

# 水热合成 $Ba_3Sc_2F_{12}:Yb^{3+},Er^{3+}$ 荧光粉的形貌 及其上转换发光性能的探究

毛旖旎 杨 骏

(西南大学 化学化工学院,重庆 北碚 400715)

**摘 要** 采用简单温和的水热法合成了  $Ba_3Sc_2F_{12}:14\%Yb^{3+},2\%Er^{3+}$  荧光粉,通过控制反应时间和  $Li^+$  离子的掺杂量获得了一系列产品,对其物相组成及微观形貌进行了具体的分析,同时基于以上两个因素分别对所制得的产品发光性能进行了探究,结果表明,反应时间的延长会使得产品晶体的尺寸增大进而使得发光强度增加, $Li^+$  离子的掺杂量为 40% 时产品的发光强度最大。

**关键词**  $Ba_3Sc_2F_{12}$ ; 荧光粉; 水热合成; 发光性能; 形貌; 影响因素

**中图分类号** O644.1

**文献标识码** A

现如今,稀土发光材料的应用已经遍及显示,催化以及检测等多个领域<sup>[1]</sup>. 稀土发光材料包括氧化物、氟化物、钒酸盐、钨酸盐、磷酸盐以及钼酸盐等多个种类<sup>[2-6]</sup>,而稀土氟化物在众多种类之中脱颖而出,原因在于其集晶格声子能量较低、化学稳定性较好,荧光寿命较长等诸多优点于一身<sup>[7]</sup>,也正是因为如此,稀土氟化物材料引起了众多研究者的关注,近年来被广泛的研究。

稀土离子特殊的性能需要以良好的基质材料为载体才能更好的表现出来. 早些年间,关于  $Y^{3+}$  和  $Ln^{3+}$  的氟化物的研究层出不穷<sup>[8]</sup>,而  $Sc^{3+}$  因其价格相对较为昂贵而被研究者们忽略,直到近些年  $Sc^{3+}$  的氟化物才成功博得研究者们眼球而成为研究的热点<sup>[9]</sup>. 众所周知,当  $Sc^{3+}$  处于基质材料中时,其很容易被其它的稀土离子取代(例如  $Yb^{3+},Er^{3+}$  等)从而实现掺杂制得相应的发光材料,原因在于  $Sc^{3+}$  与其它稀土离子具有相似的半径并且所带电荷均为  $+3$ <sup>[10]</sup>,因此, $Sc^{3+}$  的氟化物是具有良好发展前景的基质材料,而  $Ba_3Sc_2F_{12}$  恰好属于众多  $Sc^{3+}$  的氟化物中的一员,并且目前关于  $Ba_3Sc_2F_{12}$  材料的研究屈指可数. 本文采用简单的水热法合成了  $Ba_3Sc_2F_{12}:14\%Yb^{3+},2\%Er^{3+}$  荧光粉并探究了其微观形貌及发光性能,同时进一步研究了反应时间和  $Li^+$  离子的掺杂量对其发光性能的影响并结合相应的形貌进行了详细的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

试剂: $Sc_2O_3$  (99.99%), $Er_2O_3$  (99.99%), $Yb_2O_3$  (99.99%) 购于赣州市广利高新技术材料有限公司; $NH_4F$  (A. R.), $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (A. R.), $HNO_3$  (A. R.), $LiNO_3$  (1mol/L) 以及无水乙醇 (A. R.) 购于重庆川东化工有限公司,去离子水。

仪器:电子天平 (TE124S,赛多利斯科学仪器有限公司),磁力加热搅拌器 (HJ-6,金坛市易晨仪器制造有限公司),电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9245A,上海齐欣科学仪器有限公司),离心机 (TDL-5C,上海飞起阿尔分析仪器有限公司),超声波清洗仪 (KQ9200DB,昆明市超声仪器有限公司),X 射线衍射仪 (MSALXD3,北京普析通用仪器公司),场发射扫描电镜 (Hitachi, S-4800,日本日立公司),荧光光谱仪 (PerkinElmer, MDL-N-980-8,LS-55)。

收稿日期:2019-11-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51302229)资助

通讯作者:杨骏,男,汉族,博士,教授,研究方向:稀土发光材料,E-mail: jyang@swu.edu.cn.

## 1.2 $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的合成

合成  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的大致流程如图 1 所示. 首先需要制备稀土硝酸盐溶液. 将纯度为 99.99% 的  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) 粉末加入浓硝酸中并在加热条件下不断搅拌, 直到粉末完全溶解得到透明的溶液, 再继续加热搅拌赶走多余的硝酸即可得到相应的稀土硝酸盐溶液, 配制好以后待用.

将 0.84 mmol  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ , 0.14 mmol  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  以及 0.02 mmol  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  依次加入装有 35 mL 去离子水的 100 mL 小烧杯中, 搅拌 15 min 使溶液充分混合均匀, 接着向该混合溶液中加入 0.3682 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  并继续搅拌半小时使  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  白色粉末充分溶解, 然后加入 6 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  (4 M, 1500  $\mu\text{L}$ ) 溶液, 再次搅

拌半小时得到混匀的白色悬浊液, 将此混合液转入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 密封好以后放入烘箱中于 200  $^\circ\text{C}$  下反应 24 h. 待其反应结束并自然冷却至室温后, 离心, 再用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 最后将收集物置于 60  $^\circ\text{C}$  下烘干即制得所需样品.

值得注意的是, 掺杂  $\text{Li}^+$  离子时的样品的制备过程与上述极为相似, 以掺杂 10%  $\text{Li}^+$  (注意: 这里的 10% 指代的是占  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  总掺杂量的比) 为例, 只需要将最初加入的试剂改为 0.824 mmol  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ , 0.14 mmol  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ , 0.02 mmol  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  以及 0.016 mmol  $\text{LiNO}_3$  即可, 后续过程完全相同.

### 1.3 性质表征

使用 X 射线衍射仪对样品物相纯度进行分析, 其采用铜  $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ , 加速电压为 36 kV, 发射电流为 20 mA, 扫描范围为  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ , 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ ; 使用荧光光谱仪 (980 nm NIR 激发) 对样品的上转换荧光光谱进行测试, 测试范围为 450-750 nm; 通过场发射扫描电镜对样品进行形貌分析, 加速电压为 10 kW. 所有的表征均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与形貌

通过简单温和的水热法合成的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的 XRD 衍射结果如图 2 所示, 可以看出  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的衍射峰与标准卡片 (JCPDS 49-1506) 完全匹配, 没有观察到任何杂峰, 这说明通过掺杂制得了纯的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉产品. 插图 2 为样品衍射图谱的局部放大图, 可以发现 (201)、(211) 和 (220) 晶面对应的衍射峰明显往低角度方向有偏移, 这些晶面的变化归因于稀土离子的掺杂, 即具有较大半径的  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  离子取代了半径较小的  $\text{Sc}^{3+}$  离子之后会导致晶格膨胀引起晶胞体积变大, 从而表现为衍射峰向低角度偏移<sup>[11]</sup>, 这证明  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  离子已经成功掺入  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$  基质的晶格并占据了原本属于  $\text{Sc}^{3+}$  离子的晶格位点, 同时也说明稀土离子的掺入不会导致物相发生改变.

图 3 展示了在不同反应时间条件下合成的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的 XRD 衍射图, 发现反应时长为 12 h, 24 h, 36 h 或者 48 h 时均能合成纯的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉产品. 值得注意的是随着反应时长的增加, 衍射峰的强度逐渐增强, 且图中以 (221) 和 (310) 两个晶面对应的衍射峰为例对其强度数值进行了标注, 从数值大小很容易看出衍射峰的强度关系, 这个实验现象在一定程度上反映了产品的结晶度越来越高. 图 4 展示了在不同反应时间条件下合成的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : 14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的 SEM 图, 晶体形貌为近似均匀的长条状且其基本形貌不随反应时间的变化而变化, 但晶体尺寸随着反应时间的变化存在较明显的差异, 当反应时间较短时, 得到的产品的尺寸明显比较小, 反应时间从 12 h 增加到 48 h 的过程中, 晶体的尺寸由平均 1  $\mu\text{m}$  左右增加到了 3-4  $\mu\text{m}$ , 这是因为在其他条件一致的情况下, 较长的反应时间的有利于晶体生长完整<sup>[12]</sup>. 总的来说, 晶体的尺寸随着反应时间的延长而逐渐增大, 结晶度越来越高, 这与 XRD 衍射图谱所反映的结论是一致的.

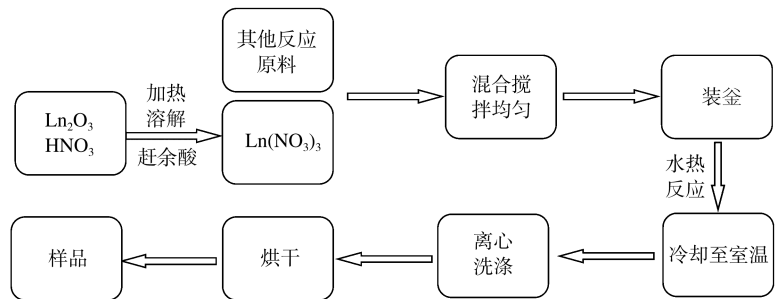


图 1 水热合成样品流程图

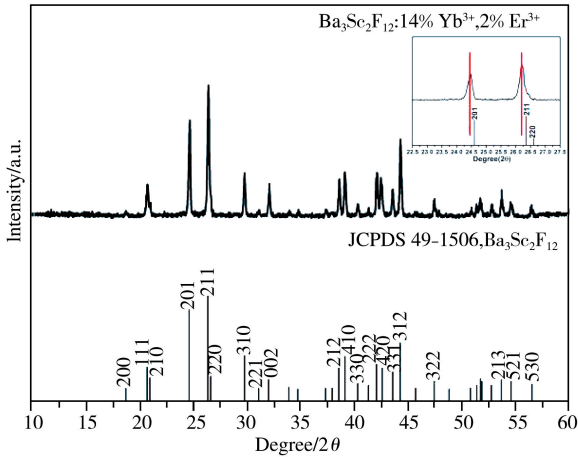


图2  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的 XRD 衍射图, 插图为局部放大图

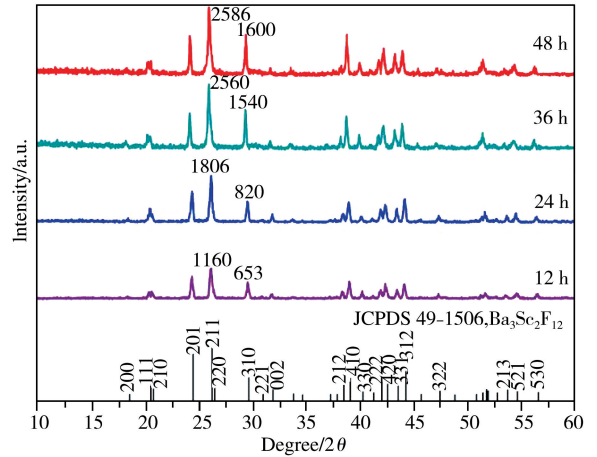
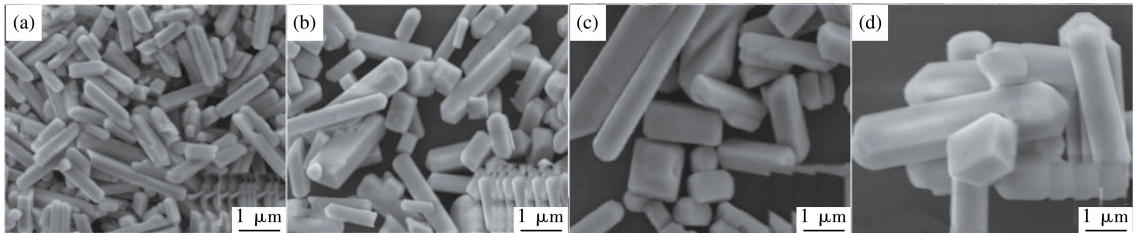


图3 不同反应时间下合成的样品的 XRD 衍射图



注:(a) 12 h; (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h.

图4 不同反应时间下合成的样品的 SEM 图

## 2.2 上转换发光性能

$\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉的上转换发光光谱图展示在图 5 中, 同时插图还展示了该样品的形貌以及其发光颜色的图片。如图 5 所示, 外观为长条状的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  晶体呈现较强的黄绿光。在 980 nm 近红外光激发下,  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  晶体的发射主要由两个部分组成, 其中

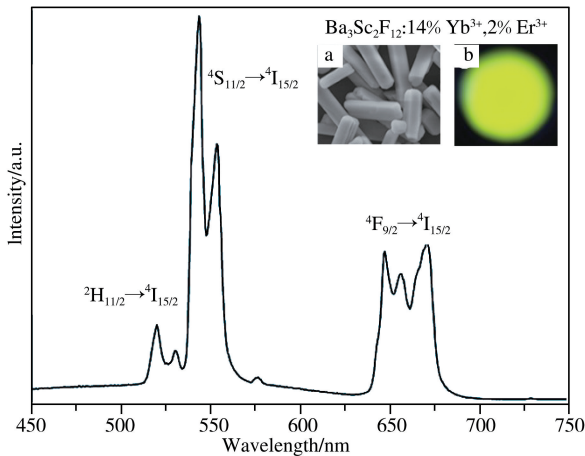


图5 样品的 UC 光谱图, 插图(a)和(b)分别为样品形貌和发光颜色的图片

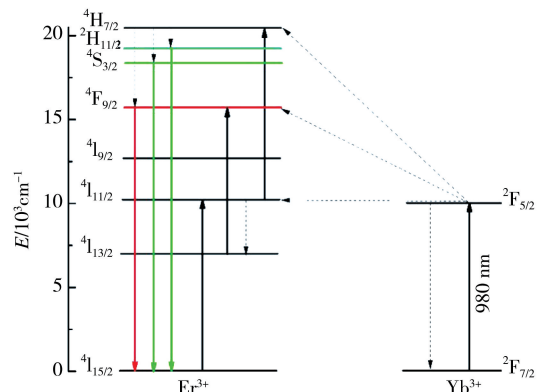


图6  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  上转换发光的能级图

一部分是源于  $\text{Er}^{3+}$  离子在绿光区(510-580 nm)的  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  以及  ${}^4\text{S}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁, 另一部分则是源于  $\text{Er}^{3+}$  离子在红光区(630-690 nm)的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁<sup>[13]</sup>。显而易见的是绿光强度( $I_G$ )和红光强度( $I_R$ )都比较大, 但相对而言绿光强度( $I_G$ )仍然比红光强度( $I_R$ )大得多, 所以总体表现出较强的黄绿光。

$\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  荧光粉上转换发光的能级图如图 6 所示, 在 980 nm 近红外光激发下,  $\text{Yb}^{3+}$  吸收光子后由基态( ${}^2\text{F}_{7/2}$ )跃迁至激发态( ${}^2\text{F}_{5/2}$ ), 而基态的  $\text{Er}^{3+}$  则因吸收  $\text{Yb}^{3+}$  返回基态时所释放的能量而被激发, 紧接着处于激发态的  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4\text{I}_{11/2}$ ) 又继续吸收下一个  $\text{Yb}^{3+}$  传递的能量而跃迁到更高的能级

( $^4\text{F}_{7/2}$ ), 然后填充的高能级大多以非辐射跃迁的方式衰减到  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级, 最后在返回基态的过程中产生绿光发射 ( $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), 但有小部分被激发的  $\text{Er}^{3+}$  离子电子会进一步弛豫填充到  $^4\text{F}_{9/2}$  能级, 其在返回基态的过程中产生红光发射 ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ).

### 2.3 影响发光性能的因素

研究发现,  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$  荧光粉的发光性能与诸多因素有关, 例如反应时间, 反应温度以及添加剂等等. 这里分别以反应时间和  $\text{Li}^+$  离子的掺杂量为变量对  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$  荧光粉的发光性能进行了探究. 如图 7 所示, 展示了不同反应时间条件下合成的样品的上转换发光光谱图. 显然, 不同反应时间下制得的样品的发光强度有着很大的区别, 产品的发光强度 ( $I_G$  和  $I_R$ ) 随着反应时间的延长而逐渐变大. 该实验结果可以从前述产品的形貌得到很好的解释: 随着反应时间的延长, 晶体结晶度升高, 尺寸逐渐增大, 这就使得晶体的比表面积减小进而降低了表面缺陷程度<sup>[14]</sup>, 所以晶体尺寸越大, 越倾向于表现出更强的发光.

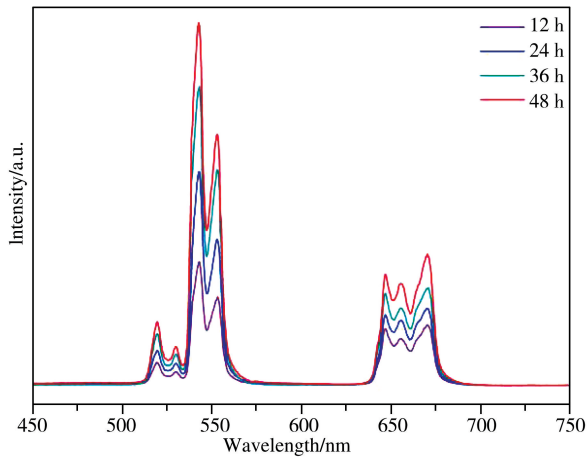


图 7 不同反应时间下合成的样品的 UC 光谱图

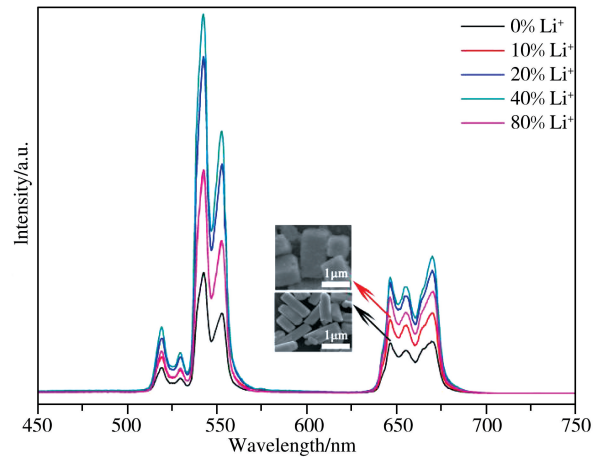
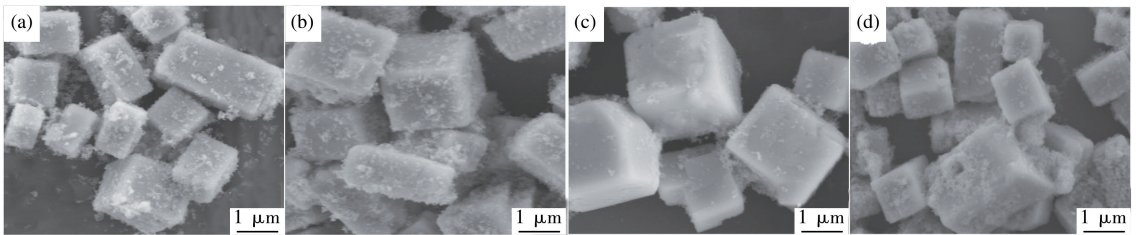


图 8 不同  $\text{Li}^+$  量下合成的样品的 UC 光谱图



注: (a) 10%; (b) 20%; (c) 40%; (d) 80%.

图 9 不同  $\text{Li}^+$  量下合成的样品的 SEM 图

图 8 为不同  $\text{Li}^+$  离子掺杂量下合成的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$  荧光粉的上转换发光光谱图, 插图展示了合成过程中未掺杂  $\text{Li}^+$  离子以及掺杂 10%  $\text{Li}^+$  离子的样品的形貌. 从图 8 可以发现样品的发光强度随着  $\text{Li}^+$  离子掺杂量的增多呈现规律性的变化, 即先逐渐增强并在  $\text{Li}^+$  离子掺杂量为 40% 时达到最佳, 随后发光强度下降. 与此同时, 可以通过直观的比较插图中样品的粒径得出合成过程中掺杂  $\text{Li}^+$  离子会使得产品尺寸增大的结论, 晶体由长约  $1\ \mu\text{m}$  的条状变成了平均粒径在  $1\ \mu\text{m}$  左右的近似均匀的立方块. 并且  $\text{Li}^+$  离子的相对掺杂量也会对晶体的外观造成影响, 如图 9 所示, 为不同  $\text{Li}^+$  离子掺杂量下合成的样品的 SEM 图, 可以看出都为近似均匀的立方块状, 差异主要在尺寸上.  $\text{Li}^+$  离子掺杂量由 10% 增加到 40% 的过程中晶体的尺寸逐渐增大, 由大约  $1\ \mu\text{m}$  增加到了  $2.5\ \mu\text{m}$  左右, 当继续提高  $\text{Li}^+$  离子的掺杂量时, 晶体的尺寸又趋于减小了, 这和样品发光强度的变化趋势一致. 这种结果源于以下两个方面: 第一, 掺杂了  $\text{Li}^+$  离子后,  $\text{Li}^+$  离子进入  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$  晶体的晶格引起电荷不匹配, 从而破坏晶格的对称性, 这会导致晶体的各向异性生长, 所以出现条状到立方块状的变化<sup>[15]</sup>; 第二, 合成过程中掺入  $\text{Li}^+$  离子会使得溶液中的电荷密度发生改变从而影响晶体的成核速率, 较高  $\text{Li}^+$  离子浓度下倾向于产生较大粒径的晶体, 但是过高的浓度又会引起反作用, 所以在实验的系列  $\text{Li}^+$  离子浓度梯度范围内出现了发光强度最强、晶体尺寸最大的点<sup>[16]</sup>. 综上所述,  $\text{Li}^+$  离子的掺杂与否以及其掺杂的相对量会使得晶体的形貌和尺寸发生相应的改变, 而这些改变就是

影响发光性能的根本原因。

### 3 结论

通过一步水热法合成了  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$  荧光粉并探究了其物相组成、形貌特征以及发光性质,紧接着讨论了反应时间和  $\text{Li}^+$  离子的掺杂量两个因素对产品发光性能的影响,实验结果显示产品晶体的发光强度随着反应时间的延长而增大,并且合适的  $\text{Li}^+$  离子掺杂也能改善产品晶体的发光性能,这项研究在太阳能电池板等光电器件方面可能具有潜在的应用价值。另外,这里我们主要基于产品晶体的形貌和尺寸来分析其发光强度,而没有从微观结构上进行深入研究,我们将在后续的研究工作中进一步的学习和探索。

### 参 考 文 献

- [1] 崔磊,张彤,何华强. 稀土发光材料的发光机理及其应用探究[J]. 冶金管理,2019(7):25-35.
- [2] 张丽,李志尚,刘新源,等. 白光 LED 用磷酸盐红色荧光粉的研究[J]. 广州化工,2018,46(6):50-51.
- [3] 赵丹,聂聪奎.  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  共掺杂荧光粉  $\text{K}_3\text{Gd}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  的制备和多色发光性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2019,32(2):85-89.
- [4] 沈雷军,李波,王忠志,等. 稀土钒酸盐体系发光材料研究进展[J]. 稀土,2015,36(6):129-137.
- [5] 叶雄彪,魏红娟,任金巧,等. 稀土材料掺杂对钨钼酸盐荧光粉性能的影响[J]. 广州化工,2017,45(2):38-39.
- [6] 陆溪波,蔡江林,徐美娥,等. 稀土氟化物纳米材料的两种合成方法[J]. 化工管理,2019(26):27-28.
- [7] 李沛坤,王强. 非化学计量比  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$  纳米复合材料的可控合成及其光催化性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2019,32(3):46-52.
- [8] 符越吾,孙潼鹤,张美玲,等. Polymer/silica hybrid waveguide Y-branch power splitter with loss compensation based on  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals[J]. Chinese Physics B,2019,28(10):358-363.
- [9] 夏冬林,郭锦华,周逸琛.  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{NaScF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  上转换发光材料制备及性能研究[J]. 人工晶体学报,2018,47(10):2165-2169.
- [10] 黄清明,俞建长.  $\text{Sc}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺六方  $\text{NaYF}_4$  纳米粒子的上转换发光特性[J]. 硅酸盐学报,2011,39(7):1170-1174.
- [11] 叶雄彪,魏红娟,任金巧,等. 稀土材料掺杂对钨钼酸盐荧光粉性能的影响[J]. 广州化工,2017,45(2):38-39.
- [12] 孟猛,祁强,丁栋舟,等. 新型闪烁晶体  $\text{Gd}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  的研究进展[J]. 人工晶体学报,2019,48(8):1386-1394.
- [13] 明成国,裴慢亭,陈慧萱. 应用于玻璃温室大棚的  $\text{Eu}/\text{Mn}/\text{Sm}$  三掺磷酸盐玻璃陶瓷的荧光性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2020,33(1):53-56.
- [14] 严非男,杨晨星,陈俊. 掺杂 Rh 离子  $\text{SrTiO}_3$  晶体缺陷形成能和电子结构的研究[J]. 人工晶体学报,2016,45(1):279-284.
- [15] 傅尚怡,顾牡,刘小林,等.  $\text{Li}^+$  共掺杂  $\text{GdT}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  发光增强效应的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(9):2317-2320.
- [16] 王林香,庾娟,叶颖,等.  $\text{Li}^+,\text{Zn}^{2+},\text{Mg}^{2+}$  掺杂  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{2+}$  荧光粉的制备及发光特性[J]. 中国光学,2019,12(1):112-121.

# Research on Morphology and Up-conversion Luminescence Properties of $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ Phosphors of Hydrothermal Synthesis

MAO Yi-ni YANG Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract**  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:14\%\text{Yb}^{3+},2\%\text{Er}^{3+}$  phosphors were synthesized via a simple mild hydrothermal method. A series of samples were obtained by controlling the reaction time and the doping concentration of  $\text{Li}^+$  ions, and their phase and morphology were analyzed in detail. At the same time, the analysis of the luminescence properties of the prepared products was carried out based on the above two factors. And the results show that the extension of the reaction time will increase the size of the crystals and increase the luminescence intensity. In addition, the maximum luminescence intensity is obtained when the doping amount of  $\text{Li}^+$  ions was 40%.

**Key words**  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ ; phosphor; hydrothermal synthesis; luminous performance; morphology; influencing factor