

Оптическое поглощение гексагонального нитрида бора с участием вакансий азота и их комплексов

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

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

E-mail: Konusov@hvd.tpu.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2003 г.
В окончательной редакции 17 июля 2003 г.)

Методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки изучено оптическое поглощение в гексагональном графитоподобном нитриде бора с участием глубоких уровней вакансии азота и ее кластеров. Показано, что примесное поглощение в основном связано с электронными переходами между состояниями, антисимметричными относительно отражения в горизонтальной плоскости, вследствие чего оно носит ярко выраженный анизотропный характер и наиболее интенсивно для световых волн, поляризованных перпендикулярно гексагональной оси. Проведена интерпретация полос оптического поглощения и фотопроводимости до и после нейтронно-термического воздействия, установлены уровни активации термолюминесценции и проводимости в нитриде бора, имеющем дефицит атомов азота, до и после облучения быстрыми нейтронами и отжига в вакууме.

Работа частично поддержана грантом Т02-02.1-139 Минобразования Российской Федерации.

Графитоподобный гексагональный нитрид бора h -BN, получаемый методом газофазного осаждения, является высокодисперсным поликристаллическим материалом с ярко выраженной аксиальной текстурой [1,2]. Малый атомный номер, высокая радиационная стойкость, стойкость к термоударам и высокая температуропроводность при хороших электроизоляционных свойствах делают h -BN уникальным материалом, имеющим многофункциональное назначение. Эксплуатационные возможности нитрида бора выявляются при исследовании его повреждаемости и закономерностей изменения оптических свойств при радиационно-термическом воздействии [3–5]. Природа и структура локализованных в запрещенной зоне (ЗЗ) энергетических состояний радиационных дефектов (РД) изучены еще недостаточно, представления о механизмах влияния дефектов на свойства не сформированы.

Существующие до облучения биографические дефекты (БД) в BN обладают повышенной термодинамической стабильностью и локализуются преимущественно на границах между структурными фрагментами керамики [5]. Основную роль в формировании термостабильных дефектов играют примесные атомы углерода, введенные при синтезе материала и при термодинамическом легировании [6,7]. Не менее существенное влияние на поглощение, люминесцентные и фотоэлектрические свойства h -BN оказывают вакансии азота V_N и их комплексы [6–9], выступающие центрами активации, рекомбинации, поглощения и фоточувствительности [10]. Электронные переходы с участием уровней ди- и тривакансий азота проявляются на стадиях неполного отжига комплексов парамагнитных дефектов в облученном нейтронами BN [11].

В настоящей работе на основе ранее развитого метода расчета глубоких уровней точечных и кластерных дефектов [10] определены силы осцилляторов для наиболее

интенсивных межзонных переходов с участием вакансий азота, установлены особенности оптических свойств h -BN в области примесного поглощения. Полученные результаты расчета использованы для интерпретации полос в экспериментальных спектрах поглощения и фотопроводимости пиролитического h -BN.

1. Метод расчета

Электронные состояния кристалла h -BN с нейтральными, нерелаксированными вакансиями азота рассчитывались методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) $(4 \cdot 4 \cdot 2)$, детали методов описаны в работе [10]. Коэффициент поглощения $\alpha(E)$ дефектного кристалла определялся из расчета диэлектрической проницаемости в приближении хаотических фаз [12]

$$\varepsilon(E + i\delta) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m} \times \sum_{v,c} \int \frac{f_{cv}^{(e)}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}}{(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}})^2 - (E + i\delta)^2},$$

$$f_{cv}^{(e)}(\mathbf{k}) = \frac{2|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2}{m(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}})}, \quad (1)$$

где $E_{n\mathbf{k}}$ — электронные энергии дефектного кристалла ($n = v, c$ — номера заполненных и свободных состояний соответственно), $f_{cv}^{(e)}(\mathbf{k})$ — силы осцилляторов, $\mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})$ — матричный элемент оператора импульса, \mathbf{e} — вектор поляризации электромагнитной волны, δ — мнимая добавка к энергии, связанная с конечностью времени жизни электронных состояний. Интегрирование по зоне Бриллюэна РЭЯ проводилось с использованием

Характеристики переходов с участием глубоких уровней вакансий азота, силы осцилляторов, уровни активации ($\epsilon_{l,\sigma}$), параметры локальных полос поглощения в пиролитическом *h*-BN до и после облучения нейтронами (*) и отжига при $T_{ан} = 300-1500$ (**) и $1500-2000$ К (***)

Вид дефекта	Энергия перехода ϵ , eV	f	α^{theor}, cm^{-1}	ϵ_i , eV	α^{exp}, cm^{-1}	γ , eV	$N \cdot 10^{-19}, cm^{-3}$	ϵ_l , eV	ϵ_σ , eV
V_N	0.88($A \rightarrow M_c$)	0.19	1200(E_1)					0.81	0.83
	0.99($A \rightarrow L_c$)	0.47						0.93	0.91
	1.13($A \rightarrow M_c$)	0.29						1.02**	1.12
	2.56($A \rightarrow S_c, \Gamma-K$)	0.05	150(E_2)	2.52	50-220	0.40	0.2-1.3		
				2.50***	50-70***	0.25***	0.1-0.2		
	4.87($M_v \rightarrow A$)	0.03	1400(E_3)	4.83	1400-1700	0.9	20-27		
	5.04($L_v, M_v \rightarrow A$)	0.07							
2- V_N	2.30($A \rightarrow A$)	0.04	60(E_1)	2.20	50	0.8	0.53		
				2.30**	800-1100**	0.7**	7-10		
	3.10($A \rightarrow L_c, M_c$)	0.09	410(E_2)	3.07	150	0.30	0.2		
	3.14($A \rightarrow L_c, M_c$)	0.34		3.13***	100-300***	0.25	0.1		
	3.35($A \rightarrow L_c, M_c$)	0.14		3.33	250-400	0.27	0.3-0.5		
	4.07($A \rightarrow R_c, \Sigma_c$)	0.06	120(E_3)						
	4.96($A \rightarrow R_c, \Sigma_c$)	2.20	2400(E_4)	4.83	1400-1700	0.90	0.3-0.5		
			4.93***	1000-1500	0.75***	0.1-0.3			
3- V_N	1.73($A \rightarrow E$)	0.12	90(E_1)	1.75	80	-	-		
				1.85*	1800*	0.5*	3-5		
				1.95***	20-25***	-	-		
				1.55***	30***	0.35	0.05		
	2.68($E \rightarrow L_c, M_c$)	0.09	120(E_2)						
	2.83($E \rightarrow L_c, M_c$)	0.11		2.85***	100-200***	0.30	0.1-0.2		
	3.98($E \rightarrow \Sigma_c, \Gamma_c, A_c$)	0.10	570(E_3)						
	4.13($L_v, M_v, \Gamma-K \rightarrow A$)	0.09							
	4.22($L_v, M_v, S_v \rightarrow A$)	0.48							
	4.23($E \rightarrow R_c, \Sigma_c$)	0.27							
	4.50($E \rightarrow \Gamma_c, R_c$)	0.42	550(E_4)						
	4.63($E \rightarrow A_c, \Sigma_c, R_c$)	0.63		4.65	1700	0.50	0.8		
	4.89($E \rightarrow \Gamma_c, A_c$)	0.07		4.95	1300-1800	0.43	4-6		

сетки из волновых векторов \mathbf{k} идеального кристалла, генерируемых в методе РЭЯ и эквивалентных точке Γ сверхподрешетки. При вычислении коэффициента поглощения учитывалась степень заполнения электронами глубоких уровней, параметр δ полагался равным характерному значению 0.075 eV. Полученный таким образом коэффициент $\alpha(E)$ линейно интерполировался по концентрации дефектов на типичную для *h*-BN концентрацию $N_d = 10^{19} cm^{-3}$ [10]. Для сложных дефектов это значение соответствует концентрации ди- и тривакансий азота.

2. Поглощение дефектного *h*-BN с вакансиями азота

Результаты расчета усредненных по направлениям светового вектора коэффициентов поглощения *h*-BN с одиночными вакансиями азота, а также ди- и трива-

кансиями азота из ближайших в гексагональной плоскости дефектов приведены на рис. 1. В таблице даны энергии ϵ и силы осцилляторов $f_{cv}^{(e)}(\mathbf{k})$ для межзонных переходов, вызывающих пики поглощения при энергиях фотонов, меньших энергии запрещенной зоны идеального кристалла (прямая запрещенная зона в *h*-BN отвечает переходу H_c-H_v с энергией 5.27 eV, минимальная непрямая запрещенная зона — переходу M_c-H_v с энергией 4.65 eV). В значениях $f_{cv}^{(e)}(\mathbf{k})$ приняты во внимание кратность вырождения и заполнение электронами начального и конечного состояний, чем учтен вклад в поглощение от заряженных центров. В таблице приведены также максимальные значения коэффициента поглощения в пиках α^{theor} . Схема глубоких уровней вакансий азота, их заполнение электронами и наиболее вероятные оптические переходы показаны на рис. 2. Символами A обозначены синглетные состояния, символами E — дублетные. Заполнение уровней тривакансии азота и типы интенсивных переходов несколько отли-

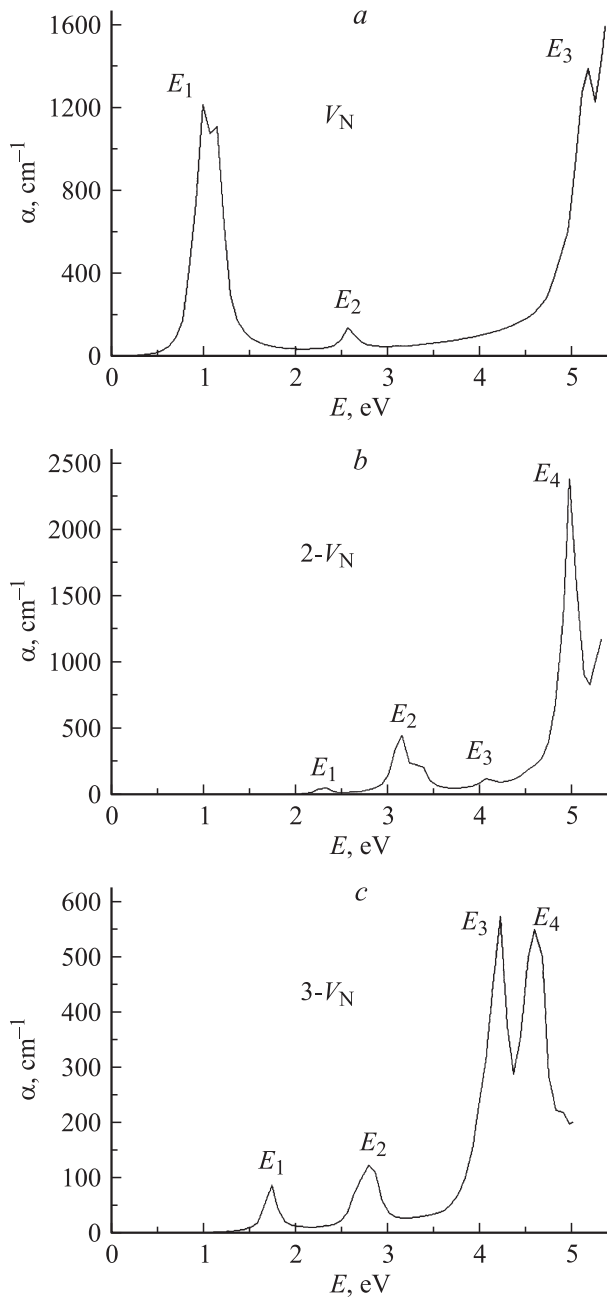


Рис. 1. Коэффициент поглощения *h*-BN. *a* — с одиночными вакансиями азота, *b* — с дивакансиями азота, *c* — с тривакансиями азота. Обозначения пиков соответствуют приведенным в таблице.

чаются от данных [10], где в соответствующих случаях была допущена неточность.

В коэффициенте поглощения *h*-BN с одиночной вакансией (рис. 1, *a*) первый пик E_1 связан с переходами с нижнего, наполовину заполненного глубокого уровня *A* ($E = 3.75$ eV) в состояния, происходящие в основном из функций идеального кристалла третьей и четвертой зон проводимости в точках *M* и *L*. Волновые функции этих состояний антисимметричны относительно отражения в горизонтальной плоскости, поэтому в согла-

сии с правилами отбора [13] данный пик обусловлен поглощением электромагнитных волн, поляризованных перпендикулярно гексагональной оси. Подобная сильная анизотропия поглощения наблюдается и вблизи края фундаментального поглощения идеального *h*-BN [14]. Из сравнения сил осцилляторов видно, что наибольший вклад в пик E_1 вносит переход в вырожденное состояние зоны проводимости в точке *L*. Второй, менее интенсивный пик ($E_2 = 2.56$ eV) вызван переходами в состоянии двух нижних зон проводимости на линиях *S* и Γ -*K*. Третий пик E_3 расположен вблизи края фундаментального поглощения и связан с переходами из состояний верхней валентной зоны в точках *L* и *M* на глубокий уровень *A*.

Для *h*-BN с ди- и тривакансиями азота все особенности в $\alpha(E)$ также возникают при поляризации света, перпендикулярной гексагональной оси. В коэффициенте поглощения с дивакансиями азота пики обусловлены переходами с нижнего, полностью заполненного глубокого уровня *A* (рис. 1, *b*). Первый, относительно слабый пик при энергии $E_1 = 2.29$ eV отвечает внутрицентровому переходу на второй пустой глубокий уровень *A*. Пик $E_2 = 3.1$ eV связан с переходами в состоянии края зоны проводимости в точках *L* и *M*. В пики E_3 и E_4 основной вклад вносят переходы на уровни, построенные из состояний двух нижних зон проводимости на линиях *R* и Σ .

Для тривакансии азота первый пик в коэффициенте поглощения при энергии $E_1 = 1.73$ eV также связан с внутрицентровым переходом с нижнего заполненного

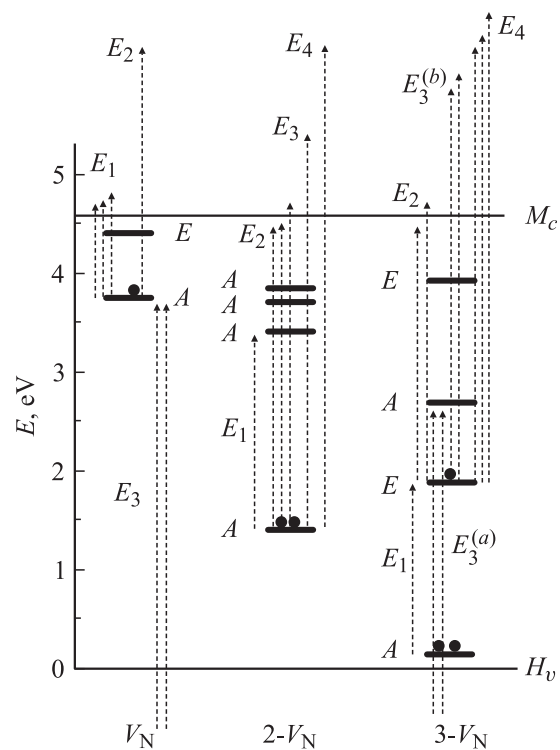


Рис. 2. Схема интенсивных оптических переходов с участием глубоких уровней вакансий, дивакансий и тривакансий азота, обуславливающих пики поглощения дефектного кристалла в области запрещенной зоны.

уровня на второй частично заполненный глубокий уровень E (рис. 1, c). Второй пик $E_2 = 2.7$ eV происходит за счет переходов в состоянии края зоны проводимости в точках L и M . В третий пик $E_3 = 4.2$ eV вносят вклады переходы из двух верхних состояний валентной зоны в точках L, M и с линий $\Gamma-K$ и S на третий глубокий уровень A , а также переходы со второго глубокого уровня E в состояния низших зон проводимости в точках Γ, A и с линий R и Σ . На схеме (рис. 2) эти парциальные вклады в пик E_3 обозначены через $E_3^{(a)}$ и $E_3^{(b)}$ соответственно.

В реальных материалах оптические свойства должны зависеть от положения уровня Ферми E_F . Для кристаллов p -типа ионизация глубокого уровня A одиночной вакансии должна понизить его энергию на величину $\sim 0.1-0.2$ eV, что приведет к исчезновению пиков E_1 и E_2 , а также уменьшению энергии и возможному усилению интенсивности пика E_3 . При $E_F < 2$ eV (относительно потолка валентной зоны) сначала будет опустошен глубокий уровень E тривакансии азота, в результате чего исчезнут связанные с ним пики E_2, E_4 и вклад в третий пик $E_3^{(b)}$, появятся красные сдвиги и возможное усиление пика E_1 и вклада $E_3^{(a)}$, а затем ионизируется глубокий уровень дивакансии азота A и она перестанет быть оптически активной в этой области энергии.

При $E_F > 2$ eV у тривакансии азота должны возникнуть отрицательно заряженные состояния, уровни которых будут лежать выше уровней нейтральной тривакансии. Это должно проявиться в голубых сдвигах и уменьшении пика E_1 и вклада $E_3^{(a)}$ и в красных сдвигах и увеличении пиков E_2, E_4 и вклада $E_3^{(b)}$. Кроме того, за счет заполнения вышележащих глубоких уровней тривакансии азота A и E в коэффициенте поглощения могут возникнуть дополнительные особенности.

У кристаллов n -типа при $E_F > 4$ eV пики E_1 и E_2 одиночной вакансии будут смещены в область меньших энергий и станут более интенсивными. Поглощение, связанное с заряженными центрами из ди- и тривакансий азота, в таких материалах должно существенно модифицироваться по сравнению с полученными результатами для нейтральных дефектов.

3. Сравнение с экспериментальными оптическими спектрами

Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ (рис. 3) рассчитывалась из спектров диффузного отражения с учетом спектров пропускания [15]. Концентрация центров N рассчитана по формуле Смакулы

$$N = 0.87 \cdot 10^{17} \cdot n \cdot f^{-1} \cdot \gamma \cdot \alpha / (n^2 + 2)^2, \quad (2)$$

где n — показатель преломления ($n = 1.9-2.0$ для $h\nu = 1.5-3.5$ eV [16] и $2.0-2.3$ для $h\nu = 3.6-5.3$ eV [17]), f — сила осциллятора перехода (см. таблицу), γ —

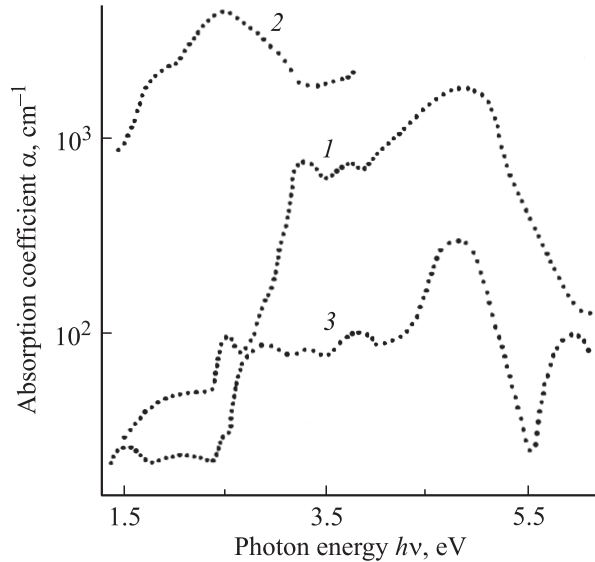


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения при 300 К нитрида бора до (1) и после облучения быстрыми нейтронами $\Phi = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (2) и облученного нейтронами ($\Phi = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) материала после отжига при $T_{\text{ан}} = 2000$ К (3).

полуширина полосы, α — величина коэффициента поглощения в центре полосы ϵ_i . Параметры уровней активации термолюминесценции ϵ_l и проводимости ϵ_σ определены термоактивационной спектроскопией в режиме фракционного отжига [18].

Подобие функций распределения заселенности ловушек $n(\epsilon_l)$ и $n(\epsilon_\sigma)$, полученных методом термоактивационной спектроскопии в BN с вакансиями биографического ($\epsilon_l = 0.81, 0.93, 1.08$ eV, $\epsilon_\sigma = 0.83, 0.91, 1.12$ eV) [18–20] и радиационного ($\epsilon_l = 0.96, 1.02, 1.10$ eV, $\epsilon_\sigma = 0.88, 1.14$ eV) [11–21] происхождения, и рассчитанного спектра $\alpha^{\text{theor}}(E)$ (рис. 1, a) вакансии, а также корреляция между зависимостями $\epsilon_l(T)$, $n(\epsilon_l)$ и $\epsilon_\sigma(T)$, $n(\epsilon_\sigma)$ [18] дают основание связать энергии переходов с уровня A в зону проводимости (ЗП) (пик E_1 на рис. 1, a) с энергиями активации люминесценции и проводимости σ . Перечисленные факты с учетом идентификации уровней термолюминесценции и σ ($\epsilon_{\sigma,l} = 1.0$ eV (V_N-3B^{11})-центр [9]) и в предложении, что энергии термической и оптической ионизации электронных центров в h -BN отличаются на $0.1-0.2$ eV [22], позволяют связать опустошение „моноэнергетических“ уровней $\epsilon_{l,\sigma}$ с переходами в ЗП (см. таблицу).

Переходы $A \rightarrow S_c, \Gamma-K$ (пик E_2 на рис. 1, a) могут формировать полосу с $\epsilon_i \cong 2.5$ eV (кривая 1 на рис. 3) гауссовой формы с параметрами, близкими к рассчитанным (см. таблицу). В спектрах возбуждения фотопроводимости n -типа локализуется полоса 2.47 eV [21]. Предложенная идентификация является альтернативной к предположению [18,21] о связи этих полос с переходами между уровнями междоузельных атомов углерода и ЗП. В пользу ее вакансионной природы свидетель-

ствуют локализация и сужение полос 2.5 eV в материале, содержащем радиационные вакансии. Сужение полос, вызванных радиационными V_N (см. таблицу), повышение локализации участвующих в поглощении электронов [10,21] можно объяснить расположением РД внутри кристаллитов [2] в отличие от распределенных вблизи межкристаллитных границ материала биографических дефектов. Этот вывод подтверждается выявленными различиями в пространственном распределении парамагнитных вакансий в BN до [6,7,9,20,22,23] и после нейтронно-термического воздействия [11,24–26].

Переходы $A \rightarrow A$ ($\varepsilon = 2.29$ eV) в дивакансии (рис. 2) в спектрах $\alpha^{\text{exp}}(h\nu)$ полосы не образуют вследствие низкой интенсивности пика E_1 (рис. 1, b) и/или присутствия близких по энергии полос, обусловленных БД. Радиационные дивакансии четко проявляются при неполном отжиге сложных парамагнитных центров [11] в локализации полосы 2.30 eV ($T_{\text{ан}} = 900\text{--}1500$ K) (см. таблицу).

Интенсивная полоса 3.3–3.4 eV (кривая 1 на рис. 3) может быть вызвана переходами с участием уровней примесно-вакансионных комплексов (ПВК) $V_N\text{-}3V^{11}\text{-}C$ [6,7,21,23], что не исключает формирования этой полосы и переходов с уровня A дивакансии на край ЗП (пик E_2 на рис. 1, b). Разделение полосы на элементарные гауссовы составляющие позволило выделить дополнительный пик 3.07 eV, который можно связать с переходами $A \rightarrow \text{ЗП}$ ($\varepsilon = 3.10$ eV (рис. 2, таблица)). Несоответствие величин α^{theor} и α^{exp} при $\varepsilon_i = 3.07$ и 3.33 eV, разброс α^{exp} (см. таблицу) обусловлены влиянием ПВК, дающих близкие по энергии полосы [21,27].

Низкая интенсивность полосы 3.13 eV (локализуется после облучения нейтронами и отжига при 2000 K) свидетельствует о подавлении заселенности уровней дивакансий при захвате электронов глубокими акцепторными уровнями $E = 0.5\text{--}1.1$ eV комплексов на основе катионных вакансий [21]. Изменения в структуре полос и в концентрации дивакансий (см. таблицу) (кривые 1, 3 на рис. 3) позволяют предположить, что радиационные $2\text{-}V_N$ (сформированы при кооперации радиационных V_N или вследствие диссоциации сложных комплексов РД [11]) распределены в отличие от БД внутри кристаллитов.

Слабый пик E_3 , вызванный переходами между уровнем дивакансии A и ЗП при $\varepsilon = 4.07$ eV (см. таблицу), в спектрах поглощения до и/или после радиационно-термического воздействия не проявляется (рис. 3), по-видимому вследствие относительно низкой его интенсивности и перекрытия пиком E_3 , вызванным тривакансиями (рис. 1, b, c).

Сопоставление параметров полосы 4.8 eV (кривая 1 на рис. 3) и пика E_4 (рис. 1, b), вызванного переходами с уровня A (1.41 eV) дивакансии на уровне верхних ЗП (рис. 2), позволяет связать эту полосу с $2\text{-}V_N$ (см. таблицу). Несоответствие α^{theor} и α^{exp} обусловлено как влиянием тривакансий (см. таблицу), так и вкладом переходов с участием уровней V_N [10] (см. таблицу). Влияние радиационных $2\text{-}V_N$ проявляется в смещении

центров полос от 4.83 до 4.90–4.95 eV, в уменьшении γ и α (см. таблицу, рис. 3).

Электронные переходы с участием $3\text{-}V_N$ (рис. 2) проявляются не только при неполном отжиге комплексов радиационных дефектов [10,11,21], но и в BN, содержащем повышенную концентрацию БД ($N \geq 5 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$). Переходы $A \rightarrow E$ ($\varepsilon = 1.73$ eV) (рис. 1, c) образуют в спектрах поглощения полосы 1.55 (рис. 3) и 1.75 eV (см. таблицу). Полосы наведенного нейтронами поглощения 1.85 и 1.95 eV (рис. 3), скорее, обусловлены переходами с $\varepsilon = 1.95$ eV с уровня A (270 eV) в ЗП [10].

Сопоставление параметров пика E_2 (рис. 1, c) с величинами α^{exp} , γ , N полосы 2.85 eV (кривая 3 на рис. 3) позволяет предположить, что полоса формируется при переходах с $\varepsilon = 2.68$ и 2.83 eV с уровня E на край ЗП (рис. 2), что не исключает альтернативного механизма ее формирования при переходах из ВЗ (Γ_{5v}') $\rightarrow E$ [10]. В пользу этого свидетельствует локализация полосы возбуждения 2.8–3.0 eV фотопроводимости n -типа [21,27].

Пик E_3 , сформированный при переходах из ВЗ на уровень тривакансии A и при переходах с уровня E в ЗП (рис. 2), не локализуется в спектрах поглощения вследствие маскирующего влияния сильного пика E_4 дивакансии (см. таблицу), а также пиков 4.0–4.6 eV ($\alpha^{\text{exp}} = 1000\text{--}1500$ cm $^{-1}$), вызванных предположительно кластерами дефектов замещения углеродом анионных вакансий [21]. Интенсивность полос 4.1–4.3 eV, проявляющихся в облученном ионами углерода материале с n -типом σ и фотопроводимости ($\sigma \geq 10^{-9}$ S), в 1.3–2.0 раза ниже, чем в материале p -типа ($\sigma = 10^{-12}\text{--}10^{-14}$ S) [27]. Анализ оптических и фотоэлектрических свойств показал, что в материале n -типа уровень Ферми локализован в верхней части ЗЗ, а в материале p -типа — в нижней ее части. Подобие в поведении полосы 4.1–4.25 eV [27] и пиков $E_3^{(a,b)}$ тривакансии в зависимости от положения уровня Ферми (см. разд. 2) позволяет предположить, что полосы 4.1–4.25 eV [27] обусловлены переходами с участием глубоких уровней тривакансии (см. таблицу).

В широкие полосы 4.8 и 4.9–4.95 eV, выявленные до и после радиационно-термического воздействия соответственно (кривые 1, 3 на рис. 3), вносят вклад переходы не только с участием V_N и $2\text{-}V_N$ (см. таблицу), но и переходы с энергиями 4.50, 4.63 и 4.89 eV между уровнем E тривакансии и ЗП (пик E_4 на рис. 1, c; рис. 2). Обмен электронами между уровнями близко расположенных ди- и тривакансий обуславливает уширение полос, низкое разрешение между представленными в них компонентами и изменение α^{exp} в широких пределах (см. таблицу) при близком соотношении между α^{theor} в пиках E_4 и E_2 (рис. 1, c) и α^{exp} в пиках 4.8–4.95 и 2.85 eV (рис. 3). Поскольку уровень Ферми в необлученном h -BN, согласно оценкам [15,21], расположен при $\varepsilon = 2.2\text{--}2.8$ eV, увеличение поглощения в полосе 4.83 eV (см. таблицу) соответствует теоретическим оценкам поведения пика E_4 тривакансии. Переходы с участием уровней существующих до облучения трива-

кансий ($\varepsilon = 4.63$ и 4.89 eV) проявляются в BN с концентрацией дефектов $N \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в локализации полос 4.65 и 4.95 eV (см. таблицу).

Таким образом, из сопоставления результатов расчета спектра оптического поглощения с участием глубоких уровней вакансий азота и их комплексов с характеристиками, обнаруженными методами термоактивационной и оптической спектроскопии в пиролитическом *h*-BN до и после нейтронного и термического воздействия, установлена природа формирования сильных полос поглощения и фотопроводимости, определены вклады в спектры от вакансионных кластеров и углеродсодержащих дефектов. Наилучшее согласие экспериментальных результатов с теоретическими получено для вакансий и их комплексов в облученном материале, что связано с распределением радиационных дефектов внутри кристаллитов. В BN с нарушенной стехиометрией комплексы биографических вакансий азота определяют оптические свойства, вероятно вследствие малых размеров кристаллитов и сложного иерархического строения материала. Заселенность уровней комплексов на основе биографических анионных вакансий после нейтронно-термического воздействия подавляется вследствие их разрушения и влияния комплексов на основе катионных вакансий.

Список литературы

- [1] С.В. Ордин, Б.Н. Шарупин, М.И. Федоров. ФТП **32**, 9, 1033 (1998).
- [2] V.V. Lopatin, Yu.F. Ivanov, V.S. Dedkov. J. Nanostructured Materials **4**, 6, 669 (1994).
- [3] O.I. Buzhinskij, I.V. Opimach, A.V. Kabyshev, V.V. Lopatin, Yu.P. Surov. J. Nucl. Mater. **173**, 179 (1990).
- [4] В.А. Степанов, П.А. Степанов. Оптика и спектроскопия **85**, 6, 974 (1998).
- [5] O.A. Plaksin, V.A. Stepanov, P.A. Stepanov, V.M. Chernov, V.A. Skuratov. J. Nucl. Materials **B 233–237**, 1355 (1996).
- [6] A.W. Moore, L.S. Singer. J. Phys. Chem. Sol. **33**, 343 (1972).
- [7] В.А. Красноперов, Н.В. Векшина, М.Б. Хусидман, В.С. Нешпор. ЖПС **11**, 2, 299 (1969).
- [8] V. Ageev, S. Klimentov, M. Ugarov, E. Loubnin, A. Bensaoula, N. Badi, A. Tempez, D. Starikov. Applied Surface Science **138–139**, 364 (1999).
- [9] A. Katzir, J.T. Suss, A. Zunger, A. Halperin. Phys. Rev. B **11**, 6, 2370 (1975).
- [10] С.Н. Гриняев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. ФТП **44**, 2, 275 (2002).
- [11] A.V. Kabyshev, V.M. Kezkalo, V.V. Lopatin, L.V. Serikov, Yu.P. Surov, L.N. Shiyan. Phys. Stat. Sol. (a) **126**, K19 (1991).
- [12] Р. Уиллардс, А. Бир. Оптические свойства полупроводников. Мир, М. (1970). 376 с.
- [13] Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. Наука, М. (1982). 391 с.
- [14] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B **44**, 15, 7787 (1991).
- [15] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин. ФТП **37**, 7, 1981 (1995).

- [16] M. Schubert, B. Rheinlander, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Roder, F. Richter. Appl. Phys. Lett. **70**, 14, 1819 (1997).
- [17] O. Stenzel, J. Hahn, M. Roder, A. Ehrlich, S. Prause, F. Richter. Phys. Stat. Sol. (a) **158**, 281 (1996).
- [18] V.V. Lopatin, F.V. Konusov. J. Phys. Chem. Sol. **53**, 6, 847 (1992).
- [19] В.А. Рыжков, А.В. Кабышев, В.В. Лопатин. ЖАХ **46**, 6, 1181 (1991).
- [20] К.Р. Арефьев, V.V. Lopatin, Yu.P. Surov. Phys. Stat. Sol. (a) **98**, K27 (1986).
- [21] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов. Поверхность **5**, 93 (2001).
- [22] М.Б. Хусидман. ФТП **14**, 11, 3287 (1972).
- [23] М.Б. Хусидман. Радиохимия **16**, 6, 916 (1974).
- [24] В.С. Нешпор, Г.В. Самсонов, Л.И. Фельдгун, М.Б. Хусидман. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **7**, 1, 173 (1971).
- [25] М.Б. Хусидман, Б.Н. Шарупин. Радиохимия **9**, 2, 279 (1967).
- [26] В.Б. Шипило, А.Е. Рудь, А.Г. Дутов, С.Е. Богусевич, И.И. Уголев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **27**, 8, 1637 (1991).
- [27] А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов. Поверхность **4**, 109 (2003).