

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Ткачев В. Д., Шпило В. Б., Зайцев А. М.

В моно- и поликристаллическом кубическом нитриде бора (β -BN) обнаружено три оптически активных дефекта. Анализ температурных зависимостей интенсивности, полуширины и энергетического сдвига узкой бесфононной линии 1.76 эВ (центр GS-1) позволил интерпретировать наблюдаемые спектры катодолюминесценции как оптический аналог эффекта Мессбауэра. Сравнение полученных результатов с известными данными для монокристаллов алмаза позволило предположить, что обнаруженный центр GS-1 представляет собой вакансию азота. Сделан вывод о применимости оптических спектров мессбауэровского типа для анализа структурного совершенства кристаллической решетки β -BN.

В литературе практически отсутствуют сведения о люминесцентных свойствах кубического нитрида бора (β -BN), являющегося широкозонным полупроводником группы $A^{III}B^V$. Известна работа [1], в которой из анализа фотопроводимости определен локальный примесный уровень $E_c - 2.5$ эВ, а по спектрам термолюминесценции — уровень рекомбинации $E_c - 2.0$ эВ. По результатам оптического поглощения в [2] приводится значение ширины запрещенной зоны $E_g = 6.4 \pm 0.5$ эВ. Исходя из имеющихся параметров, следует ожидать, что β -BN является одним из наиболее перспективных материалов для создания приборов, способных работать в экстремальных условиях, например при высоких температурах. Большая ширина запрещенной зоны и наличие примесных центров в заметной концентрации допускают применения этого материала для создания оптических излучателей в широком диапазоне спектра (вплоть до ультрафиолета). Следует указать при этом на высокое значение теплопроводности ($\sim 200 \div 400$ Вт/м·К) и большую величину температуры Дебая ($\sim 1700 \div 1900$ К).

Однако значительные трудности в получении достаточно совершенных и крупных монокристаллов β -BN сдерживают как проведение широких экспериментов, так и практическое применение. Не всегда удается получить и поликристаллический полупроводниковый нитрид бора с воспроизводимыми параметрами. Исследования затрудняются и проблемой получения хороших омических контактов.

В свете вышеизложенного нам представлялось целесообразным провести комплексное исследование свойств β -BN путем применения такой перспективной бесконтактной оптической методики, как изучение спектральных зависимостей катодолюминесценции. Опыт работы с кристаллами кремния и алмаза позволял надеяться разработать люминесцентный метод анализа степени совершенства получаемых нами кристаллов β -BN.

Спонтанное образование, рост и спекание между собой кристаллов кубического нитрида бора проводились в области термодинамической устойчивости β -BN. В качестве исходного продукта синтеза использовался гексагональный нитрид бора (α -BN), соотношение атомов бора и азота в котором было близко к стехиометрическому составу. Для устранения возможной диффузии примесей из контейнера и нагревательного элемента [3] реакционная шихта окружалась защитной оболочкой из тугоплавкого материала, который, по данным активационного анализа, практически не диффундировал в шихту при высоких дав-

лениях и температурах. При этом обеспечивалось проведение синтеза β -BN в условиях, близких к изотермическим. Продукты синтеза (высокотекстурированные поликристаллы либо монокристаллы β -BN) обладали высокой плотностью (3.46—3.48 г/см³), близкой к теоретической. Для исследования катодолюминесценции из полученных поликристаллов β -BNготавливались прямоугольные параллелепипеды, грани которых подвергались металлографической полировке. В случае использования монокристаллов исследования проводились на грани (111).

Изучение спектральных зависимостей катодолюминесценции проводилось в интервале температур 80—300 К. Энергия возбуждающих электронов при плотности

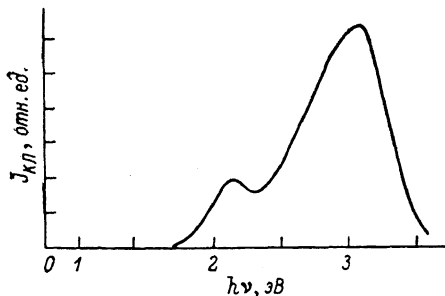


Рис. 1. Спектр катодолюминесценции α -BN при 80 К.

тока до 10 мА/мм² варьировалась в пределах от 5 до 20 кэВ, что позволяло снимать спектры примесного излучения на глубине до 3.0 мкм. В экспериментах было установлено, что поликристаллический β -BN обладает довольно интенсивной голубой катодолюминесценцией, обусловленной широкой бесструктурной полосой испускания с максимумом вблизи 3.1 эВ. Эта же широкая полоса излучения и менее интенсивная 2.16 эВ обнаруживаются и в некоторых

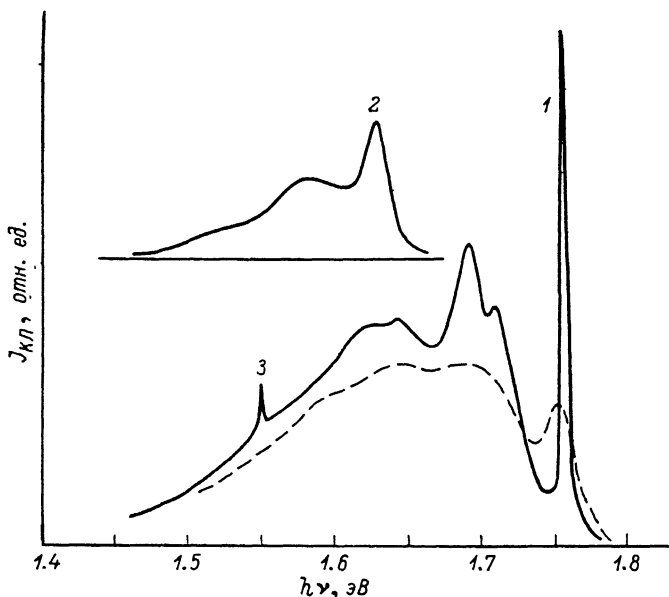


Рис. 2. Спектры катодолюминесценции центров GC-1 (1), GC-2 (2), GC-3 (3). Сплошная кривая — при 80, штриховая — при 300 К.

образцах исходного гексагонального α -BN (рис. 1). Сразу отметим, что интенсивность широких полос люминесценции и их форма сильно зависят от структурного совершенства как гексагонального, так и кубического нитрида бора. В инфракрасной области спектра были обнаружены три узкие бесфононные линии, которые по мере уменьшения энергии и убывания интенсивности обозначим GC-1 (1.76 эВ), GC-2 (1.63 эВ) и GC-3 (1.55 эВ). Характерной особенностью всех узких линий является наличие сопровождающей их фононной структуры, которая наиболее четко выражена для линии 1.76 эВ (рис. 2). Центр GC-1 проявляется практически во всех исследованных поликристаллических и монокристаллических образцах. Его интенсивность и четкость фононной структуры сильно зависят от методики получения материала. Линии 1.63 и 1.55 эВ наблю-

дались лишь в отдельных образцах, в которых, как правило, наиболее интенсивной была и линия 1.76 эВ. Поскольку механизм излучательной рекомбинации на всех трех центрах естественно предположить одинаковым (как это имеет место в кристаллах кремния и алмаза), то наиболее подробно исследовался центр GC-1 (1.76 эВ). Ширина бесфононной линии обнаруженных центров при температуре 80 К в некоторых наиболее совершенных кристаллах составляла 3–4 мэВ. Характер температурных зависимостей энергетического сдвига линии и ее полуширины (рис. 3), а также отношение интенсивности бесфононной линии к интенсивности фононного крыла, соответствующее фактору

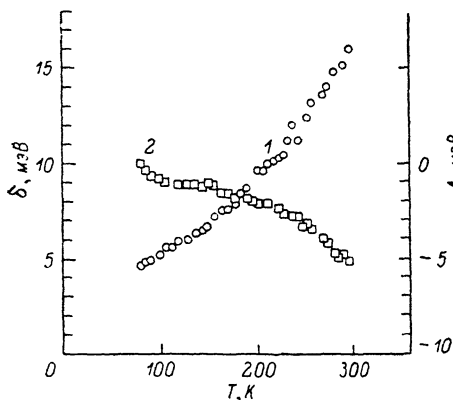


Рис. 3. Температурная зависимость полуширины (1) линии 1.76 эВ и ее энергетического сдвига (2).

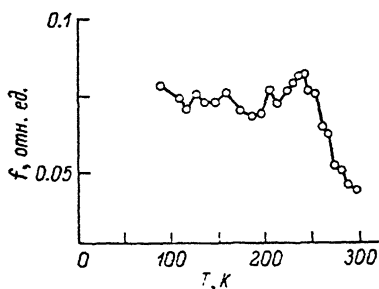


Рис. 4. Температурная зависимость отношения f интенсивности бесфононной линии ($J_{\text{бфл}}$) к интенсивности фононного крыла ($J_{\text{ф}}$).

Дебая—Валера (рис. 4), позволяют предполагать, что имеет место оптический аналог эффекта Мессбауэра. Правомерность подобной интерпретации подтверждается сравнением приведенных результатов с данными, полученными нами для кристаллов кремния [4] и алмаза [5]. Исходя из сопоставимости ряда основных физических параметров (см. таблицу), мы считаем целесообразным провести рассмотрение оптических и других полупроводниковых свойств кубического нитрида бора в сравнении с аналогичными данными, полученными нами для кристаллов алмаза. Так, практически во всех кристаллах природного алмаза наблюдается хорошо изученная интенсивная линия люминесценции 1.68 эВ (центр GR-1), обусловленная нейтральной вакансией [5]. Сравнение спектров центров GC-1 в β -BN и GR-1 в алмазе дано на рис. 5. Наблюдаемое сходство

Основные физические параметры кубического нитрида бора и алмаза

Вещество	Параметр решетки $a \cdot 10^8$, м	Плотность теоретическая, г/см ³	Теплостойкость, К	Микротвердость, ГПа	Температура Дебая, К	E_g , эВ	Электронный переход на вакансионном центре, * эВ	Локальный фонон (вакансионный), * мэВ		Собственные фононы, * мэВ	
								64	70	TO	LO
КНБ	3.645	3.48	1500—1700	58.9 ÷ 98.0	1700—1900	~ 6.0	1.76	47	64	129	163
Алмаз	3.57	3.51	1100	86.5 ÷ 98.0	1860	5.46	1.68	42 (46)	70	141	163

Примечание. * Данные настоящей работы.

спектров, сравнимость ряда характеристик кристаллов алмаза и нитрида бора (включая значение ширины запрещенной зоны и величину межатомных связей в кристаллах) должны свидетельствовать о схожести поведения однотипных центров в обоих материалах. Действительно, оптические свойства центров GC-1 и GR-1 во многом совпадают. Это может служить основанием для предположения и об одинаковой их структуре и природе. Факт наблюдения спектров люминесценции типа оптического аналога эффекта Мессбауэра, обладающих локальными фононами сравнимых энергий, свидетельствует о том, что оба

центра точечные. Относительно большая величина температурной мягкости центра GC-1 ($S_T \approx 4 \cdot 10^{-2}$ мэВ/К), сходная с величиной S_T для центра GR-1 в алмазе, также указывает на близкое значение силовых постоянных в обоих дефектах. Продолжая эти рассуждения, логично предположить, что центр GC-1 аналогично центру GR-1 есть дефект вакансионного типа и, возможно, представляет собой изолированную вакансию азота. О схожести величины электрон-фононной связи в обоих дефектах говорит и сопоставимость величин фактора Дебая—Валера. Немонотонный характер для f центра GC-1 (рис. 4) весьма интересен и может быть связан с наличием процесса термической активации

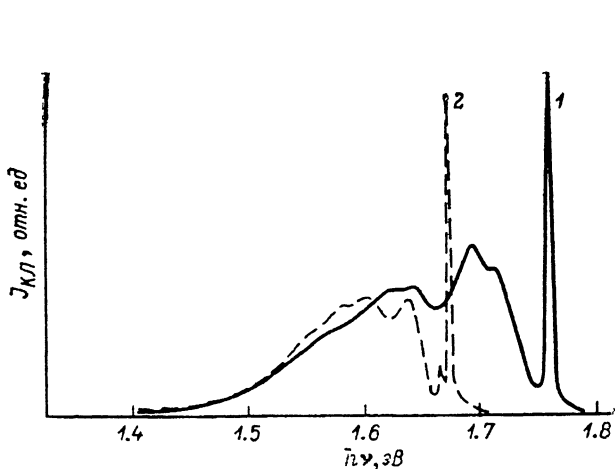


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции β -BN (GC-1) (1) и алмаза (GR-1) (2) при 80° К.

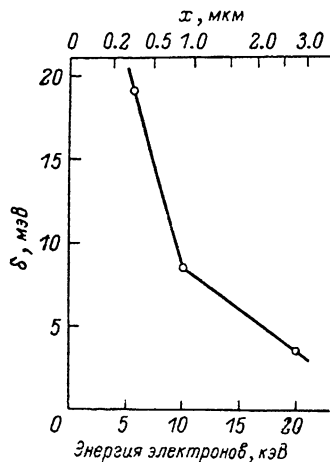


Рис. 6. Зависимость полуширины бесфононной линии центра GC-1 от глубины возбуждения люминесценции.

электрон-фононного взаимодействия. Отметим, что подобная температурная зависимость фактора Дебая—Валера не свойственна монокристаллическому алмазу и, возможно, является в случае β -BN проявлением его поликристаллическости. Действительно, термоактивационные процессы в электрон-фононном взаимодействии наблюдались и в алмазе после ионной имплантации, приводящей к созданию сильно дефектных слоев. Подтверждением наличия значительных неоднородностей, порождающих значительные упругие напряжения, является наблюдаемая зависимость полуширины бесфононной линии центра GC-1 от глубины возбуждения люминесценции (рис. 6).

Таким образом, в работе, очевидно, впервые обнаружен ряд оптически активных дефектов (центров) в кубическом полупроводниковом нитриде бора. Мессбауэровский тип наблюдаемых спектров для трех различных центров указывает на точечный характер дефектов и наличие значительного электрон-фононного взаимодействия. Отметим, что интенсивность, энергетическое положение и полуширина бесфононной линии 1.76 эВ могут служить хорошим показателем совершенства получаемых кристаллов нитрида бора.

Л и т е р а т у р а

- [1] Halperin A., Katzir A. — J. Phys. Chem. Sol., 1975, v. 36, p. 89—93.
- [2] Chrenko R. M. — Sol. St. Commun., 1974, v. 14, p. 511—515.
- [3] Шипило В. Б., Гамеза Л. М., Гусева И. П., Леушкина Г. В., Шпшонок Н. А., Ахметова Е. И., Кудельская Н. Д., Колосов В. А. Исследование кристаллизации кубического нитрида бора в присутствии кремния. — Сверхтвердые материалы, 1981, № 3, с. 5—8.
- [4] Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В. Излучательная рекомбинация на радиационных нарушениях структуры в кремнии. — ФТП, 1967, т. 1, в. 3, с. 353—358.
- [5] Gippius A. A., Vavilov V. S., Zaitsev A. M., Zhakupbekov B. S. — Physica, 1983, v. 116B, p. 187—192.