

ZnS:Mn, Sm 材料中 Mn 中心与不同的 Sm 中心的相互作用及温度的影响*

许 武 张新夷 徐叙瑢

(中国科学院长春物理研究所,长春)

1988年9月12日收到

本文系统地研究了硫化锌材料中 Mn 中心与不同的 Sm 中心的相互作用。证实了 Mn 中心与不同的 Sm 中心的相互作用存在很大的差异。另外在 77—500K 温度范围内测量了 Mn 中心和 Sm 中心的发射光谱,发现温度对它们之间的能量传递有着重要的影响。

主题词: 能量传递,相互作用, 温度影响

一、引言

在以前的工作中我们较详细地研究了硫化锌材料中 Mn 中心和 Sm 中心的相互作用^[1-3], 证实了它们之间存在着偶极-偶极相互作用的无辐射能量传递。同时我们还注意到有关因制备条件的差异, 稀土中心在硫化锌材料中会形成不同的发光中心^[4,5]的报道。那么在我们的样品中 Sm 中心是否也会形成不同的中心? 它们之间具有哪些不同的发光特性? Mn 中心与不同的 Sm 中心间的相互作用是否也存在差异? 研究这样一个问题, 不仅使我们较清楚地了解稀土离子不同的发光中心形成与制备条件的关系以及什么样的激发条件对哪类发光中心更有效, 而且有助于进一步认识过渡金属离子与稀土离子相互作用的微观过程。为研制出高效率的硫化锌发光材料提供一定的理论基础。

二、材料的制备和实验条件

所有的实验材料均采用固相反应法制备的。首先在硫化锌原料中按克原子比加入 Mn 离子或 Sm 离子或同时掺入 Mn, Sm 离子, 然后将配制好的材料装入石英管推入箱式炉的恒温区, 分别在 950°C 或 1100°C 温度下灼烧六十分钟。灼烧过程中由 CS₂ 气氛加以保护, 以防止氧化。高温出炉后, 迅速冷却至室温, 继而用去离子水冲洗, 再经烘干, 选粉得到成型的材料。

硫化锌单晶是用碘输运方法生长的。将晶片埋入 ZnS:Sm 的粉末中, 灼烧的方式与粉末材料相同, 温度为 900°C。我们采用这种扩散的方式制备了较好的 ZnS:Sm 单晶材

* 国家青年自然科学基金课题

料。

材料的激发光谱是用 MPF-4 型荧光光度计测量的。材料的高分辨发射光谱则由 Spex-1403 测量的，所有的光谱均经过计算机校正。在发光衰减实验中，选用 N_2 分子激光器作激发源，重复频率为 1Hz，材料的荧光经单色仪分光，由 TCH-1000 瞬态记录仪记录，同时由示波器显示发光衰减的波型。

三、实验结果及讨论

图 1 是 ZnS:Sm 粉末材料的高分辨发射光谱，在可见光区域内由三组发光带组成，分别来自于 Sm 中心 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, $\rightarrow {}^6H_{7/2}$, $\rightarrow {}^6H_{9/2}$ 的跃迁。由于这三组谱线来自于同一个激发态 (${}^4G_{5/2}$) 到不同基态的发射，因此具有相近的发光特性，我们仅考虑 Sm 中心 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 这组谱线的变化。

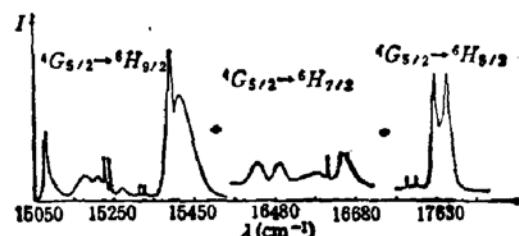


图 1 ZnS:Sm 粉末材料的发射光谱，激发波长 337.1 nm (77K)

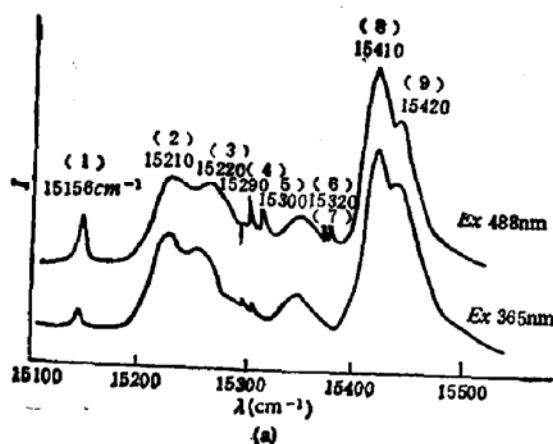


图 2(a) ZnS:Sm 粉末材料 Sm 中心 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 的发射 (77K)

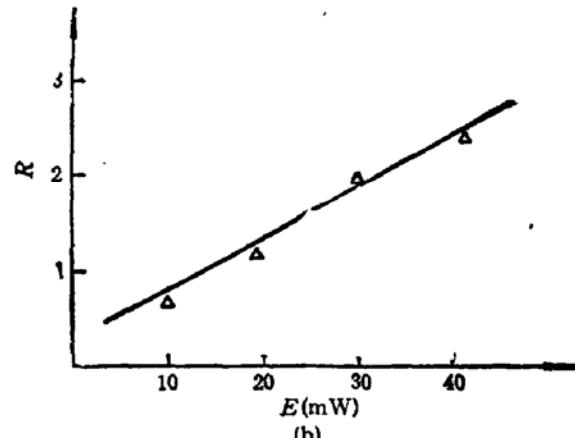


图 2(b) R 值随 4880 Å 波长激发光功率 E 变化

图 2(a) 是 Sm 中心 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 的发射光谱。它是由一些窄、宽谱线组成。谱线的半宽度分别为 5cm^{-1} 和 25cm^{-1} 左右。从图中还可以看到对同一个材料，由于激发能量的不同 (4880\AA 和 3650\AA)，光谱中窄谱线 (1.4.5.7) 和宽谱线 (2.3.6.89) 的相对强度亦发生很明显的变化。在 4880\AA 激长激发下，窄谱线发光强度明显强于 3650\AA 波长激发下的情况。如果将光谱中窄、宽谱线强度之比 R 与 4880\AA 激发光功率 E 作图 (图 2(b))，可以看出 R 值随 E 的增加而增大。在其它材料中也得到相似的结果，并且窄谱线之间和

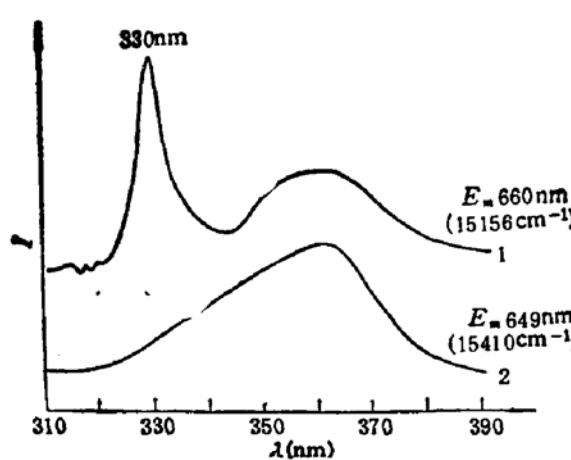
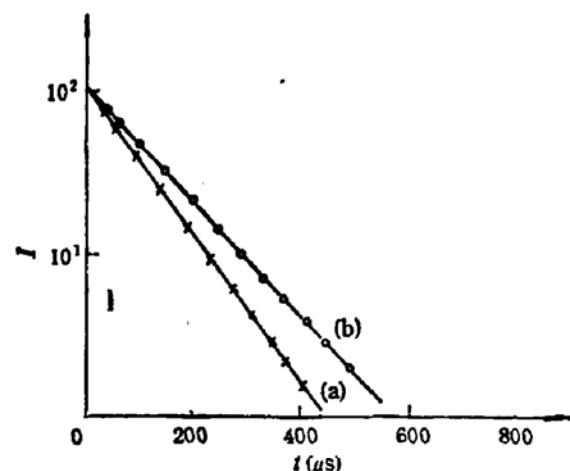
图3 ZnS:Sm 粉末材料的激发光谱, 77K
1. 谱线 I 2. 谱线 II

图4 ZnS:Sm 粉末材料 Sm 中心谱线 I (a), 谱线 II (b) 的发光衰减, 77K 激发波长 337.1nm

宽谱线之间均保持相同的相对强度(谱线面积), 为论述方便, 我们分别称窄, 宽谱线为谱线 I 和谱线 II。从以上实验结果我们初步设想这两组谱线可能来自不同的 Sm 中心。

为进一步证实这一设想, 我们又测量 ZnS:Sm 的激发光谱和发光衰减。在 77K, 谱线 I 的激发光谱(图 3)由两个宽带组成, 谱线峰值分别为 3300 Å 和 3670 Å。而谱线 II 的激发光谱仅由一个宽带组成(峰值为 3650 Å)。在发光衰减中(图 4), 谱线 I 和 II 均成单指数衰减形式, 但谱线 I 的衰减时间常数约 200 μs, 谱线 II 的约为 400 μs 左右。这些实验结果进一步说明谱线 I 和 II 来自不同的 Sm 中心, 称为中心 I 和中心 II。那么它们来自什么样的 Sm 中心? 这些中心是如何形成的? 为回答这样一个问题, 我们测量了 ZnS:Sm 晶体材料的发射光谱(图 5)。实验中发现晶体的发射光谱以窄谱线为主, 而粉末材料却以宽带为主。为探讨它们之间的差异, 我们对硫化锌晶体和粉末材料进行 X-射线衍射分析。结果表明粉末材料以六角相结构为主, 晶体材料则以立方相为主。将这一结果与以上几个实验规律结合起来, 我们初步考虑中心 I 和中心 II 的形成分别与立方结构相和六角结构相有关。另外, 在硫化锌粉末材料中, Sm 中心部分谱线明显增宽, 这也可能是由于粉末材料中非均匀加宽严重引起的。

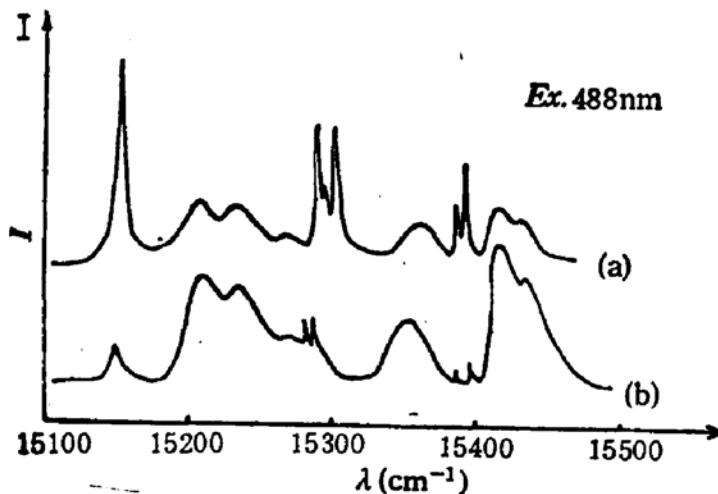


图5 ZnS:Sm 发射光谱. (a) 晶体, (b) 粉末, 77K

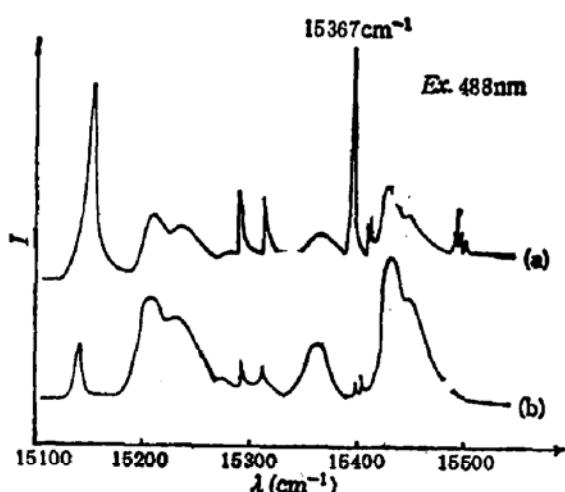


图 6 $\text{ZnS}:\text{Mn}$, Sm 粉末材料的发射光谱 (${}^4G_{5/2}-{}^4H_{9/2}$) (a), $\text{ZnS}\cdot\text{Sm}$ 发射光谱 (b), 77K, 激发波长 488nm

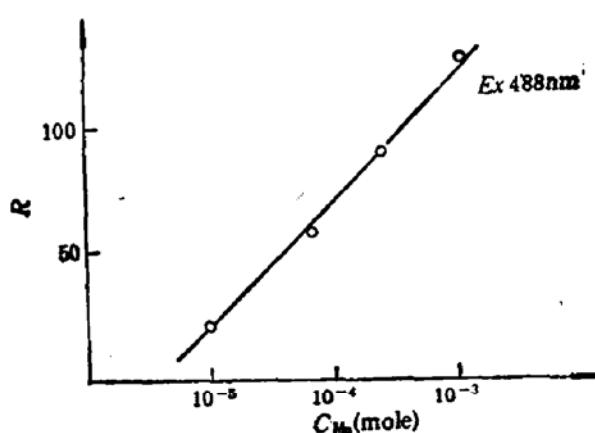


图 7 R 值随 Mn 浓度的变化

图 6 是 $\text{ZnS}:\text{Mn}$, Sm (a), $\text{ZnS}:\text{Sm}$ (b) 粉末材料的发射光谱。与单掺 Sm 的材料相比,由于 Mn 中心的掺入, Sm 离子的中心 I 的发光强度明显增加。如果将 Sm 离子的中心 I 和 II 的发光强度之比 R 与 Mn 中心浓度 $[\text{Mn}]$ 作图 (图 7), 随着 $[\text{Mn}]$ 的增加, R 值增大。这意味着 Mn 中心和不同的 Sm 中心相互作用不同。即与处于立方相对称环境的 Sm 中心 (中心 I) 的相互作用大于处于六角相结构的情况。

另一方面,在 $\text{ZnS}:\text{Mn}$, Sm 材料中 Sm 中心的激发光谱中 (图 8), 在其长波方向,中心 I 和 II 均出现五个属于 Mn 中心的新的激发带,峰值分别位于 3900\AA , 4250\AA , 4650\AA , 4950\AA 和 5300\AA 。这意味着激发 Mn 中心,可以分别得到不同 Sm 中心的发射,即存在 Mn 中心和 Sm 离子的中心 I 和 II 的能量传递过程。这一点已在文献 [1] 详细论述过。但是对应于中心 I 的这五个激发带强度明显大于中心 II 的,这也意味着 Mn 中心和中心 I (立方中心)的相互作用更强些,它们之间的能量传递几率更大。我们通过考查硫化锌的立方和六角结构后,初步认为产生这种差异的原因是 Mn 中心和不同的

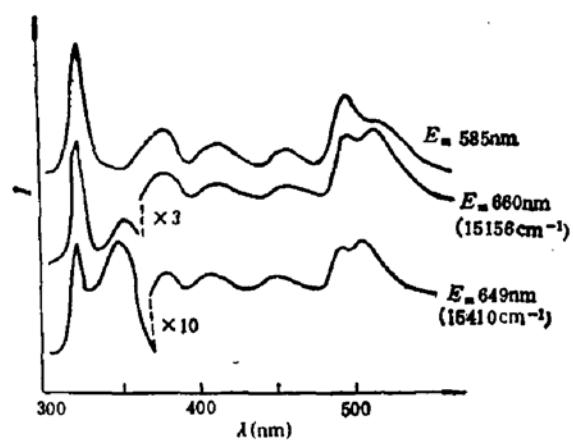


图 8 $\text{ZnS}:\text{Mn}$, Sm 粉末材料的激发光谱, 77K

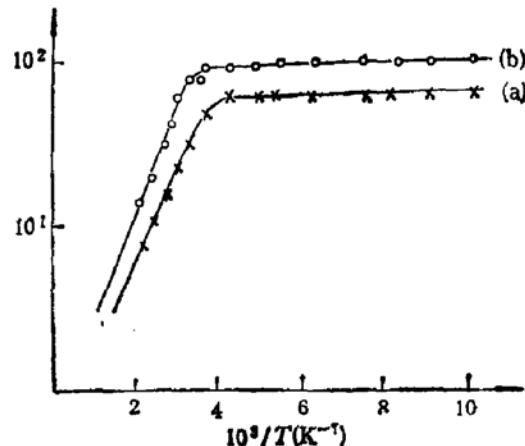


图 9 $\text{ZnS}:\text{Mn}$, $\text{ZnS}:\text{Sm}$ 粉末材料中 Mn 中心 (a), Sm 中心 (b) 发光积分强度 I 随温度的变化.. 激发波长 488nm

Sm 中心的相互作用距离不同^[6], 导致 Mn 中心与不同的 Sm 中心之间能量传递几率的大小亦不相同, 因而出现 Sm 中心窄谱线强于宽谱线的现象。

在文献[1]中我们计算了 Mn 中心和 Sm 中心之间的能量传递几率 P 。发现室温下 P 值大于 77K 下的结果, 这表明温度对能量传递有很大影响, 即在能量传递中有声子参与。为进一步了解这种情况, 我们在 77—500K 温度范围内测量了 ZnS:Mn, ZnS:Sm 和 ZnS:Mn, Sm 材料的发射光谱。

图 9 是 ZnS:Mn, ZnS:Sm 材料中 Mn 中心和 Sm 中心发光积分强度 I_{Mn} , I_{Sm} 随温度的变化。在 77—320K 范围内, I_{Mn} 基本上不变化, 当温度超过 320K 后, I_{Mn} 开始明显下降, 出现发光热猝灭。而 Sm 中心的发光热猝灭温度点约为 340K。Mn 中心和 Sm 中心的热猝灭激活能为 0.3eV 和 0.4eV。

图 10 是 ZnS:Mn, Sm 材料中 Mn 中心和 Sm 中心发光积分强度随温度的变化, 与单掺 Mn 或 Sm 的情况相比:

(1) 掺 Sm 后, 在 80K I_{Mn} 已开始下降, 并随着温度升高继续降低。当达到 Mn 中心热猝灭温度点后, I_{Mn} 下降得更为明显。

(2) Sm 中心发光积分强度随温度的变化可分为上升和下降过程。在 77—340K 范围内, Sm 中心发光积分强度 I_{Sm} 随温度上升逐渐增长, 当温度达到 340K, I_{Sm} 达到最大值。当温度超过 340K, 并继续升高, I_{Sm} 由平缓变化转为迅速下降, 发生发光热猝灭。

在 ZnS:Mn, Sm 材料中, I_{Mn} 在 77K 就开始下降, 并随着温度的上升继续降低。我们考虑在 320K 以下温度区域、Mn 中心不发生发光热猝灭, 所以这种下降过程与热猝灭无关。另外材料中在 I_{Mn} 下降的同时, I_{Sm} 出现较明显地增长, 可以设想在 320K 以下, I_{Mn} 的下降和 I_{Sm} 的增长均由 Mn 中心到 Sm 中心的能量传递引起的。并且它们之间的能量传递几率和温度有着密切关系。据我们所知这是第一次注意到硫化锌材料中温度对 Mn 中心和稀土中心间能量传递的影响。

当温度分别超过 Mn 中心或 Sm 中心热猝灭温度时, I_{Mn} 和 I_{Sm} 与温度的关系以热猝灭为主。

根据文献[1]中的能量传递模型, 并考虑到 ZnS:Mn, Sm 材料中主要的辐射和无辐射及能量传递过程, 建立了稳定激发条件下的动力学方程:

$$\frac{dn_{Mn}(t)}{dt} = G - n_{Mn}(t)(W_{RMn} + W_{NMn}) - n_{Mn}(t)p(1 - n_{Sm}(t)/N_{Sm}) \quad (1)$$

$$\frac{dn_{Sm}(t)}{dt} = G - n_{Sm}(t)(W_{RSm} + W_{NSm}) + n_{Mn}(t)p(1 - n_{Sm}(t)/N_{Sm}) \quad (2)$$

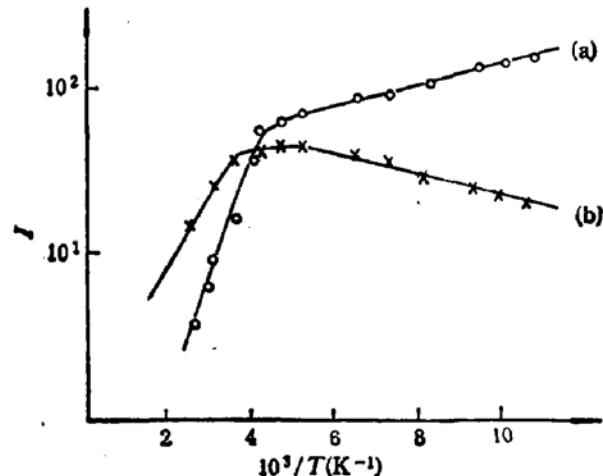


图 10 ZnS:Mn, Sm 粉末材料 Mn 中心 (a) 和 Sm 中心 (b) 发光积分强度 I 随温度的变化, 激发波长 488nm

式中 G 为总激发率, N_{Sm} 为 Sm 中心总数, P 为能量传递几率 W_{RMn} , W_{RSm} , W_{NMn} , W_{NSm} 分别表示 Mn 中心 T_1 能级和 Sm 中心 $G_{5/2}$ 能级辐射和无辐射跃迁几率。如果考虑在无辐射跃迁中热猝灭起主要作用, 这样^[7]

$$W_{NMn}/W_{RMn} = Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT} \quad (3)$$

$$W_{NSm}/W_{RSm} = Be^{-\Delta E_{Sm}/kT} \quad (4)$$

A , B 为常数, ΔE_{Mn} 和 ΔE_{Sm} 分别是 Mn 中心和 Sm 中心热猝灭激活能。将(3), (4) 代入(1), (2) 式并假设 $N_{Sm} \gg n_{Sm}(z)$, 在稳定激发条件下解(1), (2) 式, 得到 Mn 中心和 Sm 中心发光积分强度的近似表达式:

$$I_{Mn}(T) = \frac{I_{Mn}(D)}{[1 + Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT} + CP]} \quad (5)$$

$$I_{Sm}(T) = \frac{1}{[1 + Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT} + Be^{-\Delta E_{Sm}/kT}]} [I_{Sm}(0) + CP] \quad (6)$$

C 为温度趋于无穷大时能量传递几率与 Mn 中心辐射几率之比, 可认为是与温度无关的常数。在 $I_{Mn}(T)$ 表达式中分母中第二项是表示 Mn 中心发光热猝灭对发光强度的影响, 而第三项则与 Mn , Sm 中心间能量传递有关。在 $I_{Sm}(T)$ 表达式中分子的第二项也反映了 Mn , Sm 之间能量传递对 Sm 中心发光积分强度的贡献。

从 Mn 中心和 Sm 中心间能量传递几率与温度有关这一实验结果以及考查它们之间相互作用能级情况, 可以说明 Mn 中心和 Sm 中心间能量传递有声子参与。既起到补偿中心间失配能量的作用。

根据多声子弛豫理论, 并在单频近似下, 可算出在有声子参与的情况下无辐射能量传递几率的表达式^[8, 9, 10, 11]

$$P(T) = P(0)(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n} \quad (\text{放出 } n \text{ 个声子})$$

$\hbar\omega$ 是声子的能量, n 为参与能量传递的声子数目。将此式代入 $I_{Mn}(T)$, $I_{Sm}(T)$ 表达式中, 则:

$$I_{Mn}(T) = \frac{I_{Mn}(0)}{(1 + Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT} + C(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n})} \quad (7)$$

$$I_{Sm}(T) = \frac{1}{(1 + Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT} + Be^{-\Delta E_{Sm}/kT})} [I_{Sm}(0) + C(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n}] \quad (8)$$

首先在 $I_{Mn}(T)$ 表达式中, 分母增加了 $C(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n}$ 项, 在 Mn 中心未发生发光热猝灭时, 由于 Mn 到 Sm 的能量传递, 导致 $I_{Mn}(T)$ 的下降, 温度升高, 此项增大, $I_{Mn}(T)$ 进一步降低。同样在 Sm 中心发光积分强度表达式中分子增加了 $(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n}$ 项, 使 $I_{Sm}(T)$ 随温度的升高而增大。当温度分别达到 Mn 中心或 Sm 中心发光热猝灭温度, 若

$$(1 + Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT}) \gg C(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n}$$

$$(1 + Ae^{-\Delta E_{Mn}/kT} + Be^{-\Delta E_{Sm}/kT}) \gg C(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-n}$$

则 $I_{Mn}(T)$ 和 $I_{Sm}(T)$ 随温度的变化主要表现为发光热猝灭的特征。

我们采用最小均方差法用 $I_{Mn}(T)$ 和 $I_{Sm}(T)$ 表达式分别拟合图 10 中的实验结果, 从而得到最佳的 C 值和声子个数(表[1])。同时我们通过测量硫化锌材料的 Raman 光

表 1

样 品 浓 度 (mole/mole)	C	n
[Mn]: 5×10^{-3} [Sm]: 5×10^{-4}	0.3	2.8
[Mn]: 5×10^{-3} [Sm]: 10^{-4}	0.5	3
[Mn]: 5×10^{-3} [Sm]: 10^{-4}	0.7	3.1

谱, 得到材料中 LO 声子的能量是 330cm^{-1} 。从表 1 看到拟合出 C 的最佳值变化范围是 0.3—0.7, 它表示温度达到绝对零度时能量传递几率和辐射几率之比。n 的最佳值接近 3。

从 Mn 中心的发射光谱可知其零声子线的位置为 18400cm^{-1} 。而 Sm 中心的 'G₄ 能级的零声子线在 17503cm^{-1} , 它们之间相差 893cm^{-1} , 十分接近硫化锌材料中 3 个 LO 声子的能量, 因此拟合出的结果是有实际意义的。

参 考 文 献

- [1] 许 武、张新夷、徐叙瑢, 发光与显示, 2, 1(1983).
- [2] 许 武、张新夷, 发光与显示, 4, 14(1983).
- [3] Xu Wu, Zhang Xinyi and Xu Xurong, *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, 2, 753(1985).
- [4] H. Zimmermann and R. Boyn, *Phys. Stat. Sol.*, (b)120, 189(1983).
- [5] C. C. Yu and F. J. Bryant, *J. Lumin.*, 18/19, 841(1979).
- [6] A. Mekught, *Structure determination of Polytypes* 74(1984).
- [7] J. Sturge, E. Cohen and Rodgers, *Phys.*, B15, 3169(1977).
- [8] 黄 昆, 物理学进展, 1, 31(1981).
- [9] T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, B1, 2961(1970).
- [10] F. E. Auzel *Proc. IEEE*, 61, 758(1973).
- [11] M. D. Sturge *Phys. Rev.*, B8, 6(1973).

Interaction between Mn and Different Sm Centers in ZnS and Temperature Effect

Xu Wu Zhang Xinyi and Xu Xurong

(Changchun Institute of Physics, Academiac Sinica)

Abstract

Two kinds of Sm centers in ZnS are identified. The interactions between Mn and these two kinds of Sm are found different. The authors studied the temperature effect on interaction between Mn and Sm centers.

KEY WORDS : Energy transfer, Interaction, Temperature effect