

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, СТИМУЛИРОВАННАЯ ПРИМЕСЬЮ БЕРИЛЛИЯ

Е.М.Шишонок

ИФТТП НАНБ, 17 П.Бровки, 220072, Минск, Беларусь

Введение. Кубический нитрид бора (сBN) известен как широкозонный полупроводник с уникальными свойствами, перспективный для использования в устройствах оптоэлектроники и микроэлектроники (световые эмиттеры, активные и пассивные элементы интегральных схем, устройства на ПАВ, детекторы и т.п.), работающих в экстремальных условиях высокой радиации и температуры, в химически агрессивных средах. Несмотря на возможные многофункциональные приложения, практическое использование сBN сдерживается ввиду отсутствия кристаллов больших размеров, однофазных тонких пленок хорошего качества, отсутствия данных о реальных и фундаментальных свойствах сBN, а также проблем введения в кубический нитрид бора контролируемой примеси. Единственной примесью, стабильно влияющей на некоторые колебательные оптические и электрические свойства сBN, следует считать бериллий [1,2]. Известны работы, в которых исследовалась излучательная способность светодиода на сBN, область р-типа которого была получена путем легирования материала бериллием, так как для сBN (в позиции замещения бора) и многих полупроводников (Ge, Si, GaN и SiC) бериллий является акцептором. В спектре КЛ сBN, легированного бериллием, была зафиксирована широкая полоса с максимумом от 3.5 до 3.7 эВ [3], однако, систематических исследований люминесценции легированного бериллием сBN не проводилось.

Эксперимент. Спектры катодолюминесценции (КЛ) с энергией возбуждающих электронов 10 кэВ регистрировались при температурах жидкого азота и гелия в диапазоне длин волн 200-800 нм. Исследованные кристаллы были от черного и темно-синего до темно-желтого цвета, некоторые имели зонную окраску, а также секторальную, когда по форме представляли правильные шестиугольники, с чередованием секторов синего и желтого (либо просветленно-синего) цветов. Размеры исследованных кристаллов не превышали 250 мкм. Все кристаллы были получены в технике высоких давлений.

Результаты. На рис.1 представлены спектр катодолюминесценции (КЛ), зарегистрированный на мозаике из нескольких монокристаллов сBN с зонной окраской (синий и просветленно-синий цвета), а также спектр фотолюминесценции (ФЛ) единичного

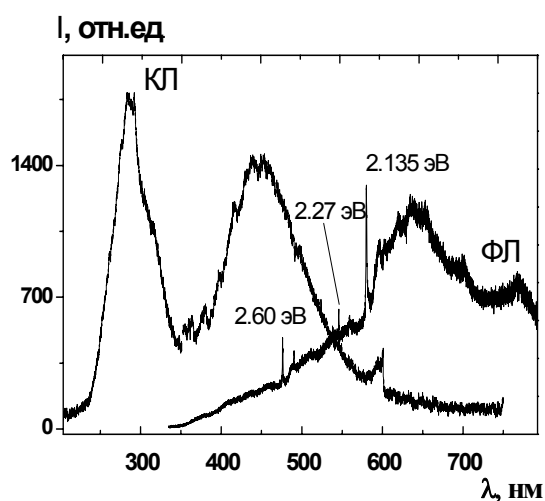


Рис.1.

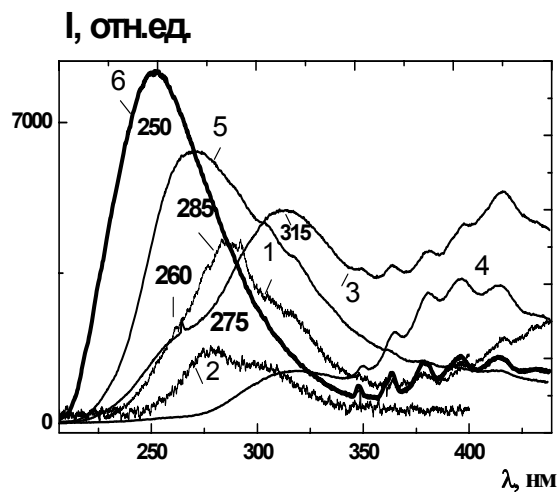


Рис.2

монокристалла синего цвета, легированных бериллием, зарегистрированные при 77 К. В спектре КЛ наблюдаются две широкие полосы с максимумами при ~ 450 нм и при 300 нм, в спектре ФЛ – широкая полоса, существенно сдвинутая в длинноволновую область, с неизвестными ранее центрами люминесценции с бесфонными линиями (БФЛ) при 2.135 эВ, 2.60 и 2.27 эВ. С целью изучения люминесценции, стимулированной бериллием в ультрафиолетовой области спектра кубического нитрида бора, исследовалась катодолюминесценция различных монокристаллов сBN, легированных бериллием, в том числе зонно-окрашенных (не желтых) и содержащих в исходной смеси 0.30 и 0.60 вес % примеси (рис.2, кривые 1,2), кристаллов темно-желтого (кривые 3,4) и темно-синего цветов (кривые 5,6). На рис.3 показаны спектры КЛ, зарегистрированные с поверхности зон темно-синего (кривая 1) и желтого цветов (кривая 2) зонно-окрашенного монокристалла.

Обсуждение результатов. В ультрафиолетовой области спектра всех исследованных кристаллов фиксировалась асимметричная, с протяженным длинноволновым крылом, иногда структурированная полоса с положением максимума от 250 до 315 нм, и в большинстве случаев наблюдался центр люминесценции PF [4], предположительно обусловленный донорно-акцепторной рекомбинацией (ДАР) через дефекты, образованные вакансиями азота и междоузельными атомами бора и формирующие состояния донорного и акцепторного типа. Как видно из рисунков интенсивность структуры PF в желто-окрашенной зоне монокристалла является максимальной, а в его синей области с большим содержанием бериллия [1] она минимальна. В тоже время интенсивность коротковолновой полосы максимальна для синей области кристалла, и минимальна, будучи сдвинутой в длинноволновую область спектра, в его желтой области. Отмечаем тенденцию существенного сдвига полосы в коротковолновую область с увеличением содержания бериллия (рис.2, кривые 1,2) и, что тоже самое, с изменением цвета кристаллов от желтого к синему (кривые 3,4,5,6). Спектры одноцветных кристаллов могут быть представлены суперпозицией упомянутых особенностей, то есть состоят из УФ-полосы с различным положением максимума по энергии и структуры центра PF различной интенсивности.

Зависимость интенсивности указанной широкой полосы в спектре синей области кристалла, обогащенной бериллием (рис.3, кривая 1), от температуры измерения в диапазоне 25-297 К представлена на рис.4. Установлено, что с увеличением температуры измерения до 80-120 К ее максимум смещается в коротковолновую область на 0.035 эВ, а с последующим ростом температуры до 297 К наблюдается его обратный сдвиг в длинноволновую область на 0.060 эВ (рис.3).

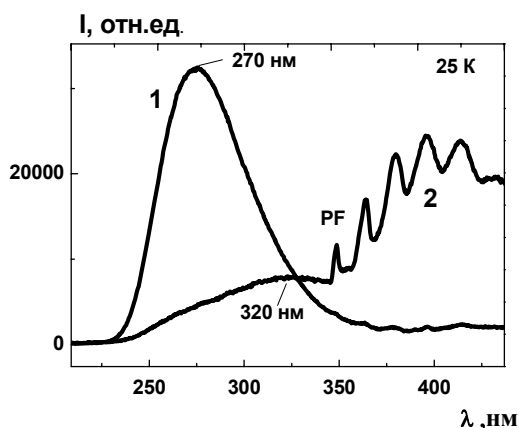


Рис.3

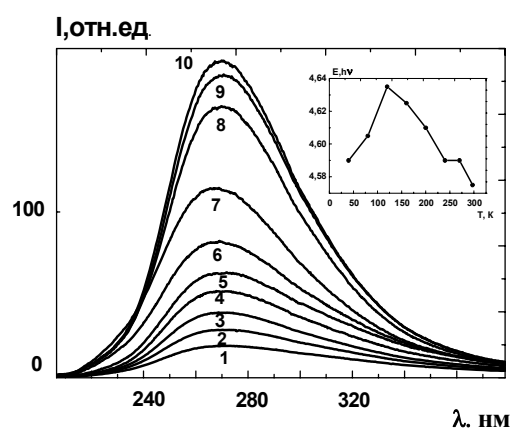


Рис.4

Известно, что для рекомбинации на донорно-акцепторных парах (ДАП) характерен коротковолновый сдвиг максимума соответствующей полосы излучения с ростом температуры измерения. Последующий его сдвиг в длинноволновую область может быть связан либо с изменением заселенности примесных зон и интенсификации процессов рекомбинации на далеких ДА-парах (ДАП), либо с фоновым взаимодействием, возрастающим с ростом температуры. Интерпретация природы УФ-полосы в спектре сBN, легированного бериллием, в модели донорно-акцепторной рекомбинации возможна при наличии донорного уровня в запрещенной зоне сBN. В этом случае результат смещения УФ-полосы в коротковолновую область с возрастанием концентрации бериллия качественно вполне совпадает с уменьшением энергии активации примеси бериллия при увеличении его концентрации в сBN, зафиксированных ранее при электрических измерениях [2]. Предварительная эмпирическая оценка [5] суммарной энергии активации донорного и акцепторного уровней в запрещенной зоне сBN, легированного бериллием, в спектре КЛ которого наблюдается полоса с максимумом при 270 нм, дает $E_a + E_d = E_g - E_{max} = 6.4 \text{ эВ} - 4.59 \text{ эВ} = 1.81 \text{ эВ}$, где E_g – ширина запрещенной зоны сBN, E_{max} – энергия максимума полосы. На рис.5 представлена кривая зависимости относительной интенсивности (частное от деления интенсивностей при любой температуре и температуре 297 К) полосы при 270 нм в полулогарифмическом масштабе от обратной температуры. На кривой можно выделить 3 прямолинейных участка. Рассчитанные с использованием закона Аррениуса энергии активации процессов эффективного тушения люминесценции на каждом из них равны: $\Delta E_1 = 0.054$ (297-200 К) и $\Delta E_2 = 0.009$ (200-80К) и $\Delta E_3 = 0.001 \pm 0.0005$ эВ (80-25 К). Из самых общих соображений, игнорируя структуру широкой полосы, это означает, что величина в 0.054 (0.05) эВ соответствует энергии активации состояний дна акцепторной зоны, поскольку ширина образованной бериллием в кубическом нитриде бора анализируемой полосы велика. В этом случае, величина энергии активации глубокого донорного уровня может быть оценена как $E_d = 1.81 \text{ эВ} - E_a = 1.81 - 0.05 = 1.76 \text{ эВ}$.

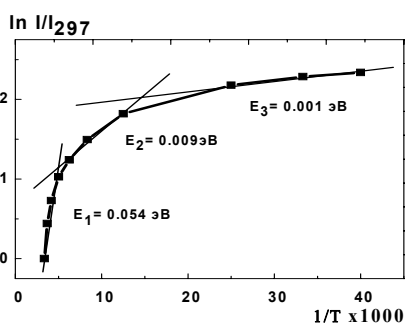


Рис.5

Интерпретируя природу широкой полосы в УФ области спектра сBN, легированного бериллием, заметим, что, как показывает эксперимент, в спектрах областей одного и того же кристалла сBN с различным содержанием бериллия, одновременно УФ-полоса и структура PF не наблюдаются. Если бериллий в замещающей бор позиции является акцептором, то донором, участвующем в одновременном акте рекомбинации, по все видимости, может быть один из дефектов, формирующих ДАП PF, например, вакансии азота. Другим дефектом в ДАП PF, по предположению, является междоузельный атом бора.

Работа выполнена в рамках проекта Ф04МС-021, финансируемого ФФИ Республики Беларусь.

1. Е.М. Shishonok, Т. Taniguchi, К. Watanabe, Н. Haneda, Н. Kanda. *Diamond & Related Mater.* **12**, 1133 (2003)
2. Т. Taniguchi, J. Tanaka, О. Mishima, Т. Ohsawa, S. Yamaoka. *Diamond & Related Mater.* **2**, 1473 (1993)
3. К. Era, О. Mishima. *Mat. Res. Symp. Proc.* **162**, 556 (1990)
4. Е.М. Шишонок, J. W. Steeds. *ЖПС.* **7**, 652 (2003)
5. N. M. Gasanly, A. Serpenguzel, A. Audini, O. Gurtu, I. Yilmaz. *J. Applied Physics* **85**, 3198 (1999)