

# О кривой плотности фононных состояний кубического нитрида бора (по данным фотолюминесцентных исследований)

© Е.М. Шишонюк, J.W. Steeds\*

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

\* Physics Department, University of Bristol, BS1 1TL Bristol, U.K.

E-mail: shishonok@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 6 июня 2006 г.)

Проведен анализ тонкой структуры фононного крыла, сопровождающего бесфононную линию (БФЛ) центра BN1 в кубическом нитриде бора, в сравнении со структурой фононного крыла центра люминесценции 3.188 eV в алмазе, спектром рамановского рассеяния второго порядка, а также с теоретически рассчитанными кривыми плотности фононных состояний *c*BN. Ввиду близости структур фононных крыльев в спектрах упомянутых центров на основе сделанных ранее допущений о связи структуры фононного крыла центра 3.188 eV с особенностями кривой плотности фононных состояний алмаза предполагается, что наблюдается кривая плотности фононных состояний кубического нитрида бора, критические точки которой представлены особенностями структуры фононного крыла, сопровождающего БФЛ с энергией 3.294 eV центра люминесценции BN1, которые в свою очередь с точностью  $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$  совпадают с теоретически рассчитанными решеточными колебаниями *c*BN и экспериментальными данными, полученными из спектров рамановского рассеяния второго порядка.

Работа выполнена в рамках проекта № 6-15 ГКПНИ „Наноматериалы и нанотехнологии“ 2006–2010 гг. (Белоруссия) и Fellowship grant of Royal Society (Great Britain).

PACS: 71.55.Eq, 78.55.-m

## 1. Введение

Большая ширина запрещенной зоны, сильные межатомные взаимодействия и высокая теплопроводность неметаллических нитридов позволяют рассматривать их в качестве идеальных материалов для использования в оптоэлектронике. Среди этих нитридов кубический нитрид бора (*c*BN) вызывает особый интерес как самый широкозонный материал, превосходящий алмаз по термической, радиационной и химической стабильности, который в отличие от алмаза может быть легирован примесями *n*- и *p*-типов. *c*BN незаменим при работе оптоэлектронных устройств в условиях агрессивных сред, высоких температур и повышенной радиации. Существующие проблемы синтеза совершенных монокристаллов *c*BN больших размеров в условиях высоких давлений являются, пожалуй, одной из основных причин того, что до сих пор фундаментальные характеристики материала остаются исследованными недостаточно.

Количество экспериментальных работ, в которых бы непосредственно исследовались колебательные свойства *c*BN, невелико. Рамановское рассеяние, ИК-отражение и поглощение кристаллов, микропорошков (с использованием иммерсионных методик) и поликристаллов *c*BN исследовались в работах [1–6]. В них в основном изучалась однофононная область колебательного спектра *c*BN с регистрацией линий основных характеристических поперечного (*TO*) и продольного (*LO*) оптических фононов точки  $\Gamma$ -зоны Бриллюэна. Интерпретация ИК-спектров *c*BN в области многофононного

поглощения [7,8] позволила оценить энергии граничных колебательных мод зоны Бриллюэна *c*BN. Влиянию примесей на рамановские спектры кубического нитрида бора посвящены работы [9,10].

Теоретически кривые дисперсии фононов и плотности состояний фононов для кубического нитрида бора были рассчитаны в [11–14]. Экспериментальных исследований этих кривых для *c*BN традиционно используемых методом неупругого рассеяния нейтронов к настоящему времени не проводилось. Недавно опубликованная работа по изучению спектров рамановского рассеяния второго порядка на порошках из микрокристаллов *c*BN [15] является единственным экспериментальным исследованием, в котором структура полосы рамановского рассеяния была успешно сопоставлена с особенностями теоретически рассчитанной в [12] кривой плотности фононных состояний, соответствующих точкам высокой симметрии зоны Бриллюэна. В работе [12] сделан вывод о близости фононных спектров кубического нитрида бора и алмаза.

Известно, что одним из способов исследования динамики кристаллической решетки кристаллов является изучение структуры фононных крыльев, сопровождающих бесфононные линии (БФЛ) в спектрах поглощения и люминесценции этих кристаллов. Так как вероятность взаимодействия электронных переходов с колебательными модами, волновые векторы которых соответствуют критическим точкам зоны Бриллюэна, значительна, именно эти колебания наиболее вероятным образом могут проявить себя в фононных крыльях спектров

Данные о частотах решеточных колебаний в *c*BN и алмазе, полученные в настоящей работе и опубликованные ранее

<i>c</i> BN				Алмаз	<i>c</i> BN					
ФЛ, $\text{cm}^{-1}$	ФЛ, $\text{meV}$	Рамановское рассеяние, $\text{cm}^{-1}$	Рамановское рассеяние [4], $\text{cm}^{-1}$	Эксперимент [18], $\text{meV}$	Теоретический расчет [12], $\text{cm}^{-1}$	Теоретический расчет [12], $\text{meV}$	Рамановское рассеяние второго порядка [15], $\text{cm}^{-1}$	Рамановское рассеяние второго порядка [15], $\text{meV}$	Теоретический расчет [14], $\text{cm}^{-1}$	Теоретический расчет [14], $\text{meV}$
	<b>207.1</b>			<b>178.5</b>						
1298	161	1304 ( <i>LO</i> )	1304	165	1285	159	1305	161	1308	162
				161	1145	142				
				157	1140	141	1135	140.5		
1240	154	1240		152	1075	133	1085	134.5		
				146						
				138						
1048	130	1054 ( <i>TO</i> )	1055	129	1035	128	1055	131	1061	131.5
				124						
1025	127	1016								
1008	125						1000	124		
992	123									
976	121				965	119	970	120		
945	117	958			945	117	940	116.5		
927	115	928	927	115	910	112.5	915	113.5		
890	110.5		879		900	111.5	900	111.5		
864	107	860								
850	105.5									
820	102			98						
645	80			77						
597	74			72						
485	60									
360	45									

Примечание. Локальные моды отмечены жирным шрифтом.

центров поглощения или люминесценции, порождаемых оптически активными дефектами в кристаллах. Поскольку кривая плотности фоновых состояний в критических точках имеет максимумы, излучение фоновых крыльев упомянутых центров позволяет иногда непосредственно получить данные о кривой плотности фоновых состояний исследуемого кристалла. Настоящая работа посвящена анализу структуры фоновых крыльев центра люминесценции BN1 в кубическом нитриде бора.

## 2. Результаты и их обсуждение

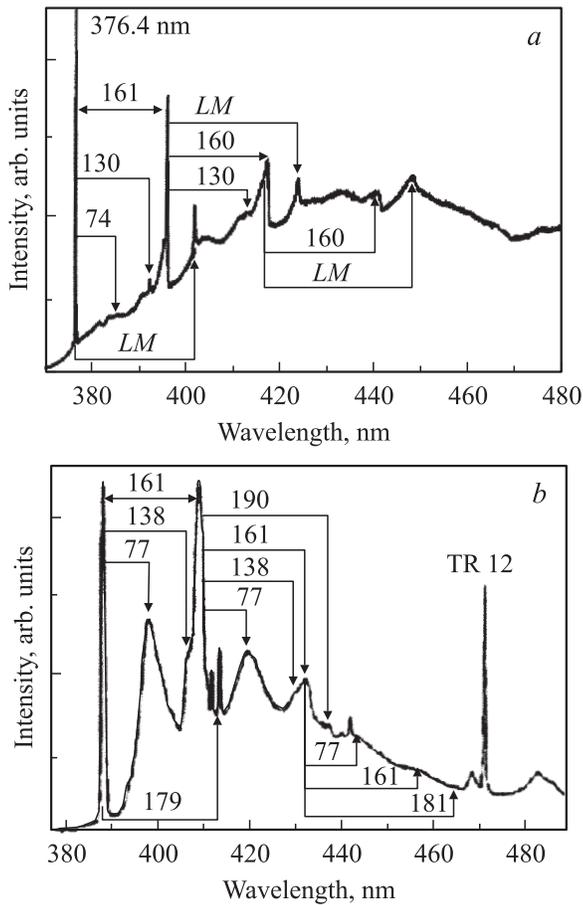
Центр люминесценции BN1 с БФЛ с энергией 3.294 eV (376.4 nm) впервые был зарегистрирован в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) [16] кубического нитрида бора в результате облучения монокристаллов *c*BN электронами низких энергий (менее 300 keV).

Спектр люминесценции центра BN1 является сложным и состоит из нескольких реплик. Головной спектр представлен очень узкой БФЛ с энергией 3.294 eV с сопровождающим ее фоновым крылом. В спектре центра кроме головного спектра разрешаются четыре его реплики (рис. 1). Фоновое крыло, сопровождающее БФЛ, имеет тонкую структуру, на фоне которой легко распознаются особенности, соответствующие оптическим

поперечному и продольному фононам кристаллической решетки *c*BN, *TO* = 130 meV и *LO* = 160–161 meV, а также локальное колебание (*LM*) с энергией 207.1 meV. Заметим, что ранее в спектре люминесценции *c*BN не наблюдалось центров со столь сложной структурой фоновых крыльев.

Сравнительный анализ спектров центра BN1 и центра люминесценции 3.188 eV, зарегистрированного в спектре катодолюминесценции (КЛ) алмаза [17,18], показал, что спектры имеют аналогичную структуру. Энергии головных БФЛ в обоих спектрах близки, а фоновые крылья, сопровождающие обе БФЛ, имеют тонкую структуру. На рис. 1, 2 для сравнения представлены общие виды спектров упомянутых центров в *c*BN и алмазе, а также их первые реплики. Фоновые крылья показаны с отсчетом по энергии от максимума обеих БФЛ как от нуля. Из структуры фоновых крыльев видно, что электронные переходы на обоих центрах взаимодействуют со множеством фононов, энергии которых, представленные в таблице и на рис. 1, 2, близки. Заметим, что на рисунках показаны все особенности, которые удалось разрешить в спектрах отдельных монокристаллов, независимо от степени их разрешения в представленном спектре.

Ранее сообщалось, что структура фоновых крыльев центра люминесценции 3.188 eV в спектре алмаза [19]

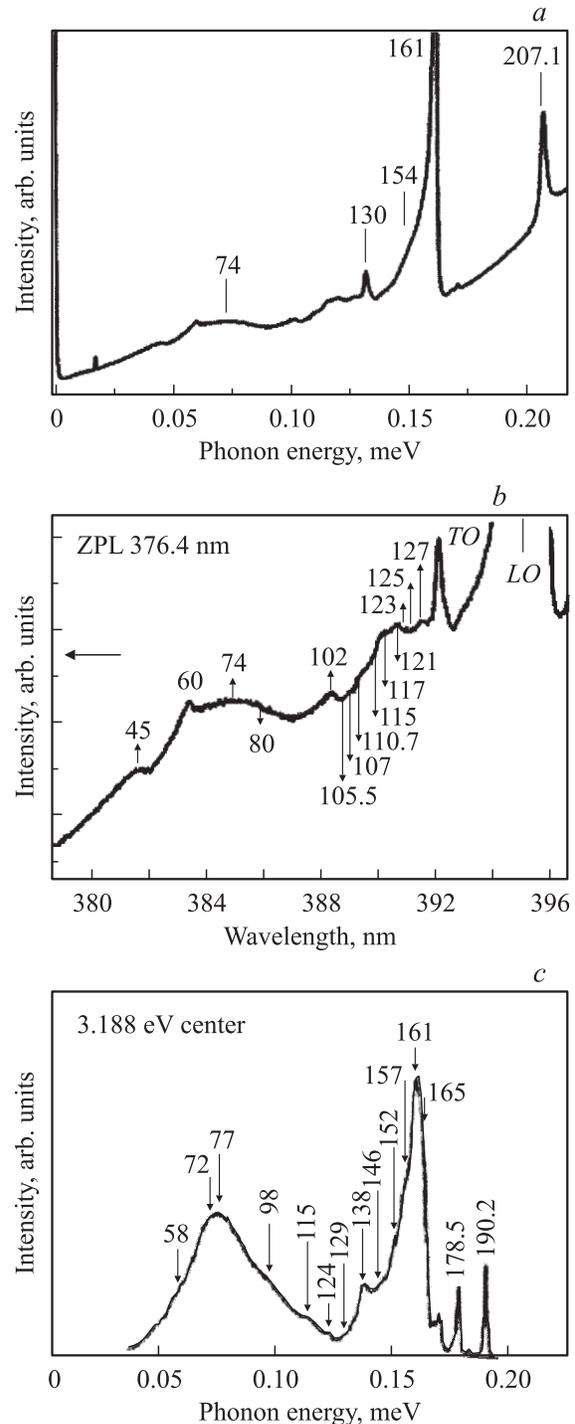


**Рис. 1.** Спектр ФЛ центра BN1, зарегистрированный на монокристалле *c*BN при температуре 6 К (а); спектр КЛ центра 3.188 eV в алмазе [18] (b). Энергии особенностей фоновых крыльев даны в meV.

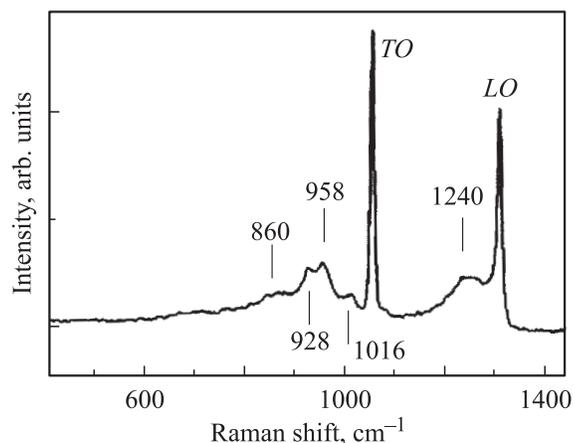
сформирована особенностями кривой плотности фоновых состояний кристаллической решетки алмаза. Воспользовавшись этой информацией, а также сведениями [12] об идентичности фоновых спектров алмаза и кубического нитрида бора, мы посчитали возможным сделать предположение, что в настоящей работе мы экспериментально наблюдаем кривую плотности фоновых состояний *c*BN. Основным отличием в структурах фоновых крыльев, сопровождающих БФЛ центров, можно считать большую протяженность крыла с ненулевой интенсивностью в спектре *c*BN в сторону БФЛ, что, с другой стороны, хорошо согласуется с данными о том, что область низкоэнергетических акустических колебаний в кубическом нитриде бора значительно шире, чем в алмазе [20,21].

Проверяя наше предположение, мы сравнили величины энергий фононов, соответствующих критическим точкам предполагаемой кривой плотности фоновых состояний *c*BN, по результатам настоящей работы с экспериментальными данными работы [15] и теоретическими расчетами [12] (см. таблицу). Для удобства энергии фононов даны как в meV, так и в обратных сантиметрах

( $\text{cm}^{-1}$ ). Для сравнения вида предполагаемой кривой (фонное крыло первой реплики спектра центра BN1) с расчетными кривыми предлагаем непосредственно обратиться к соответствующим рисункам в [12–14], в том числе к сравнительным данным работ [12] и [15], приведенным в последней из упомянутых работ, которые в дополнение к таблице позволяют сравнить



**Рис. 2.** Первые реплики спектра ФЛ центра люминесценции BN1 в *c*BN (а, b) и спектра КЛ центра 3.188 eV в алмазе (с). Энергии особенностей фоновых крыльев даны в meV.



**Рис. 3.** Спектр рамановского рассеяния монокристалла *c*BN с характерной структурой вблизи линий *TO*- и *LO*-фононов.

все известные нам экспериментальные и теоретические результаты по кривой плотности состояний фононов для кубического нитрида бора. Из таблицы видно, что полученные нами из спектров ФЛ энергии фононов, соответствующие критическим точкам предполагаемой кривой плотности фононных состояний для *c*BN, совпадают с пределах  $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  с теоретически рассчитанными энергиями фононов и данными, полученными ранее экспериментально. Наиболее близкое совпадение наблюдается между данными настоящей работы и результатами эксперимента [15].

Кроме того, обращаясь к спектрам рамановского рассеяния света первого порядка монокристаллов *c*BN, зарегистрированным в настоящей работе, обладающим характерной структурой (рис. 3) вблизи линий *TO*- и *LO*-фононов [12,19], мы обнаружили, что энергии максимумов особенностей этой структуры и тонкой структуры фононного крыла в его высокоэнергетической области, сопровождающего БФЛ центра BN1, неплохо совпадают. Ранее мы отмечали, что упомянутая выше структура в спектрах рамановского рассеяния как легированных бериллием, так и нелегированных образцов *c*BN могла быть связана с собственной дефектностью кристаллов [20]. Очевидно, что в спектрах рамановского рассеяния любого кристалла проявляются моды, присутствие которых определяется правилами отбора, соответствующими симметрии кристалла. Например, в случае кубической симметрии кристаллической структуры *c*BN наблюдаем в его спектре рамановского рассеяния только линии *TO*- и *LO*-фононов. В случае нарушения правил отбора, например, по причине высокой дефектности кристалла и понижении его симметрии, все моды в нем становятся оптически активными. В этом случае в спектре рамановского рассеяния можно наблюдать всю кривую плотности фононных состояний такого кристалла [21]. Думается, что указанная структура в спектре рамановского рассеяния *c*BN имеет именно

такую природу и является высокоэнергетичной частью кривой плотности фононных состояний *c*BN.

### 3. Заключение

Предполагается, что в настоящей работе мы наблюдаем кривую плотности фононных состояний кубического нитрида бора, особенности или критические точки которой представлены особенностями структуры фононного крыла, сопровождающего БФЛ с энергий  $3.294\text{ eV}$  центра люминесценции BN1. Это предположение подтверждается работами других авторов по теоретическим расчетам кривой и экспериментальными данными по ее наблюдению в спектрах рамановского рассеяния второго порядка. Структура в спектрах рамановского рассеяния монокристаллов *c*BN, не обладающих кристаллическим совершенством, наблюдаемая в нарушение правил отбора вблизи линий *TO*- и *LO*-фононов, возможно, является частью кривой плотности фононных состояний *c*BN.

### Список литературы

- [1] O. Brafman, G. Lenguel, S.S. Mitra, P.J. Gielisse, N. Plendl, L.C. Mansur. *Solid State Commun.* **6**, 523 (1968).
- [2] R.M. Erasmus, J.D. Comins, M.L. Fish. *Diamond Rel. Mater.* **9**, 3 (2000).
- [3] A.I. Lucomskii, V.B. Shipilo, E.M. Shishonok, N.G. Anichenko. *Phys. Stat. Sol. (a)* **102**, k 137 (1987).
- [4] T. Werninghaus, M. Fridrich, J. Hahn, F. Richter, D.R.T. Zahn. *Diamond Rel. Mater.* **6**, 612 (1997).
- [5] Е.Г. Гатилова, В.Г. Малоголовец, А.В. Бочко, В.В. Ярош. Докл. АН УССР (а) **10**, 94 (1974).
- [6] В.Б. Шипило, Е.М. Шишонок, Т.М. Акимова. ЖПС **42**, 80 (1985).
- [7] P.J. Gielisse, S.S. Mitra, N. Plendl, R.D. Griffiths, L.C. Mansur, R. Marshall, A. Pascoe. *Phys. Rev.* **155**, 1039 (1967).
- [8] R.M. Chrenko. *Solid State Commun.* **14**, 511 (1974).
- [9] E.M. Shishonok, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Haneda, H. Kanda. *Diamond Rel. Mater.* **12**, 1133 (2003).
- [10] H. Sachdev. *Diamond Rel. Mater.* **12**, 1275 (2003).
- [11] Т.Д. Соколовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **19**, 1484 (1983).
- [12] K. Karch, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **56**, 7404 (1997).
- [13] G. Kern, G. Kresse, I. Hafner. *Phys. Rev. B* **59**, 8551 (1999).
- [14] W.J. Yu, W.M. Lau, S.P. Chan, Z.F. Liu, Q.Q. Zheng. *Phys. Rev. B* **67**, 014 108 (2003).
- [15] S. Reich, A.C. Ferrari, R. Arenal, A. Loiseau, I. Bello, I. Robertson. *Phys. Rev. B* **71**, 205 201 (2005).
- [16] E.M. Shishonok, J.W. Steeds. *Diamond Rel. Mater.* **11**, 1774 (2002).
- [17] A.T. Collins, G.S. Woods. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **20**, L 797 (1987).
- [18] A.M. Zaitsev. *Phys. Rev. B* **61**, 12 909 (2000).
- [19] O. Mishima, K. Era. In: Science and technology of boron nitride / Ed. Y. Kumashiro. National University Hodogaya-ku, Yokohama, Japan (2000). P. 495.
- [20] Е.М. Шишонок. ЖПС **71**, 803 (2004).
- [21] D.A. Long. *Raman spectroscopy*. McCraw-Hill International Book Company (1976). 445 p.