

$\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 纳米颗粒的制备 及光学和磁学性能

葛 文* 杨培志 申兰先 邓书康
(云南师范大学能源与环境科学学院, 昆明 650500)

摘要: 三层结构的 Aurivillius 相的 $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$; $\text{M}=\text{Fe}/\text{Co}/\text{Ni}$, $y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 纳米颗粒, 是通过共沉淀法和后续的高温煅烧处理所制备的。利用 XRD, SEM, PL, Raman, PPMS 等方法对样品进行表征, 研究了不同掺杂浓度下的产物的物相、形貌和性能等。实验结果表明, 通过掺杂, 发现纳米颗粒的粒径变小, 形貌更均一, 分散性也更好。通过对掺杂离子浓度的优化, 发现 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 $x=0.4$ 时, 发光强度是最强的。此外, 对 Ti 位进行了磁性离子 (Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+}) 的掺杂, 实验结果发现随着掺杂的磁性离子浓度的减少, 发光强度是逐渐增强, 而且产物具有很好的铁磁性。

关键词: Aurivillius 相; 掺杂; 光致发光; 铁磁性

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)08-1349-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.180

Synthesis, Luminescent and Magnetic Performance of $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Fe}/\text{Co}/\text{Ni}$) Nanoparticles

GE Wen* YANG Pei-Zhi SHEN Lan-Xian DENG Shu-Kang
(Department of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Three-layered Aurivillius phase $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$; $\text{M}=\text{Fe}/\text{Co}/\text{Ni}$, $y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) nanoparticles were synthesized by co-deposition method and high temperature calcination. The as-prepared products were characterized by XRD, SEM, PL, Raman and PPMS, studying the phase, morphology and properties of the samples. The experiments results indicate that the morphology and dispersity of nanoparticles are more uniform, and particle sizes are smaller by doping. By optimizing the doped concentration, the luminescent intensity is strongest when the concentration reached to 0.4. Besides, the results show that the luminescent intensity increases gradually by decreasing the magnetic ions concentration. Moreover, the products have good ferromagnetic properties.

Keywords: Aurivillius phase; doping; photoluminescence; ferromagnetism

双功能材料, 尤其是同时具有光致发光和磁性的材料, 由于其独特的性质和优越的性能, 广泛应用于多功能器件、生物诊断和治疗等方面^[1-4]。但是, 目前文献中所报导的光/磁双功能材料主要以复合型材料为主, 如包覆型、镶嵌型等, 该类结构的材料的

主要制备方法有: (1) 在某种纳米颗粒表面进行外延生长, 形成核-壳结构或异质结构; (2) 以有机分子链 (如 $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ 等) 或二氧化硅层为中间链接剂, 将光、磁两种材料很好的复合在一起; (3) 用纳米胶囊 (如二氧化硅、聚苯乙烯等) 将两种材料

收稿日期: 2017-03-25。收修改稿日期: 2017-06-27。

*通信联系人。E-mail: 1602996712@qq.com

共同包覆在一起^[5-6]。例如, Li 课题组用外延生长的方法合成了核壳结构的 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er@Fe}_x\text{O}_y$ 纳米颗粒, 其中 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 核用热分解法制备, 壳层为 Fe_xO_y 。壳表面通过多巴胺分子修饰, 从而使得复合纳米粒子更具有水溶性和低毒性。该结构可用于生物体淋巴结进行双模式成像^[5]。Stucky 课题组以 SiO_2 为模板, 用离子交换的方法合成了中空的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@}\alpha\text{-NaYF}_4\text{/Yb,Er}$ 复合纳米结构。该结构具有低毒性、亲水性和药物负载的能力。该材料在近红外的激发下发射可见光, 而且在外加磁场的作用下具有磁靶向的作用, 可用于磁靶向的生物成像和药物治疗^[7]。此外, Lin 课题组设计并合成了 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er@mSiO}_2\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG}$ 复合纳米颗粒。该结构具有双模式成像和磁靶向作用, 以及负载的抗癌药物, 从而实现成像、诊断和治疗一体化^[8]。但是这些纳米结构制备过程较为复杂和繁琐, 而且纳米颗粒表面存在的有机键链也会导致发光淬灭^[9-11]。所以, 寻找一种同时具有双功能性质的单相材料是解决上述问题的最佳方法。

钛酸铋, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 是三层结构的 Aurivillius 相复杂氧化物。该类氧化物是由具有萤石结构的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和钙钛矿结构的 $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ 层交替堆积而成 (n 为钙钛矿层), 该结构具有独特的铁电、铁磁和光催化等性能。此外, 在 B 位进行发光离子的掺杂, 该材料具有很好的发光特征^[12-15]。

本文基于共沉淀法和后续的高温煅烧处理, 制备了三层结构的 Aurivillius 相的 $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒。利用 XRD, SEM, PL, Raman, PPMS 等方法对样品进行表征。实验结果表明, 通过掺杂, 发现纳米颗粒的粒径变小, 形貌更均一, 分散性也更好。当 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 $x=0.4$ 时, 发光强度是最强的。此外, 通过磁性离子 (Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+}) 的掺杂, 结果表明随着掺杂的磁性离子浓度的减少, 发光强度是逐渐增强, 而且产物具有很好的铁磁性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

钛酸正丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\geq 99.7\%$), 五水硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), 六水硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$), 九水硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.5\%$), 六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.5\%$), 六水硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$), 硝酸 (HNO_3 , $65.0\% \sim 68.0\%$), 氢氧化钠 (NaOH , $\geq 96.0\%$), 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%)。

1.2 纳米颗粒的制备

1.2.1 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒的制备

将一定质量比的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) HNO_3 溶液中, 并搅拌 20 min 直到形成透明的、均一的溶液。然后加入配置好的 NaOH 溶液于上述溶液中, 并调节溶液的碱浓度为 $1.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 搅拌 30 min 待溶液充分反应后, 离心, 用去离子水和乙醇洗涤各洗涤几遍, 待上清液的 pH 值为 7 左右, 然后在 60°C 下真空干燥 12 h。最后将产物在 700°C 的马弗炉中煅烧 2 h。

1.2.2 $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒的制备

方法与上面相同, 只需在 1.2.1 前驱体溶液中加入不同物质的量之比 ($x=0 \sim 0.6$) 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.3 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{12}$ 纳米颗粒的制备

具体步骤如下: 方法与上面相同, 只需在 1.2.2 前驱体溶液中再加入不同物质的量之比 ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1.3 材料的表征

样品的相组成和结晶性用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Philips x'pert) 测试 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154178 \text{ nm}$, $U=40 \text{ kV}$, $I=150 \text{ mA}$, $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$ 。扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-6700F) 用于表征样品的大小和形貌 (200 kV)。光致发光光谱使用 JY Fluorolog-3-Tou 荧光光度仪记录。LabRAM HR700 型激光共焦拉曼光谱仪进行 Raman 光谱测定。磁性性质由综合性测试系统得到 (PPMS DynaCool, Quantum Design)。

2 结果与讨论

通过高温煅烧, 所制备出的 $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0 \sim 0.6$) 纳米颗粒的 XRD 图如图 1(b) 所示。从 XRD 图可见, 所有样品属于斜方晶系 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 对应着标准卡片 PDF No.35-0795, 主要特征衍射峰的位置为 $2\theta=20.7^\circ, 23.8^\circ, 31.3^\circ, 33.1^\circ, 39.4^\circ, 42.1^\circ, 48.8^\circ, 52.4^\circ, 58.1^\circ$, 对应着晶面 (008)、(111)、(131)、(171)、(200)、(062)、(280)、(202)、(262)、(173)^[12-13], 从图中可以看出衍射峰尖锐, 没有二次相, 说明样品有很好的结晶度, 而且 Eu^{3+} 离子很好的掺入到 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 结构中。由图 1(a) 可见, 所制备出的 $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0 \sim 0.6$) 纳米颗粒为三层钙钛矿层的 Aurivillius 相。

图 2(a), (b), (c) 分别为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的前驱体, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 几个典型样品的纳米颗粒的

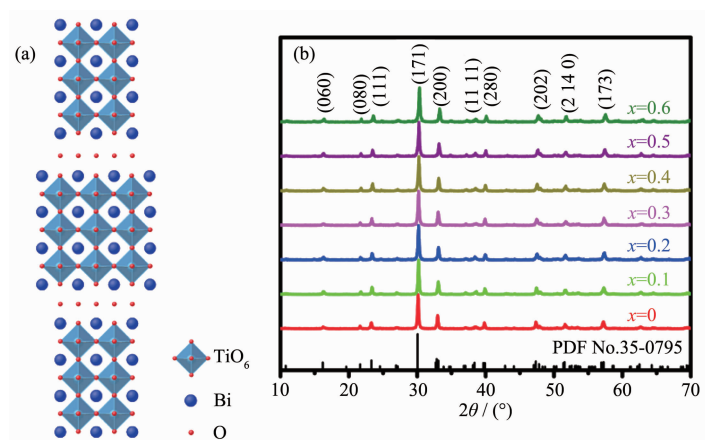


图 1 (a) 沿着[010]方向, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶体结构示意图; (b) $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$)样品的 XRD 图

Fig.1 (a) Schematic illustration of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ crystal structure along the [010] direction; (b) XRD patterns of $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$) samples

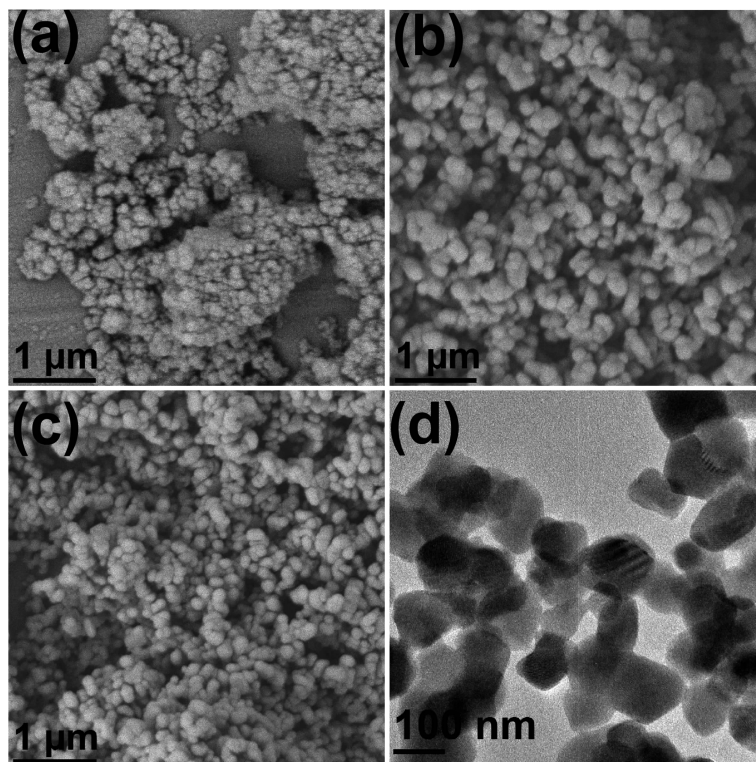


图 2 (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的前驱体; (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒样品的 SEM 图和(d) TEM 图

Fig.2 SEM images of (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ precursor; (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and (d) TEM of $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles

SEM 图。从图 2(a)中可以观察到,在没有热处理之前, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的前驱体样品颗粒不但小,而且颗粒的形貌和大小是不均匀的。通过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h 的煅烧,所得到的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒,纳米颗粒尺寸不但增大,而且样品的形貌和大小变得更均匀,颗粒也具有较好的分散性。此外,通过 Eu^{3+} 离子的掺杂($x=0.4$),从图 2(c)可知, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒相对于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

较小,但形貌和大小更均匀,而且分散性也更好。此外,从 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒的 TEM 图(图 2(d))中也能很好的得出上述结论。

通过掺杂稀土发光 Eu^{3+} 离子, $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$) 纳米颗粒的激发和发射光谱图如图 3(a)所示。从激发光谱中可以看出,最大吸收峰位于 350 nm 。从发射光谱中可以看出,在 350 nm 的激发光的作用

下, Eu^{3+} 离子的发光波段主要处于红光波段, 发射峰位于 596、619 和 706 nm, 分别对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 能级跃迁^[15-17]。其中, 当 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 $x=0.4$ 时, 发光强度是最强的。从图 3(b), 不同发光波段发光强度与 Eu^{3+} 离子的浓度的关系图中同样可以观察到, 对于不同的发光波段, 在 $x=0.4$

时, 发光强度是最强的。

为了进一步研究磁性离子对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 三层钙钛矿层的 Aurivillius 相性能的影响, 在 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的基础上分别掺入 Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+} 磁性离子。图 4 为不同掺杂离子的 XRD 图, 分别为 (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 和 (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{12}$

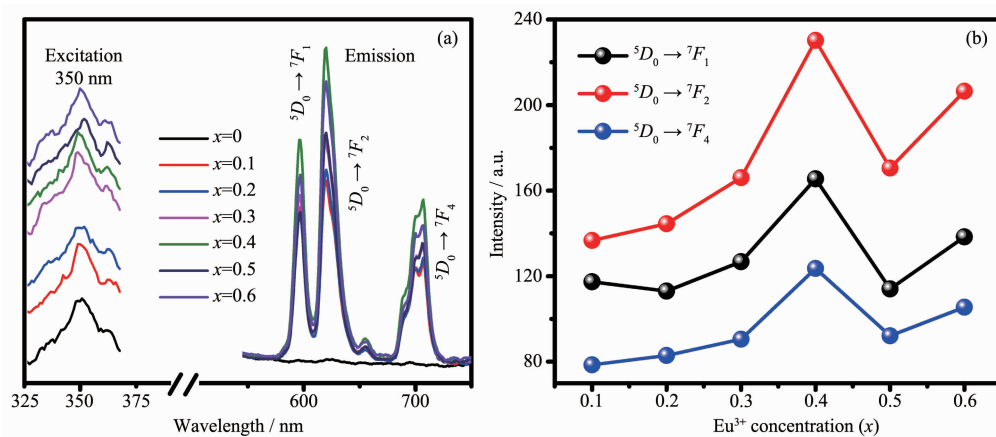


图 3 (a) $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$) 样品的激发和发射光谱; (b) Eu^{3+} 离子的浓度与不同发光波段发光强度的关系
Fig.3 (a) Excitation and emission spectra of $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 0.6$) samples; (b) Relationship between luminescent intensity of different emission bands and Eu^{3+} ion concentration

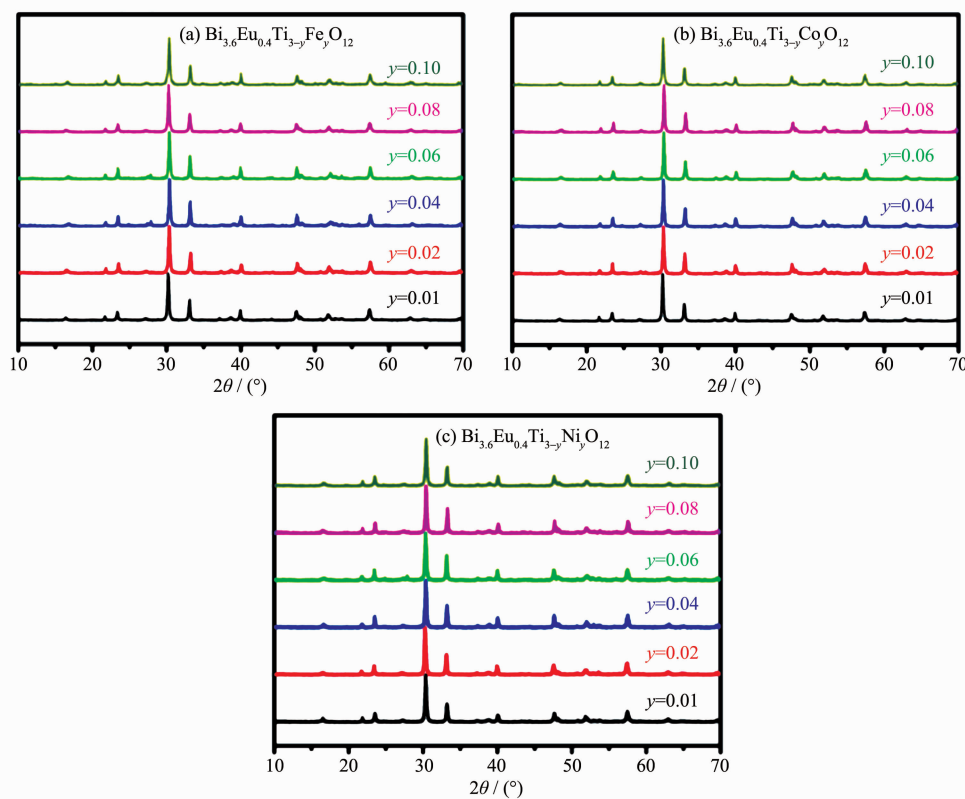


图 4 (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 和 (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{12}$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 样品的 XRD 图
Fig.4 (a) XRD patterns of $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ and (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{12}$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) samples

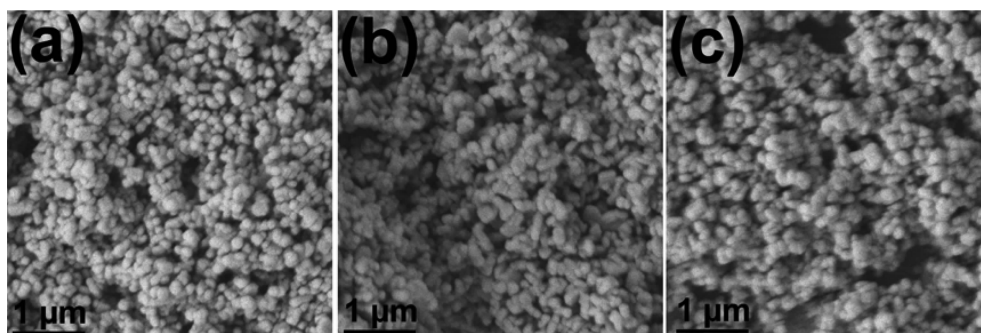


图 5 (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$; (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ 和 (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$; (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ and (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ nanoparticles

($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$)。从 XRD 图可见, 所有样品属于斜方晶系 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 为三层钙钛矿层的 Aurivillius 相, 衍射峰尖锐, 没有二次相, 样品有很好的结晶度, 而且 Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+} 离子均很好的掺入到 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 结构中。此外, 从上述几个典型样品的 SEM 图中可以观察到(图 5), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ 样品的形貌和大小较为均匀, 颗粒也具有较好的分散性, 粒径大小与 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 基本没有差别。

为了进一步研究所制备样品的结构, 图 6 为几个典型样品的 Raman 光谱图。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在拉曼频移 853, 540, 327, 270, 234, 120, 64 cm^{-1} 附近都出现了较强的声子模, 该结果与相关报道的结果是基本一致的。120 cm^{-1} 频移是钙钛矿中 Bi 离子的振动模(A 位)所引起的, 掺杂 Eu^{3+} 离子后, 从图 6 可以观察到该处的频率减弱, 这主要是因为 Eu 原子比 Bi 原子要轻。此外, 在 Ti 位处掺杂 Fe^{3+} , Co^{3+} 或 Ni^{2+} 离子, 相应的一些 TiO_6 八面体的振动模所引起的频移也宽化或减弱, 表明了掺杂导致了 TiO_6 八面体的结构扭曲, 主要是因为 Ti 位的电荷不平衡^[18]。

通过掺杂不同浓度的磁性离子 Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+} , 从图 7(a)、(b) 和 (c) 可以明显的观察到随着掺杂的磁性离子浓度的减少, 发光强度是逐渐增强。这主要是因为 Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+} 离子在可见光波段, 特别是红光波段的本征吸收所致^[3, 19-20]。如图 9(a) 所示, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BETO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETFO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETCO) 和 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETNO) 样品的吸收光谱在可见光波段, 特别是 Eu^{3+} 离子的发光波段(596, 619 和 706 nm, 分别对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (图 8))具有强吸收, 从而导致了样品的发光淬灭。此外, 以 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$ (图 9(b))为例, 随着掺杂 Fe^{3+} 离子浓度的增加,

在红外波段的吸收逐渐增强, 发光淬灭也更加严重。

在磁学性质方面, 从图 10 的 $M-H$ 曲线可以看出, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是具有反铁磁性质的。在 Bi 位掺入 Eu 之后, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 从反铁磁转变为具有顺磁性的 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (图 11(a))。对于 B 位掺入磁性离子 Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+} , 本文只研究了 3 个发光性能较好的样品,

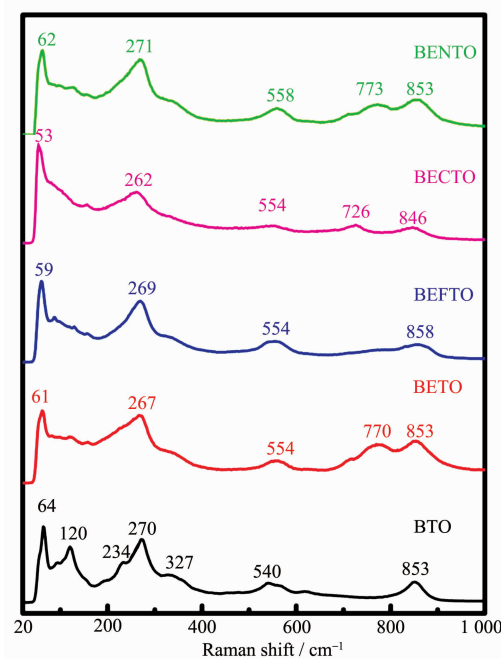


图 6 在室温条件下, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BETO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETFO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETCO) 和 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETNO) 样品的 Raman 光谱图

Fig.6 Raman spectra of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BETO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETFO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETCO) and $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETNO) samples at room temperature

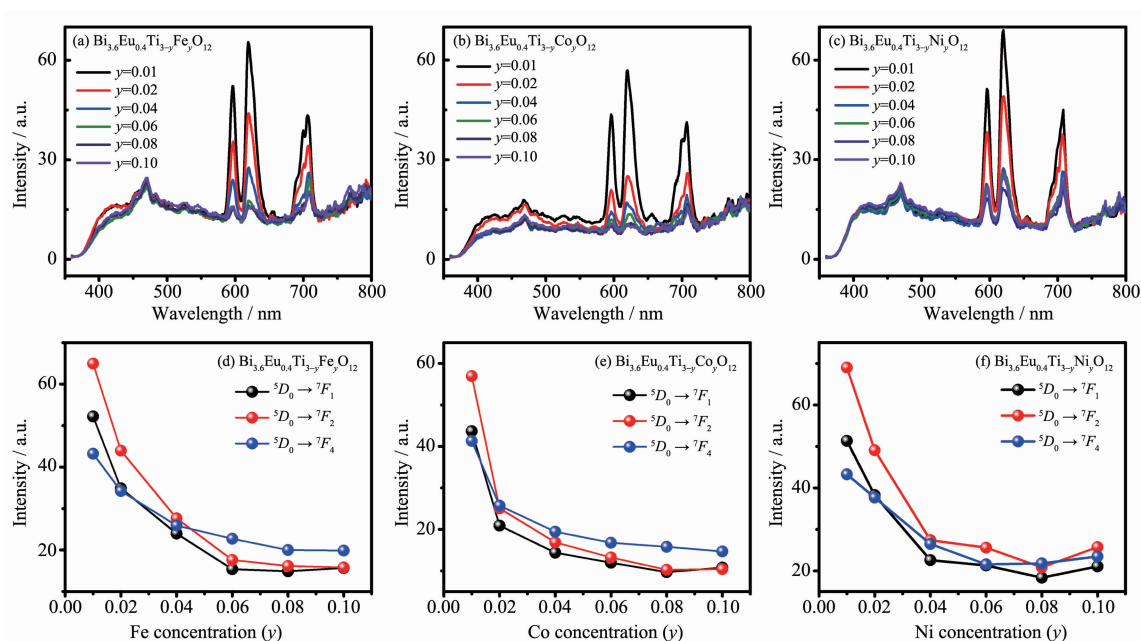


图 7 (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 和 (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{12}$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 样品的光致发光光谱图, 激发光为 350 nm; (d)~(f) Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+} 离子的浓度分别与不同发光波段发光强度的关系

Fig.7 Photoluminescent spectra of (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ and (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Ni}_y\text{O}_{12}$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) samples with 350 nm excitation; (d)~(f) the corresponding relationship between luminescent intensity of different emission bands and Fe^{3+} , Co^{3+} and Ni^{2+} ion concentration, respectively

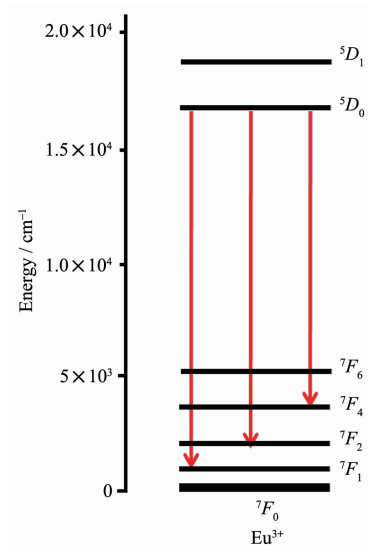


图 8 Eu^{3+} 离子能级图

Fig.8 Energy level diagram of Eu^{3+}

如图 11(b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$, (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ 和 (d) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ 。从图中可以观测到, 随着在 B 位磁性离子的掺入, $M-H$ 曲线逐渐变为 S 型的磁滞回线。此外, 从磁滞回线中可以观察到在低磁场范围中形成回线, 而在高磁场中具有不饱和行为。这种不饱和性质主要是因为磁无序所引起的, 例如倾斜的自旋代替了平行的自旋或反平行的自旋^[18]。而

且, 以 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ 为例, 在 Fe^{3+} -□- Fe^{3+} 结构中 (□-表示氧空位), 陷入氧空位的电子形成 F 心。通过 F 心, Fe^{3+} 离子相互作用使得该材料具有铁磁性。该原理同样适用于 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ 结构中^[18,21]。此外, 3 个样品剩余磁化强度 (M_r) 如下: $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ 为 $1.47 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ 为 $1.34 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和

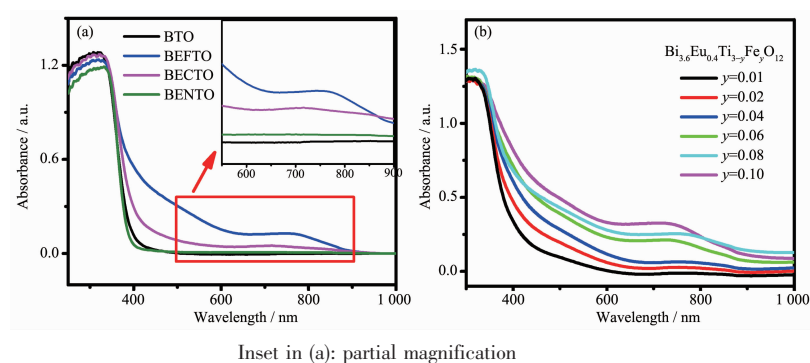


图 9 (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETFO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETCO)和 $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETNO)样品的吸收光谱图; (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$ 样品的吸收光谱图

Fig.9 (a) Absorption spectra of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETFO), $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETCO) and $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ (BETNO) samples; (b) Absorption spectra of $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{12}$

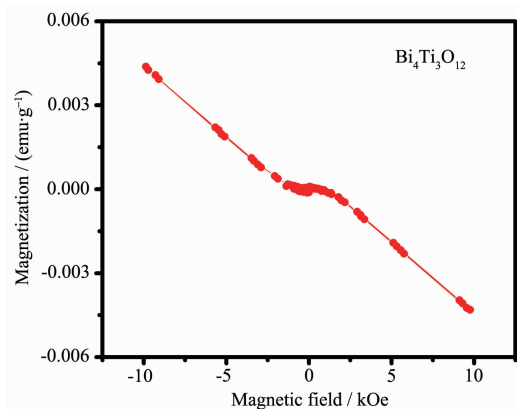


图 10 在 300 K 条件下 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒的磁滞回线图(M - H)

Fig.10 Magnetization (M)-applied magnetic field (H) hysteresis loops of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles at 300 K

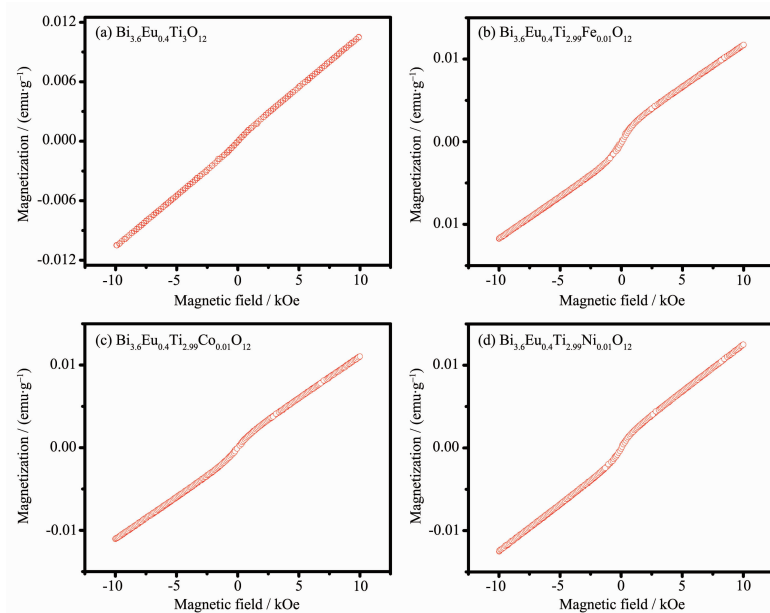


图 11 在 300 K 条件下(a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$, (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ 和(d) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ 样品的磁滞回线图(M - H)

Fig.11 Magnetization (M)-applied magnetic field (H) hysteresis loops of (a) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{12}$, (c) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{12}$ and (d) $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ samples at 300 K

$\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_{2.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{12}$ 为 $9.63 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 结 论

采用共沉淀法和后续的高温煅烧处理,制备了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 共掺的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米颗粒。通过掺杂,发现纳米颗粒的粒径变小,形貌更加均一,而且分散性也较好。通过对掺杂离子浓度的优化,发现 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 0.4 时,发光强度是最强的。此外,对 Ti 位进行了磁性离子(Fe^{3+} , Co^{3+} 和 Ni^{2+})的掺杂,通过对掺杂离子浓度的优化,发现随着掺杂的磁性离子浓度的减少,发光强度是逐渐增强。然后,对磁性进行了进一步的研究,发现具有很好的铁磁性。该研究对合成光磁双功能材料具有一定的意义。

参考文献:

- [1] Li X, Zhao D, Zhang F. *Theranostics*, **2013**,**3**:292-305
- [2] Zhou J, Liu Z, Li F Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:1323-1349
- [3] Liu B, Li C, Ma P A, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**:1839-1848
- [4] Cheng L, Yang K, Li Y, et al. *Angew. Chem.*, **2011**,**50**:7385-7390
- [5] Feng W, Han C, Li F. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:5287-5303
- [6] Abbas M, Torati S R, Kim C. *Nanoscale*, **2015**,**7**:12192-12204
- [7] Zhang F, Braun G B, Pallaoro A, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:61-67
- [8] Lin B, Li C X, Ma P A, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**:1839-1848
- [9] Han S, Deng R, Xie X, et al. *Angew. Chem.*, **2014**,**53**:11702-11715
- [10] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. *Chem. Rev.*, **2015**,**115**:395-465
- [11] Wang F, Liu X. *Acc. Chem. Res.*, **2014**,**47**:1378-1385
- [12] Hou D F, Luo W, Huang Y H, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:2028-2035
- [13] Hou D, Hu X, Hu P, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:9764-9772
- [14] Ding G, Gao F, Wu G, et al. *J. Appl. Phys.*, **2011**,**109**:123101
- [15] Ruan K, Chen X, Liang T, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**103**:074101
- [16] Sun L D, Wang Y F, Yan C H. *Acc. Chem. Res.*, **2014**,**47**:1001-1009
- [17] Dong H, Sun L D, Yan C H. *Nanoscale*, **2013**,**5**:5703-5714
- [18] Paul J, Bhardwaj S, Sharma K K, et al. *J. Appl. Phys.*, **2014**,**115**:204909
- [19] Xia A, Gao Y, Zhou J, et al. *Biomaterial*, **2011**,**32**:7200-7208
- [20] Chen H, Colvin D C, Qi B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:12802-12809
- [21] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**:1332-1334