

文章编号: 1000-7032(2018)06-0771-06

Eu³⁺ 掺杂的铌酸钠钾陶瓷的制备及性能研究

王 威^{1,2}, 万 众^{1,2}, 伦蒙蒙^{1,2}, 邢志丰^{1,2}, 王银珍^{1,2*}

(1. 华南师范大学 物理与电信工程学院, 广东省量子调控工程与材料重点实验室, 广东 广州 510006;

2. 广东省高效绿色能源与环保材料工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

摘要: 采用固相烧结法制备了 Eu³⁺ 掺杂的铌酸钠钾(KNN)陶瓷。用 X 射线粉末衍射仪、荧光光谱测试仪和 LCR 精确阻抗测试仪等对其结构、发光性能和介电性能进行表征。XRD 结果显示样品为钙钛矿结构。荧光分析结果表明,致密度对 KNN 陶瓷材料发光性能有一定的影响, Eu³⁺ 掺杂量是影响其发光性能的重要因素。其中掺杂 Eu 摩尔分数为 4% 的样品在 930 °C 焙烧后其发光最强,在 396 nm 紫外光激发下,发射光谱最强峰在 614 nm,对应于 Eu³⁺ 的⁵D₀-⁷F₂ 电偶极跃迁。样品经 3 kV/cm、110 °C 极化 30 min 后进行压电性能检测,结果表明提高 Eu³⁺ 掺杂量以及陶瓷的致密度,可改善压电性能。其中掺杂 4% Eu 的 KNN 压电常数 D_{33} 最大为 98 pC/N,在 1 kHz、100 °C 时,介电常数最小为 217,介电损耗 $\tan\theta = 0.199$,且仍然保持较高的居里温度 $T_c = 426$ °C。

关键词: 固相法; 铌酸钠钾; 发光性能; 介电性能; 压电陶瓷

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183906.0771

Synthesis and Properties of Eu³⁺ Doped Potassium-sodium Niobate

WANG Wei^{1,2}, WAN Zhong^{1,2}, LUN Meng-meng^{1,2}, XING Zhi-feng^{1,2}, WANG Yin-zhen^{1,2*}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials,

School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Engineering Technology Research Center of Efficient Green Energy and Environmental

Protection Materials, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Author, E-mail: agwyz@aliyun.com

Abstract: Eu³⁺ doped potassium-sodium niobate (KNN) ceramics were fabricated by a solid-state reaction method. X-ray diffraction, photoluminescence spectra and LCR meter were used to characterize the structure and properties of Eu³⁺ doped KNN ceramics. XRD results show that the obtained KNN ceramics are orthogonal architecture. The relative density and Eu³⁺ doping concentration can affect the luminescent properties of KNN ceramics, Eu³⁺ doping mole fraction is a key factor. 4% Eu³⁺ doped KNN ceramics at 930 °C sintering temperature has excellent red-orange luminescence under 396 nm excitation, and the strongest emission peak is located at 614 nm, corresponding to ⁵D₀-⁷F₂ transition of Eu³⁺. The piezoelectric properties of all samples are measured after polarized at 3 kV/cm and 110 °C for 30 min. The results reveal that the piezoelectric properties can be improved by increasing the Eu³⁺ content and the ceramics relative density. KNN-4% Eu³⁺ ceramics shows good piezoelectric and dielectric performance. Piezoelectric constant D_{33} reaches up to 98 pC/N, dielectric constant ϵ is 217, dielectric loss $\tan\theta$ is 0.199 (1 kHz, 100 °C) and Curie temperature T_c is 426 °C.

Key words: solid-state method; KNN; photoluminescence; dielectric properties; piezoelectric ceramics

收稿日期: 2017-09-27; 修订日期: 2017-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(11474104)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11474104)

1 引 言

稀土元素如 Pr、Sm、Eu、Ce 等因其 4f 层的特别电子结构,在光电子材料、激光等领域得到广泛应用。Eu³⁺、Dy³⁺ 或 Sm³⁺ 等稀土离子能够通过来自基质的能量传递跃迁,在近紫外光激发下获得源自稀土离子 4f-4f 跃迁的特征线谱发射荧光,这一特性吸引国内外学者积极对其进行研究。最早的荧光研究是 Freed 等^[1]发现 Eu³⁺ 在不同溶剂中的吸收峰与强度变化规律以及 Weissman 等^[2]研究发现 Eu³⁺ 复合物在紫外光激发下能得到较强的荧光发射。随着对稀土离子(如 Eu³⁺、Sm³⁺) 研究的不断深入,发现其在红色荧光材料^[3-5]、热传感器^[6]、DNA 合成^[7]、荧光标记^[8] 等方面有突出应用。

铌酸钠钾(即(Na_{0.5}K_{0.5})NdO₃,KNN) 基质材料以较大剩余极化强度和矫顽场特性,成为可能取代 PZT 压电陶瓷的一类材料^[9-10]。据文献报道,普通 PZT 陶瓷压电常数 D_{33} 为 66 pC/N^[11]; Jaeger 等^[12] 最早发现,通过固相烧结法制备的 KNN 材料压电常数可达 80 pC/N、 $T_c = 430$ °C,通过热压合成近理论密度的纯相 KNN 最高可达 160 pC/N,性能远优于普通 PZT 陶瓷。在实际中,热压高成本限制了工业化生产应用,学者们仍多采用传统固相法,虽受制于难合成高致密度陶瓷体,但仍可经多组分混合如离子(Cu²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Li⁺、Ta⁵⁺)^[13-15] 掺杂取代来提升电学性能满足相应需求,但因组分数目和成分不同,其压电常数在 80 ~ 200 pC/N 不等,电学性能也大有差异。离子掺杂虽无法与 Wang 等^[16] 设计合成的多组元 NKNS-LT-BZ 体系高压电常数(365 pC/N) 以及高性能 PZT(400 ~ 700 pC/N) 相比较,但可替代普通压电陶瓷,减轻 Pb 对人类和生态环境的危害,具有重大意义。目前,KNN 陶瓷材料掺杂研究集中在探究高效烧结助剂(如 CuO、ZnO、LiF₂ 等)^[17] 以及设计复杂的体系(如 KNN-LN、KNN-BZ、KNNS-LT-BZ 等)^[16,18] 来改善烧结性能从而达到提升压电、介电等电学性能的目的。而类似 KNN 基质稀土掺杂发光方面,还没有较多深入的研究。

KNN 材料有多种制备方法,常见如固相法、水热法、溶胶凝胶法以及较为新颖的火花等离子放电烧结^[19]。固相法最悠久,尽管它具有制备成品纯度不高、烧结温度较高、耗能较大等缺点,但

仍以简单可靠、能适应工业化大量生产的优点吸引了大量学者的积极研究。本文用稀土 Eu³⁺ 离子作为荧光激活剂,通过固相烧结法制备发光铌酸钠钾(KNN) 材料,并对该材料的发光性能、晶体结构以及电性能进行了研究。

2 实 验

实验采用传统固相烧结法工艺,以 K₂CO₃ (99.5%)、Na₂CO₃ (99.9%)、Nb₂O₅ (99.9%) 和 Eu₂O₃ (99.99%) 为原料,按 (K_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}NbO₃:Eu_x (x = 0, 1%, 2%, 3%, 4%) 的化学式配方,来制备 KNN-xEu 陶瓷材料。

将烘干的各原料药品按化学计量比精确称量,依次加入刚玉研钵,并加入适量酒精研磨 1 h。研磨后的原料在不同温度下预烧结 4 h,取出后在研钵中捣碎再次研磨 1 h。在 20 MPa 预成型,制成直径为 16 mm 圆片状的素坯样品,再经 200 MPa 等静压 2 ~ 5 min 最终成型。最后,在 1 100 °C 下退火成品 KNN:Eu 陶瓷样品片。

用 X 射线衍射仪(D/Max-2500 V Rigaku, Japan) 和荧光分光光度计(FL-4500, Hitachi, Japan) 对其进行结构分析和荧光光谱检测,此后样品经打磨、抛光、涂覆银电极后,制成厚度大约 1 mm 样品,在 110 °C 温度的硅油中,在陶瓷样品两极加上直流 3 kV/mm 高压极化 30 min。然后用 D_{33} 准静态压电测试仪器(ZJ-4A, 中国声科学院) 进行压电系数检测,用 Precision LCR Meter (E4980A, USA, Agilent) 进行介电系数和介电损耗检测分析表征。

3 结果与讨论

3.1 X 衍射物相分析及致密度分析

图 1(a)、(c) 为不同温度下掺杂 Eu³⁺ 摩尔分数为 2% 的 KNN 陶瓷样品片 XRD 图。由图 1(a)、(c) 可以看出,各衍射峰的位置与钙钛矿结构一致,无杂峰,且样品均呈现较尖锐衍射峰,说明结晶良好且纯度较高。KNN 结构较特殊,晶胞正交结构,即是正交晶型,部分学者认为是斜方晶型,对应于 $2\theta = 45^\circ$ 附近特征峰位(202) 强于(020) 峰位^[9,20]。从图 1(b) 可看出,掺杂 2% Eu³⁺ 后,特征峰位强度(202) 相对(020) 随着温度的升高先增大然后减小,表明温度低于 930 °C 有利于正交相形成。930 °C 时,钙

钛矿结构的 KNN 以正交晶型为主, (202) 衍射峰最强。当温度高于 930 °C 时, 正交相减少。图 1(c) 为在 930 °C 焙烧温度下不同掺杂浓度 Eu^{3+} 的 KNN 陶瓷样品片 XRD 图, 从图可看出, Eu^{3+} 掺杂浓度对 KNN 的晶型和结构无较大影

响, 仍然是正交晶型为主的钙钛矿结构。从图 1(d) 中可发现, 晶面 (202)、(020) 特征峰均向小角度偏离, 由衍射公式 $k\lambda = 2d\sin 2\theta$ 可知晶面间距 d 变大, 说明 Eu^{3+} 掺杂进入钙钛矿结构, 使其发生晶格畸变^[21]。

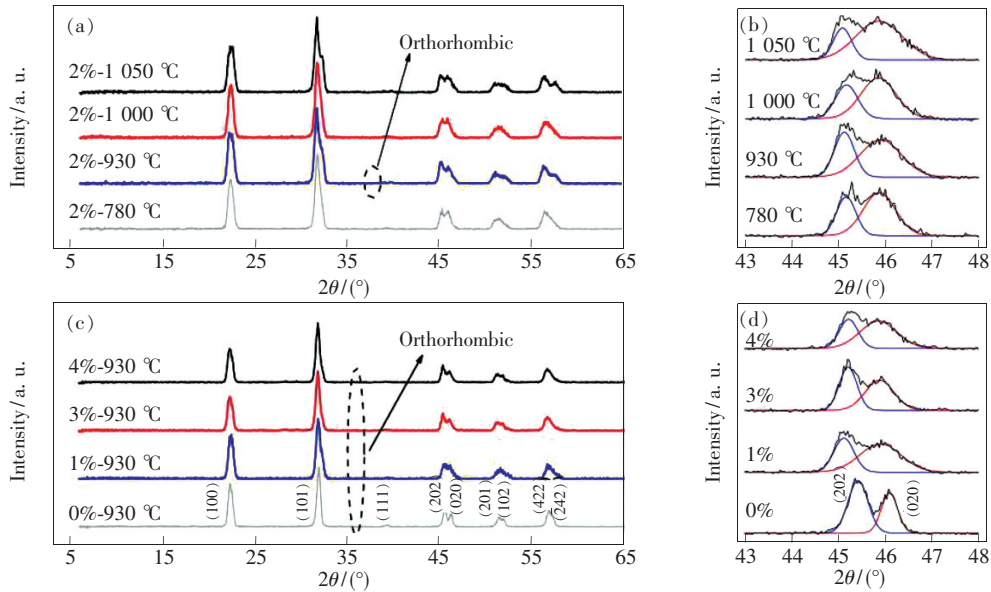


图 1 (a), (c) KNN:Eu 的 X 射线衍射图; (b), (d) 高斯分峰拟合后局部放大图。

Fig. 1 (a), (c) XRD patterns of KNN:Eu ceramics. (b), (d) Enlarged 2θ fitted peak in Gauss function.

图 2 为不同温度和浓度下 KNN:Eu 陶瓷的密度变化关系图。图 2(a) 表明, 当 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数为 2% 时, KNN 陶瓷体积密度随着焙烧温度的升高而增大, 这说明升高温度有利于提高 KNN 陶瓷材料的致密度。图 2(b) 为在 930 °C 的焙烧温

度下, 不同 Eu^{3+} 掺杂量的 KNN 的致密度。随着 Eu^{3+} 含量增加, 致密度先增大, 后减小, 再增大, 总体趋势是增大, 说明低掺杂浓度对致密度影响不大。KNN-3% Eu 的密度低于 KNN-0% Eu, 这可能是与压片过程压力控制不好等因素有关。

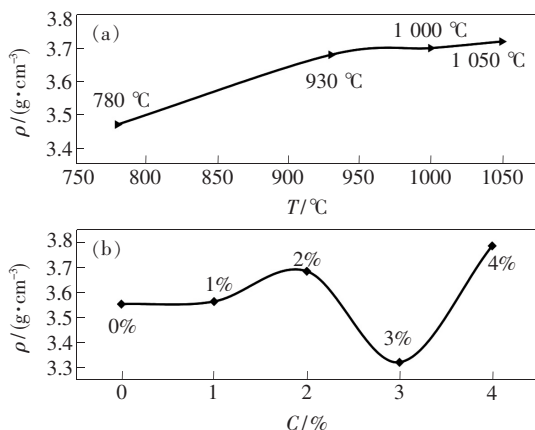


图 2 (a) KNN-2% Eu 陶瓷材料温度与烧结密度的关系; (b) 在 930 °C 焙烧温度下, Eu^{3+} 掺杂摩尔分数与 KNN 陶瓷烧结密度的关系。

Fig. 2 (a) Relationship of sintering temperature with the density of KNN-2% Eu ceramics. (b) Relationship of Eu^{3+} doping mole fraction with the density of KNN:Eu ceramics at 930 °C roasting temperature.

3.2 KNN 发光性能

图 3 为 930 °C 焙烧时制备的 2% Eu^{3+} 掺杂的 KNN 陶瓷材料 (即 KNN-2% Eu) 的激发谱和发射光谱。在 591 nm 和 614 nm 波长监测下, KNN-2% Eu 在蓝紫光波段 (380 ~ 470 nm) 有两个较强吸收峰, 分别位于 396 nm 和 466 nm 处, 属于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 电子跃迁^[22], 其中 396 nm 峰最强, 故选取 396 nm 波长做发射光谱。在波长 396 nm 和 466 nm 激发下, KNN-2% Eu 在 591 nm 和 614 nm 位置有两个较强发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁^[22], 其中 614 nm 为最强峰。

根据 J-O 理论^[23-24], 由于宇称禁戒条件限制, Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614 nm) 电子跃迁不能进行, 只有当 Eu^{3+} 占据非反演对称中心格位时, 才出现 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁; 当 Eu^{3+} 占据反演对称性中心格位时, Eu^{3+} 以发射橙红光 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极

跃迁(约 591 nm)为主。图中 KNN-2% Eu 发射光谱中电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的强度大于磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的强度,说明 Eu^{3+} 离子在 KNN 中更多地占据了非对称中心格位。

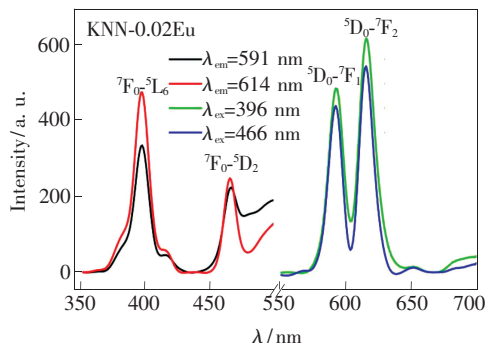


图 3 KNN-2% Eu 的激发与发射光谱

Fig. 3 Excitation spectra of KNN-2% Eu monitored at 599 nm/614 nm emission and emission spectra under 466 nm/396 nm excitation

图 4 是不同温度和不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 KNN: Eu 陶瓷的荧光光谱及其强度变化趋势图。在 396 nm 激发下, KNN: Eu 陶瓷材料在 560 ~ 660 nm 处有两较强橙红光发射峰, 属于 Eu^{3+} 离子能级的 f-f 跃迁特征^[25], 即 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm) 磁偶极跃迁和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm) 电偶极跃迁。从图 4 (a) 可看出, 随焙烧温度升高, KNN-2% Eu 发光强度先升高后降低, 其中在 930 °C 时发光最强。可能是因温度原因构成钙钛矿结构晶型不同, 在 930 °C 正交晶型为主有利于 Eu^{3+} 的发光, 这与 XRD 的分析结果相一致。从图 4 (b) 中可看出, 在 930 °C 焙烧下, 随 Eu^{3+} 的浓度升高, 其荧光变强, 掺杂 4% Eu^{3+} 的荧光效果最强, 并未发生浓度猝灭现象^[25]。结合图 2 (b) 分析不难发现, 低烧结密度的 KNN-3% Eu 陶瓷仍然有较高的发光性能, 高于 1%、2% 的发光强度, 这表明与 Eu^{3+} 掺杂浓度这个因

表 1 稀土 Eu^{3+} 掺杂 KNN 陶瓷材料的测量真密度、致密度以及压电常数 (RT)

Tab. 1 Real density, relative density and piezoelectric constant (RT) of KNN ceramics doping Eu^{3+}

Eu^{3+} 摩尔分数	焙烧温度/°C	体积真密度 $D/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	致密度/%	压电常数 $D_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$
0%	930	3.55	76.83	57
2%	780	3.61	78.13	63
2%	930	3.68	79.65	65
2%	1 050	3.70	80.08	78
3%	930	3.32	71.86	48
4%	930	3.78	81.8	98

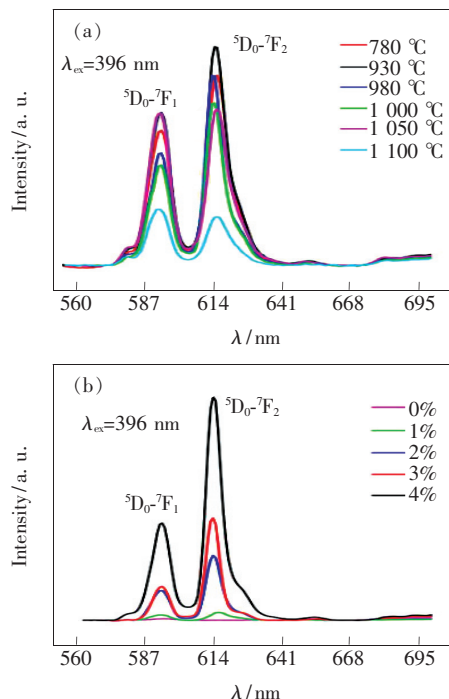


图 4 (a) 396 nm 激发下的 KNN-2% Eu 陶瓷的发射光谱; (b) 396 nm 激发下的 KNN: Eu 陶瓷的发射光谱。

Fig. 4 (a) Emission spectrum of KNN-2% Eu under 396 nm excitation. (b) Emission spectrum of KNN: Eu under 396 nm excitation.

素相比, 致密度对 KNN 陶瓷荧光性能的影响较小。

3.3 电学性能分析

表 1 是 Eu^{3+} 掺杂的 KNN 陶瓷材料的体积真密度 D 、致密度以及压电常数 D_{33} (RT) 测量值。从表 1 中可知, KNN-4% Eu 样品的体积密度为 3.78 g/cm^3 , 室温下测得压电常数为 98 pC/N , 高于普通 PTC (60 pC/N)^[11] 和纯 KNN (80 pC/N)^[12], 虽与热压法 (160 pC/N)^[12] 还有一定差距, 但仍可表明 Eu^{3+} 掺杂的 KNN 陶瓷具有取代普通 PTC 压电陶瓷材料的潜力, 对环境保护具有积极作用。

对比表 1 中不同 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数 (0%、2%、

4%)的KNN陶瓷片压电常数可发现,其压电常数会随着稀土掺杂量的增加而升高,说明Eu³⁺的掺杂量对压电性能有一定的影响。当KNN陶瓷掺杂相同摩尔分数2%时,升高温度能提高其烧结致密度,但其压电常数明显因致密度增加而增大(63~78 pC/N)。而掺杂3%摩尔分数的低致密度的KNN陶瓷其压电常数仅为48 pC/N,出现低于0%(57 pC/N)和2%(65 pC/N)现象。这表明致密度这个因素较Eu³⁺掺杂浓度因素来说,是影响KNN压电性能的关键因素。

图5是KNN在1 kHz频率条件下,介电常数和介电损耗随温度变化趋势图。从图4中可看出掺0%、2%、4% Eu³⁺的KNN陶瓷有两个较明显峰位,即 T_{O-C} (正交相-四方相)和 T_{C-T} (四方相-立方相)两个温度相变点^[20,26]。升高温度,KNN-xEu从正交相转变成四方相,对应于介电常数检

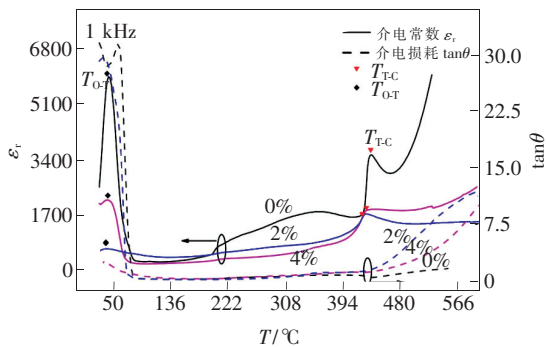


图4 在1 kHz频率下,介电常数和介电损耗随温度变化的关系。

Fig. 4 Temperature dependence of the relative dielectric constant and dielectric loss of KNN-xEu ($x = 0\%$, 2% , 4%) ceramics under 1 kHz frequency

测第一个相变点,这与XRD结果一致,大约在50℃后完全转变成四方相;随着温度的升高,在居里温度点后,四方相完全转成立方相,对应于介电常数第二相变点,这也表明在相变温度点,即两相共存时其介电常数较大。随掺杂Eu³⁺浓度的增加,无掺杂的KNN居里温度 $T_c = 436$ ℃,而掺杂4% Eu³⁺后为426℃,虽变低但仍然维持较高居里温度,说明掺杂Eu³⁺对其居里温度影响不大。而介电常数随掺杂浓度增加而减小,掺4% Eu的KNN在100℃时,介电常数最小为217,介电损耗 $\tan\theta = 0.199$ 。这表明稀土Eu³⁺的掺杂一定程度上能降低KNN陶瓷的介电常数,也说明KNN-xEu陶瓷材料在低介电常数方向也具有应用潜力。

4 结 论

采用传统固相法制备了Eu³⁺掺杂的KNN陶瓷,研究了焙烧温度和Eu³⁺掺杂浓度对KNN陶瓷的影响。结果表明,稀土掺杂浓度是影响陶瓷发光性能的关键因素,且掺杂4% Eu³⁺在930℃温度预烧反应4 h、100℃退火后制备的KNN发光陶瓷性能最好。在396 nm激发下,样品在发射光谱中产生2个强的发射峰,对应于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₁(591 nm)和⁵D₀→⁷F₂(614 nm)跃迁。Eu³⁺掺杂对KNN压电性能有影响,随着掺杂量增多其压电常数值增大;但对比于稀土Eu³⁺掺杂量,陶瓷的致密度才是影响其压电性能的更为关键因素。掺杂4% Eu³⁺的KNN陶瓷的致密度为3.78 g/cm³,其压电常数最大为98 pC/N;在100℃、1 kHz条件下,介电常数最小为217,介电损耗 $\tan\theta = 0.199$,居里温度点 $T_c = 426$ ℃。

参 考 文 献:

- [1] FREED S, WEISSMAN S I, FORTESS F E, et al. Ions of europium distributed between different configurations in homogeneous solutions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1939, 7(9):824-828.
- [2] WEISSMAN S I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium [J]. *J. Chem. Phys.*, 1942, 10(4):214-217.
- [3] KIDO J, HAYASE H, HONGAWA K, et al. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(17):2124-2126.
- [4] KURIKI K, KOIKE Y, OKAMOTO Y, et al. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes [J]. *Chem. Rev.*, 2002, 102(6):2347-2356.
- [5] 李宁, 段萍萍, 王银珍, 等. Sm³⁺掺杂的SnNb₂O₆粉体的光谱性能 [J]. *发光学报*, 2015, 36(11):1278-1281.
LI N, DUAN P P, WANG Y Z, et al. Photoluminescent properties of Sm³⁺ doped SnNb₂O₆ powders [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(11):1278-1281. (in Chinese)
- [6] MITSUISHI M, KIKUCHI S, MIYASHITA T, et al. Characterization of an ultrathin polymer optode and its application to temperature sensors based on luminescent europium complexes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(12):2875-2879.

- [7] STILLMAN M J, THOMSON A J. Emission spectra of some lanthanoid decatungstate and undecatungstosilicate ions [J]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976(12):1138.
- [8] MANSEKI K, HASEGAWA Y, WADA Y, *et al.*. Photophysical properties of tetranuclear Eu(III) complexes in polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 408(412):805-808.
- [9] 王珂, 沈宗洋, 张波萍, 等. 铌酸钠钾基压电陶瓷的现状、机遇与挑战 [J]. *无机材料学报*, 2014, 29(1):13-20.
WANG K, SHEN Z Y, ZHANG B P, *et al.*. (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoceramics: status, prospects and challenges [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2014, 29(1):13-20. (in Chinese)
- [10] ZLOTNIK S, TOBALDI D M, SEABRA P, *et al.*. Alkali niobate and tantalate perovskites as alternative photocatalysts [J]. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 2016, 17(21):3570-3575.
- [11] JIANG D D. Influence of temperature on dielectric and piezoelectric behaviors of stannate modified lead zirconate titanate ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 2010, 409:33-40.
- [12] JAEGER R E, EGERTON L. Hot pressing of potassium-sodium niobates [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, 45-50:209-213.
- [13] MALIC B, BERNARD J, HOLC J, *et al.*. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25(12):2707-2711.
- [14] SHEN Z Y, ZHEN Y H, WANG K, *et al.*. Influence of sintering temperature on grain growth and phase structure of compositionally optimized high-performance Li/Ta-modified (Na,K)NbO₃ ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92(8):1748-1752.
- [15] LIN D, KWOK K W, CHAN H L W, *et al.*. Double hysteresis loop in Cu-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(23):232903.
- [16] ZUO R Z, FU J. Rhombohedral-tetragonal phase coexistence and piezoelectric properties of (NaK)(NbSb)O₃-LiTaO₃-BaZrO₃ lead-free ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(5):1467-1470.
- [17] SEO I T, CHO K, PARK H Y, *et al.*. Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})-NbO₃-0.05SrTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91(12):3955-3960.
- [18] KUMAR P, PALEI P. Effect of sintering temperature on ferroelectric properties of 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.06LiNbO₃ system [J]. *Ceram. Int.*, 2010, 36(5):1725-1729.
- [19] SHEN Z Y, LI J F, WANG K, *et al.*. Electrical and mechanical properties of fine-grained Li/Ta modified (Na,K)NbO₃ based piezoceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93(5):1378-1383.
- [20] TENNERY V J, HANG K W. Thermal and X-ray diffraction studies of the NaNbO₃-KNbO₃ system [J]. *J. Appl. Phys.*, 1968, 39(10):4749-4753.
- [21] WANG, Y Y, YU E J, YANG H, *et al.*. Growth behavior of Li&Sb doped alkalis niobate synthesized by hydrothermal method [J]. *Mater. Design*, 2016, 110:51-59.
- [22] VIVEROS-ANDRADE A G, COLORADO-PERALTA M. FLORES-ALAMO M., *et al.*. Solvothermal synthesis and spectroscopic characterization of three lanthanide complexes with high luminescent properties [H₂NMe₂]₃[Ln(III)(2,6-pyridinedicarboxylate)₃](Ln = Sm, Eu, Tb): in the presence of 4,4'-bipyridyl [J]. *J. Mol. Struct.*, 2017, 1145:10-17.
- [23] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3):750-761.
- [24] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3):511-520.
- [25] 张思远. 稀土离子的光谱学:光谱性质和光谱理论 [M]. 北京:科学出版社, 2008:64-137,138-153.
Zhang S Y. *Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Property and Spectral Theory* [M]. Beijing: Science Press, 2008, 64-137,138-153. (in Chinese)
- [26] MEGAW H D. Crystal structure of barium titanium oxide and other double oxide of the perovskite type [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42:A224-A231.
- [27] 朱海玲, 陈沙鸥, 李达, 等. 测定陶瓷材料密度及其气孔率的方法 [J]. *理化检测-物理分册*, 2006, 42:289-291.
ZHU H L, CHEN S O, LI D, *et al.*. Measuring method for the density and the pore ratio of ceramic materials [J]. *PTCA (Part A: Phys. Test.)*, 2006, 42:289-291. (in Chinese)



王威(1991 -),男,湖南郴州人,硕士研究生,2015年于沈阳理工大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。

Email: dlwang@m.scnu.edu.cn



王银珍(1971 -),女,江苏盐城人,博士,副教授,2006年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事发光材料、功能材料与器件方面的研究。

E-mail: agwyz@aliyun.com