Rihards Ruska, Baiba Bērziņa,
Laima Trinklere

AlN:Eu keramiku spektrālās īpašības un luminescences mehānismi

*Spectral properties and luminescence
mechanisms of AlN:Eu ceramics*

Abstract

The current study was dedicated to exploring luminescence of AlN ceramics with europium admixture (AlN:Eu). Photoluminescence as well as its excitation spectra, taken at wide spectral intervals, at different temperatures and environments (vacuum and air), were used to study the optical properties of the material.

AlN:Eu ceramics were dominated by the well-known red and green luminescence of Eu ions, around 530 nm and 600 nm, which could be excited by both visible and UV light. In ceramics with a higher Eu content, more intense luminosity of the bands associated with europium, especially around 530 nm, was observed, while, contrary to lower concentration sample, no luminescence bands between 440 nm and 500 nm were observed. The differences, most likely, can be explained by the different structure of the material at different concentrations of admixture. At excitation of samples with 340 nm light, mutually different changes in 530 nm luminescence intensity were also observed when temperatures of materials were lowered: at higher Eu concentrations, the intensity increased, whereas at lower concentrations – decreased.

The analysis of the experimental results allows to propose several mechanisms that are responsible for the luminescence of the considered materials, consisting mainly of the emission of defects related to Eu ions. They include both intracenter and recombination mechanisms, whose contribution to luminescence depends on the spectral structure of the excitation light. The obtained data can be used for further research and development of new persistent luminescence materials.

Keywords: aluminium nitride, europium, photoluminescence.

Ievads

Luminiscējoši materiāli ir raduši pielietojumu dažādās jomās, sākot ar gaismas starotājiem līdz pat biomedicīnai. Lai varētu spriest par jaunu luminiscento materiālu pielietojumu noteiktās jomās, ir jāizpēta vielas iekšējie procesi – luminiscences mehānismi, tās atkarība no temperatūras un vides, kurā atrodas materiāls. Nezinot šīs īpatnības, nav iespējama uzticama un ilgtspējīga produkta izveide.

Zinātniskajā literatūrā jau ir aprakstīti AlN un AlN:Eu luminiscences joslu novietojumi, taču trūkst datu par mehānismiem. Avotos minēts, ka ar eiropiju aktivētam alumīnija nitrīdam ir novērojamas vairākas, no eiropija oksidēšanās pakāpes atkarīgas luminiscences joslas. Plato eiropija radīto luminiscences joslu ar maksimumu pie 530 nm (2,34 eV) literatūrā attiecina uz Eu^{2+} jonus saturošiem defektiem [Yin et al. 2019: 310–319; Onoda et al. 2019: 50–56; Yin et al. 2012]. Ar doto Eu^{2+} jonu tiek saistīta arī AlN:Eu luminiscence ap 480 nm (2,58 eV) [Do et al. 2010: 356–358]. Vairākas šauras joslas ar maksimumiem pie 610 nm (2,07 eV), 630 nm (1,97 eV) [Yin et al. 2019: 310–319; Onoda et al. 2019: 50–56; Yin et al. 2012; Liu et al. 2006: 1029–1036] un 700 nm (1,77 eV) [Onoda et al. 2019: 50–56] tiek attiecinātas uz Eu^{3+} joniem.

Ir novērots, ka eiropija veidotie defekti pārsvarā atrodas AlN graudu virspusē, jo Eu joniem to lielā rādiusa dēļ ir grūti iekārtoties materiāla kristālrežģī. Literatūrā arī minēts, ka, palielinot skābekļa saturu paraugā, pieaug Eu^{2+} jonu īpatsvars [Yin et al. 2019: 310–319]. Avotos ir aprakstītas arī daudzas pašam AlN raksturīgās luminiscences joslas [Koppe et al. 2016: 267–281].

Darba galvenais uzdevums ir izpētīt AlN:Eu keramiku spektrālās īpašības un noteikt par luminiscenci atbildīgos mehānismus, pētot luminiscences un ierosmes spektrus plašā temperatūras diapazonā.

1. Eksperimentālā daļa

Materiālu luminiscences procesu izpētei tika izmantotas Cietvielu fizikas institūtā pieejamās iekārtas luminiscences procesu pētīšanai – materiāli tika ierosināti ar pārskaņojamu lāzeru (Ekspla NT 342/3UV tunable),

savukārt luminiscences spektrālā analīze tika veikta ar CCD kameru un difrakcijas režģi (ANDOR SR303i-B). Pētāmās keramikas tika sintezētas RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā. Tika pētīti divi AlN:Eu keramikas paraugi ar 1% un 0,5% Eu masas koncentrāciju – P-1 un P-2.

2. Rezultāti

Luminiscences procesu pētīšanai tika uzņemti 3D luminiscences – ierosmes – intensitātes spektri ierosmju intervālos no 210 nm (5,90 eV) līdz 350 nm (3,54 eV), kā arī no 420 nm (2,95 eV) līdz aptuveni 550 nm (2,25 eV). Iegūtie spektri tika normēti, pieņemot, ka “caurizgājušās” lāzera gaismas (vai arī otrās kārtas difrakcijas) intensitātes visā apskatītajā apgabalā ir vienādas ar 1. Tādējādi tika samazināti lāzera starojuma intensitāšu svārstību radītie kropļojumi spektros. Aplūkotie divdimensionālie spektri tika “izgriezti” no attiecīgajiem 3D spektriem.

Pētītajām AlN:Eu keramikām netika novērota luminiscences atkarība no atmosfēras sastāva izmaiņām, kas liecina, ka novērojamo luminiscenci galvenokārt rada materiāla tilpumā esošie defekti un Eu joni.

P-1 paraugs. Aplūkotās alumīnija nitrīda keramikas 3D spektri, kas ir mērīti dažādos apstākļos, ir aplūkojami 1., 2., 3. un 4. attēlā.

1. att. **P-1 UV ierosmes 3D spektrs istabas temperatūrā, gaisa atmosfērā**

2. att. **P-1 redzamās gaismas ierosmes 3D spektrs istabas temperatūrā, gaisa atmosfērā**

3. att. **P-1 UV ierosmes 3D spektrs ap 10 K temperatūrā, vakuumā**

4. att. **P-1 redzamās gaismas ierosmes 3D spektrs ap 10 K temperatūrā, vakuumā**

Šajos un nākamajos 3D spektros ir redzamas šauras intensīvu signālu līnijas. Tās izraisīja “caurizgājušais” lāzera (tai skaitā otrās kārtas difrakcijas) starojums.

Ierosinot AIN:Eu ar redzamo gaismu istabas temperatūrā (2. att.), bija novērojama plata josla ar maksimumu pie 530 nm (2,34 eV), kuras ierosmes maksimums tika novērots pie 440 nm. Spriežot pēc literatūras, šī luminiscence ir raksturīga Eu^{2+} jonu radītajiem defektiem. 3D spektros tika novērotas arī šauras, intensīvas joslas ar maksimumiem pie 613 nm (2,02 eV) (ierosinājās ar 464 nm (2,67 eV), 526 nm (2,35 eV) un 533 nm (2,33 eV) gaismu), kā arī 592 nm (2,09 eV) un 697 nm (1,78 eV) (ierosinājās ar 464 nm gaismu). Šo šauru joslu luminiscenci var saistīt ar Eu^{3+} jonu radītajiem defektiem. Papildus tika novērota arī izspīdēšanas josla ar maksimumu pie 650 nm, kuru ierosināja 420–500 nm gaisma. Lai noteiktu par šo luminiscences joslu atbildīgos defektus/piemaisījumus, nākotnē būs jāveic papildu mērījumi.

Samazinot parauga temperatūru līdz apmēram 10 K un ierosinot AIN:Eu ar redzamo gaismu, 530 nm joslas luminiscences intensitāte pieauga vairāk nekā septiņas reizes, savukārt 614 nm un 650 nm luminiscences joslu intensitātes – aptuveni divreiz (4. un 5. att.). Novērotais luminiscences intensitātes kāpums ir skaidrojams ar temperatūras ietekmi

uz procesiem, kas notiek ierosinātā luminiscences centrā un līdztekus mazajai t. s. Stoksa nobīdei ir raksturīgs iekšcentra luminiscences procesiem.

Apstarojot AlN:Eu keramiku ar UV starojumu gan istabas, gan zemajās temperatūrās (1. un 3. att.), bija novērojami divi izteikti ierosmes apgabali – ap 340 nm un 260 nm. Šo ierosmju luminiscences spektri ir ilustrēti 6. un 7. attēlā.

5. att. **P-1 luminiscences spektri 464 nm ierosmei dažādās vidēs**

6. att. **P-1 luminiscences spektri 260 nm ierosmei dažādās vidēs**

7. att. **P-1 luminiscences spektri 340 nm ierosmei dažādās vidēs**

Ierosinot materiālu ar 260 nm gaismu, redzams, ka, krītoties temperatūrai, 530 nm luminiscences intensitāte pieaug. Virs 1 eV lielā Stoksa nobīde rosina šo luminiscenci attiecināt uz rekombinācijas luminiscences procesiem ar tunelēšanu (TRL). Pretēja intensitātes izmaiņa ir novērojama joslām pie 600 nm – pazeminot temperatūru, to intensitātes krītas. No tā var secināt, ka šī luminiscence ir pieskaitāma pie rekombinācijas luminiscences procesiem ar jonizēšanos (JRL). Ierosmei pie 260 nm tika novērota arī nezināmu defektu izraisīta vāja 650–700 nm izspīdēšanas josla.

Apstarojot AlN keramiku ar 340 nm gaismu, tika novērota Eu^{2+} joniem raksturīga plata luminiscences josla ar maksimumu pie 530 nm. Šai joslai raksturīgā Stoksa nobīde bija vien 1,30 eV, kas neļauj šo luminiscenci viennozīmīgi attiecināt nedz uz iekšcentru, nedz uz rekombinācijas procesiem.

Lai precīzāk noteiktu šī materiāla luminiscences mehānismus, ierosināto stāvokļu dzīves laikus un to savstarpējās mijiedarbības, nākotnē būtu jāveic luminiscences kinētiku mērījumi.

P-2 paraugs. Apskatītās AlN keramikas 3D spektri dažādos apstākļos ir aplūkoti 8. un 9. attēlā. Trīsdimensionālo spektru normalizēšanas rezultātā diemžēl netika pilnībā novērsts joslu nevienmērīgums, tāpēc spektros ir novērojamas rievotas, viļņotas līnijas. Kā viens no iespējamajiem iemesliem var tikt minēta normalizēšanai nepieciešamā lāzera signāla neesamība dažos spektra apgabalos.

8. att. **P-2 UV ierosmes 3D spektrs istabas temperatūrā, gaisa atmosfērā**

9. att. **P-2 redzamās gaismas ierosmes 3D spektrs istabas temperatūrā, gaisa atmosfērā**

Aplūkotajā paraugā tika novērota krietri vājāka relatīvā Eu^{2+} spīdēšanas intensitāte, kas ļāva iegūt detalizētāku citu joslu attēlojumu. Ierosinot paraugu istabas temperatūrā ar redzamo gaismu, jau minētā 530 nm un 600 nm joslu izspīdēšana bija salīdzinoši vāja. Spektros dominēja jau iepriekš novērotā luminiscence ap 650 nm un 700 nm, ko izraisīja vēl nenoskaidroti defekti. Signālu ar spīdēšanas maksimumu pie 653 nm un ierosmi pie 519 nm, visticamāk, izraisīja kosmiskais starojums – nezināmas izcelsmes augsti enerģiskas daļiņas trāpījums attiecīgajam CCD kameras pikselim.

10. att. **P-2 redzamās gaismas ierosmes 3D spektrs 10 K, vakuumā**

Aplūkojot zemās temperatūrās uzņemto redzamās gaismas ierosmes 3D spektru (10. att.), redzams, ka, samazinot AlN:Eu parauga temperatūru, pieaug visu novēroto joslu luminiscences intensitātes. Tātad, līdzīgi kā P-1 gadījumā, par materiāla spīdēšanu šajā apgabalā ir atbildīgi iekšcentru procesi.

Ultravioletajā spektra daļā visintensīvāko luminiscenci izraisīja parauga apstarošana ar 260 nm gaismu (11. att.). Redzams, ka ar to tika ierosināti, iespējams, skābekli saturoši defekti, Eu^{2+} un Eu^{3+} jonu AlN defekti ar attiecīgajiem izspīdēšanas maksimumiem ap 440 nm, 530 nm un 600 nm. Līdzīgi otrai alumīnija nitrīda keramikai, 530 nm joslas intensitāte, pazeminot temperatūru, pieauga, taču 600 nm – kritās. Tātad, ierosinot P-2 ar 260 nm gaismas kvantiem, par 530 nm luminiscenci pamatā ir atbildīgi TRL mehānismi, taču par 600 nm JRL procesi.

11. att. **P-2 luminiscences spektri 260 nm ierosmei dažādās vidēs**

12. att. **P-2 luminiscences spektri 340 nm ierosmei dažādās vidēs**

Bez eiropijam raksturīgajām joslām P-2 bija novērojama arī izteikta 480 nm (2,58 eV) izspīdēšanas josla, kā arī luminiscences intensitātes kāpums virzienā uz īsākiem viļņu garumiem. Zemās temperatūrās šajā apgabalā ietilpstošo joslu intensitātes pieauga, kas liecina par TRL mehānismu iesaisti to izspīdēšanā.

Eiropija joslu luminiscenci ierosināja arī 340 nm fotonu starojums (12. att.). Interesanti, ka, pazeminot parauga temperatūru un apstarojot to ar šiem gaismas kvantiem, 530 nm joslas intensitāte samazinās, taču 600 nm joslas – pieaug. Šie dati rosina domāt par attiecīgi JRL un TRL procesu dominanci šo joslu luminiscencēs. Lai precīzāk noteiktu mehānismus, kas atbildīgi par šīm joslām, kā jau minēts, ir jāveic papildu mērījumi.

Līdzīgi kā ierosinot ar 260 nm gaismu, arī šajā spektrā bija novērojama izteikta 480 nm luminiscences josla, kuras intensitāte, pazeminot parauga temperatūru, pieauga. Tātad par tās izspīdēšanu pamatā bija atbildīgi TRL procesi.

AlN:Eu keramiku savstarpējais salīdzinājums

Keramikā ar augstāku Eu saturu (P-1), kā bija sagaidāms, tika novērota stiprāka ar eiropiju asociēto joslu, īpaši 530 nm, izspīdēšana. Tajā, atšķirībā no otras AlN:Eu keramikas (P-2), arī netika novērotas izspīdēšanas joslas starp 440 nm un 500 nm, ko, visticamāk, izraisīja vai nu 530 nm

joslās nomācošā daba attiecībā pret citām luminiscences joslām, vai arī materiāla atšķirīgās struktūras dažādu piemaisījuma koncentrāciju gadījumos.

Aplūkotajiem paraugiem bija savstarpēji atšķirīga 530 nm luminiscences atkarība no temperatūras, ierosinot to ar 340 nm gaismu – P-2 šķietami dominēja JRL, taču P-1 TRL vai arī iekšcentru mehānismi.

Secinājumi

Abās pētītajās AlN:Eu keramikās ir novērojamas Eu^{2+} (530 nm) un Eu^{3+} (592, 613 un 697 nm) joniem raksturīgās luminiscences joslas, kuras ir iespējams ierosināt Eu joniem, absorbējot 440 un 464 nm gaismu (iekšcentra luminiscences mehānismi), kā arī ar 260 nm gaismu (rekombinācijas luminiscences mehānismi).

Aplūkotajiem paraugiem ir savstarpēji atšķirīga 530 nm luminiscences joslas intensitātes atkarība no temperatūras, ierosinot tos ar 340 nm gaismu: paraugā ar zemāku Eu koncentrāciju (0,5%) šķietami dominē rekombinācijas luminiscences procesi ar jonizēšanos, taču ar augstāku koncentrāciju (1%) – iekšcentru vai arī rekombinācijas luminiscences procesi ar tunelēšanu.

Samazinot Eu koncentrāciju paraugā, samazinās ar eiropiju asociēto joslu intensitātes. Šī iemesla dēļ ir iespējams izšķirt citas materiālam raksturīgās luminiscences joslas (ap 480 un 650–700 nm). Šo joslu luminiscence ir saistāma ar vēl nenoskaidrotiem materiāla defektiem.

Lai precīzāk noteiktu šī materiāla luminiscences mehānismus, ierosināto stāvokļu dzīves laikus un defektu savstarpējās mijiedarbības, nākotnē būtu jāveic luminiscences kinētiku mērījumi.

Izmantotā literatūra

1. Do, H. S., Choi, S. W., Hong, S. H. (2010). Blue-Emitting AlN:Eu²⁺ Powder Phosphor Prepared by Spark Plasma Sintering. In: *J. Am. Ceram. Soc.*, No. 93, pp. 356-358.
2. Koppe, T., Hofsäss, H., Vetter, U. (2016). Overview of Band-Edge and Defect Related Luminescence in Aluminum Nitride. In: *J. Lumin.*, pp. 267-281.

3. Liu, F. S., Dong, H. W., Liu, Q. L., Liang, J. K., Luo, J., Zhang, Y., Yang, L. T., Rao, G. H. (2006). Characterization and Photoluminescence of AlN:Eu Films. In: *Opt. Mater. (Amst)*, No. 28, pp. 1029-1036.
4. Onoda, Y., Kimura, H., Kato, T., Fukuda, K., Kawaguchi, N., Yanagida, T. (2019). Thermally Stimulated Luminescence Properties of Eu-Doped AlN Ceramic. In: *Optik (Stuttg.)*, No. 181, pp. 50-56.
5. Yin, L. J., Zhang, S. H., Wang, H., Jian, X., Wang, X., Xu, X., Liu, M. Z., Fang, C. M. (2019). Direct Observation of Eu Atoms in AlN Lattice and the First-Principles Simulations. In: *J. Am. Ceram. Soc.*, No. 102, pp. 310-319.
6. Yin, L. J., Zhu, Q. Q., Yu, W., Hao, L. Y., Xu, X., Hu, F. C., Lee, M. H. (2012). Europium Location in the AlN: Eu Green Phosphor Prepared by a Gas-Reduction-Nitridation Route. In: *J. Appl. Phys.*, No. 111.