

高压条件下 ZnS 材料 Mn 中心 与 Tm 中心的相互作用

许武 张新夷 徐叙璐

(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

系统地研究了 ZnS 材料在高压条件下 Mn 中心与 Tm 中心的相互作用, 实验结果表明, 这两种中心之间的能量传递几率随压力发生明显变化, 较详细地讨论了产生这种变化的原因。

关键词: 高压效应, 发射谱, 硫化锌 (ZnS).

1 引言

我们在以前的工作中系统地研究了 ZnS 材料的 Mn 中心和稀土中心的相互作用^[1~5], 也注意到压力可以改变固体中原子间的距离及原子或离子间的相互作用力, 相应的发光特性也随之改变。因此, 利用高压技术研究 ZnS 材料的 Mn 中心和稀土中心的能量传递有助于深入了解其相互作用的本质。

2 实验装置

高压装置是一台金刚石对顶砧微型压机, 用美国国家标准局制定的红宝石 R_1 萤光线压力定标标准 $dp/d\nu = -132.8 \text{MPa/cm}^{-1}$ (即每 100 MPa R_1 线红移 0.75cm^{-1}) 确定压力, 实验中该装置的压力可达 $4 \times 10^9 \text{Pa}$ 。用单线功率约为 60 mW 的 Ar^+ 离子激光器作激发源, 激发光经棱镜和透镜聚焦后激发高压池中的样品, 激发波长分别为 364 nm 和 488 nm。样品的发光由显微镜聚焦、经 Spex-1403 双光栅光谱仪分光后由光电倍增管接收。待测信号经 5CI 光子计数器处理后, 输出的模拟量由记录仪绘制光谱图。数据处理由计算机完成。

在发光衰减实验中, 用 N_2 激光器作为激发源, 样品的发光经单色仪分光、由 TCH-1000 瞬态记录仪记录, 并用示波器显示其发光衰减波型。

3 实验结果及讨论

图 1 是 ZnS:Mn 、 ZnS:Tm 和 ZnS:Mn, Tm 样品在常压下的室温发射光谱。Mn 中

本文 1990 年 6 月 29 日收到, 修改稿 1990 年 9 月 14 日收到。

心的发光峰值约为 585 nm, 来自 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 能级跃迁. Tm 中心的发射光谱在可见区内由五组谱线组成, 峰值 358、477、650、705 和 802.6 nm 分别对应图 1 所示的 Tm 中心能级的跃迁. $ZnS:Mn$, Tm 样品的发射光谱由 Mn 中心和 Tm 中心的特征光谱组成. 实验中发现, 由于 Mn 中心的掺入, Tm 中心峰值为 477 nm 和 802.6 nm 的两组谱线强度明显增大, 为突出重点, 我们仅考虑 Tm 中心这两组谱线的变化, 并分别称为兰谱线和红谱线.

图 2、3 是 $ZnS:Mn$ 和 $ZnS:Tm$ 材料的 Mn 中心和 Tm 中心的发光峰值 $\bar{\nu}$ 随压力的变化. 从图中可以看出 $\bar{\nu}_{Mn}$ 随着压力的增加出现明显的红移现象, 当压力增至 4000 MPa 时, $\bar{\nu}_{Mn}$ 从常压下的 17084 cm^{-1} 减小到 15500 cm^{-1} 左右, 红移速率约为 $-0.39\text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$. 而 Tm 中心兰、红谱线的波长 $\nu_{\text{兰}}$ 、 $\nu_{\text{红}}$ 随压力的增加略有红移, 相应的红移速率分别为 $\nu_{\text{兰}} = 0.008\text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$, $\nu_{\text{红}} = 0.01\text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$.

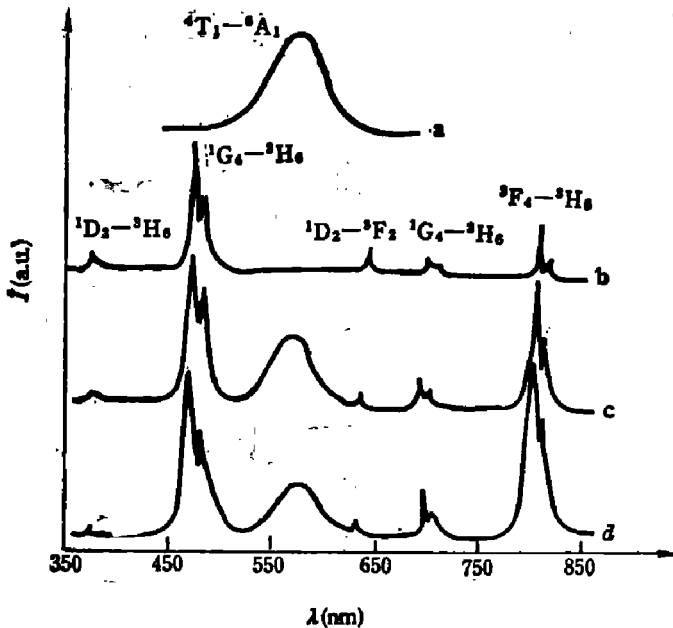


图 1 $ZnS:Mn$ (a)、 $ZnS:Tm$ (b)和 $ZnS:Mn, Tm$ (c, d)的发射光谱(激发波为 337.1 nm)

Fig. 1 Emission spectra of $ZnS:Mn$ (a), $ZnS:Tm$ (b) and $ZnS:Mn, Tm$ (c, d) excited by 337.1 nm at room temperature

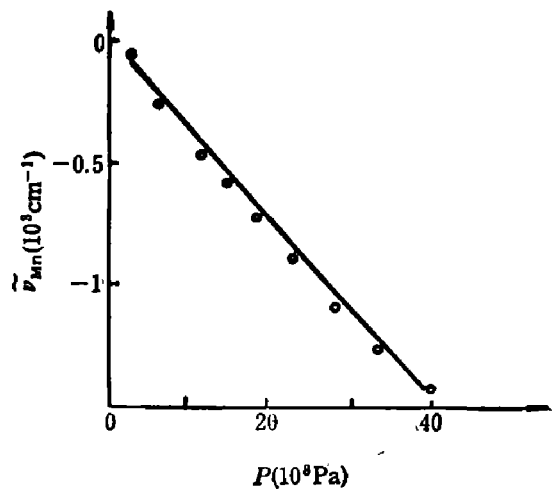


图 2 $ZnS:Mn$ 的 Mn 中心发光峰值 $\bar{\nu}_{Mn}$ 与压力的关系

Fig. 2 Pressure dependence of the emission peak of Mn in $ZnS:Mn$

对以上三种材料的发射光谱我们注意到 Mn 中心发光积分强度 I_{Mn} 随压力 p 的增加而增强(参见图 4), 当 p 为 $4 \times 10^9\text{ Pa}$ 时, I_{Mn} 增强到常压时的 1.5 倍左右(其中 R 为高压下发光积分强度与常压下发光积分强度之比). 与之相比, Tm 中心的兰、红谱线发光积分强度仅略有增加.

根据发光衰减实验, Mn 中心衰减有两个时间常数^[2], 当改变压力时, 其中的快成份不随压力改变, 而慢成份略有减小. 例如当压力达到 $4 \times 10^9\text{ Pa}$ 时, τ_{Mn} 从 1.5 ms 减小到 1.3 ms(参见图 5). Tm 中心的发光衰减在压力作用下仍保持指数形式, 衰减时间常数变化很小.

我们认为 Mn 中心发光峰值的红移现象是由于压力改变了晶体场强度而引起的^[3]. 由于 Mn 中心是分立发光中心, 发光是在其内部能级进行的, 只有处于晶格位置时, 晶场作用

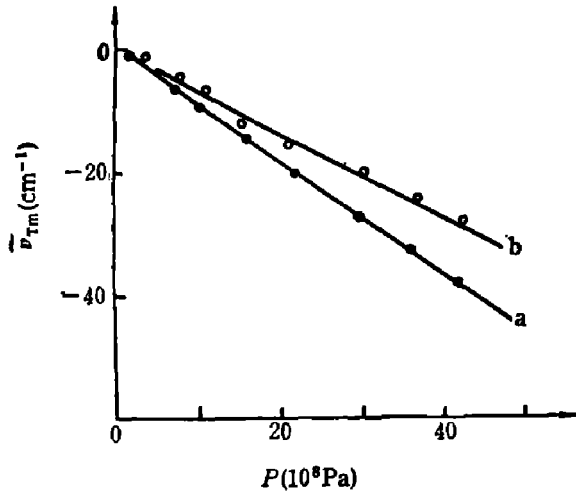


图 3 ZnS:Tm 的 Tm 中心红谱线(a)和兰谱线(b)发光峰值与压力的关系

Fig. 3 Pressure dependence of the emission peak of Tm in ZnS:Tm

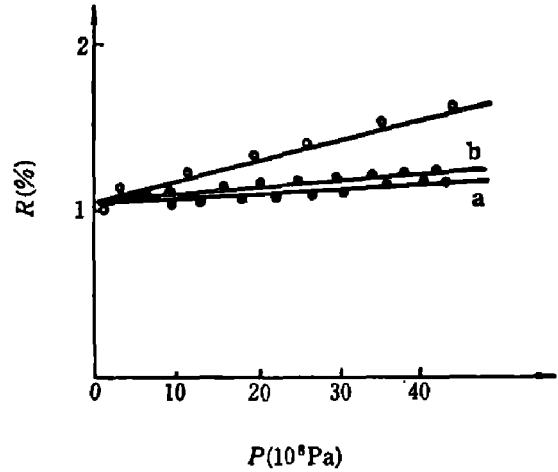


图 4 ZnS:Mn、ZnS:Tm 的 Mn 中心(O)和 Tm 中心(a, b)发光强度比与压力的关系(a: $\lambda_{em}=802.6nm$, b: $\lambda_{em}=477nm$)

Fig. 4 Pressure dependence of the emission intensity of Mn (O) and Tm (a, b) in ZnS:Mn and ZnS:Tm

才能使它的各能级发生分裂, 分裂的形式和大小取决于晶体场的对称性和强度. 当晶体受到压力时, Mn 中心与周围配位体的距离变小, 晶场强度增加, 从而使 Mn 中心发光峰值发生移动. 对于 Tm 中心, 压力增强了配位体电子云的重迭和 Tm 中心的核电荷屏蔽, 使 $4f$ 能级电子波函数发生膨胀, 并使库仑相互作用与自旋轨道相互作用变小, 导致谱项间的间隔减小^[9], 从而引起 Tm 中心发光峰值红移. 但移动的波数很小也说明压力的影响是有限的.

图 6 是 ZnS:Mn, Tm 材料的 Mn 中心和 Tm 中心发光积分强度随压力的变化. 实验

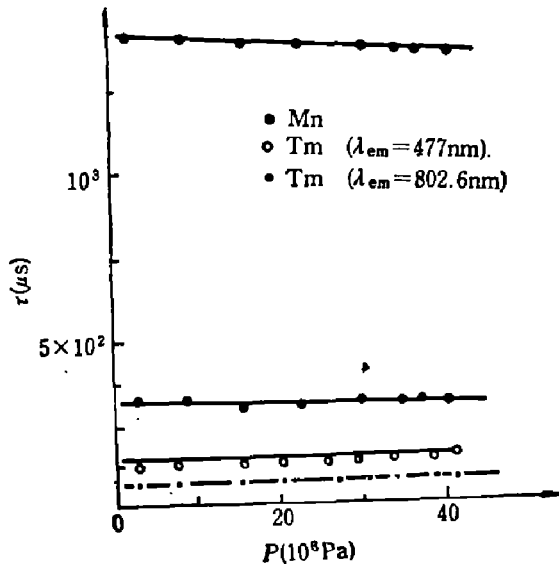


图 5 ZnS:Mn 和 ZnS:Tm 的衰减常数随压力的变化

Fig. 5 Pressure dependence of the decay time in ZnS:Mn and ZnS:Tm

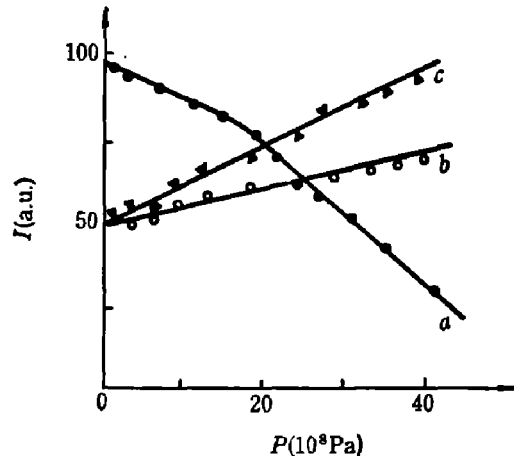


图 6 ZnS:Mn, Tm 材料的 Mn 中心(a)、Tm 中心兰谱线(c)和红谱线(b)的发光强度与压力的关系

Fig. 6 Pressure dependence of the emission intensity of Mn(a) and Tm (b, c) in ZnS:Mn, Tm

发现 I_{Mn} 随压力的增加而下降, 当压力超过 2000 MPa 时, I_{Mn} 下降得更迅速, 而 Tm 中心的兰、红谱线积分强度则呈现不同的变化规律. 虽然 Tm 中心 $I_{\text{兰}}$ 和 $I_{\text{红}}$ 均随压力的增加而增长, 但增长的速率不同, 这也表明压力对 Mn 中心和 Tm 中心的兰、红谱线间能量传递几率的影响是不同的.

我们在文献 [3] 中详细地讨论了光激发下 Mn 中心和 Tm 中心之间的相互作用, 实验结果表明在 488 nm 波长激发下, Tm 中心的兰谱线发射与双光子吸收有关, 利用这一模型可以较好地解释高压下的这种实验现象. 在压力作用下, Mn 中心发光带出现红移, 使 Mn 中心与 Tm 中心红谱线间失配能量减小、交迭积分项增大, 从常压下的非共振能量传递向共振能量传递过渡, 导致 I_{Mn} 下降, $I_{\text{红}}$ 增加. 另外, 在压力较低的情况下 (2000 MPa), Tm 中心的 1G_4 与 3H_4 的能级间隔基本不变, 而 Mn 中心却发生了较大的红移, 由常压下的 17084 cm^{-1} 减小到 16000 cm^{-1} . Tm 中心的 1G_4 与 3H_4 两能级间差值约为 15900 cm^{-1} , Mn 中心和 Tm 中心两能级间失配能量较小 (小于材料中一个 LO 声子的能量), 几乎形成共振能量传递. 从而增大了它们之间的能量传递几率.

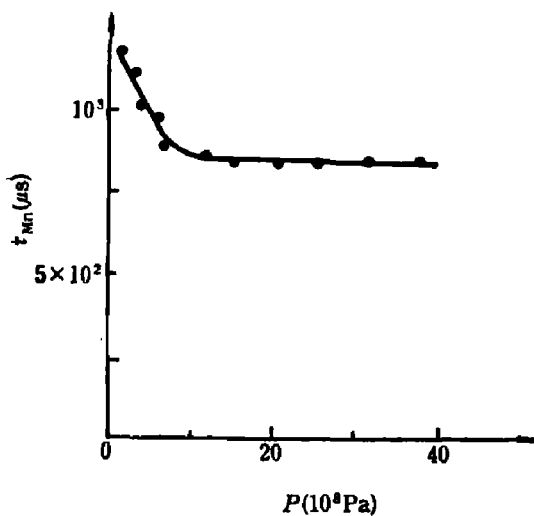


图7 ZnS:Mn, Tm 的 Mn 中心发光寿命 τ_{Mn} 与压力的关系

Fig. 7 Pressure dependence of the decay time of Mn in ZnS:Mn, Tm

在发光衰减实验中我们还注意到一个有趣的实验现象: 在压力从常压增加到 2000 MPa 的过程中, Mn 中心的衰减时间常数 τ_{Mn} 一直在减小 (参见图 7), 而 ZnS:Mn 材料没有出现这种情况, 这意味着压力使 Mn 中心和 Tm 中心之间的无辐射能量传递几率增强. 但当压力超过 2000 MPa, τ_{Mn} 基本保持不变, 与此同时, Tm 中心的兰、红谱线发光强度依然增长, 并伴随着 I_{Mn} 的迅速下降. 根据文献 [3] 提出的能量传递模型, 应压力超过 2000 MPa 时, Mn 中心和 Tm 中心的 1G_4 能级的失配能量增大, Tm 中心的兰谱线强度很难继续随压力增长, 这与实验结果不符. 结合 τ_{Mn} 不

发生改变这一实验事实, 我们认为当压力较高时, Mn 中心和 Tm 中心之间激发态波函数发生交叠, 即由常压下的电偶极相互作用转变为交换相互作用.

参 考 文 献

- 1 许武, 张新夷, 徐叙瑒. 红外研究, 1984; 4:274
- 2 Xu Wu, Zhang Xinyi, Xu Xurong. *J. Lumin.*, 1984; 31/32:808
- 3 许武, 张新夷, 徐叙瑒. 中国稀土学报, 1986; 4(4):21
- 4 Xu Wu, Zhang Xinyi, Xu Xurong. *J. Lumin.*, 1987; 40/41:167
- 5 许武, 张新夷, 徐叙瑒. 半导体学报, 1989; 10(6):411
- 6 丁建华. 发光与显示, 1984; 4:21

INTERACTION OF Mn AND Tm IN ZnS AT HIGH PRESSURE

XU WU, ZHANG XINYI, XU XURONG

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun, Jilin 130021, China)

The interaction of Mn and Tm ions in ZnS at high pressure is systematically studied. The emission spectra and decay time of Mn and Tm ions in ZnS:Mn, Tm at high pressure are measured. It is found that the pressure dependence of the energy transfer rate of Mn and Tm ions is obvious, of which the origin is discussed in detail in this paper.

Key words: high-pressure effects, emission spectra, zinc sulfide (ZnS).