

# Новые данные о радиационных центрах RC из фотолюминесцентных исследований кубического нитрида бора, облученного электронами „припороговых“ энергий

© Е.М. Шишонюк, J.W. Steeds\*

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия  
E-mail: shishonok@ifftp.bas-net.by

\* Bristol University, Bristol, Great Britain

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 октября 2003 г.)

Представлены новые данные о радиационных центрах серии RC из исследований фотолюминесценции монокристаллов кубического нитрида бора, облученных электронами с энергией в интервале 150–300 eV и отожженных в вакууме в интервале 400–800 °C. Обнаружены изменения тонкой структуры бесфононных линий (БФЛ) центров при достижении электронами облучения „пороговой“ энергии и под влиянием отжига. Эти изменения, возможно, связаны с откликом вакансий, как структурного элемента дефектов RC, на одноосные разнонаправленные напряжения. Тонкая структура БФЛ центра RC3 менее чувствительна к „пороговому“ эффектам и легче релаксирует с отжигом по сравнению с центрами RC1 и RC2. Получены новые данные о тонкой структуре фононных крыльев, сопровождающих БФЛ центров RC, связанной со взаимодействием соответствующих электронных переходов с решеточными фононами с энергией 0.1–0.125 eV.

Работа поддержана грантом Royal Society Fellowship (2001).

## 1. Введение

Кубический нитрид бора (cBN) хорошо известен как широкозонный полупроводник, ближайший аналог алмаза, превосходящий последний по многим характеристикам, в том числе химической стойкости, способности эмитировать электроны и формировать материал обоих типов проводимости. Кубический нитрид бора обладает высокой радиационной стойкостью, превышающей стойкость алмаза. Поэтому его можно использовать для изготовления устройств, работающих в условиях повышенной радиации. Но, к сожалению, до сих пор свойства этого материала остаются изученными недостаточными.

Исследования влияния облучения электронами с энергией 4.5 MeV,  $\gamma$ -квантами и ионами на дефектную структуру кубического нитрида бора проводились ранее [1,2]. В спектрах катодолюминесценции (КЛ) облученного материала, независимо от качества образцов была зарегистрирована серия радиационных центров люминесценции RC с бесфононными линиями (БФЛ) при 545 nm — RC1, при 577 nm — RC2, при 624 nm — RC3. Природа центров была определена как пары Френкеля с различным взаимным расположением вакансий азота и междоузельных атомов азота. Температура полного отжига центров RC из спектров КЛ образцов cBN, облученных ионами и электронами, оказалась различной, и после облучения электронами, составляла порядка 1000 K. Там же было показано, что все бесфононные линии центров RC могут иметь дублетную форму, и только дублетную — в образцах, облученных ионами. Было установлено, что моделирование формы указанных дублетов тремя гауссианами дает наи-

лучшее совпадение с экспериментальными контурами. Причина расщепления БФЛ связывалась с эффектом Яна-Теллера.

Центр люминесценции RC4 был обнаружен в спектрах КЛ cBN только после облучения ионами и не был отнесен к упомянутой выше серии RC.

Центры RC2 и RC2–RC3 были зарегистрированы в спектрах КЛ поликристаллов [3] и граней (111) монокристаллов cBN [4] после их обработки давлением до 3.5 GPa.

В [5] исследовалось влияние облучения электронами „припороговых“ энергий (в диапазоне 150–300 keV) на фотолюминесценцию монокристаллического кубического нитрида бора. Был зарегистрирован новый радиационный дефект BN1 предположительно междоузельной природы с бесфононной линией центра люминесценции при 376.5 nm [5] и структурой полного спектра ФЛ, идентичной структуре спектра КЛ центра 3.188 eV в алмазе [6]. Образование дефектов BN1 в cBN наблюдалось после облучения материала электронами энергии 230 keV, равной порогу смещения собственных атомов.

Как результат исследований фотолюминесценции (ФЛ) кубического нитрида бора, облученного электронами „припороговой“ энергией, в настоящей работе представлены новые данные о структуре спектров люминесценции центров RC, которые могут быть полезны как с точки зрения фундаментального, так и практического интереса к cBN. Акцентируется внимание на различиях в формировании дефектной структуры cBN вследствие облучения материала электронами низких (150–300 keV) и высоких (4.5 MeV) энергий.

## 2. Экспериментальная часть

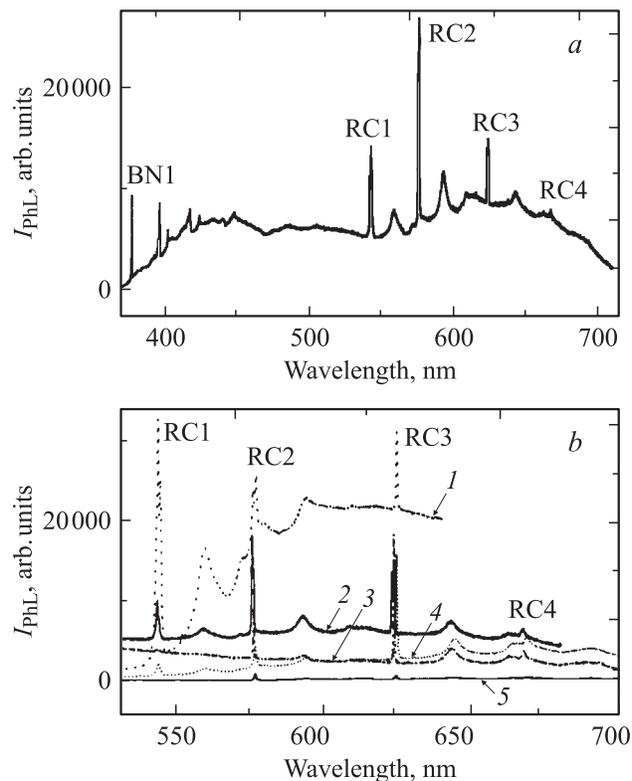
Спектры фотолюминесценции образцов кубического нитрида бора регистрировались на спектрометре RENISHAW-1000 при температуре  $T = 6\text{ K}$  с использованием гелиевого криостата и лазерного излучения с длиной волны  $488\text{ nm}$  в режиме дискретного сканирования заданной поверхности кристалла с последующим формированием „map“ — карты эксперимента, а также „line-scan“ — вдоль любого направления, пересекающего облученную и необлученную области поверхности образца, что создавало возможность в одном эксперименте исследовать необлученный и облученный материал.

Использовались прозрачные монокристаллы *c*BN размером  $200\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$ , синтезированные из гексагонального нитрида бора (*h*BN) в условиях высоких давлений и температур с использованием катализаторов, обеспечивающих в материале избыточное содержание бора и азота и соответственно светло-дымчатый и светло-желтый цвет. Облучение различных областей поверхности образцов монокристаллов электронами производилось непосредственно в электронном микроскопе Philips EM430 TEM в одном эксперименте электронами различных энергий (300, 230, 200, 170 и 150 keV) [5] при комнатной и гелиевой температурах (230 keV) с последующим отжигом образцов в вакууме в диапазоне температур  $400\text{--}800^\circ\text{C}$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

Установлено, что различия в системе радиационных оптически-активных дефектов кубического нитрида бора, облученного электронами „припороговых“ и высоких энергий, касаются не только преимущественного образования в материале тех или иных центров люминесценции, но и влияния на изменение параметров БФЛ центров RC, в том числе на положение их максимумов по энергии и структуру линий.

3.1. Образование дефектов RC. Установлено [5], что образования дефектов RC после облучения электронами низких энергий не наблюдается в монокристаллах *c*BN с избыточным содержанием азота. Представляется, что процесс компенсации вводимых радиацией дефектов, уже имеющимися в *c*BN (ввиду определенного отклонения от стехиометрии), позволяет объяснить отмеченные выше результаты эксперимента. Аналогичное явление наблюдалось при облучении алмаза электронами, когда центр люминесценции GR-1 мог регистрироваться в спектрах КЛ алмаза [7] только после достижения определенной дозы облучения или при повышении энергии электронов облучения с целью увеличения скорости введения радиационных дефектов. Так, при повышении энергии электронов облучения до  $4.5\text{ MeV}$  дефекты RC наблюдались во всех образцах *c*BN независимо от их качества.



**Рис. 1.** Спектр ФЛ области монокристалла кубического нитрида бора, облученной электронами энергии 230 keV (a); центры RC в спектрах ФЛ *c*BN, зарегистрированные в областях кристалла, облученных электронами энергии 300 (1), 230 (2), 200 (3), 170 (4) и 150 keV (5) (b).

Все центры серии RC (RC1–543.9, RC2–576.8, RC3–623.1, RC4–667.3 nm) были зафиксированы в спектрах ФЛ пяти областей кристалла с избыточным содержанием бора, облученных электронами различных энергий (150, 170, 200, 250, 300 keV, дозой  $2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-2}$ ), однако, распределение по интенсивности БФЛ центров в спектрах каждой области и их положение по энергии являлось различным (рис. 1).

Связь между образованием дефектов RC и стехиометрией *c*BN подтверждает предположение о собственной природе дефектов, сделанное ранее [1,2,5].

На рис. 1, a представлен характерный спектр ФЛ области прозрачного монокристалла *c*BN с избыточным содержанием бора, облученного при комнатной температуре электронами энергии 230 keV. В спектре наблюдаются бесфонные линии центров BN1, RC1, RC2, RC3, RC4 и сопровождающие их фонные крылья.

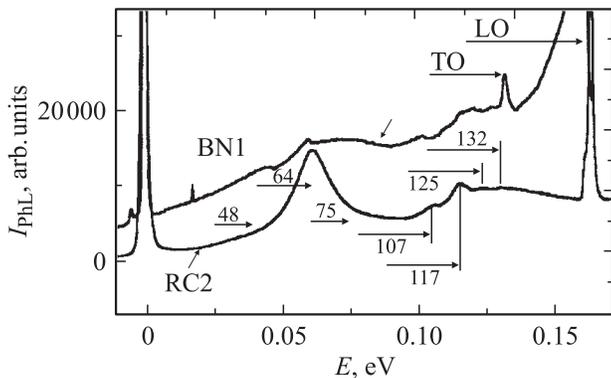
Центр RC4 в настоящей работе в спектре ФЛ зафиксирован после облучения кубического нитрида бора при комнатной температуре электронами с энергией в диапазоне 150–230 keV, что расходится с данными КЛ [2]. Центр не наблюдался в спектрах ФЛ образцов *c*BN, облученных электронами низких энергий при гелиевых температурах и электронами энергии 300 keV при комнатной температуре, что может быть следствием

различий в структуре дефектов RC1–RC3 и RC4 или их стабильности. Особенностью центра является слабая интенсивность его БФЛ.

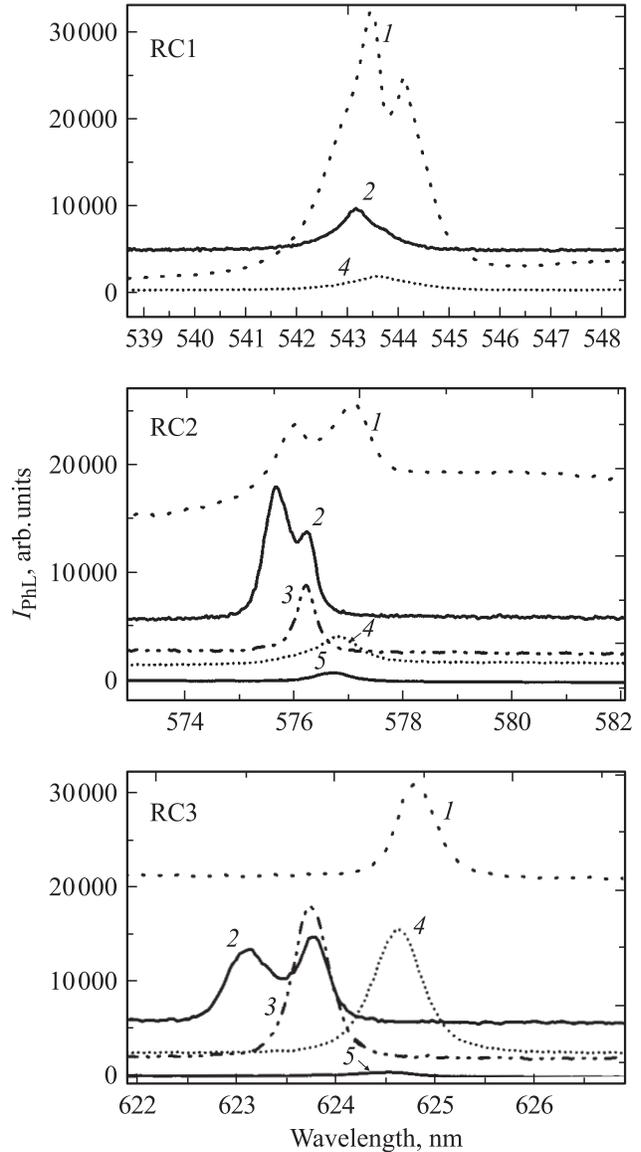
3.2. Структура фоновых крыльев, сопровождающих БФЛ центров RC. Использование спектрометра Renishaw 1000 позволило более детально разрешить и проанализировать структуру спектра фотолюминесценции центров RC по сравнению с полученными ранее данными катодолуминесценции.

Было обнаружено [2], что электронные переходы на центрах RC1–RC4 взаимодействуют с фоном энергии 64 meV, предположительно локализующимся на вакансии азота. В настоящей работе установлено, что структура фоновых крыльев, сопровождающих БФЛ всех RC центров, является идентичной, однако, более сложной, чем предполагалось ранее. Каждая из четырех БФЛ сопровождается фоновым крылом, состоящим из двух широких полос, а полосы также имеют структуру (на рис. 2 для примера представлен спектр центра RC2). Выявленная структура первой полосы каждого из четырех фоновых крыльев позволила определить наряду с фоном 64 meV энергии менее эффективно взаимодействующих с электронными переходами RC фононов, равными 47–48 и 71–75 meV. Заметим, что электронные переходы на центрах GC-1 и GC-2 (вакансии азота и бора, связанные с одним и тем же дефектом неизвестной природы [8]) взаимодействуют с фоном энергии 48 meV наряду с фонами 64 и 56 meV соответственно.

Вторая полоса в фоновых крыльях, сопровождающих БФЛ всех центров RC имеет тонкую структуру, которая по-разному разрешена от образца к образцу. На рис. 2 наряду со спектром RC2 приведен спектр БФЛ центра BN1 с сопровождающим фоновым крылом (первая реплика) [5], где отсчет энергии ведется от максимума БФЛ каждого центра, как от нуля. Из рисунка видно, что тонкие структуры спектров в энергетическом интервале 0.1–0.125 eV хорошо коррелируют друг с другом.



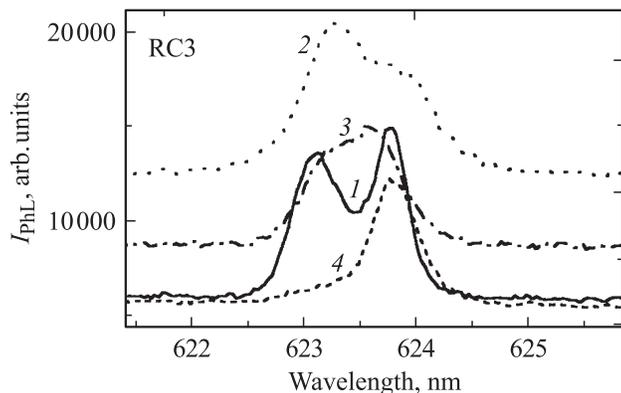
**Рис. 2.** Спектры ФЛ центров BN1 (первая реплика) и RC2 с отсчетом энергии от максимума БФЛ как от нуля. Энергии фононов указаны в meV.



**Рис. 3.** БФЛ центров RC1–RC3 в спектрах ФЛ областей монокристалла cBN, облученных энергиями 300 (1), 230 (2), 200 (3), 170 (4) и 150 keV (5).

Фоновое крыло БФЛ центра BN1 в высокоэнергетической его части с большой долей вероятности может воспроизводить часть кривой плотности состояний фононов кубического нитрида бора с тонкой структурой, элементы которой соответствуют точкам сингулярности кривой, как это наблюдалось на аналоге центра BN1, центре 3.188 eV в спектре люминесценции алмаза [6]. Можно сделать вывод, что электронные переходы на центрах RC достаточно эффективно взаимодействуют с колебаниями энергии 100–125 meV, которые с большой долей вероятности являются решеточными.

Отжиг монокристаллов в диапазоне 400–800°C не изменил структуры фоновых крыльев, сопровождающих БФЛ центров RC.



**Рис. 4.** БФЛ центра RC3 в спектре ФЛ области монокристалла *c*BN, облученной электронами энергии 230 keV (1), и вследствие отжига при температурах 400 (2), 650 (3) и 800°C (4).

3.3. Структура БФЛ центров RC. В настоящей работе установлено, что БФЛ центров RC имеют структуру, чувствительную к энергии облучающих электронов и температуре отжига *c*BN.

БФЛ центров RC в форме дублетов в спектрах фотолюминесценции *c*BN фиксируются при облучении *c*BN электронами уже „припороговых“ энергий в отличие от КЛ, что, возможно, связано с различиями в возбуждении центров RC методами ФЛ и КЛ, как это наблюдалось для центра GR-1 в алмазе [9]. Однако наблюдается связь между расщеплением БФЛ и величиной энергии электронов облучения исследованного диапазона (рис. 3). С ее ростом от 150 до 200 keV (дефекты BN1 не образуются или образуются неэффективно) БФЛ в виде видимых синглетов, центров RC2, RC3 и RC4 смещаются в область высоких энергий на 2.3 (RC2) и 2.2 meV (RC3). Облучение электронами энергии 230 keV (дефекты BN1 образуются эффективно) приводит к отщеплению от БФЛ RC2 и RC3 более широкой высокоэнергетической компоненты, отстоящей в обоих случаях от низкоэнергетической компоненты на 2.1 meV. БФЛ центра RC1, не испытывая заметного смещения, приобретает вторую компоненту ( $\Delta = 1.9$  meV) при той же энергии облучающих электронов. С дальнейшим ростом энергии электронов до 300 keV (дефекты BN1 уже не образуются) наблюдается общая тенденция смещения по энергии БФЛ всех центров RC в низкоэнергетичную область. Отжиг облученного электронами „пороговой“ энергии (230 keV) монокристалла *c*BN при 400°C приводит к уширению всех БФЛ и сглаживанию их структуры, не изменяя положения по энергии максимумов компонент. Последующая термообработка при 650°C суживает БФЛ по сравнению с исходными профилями, сближая максимумы компонент. Отжиг при 800°C приводит к расщеплению БФЛ RC1 с увеличением энергетического интервала между компонентами, а компоненты БФЛ RC2 и RC3 перераспределяются по интенсивности в пользу низкоэнергетической компоненты (на рис. 4 для

примера приведена БФЛ RC3). Не отмечается значительного уменьшения интенсивности БФЛ всех центров RC вследствие отжига при 850°C, как сообщалось об этом ранее.

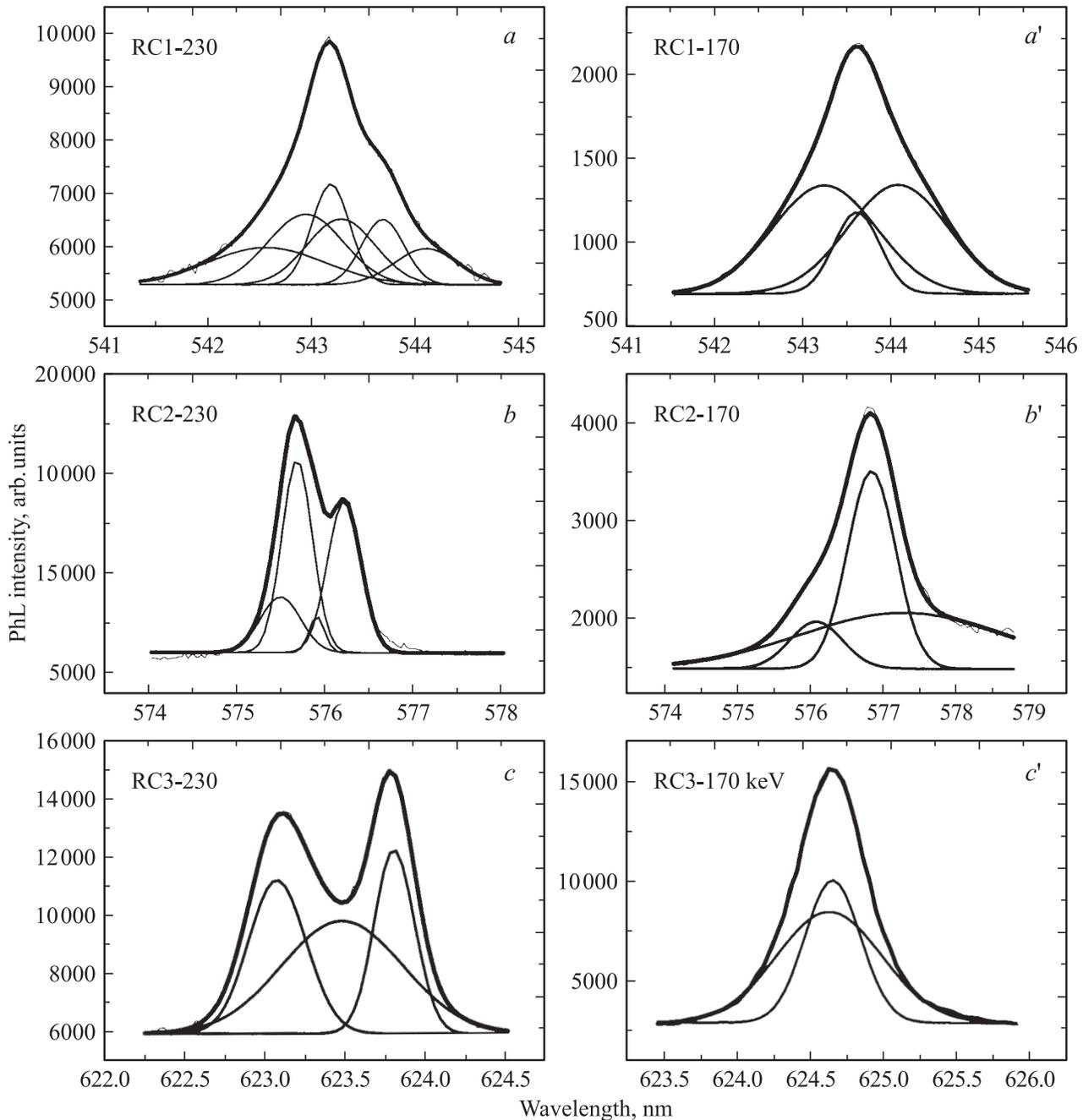
Отметим, что присутствие в спектрах БФЛ только низкоэнергетических компонент (RC2, RC3) характерно для спектров областей кристалла, облученных электронами с энергией ниже или выше „пороговой“ (в отсутствие дефектов BN1), а также после отжига кристаллов при температуре 800°C.

С учетом наблюдаемой асимметрии БФЛ всех центров RC дополнительно к их дублетной форме мы провели тщательный анализ тонкой структуры БФЛ путем их разложения на компоненты с использованием компьютерной программы „ORIGIN 5“. Оптимальным результатом разложения считался вариант, обеспечивающий минимальную ошибку  $\Delta I$  при совмещении расчетного и экспериментального контуров БФЛ и минимально возможное количество компонент разложения для данного профиля линии.

Порядок разложения БФЛ RC (6,4,3,2) зависел от центра, энергии электронов и температуры отжига (рис. 5). БФЛ центра RC1 в спектрах ФЛ после облучения электронами энергии 300 и 230 keV разлагается на 6 компонент и на 3 с уменьшением энергии облучающих электронов до 170 и 150 keV и вследствие отжига при 650–800°C. С уменьшением энергии облучения от 300 до 230 и 170 keV БФЛ центра RC2 разлагается на 4, 4 и 3 компоненты, а вследствие отжига при  $T = 400, 650$  и 800°C — на 4, 3 и 3 компоненты соответственно. Число компонент разложения БФЛ RC-3 с уменьшением энергии облучения от 230 до 200 и 170 keV составляет 3, 2 и 2. Отжиг образцов, облученных электронами с энергией 230 keV при 400, 650 и 800°C, выявляет тонкую структуру БФЛ RC-3 с количеством компонент 3, 3 и 2 соответственно.

## 4. Обсуждение

Многие дефекты обладают более низкой симметрией, чем симметрия занимаемой ими позиции в идеальном кристалле. Последнее может быть вызвано спонтанной дисторсией (эффект Яна–Теллера), приводящей к более устойчивой конфигурации дефекта с понижением его симметрии. „Пониженная“ группа симметрии является подгруппой исходной группы. Например, в решетке алмаза группа симметрии  $T_d$  (вакансия GR1) переходит в свою подгруппу  $D_{2d}$  (тетрагональная),  $C_{2v}$  (ромбическая) или  $C_{3v}$  (тригональная). Как следствие дисторсии наблюдается расщепление вырожденных электронных состояний дефекта в соответствии с типом дисторсии или смещение соответствующих им энергетических уровней. Смещение электронного уровня служит мерой величины дисторсии [10].



**Рис. 5.** Экспериментальные и расчетные контуры БФЛ центров RC1 ( $aa'$ ), RC2 ( $bb'$ ), RC3 ( $cc'$ ) в спектрах ФЛ областей монокристалла  $c$ BN, облученных электронами энергии 230 ( $ac$ ) и 170 keV ( $a'c'$ ). Компоненты разложения гауссовой формы представлены тонкими линиями.

Для тетрагональной дисторсии расщепление является аналогичным действию на дефект симметрии  $T_d$  одноосного напряжения в направлении  $\langle 100 \rangle$ , для тригональной — в направлении  $\langle 111 \rangle$ , для ромбической — в направлении  $\langle 110 \rangle$ .

Каждая из упомянутых групп симметрий характеризуется электронными состояниями, отличными от вырожденных основного и возбужденного состояний группы симметрии  $T_d$ . Например, для ромбической дисторсии

вакансии GR1 основное состояние  $E$  двукратно вырождено, а возбужденное состояние  $T_2$  вырождено трехкратно, в то время как для тетрагональной и тригональной дисторсии возбужденное состояние  $T_2$  двукратно вырождено [11]. В первом случае тонкая структура БФЛ (GC1) представляет собой секстет линий, а во втором случае — их квартет, что и наблюдалось в спектрах поглощения и катодолуминесценции алмаза [9,11].

Кроме эффекта Яна–Теллера любой дефект в кристалле может испытывать влияние других, распределенных в решетке случайным образом. В этом случае наблюдается уширение БФЛ, формируемой электронными переходами между вырожденными, но нерасщепленными основным и возбужденным состояниями дефекта в конфигурации, соответствующей, например, группе симметрии  $T_d$ . Две компоненты разложения БФЛ RC3 (рис. 5,  $c'$ ) с различной полушириной с максимумами при одной и той же энергии, а также сильное уширение всех БФЛ в спектре ФЛ  $c$ BN вследствие отжига монокристаллов при 400°C (кривая 2 на рис. 4) подтверждают приведенные выше соображения.

Анализ структуры БФЛ центров RC вакансионной природы, известные данные о вакансионном дефекте  $V^\circ$  (GR1) в облученном алмазе, идентичность кристаллических решеток алмаза и кубического нитрида бора позволили сделать некоторые выводы, касающиеся радиационных центров в кубическом нитриде бора.

Тонкая структура БФЛ центров RC претерпевает изменения, когда энергия электронов облучения достигает „пороговой“ величины, достаточной для смещения из своих узлов собственных атомов на расстояния, меньшие, чем параметр кристаллической решетки  $c$ BN. Вакансия в позиции симметрии  $T_d$ , как элемент структуры дефектов RC, различным образом (в том числе в зависимости от зарядности), откликается на возникающие в решетке  $c$ BN направленные или одноосные напряжения, что может рассматриваться как проявление различного типа дисторсий вакансии (или другого дефекта в замещающей позиции) [10]. По аналогии с алмазом [11], линия RC1 может представлять собой секстет линий, когда вакансия понижает свою симметрию до ромбической, находясь в направлениях  $\langle 110 \rangle$ -типа от источника возмущения. Расщепление БФЛ RC2 на четыре компоненты может произойти при понижении симметрии вакансии  $T_d$  до тетрагональной или тригональной, если она находится от источника возмущения в направлениях  $\langle 100 \rangle$ - и  $\langle 111 \rangle$ -типов соответственно. Вероятно, что источником возмущения, понижающим симметрию вакансии в составе дефектов RC, может быть соседний с вакансией другой элемент структуры этих дефектов.

В случае „невозмущенной“ вакансии симметрии  $T_d$  соответствующие БФЛ должны были бы представлять линии-синглеты. Триплетная структура БФЛ RC1 и RC2, фиксируемая после облучения  $c$ BN „допороговыми“ электронами, и RC3, фиксируемая „пороговыми“, может свидетельствовать о расщеплении дважды вырожденного основного состояния дефектов симметрии  $T_d$  и о совокупности влияния на центры напряжений, распределенных в  $c$ BN случайным образом. Изменение тонкой структуры БФЛ в результате „пороговых“ эффектов позволяет отследить конечный результат воздействия направленных напряжений на вакансию в составе дефектов RC. Судя по числу компонент разложения БФЛ,

вакансия, входящая в центр RC3, менее всех центров RC подвержена влиянию „пороговых“ и „допороговых“ напряжений.

Отжиг при температурах 650–800°C приводит к релаксации „порогового“ состояния центров RC до „допорогового“, причем центр RC3 в этом смысле является наиболее мобильным (рис. 4).

При энергии электронов 4.5 MeV за счет вторичных смещений напряжения в материале распределяются случайным образом, и как следствие может образовываться вся серия „невозмущенных“ дефектов RC, положение БФЛ которых является низкоэнергетичным. Они либо не расщепляются, либо их форма моделируется только триплетом гауссианов [2].

## 5. Выводы

1) Центры RC1–RC4 могут быть образованы в  $c$ BN в результате облучения материала электронами припороговых энергий (в катодолюминесценции RC4 регистрируется только после облучения ионами).

2) БФЛ центров RC в спектрах ФЛ  $c$ BN, облученном электронами припороговых энергий, могут быть дублетными, в отличие от спектров КЛ, где БФЛ дублетными не являются.

3) Энергия электронов облучения влияет на положение БФЛ центров RC1–RC4; самое длинноволновое фиксируется при энергии облучающих электронов выше „пороговой“.

4) Электронные переходы RC эффективно взаимодействуют с фононом 64 meV и решеточными фононами энергии 0.1–0.125 eV; неэффективно взаимодействие с фононами 48 и 75 meV.

5) БФЛ центров RC1–RC3 имеют тонкую структуру, претерпевающую изменения по достижении электронами облучения „пороговой“ энергии, наличие и изменение которой могут быть связаны с понижением симметрии вакансии, как структурного элемента дефектов RC, под действием направленных напряжений (RC1 — до ромбической —  $\langle 110 \rangle$ ; RC2–RC3 — до тетрагональной или тригональной —  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ), источником которых может быть соседний с вакансией элемент структуры дефектов RC. Указанные предположения могут оказаться полезными при моделировании структуры дефектов RC.

6) Отжиг облученного электронами „пороговых“ энергий кубического нитрида бора при 650–800°C приводит к релаксации дефектной структуры материала и структуры БФЛ центров RC к „допороговому“ состоянию.

7) Тонкая структура БФЛ центра RC3 менее чувствительна к „пороговым“ и „допороговым“ эффектам и легче релаксирует с отжигом по сравнению со структурами БФЛ центров RC1 и RC2.

## Список литературы

- [1] A.M. Zaitsev, A.A. Melnikov, E.M. Shishonok, V.B. Shipilo. *Phys. Stat. Sol. A* **94**, 125 (1985).
- [2] А.М. Зайцев. Автореф. докт. дис. БГУ, Минск (1992).
- [3] V.B. Shipilo, E.M. Shishonok, A.M. Zaitsev, A.A. Malnikov, A.I. Olekchnovich. *Phys. Stat. Sol. (a)* **108**, 431 (1988).
- [4] В.Б. Шипило, Е.М. Шишонок, А.М. Зайцев, Н.Г. Аниченко, Л.С. Унярха. *Неорган. материалы* **26**, 8, 1651 (1990).
- [5] E.M. Shishonok, J.W. Steeds. *Diamond and Related Materials* **11**, 10, 1774 (2002).
- [6] A.M. Zaitsev. *Phys. Rev. B* **61**, 19, 12 909 (2000).
- [7] C.D. Clark, J. Walker. *Proc. R. Soc. (London) A* **334**, 241 (1973).
- [8] В.Б. Шипило, А.М. Зайцев, Е.М. Шишонок, А.А. Мельников. *ЖПС* **45**, 4, 601 (1986).
- [9] A.T. Collins. *Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 13, 2027 (1978).
- [10] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты.* Мир, М. (1985). 304 с.
- [11] G. Davies. *Proc. R. Soc. (London) A* **36**, 507 (1974).