

ZnS:Er³⁺ 在 960 nm 激光泵浦下的 上转换发光*

侯延冰^a 陈晓波^b 张光寅^b 徐叙琮^a 华玉林^c 娄志东^c

(^a北方交通大学光电子技术研究所 北京 100044, ^b南开大学物理系 天津 300071

^c天津理工学院材料物理所 天津 300191)

提要 对 Er³⁺ 掺杂的 ZnS 在 960 nm 激光泵浦下的上转换发光作了研究报道。结果表明 ZnS:Er³⁺ 在 960 nm 激光的泵浦下具有较强的上转换发光。研究中,对 Er³⁺ 构成的聚集团(cluster)及 Er³⁺ 离子之间的相互作用对 ZnS:Er³⁺ 的上转换发光的影响作了讨论。

关键词 ZnS:Er³⁺, 上转换发光, 团簇

1 引言

稀土离子掺杂化合物在红外激光泵浦下的上转换在激光^[1,2]、光纤放大器^[3,4]、三维立体显示^[5,6]和防伪等领域的广泛应用前景得到人们的极大重视,在国际上出现一场新的频率上转换研究的高潮。目前,上转换的研究主要集中在稀土离子掺杂的氟化物,其它材料的研究相比要少一些。虽然氟化物的上转换发光效率较高,但是其化学稳定性和机械强度比较差。寻找新的上转换发光材料,开拓上转换发光的应用领域是有趣的研究课题。稀土离子掺杂化合物是我们的主要研究探索对象,ZnS:Er³⁺ 是一种非常有效的绿色薄膜电致发光材料^[7],其在薄膜电致发光中作为绿色发光材料得到广泛的应用。ZnS 具有很好的成膜特性,它具有很大的应用潜能。目前,我们尚未见到 ZnS:Er³⁺ 上转换发光的研究报道。本文对 ZnS:Er³⁺ 薄膜的双光子上转换发光作了研究,结果表明 ZnS:Er³⁺ 是一种性能优越的红外绿色上转换发光材料。在研究中,我们还对 ZnS:Er³⁺ 双光子上转换发光光谱、上转换发光-泵浦激光关系和上转换发光通道作了研究。发现在 ZnS 中由于 Er³⁺ 分布不均匀形成的 Er³⁺ 离子的聚集团(cluster)及 Er³⁺ 离子之间的相互作用对 ZnS:Er³⁺ 的上转换发光具有明显的影响。

2 实验

实验所用的 ZnS:Er³⁺ 样品分为两种:薄膜样品和粉末样品。薄膜样品是利用真空热蒸发沉积的方法得到的。我们将 ZnS 粉末和 ErF₃(掺杂浓度为 0.5%mol)粉末共研后压片,装入具有高纯升华硫的石英管,在 1100℃的加热炉中焙烧 1.5 h 得到薄膜蒸发用的原料。然后再利

* 国家红外物理实验室、中国科学院激发态开放实验室和铁道部基金资助课题。

收稿日期: 1996—09—17; 收到修改稿日期: 1997—02—24

用电子束热蒸发方法在玻璃衬底上得到 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜样品。真空室的真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ；衬底温度为 150°C 左右。薄膜样品的厚度约为 $4 \mu\text{m}$ 。ZnS 薄膜的 X 光衍射谱表明其晶相为 (111)。将镀膜用的原料研磨即可得到粉末样品。样品制备过程中 F^- 被作为电荷补偿离子,以 ErF_3 形式被掺入 ZnS 的。在实验测量中,我们对所制备薄膜样品的和粉末样品的上转换发光特性作了研究比较。所用泵浦源是 GaAlAs(960 nm) 二极管激光器,最大激光输出功率为 500 mW。光谱测量是利用美国 SPEX 公司生产的 Fluorolog-2 型荧光光谱仪。光谱测量是在室温 (298 K) 下进行的,光谱的强度没有经过修正。

3 结果及分析

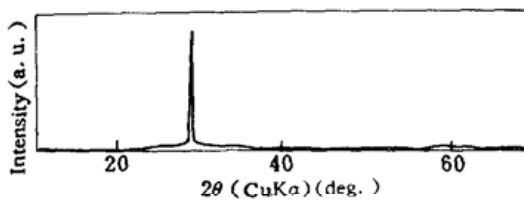
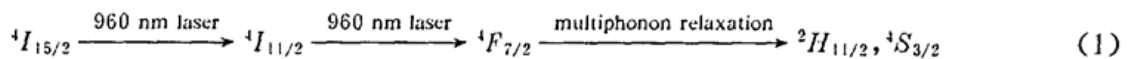


图 1 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜的 X 光衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of a $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ thin film

光谱作了测量,发光谱和薄膜的相同。 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜的上转换发光以绿光发射为主,而 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 粉末上转换发光主要以红光发射。光谱中的 525nm, 548 nm 和 664 nm 的发光分别来自 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 跃迁、 ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ 跃迁和 ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ 跃迁。 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜的上转换发光主要来自 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$, 而 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 粉末压片上转换发光来自 ${}^4F_{9/2}$ 。同一种材料因制备条件的不同导致发光特性的不同。为了弄清 Er^{3+} 的上转换通道,我们研究了不同跃迁发光强度和泵浦激光强度的关系。图 3 给出不同跃迁发光强度和泵浦激光强度的关系。各个跃迁的发光强度和泵浦激光强度关系曲线在对数坐标中的斜率接近 2, 所以 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 的上转换发光过程是双光子过程。薄膜样品的上转换过程比较容易给出,图 4 (a) 给出了 Er^{3+} 在薄膜中的相关上转换过程, Er^{3+} 离子的上转换过程是步进上转换。 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜的上转换的具体过程如下



处于 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 的布居电子向基态 ${}^4I_{15/2}$ 能级跃迁发射绿光。 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜的上转换发光谱和薄膜电致发光谱相比,上转换发光中的 ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ 跃迁发光的相对强度降低。这是由于在电致发光过程中,过热电子和晶格相互作用引起的振动,使得 ${}^2H_{11/2}$ 和 ${}^4S_{3/2}$ 两相邻能级上布居电子

图 1 是所制备薄膜样品的 X 光衍射谱图,从中可发现薄膜样品具有较好的结晶状态,薄膜为立方晶系的 (111) 晶相。 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 的粉末样品的晶相也是立方晶系。我们对样品的上转换发光光谱作了测量,具体结果如图 2 所示。从图 2 可发现 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜样品的上转换发光光谱和 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 粉末样品上转换发光光谱相差很大。在实验中还对 $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜的研磨粉末的上转换发光

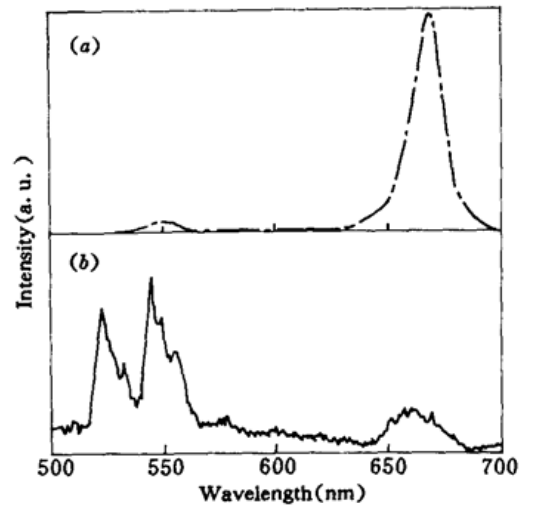


图 2 960 nm 二极管激光器泵浦下 Er^{3+} 在 ZnS 中的上转换发光光谱

(a) $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 粉末; (b) $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ 薄膜

Fig. 2 Upconversion spectra of Er^{3+} doped ZnS pumped by a 960 nm laser diode

(a) $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ powder; (b) $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$ thin film

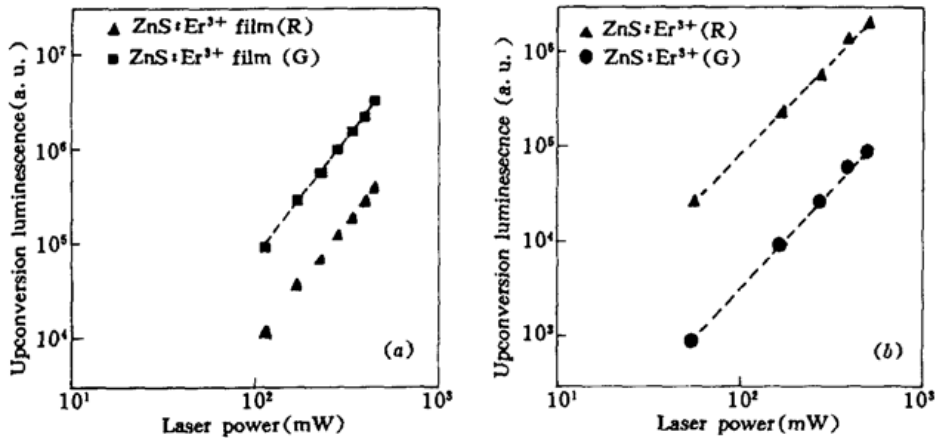


图 3 ZnS:Er³⁺ 在 960 nm 激光泵浦下的上转换发光强度和激光功率的关系
(a) ZnS:Er³⁺ 薄膜; (b) ZnS:Er³⁺ 粉末

Fig. 3 The relation of upconversion luminescence with power of the pumping laser
(a) ZnS:Er³⁺ thin film; (b) ZnS:Er³⁺ powder; G: ²H_{11/2} + ⁴S_{3/2} - ⁴I_{5/2}; R: ⁴F_{9/2} - ⁴I_{15/2}

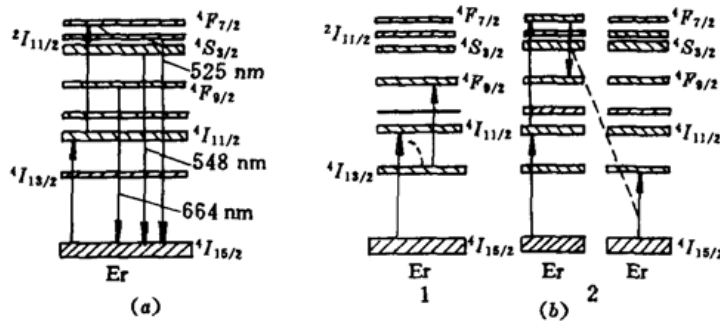
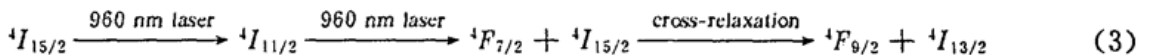
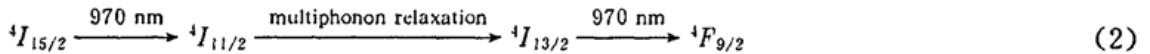


图 4 Er³⁺ 的能级图及其上转换过程
(a) ZnS:Er³⁺ 薄膜; (b) ZnS:Er³⁺ 粉末

Fig. 4 Diagram of Er³⁺ and upconversion paths
(a) ZnS:Er³⁺ thin film; (b) ZnS:Er³⁺ powder

数量受热平衡的影响发生变化,从而使相邻能级相对发射强度产生变化。

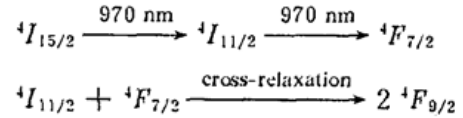
人们对上转换发光中 Er³⁺ 离子增加引起 ⁴F_{9/2}-⁴I_{15/2} 跃迁红光发射增强的起因作了很多研究和探讨。这里的原因归纳起来有两个:其一是 Er³⁺ 离子之间的交叉弛豫^[8,9];其二是某些能级电子向下能级的多声子弛豫^[9,10],可能的过程是



ZnS:Er³⁺ 的电致发光研究证明 ²F_{9/2}-²I_{15/2} 的跃迁红光发射的相对强度随 Er³⁺ 离子的浓度的增加而增加,其原因被归结为 Er³⁺ 离子之间的交叉弛豫^[7]。但是,在电致发光中由于过程比较复杂,而且缺少辅助实验验证,对电致发光中红光发射随 Er³⁺ 离子浓度增加的原因还不能给出一个令人满意的解释。

在粉末样品的上转换实验中,上转换发光强度 *L* 和泵浦激光强度 *P* 的关系曲线(在对数坐标)的斜率为 2,这说明 ZnS:Er³⁺ 的 ⁴F_{9/2} 能级的上转换过程是双光子过程,即两个红外光子产

生一个红光光子。这样可以排除在粉末样品上转换过程中的红光发射增强的原因是由于交叉弛豫过程。因为,若在上转换过程中有如下交叉弛豫过程发生



在此上转换过程中,首先两个红外光子通过逐级上转换到 ${}^4F_{7/2}$ 能级,然后一个 ${}^4F_{7/2}$ 能级电子和一个 ${}^4I_{11/2}$ 能级电子通过交叉弛豫到 ${}^4F_{9/2}$ 能级,转换成两个 ${}^4F_{9/2}$ 能级电子。三个红外光子产生两个红光光子,上转换发光强度 L 和泵浦激光 P 的强度的关系应该为 $L \propto P^{1.5}$ 。我们推断在 ZnS:Er^{3+} 粉末的红光发射增强的原因可能的解释是在粉末样品的制备中, Er^{3+} 形成团簇引起 Er^{3+} 发光动力学特性的变化。两种样品的拉曼光谱(图5)显示它们微结构存在差别。我们实验中所有的 ZnS:Er^{3+} 粉末样品是利用 ZnS 和 ErF_3 粉末混合后高温烧结,将 Er^{3+} 离子扩散到 ZnS 中。由于固-固反应的速度较慢和 Er^{3+} 离子半径和 Zn^{2+} 离子的相差较大,使得 Er^{3+} 向 ZnS 中扩散的速度很慢。在 ZnS 粉末中 Er^{3+} 的分布是不均匀的,而是在表面附近的一些区域形成 Er^{3+} 离子高浓度掺杂区。 Er^{3+} 离子在 ZnS 上部分形成聚集团。在聚集团内部的离子因受电磁耦合作用较强,使得 Er^{3+} 之间的相互作用被大大地增强,导致在基质形成聚集团的 Er^{3+} 的发光动力学特性明显不同于孤立 Er^{3+} 离子的特性。 ZnS:Er^{3+} 粉末样品的上转换发光是在 ZnS:Er^{3+} 样品的可能上转换过程有两个,这两个上转换过程在前面已经提及,具体过程如前面(2)和(3)所示。这两个过程在图4(b)中给了图解说明。其一是960 nm激光先将基态 ${}^4I_{15/2}$ 上的电子激发到 ${}^4I_{11/2}$,然后通过多声子弛豫到 ${}^4I_{13/2}$,再由 ${}^4I_{13/2}$ 激发到 ${}^4F_{9/2}$ 。其二是960 nm激光先激发基态 ${}^4I_{15/2}$ 上的电子,通过双光子步进上转换过程到 ${}^4F_{7/2}$ 能级,然后一个 ${}^4F_{7/2}$ 能级的电子和一个基态 ${}^4I_{15/2}$ 能级上的电子通过交叉弛豫过程到转换成两个 ${}^4F_{9/2}$ 能级上的电子。在粉末样品中这一过程占主导地位。

在薄膜样品的制备过程中,粉末样品中已形成的团簇被打散,沉积得到的薄膜样品中 Er^{3+} 是均匀分布的。在我们研究的浓度, Er^{3+} 形成团簇的几率较小,主要是以孤立离子形式存在。由于 ZnS:Er^{3+} 粉末样品中 Er^{3+} 离子主要是以团簇形式存在,而在 ZnS:Er^{3+} 薄膜样品中 Er^{3+} 离子主要是以孤立离子形式存在。所以两种样品的上转换发光特性是不同的。在利用 ZnS:Er^{3+} 作为红外-绿上转换材料时,要防止 Er^{3+} 聚集。但是从另一方面,通过对样品的制备条件的改变,以实现控制 Er^{3+} 离子的成对数量,便可以得到由绿-红不同颜色的上转换发光材料。

在薄膜样品的制备过程中,粉末样品中已形成的团簇被打散,沉积得到的薄膜样品中 Er^{3+} 是均匀分布的。在我们研究的浓度, Er^{3+} 形成团簇的几率较小,主要是以孤立离子形式存在。由于 ZnS:Er^{3+} 粉末样品中 Er^{3+} 离子主要是以团簇形式存在,而在 ZnS:Er^{3+} 薄膜样品中 Er^{3+} 离子主要是以孤立离子形式存在。所以两种样品的上转换发光特性是不同的。在利用 ZnS:Er^{3+} 作为红外-绿上转换材料时,要防止 Er^{3+} 聚集。但是从另一方面,通过对样品的制备条件的改变,以实现控制 Er^{3+} 离子的成对数量,便可以得到由绿-红不同颜色的上转换发光材料。

4 结 论

通过本研究可知 ZnS:Er^{3+} 在960 nm激光泵浦下可以得到较强的绿色上转换发光,是一种很有潜力的红外-可见上转换光导材料。 ZnS:Er^{3+} 上转换发光过程是双光子过程,上转换发

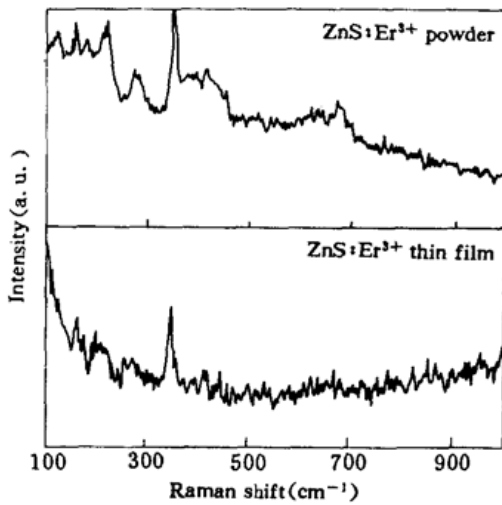


图5 ZnS:Er^{3+} 的拉曼光谱

(a) ZnS:Er^{3+} 薄膜; (b) ZnS:Er^{3+} 粉末

Fig. 5 Raman shift of ZnS:Er^{3+}

(a) ZnS:Er^{3+} thin film; (b) ZnS:Er^{3+} powder

光强度和泵浦激光强度成平方关系。本实验研究表明在 ZnS 中 Er³⁺ 的聚集导致 Er³⁺ 之间的作用增强,使得红光发射增强,绿光发射减弱。

参 考 文 献

- 1 D. C. Nguyen, G. E. Faulker, M. Dulick. Blue-green (450 nm) upconversion Tm³⁺:YLF laser. *Appl. Opt.*, 1989, 28 : 3553~3555
- 2 F. Duclos, P. Unquhart. Thulium-doped ZBLAN blue upconversion fibre laser; theory. *J. Opt. Soc. Am. B.* 1995, 12 : 709~717
- 3 M. Nakazawa, Y. Kimura, K. Suzuki. Efficient Er³⁺ optical fiber amplifier pumped by 1.48 μm InGaAsP laser diode. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54 : 295~297
- 4 J. F. Michel. Rare earth ions doped fibers laser and amplifiers. Marcel Dekker. Inc. New York (1993)
- 5 E. A. Downing, L. Hesselink, R. M. Macfarlane *et al.*. Solid-state three-dimensional computer display. Conference Proceedings-Laser and Electro-Optics Society Annual Meeting, Vol. 8, 1994. Publ by IEEE, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, p6~7
- 6 E. A. Downing, L. Hesselink, R. M. Macfarlane *et al.*. A laser-diode-driven, three-color, solid-state 3-D display. Technical Digest Series of Conference Lasers and Electro-Optics Society, Vol. 9, 1996. Publ by Optical Society of America, Washington, D. C., USA, 1996, p89~92
- 7 L. J. Meng, G. Z. Zhong. The cross relation in electroluminescence of ZnS:Er³⁺ thin film. *J. Lumin.*, 1987, 39 : 11~16
- 8 E. W. J. L. Oomen, P. M. T. Legall, A. M. A. van Dongen. On the origin of the red-band from erbium doped fluoride glasses excited with 800 nm. *J. Lumin.*, 1990, 46 : 353~358
- 9 R. E. Auzel. Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer. Proceedings of the IEEE, 1973, 61(6) : 758~787
- 10 M. A. Chamarro, R. Cases. Infrared to visible upconversion of Er³⁺ ions in Yb³⁺ doped fluorohafnate glasses. *J. Lumin.*, 1990, 46 : 59~65

Upconversion Luminescence from Er³⁺ Doped ZnS Pumped by a 960 nm Laser Diode

Hou Yanbing^a Chen Xiaobo^b Zhang Guangyin^b

Xu Xurong^a Hua Yulin^c Lou Zhidong^c

^aInstitute of Optoelectronics Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044

^bDepartment of Physics, Nankai University, Tianjin 300071

^cInstitute of Materials Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

Abstract In this paper, the upconversion luminescence from Er³⁺ doped ZnS pumped by a 960 nm laser diode was studied. The results show that ZnS:Er³⁺ is an efficient infrared-visible upconversion material. In our experiments, the effect of Er³⁺ ions cluster, which comes from the aggregation of Er³⁺ ions, on the upconversion luminescence from ZnS:Er³⁺ was studied too.

Key words ZnS:Er³⁺, upconversion luminescence, cluster