第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190306

Sm^{3+}掺杂 $SrBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$ 压电陶瓷的结构、电学和光致发光性能

刘　芳，江向平，陈　超，黄枭坤，聂　鑫，胡　浩，苏春阳，陈云婧

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西省先进陶瓷材料重点实验室，江西 景德镇 333001)

摘　要：采用固相法制备 Sm^{3+}掺杂 $SrBi_{8-x}Sm_xTi_7O_{27}$ (SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$, $0\leqslant x\leqslant 0.50$)共生铋层状陶瓷，研究了不同掺杂量的 Sm^{3+}对样品的结构、介电、压电以及光致发光性能的影响。结果表明：所有陶瓷样品均为单一的共生铋层状结构，XRD 精修和 Ramam 结果显示 Sm^{3+}掺杂引起样品晶格畸变的减小，适量的 Sm^{3+}掺杂降低了介电损耗 tanδ，提升了压电常数 d_{33}，当 x=0.30 时，综合电性能最佳：压电常数 d_{33}=16.3 pC/N，tanδ=0.90%。在 407 nm 近紫外光的激发下，SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品在 598 nm 处存在最强的红橙光发射，当 x=0.15 时，发光强度达到最佳，Sm^{3+}掺杂 SBT–BIT 共生铋层状陶瓷在光-电多功能器件等领域中具有潜在的应用前景。

关键词：压电陶瓷；Raman 光谱；晶格畸变；光致发光
中图分类号：TQ174.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)03–0325–07
网络出版时间：2019–12–12



Effect of Sm^{3+} Doping on Structural, Electrical and Photoluminescence Properties of $SrBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$ Piezoelectric Ceramics

LIU Fang, *JIANG Xiangping*, *CHEN Chao*, *HUANG Xiaokun*, *NIE Xin*, *HU Hao*, *SU Chunyang*, *CHEN Yunjing*
(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: Sm^{3+} doped $SrBi_{8-x}Sm_xTi_7O_{27}$(SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$, $0\leqslant x\leqslant 0.50$) inter-growth bismuth layer–structured ceramics were prepared by a conventional solid-state method. The effect of Sm^{3+} doping on the structural, electrical and photoluminescence properties of SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramics were investigated. All the samples show a single inter–growth bismuth layer–structure. Based on the results by the Rietveld analysis and Raman spectroscopy, the lattice distortion decreases. The dielectric loss (tanδ) decreases and piezoelectric constant (d_{33}) increases with the increase of Sm^{3+} doping content. SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramic with x of 0.30 exhibits an optimum electrical behavior, *i.e.*, d_{33}=16.3 pC/N, and tanδ=0.90%. Moreover, Under a near ultraviolet excitation at 407 nm, a most intense red orange emission appears at 598 nm in SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramics. The optimized emission intensity was obtained when x=0.15 for SBT-BIT-$x$$Sm^{3+}$ ceramic. The results show that Sm^{3+} doped SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ inter–growth bismuth layer–structured ceramics have potential applications in the field of optoelectronic multifunctional devices.

Keywords: piezoelectric ceramics; Raman spectroscopy; lattice distortion; photoluminescence

铋层状结构铁电体(BLSFs)，因其具有高 Curie 温度、低老化率和较好的抗疲劳性等优点，在非易失性存储器和高温压电元器件中具有潜在应用前景[1–2]。BLSFs 的晶体结构由铋氧层和类钙钛矿层沿 c 轴相互交替排列而成，结构通式为：$(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$，其中，A 是具有十二配位数的一价、二价、三价或它们的混合离子，B 是具有六配位数的四价、五价、六价或它们的混合离子，m 代表的是类钙钛矿中[BO_6]八面体的层数[3–4]。然而 BLSFs 的自发极化方向仅限于 a–b 平面，这使得

收稿日期：2019–05–08。　修订日期：2019–06–04。
基金项目：国家自然科学基金(51762024, 51562014, 51862016, 51602135)、江西省自然科学基金(20171BAB216012)、江西省教育厅科技项目(GJJ170789, GJJ170804, GJJ180718, GJJ170794)资助。
第一作者：刘　芳(1994—)，女，硕士。
通信作者：江向平(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–05–08.　**Revised date:** 2019–06–04.
First author: LIU Fang (1994–), famale, Master.
E-mai: liufangsiyue07@163.com
Correspondent author: JIANG Xiangping (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mai: jiangxp64@163.com

这类材料的压电活性及铁电性能较差[5–6]。另外，BLSFs在高温烧结时，铋离子易挥发，产生的氧空位导致其压电活性和铁电性能进一步恶化[7]。因此，为了商业应用，人们致力于提高铋层状结构陶瓷的电学性能。在目前的文献报道中有效的方法主要有3种：1) *A*位掺杂；2) *B*位高价态掺杂；3) 组建共生结构。共生铋层状结构是由2种类钙钛矿层数相差为1的铋层状结构沿*c*轴交替排列组成[8]。共生铋层状结构陶瓷因具有特殊的结构和优异的性能而引起学者的广泛关注：Noguchi等[9]报道的由$SrBi_4Ti_4O_{15}$ (*m*=4)和$Bi_4Ti_3O_{12}$ (*m*=3)共生而成$SrBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$的陶瓷，其Curie温度高达610 ℃，介于$SrBi_4Ti_4O_{15}$ (~520 ℃)和$Bi_4Ti_3O_{12}$ (~675 ℃)陶瓷之间，而剩余极化强度$2P_r$大于任一纯组分；Parida等[7]采用Nb^{5+}对$SrBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$共生陶瓷进行*B*位掺杂，降低了该陶瓷的介电损耗，并提高了电导率和剩余极化强度；随后在Nb^{5+}掺杂$SrBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$共生陶瓷的基础上进一步*A*位掺杂La^{3+}离子，得到了具有更高剩余极化强度和低介电损耗的压电铁电陶瓷材料[10]。

近年来，采用三价稀土离子掺杂压电基体材料引起了人们的广泛关注，因为在压电基体材料中引入稀土离子，在改善压电材料的电学性能的同时还使材料兼具光致发光特性，这使得压电基体材料作为一种多功能器件，其应用领域得到扩展[11–12]。例如，Peng等[13]研究了Er^{3+}掺杂$CaBi_4Ti_4O_{15}$陶瓷不仅提高了其压电性能，还具有较出色的光致发光性能。Sm^{3+}是一种重要的稀土离子，其在407 nm波长光的激发下表现出较强的红橙光发射，而且该激发带与商用LED光源的发射带相一致[14]。

本工作采用固相法制备了一系列的Sm^{3+}掺杂$SrBi_{8-x}Sm_xTi_7O_{27}$ (SBT–BIT–*x*Sm^{3+})共生铋层状陶瓷样品，通过改变Sm^{3+}的掺杂量，系统研究Sm^{3+}掺杂对SBT–BIT陶瓷的结构、电学以及发致发光性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相法合成$SrBi_{8-x}Sm_xTi_7O_{27}$(SBT–BIT–*x*Sm^{3+}, *x*=0.00, 0.05, 0.15, 0.30, 0.50)共生铋层状压电陶瓷。以99.999%(质量分数)的Bi_2O_3、99.99%的TiO_2、99%的$SrCO_3$和99.9%的Sm_2O_3为合成原料，按照化学计量比进行称料。原料以酒精为介质混合球磨24 h后在800 ℃预烧4 h，再经过二次球磨、造粒和压片过程后在1 100~1 120 ℃温度下烧结4 h，烧结后的样品表面抛光打磨之后，测试其光学性能。最后，将打磨好的样品表面被上银浆，烧制成银电极，并置于180 ℃硅油中，在10 kV/mm^{-1}条件下极化30 min，放置24 h后测试其电学性能。

1.2 样品表征

采用D8 Advanced型X射线衍射仪分析样品的物相结构。用LabRAM HR800型Raman光谱仪LabRAM HR800测定样品的Raman光谱。用JSM–6700F场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。用Agilent 4292A型精密阻抗分析仪测量样品的介电温谱。用ZJ–3A型准静态压电常数测试仪测量样品的压电系数(d_{33})。用Fluorolog–3–tau型荧光光谱仪测量样品的激发光谱和发射光谱。用FLS980型荧光光谱仪测试样品的量子产率。

2 结果与讨论

2.1 相结构与显微结构分析

图1为Sm^{3+}掺杂SBT-BIT陶瓷样品2θ在15°~60°范围内的室温XRD谱。由图1可知，所有样品的衍射峰均与正交相结构的$SrBi_8Ti_7O_{27}$ (PDF#31–1342)的衍射峰相符合，最强峰晶面指数为(118)，这与铋层状结构陶瓷最强峰的晶面指数(112*m*+1)一致，表明所有陶瓷样品均生成为单一的*m*=3.5的$SrBi_8Ti_7O_{27}$共生铋层状结构[7, 9]。为了进一步获得SBT–BIT–*x*Sm^{3+}陶瓷样品详细的晶体结构信息，利用GSAS软件对SBT–BIT–*x*Sm^{3+}陶瓷样品的XRD数据进行Rietveld精修，精修的原始模型采用的是Tellier等报道的$PbBi_8Ti_7O_{27}$结构模型[15]。

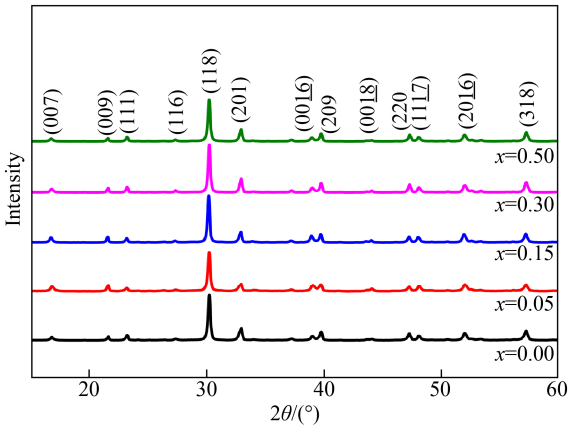


图1 SBT–BIT–*x*Sm^{3+}陶瓷样品的室温XRD谱

Fig. 1 Room temperature XRD patterns of SBT–BIT–*x*Sm^{3+}

图2为SBT–BIT和SBT–BIT–0.30Sm^{3+}陶瓷样品的精修结果。由图2可见，实验数据与拟合计算数

据相吻合，各组分精修后得到的晶格常数和晶胞体积的数据如表格 1 所示。因为Sm^{3+}的半径(~0.124 nm小于Bi^{3+}的半径(~0.131 nm)，所以当Sm^{3+}掺杂量为$0 \leqslant x < 0.30$ 时，陶瓷样品的晶胞体积V随着掺杂量的增多而减小。这可能是由于Sm^{3+}掺杂量过多时，有部分的Sm^{3+}进入了铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$层中，破坏了铋氧层的结构引起的[16]。另外，Chakrabarti等[17]报道了可用 $2(a–b)/(a+b)$的计算值来表征陶瓷的正交畸变程度，其数值越大表示陶瓷的畸变程度越大，精修结果显示，随着Sm^{3+}的掺杂量的增多，陶瓷样品的正交畸变程度逐渐减小。

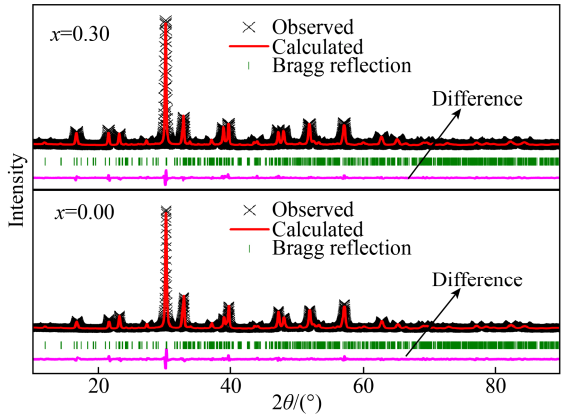


图 2　SBT–BIT与SBT–BIT–0.30Sm^{3+} 陶瓷样品的XRD精修图谱

Fig. 2　Rietveld refinements for SBT-BIT and SBT–BIT–0.30Sm^{3+} samples

表 1　SBT-BIT-$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品的的晶胞参数

Table 1　Lattice parameters of SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramic samples

Compound	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	Orthorhombicity
SBT–BIT	0.545 3	0.542 9	7.382 9	2.185 7	0.004 42
SBT–BIT–0.05 Sm^{3+}	0.545 0	0.542 6	7.382 7	2.183 2	0.004 41
SBT–BIT–0.15 Sm^{3+}	0.542 6	0.544 5	7.387 5	2.182 6	0.003 50
SBT–BIT–0.30 Sm^{3+}	0.543 9	0.542 6	7.380 2	2.178 0	0.002 39
SBT–BIT–0.50 Sm^{3+}	0.542 5	0.543 7	7.385 9	2.178 5	0.002 21

为了进一步确定Sm^{3+}所进入的位置，本工作对SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品在室温下的Raman图谱进行表征。如图 3 所示，通过Lorentzian函数对SBT–BIT的Raman光谱进行分峰拟合，拟合得到 11 个Raman峰分别位于 61、111、125、151、234、273、339、537、561、843 和 874 cm^{-1} 处。对于铋层状陶瓷材料，低于 200 cm^{-1} 的低频Raman振动模来源于质量大的离子振动，位于 61 cm^{-1} 处的振动模对应于铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$中Bi^{3+}的振动，位于 111、125 和 151 cm^{-1} 处的 3 个振动模源于类钙钛矿层中A位离子的振动[18]。高于 200 cm^{-1} 的高频振动模主要是源自于$[TiO_6]$八面体的振动[19]，位于 273 cm^{-1} 处的最强振动模对应于$[TiO_6]$八面体的扭转弯曲振动，具有F_{2g}对称性结构，在其左右两边的 234 和 339 cm^{-1} 处振动模分别对应于F_{2u}和F_{1u}对称性结构[20]，2 个振动模与$[TiO_6]$八面体的畸变有关，在理想的$[TiO_6]$八面体中消失[21]。从图 3 可以看出，位于 234 cm^{-1} 的振动模随着Sm^{3+}掺杂量的增多逐渐弱化，这说明陶瓷样品的畸变程度减弱，这与上文的XRD精修结果一致。另外，位于 537 和 561 cm^{-1} 处的振动模归因于$[TiO_6]$八面体外部顶角氧原子沿$a–b$平面的反向偏移[22]，高于 800 cm^{-1} 的振动模(843 和 874 cm^{-1})是来源于$[TiO_6]$八面体的拉伸振动[19]。

图 4 为SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品的低频振动模(＜200 cm^{-1})随着Sm^{3+}掺杂量x的频移变化曲线。当掺杂量 $0 \leqslant x < 0.30$ 时，位于 125 和 151 cm^{-1} 处的振动模均向高频方向偏移，而位于 61 cm^{-1} 处的振动模基本保持不变，这说明掺杂量此时Sm^{3+}取代的是类钙钛矿层中的A位离子。当掺杂量$x \geqslant 0.30$ 时，位于 125 和 151 cm^{-1} 处的振动模继续向高频方向偏移，而位于 61 cm^{-1} 处的振动模开始向低频方向移动，这表明Sm^{3+}掺杂浓度高时，有部分的Sm^{3+}进入了铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$中[18–19]。这进一步地佐证了前文XRD谱精修的结果。

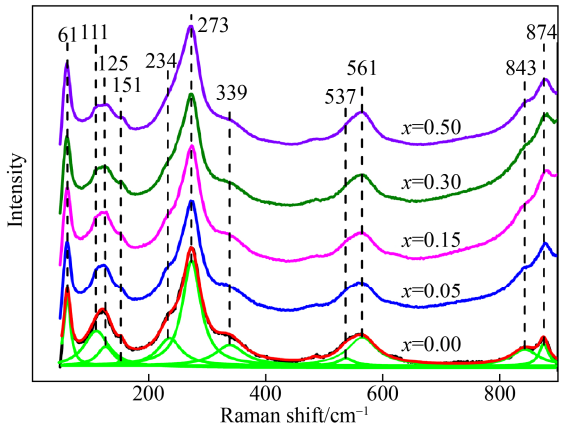


图 3　SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品的Raman图谱

Fig. 3　Raman patterns of SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ceramic samples

图 5 为SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品抛光及热腐蚀处理后的表面SEM照片。由图 5 可见，所有陶瓷样品的晶粒均呈现出典型片状结构特点，这是由于对于铋层状结构陶瓷而言，其晶粒沿c轴方向的生长速率总是小于沿$a–b$面方向[23]。此外，从图 5 可看出，

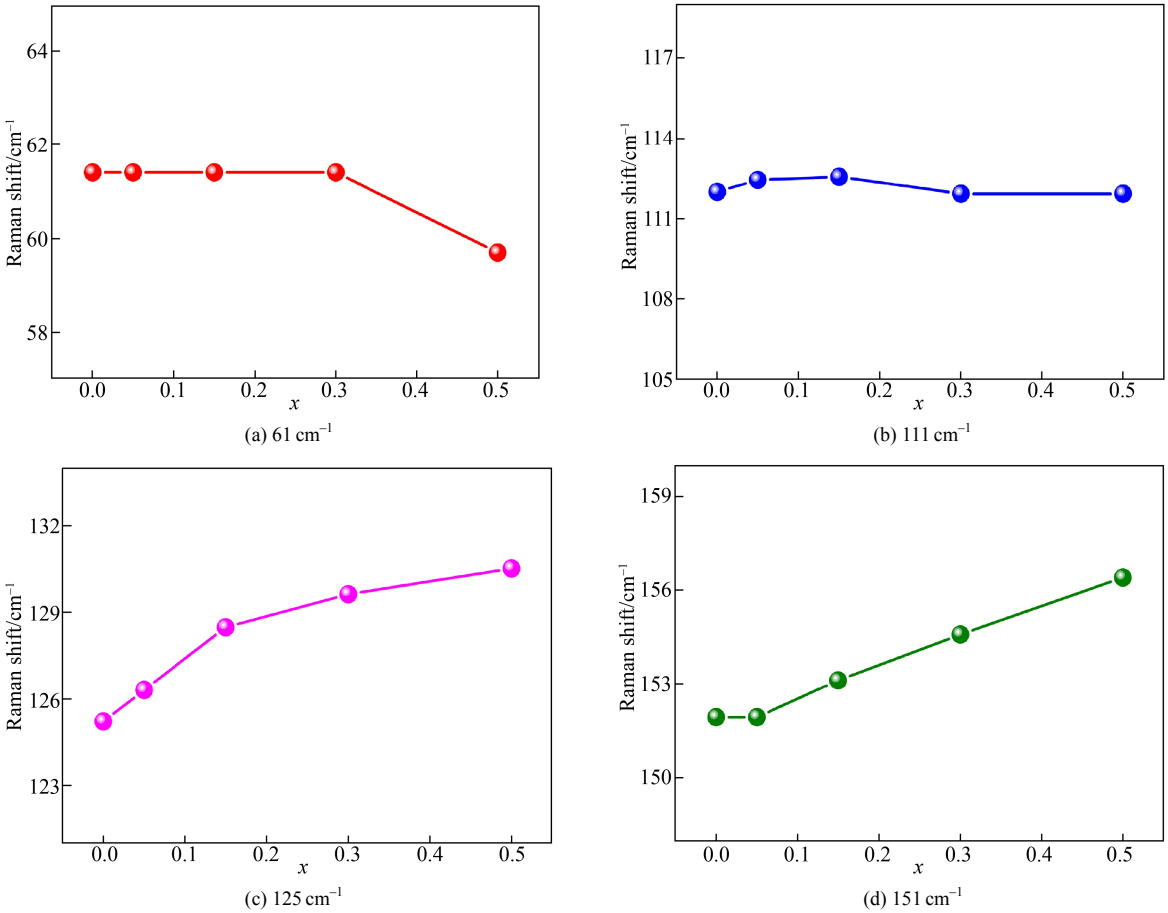


图 4 SBT–BIT–xSm^{3+}陶瓷的低频Raman模随不同组分的频移变化曲线

Fig. 4 Compositional dependence of low frequency Raman modes of SBT–BIT–xSm^{3+} ceramics

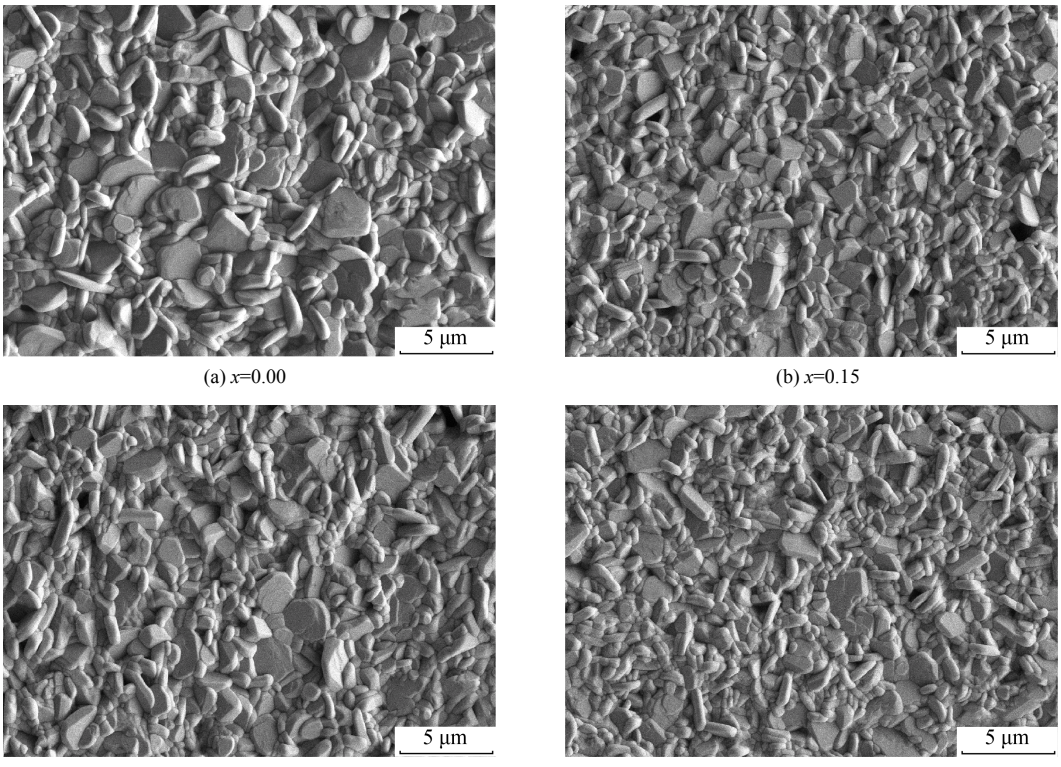


图 5 SBT–BIT–xSm^{3+}陶瓷样品的表面SEM照片

Fig. 5 SEM photographs of the surface of the SBT–BIT–xSm^{3+} ceramics

掺杂Sm^{3+}后的陶瓷样品的晶粒得到细化，这可能是由于Sm^{3+}容易在晶界或其附近处偏析、富集，从而阻碍了晶界的移动，抑制了晶粒的生长[20]。

2.2　介电与压电性能

图 6 为SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品在 100 kHz频率下测试所得的介电温谱。由图 6 可见，各组分陶瓷样品的介电常数随着温度的升高先增大后减小，最大介电常数值所对应的温度为Curie温度T_c，是材料内部结构由铁电相向顺变相转变的温度。如图 6 中插图所示，所有陶瓷样品的Curie温度随着掺杂量的增加而逐渐降低，这可能是由于Sm^{3+}取代了部分Bi^{3+}，一定程度上减弱了Bi (6*s*)和O (2*p*)轨道之间的杂化，使得类钙钛矿层中[TiO_6]八面体中心Ti^{4+}的偏移量减小，从而削弱了八面体的晶格畸变程度，降低了陶瓷的Curie温度[24]。这里Sm^{3+}导致晶格畸变的变化规律与XRD精修和Raman结果符合较好。另外，适量的Sm^{3+}掺杂能有效地降低SBT–BIT陶瓷的高温介电损耗，这是因为相对于Bi–O键，Sm^{3+}和O^{2-}结合形成的Sm–O化学键更强，Sm^{3+}取代Bi^{3+}在一定程度上减少了Bi的挥发，从而降低了*A*位中氧空位浓度[25]。当温度低于 400 ℃时，所有陶瓷样品的介电损耗tanδ均低于 0.07%，这表明Sm^{3+}掺杂的SBT–BIT铋层状结构压电陶瓷的介电性能具有良好的热稳定性[26]。

表 2 为SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品的部分电性能参数。从表 2 可以看出，随着Sm^{3+}掺杂量的增加，样品的Curie温度T_c、最大介电常数ε_m以及介电损耗逐渐降低，分别从 600 ℃、1 160、1.01%降低至 563 ℃、884 以及 0.88%，室温介电常数ε_r在 206~261 之间变化。另外，陶瓷样品的压电系数d_{33}随着掺杂量的增多先增大后减小，当掺杂量x=0.30 时，达到最大值d_{33}=16.3 pC/N。

2.3　光致发光性能

图 7 为SBT–BIT–0.05Sm^{3+}陶瓷样品在室温下测得的激发光谱(PLE)和发射光谱(PL)。在 598 nm的监测波长下，样品的激发光谱在 400~500 nm范围内存在 5 个特征激发峰，分别位于 407、420、439、464 和 479 nm处。如图 8 的Sm^{3+}能级图所示，这 5 个激发峰分别对应于Sm^{3+}的 4*f*电子组态中的电子从$^6H_{5/2}$基态到$^4F_{7/2}$、$^4P_{5/2}$、$^4G_{9/2}$、$^4I_{13/2}$和$^4P_{11/2}$激发态能级的跃迁过程[14, 27–28]。在 407 nm波长光的激发下，位于 $^6H_{5/2}$ 基态的电子吸收光子跃迁至激发态能级$^4F_{7/2}$、$^4P_{5/2}$、$^4G_{9/2}$、$^4I_{13/2}$和$^4P_{11/2}$处，而后因为能隙较小的缘故，位于这些高能量能级处的电子容易非辐射弛豫至更低能量的激发态能级$^4G_{5/2}$处，最后，位于激发态能级 $^4G_{5/2}$ 处的电子以光子的形式释放能量回到不同的基态能级 (如$^6H_{5/2}$、$^6H_{7/2}$、$^6H_{9/2}$和$^6H_{11/2}$)，从而发射出 4 个波长分别为 563、598、645 和 710 nm的红橙光，分别对应于$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$、$4G5_{/2}\rightarrow 6H7_{/2}$、$4G5_{/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$和$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$之间的能级跃迁[28–30]，其中，最强的红橙光发射位于 598 nm处，这表明该类材料能够被近紫外LED (360~410 nm)有效激发，有希望被运用于白光LED领域。

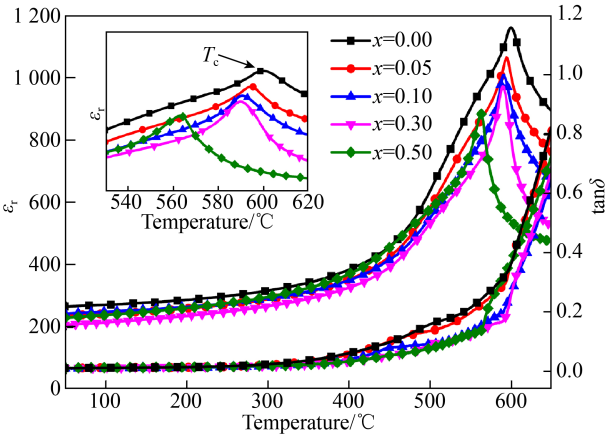


图 6　SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷样品在 100 kHz频率下的介电温谱

Fig. 6　Dielectric spectra of SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramics at 100 kHz

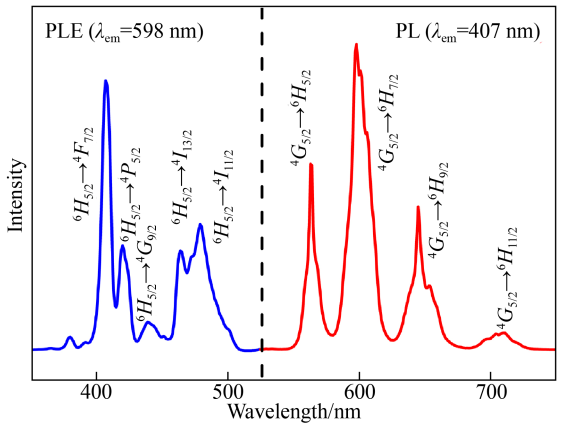


图 7　SBT–BIT–0.05Sm^{3+}陶瓷在室温下的PLE和PL谱

Fig. 7　Room temperature PLE and PL spectra of SBT–BIT–0.05Sm^{3+} ceramic

表 2　SBT-BIT-$x$$Sm^{3+}$陶瓷的电学性能

Table 2　Electrcal properties of SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramics

x	T_c/℃	d_{33}/(pC/N)	ε_r	ε_m	tanδ/%
0.00	600	10.3	261	116 0	1.01
0.05	594	14.2	236	106 5	0.99
0.15	590	14.5	242	100 8	0.92
0.30	589	16.3	206	972	0.90
0.50	563	14.2	228	884	0.88

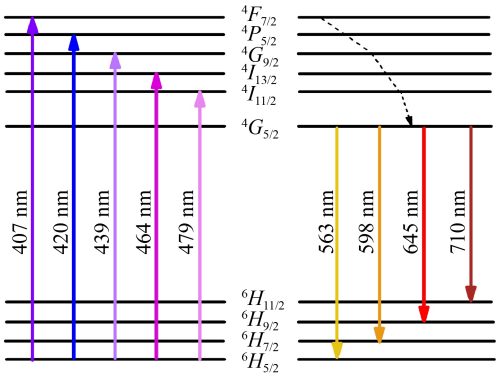
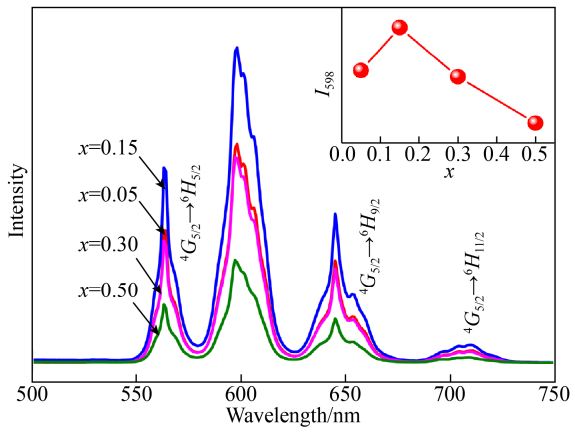


图 8 Sm^{3+}的能级示意图

Fig. 8 Energy level diagram for Sm^{3+} ions

为了研究光致发光性能随着Sm^{3+}掺杂浓度的变化，测试了具有不同Sm^{3+}掺杂浓度的SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷在 407 nm波长下激发的PL光谱，光谱图如图 9 所示，其中，图 9 的插图为最强发射峰的相对强度随Sm^{3+}掺杂量的变化关系。从图 9 可以看出：当Sm^{3+}掺杂量 0<x≤0.15 时，样品的发光强度随着x的增多而逐渐增强；当Sm^{3+}掺杂量x>0.15 时，样品的发光强度随着x的增多而逐渐减弱，当掺杂量x=0.15 时，样品的发光强度达到最大值。这是因为当掺杂浓度低时，增大中心发光离子的数目可增大电子的能级跳跃概率，导致发光强度增强，而当掺杂量过大时，中心发光离子间的距离减小，提高了离子间的能量传递过程，从而导致浓度淬灭[31]。随后，对SBT–BIT–0.15Sm^{3+}陶瓷样品的量子产率进行了测试，发现其量子产率η仅为2.81%，与一些商业化应用的红荧光材料(η=46%)相比相差较大[32]，这可能与铋层状陶瓷材料的晶体结构以及晶格缺陷等因素有关。



Inset is the variation of the relative emission intensity of the 598 nm emission with x.

图 9 室温下SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$陶瓷的PL谱

Fig. 9 PL spectra of SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$ ceramics at room temperature

3 结论

采用固相法制备了稀土Sm^{3+}掺杂的SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$($x$=0.00, 0.05, 0.15, 0.30, 0.50)共生铋层状多功能陶瓷，研究了不同的Sm^{3+}掺杂量对陶瓷样品的结构、电学以及光致发光性能的影响。

1) XRD的精修结构结果和Raman图谱分析表明Sm^{3+}掺杂减弱了陶瓷样品的晶格畸变程度，当掺杂量 0≤x<0.30 时，Sm^{3+}取代了类钙钛矿层中的A位离子，当掺杂量x≥0.30 时，有部分Sm^{3+}开始进入铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$中；

2) 适量的Sm^{3+}掺杂使得陶瓷结构中的氧空位浓度降低，从而降低了样品的介电损耗，并且提升了压电系数d_{33}，在x=0.30 时，样品的压电常数达到最大值d_{33}=16.3 pC/N；

3) 在 407 m波长光的激发下，SBT–BIT–$x$$Sm^{3+}$($x$=0.15)陶瓷样品在 598 nm处的红橙光发射强度达到最大，对应于Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 能级跃迁。

参考文献:

[1] PARK B H, KANG B S, BU S D, et al. Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. Nature, 1999, 401: 682–684.

[2] WANG C M, WANG J F, ZHANG S, et al. Piezoelectric and electromechanical properties of ultrahigh temperature $CaBi_2Nb_2O_9$ ceramic[J]. Phys Status Solidi-R, 2010, 3(2/3): 49–51.

[3] CUMMINS S E. Electrical and optical properties of ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals[J]. J Appl Phys, 1968, 39(5): 2268.

[4] ZHOU Z Y, DONG X L, CHEN H, et al. Structural and electrical properties of W^{6+}-doped Bi_3TiNbO_9 high-temperature piezoceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(5): 1756–1760.

[5] TAKAHASHI M, NOHUCHI Y, MIYAYAMA M. Effects of V-doping on mixed conduction properties of bismuth titanate single crystals[J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(42): 6222–6225.

[6] WITHERS R L, THOMPSON J G, RAE A D. The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $Bi_4Ti_3O_{12}$, Bi_3TiNbO_9, and Bi_2WO_6[J]. J Solid State Chem, 1991, 94(2): 404–417.

[7] PARIDA G, BERA J. Electrical properties of niobium doped $Bi_4Ti_3O_{12}$–$SrBi_4Ti_4O_{15}$ intergrowth ferroelectrics[J]. Ceram Int, 2014, 40(2): 3139–3144.

[8] YI Z G, WANG Y, LI Y X, et al. Ferroelectricity in intergrowth Bi_3TiNbO_9–$Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2006, 99(11): 319.

[9] NOGUCHI Y, MIYAYAMA M, KUDO T, et al. Ferroelectric properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$–$SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(22): 3639–3641.

[10] PARIDA G, BERA J. Effect of La-substitution on the structure, dielectric and ferroelectric properties of Nb modified $SrBi_8Ti_7O_{27}$ ceramics[J]. Mater Res Bull, 2015, 68(2015): 155–159.

[11] WANG X, XU C N, YAMADA H, et al. Electro-mechano-optical conversions in Pr^{3+}-doped $BaTiO_3$–$CaTiO_3$, ceramics[J]. Adv Mater, 2005, 36(17): 1254–1258.

[12] ZHANG Q W, YAO Z, SUN H Q, et al. Photoluminescence, photochromism, and reversible luminescence modulation behavior of

Sm-doped $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$, ferroelectrics[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(3): 955–966.

[13] PENG D F, WANG X S, XU C N, et al. Bright upconversion emission, increased T_c, enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in Er-doped $CaBi_4Ti_4O_{15}$ multifunctional ferroelectric Oxides[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(1): 7.

[14] DIAO C L, LI H, CHEN Z, et al. Effect of samarium substitution on the dielectric and ferroelectric properties of $BaBi_{4-x}Sm_xTi_4O_{15}$ ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 621–626.

[15] TELLIER J, BOULLAY P, MERCURIO D. Crystal structure of the Aurivillius phases in the system $Bi_4Ti_3O_{12}$–$PbTiO_3$[J]. Z Kristallogr, 2007, 222(5): 234–243.

[16] LUO Y H, JIANG X P, CHEN C, et al. Structural, electrical, and photoluminescence properties of Pr^{3+} doped $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ bismuth layer-structure ceramics[J]. J Mater Sci–Mater El, 2017, 28(10): 7517–7524.

[17] CHAKRABARTI A, BERA J. Structure and relaxor behavior of $BaBi_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$ ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2010, 10(2): 574–579.

[18] ZHU J, CHEN X B, HE J H, et al. Raman scattering investigations on lanthanum-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$–$SrBi_4Ti_4O_{15}$ intergrowth ferroelectries[J]. J Solid State Chem, 2005, 178: 2832–2837.

[19] WANG W, GU S P, MAO X P, et al. Effect of Nd modification on electrical properties of mixed-layer Aurivillius phase $Bi_4Ti_3O_{12}$–$SrBi_4Ti_4O_{15}$[J]. J Appl Phys, 2007, 102: 024102.

[20] JIANG X A, JIANG X P, CHEN C, et al. Photoluminescence, structural, and electrical properties of erbium-doped $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ ferroelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(4): 1332–1339.

[21] JIANG Y L, JIANG X P, CHEN C, et al. Structural and electrical properties of La^{3+}-doped $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$ inter-growth high temperature piezoceramics[J]. Ceram Int, 2017.

[22] BOKOLIA R, THAKUR O P, RAI V K, et al. Dielectric, ferroelectric and photoluminescence properties of Er^{3+} doped $Bi_4Ti_3O_{12}$, ferroelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41(4): 6055–6066.

[23] 张丽娜, 李国荣, 赵苏串, 等. Nb 掺杂 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 层状结构铁电陶瓷的电行为特性研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(6): 1389–1395.
ZHANG Lina, LI Guorong, ZHAO Suchuan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2005, 20(6): 1389–1395.

[24] 罗雨涵, 江向平, 陈超, 等. Nd^{3+}掺 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 压电陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 346–353.
LUO Yuhan, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 346–353.

[25] FEI L J, ZHOU Z Y, HUI S P, et al. Structure and electrical properties of lanthanum-doped $CaBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$ intergrowth ferroelectric[J]. Mater Lett, 2015, 156: 165–168.

[26] PENG Z, CHEN Q, LIU D, et al. Evolution of microstructure and dielectric properties of (LiCe)-doped $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$, Aurivillius type ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2013, 13(7): 1183–1187.

[27] ZHANG Q W, SUN H Q, WANG X S, et al. Highly efficient orange emission $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$: Sm^{3+} lead free piezoceramics[J]. Mater Lett, 2014, 117: 283–285.

[28] WER T, WANG Y Q, ZHOU Q J, et al. Bright reddish-orange emission and enhanced electrical properties of Sm-doped unfilled tetragonal tungsten bronze $Ba_4LaTiNb_9O_{30}$[J]. Ceram Int, 2014, 40(10): 16647–16651.

[29] XIA Z G, CHEN D M. Synthesis and Luminescence Properties of $BaMoO_4$:Sm^{3+} Phosphors[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(5): 1397–1401.

[30] LI P L, WANG Z J, YANG Z P, et al. Emission features of $LiBaBO_3$: Sm^{3+} red phosphor for white LED[J]. Mater Lett, 2009, 63(9/10): 751–753.

[31] YU L, HAO J G, XU Z J, et al. Reddish orange–emitting and improved electrical properties of Sm_2O_3-doped $SrBi_4Ti_4O_{15}$ multifunctional ceramics[J]. J Mater Sci-Mater El, 2017, 28(21): 16341–16347.

[32] WANG J, LUO L, HUANG Y, et al. Strong correlation of the electrical properties, up-conversion photoluminescence, and phase structure in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $(1–x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$xLiNbO_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2015, 107(19): 2191–2196.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



江向平，景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院书记，教授，博士研究生导师，江西省先进陶瓷材料重点实验室主任，中国硅酸盐学会特种陶瓷分会及测试分会理事，江西省物理学会常务理事，硅酸盐通报、陶瓷学报编委，主持国家自然科重大研究计划培养项目、国家自然科学基金、教育部新世纪优秀人才计划、江西省自然科学基金重点项目等项目 20 余项，在国内外发表论文 180 余篇，被三大索引收录 100 余篇，曾获江西省科学技术进步一等奖，江西省自然科学三等奖。



刘芳，景德镇陶瓷大学材料科学与工程专业硕士研究生，研究方向离子掺杂对 $SrBi_4Ti_4O_{15}$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ 共生铋层状压电陶瓷的结构与性能的影响。所在课题组研究项目包括：铌酸盐铋层状高温压电陶瓷的电-光性能调控及其机理研究；稀土掺杂 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 基铋层状高温压电单晶的荧光温度特性及其光-电耦合机理研究；稀土掺杂铋基弛豫铁电单晶的上转换发光及其外场调控机理研究；铋基压电晶体的稀土上转换发光及其光-电耦合研究。