= ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ =

УДК 538.958

К 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

СТИМУЛИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ОБРАЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ НИТРИДЕ БОРА

© 2024 г. Ю.В. Петров^{1,*}, О.Ф. Вывенко¹, О.А. Гогина¹, С. Ковальчук², К. Болотин²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ²Свободный университет Берлина, Берлин, Германия

> **E-mail: y.petrov@spbu.ru* Поступила в редакцию 08.06.2023 г. После доработки 08.06.2023 г. Принята к публикации 29.06.2023 г.

Исследовано изменение интенсивности катодолюминесценции гексагонального нитрида бора в коротковолновой части спектра в процессе возбуждения электронным пучком. Показано, что интенсивность пика на длине волны 215 нм, связываемого с переходами зона—зона, убывает в процессе возбуждения электронами и стремится к стационарному значению, в то время как интенсивность пика на длине волны 320 нм возрастает под действием электронного облучения. Эта полоса, вероятно, обусловлена образованием центров люминесценции под действием электронного облучения.

DOI: 10.31857/S0023476124010094, EDN: syihyy

ВВЕДЕНИЕ

Методы квантовой информатики в последние годы вызывают значительный интерес в научном сообществе, но их практическая реализация требует развития соответствующей элементной базы, в частности источников и детекторов одиночных фотонов. Источники одиночных фотонов могут быть реализованы несколькими способами, например на основе точечных дефектов в широкозонных полупроводниках [1], одним из которых является гексагональный нитрид бора (h-BN) [2]. Данный материал обладает шириной запрещенной зоны 6.08 эВ [3] и набором точечных дефектов, позволяющим получить фотоны с энергией в широком спектральном диапазоне. Однако для их использования на практике необходима разработка методов контролируемого создания дефектов с локализацией в заранее заданной области. В качестве таких методов рассматривают облучение ионами [4–8], электронами [2, 9, 10], а также осаждение углерода, индуцированное электронным облучением [11]. Эффективное применение любого из перечисленных методов требует детального изучения природы центров люминесценции в h-BN.

В спектре люминесценции гексагонального нитрида бора присутствуют три основные полосы с максимумами при энергии фотонов 2, 3.9

и 5.8 эВ. Полоса в ультрафиолетовом диапазоне с энергией фотона 5.8 эВ близка к краю собственного поглощения, ее связывают с непрямым экситоном [3]. Другие две полосы связывают с различными точечными дефектами, но мнения о конкретном типе дефектов, ответственных за каждую из этих полос, расходятся. Полосу с максимумом около 2 эВ приписывают оборванным связям атомов бора [12], комплексу из вакансии азота и антиструктурного дефекта (атом азота в позиции атома бора) [13], а также комплексу из вакансии азота и примеси углерода в позиции атома бора [14]. Полосу с максимумом около 3.9 эВ связывают с присутствием примесей и приписывают либо примеси углерода в позиции атома азота [15], либо комплексу примесей углерода и кислорода [16]. Несмотря на расхождение во мнениях на природу центров люминесценции, в этих работах было показано, что они обладают свойствами источников одиночных фотонов, следовательно, представляют интерес для дальнейшего изучения и поиска способов их управляемого формирования.

Как было показано в [2], облучение электронами может приводить к увеличению интенсивности полосы 3.9 эВ за счет образования дополнительного широкого максимума. Соответствующие ему центры люминесценции не обладали свойствами



Рис. 1. Суммарный спектр КЛ h-BN.

однофотонных источников, в то время как набор полос, связываемых с примесью углерода, оставался неизменным. В то же время в [11] было продемонстрировано значительное увеличение интенсивности всего набора полос при осаждении углеродсодержащего слоя в результате электронного облучения. Данный факт мог быть обусловлен как присутствием дополнительного углерода, так и воздействием электронным пучком. Для того чтобы получить информацию о механизмах формирования соответствующих центров люминесценции, необходимо провести дополнительные исследования. Настоящая работа посвящена изучению свойств полосы 3.9 эВ в спектре люминесценции гексагонального нитрида бора и влияния облучения электронами на свойства этой полосы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовали тонкий кристалл гексагонального нитрида бора, полученный в результате отщепления от монокристалла производства Ossila Ltd, синтезированного методом газотранспортной химической реакции с чистотой не хуже 99.99%. После отщепления кристалл был перенесен на подложку нитрида кремния на кремнии. Исследования методом катодолюминесценции (КЛ) проводили в диапазоне длин волн 200-700 нм в растровом электронном микроскопе Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации GatanMono CL3+ в режиме непрерывного сканирования электронным пучком с энергией 5 кэВ и током 3 нА. Для выявления необратимых изменений в процессе измерения, влияющих на спектр КЛ исходного образца, усредненный по полю зрения спектр одного и того же образца последовательно регистрировали 10 раз. Среднее время записи одного спектра составляло 354 с. Спектры регистрировали при плотности потока электронов порядка

 $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$. Зависимости интенсивности полос КЛ от времени получали в режиме непрерывного сканирования прямоугольных областей размером 10.5×7.6 и 5.0×3.8 мкм, для которых плотность потока электронов составляла 2.35×10^{16} и 9.4×10^{16} см⁻² · c⁻¹ соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектр КЛ, полученный путем суммирования 10 последовательно измеренных спектров, представлен на рис. 1. Как можно видеть, в нем присутствуют две наиболее выраженные полосы с максимумами на длине волны 215 и около 320 нм. Полоса с максимумом около 320 нм удовлетворительно аппроксимируется набором гауссовых полос. Положения их максимумов такие же, как в [11], но полуширина полос меньше. Были получены интегральные интенсивности обеих полос в измеренных спектрах – полосы 215 нм в диапазоне 200–250 нм и полосы 320 нм в диапазоне 278–386 нм. Зависимости интегральных интенсивностей от времени воздействия электронным пучком при записи спектров КЛ приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что в процессе регистрации спектров КЛ за время порядка нескольких тысяч секунд интенсивность полосы 215 нм уменьшалась приблизительно на 20%, а интенсивность полосы 320 нм увеличивалась примерно на 15%. Следовательно, приведенный на рис. 1 спектр КЛ изменился в процессе его регистрации в сторону завышения интенсивности полосы 320 нм по отношению к интенсивности полосы 215 нм, но не более чем в 1.4 раза.

На следующем этапе эксперимента были измерены зависимости интенсивности КЛ на длинах волн, соответствующих максимумам интенсивностей обеих полос, от времени при воздействии электронами с плотностью потока на 3 порядка выше, чем при записи спектров. Полученные зависимости приведены на рис. 3. Из них можно видеть, что интенсивность полосы 215 нм падает под действием облучения электронами и через несколько сотен секунд достигает стационарного значения, составляющего порядка половины интенсивности в начальный момент воздействия. При большей плотности потока электронов стационарное значение больше. В случае полосы 320 нм интенсивность возрастает со временем воздействия электронами сублинейно. Она увеличивается медленнее, чем уменьшается интенсивность полосы 215 нм, а насыщение интенсивности при использованной плотности потока электронов не наблюдается после воздействия в течение тысячи секунд. При большей плотности потока электронов наблюдается более быстрый и больший по величине рост интенсивности полосы 320 нм (рис. 3в, 3г).



Рис. 2. Зависимости интегральных интенсивностей полос 215 (а) и 320 нм (б) от времени, полученные из последовательно измеренных спектров КЛ.



Рис. 3. Зависимость интенсивности КЛ от времени воздействия электронами, длина волны и плотность потока электронов: а – 215 нм, 2.35×10^{16} см⁻²·c⁻¹; б – 320 нм, 2.35×10^{16} см⁻²·c⁻¹; в – 215 нм, 9.4×10^{16} см⁻²·c⁻¹; г – 320 нм, 9.4×10^{16} см⁻²·c⁻¹. Точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация с использованием выражений (1) и (2). Интенсивность КЛ нормирована на значение в начальный момент времени измерения.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024



Рис. 4. Спектр КЛ h-BN после электронного облучения.

Спектр КЛ, зарегистрированный после окончания облучения электронами, приведен на рис. 4. Как можно видеть, в результате продолжительного облучения интенсивность полосы 320 нм существенно увеличилась и превысила интенсивность полосы 215 нм, более интенсивной в исходном образце. Дополнительных полос КЛ в исследуемом спектральном диапазоне после длительного воздействия электронным пучком не возникло.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные спектральные распределения КЛ содержат две основные полосы люминесценции – 215 нм (5.8 эВ) и 320 нм (3.9 эВ), характерные для спектров КЛ гексагонального нитрида бора. Зависимость интенсивности полосы 5.8 эВ от времени воздействия электронным пучком аппроксимируется экспоненциально убывающей функцией (рис. 3):

$$I = a \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b \tag{1}$$

с постоянной времени $\tau_1 = 81 \pm 3$ с для плотности потока электронов 2.35×10^{16} см $^{-2} \cdot c^{-1}$ и 77 ± 3 с для 9.4 $\times 10^{16}$ см $^{-2} \cdot c^{-1}$. Можно заключить, что в проведенном эксперименте скорость, с которой убывает интенсивность полосы 5.8 эВ, в пределах погрешности не зависит от плотности потока электронов.

Аналогичная зависимость интенсивности от времени для полосы 3.9 эВ (рис. 3) аппроксимируется функцией вида

$$I = a \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right) + b \tag{2}$$

с постоянной времени $\tau_2=1488\pm 2$ с для плотности потока электронов 2.35 \times $10^{16}~{\rm cm^{-2}\cdot c^{-1}}$ и 635 \pm 1 с для 9.4 \times $10^{16}~{\rm cm^{-2}\cdot c^{-1}}$.

Поскольку полоса 5.8 эВ так или иначе связывается с рекомбинацией зона—зона носителей заряда, уменьшение ее интенсивности свидетельствует о возникновении дополнительных каналов рекомбинации под действием облучения электронами. Скорость снижения интенсивности в пределах погрешности не зависит от плотности потока электронов. Отсюда можно заключить, что электронный пучок является стимулом для образования центров рекомбинации в h-BN, но плотность потока электронов, использованная в эксперименте, не является фактором, ограничивающим скорость этого процесса.

В отличие от затухающей полосы 5.8 эВ интенсивность полосы 3.9 эВ возрастает со временем воздействия электронным пучком. Поэтому можно предположить, что в процессе такого воздействия образуются центры люминесценции, ответственные за данную полосу. Рекомбинация неравновесных носителей заряда на таких центрах не является основной причиной снижения интенсивности полосы 5.8 эВ, поскольку рост интенсивности полосы 3.9 эВ происходит на порядок медленнее, чем спад интенсивности полосы 5.8 эВ.

Одним из процессов, имеющих место при облучении электронами в растровом электронном микроскопе, является осаждение слоя углеводородных загрязнений за счет разложения остаточных газов. Появление такого слоя на поверхности h-BN должно приводить к изменению скорости поверхностной рекомбинации и может быть одной из причин уменьшения интенсивности полосы 5.8 эВ. Углеводородный слой может также служить источником примеси углерода, внедряемой в объем образца посредством диффузии, усиленной электронным облучением. Поскольку полосу КЛ 3.9 эВ связывают с присутствием примеси углерода, это должно приводить к росту ее интенсивности аналогично случаю, описанному в [11].

Само наличие в спектре КЛ полосы 5.8 эВ, ассоциируемой с непрямым экситоном [3], свидетельствует о том, что концентрация центров рекомбинации в данном образце не настолько велика, чтобы приводить к невозможности наблюдения рекомбинации зона-зона, как, например, в случае образцов порошка нитрида бора с высокой концентрацией примесей [17]. Однако отношение интенсивности полосы 3.9 эВ к интенсивности полосы 5.8 эВ в спектре КЛ данного образца значительно выше, чем в спектрах КЛ образцов, полученных при высоком давлении из бариевого расплава [18], а полуширина гауссовых компонент в разложении полосы 3.9 эВ больше. Кроме того, под действием электронного облучения наблюдается рост интенсивности полосы 3.9 эВ, причем более значительный, чем в образцах, полученных при высоком давлении [11]. Данные факты свидетельствуют о том, что гексагональный нитрид бора,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024

полученный методом газотранспортной реакции. исходно содержит большее количество дефектов, чем нитрид бора, полученный при высоком давлении. Возлействие электронами с энергией 5 кэВ приводит к преобразованию части дефектов в центры люминесценции, ответственные за полосу 3.9 эВ. Учитывая, что соответствующие центры люминесценции так или иначе связывают с присутствием углерода, можно предположить, что либо исходные образцы уже содержат примесь углерода, которая преобразуется в центры люминесценции под действием электронного облучения, либо углерод внедряется из осаждаемых электронным пучком углеводородных загрязнений с последующим образованием центров люминесценции. В последнем случае вероятность образования центров люминесценции возрастет при наличии дополнительных дефектов в объеме образца. Если принять примесь углерода в позиции атома азота в качестве модели центра люминесценции, ответственного за полосу 3.9 эВ [15], то образование таких центров упрошается при наличии вакансий азота в исходном материале. В случае модели комплекса азота и кислорода, предлагаемой в [16], помимо вакансии азота образованию центров люминесценции будет способствовать наличие примеси кислорода в исходном образце. Независимо от того, присутствует ли примесь углерода в исходном h-BN или внедряется с поверхности в процессе электронного облучения, образование новых дефектов, являющихся центрами люминесценции, вероятнее всего происходит в результате усиленных рекомбинацией реакций дефектов [19], стимулированных возбуждением большого количества неравновесных носителей заряда под действием электронного облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние продолжительного воздействия электронным пучком на люминесцентные свойства гексагонального нитрида бора, вырашенного методом газотранспортной реакции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ходе электронного облучения образуется новый канал рекомбинации, снижающий интенсивность люминесценции зона-зона. Одновременно с этим дефекты, присутствующие в исходном материале, перестраиваются с образованием центров люминесценции, ответственных за полосу с максимумом около 320 нм. Эффективность такого процесса, очевидно, зависит от технологии, по которой выращивали исходный кристалл h-BN. Исходя из этого можно заключить, что эффект увеличения интенсивности полосы 320 нм в значительной степени определяется наличием в исходном материале ростовых дефектов, концентрация которых значительно варьируется

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024

в зависимости от метода выращивания кристаллов h-BN. В кристаллах, выращенных газотранспортным методом, таких дефектов, по-видимому, значительно больше, чем в кристаллах, полученных из бариевого расплава. Полученный эффект увеличения интенсивности люминесценции может быть использован для управляемого создания центров люминесценции в h-BN посредством электронного облучения, однако необходимо принимать во внимание технологию роста исходного кристалла, задающую начальные условия процессов трансформации под действием электронного облучения.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00067, https://rscf.ru/project/23-22-00067/). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению "Нанотехнологии" Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Aharonovich I., Englund D., Toth M.* // Nature Photonics. 2016. V. 10. № 10. P. 631. https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2016.186
- Bourrellier R., Meuret S., Tararan A. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. № 7. P. 4317. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01368
- 3. *Cassabois G., Valvin P., Gil B.* // Nature Photonics. 2016. V. 10. № 4. P. 262. https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277
- 4. *Chejanovsky N., Rezai M., Paolucci F. et al.* // Nano Lett. 2016. V. 16. № 11. P. 7037. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03268
- 5. Ziegler J., Klaiss R., Blaikie A. et al. // Nano Lett. 2019. V. 19. № 3. P. 2121. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00357
- Петров Ю.В., Гогина О.А., Вывенко О.Ф. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92 № . 8. Р. 1166. https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52778.66-22
- Grosso G., Moon H., Lienhard B. et al.// Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1038/s41467-017-00810-2
- Guo N.J., Liu W., Li Z.P. et al. // ACS Omega. 2022.
 V. 7. № 2. P. 1733. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04564.
- 9. *Choi S., Tran T.T., Elbadawi C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 43. P. 29642. https://doi.org/10.1021/acsami.6b09875
- 10. *Bianco*F., *Corte E., Tchernij S.D. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 4. P. 739. https://doi.org/10.3390/nano13040739
- Petrov Yu.V., Vyvenko O.F., Gogina O.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2103. № 1. P. 012065. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012065

- Turiansky M.E., Alkauskas A., Bassett L.C., Van de Walle C.G. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. № 12. P. 127401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.127401
- 13. *Tran T.T., Bray K., Ford M.J. et al.* // Nature Nanotechnol. 2016. V. 11. № 1. P. 37. https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.242
- Tawfik S.A., Ali S., Fronzi M. et al.// Nanoscale. 2017. V. 9. № 36. P. 13575. https://doi.org/10.1039/C7NR04270A
- 15. *Pelini T., Elias C., Page R. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. № 9. P. 094001. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094001

- Vokhmintsev A., Weinstein I., Zamyatin D. // J. Luminescence. 2019. V. 208. P. 363. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.036
- Hara K., Liu X., Yamauchi M. et al. // Phys. Status. Solidi. C. 2011. V. 8. № 7–8. P. 2509. https://doi.org/10.1002/pssc.201001159
- Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. // Nature Mater. 2004. V. 3. № 6. P. 404. https://doi.org/10.1038/nmat1134
- 19. *Kimerling L.C.* // Solid-State Electronics. 1978. V. 21. № 11–12. P. 1391. https://doi.org/10.1016/0038-1101(78)90215-0