稀土 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 高温铁电陶瓷的上转换发光及其温度传感特性

曹秋凤, 王旭升*, 李艳霞, 姚熹

同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804

* E-mail: xs-wang@tongji.edu.cn

收稿日期: 2014-07-26; 接受日期: 2014-11-05

国家自然科学基金(批准号: 51072136)资助项目

摘要 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 是一种具有高居里温度(T_c)、高机械品质因数和大电阻率的铋层状结构铁电、压电多功能材料, 通过掺入稀土离子的手段, 可使其具有上转换发光的特性, 并且可以在一定程度上改善其电学性能. 在本文中, 同时将 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 对 A 位的 Bi 进行取代, 其中 Ho^{3+} 的取代量为 0.06 mol^{-1} , Yb^{3+} 的取代范围为 $0 \leq x \leq 0.3$, 采用传统的固相烧结法制备了 $\text{SrBi}_{3.94-x}\text{Ho}_{0.06}\text{Yb}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷. 主要通过控制 Ho^{3+} 离子的量不变, 调节 Yb^{3+} 离子的浓度来研究不同稀土离子掺杂量对 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的形貌、上转换发光特性、以及介电性能的影响. 在使用 980 nm 的红外激光器对 $\text{SrBi}_{3.94-x}\text{Ho}_{0.06}\text{Yb}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷进行激发下, 从上转换发光图谱中可以观察到三个峰, 分别为峰位在 547 nm 附近较强的绿色发光、659 nm 附近以及 759 nm 处的较弱的红色发光. 同时可以看到, 随着 Yb^{3+} 浓度的增加, 绿色上转换发光的强度表现出先增强, 后减弱的规律, 且当 Yb^{3+} 取代量为 $x=0.15$ 时, 绿色上转换发光强度达到最大值. 通过研究上转换发光强度与激发光功率的关系得到, 绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程. 在研究 $\text{SrBi}_{3.79}\text{Ho}_{0.06}\text{Yb}_{0.15}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 样品上转换发光与温度的关系时, 可以观测到随着温度的增加, 547 nm 处的绿色上转换发光和 659 nm 处的红色上转换发光的强度均随之减弱, 且 $I_{659 \text{ nm}}$ 与 $I_{547 \text{ nm}}$ 的荧光强度比与温度存在线性关系, 利用这种温度与上转换发光强度的关系, 可将 $\text{SrBi}_{3.94-x}\text{Ho}_{0.06}\text{Yb}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷应用于光学温度传感器.

关键词上转换发光
稀土离子
荧光强度比
温度传感器

1 引言

自上转换发光这个概念首先由法国学者 Auzel^[1] 在 1966 年提出开始, 上转换发光受到了人们的广泛关注. 上转换发光从本质上来说是一种反 Stokes 发光, 即辐射的能量大于所吸收的能量. 上转换发光的

主要过程是发光中心相继吸收 2 个或多个能量较低的光子, 再经过无辐射跃迁弛豫达到发射能级, 由此跃迁到基态发射出一个能量相对较高的光子. 上转换材料通常由激活剂、敏化剂和基质这三者组成, 其中稀土元素 Ho^{3+} , Er^{3+} 具有丰富的能级, 是常见的激活剂^[3-9]; 稀土元素 Yb^{3+} 在 950~1000 nm 的近红外波

引用格式: 曹秋凤, 王旭升, 李艳霞, 等. 稀土 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 高温铁电陶瓷的上转换发光及其温度传感特性. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1254-1260
Cao Q F, Wang X S, Li Y X, et al. Up-conversion luminescence and optical thermometry characterization of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1254-1260, doi: 10.1360/N092014-00201

段具有非常大的吸收强度, 因此它是上转换发光材料中应用最多的敏化剂^[10].

选择合适的基质材料对于上转换发光性能来说具有重要的意义, 理想的基质材料能够显著地增强材料的上转换性能. 铋层状结构化合物(Bismuth layer-structured ferroelectrics, BLSF)是一类高温铁电和压电材料, BLSF 是 Aurivillius^[11]在 1949 年首先发现的, 它的化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 由钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 和铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 沿 *c* 轴有规则地交替排列而成. 近年来由于其显而易见的优点, 铋层状材料作为上转换发光的基质材料已得到了研究者们越来越多的关注^[8,12-14]. 钛酸铋铋 ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) 是铋层状结构化合物家族的一员, 是一类具有高居里点、低损耗的高温铁电材料, 并且对稀土元素具有较大的固溶度^[15-17]. 目前, 由于其较高的发光效率和稳定的化学性质, Er^{3+} 掺杂的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上转换发光材料已经得到深入的研究^[12], 但鲜有关于 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的上转换发光性能的报道.

本文采用传统的固相反应方法制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷, 并用 X-射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)的方法表征了其结构特征. 实验中在固定 Ho^{3+} 掺杂量(0.06 mol^{-1})的基础上, 通过调节敏化剂稀土元素 Yb^{3+} 的掺杂浓度来研究其上转换发光性能、发光强度随温度的变化特点以及介电性能.

2 实验

采用传统的固相反应方法制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷共 8 组. 其中作为参照样品的纯 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 记为 SBT, 其余组分 Ho^{3+} 的掺杂量固定为 $6\% \text{ mol}^{-1}$, 记作 SBHT_xYb ($x=0, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.3$). 实验所用原料选取 SrCO_3 (AR, 国药), Bi_2O_3 (99.999%, 国药), TiO_2 (99.99%, 国药), Ho_2O_3 (99.99%, 国药)和 Yb_2O_3 (99.99%, 国药). 按化学计量比称取原料, 加入无水乙醇在研钵中研磨, 研磨均匀后出料烘干得到粉料. 将所得粉料置于氧化铝坩埚中, 850°C 下进行预烧, 保温时间为 2 h. 预烧后的粉料在研钵中继续研磨, 然后加入质量百分含量为 10% 的聚乙烯醇(PVA)黏结剂对粉料进行造粒. 造粒结束后按照 0.4 g/份的量, 2 MPa 压力下压制成直径

约 10 mm 的陶瓷生坯片. 将陶瓷生坯片排黏、烧结后得到钛酸铋铋基上转换发光铁电陶瓷材料. 所述排黏温度为 600°C , 排黏保温时间为 5 h; 所述烧结温度为 1150°C , 烧结保温时间为 4 h. 样品的相结构用 X-射线衍射仪 (XRD; D8 Advance, Bruker AXS GmbH) 测试. 测试样品的上转换发光特性时使用了荧光光谱仪(F-7000, Hitachi, Japan), 并采用波长为 980 nm 的激光器作激发光源. 测试样品上转换发光强度与温度的关系时, 样品的温度由温控仪(Linkam Scientific Instruments Ltd, Surrey, UK)所调控. 样品的介电常数和损耗随温度的关系用阻抗分析仪(Agilent, HP4284A)测试.

3 结果与讨论

图 1 为在 1150°C 下烧结 4 h 得到的 SBT 和 SBHT_xYb ($0 \leq x \leq 0.3$) 陶瓷样品的 XRD 衍射图谱. 峰型显示样品所有的衍射峰和 JCPDS 43-0973 [$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$] 数据库相对应, 空间群为 Bb21m. 图 1 中并没有显示出 SrTiO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Ho_2O_3 , Yb_2O_3 或其他等杂相, 这说明合成的陶瓷都为纯相结构. 图 1 中的插图是纯 SBT 和 SBHT_xYb ($x=0.1, 0.15, 0.2$ 和 0.3) 陶瓷(119)峰的 XRD 图谱, 从图中可以观察到随着掺杂浓度的增加, 主峰位置向高角度偏移, 这是因为离子半径较小的 Ho^{3+} ($r=0.90 \text{ \AA}$) 和 Yb^{3+} ($r=0.87 \text{ \AA}$) 离子取代离子半径较大的 Bi^{3+} ($r=1.03 \text{ \AA}$) 离子后晶格收缩引起的, 从而表明稀土 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子成功地取代了 Bi^{3+} 离子进入到基质晶格中.

图 2 为 1150°C 下烧结 4 h 得到的 SBHT_xYb ($x=$

图1 (网络版彩图) 1150°C 烧结 4 h 得到的 SBT 和 SBHT_xYb ($0 \leq x \leq 0.3$) 陶瓷样品的 XRD 衍射图谱

图2 SBHT_xYb 样品的 SEM 图片(a) $x = 0.1$; (b) $x = 0.125$; (c) $x = 0.175$; (d) $x = 0.2$

0.1, 0.125, 0.175 和 0.2) 陶瓷样品表面的扫描电子显微形貌. 从 SEM 图片中可以看到, 所有样品都呈现出片状结构, 且具有均匀的厚度, 从图 2(a)中可以看到片状结构晶粒的厚度约为 $0.5 \mu\text{m}$, 这与层状结构的铋层状结构铁电陶瓷的形貌结构特点相符^[12,18]. 同时从图中可以观察到, 片状上面没有团聚的固体颗粒, 这从另一方面说明了稀土离子 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 成功地进入到了 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的晶格中. 仔细观察, 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, 从图(a)~(d)中样品的晶粒有变小的趋势, 根据文献报道^[19], 这可能是由于离子半径较小的 Yb^{3+} 置换了晶粒表面处较大的离子 Bi^{3+} , 使杂质在晶界或者晶界附近富集, 阻碍了晶界的移动, 从而减缓晶粒的生长, 使晶胞细化所致.

图 3 为室温条件下, 在 980 nm 红外激光(功率为 90 mW)激发时, 不同掺杂浓度 SBHT_xYb ($0 < x < 0.3$) 样品对应的上转换发射图谱. 从上转换图谱中主要可以观察到 3 个发射带, 分别为峰位在 547 nm 附近较强的绿色上转换发光、 659 nm 附近以及 759 nm 处较弱的红色上转换发光. 这 3 处上转换发光峰分别是由 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 以及 $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 这三组能级跃迁产生的.

图 3 中右上方的插图 of 绿光、红光在不同掺杂浓度时对应的发光强度曲线, 从中可以直观地看到, 随着 Yb^{3+} 浓度的增加, 绿色上转换发光的强度变化明显, 表现出先增强, 后减弱的规律, 且当 Yb^{3+} 取量为 $x=0.15$ 时, 绿色上转换发光强度达到最大值, 而当 $x>0.15$ 时, 发光强度开始减弱, 这是由 Yb^{3+} 离子的浓度猝灭造成的. 而与绿色上转换发光相比较, 两处红

图3 (网络版彩图)不同掺杂浓度 SBHT_xYb 样品对应的上转换发射图谱, 插图为不同掺杂浓度对应的发光强度

色上转换发光强度较低, 且从插图中可以看出, 红色上转换发光强度随着 Yb^{3+} 浓度的增加变化幅度较小, 基本上呈一直线. 这一发光强度的变化规律与共掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的文献报道相一致^[3].

图 4 为 SBHT_{0.15}Yb 样品在不同功率激光激发下的上转换发光图谱, 可以看出, 在不同的激光功率激发下, 样品的发光强度不同, 且随着功率增强, 样品的发光强度也增加.

在上转换发光过程中, 发光强度(I)与激发功率(P)的关系^[20-22]可以通过以下公式来表示:

$$I \propto P^n, \quad (1)$$

其中, I 是荧光强度, P 是泵浦激光的能量, 而 n 则是产生上转换荧光所需光子过程的数目.

对以上公式取对数即可得到上转换荧光所需要的光子数目, 即

图4 (网络版彩图)SBHT_{0.15}Yb 样品在不同功率激光激发下的上转换发光图谱

$$n = \ln I / \ln P. \quad (2)$$

SBHT_0.15Yb 样品绿光和红光的发光强度 I 与激发功率 P 的对数关系如图 5 所示, 可知斜率分别为 1.65, 1.68 和 1.70. 对于双光子过程来说, n 应该等于或者约等于 2, 然而实验所得数据均小于 2. 这可能是由于中间激发态能级的线性衰减和上转换过程这两种中间态能级损耗的方式共同竞争影响造成的^[23]. 根据 Bai 等人^[24]的报道, 在中间激发态能级线性衰减主导的情况下, 双光子过程的上转换发光强度与激发功率的平方(P^2)成比例; 而当上转换过程占主导时, 发光强度与激发功率 P 成比例. 因此由于 n 更接近于 2 ($n=1.65, 1.68, 1.70$), 可知在本实验中, 中间激发态能级的线性衰减占主导地位.

图 6(a)是 SBHT_0.15Yb 样品在温度范围为 83K-513K 时的主峰为 547 nm 的绿色上转换发光与主峰为 659 nm 的红色上转换发光图谱, 插图放大为波长范围为 620~690 nm 的红色上转换发光谱线的放大图. 从图 6(a)中可以观察到随着温度的升高, 547 nm 处的绿色与 659 nm 处的红色上转换发光的强度变化都有着从强变弱的总体趋势, 并且发光峰的位置基本不发生偏移. 因此利用这种红色与绿色上转换发光强度的关系, 作出了图 6(b)红色发光强度与绿色发光强度的比值与温度的关系图, 通过拟合发现 $I_{659 \text{ nm}}/I_{547 \text{ nm}}$ 的荧光强度比值与温度有着良好的线性关系. 这意味着只要测出样品的发光强度, 即可推算出样品的温度, 因此 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷在温度传感器方面具有广泛的应用前景.

图 7(a) 是不同掺杂浓度 SBHT_ x Yb 样品在 10 kHz 频率下的介电常数和损耗随温度的变化关系图,

图 5 (网络版彩图)SBHT_0.15Yb 样品绿光、红光和近红外上转换发光强度 I 与激发功率 P 的对数关系

图 6 (网络版彩图) (a) SBHT_0.15Yb 样品在温度范围为 83 K~513 K 时的绿色与红色上转换发光图谱; (b) 83K-513K 时红色上转换发光强度与绿色上转换发光强度的比值与温度的关系图

图 7(b)表述的是 SBT 和不同掺杂浓度 SBHT_ x Yb 样品的居里温度. 测试结果显示, 纯的 SBT 的居里温度 (T_c) 约为 511°C, 掺入 Ho^{3+} 离子之后居里温度增加, 再掺入 Yb^{3+} 离子后, 居里温度又进一步提高; 之后随着 Yb^{3+} 掺杂浓度增加, 样品的居里温度随之增加, 当 Yb^{3+} 掺杂量 $x=0.125$ 时, 居里温度达到最大值, 为 536°C, 与纯的 SBT 相比居里温度提高了 25°C. 然而, 随着 Yb^{3+} 掺杂量的进一步增加, 居里温度反而有所降低.

根据文献报道^[25], 通常在铁电材料中样品的离子位移会影响到居里温度、介电常数等参数. 在 Shimakawa 等人^[26]的研究中, 发现样品的居里温度会与结构畸变程度(degree of structural distortion)的变化规律相反, 而结构畸变的程度可以用容忍因子 t 来表示:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (3)$$

图7 (网络版彩图) (a) 介电常数和损耗与温度的关系; (b) 不同掺杂浓度 SBT 和 SBHT_xYb 样品的居里温度

其中, R_A 和 R_B 分别是 A 和 B 位的有效离子半径, R_O 是氧离子的半径, 即居里温度与随着离子半径的减小而增大. 另外, 铁电材料的居里温度与离子电负性也存在联系, 且呈现随着离子电负性减小居里温度降低的规律. 这两个因素对于居里温度的影响存在着竞争的关系. 在 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 SBT 体系中, $R_A = 1.03 \text{ \AA} (\text{Bi}^{3+})/0.90 \text{ \AA} (\text{Ho}^{3+})/0.87 \text{ \AA} (\text{Yb}^{3+})$; $R_B = 0.61$

$\text{\AA} (\text{Ti}^{4+})$; $R_O = 1.4 \text{ \AA}$. 由于 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的半径小于 A 位的 Bi^{3+} 离子, 因此, 本文认为当 Yb^{3+} 掺杂量 $x < 0.125$ 时, 离子半径的因素占主导, 从而随着稀土离子掺杂浓度的增加, 居里温度增加. 而当 $x > 0.125$ 时, 电负性的影响因素占主导地位. 我们知道, Bi^{3+} , Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的电负性分别为 2.02, 1.23 和 1.1, 从而导致当电负性较小的 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子取代 A 位的 Bi^{3+} 离子后, 居里温度出现下降的现象.

然而即使当 Yb^{3+} 掺杂浓度 x 大于 0.15 时居里温度会有所降低, 但仍会高于纯的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 与 $\text{SrBi}_{3.94}\text{Ho}_{0.06}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的居里温度, 因此可以认为, 稀土元素 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子的掺入能有效地提高 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的铁电性能.

4 结论

本文采用固相烧结法合成制得纯相的 $\text{SrBi}_{3.94-x}\text{Ho}_{0.06}\text{Yb}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷, 在波长为 980 nm 激光激发下, 室温下具有肉眼可见的明亮的上转换发光, 且当 Yb^{3+} 的掺杂量 $x=0.15$ 时绿色上转换发光强度达到最大值. 通过研究上转换发光强度与激发光功率的关系得到, 绿色和红色上转换发光均为双光子吸收过程. 在研究 $\text{SrBi}_{3.79}\text{Ho}_{0.06}\text{Yb}_{0.15}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 样品上转换发光与温度的关系时, 发现 $I_{659 \text{ nm}}$ 与 $I_{547 \text{ nm}}$ 的荧光强度比值与温度存在良好的线性关系. 介电测试发现稀土 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子的掺入可以改善材料的介电性能, 且当 Yb 的掺杂量 $x=0.125$ 时居里温度达到最大值. 综上, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷具有优异的上转换发光及铁电性能, 且在光学温度传感器方面具有潜在的应用前景.

参考文献

- 1 Auzel F. Stimulated emission of ErI_s in a fluorophosphate glass. C R Acad Sci, 1966, 263: 765
- 2 Dong B, Liu D P, Wang X J, et al. Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er^{3+} - Yb^{3+} codoped Al_2O_3 . Appl Phys Lett, 2007, 90: 181117-181117-3
- 3 Etchart I, Hernández I, Huignard A, et al. Efficient oxide phosphors for light upconversion; green emission from Yb^{3+} and Ho^{3+} co-doped $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$ (Ln = Y, Gd). J Mater Chem, 2011, 21: 1387-1394
- 4 Etchart I, Bérard M, Laroche M, et al. Efficient white light emission by upconversion in Yb^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} doped Y_2BaZnO_5 . Chem Commun, 2011, 47: 6263-6265
- 5 Ming C, Song F, Hou J, et al. Single color upconversion emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped P_2O_5 - MgO_2 - Sb_2O_3 - MnO_2 - AgO glasses. Opt Commun, 2011, 284: 3304-3307
- 6 Xu W, Gao X, Zheng L, et al. Short-wavelength upconversion emissions in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glass ceramic and the optical thermometry

- behavior. *Opt Express*, 2012, 20: 18127–18137
- 7 Haro-Gonzalez P, Leon-Luis S F, Gonzalez-Perez S, et al. Analysis of Er^{3+} and Ho^{3+} co-doped fluoroindate glasses as wide range temperature sensor. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 1051–1054
 - 8 Ding G, Gao F, Wu G, et al. Bright up-conversion green photoluminescence in Ho^{3+} - Yb^{3+} co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films. *J Appl Phys*, 2011, 109: 123101
 - 9 Sedlmeier A, Achatz D E, Fischer L H, et al. Photon upconverting nanoparticles for luminescent sensing of temperature. *Nanoscale*, 2012, 4: 7090–7096
 - 10 Ribeiro C T M, Zanatta A R, Nunes L A O, et al. Optical spectroscopy of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped fluoroindate glasses. *J Appl Phys*, 1998, 83: 2256–2260
 - 11 Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. *Ark Kemi*, 1949, 1: 463–471
 - 12 Peng D, Zou H, Xu C, et al. Upconversion luminescence, ferroelectrics and piezoelectrics of Er doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *AIP Adv*, 2012, 2: 042187
 - 13 Chen H Z, Yang B, Sun Y, et al. Optical temperature sensor using infrared-to-visible-frequency upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Bi}_5\text{TiNbO}_9$ ceramics. *Chinese Phys Lett*, 2011, 28: 087804
 - 14 Peng D, Wang X, Xu C, et al. Bright upconversion luminescence and increased T_c in $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$: Er high temperature piezoelectric ceramics. *J Appl Phys*, 2012, 111: 104111.
 - 15 Noguchi Y, Miyayama M. Defect control and properties in bismuth layer structured ferroelectric single crystals. *Lead-Free Piezoelectrics*. New York: Springer, 2012. 405–459
 - 16 Gelfuso M V, Thomazini D, Eiras J A. Synthesis and structural, ferroelectric, and piezoelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82: 2368–2372
 - 17 Mamatha B, James A R, Sarah P. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{SrBi}_{4-x}\text{Ho}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04$ and 0.06) ceramics. *Phys B*, 2010, 405: 4772–4775
 - 18 Li G, Zheng L, Yin Q, et al. Microstructure and ferroelectric properties of MnO_2 -doped bismuth-layer (Ca, Sr) $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *J Appl Phys*, 2005, 98: 064108
 - 19 Santos V B, M'Peko J C, Mir M, et al. Microstructural, structural and electrical properties of La^{3+} -modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29: 751
 - 20 Wang F, Deng R, Wang J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat Mater*, 2011, 10: 968–973
 - 21 Trupke T, Green M A, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J Appl Phys*, 2002, 92: 1668–1674
 - 22 Wang H Q, Batentschuk M, Osvet A, et al. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications. *Adv Mater*, 2011, 23: 2675–2680
 - 23 Zhang X Y, Wang M Q, Ding J J, et al. $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconverting submicro-particles: synthesis and formation mechanism exploration. *RSC Adv*. 2014, 4: 40223–40231
 - 24 Bai X, Song H W, Pan G H, et al. Size-dependent upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped nanocrystalline yttria: saturation and thermal effects. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13611–13617
 - 25 Suarez D Y, Reaney I M, Lee W E. Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds. *J Mater Res*, 2001, 16: 3139–3149
 - 26 Shimakawa Y, Kubo Y, Nakagawa Y, et al. Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$). *Phys Rev B*, 2000, 61: 6559

Up-conversion luminescence and optical thermometry characterization of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics

CAO QiuFeng, WANG XuSheng, LI YanXia & YAO Xi

School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

$\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBT) ferroelectric ceramics were synthesized by conventional solid-state reaction method and their structural, up-conversion luminescent and dielectric properties were investigated in this study. The substitution of Ho^{3+} ion was fixed as 0.06 mol^{-1} and the amount of Yb^{3+} was $0 \leq x \leq 0.3$. A strong green emission band centered at 547 nm, two weak red emission bands centered at 659 nm and 759 nm were obtained under a 980 nm laser excitation at room temperature. With the increasing of Yb^{3+} content, the intensity of the up-conversion luminescence increased initially and then decreased due to concentration quenching. The green and red up-conversion emissions in the ceramics were two-photon processes. The fluorescence intensity ratio of green UC emission centered at 547 nm and red UC emission centered at 659 nm was studied as a function of temperature and the result showed a quite good linear variation of the two emissions with temperature, which indicates that $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ multifunctional ceramic is a promising candidate for applications in optical temperature sensors.

up-conversion luminescence, rare earth ions, fluorescence intensity ratio, temperature sensor

doi: 10.1360/N092014-00201