

УДК 535.37

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОД-ВАКАНСИОННЫХ ЦЕНТРОВ В СТРУКТУРАХ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

© 2015 г. Д. М. Спиридонов, И. А. Вайнштейн, А. С. Вохминцев, А. Р. Бекетов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург
E-mail: d.m.spiridonov@urfu.ru

Исследованы спектры катодолюминесценции (КЛ) монокристаллов и микропорошков AlN. Показано, что в КЛ-свечении могут быть выделены полосы с максимумами 3.2, 2.7 и 2.1 эВ. При этом пики 2.7 и 3.2 эВ связаны с O_N -центрами и комплексами типа $(V_{Al}-O_N)$, полоса 2.1 эВ обусловлена рекомбинационными процессами с участием катионных вакансий. Для порошка AlN наблюдался также узкий КЛ пик 1.77 эВ, который отнесен к примеси Cr^{3+} .

DOI: 10.7868/S0367676515020295

ВВЕДЕНИЕ

Объемные монокристаллы нитрида алюминия стали получать сравнительно недавно [1]. В данной структурной модификации наблюдается интенсивное оптическое поглощение для фотонов видимого и ультрафиолетового диапазонов с энергией ниже ширины запрещенной зоны 6.2 эВ. При оптической или термической стимуляции предварительно облученного (УФ-, β -) материала регистрируется интенсивная люминесценция в спектральной области 300–600 нм [2, 3]. При этом одно и то же свечение в разных работах связывают с различными центрами и протекающими в материале процессами. Согласно [4, 5], наблюдаемая люминесценция может быть обусловлена как собственными дефектами структуры: вакансиями азота (V_N -центрами) и вакансиями алюминия (V_{Al} -центрами), междоузельными N и Al, так и примесным кислородом (O_N -центрами) и различными комплексами на его основе. Результаты предыдущих исследований [2, 6] показали, что люминесцирующими дефектами в специально нелегированных монокристаллах AlN с наибольшей вероятностью являются дефекты типа кислород–вакансия алюминия – $(V_{Al}-O_N)$ -центры. Очевидно, что использование дополнительных люминесцентных методик для изучения и идентификации оптически активных центров в AlN, которые отвечают за наблюдаемую радиационно-индуцированную эмиссию, может представлять существенный интерес и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения. В этой связи целью настоящей работы было исследование спектральных параметров катодолюминесценции (КЛ) в различных структурах нитрида алюминия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали объемные монокристаллы (S1–S13), полученные методом сублимации–реконденсации из мелкодисперсного промышленного порошка нитрида алюминия [1]. По данным масс-спектроскопии содержание примесей кислорода не превышало 10^{18} см^{-3} [7]. Диаметр всех образцов – 15 мм, толщина – 0.25–0.50 мм, качество обработки поверхности – *epi-ready*.

Вторым объектом исследования был выбран микродисперсный порошок AlN (P1), полученный субфторидным методом [8]. Анализ химического состава, проведенный на предприятии-изготовителе, показал, что концентрация примесей (O, Fe, C, Mg, Si) в образце составляет 0.6–0.7%. Спектральные исследования облученных порошков проводились ранее [9].

Спектры катодолюминесценции были измерены на катодолюминесцентном анализаторе КЛАВИ. Образцы облучали при комнатной температуре пучками электронов длительностью 2 нс со средней энергией электронов 130 ± 10 кэВ при плотности тока 60 А/см^2 . Регистрацию спектров проводили в спектральном диапазоне 350–750 нм. Время экспозиции составляло 50 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведено несколько типичных экспериментальных спектров КЛ для исследуемых образцов нитрида алюминия. Видно, что для AlN характерны зависимости, представляющие собой широкие структурированные полосы с несколькими пиками с энергиями максимумов $E_{max} \approx 3.2$; 2.7; 2.2–2.0 и 1.77 эВ (см. рис. 1).

Все экспериментальные спектры КЛ можно условно разделить на три группы. Для образцов

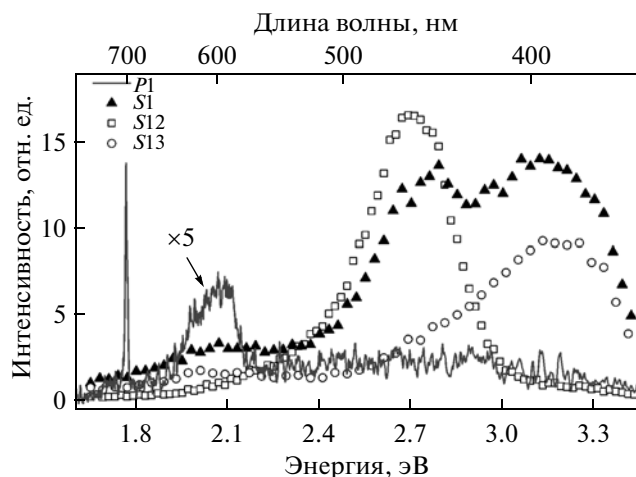


Рис. 1. Экспериментальные спектры КЛ исследуемых образцов AlN.

$S1$, $S2$, $S11$ и $S12$ (группа I) характерно доминирование полосы свечения с $E_{max} \approx 3.2$ эВ (см. рис. 1). Для образцов $S3$ – $S10$ и $S13$ (группа II) наблюдается больший вклад полосы свечения с $E_{max} \approx 2.7$ эВ (см. рис. 1). Отметим, что в спектрах образцов $S2$, $S5$, $S11$ и $S12$ присутствует менее интенсивная эмиссия с $E_{max} \approx 2.1$ – 2.2 эВ, тогда как для остальных образцов монокристаллов AlN в указанной спектральной области люминесценция не регистрируется.

К группе III можно отнести образец $P1$ (см. рис. 1) с ярко выраженными полосами свечения с $E_{max} \approx 2.1$ и 1.77 эВ. При этом в спектральной области 2.2 – 3.3 эВ регистрируется люминесценция слабой интенсивности. Таким образом, для образца $P1$ в отличие от образцов $S1$ – $S13$ полоса свечения с $E_{max} \approx 2.1$ эВ является доминирующей по сравнению с полосами с $E_{max} \approx 3.2$ и 2.7 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа полученных данных все экспериментальные спектры КЛ описывали суперпозицией нескольких компонент гауссовой формы. Примеры разложения представлены на рис. 2. Полученные в результате аппроксимации значения энергии максимума E_{max} и полуширины ω пиков приведены в таблице. Разброс рассчитанных значений E_{max} и ω составлял ± 0.04 эВ. Анализ полученных величин показал, что в спектрах КЛ можно выделить четыре компоненты: $G1$ ($E_{max} = 3.2$ эВ, $\omega = 0.45$ эВ); $G2$ ($E_{max} = 2.7$ эВ, $\omega = 0.35$ эВ); $G3$ ($E_{max} = 2.1$ эВ, $\omega = 0.75$ эВ); и $G4$ ($E_{max} = 1.77$ эВ, $\omega = 0.05$ эВ).

При анализе формы спектров КЛ монокристаллов обнаружено, что соотношение между макси-

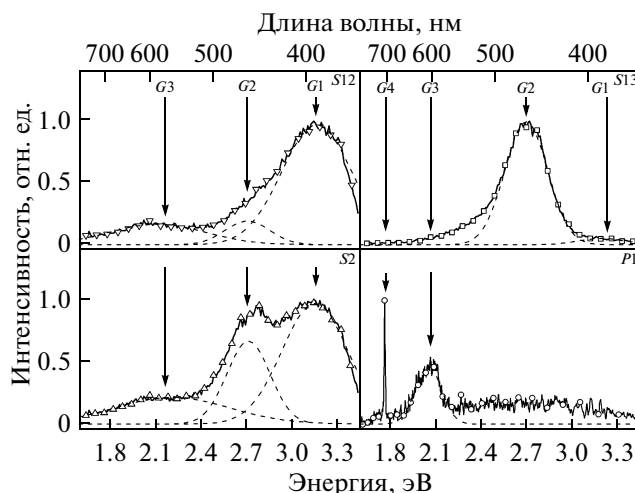


Рис. 2. Примеры разложения спектров КЛ. Символы – экспериментальные данные; штриховые линии – компоненты гауссовой формы.

мальными интенсивностями доминирующих пиков I_{G2}/I_{G1} меняется от образца к образцу в диапазоне от 0.2 до 22. При этом величина $I_{G2}/I_{G1} < 1$ характерна для образцов I группы и $I_{G2}/I_{G1} < 1$ – для II группы. Кроме того, значения E_{max} и ω для соответствующих компонент остаются постоянными в пределах ошибки. Данный факт говорит о том, что регистрируемое свечение обусловлено одними и теми же типами дефектов, концентрация которых, вероятно, зависит от варьирования условий синтеза исследуемых монокристаллов. Так, например, при исследовании поликристаллических пленок AlN [10] установлено, что на интенсивность наблюдаемых в фотолюминесценции (ФЛ) полос $G1$ и $G2$ и их соотношение влияют как внутренние дефекты кристаллической решетки (V_N), так и примесный кислород и комплексы на его основе. При уменьшении концентрации кислорода в образцах свечение $G1$ возрастает. После термообработки образцов в азотной среде интенсивность $G2$ уменьшается при увеличении температуры отжига от 500 до 700°C .

Анализ литературных данных показал, что полоса свечения 3.2 эВ ($G1$) проявляется в спектрах ФЛ, КЛ, термо- (ТЛ) и оптически стимулированной люминесценции и для различных структур на основе AlN (пленки, наноструктуры, поликристаллы, керамика) [10–14]. При этом указанное свечение возникает за счет переходов носителей заряда с мелких уровней, образованных анионными O_N -центрами, на возбужденные состояния уровней ($V_{Al}-O_N$)-комплексов с последующей внутрицентральной люминесценцией.

Полоса свечения 2.7 эВ ($G2$) наблюдается также в порошках [4], поликристаллах [14] и нанотрубках [15] при исследовании процессов ФЛ, ТЛ и

Параметры гауссовых компонент разложения спектров КЛ

Группа	Образец	G1		G2		G3		I_{G2}/I_{G1}
		E_{max} , эВ	ω , эВ	E_{max} , эВ	ω , эВ	E_{max} , эВ	ω , эВ	
I	S1	3.17	0.43	2.74	0.39	□	□	0.86
	S2	3.16	0.51	2.72	0.34	2.22	0.89	0.69
	S11	3.17	0.45	2.73	0.37	2.15	0.76	0.75
	S12	3.17	0.54	2.71	0.34	2.12	0.75	0.19
II	S3	3.20	0.41	2.70	0.34	□	□	6.61
	S4	3.21	0.36	2.70	0.34	□	□	12.98
	S5	3.20	0.43	2.71	0.37	2.12	0.51	1.51
	S6	3.19	0.40	2.70	0.35	□	□	4.83
	S7	3.15	0.44	2.71	0.36	□	□	2.70
	S8	3.17	0.48	2.70	0.36	□	□	3.06
	S9	3.21	0.58	2.70	0.34	□	□	10.94
	S10	3.21	0.36	2.70	0.33	□	□	21.81
	S13	3.21	0.35	2.70	0.34	□	□	19.30
	III	P1	□	□	□	□	2.06	0.20

КЛ соответственно. При этом в некоторых работах [4] данное свечение связывают с глубокими уровнями, образованными вакансионными V_N -центрами. По результатам других исследований [14] компонента G2 обусловлена O_N -центрами и связанными с ним дефектами.

По данным [16, 17] слабое свечение 2.1 эВ (G3) в тонких пленках и наноструктурах может быть обусловлено технологическими примесями, например Mn, присутствующими в исходном материале при синтезе изучаемых образцов. С другой стороны, данная полоса может быть связана с процессами рекомбинационной люминесценции между акцепторными уровнями катионных V_{Al} -центров и

валентной зоной [5]. Поскольку при анализе образцов не были выявлены примеси Mn, мы предполагаем, что обнаруженная компонента G3 обусловливается собственными дефектами (V_{Al}) кристаллической решетки AlN.

Узкий интенсивный пик G4, зарегистрированный только в образце P1, вероятно, связан с наличием неконтролируемого примесного Cr в исходных прекурсорах, используемых при субфторидном синтезе микропорошка AlN. Данное предположение сделано на основании анализа независимых результатов для GaN [18] и Al_2O_3 [19]. В данных работах также наблюдали интенсивный узкий КЛ-пик в области энергий 1.75–1.79 эВ, который был отнесен к внутрицентровым переходам ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R-линии) дефектов Cr^{3+} .

Полученные в настоящей работе результаты по КЛ сравнивались с результатами предыдущих наших исследований представленных образцов [2, 3, 6]. На рис. 3 приведены нормированные на максимум спектры послесвечения (ПС), катодо-, термо- и фотолюминесценции.

Видно, что полученные для различных видов стимуляции данные находятся в хорошем соответствии друг с другом. Заметим, что компонента 2.1 эВ явно представлена в спектрах КЛ и ТЛ. Свечение 3.4 эВ наблюдается при исследовании процессов послесвечения, термо- и фотолюминесценции. В спектрах КЛ и ФЛ регистрируются полосы 2.7 и 3.2 эВ. При фотостимуляции неявно представлена компонента 2.6 эВ, которая может быть обнаружена при разложении на гауссианы соответствующей кривой свечения. Заметим, что подобным же образом определяется полоса 2.9 эВ

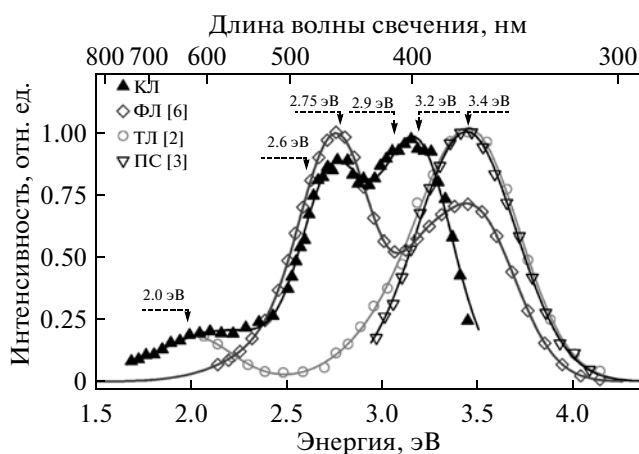


Рис. 3. Сравнение спектров люминесценции (сплошными линиями обозначены результирующие кривые аппроксимации экспериментальных данных).

в спектрах ТЛ. Подводя итог сказанному выше, можно заключить, что при различных видах стимуляции облученных монокристаллов AlN активно люминесцируют одни и те же (собственные и примесные) типы точечных дефектов и дефектных комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и проанализированы спектры катодолюминесценции объемных монокристаллов и микродисперсных порошков AlN. Обнаружено, что для исследуемых образцов характерны зависимости, представляющие собой широкие структурированные полосы с несколькими пиками. В эмиссионном составе КЛ-монокристаллов присутствуют полосы 2.1, 2.7 и 3.2 эВ. Обнаружено, что соотношение между максимальными интенсивностями доминирующих пиков 2.7 и 3.2 эВ меняется от образца к образцу в диапазоне от 0.2 до 22. В спектрах КЛ порошка AlN присутствуют узкий интенсивный пик 1.77 эВ и широкая полоса 2.1 эВ.

Сделан сравнительный анализ полученных данных с результатами независимых исследований. Обнаружено, что при различных видах стимуляции люминесценции в структурах AlN регистрируются одни и те же полосы свечения. На основе литературных данных показано, что главными люминесцирующими дефектами в таких специально нелегированных кристаллах являются кислородные примеси и образованные на их основе комплексы с участием катионных и анионных вакансий. Свечение 2.7 и 3.2 эВ – это следствие рекомбинации донорно-акцепторных пар, уровни которых образованы дефектами типа кислород–вакансия алюминия ($V_{Al}-O_N$). Рекомбинационные процессы между акцепторными уровнями катионных центров V_{Al} и валентной зоной обуславливают свечение 2.1 эВ. Узкая полоса 1.77 эВ в микропорошке

AlN может быть связана с наличием неконтролируемой технологической примеси Cr^{3+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mokhov E.N. et al. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 281. P. 93.
2. Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Spiridonov D.M. // Diamond Relat. Mater. 2012. V. 25. P. 59.
3. Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Spiridonov D.M. // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 2109–2113.
4. Lan Y.C. et al. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 207 P. 247.
5. Shen L., Wang N., Xiao X. // Mater. Lett. 2013. V. 94. P. 150.
6. Vokhmintsev A.S. et al. // Funct. Mater. 2014. V. 21. № 1. P. 21.
7. Maki J.-M. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. V. 84. 081204-1.
8. Афонин Ю.Д., Бекетов А.Р., Черный Н.Л. Патент России № 2312060 (RU 2312060 C2), приоритет от 28 января 2005 г., зарегистрирован в Гос. реестре изобретений Российской Федерации 10 декабря 2007 г.
9. Vokhmintsev A.S. et al. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. № 2. P. 160.
10. Chen D. et al. // Vacuum. 2009. V. 83 P. 865.
11. Trinkler L. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2007 V. 93. 012040.
12. Teolov N. et al. // Diamond Relat. Mater. 2001. V. 10. 13001303.
13. Shen L. et al. // J. Alloys Comp. 2008. V. 465. P. 562.
14. Tanaka S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 1998. V. 141. P. 547.
15. Bellucci S. et al. // Radiat. Meas. 2007 V. 42 P. 708.
16. Sato A. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 298. P. 379.
17. Hu H. et al. // Mater. Lett. 2012. V. 70. P. 34.
18. Toth M., Phillips M.R. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75 № 25. P. 3983.
19. Ghannia M. et al. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 2003. V. 133. P. 55.