文章编号：1000-7032(2012)07-0712-04

$Na_2WO_4:Sb^{3+}$ 荧光粉的制备和发光性质

张 蕤[1]，谢丽娟[1]，邹 阳[1]，蔡建亮[1]，孟建新[2*]
(1. 暨南大学 化学系，广东 广州 510632；
2. 暨南大学 纳米化学研究所，广东 广州 510632)

摘要： 通过溶胶-凝胶法制备了纯相的 $Na_2WO_4:Sb^{3+}$ 荧光粉，通过 X 射线衍射表征了其晶体结构，使用紫外-可见分光光度计研究了样品的发光性质。结果表明，用 250 ~ 320 nm 范围的紫外光激发时，$Na_2WO_4:Sb^{3+}$ 荧光粉可在 410 ~ 550 nm 范围内给出较强的光发射。其最佳激发波长为 280 nm，最强发射峰在 470 nm 处。$Na_2WO_4:Sb^{3+}$ 荧光粉的最佳制备温度为 800 ℃，Sb^{3+} 的最佳掺杂摩尔分数为 0.01。对 $Na_2WO_4:Sb^{3+}$ 荧光粉的发光机理也进行了初步探究。

关 键 词： 荧光粉；溶胶-凝胶法；Sb；Na_2WO_4
中图分类号： O482.31；O611.4 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3788/fgxb20123307.0712

Preparation and Luminescence Properties of $Na_2WO_4:Sb^{3+}$ Phosphors

ZHANG Rui[1], XIE Li-juan[1], ZOU Yang[1], CAI Jian-liang[1], MENG Jian-Xin[1,2*]
(1. *Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou* 510632, *China*;
2. *Institute of Nanochemistry, Jinan Univesity, Guangzhou* 510632, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: tmjx@jnu.edu.cn*

Abstract: $Na_2WO_4:Sb^{3+}$ phosphors were prepared with a sol-gel method. The samples were characterized with X-ray diffraction, reflectance spectra, emission and excitation spectra. The phosphor can be excited with ultrovilet light in the range of 250 ~ 320 nm and give intensitive emission in the range of 410 ~ 550 nm. The maximum emission and excitation wavelength is 470 nm and 280 nm, respectively. The optimized sintered temperature is 800 ℃ and samples with a Sb^{3+} concentration of 0.01 give the strongest emission. The luminescence mechanism of $Na_2WO_4:Sb^{3+}$ phosphors were also briefly discussed.

Key words: phosphors; sol-gel; Sb; Na_2WO_4

1 引 言

由于 Sb^{3+} 离子独特的发光性质，以 Sb^{3+} 为激活剂的荧光粉引起了人们的广泛关注[1-3]。Sb^{3+} 的蓝光发光以及 Mn^{2+} 的黄光发射可以在两者共同掺杂的卤代磷酸钙中产生强烈的白光发射，该荧光粉已经在商业照明日光灯中得到了应用[4]。在许多基质中，Sb^{3+} 都能够引起有效的蓝光发射，如 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$[7]、$Sr_3(PO_4)_2$[5]、$LnPO_4$ (Ln = Sc, Lu, Y)[8] 和 Cs_2NaMCl_6 (M = Sc, Y, La)[9] 等，但是 Sb^{3+} 的发射峰位置也存在一定的变化。Sb^{3+} 的发射峰位置一般位于 400 ~

收稿日期： 2012-05-06；**修订日期：** 2012-05-25
基金项目： 国家自然科学基金(30670523)；中央高校基本科研业务费专项基金资助项目
作者简介： 张蕤(1988 -)，女，山西太原人，主要从事生物分析化学的研究。
E-mail：zhangrui13414.happy@163.com

460 nm 范围内。Blasse[8-9]报道的 Sb^{3+}离子在正八面体中发光理论，为 Sb^{3+}离子的发光提供了理论支持。

钨酸盐荧光粉制备简单、性能稳定，以 $MgWO_4$和 $CaWO_4$ 为代表的钨酸盐荧光粉也早已引起人们的广泛重视。但有关 Sb^{3+}离子在钨酸盐中的发光性质尚未见报道。本文采用溶胶-凝胶法制备了 Na_2WO_4：Sb^{3+}荧光粉，并对其发光性质进行了详细的研究。

2　实　　验

将 $SbCl_3$ 溶于无水乙醇中，配制成 1 mol·L^{-1}的乙醇溶液。称取 1.649 3 g Na_2WO_4 固体粉末、0.502 8 g 柠檬酸于瓷坩埚中，加入 5 mL 水和 5 mL 乙二醇搅拌使其溶解。按比例移取适量 1 mol·L^{-1}的 $SbCl_3$ 乙醇溶液于瓷坩埚中，充分搅拌 30 min。将坩埚置于 250 ℃烘干 1 h 得到凝胶，然后放入马弗炉中 800 ℃煅烧 1 h。煅烧后的样品经过研究研磨得到 Na_2WO_4：Sb^{3+}荧光粉样品。

样品的物相分析采用日本 Rigka/Dmax-rB 型 Cu 靶 Kα 辐射 X 射线衍射仪（36 kV，20 mA，λ = 0.154 06 nm，扫描速度为 8°·min^{-1}），样品的发光性质测试采用日立 F-4500 型荧光分光光度计，样品漫反射吸收光谱的测试使用美国瓦里安技术有限公司 Cary-5000 型紫外-可见-近红外分光光度计。

3　结果与讨论

3.1　Na_2WO_4：Sb^{3+}物相分析

图 1 是不同制备方法所得 Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}的 XRD 图，其中（2）是由溶胶-凝胶法制备得到的 Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}。采用溶胶-凝胶法可以得到 Na_2WO_4 纯相，其所有衍射峰都与 Na_2WO_4 的标准卡片 PDF No. 74-2369 吻合，属于立方晶系。样品并没有因为 Sb^{3+}的掺杂而改变基质的晶体结构。作为对比，我们还以 Na_2WO_4 和 $SbCl_3$ 为原料用高温固相法制备了 Na_2WO_4：Sb^{3+}，其 X 射线衍射图如图 1（1）所示。从图中可知采用高温固相法得到的样品主相为 Na_2WO_4，但存在 $SbCl_5$ 的衍射峰，经过多种制备条件的尝试都无法得到纯的 Na_2WO_4 相。

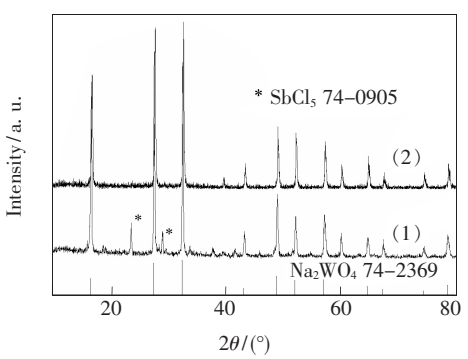

图 1　不同制备方法所得样品的 XRD 图。（1）Sol-gel；（2）solid-state reaction。

Fig. 1　XRD patterns of samples prepare by different way. (1) Sol-gel; (2) solid-state reaction.

3.2　Na_2WO_4：Sb^{3+}的发光性质

图 2 所示为 Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}的激发和发射光谱。样品用 280 nm 的紫外光激发时，在 410～550 nm 范围产生强的宽带发射，最大发射峰位于 470 nm 处。样品的激发光谱为 250～320 nm 范围的宽带激发峰，最大激发波长为 280 nm。在 Na_2WO_4：Sb^{3+}中，除了 Sb^{3+}可以作为良好的发光中心外，基质中的 WO^{2-}也常常可以产生明显的发射。为了确定 Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}的发光机理，我们同时测定了 Na_2WO_4 的荧光光谱，如图 2 所示。可以看出，在这一区域，Na_2WO_4 没有明显的吸收和发射。这一结果表明 Na_2WO_4：Sb^{3+}的发光是由掺杂的 Sb^{3+}离子引起的。在同一测试条件下，Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}的荧光强度约为商业蓝色荧光粉 $Sr_4Al_{14}O_{25}$：Eu^{2+}的 50%（图 2），说明 Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}荧光粉具有较好的发光效率。

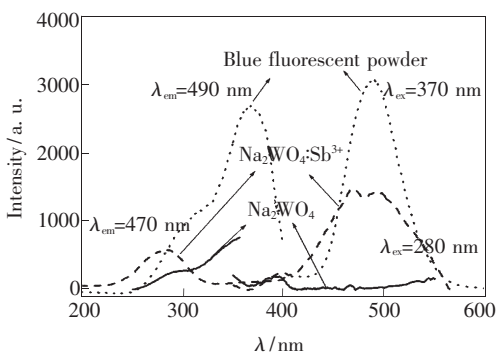

图 2　Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}的激发光谱和发射光谱

Fig. 2　Excitation and emission spectra of Na_2WO_4：0.01Sb^{3+}

3.3　制备条件对 Na_2WO_4：Sb^{3+}的发光性质的影响

图 3 是不同煅烧温度对样品发光强度的影

响，从图中可以看出，随着温度的升高样品的发光基本呈现先逐渐增强后减弱的趋势，在800 ℃时样品的发光最强。这可能是由于温度较高时，更加有利于掺杂离子进入基质晶格中，从而有利于掺杂离子的发光。但过高的温度会造成样品熔融和分层，反而不利于样品发光强度的提高和进一步的应用。

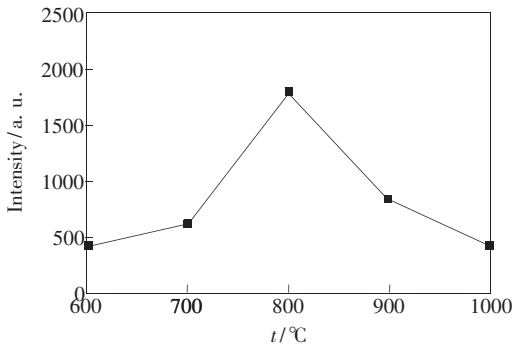

图3 煅烧温度对样品发光强度的影响

Fig. 3 Variation of luminescence of $Na_2WO_4:0.01Sb^{3+}$ sintered at different temperature

作为激活离子，Sb^{3+}的掺杂浓度对$Na_2WO_4:Sb^{3+}$的发光强度有明显的影响。如图4是不同Sb^{3+}掺杂浓度的$Na_2WO_4:Sb^{3+}$在280 nm波长下激发得到的发射光谱。从图中可知样品在350～550 nm范围内有蓝光发射。随着Sb^{3+}浓度的增加，样品的发光强度呈现先增大后减小的趋势。当Sb^{3+}的摩尔分数为0.01时，$Na_2WO_4:Sb^{3+}$的发光最强。

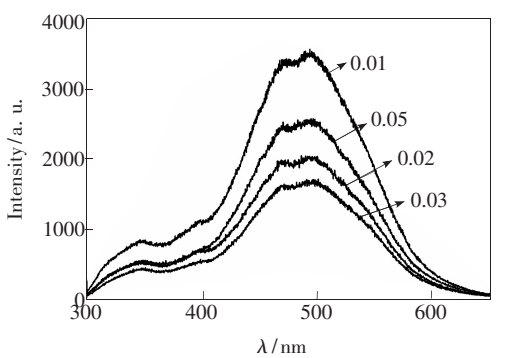

图4 $Na_2WO_4:xSb^{3+}$的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of $Na_2WO_4:xSb^{3+}$

3.4 $Na_2WO_4:Sb^{3+}$的发光机理

在$Na_2WO_4:Sb^{3+}$荧光粉中，不仅发光中心Sb^{3+}可被紫外光直接激发产生荧光，基质中的WO_4^{2-}也可能吸收紫外光后再传能给Sb^{3+}而产生荧光。为弄清$Na_2WO_4:Sb^{3+}$荧光粉中Sb^{3+}的荧光机理，我们测试了Na_2WO_4和$Na_2WO_4:0.01Sb^{3+}$的漫反射吸收光谱，如图5所示。从图中可知Na_2WO_4在250 nm以下的紫外光区有吸收，该吸收属于WO_4^{2+}的电荷迁移吸收带(CTB)。而$Na_2WO_4:0.01Sb^{3+}$除了在250 nm以下有属于WO_4^{2+}的CTB吸收外，在250～330 nm的范围内也有较强的吸收峰，最大吸收波长为280 nm，该吸收应归属于Sb^{3+}的吸收。根据Blasse理论[8-9]，基态的$Sb^{3+}(5s^2)$属于$^1S_0$能级，激发态5s5p有3个三线态能级$^3P_0$、$^3P_1$、$^3P_2$和一个单线态能级$^1P_1$。由基态到三线态的激发态有3条途径，其中$^1S_0\rightarrow{}^3P_0$属于强烈禁阻跃迁，$^1S_0\rightarrow{}^3P_1$属于部分禁阻跃迁，$^1S_0\rightarrow{}^3P_2$属于禁阻跃迁。在$Na_2WO_4:Sb^{3+}$的体系中，470 nm处Sb^{3+}的发射峰也是由于$^3P_1\rightarrow{}^1S_0$跃迁所引起的。而位于280 nm的激发峰属于$^1S_0\rightarrow{}^1P_1$跃迁所产生的吸收。其发光机理与YBO_3[5]、$Cs_2NaScCl_2$[6]体系中Sb^{3+}的发射机理相近。

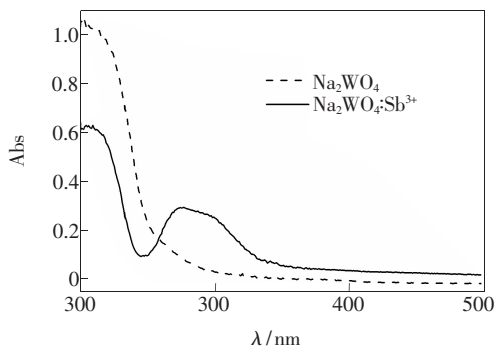

图5 Na_2WO_4和$Na_2WO_4:0.01Sb^{3+}$的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of Na_2WO_4 and $Na_2WO_4:0.01Sb^{3+}$

4 结 论

在紫外光激发下，$Na_2WO_4:Sb^{3+}$可以发出较强的蓝光。采用溶胶-凝胶法，可以在煅烧温度为800 ℃制得发光性能良好的纯相的$Na_2WO_4:Sb^{3+}$荧光粉，而采用高温固相法很难得到纯相的样品。Sb^{3+}的优化掺杂摩尔分数为0.01。$Na_2WO_4:Sb^{3+}$荧光粉的激发和发射都来源于Sb^{3+}的基态和激发态之间的跃迁。$Na_2WO_4:Sb^{3+}$荧光粉可以吸收250～320 nm的紫外光并主要转换为蓝光，具有制备温度低、原料便宜易得的优点，很有希望作为转光剂在发光农膜中得到应用。

参　考　文　献：

[1] Kanie H, Kawakami T. Crystal growth of SrS: Sb^{3+}, Te from SrS-Sb_2Te_3 solutions and Its optical properties [J]. *Phys. Stat. Sol.* (b), 2002, 229(1):283- 286.

[2] McKittrick J, Shea L E, Bacalski C F, *et al.* The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis [J]. *Displays*, 1999, 19(4):169-172.

[3] Kang Y C, Lenggoro I W, Park S B, *et al.* Photoluminescence characteristics of YAG: Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation [J]. *Phys. Chem. Solids*, 1999, 60(11):1855-1858.

[4] Soules T F, Davis T D, Kreidler E R. Molecular orbital model for antimony luminescent centers in fluorophosphate [J]. *Chem. Phys.*, 1971, 55(3):1056-1064.

[5] Wen F S, Chen J S. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of Sb^{3+}-doped $Sr_3(PO_4)_2$ [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2004, 177(1):3114-3118.

[6] Wen F S, Li W L. Hydrothermal synthesis of Sb^{3+} doped and (Sb^{3+}, Eu^{3+}) co-doped YBO_3 with nearly white light luminescence [J]. *Solid State Communications*, 2005, 133(1):417-420.

[7] Wen F S, Zhao X, Ding H, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminesent properties of Sb^{3+}-doped and (Sb^{3+}, Mn^{2+})-co-doped calcium hydroxyapatite [J]. *Mater. Chem.*, 2002, 12(12):3761-3765.

[8] Oomen E W J L, Smit W M A, Blasse G. Jahn-Teller effect in the emission and excitation spectra of the Sb^{3+} ion in LPO_4 (L = Sc, Lu, Y) [J]. *Phys. Rev.* B, 1988, 37(1):18-26.

[9] Oomen E W J L, Smit W M A, Blasse G. On the luminescence of Sb^{3+} in Cs_2NaMCl_6 (with M = Sc, Y, La): A model system for the study of trivalent s^2 ions [J]. *Phys.* C, 1986, 19(17):3263-3272.

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010 年 3 月 25 日，《发光学报》接到 EI 中国信息部通知：从 2010 年第 1 期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI 作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者，是全世界最早的工程文摘来源，一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被 EI 收录，对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流，提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办，徐叙瑢院士和范希武研究员任名誉主编，申德振研究员担任主编。《发光学报》自 1980 年创刊以来，在业内专家的大力支持下，得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011 年度影响因子为 1.762，已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》，是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可，是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后，将获得更好的办刊平台，为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。