

10 Особенности спектрально-разрешенной термолюминесценции в облученных микрокристаллах нитрида алюминия

© Д.М. Спиридонов¹, Д.В. Чайкин¹, Н.А. Мартемьянов¹, А.С. Вохминцев¹, И.А. Вайнштейн^{1,2}✉

¹ НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия

² Институт металлургии Уральского отделения РАН,
620016 Екатеринбург, Россия

✉ e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

В окончательной редакции 11.02.2020 г.

Принята к публикации 28.03.2020 г.

Исследованы закономерности процессов фото- и термолюминесценции в субмикронных кристаллах AlN с катионным дефицитом после возбуждения УФ излучением. Наблюдаемые спектры свечения представляют собой суперпозицию полос с максимумами при 3.0 и 2.5 eV. Указанные спектральные особенности обусловлены электронными переходами с участием примесных O_N и кислород-вакансионных центров типа (V_{Al}-O_N). Центры захвата носителей заряда на основе азотных вакансий V_N, согласно количественному анализу в рамках описания кинетических процессов общего порядка, имеют энергию активации 0.45 eV и отвечают за формирование термоактивационного пика при температуре 345 K.

Ключевые слова: AlN, фотолюминесценция, термолюминесценция, энергия активации, кислород-связанный центр, вакансия.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49872.43-20

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется созданию микро- и наноструктур на основе III-нитридов с различными морфологическими особенностями, а также исследованию их свойств применительно к решению разнообразных прикладных задач опто- и нанoeлектроники. Немаловажное место среди подобных материалов занимает нитрид алюминия благодаря своей широкой запрещенной зоне около 6.2 eV, химической стойкости, высокой теплопроводности и т.д. [1–7]. Известны применения AlN для создания светодиодов и устройств поверхностных акустических волн, подложек для элементов электроники, детекторных сред для регистрации ионизирующего излучения различной природы [8–14]. Кроме того, микро- и наноструктуры AlN используются для создания компактных устройств на базе микролазеров УФ и видимого диапазонов [8,15–18].

Технологические методы и способы получения AlN имеют серьезные ограничения. Большая часть из них (выращивание с хлоридом, реакция с углеродными нанотрубками, дуговое разряжение, каталитический рост с использованием диоксида кремния и рост пар-жидкость–твердое тело) характеризуются низкой производительностью, высокой стоимостью прекурсоров и большим содержанием примесей в конечных продуктах [19–25]. В связи с этим поиск новых путей синтеза AlN с возможностью формирования кристаллических структур с заданной геометрией и нужными спектральными характеристиками является актуальной задачей современного оптического материаловедения.

В настоящей работе представлены исследования люминесцентных свойств субмикронных катион-дефицитных кристаллов AlN в виде гексагональных призм, синтезированных по оригинальной методике.

Образцы и методика эксперимента

В работе исследовались свойства микрокристаллического порошка AlN, синтезированного на оригинальной установке методом газофазного синтеза при одновременной обработке жидкого алюминия газообразными AlF₃ и NH₃ [26]. На снимке СЭМ (рис. 1) видно, что частицы синтезированного порошка представляют

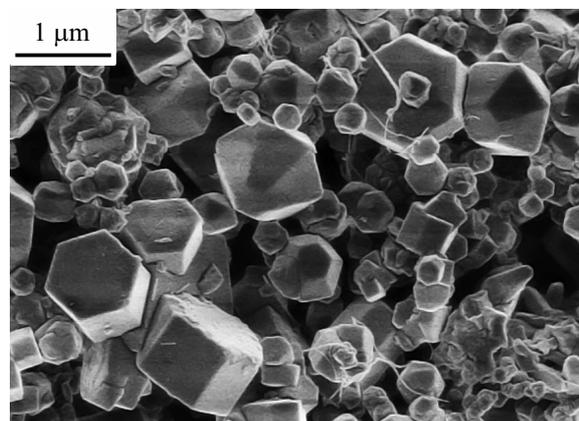


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц синтезированного порошка AlN.

собой гексагональные призмы и комбинации призмы с дипирамидой с характерными размерами 0.1–2.0 μm. По результатам рентгенофазового анализа [27] установлено наличие единственной кристаллической фазы AlN с пространственной группой вюрцита $P6_3mc$ и параметрами решетки $a = 3.1117 \text{ \AA}$ и $c = 4.9794 \text{ \AA}$. Структура исследуемых частиц характеризуется нестехиометрией по Al с соотношением Al : N = 0.9 : 1, основными примесями являются атомы O (1.6 at.%) и Si (0.5 at.%).

Исследование процессов фото- (ФЛ) и термостимулированной люминесценции (ТЛ) проводилось с использованием оригинальной автоматизированной установки на базе спектрометра LS55 Perkin Elmer и высокотемпературной приставки. Принцип работы установки и методика измерений трехмерных ТЛ-зависимостей подробно описаны в работах [28,29]. Образцы предварительно отжигались до 650 K.

Спектр ФЛ регистрировался при 1 импульсе возбуждения, задержка до начала измерения составляла 0.05 ms, сбор данных — 12.5 ms и весь цикл измерения — 20 ms. Возбуждение ФЛ осуществлялось в полосе 265 nm согласно данным из [27,30]. Регистрация сигнала проводилась при сканировании в диапазоне 250–700 nm со скоростью 120 nm/min. Ширина щели входного тракта составляла 10 nm, выходного — 20 nm. Для выполнения численной обработки полученные экспериментальные зависимости для интенсивности свечения $I(E)$ были пересчитаны в энергоспектры $I(E)$ по известной методике (см., например, [31]).

Для измерения ТЛ-кривых проводилось предварительное облучение порошка AlN в области 260 nm в течение 3 min. После этого осуществлялся нагрев от комнатной температуры до 650 K со скоростью $r = 2 \text{ K/s}$ и проводилась регистрация ТЛ-сигнала в диапазоне 250–650 nm с шагом 10 nm.

Результаты

На рис. 2 видно, что спектр свечения ФЛ в микрокристаллах AlN представляет собой широкую неструктурированную полосу. Максимум регистрируется в области 420 nm. В диапазоне 470–490 nm наблюдается небольшое плечо. В спектрах катодо- и термостимулированной люминесценции [27,30] также наблюдается указанная спектральная особенность.

При исследовании процессов термостимулированного свечения в УФ облученных микрокристаллах AlN была построена экспериментальная трехмерная ТЛ-зависимость в координатах „интенсивность I –длина волны–температура T^c “ (рис. 3). Видно, что уже при комнатной температуре в образце наблюдается интенсивное послесвечение. При этом сама 3D-зависимость представляет собой одиночный неструктурированный пик с максимумом в полосе $410 \pm 5 \text{ nm}$ при температуре $343 \pm 5 \text{ K}$. Оценка спектральных и кинетических

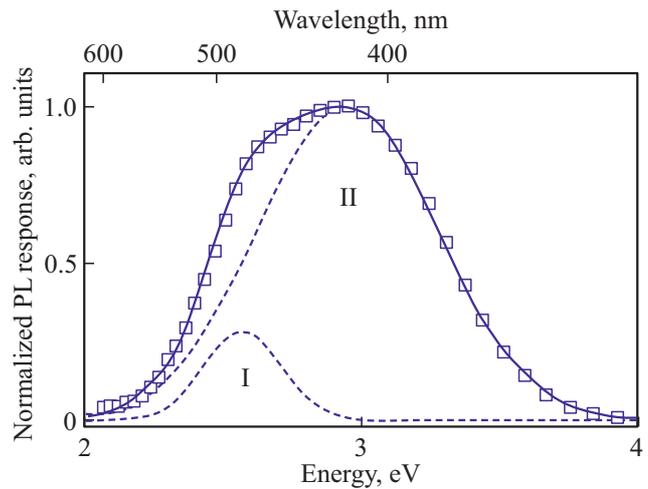


Рис. 2. Спектр ФЛ при возбуждении в полосе 265 nm, результат его аппроксимации (сплошная линия) суммой двух гауссовых кривых I и II (штриховые линии).

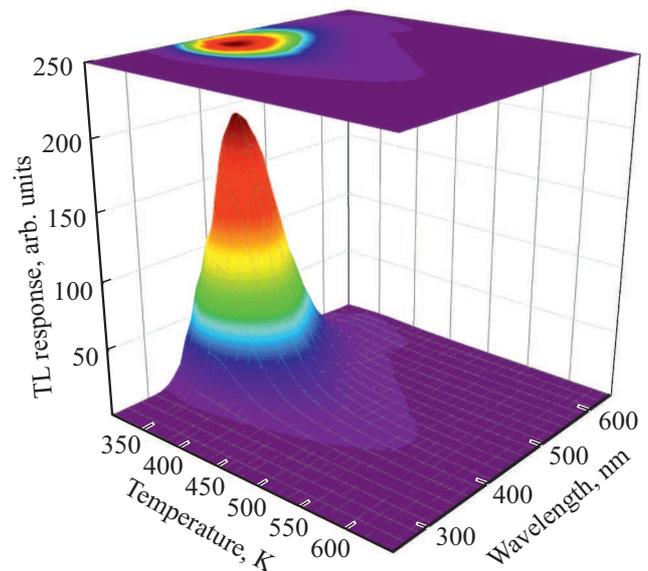


Рис. 3. Спектрально-температурные зависимости ТЛ-свечения.

параметров полученных зависимостей и их обсуждение приведены ниже.

Обсуждение

Измеренные ФЛ- и ТЛ-спектры с высокой степенью точности ($R^2 > 0.999$) были аппроксимированы с использованием суперпозиции 2-х независимых гауссовых компонент (рис. 2 и 4, штриховые линии; табл. 1). Видно, что вне зависимости от вида возбуждения, фото- или термолучение полученных полос остается практически неизменным. Доминирующим является широкий пик с максимумом $3.00 \pm 0.05 \text{ eV}$. Второй компонентой

Таблица 1. Спектральные параметры

Параметры, eV		ФЛ	ТЛ	Литература	
				Полоса, eV	Дефект
I	E_{max}	2.57 ± 0.06	2.43 ± 0.06	2.46–2.54	SD → $V_{Al}-2O_N$ [39] $V_{Al}-2O_N$ [27, 30]
	ω_E	0.33 ± 0.05	0.32 ± 0.05		
II	E_{max}	2.95 ± 0.01	3.04 ± 0.01	2.87–3.1	$V_N \rightarrow V_{Al}^{3-}-3O_N^+$ [37] $O_N \rightarrow (V_{Al}-O_N)$ [38] O_N -комплекс [32] V_{Al} [34] $V_{Al}^{3-}-O_N$ [35,36] $O-DX \rightarrow V_{Al}^{3-}$ [22,36] $(V_{Al}-O_N)$ [27,30]
	ω_E	0.77 ± 0.01	0.71 ± 0.01		

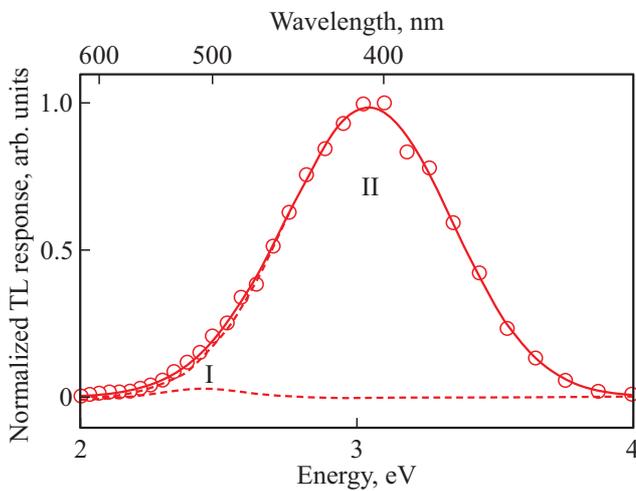


Рис. 4. Спектр ТЛ (штриховая линия — гауссовы компоненты I и II; сплошная линия — результат аппроксимации).

является полоса в области 2.50 ± 0.05 eV. При этом отношение интенсивностей свечения указанных пиков зависит от вида люминесценции. В случае с ТЛ максимальные интенсивности полос различаются в 33 раза, при фотовозбуждении — в 4 раза.

Возможная природа обнаруженных спектральных пиков была проанализирована на основе данных предыдущих наших работ и результатов независимых исследований различных структурных модификаций AlN. Известно [32], что в термостимулированном свечении порошков AlN : O наблюдается ТЛ-пик 2.96 eV.

Согласно [23,33,34], КЛ- и ФЛ- максимумы 3 eV в допированных слоях AlN могут быть связаны с наличием излучательных центров на основе вакансий алюминия V_{Al} . Авторы показали, что при увеличении в образцах концентрации примеси Si интенсивность свечения в данной области возросла за счет формирования дополнительных V_{Al} -центров. В работах [35,36] КЛ-полоса 3.1 eV в эпитаксиальных слоях AlN была

приписана комплексным дефектам типа $V_{Al}^{3-}-O$. Кроме того, в [22,36] сделано предположение, что обсуждаемая люминесценция возникает за счет рекомбинационных переходов между O-DX-центрами и комплексами с участием V_{Al}^{3-} . Полоса с максимумом 2.95 eV регистрировалась также при исследованиях ФЛ в нанокристаллических порошках AlN [37] и была отнесена к электрон-оптическим переходам между уровнями вакансий азота V_N и комплексных дефектов типа $V_{Al}^{3-}-3O_N^+$. Ранее нами [38] в объемных монокристаллах AlN также было обнаружено ТЛ-свечение 2.91 eV, которое обусловлено рекомбинацией донорно-акцепторных пар на основе нейтральных кислородных примесей в позиции азота O_N и вакансий алюминия ($V_{Al}-O_N$).

Вторая спектральная компонента хорошо согласуется со свечением 2.5 eV (480 nm) в структурах с развитой поверхностью и поликристаллических порошках [39]. В ряде случаев его относят к переходам между уровнями мелких доноров и комплексов вида $V_{Al}-2O_N$. В табл. 1 приведена обобщенная информация о возможной природе оптически активных центров и переходов, ответственных за наблюдаемые спектральные пики.

На рис. 5 даны примеры полученных ТЛ-кривых (спектральных сечений 3D-зависимости). Видно, что их форма ($\mu = 0.50-0.52$) и положение максимума ($T_{max} = 342-345$ K) практически не меняются в рассматриваемом спектральном диапазоне. Для количественного описания полученных данных использовали известный формализм кинетических процессов общего порядка (GOK) [40]:

$$I(T) = s'' n_0 e^{-\frac{E_A}{kT}} \left(1 + \frac{s''(b-1)}{r} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_A}{k\theta}} d\theta \right)^{-\frac{b}{b-1}},$$

s'' — эффективный частотный фактор, s^{-1} ; n_0 — начальная концентрация захваченных носителей заряда, m^{-3} ; E_A — энергия активации, eV; k — постоянная Больцмана, eV/K; b — порядок кинетики.

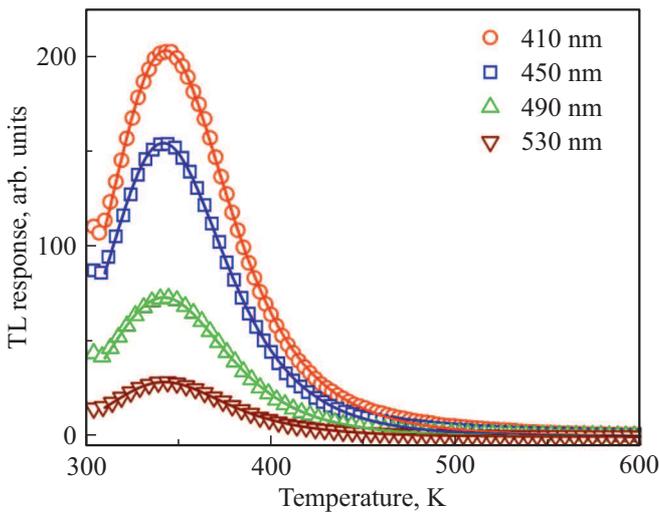


Рис. 5. Кривые ТЛ при регистрации в разных спектральных диапазонах.

Таблица 2. Рассчитанные значения кинетических параметров

Параметры	Значения
T_{max}, K	341–346
ω_T, K	74–79
μ	0.50–0.52
E_A, eV	0.44–0.46
s, s^{-1}	$(1.25–2.29) \cdot 10^5$
b	2.10–2.31

Результаты аппроксимации представлены на рис. 5 сплошными линиями. Видно, что все кривые ТЛ с высокой степенью точности ($R^2 > 0.999$) могут быть описаны одной кинетической компонентой. Полученные параметры кинетики приведены в табл. 2. Оценка энергии активации E_A для изучаемого термостимулированного процесса вполне согласуется с результатами для микро- [30] и объемных монокристаллов [38]. В указанных работах параметр $E_A = 0.45 \pm 0.01$ eV характеризует термическую глубину ловушки на основе вакансии азота V_N . Полученные значения для порядка кинетики b позволяют сделать вывод о высокой вероятности повторного захвата освободившихся носителей заряда на энергетические уровни в запрещенной зоне, которые активно заполняются и опустошаются в температурном диапазоне исследуемого пика ТЛ.

Можно заключить, что в исследованном микрокристаллическом порошке AlN процессы термостимулированной рекомбинации протекают с участием дефектных комплексов кислород-вакансионной природы. Дефектные уровни вакансий (V_N) в азотной подрешетке формируют центры захвата электронов и в случае нагрева образца выступают в роли глубокого донора. В свою очередь ($V_{Al}-O_N$)-центры характеризуются сложной структурой основных и возбужденных состояний. Вакансия алю-

миния обеспечивает уровни дырочного захвата вблизи валентной зоны, а примесный кислород формирует систему уровней вблизи зоны проводимости.

Заключение

В настоящей работе были изучены спектры ФЛ и спектрально-разрешенные кривые ТЛ в субмикронных кристаллах AlN в виде гексагональных призм. Обнаружено, что зависимости представляют собой широкую полосу с максимумом в области 2.98 eV и могут быть представлены в виде суперпозиции двух полос при 2.43 и 3.0 eV. Пик 3.04 eV является доминирующим. Сравнительный анализ полученных данных был выполнен с использованием наших предыдущих результатов и результатов независимых исследований. Показано, что вакансии алюминия V_{Al} и кислород-вакансионные комплексы $V_{Al}-O_N$ являются основными центрами свечения в рассматриваемых специально нелегированных микрокристаллах. В качестве центров захвата электронов выступают вакансии азота V_N с энергией активации $E_A = 0.45$ eV.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках инициативного научного проекта FEUZ-2020-0059 Минобрнауки РФ и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-00550), а также при поддержке Постановления 211 Правительства РФ, контракт № 02.A03.21.0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Oyama S.T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. London: Springer, Blackie Academic & Professional, London, 1996. P. 28–52.
- [2] Giordano C., Antonietti M. // Nano Today. 2011. V. 6. 4. P. 366. doi 10.1016/j.nantod.2011.06.002
- [3] Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Spiridonov D.M. // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 2109. doi 10.1016/j.jlumin.2012.03.066
- [4] Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А., Спиридонов Д.М., Бекетов Д.А., Бекетов А.Р. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 4. С. 10. doi 10.1134/S1063785012020319; Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Spiridonov D.M., Beketov D.A., Beketov A.R. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. N 2. P. 160. doi 10.1134/S1063785012020319
- [5] Vokhmintsev A., Weinstein I., Spiridonov D. // Phys. Status Solidi C. 2013. V. 10. N 3. P. 457. doi 10.1002/pssc.201200519
- [6] Mogilatenko A., Knauer A., Zeimer U., Netzel C., Jeschke J., Unger R.-S., Hartmann C., Wollweber J., Dittmar A., Juda U., Weyers M., Bickermann M. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 505. P. 69. doi 10.1016/j.jcrysgro.2018.10.021

- [7] Demol G., Paulmier T., Payan D. // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. N 2. P. 025110. doi 10.1063/1.5066434
- [8] Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. // *Nature* 2006. V. 441. N 7091. P. 325. doi 10.1038/nature04760
- [9] Jung H., Xiong C., Fong K.Y., Zhang X., Tang H.X. // *Opt. Lett.* 2013. V. 38. N 15. P. 2810. doi 10.1364/OL.38.002810
- [10] Shen L., Lv W., Wang N., Wu L., Qi D., Ma Y., Lei W. // *CrystEngComm*. 2017. V. 19. N 39. P. 5940. doi 10.1039/C7CE01335C
- [11] Zhao S., Nguyen H.P.T., Kibria M.G., Mi Z. // *Prog. Quantum Electron.* 2015. V. 44. P. 14. doi 10.1016/j.pquantelec.2015.11.001
- [12] Genji K., Uchino T. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 021113. doi 10.1063/1.4958891
- [13] Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Chaikin D.V., Afonin Yu.D. // *Opt. Mater.* 2016. V. 61. P. 111. doi 10.1016/j.optmat.2016.05.054
- [14] Shen L., Zhang X., Song J., Li F., Qi D. // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 12017. doi 10.1007/s10854-016-5349-9
- [15] Lu H., Schaff W.J., Hwang J., Wu H., Koley G., Eastman L.F. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. N 10. P. 1489.
- [16] Gregory O.J., Slot A.B., Amons P.S., Crisman E.E. // *Surf. Coat. Technol.* 1997. V.88. N 1–3. P. 79.
- [17] Tsubouchi K., Mikoshiha N. // *IEEE Trans. Son. Ultrason.* 1985. V. 32. N 5. P. 634.
- [18] Fujieda S., Mizuta M., Matsumoto Y. // *Adv. Mater. Opt. Electron.* 1996. V. 6. N 3. P. 127.
- [19] Liu J., Zhang X., Zhang Y., He R., Zhu J. // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16. N 11. P. 3133. doi 10.1557/JMR.2001.0432
- [20] Zhang Y., Liu J., He R., Zhang Q., Zhang X., Zhu J. // *Chem. Mat.* 2001. V. 13. N 11. P. 3899. doi 10.1021/cm001422a
- [21] Tondare V.N., Balasubramanian C., Shende S.V., Joag D.S., Godbole V.P., Bhoraskar S.V., Bhadbhade M. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. N 25. P. 4813. doi 10.1063/1.1482137.
- [22] Bickermann M., Epelbaum B.M., Filip O., Heimann P., Nagata S., Winnacker A. // *Phys. Status Solidi B*. 2009. V. 246. N 6. P. 1181. doi 10.1002/pssb.200880753
- [23] Shen L., Wang N., Xiao X. // *Mater. Lett.* 2013. V. 94. P. 150. doi 10.1016/j.matlet.2012.12.042
- [24] Choudhary R.K., Soni A., Mishra P., Mishra D.R., Kulkarni M.S. // *J. Lumin.* 2014. V. 155. P. 32. doi 10.1016/j.jlumin.2014.06.016
- [25] Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Chaikin D.V., Spiridonov D.M., Afonin Yu.D. // *Funct. Mater.* 2014. V. 21. N 1. P. 21. doi 10.15407/fm21.01.021
- [26] Чайкин Д.В., Афонин Ю.Д., Вайнштейн И.А., Вохминцев А.С., Шульгин Д.В. Заявка на изобретение РФ № 2019112096, 2018; Chaikin D.V., Afonin Yu.D., Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Shulgin D.B. Russian Federation Patent application № 2019112096, 2018.
- [27] Spiridonov D.M., Weinstein I.A., Chaikin D.V., Vokhmintsev A.S., Afonin Yu.D., Chukin A.V. // *Radiat. Meas.* 2019. V. 122. P. 91. doi 10.1016/j.radmeas.2019.02.001
- [28] Vokhmintsev A.S., Minin M.G., Chaykin D.V., Weinstein I.A. // *Instrum. Exp. Tech.* 2014. V. 57. N 3. P. 369. doi 10.1134/S0020441214020328
- [29] Vokhmintsev A.S., Minin M.G., Henaish A.M.A., Weinstein I.A. // *Measurement*. 2015. V. 66. P. 90. doi 10.1016/j.measurement.2015.01.012
- [30] Chaikin D.V., Spiridonov D.M., Vokhmintsev A.S., Martemyanov N.A., Weinstein I.A. // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. P. 020091. doi 10.1063/1.5134242
- [31] Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1971. 336 с.
- [32] Pasrtnák J., Pačesová S., Roskocová L. // *Czech. J. Phys.* 1974. V. 24. P. 1149.
- [33] Thapa S.B., Hertkorn J., Scholz F., Prinz G.M., Leute R.A.R., Feneber M., Thonke K., Sauer R., Klein O., Biskupek J., Kaiser U. // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. P. 4939. doi 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.091
- [34] Nam K.B., Nakarmi M.L., Lin J.Y., Jiang H.X. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 222108. doi 10.1063/1.1943489
- [35] Koyama T., Sugawara M., Hoshi T., Uedono A., Kaeding J.F., Sharma R., Nakamura S., Chichibu S.F. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 241914. doi 10.1063/1.2748315
- [36] Koppe T., Hofsäss H., Vetter U. // *J. Lumin.* 2016. V. 178. P. 267. doi 10.1016/j.jlumin.2016.05.055
- [37] Cao Y.G., Chen X.L., Lan Y.C., Li J.Y., Xu Y.P., Xu T., Liu Q.L., Liang J.K. // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 213. P. 198. doi 10.1016/S0022-0248(00)00379-1
- [38] Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Spiridonov D.M. // *Diam. Relat. Mat.* 2012. V. 25. P. 59. doi 10.1016/j.diamond.2012.02.004
- [39] Nappé J.C., Benabdesselam M., Grosseau Ph., Guilhot D. // *Nucl. Instrum. Meth. B*. 2011. V. 269. P. 100. doi 10.1016/j.nimb.2010.10.025
- [40] Chen R., McKeever S.W.S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific, Singapore City. 1997. 559 p.