

06:07

Синяя электролюминесценция нановискеров AlN

© А.С. Вохминцев¹, И.А. Вайнштейн¹, Д.В. Чайкин¹,
М.Д. Федоров^{1,2}, Ю.Д. Афонин¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, НОЦ НАНОТЕХ, Екатеринбург

² ООО „Прософт-Биометрикс“, Екатеринбург

E-mail: a.s.vokhmintsev@urfu.ru, i.a.weinstein@urfu.ru

Поступило в Редакцию 19 августа 2014 г.

Выполнен синтез нановискеров AlN со средним диаметром 68 nm, для которых в рамках химического анализа установлено соотношение $Al : N \approx 1 : 0.8$, а также высокое содержание примесей кислорода и углерода. Проведено исследование электролюминесцентных (ЭЛ) свойств синтезированных наноструктур при комнатной температуре в спектральном диапазоне 4.0–1.77 eV (310–700 nm) при варьировании напряжения (75–200 V) и частоты (0.5–10.0 kHz) возбуждающего гармонического сигнала. Показано, что регистрируемая электролюминесценция в синей области спектра сформирована полосами с энергиями максимума $E_{max} \approx 2.53$ и 2.75 eV и полуширинами $\omega \approx 0.39$ и 0.30 eV соответственно, которые могут быть обусловлены электронно-оптическими переходами с участием примесно-вакансионных центров в анионной и катионной подрешетках AlN.

Нитевидные нанокристаллы или нановискеры на основе различных сочетаний полупроводников III–V групп обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективными матрицами для создания наносветодиодов, нанодетекторов, наноэмиттеров, химических и биологических наносенсоров и т.д. [1–3]. В частности, нановискеры AlN благодаря широкой запрещенной зоне > 6 eV и большому отношению площади поверхности к объему могут быть использованы при разработке эффективных электролюминофоров для новых источников света в видимом и ультрафиолетовом диапазонах [1,3,4]. Особый интерес для формирования устройств современной оптоэлектроники может представлять также направленный синтез ориентированных ансамблей или регулярных массивов нитевидных нанокристаллов с заданными функциональными свойствами [1]. В этой связи анализ

и оптимизация опτικο-эмиссионных характеристик одномерных полупроводниковых наноструктур на основе AlN являются важной научно-прикладной задачей.

На сегодняшний день известны различные способы синтеза нановискеров AlN [1,4,5]. При этом изолированные собственные (V_N , V_{Al} -центры) и примесные дефекты (O_N -, C_N -центры), а также их комплексы ($(V_{Al}-O_N)$ -центры), образующиеся при синтезе, оказывают значительное влияние на электрические, абсорбционные и люминесцентные свойства наноразмерных и монокристаллических структур AlN [3,4,6–10]. Ранее нами в [11] на основе сравнения со свойствами объемных монокристаллов были изучены фотолюминесцентные характеристики нановискеров AlN, выращенных путем одновременной обработки жидкого алюминия газообразным хлоридом алюминия и азотом при конденсации на подложке поликристаллического нитрида алюминия [12]. Цель данной работы состояла в исследовании параметров предпробойной электролюминесценции в нитевидных нанокристаллах AlN, синтезированных по указанной технологии.

Морфологические особенности образцов изучались на растровом электронном микроскопе Sigma VP Carl Zeiss. Химический анализ вискероv AlN выполнялся с использованием энергодисперсионного детектора (EDS) X-max Oxford Instruments. Рентгеновский фазовый анализ и определение структурных параметров проводились на дифрактометре XPert Pro MPD PANalytical методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Исследования процессов электролюминесценции нитевидных образцов проводились на спектрометре LS55 Perkin Elmer в режиме биолюминесценции при комнатной температуре с использованием разработанной ЭЛ-ячейки. Исследуемые образцы AlN перемешивались с касторовым маслом в соотношении 1:1 в ультразвуковой ванне Eurosonic 4D в течение 5 min. Полученная смесь помещалась между электродами ЭЛ-ячейки. Конструкция ячейки обеспечивала толщину люминесцирующего слоя $\approx 20 \mu\text{m}$ при диаметре 10 mm. Свечение от исследуемого образца регистрировалось через прозрачный электрод на основе ITO стекла.

Возбуждение ЭЛ осуществлялось за счет подачи гармонического напряжения на электроды ячейки посредством цифрового генератора NI PXI-5124, усилителя Technics SU-V303 и повышающего трансформатора. Напряжение на ячейке контролировалось цифровым мультиметром NI PXI-4071.

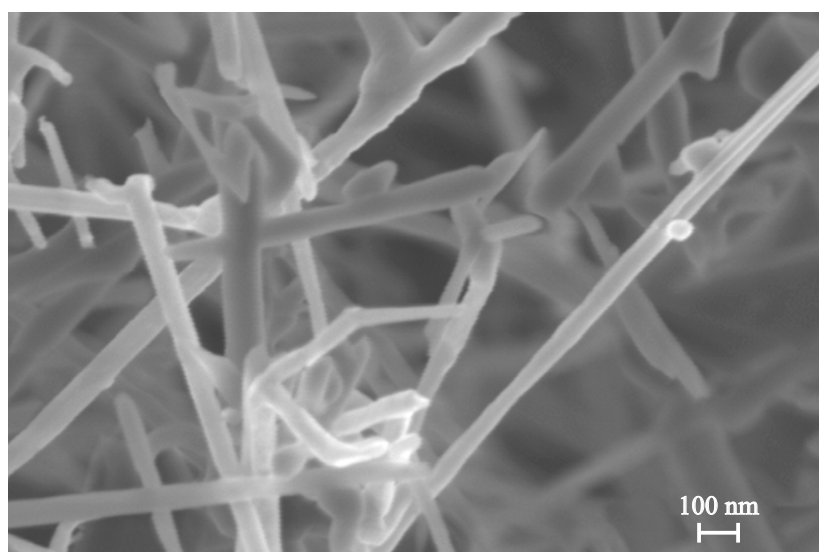


Рис. 1. РЭМ-изображение синтезированных нановискеров AlN.

Спектры электролюминесценции регистрировались в диапазоне $\lambda = 310\text{--}700\text{ nm}$. Первая серия измерений проводилась при варьировании амплитуды возбуждающего гармонического напряжения в диапазоне $U = 75\text{--}200\text{ V}$ с постоянной частотой $f = 2\text{ kHz}$. Вторая серия измерений выполнялась при варьировании частоты в диапазоне $f = 0.5\text{--}10.0\text{ kHz}$ и постоянной амплитуде $U = 150\text{ V}$.

По результатам рентгеновского фазового анализа было определено, что синтезированные нановискеры состоят из гексагонального AlN — 91.3% и ромбоэдрического Al_2O_3 — 8.7%. Полученные параметры кристаллической решетки $a = 3.108(5)\text{ \AA}$ и $c = 4.974(7)\text{ \AA}$ для AlN с пространственной группой симметрии $R\bar{6}3m$ в пределах погрешности совпадают с табличными данными (см. файл № 01-073-7288 в картотеке PDF-2 ICDD). Наличие оксидной фазы в вискерах AlN наблюдалось также в работах [3,4], где методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали полосу с энергией связи 530.8 eV, характерную для кислорода в Al_2O_3 .

На рис. 1 представлено РЭМ-изображение для исследуемых нитевидных наноструктур. С использованием программы SIAMS Photolab уста-

новлено, что выращенные образцы имеют средний диаметр 70 ± 22 nm и отношение длины к диаметру > 100 . Результаты количественного химического анализа показали, что содержание элементов в исследуемых образцах составило: Al — 42.7, N — 33.3, O — 18.5 и C — 5.5 at.%. Высокая концентрация примесей может указывать на абсорбцию молекулярного кислорода и углерода на развитой поверхности исследуемых образцов. Этот факт подтверждается независимыми исследованиями вискеро [3,4] и поликристаллических пленок [7] AlN методами РФЭС и оже-спектроскопии. Кроме того, приведенные данные демонстрируют, что нановискеры AlN синтезированы с признаком дефицита по азоту и имеют соотношение Al : N $\approx 1 : 0.8$.

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры свечения электролюминесценции нановискеров AlN при комнатной температуре при варьировании напряжения U (рис. 2, *a*) и частоты f (рис. 2, *b*). Из рис. 2, *a* видно, что с увеличением U интенсивность свечения электролюминесценции возрастает. Нормировка полученных спектров на максимальную интенсивность показала, что положение максимума $E_{\max} = 2.70 \pm 0.02$ eV и полуширина $\omega = 0.41 \pm 0.02$ eV не меняются. Таким образом, форма экспериментальных кривых не зависит от значения U , а электролюминесценция регистрируется преимущественно в синей области спектра.

Из рис. 2, *b* видно, что при увеличении f интенсивность свечения электролюминесценции также возрастает и является максимальной при $f = 2$ kHz; Дальнейшее увеличение f в исследуемом диапазоне приводит к спаду интенсивности люминесценции. В отличие от условий варьирования напряжения, с ростом величины f наблюдается уменьшение полуширины экспериментальных спектров в диапазоне $\omega = 0.49-0.40$ eV в исследуемой частотной области, а положение максимума интенсивности свечения остается постоянным $E_{\max} = 2.70 \pm 0.02$ eV.

Все полученные экспериментальные спектры электролюминесценции удовлетворительно ($R^2 > 0.997$) описываются двумя гауссовыми компонентами G1 и G2 (рис. 2). Значения параметров разложения приведены в таблице. Из полученных данных можно сделать вывод, что положение максимума E_{\max} и полуширина ω компонент остаются постоянными G1: $E_{\max} = 2.53$ eV и $\omega = 0.39$ eV; G2: $E_{\max} = 2.75$ eV и $\omega = 0.30$ eV при варьировании значений U и f возбуждающего воздействия. Уменьшение полуширины экспериментальных ЭЛ-кривых

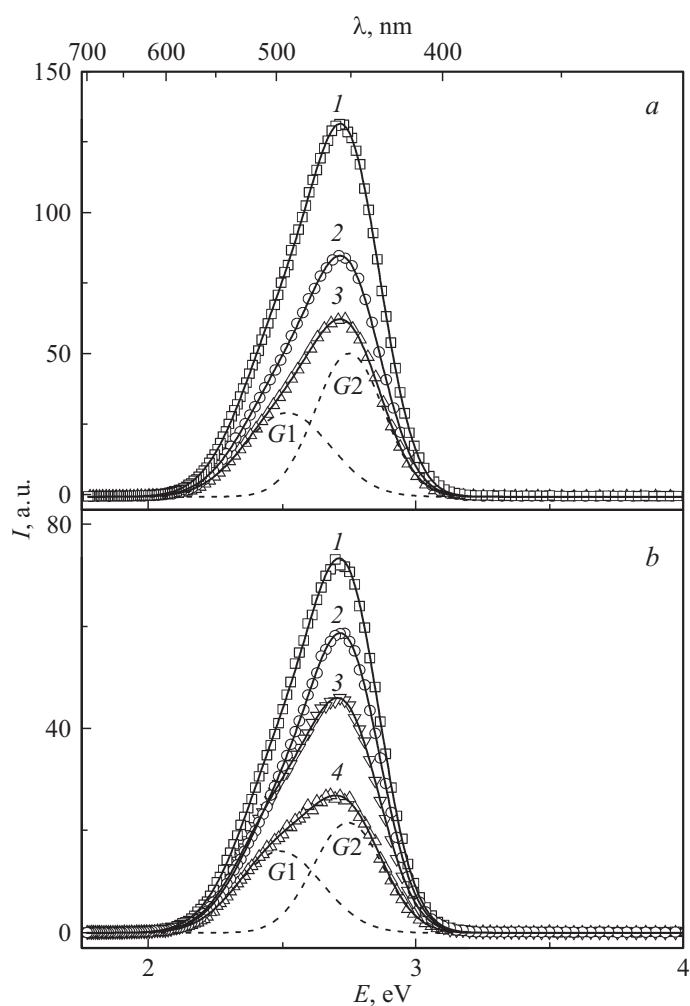


Рис. 2. Спектры свечения электролюминесценции нановискеров AlN при комнатной температуре в условиях варьирования параметров возбуждающего гармонического напряжения: *a* — $f = 2$ kHz и различные напряжения U , V: 1 — 200; 2 — 175; 3 — 150; *b* — $U = 150$ V и различные частоты f , kHz: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 1; 4 — 0.5. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — результирующая аппроксимация, штриховые линии — компоненты G1 и G2 разложения на гауссовы пики.

Параметры разложения экспериментальных спектров ЭЛ

| Параметр | Значение | Компонента | | | |
|-----------------------------|----------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| | | G1 | | G2 | |
| | | Параметр | | | |
| | | E_{\max} , eV | ω , eV | E_{\max} , eV | ω , eV |
| U , V ($f = 2$ kHz) | 75 | 2.61 | 0.47 | 2.76 | 0.26 |
| | 100 | 2.53 | 0.39 | 2.76 | 0.30 |
| | 125 | 2.52 | 0.38 | 2.75 | 0.30 |
| | 150 | 2.52 | 0.38 | 2.75 | 0.30 |
| | 175 | 2.52 | 0.38 | 2.75 | 0.30 |
| | 200 | 2.52 | 0.38 | 2.75 | 0.30 |
| f , kHz ($U = 150$ V) | 0.5 | 2.48 | 0.35 | 2.74 | 0.30 |
| | 1.0 | 2.50 | 0.37 | 2.74 | 0.31 |
| | 2.0 | 2.52 | 0.38 | 2.75 | 0.30 |
| | 3.0 | 2.53 | 0.39 | 2.75 | 0.30 |
| | 4.0 | 2.52 | 0.38 | 2.75 | 0.30 |
| | 5.0 | 2.56 | 0.40 | 2.76 | 0.30 |
| | 10.0 | 2.60 | 0.44 | 2.76 | 0.28 |

при увеличении частоты в области $f < 10$ kHz можно объяснить постепенным изменением относительного вклада компонент G1 и G2 в регистрируемое свечение.

На рис. 3 представлены нормированные на максимальную интенсивность данные настоящего исследования (кривая 1) в сравнении со спектрами электролюминесценции нанопроволоки AlN на подложке p -SiC (кривая 2), измеренными при постоянном напряжении $U = 15$ V [13], а также со спектрами электролюминесценции структуры металл–полупроводник–металл на основе микрокристалла AlN (кривая 3), измеренными при постоянном токе $I = 8$ mA и напряжении $U = 47$ [14]. Видно, что для всех показанных результатов независимых экспериментов характерно свечение в диапазоне 2.85–2.45 eV. Так в работах [13,14] авторы регистрируют полосы свечения с E_{\max} , равными 2.65 и 2.75 eV соответственно. При этом, согласно [13], люминесценция в полосе 2.65 eV обусловлена вакансиями азота (V_N -центры).

Ранее [11] было установлено, что в фотолюминесценции (ФЛ) нановискеров и объемных монокристаллов AlN присутствует полоса

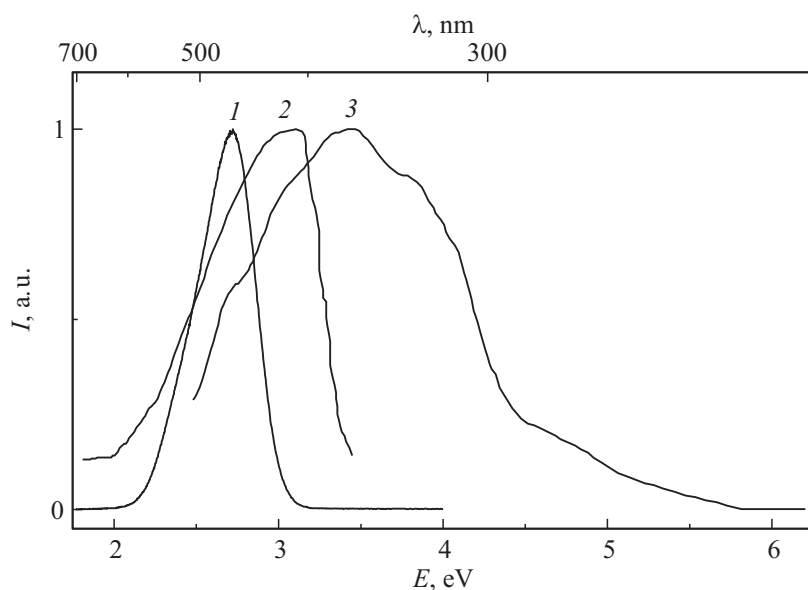


Рис. 3. Нормированные спектры свечения электролюминесценции: 1 — для синтезированных нановискеров AlN (при переменном напряжении $U = 200$ V и частоте $f = 2$ kHz); 2 — для нановискеров AlN на подложке p -SiC [13]; 3 — для структуры металл–полупроводник–металл на основе кристалла AlN [14].

2.53 eV (компонента G1), которая также наблюдается в спектрах электролюминесценции данной работы. Кроме того, аналогичное свечение регистрировалось в спектрах ФЛ для керамики $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$, нанокристаллов и поликристаллических пленок AlN и было приписано кислород-связанным центрам и азотным вакансиям V_N [6,7]. На основе анализа независимых данных свечение 2.53 eV можно отнести и к электронно-оптическим процессам с участием $(V_{Al} - O_N)$ -комплексов. Это могут быть переходы между уровнем V_N^+ -центра вблизи дна зоны проводимости и основным уровнем $(V_{Al} - 3O_N)$ -комплекса около потолка валентной зоны [4]. В то же время, как было показано в [6] при изучении ФЛ наноструктурных образцов AlN с развитой поверхностью, свечение в полосе 2.6 eV может быть связано с внутрицентровыми переходами $(V_{Al} - O_N)$ -комплекса.

Полоса свечения 2.75 eV (компонента G2) не наблюдалась в спектрах ФЛ исследуемых нановискеров AlN, но присутствовала при этом в объемных монокристаллах AlN [11]. В то же время свечение в полосе 2.7–2.8 eV обнаружено при исследовании катодолюминесценции нанотрубок AlN [15], а также в ФЛ монокристаллов AlN [10]. Указанную полосу по разным источникам относят как к кислород-связанным дефектам [15], так и к C_N-центрам (углерод в позиции азота) [10]. Это согласуется с данными элементного анализа, согласно которому кислород и углерод являются основными примесями в исследуемых вискерах.

Таким образом, синяя электролюминесценция нановискеров AlN, изученная в данной работе, является суперпозицией двух спектральных компонент гауссовой формы 2.53 и 2.75 eV. На основе выполненного химического анализа образцов и литературного обзора данных по люминесценции в различных структурах нитрида алюминия можно предположить, что указанные полосы обусловлены оптическими переходами с участием кислородных и углеродных примесей в позиции азота, а также кислород-связанных вакансионных комплексов.

Работа поддержана в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса „Молодые ученые УрФУ“.

Авторы выражают благодарность доценту УрФУ канд. физ.-мат. наук. А.В. Чукину за проведение рентгенофазового анализа синтезированных образцов.

Список литературы

- [1] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 12. С. 1585–1628.
- [2] Liu B., Bando Y., Wu A., Jiang X., Dierre B., Sekiguchi T., Tang C., Mitome M., Golberg D. // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 075 708.
- [3] Shen L., Wang N., Xiao X. // *Materials Letters*. 2013. V. 94. P. 150–153.
- [4] Chen H.T., Wu X.L., Xiong X., Zhang W.C., Xu L.L., Zhu J., Chu Paul K. // *J. Physics. D: Applied Physics*. 2008. V. 41. P. 025 101.
- [5] Hou X., Yue C., Singh A.K., Zhanga M., Chou K.-C. // *J. Solid State Chemistry*. 2010. V. 183. P. 963–968.
- [6] Trinkler L., Berzina B., Kasjan D., Chen L.-Ch. // *J. Physics: Conference Series*. 2007. V. 93. P. 012 040.
- [7] Chen D., Wang J., Xu D., Zhang Y. // *Vacuum*. 2009. V. 83. P. 865–868.

- [8] Солтамов В.А., Ильин И.В., Солтамова А.А., Толмачев Д.О., Мохов Е.Н., Баранов П.Г. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 6. С. 1121–1125.
- [9] Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А., Спиридонов Д.М., Бекетов Д.А., Бекетов А.Р. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 10–17.
- [10] Gaddy B.E., Bryan Z., Bryan I. et al. // Applied Physics Letters. 2013. V. 103. P. 161 901.
- [11] Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Chaikin D.V., Spiridonov D.M., Afonin Yu.D. // Functional Materials. 2014. V. 21. P. 21–25.
- [12] Афонин Ю.Д., Бекетов А.Р., Жукова Л.М., Панюшкин А.К., Проскуряков Л.Д. Патент на изобретение РФ № 2106298 от 10.03.1998.
- [13] Yang H.Y., Yu S.F., Hui Y.Y., Lau S.P. // Applied Physics Letters. 2010. V. 97. P. 191 105.
- [14] Rutz R.F. // Applied Physics Letters. 1976. V. 28. P. 379–381.
- [15] Bellucci S., Popov A.I., Balasubramanian C., Cinque G., Marcelli A., Karbovnyk I., Savchyn V., Krutyak N. // Radiation Measurements. 2007. V. 42. P. 708–711.