

УДК 535.36; 535.37; 584.4; 537.26+535; 543

Е. М. Шишенок, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
М. А. Краева, студентка (БГТУ)

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, АКТИВИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ, ТЕРБИЕМ И ЭРБИЕМ

Исследована структура линий рентгенодифрактометрических спектров микропорошков кубического нитрида бора, активированного редкоземельными элементами (РзЭ: Gd, Tb, Er), и обнаружены «новые» линии в структуре каждой базовой линии для cBN, а также зависимости параметров кристаллической решетки от функции Райли для всех линий спектра, «новых» и базовых. В итоге заявлено, что кристаллическая структура cBN:РзЭ искажена относительно неактивированного cBN. Различная степень искажений cBN:РзЭ связывается с различными концентрациями и кристаллографическими позициями ионов $РзЭ^{3+}$ в cBN и размерами ионов РзЭ.

Separate peaks in their structure of XRD patterns of micropowders of cubic boron nitride doped with rare earth elements (RE: Gd, Tb, Er) are precisely analyzed. “New” peaks in the structure of the basic ones are discovered. Dependences of crystal lattice parameters on Raily function for every “new” and basic peak are calculated. As established, the crystal structure of cBN:Re as related to nondoped cBN is distorted. Different levels of the distortions cBN:Re are correlated with a variety of crystallographic positions of the RE^{3+} ions and their concentrations in cBN and the ions sizes.

Введение. Кубический нитрид бора (cBN) является широкозонным полупроводником ($E_g = 6,4$ эВ), аналогом алмаза в группе A_3B_5 , превосходит алмаз по радиационной, химической и термической стабильности, только ему уступая по теплопроводности ($W_{теор}$ (cBN) ~ 1700 Вт/мК). Активированный редкоземельными элементами cBN обладает люминесценцией в широком спектральном диапазоне, сохраняя стабильность присущих ему свойств. В работе исследовались структурные свойства микропорошков cBN:РзЭ, активированных редкоземельными элементами (РзЭ: Gd, Tb, Er) в процессе синтеза под высоким давлением. Содержание РзЭ в микропорошках, по данным рентгеновского флуоресцентного анализа и резерфордовского обратного рассеяния, не превышало 0,1 ат. %. Рентгенодифрактометрические (РД) спектры микропорошков регистрировались с малой скоростью (0,01°/мин) на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker, что в целом обеспечивало высокую точность определения РД-спектральных характеристик cBN:РзЭ. В качестве эталонного образца был выбран микропорошок cBN, не активированный РзЭ.

В работе исследовалось влияние концентрации и вида ионов РзЭ на РД-спектры микропорошков cBN:РзЭ и, соответственно, на структурные свойства cBN, активированного РзЭ. Было установлено, что микропорошки cBN:Gd, cBN:Tb и cBN:Er обладают фотолюминесцентными свойствами в УФ- (Gd), зеленой (Tb), и ИК- (Er) областях спектра [1]. Структура спектров и их спектральное расположение свидетельствовали об их принадлежности ионам $РзЭ^{3+}$. Фотолюминесцентному анализу подвергались микропорошки cBN:РзЭ с однофазным составом (cBN). При наличии в РД-спектрах

cBN:РзЭ линий, не принадлежащих cBN, микропорошки вторично подвергались травлению в кипящей кислоте HCl. Известно, что ни одно соединение (кроме аллотропов BN) не устойчиво к такого рода обработке.

Основная часть. Анализ РД-спектров микропорошков cBN:РзЭ показал, что они содержат только линии (111), (200), (220), (311) и (331), принадлежащие cBN, что свидетельствует об их однофазном составе (рис. 1).

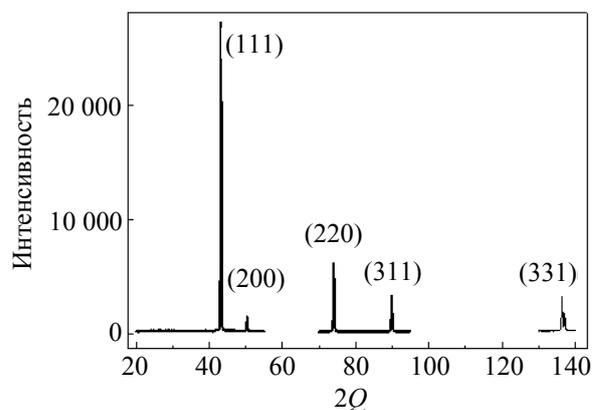


Рис. 1. РД-спектр микропорошка cBN:Tb (содержание Tb $\sim 0,1$ ат. %)

Все РД-спектры cBN:РзЭ были проанализированы на предмет структуры их линий. Ранее подобных исследований не проводилось. Известно, что каждая из линий РД-спектра по $CuK_{\alpha_1-\alpha_2}$ -излучению представляет собой $\alpha_1-\alpha_2$ дублет (вследствие немонохроматичности рентгеновского излучения), разрешение которого связано с углом дифракции и степенью совершенства кристаллической решетки. Анализ структуры каждой из линий выявил наличие в ней «новой» линии, дополнительно к $\alpha_1-\alpha_2$

дублету. Аппроксимация всех линий только дублетом показала существенное отклонение их расчетного контура от анализируемого. Было установлено (с использованием литературных данных), что ни одна из указанных «новых» линий не могла быть отнесена к другим аллотропам BN (hBN, wBN). На рис. 2–4 для примера представлены рефлексы (111) в РД-спектре cBN:Tb (содержание Tb ~0,1 ат. %), (220) – в спектре cBN:Gd (Gd менее 0,01 ат. %), (311) – в спектре cBN:Er (с содержанием ~0,1 ат. % Er) и компоненты их разложения на составляющие. Отметим, что в структуре линии (111) РД-спектра эталона наблюдалась широкая «подушка» по всей ширине линии очень малой интенсивности, вклад которой от рефлекса к рефлексу уменьшался до нуля.

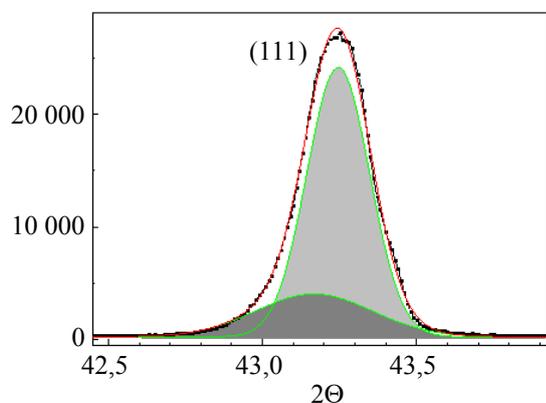


Рис. 2. Рефлекс (111) в спектре cBN:Tb (~0,1 ат. % Tb)

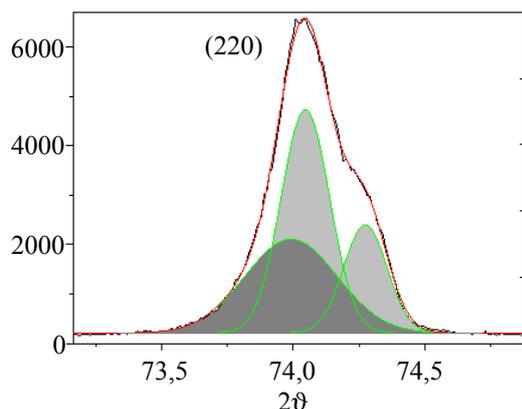


Рис. 3. Рефлекс (220) в спектре cBN:Gd (<0,01 ат. % Gd)

На рис. 5 приведены отношения площадей «новых» линий к площадям α_1 – α_2 дублетов в составе рефлексов (111), (220), (311), (331) РД-спектров микропорошков cBN:Er (<0,01 ат. %, 0,01 ат. %, 0,5 ат. % Er). На рис. 6 аналогичные зависимости показаны для микропорошков cBN:Gd и cBN:Tb. На рис. 5, 6 хорошо отслеживается динамика распределения ионов РЗЭ в

cBN с увеличением их концентрации в материале. Зависимости носят закономерный характер и указывают на большой вклад «новых» линий в рефлекс (311) при малых концентрациях РЗЭ в cBN. Относительный вклад «новых» линий по сравнению с α_1 – α_2 дублетами в рефлексах (220) и (331) увеличивается, когда концентрация РЗЭ в cBN возрастает. Указанный факт свидетельствует о том, что в последнем случае ионы РЗЭ в cBN:РЗЭ стремятся занять кристаллографические позиции в плоскостях, межплоскостные расстояния между которыми больше ((220) и (331)), чем для плоскостей (311). На рис. 7 показан характерный вид зависимостей отношения площадей «новых» линий к площади «новой» (111) линии и площадей α_1 – α_2 дублетов в составе рефлексов (111), (220), (311), (331) к площади α_1 – α_2 (111) дублета, все – для РД-спектра cBN:Er (0,1 ат. % Er) в сравнении с интенсивностями линий в РД-спектре эталона. Результат для эталона практически совпадает с литературными данными для cBN.

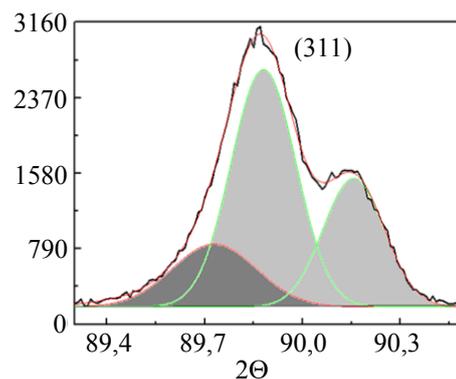


Рис. 4. Рефлекс (311) cBN:Er (~0,1 ат. % Er)

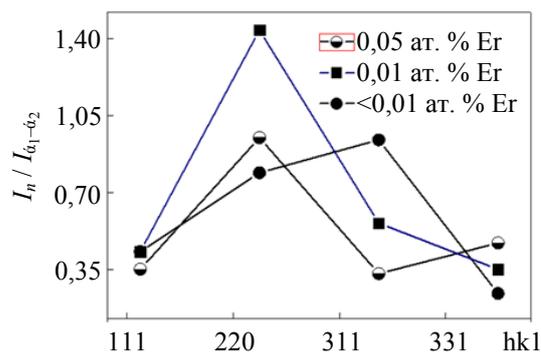


Рис. 5. Отношение площади «новой» линии к площади α_1 – α_2 дублета в составе рефлексов (линий) РД-спектров микропорошков cBN:Er (<0,01 ат. %, 0,01 ат. %, 0,5 ат. % Er)

Из рис. 7 следует, что зависимость по α_1 – α_2 дублетам близка по характеру к зависимости для эталона (базовая кристаллическая решетка cBN), но имеет искажения по плоскостям (220) [2]. Интенсивности «новых» линий в РД-спектре

cBN:РзЭ значительно отличаются от интенсивностей линий в спектре эталона, что может свидетельствовать об отклонении симметрии кристаллической решетки cBN:РзЭ от кубической.

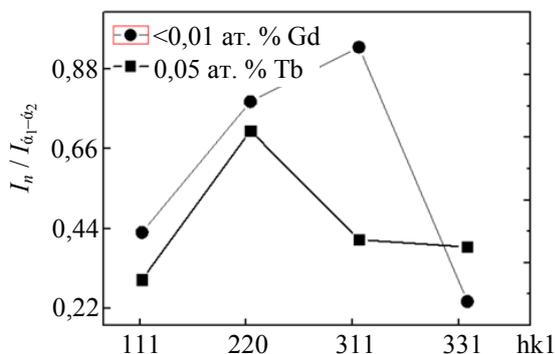


Рис. 6. Отношение площади «новой» линии к площади α_1 - α_2 дублета в составе рефлексов (линий) РД-спектров микропорошков cBN:Gd (<0,01 ат. %), cBN:Tb (0,5 ат. % Tb)

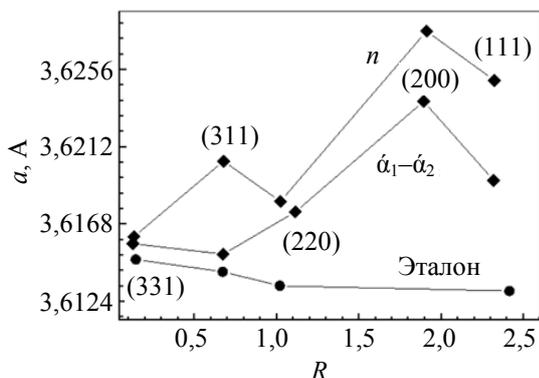


Рис. 7. Зависимости отношения площадей «новых» линий к «новой» (111) линии (n) и α_1 - α_2 дублетов к α_1 - α_2 (111) дублету для каждого из рефлексов РД-спектра cBN:Er (0,1 ат. % Er) в сравнении с интенсивностями рефлексов в спектре эталона

Известно, что зависимость периода кристаллической решетки от функции Райли $a(\Theta) = f(R(\Theta))$ для совершенной кристаллической решетки строго линейна [3]. Ее отклонения от линейности свидетельствуют об искажениях кристаллической решетки. Расчеты $a(\Theta)$ и $f(R(\Theta))$ для микропорошков cBN:РзЭ как для кубических структур произведены для «новых» линий и α_1 -компонент α_1 - α_2 дублетов в составе каждого из рефлексов в отдельности в сравнении с эталоном (рис. 8 – на примере cBN:Er (0,05 ат. % Er)). Анализ рис. 8 показывает, что кристаллическая решетка cBN эталонного микропорошка уже является искаженной, и этот факт вполне согласуется с отклонением его состава от стехиометрического, а также может свидетельствовать о присутствии в микропорошке cBN неконтролируемых примесей. Зави-

симости $a(\Theta) = f(R(\Theta))$, рассчитанные для «новой» линии и базовой, по сравнению с зависимостью для эталона имеют ярко выраженный нелинейный характер. Степень нелинейности зависимостей коррелирует с концентрацией РзЭ в cBN и радиусами ионов РзЭ (Er – 0,096; Gd – 0,097; Tb – 0,100 нм).

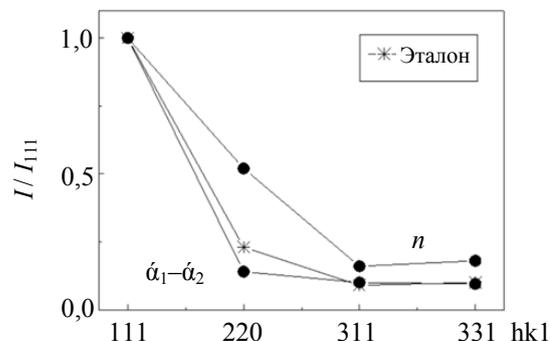


Рис. 8. Графики зависимостей $a(\Theta) = f(R(\Theta))$ для «новой» линии и α_1 -компонент α_1 - α_2 дублетов в составе каждого из рефлексов РД-спектра cBN:Er (0,5 ат. %) в сравнении с эталоном

Заключение. По результатам настоящей работы структура исследованных микропорошков cBN:РзЭ несет искажения по сравнению со структурой эталонного неактивированного cBN. Появление «новых» дополнительных линий в структуре базовых линий является свидетельством искажений кристаллической решетки cBN при ее активировании РзЭ. Эффект аналогичен расщеплению линии мартенсита при повышении напряжений в структуре стали [2]. Степень искажений изменяется с увеличением концентрации РзЭ в cBN и зависит от вида (размера) ионов РзЭ. Тип указанных искажений подлежит уточнению. Полученные результаты коррелируют с [3], где были представлены результаты исследования РД-спектров cBN:РзЭ без анализа структуры их линий, а также с установленным ранее многоцентровым характером люминесценции ионов РзЭ³⁺ в cBN.

Литература

1. Shishonok, E. M. Cubic boron nitride: Raman and luminescence investigations, prospects for use in opto- and microelectronics / E. M. Shishonok. – Минск: Издат. центр БГУ, 2009. – 263 с.
2. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Я. С. Расторгуев. – М.: Москов. ин-т стали и сплавов, 1994. – 368 с.
3. Структурные исследования микропорошков кубического нитрида бора, активированного редкоземельными элементами / Е. М. Шишонок [и др.] // Порошковая металлургия. – 2011. – № 11/12. – С. 96–115.

Поступила 02.03.2012

УДК 537.633.2

В. Р. Мадьяров, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
Т. В. Пуцко, студент (БГТУ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ПОМОЩЬЮ СВЧ-ЗОНДИРОВАНИЯ

Параметры электронного переноса в полупроводниковом образце можно оценить из измерений коэффициента пропускания, угла поворота плоскости поляризации и фазового сдвига проходящего СВЧ-излучения. Получены соотношения для расчета проводимости, подвижности и диэлектрической проницаемости. Приведены результаты измерений проводимости и подвижности носителей заряда в образце *n*-Si на частоте 20 ГГц при температурах порядка комнатной. Показано, что на результат измерений существенное влияние оказывают отражения от поверхностей образца, и поэтому требуется предварительная калибровка аппаратуры.

Parameters of electron transfer in a semiconductor can be obtained from measured values of transmission coefficient, polarization plane rotation and the phase shift of the probing microwave radiation. Relations were obtained for the conductivity, mobility and dielectric permeability. Measured results presented which obtained for *n*-Si conductivity and mobility at room temperatures and at frequency of 20 GHz. It was shown that the resulting values were substantially influenced by the reflections from two surfaces of specimen. Therefore preliminary calibration is necessary.

Введение. Для исследования полупроводниковых материалов применяются бесконтактные методы, с помощью которых можно избежать влияния на результат измерения побочных ЭДС [1]. Из этих методов измерения СВЧ-диапазона представляются наиболее перспективными, так как позволяют определить подвижность, удельную электропроводность и диэлектрическую проницаемость материала. Из измерений этих параметров можно оценить концентрацию носителей, время релаксации и эффективную массу носителей заряда.

В [2] получено упрощенное выражение для угла поворота плоскости поляризации, который в слабом магнитном поле и на частотах $\sim 10^{10}$ Гц пропорционален магнитной индукции, причем коэффициент пропорциональности зависит от подвижности и не зависит от времени релаксации и эффективной массы носителей заряда. Такая зависимость позволяет получить оценку подвижности носителей из измерений этого угла при комнатной температуре. Измерения целесообразно дополнить данными по удельной электропроводности, полученными на той же частоте, что и угол поворота плоскости поляризации.

В данной работе получены и экспериментально проверены соотношения для определения параметров переноса носителей заряда в слаболегированном кремнии по величине коэффициента затухания СВЧ-излучения, проходящего через тонкую полупроводниковую пластину, и угла поворота плоскости поляризации.

Основная часть. Рассмотрим однородный полупроводник с концентрацией электронов *n*, которые обладают одинаковым временем релаксации τ и эффективной массой m^* . Уравнение переноса электронов под действием электрического поля волны с частотой ω в прибли-

жении сферических энергетических поверхностей можно получить согласно модели Друде – Зенера, рассмотренной в [3]. Это уравнение имеет вид

$$\frac{dj}{dt} + \frac{j}{\tau} = \frac{ne^2}{m^*} E_0 e^{i\omega t}, \quad (1)$$

где *j* – плотность тока; E_0 – амплитуда электрического поля; *t* – время.

Если пренебречь зависимостью τ от энергии носителей, то решение уравнения (1) для синусоидального электрического поля дает выражение для плотности тока:

$$j = j_0 e^{i\omega t} = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) E_0 e^{i\omega t}. \quad (2)$$

Из (2) можно получить выражения для плотности тока проводимости и тока смещения, из которых следуют формулы для удельной проводимости и диэлектрической проницаемости:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^* [1 + (\omega\tau)^2]} = \frac{\sigma_0}{[1 + (\omega\tau)^2]}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ст} - \frac{ne^2 \tau^2}{\varepsilon_0 m^* [1 + (\omega\tau)^2]}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) $\sigma_0 = ne^2 \tau / m^*$ – удельная проводимость на постоянном токе; $\varepsilon_{ст}$ – диэлектрическая проницаемость в постоянном электрическом поле.

Из уравнения движения носителей заряда в магнитном поле, направленном вдоль распространения волны, можно получить выражение для угла поворота плоскости поляризации θ в приближении слабых магнитных полей и малых значений параметров $\omega\tau$ и μB ($\omega\tau \ll 1$, $\mu B \ll 1$) [2]: