

Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的高温相变机理及其对发光性能的影响

陈连平[†] 陈贻斌 曹俊

(江西理工大学材料科学与工程学院, 赣州 341000)

(2014年5月9日收到; 2014年6月19日收到修改稿)

纯的CaWO₄具有优异的耐压、耐热稳定性, 化学组成为Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}的陶瓷也具有CaWO₄结构, 但Ca²⁺晶格位置含有12 mol%的肖特基缺陷. 这种缺陷浓度高的CaWO₄相是否具有良好的高温稳定性还有待研究. 本文探讨了过度烧结对Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷相结构的影响, 揭示了在高温下产生相变的可能原因, 并研究了该相变对材料发光性能的影响. 研究表明, 当烧结温度超过1100 °C时, 被肖特基缺陷束缚的部分氧离子会解离, 造成Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷体相中氧元素含量严重不足, 诱发CaWO₄相发生相变, 析出单斜晶系的Eu₂WO₆; 研究还发现, CaWO₄相的晶面间距在高温相变后会增大; 这可能是导致Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷发光强度显著降低的一个重要原因.

关键词: 相变, 钨酸钙, 铕, 发光

PACS: 81.40.-z, 61.72.Cc, 78.60.Lc, 78.30.Hv

DOI: 10.7498/aps.63.218102

1 引言

白钨矿结构的纯CaWO₄具有优异的耐压和耐热稳定性. 研究发现, 它在11 GPa处会发生白钨矿结构到Wolframite(黑钨矿)结构的转变^[1]; 在0—1200 K之间不发生相变^[2]. 庞华锋等关于PbWO₄粉体在373, 673和873 K下热处理的研究也证实了白钨矿结构具有良好的热稳定性^[3]. 目前有关白钨矿结构热稳定性的研究主要局限于不掺杂的PbWO₄^[3]和碱土族钨酸盐或钼酸盐(如CaWO₄, BaWO₄, CaMoO₄和BaMoO₄等)^[2,4], 关于稀土钨酸盐晶体结构的热稳定性的研究非常缺乏. 众所周知, 三价稀土一般倾向于取代AMO₄(A = Ca, Sr, Ba, Pb; M = W, Mo)中的A位离子, 由于电价不平衡, 往往会引入A位离子缺陷(即肖特基缺陷), 掺杂浓度非常高的尤为显著. 这些人为引入的缺陷是否会影响到稀土钨酸盐(微)晶体的热稳定性呢? 关于这方面的报道非常罕见.

Shi等在1000 °C合成的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}荧

光粉^[5]和我们在1000 °C烧结的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷都具有单一的白钨矿结构. 在化学计量式Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}中, 考虑了电荷补偿, Eu³⁺离子取代了晶体结构中24 mol%的Ca²⁺离子, 并且约12 mol%的Ca²⁺离子晶格处是肖特基缺陷. 化学组成为Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}的CaWO₄相是否也具有优异的耐压和耐热稳定性呢? 目前鲜有人从事过该方面的研究.

高杨等研究发现, 当掺杂30 mol%时, 1000 °C合成的CaWO₄:Eu荧光粉开始发生相变, 产物为CaWO₄相与Eu₂WO₆相共存; 当掺杂量为70 mol%时, 则为单一的、单斜晶系的Eu₂WO₆^[6]. Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}中Eu的掺杂浓度非常接近于高杨等得出的相变点掺杂浓度30 mol%. 因此, 我们认为, 化学组成为Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}的CaWO₄相可能是亚稳定的, 在高温下可能会发生相变或相分离.

根据Shi及高杨等的研究结果^[5,6]可推断出, 单一CaWO₄相的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}粉体的合成

[†] 通讯作者. E-mail: lianpingchen@163.com

温度在1000 °C左右. 在烧结时间太长或烧结温度太高的条件下, 颗粒的二次结晶充分, 常导致晶粒过度长大, 这往往会影响材料的物理化学性能. 对于CaWO₄陶瓷而言, 烧结温度的正常值在1000 °C左右, 保温时间在1至3 h, 本文把高于此温度的烧结归为过度烧结.

在玻璃熔体、非晶合金等材料的热处理^[7,8]中, 常使用热历史一词. 此文中借用该术语来表示陶瓷的热处理经历. 相对于粉体材料而言, 同组分的陶瓷是由预烧合成的粉体经造粒、成型和烧结等环节才得到的. 因此, 陶瓷的热历史更复杂.

鉴于本文欲研究Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}的高温稳定性, 由于陶瓷的热处理经历更丰富, 相对于Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}粉体而言, Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷在高温下发生相变的可能性会更大, 在过度烧结的情况下可能会尤其显著. 因此, 我们选取热历史更复杂的该配方陶瓷作为研究对象, 考察了过度烧结对Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷结构的影响, 并从部分O²⁻离子挣脱肖特基缺陷(Ca²⁺离子晶格处空位)的束缚、释放并离开陶瓷的角度分析了造成Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}高温相变的微观机理. 另外, 本文还研究了结构变化对Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}发光性能的影响.

2 实验部分

按产物为Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}, 称取一定量的Ca(CH₃COO)₂·H₂O(分析纯, 纯度98%, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司)、WO₃(分析纯, 纯度为99.97%, 购自赣州海盛钨钼集团有限公司)和Eu₂O₃(分析纯, 纯度为99.99%, 购自赣州虔东稀土集团股份有限公司), 充分研磨均匀后置于刚玉坩埚中, 压实, 先以3 °C/min的速度升温到600 °C, 在600 °C保温3 h, 再以5 °C/min的速度升温到1000 °C, 在1000 °C保温3 h, 然后自然冷却至室温. 取出粉体在瓷研钵中研磨, 过120目标准金属筛. 将过筛粉体进行第二次预烧, 置于刚玉坩埚中, 压实, 以5 °C/min的速度升温到1000 °C, 在1000 °C保温3 h, 冷却后研磨, 过120目筛, 得到浅粉红色粉末.

称量上述预烧合成的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}粉体若干, 加入含聚乙烯醇(化学纯, 纯度不低于85%, 醇解度为99.8%—100%, 购自公司天津市科密欧化学试剂有限公司)5%的水溶液造粒, 加入量为粉体质量的10%, 在研钵中研磨均匀, 然后在温度为80

°C的烘箱中干燥; 称取2 g加胶粉体倒入模具中, 再在液压式压片机上压制成Φ12.5 mm×2.0 mm的胚体, 压力为2.5 MPa, 保压30 s. 将胚体置于箱式电阻炉(YFX7/120-6C, 购自上海意丰电炉有限公司)中烧结, 先缓慢加热(1 °C/min)到600 °C, 保温3 h, 再缓慢升温(2 °C/min)到所需温度进行保温处理, 然后随炉冷却即可获得Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷.

本文图2中涉及的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}粉体采用Ca(OH)₂(分析纯, 纯度为95%, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司)作为钙源, 采用一次烧结合成, 具体流程为: 配料后研磨均匀, 置于刚玉坩埚中, 压实, 先以3 °C/min的速度升温到600 °C, 在600 °C保温3 h, 再以5 °C/min的速度升温到1000 °C, 在1000 °C保温4 h, 然后自然冷却至室温. 取出粉体在瓷研钵中研磨, 过120目标准金属筛.

采用德国布鲁克公司生产的D8 Discover型X射线衍射仪对陶瓷进行了物相分析; 在XL-30型扫描电镜上采用EDAX能谱仪附件进行了元素含量分析; 采用日本日立公司生产的F-4600型荧光分光光度计检测了陶瓷的发光性能. 激发和发射狭缝宽度分别为5 nm和2.5 nm, 采用400 nm的滤光片, 光电倍增管负电压为400 V, 激发源为氙灯.

3 实验结果分析与讨论

3.1 Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}的高温稳定性

图1给出了烧结温度对Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的XRD衍射谱图的影响. 从图中可以看出, 除2θ等于28.28°, 31.88°, 33.05°, 46.55°和47.55°处的杂峰外, 图中所有衍射峰都与四方相的CaWO₄(卡片号77-2233)的衍射峰一致. 在CaWO₄晶体中, Ca²⁺离子周围有8个[WO₄²⁻]四面体, 并与其中的8个O²⁻离子配位, 处于非对称中心^[9].

经分析, 衍射谱中的那些杂峰对应单斜晶系的Eu₂WO₆(卡片号23-1071)的衍射谱线. 由于Eu₂WO₆的不与CaWO₄重叠的独立衍射峰主要分布在低角度区, 故截取2θ为27°—50°区间谱图. 当烧结温度提高到1100 °C时, Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的XRD衍射谱中开始出现了Eu₂WO₆相的独立衍射峰; 随着烧结温度的升高或时间的延长, 对应Eu₂WO₆相的独立衍射峰依然存在.

为了进一步证明Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的高温相变不是偶然现象, 图2给出了同组分陶瓷与

粉体的XRD衍射谱比较图。从图中可以发现,在1200 °C烧结保温1 h的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷也发生了相变,除四方晶系的CaWO₄相外,还存在单斜的Eu₂WO₆相。有趣的是,在1000 °C烧结保温4 h的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}粉体仍然几乎为单一的、四方晶系的CaWO₄相。由此可见,经高压成型的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷更易在高温下产生相变。

第二相的出现说明, Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷中的Eu³⁺离子在Ca²⁺离子晶格处的掺杂量超过了它在CaWO₄晶体中的取代极限。因此,

Ca_{1-1.5x}WO₄:Eu_x ($x = 0.24$) 的CaWO₄相是亚稳定的,在高温处理过程中会发生相分离,析出第二相Eu₂WO₆。在图1中,在1200 °C烧结5 h的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的X射线衍射谱朝低角度漂移了0.1°左右,即Ca_{1-1.5x}WO₄:Eu_x晶体的晶面间距增大。这可能是因为Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷析出了Eu₂WO₆相后,析出Eu³⁺离子的晶格将由Ca²⁺离子占据,由于Eu³⁺离子半径(94.7 pm)比Ca²⁺离子(100 pm)小,因此, CaWO₄相的晶面间距会增大。

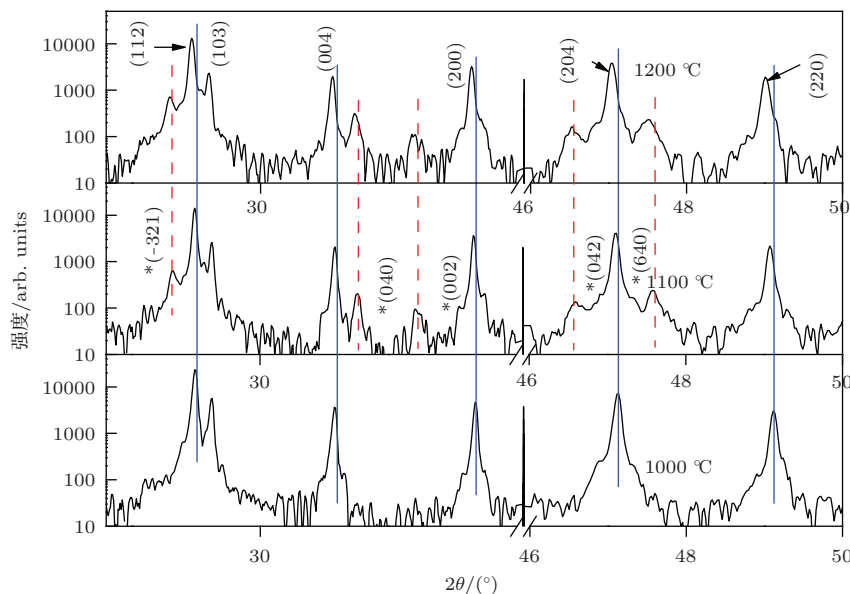


图1 烧结温度对Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的XRD衍射谱的影响。图中*代表析出相Eu₂WO₆ (JCPDF#23-1071),其余(hkl)均对应CaWO₄相(JCPDF#77-2233)。样品在1000, 1100和1200 °C下的保温时间分别为3 h, 3 h和5 h

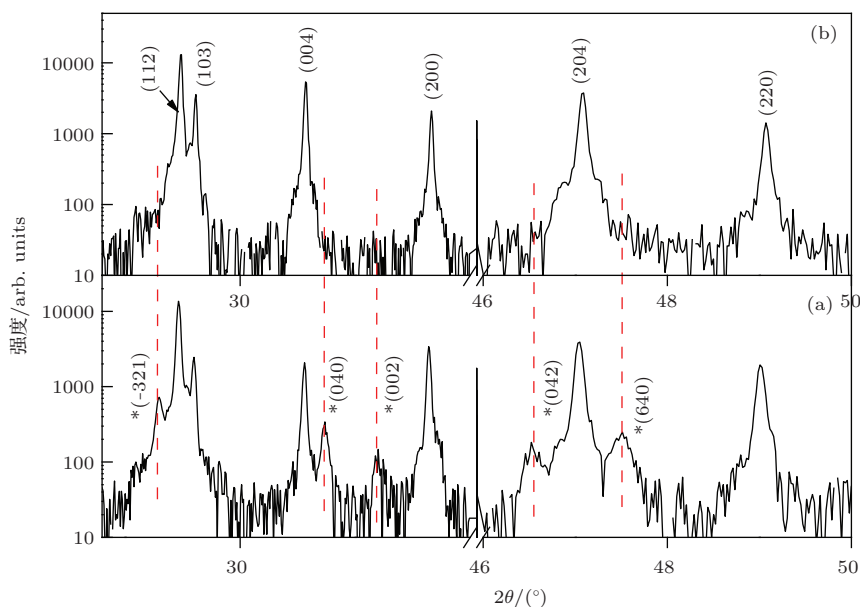


图2 Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷及粉体的XRD比较图 (a)陶瓷, 1200 °C保温1 h; (b)粉体, 1000 °C保温4 h

3.2 相变机理——氧离子逸出机理

为了揭示 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷的高温相变机理, 采用 EDAX 能谱仪对过度烧结的陶瓷的微区成分进行了分析.

图 3 和表 1 分别给出了成分分析所选取的区域及其元素含量分析结果. 通常而言, 在大气富氧环境中烧结的陶瓷往往不缺氧. 但表 1 说明, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结并保温 5 h 的 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷的氧含量只有 51% 左右, 明显低于理论值 68%. 据此可推断, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷在烧结过程中必然存在促成缺氧的某种机理.

表 1 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷的微区成分分析结果, 表中“参考含量”是根据化学计量式 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 计算的

	Ca	W	O	Eu
含量/(at%)	17.82	26.98	50.89	4.31
参考含量/(at%)	10.88	17.01	68.03	4.08

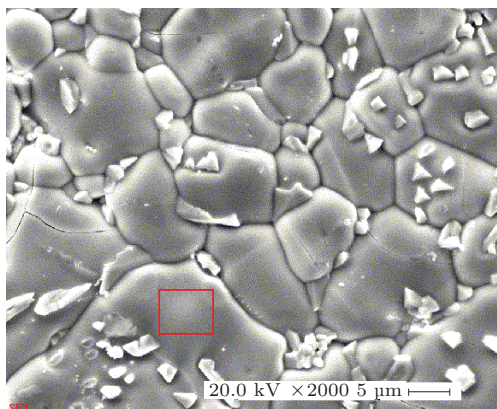


图 3 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷的 EDAX 分析区域 (该陶瓷在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结并保温 5 h)

Senyshyn 小组的热力学计算及 Achary 小组的高温 X 射线衍射研究都指出, CaWO_4 的晶格常数 a 和 c 及晶胞体积 V_c 在 25 至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 之间呈单调增加变化趋势^[2,10]. Achary 等的研究表明, CaWO_4 晶体中的 Ca—O 键键长在高温下会增大, 由 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 $2.450(8)$ 和 $2.474(8)\text{ \AA}$ 分别变化为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 $2.520(11)$ 和 $2.497(11)\text{ \AA}$, 即 CaO_8 多面体会发生热膨胀^[10].

陶瓷的理论组成为 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x$ ($x = 0.24$), 2 个 Eu^{3+} 离子取代 CaWO_4 晶体中 Ca^{2+} 晶格处的 2 个 Ca^{2+} 离子, 并且产生一个 Ca^{2+} 晶格空位 (即肖特基缺陷), 该缺陷与 8 个 WO_4^{2-} 离子团中的 O^{2-} 离子配位. 由于电荷补偿, 晶体结构中约

$12\text{ mol}\%$ 的 Ca^{2+} 离子晶格处是肖特基缺陷. 根据 Senyshyn 及 Achary 等提出的晶格膨胀观点可知, 随着烧结温度的升高, Ca—O 键或肖特基缺陷 (Ca^{2+} 格位空位)—O 键的键长会增大. 由于键间作用力大小与距离的二次方成反比, 键长增大将导致 Ca^{2+} 离子或肖特基缺陷对配位 O^{2-} 离子的束缚能力明显减弱; 另外, 在高温条件下, 晶体中离子 (团) 的热运动加剧, 这进一步增加了配位 O^{2-} 离子在获得足够的能量后挣脱肖特基缺陷 (Ca^{2+} 格位空位) 束缚的概率. 因此, 在过度烧结条件下, 部分 O^{2-} 离子在获得足够的能量后将可能挣脱肖特基缺陷 (Ca^{2+} 格位空位) 的束缚, 从而释放出 O_2 ; 或者使某些获得足够能量的肖特基缺陷迁移到陶瓷表面并消失, 被它们束缚的 O^{2-} 离子则释放出来了. 这两种可能途径都会造成 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷中氧元素含量明显不足.

黄彦林等在研究 Eu^{3+} 掺杂量为原子百分含量 0.01% 的 PbWO_4 晶体的热处理时也提出了缺陷扩散的观点^[11]. 他们认为, $\text{PbWO}_4:\text{Eu}$ 晶体在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中热处理 3 h 会形成间隙氧离子缺陷, 激发光谱中会出现额外的激发峰, 但在 840 或 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 3 h 后, 额外的激发峰消失. 他们认为, 对应额外激发峰的间隙氧离子可能扩散到了晶格之外成为了氧气, 故额外激发峰消失. 显然, 他们的观点与我们提出的途径二基本一致.

另外, 从表 1 得出, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷中主晶相晶体的钨钙比为 1.51, 与实验理论值 1.56 基本一致. 这说明, 大晶体 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x$ ($x < 0.24$) 中的钙和钨元素间的实际配比与陶瓷的配料比例基本一致. 因此, 表 1 中钙和钨元素的百分含量显著高于理论值的现象可能是由于氧元素逸出造成的.

在失去了部分氧元素后, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷中 Ca^{2+} 离子、 Eu^{3+} 离子和 W^{6+} 离子对 O^{2-} 离子的争夺更加激烈. 在白钨矿结构的 CaWO_4 相中, 一个晶胞 (体积为 312.6 \AA^3) 中有 4 个 CaWO_4 分子; 在单斜的 Eu_2WO_6 相中, 一个晶胞 (体积为 957.3 \AA^3) 中有 1 个 Eu_2WO_6 分子, 即单斜 Eu_2WO_6 相中 O^{2-} 离子的堆积密度比四方相 CaWO_4 中的 O^{2-} 离子的堆积密度要低得多. 因此, 在出现氧元素含量明显不足的情况下, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷可能会自发地朝着需要 O^{2-} 离子更少的、单斜晶系的 Eu_2WO_6 相变化.

因此, 对于 $12\text{ mol}\%$ Ca^{2+} 晶格位置为肖特基缺陷的 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷体系而言, 过度地高

温处理将使 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷中被肖特基缺陷束缚的部分 O^{2-} 离子释放出来, 使氧元素含量明显不足, 难以形成单一的 CaWO_4 相; 为了应对氧含量不足, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷体系将自发地析出需要 O^{2-} 离子更少的、单斜晶系的 Eu_2WO_6 相. 这很好地印证了材料制备、成分和结构间存在相互依赖关系.

3.3 相变对发光性能的影响

图4和图5分别给出了 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷在波长为254 nm紫外光和460 nm蓝光激发下的发射光谱图.

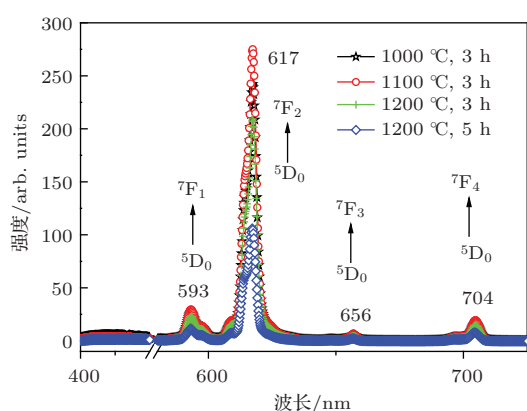


图4 (网刊彩色) $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷发射光谱图, 激发波长为254 nm

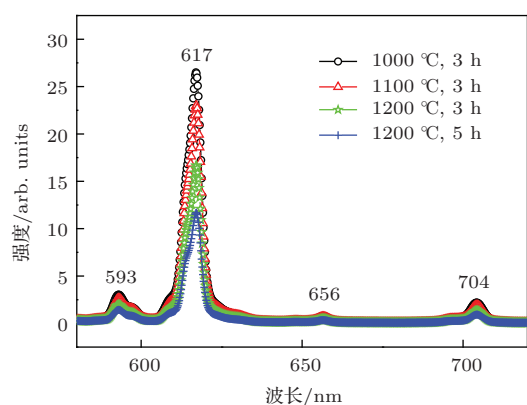


图5 (网刊彩色) $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷在460 nm蓝光激发下的发射光谱比较图

从图中可以看出, 在254或460 nm的光激发下, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷的发光性能主要表现为 Eu^{3+} 离子的特征发光, 在红光波段出现四个窄而尖的发射峰, 中心波长分别为593, 617, 656和704 nm. 最强峰位于617 nm, 对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 能级间的跃迁, 属于电偶极跃迁^[6,12];

第二强发射峰位于593 nm处, 对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 能级间的跃迁, 属于磁偶极跃迁^[6,12], 发光强度约为617 nm发射峰的7%左右. 众所周知, Eu^{3+} 离子的电偶极跃迁 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 对晶体场环境非常敏感, 但磁偶极跃迁 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 对晶体场环境不敏感; 当发光中心处于对称中心时, 磁偶极跃迁 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 对应) 处于主导地位; 当发光中心处于非对称中心时, 电偶极跃迁 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 处于主导地位. 从图4和图5可推断出, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷中的绝大部分 Eu^{3+} 离子占据了 CaWO_4 晶体中的非对称中心晶格, 即 Ca^{2+} 离子晶格.

从图中可以看出, 在1200 °保温5 h对应样品的发光强度最低, 只有1100 °C烧结3 h样品的40% (激发波长为254 nm) 或1000 °C烧结3 h样品的45% (激发波长为460 nm). 显然, 1200 °C已经过烧了.

Eu^{3+} 离子在橙红-红光波段的线状发光峰对应 Eu^{3+} 离子 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁, 晶体场环境对它的发光颜色影响不显著, 但发光强度与激发能量的吸收能力有关. 1) 由图1可知, 过度烧结造成了 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x$ ($x < 0.24$) 晶体的晶面间距增大, 这将造成 W^{6+} (或 Eu^{3+}) 离子与 O^{2-} 离子间间距增大, 导致从 O^{2-} 离子 $\rightarrow \text{W}^{6+}$ (或 Eu^{3+}) 离子的能量传递效率降低. 波长为254 nm的激发光对应 O^{2-} 离子 $\rightarrow \text{W}^{6+}$ (或 Eu^{3+}) 离子跃迁的电荷迁移态吸收带. 电荷迁移态吸收的254 nm紫外光传递给 Eu^{3+} 离子, 再发生 Eu^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁, 产生 Eu^{3+} 离子的特征发光. 由于能量从 O^{2-} 离子 $\rightarrow \text{W}^{6+}$ (或 Eu^{3+}) 离子的传递效率降低了, 导致发光中心 (Eu^{3+} 离子) 吸收到的能量减少了, 故过度烧结的 $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷的光辐射强度会明显降低. 2) 高温相变析出 Eu_2WO_6 , 使材料的纯度大大降低, 光在两相混合型固体中传播时的衰减状况比单相物质中复杂. 这也可能会降低 Eu^{3+} 离子吸收能量的概率. 采用460 nm的光作为激发源时, 仍然观察到高温相变样品的发光强度远低于参照样品的发光强度. 这可能与 Eu^{3+} 离子吸收能量的概率降低有关.

上述研究得出, $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ 陶瓷在1100 °C以上时会发生相变, 这会导致发光强度降低; 然而在图4中发现, 1100 °C样品在617 nm处的发光强度比1000 °C样品的大. 这种反常现象可能与陶瓷中存在少量的 Eu^{2+} 离子有关.

Wu等指出,掺入Zeolite 13X中的Eu元素有两种价态,一部分以Eu³⁺离子存在,另一部分则以Eu²⁺离子存在^[13].我们在研究溅射法制备的Ca_{1-1.5x}WO₄:Eu_x薄膜时发现,样品的X射线光电子能谱和光致发光谱都证实:薄膜中的Eu元素不仅以Eu³⁺离子存在,还以Eu²⁺离子形式存在.据此可推测,Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷中的Eu元素除Eu³⁺离子形式存在外,可能还存在少量的Eu²⁺离子.随着烧结温度的升高,Eu²⁺离子会转变为Eu³⁺离子.故1100 °C样品虽然发生了相分离,但在617 nm处的发光强度仍然比未发生相变样品的大.

4 结 论

1) 当烧结温度在1100 °C以上时,Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷将由单一的CaWO₄相演变为CaWO₄相与单斜晶系的Eu₂WO₆相共存;

2) 在1200 °C烧结5 h的Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的成分分析表明,陶瓷中的氧元素含量严重不足,这可能是由于被肖特基缺陷束缚的部分氧离子逸出造成的;

3) Ca_{0.64}WO₄:Eu_{0.24}陶瓷的高温相变会使它的发光强度显著降低.

参考文献

- [1] Errandonea D, Manjon F J, Somayazulu M, Hausermann D 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 1087
- [2] Senyshyn A, Kraus H., Mikhailik V B, Yakovyna V 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214306
- [3] Pang H F, Li Z J, Xiang X, Zhang C L, Fu Y Q, Zu X T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 116104
- [4] Basiev T T, Sobol A A, Voronko Y K, Zverev P G 2000 *Opt. Mater.* **15** 205
- [5] Shi S K, Gao J, Zhou J 2008 *Opt. Mater.* **30** 1616
- [6] Gao Y, Lü Q, Wang Y, Liu Z B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077802 (in Chinese) [高杨, 吕强, 汪洋, 刘占波 2012 物理学报 **61** 077802]
- [7] Kuang J Z 2011 *Journal of Functional Materials* **42** 1390 (in Chinese) [匡敬忠 2011 功能材料 **42** 1390]
- [8] Hu Q, Lin X, Yang G L, Huang W D, Li J F 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 1467 (in Chinese) [胡桥, 林鑫, 杨高林, 黄卫东, 李金富 2012 金属学报 **48** 1467]
- [9] Wang B G, Shi E W, Zhong W Z, Yin Z W 1998 *J. Inorg. Mater.* **12** 648 (in Chinese) [王步国, 施尔畏, 仲维卓, 殷之文 1998 无机材料学报 **12** 648]
- [10] Achary S N, Patwe S J, Mathews M D, Tyagi A K 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 774
- [11] Huang Y L, Wang X G, Xiao G X 2007 *Journal of Synthetic Crystals* **36** 1324 (in Chinese) [黄彦林, 王锡钢, 肖国先 2007 人工晶体学报 **36** 1324]
- [12] Shi S K, Liu X R, Gao J, Zhou J 2008 *Spectrochim. Acta, Part A* **69** 396
- [13] Wu H E, Yang X Y, Yu X B, Liu J, Yang H, Lü H B, Yin K Z 2009 *J. Alloys Compd.* **480** 867

Mechanism of phase transition induced by high temperatures and its influences on the luminescence of $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ ceramics

Chen Lian-Ping[†] Chen Yi-Bin Cao Jun

(School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(Received 9 May 2014; revised manuscript received 19 June 2014)

Abstract

$\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ also crystallizes in the phase of CaWO_4 with about 12 mol% of Schottky defects on Ca^{2+} -sites in the crystal lattice of CaWO_4 . The question whether such a phase is well stable at high temperatures remains to be studied, so the impacts of over-sintering on the structure of $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ ceramics are examined. The probable origins resulting in the phase transition at high temperatures are discussed, and the influences of such a phase transition on the luminescence properties are also studied. Observations reveal that some oxygen ions bonded to Schottky defects may be released when the sintering temperature is over 1100 °C. This leads to the shortage of oxygen element for the bulk $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ ceramics, and a phase transition in CaWO_4 may have occurred. A monoclinic phase of the formula Eu_2WO_6 is generated. It is found that the distance between crystal planes in CaWO_4 becomes larger after the phase transition. This may be one of the primary reasons accounting for the sharp decrease of luminescent intensities of $\text{Ca}_{0.64}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.24}$ ceramics.

Keywords: phase transition, calcium tungstate, europium, luminescence

PACS: 81.40.-z, 61.72.Cc, 78.60.Lc, 78.30.Hv

DOI: 10.7498/aps.63.218102

[†] Corresponding author. E-mail: lianpingchen@163.com