

Er³⁺掺杂弛豫铁电材料 PMNT 的单晶生长与性能表征

向军涛¹, 杜鹏², 罗来慧², 方义权¹, 赵学洋¹, 胡旭波¹, 陈红兵¹

(宁波大学 1. 宁波市新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地, 材料科学与工程研究所; 2. 理学院物理系, 宁波 315211)

摘要: 按照 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.26PbTiO₃-0.03Pb(Er_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 化学式所示组分比例, 采用分步高温固相反应合成出 Er³⁺掺杂 PMNT 多晶, 通过熔体坩埚下降法生长出尺寸 $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的 Er³⁺掺杂 PMNT 晶体, Er³⁺离子以三元固溶体组元方式被掺杂进入钙钛矿相铁电体晶格; 测试了 Er³⁺掺杂 PMNT 晶片的介电、压电与铁电性能以及上转换发光性能。结果表明, Er³⁺掺杂 PMNT 晶体呈现跟三方相纯 PMNT 晶体相近的介电、压电与铁电性能; 在 980 nm 激发光作用下, 该掺杂晶体呈现出 Er³⁺离子特有的较强上转换荧光发射, 并且极化后掺杂晶体的上转换发光强度得到增强。

关键词: Er³⁺掺杂 PMNT 晶体; 单晶生长; 坩埚下降法; 电学性能; 上转换发光

中图分类号: Q77 文献标识码: A

Growth and Characterization of Er³⁺-doped Relaxor-based Ferroelectric Crystal PMNT

XIANG Jun-Tao¹, DU Peng², LUO Lai-Hui², FANG Yi-Quan¹, ZHAO Xue-Yang¹, HU Xu-Bo¹, CHEN Hong-Bing¹

(1. State Key Base of Functional Material & Its Preparation Science, Institute of Materials Science & Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Physics Department, Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: According to the molar ratio of 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.26PbTiO₃-0.03Pb(Er_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Er³⁺-doped PMNT polycrystalline material was prepared by two-step solid-state synthesis at elevated temperature. Er³⁺-doped PMNT relaxor-based ferroelectric crystal with size of $25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ was grown from the stoichiometric melts by vertical Bridgman method. In the ferroelectric crystal with perovskite structure, Er³⁺ ions were doped into the crystal lattice *via* one composition of the ternary solid solution compound. The dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties and up-conversion emission performance of Er³⁺-doped PMNT crystal wafers were investigated systematically. It is verified that Er³⁺-doped PMNT crystal presents the similar electrical properties to those of undoped PMNT crystal. Under the excitation of 980 nm, the crystal also exhibits a strong up-conversion fluorescence emission characteristic to Er³⁺ ions doped in the medium, and the emission intensity will be enhanced after being poled.

Key words: Er³⁺-doped PMNT crystal; crystal growth; vertical Bridgman method; electrical properties; up-conversion emission

收稿日期: 2014-05-28; 收到修改稿日期: 2014-07-17

基金项目: 浙江省重大科技计划优先主题(2009C11144); 国家自然科学基金(61378068); 宁波大学王宽城幸福基金; 浙江省压电频率电子元器件技术与应用创新团队(2009R50025); 宁波市光电功能材料及器件创新团队(2009B21007) Key Science and Technology Program of Zhejiang Province, China (2009C11144); National Natural Science Foundation of China (61378068); K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University; Zhejiang Innovation Team of Technology and Application for Electronic Devices of Piezoelectric Frequency (2009R50025); Ningbo Innovation Team of Opto-electronic Functional Materials and Devices (2009B21007)

作者简介: 向军涛(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: junot@sina.com

通讯作者: 陈红兵, 研究员. E-mail: chenhongbing@nbu.edu.cn

弛豫铁电单晶比弛豫铁电陶瓷和其它铁电体材料具有更加优异的压电性和热释电性能,近十年来,国内外压电材料界围绕弛豫铁电单晶材料的研究开发取得了重要进展,在高性能压电换能器和红外热释电探测器领域得到了许多实际应用。近年来,最新文献报道了关于稀土掺杂的氧化物铁电体材料的光电特性研究^[1-3],表明具有良好压电性的稀土掺杂铁电材料也可具有很好的上转换发光强度,且上转换发光与铁电体的压电性存在某种内在联系,利用这种内在联系有望拓展铁电单晶材料在上转换激光领域的新应用。王旭生等^[1]发现,掺杂稀土 Er^{3+} 可以有效提高 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电陶瓷的压电和铁电性能,且使其具有较强的上转换发光性能。另有研究表明^[4-5],利用稀土掺杂铁电体材料中的逆压电效应,通过电场来调制基质材料介质的晶体场可成为探索增强稀土上转换发光的有效途径。郝建华等^[5]指出,通过对稀土 Er/Yb 共掺的 BaTiO_3 铁电薄膜施加外加电场,发现该体系的上转换发光得到了明显提高。此外,利用弛豫铁电单晶丰富的相结构以及电场诱导的巨大应变,有望提高稀土掺杂弛豫铁电单晶材料的上转换发光效率。

PMNT单晶作为一种二元固溶体组成的典型弛豫铁电体材料,它在准同型相附近具有很高的压电常数,而且该材料表现出较为丰富的结晶相结构及规律性变化,在电场作用下,它可以从三方相转变成单斜相、正交相以及四方相等^[6],且其晶体介质能够诱导产生高达1.8%的超大应变。稀土掺杂PMNT单晶成为探究光电多功能特性的良好材料载体,而迄今尚未见稀土掺杂PMNT单晶的上转换发光的研究报道。基于此,本工作开展了稀土掺杂PMNT材料的单晶生长与光电性能的研究,通过分步固相合成方法制备出稀土 Er^{3+} 掺杂PMNT多晶,采用熔体坩埚下降法生长出较大尺寸的钙钛矿相 Er^{3+} 掺杂PMNT单晶,测试了所生长单晶样品的介电、压电与铁电性能参数,并就单晶样品的上转换发光性能进行了分析表征。

1 实验方法

1.1 多晶合成

以高纯氧化物试剂(纯度99.9%以上)为原料,进行 Er^{3+} 掺杂PMNT单晶生长用多晶料的分步固相合成:首先, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 Nb_2O_5 按化学计量比成分配制混合料A, Er_2O_3 与 Nb_2O_5 按等摩尔量比配制混合料B,分别将混合料A、B在1100℃下烧结6 h合成出前驱体 MgNb_2O_6 、 ErNbO_4 ;然后根据

$0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.26\text{PbTiO}_3-0.03\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 摩尔配比,将 PbO 、 TiO_2 、 MgNb_2O_6 和 ErNbO_4 四种组分进行充分地研磨混合,再在850℃下烧结6 h,即可得到浅土黄色的 Er^{3+} 掺杂PMNT多晶料。

1.2 单晶生长

采用上述固相合成法制备的 Er^{3+} 掺杂PMNT多晶料,在自行设计制造的坩埚下降炉中进行 Er^{3+} 掺杂PMNT单晶生长。在 $\phi 25\text{ mm} \times 240\text{ mm}$ 规格的圆筒形铂坩埚中,底端放置 $\phi 24.6\text{ mm} \times 38\text{ mm}$ 、取向为(110)的PMNT籽晶圆棒状籽晶以引导单晶生长,籽晶以上填充所合成的多晶料,用圆形盖片对铂坩埚顶部加以焊接密封。将坩埚安装于刚玉引下管内并置于单晶生长炉膛内适当高度,缓慢升高炉体控制温度至1360~1380℃,待坩埚下部籽晶与上部熔体实现熔接后,由单板机程序控制下降装置以0.4~0.6 mm/h平稳下降。随着坩埚从高温区到低温区匀速下降,坩埚内晶体逐渐自下而上从熔体中析出。

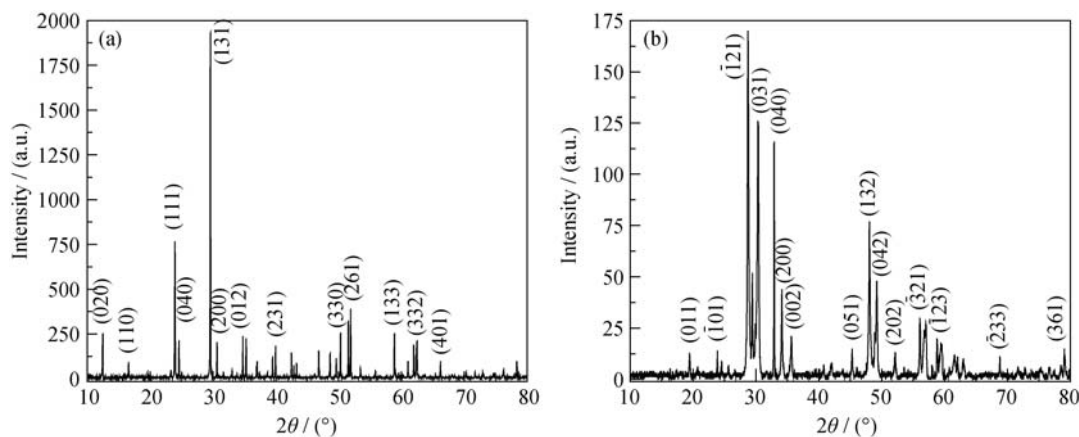
1.3 分析表征

对前驱体 MgNb_2O_6 和 ErNbO_4 、 Er^{3+} 掺杂PMNT多晶和所生长单晶样品,应用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪进行物相分析。从所生长单晶毛坯垂直于晶体轴向切割晶片,对所获晶片进行细磨处理后,刷镀银膜作为电极,在600℃下进行2 h的烧结处理,再将晶片置于40~80℃硅油中,在10 kV/cm电场中进行极化处理。采用Agilent 4294A型阻抗分析仪测试晶片的介电温谱,测试温度范围20~300℃;采用中科院声学所出品ZJ-3AN型准静态压电测试仪测试晶片的压电常数 d_{33} ;采用RT Premier II型精密铁电分析仪测试晶片的电滞回线,使用1 Hz测试频率,其最大施加电场分别为5、6 kV/cm。采用UV-VIS-NIR型分光光度计测试晶片的吸收光谱;采用lambda950型紫外-可见近红外分光光度计测试晶片极化前后的透射光谱;采用Ocean Optics USB4000光谱仪测定晶片极化前后在980 nm激发光作用下的上转换发射光谱。

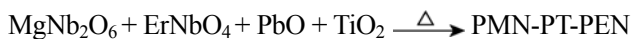
2 结果与讨论

2.1 物相分析

由 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Nb_2O_5 经固相反应合成 MgNb_2O_6 ,由 Er_2O_3 和 Nb_2O_5 经固相反应合成 ErNbO_4 ,所获两种固相反应产物皆为白色多晶粉末。图1(a)与图1(b)分别为前驱体 MgNb_2O_6 和 ErNbO_4 的X射线粉末衍射图谱,二者分别与 MgNb_2O_6 和 ErNbO_4 的标准图谱数据吻合,证明所合成前驱体化合物分

图1 前驱体 MgNb_2O_6 (a)和 ErNbO_4 (b)的 XRD 图谱Fig. 1 XRD patterns of the precursors MgNb_2O_6 (a) and ErNbO_4 (b)

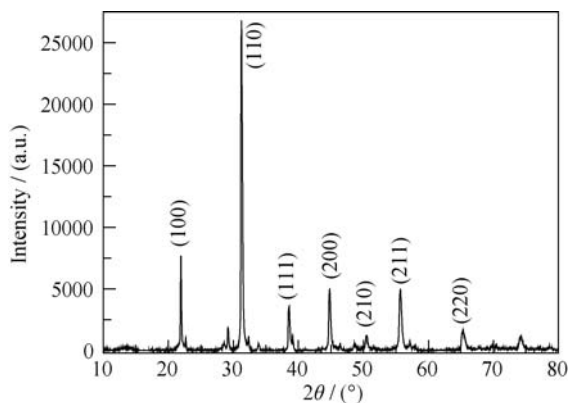
别为 MgNb_2O_6 和 ErNbO_4 。按照预先设定的化学计量摩尔配比, 以 ErNbO_4 和 MgNb_2O_6 为前驱体, 再添加适当比例的 PbO 和 TiO_2 , 在高温烧结条件下发生如下固相反应, 即可得到土黄色的 Er^{3+} 掺杂 PMNT 多晶。



按照预先设定的合成产物的化学计量组成, 本实验所合成的 Er^{3+} 掺杂 PMNT 多晶实际上是一种三元固溶体, 其化学组成为 $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.03\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.26\text{PbTiO}_3$, 亦可简写为 PMN-PEN-PT, 其组成类似于其它三元固溶体如 PMN-PIN-PT^[7-8], 稀土 Er^{3+} 离子是以三元固溶体组元 $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的方式被均匀掺杂进入晶格。图2为 Er^{3+} 掺杂 PMNT 多晶的 XRD 图谱, 其特征衍射峰表明所合成固溶体多晶具有钙钛矿结构, 跟 PMN-PIN-PT 等钙钛矿结构三元固溶体多晶极为相似。

2.2 单晶形貌

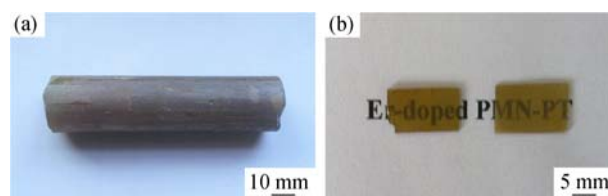
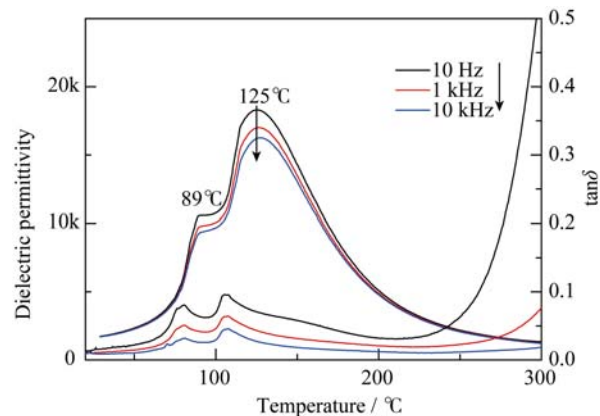
通过熔体坩埚下降法生长出较大尺寸的 Er^{3+} 掺杂 PMNT 单晶, 图3(a)和图3(b)分别为所获 $\phi 25\text{mm} \times 100\text{mm}$ 尺寸的单晶毛坯以及其晶片样品。

图2 Er^{3+} 掺杂 PMNT 多晶的 XRD 图谱Fig. 2 XRD pattern of Er^{3+} -doped PMNT polycrystalline material

此晶片经细磨处理后, 在可见光区具有一定光学透过性, 外观呈现较为均匀土黄玉色, 略呈被掺杂 Er^{3+} 离子特有的粉红色, 表明 Er^{3+} 离子已经固溶进入介质晶格。实验中采用固相反应预先合成的固溶体多晶料在封闭坩埚中进行单晶生长, 有利于钙钛矿相晶体的稳定析晶, 并获得组分和性能分布更加均匀的晶体^[9]。

2.3 电学性能

从单晶毛坯切割并加工了(110)取向晶片, 通过高温介电温谱测试系统测试了晶片的介电温谱可借以测试此晶体的介电常数和介电损耗, 并了解晶体在不同温度下的结晶相变。图4为 Er^{3+} 掺杂

图3 Er^{3+} 掺杂 PMNT 的单晶毛坯(a)和晶片(b)Fig. 3 Single crystal boule (a) and wafers (b) of Er^{3+} -doped PMNT图4 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的介电温谱Fig. 4 Temperature dependance of dielectric permittivity and dielectric loss of Er^{3+} -doped PMNT crystal wafer

PMNT 晶片的介电温谱, 由图可见介电温谱在 89°C 和 125°C 出现两个介电峰值, 说明此晶体介质随环境温度升高发生了两个结晶相变, 两个介电峰分别对应其三-四方相变与四方-立方相变引起的介电参数变化, 表明此单晶的三方-四方相转变温度 T_{rt} 在 89°C 左右, 而居里温度 T_c 达到 125°C 左右, 还测量出此晶体的室温介电常数 ϵ 为 2100, 室温介电损耗 $\tan\delta$ 为 1.6%。

经涂银电极与极化处理, 测得晶片的压电常数 d_{33} 达 730 pC/N 。在最大施加电场 5、6 kV/cm 的条件下, 测得晶片的电滞回线如图 5 所示, 由此测得晶片的矫顽电场 E_c 为 1.6 kV/cm , 剩余极化强度 P_r 为 $33.4 \mu\text{C/cm}^2$ 。所获晶片的介电、压电与铁电性能参数与纯 PMNT 晶体比较, 可以发现 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的电学性能参数跟相关文献报道纯 PMNT 晶体相近^[10-11], 说明掺杂一定浓度的 Er^{3+} 离子对于 PMNT 晶体的介电性能影响不大。

2.4 上转换发光

稀土 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的室温吸收光谱如图 6 所示, 在 $400\sim 1650 \text{ nm}$ 波长范围内, 单晶的吸收光谱出现七个吸收峰, 这些吸收峰的中心波长大致位于

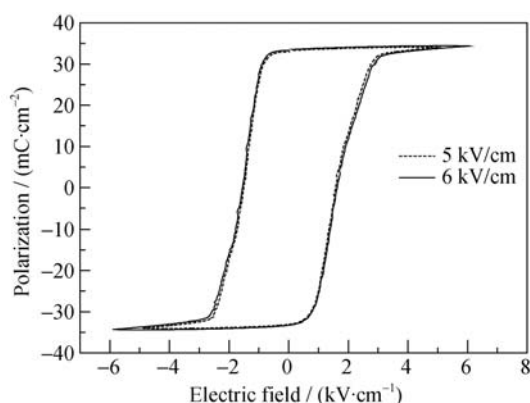


图 5 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的电滞回线

Fig. 5 Polarization hysteresis loops of Er^{3+} -doped crystal wafer

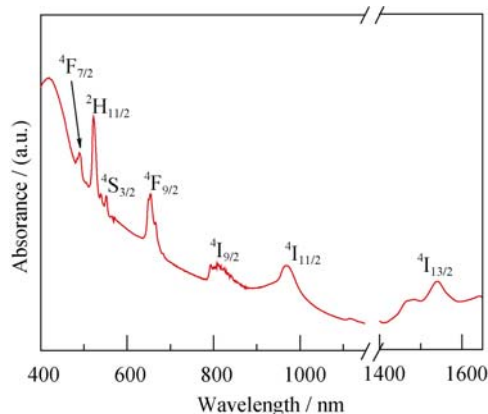


图 6 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的室温吸收光谱

Fig. 6 Room temperature absorption spectrum of Er^{3+} -doped crystal wafer

488、520、550、654、800、980、1534 nm, 分别对应着 Er^{3+} 离子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 到激发态 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁过程的光学吸收, 该吸收光谱也非常接近于 Er^{3+} 离子掺杂其它固体介质^[12-13]。

图 7 给出了稀土 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片室温下极化前后的透射光谱, 从图中可知, Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的透射光谱由七个吸收峰组成, 且其与 Er^{3+} 掺杂其它材料的吸收峰吻合得很好^[14]。另外, 通过晶片极化前后透射光谱的对比可知, 晶片经过极化, 其透射光谱强度得到了显著的提高, 最大透射率从极化前的 63% 提升到 68%。

实验发现, 在 980 nm 激发光作用下, 可观察到 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的上转换发光现象, 在暗光条件下肉眼可清晰地观察到很强的上转换发射光。图 8 为极化前后晶片在 980 nm 激发光作用下的上转换发射光谱, 可见其上转换发射光由位于 523、545 nm 处的较强绿光以及位于 660 nm 处的较弱红光组成, 其中 523、545 nm 中心波长的绿色发射光系分别对应于 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 尤以 545 nm 处的绿色发射光为最强, 而 660 nm 处的较弱红光对应于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁过程。

Er^{3+} 掺杂介质的上转换发光机制已经被广泛研究^[12-13]。 Er^{3+} 掺杂晶体材料的上转换发光是一个激发态吸收过程, 图 9 给出了 Er^{3+} 掺杂固体介质的能级示意图, 在 980 nm 激发光作用下, 处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 电子吸收光子被激发到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 接下来的多声子弛豫过程使得处在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的部分电子非辐射跃迁到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级。在第一次激发过程结束后, 相同的激发光使处于 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的电子分别被激发到 $^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 随后多声子弛豫过程再次发生, 使得电子分别跃迁到 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上, 最后由 $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁发射出 523、545 nm 中心波长的绿光和 660 nm 中心波长的红光。

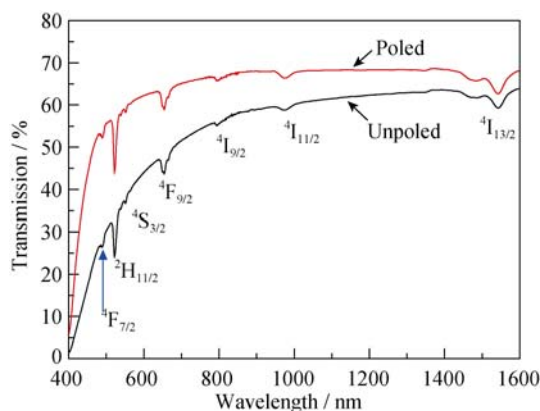


图 7 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片室温下极化前后的透射光谱

Fig. 7 Optical transmission spectra of poled and unpoled Er^{3+} -doped PMNT crystal wafer

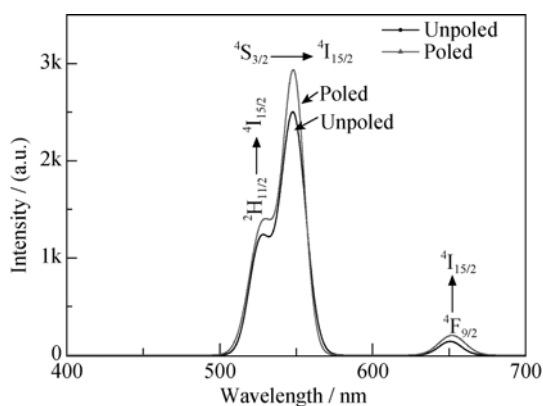
图8 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片极化前后的上转换发射光谱

Fig. 8 Upconversion emission spectra of unpoled and poled Er^{3+} -doped crystal wafer

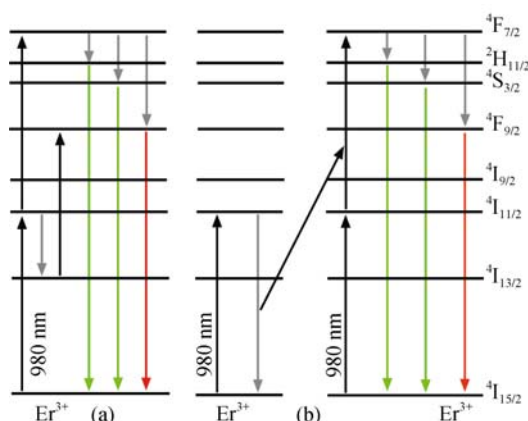
图9 Er^{3+} 离子掺杂介质的上转换发射的能级示意图

Fig. 9 Energy diagrams for up-conversion emission in Er^{3+} ions doped medium

在此稀土离子掺杂介质体系中, 相邻 Er^{3+} 之间的能量传递过程也应该考虑进去。如图9(b)所示, 在980 nm激发光作用下, 相邻两 Er^{3+} 的电子从 $4\text{I}_{15/2}$ 基态被激发到 $4\text{I}_{11/2}$ 能级, 它们之间将进行能量传递, 使得其中一个 Er^{3+} 衰退到 $4\text{I}_{15/2}$ 基态, 而另一个 Er^{3+} 被激发到 $4\text{F}_{7/2}$ 能级, 然后再经过多声子弛豫过程非辐射跃迁到 $2\text{H}_{11/2}$ 、 $4\text{S}_{3/2}$ 和 $4\text{F}_{9/2}$ 能级上; 最后由($2\text{H}_{11/2}$, $4\text{S}_{3/2}$) $\rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁发射出523、545 nm中心波长的绿光, 由 $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁发射出660 nm中心波长的红光。

对比图8极化前后发射光谱可以看到, 经过极化处理后的晶片, 其上转换发光强度比极化前更高, 这是因为对 Er^{3+} 掺杂PMNT单晶进行极化处理后, 使得该体系的晶格发生畸变, 从而导致 Er^{3+} 所处位置的对称性降低, 而晶格对称性的改变又会对 Er^{3+} 周围的晶体场产生很大的影响。稀土离子的4f轨道被5s和5p电子轨道所屏蔽, 晶体场的出现可以促使 Er^{3+} 的5d电子轨道的移动, 使得4f $\rightarrow 4\text{f}$ 轨道跃迁得

以加强。另外, 稀土离子所处位置对称性的降低可以有效地促进稀土离子电偶极子之间的跃迁几率, 从而增强稀土 Er^{3+} 掺杂PMNT单晶的上转换发光。该结果表明极化可以有效提高稀土掺杂铁电材料的上转换发光强度。结合图7进一步得出, 对 Er^{3+} 掺杂PMNT单晶来说, 透射率的提高能够明显改善其上转换发光性能。

3 结论

采用分步固相反应法制备出组成为 $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.26\text{PbTiO}_3-0.03\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的 Er^{3+} 掺杂 PMNT 多晶, 通过熔体坩埚下降法生长出尺寸 $\phi 25 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的钙钛矿相 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶体, Er^{3+} 离子能够以固溶体组元 $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的方式被掺杂进入铁电体晶格。 Er^{3+} 掺杂 PMNT 晶片的光电性能测试表明, 此晶体具有三方相弛豫铁电体具有的介电温谱特性, (110)取向晶片保持了跟三方相纯 PMNT 晶体相近的介电、压电与铁电性能; 在980 nm激发光作用下, 该掺杂晶体还呈现出 Er^{3+} 离子特有的较强上转换荧光发射, 并且在极化处理之后, 发光强度得到了明显的增强, 表明极化是一种提高稀土掺杂铁电材料上转换发光性能的有效途径。

参考文献:

- [1] PENG DENG-FENG, WANG XU-SHENG, XU CHAO-NAN, *et al.* Bright upconversion emission, increased T_c , enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in Er-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ multifunctional ferroelectric oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(1)**: 184–190.
- [2] DU PENG, LUO LAI-HUI, LI WEI-PING, *et al.* Optical temperature sensor based on upconversion emission in Er-doped ferroelectric $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramic. *Appl. Phys. Lett.* 2014, **104(15)**: 152902.
- [3] HAO JIAN-HUA, ZHANG YANG, WEI XIAN-HUA. Electric-induced enhancement and modulation of upconversion photoluminescence in epitaxial $\text{BaTiO}_3:\text{Yb}/\text{Er}$ thin films. *Angew. Chem.*, 2011, **123**: 7008–7012.
- [4] CHEN GUAN-YING, LIU HAI-CHUN, LIANG HUI-JUAN, *et al.* Upconversion emission enhancement in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanocrystals by tridoping with Li^+ ions. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(31)**: 12030–12036.
- [5] TIAN XIANG-LING, WU ZHENG, JIA YAN-MIN, *et al.* Remanent-polarization-induced enhancement of photoluminescence in Pr^{3+} -doped lead-free ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic. *Appl.*

- Phys. Lett.*, 2013, **102(4)**: 042907.
- [6] KATZKE H, DIETZE M, LAHMAR A, *et al.* Dielectric, ultraviolet/visible, and Raman spectroscopic investigations of the phase transition sequence in $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.29PbTiO_3 crystals. *Phys. Rev. B*, 2011, **83(17)**: 174115.
- [7] KE YI-YANG, LIANG ZHE, SHEN QI, *et al.* Solid-state synthesis of polycrystalline material for PIMNT single crystal growth. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, **40(6)**: 1372–1375.
- [8] CHEN HONG-BING, LIANG ZHE, LUO LAI-HUI, *et al.* Bridgman growth, crystallographic characterization and electrical properties of relaxor-based ferroelectric single crystal PIMNT. *J. Alloys Compd.*, 2012, **518**: 63–67.
- [9] CHEN HONG-BING, KE YI-YANG, LUO LAI-HUI, *et al.* Bridgman growth of large-size relaxor-based ferroelectric single crystal PIMNT. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **41(s1)**: 117–123.
- [10] XU GUI-SHENG, LUO HAO-SU, GUO YI-PING, *et al.* Growth and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 crystals by the modified Bridgman technique. *Solid State Communications*, 2001, **120**: 321–324.
- [11] KOCHARY F, AGGARWAL M D, BATRA A K, *et al.* Growth and electrical characterization of the lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT) single crystals for piezoelectric devices. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2008, **19**: 1058–1063.
- [12] WENG FANG-YI, CHEN DA-QIN, WANG YUAN-SHENG, *et al.* Energy transfer and up-conversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped transparent glass ceramic containing YF_3 nano-crystals. *Ceramics International*, 2009, **35**: 2619–2623.
- [13] LUO LAI-HUI, DU PENG, LI WEI-PING, *et al.* Effects of Er doping site and concentration on piezoelectric, ferroelectric, and optical properties of ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**: 124104.
- [14] WANG YU-HU, OHWAKI JUNICHI. New transparent vitrocramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63(24)**: 3268–3270.