

文章编号: 1000-5862(2012)04-0373-03

# Tb<sup>3+</sup>掺杂 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末的结构和光致发光性质的研究

冯建武, 刘世江

(洛阳师范学院物理与电子信息学院, 河南 洛阳 471022)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 Tb<sup>3+</sup>掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末. 用 X-射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)、光致发光激发谱(PLE)和发光谱(PL)对其进行了一系列的表征. XRD 和 Raman 的结果表明: Tb<sup>3+</sup>离子的掺入没有改变  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构. 用 350 nm 的激发光去激发 Tb<sup>3+</sup>掺杂  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末, 样品的最强峰在 543 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>5</sub>)附近, 对应着 Tb<sup>3+</sup>离子的绿光发射. 此外, 还讨论了能量传递机制.

关键词: 溶胶-凝胶; 纳米粉末;  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 光致发光; 能量传递

中图分类号: O 48

文献标志码: A

## 0 引言

稀土离子由于其 f-f 和 f-d 跃迁谱线丰富, 颜色鲜艳. 近年来, 由于掺杂到晶体中的稀土元素的发光性能在许多领域的应用而被广泛关注, 其中包括固体激光器、高能辐射探测器、医疗诊断、高密度光存储器、目测电子装置和平板显示等<sup>[1-3]</sup>. 目前稀土已被掺杂到氟化物<sup>[4]</sup>、氧化物<sup>[5]</sup>, 以及一些宽带隙半导体材料, 包括 TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>、ZnO<sup>[7]</sup>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8]</sup>等基体材料.

单斜相的氧化镓( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是一种应用前景最佳的宽带隙半导体材料, 在室温下带隙宽度为 4.9 eV, 具有优良的光、电学性质及优异的化学和热稳定性, 可广泛应用于气体传感器、荧光粉、透明导电器件和透明电子器件等方面<sup>[9-11]</sup>. 同时它作为一种透明的氧化物半导体, 可被用作 Ga 基半导体材料的绝缘层, 以及紫外线滤光片.

目前, 纳米发光粉的制备方法有很多种, 如共沉淀法、水热法、微乳液法、喷雾热解法和溶胶-凝胶法等. 相比较, 溶胶-凝胶法具有工艺简单, 合成的产物纯度高, 化学组分均匀性好, 合成温度低, 产物的颗粒度比较均匀、细小等优点, 基于以上的优点, 本文利用溶胶-凝胶法制备  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> 纳米晶粉末.

本文采用溶胶-凝胶法制备了  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> 纳米

晶粉末, 并对样品的结构、发光性能进行了研究, 并用能量传递理论对结果加以解释.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(A.R.级), Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 去离子水. X'Pert Pro 型的 X-射线衍射仪(XRD)(荷兰 Philips 公司); LabRam HR 800 拉曼谱仪(Raman), 激发波长为 532 nm(法国 Jobin Yvon 公司); RF-540 型荧光分光光度计(日本 Shimadzu 公司).

### 1.2 样品的制备

称取一定量的 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Tb<sup>3+</sup>离子的掺杂摩尔浓度为 3%)溶解到无水乙醇和去离子水的混合溶液中, 室温下搅拌 2 h, 制得硝酸镓和硝酸铽的混合溶液.

将制得的混合溶液置于干燥箱内, 在 80 °C 下烘干 48 h, 然后放入管式炉, 在空气中 900 °C 下退火 3 h, 得到 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末(Tb<sup>3+</sup>离子的掺杂摩尔浓度为 3%).

## 2 实验结果和讨论

样品的 XRD 谱如图 1 所示(掺杂摩尔浓度 Tb<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>=3%), 其中衍射峰与晶格常数  $a=1.224$  nm,  $b=$

收稿日期: 2012-04-03

基金项目: 河南省自然科学研究计划课题(2011A140019)资助项目.

作者简介: 冯建武(1964-), 男, 河南洛阳人, 副教授, 主要从事半导体发光材料的研究.

0.304 nm,  $c=0.581$  nm,  $\beta=103.76^\circ$  (JCPDS: 41-1103) 的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的峰位相一致, 说明得到的是  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . 衍射谱中没有其它杂质的衍射峰, 制备的样品具有较高的纯度. 尖锐的衍射峰也说明在现有条件下制备的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  具有较高的结晶质量.

采用 Scherrer 方程, 根据 XRD 的衍射峰的半高宽可计算  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末的晶粒尺寸, 即  $D = 0.9\lambda / (B \cos \theta)$  其中  $D$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X-射线的波长, 为 0.154 nm,  $B$  为半高宽,  $\theta$  为衍射角. 计算结果为  $D=35$  nm, 证明产物是  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  纳米晶体粉末.

根据群论分析结果可知,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  共有 30 个振动模式, 其对称性分类结果为  $10A_g + 5B_g + 10B_u + 5A_u$ , 其中具有拉曼活性的振动模式为  $10A_g + 5B_g$  共 15 个. 常温常压下  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$  纳米粉末的拉曼光谱如图 2 所示(掺杂摩尔浓度  $\text{Tb}^{3+}/\text{Ga}^{3+}=3$  mol%). 本文共观察到  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 138, 164, 195, 320, 345, 418, 481, 636, 661, 774  $\text{cm}^{-1}$  等 10 个拉曼峰. 首先, 拉曼峰比较窄和尖锐, 表明所得样品的结晶性比较好; 其次, 结

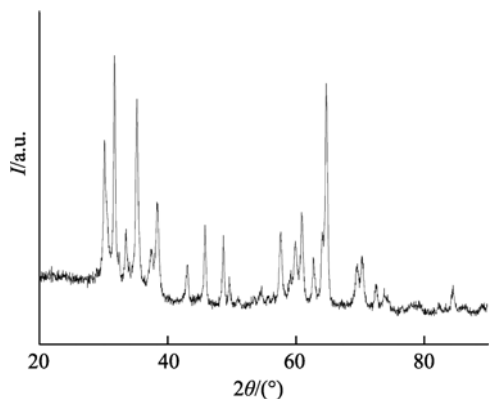


图1 900 °C下热处理的  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米粉末的 XRD 谱图

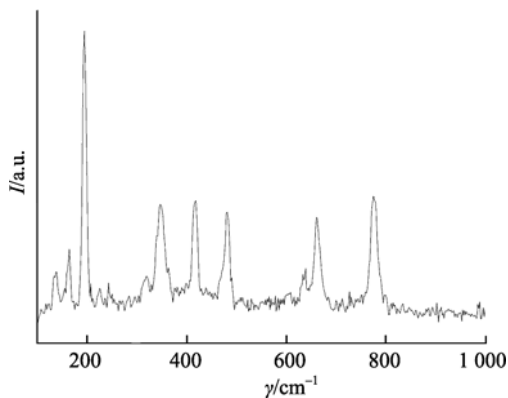


图2 900 °C下热处理的  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米粉末的 Raman 谱图

果和文献报道的结果相一致.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  低频率的外振拉曼谱线( $100\sim 300$   $\text{cm}^{-1}$ )为  $\text{Ga-O}$  链的平移模和转动模, 其中最强峰  $195$   $\text{cm}^{-1}$  为典型的  $\text{Ga-O}$  链转动模;  $300\sim 500$   $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Ga}_1(\text{O}_1)_2$  八面体的弯曲振动模;  $600\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Ga}_1\text{O}_4$  伸缩和弯曲振动模式<sup>[12]</sup>. 没有发现与其它相相关的拉曼峰, 与 XRD 的分析结果一致.

图3为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$  纳米粉末的激发光谱(掺杂摩尔浓度  $\text{Tb}^{3+}/\text{Ga}^{3+}=3\%$ ), 固定波长为 543 nm. 从图3可以看出, 激发光谱主要有  $300\sim 500$  nm 范围的尖峰组成, 对应着  $\text{Tb}^{3+}$  的  $4f-4f$  跃迁,  ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{H}_7$  (318 nm),  ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{G}_2$  (342 nm),  ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{L}_9$  (353 nm),  ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{L}_{10}$  (369 nm),  ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{G}_5$  (379 nm),  ${}^7\text{F}_6 - {}^5\text{D}_4$  (485 nm).

图4为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$  纳米粉末的发射光谱(掺杂摩尔浓度  $\text{Tb}^{3+}/\text{Ga}^{3+}=3\%$ ), 激发波长为 350 nm, 对应着  $\text{Tb}^{3+}$   $4f-4f$  跃迁. 从图4可以看出, 发射光谱为典型  $\text{Tb}^{3+}$  的跃迁发射. 样品 PL 谱的特征发射分别为稀土  $\text{Tb}^{3+}$  的激发态  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_6$  (486 nm),  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$  (543 nm),  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_4$  (585 nm) 和  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_3$  (621 nm) 的跃迁, 其中 543 nm 为最强发射峰, 处于绿光的范围.

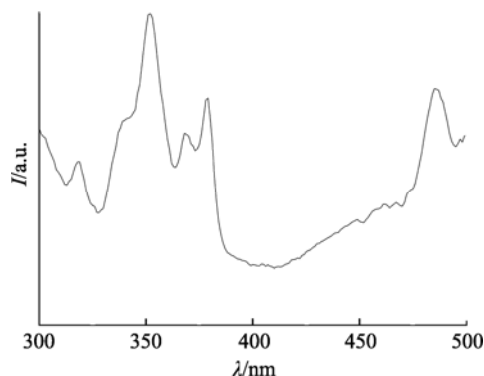


图3 900 °C下热处理的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$  纳米粉末的激发光谱

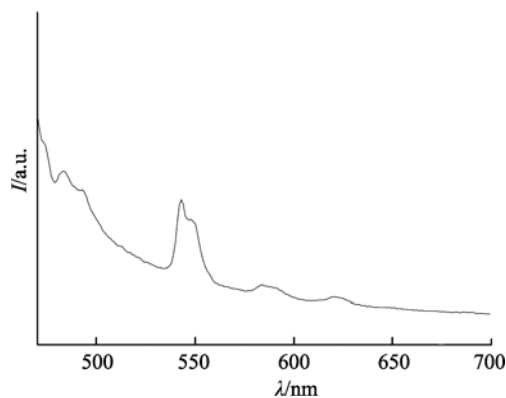


图4 900 °C下热处理的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$  纳米粉末的发射光谱

对于纯的  $\beta-Ga_2O_3$  材料, 发光峰中心位于  $465\text{ nm}^{[13]}$ , 发光峰主要和制备过程中不完全的氧化和晶化的氧空位, 镓空位和镓-氧空位对有关. 而在本文的光致发光图上没有发现  $\beta-Ga_2O_3$  的发光峰, 表明在基质材料  $Ga_2O_3$  和  $Tb^{3+}$  之间存在能量传递过程. 因为  $Tb^{3+}$  离子的跃迁能级对应的能量小于  $Ga_2O_3$  缺陷发光对应的能级能量.  $350\text{ nm}$  的激发光使一部分电子跃迁到缺陷能级上, 从而传递到  $Tb$  离子的  $^5D_4$  能级, 产生  $Tb^{3+}$  离子的发光, 因此在  $Tb^{3+}$  掺杂的  $\beta-Ga_2O_3$  纳米晶粉末发光谱上没有发现和  $\beta-Ga_2O_3$  本身缺陷有关的发光峰.

### 3 结论

本论文用溶胶-凝胶法制备了  $Tb^{3+}$  离子掺杂的  $\beta-Ga_2O_3$  粉末, 用 XRD 和 Raman 研究了纳米晶粉末的结构, 结果表明得到的纳米晶是  $\beta$  相的  $Ga_2O_3$ ,  $Tb^{3+}$  离子的掺杂没有改变  $Ga_2O_3$  的结构. 用光致发光激发谱和发射谱研究了  $Tb^{3+}$  掺杂  $\beta-Ga_2O_3$  纳米晶粉末的发光性质, 得到了  $Tb^{3+}$  离子的特征发光峰. 在发光图上没有发现和基质材料相关的发光峰, 证明在  $Tb^{3+}$  离子和  $\beta-Ga_2O_3$  之间存在能量传递过程.

### 4 参考文献

- [1] Baldochi S L, Silva F R, Moraes J R, et al. Synthesis and growth of materials for solid state lasers: Nd:YLF and Nd:LLW single crystal fibers [J]. *J Cryst Growth*, 2011, 317(1): 4-7.
- [2] Zhang Feng, Wang Yuhua, Liu Bitao, et al. Investigation of  $Na_3GdP_2O_8:Tb^{3+}$  as a potential green-emitting phosphor for

- plasma display panels [J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46(5): 722-725.
- [3] Feng Zhiqing, He Yangyang, Bai Haixin, et al. Green up-conversion emissions and optical thermometry of  $Er^{3+}$  doped borosilicate glass [J]. *Qpt Eng*, 2011, 50 (4): 49001-49004.
- [4] Song Limei, Gao Jianhua, Song Ruijuan. Synthesis and luminescent properties of oleic acid (OA)-modified  $CaF_2:Eu$  nanocrystals [J]. *J Lumin*, 2010, 130 (7): 1179-1182.
- [5] Liu Zhilong, Yu Lianxiang, Wang Qin, et al. Effect of Eu, Tb codoping on the luminescent properties of  $Y_2O_3$  nanorods [J]. *J Lumin*, 2011, 131(1): 12-16.
- [6] Zhao Jianguo, Jia Changwen, Duan Huigao, et al. Structural and photoluminescence properties of europium-doped titania nanofibers prepared by electrospinning method [J]. *J Allo Comp*, 2008, 455 (1/2): 497-500.
- [7] Ishizumi A, Fujita S, Yanagi H. Influence of atmosphere on photoluminescence properties of Eu-doped ZnO nanocrystals [J]. *Opt Mater*, 2011, 33 (7): 1116-1119.
- [8] Kim J S, Kim H E, Kwon A K, et al. Effect of initial pH on nanoporphor  $\beta-Ga_2O_3:Eu^{3+}$  prepared through sol-gel process [J]. *J Lumin*, 2007, 122-123: 710-713.
- [9] Thavasi V, Singh G, Ramakrishna S. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications [J]. *Energy Environ Sci*, 2008, 1(2): 205-221.
- [10] Huang Yixian, Ji Zhenguo, Chen Chen. Preparation and characterization of p-type transparent conducting tin-gallium oxide films [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(11): 4819-4822.
- [11] Oshima T, Okuno T, Arai N, et al. Flame Detection by a  $\beta-Ga_2O_3$ -Based Sensor [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2009, 48(1): 11605-11611.
- [12] Zhang H Z, Kong Y C, Wang Y Z, et al.  $Ga_2O_3$  nanowires prepared by physical evaporation [J]. *Solid State Commun*, 1999, 109 (11): 677-682.
- [13] Xiang Xiang, Cao Chuanbao, Zhu Hesun. Synthesis and photoluminescence of gallium oxide ultra-long nanowires and thin nanosheets [J]. *J Cryst Growth*, 2005, 279 (1/2): 122-128.

## The Study for Structure and Photoluminescence Properties of $Tb^{3+}$ Doped $\beta-Ga_2O_3$ Nanopowders

FENG Jian-wu, LIU Shi-jiang

(College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang He'nan 471022, China)

**Abstract:**  $Tb^{3+}$  doped  $\beta-Ga_2O_3$  nanopowders were prepared by sol-gel method. X-ray diffraction (XRD), Raman technique, photoluminescence excitation spectra, and photoluminescence (PL) were used to characterize the nanopowders. XRD and Raman results revealed that the  $Tb^{3+}$  ions did not change the structure of  $\beta-Ga_2O_3$  host lattice. When the  $Tb^{3+}$  doped  $\beta-Ga_2O_3$  nanopowders were excited by  $350\text{ nm}$  wavelength, the main emission of the samples was  $543\text{ nm}$  ( $^5D_4 - ^7F_5$ ), which corresponded to a typical green emission of  $Tb^{3+}$  ions. In addition, the energy transfer mechanism in  $Tb^{3+}$  doped  $\beta-Ga_2O_3$  nanopowders was discussed.

**Key words:** sol-gel; nanopowders;  $\beta-Ga_2O_3$ ; photoluminescence; energy transfer

(责任编辑: 冉小晓)