

Sm³⁺掺杂 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃ 无机多功能陶瓷的储能行为和光致发光性质*

郑明[†] 杨健 张怡笑 关朋飞 程奥 范贺良

(中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

(2023年4月27日收到; 2023年6月7日收到修改稿)

近年来, 无机多功能材料在各个领域得到了广泛的应用. 掺杂稀土的铁电材料作为一种新型的无机多功能材料具有很大的潜力. 本文系统地研究了 Sm³⁺掺杂的 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃(BNTBT) 陶瓷的铁电、储能行为和光致发光性能. 结果表明, Sm³⁺的引入有效地抑制了 BNTBT 的晶粒生长, 导致剩余极化 (P_r) 和矫顽场 (E_c) 明显下降. 在 60 kV/cm 的外加电场下, 当 Sm³⁺掺杂浓度为 0.6% 时, W_{rec} 达到最大值 0.27 J/cm³. 储能效率 (η) 随着电场的增加而逐渐降低, 在掺杂浓度大于 0.6% 时稳定在 45% 附近. 此外, 在 408 nm 的近紫外光的激发下, 所有 Sm³⁺掺杂的样品都表现出可见光的输出, 当 Sm³⁺的掺杂量为 1.0% 时发光强度达到最大, 在 701 nm 处 ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$) 发光强度的相对变化 ($\Delta I/I$) 达到 700%. 本文制备了一种同时具有储能和光致发光特性的新型陶瓷, 为无机多功能材料的开发提供了一种有希望的策略.

关键词: 稀土, 铁电, 储能, 光致发光**PACS:** 78.55.-m, 77.80.Jk, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.72.20230685

1 引言

近年来, 无机多功能材料因其高稳定性、应用灵活性、可再生性和低成本而被广泛应用于生物医学、光通信、航空航天、电容器等领域^[1-8]. 然而, 无机多功能材料面临着一些挑战, 如需要提高效率、确保材料性能的可靠性、适应多样化的应用环境以及与传统材料竞争等. 研究人员需要开发新的方法来设计和优化材料, 以扩大无机多功能材料的应用和市场空间. 此外, 随着人类对材料性能要求的不断提高, 对多功能材料的研究也能推动材料科学的发展, 为未来技术进步提供基础材料. 目前, 掺杂稀土离子的铁电材料在多功能无机材料中占据了重要地位^[9,10]. 例如, Pr³⁺掺杂的 SrBi₂Nb₂O₉ 陶瓷^[11], Sm³⁺、Eu³⁺掺杂的 Sr_{1.90}Ca_{0.15}Na_{0.90}Nb₅O₁₅

陶瓷^[12,13], Sm³⁺掺杂的 0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.2SrTiO₃ 陶瓷^[14] 都具有良好的铁电和光致发光 (PL) 性能. Tb³⁺, Eu³⁺掺杂的 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 陶瓷表现出透明、光致变色和储能特性^[15,16]. Sm³⁺掺杂的 (Ba_{0.96}Ca_{0.04})(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃ 和 Na_{0.5}Er_{0.5}Bi₄Ti₄O₁₅ 陶瓷同时具有优异的 PL 性能和压电性^[17,18]. 掺入稀土离子以实现多种功能可能是铁电材料发展的未来趋势之一.

Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃(BNT) 已成为无铅铁电材料的候选者之一. BNT 的最大极化强度 (P_{max}) 超过 40 μ C/cm², 居里温度较高 (约 320 °C), 热稳定性好, 但剩余极化强度 (P_r 约为 38 μ C/cm²) 和矫顽场 (E_c 约为 73 kV/cm) 较高, 限制了其多功能应用^[19-21]. 钐 (Sm) 是稀土元素之一, 最稳定的价态为 +3 价, 其发光吸收峰属于典型的 $f-f$ 转变^[22,23]. Bi³⁺和 Na⁺的挥发导致 BNT 基陶瓷烧结过程中其

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2022QN1087) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhengm@mail.ustc.edu.cn

化学计量比例的偏差, 稀土元素的掺入可以改善其烧结能力和介电性能^[24]. BNT 具有相对较低的声子能量 (578.6 cm^{-1})^[25,26], Bi^{3+} 和 Sm^{3+} 具有相同的化合价和相似的原子尺寸, 掺杂 Sm^{3+} 的 BNT 陶瓷可以有效抑制晶格缺陷和非辐射性跃迁. 此外, Bi^{3+} 还扮演着激活剂和敏化剂的角色, 可以提高 PL 性能^[27–29].

在本工作中, 通过传统的固相反应法制备了 Sm^{3+} 掺杂的 $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (BNTBT) 陶瓷, 并系统地研究了 Sm^{3+} 掺杂对铁电、储能行为和光致发光性能的影响. 这项工作对于稀土元素对 BNTBT 性能的改性和多功能陶瓷的设计具有重要意义.

2 实验部分

采用传统的固相反应制备 $\text{BNTBT}:x\%\text{Sm}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0$) 陶瓷, 使用高纯度的金属氧化物和碳酸盐粉末, 包括 Na_2CO_3 (99.9%), Bi_2O_3 (99.9%), TiO_2 (99.9%), BaCO_3 (99.9%) 和 Sm_2O_3 (99.9%). 将按比例计算的混合物与乙醇均匀混合, 在行星式球磨机中研磨 12 h, 干燥, 随后在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 4 h. 将得到的粉体二次球磨 12 h, 干燥, 并与质量分数为 5% 的聚乙烯醇溶液均匀混合, 然后压制直径 8 mm、厚 0.5 mm 的陶瓷坯体. 最后将陶瓷坯体在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 以去除聚乙烯醇, 然后在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 后自然冷却.

BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷的晶体结构通过 X 射线衍射 (XRD, Bruker D8ADVANCE, 德国) 进行分析, 利用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JEM-7800F, 日本) 进行表面形貌的表征. 为了研究陶瓷的电学和储能性能, 将样品抛光至 0.45 mm 厚, 随后在两个表面溅射银电极, 并在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧制 30 min. 使用 TF 分析仪 (TF Analyzer 3000E, 德国) 以 10 Hz 的频率测量电滞回线 (P - E 曲线). BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷的 PL 激发 (PLE) 光谱和 PL 发射光谱使用荧光光谱仪 (爱丁堡 FS5, 英国) 进行测定.

3 结果与讨论

所有 BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷样品的 XRD θ - 2θ 扫描图谱如图 1 所示. 陶瓷的所有组成相都表现出单一的钙钛矿结构, Sm^{3+} 的掺杂没有引入杂相, 也

未改变原始 BNTBT 的晶体结构, 表明 Sm^{3+} 已经成功地扩散到 BNTBT 晶格中.

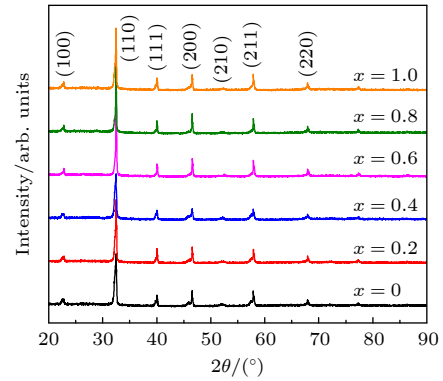


图 1 XRD θ - 2θ 扫描图谱
Fig. 1. XRD θ - 2θ scan pattern.

为进一步研究 BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷的表面微结构, 图 2(a)–(f) 分别展示了 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ 的 SEM 照片. 图 2(a)–(f) 显示陶瓷晶粒均匀分布, 间隙较少, 随着 Sm^{3+} 含量从 0 增加到 1.0%, 晶粒由方形变为圆形, 其尺寸也逐渐减小. 在烧结过程中, Bi_2O_3 和 Na_2O 的挥发导致了氧空位的形成, 这有利于晶粒的生长. 然而, Sm^{3+} 的掺入减少了 Bi^{3+} 和 Na^{+} 离子的挥发, 导致氧空位的浓度降低, 晶界移动的速度变慢. 此外, Sm^{3+} 在晶界的存在钉扎效应, 从而阻碍了晶粒的生长, 其他 La^{3+} 掺杂的 BNT 基陶瓷也有过类似的观察现象^[30,31]. 这些观察结果表明, Sm^{3+} 的掺杂可以有效地抑制 BNTBT 晶粒的生长并细化了晶粒尺寸.

如图 3(a) 所示我们在外部电场下进行了 P - E 曲线的测试, 以探索 BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷的电学性能. 随着 Sm^{3+} 含量 ($x\%$) 的增加, 陶瓷的 P - E 曲线逐渐变瘦, 表明铁电性逐渐减弱. 这种行为可以归因于由于 Sm^{3+} 离子的引入破坏了铁电的长程秩序, 从而展现出了弛豫铁电性^[32]. 由图 3(b) 可以看出, 在加入 Sm^{3+} 后, BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ 陶瓷的 P_r 逐渐下降. 这可归因于 Sm^{3+} 取代 Bi^{3+} 和 Na^{+} 离子后所引起的局部不均匀性, 同时产生了一个随机电场并提供了一些恢复力. 当外部电场被移除时, 极化恢复其原来的方向, 使得 P_r 的下降. 此外, 在施加一个相反的电场时, 极性纳米区域的铁电畴难以旋转, 导致了能量的大量损失^[20]. 根据晶粒大小效应, 铁电畴的大小和晶粒大小是正相关的^[33,34]. 小晶粒中难以形成非 180° 畴, 主要以小畴或 180° 的畴为主, 这有利于畴响应和沿外部电场的翻转.

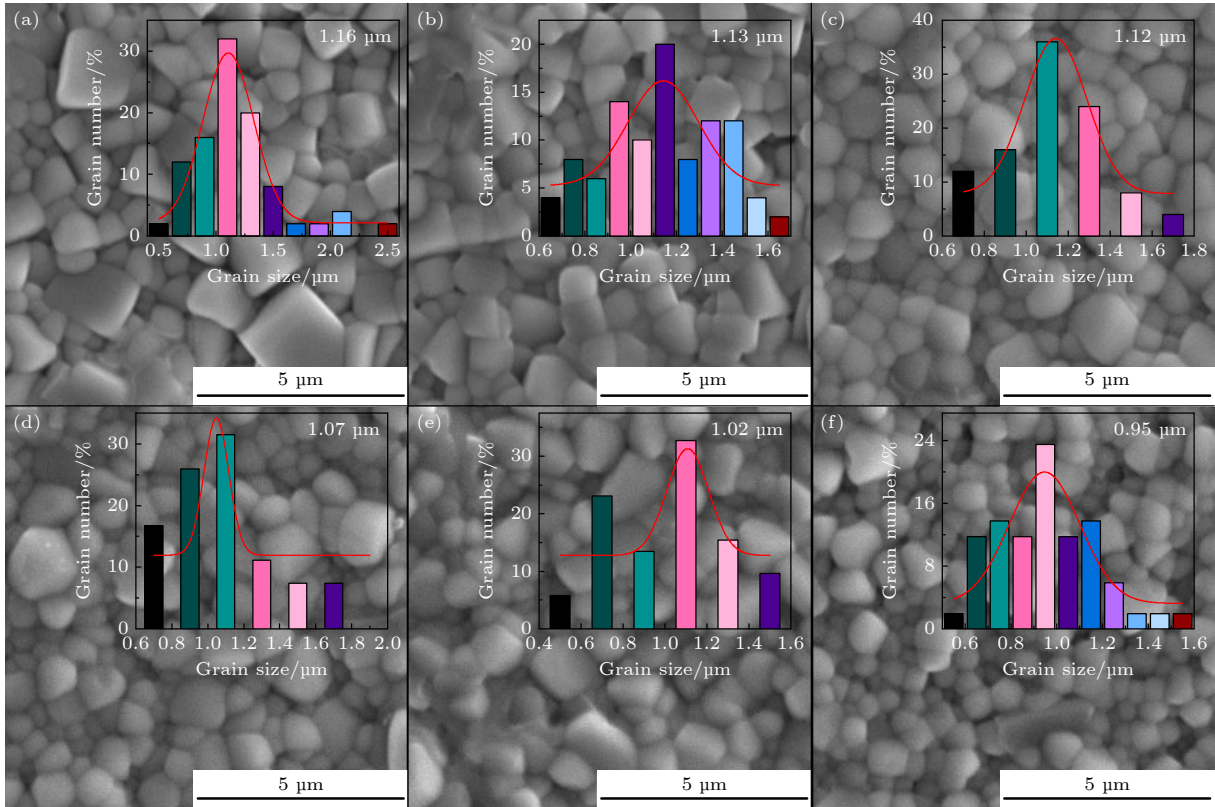


图 2 (a)–(f) BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的 SEM 照片和晶粒尺寸分布图
 Fig. 2. (a)–(f) SEM images and grain size distribution patterns of BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).

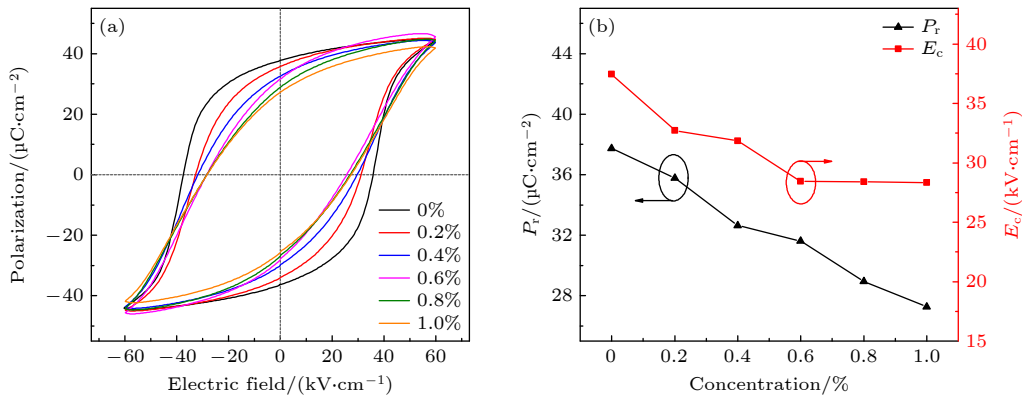


图 3 BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ (a) 电滞回线; (b) P_r 和 E_c 随掺杂浓度的变化图
 Fig. 3. BNTBT: $x\%Sm^{3+}$: (a) $P-E$ loops; (b) the image of the variation of P_r and E_c .

图 4(a) 为 BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ 陶瓷的单极 $P-E$ 曲线, 与双极 $P-E$ 曲线相比, 样品在测试和移除外部电场之后会被预极化在一个正方向, 所以 P_r 持续存在. 在重新施加正电场时, 样品的极化表现出小的变化, 导致 P_r 和 P_{max} 的值减少 [35,36]. 铁电材料总储能密度 (W)、放电储能密度 (W_{rec}) 和储能效率 (η) 通常按以下方式计算:

$$W = \int_0^{P_{max}} EdP, \quad (1)$$

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W} \times 100\%. \quad (3)$$

图 4(b) 为 BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ 陶瓷在不同电场下放电储能密度变化, 随着电场的增大, 所有样品的 W_{rec} 明显增加. 在 60 kV/cm 的电场下, 当 $x = 0.6$ 时, W_{rec} 达到最大 0.27 J/cm^3 . 如图 4(c) 所示, 与之前报道的许多弛豫铁电体相似 [37–40], η 随着电场

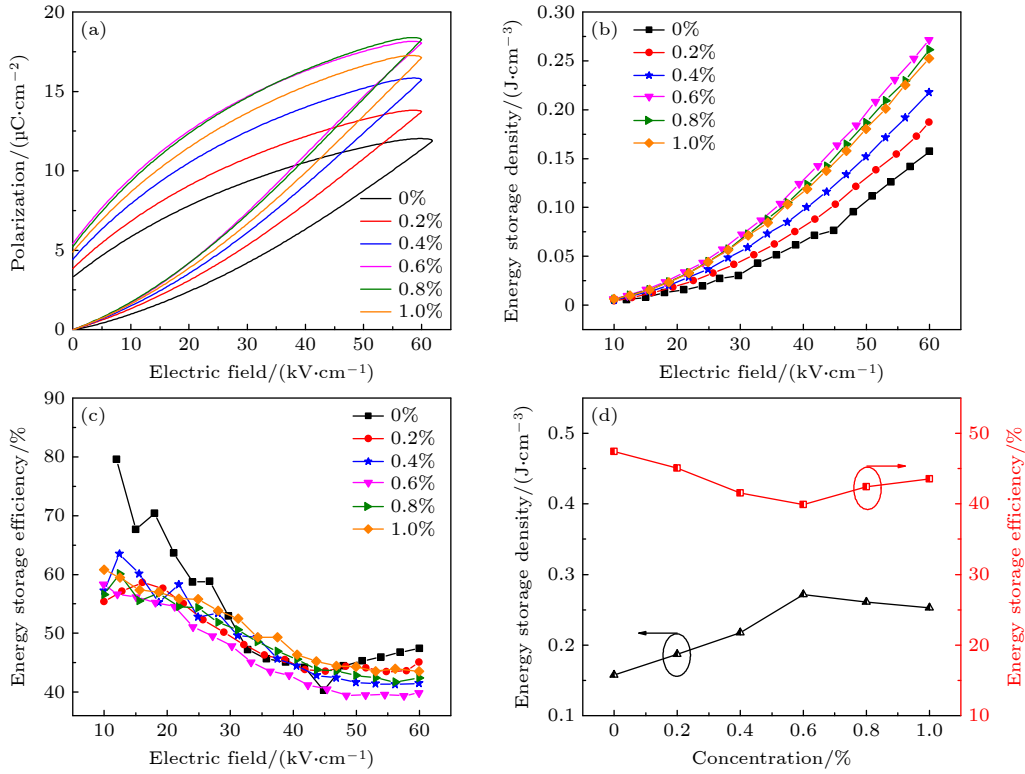

 图4 BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ (a) 单极 P - E 曲线, (b) W_{rec} , (c) η , (d) W_{rec} 和 η 在 60 kV/cm 随掺杂浓度的变化

 Fig. 4. (a) Single P - E loops, (b) W_{rec} , (c) η , and (d) W_{rec} and η changes at 60 kV/cm under diverse doping concentrations for BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ samples.

的增加而逐渐减少, 所有样品最终稳定在 45% 附近. 这一趋势可归因于铁电畴的翻转随着电场强度的增加而增加, 且是不可逆的; 同时在电场增加时, 畴与畴之间的合并会导致 ΔP ($P_{max} - P_r$) 的减少. 当电场超过 E_c 时, 铁电畴完全翻转, 使能量储存密度保持稳定.

在固定发射波长为 596 nm 处观测到的 BNTBT:0.2% Sm^{3+} 陶瓷的光致发光激发光谱如图 5(a) 所示, 存在 408, 421, 464 和 481 nm 这 4 个较强的激发峰, 分别对应 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}$, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 和 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 的跃迁. 有趣的是, 其显著的光致激发带 (400—490 nm) 与发光二极管 (LED) 的近紫外发射波长 (350—420 nm) 和商业蓝光 LED 的发射波长 (450—470 nm) 都非常接近. 这使得 BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ 陶瓷作为未来潜在的近紫外和蓝色激发荧光粉的有力候选者 [41]. 随后选择波长为 408 nm 的光作为激发光, 图 5(b) 展示了不同 Sm^{3+} 掺杂浓度 BNTBT 陶瓷的 PL 发射光谱. 与之前报道的 Sm^{3+} 光致发光荧光粉相似 BNTBT: $x\%Sm^{3+}$ 均展现出橙红色的发光 [14], 发射峰主要集中在 562, 596, 643 和 701 nm, 分别对应 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow$

${}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 能级的跃迁, 在 596 nm 处观察到最高的 PL 强度, 并且所有样品的峰位随着掺杂浓度的增加并未发生明显改变. 不同发射峰的 PL 强度随掺杂浓度的变化如图 5(c) 所示, 四个峰的强度均展现出上升的趋势. 当 Sm^{3+} 的掺杂量为 1.0% 时, 发光强度达到最大. 值得注意的是, 在 701 nm 处 (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) 观察到的 PL 的最大 PL 相对变化 ($\Delta I/I$) 高达 700%. 在 562 nm 处 (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$) 的发光强度的相对变化最小 (图 5(d)), 这是由于 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 跃迁是一个磁偶极子跃迁, 发光强度几乎不随 Sm^{3+} 周围环境的改变而变化, 发光强度保持相对稳定 [41,42]. 相反, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (643 nm) 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (701 nm) 跃迁是对晶体场敏感的电偶极子跃迁. ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (596 nm) 跃迁同时存在磁偶极子跃迁和电偶极子跃迁, 但电偶极子跃迁占主导地位 [43]. 镧系离子具有高辐射概率的发射水平, 对基体材料环境的局部对称性非常敏感 [37]. Sm^{3+} 附近的晶体场环境可以通过 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (643 nm) 与 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (562 nm) 的强度比值 (R) 来评估, 即纯电偶极子能级跃迁的发光强度与纯电偶极子能级跃迁的发光强度的比值. BNT-

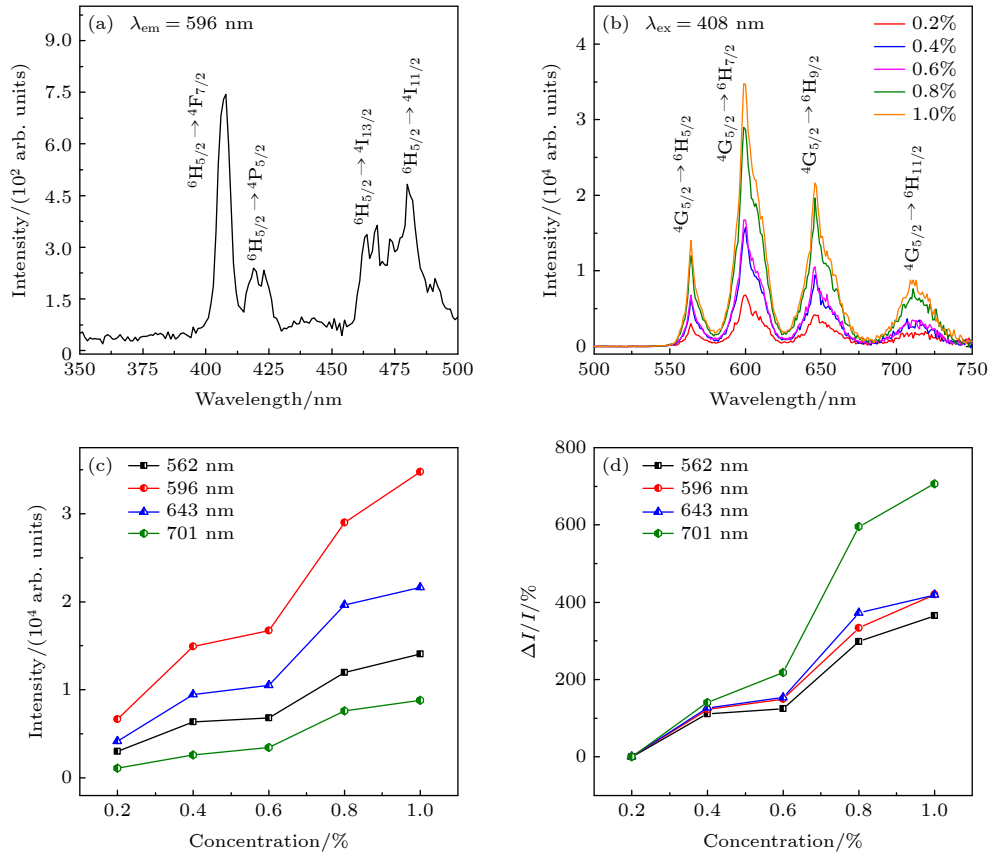


图 5 (a) BNTBT:0.2%Sm³⁺陶瓷 PL 激发光谱; (b) 不同掺杂浓度在 408 nm 光激发下的发射光谱; (c) 不同发射峰的 PL 强度变化图; (d) $\Delta I/I$ 图

Fig. 5. (a) PLE spectrum of BNTBT:0.2%Sm³⁺ ceramic; (b) PL spectrum under 408 nm excitation with diverse doping concentrations; (c) the PL intensity change diagram at different emission peaks; (d) the diagram of $\Delta I/I$.

BT: $x\%$ Sm³⁺ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 相应的 R 值分别为 1.38, 1.48, 1.55, 1.64, 和 1.54. 这一趋势在整体上是增加的, 表明由 Sm³⁺ 离子掺杂引起的局部晶体场环境发生了改变, 最终导致发光强度的增强.

4 结 论

本文通过传统固相反应法制备了 Sm³⁺ 掺杂的 BNTBT 陶瓷. 系统地研究了其铁电、储能行为和光致发光性能. Sm³⁺ 的掺杂破坏了 BNTBT 内原有的长程有序使得 P_r 和 E_c 逐渐降低. 在 60 kV/cm 的外加电场下, W_{rec} 最高可达到 0.27 J/cm³, 在 $x > 0.6$ 的样品的 η 均保持在 45% 附近. 掺入 Sm³⁺ 的样品表现出优异的光致发光响应, 对于 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (701 nm) 的转变 $\Delta I/I$ 可达到 700%. 我们希望这项工作能够为无机材料中多功能性的集成提供新的见解.

参考文献

- [1] Fampririkis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1278
- [2] Guo P F, Su L, Peng K, Lu D, Xu L, Li M Z, Wang H J 2022 *ACS Nano* **16** 6625
- [3] Zheng B Z, Fan J Y, Chen B, Qin X, Wang J, Wang F, Deng R R, Liu X G 2022 *Chem. Rev.* **122** 5519
- [4] Nazir H, Batool M, Osorio F J B, Isaza-Ruiz M, Xu X H, Vignarooban K, Phelan P, Inamuddin, Kannan A M 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **129** 491
- [5] Wen Q B, Qu F M, Yu Z J, Graczyk Zajac M, Xiong X, Riedel R 2022 *J. Adv. Ceram.* **11** 197
- [6] Yu R, Zhang H L, Guo B L 2022 *Nano-Micro Lett.* **14** 1
- [7] Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, Chen P 2015 *Small* **11** 1620
- [8] Zhang X Q, Zhang K Q, Zhang B, Li Y, He R J 2022 *J. Adv. Ceram.* **11** 1918
- [9] Bao D H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127712 (in Chinese) [包定华 2020 *物理学报* **69** 127712]
- [10] Zhu D Y, Nikl M, Chewpraditkul W, Li J 2022 *J. Adv. Ceram.* **11** 1825
- [11] Zou H, Yu Y, Li J, Cao Q F, Wang X S, Hou J W 2015 *Mater. Res. Bull.* **69** 112
- [12] Hao S L, Li J H, Sung Q B, Wei L L, Yang Z P 2019 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **30** 13372

- [13] Hao S L, Li J H, Yang P, Wei L L, Yang Z P 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 5620
- [14] He J Y, Zhang J J, Xing H J, Pan H L, Jia X R, Wang J Y, Zheng P 2017 *Ceram. Int.* **43** 250
- [15] Jia Q, Zhang Q, Sun H, Hao X 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 1211
- [16] Jia Q N, Li Y, Guan L L, Sun H Q, Zhang Q W, Hao X H 2020 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **31** 19277
- [17] Hui X W, Peng D F, Zou H, Li J, Cao Q F, Li Y X, Wang X S, Yao X 2014 *Ceram. Int.* **40** 12477
- [18] Li W, Wang Z, Hao J G, Fu P, Du J, Chu R Q, Xu Z J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 11312
- [19] Liu Y, Luo H, Zhai D, Zeng L, Xiao Z, Hu Z, Wang X, Zhang D 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 19376
- [20] Qin Y L, Zhang S J, Wu Y Q, Lu C J, Zhang J L 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 3493
- [21] Yang Z T, Du H L, Jin L, Poelman D 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 18026
- [22] Cao R P, Wang W H, Ren Y, Hu Z F, Zhou X C, Xu Y C, Luo Z Y, Liang A H 2021 *J. Lumin.* **235** 118054
- [23] Sun H Q, Liu J, Wang X S, Zhang Q W, Hao X H, An S L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 9080
- [24] Lü J W, Li Q, Li Y, Tang M Y, Jin D L, Yan Y, Fan B Y, Jin L, Liu G 2021 *Chem. Eng. J.* **420** 129900
- [25] Du P, Yu J S 2015 *Ceram. Int.* **41** 6710
- [26] Said S, Marchet P, Merle Mejean T, Mercurio J P 2004 *Mater. Lett.* **58** 1405
- [27] Choi H, Cho S H, Khan S, Lee K R, Kim S 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6017
- [28] Lum M M, Wang W, Xing Z F, Wan Z, Wu W Y, Song H Z, Wang Y Z, Li W, Chu B L, He Q Y 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 5243
- [29] Xue J P, Noh H M, Choi B C, Park S H, Kim J H, Jeong J H, Du P 2020 *Chem. Eng. J.* **382** 122861
- [30] Li F F, Liu Y F, Lyu Y N, Qi Y H, Yu Z L, Lu C G 2017 *Ceram. Int.* **43** 106
- [31] Han K, Luo N N, Chen Z P, Ma L, Chen X Y, Feng Q, Hu C Z, Zhou H F, Wei Y Z, Toyohisa F 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 3562
- [32] Zhang M H, Qi J L, Liu Y Q, Lan S, Luo Z X, Pan H, Lin Y H 2022 *Rare Metals* **41** 730
- [33] Huang Y, Zhao C, Wu B, Zhang X 2022 *J. Eur. Ceram. Soc.* **42** 2764
- [34] Muthuramalingam M, Ruth D E J, Babu M V G, Ponpandian N, Mangalaraj D, Sundarakannan B 2016 *Scr. Mater.* **112** 58
- [35] Zheng M, Guan P, Ji X 2023 *CrystEngComm* **25** 541
- [36] Guan P F, Zhang Y X, Yang J, Zheng M 2023 *Ceram. Int.* **49** 11796
- [37] Ma C L, Wang X Y, Tan W S, Zhou W P, Wang X X, Cheng Z Z, Chen G B, Zhai Z Y 2020 *Dalton Trans.* **49** 5581
- [38] Yang Z T, Du H L, Qu S B, Hou Y D, Ma H, Wang J F, Wang J, Wei X Y, Xu Z 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 13778
- [39] Zhang Y M, Liang G C, Tang S L, Peng B L, Zhang Q, Liu L J, Sun W H 2020 *Ceram. Int.* **46** 1343
- [40] Du J H, Li Y, Sun N N, Zhao Y, Hao X H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127703 (in Chinese) [杜金华, 李雍, 孙宁宁, 赵烨, 郝喜红 2020 *物理学报* **69** 127703]
- [41] Wei T, Sun F C, Zhao C Z, Li C P, Yang M, Wang Y Q 2013 *Ceram. Int.* **39** 9823
- [42] Singh V, Watanabe S, Rao T K G, Chubaci J F D, Kwak H Y 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1185
- [43] Raju G S R, Pavitra E, Patnam H, Varaprasad G L, Chodankar N R, Patil S J, Ranjith K S, Rao M V B, Yu J S, Park J Y, Huh Y S, Han Y K 2022 *J. Alloys Compd.* **903** 163881

Energy storage and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ multifunctional ceramics*

Zheng Ming[†] Yang Jian Zhang Yi-Xiao Guan Peng-Fei
Cheng Ao Fan He-Liang

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 27 April 2023; revised manuscript received 7 June 2023)

Abstract

In recent years, inorganic multifunctional ferroelectric ceramics have been widely utilized in various fields, including aerospace, optical communication, and capacitors, owing to their high stability, easy synthesis, and flexibility. Rare-earth doped ferroelectric materials hold immense potential as a new type of inorganic multifunctional material. This work focuses on the synthesis of $x\%\text{Sm}^{3+}$ -doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ (BNTBT: $x\%\text{Sm}^{3+}$ in short) ceramics by using the conventional solid-state sintering method, aiming to comprehensively investigate their ferroelectric, energy storage, and photoluminescence (PL) properties. The X-ray diffraction analysis reveals that the introduction of Sm^{3+} does not trigger off the appearing of secondary phases or changing of the original perovskite structure. The scanning electron microscope (SEM) images demonstrate that Sm^{3+} incorporation effectively restrains the grain growth in BNTBT, resulting in the average grain size decreasing from 1.16 to 0.95 μm . The reduction in remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) can be attributed to both the grain size refinement and the formation of morphotropic phase boundaries (MPBs). Under an applied field of 60 kV/cm, the maximum value of energy storage density (W_{rec}) reaches to 0.27 J/cm³ at an Sm^{3+} doping concentration of 0.6%. The energy storage efficiency (η) gradually declines with electric field increasing and stabilizes at approximately 45% for Sm^{3+} doping concentrations exceeding 0.6%. This result can be ascribed to the decrease in ΔP ($P_{\text{max}} - P_r$) due to the growth of ferroelectric domains as the electric field increases. Additionally, all Sm^{3+} -doped BNTBT ceramics exhibit outstanding PL performance upon being excited with near-ultraviolet (NUV) light at 408 nm, without peak position shifting. The PL intensity peaks when the Sm^{3+} doping concentration is 1.0%, with a relative change ($\Delta I/I$) reaching to 700% at 701 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$). However, the relative change in PL intensity is minimum at 562 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$) due to the fact that the ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ transition represents a magnetic dipole transition, and the PL intensity remains relatively stable despite variations in the crystal field environment surrounding Sm^{3+} . Our successful synthesis of this novel ceramic material, endowed with both energy storage and PL properties, offers a promising avenue for developing inorganic multifunctional materials. The Sm^{3+} -doped BNTBT ceramics hold considerable potential applications in optical memory and multifunctional capacitors.

Keywords: rare earth, ferroelectric, energy storage, photoluminescence

PACS: 78.55.-m, 77.80.Jk, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.72.20230685

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2022QN1087).

[†] Corresponding author. E-mail: zhengm@mail.ustc.edu.cn

Sm³⁺掺杂0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃无机多功能陶瓷的储能行为和光致发光性质

郑明 杨健 张怡笑 关鹏飞 程奥 范贺良

Energy storage and photoluminescence properties of Sm³⁺-doped 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃ multifunctional ceramics

Zheng Ming Yang Jian Zhang Yi-Xiao Guan Peng-Fei Cheng Ao Fan He-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 177801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230685

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230685>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

K_xNa_{1-x}NbO₃:Pr³⁺铁电体的光致发光和应力发光性能

Properties of Photoluminescence and mechanoluminescence of K_xNa_{1-x}NbO₃:Pr³⁺ ferroelectric

物理学报. 2022, 71(16): 167801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220501>

(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

Sm³⁺掺杂NaLa(WO₄)₂单一基质白光荧光粉制备及发光性能

Synthesis and properties of Sm³⁺ doped NaLa(WO₄)₂ single matrix white phosphors

物理学报. 2021, 70(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493>

β-Ga₂O₃纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of β-Ga₂O₃ Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究

High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study

物理学报. 2019, 68(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942>