wang T M, Zan Z R, et al. *Ceram. Int.*, **2019**,**45**:6243-6249

[2] CHENG Shao-Wen(程少文), ZHANG Na(张娜), ZHUO Ning-Ze(卓宁泽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(2):209-216

[3] Hong F, Cheng H M, Song Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **775**:1365-1375

[4] Meng S Q, Zhou Y Y, Wan W, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**:1345-1352

[5] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **387**:2-6

[6] Long S, Hou J, Zhang G, Huang F, et al. *Ceram. Int.*, **2013**, **39**:6013-6017

[7] Jiang C Y, Zhang X, Wang J, et al. *J. Lumin.*, **2019**,**102**: 1269-1276

[8] Li K, Lian H Z, Deun R V, et al. *Dyes Pigm.*, **2019**,**162**:214-221

[9] Yang Z Y, Yang Z F, Wei Q W, et al. *J. Lumin.*, **2019**,**210**: 408-412

[10]Cao R, An C S, Tian L H, et al. *J. Lumin.*, **2019**,**210**:66-69

[11]Chuang P H, Lin C C, Liu R S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:15379-15387

[12]Yuan X M, Xu Y S, Yu J G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2002**,**17**(3):21-25

[13]Jha P, Khare A, Sihgn P, et al. *J. Lumin.*, **2019**,**208**:39-45

[14]Raleaooa P V, Roodt A, Mhlongo G G, et al. *Optik*, **2018**, **153**:31-42

[15]Shakil M A, Das S, Rahman M A, et al. *Mater. Sci. Appl.*, **2018**,**9**:751-778

[16]Li S X, Xie R J, Takeda T, et al. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2018**,**7**(1):R3064-R3078

[17]Kudo S, Kishioka A, Kuwahara H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**,**102**:1259-1268

[18]Wang S X, Song Z, Kong K W. *J. Lumin.*, **2018**,**194**:461-466

[19]Osborne R A, Cherepy N, Zhou F, et al. *Opt. Mater.*, **2018**, **84**:130-136

[20]Lei F F, Lei X, Ye Z T, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**763**: 466-470

[21]Piao X Q, Machida K, Horikawa T, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:4592-4599

[22]Li J W, Watanabe T, Wada H, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:3592-3594

[23]Li J W, Watanabe T, Sakamoto N, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:2095-2105

[24]Watanabe H, Wada H, Seki K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**:31-36

[25]Shen Y, Zhuang W D, Liu Y H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**28**(2):289-291

[26]Kwak J, Lim J, Lee C, et al. *Nano. Lett.*, **2015**,**15**(6):3793-3799

[27]Chuang C H M, Brown P R, Bulovic V, et al. *Nature Mater.*, **2014**,**13**(8):796-801

[28]Davis N J L K, Allardice J R, Xiao J, et al. *Mater. Horizons*, **2019**,**6**(1):137-143

[29]Cho H, Kwak J, Lim J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(20):10828-10833

[30]Li Y F, Chou S Y, Huang P, et al. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**(22): e1807516

[31]Shen H B, Gao Q, Zhang Y B. *Nat. Photonics*, **2019**,**13**:192-197

[32]PAN Jin-Bo(潘金波), LIU Jian-Jun (刘建军), MA He-Cheng (马贺成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(8):1442-1448

[33]Paulusz A G. *J. Electrochem. Soc.*, **1973**,**120**:942-947

[34]Arai T, Adachi S, et al. *J. Appl. Phys*., **2011**,**110**:063514

[35]Kasa R, Adachi S, et al. *J. Electrochem. Soc*., **2012**,**159**:J89-J95

[36]Kasa R, Adachi S. *J. Appl. Phys*., **2012**,**112**:013506

[37]Wei L L, Lin C C, Fang M H, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**:1655-1660

[38]Zhu H M, Lin C C, Chen X Y, et al. *Nat. Commun*., **2014**, **5**:4312

[39]Liu Y, Zhou Z, Huang L, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**: 2401-2407

[40]Sun X Y, He Z, Gu X J. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2018**, **350**:69-74

[41]Ming H, Liu S F, Liu L L, et al. A*CS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:19783-19795

[42]Wang Z L, Wang N, Yang Z Y, et al. *J. Lumin*., **2017**,**192**: 690-694

[43]Song E H, Zhou Y Y, Yang X B, et al. *ACS Photonics*, **2017**,**4**(10):2556-2565

[44]Zhu M M, Pan Y X, Huang Y Q, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2018**,**6**:491-499

[45]Zhou Z, Zhou N, Mao X, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2016**,**4**: 9143-9161

[46]Cao R P, Peng M Y, Song E H, et al. *ECS J. Solid State Sci. Technol*., **2012**,**1**(4):R123-R126