

铒铥共掺氧化锌薄膜近红外宽带发射及变温行为的研究

陈丹丹 徐飞 曹汝楠 蒋最敏 马忠权 杨洁 杜汇伟 洪峰

Near infrared broadband from Er-Tm codoped zinc oxide and temperature-dependent properties

Chen Dan-Dan Xu Fei Cao Ru-Nan Jiang Zui-Min Ma Zhong-Quan Yang Jie Du Hui-Wei Hong Feng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 047104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.047104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的吸收和非线性光学特性研究

Absorption and nonlinear optical properties of Te/TeO₂-SiO₂ composite films

物理学报.2013, 62(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.078101>

6H-SiC 的飞秒激光超衍射加工

Sub-diffraction-limit fabrication of 6H-SiC with femtosecond laser

物理学报.2013, 62(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068101>

室温生长 ZnO 薄膜晶体管的紫外响应特性

Ultraviolet photoresponse of ZnO thin-film transistor fabricated at room temperature

物理学报.2013, 62(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.018101>

(Nb, N) 共掺杂锐钛矿电子结构和光学性质的第一性原理研究

First principles calculations of the electronic structure and optical properties of pure and (Nb, N) co-doped anatase

物理学报.2012, 61(23): 237107 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237107>

N 掺杂和 N-V 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究

First-principles study of N-doped and N-V co-doped anatase TiO₂

物理学报.2012, 61(20): 207103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207103>

铟铥共掺氧化锌薄膜近红外宽带发射及变温行为的研究*

陈丹丹¹⁾ 徐飞^{1)2)†} 曹汝楠¹⁾ 蒋最敏²⁾ 马忠权¹⁾
杨洁¹⁾ 杜汇伟¹⁾ 洪峰¹⁾

1) (上海大学理学院物理系, 索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 分析测试中心, 上海 200444)

2) (复旦大学, 应用表面物理国家重点实验室, 微纳光子结构教育部重点实验室, 先进材料实验室, 上海 200433)

(2014年8月25日收到; 2014年9月28日收到修改稿)

采用磁控共溅射技术制备了铟铥共掺杂氧化锌发光薄膜. 通过优化退火温度, 实现了薄膜的近红外平坦宽带发射, 总带宽可达到 ~ 500 nm, 覆盖了光通信 S+C+L+U 区波段. 此发射带由 Er^{3+} 的 1535 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 发射峰及 Tm^{3+} 的 1460 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 1640 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$), 1740 nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 发射峰组成. 研究表明: 退火温度低于 800 °C 时, 没有观察到薄膜样品明显的光致发光现象; 随着退火温度从 800 °C 升高到 1000 °C, I_{1640}/I_{1535} 发射峰强度比从 0.2 升高到 0.3, I_{1740}/I_{1535} 发射峰强度比从 0.5 降低到 0.4, 发射峰强度比均基本保持稳定; 当退火温度高于 1000 °C 时, I_{1640}/I_{1535} 发射峰强度比从 0.3 升高到 0.6, I_{1740}/I_{1535} 发射峰强度比从 0.4 升高到 0.8, 发射峰强度比均急剧增加. 变温行为表明: 随着温度从 10 K 逐渐升高到 300 K, 谱线的总带宽基本不变, 在 340—360 nm 之间; Tm^{3+} 在 1640 和 1740 nm 处的发射峰强度分别降低了 2/3 和 1/2, Er^{3+} 在 1535 nm 的发射峰强度增大了 1.2 倍. 这是因为随着温度的升高, 声子数目增多, Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间发生能量传递的概率不断变大, 并且在 Tm^{3+} 离子之间没有发生交叉弛豫现象.

关键词: 稀土掺杂, 氧化锌薄膜, 近红外宽带发光, 退火处理

PACS: 71.55.-i, 81.05.Dz, 78.45.+h, 81.40.Gh

DOI: 10.7498/aps.64.047104

1 引言

由于光通信信息量持续不断增加, 1400—1700 nm 这一低损耗波段在硅基光纤中发挥着重要的作用. Tm^{3+} 掺杂的材料能够辐射出波长范围为 1400—1500 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 1560—1660 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$), 1800—2000 nm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 的光子^[1,2], 它们能与 Er^{3+} 的 4f 内层电子间跃迁产生的 1535 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 发射峰^[3-5] 形成很好的互补, 其发射波长范围可以覆盖光通信 S (1460—1530 nm), C (1530—1565 nm), L (1565—1625 nm), U (1625—1675 nm) 区波段^[6],

因此铟铥共掺杂材料受到了研究者的极大关注. 常用的基质材料包括硅基玻璃、氟化物 (如 LiYF_4 、氟磷酸玻璃)、氧化物 (如 Al_2O_3 , ZnO) 等, 其中二氧化硅玻璃普遍具有较高的最大声子能量 ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), 从而会造成 Tm^{3+} 离子的 $^3\text{H}_4$ 能级向 $^3\text{F}_4$ 能级的跃迁发光通过非辐射多声子退激发生严重的淬灭, 因此不适合作为 Tm^{3+} 发光的基质材料^[7]. 氟化物^[8,9] 相对于硅基玻璃具有较低的声子能量 (580 cm^{-1}), 但是大部分氟化物玻璃的化学稳定性较差. 因此, 有必要寻找更稳定且具有较低的最大声子能量的材料作为基质材料. 由于 ZnO 是具有热导率高、最大声子能量低 (437 cm^{-1}) 和光电性能稳定等特点的半导体材料 (常温下带隙为

* 国家自然科学基金 (批准号: 50602029, 61274067, 60876045)、上海市基础研究重点项目 (批准号: 09JC1405900) 和上海大学课程建设项目 (批准号: B.08-0101-14-111) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: drfeixu@gmail.com

3.37 eV), 因此较适合用来制作电学器件^[10,11]. 在铟铥共掺杂基质的光致发光特性的研究中, 发射峰的峰形可以通过控制稀土离子的浓度比^[6]、利用双波长共激发^[12]、采用退火处理^[13]等手段进行调节, 从而获得平坦的宽带发光谱. 最近, Rivera等^[6]报道了铟铥共掺杂亚碲酸盐玻璃在980 nm波长的激发下获得了半高全宽为417 nm的宽带发光谱; Li等^[12]利用双波长激发, 在铟铥共掺杂钙硼酸盐玻璃中获得了半高全宽为500 nm的宽带发光谱; Pu等^[14]报道了敏化剂纳米硅对铟铥共掺杂氧化锌薄膜的宽带谱的影响, 薄膜样品经过900 °C退火后在795 nm波长的激发下获得了1535和1800 nm的发射峰, 其半高全宽大约为375 nm. 在众多获得宽带发光的方法中, 退火处理一方面可以增加被激活的稀土离子数目, 另一方面可以减少材料中缺陷中心的数目, 从而使非辐射复合中心减少, 增加荧光寿命, 这些都有利于荧光强度的增加^[15,16]. 因此, 我们选择了操作简单的退火处理方法来获得宽带发射谱. 变温行为能引起发射谱发生较大的变化, 随着温度的升高, 一方面可以提高稀土离子能量传递的效率, 另一方面可以增加非辐射跃迁的退激发概率, 这些机理将会引起发射谱的峰强、峰形和半高全宽的变化^[17,18]. 因此, 可以通过变温行为引起发射谱的峰强变化来研究薄膜的发光机理.

本文通过对铟铥共掺杂氧化锌(Er-Tm-codoped ZnO, ETZ)薄膜退火温度的优化, 实现了薄膜的近红外平坦宽带发射, 总带宽可达到~500 nm. 为了探索Er³⁺与Tm³⁺离子之间的能量传递机理, 研究了ETZ薄膜的变温光致发光特性. 研究表明, 在温度从10 K升高到300 K的过程中, Er³⁺在1535 nm发射峰的强度增大了1.2倍, 而Tm³⁺在1640和1740 nm的发射峰强度分别降低了2/3和1/2. 这是因为随着温度的升高, 声子数目增多, Er³⁺与Tm³⁺离子之间发生能量传递的概率不断变大. 在ETZ薄膜中, Tm³⁺的摩尔百分比为0.27 at.%, 因此Tm³⁺离子之间没有发生交叉弛豫现象.

2 实验

采用三个独立的Er, Tm和ZnO溅射靶材, 通过共溅射技术, 在低阻的P型(100)硅基片上, 沉积制备了ETZ薄膜. 沉积前, 本底真空度达到 8.4×10^{-4} Pa. 沉积时, 衬底温度保持为

150 °C, Ar气的溅射气压控制为3 Pa, 流量控制在70—80 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 溅射时间为2 h. 通过XP-2型台阶仪测试得到制备的ETZ薄膜的厚度为1000 nm. 制得的薄膜样品放入管式退火炉(SK2-2.5-13TS)中, 在氧气气氛下退火30 min, 经测试薄膜在退火温度未达到800 °C之前没有明显的光致发光现象, 因此退火温度从800 °C升高到1200 °C. X射线光电子能谱(XPS)测试在ThermoFisher公司生产的ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪上进行, 选用单色化的Al K_α阳极源, 能量为1486.6 eV, 电压和电流分别为3 kV和25 mA, 分析室真空度为 9.9×10^9 Pa. 通过XPS仪测试了ETZ薄膜中稀土离子的浓度, 结果表明Er与Tm的浓度比为7:3, 其中Er³⁺的摩尔百分比为0.67 at.%, Tm³⁺的摩尔百分比为0.27 at.%. 薄膜的晶体结构表征采用日本理学公司生产的X射线衍射仪(XRD, 18 kW D/Max-2550), Cu靶K_α辐射波长 $\lambda = 0.15406$ nm, 测试时管电压、管电流、扫描范围、步长和扫描速度分别为30 kV, 150 mA, 20°—60°, 0.02°和8°/min. 光致发光测试采用波长为795 nm的半导体激光器作为抽运源, 激发功率为800 mW, 并用频率为30 Hz的斩波器调制, 光信号通过光谱仪(HORIBA JobinYvon公司, iHR320型)的光栅变成单色光, 被铟镓砷探测器接收(可探测波长范围为1100—2100 nm), 探测信号通过Standford公司生产的SR830型锁相放大器放大后, 由计算机进行数据记录及处理. 变温测试时, 样品置于液氮冷却的低温封闭循环系统中, 可调温度范围为10—300 K.

3 结果与分析

图1是不同退火温度下的薄膜样品的XRD图

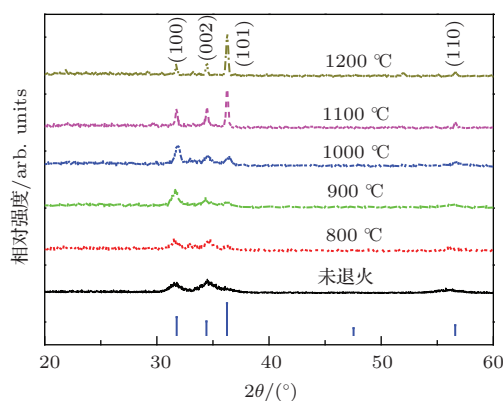


图1 不同退火温度下的ETZ薄膜的XRD图谱

谱. 通过指标化的XRD谱与ZnO标准卡(JDPDS卡片36-1451号)比对(如图1竖线所示)可以看出,除基质材料ZnO的衍射峰外,没有出现杂相,说明Er和Tm离子很好地固溶于ZnO中而没有发生明显的偏析或沉淀. 图1中ZnO相应的衍射峰在不同退火温度下的强度比和半高全宽如表1所列. 从表1可以看出:未退火薄膜样品的(100)和(002)衍射峰的半高全宽比退火后样品的半高全宽

大,说明未退火的样品中ZnO的结晶度较差;退火温度在800—1000 °C范围内时, $I_{(100)}/I_{(001)}$ 和 $I_{(002)}/I_{(001)}$ 衍射峰的强度比值都比PDF卡所给出的强度比值(0.57和0.44)大,这说明ZnO呈(100)晶面择优生长;温度超过1000 °C后,随着退火温度的升高,(100),(002)和(001)衍射峰的半高全宽都逐渐减小,这说明薄膜中晶粒再结晶,并且结晶化程度更好,从而减少了材料中的缺陷.

表1 不同退火温度下的ETZ薄膜的XRD衍射峰强比及半高全宽

退火温度/°C	$I_{(100)}/I_{(001)}$	$I_{(002)}/I_{(001)}$	(100)半高全宽/(°)	(002)半高全宽/(°)	(001)半高全宽/(°)
未退火	—	—	1.24	2.13	—
800	3.32	3.25	0.91	1.09	1.21
900	3.02	1.55	0.90	1.08	0.77
1000	2.37	1.21	0.55	0.67	0.49
1100	0.49	0.53	0.23	0.28	0.23
1200	0.30	0.31	0.20	0.22	0.23

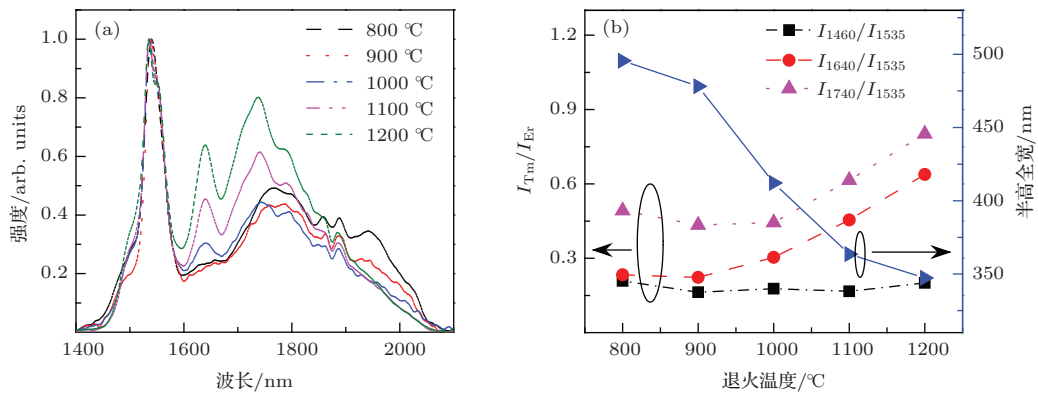


图2 (网刊彩色) (a)不同退火温度下的ETZ薄膜的室温光致发光归一化谱(795 nm激发); (b) Tm^{3+} 在1460, 1640, 1740 nm的发射峰与 Er^{3+} 在1535 nm的发射峰强度比和谱线的半高全宽随退火温度的变化

图2(a)是不同退火温度下的ETZ薄膜的室温光致发光归一化谱,测试的波长范围为1400—2100 nm. 从图2(a)可以观察到四个近红外发射带,分别是中心波长为1460, 1535, 1640和1740 nm的发射带,其分别对应于 $Tm^{3+} \ ^3H_4 \rightarrow \ ^3F_4$, $Er^{3+} \ ^4I_{13/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$, $Tm^{3+} \ ^1G_4 \rightarrow \ ^3F_2$ 和 $Tm^{3+} \ ^3F_4 \rightarrow \ ^3H_6$ 的跃迁,此红外宽带覆盖了S+C+L+U波段. 测试结果表明:当退火温度低于1000 °C时, Tm^{3+} 离子的三个发射峰的强度基本保持稳定;当退火温度高于1000 °C时, Tm^{3+} 离子的发射峰强度急剧增大. 这说明退火温度的变化会引起宽带发射谱的变化. 因此,我们比较了 Tm^{3+} 与 Er^{3+} 的发射峰强度比和谱线的带宽随退火温度的变化趋势,如图2(b)所示. 从图2(b)

可以看出,随着退火温度的升高, I_{1460}/I_{1535} 发射峰强度比为0.2,基本保持稳定. 当退火温度高于1000 °C时, I_{1640}/I_{1535} 发射峰强度比从0.3升高到0.6, I_{1740}/I_{1535} 发射峰强度比从0.4升高到0.8,发射峰强度比均急剧增加. 这说明 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间发生了相互作用. 随着退火温度的升高,总带宽由500 nm减小到350 nm,其中来自 Er^{3+} 离子的1535 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$) 发射峰的半高全宽保持在50 nm. 因此,全谱半高全宽的主要变化源于 Tm^{3+} 离子1640和1740 nm发射峰的半高全宽的变化. 由表1所列数据可知,随着退火温度的升高,薄膜的结晶化程度变好,因此全谱宽带的半高全宽逐渐变小. 从图2(b)可以看出,当退火温度达到1200 °C时, I_{1640}/I_{1535} 和 I_{1740}/I_{1535} 发射峰强

度比分别为0.6和0.8, 此强度比更接近于1, 从而获得的发射宽带更加平坦, 其发射宽带为350 nm. 尽管这个结果比之前报道的钇铋共掺杂钙硼酸盐玻璃获得的半高全宽为500 nm 宽带^[12]和钇铋硅共掺杂氧化锌薄膜获得的半高全宽为375 nm 宽带^[14]略小, 但是我们获得的宽带可以覆盖光通信的S+C+L+U区波段, 且更加平坦.

为了探索Er³⁺与Tm³⁺离子之间的能量传递机理, 我们研究了ETZ薄膜的光致发光变温特性. 图3(a)是ETZ薄膜在不同工作温度下的近红外光致发光图谱, 薄膜样品的退火温度为1200 °C, 激发光波长为795 nm. 从图3(a)可以看出, 随着工作温度从10 K 逐渐升高到300 K, Er³⁺在1535 nm 的发射峰强度增加了1.2倍, Tm³⁺在1460 nm 的

发射峰强度基本保持稳定, 1640和1740 nm 的发射峰强度分别降低了2/3和1/2, 但是四个发射峰的峰位都没有发生改变. 图3(b)是Tm³⁺的发射峰强度与Er³⁺的发射峰强度比和谱线的总带宽随温度的变化. 从图3(b)可以看出, 随着测试温度从10 K 逐渐升高到300 K, 谱线的总带宽由340 nm 增加到360 nm, 略微变大, 这说明谱线的总带宽对温度变化不敏感. 随着温度的升高, I₁₄₆₀/I₁₅₃₅强度比从0.3升高到0.4, 略微变大, 基本保持稳定, I₁₆₄₀/I₁₅₃₅强度比从0.8降低到0.5, I₁₇₄₀/I₁₅₃₅强度比从1.3降低到0.6. 这是因为当温度逐渐升高时, 声子数目密度变大, 借助声子辅助, 能量传递效率将会变大.

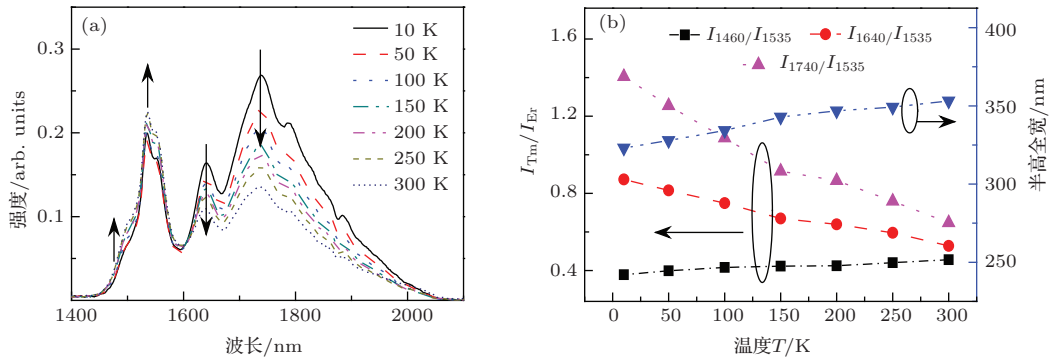


图3 (网刊彩色) (a) 经1200 °C 退火处理后的ETZ薄膜在不同温度下的近红外光致发光谱(795 nm 波长激发); (b) Tm³⁺在1460, 1640, 1740 nm 的发射峰与Er³⁺在1535 nm 处的发射峰强度比和谱线的半高全宽随温度的变化

图4(a)是在795 nm 激光器激发下, Tm³⁺离子双光子吸收的机理示意图. 其中蓝实线代表激发波长, 红实线代表辐射跃迁, 黑虚线代表非辐射跃迁. 从图4(a)可以看出: 一个Tm³⁺离子吸收一个795 nm 光子后, 从基态³H₆被激发到³H₄能态, 然后快速弛豫到³H₅能态; 处于³H₅能态的粒子再吸收第二个795 nm 的光子, 跃迁到¹G₄能态, 随后跃迁到³F₂能态, 辐射出1640 nm 的光子, 然后非辐射弛豫到³F₃, ³H₄能态, 再跃迁到³F₄能态, 辐射出1460 nm 的光子, 最后再辐射跃迁到基态³H₆发射出1740 nm 的光子. Chun^[19]通过理论计算得出Tm³⁺能够辐射出1630 nm 的光子, 在铈铋共掺杂亚碲酸盐玻璃中也观测到了1662 nm 的发射峰^[20]. Richards等^[21]通过探测来自激发态¹G₄到基态³H₆跃迁发射的480 nm 的发射峰, 确认了Tm³⁺离子双光子吸收的传输机理. 同时, Lakshminarayana等^[22]报道了¹G₄能级跃迁到³H₅能级能发射一个786 nm 的光子. 图4(b)是Er³⁺和

Tm³⁺离子之间的能量传递机理示意图, 这个能量

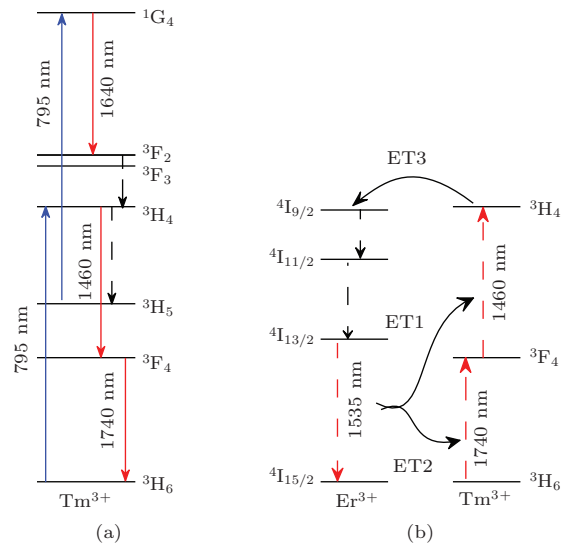
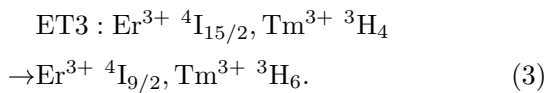
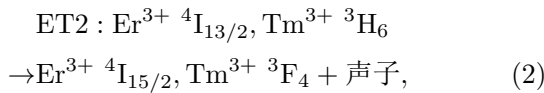
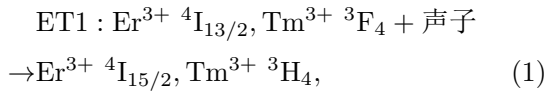


图4 (网刊彩色) (a) Tm³⁺离子双光子吸收的机理示意图; (b) Er³⁺与Tm³⁺之间能量传递机理示意图(蓝实线代表激发波长, 红实线代表辐射跃迁, 黑虚线代表非辐射跃迁)

传递过程与铈铈共掺 Al_2O_3 [7] 和钙硼酸盐玻璃 [23] 中 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 之间的能量传递过程类似. 当一个 Er^{3+} 离子吸收一个 795 nm 光子后, 粒子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 被激发到激发态 $^4\text{I}_{9/2}$, 然后快速弛豫到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能态, 再弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能态, 最后由激发态 $^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 辐射出 1535 nm 发射峰.

Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子之间的能量传递过程中有声子的参与, ET1, ET2 和 ET3 的传递过程如下:



ET1 表示 Er^{3+} 从 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级无辐射退激发至 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级并吸收声子把能量传递给邻近的 Tm^{3+} , 使其从 $^3\text{F}_4$ 能态跃迁至 $^3\text{H}_4$ 能态. 这一过程会减少处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 的 Er^{3+} 的数量, 从而减弱 Er^{3+} 在 1533 nm 处的发光强度, 但它同时也会增加处于 $^3\text{H}_4$ 的 Tm^{3+} 的数量, 进而增加 Tm^{3+} 在 1460 nm 处的发光强度及增加 Tm^{3+} 在 1640 nm 处的发光强度. ET2 表示 Er^{3+} 从 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级无辐射退激发至 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级并把能量传递给邻近的 Tm^{3+} , 使其从 $^3\text{H}_6$ 能态跃迁至 $^3\text{F}_4$ 能态, 即能量由 Er^{3+} 到 Tm^{3+} 并且释放声子. 这一过程会减少处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 的 Er^{3+} 的数量, 从而减弱 Er^{3+} 在 1533 nm 处的发光强度, 但它同时也会增加处于 $^3\text{F}_4$ 的 Tm^{3+} 的数量而增加 Tm^{3+} 在 1740 nm 处的发光强度. ET3 过程是一个共振能量传递的过程, 因为 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级和 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 能级的能量差很小 (~ 0.01 eV). 这个能量传递机理意味着 Tm^{3+} 处于 $^3\text{H}_4$ 能级的电子数目减少, 使得 1460, 1640 和 1740 nm 处的发光强度降低, 同时增加 Er^{3+} 在 1533 nm 处的发光强度. 根据 Miyakawa-Dexter 理论 [24], 声子辅助的能量传递概率与温度是有关的, 可以表示为

$$W_{\text{ETR}}(\Delta E) = W_{\text{ETR}}(0) \exp(-\beta_T \Delta E), \quad (4)$$

其中 $W_{\text{ETR}}(0)$ 表示声子辅助的能量传递效率在能量差为零时的外推值; ΔE 是参与能量传递过程中的 Er^{3+} 离子与 Tm^{3+} 离子能级之间的能量差; β_T 是由电子和声子耦合强度确定的常数, 与温度成反比例关系. 因此, 根据 (4) 式, 随着测试温度从 10 K 升高到 300 K, Er^{3+} 离子与 Tm^{3+} 离子能量传

递的概率逐渐增大. 在低温情况下, 需要声子辅助的 ET1 过程较难发生, 但需要释放声子的 ET2 过程较容易发生. 当温度大于 100 K 后, 随着温度的升高, 声子数目逐渐增加, ET1 过程发生概率变大, 同时抑制 ET2 过程的发生. ET3 过程在经过 ET1 过程把 Tm^{3+} 激发至 $^3\text{H}_4$ 能级后才会发生, 其发生概率随温度的升高而不断增大. 因此, 随着温度从 10 K 升高到 300 K, ET2 过程受到抑制导致 Tm^{3+} 的 1740 nm 发射峰的强度减弱, ET1 过程发生概率变大, 使得更多的 Tm^{3+} 被激发到 $^3\text{H}_4$ 能级, 从而增大了 ET3 过程的概率, 进而更多的 Tm^{3+} 把能量传递回 Er^{3+} , 所以 Er^{3+} 的 1533 nm 发射峰的强度会不断增大.

4 结 论

本文采用磁控共溅射技术制备了 ETZ 薄膜. 通过优化退火温度, 实现了薄膜的近红外平坦宽带发射, 总带宽可达到 ~ 500 nm, 覆盖了光通信 S+C+L+U 区波段. 宽带发射谱包括峰值在 1460, 1535, 1640 和 1740 nm 处的四个发光带, 分别对应于 $\text{Tm}^{3+} \ ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $\text{Er}^{3+} \ ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $\text{Tm}^{3+} \ ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 和 $\text{Tm}^{3+} \ ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁. 在研究 ETZ 薄膜的变温行为中, 随着温度从 10 K 逐渐升到 300 K, Er^{3+} 离子在 1535 nm 处的发射峰的强度增大了 1.2 倍, 同时 Tm^{3+} 在 1640 和 1740 nm 处的荧光强度降低了 $2/3$ 和 $1/2$. 这种现象是因为随着温度的升高, 声子数目增多, Er^{3+} 与 Tm^{3+} 离子之间发生能量传递的概率不断变大, 并且在 Tm^{3+} 离子之间没有发生交叉弛豫现象. 这项研究结果对于 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子共掺杂时选择合适的基质材料以获得宽带和高强度荧光发射具有实际意义.

参考文献

- [1] Zhao G Y, Tian Y, Wang X, Fan H Y, Hu L L 2013 *J. Lumin.* **134** 837
- [2] Wang Y Z, Yu D C, Lin H H, Ye S, Peng M Y, Zhang Q Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 203510
- [3] Neuvonen P T, Sigvardt K, Johannsen S R, Chevallier J, Julsgaard B, Ram S K, Larsen A N 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 102106
- [4] Ding W C, Liu Y, Zhang Y, Guo J C, Zuo Yu H, Cheng B W, Yu J Z, Wang Q M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3044
- [5] Duan S Q, Tan N, Zhang Q Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 0615
- [6] Rivera V A G, El-Amraoui M, Ledemi Y, Messaddeq Y, Marega Jr E 2014 *J. Lumin.* **145** 787

- [7] Xiao Z S, Serna R, Afonso C N 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033112
- [8] Komukai T, Yamamoto T, Sugawa T, Miyajima Y 1995 *IEEE J. Quantum Electron.* **31** 1880
- [9] Pavani K, Moorthy L R, Kumar J S, Babu A M 2013 *J. Lumin.* **136** 383
- [10] Liu H Y, Zeng F, Lin Y L, Wang G Y, Pan F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 181908
- [11] Youn C J, Jeong T S, Han M S, Kim J H 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 526
- [12] Li M Z, Lu F, Xu F, Jiang Z M, Wang X, Lou H N, Ma Z Q, Zheng L L 2012 *Mater. Chem. Phys.* **137** 270
- [13] Seo S Y, Kim K J, Shin J H 2010 *Thin Solid Films* **518** 7012
- [14] Pu Y, Xu F, Jiang Z M, Ma Z Q, Lu F, Chen D D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 191903
- [15] Xiao Z S, Zhou B, Xu F, Zhu F, Yan L, Zhang F, Huang A P 2009 *Phys. Lett. A* **373** 890
- [16] van den Hoven G N, Snoeks E, Polman A, van Uffelen J W M, Oei Y S, Smith M K 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 3065
- [17] Xu F, Zheng L L, Li M Z, Lu F, Ma Z Q, Jiang Z M, Zhou P H, Shi J W, Pu Y 2012 *Appl. Opt.* **51** 1115
- [18] Liu Q L, Yu G H, Jiang Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1266
- [19] Chun J 2009 *Adv. OptoElectron.* **2009** 278105
- [20] Wang X S, Nie Q H, Xu T F, Shen X, Dai S X, Gai N, Zhou Y 2009 *Spectrochim. Acta A* **72** 543
- [21] Richards B, Shen S X, Jha A, Tsang Y, Binks D 2007 *Opt. Express* **15** 6546
- [22] Lakshminarayana G, Yang R, Mao M F, Qiu J R 2009 *Opt. Mater.* **31** 1506
- [23] Xu F, Serna R, Jimenez de Castro M, Fernandez Navarro J M, Xiao Z 2010 *Appl. Phys. B* **99** 263
- [24] Miyakawa T, Dexter D L 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2961

Near infrared broadband from Er-Tm codoped zinc oxide and temperature-dependent properties*

Chen Dan-Dan¹⁾ Xu Fei^{1)2)†} Cao Ru-Nan¹⁾ Jiang Zui-Min²⁾ Ma Zhong-Quan¹⁾
Yang Jie¹⁾ Du Hui-Wei¹⁾ Hong Feng¹⁾

1) (SHU-SolarE R&D Lab, Department of Physics, College of Sciences, Instrumental Analysis and Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (State Key Laboratory of Surface Physics, Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structure (Ministry of Education), Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 25 August 2014; revised manuscript received 28 September 2014)

Abstract

Er-Tm codoped ZnO thin film is synthesized by co-sputtering from separated Er, Tm, and ZnO targets. A flat and broad emission band is achieved in a range of 1400–2100 nm by optimizing annealing temperature, and the observed 1460, 1540, 1640 and 1740 nm emission bands are attributed to the transitions of Tm^{3+} : ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, Er^{3+} ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, Tm^{3+} ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ and Tm^{3+} ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transitions, respectively, which cover S, C, L, U bands. The intensity ratios of 1640 to 1535 nm and 1740 to 1535 nm below 1000 °C are nearly constant, while the ratios increase sharply above 1000 °C. The temperature dependence of photoluminescence (PL) spectrum is studied under 10–300 K. With increasing the operation temperature, the bandwidth of broadband is nearly invariable (340–360 nm), and the Tm^{3+} PL emission intensities of 1640 nm and 1740 nm from Er-Tm co-doped ZnO thin film decrease by a factor of 1.5 and 2, respectively. Moreover, the 1535 nm emission intensity is increased by a factor of 1.2. This phenomenon is attributed to the complicated energy transfer (ET) processes involving both Er^{3+} and Tm^{3+} and the increase of phonon-assisted ET rate with temperature as well. And the cross relaxation between Tm^{3+} ions does not occur.

Keywords: rare earth doping, ZnO thin film, near-infrared broadband luminescence, heat treatment

PACS: 71.55.-i, 81.05.Dz, 78.45.+h, 81.40.Gh

DOI: 10.7498/aps.64.047104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50602029, 61274067, 60876045), the Shanghai Leading Basic Research Project of China (Grant No. 09JC1405900), and the Curriculum Construction Project of Shanghai University, China (Grant No. B.08-0101-14-111).

† Corresponding author. E-mail: drfeixu@gmail.com