

Глубокие уровни комплексов вакансий азота в графитоподобном нитриде бора

© С.Н. Гриняев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин

Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом университете, 634050 Томск, Россия

E-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2001 г.)

Представлены результаты теоретических исследований методами модельного псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки глубоких уровней вакансий азота, малых кластеров из ди- и тривакансий азота, включающих ближайшие дефекты в одном слое графитоподобного нитрида бора. На основе рассчитанных спектров и сил осцилляторов интерпретированы локальные полосы оптического поглощения, люминесценции, фотопроводимости в -пиролитическом нитриде бора до облучения и после облучения быстрыми нейтронами, протонами и ионами углерода (50–150 keV). Идентифицированы неглубокие уровни активации термостимулированных люминесценции и проводимости до и после облучения.

Работа выполнена в рамках проекта программы "Университеты России — фундаментальные исследования" (проект № 06.01.05).

Несмотря на постоянный интерес к нитриду бора как многофункциональному материалу, обладающему устойчивым к экстремальным внешним воздействиям свойствами [1,2], природа его собственных и примесных дефектов изучена до сих пор недостаточно. Вместе с тем из-за технологических условий синтеза получаемые образцы нитрида бора содержат различные по своему характеру дефекты, вызывающие важные особенности в их физических свойствах. Например, в пиролитическом нитриде бора h -BN дефекты приводят к красному сдвигу края оптического поглощения, меняют тип проводимости, обуславливают тонкую структуру спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и т.д. Многообразие дефектов и их комплексов затрудняет идентификацию порождаемых ими глубоких уровней и требует проведения экспериментальных и теоретических исследований с применением различных методик.

Среди дефектов особую роль играет вакансия азота V_N , поскольку для стехиометрического состава пиролитического h -BN характерен заметный дефицит азота, связанный с экспериментально высокой температурой синтеза (~ 2300 K) и небольшой энергией связи V_N , о чем свидетельствуют результаты исследований родственных кристаллов w -GaN и w -InN [3–5]. Ранее электронные состояния локализованных центров в нитриде бора изучались методами сильной связи [6,7], Хюккеля [8–9] и присоединенных плоских волн [10]. В кубической модификации c -Вп нерелаксированная нейтральная вакансия азота создает полностью заполненное s -подобное состояние вблизи потолка валентной зоны (ВЗ) и частично заполненное резонансное состояние p -типа на краю зоны проводимости (ЗП) [10].

Для графитоподобного h -BN характера sp^2 -гибридизация связей, приводящая к модификации глубоких уровней, порождаемых V_N . Из трех оборванных связей, вы-

званных вакансий азота, в запрещенной зоне (ЗЗ) h -BN формируются заполненное синглетное состояние A_1 и двукратно вырожденное состояние E с одним неспаренным электроном [6,7].

Сравнение результатов, полученных разными методами, позволяет установить справедливость используемых приближений. В частности, в недавних исследованиях методом псевдопотенциала было показано [3,4] существование резонансных состояний, создаваемых нейтральной вакансией азота в ВЗ (синглет) и ЗП (квазитриплет) w -GaN, что противоречит данным предыдущих расчетов методом сильной связи [11,12], в которых синглетное состояние оказывается расположенным вблизи ЗП. Причина расхождений кроется в малой величине расщепления между глубокими уровнями, которую дает метод сильной связи для анионных вакансий, и обусловлена, как и для других соединений [13,14], ограниченностью используемого базиса и пренебрежением существенными "взаимодействиями". Поскольку дефектные состояния в трехмерном h -BN до сих пор изучались только методом сильной связи, возникает необходимость в проведении исследований на основе более точных подходов.

В настоящей работе глубокие уровни вакансий азота в h -BN изучены с использованием методов псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) аналогично [15]. Этот подход позволяет получить удовлетворительное описание электронного спектра как идеального, так и дефектного кристалла. Наряду с одиночной вакансией азота рассмотрены также малые кластеры из ди- и тривакансий азота, включающих ближайшие дефекты. Образование таких комплексов возможно из-за большой концентрации V_N и значительной энергии связи кластеров [3]. На основе рассчитанных спектров и сил осцилляторов проведена интерпретация особенностей оптических характеристик пиролитического h -BN.

1. Метод расчета

Расчет глубоких уровней выполнен с применением достаточно большой РЭЯ ($4 \times 4 \times 2$), содержащей 128 атомов, что позволило уменьшить дисперсию примесной зоны (для сравнения в работах [3–5] использовались РЭЯ, содержащие 32, 72 и 64 атома соответственно) и изучить состояния сложных дефектов. Расширение ячейки вдоль гексагональной оси в меньшее число раз, чем в плоскости слоев, сделано из-за относительно слабого межслоевого взаимодействия в *h*-BN [16].

Согласно [17], вершина ВЗ идеального *h*-BN находится в симметричной точке зоны Бриллюэна *H*, дно ЗП — в точке *M*, ширина непрямой ЗЗ составляет 4.65 eV. В точке Γ последнее заполненное состояние с симметрией Γ'_5 расположено на 0.9 eV ниже потолка ВЗ. Дисперсия зон в направлении гексагональной оси (в частности, вдоль линии *U*, соединяющей симметричные точки *L* и *M*) слабая.

Электронный спектр и волновые функции дефектного кристалла находились в базисе из 30 нижних блоховских состояний идеального кристалла *h*-BN методом модельного псевдопотенциала [17]. Вакансии азота располагались в анионных узлах идеальной решетки, влиянием дисторсии и релаксацией решетки пренебрегалось. Глубокие уровни отождествлялись с состоянием дефектного кристалла при волновом векторе сверхрешетки, равном нулю. Точке Γ сверхрешетки эквивалентны симметричные точки Γ , *L*, *M*, *A* и точки на линиях *R*, *S*, *T*, Σ зоны Бриллюэна идеального кристалла. Потенциал нейтральной вакансии азота строился аналогично [15] из экранированного диэлектрической проницаемостью псевдопотенциала азота [18], определенного по экспериментальным данным и результатам *ab initio* расчетов зонной структуры.

Для проверки метода были проведены расчеты глубоких уровней, порождаемых изолированной вакансией азота, в более изученных кристаллах *w*-GaN и *c*-BN. Зонная структура и волновые функции идеального *w*-GaN рассчитывались с применением псевдопотенциалов [18]. Глубокие уровни одиночной вакансии азота определялись с использованием РЭЯ ($4 \times 4 \times 2$). Локализованные синглетное *s*-подобное состояние A_1 и квазитриплетное *p*-подобное состояние, связанные с V_N в *w*-GaN, в согласии с [4] получались резонансными состояниями, расположенными в ВЗ и ЗП. При переходе к структуре вюртцита сфалеритное состояние T_2 расщепляется на A_1 - и *E*-уровни, так что нижнее однократно занятое *A*-состояние находится на 0.2 (0.8) eV выше дна ЗП, а верхнее пустое состояние *E* отстоит от него на 0.4 (0.5) eV (в скобках приведены значения из [4]). Зонная структура идеального кристалла *c*-BN рассчитывалась методом модельного псевдопотенциала [17], глубокие уровни одиночной вакансии V_N находились с применением РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$). Параметры модельных псевдопотенциалов ($V_0(B) = 0$, $R_m(B) = 2.5$, $\beta(B) = -15$, $V_0(N) = -4.8$, $R_m(N) = 2.15$, $\beta(N) = -15$ в атомных

единицах $\hbar = m = e = 1$) определялись из условия подобия рассчитанного зонного спектра *c*-BN спектру, полученному методом LMTO-TB-NO-ES [10]. В этом случае энергии глубоких уровней идеальной вакансии азота в *c*-BN ($\epsilon(A_1) = 0.95$ eV, $\epsilon(T_2) = 5.34$ eV относительно потолка ВЗ Γ'_{15}) также соответствуют данным [10]. Поскольку положение глубоких уровней непосредственно зависит от потенциала дефекта, полученное согласие с результатами *ab initio* расчетов для кристаллов с разной структурой характеризует реалистичность использованной модели потенциала вакансии азота.

2. Результаты расчета

Вычисленные глубокие уровни *h*-BN с дефектами в окрестности ЗЗ приведены на рис. 1. Изолированная нейтральная вакансия азота создает в ЗЗ два глубоких уровня, отщепленных от ВЗ. Энергия нижнего уровня A_1 равна $\epsilon = 3.75$ eV (здесь и далее энергии отсчитаны относительно потолка ВЗ), на нем находится один неспаренный электрон, поэтому вакансия азота является донором. Незанятый уровень *E* расположен вблизи дна ЗП ($\epsilon = 4.41$ eV). Из анализа коэффициентов разложения локализованных состояний по волновым функциям идеального кристалла найдено, что оба уровня в основном построены из нижних состояний ЗП в точках *L* и *M*, причем в уровень A_1 вклад вносят антисимметричные относительно плоскости слоев π -состояния. Характер локализации функций глубоких уровней виден из карты зарядовой плотности (рис. 2). В сечении, параллельном гексагональной оси, максимумы плотности состояния A_1 расположены около ближайших атомов бора, а также около атомов бора из следующей координационной сферы. В плоскости слоев функция состояния A_1 равна нулю. Зарядовая плотность уровня *E* локализована на оборванных связях. В направлении гексагональной оси функции обоих уровней затухают на половине расстояния между слоями.

Полученные результаты для одиночной вакансии азота отличаются от данных расчета [6], согласно которым

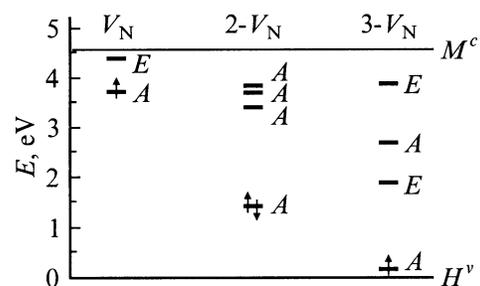


Рис. 1. Схема глубоких уровней *h*-BN с одной V_N , двумя $2-V_N$ и тремя $3-V_N$ вакансиями азота. Энергии отсчитываются относительно потолка валентной зоны. Сплошные горизонтальные отрезки отвечают краям запрещенной зоны. Стрелками показано заполнение последнего занятого уровня электронами.

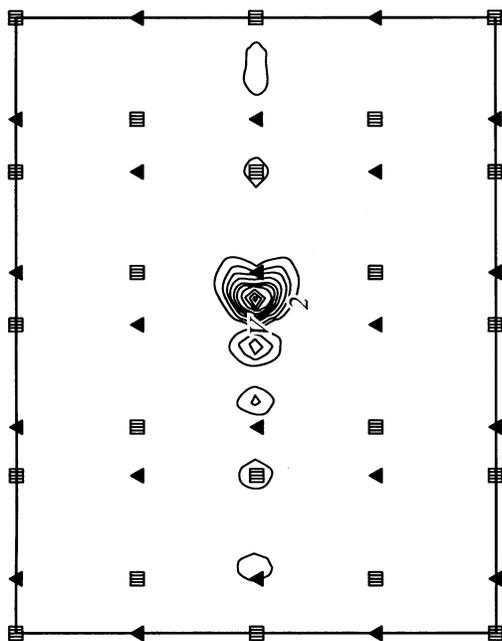


Рис. 2. Контуры зарядовой плотности нижнего глубокого уровня A_1 изолированной вакансии азота в плоскости (yz) . Квадратами показано положение атомов азота, треугольниками — атомов бора, символом V — вакансии азота. Значения плотности даны в единицах e/Ω_0 , Ω_0 — объем РЭЯ.

нижний уровень A_1 находится выше потолка ВЗ примерно на 1 eV и полностью заполнен, а уровень E отстоит от него на величину ~ 2.5 eV и занят одним электроном. Причина расхождений, вероятно, связана с различием в "мощности" дефектного потенциала. Проведенные расчеты с перенормированным потенциалом V_N показали, что схема уровней типа [6] воспроизводится, если потенциал вакансии азота взять более сильным (примерно в 2 раза). В этом случае, однако, не удастся добиться согласия с результатами *ab initio* расчетов по уровням V_N в соединениях *c*-BN [10] и *w*-GaN [4].

Известно, что антисимметричный характер частично заполненного состояния A_1 изолированной вакансии азота не позволяет объяснить структуру из десяти резонансных пиков, обнаруживаемую в спектре ЭПР пиролитического *h*-BN [19,20]. Данные особенности связывают со сверхтонким взаимодействием спинового момента неспаренного электрона с моментами окружающих вакансию азота трех атомов бора. Необходимое для этого разрушение антисимметрии состояния A_1 возникает за счет влияния других дефектов, например межслоевых атомов углерода, как в модели *F*-центра [20], что приводит к появлению электронной плотности в области ядер бора и конечному спиновому взаимодействию. Далее показано, что подобную роль могут играть и комплексы из вакансий азота.

Дивакансия азота, состоящая из ближайших в плоскости слоев дефектов ($2-V_N$), имеет пониженную симметрию по сравнению с одиночной вакансией. В результате

"взаимодействия" состояний двух вакансий азота она создает в 33 *h*-BN четыре одномерных уровня. Нижний уровень A_1 ($\epsilon = 1.41$ eV) полностью заполнен и построен из состояний верхней валентной σ^+ -зоны, его зарядовая плотность ориентирована вдоль направления между вакансиями и максимальна на середине расстояния между ними (рис. 3). Следующие по энергии глубокие уровни пусты. Функция третьего уровня ($\epsilon = 3.71$ eV) состоит почти из тех же σ^+ -состояний, но локализована в основном на оборванных связях. Характер распределения плотностей в вертикальной плоскости для первого и третьего уровней дивакансий можно восстановить, пользуясь аналогией с данными для одиночной вакансии и рис. 3. Второй ($\epsilon = 3.42$ eV) и четвертый ($\epsilon = 3.85$ eV) уровни дивакансии построены из π -состояний ВЗ и ЗП, поэтому их зарядовые плотности в плоскости слоев равны нулю. Дефекты, находящиеся в соседних слоях, слабо влияют друг на друга. Уровни дивакансии из таких дефектов почти вырождены (расщепление < 0.1 eV) и близки к уровням одиночной вакансии азота.

Тривакансии азота ($3-V_N$) из трех ближайших дефектов V_N , лежащих в плоскости одного слоя в вершинах правильного треугольника, создает в 33 *h*-BN четыре уровня. Нижний уровень A_1 заполнен одним электроном и находится около потолка ВЗ ($\epsilon = 0.15$ eV), поэтому

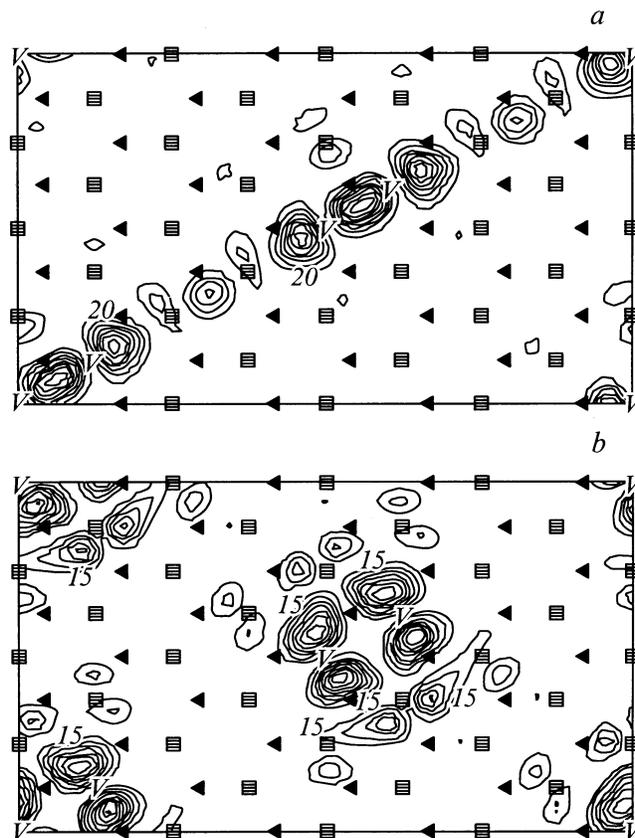


Рис. 3. Контуры зарядовой плотности в плоскости (xy) глубоких уровней дивакансии азота: *a* — A_1 ($\epsilon = 1.41$ eV), *b* — A_1 ($\epsilon = 3.71$ eV).

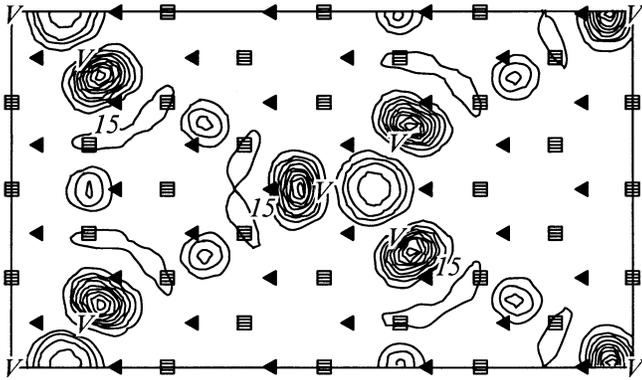


Рис. 4. Контур зарядовой плотности в плоскости (xy) нижнего глубокого уровня тривакансии азота A_1 ($\varepsilon = 0.15$ eV).

тривакансия азота является акцептором. Волновая функция этого уровня построена из σ -состояний ВЗ, максимумы зарядовой плотности локализованы на оборванных связях и в центре $3-V_N$. Из-за симметричного характера данного состояния для неспаренного электрона имеется небольшая, но конечная плотность вероятности нахождения в области ядер бора (рис. 4), поэтому тривакансия азота может выступать как парамагнитный центр. Влияние комплексов дефектов на характер ЭПР-сигнала ранее отмечалось в [21]. Незанятый электронами уровень E ($\varepsilon = 1.88$ eV) состоит из σ^+ -состояний ВЗ. Уровни A_1 ($\varepsilon = 2.70$ eV) и E ($\varepsilon = 3.93$ eV) построены из π -состояний ВЗ и ЗП и имеют нулевые плотности в плоскости слоев.

Таким образом, за счет сильного "взаимодействия" состояний одиночных дефектов комплексы из ближайших вакансий азота создают серию глубоких уровней, перекрывающих 33 h -BN. С ростом размеров кластеров энергия последнего заполненного состояния понижается и происходит изменение характера дефектного центра — от донорного типа для изолированной вакансии до акцепторного типа для тривакансии.

Найденные глубокие уровни могут проявляться в различных физических свойствах. В частности, оптические переходы с их участием могут приводить к особенностям в спектральных характеристиках. Интенсивность межзонных переходов зависит от величины матричных элементов оператора импульса. Расчет этих элементов показал, что для одиночной вакансии азота и ее кластеров наиболее интенсивные переходы с глубоких уровней имеют место для световых волн, поляризованных перпендикулярно гексагональной оси. Для одиночной вакансии азота такие переходы возможны из верхних состояний ВЗ на состояния глубоких уровней. Энергии переходов равны $\varepsilon(\Gamma'_5 \rightarrow A_1) = 4.6$ eV, $\varepsilon(\Gamma'_5 \rightarrow E) = 5.3$ eV. Разрешен также переход между глубокими уровнями с энергией $\varepsilon(A_1 \rightarrow E) = 0.7$ eV. Для дивакансии азота интенсивными являются переходы между всеми глубокими уровнями (друг с другом) и состоянием L_1 на дне ЗП. Переходам с нижнего заполненного уровня

A_1 ($\varepsilon = 1.41$ eV) на верхние глубокие уровни отвечают энергии 2.0, 2.3, 2.4 eV, а переходу на дно ЗП ($A_1 \rightarrow L^c$) — энергия 3.2 eV. Для тривакансии азота возможны переходы из состояний Γ'_5 и A_3 верхней ВЗ только на нижние глубокие уровни A_1 ($\varepsilon = 0.15$ eV) и E ($\varepsilon = 1.88$ eV), энергии таких переходов равны 1.1 и 2.8 eV соответственно. Разрешенному переходу между этими глубокими уровнями отвечают энергия 1.7 eV. Интенсивными являются также переходы между следующими по энергии незаполненными глубокими уровнями и состояниями на дне ЗП в точке L .

3. Сопоставление результатов расчета с экспериментально обнаруженными уровнями

Параметры локализованных состояний дефектов с энергией $\varepsilon < 1.5$ eV были определены по температурным зависимостям ($T = 300$ – 650 K) термостимулированных проводимости (ТСП) и люминесценции (ТСЛ) [22]. Распределение концентрации глубоких состояний $N(\varepsilon)$ оценивалась по спектральным зависимостям коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$, рассчитанного из спектров диффузного отражения ($T = 300$ K, $h\nu = 1.5$ – 6.2 eV) [23]. С целью установления вида распределения их плотности по энергии и типа оптических переходов коэффициент $\alpha(h\nu)$ аппроксимировался законом Урбаха $\alpha \sim \exp(h\nu/E_U)$ и степенными законами $\alpha \cdot h\nu \sim (h\nu - E_g)^m$, которые при определенных упрощающих предположениях описывают межзонные переходы ($m = 1/2$ и 2 соответствуют прямому и непрямому разрешенным переходам) [24].

Анализ спектров пиролитического BN указывает на непрерывное распределение локализованных в 33 энергетических состояний (рис. 5). В области края фундаментального поглощения зависимость $\alpha(h\nu)$ подчиняется, как и в большинстве материалов, закону Урбаха ($h\nu = 4.0$ – 4.5 eV, $E_U = 0.7$ – 0.9 eV). Большие по сравнению с другими диэлектриками значения E_U , характеризующие распределения состояний в хвостах ВЗ и ЗП [24], обусловлены значительным влиянием на край поглощения уровней "биографических" дефектов. Ширина 33 , оцененная в рамках моделей разрешенных прямых E_{gd} и не прямых E_{gi} переходов, составила соответственно 4.1–4.2 и 2.9–3.5 eV, что отличается от рассчитанных теоретически $E_{gd} = 5.27$ eV и $E_{gi} = 4.65$ eV [17]. Несоответствие вызвано сложным иерархическим строением керамики [25] и влиянием уровней дефектов, распределенных вблизи краев разрешенных зон [22]. Наряду с непрерывным спектром состояний обнаружены "моноэнергетические" неглубокие ($\varepsilon < 1.5$ eV) [22] и глубокие оптические уровни. Последние определены по спектральной зависимости интенсивности люминесценции $I(h\nu)$, они также проявляются в виде локальных полос в спектрах поглощения (рис. 5). Концентрация центров поглощения рассчитана по формуле Смакулы.

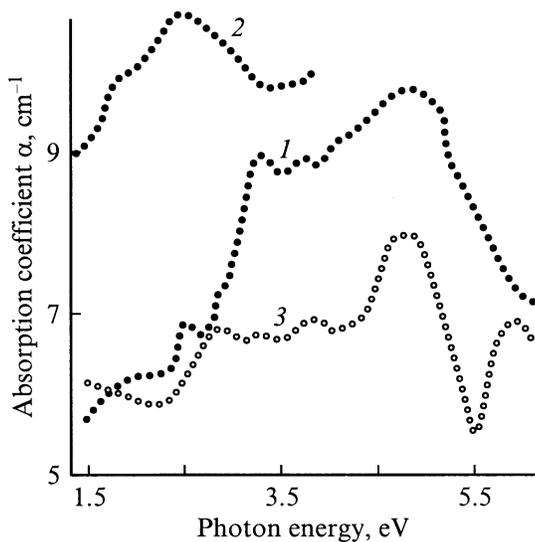


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения при 300 К нитрида бора до (1) и после облучения нейтронами реакторного спектра $\Phi = 4.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (2) и облученного нейтронами ($\Phi = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) материала после отжига при $T_{\text{an}} = 2000 \text{ K}$ (3)

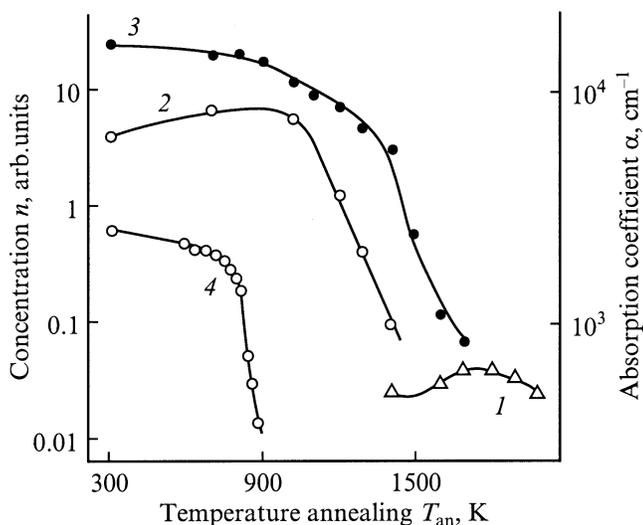


Рис. 6. Влияние термообработки на концентрацию парамагнитных центров n (1, 4) и коэффициент поглощения α (2, 3) облученного реакторными нейтронами BN при $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ (1), $5 \cdot 10^{17}$ (2), $1 \cdot 10^{19}$ (3), $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (4). $h\nu = 1.9$ (2) и 2.5 eV (3).

Локальная полоса поглощения с центром при $\varepsilon_i = 3.85 \text{ eV}$ наиболее четко выделяется в материале, имеющем дефицит атомов азота (1–3 mass.%) (кривая на рис. 5). После облучения быстрыми нейтронами и отжига в вакууме при $T_{\text{an}} \geq 1300 \text{ K}$ полоса 3.85 eV дополнительно локализуется (кривая 3 на рис. 5), что совпадает с ростом концентрации идентифицированных с помощью ЭПР-спектроскопии [21] наведенных парамагнитных ($V_{\text{N}}-3 \times \text{B}^{11}$)-центров. Дозовые и отжиговые зависимости (кривая 1 на рис. 6) концентрации пара-

магнитных V_{N} подобны соответствующим зависимостям концентрации центров поглощения с энергией 3.85 eV . Перечисленные факты позволяют предположить, что полоса 3.85 eV сформирована переходами электронов из ВЗ на уровни одиночной вакансии "биографической" и/или радиационной природы. Однако энергия центра полосы 3.85 eV и рассчитанные энергии переходов ($\varepsilon = 4.6$ и 5.3 eV) между потолком ВЗ (Γ'_{5v}) и уровнями А и Е вакансии не совпадают. При этом нельзя исключить вклад переходов $\Gamma'_{5v} \rightarrow A$ ($\varepsilon = 4.6 \text{ eV}$) в широкий пик поглощения при $\varepsilon_i = 4.8 \text{ eV}$ (рис. 5). Более вероятной причиной формирования этого пика является снижение коэффициента поглощения при $\varepsilon > 4.8 \text{ eV}$ вследствие вклада в коэффициент отражения фотолуминесценции (ФЛ), интенсивно возбуждающейся в этом спектральном диапазоне [8].

Полосу поглощения 3.85 eV гипотетически можно отнести к непрямым переходам из верхних состояний ВЗ (H^v) на уровень вакансии А ($\varepsilon = 3.75 \text{ eV}$). Интенсивность таких не прямых переходов мала в кристалле, содержащем только вакансии азота, однако может увеличиться в реальном материале вследствие влияния внутри- и межкристаллитных дефектов (средний размер кристаллитов $\sim 50 \text{ nm}$ [25]) с непрерывно распределенными по энергии ($\varepsilon = 0.3-1.5, 3.6-4.8 \text{ eV}$) уровнями (концентрация $N = 10^{18}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Проведенный анализ характеристик поглощения [23] и люминесценции [22] подтверждает сильное влияние междефектного взаимодействия на параметры "моноэнергетических" уровней одиночных дефектов. Реализация не прямых переходов $H^v \rightarrow A$ ($\varepsilon = 3.75 \text{ eV}$) может способствовать также и электрон-фононное взаимодействие. По аналогии с рассуждениями для абсорбционных переходов, учитывая предложенную в [22] схему активационно-рекомбинационных переходов, интенсивную полосу рентгенолюминесценции при $\varepsilon = 3.6 \text{ eV}$ в материале с n -типом проводимости можно отнести к рекомбинационным переходам дырок из верхних состояний ВЗ (H^v) на уровень А ($\varepsilon = 3.75 \text{ eV}$) вакансии. Непрямой характер таких переходов согласуется с незначительным влиянием температурного тушения ($T = 300-600 \text{ K}$) на интенсивность люминесценции [22]. Уровень фотопроводимости (p -тип) при $\varepsilon_i = 3.9 \text{ eV}$ (см. таблицу) можно также сопоставить переходам $H^v \rightarrow A$.

Донорные "моноэнергетические" уровни ТСЛ и ТСП с энергиями $0.7-1.0, 1.0-1.3 \text{ eV}$ [22] (в [8] 0.7 и 1.0 eV), "поставляющие" в ЗП электроны при их термической ионизации ($T = 300-600 \text{ K}$), следует отнести к уровню вакансии А (см. таблицу). Несовпадение энергий активации донорных уровней $0.7-1.0$ и $1.0-1.3 \text{ eV}$ с положением по энергии уровня А относительно дна ЗП ($\varepsilon = 4.65-3.75 = 0.9 \text{ eV}$) обусловлено как взаимодействием между дефектами и вакансией, так и различиями процессов термической и оптической ионизации, а также изменением зарядового состояния вакансии (оценка сдвига уровня вакансии в соединениях A_3B_5 составляет, например, в [26] $0.1-0.2 \text{ eV}$). Анализ параметров донорных уровней активации ТСЛ с $\varepsilon = 0.9-1.3 \text{ eV}$ (см. табли-

Уровни комплексов вакансии азота, энергии переходов и энергии активации люминесценции (ε), энергии центров оптических полос (ε_i) в пиролитическом BN до и после облучения нейтронами (*), протонами (**), ионами углерода (***)

Вид дефекта	Обозначение уровня (энергия ε , eV)	Энергия (обозначение) перехода ε , eV	ε , eV	Поглощение		Фотопроводимость ε_i , eV	Люминесценция	
				ε_i , eV	N , cm ⁻³		ε_i , eV	I , arb.units
V_N	E(4.41) A(3.75)	0.7(A → E)	0.7–1.2					
			1.0–1.2** 0.9–1.1*					
	3.75(H^v → A)		3.85 3.85* 4.80	$5 \cdot 10^{18}$ $1 \cdot 10^{19}$ $3 \cdot 10^{19}$	3.9	3.6	0.05	
	4.6(Γ'_{5v} → A) 5.3(Γ'_{5v} → E)							
2- V_N	A(3.85)	2.0(A ↔ A)		1.9***	$(0.9-3) \cdot 10^{20}$	(1.8–2.0)***	2.1–2.2**	
	A(3.71)	2.3(A ↔ A)		2.5***	$(3-5) \cdot 10^{20}$	(2.2–2.4)***	2.5*	1.0
	A(3.42)	2.4(A ↔ A)		(2.2–2.4)***	$(2-5) \cdot 10^{20}$		(1.5–2.3)***	1–0.3
	A(1.41)	3.2(3Π → A) 0.8(A → 3Π)	(0.8–1.0)***				3.2*	1.0
3- V_N	A(0.15)	0.15(H^v → A)	0.1–0.2*					
	A(0.15)	1.1(Γ'_{5v} → A)	0.9–1.1*					
	E(1.88)	2.8(Γ'_{5v} → E)		2.85* 2.9***	$(3-5) \cdot 10^{19}$ $1.5 \cdot 10^{20}$	2.9***		
		2.77(3Π → E)					3.0*	0.5
	A(2.70)	1.73(A → E) 1.95(A → E)		1.9***	$(0.9-3) \cdot 10^{20}$			
	E(3.93)	0.72(E → 3Π)	(0.2–0.4)*					

цу), выявленных в облученном тяжелыми высокоэнергетическими частицами материале, позволяет отнести их к уровням вакансий азота радиационной природы, но расположенным в отличие от "биографических" V_N скорее внутри кристаллитов, чем вблизи межкристаллитных границ.

Обнаруженные после облучения нейтронами ($\Phi = 10^{15} - 3 \cdot 10^{18}$ cm²) полосы поглощения при $\varepsilon_i = 1.9$ и 2.5 eV (кривая 2 на рис. 5) на основании корреляции между дозовыми и отжиговыми зависимостями оптической плотности (кривые 2, 3 на рис. 6) и концентрации сложных парамагнитных центров (кривая 4 на рис. 6) [21] предварительно отнесены к сложным многовакансионным комплексам (МВК). Изменение параметров полосы ФЛ 2.5 eV после отжига ($T_{an} \geq 1500$ K) с ростом флюенса нейтронов по сравнению с параметрами близкой по энергии полосы ТСЛ исходного BN (кривые 1–3 на рис. 7) и поведение наведенных нейтронами полос ФЛ 2.1–2.2, 2.25–2.42 eV [27] с отжигом позволяют предположить, что перечисленные полосы связаны с переходами электронов между уровнями МВК. Анализ изменений после облучения ионами и термообработки электрофизических [28,29], а также оптических свойств [30,31] показал, что доминирующими дефектами по степени влияния на свойства являются комплексы анионных вакансий. Пики наведенного ионами поглощения при 2.2–2.4 eV и пики в спектре возбуждения фотопроводимости n -типа при

1.8–2.0, 2.2–2.4 eV предположительно отнесены [31] к переходам в 3Π электронов из основных состояний кластеров анионных вакансий. Перечисленные полосы поглощения, возбуждения фотопроводимости и излучения в облученном материале с учетом близости их центров и энергий рассчитанных переходов (2.0, 2.3 и 2.4 eV) следует отнести к переходам между верхними

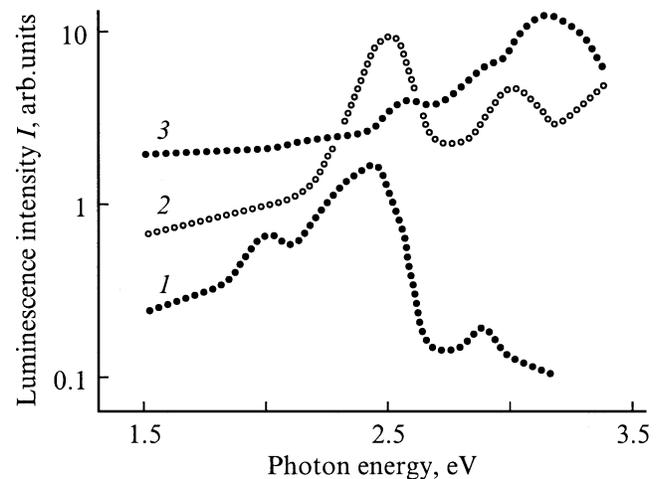


Рис. 7. Спектральная зависимость интенсивности термо- (1) и фотолюминесценции $h\nu = 3.7$ eV (2, 3) нитрида бора, облученного рентгеновскими лучами (50 keV, 0.2 Mrad) (1) и отожженного ($T_{an} = 2000$ K) после облучения нейтронами реакторного спектра $\Phi = 10^{18} - 10^{19}$ (2) и $\Phi > 10^{19}$ cm⁻² (3).

$A(3.85, 3.71 \text{ и } 3.42 \text{ eV})$ и нижним $A(1.41 \text{ eV})$ состояниями дивакансии $2-V_N$ (см. таблицу). Переход с уровня $A(1.41 \text{ eV})$ в ЗП с энергией 3.2 eV не проявляется в оптических спектрах в виде локальной полосы, вероятно, вследствие конкуренции с ним электронных переходов, формирующих сильный пик поглощения $3.3 \pm 0.15 \text{ eV}$ в исходном материале (кривая 1 на рис. 5). Однако не исключено, что интенсивный пик ФЛ $3.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ (кривая 3 на рис. 7), проявляющийся после облучения нейтронами и отжига, можно отнести к переходу электронов из ЗП на уровень $A(1.41 \text{ eV})$ дивакансии. Перераспределение интенсивности в спектрах ФЛ (кривые 2, 3 на рис. 7) можно объяснить изменением заселенности уровней дивакансий вследствие их взаимодействия при накоплении с флюенсом. Верхние уровни дивакансии $A(3.85, 3.71 \text{ и } 3.42 \text{ eV})$ являются ловушками электронов, попадающих в ЗП при ионизации ($T = 300\text{--}500 \text{ K}$) донорных уровней ТСЛ с $\varepsilon = 0.1\text{--}0.5 \text{ eV}$ [32]. При этом глубина уровней $A(3.85 \text{ и } 3.71 \text{ eV})$ относительно дна ЗП составляет 0.8 и 0.94 eV , что близко к энергии активации донорных уровней $0.8\text{--}1.0 \text{ eV}$, значительно заселенных [32] и отнесенных в [31] к кластерам анионных вакансий.

В облученном ВН методами термоактивационной спектроскопии обнаружены и акцепторные уровни активации, "поставляющие" при их ионизации дырки в ВЗ [30,32]. Существование корреляции энергетических и кинетических параметров ТСП (p -типа) и ТСЛ позволяет с учетом [22] определить, что уровни люминесценции расположены выше потолка ВЗ на $0.1\text{--}0.2 \text{ eV}$ ($T = 300\text{--}500 \text{ K}$) и на $0.9\text{--}1.1 \text{ eV}$ ($T = 500\text{--}600 \text{ K}$). Акцепторные уровни люминесценции с учетом их положения в ЗЗ и данных расчетов можно отнести к нижнему уровню $A(0.15 \text{ eV})$ тривакансии, выступающей в роли акцептора. Разрешенному электронному переходу ($\varepsilon = 1.1 \text{ eV}$) из точки Γ'_{5v} на уровень A может отвечать термически активированный переход с энергией $\varepsilon > 0.9 \text{ eV}$ на уровни сильно заселенных ловушек, а предполагаемому переходу $H^v \rightarrow A(0.15 \text{ eV})$ соответствует активация мелких ($\varepsilon < 0.2 \text{ eV}$) слабо заселенных уровней.

Локальная полоса поглощения $2.85 \pm 0.15 \text{ eV}$ (кривая 3 на рис. 5), четко локализуемая в спектре $\alpha(h\nu)$ после отжига при $T_{\text{ан}} \geq 1500 \text{ K}$, может быть сформирована переходами с энергией $\varepsilon = 2.8 \text{ eV}$ из ВЗ (точка Γ'_{5v}) на уровень $E(1.88 \text{ eV})$, что подтверждается корреляцией дозовых зависимостей концентрации парамагнитных центров [21] и оптической плотности. Выявленные после облучения ионами локальные полосы дополнительного поглощения $2.9 \pm 0.2 \text{ eV}$ и наведенной фоточувствительности $2.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ [30], интенсивности которых увеличиваются с ростом флюенса ионов, вероятно, также связаны с переходами $\Gamma'_{5v} \rightarrow E(1.88 \text{ eV})$; однако проявляющийся при $\Phi \geq 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и после термобработки сдвиг максимума полосы поглощения от 2.9 до 2.6 eV и ее неэлементарность, по-видимому,

обусловлены влиянием на заселенность уровней тривакансии имплантированных атомов примеси. Полоса ФЛ с центром $\varepsilon_i = 3.0 \pm 0.15 \text{ eV}$ (кривая 2 на рис. 7) (в [27] $2.73\text{--}3.1 \text{ eV}$) частично может быть сформирована переходами электронов из ЗП на уровень $E(\varepsilon = 1.88 \text{ eV})$ тривакансии (см. таблицу).

Вклад в полосу поглощения $1.9 \pm 0.25 \text{ eV}$ облученного материала могут вносить разрешенные переходы электронов с энергией $\varepsilon = 1.73 \text{ eV}$ между уровнями тривакансии $A(0.15 \text{ eV})$ и $E(1.88 \text{ eV})$ и/или интенсивные переходы ($\varepsilon = 1.95 \text{ eV}$) с уровня $A(2.70 \text{ eV})$ в состоянии ЗП в точке L . Подобие зависимостей от температуры отжига оптической плотности полосы 1.9 eV (кривая 2 на рис. 6) и концентрации нестабильных сложных парамагнитных центров (кривая 4 на рис. 6) подтверждает такую идентификацию полосы. Уровни тривакансии $E(3.93 \text{ eV})$, $A(2.70 \text{ eV})$ должны играть роль ловушек электронов, возбуждаемых в ЗП с мелких донорных уровней $\varepsilon = 0.2\text{--}0.4 \text{ eV}$ термолюминесценции ($T = 300\text{--}500 \text{ K}$).

Таким образом, сопоставление результатов расчета уровней вакансии азота и ее малых кластеров с характеристиками обнаруженных методами термоактивационной и оптической спектроскопии локализованных в ЗЗ состояний в исходном и в облученном пиролитическом ВН позволило в основном подтвердить важную роль вакансии азота и комплексов на ее основе в формировании уровней активации, рекомбинации, поглощения и фоточувствительности. Донорные уровни активации с энергией относительно дна ЗП $0.7\text{--}1.2 \text{ eV}$ можно отнести к одиночным вакансиям радиационного или "биографического" типа. Полоса поглощения 3.85 eV и полоса люминесценции 3.6 eV с учетом междефектного или электрон-фононного взаимодействия формируются при непрямах переходах электронов между ВЗ и уровнем A вакансии. Электронные переходы с участием уровней дивакансий и тривакансий наиболее четко проявляются на стадии неполного отжига многовакансионных парамагнитных комплексов в облученном нейтронами ВН. Эти уровни играют роль глубоких ловушек неравновесных электронов и дырок, определяющих термолюминесценцию.

Список литературы

- [1] Г.В. Самсонов. Нитриды. Наук. думка, Киев (1969). 380 с.
- [2] Properties of Group III Nitrides/Ed. J.H. Edgar. Emis DATAREVIEWS SERIES N 11. Kansas State University (1994). 302 p.
- [3] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle. Phys. Rev. **B50**, 11, 8067 (1994).
- [4] P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc. Phys. Rev. **B51**, 23, 17 255 (1995).
- [5] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann. Phys. Rev. **B61**, 12, 7846 (2000).
- [6] A.M. Dobrotvorskij, R.A. Evarestov. Phys. Stat. Sol. (b)**66**, 1, 83 (1974).
- [7] Р.А. Эварестов, Е.А. Котомин, А.Н. Ермошкин. Модели точечных дефектов в твердых телах. Зинатне, Рига (1983).

- [8] A. Katzir, J.T. Suss, A. Zunger, A. Halperin. Phys. Rev. **B11**, 6, 2370 (1975).
- [9] A. Zunger, A. Katzir. Phys. Rev. **B11**, 6, 2378 (1975).
- [10] V.A. Gubanov, Z.V. Lu, B.M. Klein, C.Y. Fong. Phys. Rev. **B53**, 8, 4377 (1996).
- [11] D.W. Jenkins, J.D. Dow. Phys. Rev. **B39**, 3317 (1989).
- [12] D.W. Jenkins, J.D. Dow, M.H. Tsai. J. Appl. Phys. **72**, 4130 (1992).
- [13] W. Potz, D.K. Ferry. Phys. Rev. **B31**, 968 (1985).
- [14] E.S. Ho, J.D. Dow. Phys. Rev. **B27**, 1115 (1983).
- [15] С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев. ФТП **31**, 5, 545 (1997).
- [16] С.Н. Гриняев, В.В. Лопатин. ФТТ **38**, 12, 3576 (1996).
- [17] С.Н. Гриняев, В.В. Лопатин. Изв. вузов. Физика **35**, 2, 27 (1992).
- [18] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. **54**, 24, 17 568 (1996).
- [19] М.Б. Хусидман, В.С. Нешпор. ЖЭТХ **3**, 2, 270 (1967).
- [20] A.W. Moore, L.S. Singer. J. Phys. Chem. Sol. **33**, 343 (1972).
- [21] A.V. Kabyshev, V.M. Kezkalo, V.V. Lopatin, L.V. Serikov, Yu.P. Surov, L.N. Shiyun. Phys. Stat. Sol. (a) **126**, K19 (1991).
- [22] V.V. Lopatin, F.V. Konusov, J. Phys. Chem. Sol. **53**, 6, 847 (1992).
- [23] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. ФТТ **37**, 7, 1981 (1995).
- [24] М. Бродски. Аморфные полупроводники. Мир, М. (1982). 414 с.
- [25] В.С. Дедков, Ю.Ф. Иванов, В.В. Лопатин, Б.Н. Шарупин. Кристаллография **38**, 2, 217 (1993).
- [26] M.J. Puska. J. Phys.: Cond. Matter. **1**, 7347 (1989).
- [27] O.A. Plaksin, V.A. Stepanov, P.A. Stepanov, V.M. Chernov, V.A. Skuratov. J. Nucl. Mater. **B233-237**, 1355 (1996).
- [28] А.В. Кабышев, В.В. Лопатин. Поверхность **7**, 86 (1994).
- [29] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. Поверхность **8**, 34 (1996).
- [30] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. Физика и химия обраб. материалов **6**, 21 (1997).
- [31] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. Изв. вузов. Физика **43**, 3, 85 (2000).
- [32] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. Поверхность **5**, 9 (2000).