铋层状化合物 $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷材料的上转换发光、铁电、介电性能研究

惠新伟, 李艳霞*, 王旭升

同济大学功能材料研究所, 上海 201804

* E-mail: liyanxia@tongji.edu.cn

收稿日期: 2014-05-30; 接受日期: 2014-07-22

国家自然科学基金(批准号: 51072136, 50932007)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 200900721)资助项目

摘要 采用传统的固相烧结法, 制备了 $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铋层状结构陶瓷. 经 X 射线衍射(XRD)表征, 新合成材料为单相结构, 且扫描电子显微镜下的表面和断面图像均为层状, 说明合成材料为新型铋层状材料. 室温时, 在可见光波长范围内, 有 2 个峰, 分别为 546 nm 处的绿光峰和 656 nm 处的红光峰, 分别对应于 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{F}_4+^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁. 为研究其机理, 测试了变功率条件下的发光强度, 经计算, 绿光和红光发射均为双光子过程. 研究陶瓷样品在变温($-130 \sim 270^\circ\text{C}$)条件下的发光性能时, 发现红光与绿光的强度比值与温度呈线性关系, 该材料有望应用于光学温度传感器领域. 经介电性能测试发现当 $\text{Ho}:\text{Yb}=1:9$ 时, 样品的居里温度为 686.4°C . 研究铁电性能发现当 $\text{Ho}:\text{Yb}=3:2$ 时, 剩余极化 P_r 为 $9.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强为 $E_c=82 \text{ kV}/\text{cm}$, 表明具有一定的铁电性能. 以上研究结果表明, 制得的新材料是一种具有优异光学性能的多功能材料.

关键词

铋层状结构材料
上转换发光
铁电性
介电性
多功能材料

1 引言

Aurivillius 在五十多年前发现的铋层状结构材料, 是一种具有优良性能的高温压电材料. 该材料通式可表示为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$. 其中 A 为 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Bi^{3+} 等低价态阳离子. B 为 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 等高价态阳离子. 铋层状材料的结构是, 铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 呈规则性地交替排列. m 表示钙钛矿层的层数, 可以是 1~5 的任意整数, 如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$), $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$). 铋层状结构材料因性能优

异而引起研究者的注意, 开发更多种铋层状结构材料已成为当前地研究热点. 近年来, 掺杂替代法作为一种开发新型铋层状结构材料的有效方法开始为研究者所注意, 并取得了良好地效果, 如日本学者 Sivakumar 和 Itoh^[1,2] 进行 Sc^{3+} 离子 B 位替代 $\text{SrBi}_2(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_9$ ($m=2$) 的研究, 结果获得了高居里温度和高压电系数的新型铋层状铁电体. 同时, 美国橡树岭实验室的研究学者, 利用具有钙钛矿结构的氧化物向低 m 值的铋层状结构材料中穿插的方法, 同样合成了新型的铋层状铁电体. 本实验即以此方法尝试合成新型铋层状材料^[3,4].

引用格式: 惠新伟, 李艳霞, 王旭升. 铋层状化合物 $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷材料的上转换发光、铁电、介电性能研究. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1233–1237
Hui X W, Li Y X, Wang X S. Up-conversion luminescent, dielectric and ferroelectric properties of new Aurivillius oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1233–1237, doi: 10.1360/N092014-00177

上转换发光是指在长波长光激发下, 可持续发射波长比激发波长短的光, 它的实现得益于具有特殊电子层结构的稀土离子的存在. 本实验中所选取的稀土元素为 Ho 和 Yb. Ho^{3+} 离子能发出很强的绿色上转换荧光, 但是因为其在吸收一个 980 nm 光子而由基态通过 f-f 激发至更高能级时, 没有合适的能级匹配, 致使 Ho^{3+} 离子的基态吸收不可能发生. 因此需要敏化剂, 通常来说选择 Yb^{3+} 作为敏化剂, 因为 Yb^{3+} 离子可以轻易地被价格低廉的激光器激发, 且可以高效地向 Ho^{3+} 传递能量^[5,6]. 本实验中选择稀土钙钛矿 $\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{TiO}_3$ (R 选取为 Ho, Yb) 和 $m=3$ 的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作为原料制备单一相的新型铋层状材料, 探究不同 Ho, Yb 比例下该材料的上转换发光、铁电、介电性质.

2 实验

根据公式 $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (以下简称 NHBT) 配比以传统的固相反应法制备陶瓷样品. 原料选取 Bi_2O_3 (99.999%, 国药化学试剂有限公司), TiO_2 (99.9%, 日本高纯化学研究所), Ho_2O_3 (99.99%, 国药化学试剂有限公司), Yb_2O_3 (99.99%, 国药化学试剂有限公司) 和 Na_2CO_3 (99.9%, 国药化学试剂有限公司). 其中氧化铋和碳酸钠的质量各增加 2 mol% 以补偿高温下 Na^+ 和 Bi^{2+} 的挥发. 将原料粉混合, 放在研钵中用酒精研磨; 等混合均匀后, 将混合料放氧化铝坩埚中, 放炉子中预烧, 预烧温度 850°C, 保温 2 h; 然后将预烧粉再次在研钵中用酒精研磨, 用 PVA 造粒后压成片, 在 550°C 下排黏; 随后在 1000~1200°C 下保温 4 h 烧结, 即制得陶瓷片. 晶体结构用 X 射线衍射分析仪 (Bruker D8 Advanced, Germany) 表征; 用场发射扫描电子显微镜 (S-4700, Japan) 表征其微观形貌; 用荧光分光光度计 (F-7000) 外加 980 nm 二极管激光器测量其上转换发光性能, 再加上由 TP 94 温度控制仪控制的 Pt-100 热电偶测量样品在变温下的发光; 使用精密铁电分析仪 (Premier II, Radiant Technologies, Inc, Albuquerque, NM) 测量其铁电性能; 使用介电温谱测试程序测量其介电常数和损耗.

3 结果与讨论

图 1 是 NHBT 陶瓷样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 由于是新合成的化合物, 本文选取 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

图 1 NHBT 样品的 XRD 图谱

的标准卡来与之对比, 结果发现所有不同配比的最强峰均为 (119) 衍射峰, 且晶面指数与铋层状结构陶瓷的最强峰 (11(2m+1)) 一致, 由此表明所获样品为单一纯相结构, 并没有随着稀土 Ho, Yb 的掺入而生成杂相. 从图中还可看出, 最强衍射峰 (119) 随着 Yb^{3+} 离子替代 Ho^{3+} 离子量的增多, 衍射峰并没有发生明显偏移. 这可能是因为 Yb^{3+} 的离子半径和 Ho^{3+} 离子的离子半径相差很小 ($R_{\text{Yb}}=0.0868 \text{ nm}$, $R_{\text{Ho}}=0.0901 \text{ nm}$).

图 2 表示的是在 1150°C 下保温 4 h 烧结后所获得样品 (Ho:Yb=4:1) 的断面扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 其中内置的小图为其表面图像. 两幅图显示样品具有典型铋层状铁电陶瓷所具有的片状结构特征.

图 3 表示 NHBT 陶瓷的上转换发光光谱. 从图中可以看出, 有 2 个发射峰, 中心在 546, 656 nm 处, 分别对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4+^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 转换. 同

图 2 NHBT 陶瓷样品 (Ho:Yb=4:1) 的 SEM 断面图

插图为表面 SEM 图像

图3 NHBT 陶瓷的上转换发射光谱

时, 可以看到, 绿光的发射峰强度远远大于红光的发射峰强度, 这一点从绿色的数码图片也可获得进一步说明. 为进一步了解该上转换发光的过程, 选取发光强度最大的 $\text{Ho}:\text{Yb}=3:47$ 的样品, 研究其在二极管激光器不同功率激发下的发光情况. 在非饱和上转换中, 荧光强度 I , 激发功率 P 和产生上转换荧光所需光子数 n 之间存在公式: $I \propto P^n$, 图 4 表示的是 $\ln P$ 与 $\ln I$ 的关系曲线. 从图 4 可以看出, 2 条直线所对应的斜率分别为 1.786 和 1.839, 说明绿光和红光的产生都是双光子过程. 图 5 显示的是 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图谱, 该能级图谱对于理解上转换发光机制有重要的帮助. 具体过程为^[7,8]: Yb^{3+} 吸收 1 个光子, 使能级从 $^2\text{F}_{7/2}$ 激发到 $^2\text{F}_{5/2}$, 随后处于高能态的 Yb^{3+} 将能量转移(ET)到与之邻近的 Ho^{3+} 上, 使 Ho^{3+} 能级由基态 $^5\text{I}_8$ 激发到 $^5\text{I}_6$ 能级, 多余的能量(大约 1600 cm^{-1})散失到基质中; 处于激发态 $^5\text{I}_6$ 能级的 Ho^{3+} 再次通过 ET 从邻近的另一 Yb^{3+} 吸收能量, 进一步激发至 $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ 能级, 处于 $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ 能级的 Ho^{3+} 跃迁到基态能级 $^5\text{I}_8$ 即可产生绿光. 红光的产生依赖于 $^5\text{F}_5$ 能级的出现, 据一般理解, $^5\text{F}_5$ 能级的产生一般有 3 个可能. 第一, $^5\text{I}_6$ 能级非辐射跃迁至 $^5\text{I}_7$ 能级, 随后再吸收邻近 Yb^{3+} 的能量激发至 $^5\text{F}_5$ 能级; 第二, 由 $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ 能级非辐射跃迁而来; 第三, Ho^{3+} 离子间的交叉弛豫过程^[9], 公式为 $[\text{Ho}^{3+}(^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2) + \text{Ho}^{3+}(^5\text{I}_7) \rightarrow \text{Ho}^{3+}(^5\text{F}_5) + \text{Ho}^{3+}(^5\text{I}_6)]$. 从图 3 中可以看出, 绿光强度远大于红光, 说明 $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ 能级和 $^5\text{I}_6$ 能级的非辐射跃迁是比较弱的. 这一点和其他实验结果相类似^[9].

利用稀土离子能级间的热耦合效应, 可以制成

图4 NHBT 样品的红绿光发射强度 I 与激发功率 P 的对数关系

图5 简化的能级图谱

光学温度传感器. 此种传感器因为高敏感度、高精度、环保, 以及在发电站、炼油厂、煤矿、建筑火灾监测等恶劣环境条件下地应用^[10], 而引起广泛关注. 然而, Ho^{3+} 离子的变温上转换的研究局限在 $^5\text{F}_{2,3}/^3\text{K}_8$ 和 $^5\text{F}_1/^5\text{G}_6$ ^[10,11], 而不是更易激发、发光强度更大的绿光和红光峰. 图 6 表示当 $\text{Ho}:\text{Yb}=1:9$ 时, 红光与绿光强度比值与温度的关系, 从图中可以看出在 $-10 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内荧光强度比值与温度呈线性关系, 这表明 NHBT 陶瓷或许有望应用于光学传感器.

图 7 表示的是 NHBT 陶瓷样品的介电常数和损耗随温度的变化曲线, 频率为 1 MHz. 从图中可以看出, 从 $682 \sim 686^\circ\text{C}$ 变化的峰为铁电-顺电的相变转变峰. 随 Yb^{3+} 离子含量的增加, 峰位开始向高温方向移动, 且 Ho^{3+} , Yb^{3+} 共掺体系的居里温度高于相同

图6 NHBT 样品($\text{Ho}:\text{Yb}=1:9$)的红光与绿光相对强度比值与温度的关系图

图7 NHBT 陶瓷样品的介电常数和损耗随温度的变化曲线

结构的掺 Er^{3+} ($T_c=665.5^\circ\text{C}$)^[12] 体系。一般来说, 样品的居里温度受其离子位移影响, 而样品的离子位移可由容忍因子 t 来表征^[13], 表达式为 $t=(R_A+R_O)/\sqrt{2(R_B+R_O)}$, 其中 R_A 和 R_B 分别为 A 和 B 位的有效离子半径, R_O 为氧离子半径。在本实验中, R_A 大小分别为, $0.901 \text{ \AA}$ (Ho^{3+}), $0.868 \text{ \AA}$ (Yb^{3+}); R_B 大小为 $0.68 \text{ \AA}$ (Ti^{4+}); R_O 大小为 $1.4 \text{ \AA}$ 。 Yb^{3+} 进入 A 位替代 Ho^{3+} , 因为 $R(\text{Yb}^{3+}) < R(\text{Ho}^{3+})$, 所以容忍因子变小, 根据 Donaji 理论^[14], 容忍因子变小, 居里峰峰位向高温方向移动。而 Er^{3+} 半径为 $0.89 \text{ \AA}$, 高于 Yb^{3+} ($0.868 \text{ \AA}$), 虽低于

图8 NHBT 陶瓷样品($\text{Ho}:\text{Yb}=3:2$)在 120°C 下的电滞回线

Ho^{3+} ($0.901 \text{ \AA}$), 但 Yb^{3+} 含量远高于 Ho^{3+} , 故而居里温度低于铽、镱共掺体系。

图8是样品($\text{Ho}:\text{Yb}=3:2$)在 120°C 下的电滞回线, 图中显示, 当外加电场达到 190 kV/cm 时, 仍未达到饱和状态, 所加电压并不能使铁电畴完全反转, 而受测试仪器所限, 在样品上所能施加的电压有限, 因此在现有实验条件下, 样品难以达到饱和。图8显示, 样品剩余极化能达到 $9.3 \mu\text{C/cm}^2$, 这比本课题组研究的 $\text{Na}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[12] 体系高了 $0.779.3 \mu\text{C/cm}^2$, 比其他类似体系, 如 $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[15] ($8.6 \mu\text{C/cm}^2$) 高了 $0.7 \mu\text{C/cm}^2$, 比 $\text{K}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[16] ($7.4 \mu\text{C/cm}^2$) 高了 $1.9 \mu\text{C/cm}^2$ 。

4 结论

1) 采用固相烧结法, 制备了 $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷样品, 由陶瓷样品的 XRD 分析可以得出, 陶瓷样品为具有单一相的 4 层铋层状铁电体。

2) 对所制备陶瓷样品进行发光测试, 发现在 980 nm 激发下, 可以发出肉眼可见的明亮的绿光。在红光与绿光的强度比和温度的关系曲线中, 在 $-10\sim 150^\circ\text{C}$ 范围内荧光强度比值与温度呈线性关系, 从而有可能应用于温度传感器。

3) 随 Yb 含量增大, 该陶瓷样品的居里温度升高。

参考文献

- 1 Sivakumar T, Itoh M. New ferroelectric Aurivillius oxides: Incorporation of Sc^{3+} in stoichiometric compositions. Chem Mater, 2011, 23: 129–131

- 2 Sivakumar T, Itoh M. Ferroelectric phase transitions in new Aurivillius oxides: $\text{Bi}_{2+2x}\text{Sr}_{1-2x}\text{Nb}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_9$. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1086–1087
- 3 Choi W S, Chisholm M F, Singh D J, et al. Wide bandgap tunability in complex transition metal oxides by site-specific substitution. *Nat Commun*, 2012, 3: 689
- 4 Choi W S, Lee H N. Band gap tuning in ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by alloying with LaTMO_3 (TM= Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, and Al). *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 132903
- 5 Boyer J C, Vetrone F, Capobianco J A, et al. Yb^{3+} ion as a sensitizer for the upconversion luminescence in nanocrystalline $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$. *Chem Phys Lett*, 2004, 399: 84–88
- 6 Sangeetha N M, Veggel F J M. Lanthanum silicate and lanthanum zirconate nanoparticles co-doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} : Matrix-dependent red and green upconversion emissions. *Phys Chem C*, 2009, 113: 14702–14707
- 7 Rosa E De la, Salas P, Desirena H, et al. Rodriguez, strong green upconversion emission in $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 241912–241912-3
- 8 Capobianco J A, Boyer J C, Vetrone F, et al. Optical spectroscopy and upconversion studies of Ho^{3+} -doped bulk and nanocrystalline Y_2O_3 . *Chem Mater*, 2002, 14: 2915–2921
- 9 Ding G J, Gao F, Wu G G, et al. Bright up-conversion green photoluminescence in $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films. *J Appl Phys*, 2011, 109: 123101
- 10 Xu W, Gao X Y, Zheng L J, et al. Short-wavelength upconversion emissions in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glass ceramic and the optical thermometry behavior. *Opt Express*, 2012, 16: 18127
- 11 Zhou S S, Jiang S, Wei X T, et al. Optical thermometry based on upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped NaLuF_4 . *J Alloys Compd*, 2013, 588: 654–657
- 12 Hui X W, Peng D F, Zou H, et al. A new multifunctional aurivillius oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: Up-conversion luminescent, dielectric, and piezoelectric properties. *Ceram Int*, 2014, 40: 12477–12483
- 13 Suárez 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
- 14 Shimakawa Y, Kubo Y, Nakagawa Y, et al. Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A=Ca, Sr, and Ba). *Phys Rev B*, 2000, 61: 6559
- 15 Kumar S, Varma K B. Structural, dielectric and ferroelectric properties of four-layer Aurivillius phase $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Mater Sci Eng B*, 2010, 172: 177
- 16 Wang C M, Wang J F, Gai Z G, et al. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of potassium lanthanum bismuth titanate $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *Mater Chem Phys*, 2008, 110: 402

Up-conversion luminescent, dielectric and ferroelectric properties of new Aurivillius oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

HUI XinWei, LI YanXia & WANG XuSheng

Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 201804, China

$\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ -co-doped Aurivillius oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NHBT) was synthesized by conventional solid-state reaction and their up-conversion luminescent, dielectric and ferroelectric properties were investigated. X-ray diffraction data showed that the samples were single phase, and SEM micrographs revealed that the ceramic samples have similar plate-like grain morphology. Under 980 nm radiation excitation, two emission bands located at 546 and 656 nm in the emission spectra were obtained at room temperature. The up-conversion emission in the ceramics was a two-photon process. The fluorescence intensity ratio of two emission bands (centered at 546, 656 nm) was studied as a function of temperature in a range of 143–543 K. The Curie temperature T_c of $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.05}\text{Yb}_{0.45}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics reached 686°C. The remanent polarization P_r and coercive electric field E_c of $\text{Na}_{0.5}\text{Ho}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics reached 9.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c=82$ kV/cm, respectively. All above indicated that the NHBT ceramics were a kind of multifunctional materials with excellent optical performance.

bismuth layer-structured ferroelectrics, up-conversion luminescent, ferroelectricity, dielectricity, multifunctional material

doi: 10.1360/N092014-00177