第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20190681

Ho^{3+}掺杂 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 陶瓷的结构、电学和上转换发光性能

陈子龙，江向平，陈　超，黄枭坤，江兴安，胡　浩

(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：采用传统固相法制备了 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5-x}Ho_xNb_2O_9$(NKBN–$x$$Ho^{3+}$，$0.000\leqslant x\leqslant 0.030$)铋层状陶瓷，研究了 Ho^{3+}掺杂对 NKBN 陶瓷结构、电学和上转换发光性能的影响。X 射线衍射谱表明 Ho^{3+}进入 NKBN 晶格形成了固溶体。随着 Ho^{3+}掺杂量的增加，NKBN 陶瓷的晶粒尺寸降低，当 x=0.020 时，样品的压电和铁电性能均达到最佳：d_{33}=21.8 pC/N $2P_r$=1.84 μC/cm。(d_{33} 为压电常数，Pr 为剩余极化强度)所有样品在 400 ℃均未出现明显的退极化现象，在高温下表现出良好的压电稳定性。在 980 nm 激光激发下，所有陶瓷样品均表现出上转换荧光发光特性，表明 NKBN–$x$$Ho^{3+}$陶瓷在光电多功能材料领域具有潜在的应用价值。随着极化电压的增加，陶瓷样品的晶格结构对称性提高，上转换荧光发光强度降低。

关键词：铋层状结构；压电性能；退极化；上转换发光
中图分类号：TQ174.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)07–1090–07
网络出版时间：2020–04–13



Effect of Ho^{3+} Doping on Structural, Electrical and Up-Conversion Luminescence Properties of $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ Ceramics

CHEN Zilong, *JIANG Xiangping*, *CHEN Chao*, *HUANG Xiaokun*, *JIANG Xing'an*, *HU Hao*
(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5-x}Ho_xNb_2O_9$ (NKBN–$x$$Ho^{3+}$, $0.000\leqslant x\leqslant 0.030$) bismuth layered ceramics were prepared by a conventional solid-state method. Effect of Ho^{3+} doping on the structural, electrical properties and up-conversion luminescence properties of NKBN ceramics was investigated. Based on the results by X-ray diffraction results, Ho^{3+} enters into the NKBN lattice and forms a solid solution. The grain size of NKBN samples decreases with the increased of Ho^{3+} doping. The optimum piezoelectric and ferroelectric properties of ceramic can be obtained as x=0.020, *i.e.*, d_{33}=21.8 pC/N, $2P_r$=1.84 μC/cm^2, where d_{33} is piezoelectric constant and P_r is remanent polarization. All the samples show little depolarization at 400 ℃, thus having a good thermal stability. Under the excitation of 980 nm laser, all the samples have the characteristics of up-conversion fluorescence luminescence, indicating that NKBN–$x$$Ho^{3+}$ ceramics can offer a potential application for optical-electrical multifunctional materials. The lattice structure symmetry of ceramic samples increases and the up-conversion fluorescence luminescence intensity reduces with the increase of polarization voltage.

Keywords: bismuth layered structure; piezoelectric properties; depolarization; up-conversion luminescence

铋层状结构铁电材料(BLSF)因其具有较高的 Curie 温度和良好的抗疲劳特性，在铁电随机存储器(FRAM)和高温压电器件等领域具有较好的应用前景[1]。BLSF 结构由铋氧层$(Bi_2O_2)^{2+}$和类钙钛矿层$(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$沿 c 轴方向交替排列而成，其结构通式为$(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})$[2–3]，其中 A 指的是配位数为 12 的阳离子(Na^+、K^+、Ca^{2+}等)，B 指的是配位数为 6 的阳离子(Nb^{5+}、Ta^{5+}、W^{6+}等)，m 为类钙钛矿层结构中氧八面体的层数，m 值一般在 1~5 之间[4]。BLSF 结构自发极化来源于氧八面体的偏移，

收稿日期：2019–10–15。　修订日期：2019–11–18。
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(20171BAB216012，20192BAB206008，20192BAB212002)；江西省教育厅科技项目(GJJ180718，GJJ180739)。
第一作者：陈子龙(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：江向平(1964—)，博士，教授。

Received date: 2019–10–15.　**Revised date:** 2019–11–18.
First author: CHEN Zilong (1996—), male, Master candidate.
E-mail: chenzilong199608@163.com
Correspondent author: JIANG Xiangping (1964—), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jiangxp64@163.com

但由于铋氧状结构的特殊性，自发极化容易受到二维 *ab* 面的限制，导致铋层状结构陶瓷的矫顽场 E_c 高，压电活性低[5]。另外，Bi 离子在高温下会挥发，产生氧空位，恶化铋层状结构陶瓷的电学性能，进而限制铋层状结构陶瓷的高温应用领域[6–8]。因此，制备在高温高频环境下具有良好的铁电压电性能的铋层状陶瓷成为了一项重要的课题。

$Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$(NKBN)属于典型的 2 层(*m*=2)铋层状结构，具有高 Curie 点(T_C 约为 650 ℃)、低介电损耗等特点，但是其压电活性较低，难以满足高温压电材料的应用要求。目前，稀土离子掺杂是一种改善其电学性能的有效方法[9]。比如 Yao 等[10]通过 Ce^{3+}掺杂制备 NKBN–*x*Ce^{3+}(*x*=0, 0.1, 0.2, 0.3)陶瓷，压电常数 d_{33} 由 *x*=0 的 19 pC/N 提升至 *x*=0.2 的 28 pC/N；罗雨涵等[11]采用 Nd^{3+}取代 NKBN 中 *A* 位的 Bi^{3+}，发现 Nd^{3+}取代在提升电学性能的同时也降低了 NKBN 体系内的氧空位浓度，当 Nd^{3+}掺杂量为 0.2%(摩尔分数)时电学性能最佳：d_{33}=24 pC/N，介电常数 ε_r=235，介电损耗 tanδ=0.4%，机械品质因数 Q_m=2 449；Long 等[12]发现 La^{3+}能在提升 NKBN 陶瓷的铁电压电性能的同时降低 NKBN 结构的正交畸变程度。当 La^{3+}取代量为 0.5 mol 时，压电常数 d_{33} 由 17 pC/N 提升至 26 pC/N，剩余极化强度由 7.02 μC/cm^2 提升至 13.6 μC/cm^2(测试温度为 120 ℃)。

稀土离子掺杂铋层状陶瓷在提升电学性能的同时还兼备光致发光特性，在光电多功能材料领域有着良好的应用前景，进而受到不少研究者广泛的关注，尤其是对铋层铁电材料上转换发光性能的研究[13]。上转换发光是指掺有稀土的基质材料，在较长波长的激发光激发下发射出较短波长的光的过程，其在生物成像、三维多色显示、固态激光器和温度传感器等领域具有广泛的应用前景[14–16]。在诸多稀土发光离子中，Ho^{3+}是一种重要的上转换发光激活剂，其亚稳态能级 $^5I_6$ 的电子可有效地通过 980 nm 波长激发泵浦获得波长较短的上转换绿光和上转换红光。然而目前关于 Ho^{3+}掺杂铋层状陶瓷的研究较少。综合以上因素，本工作采用稀土发光离子 Ho^{3+}取代 NKBN 陶瓷，系统研究了其对 NKBN 陶瓷的结构、电学和上转换发光性能的影响。

1　实验

1.1　样品制备

陶瓷样品采用传统固相法制备，实验所用原料为 Bi_2O_3(99.999%，质量分数，下同)、Nb_2O_5(99.500%)、Na_2CO_3(99.800%)、K_2CO_3(99.000%)和 Ho_2O_3(99.900%)。原料经过 24 h 干燥处理后按照化学计量比称量，按照 *m*(原料):*m*(二氧化锆锆球):*m*(无水乙醇)=1:4:2 放入聚乙烯球磨罐中，在由南京大学仪器厂生产的 QM-C1 型行星球磨机中球磨 24 h。之后经过预烧(800 ℃，4 h)、粉碎、过筛、二次球磨、造粒、压片(18 MPa)、排胶和烧结(1 050 ℃，4 h)。烧成样品经 600 目砂纸打磨光滑后烧制银电极，置于 180 ℃硅油中，在 10~12 kV/mm 电场下极化 30 min，放置 24 h 后检测其各项电性能。

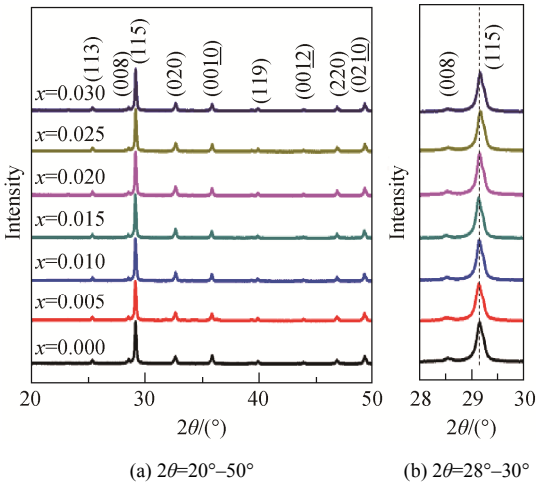
1.2　样品表征

采用德国 BRUKER/AXS 公司 D8 Advanced 型 X 射线衍射(XRD)分析仪和美国 Hitachi 公司的 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分别分析陶瓷样品的晶体结构和微观形貌。采用中国科学院声学所 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量样品的压电常数 d_{33}。采用美国 Agilent 公司 4294A 型精密阻抗分析仪测量样品的介电温谱曲线。采用德国 aixACCCT 公司 TF analyzer2000 铁电仪测量样品的电滞回线。采用美国 Ocean Optics 公司 USB4000 型微型光纤光谱仪获得陶瓷样品的上转换发光光谱。

2　结果与讨论

2.1　物相和显微结构分析

图 1 为 NKBN–*x*Ho^{3+}陶瓷在室温下的 XRD 谱。图 1a 为 NKBN–*x*Ho^{3+}陶瓷样品 2θ 衍射角在 20°~50°范围的 XRD 谱。由图 1a 可见，所有样品的衍射峰均与 $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 的衍射峰相匹配(JCPDS 42-0397)，所有样品的 XRD 最强衍射峰对应的晶面指数均为(115)，与铋层状结构陶瓷最强峰晶面指数(112*m*+1)一致，表明所有样品均生成了 *m*=2 的铋层状结构[17]。



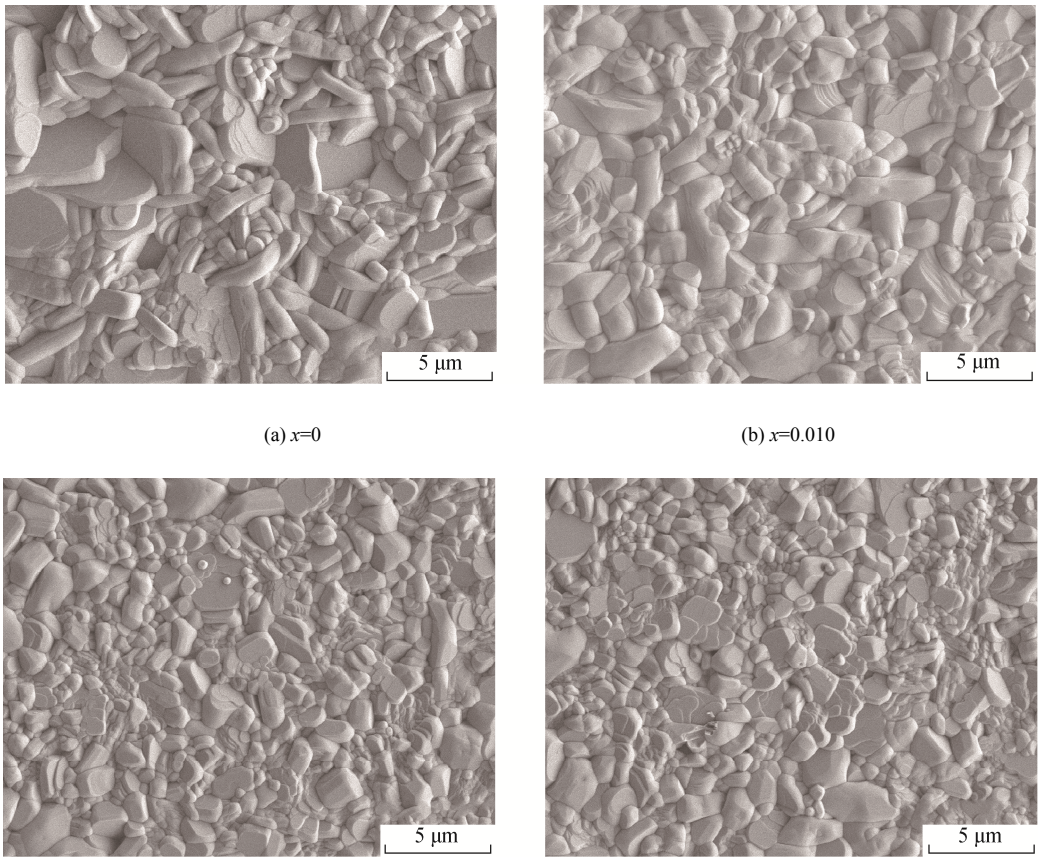
(a) 2θ=20°–50°　　(b) 2θ=28°–30°

图 1　室温下 NKBN–*x*Ho^{3+}陶瓷样品的 XRD 衍射谱

Fig. 1　XRD patterns of $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5-x}Ho_xNb_2O_9$ (NKBN–*x*Ho^{3+}) ceramic samples at room temperature

图 1b 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品 2θ 衍射角在 28°~30°范围内的 XRD 谱。从图 1b 可见，随着 Ho^{3+}掺杂量的增加，样品的衍射峰未出现明显的偏移，这可能与 Ho^{3+}(0.118 nm，CN=12)和 Bi^{3+} (0.120 nm，CN=12)的离子半径接近且掺杂量较小有关(CN 为配位数)[12–14]。

图 2 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷热腐蚀后的扫描电子显微镜照片。从图 2 可见，所有样品均呈现片状结构形貌，这是由于铋氧层的存在，限制了晶粒沿 c 轴方向的生长，使得晶粒沿 a-b 面方向生长速度大于沿 c 轴方向的生长速度[19–20]。氧空位能够有效的促进晶格内氧离子的运输，进而促进晶粒或者晶界的扩散并加速晶粒尺寸生长[21]。对比纯 NKBN 体系，Ho^{3+}的掺入导致晶粒尺寸减小，这可能是由于 Ho^{3+}掺杂降低了氧空位浓度，进而抑制了晶粒的增长。



(a) x=0 (b) x=0.010

(c) x=0.020 (d) x=0.030

图 2 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品的 SEM 照片

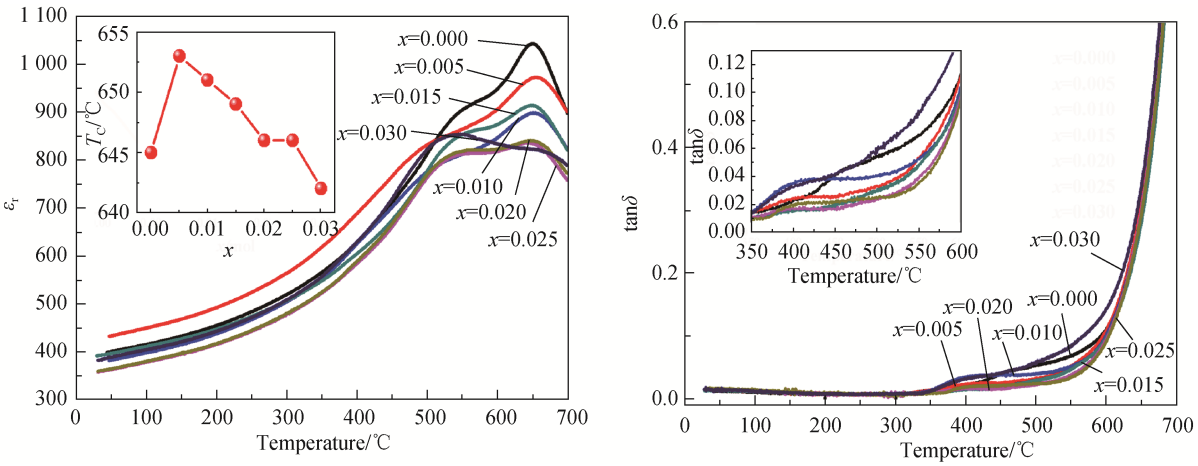
Fig. 2 SEM images for NKBN–xHo^{3+} ceramics

2.2 介电性能

图 3a 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品在 100 kHz 下的介电温谱。由图 3a 可见，随着 Ho^{3+}含量的增加，介电常数峰值总体呈降低的趋势。这可能是由于 Ho^{3+}取代部分 Bi^{3+}减弱了 Bi 6s 和 O 2p 轨道的杂化，进而降低了离子极化率，导致介电常数减小[22]。Curie 温度较纯体系略微增加，在 x=0.005 时最高，为 653 ℃。图 3b 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品在 100 kHz 下的介电损耗 tanδ 随温度变化的曲线。由图 3b 可见，当温度低于 350 ℃时所有陶瓷样品的介电损耗均处于较低的水平；但当温度高于 350 ℃时，伴随着温度的升高，样品的介电损耗 tanδ 逐渐增大。对于铋层状陶瓷，介电损耗的高低与烧结过程中 Bi 元素的挥发有关。Bi 元素在高温下易挥发，产生 Bi 空位和氧空位，进而使 NKBN 陶瓷样品的介电损耗提升。该过程可由 Kroger–Vink 缺陷方程式，即：

$$2Bi_{Bi}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow 2V_{Bi}''' + 3V_{O}^{\cdot\cdot} + Bi_2O_3\uparrow \quad (1)$$

Ho^{3+}部分取代 Bi^{3+}在一定程度上抑制 Bi 的挥发，减少了氧空位的产生，从而降低了介电损耗。



(a) ε_r　　(b) tanδ

图 3　100kHz 下 NKBN–xHo^{3+}陶瓷的介电常数 ε_r 和介电损耗 tanδ 随温度的变化曲线

Fig. 3　Temperature dependence of dielectric constant ε_r and dielectric loss tanδ for NKBN–xHo^{3+} measured at 100 kHz

2.3　压电和铁电性能

图 4 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品的压电常数 d_{33} 随组分 x 的变化曲线，图 5 为室温下 NKBN-xHO^{3+}陶瓷样品在最大测试场强 80 kV/cm 下测得的电滞回线。由图 4 可见，陶瓷样品的压电常数 d_{33} 和剩余极化强度 P_r 均随着 Ho^{3+}掺杂量的增加而增大，在 x=0.020 时达到最大值：d_{33}=21.8 pC/N，$2P_r$=1.84 μC/cm^2。

氧空位会在极化过程中对铁电畴的反转形成钉扎，从而恶化陶瓷样品的压电性能。Ho^{3+}取代部分 Bi^{3+}一定程度上抑制了氧空位的形成，削弱了氧空位对铁电畴的钉扎效应，促进了铁电畴的极化反转，进而使 NKBN 陶瓷的剩余极化强度和压电常数增加。

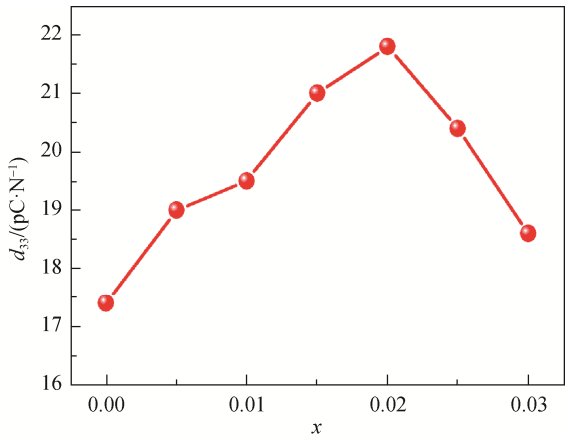
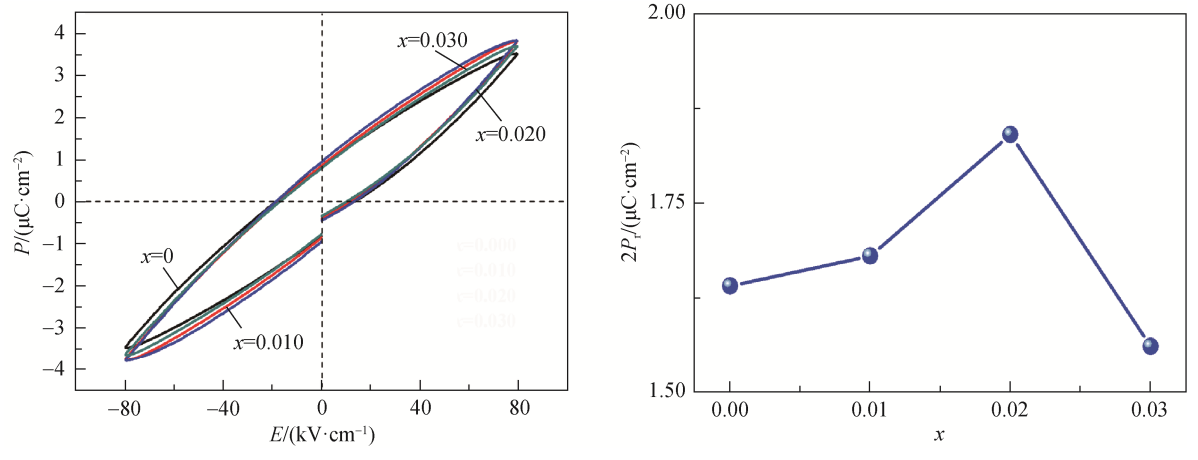


图 4　NKBN–xHo^{3+}陶瓷的压电常数随组分 x 的变化曲线

Fig. 4　Curves of piezoelectric constant varied with x for NKBN–xHo^{3+} ceramics



(a) P　　(b) $2P_r$

图 5　室温下 NKBN–xHo^{3+}陶瓷的电滞回线

Fig. 5　Hysteresis loops of NKBN–xHo^{3+} ceramics at room temperature

2.4　退极化分析

图 6 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品压电常数 d_{33} 随退火温度变化的曲线。从图 6 可见，NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品的 d_{33} 在 400 ℃之前均未产生明显的退极化

现象，其中 NKBN–0.020Ho^{3+}陶瓷的 d_{33} 在退火温度为 400 ℃时还能维持在 21 pC/N 左右，说明 NKBN–0.020Ho^{3+}陶瓷在高温压电领域具有应用前景。

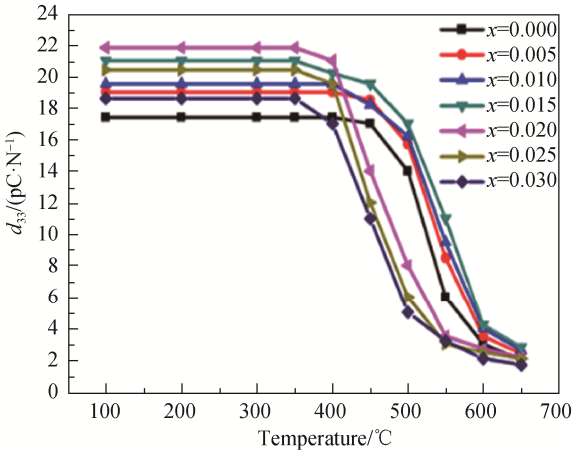
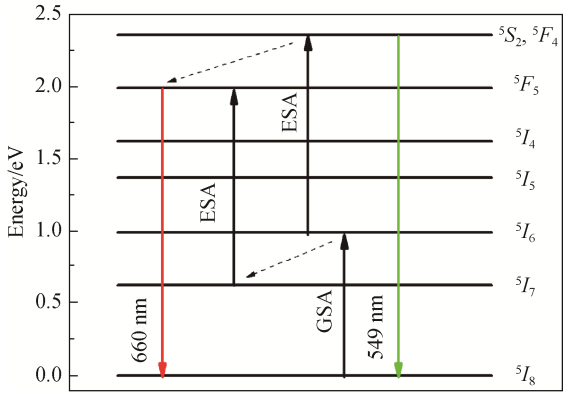


图 6 NKBN–xHo^{3+}陶瓷的压电常数 d_{33} 随温度的变化曲线

Fig. 6 Curves of piezoelectric constant d_{33} for NKBN–xHo^{3+} ceramics varied with temperature

2.5 上转换发光性能

图 7 为 Ho^{3+}离子的上转换荧光发光机理。在 980 nm 激发波长下，Ho^{3+}离子吸收 1 个光子，通过基态吸收，由基态能级 $^5I_8$ 能级跃迁到亚稳态能级 $^5I_6$ 能级，再吸收 1 个激发光子，通过激发态吸收机制，跃迁到激发态 $^5S_2/^5F_4$ 能级，一部分激发态 Ho^{3+}辐射跃迁到基态 $^5I_8$ 能级，在此过程中发出波长 549 nm 左右的上转换绿光。由于较小的能隙作用，另一部分激发态 Ho^{3+}离子通过非辐射弛豫过程至 $^5F_5$ 能级，跃迁到基态 $^5I_8$ 能级，在此过程中发出波长 660 nm 左右的上转换红光[23–27]。

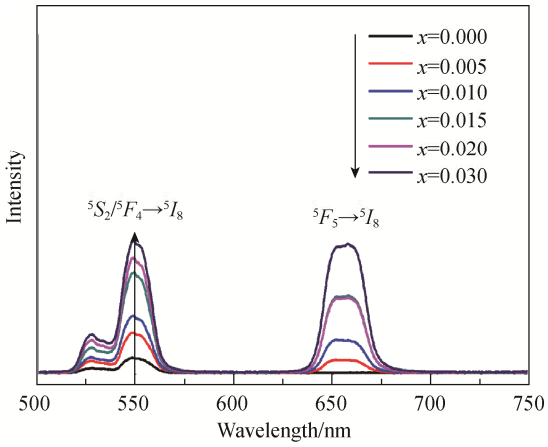


ESA is exicited state absorption; GSA is ground state absorption.

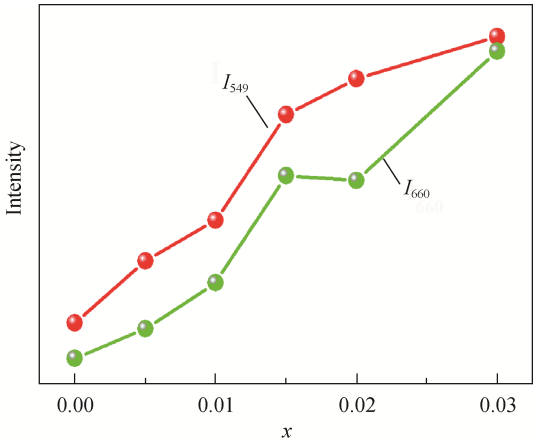
图 7 Ho^{3+}离子上转换发光机理简化能级

Fig. 7 Ho^{3+} ion conversion luminescence mechanism on simplified energy level diagram

图 8 为 NKBN–xHo^{3+}陶瓷样品在 980 nm 波长下的上转换荧光光谱。由图 8 可见，在 500~580 nm 范围内，可看出 2 个明显的上转换绿光发射峰，对应于 Ho^{3+}的 $^5S_2/^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ 能级跃迁，在 640~700 nm 范围内，可以看到 1 个上转换红光发射峰，对应 $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 能级跃迁。随着 Ho^{3+}掺杂量的增加，上转换绿光和上转换红光的发射强度均随着 Ho^{3+}掺杂量的增加而增大，但并未出现浓度淬灭的现象，这可能是由于 Ho^{3+}掺杂浓度较小导致的。



(a) Luminescence intensity with x content



(b) Intensity of I_{549} and I_{660} with x content

图 8 980 nm 波长光激发下 NKBN–xHo^{3+}陶瓷的上转换发射光光谱

Fig. 8 Up-conversion luminescence spectra of NKBN–xHo^{3+} ceramic under 980 nm excitation

稀土掺杂压电陶瓷材料的发光性能对稀土离子周围晶体场对称性变化非常敏感，结构对称性越高，发射光强度越弱[28]。而压电陶瓷的晶体场对称性通常会受到组分、温度、电场等外在因素的影响。为了研究极化电压对 NKBN–xHo^{3+}陶瓷的上转换荧光性能的影响，测试并绘制了 NKBN–0.020Ho^{3+}陶瓷在不同极化环境下由 980 nm 激发光激发得到的上转换荧光光谱，如图 9 所示。由图 9 可见，随着极

化电压的增加，对应 $^5S_2/^5F_4\rightarrow{}^5I_8$ 能级跃迁过程的上转换绿光和对应 $^5F_5\rightarrow{}^5I_8$ 能级跃迁过程的上转换红光均减弱。图 9 中发光强度的降低可能是由于极化条件下 NKBN 陶瓷的晶体结构对称性提高，Ho^{3+} 周围的晶体场对称性也随之提高，进而降低了 Ho^{3+} 的 4*f*–4*f* 电偶极跃迁几率，阻碍了 NKBN 陶瓷的上转换发光过程[29]。

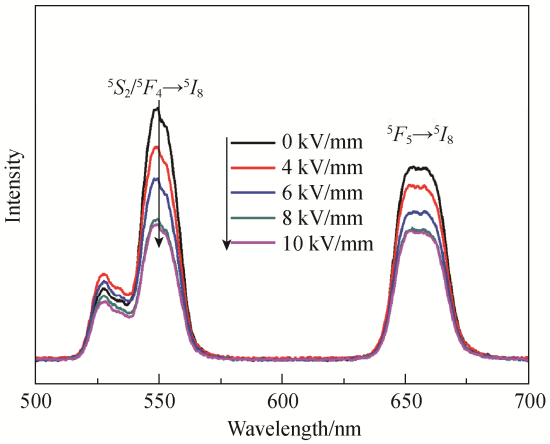


图 9　不同极化电压下 NKBN–0.020Ho^{3+}陶瓷的上转换荧光发光光谱

Fig. 9　Up-conversion luminescence spectra of NKBN–0.020Ho^{3+} ceramics under different polarization voltages

3　结论

1) 通过传统固相法制备了 NKBN–*x*Ho^{3+}新型多功能铁电材料，XRD 谱显示所有样品均生成了单一的 *m*=2 的铋层状结构；Ho^{3+}能够在一定程度上细化 NKBN 陶瓷的晶粒尺寸。

2) 适量 Ho^{3+}取代 Bi^{3+}能够提升陶瓷样品的压电性能和铁电性能。当 *x*=0.020 时，陶瓷的压电常数 d_{33} 和 $2P_r$ 均达到最大值，分别为 21.8 pC/N 和 1.84 μC/cm^2，且 d_{33} 在 400 ℃处理后仍能维持在 21 pC/N。

3) 在波长 980 nm 的激光激发下 NKBN–*x*Ho^{3+}陶瓷样品均呈现出较强的上转换红光和上转换绿光，随着 Ho^{3+}掺杂量的增加，样品的上转换发射光光强逐渐增大；随着极化电压的增加，NKBN–0.020Ho^{3+}陶瓷样品晶体结构对称性提高，发光强度逐渐降低。

参考文献:

[1] SHAO C, LU Y, WANG D, et al. Effect of Nd substitution on the microstructure and electrical properties of $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ piezoceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(14): 3781–3789.

[2] YAO Z, LI H, MA M, et al. Preparation and electrical properties of $SrBi_{2-x}Sm_xNb_2O_9$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Alloys Compd, 2016, 666(2): 10–14.

[3] PENG D, ZOU H, XU C, et al. Er doped $BaBi_4Ti_4O_{15}$ multifunctional ferroelectrics: Up-conversion photoluminescence, dielectric and ferroelectric properties[J]. J Alloys Compd, 2013, 552(9): 463–468.

[4] YAO Z, CHU R, XU Z, et al. Processing and enhanced electrical properties of $Sr_{1-x}(K_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_2Nb_2O_9$, lead-free piezoelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(9): 10619–10623.

[5] TIAN X, QU S, WANG B, et al. Intergrowth bismuth layer-structured $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$-$Bi_4Ti_3O_{12}$ high temperature ferroelectrics ceramics[J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2014, 24(2): 355–359.

[6] GAO D, KWOK K W, LIN D. Microstructure, piezoelectric and ferroelectric properties of Mn-added $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2011, 11(3): S124–S127.

[7] BU S D, PARK B H, KANG B S, et al. Influence of the laser fluence on the electrical properties of pulsed-laser-deposited $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(8): 1155.

[8] PARK B H, HYUN S J, BU S D, et al. Differences in nature of defects between $SrBi_2Ta_2O_9$ and $Bi_4Ti_3O_{12}$[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(13): 1907.

[9] 罗雨涵, 江向平, 陈超, 等. Er^{3+}掺杂对 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ 压电陶瓷电学和光学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(9): 1281–1286.
LUO Yuhan, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(9): 1281–1286.

[10] YAO Q, WANG F, XU F, et al. Electric field-induced giant strain and photoluminescence-enhancement effect in rare-earth modified lead-free piezoelectric ceramics[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(9): 5066–5075.

[11] 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.

[12] LONG C, FAN H. Effect of lanthanum substitution at a site on structure and enhanced properties of new Aurivillius oxide $K_{0.25}Na_{0.25}La_{0.5}Bi_2Nb_2O_9$[J]. Dalton Trans, 2012, 41(36): 11046.

[13] XIAO P, GUO Y, TIAN M, et al. Improved ferroelectric/piezoelectric properties and bright green/UC red emission in (Li, Ho)-doped $CaBi_4Ti_4O_{15}$ multifunctional ceramics with excellent temperature stability and superior water-resistance performance[J]. Dalton Trans, 2015, 44(39): 17366–17380.

[14] DU P, LUO L, LI W, et al. Optical temperature sensor based on upconversion emission in Er-doped ferroelectric $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramic[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(15): 152902.

[15] YU Z, YANG Q, XU C, et al. Upconversion white-light emitting of Tm^{3+} and Er^{3+} codoped oxyfluoride and its achieving mechanism[J]. Mater Res Bull, 2009, 44(7): 1576–1580.

[16] ZHANG Y, HAO J. Color-tunable upconversion luminescence of Yb^{3+}, Er^{3+}, and Tm^{3+} tri-doped ferroelectric $BaTiO_3$ materials[J]. J Appl Phys, 2013, 113(18): 184112.

[17] WANG C M, WANG J F, ZHANG S, et al. Electromechanical properties of A-site (LiCe)-modified sodium bismuth titanate ($Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$) piezoelectric ceramics at elevated temperature[J]. J Appl Phys, 2009, 105(9): 094110–094110–5.

[18] CHAKER C, ABDELMOULA N, GAGOU Y, et al. Study of the $Na_{1-x}Bi_xNb_{1-x}Mn_xO_3$ ceramics by X-ray diffraction, dielectric and Raman spectroscopy[J]. Solid State Commun, 2011, 151(10): 763–767.

[19] WANG C M, WANG J F. Aurivillius phase potassium bismuth titanate: $K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 91(3): 918–923.

[20] 王箴. 化工辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1968: 213–270.

[21] LONG C, CHANG Q, WU Y, et al. New layer-structured ferroelectric polycrystalline materials, $Na_{0.5}Nd_xBi_{4.5-x}Ti_4O_{15}$: Crystal structures, electrical properties and conduction behaviors[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(34): 8852–8864.

[22] WU Y, LIMMER S J, CHOU T P, et al. Influence of tungsten doping on dielectric properties of strontium bismuth niobate ferroelectric ceramics[J]. J Mater Sci Lett, 2002, 21(12): 947–949.

[23] FENG L, SU Q, LI Y, et al. Compositional and thermal effect on upconversion luminescence of Ho^{3+}/Yb^{3+}-codoped oxyfluoride glasses[J]. Spectrochim Acta A, 2009, 73(1): 41–43.

[24] WANG W, QU W, KUISHENG Y, et al. Up-conversion properties of oxy-fluoride glasses co-doped with Ho^{3+} and Yb^{3+}[J]. J Rare Earths, 2006, 24: 187–190.

[25] AZAM M, RAI V K. Ho^{3+}-Yb^{3+}, codoped tellurite based glasses in visible lasers and optical devices: Judd-Ofelt analysis and frequency upconversion[J]. Solid State Sci, 2017, 66: 7–15.

[26] ZHOU B, PUN Y B, LIN H, et al. Judd-Ofelt analysis, frequency upconversion, and infrared photoluminescence of Ho^{3+}-doped and Ho^{3+}/Yb^{3+}-codoped lead bismuth gallate oxide glasses[J]. J Appl Phys, 2009, 106(10): 8595.

[27] 刘天华, 郭壮, 叶松, 等. $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$三掺杂 ZnO 微晶玻璃中的上转换白光[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1507–1512.
LIU Tianhua, GUO Zhuang, YE Song, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1507–1512.

[28] ZHENG M, SUN H, CHAN M K, et al. Reversible and nonvolatile tuning of photoluminescence response by electric field for reconfigurable luminescent memory devices[J]. Nano Energy, 2019, 55: 22–28.

[29] LI W, WANG Z, HAO J, et al. Poling effects on the structural, electrical and photoluminescence properties in Sm doped BCST piezoelectric ceramics[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(42): 11312–11319.