

Д. В. Чайкин, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КАНАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Разработан измерительный канал для исследований процессов люминесценции широкозонных материалов в видимой и УФ областях спектра при варьировании температур в диапазоне от 6,5 до 295 К. Работоспособность реализованного тракта и достоверность получаемой информации о параметрах свечения твердотельных сред различной природы продемонстрированы на примере регистрации спектров фотолюминесценции объемного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и нановискеров AlN. При этом для наноструктурного нитрида алюминия экспериментально показано наличие эмиссионных полос 2,89 (429 нм) и 2,77 (447 нм) эВ, которые ранее были выделены в рамках многокомпонентной аппроксимации однородно уширенных люминесцентных кривых, измеренных при комнатной температуре.

Ключевые слова: *фотолюминесценция, температура жидкого гелия, монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, нановискеры AlN.*

Measuring channel for research of visible and ultraviolet luminescence in wide-gap materials varying the temperature in the range from 6,5 to 295 K was developed. Operational possibilities of the implemented tract and reliability of information about parameters of the emission in different solids were demonstrated taking as the example of photoluminescence spectra registration in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bulk single crystal and AlN nanowhiskers. Presence of 2,89 (429 nm) and 2,77 (447 nm) eV emission bands in nanostructured aluminum nitride was demonstrated clearly by experiment. Previously the peaks were isolated only in frame of multicomponent deconvolution of homogeneously broadened luminescent curves measured at room temperature.

Keywords: *photoluminescence, liquid helium temperature, LHT, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystal, AlN nanowhiskers.*

Экспериментальные исследования процессов фотолюминесценции при низких температурах вплоть до температуры жидкого гелия (ЛГТ) позволяют минимизировать эффекты уширения спектральных полос, возникающие вследствие динамического атомного разупорядочения в кристаллической решетке. Благодаря этому можно получать фундаментальную информацию об электронной структуре твердых тел, особенностях процессов с участием экситонов, характеристиках тушения и разгорания фотостимулированной эмиссии, параметрах электрон-фононного взаимодействия и др. [1–3]. Цель данной работы заключалась в разработке измерительного канала для исследований процессов люминесценции широкозонных твердых материалов в различных структурных состояниях (массивные монокристаллы, порошки, керамика, наноструктуры и т. д.) в диапазоне температур 6,5...295 К.

Аппаратное обеспечение

Установка была реализована на базе гелиевого криостата замкнутого цикла «Janis CCS-100/204N» с вакуумным постом «Pfeiffer Vacuum HiCube 80 Eco», обеспечивающим давление в камере до 10^{-5} мбар, гелиевого компрессора с водяным охлаждением «Sumitomo HC-4E1» и криогенного регулятора температуры «LakeShore 335». Образец устанавливается на позолоченный медный держатель, который свободно ориентируется относительно четырех прозрачных окон, изготовленных из плавленого кварца, с целью использования различной оптической геометрии.

В качестве источника возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) применялся твердотельный лазер с диодной накачкой DTL-389QT на кристалле иттрий-литиевого фторида, активированного ионами неодима (НПФ «Лазер-компакт»). Лазер работает в импульсном режиме на трех длинах волн (263, 527 и 1053 нм), позволяет изменять частоту следования импульсов в диапазоне 0,01–10 кГц и энергию в импульсе от 0 до 100 % путем изменения тока накачки. Длительность лазерного импульса менее 5 нс, и средняя энергия в импульсе 10 мкДж.

Свечение образцов регистрировалось с использованием спектрографа «Andor Shamrock SR-303i», оснащенного моторизированной турелью с дифракционными решетками 2400 линий/мм, 1200 линий/мм с максимумом 300 нм и 500 нм. Спектрограф оборудован ПЗС-детектором с диапазоном спектральной чувствительности 200–1100 нм «Andor Newton EMCCD DU970P» и термоэлектрическим рециркуляционным чиллером «Oasis 160». Для управления процессом измерения и синхронизации работы отдельных блоков модуля использовалось программное обеспечение «Andor Solis». Оценка плотности мощности лазерного излучения выполнялась с помощью измерителя «Ophir Vega» с детектором PD300-UV.

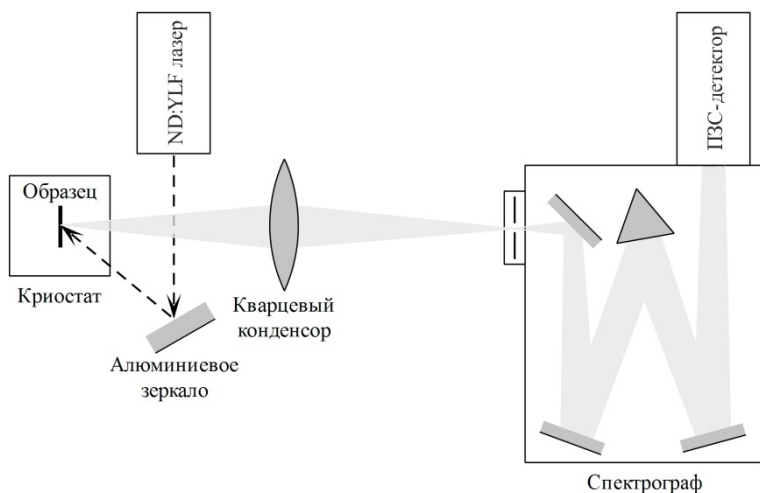


Рис. 1. Оптическая схема измерительного канала

На рис. 1 представлена оптическая схема разработанного измерительного канала с фронтальным возбуждением. Алюминиевое зеркало применялось

для отражения лазерного излучения в плоскость образца, а кварцевый конденсор для фокусировки возбужденного свечения на входную щель спектрографа.

Образцы и методика эксперимента

Для тестирования разработанного канала были выбраны два типа образцов твердотельных широкозонных соединений в различных структурных состояниях — анион-дефектный монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_g \approx 9,0$ эВ), выращенный методом Степанова [4] в виде таблетки диаметром 5 мм и толщиной 1 мм, и нановискеры AlN ($E_g = 6,2$ эВ) со средним диаметром 68 ± 22 нм и аспектом более 100, способ синтеза которых подробно описан в работе [5]. Исследования процессов ФЛ объемного и нитевидных образцов проводились с использованием твердотельного ПЗС-детектора. Спектры свечения регистрировались в режиме накопления сигнала в диапазонах 290...380 нм для монокристалла и 300...650 нм для нановискеров. Возбуждение ФЛ осуществлялось лазерным излучением с длиной волны 263 нм и частотой следования импульсов 1 кГц. Измерения выполнялись в процессе охлаждения образца с последовательным термостатированием в четырнадцати контрольных точках для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: в диапазонах температур 295...150 К с шагом 50 К, 120...90 К с шагом 10 К, при 77 К, 70...10 К с шагом 20 К и при 6,5 К. Для образцов наноструктурного AlN термостатирование проводилось в трех контрольных точках — 295, 77 и 6,5 К.

Для сравнения и проверки достоверности полученных результатов спектры ФЛ для всех образцов были измерены также на флуоресцентном спектрометре Perkin Elmer LS55 при комнатной температуре. При этом использовались режимы флуоресценции для монокристалла и фосфоресценции для нановискеров с возбуждением ксеноновой лампой в полосе 263 нм. Для регистрации ФЛ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и нановискеров AlN в настоящей работе применялись дифракционные решетки 1200 линий/мм с максимумом 300 нм и 500 нм соответственно.

Экспериментальные результаты

На первом этапе работоспособность измерительного канала была протестирована путем регистрации спектров ФЛ анион-дефектного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые широко представлены в литературе [см. ссылки в 4, 6].

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости свечения ФЛ, измеренные в процессе охлаждения образца. Видно, что при понижении температуры интенсивность люминесценции возрастает, и положение максимума смещается в коротковолновую область. Ниже 77 К внешний вид измеренных кривых практически не меняется.

Наблюдаемая полоса обусловлена излучательной релаксацией F^+ -центров, имеет энергию максимума $E_{max} = 3,80$ эВ (326 нм) и полуширину $\omega = 0,33$ эВ при 77 К. Полученные параметры хорошо согласуются с результатами $E_{max} = 3,82$ эВ (325 нм) и $\omega = 0,34$ эВ независимых исследований [6], где свечение анионных центров возбуждалось фотонами с длиной волны 257 нм. Несущественные отличия могут быть

обусловлены различным генезисом люминесцирующих кислород-дефицитных дефектов: в наших образцах — ростовое происхождение, в работе [6] — в результате нейтронного облучения.

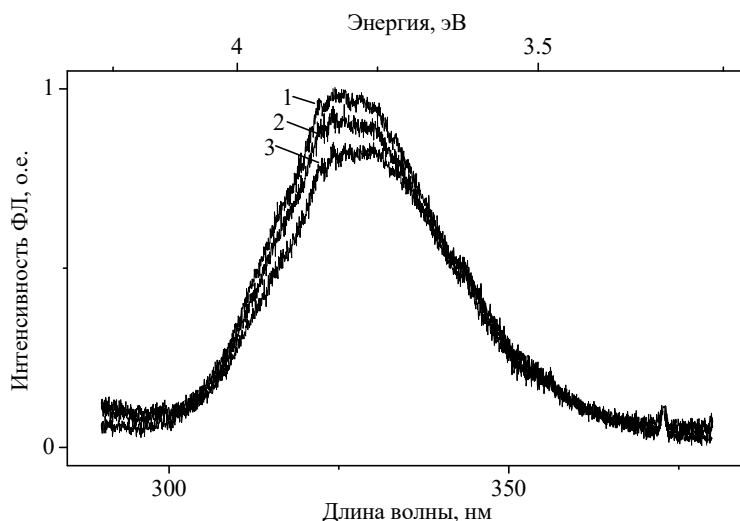


Рис. 2. Спектры ФЛ монокристалла α - Al_2O_3 , измеренные при различных температурах: 1 — 6,5 К; 2 — 100 К; 3 — 200 К

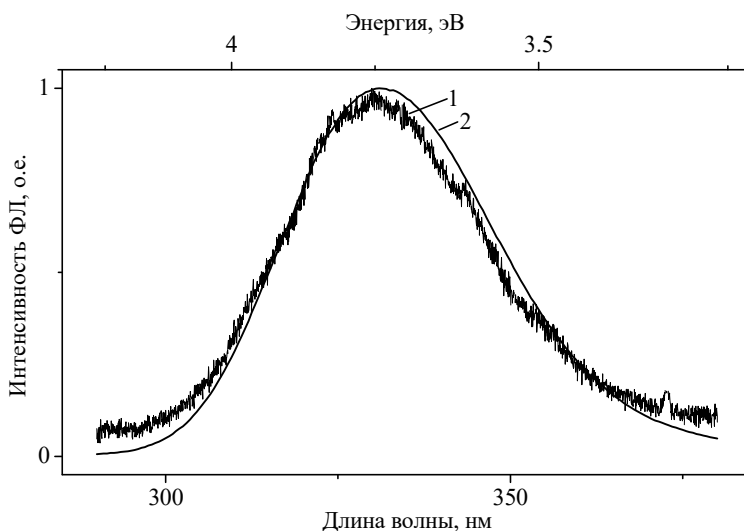


Рис. 3. Спектры ФЛ монокристалла α - Al_2O_3 , измеренные при комнатной температуре с использованием: 1 — разработанный модуль; 2 — спектрометр LS55

На рис. 3 представлено сравнение спектров свечения образца α - Al_2O_3 , полученных при комнатной температуре на разработанном модуле и спектрометре LS55. Видно, что кривые совпадают и по форме, и по положению пика. Наблюдаемые

несущественные отличия могут быть связаны, в частности, с разной плотностью возбуждения, спектральной шириной щели, чувствительностью детекторов и другими аппаратными особенностями измерительных трактов. Действительно, количественная оценка показала, что плотность мощности излучения лазера (200 мДж/см^2) почти в 300 раз превышает плотность мощности излучения ксеноновой лампы (720 мкДж/см^2), установленной в спектрометре LS55.

На рис. 4 представлены спектры свечения нитевидных образцов нитрида алюминия, полученные при разных температурах. Узкая полоса 527 нм относится ко второй гармонике возбуждающего лазера. Исследование нановискеров AlN показало, что в спектрах разрешаются три максимума с энергиями $E_{\text{max}} = 2,89$ (429 нм), $2,77$ (447 нм) и $2,66$ (467 нм) эВ (см. рис. 4). Ранее в наших работах была зарегистрирована широкая полоса свечения при изучении фото- и электролюминесцентных (ЭЛ) свойств нитевидного AlN на спектрометре LS55 при комнатной температуре [7, 8]. Отметим, что в [7] бесструктурная кривая, наблюдаемая при комнатной температуре и возбуждении 250 нм , была аппроксимирована тремя гауссовыми компонентами, в том числе с энергией максимума $E_{\text{max}} = 2,90 \text{ эВ}$ (428 нм) и полушириной $\omega = 0,43 \text{ эВ}$. При разложении спектров ФЛ в объемных монокристаллах AlN и спектров ЭЛ в нановискерах AlN также присутствовали близкие пики с $E_{\text{max}} = 2,77 \text{ эВ}$ (448 нм) [7] и с $E_{\text{max}} = 2,75 \text{ эВ}$ (451 нм) [8].

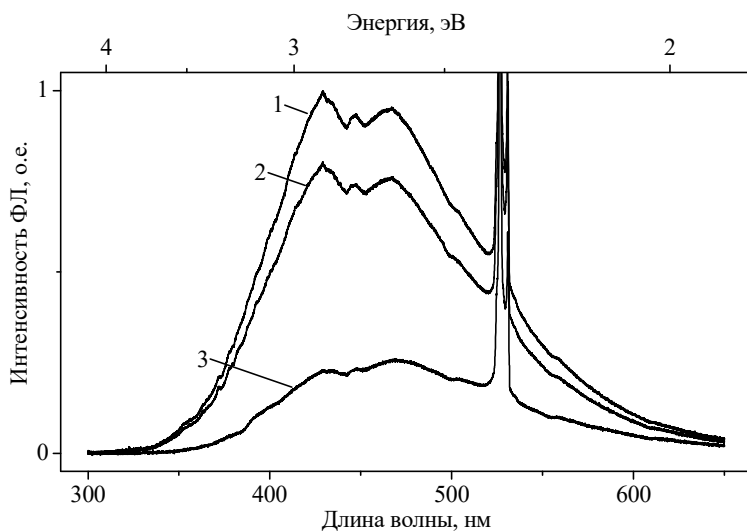


Рис. 4. Спектры ФЛ нановискеров AlN , измеренные при различных температурах:
1 — $6,5 \text{ К}$; 2 — 77 К ; 3 — 295 К

Таким образом, два спектральных максимума — $2,89$ (429 нм) и $2,77$ (447 нм) эВ — явно зарегистрированных в настоящей работе с использованием разработанного низкотемпературного канала, уже были селективированы ранее при численном анализе однородно уширенных люминесцентных зависимостей в разных

структурах нитрида алюминия. Необходимо отметить, что при охлаждении образцов до 6,5 К интенсивность ФЛ возрастает в четыре раза, и происходит перераспределение вкладов наблюдаемых спектральных компонент в результирующую эмиссию образца. Изложенные факты позволяют говорить о достоверности получаемых результатов и высокой чувствительности тестируемого модуля.

На рис. 5 представлено сравнение полученных кривых ФЛ при комнатной температуре. Видно, что регистрируемые спектры для анализируемых нановискеров AlN близки по форме. Однако, в случае измерения с использованием спектрометра LS55 пик несколько шире и отдельные максимумы при этом не разрешаются. Наблюдаемые отличия измеренных зависимостей могут быть связаны с различной плотностью возбуждения процессов ФЛ в наноструктурированных образцах, а также с аппаратными факторами, описанными выше.

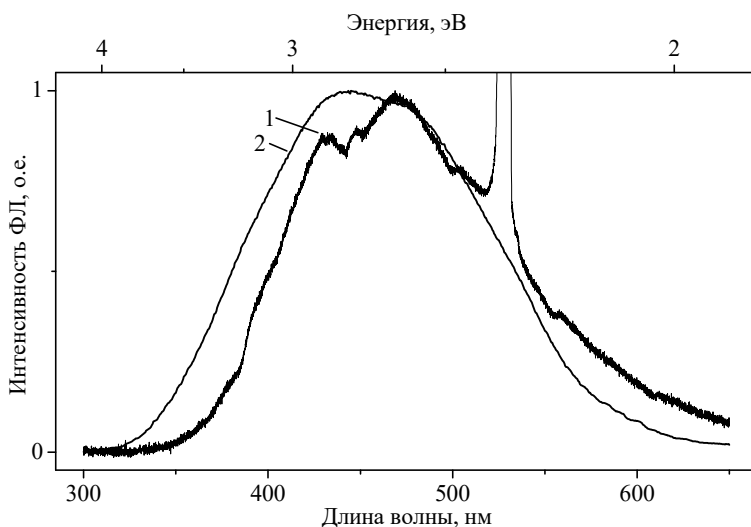


Рис. 5. Спектры ФЛ нановискеров AlN, измеренные при комнатной температуре с использованием: 1 — разработанного модуля; 2 — спектрометра LS55

Заключение

Разработана структурная схема и реализован измерительный канал на основе гелиевого криостата Janis CCS-100/204N для исследований процессов люминесценции широкозонных твердых материалов в различных структурных состояниях в диапазоне температур от 6,5 до 295 К. Продемонстрированы возможности созданной установки на примере измерений фотолюминесценции в анион-дефектном монокристалле α -Al₂O₃ и нановискерах AlN при лазерном возбуждении. Проведен сравнительный анализ регистрируемых спектров ФЛ для образцов α -Al₂O₃ и AlN при различных температурах с независимыми литературными данными и с результатами, полученными на серийном флуоресцентном спектрометре Perkin Elmer LS55.

В ходе тестирования показано, что полоса ФЛ, связанная с излучательной релаксацией F^+ -центров в кислород-дефицитном монокристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеет энергию максимума $E_{max} = 3,80$ эВ (326 нм) и полуширину $\omega = 0,33$ эВ при температуре 77 К. Полученные параметры находятся в хорошем согласии с известными данными. Обнаружено, что для нановискеров AlN в спектрах ФЛ разрешаются три максимума с энергиями $E_{max} = 2,89$ (429 нм), 2,77 (447 нм) и 2,66 (467 нм) эВ. Полоса 2,77 эВ (447 нм) ранее не наблюдалась в спектрах фотолюминесценции нановискеров AlN, однако присутствовала в объемных монокристаллах AlN и в спектрах электролюминесценции нитевидного AlN. Таким образом, разработанный измерительный канал позволяет получать достоверные данные о параметрах свечения твердотельных сред различной природы в широком температурном диапазоне и с высоким спектральным разрешением, а также может быть использован при выполнении поисковых научно-исследовательских работ фундаментальной направленности.

Литература

1. *Pelant I., Valenta J.* Luminescence Spectroscopy of Semiconductors. Oxford University Press, 2012. P. 560.
2. *Ronda C. (Eds.)*. Luminescence: From Theory to Applications. Wiley-VCH. 2008. P. 260.
3. *Гурвич А. М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: «Высшая школа», 1971. С. 336.
4. *Вохминцев А. С.* Термолюминесценция в полосе 2,4 эВ облученных анионодефектных монокристаллов оксида алюминия: дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.2007. Екатеринбург, 2009. С. 147.
5. Способ получения нитевидного нитрида алюминия: пат. 2106298 Рос. Федерация. № 96117062/02; заявл. 04.09.96; опубл. 10.03.98.
6. *Evans B. D., Stapelbroek M.* Optical Properties of the F^+ Center in Crystalline Al_2O_3 // Physical Review B. 1978. V. 8. № 12. P. 7089–7098.
7. *Vokhmintsev A. S., Weinstein I. A., Chaikin D. V., Spiridonov D. M., Afonin Yu. D.* Photoluminescence Characterisation of AlN Nanowhiskers // Functional Materials. 2014. V. 21. № 1. P. 21–25.
8. *Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А., Чайкин Д. В., Федоров М. Д., Афонин Ю. Д.* Синяя электролюминесценция нановискеров AlN // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 7. С. 53–61.