

# Кажущаяся низкочастотная зарядовая емкость полупроводникового бора

© О.А. Цагарейшвили<sup>¶</sup>, Л.С. Чхартишвили, Д.Л. Габуния

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе,  
0160 Тбилиси, Грузия

(Получена 15 января 2008 г. Принята к печати 28 января 2008 г.)

Низкочастотная зарядовая емкость образцов полупроводникового бора оказывается в десятки раз больше по сравнению с геометрическим значением, рассчитываемым по размерам образца в предположении однородности материала. Объяснение наблюдаемому ступенчатому поведению температурной зависимости емкости можно найти на основе обобщенной барьерной модели неоднородного полупроводника, в рамках ее трехслойного варианта. Представляется, что планарные дефекты, характерные для реальных кристаллов бора, создают упругие напряжения, достаточно сильные для локального снижения проводимости. Кроме того, на границах подобных включений с относительно высокопроводящей матрицей также должны возникать низкопроводящие барьерные прослойки.

PACS: 72.80.Cw, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 61.72.Nn, 72.20.Fr

## 1. Введение

Основная —  $\beta$ -ромбоэдрическая модификация бора ( $\beta$ -В) относится к числу полупроводников, реальные образцы которых часто характеризуются „гигантскими“ значениями зарядовой емкости  $C$ , заметно превосходящими величину  $C_0$ , рассчитываемую по их геометрии и статической диэлектрической проницаемости материала  $\epsilon$ , когда напряжение прилагается между основаниями образца в форме прямой призмы или цилиндра  $C_0 = \epsilon_0 \epsilon S/d$ , где  $S$  — площадь электродов, а  $d$  — расстояние между ними. Из измеренной низкочастотной (НЧ) емкости, по аналогичной формуле  $C = \epsilon_0 \epsilon_{\text{эф}} S/d$ , пересчитывается эффективная (кажущаяся) диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{эф}}$ , так что отношение  $\epsilon_{\text{эф}}$  и  $\epsilon$  определяется отношением измеряемой и геометрической емкостей образца:  $\epsilon_{\text{эф}}/\epsilon = C/C_0$ .

В данной работе экспериментально изучены температурные зависимости НЧ диэлектрических свойств различных серий образцов  $\beta$ -В, в том числе наиболее чистых и совершенных, а результаты проанализированы в рамках обобщенной барьерной модели неоднородного полупроводника. Сделанные оценки приводят к выводу, что большие значения емкости реальных кристаллов  $\beta$ -В обусловлены наличием в них планарных дефектов, ведущих к неоднородностям по проводимости. В последнее время этой интересной научной проблеме не уделялось внимания. Что же касается более ранних данных, то они следующие.

Емкостные измерения [1], проведенные на частотах  $10^4$  и  $5 \cdot 10^5$  Гц для величины  $\epsilon_{\text{эф}}$  элементарного бора, дали значения 14 и 13, которые несколько завышены по сравнению с  $\epsilon \approx 10$ , характерной для бора  $\beta$ -ромбоэдрической структуры. Показатель преломления света вблизи края поглощения составлял 3.3, чему соответствует высокочастотная (ВЧ) диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\infty} \approx 9.9$ . Исследования [2] отражательной

способности  $\beta$ -В для волн длиннее 25 и короче 20 мкм дали значения  $\epsilon = 10.0 \pm 0.5$  и  $\epsilon_{\infty} = 8.4 \pm 0.4$ . Эта дисперсия представляется проявлением неэквивалентности атомов в необычно сложной элементарной ячейке  $\beta$ -В (с 105 регулярными узлами), что приводит к возникновению дипольного момента, снимающего запрет на однофоновые процессы оптического поглощения. Емкость образца, измеренного в работе [3], также совпадала с его геометрическим значением. Нельзя исключить, что в этом случае имелись загрязнения, способные нивелировать присущую материалу неоднородность по проводимости. Конденсаторным методом (в диапазоне частот  $10^6 - 10^7$  Гц) и по спектру оптического отражения  $\beta$ -В в [4] были найдены  $\epsilon = 10.0 \pm 0.5$  и  $\epsilon_{\infty} = 8.0 \pm 0.5$ . Разница в  $\Delta\epsilon = 2.0 \pm 1.0$  опять выходит за пределы погрешности измерений. Эллипсометрическое определение оптических постоянных крупнокристаллических образцов  $\beta$ -В для длин волн от 1.0 до 0.425 мкм указывает [5] на увеличение показателя преломления примерно от 2.7 до 3.2, чему соответствует интервал  $\epsilon_{\infty} = 7.3 - 10.2$ . Этим же методом, а также по измерениям прозрачности и отражательной способности  $\beta$ -бора было обнаружено [6], что при уменьшении длины световой волны от 1.20 до 0.35 мкм показатель преломления возрастает от 3.00 до 3.35, что приводит к несколько отличной области:  $\epsilon_{\infty} = 9.00 - 11.22$ . Используя бесконтактную технику возмущения микроволновым резонатором,  $\epsilon$  образца  $\beta$ -В сферической формы была измерена на частоте  $9.5 \cdot 10^9$  Гц [7]. Указанная частота заметно ниже той, которая соответствует началу перехода от  $\epsilon$  к  $\epsilon_{\infty}$  (т.е. длине волны 25 мкм). Тем не менее найденная величина  $\epsilon = 8.0 \pm 0.5$  примерно на 25% меньше других измеренных значений и больше похожа на  $\epsilon_{\infty}$ .

В работе [8] была представлена характеристика  $\epsilon_{\text{эф}} = f(T)$  крупнокристаллических образцов  $\beta$ -В, полученная путем измерения реактивной составляющей полной проводимости на фиксированной частоте  $4.7 \cdot 10^7$  Гц. При комнатной температуре было най-

<sup>¶</sup> E-mail: t\_otari@hotmail.com

дено значение  $\varepsilon_{\text{eff}} \approx 15$ . С повышением температуры наблюдается участок ступенчатого роста этой величины, который заканчивается пиком ( $\varepsilon_{\text{eff}} \approx 30$ ) при  $\sim 460$  К. Сопоставление этой кривой с результатами измерений внутреннего трения позволило связать ее особенности с существованием точечных дефектов в комбинации с дислокациями и двойниками. Зарядовая емкость  $C$  совместно с тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в интервале 80–325 К измерялась в работе [9] также и в поликристаллических жидкокатанных пленках бора, для микроструктуры которых характерны несовершенства в виде дислокаций и двойниковых прослоек. Был обнаружен пик потерь, который с увеличением частоты (в диапазоне  $5 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^3$  Гц) смещался в сторону высоких температур. Такое поведение указывает на релаксационное происхождение максимума. Что же касается емкости, то она слева от пика (по оси температуры) принимает малые значения и практически постоянна, а справа — быстро возрастает. В дальнейшем на мосте переменного тока в частотном и температурном диапазонах 1– $10^4$  Гц и 80–750 К параметры  $C$  и  $\text{tg } \delta$  одновременно были измерены [10,11] как в зонно-плавленых образцах, где были заметны тонкие двойниковые прослойки, так и в жидкокатанных пленках бора. На частоте 50 Гц на зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$  были обнаружены 2 пика. В областях максимумов потеря емкости образца оставалась практически неизменной, но при более высоких температурах резко увеличивалась. С ростом частоты обе характеристики смещались вдоль температурной оси. На частоте  $10^4$  Гц был выявлен еще один релаксационный пик диэлектрических потерь, интенсивность которого была скоррелирована с концентрацией примеси углерода. В более высокотемпературной области, при  $\sim 570$  К, имеется нерелаксационный пик. В той же точке проходит через свой максимум и емкость образца. Расположение этих экстремумов, независимое от частоты, совпадает с температурой известного эффекта аномального изменения ряда свойств  $\beta$ -В. Следует отметить, что варьирование толщины зонно-плавленых образцов  $\beta$ -В не оказывало существенного влияния на пики диэлектрических потерь. В отношении температурной зависимости емкости пленок бора можно сказать, что они аналогичны данным для массивных образцов. Однако потери в пленках носят несколько иной характер. В них на частоте  $3 \cdot 10^2$  Гц наблюдается широкий релаксационный пик, который располагается примерно на полувысоте низкотемпературного максимума в массивных кристаллах. Существование такого богатого спектра максимумов диэлектрических потерь должно быть обусловлено сложным взаимодействием точечных дефектов, дислокаций и тонких двойниковых прослоек в поликристаллах  $\beta$ -В. В работах [12,13] ступенчатая температурная зависимость емкости была обнаружена также и для чистых монокристаллов  $\beta$ -В. При этом переходы между ступенями сопровождались узкими пиками диэлектрических потерь. Было отмечено необычное для релаксационного процесса поведение: эти

пики с повышением частоты смещались в сторону низких (а не высоких) температур. Диэлектрические потери в легированном  $\beta$ -В (Cu, Ti и V соответственно до 5, 10 и 10 масс%) специально исследовались в работе [14]. Измерения проводились в интервале 125–275 К. Например, для образца, легированного V, на частоте 50 Гц наблюдаются высокое фоновое поглощение, мало зависящее от температуры, и интенсивный низкотемпературный максимум, который при увеличении частоты смещается в область высоких температур. По-видимому, примесные атомы V объединены с вакансиями, высокая концентрация которых характерна для решетки  $\beta$ -В. С другой стороны, интенсивность релаксации создает впечатление, что скопление планарных дефектов в системе В-V равносильно образованию доменных областей.

Значения зарядовой емкости  $\beta$ -В при комнатной температуре в зависимости от частоты переменного электрического поля и постоянного напряжения смещения были исследованы [15] для сверхчистого материала, крупнокристаллических образцов и монокристаллов. Несмотря на большие различия по структурному совершенству и содержанию примесей, результаты для них были в сущности одинаковыми. Измеренные при НЧ и малых напряжениях емкости заметно превосходили соответствующие геометрические значения и быстро снижались до этого уровня с повышением частоты (от  $10^2$  до  $10^5$  Гц) и(или) постоянного смещения. Поскольку в  $\beta$ -В реализуется прыжковый механизм проводимости, такое поведение можно было бы связать с переходными дипольными слоями на границах образца с электродами, толщина которых зависит от вероятности прыжков носителей тока и при повышении частоты уменьшается. То, что большие значения емкости кристаллов  $\beta$ -В — объемный эффект, а не контактный, было доказано испытанием самых разнообразных электродов, что не имело практически никакого влияния на результаты измерений. О воздействии напряжения на емкость  $\beta$ -В сообщалось и раньше [16] в связи с исследованием явления переключения электрического тока. Установлено, что в этом материале в относительно низкотемпературной области (80–250 К) переключение вызвано двойной инжекцией из контактов, тогда как при относительно высоких температурах (250–400 К) неустойчивость обладает тепловой природой. Одно из экспериментальных подтверждений подобного взгляда дает и вольт-фарадная характеристика  $\beta$ -В: если вблизи порога двойной инжекции емкость образца резко снижается, то при тепловом переключении тока — остается приближенно постоянной.

Суммируя данные, имеющиеся по емкостным свойствам  $\beta$ -В, следует выделить две главные особенности:

- 1) поляризационные диэлектрические потери в этом материале малы, и, следовательно, его диэлектрическая проницаемость слабо зависит от частоты электрического поля — в любом случае она является величиной  $\sim 10$ ;
- 2) как правило, кажущаяся НЧ емкость образцов  $\beta$ -В —

„гигантская“ и заметно превосходит значения, рассчитанные из их геометрических параметров.

## 2. Экспериментальные результаты

В данной работе экспериментально были исследованы образцы бора из четырех серий:

1) чистые (99.9999 по масс% В) монокристаллы производства фирмы Wacker Chemie, полученные вакуумным осаждением бора на нить бора с последующей зонной переплавкой;

2) зонно-плавленные ограненные монокристаллы;

3) зонно-плавленные крупноблочные кристаллы;

4) переплавленные в тигле поликристаллы, которые были выращены в ИММ им. Ф.Н. Тавадзе.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что все они относятся к  $\beta$ -ромбоэдрической модификации. Электронографическими исследованиями обнаруживаются дефекты упаковки и двойниковые прослойки (рис. 1), которые предпочитают располагаться в плоскости граней элементарного ромбоэдра, хотя имеющиеся примеси, скапливаясь у планарных дефектов, приводят к хаотизации их ориентаций.

Образцы призматической формы из слитков вырезались алмазным диском. Гладкости их поверхности добивались шлифованием порошком карбида бора при дальнейшем удалении аморфизируемого поверхностного слоя в кипящей разбавленной азотной кислоте. Заключительную очистку производили в смеси растворов кровяной соли и щелочи калия с последующей промывкой в дистиллированной воде. Электрические контакты изготавливались вакуумным напылением серебра. Измерение диэлектрических параметров производилось в диапазоне частот  $\omega/2\pi = 10^2 - 10^4$  Гц в температурном интервале  $T = 77 - 373$  К. Электрические колебания возбуждались генератором НЧ, а температура испытуемого образца оценивалась с помощью термопары, спаянный конец которой находился внутри аналогичного образца, размещенного поблизости в той же камере.

Емкостные параметры измеренных образцов  $\beta$ -ромбоэдрического бора

Образцы	$C_0$ , пФ	$C_{1+2}/C_0$	$C_1/C_0$	$C_1/C_{1+2}$	$p_2/p_1$
1	1.0	15	43	2.9	1.9
2	1.5	16	34	2.1	1.1
3	2.4	10	23	2.3	1.3
4	1.1	20	58	2.9	1.9

Найденные значения емкостных параметров образцов, взятых из разных серий, сведены в таблице. Во втором столбце указаны значения геометрической емкости, которые были вычислены в предположении, что статическая диэлектрическая проницаемость  $\beta$ -В составляет  $\epsilon = 8.0$ . Во всем частотно-температурном

диапазоне измеренные значения емкости для всех образцов оказались „гигантскими“, т.е. существенно выше их геометрических емкостей:  $C/C_0 = 10 - 60$ . Для более чистых и совершенных кристаллов (образцы 1 и 2)

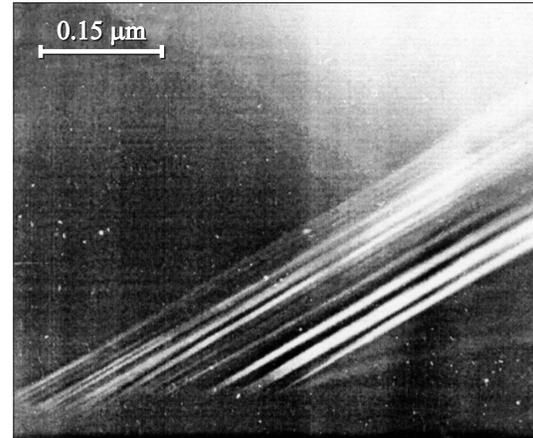


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок планарных дефектов в структуре чистого монокристалла  $\beta$ -ромбоэдрического бора.

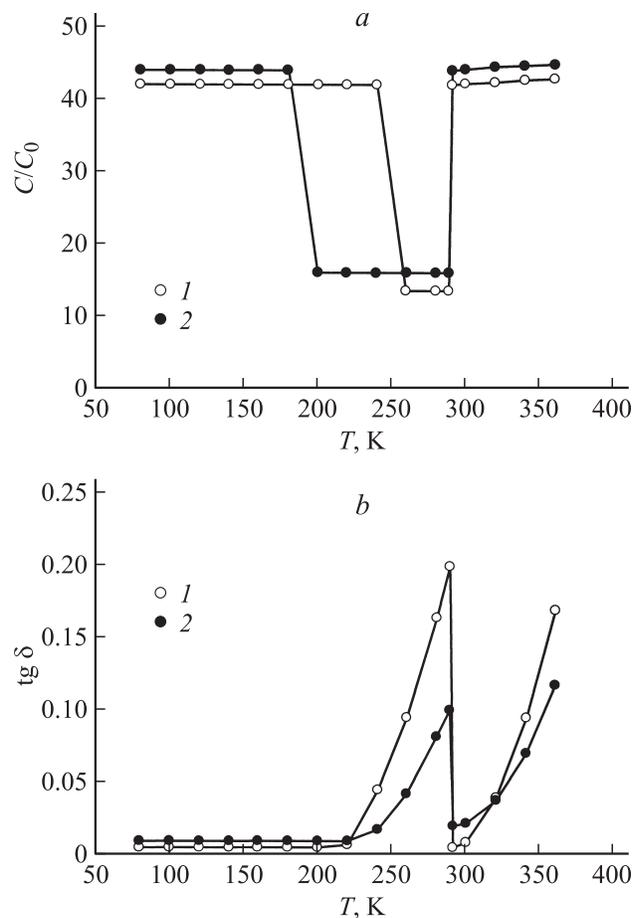
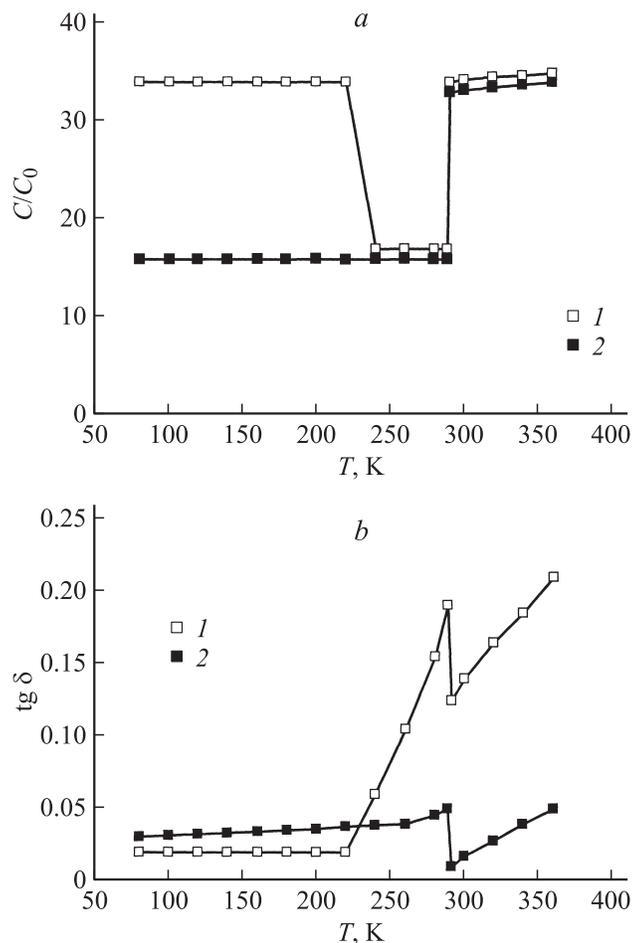


Рис. 2. Температурные зависимости зарядовой емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) чистого монокристалла  $\beta$ -ромбоэдрического бора, измеренные на частоте, Гц: 1 —  $2 \cdot 10^2$ , 2 —  $5 \cdot 10^3$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости зарядовой емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) ограниченного монокристалла  $\beta$ -ромбоэдрического бора, измеренные на частоте, Гц: 1 —  $10^3$ , 2 —  $10^4$ .

обнаружены зависимости диэлектрических свойств от частоты и температуры, представленные на рис. 2 и 3. В низкотемпературной области емкость практически не зависит от температуры и имеет некоторое постоянное значение  $C_1$ . При повышении температуры она быстро снижается до нового значения  $C_{1+2}$  и в дальнейшем, вплоть до  $\sim 290$  К, снова не изменяется. В этой точке емкость скачкообразно возвращается к прежнему значению  $C_1$  и при более высоких температурах также остается постоянной. Что же касается тангенса угла диэлектрических потерь, то он во всей низкотемпературной области мал и не зависит от температуры. Потери начинают увеличиваться лишь при приближении к комнатной температуре, а скачкообразное увеличение  $C$  при  $\sim 290$  К сопровождается таким же уменьшением величины  $\text{tg } \delta$ . В тех температурных интервалах, в которых диэлектрические параметры образцов постоянны, они оказались независимыми и от частоты. От  $\omega$  не зависит и расположение особенностей на характеристиках  $C = f(T)$  и  $\text{tg } \delta = f(T)$ : для любой частоты они наблюдаются при  $\sim 290$  К. В противоположность

этому области снижения емкости с повышением частоты смещаются в сторону низких температур (они могут даже выйти за пределы интервала измерений), а зависящие от температуры диэлектрические потери, которые проявляются вблизи комнатной температуры и выше, при увеличении частоты ослабевают. В менее чистых и менее совершенных образцах (3 и 4) диэлектрические потери были гораздо более сильными. Общий вид температурных характеристик при этом аналогичен описанным выше. Однако зависимости для данной частоты оказались лишь частично воспроизводимыми. В пределах погрешности измерений повторялись уровни емкости  $C_{1+2}$  и  $C_1$ , и температура скачка была той же (вблизи  $T \approx 290$  К). Но не повторялись ни измеряемые значения  $\text{tg } \delta$ , ни расположение области снижения  $C$  на температурной оси.

### 3. Теория

Приведенные результаты измерений совместно с ранними эмпирическими сведениями о температурной и частотной зависимостях емкости реальных кристаллов  $\beta$ -В могут найти непротиворечивое объяснение в рамках специального варианта модели неоднородного полупроводника. Содержание теории опубликовано в работе [17]. Здесь приведем главные выводы теории, которые понадобятся при анализе.

При условии, что  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_\infty$  для данного материала не сильно различаются, а испытуемые образцы однородны по диэлектрической проницаемости, поляризационными потерями можно пренебречь по сравнению с потерями проводимости и основные соотношения модели неоднородного по проводимости полупроводника свести к упрощенным формам:

$$\frac{C_0}{C} \approx \sum_{i=1}^n \frac{p_i(1 + \text{tg}^2 \delta)}{1 + (\sigma_i/\varepsilon_0\varepsilon\omega)^2}, \quad (1)$$

$$\text{tg } \delta \approx \frac{\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{\varepsilon_0\varepsilon\omega/\sigma_i + \sigma_i/\varepsilon_0\varepsilon\omega}}{\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{1 + (\sigma_i/\varepsilon_0\varepsilon\omega)^2}}. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_i$  и  $p_i$  — соответственно проводимость и относительная доля слоя  $i$  в толщине образца,  $n$  — количество слоев. Отсюда следует, что в температурной области, где потери проводимости в слоях всех типов малы,  $\sigma_i/\varepsilon_0\varepsilon\omega \ll 1$ , малыми будут и полные потери,  $\text{tg } \delta \ll 1$ , а измеренная емкость — приближенно совпадать с геометрической. Если же наоборот, потери проводимости велики во всех слоях,  $\sigma_i/\varepsilon_0\varepsilon\omega \gg 1$ , то большими будут и полные потери,  $\text{tg } \delta \gg 1$ , а емкость будет превосходить  $C_0$ ,  $C > C_0$ , с некоторым множителем  $1/p$ , где  $p$  — суммарная доля слоев с наименьшей проводимостью. При промежуточных температурах в части слоев потери могут быть низкими, тогда как в остальных — высокими. В подобных случаях полные потери малы, но

емкость снова выражается в форме  $C_0/p$ , где, однако,  $p$  обозначает суммарную долю всех слоев с низкими потерями проводимости. Таким образом, характеристика неоднородного полупроводника  $C = f(T)$  должна быть ступенчатой функцией, уровни которой определяются суммарными долями слоев с относительно низкими проводимостями в данной температурной области, так как они „накоротко замкнуты“ через более высокопроводящие слои. Переход между ступенями емкости соответствует температурной области, где проводимость  $\sigma_k$  слоев типа  $k$  удовлетворяет соотношению  $\sigma_k/\varepsilon_0\varepsilon\omega \approx 1$ . Из формулы (2) следует, что здесь потери проходят через невысокий максимум ( $\operatorname{tg} \delta_{k \max} \leq 1/2\sqrt{2}$ ), если  $p_k/p \ll 1$ . С ростом  $\omega$  область перехода между уровнями  $C$  смещается в сторону высоких или низких температур в зависимости от того, является  $\sigma_k$  возрастающей или убывающей функцией температуры. В общих же чертах зависимость  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  должна повторять температурную зависимость усредненной проводимости неоднородного образца.

Когда речь идет о химически чистом монокристалле полупроводника, причиной возникновения неоднородностей может стать эффект пьезосопротивления в напряженных прослойках, по середине которых располагаются планарные дефекты. Моделированием двойниковой границы совокупностью краевых дислокаций, расположенных на равных расстояниях  $h$  друг от друга, ширина механически напряженных прослоек была оценена как

$$x_0 = h/2, \quad (3)$$

а усредненное значение напряжения в них как

$$P = \frac{2}{3\pi} \frac{E}{1 - \sigma} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4)$$

где  $\theta$  — угол поворота структуры в плоскости дефекта, а  $E$  и  $\sigma$  — соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала.

#### 4. Обсуждение

Согласие изложенных выводов теории как с результатами представленных измерений, так и с более ранними экспериментальными данными по диэлектрическим свойствам  $\beta$ -В приводит к заключению, что реальные кристаллы этого полупроводника неоднородны по проводимости. Как известно, неоднородности подобного рода могут быть связаны с примесями и(или) структурными несовершенствами — с неоднородным легированием монокристаллов, сегрегацией примесей на границах зерен в поликристаллах, формированием комплексов примесных атомов с радиационными дефектами (см. например, [18]) и т.д. Каждый из этих механизмов в состоянии привести к аномальным изменениям в измеряемых значениях тех или иных электрофизических параметров материала [19].

Имеется ряд свидетельств в пользу неоднородности по проводимости и связанных с ней гетеропереходов конкретно для  $\beta$ -В. Еще в работе [20] указывалось, что наличие медленной компоненты затухания фототока в монокристаллическом  $\beta$ -В создает впечатление присутствия внутренних рекомбинационных барьеров. Подобный взгляд был подтвержден тем, что в рамках модели потенциальных барьеров, связанных с макроскопическими гетерогенными областями в кристаллах, удалось найти адекватное объяснение особенностям остаточной фотопроводимости в  $\beta$ -В [21]. При этом области реального кристалла  $\beta$ -В, которые ответственны за возникновение внутренних барьеров, можно себе представить как низкопроводящие включения в более высокопроводящей матрице. Исследования влияния примесного состава на механизм электропроводности  $\beta$ -В привели к заключению [22,23], что большое количество примесей двумя путями приводит к образованию областей с пониженной и повышенной проводимостью и барьера между ними. Во-первых, это сегрегация примесных атомов в виде включений второй фазы в  $\beta$ -В. Во-вторых, искажение внутреннего потенциального рельефа равносильно „аморфизации“ (по электрическим свойствам) материала. По авторадиграммам было установлено [24,25], что для зонно-плавленного  $\beta$ -В характерно слоистое распределение примесей. Возможность существенно неоднородного распределения примесей в объеме кристаллов  $\beta$ -В была подтверждена и микроанализом [26]. Например, обнаруживаются бор-углеродные кластеры, примыкающие к дефектам структуры. Исследования аномального изменения электрофизических параметров  $\beta$ -В при  $\sim 570$  К [27] и полосы оптического поглощения в области 8 мкм [28] приводят к выводу, что имеет место сегрегация кислорода в форме комплексов или включений окислов бора. Для  $\beta$ -В даже предлагалась так называемая модель промежуточного разупорядочения [29], согласно которой пространственные флуктуации в виде локальных отклонений от стехиометрии, уровня легирования, степени компенсированности и т.д. ведут к таким флуктуациям внутреннего потенциала, что кристалл можно представить построенным из множества доменов, различающихся друг от друга по проводимости. В поликристаллическом  $\beta$ -В примеси могут сегрегироваться на границах зерен, о чем свидетельствуют исследования спинового резонанса в порошках такого материала [30].

Чтобы ответить на вопрос, какой вид неоднородности ответствен за особенности диэлектрических свойств  $\beta$ -В, обратим внимание на факт измерения высоких зарядовых емкостей не только для относительно загрязненных поликристаллов, но и для чистых монокристаллов. Поэтому модели, основанные на существовании больших концентраций примесей и(или) границ зерен между мелкими кристалликами, следует исключить. Остается эффект пьезосопротивления, ведущий к локальным изменениям проводимости в механически напряженных слоях, примыкающих к планарным несовершенствам

структуры — дефектам упаковки и двойникам, которые в достаточном количестве присутствуют даже в наиболее чистых монокристаллах  $\beta$ -В [31]. Металлографическое исследование поверхностей скола зонно-плавленнного бора действительно выявляет [32] накопление больших остаточных напряжений в двойниковых швах. Кроме того, было замечено [33] увеличение сопротивления монокристаллического  $\beta$ -В за счет внутренних напряжений, возникающих при пластической деформации. Об их влиянии на проводимость  $\beta$ -В также свидетельствует корреляция, обнаруживаемая [34,35] между видоизменениями механических и электрических свойств образцов при их термообработке.

Для оценки по формулам (3) и (4) толщины напряженных слоев, примыкающих к плоскостям двойничкования в  $\beta$ -В, и величины напряжения в них мы воспользовались структурными и упругими параметрами, рекомендованными в работах [36,37]. Ребро элементарного ромбоэдра и острый угол его грани составляет  $a = 10.15 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 65.28^\circ$ . Отсюда для высоты ромбической грани получается  $h = a \sin \alpha \approx 9.2 \text{ \AA}$ , что дает  $x_0 \approx 4.6 \text{ \AA}$ . Модуль Юнга и коэффициент Пуассона  $\beta$ -В при комнатной температуре равны  $E = 4.58 \cdot 10^{11} \text{ Па}$  и  $\sigma = 0.128$ . Угол поворота структуры на двойниковой границе найдем как острый угол между соседними гранями ромбоэдрической элементарной ячейки:  $\sin(\theta/2) = (1/2) \cos(\alpha/2) \approx 0.59$ . В результате будем иметь  $P \approx 6.6 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ . Коэффициент пьезосопротивления монокристаллов  $\beta$ -В при одноосной деформации при комнатной температуре составляет  $\Pi \approx 6.6 \cdot 10^{-10} (\text{Па})^{-1}$  [38]. В итоге получим  $\text{ПР} \approx 44 \gg 1$ . Таким образом, действительно ожидается, что в напряженных прослойках в  $\beta$ -В проводимость будет более чем на 1.5 порядка величины меньше, чем в основной матрице. Естественно, что относительно низкой будет проводимость и внутренних барьеров, возникающих на границах этих включений. Кроме того, в отличие от омических областей, с ростом температуры проводимость барьерных слоев может уменьшаться.

Наличие на наших характеристиках  $C = f(T)$  только двух различных горизонтальных уровней  $C_1$  и  $C_{1+2}$ , расположенных заметно выше уровня  $C_0$ , говорит о том, что для описания НЧ диэлектрических свойств испытываемых образцов  $\beta$ -В достаточно рассмотрения всего двух различных видов низкопроводящих прослоек, т.е. они могут быть трактованы в рамках простейшего варианта барьерной модели неоднородного полупроводника, согласно которой в кристаллической матрице имеются включения относительно низкопроводящих омических прослоек совместно с примыкающими к ним барьерными прослойками. При низких температурах вклад в емкость  $\beta$ -В, видимо, дают лишь низкопроводящие напряженные омические прослойки, включающие планарные дефекты. Если их долю в толщину образца обозначить через  $p_1$ , то  $C_0/C_1 = p_1$ . При повышении температуры, когда достаточно понижается проводимость барьерных прослоек, они также начинают влиять

на измеряемое значение емкости. Так что если доля барьерных прослоек равна  $p_2$ , то  $C_0/C_{1+2} = p_1 + p_2$ . Такая последовательность „включения“ омических и барьерных прослоек вытекает из факта, что омическая проводимость  $\beta$ -В всегда растет с температурой. Скачкообразное возвращение прежнего значения емкости при  $\sim 290 \text{ К}$  указывает на устранение условий существования низкопроводящих барьеров. Эффект можно связать с перемещениями следов примесей, сегрегированных на планарных дефектах. Тогда скачок на кривой  $\text{tg } \delta = f(T)$  будет говорить о том, что диэлектрические потери в  $\beta$ -В в области комнатной температуры обусловлены не только проводимостью.

Величины  $C_1/C_0$  и  $C_{1+2}/C_0$  заметно меняются для образцов различного происхождения, что не является неожиданным, поскольку эти отношения определяются концентрациями планарных дефектов. Вместе с тем отношение двух уровней емкости  $C_1/C_{1+2} = 1 + p_2/p_1$  оказывается гораздо более постоянным. Данный результат следует рассматривать в качестве еще одного аргумента в пользу принятой для  $\beta$ -В барьерной модели, из которой следует корреляция между долями низкопроводящих слоев двух видов. Из экспериментальных значений  $C_1/C_0$  и  $C_{1+2}/C_0$  вытекает, что эти прослойки составляют несколько процентов толщины реальных кристаллов  $\beta$ -В. Если, например, по данным для образца 4, считать, что наличие низкопроводящих прослоек толщины  $x_0 \approx 5 \text{ \AA}$  приводит к увеличению геометрической емкости в  $C_1/C_0 \approx 60$  раз, то хотя бы один планарный дефект должен существовать примерно на каждые  $60 \times 5 \text{ \AA} = 300 \text{ \AA}$ . Данная величина вполне разумна для линейной плотности таких дефектов в  $\beta$ -В. Из таблицы также видно, что отношение долей низкопроводящих прослоек двух типов ни для одного из образцов не удовлетворяет условию  $p_2/p_1 \ll 1$ . Этим и объясняется отсутствие пиков диэлектрических потерь в областях снижения емкости. Невоспроизводимость некоторых диэлектрических параметров специально очищенных кристаллов  $\beta$ -В следует считать проявлением остаточной проводимости, которая характерна для таких образцов.

И наконец, уменьшение емкости образцов  $\beta$ -В при приложении к ним достаточно высокого постоянного напряжения смещения предложенная модель связывает с ослаблением их неоднородности по проводимости за счет электрического пробоя.

## 5. Заключение

Подводя итоги исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрических параметров образцов  $\beta$ -ромбоэдрического бора различного происхождения, приходим к заключению, что основной причиной „гигантской“ измеряемой НЧ емкости этого полупроводника является склонность его кристаллической структуры к образованию планарных дефектов, а имен-

но двойников. Двойниковые границы в прилегающих областях материала создают механические напряжения, вызывающие эффект пьезосопротивления, достаточно сильный для того, чтобы образовывать включения прослоек с заметно уменьшенной проводимостью. Кроме того, на границах раздела подобных прослоек с относительно высокопроводящей матрицей кристалла возникают барьерные прослойки, которые также могут быть достаточно низкопроводящими. Такая неоднородность реальных кристаллов  $\beta$ -ромбоэдрического бора по проводимости означает возможность накопления зарядов не только на поверхностях образца, примыкающих к электродам, но и в объеме — на границах раздела относительно низко- и высокопроводящих областей. В результате уменьшается эффективная толщина эквивалентного конденсатора и тем самым увеличивается измеряемое значение емкости по сравнению с геометрическим — наблюдается „гигантская“ емкость.

## Список литературы

- [1] T.S. Moss. *Photoconductivity in the elements* (London, Butterworth, 1952).
- [2] W.G. Spitzer, W. Kaiser. *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 230 (1958).
- [3] W. Neft, K. Seiler. In: *Boron: Preparation, Properties and Applications*, ed. by G.K. Gaule (N.Y., Plenum Press, 1965) p. 143.
- [4] О.А. Голикова, М. Жубанов, Д.Л. Мирлин. *ФТТ*, **11**, 1655 (1969).
- [5] Р.Г. Яровая, К.П. Цомая, И.Н. Шклярковский, Д.Л. Габуния. *ФТТ*, **16**, 3522 (1974).
- [6] N. Morita, A. Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 825 (1975).
- [7] W.P. Lonc. *J. Less-Comm. Met.*, **82**, 149 (1981).
- [8] Г.В. Цагарейшвили, Г.Ш. Дарсавелидзе, Ф.Н. Тавадзе, Р.А. Хачапуридзе. В сб.: *Механизмы внутреннего трения в полупроводниках и металлических материалах*, под ред. Ф.Н. Тавадзе, В.С. Постникова и Л.К. Гордиенко (М., Наука, 1972) с. 24.
- [9] Г.Ф. Тавадзе, Р.А. Хачапуридзе, Г.Ш. Дарсавелидзе, Г.В. Цагарейшвили, Ф.Н. Тавадзе. В сб.: *Нитевидные кристаллы и тонкие пленки. Ч. II: Тонкие пленки* (Воронеж, Изд-во ВПИ, 1975) с. 228.
- [10] Р.А. Хачапуридзе, Г.Ш. Дарсавелидзе, Г.В. Цагарейшвили, Г.Ф. Тавадзе. *Сообщ. АНГССР*, **89**, 641 (1978).
- [11] F.N. Tavadze, R.A. Khachapuridze, G.Sh. Darsavelidze, G.V. Tsagareishvili, G.F. Tavadze. *J. Less-Comm. Met.*, **67**, 269 (1979).
- [12] L.S. Chkhartishvili, G.P. Tsiskarishvili, O.A. Tsagareishvili, G.G. Gvelesiani, J.N. Tsikaridze. In: *Proc. 9th Int. Symp. Boron, Borides & Rel. Comp.*, ed by H. Werheit (Duisburg, Universität Duisburg Gesamthochschule, 1987) p. 360.
- [13] Л.С. Чхартишвили, О.А. Цагарейшвили, Р.А. Хачапуридзе, Т.З. Мухранели. *Матер. докл. 7-й Респ. науч.-техн. конф. мол. учен.*, под ред. Т.А. Бацикадзе (Тбилиси, Мецниереба, 1987) с. 3.
- [14] Т.З. Мухранели, Г.А. Мазмишвили. *Матер. докл. 6-й Респ. науч.-техн. конф. мол. учен.*, под ред. Дж.А. Шарашенидзе (Тбилиси, Мецниереба, 1985) с. 16.
- [15] W.P. Lonc. *J. Less-Comm. Met.*, **47**, 97 (1976).
- [16] M. Prudenziati, A. Lanzi, G. Majni, G. Malavasi. *Phys. Status Solidi A*, **18**, 651 (1973).
- [17] L. Chkhartishvili. *Trans. Georg. Tech. Univ.*, **466** (4), 64 (2007).
- [18] Т.А. Пагава, Л.С. Чххартишвили. *Ukr. J. Phys.*, **49**, 1006 (2004).
- [19] Е.В. Кучис. *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования* (М., Радио и связь, 1990).
- [20] A.J. Nadolny, J.W. Ostrowski, M.Z. Prezegalińska-Mieszkowska. *Phys. Status Solidi B*, **16**, K133 (1966).
- [21] К.В. Гулямов, А. Муинов. *J. Less-Comm. Met.*, **67**, 557 (1979).
- [22] О.А. Голикова, М.И. Усманова, А.С. Умаров, Т. Хомидов, В.А. Фейгельман. *ФТП*, **10**, 143 (1976).
- [23] О.А. Голикова, А.С. Умаров. *Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук*, № 2, 37 (1982).
- [24] Ф.Н. Тавадзе, Д.Л. Габуния, Г.В. Цагарейшвили, А.Г. Хведелидзе. *Неорг. матер.*, **14**, 665 (1978).
- [25] Д.Л. Габуния, А.С. Умаров, М.М. Усманова. *Неорг. матер.*, **17**, 252 (1981).
- [26] M. Prudenziati. In: *Boron & Refractory Borides*, ed. by V.I. Matkovich (Berlin, Springer Verlag, 1977) p. 241.
- [27] Ф.Н. Тавадзе, Д.Л. Габуния. *Изв. АНГССР. Сер. хим.*, **3**, 186 (1977).
- [28] Р.Г. Яровая, К.П. Цомая, Д.Л. Габуния, Н.В. Доай. *ЖПС*, **29**, 491 (1978).
- [29] B. Pistoulet, J.L. Robert, J.M. Dusseau, F. Roche, P. Cirard, L. Ensuque. *J. Less-Comm. Met.*, **67**, 131 (1979).
- [30] Т.Ш. Бадзагуа, М.В. Власова, Д.Л. Габуния, Н.Г. Каказей. *ПМ*, № 1, 60 (1983).
- [31] F.N. Tavadze, D.L. Gabunia, A.G. Khvedelidze. *J. Less-Comm. Met.*, **67**, 101 (1979).
- [32] Г.В. Пантелеева, А.С. Лютович. *Неорг. матер.*, **4**, 2074 (1968).
- [33] W.H. Dietz, H.A. Herrmann. *Electron. Technol.*, **3**, 195 (1970).
- [34] Ф.Н. Тавадзе, Г.В. Цагарейшвили, Д.Л. Габуния, А.Г. Хведелидзе, Г.М. Дугладзе, Н.М. Жгенти. В сб.: *Исследование материалов для новой техники*, под ред. Ф.Н. Тавадзе и др. (Тбилиси, Мецниереба, 1971) с. 67.
- [35] G.M. Dugladze, A.G. Khvedelidze, J.V. Lominadze, L.S. Chkhartishvili. *Abstracts 8th Int. Symp. Boron, Borides, Carbides, Nitrides & Rel. Comp.* (Tbilisi, USSR, 1984) p. 140.
- [36] Г.В. Цагарейшвили, М.Е. Антадзе, Ф.Н. Тавадзе. *Получение и структура бора* (Тбилиси, Мецниереба, 1991).
- [37] Г.В. Цагарейшвили, Д.Ш. Цагарейшвили. *Термические и упругие свойства бора* (Тбилиси, Мецниереба, 1990).
- [38] B.V. Umarov, M.A. TashmirsaeV. *J. Less-Comm. Met.*, **117**, 199 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

## Apparent low-frequency charge capacity of semiconducting boron

*O.A. Tsagareishvili, L.S. Chkhartishvili, D.L. Gabunia*

Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science,  
0160 Tbilisi, Georgia

**Abstract** The low-frequency charge capacity of semiconducting boron specimens was found to be tens of the geometric one calculated from the specimen sizes assuming the material homogeneity. The capacity temperature-dependence revealing the step-like behavior may be explained on the basis of generalized barrier model of the inhomogeneous semiconductor within its three-layer version. It seems that the planar defects characteristic for boron real crystals produce the elastic tensions sufficient for the local lowering in conductivity. At the boundaries of these inclusions with the relatively high-conducting matrix the lesser-conducting barrier-strata should be arose too.