

AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构: 发光与磁性多功能材料\*丁昕<sup>1) #</sup> 田子峰<sup>1) #</sup> 王秋实<sup>1) †</sup> 刘才龙<sup>2)</sup> 崔航<sup>3)</sup>

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121013)

2) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 聊城 252000)

3) (吉林大学物理学院, 长春 130000)

(2024年11月12日收到; 2025年1月9日收到修改稿)

采用直流电弧等离子体法, 以 Al 粉和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉为原料, 在氮气环境下, 成功制备出了具有松树状纳米结构的 Er<sup>3+</sup>掺杂 AlN (AlN:Er<sup>3+</sup>) 材料. 通过 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、能量色散光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和高分辨率透射电子显微镜的分析, 详细测定了松树状纳米结构的成分、形貌特征和显微结构. 结果显示, 该材料呈现出典型的六方纤锌矿晶体结构, 其形态由主干与分支纳米线交织而成, 且证实 Er<sup>3+</sup> 成功掺入其晶格中. 光致发光光谱显示, AlN:Er<sup>3+</sup> 能够发出强烈的绿光 (~548 nm), 并伴有多个发光峰, 分别对应于 Er<sup>3+</sup> 内层 4f 电子跃迁的特征发光峰. 根据不同温度下热耦合能级 (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 发光光谱强度的比值, 在温度为 293 K 时获得最高相对灵敏度, 为 1.9 × 10<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>. 磁学测量表明, AlN:Er<sup>3+</sup> 显现出明显的室温铁磁性. 通过第一性原理计算后发现其磁矩主要由 Al 空位周围 N 原子的 2p 轨道电子自旋极化产生. AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构在光电器件、温敏传感器以及稀磁半导体等多个领域展现出潜在的应用前景.

**关键词:** 氮化铝, 光致发光, 温敏, 稀磁半导体**PACS:** 71.55.Eq, 75.50.Pp, 78.30.Fs, 78.55.-m**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241587**DOI:** 10.7498/aps.74.20241587

## 1 引言

氮化铝 (AlN) 作为 III-V 族氮化物半导体材料的杰出代表之一, 其拥有高达 6.2 eV 的禁带宽度, 这一显著特性赋予了其实现紫外及深紫外光发光, 以及探测真空紫外光的能力, 从而在高频段光电子器件领域中占据了至关重要的地位<sup>[1-6]</sup>. 在 AlN 中掺入过渡金属和稀土元素, 是调节其电学和光学性质、操控电子电荷与自旋自由度的有效策略. 为此, 科学家们对过渡金属和稀土离子掺杂 AlN 的合成进行了广泛而深入的研究, 并探索了这些掺杂材料所展现出的卓越物理性能<sup>[7-16]</sup>.

在众多掺杂剂中, Er<sup>3+</sup> 因其在可见光和红外光范围内的独特光学性能而脱颖而出. 由于 Er<sup>3+</sup> 的 4f 电子能级被外层的 5s 和 5p 壳层有效地屏蔽和保护, 其发光和吸收光谱均展现出尖锐且精细的特征形状. 这些特性使得 Er<sup>3+</sup> 在单色照明、白光照明以及全彩显示器等领域中展现出巨大的应用前景<sup>[17]</sup>. 根据不同的需求, 之前已对 Er<sup>3+</sup> 掺杂 AlN (AlN:Er<sup>3+</sup>) 薄膜进行了众多研究. 早在 20 年前, 科学家们便通过金属有机分子束外延法成功制备了 AlN:Er<sup>3+</sup> 薄膜, 当时的研究主要聚焦于 Er<sup>3+</sup> 在 1540 nm 波长下的近红外发射特性, 鉴于该波长在无线电通信领域的适用性<sup>[18-20]</sup>. 随后, Gurumurugan 等<sup>[21]</sup> 采用直流反应磁控溅射技术成功制备了非晶态

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1406200) 和国家自然科学基金 (批准号: 11874174) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: wang\_jiu\_jiu@foxmail.com

AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,并进一步利用阴极荧光光谱技术对该薄膜的可见光发光特性进行深入研究. Oliveira 等<sup>[22]</sup>通过射频磁控溅射方法制备出 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,并提出该薄膜可以作为光学传感器,用于评估涂层机械部件的磨损和腐蚀.为了解 O 杂质对 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜发光性能的影响,他们通过非共振选择光谱法研究薄膜中 Er<sup>3+</sup>的环境<sup>[23]</sup>. Dimitrova 等<sup>[24]</sup>通过射频磁控溅射法制备了 200 nm 厚的非晶态 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,获得了绿色阴极发光、光致发光和电致发光. Zanatta 等<sup>[25]</sup>通过常规射频溅射方法制备了非晶态 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,并深入研究了其光传输特性、光致发光与阴极发光特性、拉曼散射现象以及 X 射线光电子能谱. Rinnert 等<sup>[26]</sup>研究了 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜中光致发光特性与温度、Er 含量以及微观结构之间的关系. Legrand 等<sup>[27]</sup>通过改变衬底负偏压来研究反应溅射的 AlN:Er<sup>3+</sup>的微观结构和光学性能,以找到合适的基质来提高 Er<sup>3+</sup>的发光效率. Hussain 和 Pigeat<sup>[28,29]</sup>通过射频磁控溅射法制备非晶态和柱状 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,并研究退火对薄膜发光性能的影响. Kallel 等<sup>[30]</sup>研究了在硅 (111) 基底上,通过惰性气体冷凝方法合成的 AlN:Er<sup>3+</sup>纳米粒子的光学性能. Fang 等<sup>[31]</sup>探究了 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜在作为 Al/AlN 多层涂层系统中发光传感层的应用潜力. Hu 等<sup>[32]</sup>在不同温度下,采用射频磁控溅射技术,在 (001) 蓝宝石基板上成功沉积了 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,并研究其压电性能. Ge 等<sup>[33]</sup>深入研究了溅射时间对通过反应磁控溅射技术制备的 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜的晶体质量、择优取向、压电性能以及电阻率的综合影响.最近, Wang 等<sup>[34]</sup>采用射频磁控溅射技术成功制备了 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜,并系统地研究了其温敏特性与发光机制.这些研究主要聚焦于 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜的制备工艺、发光性能以及潜在的应用领域.随着纳米技术的飞速发展,具有复杂结构和更广泛功能的分级纳米结构在纳米器件中的应用日益受到关注.然而,迄今为止,关于 AlN:Er<sup>3+</sup>纳米结构的研究尚未见报道.此外,先前的实验研究与理论计算均指出,稀土离子掺杂的 AlN 材料展现出铁磁有序性,这一特性使其成为探索稀磁半导体性能的潜在候选材料<sup>[35,36]</sup>. Narang 等<sup>[37]</sup>深入分析了 AlN:Er<sup>3+</sup>溅射膜中的磁化温度与磁场变化关系,并证实了 Er 在此体系中的电子态为三价.尽管如此,AlN:Er<sup>3+</sup>在室温下展现出的磁性起源尚待进一步阐明.

本研究首次采用直流电弧等离子体法成功合

成了 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状分级纳米结构.相较于其他合成方法,直流电弧等离子体法能够营造一个具备高温、高电离度及高效淬冷的极端动态的环境,易于形成具有特定形貌的低维物质.同时,该方法所能达到的极高温及等离子体条件,为在 AlN 中稳定形成 Er<sup>3+</sup>发光中心提供了充足的能量.此外,该方法还兼具快速制备、成本低廉、适合大规模生产以及无污染等诸多优势.制备的松树状分级纳米结构在发光性能与稀磁半导体铁磁性研究领域展现出了诸多优势,如纳米级尺寸、低维度特性以及单晶性等.随后,我们对 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状分级纳米结构进行系统的表征,包括结构分析、形貌观察、光学性质测试及磁性检测.结果表明,该纳米结构不仅呈现出绿光发射特性,还展现出了室温下的铁磁行为.还利用热耦合能级 (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 发光光谱强度的比值,深入研究其温敏性能.此外,通过第一性原理计算,对其磁性的来源进行了理论分析.

## 2 实验和计算方法

### 2.1 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构的合成

本实验采用直流电弧等离子体法制备 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构<sup>[38]</sup>.首先,将纯度为 99.9% 的 Al 粉与纯度为 99.99% 的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉按照 200:1 的摩尔比例混合,并压制成块.随后,将此压块放置于石墨坩埚内作为阳极,而钨杆则作为阴极,两者呈垂直相对放置.反应腔室被抽至真空状态,然后充入氮气,使其压力达到 40 kPa,作为反应气体.设定电源为 100 A,使两电极接触以产生弧光,接着调整两电极之间的间距,以保持电压稳定在 20 V.整个弧光放电过程持续 20 min,之后再次充入氮气进行钝化处理,持续 10 h.最终,在阳极的石墨坩埚内收集到了白色的毛绒状样品.

### 2.2 样品的表征

采用丹东浩元仪器有限公司生产的 DX-2700BH 型 X 射线粉末衍射仪 (X-ray powder diffraction, XRD) 来检测样品的物相与结构特征 (Cu 靶, K $\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.154178$  nm); 采用 Thermo Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析样品的元素构成及其价态; 通过 HITACHI S-4800 型场发射扫描

电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和 JEM-2200FS 型透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM), 对样品的微观形貌进行详细表征; 结合能量色散光谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 对样品中元素进行半定量分析; 样品在可见光区域内的光致发光光谱由 Edinburgh FLS1000 型荧光光谱仪测得; 近红外区域的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱通过 JY-T800 拉曼光谱仪搭配 532 nm 固态激光器进行测定; 采用 PE Lambda 750 型光谱仪测试样品的紫外-可见漫反射光谱 (diffuse reflectance spectrum, DRS); Lake Shore 7400 型振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 被用以测试样品的磁学性能.

### 2.3 理论计算

在运用第一性原理计算时, 采用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 模拟软件包, 其基于赝势和平面波基组, 专门用于执行从头量子力学分子动力学计算. 为了精确描述离子实与价电子之间的相互作用, 选择投影扩充波 (projector augmented wave, PAW) 方法. 采用周期性边界条件, 运用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函来近似妥善处理电子间的交换关联能<sup>[36,39]</sup>. 在倒易的  $K$  空间中, 设定的平面波截断能 ( $E_{\text{cut}}$ ) 为 500 eV, 以确保计算的精度. 计算基于超晶胞模型, 构建模型时设计了一个  $3 \times 3 \times 2$  的 AlN 超胞, 共包含 72 个原子, 由一个 Er 原子替代体系中的一个 Al 原子实施掺杂. 选取  $4 \times 4 \times 3$  的  $k$  网格点对超晶胞体系进行详尽的计算. 为了引入 Er 的 4f 层电子, 采用 GGA+ $U$  (其中  $U$  代表库仑相互作用参数) 的方法, 并将参数  $U$  设定为 5.0 eV. 为确保计算结果的准确性和可靠性, 在计算过程中进行几何优化, 施加在每个原子上的力小于 0.02 eV/Å.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 测试与分析

图 1 所示为未掺杂的 AlN 和 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的 XRD 图谱. 从 XRD 图谱可以看出, 各衍射峰位均与六方纤锌矿结构 AlN 的 PDF 卡 (No. 76-0565) 相对应, 并未出现杂质峰. 插图为放

大的 XRD 图谱. 与未掺杂的 AlN 相比, AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的 3 个主要的衍射峰位 (100), (002) 和 (101) 均呈现出向低角度方向的显著偏移. 这一偏移现象清晰地揭示了 Er<sup>3+</sup> (其离子半径为 0.88 Å) 成功取代了 Al<sup>3+</sup> (其离子半径为 0.54 Å) 的位置, 并因此导致了 AlN 晶格的膨胀效应. 由于 Er<sup>3+</sup> 的离子半径大于 Al<sup>3+</sup> 的离子半径, 当 Er<sup>3+</sup> 嵌入 AlN 晶格并取代 Al<sup>3+</sup> 时, 晶格间距相应增大, 从而在衍射图谱上表现为峰位的低角度偏移.

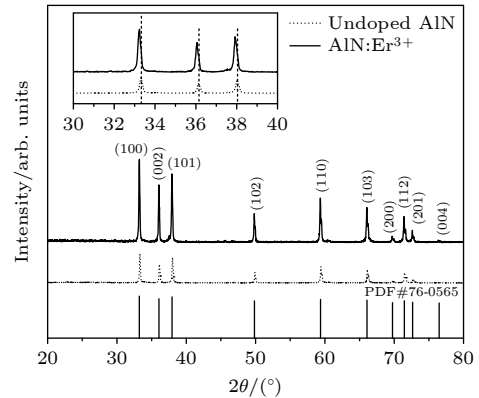


图 1 未掺杂 AlN 和 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的 XRD 图谱 (插图为 (100), (002), (101) 峰的放大图)

Fig. 1. XRD patterns of undoped AlN and AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure (the enlarged (100), (002) and (101) peaks in inset).

### 3.2 XPS 分析

XPS 表征有助于研究所制备的 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的元素组成和价态. 图 2(a) 为 XPS 全谱, 图谱中包含 Al, N, Er, C 和 O 元素的峰, 其中 C 1s 峰在 284.6 eV 为定标峰, O 1s 来源于气体吸附. 图 2(b), (c) 展示了 Al 2p 和 N 1s 的高分辨率 XPS 图谱, 其峰值位于 73.4 eV 和 396.7 eV, 归于 AlN 中的 Al—N 键<sup>[40]</sup>. 图 2(d) 为 Er 4d 的 XPS 图谱, 其峰值为 168.4 eV, 对应于 Er<sup>3+</sup> 的结合能<sup>[37]</sup>.

### 3.3 微观形貌分析

图 3(a) 展示了整体的 SEM 图像, 可以清晰地观察到, 样品由大量的松树状纳米结构构成. 图 3(b) 进一步揭示了这种 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状结构具有显著的主干-分枝式生长特征, 侧枝以针状纳米线的形式紧密地沿主干周围排布, 并倾斜地向外伸展. 单个松树状结构的宽度在 1—3 μm 之间, 高度则在 5—10 μm 之间. 此外, 整个松树状结构还呈现出上

部较窄、下部较宽的特点. 图 3(c) 提供了一个高倍放大的 SEM 侧视图, 通过测量得出, 侧枝纳米线的直径为 50—100 nm, 长度则在 500 nm—1 μm

之间. 图 3(d) 给出了 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的 EDS 图谱, 其中 Al, N, Er 的原子比为 46.9:52.8:0.3.

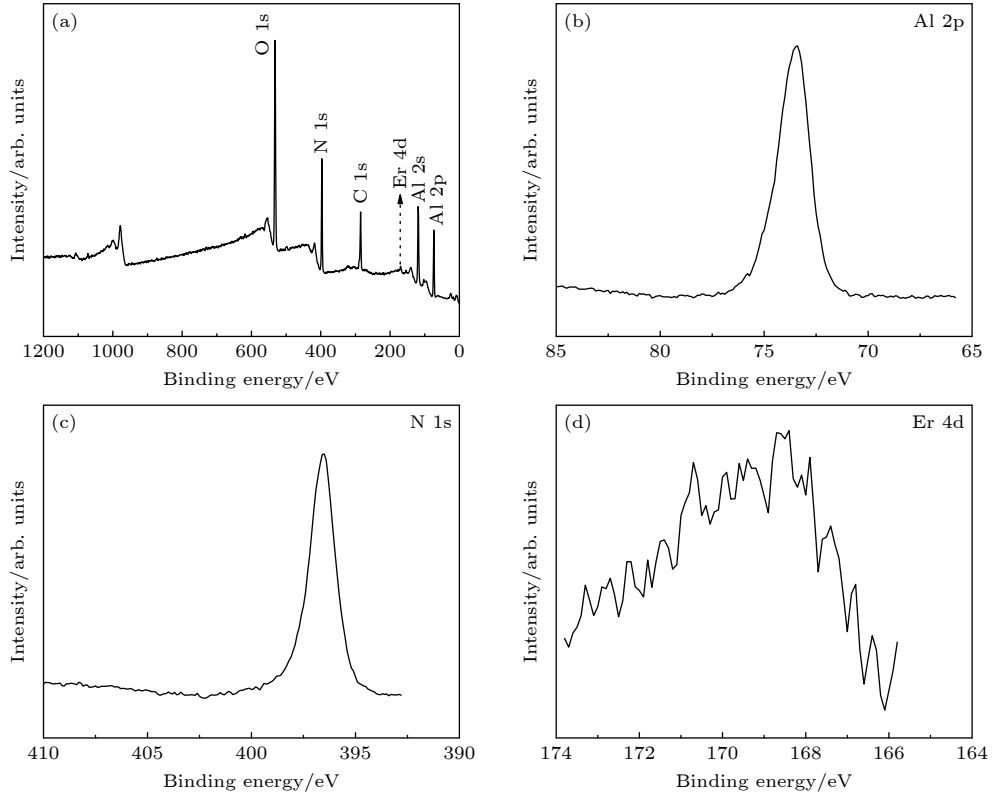


图 2 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的 (a) XPS 全图谱, 以及 (b) Al 2p, (c) N 1s, (d) Er 4d 的高分辨率图谱

Fig. 2. XPS patterns of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure: (a) Survey spectrum; high resolution spectra for (b) Al 2p, (c) N 1s, (d) Er 4d.

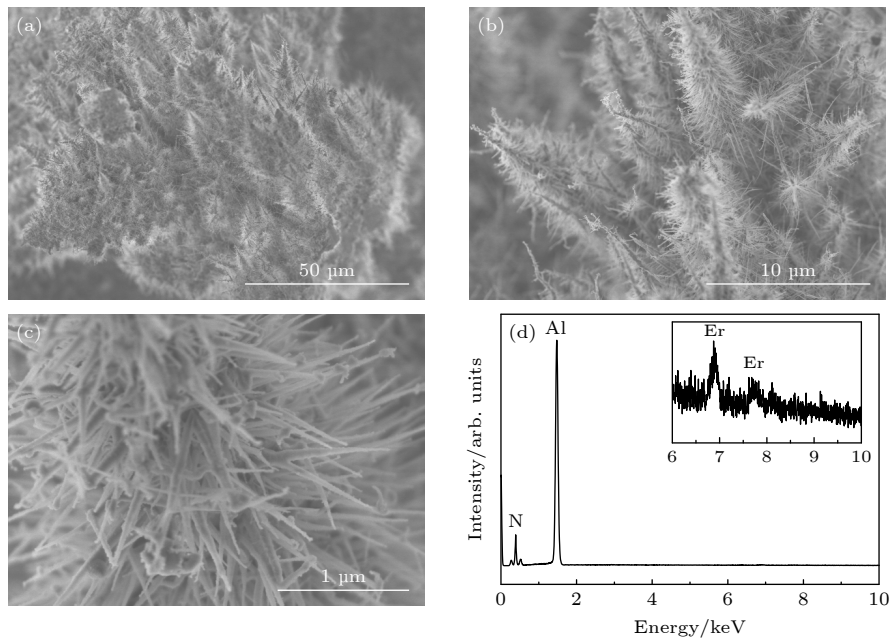


图 3 (a)–(c) AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构从低倍到高倍的 SEM 图像; (d) EDS 图谱

Fig. 3. (a)–(c) Scanning electron microscopy images from low to high magnification of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure; (d) EDS spectrum.

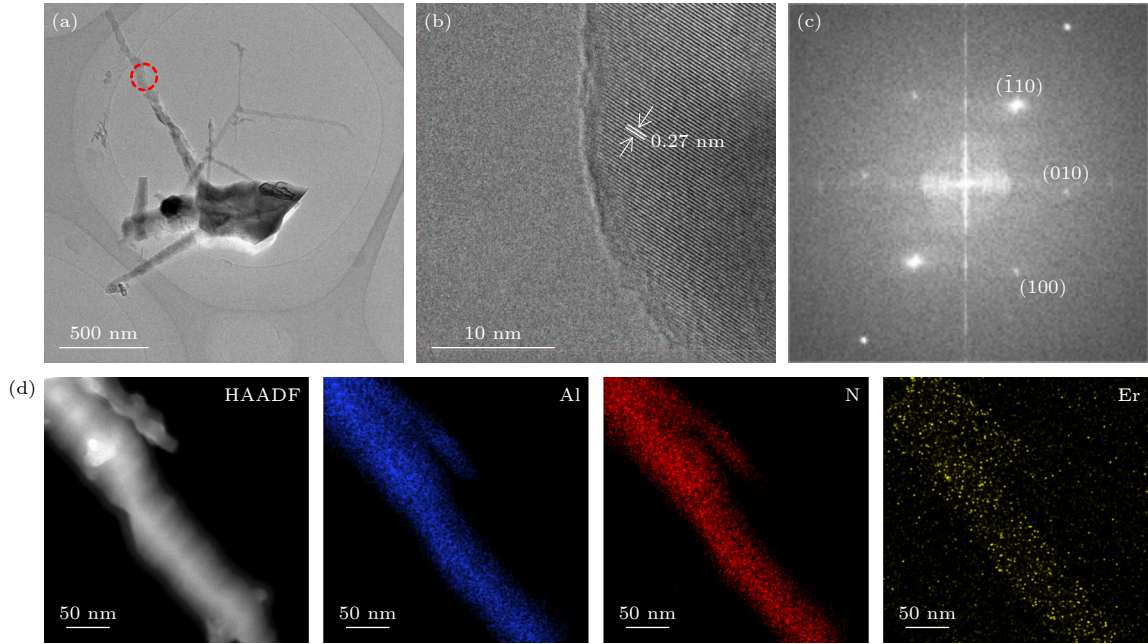


图 4 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构的 (a) TEM 图像、(b) HRTEM 图像、(c) FFT 图像和 (d) EDS 元素映射图像

Fig. 4. (a) TEM image, (b) HRTEM image, (c) FFT pattern and (d) EDS element mapping of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure.

图 4(a) 展示了 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构的 TEM 图像. 该结构由主干和分枝构成, 主干与分枝之间的夹角  $\alpha$  约为 60°. 主干上的分枝数量相对较少, 这可能是在样品被超声分散的过程中, 部分分枝从主干上脱落所致<sup>[41]</sup>. 图 4(b), (c) 分别对应图 4(a) 中分枝纳米线红色圆形标记区域的 HRTEM 图像及其傅里叶变换图像. 从 HRTEM 图像可以观察到, 相邻晶格条纹的间距约为 0.27 nm, 这对应于纤锌矿结构 AlN 的 (100) 晶面, 同时表明分枝纳米线的生长方向为 [100] 晶向. 松树状纳米结构的 EDS 元素映射图像 (mapping) 如图 4(d) 所示, 其中 Al, N, Er 三种元素在分枝纳米线上均匀分布. 根据 EDS 测量结果, Al, N, Er 的原子比为 48.1:51.6:0.3, 这与在 SEM 中通过 EDS 测量的值相近. 结合 XRD, XPS 和 EDS 的分析结果, 可以确认 Er<sup>3+</sup> 已成功掺杂到 AlN 晶格中.

在非平衡和过饱和生长条件下, 很容易形成分级纳米结构. 在之前的研究中, 在高温和高 N<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 压力下伴随着非平衡生长过程, 成功合成出 AlN 分级纳米结构<sup>[42,43]</sup>. 在反应腔室中, 高能量电弧放电等离子体能够产生大幅度的温度梯度和急剧的热对流, 可以有效地合成 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状分级纳米结构. 此外, Er<sup>3+</sup>结合到 AlN 晶格中, 导致高浓度的 Al 空位. 这些缺陷可以作为生长分支的第二个新成核位点<sup>[44]</sup>. 因此, 通过直流电弧等离子

体法可以很容易地制备 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状分级纳米结构.

### 3.4 光致发光特性分析

图 5(a) 展示了未掺杂的 AlN 和 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构在室温下的 DRS 图谱. 可以看出, 未掺杂的 AlN 在 265 nm 附近存在一个吸收峰. 相比之下, 当 Er<sup>3+</sup>掺杂进入 AlN 晶格后, 由于形成了高浓度的空位缺陷, AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构在 235 nm 处展现出了更强的吸收带. 此外, 图谱还显示了由 Er<sup>3+</sup>的 f-f 电子跃迁引起的尖锐吸收峰, 这些吸收峰分别归因于电子从基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁到激发态 <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub><sup>[45]</sup>.

当以 548 nm 为检测波长时, 所得到的激发光谱如图 5(b) 所示. 在 300—550 nm 的波长范围内, 激发光谱上显现出一些尖锐的激发峰, 这些激发峰是由 Er<sup>3+</sup>的 f-f 电子跃迁引起的, 与漫反射光谱的观测结果相吻合. 在 378 nm 的激发下, 所获得的 500—750 nm 范围内的发射光谱如图 5(c) 所示. 图中清晰地呈现出一些尖锐的发射峰. 具体而言, 以 527 nm 和 548 nm 为中心的两个绿色发射峰, 分别对应于 Er<sup>3+</sup>的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的电子跃迁<sup>[46]</sup>. 此外, 在 679 nm 处还观察到一个相对较弱的红色发射峰, 归属于 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁<sup>[46]</sup>. 通过

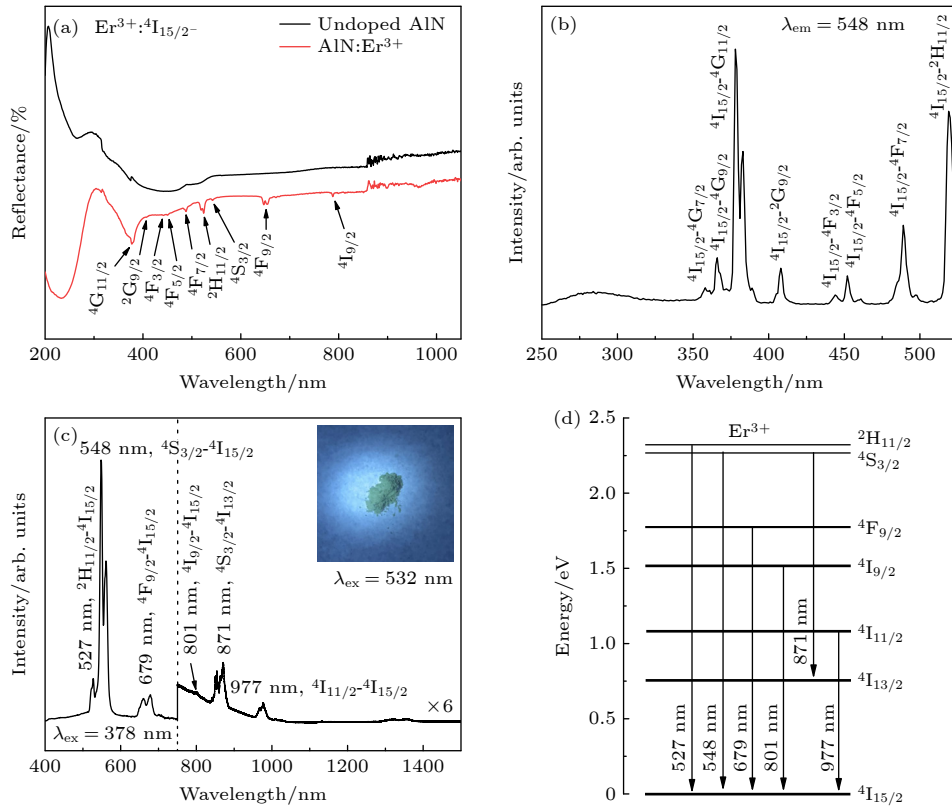


图 5 (a) 未掺杂的 AlN 和 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构的漫反射光谱; (b) AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构在 548 nm 处的激发光谱; (c) 室温下 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构在可见光 (378 nm 激发) 到红外光 (532 nm 激发) 范围内的发射光谱 (插图为可见光范围内的光致发光成像); (d) Er<sup>3+</sup> 能级跃迁图

Fig. 5. (a) DRs of undoped AlN and AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure; (b) excitation spectrum of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure at 548 nm; (c) the room-temperature Vis-NIR emission spectrum of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure (the visible PL imaging in inset); (d) the schematic energy level diagram for Er<sup>3+</sup> ions.

532 nm 激光的激发, 在近红外区域获得了发射光谱, 其发射峰分别位于 801 nm, 871 nm 和 977 nm. 这些发射峰分别对应于 Er<sup>3+</sup> 的  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  以及  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  电子跃迁 [17,34]. 在 380 nm 紫光照射下, 样品发出肉眼可见的绿光 (如图 5(c) 插图所示), 充分证明了 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构具备出色的发光性能. 松树状纳米结构凭借其极高的表面积与体积比, 能够显著增强材料的发光性能 [47]. 图 5(d) 展示了 Er<sup>3+</sup> 的能级示意图, 图中明确标注了光谱测量中所观察到的所有发射峰的位置, 并将这些位置与相应的能级间电子跃迁进行了匹配.

### 3.5 荧光寿命分析

图 6 为 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构在 378 nm 激发、548 nm 监测下的荧光衰减曲线. 该衰减过程符合双指数函数形式, 公式如下:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

其中  $A_1, A_2$  为常数;  $t$  为时间;  $\tau_1, \tau_2$  为荧光衰减寿命;  $I(t)$  是  $t$  时刻的发光强度. 对衰减曲线利用 (1) 式进行非线性拟合得到  $\tau_1 = 4.38 \mu\text{s}$  和  $\tau_2 = 11.47 \mu\text{s}$ . 平均寿命  $\tau$  通过以下公式计算得出:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}. \quad (2)$$

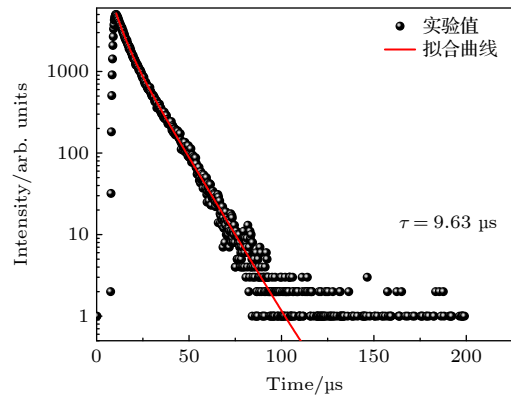


图 6 548 nm 处的 PL 衰减曲线  
Fig. 6. PL decay curve at 548 nm.

计算结果为  $\tau = 9.63 \mu\text{s}$ . 与其他掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的材料相比,  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  松树状纳米结构的荧光寿命相对较短 [48–50]. 松树状结构的表面可能存在大量缺陷, 根据文献 [51] 报道, 当样品表面态缺陷增加时, 非辐射弛豫速率增大, 寿命变短.

### 3.6 温度传感特性分析

图 7(a) 所示为不同温度下  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  松树状纳米结构的 PL 谱图. 随着温度从 293 K 逐渐升高至 553 K, 对应于  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (548 nm) 和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (679 nm) 跃迁的发光强度逐渐减弱. 同时, 对应于  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (527 nm) 跃迁的发光强度先减小后趋于平稳, 特别是在温度超过 473 K 时, 其强度开始有轻微的增长. 前者是由于非辐射弛豫引起的一种常见的热猝灭现象, 而后者则可归因于电子热激发效应与非辐射弛豫之间的竞争机制. 对于两个热耦合能级  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  而言, 随着温度升高,  $^4\text{S}_{3/2}$  能级上的电子受到的热激发效应逐渐增强, 这促使一部分电子被激发至高能级  $^2\text{H}_{11/2}$ . 随后, 这些电子通过跃迁回到基态, 这一过程加速了  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的辐射跃迁, 进而使得 527 nm 处的发射峰强度有所上升, 这在一定程度上抵消了因热猝灭效应而导致的该发射峰强度的下降 [34,48].

利用上述两个具有不同温度依赖特性的发射峰的荧光强度比 (fluorescence intensity ratio, FIR) 来进行测温研究, 可以在很大程度上减小或规避外界因素的干扰, 比如光谱损耗以及激发光源功率的

波动等. 这对于提升传感器的稳定性、精确度以及可靠性而言, 具有非常重要的意义 [52]. 对于  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  两个热耦合能级, 在遵循玻尔兹曼分布规律的情况下, 527 nm 和 548 nm 的 FIR ( $R_{\text{FI}}$ ) 可以表示为

$$R_{\text{FI}} = A + B \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3)$$

其中  $T$  表示绝对温度;  $A, B$  是与  $T$  无关的常数;  $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数;  $\Delta\varepsilon$  为  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  两个能级之间的能量差. 基于热耦合能级 ( $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) 的 FIR 进行温度传感特性分析的结果如图 7(b) 所示. 图中绘制  $\text{FIR}(I_{527 \text{ nm}}/I_{548 \text{ nm}})$  随温度变化曲线, 并对此进行了拟合. 随着温度的升高, FIR 值逐渐增大. 采用多项式拟合方法对数据点进行拟合, 拟合过程依据 (3) 式. 拟合的结果表示为如下公式:

$$R_{\text{FI}} = 0.11 + 12.79 \exp\left(\frac{-1634.98}{T}\right). \quad (4)$$

在光学温度传感领域中, 相对灵敏度 ( $S_r$ ) 是一个重要的参数, 它通常用于描述温度传感器的性能. 该参数可以通过以下方程进行计算:

$$S_r = \frac{1}{R_{\text{FI}}} \cdot \frac{d(R_{\text{FI}})}{dT} = \frac{\Delta\varepsilon}{k_{\text{B}}T^2}. \quad (5)$$

图 7(b) 中的菱形标记代表所计算的  $S_r$  值. 这些值随着温度的升高逐渐降低, 其中在 553 K 时达到最小值  $0.53 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ , 而在 293 K 时则达到最大值  $1.9 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . 该计算所得的结果相较于目前文献中所报道的大多数  $\text{Er}^{3+}$  掺杂温度传感材料的

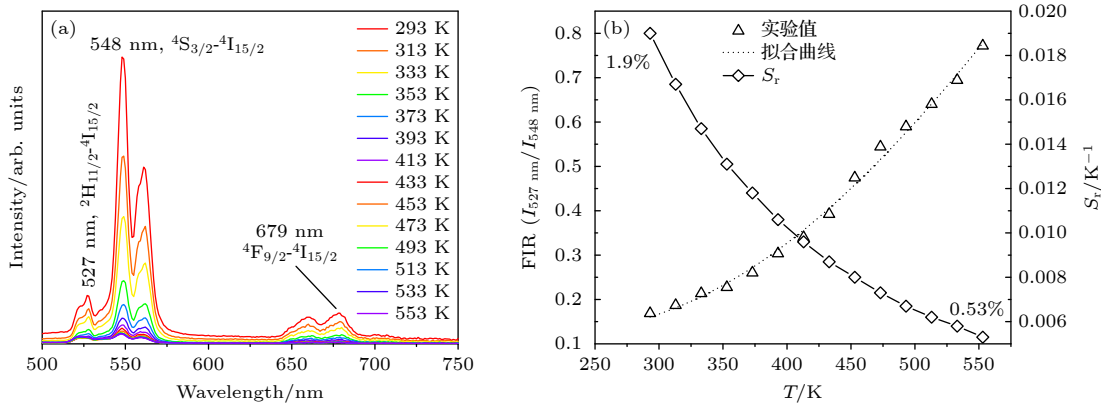


图 7 (a) 不同温度下  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  松树状纳米结构的 PL 光谱; (b)  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  松树状纳米结构在 293—553 K 的 FIR ( $I_{527 \text{ nm}}/I_{548 \text{ nm}}$ ) 及其随温度变化线性拟合结果 (三角形标记代表 FIR 的实验值, 虚线为拟合曲线); 相对灵敏度  $S_r$  随温度的变化 (菱形标记代表  $S_r$  的值)

Fig. 7. (a) Temperature-dependence spectra of  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  pine-shaped nanostructure; (b) FIR values of  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  pine-shaped nanostructure at the temperature of 293—553 K and the linear fitted results between the FIR and the temperature (the triangular markers represent the experimental values of FIR, and the dashed line is the fitting curve); the variation of relative sensitivity ( $S_r$ ) with temperature (the diamond markers represent the values of  $S_r$ ).

相应参数, 显示出更高的数值 (具体对比数据请参见表 1). AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜在 300—550 K 温度范围内, 其  $S_f$  值为  $0.25 \times 10^{-2} \sim 0.6 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ [34]. 显然, 相较于 AlN:Er<sup>3+</sup>薄膜, AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构展现出了更高的该值, 意味着其发光性能具有更优的温敏特性. AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构因其表面存在大量缺陷进而增强了电子与声子的相互作用. 这一特性导致荧光强度比随温度的变化趋势更加显著, 从而提高了材料对温度变化的敏感度[53].

表 1 基于 FIR 技术对 Er<sup>3+</sup>掺杂不同材料的相对灵敏度 ( $S_f$ ) 进行比较

Table 1. Comparison of relative sensitivity ( $S_f$ ) of Er<sup>3+</sup> doped different materials based on FIR technology.

Er <sup>3+</sup> 掺杂不同材料	$S_f$ 范围/( $10^{-2} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ 范围/K	文献	年份
AlN松树状纳米结构	0.53—1.9	293—553	本文	2024
AlN薄膜	0.25—2.2	110—550	[34]	2023
Sr <sub>9</sub> Y <sub>2</sub> W <sub>4</sub> O <sub>24</sub>	~1.33	293—443	[48]	2024
La <sub>2</sub> MgTiO <sub>6</sub>	~1.12	303—483	[54]	2021
LaGdO <sub>3</sub>	0.1—1.2	298—900	[55]	2019
Ag@NaGdF <sub>4</sub>	~0.42	298—573	[56]	2019
Sr <sub>2</sub> YbF <sub>7</sub>	~0.62	300—500	[57]	2015

### 3.7 磁性分析

图 8(a) 展示了 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构在室温条件下, 磁化强度  $M$  随磁场  $H$  的变化, 插图为其对应的  $M-H$  曲线放大图. 清晰的磁滞回线表明其具有室温铁磁性, 其饱和磁化强度 ( $M_S$ ) 为  $0.055 \text{ emu/g}$  ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ), 剩余磁化强度和矫顽力 ( $H_C$ ) 分别为  $0.0026 \text{ emu/g}$  和  $49 \text{ Oe}$  ( $1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$ ),  $M_S$  和  $H_C$  的值与在其他基于 AlN 的稀磁半导体中测试到的值相近[58,59].

图 8(b) 展示了  $M_S$  随温度变化 ( $M-T$ ) 的曲线, 测试过程中施加的外加磁场大小为  $H = 1000 \text{ Oe}$ . 由图可知  $M_S$  随着温度的升高逐渐降低, 当温度高于  $300 \text{ K}$  时,  $M_S$  出现骤降, 且不为零, 表明产物的居里转变温度  $T_C$  高于室温, 这也验证了  $M-H$  曲线中样品在室温下表现出铁磁性. 通常情况下, 一般磁性材料的  $M_S$  在随温度变化的过程中, 于  $T_C$  附近并不会展现出急剧下降的特性. 然而, 根据文献[60]的报道,  $M-T$  曲线中  $M_S$  出现阶梯状下降的趋势暗示了材料中可能存在纳米颗粒. Ravi 和 Shashikanth[61] 对 Mo 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的磁性能进行了研究, 并发现其  $M-T$  曲线在接近居里

温度时呈现出了类似的特征. 因此, 图 8(b) 中所示  $M_S$  在温度超过  $300 \text{ K}$  时出现的急剧下降, 可以归因于 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构的独特特性. 具体而言, 当温度达到或超过  $300 \text{ K}$  这一临界值时, AlN 松树状纳米结构表面的态或缺陷产生深能级能够“捕获”由 Al 空位缺陷所发射的电子. 电子的捕获过程可能会导致 Al 空位之间的磁性相互作用显著减弱, 进而引发  $M_S$  的迅速降低, 即图 8(b) 中所示的骤降现象.

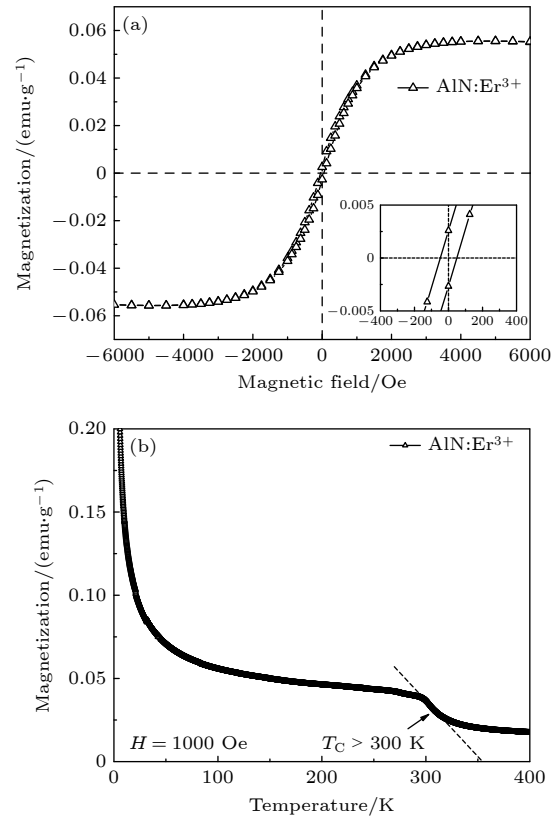


图 8 (a) 室温下 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构的磁滞回线; (b) 单位磁化强度随温度的变化

Fig. 8. (a) Magnetization hysteresis loops of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructure measured at room temperature; (b) variation of unit magnetization intensity with temperature.

为进一步了解 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构中铁磁性的物理机制, 使用第一性原理计算了如下 3 种体系的总态密度和各原子的分波态密度 (费米能级在能量为  $0 \text{ eV}$  的地方, 下同): 超胞中一个 Er 原子替代 Al 原子 ( $\text{Er}_{\text{Al}}$ ); Er 原子替代 Al 原子且存在一个 N 空位 ( $\text{Er}_{\text{Al}}+\text{V}_{\text{N}}$ ), Er 原子替代 Al 原子且存在一个 Al 空位 ( $\text{Er}_{\text{Al}}+\text{V}_{\text{Al}}$ ). 对于首个体系而言, 相较于未掺杂体系 (其晶胞参数  $a = 3.116 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.987 \text{ \AA}$ , 晶胞体积达  $41.93 \text{ \AA}^3$ ), 经过优化后的晶

胞参数呈现出轻微的增长趋势, 具体表现为  $a$  增至 3.147 Å,  $c$  增至 5.036 Å, 进而使得晶胞体积扩大至 43.18 Å<sup>3</sup>. 这一变化现象可归因于 Er 离子的半径相较于 Al 离子更大, 该结论与通过 XRD 分析所获得的结果相吻合. 首先对于 Er<sub>Al</sub> 体系, 图 9(a) 显示出电子自旋向上和自旋向下的态密度分布在费米能级附近具有不对称性, 在 0 eV 附近出现了明显的尖峰, Er 原子发生极化使得体系具有一定的磁性. 通过计算得到 Er<sub>Al</sub> 体系对外表现出净磁矩为 3.0003 μ<sub>B</sub>. 这主要是由 Er<sup>3+</sup> 的 4f 轨道上 3 个未配对的电子提供, 然而由于 Er<sup>3+</sup> 的 4f 能级被 5s 和 5p 壳层屏蔽, 使得 4f 电子磁矩高度局部化. 同时结合图 10(a) 可知, 该体系下的自旋电荷密度也主要集中在 Er 原子上. 结果表明没有空位缺陷的 Er<sub>Al</sub> 体系虽然具有一定的磁性, 但磁性无法在整个晶体中传播. 实际上由于 Er<sup>3+</sup> 的离子半径 (0.88 Å) 远大于 Al<sup>3+</sup> 的离子半径 (0.54 Å), 当 Er<sup>3+</sup> 被成功掺杂到 AlN 晶格当中后会产生大量的空位缺陷, 因此我们在 Er<sub>Al</sub> 体系的基础之上分别考虑了 V<sub>N</sub> 和 V<sub>Al</sub> 对 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构中磁性的影响. 对于 Er<sub>Al</sub>+V<sub>N</sub> 体系, 由图 9(b) 可知电子自旋向上和自旋向下的态密度是高度对称的, 没有产生自旋劈裂现象, 通过计算该体系对外表现出净磁矩为零. 对于 Er<sub>Al</sub>+V<sub>Al</sub> 体系, V<sub>Al</sub> 的存在引起了明显的价带极化, 而导带未发生明显的极化, 图 9(c) 中具体表现为在费米能级附近出现了自旋向上的

电子态密度和自旋向下的态密度分布的劈裂, 0 eV 附近的尖峰是自旋向下的 N 原子的 2p 态的强局域性导致的. 这表明体系中的电子通过交换相互作用出现了自旋有序排列, 这种价带的自旋极化效应揭示了由于 V<sub>Al</sub> 的存在而导致的磁性. 由图 10(c) 可知, 该体系下自旋电荷密度集中在 Er 原子和 V<sub>Al</sub> 周围的 N 原子上, 整个体系对外表现出净磁矩为 5.9998 μ<sub>B</sub>, 其中 Er<sup>3+</sup> 贡献约 3 μ<sub>B</sub>, V<sub>Al</sub> 周围的 N 原子贡献约 3 μ<sub>B</sub>. 由此得出结论: AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状纳米结构中的磁性主要来源于 V<sub>Al</sub> 周围 N 原子的 2p 轨道电子自旋极化. 回顾先前的研究, Lei 等<sup>[62]</sup> 探究了 Sc 掺杂 AlN 超胞中 V<sub>Al</sub> 缺陷间的磁耦合现象, 并分别在铁磁与反铁磁状态下进行了总能量计算. 他们发现, 铁磁态与反铁磁态之间的能量差异达 181 meV, 确认铁磁态为该体系的基态. 因此, 在 AlN:Er<sup>3+</sup> 体系中, 磁性确实源自 V<sub>Al</sub> 缺陷, 并展现出铁磁性特征, 这一结论与实验观测结果高度一致.

在传统实验的热平衡条件下, 阳离子空位的形成能通常很高, 很难获得足够浓度的阳离子空位来使半导体材料具有铁磁性<sup>[63]</sup>. 然而, 通过之前的论述, 我们在实验上成功合成出了 AlN:Er<sup>3+</sup> 松树状分级纳米结构, 并通过 DRS 等分析认为, 在合成的松树状纳米结构中应该存在高浓度的空位缺陷. 为了进一步探索和验证实验结果, 又计算了 V<sub>Al</sub> 体系 (AlN 超晶胞模型中去除一个 Al 原子形成空位) 和 Er<sub>Al</sub>+V<sub>Al</sub> 体系的形成能, 计算公式如下:

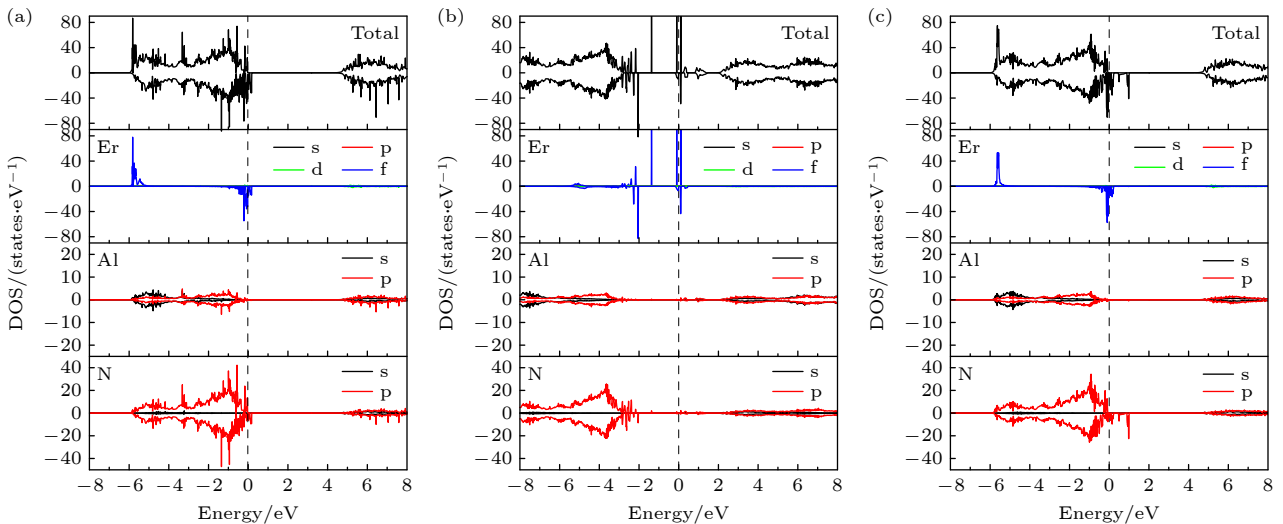


图 9 自旋极化态密度图 (a) Er<sub>Al</sub> 体系; (b) Er<sub>Al</sub> + V<sub>N</sub> 体系; (c) Er<sub>Al</sub> + V<sub>Al</sub> 体系; 正值为自旋向上, 负值为自旋向下, 费米能级用垂直虚线来表示

Fig. 9. Total DOS and partial DOS of Er atom, Al atom and N atom for (a) Er<sub>Al</sub> system, (b) Er<sub>Al</sub> + V<sub>N</sub> system, (c) Er<sub>Al</sub> + V<sub>Al</sub> system. The Fermi level is indicated by the vertical dashed line.

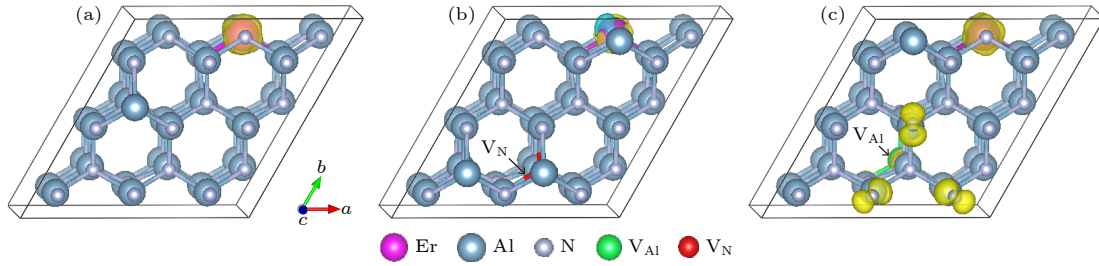

 图 10 自旋电荷密度的空间分布 (a)  $\text{Er}_{\text{Al}}$  体系; (b)  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{N}}$  体系; (c)  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$  体系

 Fig. 10. Spatial distribution of the spin density: (a)  $\text{Er}_{\text{Al}}$  system; (b)  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{N}}$  system; (c)  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$  system.

$$E^{\text{f}} = E_{\text{defect}}^{\text{tot}} - E_0^{\text{tot}} - \sum_i n_i \mu_i, \quad (6)$$

其中  $E_{\text{defect}}^{\text{tot}}$  为有空位或是替代原子的总能量;  $E_0^{\text{tot}}$  为 AlN 超胞的总能量; 当  $n_i < 0$  时,  $n_i$  表示体系失去 Al 原子的个数, 当  $n_i > 0$  时, 其表示 Er 原子替代 Al 原子的个数;  $\mu_i$  对应其化学势. 分别在富 Al (Al-rich) 和富 N (N-rich) 的情况下计算其形成能, 结果如表 2 所列.

 表 2  $\text{V}_{\text{Al}}$  和  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$  体系在富 Al 和富 N 条件下的形成能

 Table 2. Formation energy under the Al-rich and N-rich conditions of the  $\text{V}_{\text{Al}}$  and  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$  systems.

体系	形成能/eV	
	富Al	富N
$\text{V}_{\text{Al}}$	9.1935	6.1735
$\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$	10.35831	4.31831

由此推断, 在使用直流电弧等离子体法制备 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构的实验过程中, 通入氮气 40 kPa 可为反应体系创造富氮的环境. 在高氮气压的生长条件下,  $\text{Er}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}}$  体系与  $\text{V}_{\text{Al}}$  体系相比, 其形成能降低了 1.85 eV. 这说明 Er<sup>3+</sup>掺杂有利于形成高浓度的 Al 空位缺陷, 结合对态密度以及自旋电荷密度空间分布的综合分析, 验证了 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构中的磁性主要来源于  $\text{V}_{\text{Al}}$  周围 N 原子的 2p 轨道电子自旋极化这一结论.

## 4 结 论

采用直流电弧等离子体法, 通过 Al 和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合粉末与氮气直接氮化反应, 首次成功制备出 AlN:Er<sup>3+</sup>松树状分级纳米结构. 该松树状分级结构具有明显的主干-分支式生长特征, 单个结构的宽度介于 1—3 μm 之间, 高度在 5—10 μm 之间, 侧枝纳米线的直径约为 50—100 nm, 长度在

500 nm—1 μm 之间. Er<sup>3+</sup>成功掺杂到 AlN 晶格当中且未改变 AlN 本身的纤锌矿结构. 该材料在 548 nm 处呈现出强烈且尖锐的特征发光峰, 展现了良好的发光性能. 松树状纳米结构的表面存在大量缺陷从而增大非辐射弛豫速率导致材料荧光寿命较短. 基于热耦合能级 (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 的 FIR 技术进行光学测温, 当温度为 293 K 时, 其最大相对灵敏度达 1.9×10<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>, 展现出优异的温敏特性. 清晰的磁滞回线证实该材料具有室温铁磁性, 第一性原理计算进一步揭示了其磁矩主要由 Al 空位周围 N 原子的 2p 轨道电子自旋极化产生. AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构在光电器件、温敏传感器以及稀磁半导体等多个领域均存在潜在的应用前景.

## 参考文献

- [1] Li Z J, Tian M, He L L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098101 (in Chinese) [李志杰, 田鸣, 贺连龙 2011 物理学报 **60** 098101]
- [2] Lan L L, Hu X Y, Gu G R, Jiang L N, Wu B J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 217504 (in Chinese) [蓝雷雷, 胡新宇, 顾广瑞, 姜丽娜, 吴宝嘉 2013 物理学报 **62** 217504]
- [3] Cheng S, Lv H M, Shi Z H, Cui J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 126201 (in Chinese) [程赛, 吕惠民, 石振海, 崔静雅 2012 物理学报 **61** 126201]
- [4] Yu S, Xu S R, Tao H C, Wang H T, An X, Yang H, Xu K, Zhang J C, Hao Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 196101 (in Chinese) [余森, 许晟瑞, 陶鸿昌, 王海涛, 安瑕, 杨赫, 许钰, 张进成, 郝跃 2024 物理学报 **73** 196101]
- [5] Zhao G, Liang H P, Duan Y F 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 096301 (in Chinese) [赵罡, 梁汉普, 段益峰 2023 物理学报 **72** 096301]
- [6] Liu H, Shao P F, Chen S L, Tao T, Yan Y, Xie Z L, Liu B, Chen D J, Lu H, Zhang R, Wang K 2024 *Chin. Phys. B* **33** 106801
- [7] Jia W, Han P D, Chi M, Dang S H, Xu B S, Liu X G 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113918
- [8] Nepal N, Nakarmi M L, Jang H U, Lin J Y, Jiang H X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192111
- [9] Zhao H L, Zou Z L, Yao J, Guo S W, Wang T, Shen X M, Fu Y C, He H 2021 *Optik* **243** 167455
- [10] Li X, Wang X D, Ma H, Chen F F, Zeng X H 2019 *Chin. Opt. Lett.* **17** 111602

- [11] Wang D, Wang X D, Ma H, Gao X D, Chen J F, Zheng S N, Mao H M, Chen H J, Zeng X H, Xu K 2022 *Opt. Mater.* **128** 112366
- [12] Ma H, Wang X D, Chen F F, Chen J F, Zeng X H, Gao X D, Wang D, Mao H M, Xu K 2021 *J. Lumin.* **236** 118082
- [13] Vermeersch R, Jacopin G, Robin E, Pernot J, Gayral B, Daudin B 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 091106
- [14] Elhamra F, Rougab M, Gueddouh A 2025 *J. Phys. Chem. Solids* **197** 112442
- [15] Rougab M, Gueddouh A 2021 *Appl. Phys. A* **127** 969
- [16] Osetsky Y, Du M H, Samolyuk G, Zinkle S J, Zarkadoula E 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 094603
- [17] Wang Z Y, Golovynskyi S, Dong D, Zhang F H, Yue Z Y, Jin L, Wang S, Li B K, Sun Z H, Wu H L 2023 *J. Lumin.* **255** 119605
- [18] MacKenzie J D, Abernathy C R, Pearton S J, Hommerich U, Wu X, Schwartz R N, Wilson R G, Zavada J M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2083
- [19] Wu X, Hommerich U, Mackenzie J D, Abernathy C R, Pearton S J, Wilson R G, Schwartz R N, Zavada J M 1997 *J. Lumin.* **72-74** 284
- [20] Wilson R G, Schwartz R N, Abernathy C R, Pearton S J, Newman N, Rubin M, Fu T, Zavada J M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 992
- [21] Gurumurugan K, Chen H, Harp G R, Jadwisieniczak W M, Lozykowski H J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3008
- [22] Oliveira J C, Cavaleiro A, Vieira M T 2000 *Surf. Coat. Tech.* **132** 99
- [23] Oliveira J C, Cavaleiro A, Vieira M T, Bigot L, Garapon C, Jacquier B, Mugnier J 2003 *Opt. Mater.* **24** 321
- [24] Dimitrova V I, Van Patten P G, Richardson H, Kordesch M E 2001 *Appl. Surf. Sci.* **175-176** 480
- [25] Zanatta A R, Ribeiro C T M, Jahn U 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093514
- [26] Rinnert H, Hussain S S, Brien V, Legrand J, Pigeat P 2012 *J. Lumin.* **132** 2367
- [27] Legrand J, Pigeat P, Easwarakhanthan T, Rinnert H 2014 *Appl. Surf. Sci.* **307** 189
- [28] Hussain S S, Pigeat P 2015 *Mater. Today. Proc.* **2** 5236
- [29] Hussain S S, Pigeat P 2015 *Mater. Today. Proc.* **2** 5361
- [30] Kallel T, Koubaa T, Dammak M, Pandya S G, Kordesch M E, Wang J, Jadwisieniczak W M, Wang Y 2016 *J. Lumin.* **171** 42
- [31] Fang L P, Yin A Y, Zhu S F, Ding J J, Chen L, Zhang D X, Pu Z, Liu T W 2017 *J. Alloys Compd.* **727** 735
- [32] Hu X W, Tai Z W, Yang C T 2018 *Mater. Lett.* **217** 281
- [33] Ge S W, Zhang B Z, Yang C T 2019 *Surf. Coat. Tech.* **358** 404
- [34] Wang Z Y, Zhang F H, Datsenko O I, Golovynskyi S, Sun Z H, Li B K, Wu H L 2023 *J. Alloys Compd.* **946** 169350
- [35] Lei W W, Liu D, Zhu P W, Chen X H, Zhao Q, Wen G H, Cui Q L, Zou G T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 162501
- [36] Han H C, Wang J Q, Xu C Y, Wang Q S, Zheng H L 2022 *J. Alloys Compd.* **907** 164461
- [37] Narang V, Korakakis D, Seelra M S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 213911
- [38] Zhu G, Wu W Z, Xin S Y, Zhang J, Wang Q S 2019 *J. Lumin.* **206** 33
- [39] Lei W W 2009 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [类伟巍 2009 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [40] Xu Y S, Yao B B, Cui Q L 2016 *RSC Adv.* **6** 113204
- [41] Xiao Y, Chen J, Deng S Z, Xu N S, Yang S H 2008 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 237
- [42] Lei W W, Liu D, Zhu P W, Chen X H, Hao J, Wang Q S, Cui Q L, Zou G T 2010 *Crystengcomm* **12** 511
- [43] Lei W W, Liu D, Zhu P W, Wang Q S, Liang G, Hao J, Chen X H, Cui Q L, Zou G T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13353
- [44] Wang Q S, Wu W Z, Zhang J, Zhu G, Cong R D 2019 *J. Alloys Compd.* **775** 498
- [45] Deng Y M, Yi S P, Wang Y H, Xian J Q 2014 *Opt. Mater.* **36** 1378
- [46] Zou H, Wang X S, Hu Y F, Zhu X Q, Sui Y X, Shen D H, Song Z T 2015 *J. Mater. Sci-Mater. EI* **26** 6502
- [47] Liang Y, Zhang X T, Qin L, Zhang E, Gao H, Zhang Z G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21593
- [48] Kumari S, Rao A S, Sinha R K 2024 *ChemPhotoChem* **8** e202300226
- [49] Chen B J, Lv S Z, Huang S H 2001 *J. Inorg. Mater.* **16** 223 (in Chinese) [陈宝玖, 吕少哲, 黄世华 2001 无机材料学报 **16** 223]
- [50] Xiao K, Yang Z M 2008 *Rare Metal Mat. Eng.* **37** 80 (in Chinese) [肖凯, 杨中民 2008 稀有金属材料与工程 **37** 80]
- [51] Wang L X, Tuo J, Ye Y, Zhao H Q 2019 *Chin. Opt.* **12** 112
- [52] Zhao Y 2022 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Tongji University) (in Chinese) [赵延 2022 博士学位论文 (上海: 同济大学)]
- [53] Singh S K, Kumar K, Rai S B 2009 *Sensor Actuat A-Phys.* **149** 16
- [54] Hua Y B, Yu J S 2021 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** 5105
- [55] Gutierrez-Cano V, Rodriguez F, Gonzalez J A, Valiente R 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 29818
- [56] Zhou K, Zhang H Y, Liu Y J, Bu Y Y, Wang X F, Yan X H 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6564
- [57] Li X M, Cao J K, Wei Y L, Yang Z R, Guo H 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 3824
- [58] Wang Q S, Li J H, Zhang W, Zheng H L, Cong R D 2021 *J. Lumin.* **236** 118089
- [59] Wang Q S, Li J H, Zhang J, Zhu G, Zheng H L, Cong R D 2020 *Appl. Surf. Sci.* **527** 146825
- [60] Xiu X Q, Li B B, Zhang R, Chen L, Xie Z L, Han P, Shi Y, Zheng Y D 2007 *Chin. J. Semicond.* **28** 145 (in Chinese) [修向前, 李斌斌, 张荣, 陈琳, 谢自力, 韩平, 施毅, 郑有焯 2007 半导体学报 **28** 145]
- [61] Ravi S, Shashikanth F W 2020 *Mater. Lett.* **264** 127331
- [62] Lei W W, Liu D, Ma Y M, Chen X, Tian F B, Zhu P W, Chen X H, Cui Q L, Zou G T 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 173
- [63] Lei W W, Liu D, Chen X, Zhu P W, Cui Q L, Zou G T 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 15574

# Pine-shaped AlN:Er<sup>3+</sup> nanostructure: A multifunctional material with both luminescent and magnetic properties\*

DING Xin<sup>1) #</sup> TIAN Zifeng<sup>1) #</sup> WANG Qiushi<sup>1) †</sup> LIU Cailong<sup>2)</sup> CUI Hang<sup>3)</sup>

1) (*College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*College of Physical Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China*)

3) (*College of Physics, Jilin University, Changchun 130000, China*)

( Received 12 November 2024; revised manuscript received 9 January 2025 )

## Abstract

Erbium-doped aluminum nitride (AlN:Er<sup>3+</sup>) pine-shaped nanostructures are synthesized, through a direct reaction between aluminum (Al) and erbium oxide (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mixed powders in a nitrogen (N<sub>2</sub>) atmosphere, by using a direct current arc discharge plasma method. X-ray diffraction (XRD) analysis reveals that the diffraction peaks of AlN:Er<sup>3+</sup> shift towards lower angles for the doped sample compared with those of undoped AlN, indicating lattice expansion due to Er<sup>3+</sup> incorporation. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirms that Al, N, and Er are coexistent, while energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) quantitatively shows that the atomic ratio for Al:N:Er is about 46.9:52.8:0.3. The nanostructures, resembling pine trees, are measured to be 5–10 μm in height and 1–3 μm in width, with branch nanowires extending 500 nm–1 μm in length and 50–100 nm in diameter. These branches, radiating at about 60° from the main trunk, are found to grow along the [100] direction of wurtzite-structured AlN, as evidenced by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) showing lattice spacing of 0.27 nm corresponding to the (100) plane. Photoluminescence studies identify distinct emission peaks in the visible region (527, 548, and 679 nm) and near-infrared region (801, 871, and 977 nm), which is attributed to intra-4f electron transitions of Er<sup>3+</sup> ions. The average lifetime of the excited state at 548 nm is measured to be 9.63 μs, slightly shorter than those of other Er<sup>3+</sup>-doped materials. The nanostructures demonstrate that the superior temperature sensing capability possesses a maximum relative sensitivity of 1.9×10<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup> at 293 K, based on the fluorescence intensity ratio of thermal-coupled levels (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>/<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>). Magnetic characterization reveals that the room-temperature ferromagnetism has a saturation magnetization of 0.055 emu/g and a coercive field of 49 Oe, with a Curie temperature exceeding 300 K, which shows the potential for room-temperature spintronic applications. First-principle calculations attribute the observed ferromagnetism to Al vacancies, whose formation energy is significantly reduced by Er doping, leading to a high concentration of Al vacancies. These findings highlight the potential of AlN:Er<sup>3+</sup> pine-shaped nanostructures in various applications, including optoelectronics, temperature sensing, and dilute magnetic semiconductors.

**Keywords:** aluminum nitride, photoluminescence, temperature sensitive, dilute magnetic semiconductor

**PACS:** 71.55.Eq, 75.50.Pp, 78.30.Fs, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.74.20241587

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241587

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFA1406200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874174).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: wang\_jiu\_jiu@foxmail.com



AlN:Er<sup>3+</sup>松树状纳米结构: 发光与磁性多功能材料

丁昕 田子峰 王秋实 刘才龙 崔航

**Pine-shaped AlN:Er<sup>3+</sup> nanostructure: A multifunctional material with both luminescent and magnetic properties**

DING Xin TIAN Zifeng WANG Qiushi LIU Cailong CUI Hang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 067101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241587

CSTR: 32037.14.aps.74.20241587

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241587>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Sm<sup>3+</sup>掺杂0.94Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub>无机多功能陶瓷的储能行为和光致发光性质

Energy storage and photoluminescence properties of Sm<sup>3+</sup>-doped 0.94Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub> multifunctional ceramics

物理学报. 2023, 72(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230685>

红外调制光致发光光谱技术: 从宽波段覆盖到微区高通量测量

Infrared-modulated photoluminescence spectroscopy: From wide-band coverage to micro-area and high-throughput scanning imaging

物理学报. 2025, 74(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241491>

一种具有“1111”型结构的新型稀磁半导体(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)SbO

(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)SbO: A novel 1111-type diluted magnetic semiconductor

物理学报. 2021, 70(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201966>

K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>铁电体的光致发光和应力发光性能

Properties of Photoluminescence and mechanoluminescence of K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> ferroelectric

物理学报. 2022, 71(16): 167801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220501>

离子注入诱导成核外延高质量AlN

Ion implantation induced nucleation and epitaxial growth of high-quality AlN

物理学报. 2024, 73(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240674>

CuPc/MoS<sub>2</sub>范德瓦耳斯异质结荧光特性

Photoluminescence properties of CuPc/MoS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>