第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190077

Zr^{4+}取代对 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3:Eu^{3+}$荧光粉结构和荧光特性的影响

沈 杰[1]，胡丽娜[1]，程园园[1]，周 静[1]，陈 文[1]，张 威[2]，蔡 辉[2]

(1. 材料复合新技术国家重点实验室，武汉理工大学，武汉 430070；2. 中国人民解放军 96901 部队)

摘 要：采用固相法制备了不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉，研究了 Zr^{4+}取代量对荧光粉的晶体结构以及荧光特性的影响规律。随着 Zr^{4+}取代量的增加，当 x=0.05 时，体系发生了从六方相到立方相的转变，发光行为有所减弱；当 x>0.05 时，体系为立方相，Zr^{4+}的引入使 BO_6 八面体扭转程度增强，能级简并消除，B—O 成键范围变大，基质对近紫外光区域的光吸收增强，来源于基质的电荷迁移带强度增加，增强了对 Eu^{3+}的敏化作用，使稀土 Eu^{3+}在近紫外与蓝光区域的激发与发射均得到增强。Zr^{4+}取代后，荧光粉的色坐标由从(0.658，0.342)移动到(0.642，0.358)，是一种适用于近紫外(395 nm) LED 芯片激发的红色荧光粉。

关键词：荧光粉；相结构；电子结构；荧光特性
中图分类号：TN384　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1474–08
网络出版时间：2020–07–15

Effect of Zr^{4+} Substitution on Structure and Luminescence Properties of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3:Eu^{3+}$ Phosphors

SHEN Jie[1], *HU Lina*[1], *CHENG Yuanyuan*[1], *ZHOU Jing*[1], *CHEN Wen*[1], *ZHANG Wei*[2], *CAI Hui*[2]
(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Unit 96901 of the People's Liberation Army of China)

Abstract: $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors were prepared *via* a solid–state route. The crystal structure and luminescent properties were investigated. A phase structure transformation from hexagonal to cubic occurs as Zr^{4+} content (x) increases to 0.05, thus weakening the luminescence properties. When x>0.05, the crystal structure is cubic. The introduction of Zr^{4+} into the phosphor increases the tilting of BO_6 octahedron, which makes the energy level split and broadens the bonding energy range of B—O bond, thus enhancing the absorption of near ultraviolet (NUV) light and increasing the intensity of charge transfer band (CTB). The CTB intensity increases the sensitization effect of the host on Eu^{3+} and improves the luminescent properties in NUV and blue light regions. The chromaticity coordinate of the phosphor shifts from (0.658, 0.342) to (0.642, 0.358) due to Zr^{4+} substitution, indicating its potential application in the excitation of NUV (395 nm) LED chips.

Keywords: phosphors; crystal structure; electronic structure; luminescence properties

稀土离子掺杂的复杂型氧化物发光材料因其能量传递效率高，物理化学性质稳定等优点在白光 LED、生物荧光标记、光催化等领域受到研究者们的广泛关注[1–3]。

钙钛矿型氧化物 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(BMN)作为一种 *B* 位复合钙钛矿材料，其中，半径较大的 *A* 位离子与氧离子结合，形成立方密堆积结构，半径较小的 *B* 位离子 B′、B″则填充在氧八面体中。根据 B′、B″离子的填充情况，BMN 通常有两种有序结构：*B* 位离子沿(111)方向按照 1:2 有序排列的六方结构

收稿日期：2020–02–16。　修订日期：2020–03–21。
基金项目：中国国家自然科学基金(51572205)；教育部装备预研联合基金(6141A02022262)；中央高校基础研究经费(WUT：2018III019，2019IVA108，2019–zy–007)。
第一作者：沈 杰(1981—)，男，博士，教授。
通信作者：周 静(1970—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–02–16.　**Revised date:** 2020–03–21.
First author: SHEN Jie (1981–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: shenjie@whut.edu.cn
Correspondent author: ZHOU Jing (1970–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

($P\bar{3}m1$)；还有一种结构是 *B* 位离子沿(111)按 1/2(B′$_{2/3}$B″$_{1/3}$):1/2B″有序排列的 1:1 立方结构($Fm\bar{3}m$)。BMN 除了具有良好的介电性能以外，还具有声子能量低、取代离子容忍度高、易制备、稳定性好等优点，这些优点都与 BO_6 八面体网络结构有关[4]。当 *B* 位为 *d* 轨道未充满的过渡金属 Nb 时，在 NbO_6 八面体中，O 的 *p* 轨道与 Nb 的 *d* 轨道之间存在电荷迁移，对近紫外光频段具有良好的吸收。本课题组[5]前期研究了稀土 Eu 离子在 BMN 中的荧光性能，结果表明：基质 Nb—O 电荷迁移跃迁能够有效的吸收近紫外波段的能量并将能量传递给 Eu^{3+}，成功拓宽了稀土发光材料的近紫外可见光频段吸收带，BMN:5%Eu (摩尔分数)荧光粉的色坐标值达到(0.657，0.343)，非常接近 NTSC 的标准值(0.670，0.330)，已经被证明是一种优异的宽带激发荧光材料基质。

BMN 基质中 B—O 配位体的电荷迁移跃迁的过程中伴随的吸收现象对于结构变化十分敏感，Srivastava 等指出：复合钙钛矿基质中吸收是由 B—O 结构所调控的[6–7]。此外，稀土发光材料的荧光特性除了与发光的稀土离子种类有关，还与材料组成结构即稀土离子所处的晶体场环境有关，通过取代组分中的部分离子，使得晶体结构发生变化，从而改变稀土离子所处的晶体场环境，可以有效调控稀土发光材料的荧光特性[8–11]。可见，通过 BMN 的 *B* 位离子取代，可以从吸收和发射两个角度调控荧光性能获得系列化的荧光材料，丰富复合钙钛矿功能材料的内涵，满足不同应用需求。

然而，对于 BMN 复合钙钛矿基质发光材料，目前的认识还十分有限，需要对其 *B* 位离子光谱调制的机理开展研究，厘清基质组分变化对复合钙钛矿基稀土发光材料发光特性的影响机制与作用途径，指导稀土发光材料的优选与改性，*B* 位离子取代及掺杂对基质的影响有晶体结构和电子结构两个不同层次，改性也将从这两个方面起作用。因此，本研究选择Ⅳ B 族 Zr^{4+}对 BMN:Eu 红色荧光粉进行改性，通过 *B* 位取代调控 BMN 的晶体相结构以及电子结构，研究复合钙钛矿基质晶体结构与电子结构对其荧光特性的影响规律。

1　实验

1.1　样品制备

采用固相合成工艺制备$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ (简写为 BMZ_xN:Eu)荧光粉，原料为 Ba_2CO_3 (99.5%)、MgO (99.8%)、Nb_2O_5 (99.9%)、ZrO_2 (99.9%)、Eu_2O_3 (99.9%) (国药集团化学试剂有限公司)。首先按$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ (x=0.00，0.05，0.10，0.15)的化学计量比进行配料，球磨 24 h 后进行干燥，然后放入氧化铝坩埚中，在 1 550 ℃保温 4 h，最后冷却至室温研磨，得到 Zr^{4+}取代的 BMZ_xN:Eu 荧光粉样品。

1.2　样品表征

利用 PANalytical 型 X 射线衍射仪对样品物相进行检测，测试条件为：扫描范围 10°~120°，Cu 靶 Kα 辐射，步长为 0.005°，扫描速率为 4 (°)/min。采用 Materials Studio (MS)软件中的 Reflex Plus 模式进行物相的进一步精修。采用 Lambda 750 S 型紫外–可见近红外分光光度计测试紫外–可见漫反射光谱。采用 FLS980 型荧光光谱仪测试荧光光谱，在 395 nm 监测光源下测试材料的发射光谱与荧光寿命，在 613 nm 光源监测下测试材料的激发光谱，所有测试均在室温条件下进行。

1.3　建模与计算

对立方 BMZ_xN 体系考虑 Zr 取代量和实际计算能力的可行性，无法构建 *B* 位 1:1 有序的立方 BMZ_xN 超晶胞，因此选择虚晶近似(VCA)的方法进行处理，即 *B* 位是复合原子组分，电子结构以混合原子方式计算，通过计算结果反映了体系电子结构变化的趋势规律，能够为进一步分析基质与 Eu^{3+}之间的能量传递关系提供参考。本工作选择 PDF 卡片 00–06–0399 构建立方 BMZ_xN 初始模型，如图 1 所示。

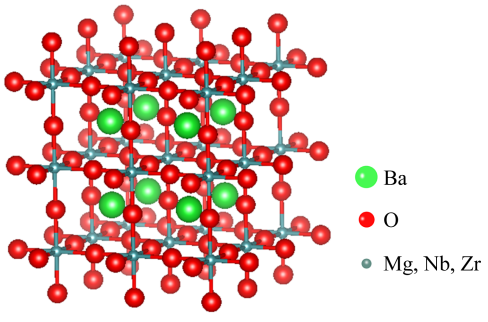


图 1　立方 BMZ_xN 的钙钛矿晶体模型

Fig. 1　Crystal structure of the $Ba(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$

基于密度泛函理论通过 Materials Studio (MS)中的 CASTEP 模块进行电子态密度的计算，采用 BFGS 进行几何优化，设置收敛标准为原子的最大位移 5×10^{-6} nm，单原子能量 10^{-8} eV/atom。交换–关联泛函为 GGA–PBE，截断能为 700 eV，

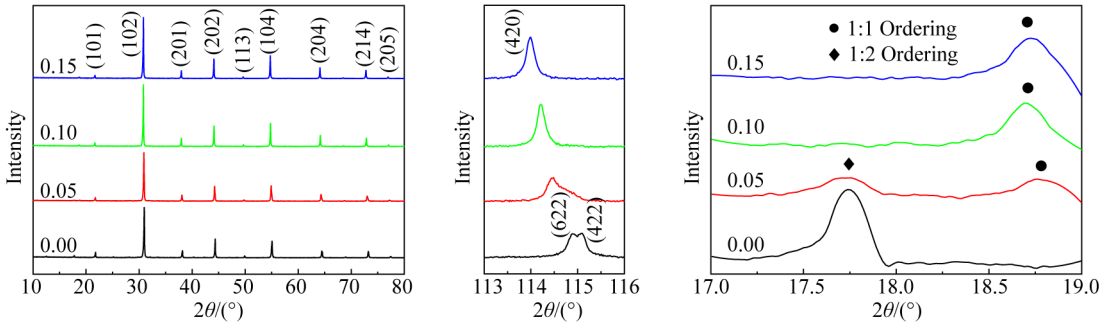
Brillouin 区采用 Monkhorst–Pack 法，k 点设置为 4×4×4，计算使用的赝势为 2017*R*2.otfg。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 2 为不同 Zr^{4+} 取代量(摩尔含量)的 $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 荧光粉的 XRD 谱。由图 2a 可以看出，所有样品均为钙钛矿结构，与标准 PDF 00–017–0173 和 PDF 00–06–0399 相匹配，并未形成杂相。从离子半径与电荷大小的角度来看，离子半径：Eu^{3+}=0.121 nm，Ba^{2+}=0.135 nm，Mg^{2+}=0.072 nm，Nb^{5+}=0.065 nm，Zr^{4+}=0.072 nm，Zr^{4+} 的离子半径与电荷更加接近 *B* 位的 Mg^{2+} 与 Nb^{5+}，Zr^{4+} 将取代 BMN:Eu 中 *B* 位 Nb^{5+} 与 Mg^{2+} 的位置，且引起晶胞的增大[12]。在 XRD 谱中的 115°处，可以看到随着 Zr^{4+} 含量的增加，衍射峰逐渐向低角度方向偏移，根据 Bragg 方程 $n\lambda=2d\sin\theta$，说明 BMZ_xN:Eu 样品的晶胞参数与晶面间距增大，XRD 谱分析表明 Zr^{4+} 成功取代了 *B* 位离子。

为了分析 Zr^{4+} 取代量对 *B* 位有序度的影响，对低角度 XRD 谱进行了分析(如图 2b 所示)。从图 2b 可以看到，当 x=0 时，在 2θ=17.7°处出现了代表 1:2 有序结构的超晶格衍射峰；随着 Zr^{4+} 的加入，x=0.5 时，在 18.8°处出现代表 1:1 有序的衍射峰；x>0.5 时，超晶格衍射峰消失，1:1 有序的衍射峰逐渐增强。随着 Zr^{4+} 取代量的增加，BMZ_xN:Eu 体系发生了从 1:2 有序结构(x=0.00)、1:2 有序结构与 1:1 有序结构共存(x=0.05)到 1:1 有序结构(x=0.10、0.15)的转换，这与 Zhang 等研究结果一致[13]。同时，x=0.05 时，2θ=115°附近的(420)的衍射峰的劈裂现象消失，样品从六方相转变为立方相，随着 Zr^{4+} 含量的增加体系的 1:1 有序度逐渐增加。



(a) 10°–80° (b) 113°–116° (c) 17°–19°

图 2 不同 Zr^{4+} 取代量的 $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 荧光粉的 XRD 谱

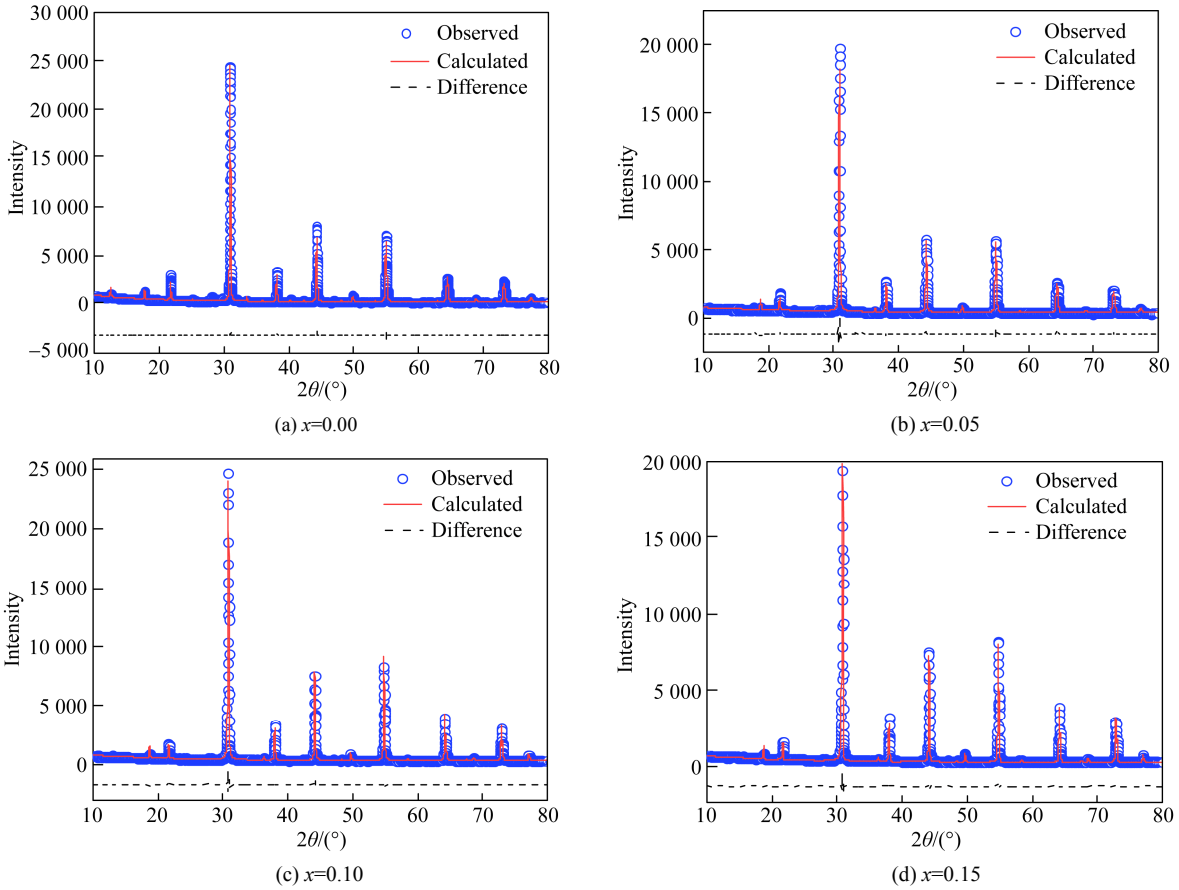
Fig. 2 XRD patterns of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

为了进一步的分析 BMZ_xN:Eu 体系的晶体结构随 Zr^{4+} 取代量增加的变化情况，对其 XRD 数据进行了 Rietveld 全谱拟合。图 3a~图 3d 为 BMZ_xN:Eu 样品的 XRD 精修衍射图，表 1 为体系精修的参数和晶胞参数。精修结果的加权方差因子 R_{wp} 和方差因子 R_p 均在允许误差范围内。当 x=0.05 时，体系发生了从六方相到立方相的转变，晶胞参数逐渐增大，层间的 B_1—O、B_2—O 键长均增加，层与层之间的 B—O 键长之间的差值也逐渐增大，导致体系的 1:1 有序度逐渐增加，层间的八面体扭转程度增大。晶体结构发生转变的原因主要是 Zr^{4+}(0.072 nm)部分取代了 *B* 位的 Mg^{2+}(0.072 nm)和 Nb^{5+}(0.064 nm)后，阳离子之间的库仑排斥力减少，B_1—O 和 B_2—O 的键长差异通过氧离子产生位移来调整，使得体系从 1:2 有序结构逐渐转变成 1:1 有序结构，八面体扭转程度增大[14]。

2.2 电子结构

Srivastava 等[7]提出复合钙钛矿基质中吸收现象是由 B—O 结构所调控，且基质吸收的能量能够传递给 Eu^{3+}[5]。因此，通过计算基质随 Zr^{4+} 取代的电子结构变化，可分析 B—O 成键变化情况，从而讨论 Zr^{4+} 取代对基质光吸收的影响，进一步分析基质与 Eu^{3+} 之间的能量传递关系变化。

BMZ_xN (x=0.05，0.10，0.15)的 *B* 位离子分波态密度图和 *B* 位离子、氧离子总态密度图如图 4 所示。从图 4a 可以看出，BMZ_xN 体系中 Fermi 能级附近成键主要由 *B* 位离子的 *d* 轨道和 *p* 轨道电子做出贡献。随着 Zr^{4+} 取代量的增加，–5~0 eV 范围的 *d*、*p* 轨道态密度重叠增大。从图 4b 可以看到，随着 Zr^{4+} 取代量的增加，费米能级附近–7~–2 eV 范围的电子分波态密度的重叠变宽，成键能量范围变宽，共价键性增强，电子产生跃迁几率增大，增强了紫外光区光吸收。



(a) x=0.00　(b) x=0.05　(c) x=0.10　(d) x=0.15

图 3　不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 荧光粉的 XRD 数据 Rietveld 全谱拟合图谱

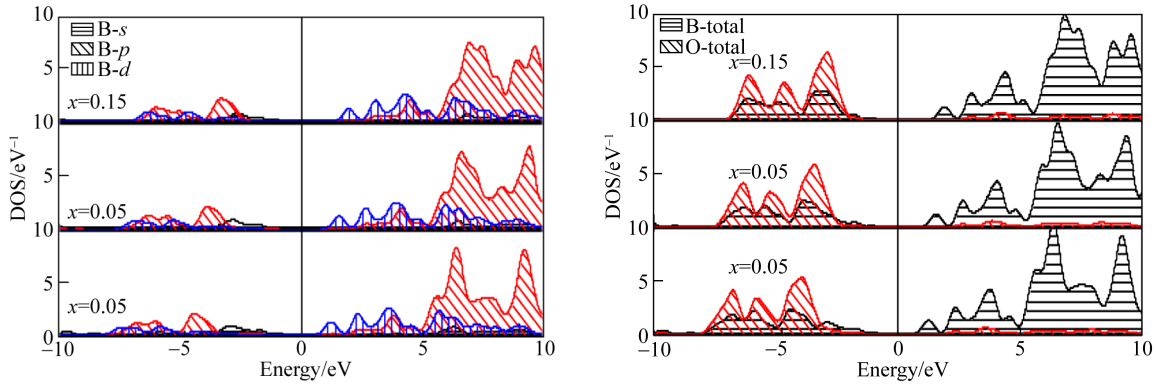
Fig. 3　Refined XRD patterns of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

表 1　不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 荧光粉的结构参数

Table 1　Structure parameters of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

BMZ_xN:Eu	a/nm	b/nm	c/nm	B_1–O/nm	B_2–O/nm	Difference/nm	R_p/%	R_{wp}/%
0.00	0.577 2	0.707 8	0.707 8				8.54	11.72
0.05	0.819 2	0.819 2	0.819 2	0.217 3	0.192 3	0.025 0	6.88	9.87
0.10	0.820 7	0.820 7	0.820 7	0.217 7	0.192 6	0.025 1	7.00	10.17
0.15	0.822 4	0.822 4	0.822 4	0.218 2	0.193 0	0.025 2	6.51	8.94

Note: a, b and c represent lattice constants; B_1—O and B_2—O represent the length of bond; Difference represents the difference between B_1—O and B_2—O bond length; R_p and R_{wp} represent variance factors.



(a) Partial density of states of B-site ions　(b) Total density of states of B-site ions and O ions

图 4　不同 Zr^{4+}取代量的 $Ba(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 的态密度图

Fig. 4　Density of states of $Ba(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ under different Zr^{4+} contents

2.3 紫外–可见漫反射光谱

图 5 为 BMZ_xN:Eu 样品在 300~700 nm 范围内的紫外–可见漫反射光谱。从图 5 可以看出，BMZ_xN:Eu 粉末样品在 300~550 nm 区域有吸收，且随着 Zr^{4+} 含量的增加，在 300~400 nm 范围内对近紫外光的吸收增强，400~550 nm 范围内对可见光吸收减弱，这与其能级结构的变化有关系。根据测试得到的紫外–可见漫反射光谱，可以利用 Kubelka–Munk 公式与 Tauc 公式得到材料的禁带宽度值[15]：

$$\alpha=(1-R_x/100)^2/2R_x \quad (1)$$

$$\alpha hv=A(hv-E_g)^n \quad (2)$$

其中：α 为材料的吸收系数；R_x 为材料的漫反射率；h 为 Planck 常数；v 为光的频率；A 为比例系数；E_g 为材料的禁带宽度；n 为常数，n 的值取决于材料是直接带隙还是间接带隙，当材料为间接带隙时，n=2；当材料为直接带隙时，n=1/2，由魏宾等[4]的研究可知：BMN 的带隙为间接带隙，故取 n=2。由式(1)与式(2)得出的(吸收系数×光子能量)$^{1/2}$ 与光子能量的关系曲线如图 5 插图所示，曲线的切线与 X 轴的交点值即为样品的禁带宽度大小见表 2。从表 2 可以看出，在未加入 Zr^{4+}时，BMN:Eu 体系的禁带宽度为 3.90 eV，随着 Zr^{4+}含量的增加，BMZ_xN:Eu 的粉末样品的禁带宽度先减小，在 x=0.05 时晶体已经从六方相转变为立方相，禁带宽度此时达到最低值 3.41 eV，吸收边 λ_0 从 317.95 nm 移动到 363.64 nm。此后随着 Zr^{4+}含量的进一步增加，体系的禁带宽度开始逐渐增加，吸收边在加入 Zr^{4+}后在近紫外光区

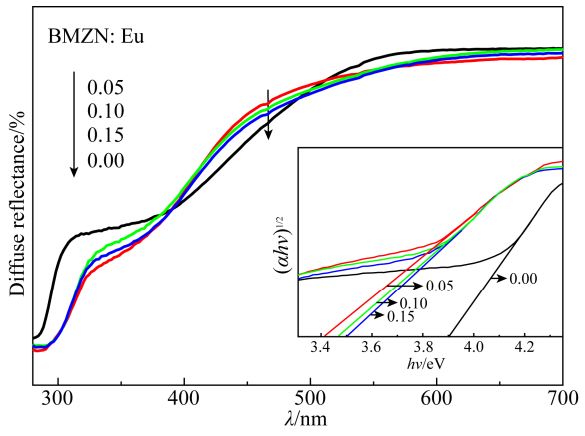


图 5 不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 荧光粉的紫外–可见漫反射光谱和(吸收系数×光子能量)$^{1/2}$ 与光子能量之间关系曲线

Fig. 5 UV–visible diffuse reflection spectrum and a relationship curve of $(\alpha hv)^{1/2}$–hv (inset) of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

表 2 不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ 荧光粉的禁带宽度

Table 2 Band gap of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

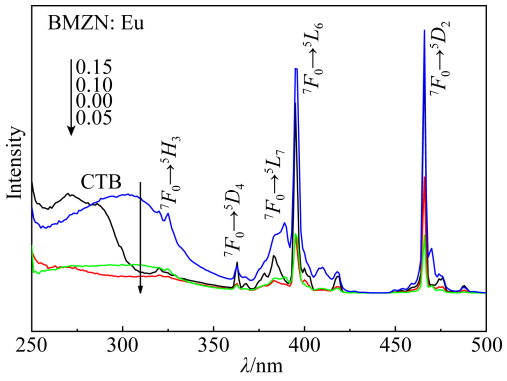
BMZ_xN:Eu	Band gap/eV	λ_0/nm
0.00	3.90	317.95
0.05	3.41	363.64
0.10	3.46	358.38
0.15	3.50	354.29

发生略微蓝移，λ_0 从 363.64 nm 移动到 354.29 nm，体系光吸收主要集中在紫外光区域，与计算结果一致。

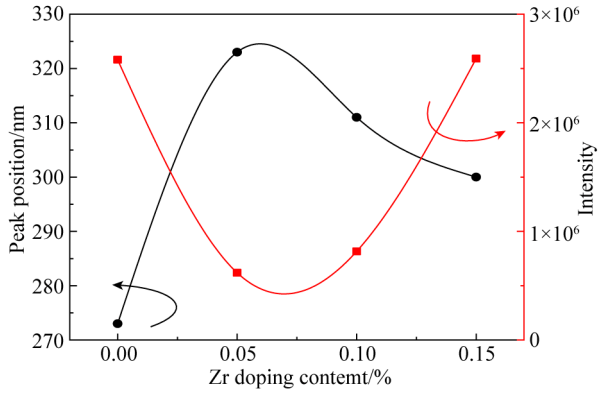
2.4 荧光特性

随着 Zr^{4+}取代量的增加，样品在 613 nm 光监控下得到的激发光谱如图 6a 所示。其中，250~350 nm 范围出现宽激发带，这个宽激发带来源于基质中 Nb—O 以及 Eu—O 之间的电荷迁移跃迁(CTS)。在 350~500 nm 范围内的锐线激发峰是 Eu^{3+}典型的 4f 跃迁，分别归属于 $^7F_0\rightarrow{}^5H_3$ (322 nm)、$^7F_0\rightarrow{}^5D_4$ (363 nm)、$^7F_0\rightarrow{}^5L_7$ (383 nm)、$^7F_0\rightarrow{}^5L_6$ (395 nm)、$^7F_0\rightarrow{}^5D_3$ (418 nm)、$^7F_0\rightarrow{}^5D_2$ (466 nm)。在 4f 跃迁范围内样品的峰型基本保持一致，而在 250~350 nm 范围的电荷迁移跃迁随着 Zr^{4+}取代 B 位离子含量的增加发生了明显改变。图 6b 为随 Zr^{4+}含量增加样品电荷迁移带的位置与强度变化曲线，电荷迁移带反映了电子发生电荷迁移跃迁时的能量变化，其位置和大小对晶体场环境比较敏感，主要与发生电子转移的离子(基团)的性质有关[16]。在 BMN:Eu 中，电荷迁移带(250~300 nm)由基质 Nb—O 和 Eu—O 的电荷迁移带相互叠加，合并组成为一个宽化的不对称激发带。激发光谱中出现 Nb—O 电荷迁移带说明基质与激活剂 Eu^{3+}之间存在能量传递，其中，基质吸收来源于 NbO_6 八面体在近紫外光区域的光吸收[17]。引入 Zr^{4+}后，当 x=0.05 时，基质的 Nb—O/Zr—O 与 Eu—O 电荷迁移带强度减小，Eu^{3+}的发光行为减弱，这是由于晶体发生了从六方相到立方相的相转变，带来电荷迁移带的减小，此时结构相变是影响电荷迁移带的主要因素。随着 Zr^{4+}取代量的进一步增加，在 x>0.05 时，电荷迁移带强度开始逐步上升，此时晶体结构为立方相不再发生变化，随着取代量的增加，晶体 1:1 有序结构逐渐增加，BO_6 八面体扭曲程度增大，这种结构上的畸变带来了 B—O 键能级劈裂导致成键能量范围变宽，共价键性增强，电子产生跃迁几率增大，从而使体系在近紫外光区域的电荷迁移带范围拓宽、强度提高。同时，基质对激

活剂 Eu^{3+}的敏化作用增强，在 350~500 nm 范围 Eu^{3+}的激发带强度也逐渐提高。



(a) Excitation spectrum

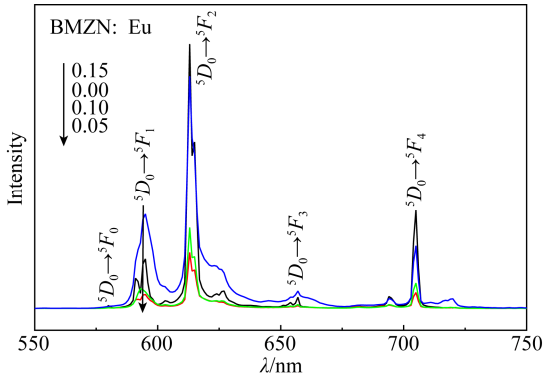


(b) Intensity and position of CTB

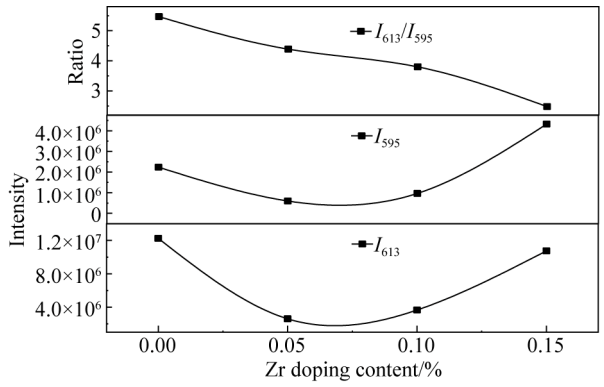
图 6　不同 Zr^{4+}取代含量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉在 613 nm 监测下的激发光谱

Fig. 6　Excitation spectrum of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

BMZ_xN:Eu 的发射光谱如图 7a 所示。由图 7a 可见，在 395 nm 近紫外光的激发下，不同 Zr^{4+}取代量的样品的发射光谱具有相似的发射峰型，主要发射峰在 595 nm($^5D_0\rightarrow{}^5F_1$)、613 nm($^5D_0\rightarrow{}^5F_2$)、595 nm ($^5D_0\rightarrow{}^5F_1$)、657 nm($^5D_0\rightarrow{}^5F_3$)、705 nm($^5D_0\rightarrow{}^5F_4$)。其中最主要的是归属于 Eu^{3+}磁偶极跃迁的 $^5D_0\rightarrow{}^5F_1$ 与归属于电偶极跃迁的 $^5D_0\rightarrow{}^5F_2$，Eu^{3+}的光谱特性对周围晶体场环境非常敏感：当周围晶体场环境对称性高时，$^5D_0\rightarrow{}^5F_2$ 与 $^5D_0\rightarrow{}^5F_1$ 峰强的比值红橙比 R 较低；当周围晶体场环境对称性低时，红橙比 R 则较高[18]。图 7b 为 BMZ_xN:Eu 的相应 $^5D_0\rightarrow{}^5F_1$ 与 $^5D_0\rightarrow{}^5F_2$ 发射峰的相对强度值与红橙比值 R 随着 Zr^{4+}含量增加的变化曲线。由图 7b 可以看到，样品的磁偶极跃迁 $^5D_0\rightarrow{}^5F_1$ 与电偶极跃迁 $^5D_0\rightarrow{}^5F_2$ 的整体强度随着 Zr^{4+}的加入先减小再逐渐增加，当 x=0.05 时，发射强度减弱，在 x>0.05 时，随着 Zr^{4+}取代量进一步增加，发射强度逐步上升。红橙比 R 随着 Zr^{4+}含量的增加逐渐减小，说明 Zr^{4+}的加入使得晶格环境对称性降低。$^5D_0\rightarrow{}^5F_2$ 与 $^5D_0\rightarrow{}^5F_1$ 发射峰强度变化的原因与激发光谱变化一致，在 x=0.05 时相转变带来的晶体结构上的变化导致晶体对称性增加，发射强度减弱；在 x>0.05 时样品结构处于立方相后，基质在近紫外光区域的电荷迁移带强度增加，并将能量有效的转移给激活剂 Eu^{3+}，基质对 Eu^{3+}的能量传递增强了材料发射光谱的强度，随着 B 位 Zr^{4+}取代量的进一步增加，体系中基质对 Eu^{3+}的能量传递作用增强，样品的红光发射强度得到提高，是一种适用于近紫外(395 nm) LED 芯片激发发光的红色荧光粉[19]。



(a) Emission spectrum



(b) The intensity of I_{595} and I_{613} curve

图 7　不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉在 395 nm 监测下的发射光谱

Fig. 7　Emission spectrum of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

BMZ_xN:Eu 荧光粉中 Eu^{3+}在 395 nm 光激发下 Eu^{3+}的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁发光的荧光寿命衰减曲线如图 8 所示。根据荧光衰减理论，均采用单指数函数

进行拟合：

$$I(t) = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau}) \quad (3)$$

式中：I_0 为初始时间时荧光粉的发光强度；$I(t)$为时间为 t 时荧光粉的发光强度；τ 为荧光寿命。从图 8 可以看到，BMZ_xN:Eu (x=0.00，0.05，0.10，0.15)荧光粉的荧光寿命分别为 1.038，1.413，1.572，1.887 ms，随着 Zr^{4+}取代量的增加，荧光寿命随之增加。这是因为随着 Zr^{4+}含量增加，晶胞参数逐渐增加，Eu^{3+}之间间距变大，发光中心间的相互作用逐渐减弱，使光子能量在发光中心之间的传递减少，非辐射跃迁几率减小，导致荧光寿命增加。

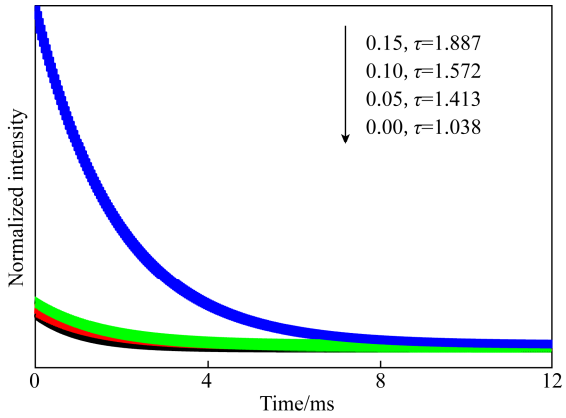


图 8 不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉在 395 nm 光激发下 Eu^{3+}的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁衰减曲线

Fig. 8 The decay curves of $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} under 395 nm excitation for $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors

为了进一步分析样品 BMZ_xN:Eu 中 Eu^{3+}所处的晶格环境的变化与发光行为，通过 Judd–Ofelt 理论对强度参数($\Omega_{2,4}$)进行了计算[20]。Judd–Ofelt 理论能够很好的对稀土离子的 $4f^N$ 电子态的辐射跃迁特性进行定量分析，强度参数 Ω_2 取决于稀土配体的对称性，Ω_4 取决于远距离效应[21]。通过比较 Ω_2 值的变化可以得到基质结构的对称性变化情况。对样品 BMZ_xN:Eu 的发射光谱分析计算得到强度参数 Ω_2，结果见表 3，强度参数 Ω_2 值随着 Zr^{4+}含量的增加逐渐减小，说明了 Eu^{3+}周围晶体场环境对称性随 Zr^{4+}含量的增加逐渐增高，与上述分析结果一致。

不同 Zr^{4+}取代量 BMZ_xN:Eu 荧光粉的的色坐标(x，y)可以通过样品在 395 nm 近紫外光激发下得到的发射光谱计算得到，结果见表 4，CIE 色坐标图如图 9 所示。从表 4 中可以看到，随着 Zr^{4+}取代量的增加，x 坐标值随 Zr^{4+}含量增加而减小，而 y 值随 Zr^{4+}含量增大而增大，色坐标从(0.658，0.342)移动到(0.642，0.358)，与商用荧光粉 Y_2O_2S:Eu (0.631，0.350)相近[22]。从图 9 可以看出，不同 Zr^{4+}取代量的 BMZ_xN:Eu 荧光粉的色坐标均位于红色区域，说明不同 Zr^{4+}取代量的 BMZ_xN:Eu 荧光粉均能够在 395 nm 近紫外光激发下显示出良好的红光发射特性，是一种能被近紫外光激发的红色荧光粉。

表 3 不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉的 J–O 参数

Table 3 J–O parameters of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

BMZ_xN:Eu	J–O intensity parameter×10^{20}/cm^2
	Ω_2
0.00	12.12
0.05	9.01
0.10	7.56
0.15	5.66

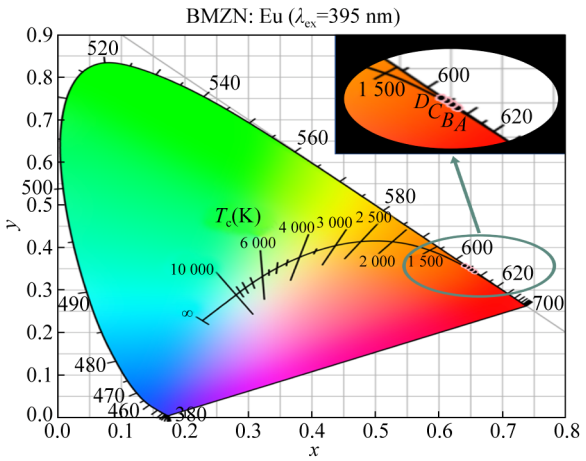


图 9 不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉的 CIE 色坐标图

Fig. 9 CIE chromaticity coordinates for $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under 395 nm excitation

表 4 不同 Zr^{4+}取代量的$(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$荧光粉的 CIE 色坐标

Table 4 CIE coordinates of the $(Ba_{0.97}Eu_{0.03})(Mg_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}Zr_x)O_3$ phosphors under different Zr^{4+} contents

Points in Fig. 9	BMZ_xN:Eu	x	y
A	0.00	0.658	0.342
B	0.05	0.652	0.348
C	0.10	0.646	0.353
D	0.15	0.642	0.358

CIE—Commission internationale de L'eclairage.

3　结论

Zr^{4+}的引入使得材料的晶型发生了从六方相到立方相的相转变过程，同时，Eu^{3+}周围晶体场环境对称性逐渐增高。当 Zr^{4+}在 x=0.05 时样品从六方相向立方相转变，荧光光谱减小，此时对发光行为起主要作用的是晶体相结构。当 $x \geqslant 0.05$ 时样品结构基本为立方相，随着 Zr^{4+}含量的增加，B—O 成键能量范围变宽，电子产生跃迁几率增大，基质在紫外光区域的光吸收增强，对激活剂 Eu^{3+}的能量传递作用逐渐增强，加强了材料在近紫外区域的激发与红光发射。同时色坐标从(0.658，0.342)移动到(0.642，0.358)，与商用荧光粉 Y_2O_2S:Eu (0.631 0，0.350 0)相近，是一种适用于近紫外(395 nm) LED 芯片激发发光的红色荧光粉。

参考文献:

[1] GUO H, WANG X F, CHEN J D, et al. Ultraviolet light induced white light emission in Ag and Eu^{3+} co-doped oxyfluoride glasses[J]. Opt Express, 2010, 18(18): 18900–18905.

[2] HOU X, XUAN T T, SUN H C, et al. High-performance perovskite solar cells by incorporating a $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ nanophosphor in the mesoporous TiO_2 layer[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2016, 149: 121–127.

[3] YANG D M, MA P A, HOU Z Y, et al. Current advances in lanthanide ion (Ln^{3+})-based upconversion nanomaterials for drug delivery[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(6): 1416–1448.

[4] 沈杰, 魏宾, 周静, 等. $Ba(Mg_{(1/3)}Nb_{(2/3)})O_3$ 电子结构第一性原理计算及光学性能研究[J]. 物理学报, 2015, 64(21): 217801.
SHEN Jie, WEI Bin, ZHOU Jing, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2015, 64(21): 217801.

[5] SHEN J, WANG Z X, ZHOU J, et al. Photoluminescence properties of NUV light excited $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3:Eu^{3+}$ red phosphor with high color purity[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 11844–11849.

[6] GREBENNIKOV D, MASCHER P. Photoluminescence properties of $Ba_3B'B''_2O_9$ (B′=Mg, Co or Zn and B″=Nb or Ta) ceramics with perovskite structure[J]. J Lumin, 2011, 131(8): 1782–1788.

[7] SRIVASTAVA A M, ACKERMAN J F, BEERS W W. On the Luminescence of $Ba_5M_4O_{15}$(M=Ta^{5+}, Nb^{5+})[J]. J Solid State Chem, 1997, 134(1): 187–191.

[8] 左修源, 陈永杰, 耿秀娟, 等. Si^{4+}掺杂橙红色荧光粉 $NaBaSi_xP_{(1-x)}O_4:Eu^{3+}$结构和发光性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(4): 529–535.
ZUO Xiuyuan, CHEN Yongjie, GENG Xiujuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(4): 529–535.

[9] TOHIDLOU E, GANJKHANLOU Y, KAZEMZAD M, et al. Effect of Zn addition on optical properties and microstructure of Y_2O_3:Eu nanopowders prepared by combustion method[J]. Phys Status Solidi, 2010, 7(11–12): 2663–2666.

[10] 杨志平, 梁晓双, 赵引红, 等. 橙红色荧光粉 $Ca_3Y_2(Si_3O_9)_2:Eu^{3+}$的制备及发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2013(12): 124–128.
YANG Zhiping, LIANG Xiaoshuang, ZHAO Yinhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2013(12): 124–128.

[11] 杨成钢, 黄清明, 林清桂, 等. $Eu^{3+}/Tb^{3+}/MoO_4^{2-}$掺杂钨酸钙体系荧光粉的结构及其发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2015(1): 75–80.
YANG Chenggang, HUANG Qingming, LIN Qinggui, et al. J Chin Ceram Soc, 2015(1): 75–80.

[12] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr, 2015, 32(1–2): 751–767.

[13] ZHANG H, DIAO C L, LIU S L, et al. XRD and Raman study on crystal structures and dielectric properties of $Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O_3$ solid solutions[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 2427–2434.

[14] GALASSO F S. Perovskite and High Tc Superconductors[M]. New York: Gordon and Breach, 1990.

[15] TAUC J, ABELES F. Optical Properties of Solids[M]. Amsterdam: North–Holland Publishers, 1972.

[16] 洪广言, 庄卫东. 稀土发光材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 96–100.

[17] HSIAO Y J, LIU C W, DAI B T, et al. Sol–gel synthesis and the luminescent properties of $CaNb_2O_6$ phosphor powders[J]. J Alloys Compd, 2009, 475(1–2): 0–701.

[18] PATEL D K, SENGUPTA A, VISHWANADH B, et al. Local environments around Eu^{3+} and Eu^{2+} ions in dual light-emitting $BaSnO_3$: Eu nanomaterials[J]. Eur J Inorg Chem, 2012, 10: 1609–1619.

[19] ZHANG X, CHEN Y, ZHOU L, et al. NUV chip based white LED using thermal stable Eu^{2+}–activated phosphate and borate phosphor[J]. Mater Lett, 2013, 93: 390–392.

[20] MALTA O L, BRITO H F, MENEZES J F, et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)$_3$ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model[J]. J Lumin, 1997, 75(3): 255–268.

[21] ZHANG X G, CHEN M Y, ZHANG J L, et al. Photoluminescence studies of high-efficient red-emitting $K_2Y(WO_4)(PO_4):Eu^{3+}$ phosphor for NUV LED[J]. Mater Res Bull, 2016, 73: 219–225.

[22] CHOU T W, MYLSWAMY S, LIU R S, et al. Eu substitution and particle size control of Y_2O_2S for the excitation by UV light emitting diodes[J]. Solid State Commun, 2005, 136(4): 205–209.