

## ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 长余辉发光特性的研究

黄尚永<sup>1,2</sup>, 张希清<sup>1</sup>, 黄海琴<sup>1</sup>, 姚志刚<sup>1</sup>

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044
2. 北京建筑工程学院物理实验室, 北京 100044

**摘要** 以 ZnO 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 采用高温固相法, 在不同温度和原料配比下合成了 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。用 254 nm 的紫外灯照射样品后, 发现存在余辉发光, 有 505 和 690 nm 两个余辉峰, 且余辉峰相对强度受原料配比和烧结温度等制备条件的影响。ZnO 不足和温度较高时 505 nm 峰相对强度较高, ZnO 过量 and 温度较低时 690 nm 峰相对强度较高。讨论了余辉峰的来源, 认为 505 nm 峰来源于结构中 Ga<sup>3+</sup> 替代了部分 Zn<sup>2+</sup> 后相对变形八面体中 Ga<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> - <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> 能级间跃迁; 而 690 nm 峰起源于晶格中出现氧空位 V<sub>O</sub><sup>\*</sup> 后变形八面体中氧空位向其周围的 O<sup>2-</sup> 的 V<sub>O</sub><sup>\*</sup> - O<sup>2-</sup> 跃迁。解释了余辉峰相对强度受制备条件影响的原因: 温度较高时 ZnO 较多挥发导致不足, 而 ZnO 不足会使结构中出现 Zn<sup>2+</sup> 空位, 从而多余的 Ga<sup>3+</sup> 出现在这些空位上, 其 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 到 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> 能级间跃迁使 505 nm 发射占优; 而温度较低时 ZnO 挥发较少, 由于 ZnO 相对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧不足, 可形成更多的 O 空位, 有利于 690 nm 发射占优, 这与余辉峰来源的讨论相符合。

**关键词** ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 长余辉; 原料配比; 烧结温度; 发光特性

**中图分类号**: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2777-04

### 引言

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是最近研究得比较多的一种自激活型发光材料, 在 TFED, FED, VFD 等诸多领域具有广阔的应用前景, 比传统的硫化物发光材料在超高电场、电子轰击等极端条件下具有更好的化学稳定性, 因而应用更为广泛<sup>[1,2]</sup>。ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的粉末形态一般通过高温固相反应由充分混合均匀的高纯度 ZnO 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末烧结而成<sup>[3-5]</sup>, 薄膜形态则主要通过脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[6,7]</sup> 和射频磁控溅射 (RFMS)<sup>[8,9]</sup> 的方法制备。ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成品具有正尖晶石型结构, 属立方晶系, 面心立方点阵, 其晶胞中 32 个 O 原子作立方密排, 具有 64 个四面体间隙和 32 个八面体间隙, 其中 8 个 Zn<sup>2+</sup> 占据四面体间隙的 1/8, 16 个 Ga<sup>3+</sup> 占据八面体间隙的 1/2。可见其晶胞中的 64 个四面体间隙和 32 个八面体间隙中, 被正离子占据的间隙只有 24 个, 所以空隙很多, 方便掺杂离子的进入形成发光中心<sup>[1-5]</sup>。其带隙是 4.4 ~ 5.2 eV, 当用 245 ~ 254 nm 的紫外光激发时, 呈现 430 nm 左右的宽谱带蓝光发射, 烧结温度、原料配比、还原气氛等制备条件对发射光谱的峰位和强度都有所影响<sup>[1-3]</sup>。而在 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质中掺杂 Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 等离子体的发光都有报道, 其结果是形成新

的发光中心, 出现新的发光峰位, 或使原来的发光强度产生变化<sup>[10-14]</sup>。

以前对 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的研究主要集中在尝试不同的制备方法, 得到 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的粉末或薄膜等不同形态, 以及掺杂其他离子, 研究样品的发光特性。但有关 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的长余辉发光现象却从未有过报道。

本文采用高温固相法合成 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品, 研究了 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的发光特性, 发射光谱和激发光谱主峰分别在 430 ~ 450 nm 和 250 ~ 270 nm 附近, 这是与以往的诸多报道相符合的。而在用 254 nm 的紫外光照射激发后, 发现在 505 和 690 nm 附近存在 2 个余辉发光峰, 并且当原料配比和烧结温度等制备条件发生改变时, 这 2 个余辉峰的相对强度比也受到很大影响。本文结合相关文献, 着重论述了余辉峰的来源, 制备条件对余辉峰相对强度的影响及其原因。

### 1 实验

采用高温固相法合成 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。原材料采用高纯度 ZnO (99.99%), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.999%), 分别按照摩尔比 ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.8/1, 0.9/1, 1/1, 1/0.9, 1/0.8 的比例精确称量一定量的原材料, 充分研磨混合均匀后, 分别在

收稿日期: 2007-07-16, 修订日期: 2007-10-28

基金项目: “973”计划项目(2003CB314707), 国家自然科学基金项目(60476005, 50532090)和北京交通大学重点项目(S07J0020)资助

作者简介: 黄尚永, 1980年生, 北京交通大学光电子技术研究所在职硕士研究生 e-mail: huangsy@bucea.edu.cn

1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 450 下烧结 4 h 制得不同 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品。用 254 nm 的紫外灯照射各种样品 3 min 后, 在 SPEX Fluorolog 荧光光谱仪上测量样品的余辉发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两个余辉发射峰: 505 和 690 nm

图 1 给出了 1 300 的温度下, ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 1 : 1 的样品余辉发光光谱。从图中可以清楚地看到紫外照射后的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 存在 2 个余辉发射峰, 分别是 505 和 690 nm, 其中 505 nm 的峰比较尖锐, 而 690 nm 的峰则有较宽且有一些小的次峰。这是在以前关于 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的研究中没有报道过的, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的发射光谱主要是在 430 ~ 450 nm 内的蓝光区域, 它们起源于 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格中正常八面体中 Ga—O 键间 Ga<sup>3+</sup> 向其周围的 O<sup>2-</sup> 的跃迁<sup>[2-5]</sup>。而关于 505 和 690 nm 的报道却很少。与之最为接近的只有 Yi<sup>[6, 7]</sup> 和 Hsieh<sup>[8, 9]</sup> 等用 RFMS 和 PLD 方法制备的 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜中测量其室温 LVCL 时才有微弱的 505 nm 的峰显现<sup>[6-9]</sup>; 以及 Kim 等在特殊处理的还原气氛下制备的样品中有 680 nm 的微弱峰显现, 与 690 nm 最为接近<sup>[4, 5]</sup>。它们的来源是在高温固相法制备 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的过程中, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格中出现了一些 Ga<sup>3+</sup> 取代四面体中的 Zn<sup>2+</sup> 的情况, 可以认为 Ga<sup>3+</sup> 是处于一个畸变扭曲的八面体结构中, 在此结构中 Ga<sup>3+</sup> 的 p 轨道与其周围的 6 个氧配位体轨道相互作用, 使各自轨道能级发生移动, 于是其中 5 个 3d 轨道产生劈裂, 不再具有相同能级, 新的相应能级被标记为 <sup>4</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>, <sup>2</sup>E<sub>A</sub>, <sup>2</sup>E<sub>B</sub>, <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 等, 505 nm 发光峰就起源于此变形八面体结构中 Ga<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E<sub>A</sub> - <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级间跃迁<sup>[6-9]</sup>; 同时在样品制备过程中, 在某些部位可能会由于 O 的缺失出现氧空位 V<sub>0</sub><sup>\*</sup>, 从而形成扭曲的氧空位八面体, 690 nm 发光峰起源于此扭曲氧空位八面体中 V<sub>0</sub><sup>\*</sup> 向其周围的 O<sup>2-</sup> 产生的跃迁<sup>[4, 5]</sup>。

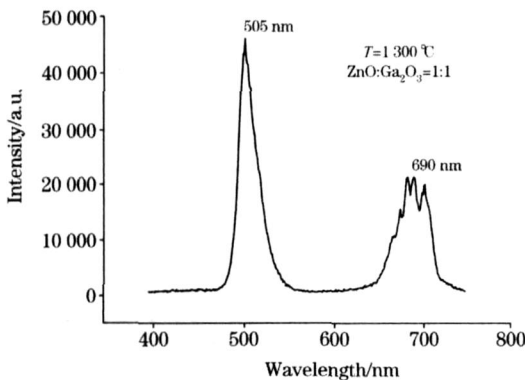


Fig 1 Afterglow spectrum of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor excited by 254 nm  
T = 1 300 , ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1

### 2.2 制备条件对余辉发射峰相对强度的影响

实验过程中发现, 随着原料配比和烧结温度等主要制备条件的改变, 这 2 个余辉发射峰的相对强度也有很大的变

化。

#### 2.2.1 原料对比对余辉发光的影响

在各个烧结温度, 基本上符合这样的规律: ZnO 不足时的样品 505 nm 的峰占据优势, ZnO 过量时的样品 690 nm 的峰占据优势。图 2 ~ 图 4 以从高温的 1 400 到相对低温的 1 200 温度为代表, 给出了在同一温度下各个不同原料配比的样品的余辉峰值相对强度 (ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

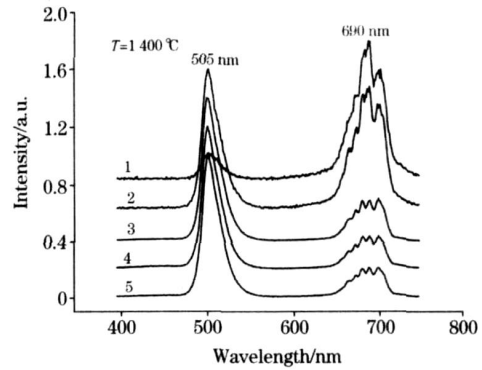


Fig. 2 Relative peak intensity of the samples prepared with different molar ratios at 1 400 °C

1: 1 : 0.8; 2: 1 : 0.9; 3: 1 : 1; 4: 0.9 : 1; 5: 0.8 : 1

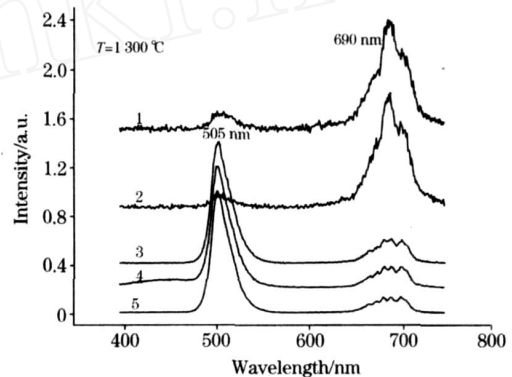


Fig. 3 Relative peak intensity of the samples prepared with different molar ratios at 1 300 °C

1: 1 : 0.8; 2: 1 : 0.9; 3: 1 : 1; 4: 0.9 : 1; 5: 0.8 : 1

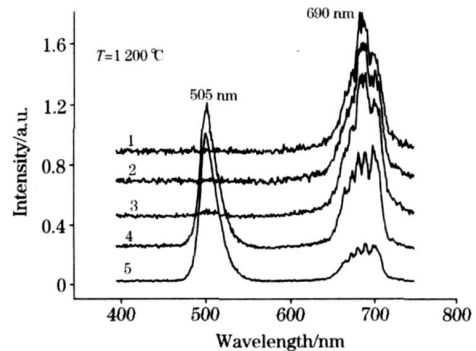


Fig. 4 Relative peak intensity of the samples prepared with different molar ratios at 1 200 °C

1: 1 : 0.8; 2: 1 : 0.9; 3: 1 : 1; 4: 0.9 : 1; 5: 0.8 : 1

从图 2 ~ 图 4 可以看出, ZnO 不足时有利于 505 nm 的峰值相对增强, ZnO 过量时有利于 690 nm 的相对强度增强。从几个图中可以看出, 在 ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.8 : 1, 0.9 : 1, 1 : 1, 1 : 0.9, 1 : 0.8 的情况下, 随着 ZnO 含量的增多, 690 nm 的相对强度一直呈增高的趋势。当 ZnO 不足时 505 nm 峰占据优势, 而 ZnO 过量时 690 nm 峰占据优势, 这是符合上面提到的 505 和 690 nm 的来源的解释的。因为 ZnO 不足时, 结构中出现 Zn<sup>2+</sup> 的空位, 会有更多多余的 Ga<sup>3+</sup> 出现在了 Zn<sup>2+</sup> 的位置上形成扭曲八面体, 此时 Ga<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 到 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 跃迁时形成 505 nm 的发射使其占据优势。而 ZnO 过量时, 由于 ZnO 相对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (可看做 GaO<sub>1.5</sub>) 氧不足, 会形成更多的 O 空位, 出现氧空位 V<sub>O</sub><sup>•</sup> 后的变形八面体中氧空位向其周围的 O<sup>2-</sup> 的 V<sub>O</sub><sup>•</sup> O<sup>2-</sup> 跃迁, 有利于 690 nm 的峰占据优势。

2.2.2 烧结温度对余辉发光的影响

图 5 ~ 图 7 所示为在固定原料配比的情况下, 对比温度变化产生的影响。可以看到在 ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1, 1 : 0.9, 0.9 : 1 各种不同原料配比的情况下, 都是温度较高有利于

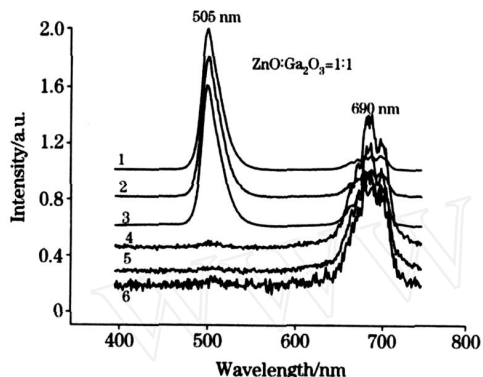


Fig. 5 Relative peak intensity of the samples prepared at different temperatures with the molar ratio ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1

1: 1 450 °C; 2: 1 400 °C; 3: 1 300 °C;  
4: 1 200 °C; 5: 1 100 °C

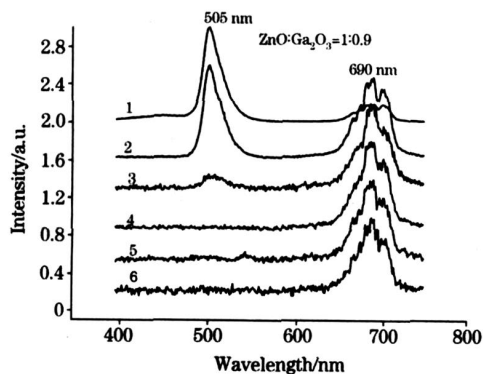


Fig. 6 Relative peak intensity of the samples prepared at different temperatures with the molar ratio ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 0.9

1: 1 450 °C; 2: 1 400 °C; 3: 1 300 °C;  
4: 1 200 °C; 5: 1 100 °C

505 nm 的峰值强度占据优势, 而温度较低有利于 690 nm 的峰值强度占据优势, 如图 5 ~ 图 7 所示。

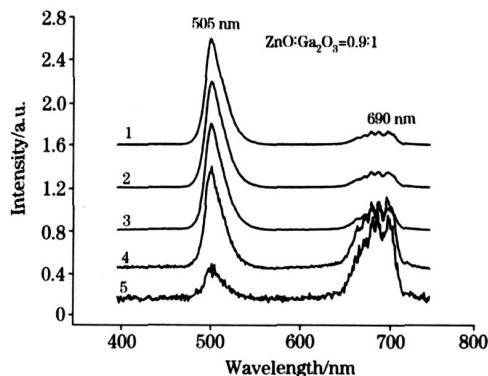


Fig. 7 Relative peak intensity of the samples prepared at different temperatures with the molar ratio ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.9 : 1

1: 1 450 °C; 2: 1 400 °C; 3: 1 300 °C;  
4: 1 200 °C; 5: 1 100 °C

当温度较高时有利于 505 nm 的峰值占优势, 是因为 ZnO 的挥发性较强, 这在相关文献中多有提及<sup>[1,15]</sup>, 较之于 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有更多的挥发, 形成相对的 ZnO 不足量, 从而使得更多的 Ga<sup>3+</sup> 出现在 Zn<sup>2+</sup> 的位置上形成扭曲八面体, 此时会有更多的 Ga<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 到 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 跃迁时形成 505 nm 的发射。而温度较低时 ZnO 的挥发相对较少, 结构中还是 O 空位比较多, 有利于 690 nm 的发射。

综合看来, ZnO 不足和高温有利于 505 nm 峰占优势, 而 ZnO 过量和低温有利于 690 nm 峰占优势。从几个图中可以看到, 当原料配比为 ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.9 : 1, 在 1 400 °C 下烧结时, 505 nm 峰很强, 只有微弱的 690 nm 的峰显现; 而当原料配比为 ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 0.9, 在 1 200 °C 下烧结时, 690 nm 的峰很强, 505 nm 也只有微弱峰显现。

3 结 论

以 ZnO 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 用高温固相法合成了 Zn-Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品, 用 254 nm 的紫外灯照射后, 发现了位于 505 和 690 nm 的两个余辉发光峰, 它们分别来源于 Ga<sup>3+</sup> 替代了部分 Zn<sup>2+</sup> 后相对变形的八面体中 Ga<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> - <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级间跃迁; 以及制备过程中晶格中出现氧空位 V<sub>O</sub><sup>•</sup> 后的变形八面体中氧空位向其周围的 O<sup>2-</sup> 的 V<sub>O</sub><sup>•</sup> O<sup>2-</sup> 跃迁。原料配比和烧结温度对它们的峰值相对强度有很大影响。ZnO 不足和温度较高时有利于 505 nm 的峰值相对增强, 而 ZnO 过量和温度较低时有利于 690 nm 的相对强度增强。这是因为 ZnO 不足时, 结构中出现 Zn<sup>2+</sup> 的空位, 会有更多多余的 Ga<sup>3+</sup> 出现在了 Zn<sup>2+</sup> 的位置上形成扭曲八面体, 此时 Ga<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 到 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 跃迁时形成 505 nm 的发射占据优势。而 ZnO 过量时, 由于 ZnO 相对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (可看做 GaO<sub>1.5</sub>) 氧不足, 形成更多的 O 空位, 有利于 690 nm 的峰占据优势。温度较高时 ZnO 较 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有更多的挥发, 形成相对的 ZnO 不足量, 从而使得更

多的  $\text{Ga}^{3+}$  出现在了  $\text{Zn}^{2+}$  的位置上形成扭曲八面体, 此时会有更多的  $\text{Ga}^{3+}$  的  ${}^2E_A$  到  ${}^4A_2$  跃迁时形成 505 nm 的发射。温度较低时 ZnO 挥发较少使 O 空位相对较多有利于 690 nm 的发射占据优势。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Moon J W, Moon H S, Oh E S, et al. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3: 575.
- [ 2 ] Jeong In Keun, Lee Park Hong, Mho Sun-il. Solid State Communications, 1998, 105(3): 179.
- [ 3 ] Hsu Kai-Hung, Yang Mu-Rong, Chen Ko-Shao. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 1998, 9: 283.
- [ 4 ] Kim J S, Park H L, Chon C M, et al. Solid State Communications, 2004, 129: 163.
- [ 5 ] Kim J S, Kang H I, Kim W N, et al. Applied Physics Letters, 2003, 82(13): 2029.
- [ 6 ] Yi S S, Kim W, Bae J S, et al. Jeong. Materials Letters, 2002, 57: 904.
- [ 7 ] Yi S S, Kim I W, Park H L, et al. Journal of Crystal Growth, 2003, 247: 213.
- [ 8 ] Hsieh I J, Feng M S, Kuo K T, et al. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(6): 1617.
- [ 9 ] Hsieh I J, Chu K T, Yu C F, et al. J. Appl. Phys., 1994, 76(6): 3735.
- [ 10 ] Kim Jong Su, Kim Jin Su, Kim Tae Wan, et al. Solid State Communications, 2004, 131: 493.
- [ 11 ] Yu Chang Feng, Lin Pang. American Institute of Physics, 1996, 79(9): 7191.
- [ 12 ] Kim Jong Su, Kim Jin Su, Park Hong Lee. Solid State Communications, 2004, 131: 735.
- [ 13 ] Park Kyoung-Ho, Park Hong Lee, Mho Sun-il. Journal of Luminescence, 2003, 93: 205.
- [ 14 ] Yu M, Lin J, Zhou Y H, et al. Materials Letters, 2002, 56(6): 1007.
- [ 15 ] Yong Eui Lee, David P Norton, Chan Park, et al. Rouleau. Journal of Applied Physics, 2001, 89: 1653.

## Effects of Preparation Parameters on the Long Lasting Luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$

HUANG Shang-yong<sup>1,2</sup>, ZHANG Xi-qing<sup>1</sup>, HUANG Hai-qin<sup>1</sup>, YAO Zhi-gang<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
2. Physical Laboratory, Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China

**Abstract** Using high temperature solid state reaction method, ZnO and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  with high purity as raw materials, different  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  samples were prepared at different molar ratios of raw materials and different temperatures. After excitation of the  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  samples by 254 nm UV lamps, obvious long lasting luminescence was detected for the first time, which showed two new long lasting luminescence peaks at 505 nm and 690 nm, respectively. And the relative intensity of the two peaks was effected by the preparation conditions such as molar ratio of the two raw materials and the sintering temperature. Less ZnO or higher temperature will strengthen the relative intensity of the 505 nm peak, while more ZnO or lower temperature will strengthen the relative intensity of the 690 nm peak. The origin of the two peaks was discussed based on some corresponding documents, and the conclusion is that the 505 nm peak comes from the  ${}^2E_A$   $\rightarrow$   ${}^4A_2$  transition of  $\text{Ga}^{3+}$  in a relatively distorted octahedral after some  $\text{Zn}^{2+}$  are substituted by  $\text{Ga}^{3+}$ ; and the 690 nm peak comes from the  $V_0^* \rightarrow O^{2-}$  transition after the singly charged ion oxygen vacancies appear in the octahedral structure. The reasons why the preparing conditions can affect the relative peak intensity of the two peaks were also discussed. Less ZnO will cause  $\text{Zn}^{2+}$  vacancies in the structure and more  $\text{Ga}^{3+}$  will occupy the  $\text{Zn}^{2+}$  positions, then will form distorted octahedral, and then the transition from energy level  ${}^2E_A$  to  ${}^4A_2$  of  $\text{Ga}^{3+}$  will cause the 505 nm peak to be dominant. On the other hand, too much ZnO will form oxygen vacancies, which will cause the 690 nm peak to be dominant. Higher temperature will cause more evaporation of ZnO and then relative less ZnO, and lower temperature will cause less evaporation of ZnO and then more oxygen vacancies. These conclusions are corresponding with the origin of the two peaks discussed before.

**Keywords**  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ; Long lasting luminescence; Molar ratio of raw materials; Sintering temperature; Luminescence property

(Received Jul. 16, 2007; accepted Oct. 28, 2007)