

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{:Sm}^{3+}$ 无铅压电陶瓷的红光发射特性

孙海勤^{1,2}, 张 涛¹, 张奇伟^{1,2}, 张 胤¹

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010; 2. 同济大学 功能材料研究所, 上海 200092)

摘 要: 采用传统的固相反应烧结方法制备了稀土 Sm^{3+} 掺杂的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 无铅压电陶瓷。系统分析了掺杂浓度、烧结温度和离子补偿对发光特性的影响。稀土 Sm^{3+} 离子的加入实现了 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷的红绿光发射, 其激发光波段位于 400~500 nm 范围内, 与已经成熟的蓝光 LED 芯片的发射光谱充分匹配。当烧结温度为 1100℃, Sm^{3+} 离子的掺杂浓度为 0.015 mol 时, 陶瓷样品呈现最强的发光强度。同时, 通过 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 离子进行电荷补偿, 有效提高了陶瓷样品的发光性能, 发光强度随离子半径增大而增强。可见, Sm^{3+} 掺杂的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 材料在光电集成器件中具有很好的应用前景。

关 键 词: 无铅压电陶瓷; 蓝光 LED; 多功能材料

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Red Emission Properties for $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{:Sm}^{3+}$ Lead-free Piezoelectrics

SUN Hai-Qin^{1,2}, ZHANG Tao¹, ZHANG Qi-Wei^{1,2}, ZHANG Yin¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sm^{3+} doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics were fabricated by the conventional solid-state reaction method. Phase and crystallinity of the synthesized materials were investigated by X-ray diffraction (XRD). The influences of the Sm^{3+} dopant concentration, sintering temperature and charge compensation on photoluminescence properties were systematically investigated. The results showed that the $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics realized red-green emission by additives of Sm^{3+} ions, and the excitation bands were well adaptable to the emission band of commercial blue light-emitting diodes. The emission intensities were strongly dependent on the dopant concentration and sintering temperature with the optimal value at 0.015 mol and 1100℃, respectively. The enhanced luminescence was observed for the Li^+ , Na^+ and K^+ doped compositions as compensators compared to the host matrix with only Sm^{3+} ions, indicating that host activator energy transfer of Sm^{3+} could be responsible for this enhancement. Among the compensators of Li^+ , Na^+ and K^+ ions, the K^+ compensated $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Sm}^{3+}$ samples showed the remarkable improvement in photoluminescence properties. Hence, the Sm^{3+} doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics as a multifunctional material may have significantly technological promise for optical-electro integration devices.

Key words: lead-free piezoelectric ceramics; blue light-emitting diodes (LED); multifunctional material

近年来,随着新材料科学和技术的不断发展,以铁电和压电体为基础,通过掺杂开发具有光-电多以及各种电子器件功能化、小型化和智能化的要求,功能特性的先进材料已经引起各国研究者的关注^[1-2]。

收稿日期: 2013-11-18; 收到修改稿日期: 2014-01-12

基金项目: 内蒙古科技大学创新基金(2012NCL006, 2012NCL002); 中国博士后科学基金(2013M540384)

Innovation Funds of Inner Mongolia University of Science & Technology (2012NCL006, 2012NCL002); National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (2013M540384)

作者简介: 孙海勤(1982-), 女, 讲师. E-mail: a8082sz@imust.edu.cn

通讯作者: 张奇伟, 讲师. E-mail: zqw8000@imust.edu.cn

一些国内外的专家学者,对无铅压电材料的发光性能进行了探索性研究。通过引入稀土离子,某些无铅压电材料在压电性能不恶化的同时,具有良好的荧光特性,使其应用于更多的领域,如光电集成器件等^[3]。2005 年, Wang 等^[2]报道了 Pr^{3+} 掺杂的无铅压电陶瓷体系 $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 具有光-机-电多重功能; 2007 年, Wu^[4] 和 Chen^[5] 等发现 Er^{3+} 掺杂的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BNT})$ 具有上转换发光性质及良好的压电性能。本课题组对稀土 Pr^{3+} 掺杂的无铅压电陶瓷 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3(\text{BNT})$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3(\text{KNN})$ 进行了初步研究,发现少量稀土 Pr^{3+} 掺杂的 BNT 和 KNN 陶瓷同时具有压电性能和发光性能^[3,6]。然而,弱的发光效率限制了其在光-电多功能器件中的应用。

钛酸铋钠 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)(\text{BNT})$ 因其具有居里温度高(320°C),机电耦合系数各向异性大、烧结温度低、声学性能好等特性,是最有可能取代 PZT 的无铅压电陶瓷材料体系之一^[7]。另外,在 BNT 基体中, Bi^{3+} 离子本身还可以作为发光中心或者是敏化剂,用于制备多种荧光物质,这就为制备稀土掺杂 BNT 基铁电材料并研究其发光特性和开发其光电多功能性提供了可能性^[8]。本工作将 Sm^{3+} 引入到 BNT 基体中,系统探究 Sm^{3+} 掺杂浓度、烧结温度对发光性能的影响,并通过 A 位离子的电荷补偿 (Li^+ 、 K^+ 、 Na^+),获得了 BNT: Sm^{3+} 体系显著增强的发光性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

本系列实验按分子式: $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ ($\text{BNT}:x\text{Sm}^{3+}$) ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.020$) 和 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-2x}\text{Sm}_x\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.015, \text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 称取原料粉末,其中选取 Na_2CO_3 (99.9%), K_2CO_3 (99.99%), Li_2CO_3 (99.99%), Bi_2O_3 (99%), TiO_2 (99%) 和 Sm_2O_3 (99.9%) 为起始原料。原料称取后混合,加入无水乙醇在研钵中研磨,烘干得到粉体;然后置于氧化铝坩埚中预烧,预烧温度为 820°C 保温 4 h;再将预烧粉料研磨后,采用质量百分含量为 8%~10% 聚乙烯醇 PVA 的粘结剂对粉料进行造粒、排粘和烧结。烧结温度为 1100°C ,保温 2 h。

1.2 性能测试

用荷兰 PANalytical 公司生产的 $\chi^{\text{Pert PRO}}$ 型 X 射线衍射仪分析样品的相结构;使用日本 Hitachi 公司生产的 F-4600 型荧光分光光度计进行的发光谱

和发射光谱测试,样品均磨成相同厚度进行发光性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是在 1100°C 保温 2 h 制备的不同 Sm^{3+} 掺杂含量的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ 的 XRD 图谱,图中各衍射峰所处的位置与标准的衍射图谱相一致 (PDF#46-0001), 各组分的陶瓷样品均呈现为单一的三方-四方共存的 ABO_3 型钙钛矿晶体结构,在 XRD 的探测极限范围内,没有发现第二相,表明 Sm^{3+} 离子掺杂量不大于 0.02 mol 时, Sm^{3+} 已经进入 BNT 晶格,形成固溶体,因而并没有显著改变 BNT 的晶格结构。

2.2 组分对 BNT 陶瓷发光性能的影响

图 2 给出了室温下测得 BNT:0.015 Sm^{3+} 陶瓷样品的激发光谱和发射光谱。在 601 nm 波长光的激发下,样品激发谱显示具有 400~500 nm 宽带激发,对应着 Sm^{3+} 的 f 层电子的基态 $^6\text{H}_{5/2}$ 到激发态 $^4\text{G}_{7/2}$ 、 $^4\text{P}_{5/2}$ 、 $^6\text{P}_{5/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 的跃迁。400~500 nm 之间的尖锐线谱可以归因于 Sm^{3+} 离子的 4f 电子组态中电子从基态 $^6\text{H}_{5/2}$ 到激发态的 f-f 跃迁窄带吸收。已有研究表明,位于 $\lambda < 340$ nm 的激发一般属于 $\text{O}^{2-}(2\text{p})\text{-Ti}^{4+}(3\text{d})/\text{Bi}^{3+}(6\text{p})$ 间的电荷迁移,而在本实验中,最高激发能量位于 355 nm,这就预示着价带到导带的 $\text{O}^{2-}(2\text{p})\text{-Ti}^{4+}(3\text{d})/\text{Bi}^{3+}(6\text{p})$ 间的电荷迁移不充分,需通过多光子弛豫、交叉弛豫等弛豫过程将能量传递给较低能级的激发态^[9-10]。根据 Sm^{3+} 能级分布示意图,400~500 nm 之间的尖锐线谱可以归因于 Sm^{3+} 内部的 4f 电子组态中电子从基态 $^6\text{H}_{5/2}$ 到 $^4\text{G}_{7/2}$ 、 $^4\text{P}_{5/2}$ 、 $^6\text{P}_{5/2}$ 、

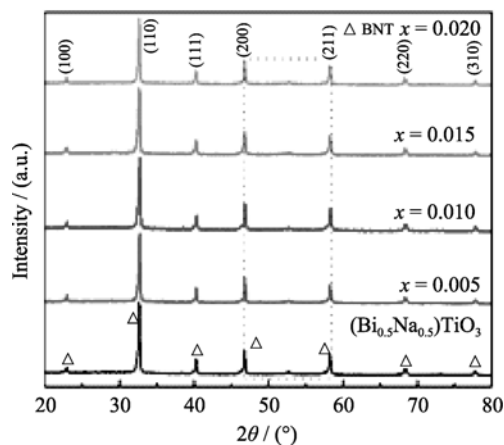


图 1 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ 体系陶瓷样品在的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ ceramics

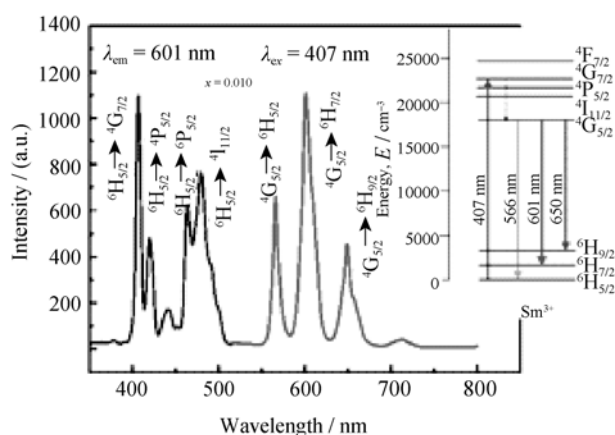


Fig. 2 Room temperature PL and PLE spectra of BNT:0.015Sm³⁺ ceramic
Inset is the energy level diagram of Sm³⁺

$4I_{11/2}$ 的 f-f 跃迁窄带吸收, 其中位于 407、420、464 和 480 nm 的较强窄带吸收峰分别对应于 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ 、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}$ 、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ 和 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的转换。而且, BNT:xSm³⁺陶瓷体系的激发光谱涵盖了所有商业用蓝光 LED 芯片的发射光谱(450~470 nm)^[11], 表明 Sm³⁺掺杂 BNT 可望作为蓝光 LED 激发的白光 LED 用红色荧光粉。

样品的发射光谱可以大致分为三部分：位于 545~580 nm 范围内的绿光发射、位于 580~700 nm 范围内的红光发射和位于 723~753 nm 范围内的非常弱的近红外发射，其中位于 566、601、650 nm 的发射峰分别对应于 Sm^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 的跃迁发射。它们都属于 Sm^{3+} 离子的 f-f 跃迁特征发射，发射光谱中最强的发射峰位于 601 nm，发射光谱中较窄的线状峰显示出位于 407、464 和 480 nm 吸收峰能量的高转换率。

Sm^{3+} 掺杂 BNT 样品发光强度的强弱与掺杂离子的浓度有很大的关系。图 3 给出了不同 Sm^{3+} 掺杂量 BNT 样品的发射光谱图,从图中可以看出,随着 Sm^{3+} 掺杂量的增加,发射峰强度呈现先增加后降低的趋势。当 Sm^{3+} 掺杂量为 0.015 mol 时, BNT 样品的发光强度最大。但是,当 Sm^{3+} 掺杂量达到一定值($x=0.015$)后,再增加 Sm^{3+} 掺杂量将会导致浓度猝灭效应,从而降低发光强度。从图 3 插图中可以直观地看出 $\text{BNT}:x\text{Sm}$ 陶瓷样品的浓度猝灭效应,这主要是由于激活剂浓度(Sm^{3+} 的含量)在基质晶格中达到一定值时, Sm^{3+} - Sm^{3+} 间的相互作用增强致使它们之间的距离变小,一部分能量转移到猝灭中心,从而导致发光强度降低^[12]。

图 4 给出了不同烧结温度对 BNT:0.015Sm³⁺样

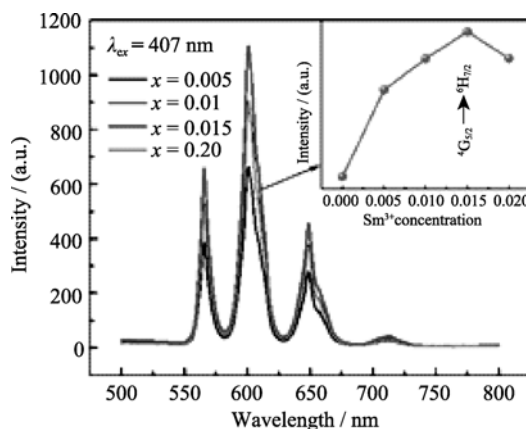


图 3 不同 Sm^{3+} 掺杂量 BNT 样品的发射光谱图
Fig. 3 PL spectra of $\text{BNT}:\text{xSm}^{3+}$ with different concentrations of Sm^{3+}
Inset is the emission intensity vs Sm^{3+} concentrations

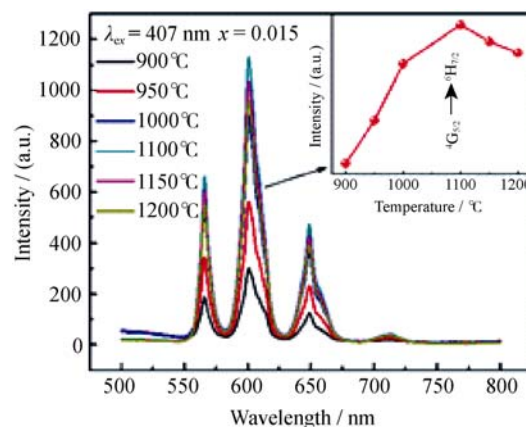


Fig. 4 PL spectra of BNT:0.015Sm³⁺ sintered at different temperatures
Inset is the relationship between emission intensity and sintering temperature

品发光强度的影响。同样在 407 nm 波长光的激发下, 发光强度明显不同。BNT:0.015Sm³⁺陶瓷样品发射光强度随烧结温度的升高而增强, 并在 1100℃ 达到最佳值。进一步提高材料的烧结温度, 发光强度会下降, 这种现象可以通过陶瓷材料的结晶程度来解释。从 900℃ 到 1100℃ 之间, 随着烧结温度的升高, 致密度越来越高, 样品的结晶度越来越好。不同温度烧结得到的 BNT:0.015Sm³⁺样品的 XRD 图谱如图 5 所示, 从图中可以明显看出, 当烧结温度从 900℃ 升高到 1100℃ 时, (110)晶面衍射峰的相对强度呈现增强的趋势, 意味着样品的结晶度提高, 这也是其发光性能逐渐变好的原因。但是, 进一步提高烧结温度, 陶瓷样品呈现出过烧的迹象并存在一定程度的熔化, 同时伴随衍射峰相对强度的减弱, 进而导致发光性能的下降^[13]。

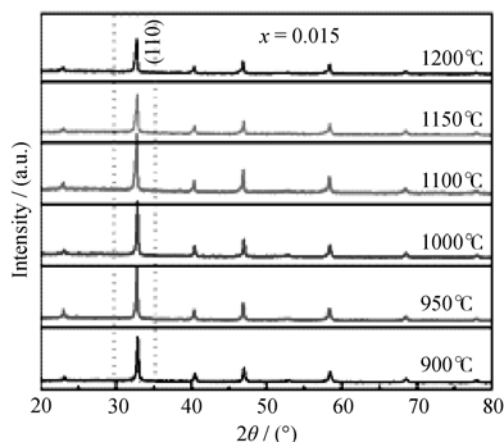


图 5 不同温度烧结得到的 BNT:0.015Sm³⁺样品的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of BNT:0.015Sm³⁺ samples sintered at different temperatures

2.3 离子补偿(Li⁺, Na⁺, K⁺)对 BNT:Sm³⁺陶瓷发光性能的影响

图 6 为陶瓷样品(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sm_xM_xTiO₃ ($x=0.015$, M= Li、Na、K)在 407 nm 波长光激发下的发射光谱,从图中可以看出,所有样品均表现为 Sm³⁺的特征发射峰,发射光谱强度随掺杂离子半径的增加而增强(Li⁺<Na⁺<K⁺)。这与 Yang 等^[14]在 CaMoO₄:Pr³⁺荧光粉中观察到的现象相类似,发射光强的增强可以归因于电荷补偿作用。当 Sm³⁺替代 A²⁺位离子,即形成(Bi_{0.5}Na_{0.5})²⁺时,将会产生正电荷缺陷 Sm_A⁺,这不利于能级的跃迁发射;而当碱金属离子 M⁺占据(Bi_{0.5}Na_{0.5})时,将通过补偿作用减少 Sm_A⁺缺陷,由于半径的不同,它们所起的作用将有所不同。从本实验结果中可以得出掺杂离子半径越大,对发光强度的增强效果越好。

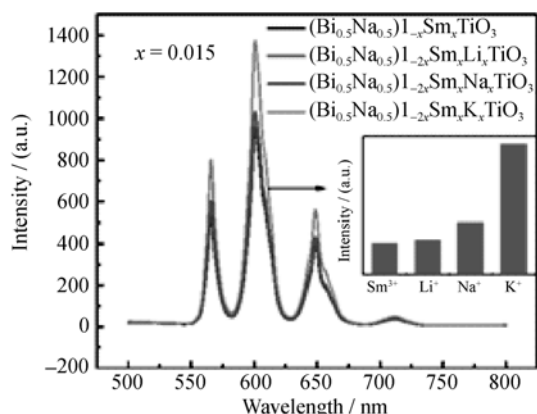


图 6 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sm_xM_xTiO₃ ($x=0.015$, M= Li、Na、K)样品的发射光谱
Fig. 6 Room temperature PL spectra of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}Sm_xM_xTiO₃ ($x=0.015$, M= Li, Na, K) samples

3 结论

采用高温固相法制备了 BNT: x Sm³⁺体系陶瓷 ($0 \leq x \leq 0.02$), 系统研究了 Sm³⁺掺杂浓度、烧结温度以及电荷补偿对发光性能的影响。结果表明:

1) 引入 Sm³⁺使原本不发光的 BNT 陶瓷实现了红绿光发射, 其激发光波段位于 400~500 nm 范围内, 与已经成熟的蓝光 LED 芯片的发射光谱充分匹配。

2) 当 Sm³⁺掺杂浓度达到 $x=0.015$, 且烧结温度为 1100°C 时, BNT: x Sm³⁺获得最佳的发光强度。

3) 通过电荷补偿大大提高了材料的发光强度, 发光强度随掺杂离子半径的增加而增强(Li⁺<Na⁺<K⁺), 尤其采用 K⁺补偿的发射光强度最强。

参考文献:

- [1] RYU H, SINGH B K, BARTWAL K S, *et al.* Novel efficient phosphors on the base of Mg and Zn co-doped SrTiO₃:Pr³⁺. *Acta Mater.*, 2008, **56**: 358–363.
- [2] WANG X S, XU C N, YAMADA H, *et al.* Electro-mechano-optical conversions in Pr³⁺-doped BaTiO₃-CaTiO₃ ceramics. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 1254–1258.
- [3] SUN H Q, PENG D F, WANG X S, *et al.* Green and red emission for (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃:Pr ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**: 046102–1–3.
- [4] WU M J, LU Y Q, LI Y X, *et al.* Structural and electrical properties of Er₂O₃-doped Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(11): 3642–3645.
- [5] CHEN S, WU M J, AN L Q, *et al.* Strong green and red upconversion emission in Er³⁺-doped Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(2): 664–666.
- [6] SUN H Q, PENG D F, WANG X S, *et al.* Strong red emission in Pr doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**: 016102–1–3.
- [7] SMOLENKII G A, ISUPOV V A, AGRANOVSKAYA A I, *et al.* New ferroelectrics of complex composition. *Soviet. Physics Solid State*, 1961, **2**(11): 2651–2654.
- [8] DATTA R. Bismuth in yttrium vanadate and yttrium europium vanadate phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**: 1057–1063.
- [9] RUAN K, CHEN X, LIANG T, *et al.* Photoluminescence and electrical properties of highly transparent (Bi,Eu)₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films on indium-tin-oxide-coated glass substrates. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(7): 074101–1–3.
- [10] BOUTINAUD P, CAVALLI E, VELCHURI R. Luminescence properties of K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃:Pr and Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃:Pr. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**: 075502–1–7.
- [11] NAKAMURA S, SENOH M, MUKAI T. High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 2390–2392.
- [12] NAIK RC, KARANJIKAR NP, RAZVI M. Concentration quenching of fluorescence from ¹D₂ state of Pr³⁺ in YPO₄. *J. Lumin.*, 1992, **54**: 139–144.
- [13] WANG W N, WIDIYASTUTI W, OGI T, *et al.* Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 1723–1730.
- [14] YANG X Y, LIU J, YANG H, *et al.* Synthesis and characterization of new red phosphors for white LED applications. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**: 3771–3774.