

Ж

У

Р

Н

А

Л

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

JOURNAL
OF APPLIED
SPECTROSCOPY

<http://imaph.bas-net.by/JAS>

4

ИЮЛЬ — АВГУСТ

2012

ТОМ 79

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОПОРОШКА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ ГАДОЛИНИЯ

С. В. Леончик*, А. В. Короткий

УДК 535.37:(546.27+546.662)

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072, Минск, ул. П. Бровки, 19; e-mail: Leonchik@physics.by

(Поступила 2 декабря 2011)

С использованием методов рентгеновской дифракции, электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа (рентгеноспектрального микроанализа) и фотолюминесценции исследованы структурные характеристики, химические, морфологические и оптические свойства микропорошков *cBN* и *cBN:Gd*. Микропорошки кубического нитрида бора (*cBN*) синтезированы при высоких давлениях и температурах на основе микропорошка гексагонального нитрида бора (*hBN*) и катализатора Li_3N . Микропорошки *cBN:Gd* синтезированы на основе смеси микропорошков *hBN*, Li_3N и GdF_3 . Для обоих типов микропорошков *cBN* и *cBN:Gd* рассчитанное значение постоянной решетки $a \sim 3.615 \text{ \AA}$. Установлено, что спектры фотолюминесценции микропорошка *cBN:Gd* содержат линии излучения, связанные с внутрицентровыми оптическими переходами ионов Gd^{3+} .

Ключевые слова: кубический нитрид бора, микропорошок, рентгеноспектральный микроанализ, люминесценция, гадолиний.

Structural characteristics and chemical, morphological, and optical properties of cBN (cubic boron nitride) and cBN:Gd micropowders were investigated using X-ray diffraction, energy-dispersive microanalysis, and photoluminescence methods. The cBN micropowders were synthesized under high pressure and temperature conditions from a hexagonal boron nitride (hBN) micropowder and an Li_3N catalyst. The cBN:Gd micropowders were synthesized from a mixture of the hBN, Li_3N , and GdF_3 micropowders. A lattice parameter value was calculated to be $\sim 3.615 \text{ \AA}$ for both types of the micropowders (cBN and cBN:Gd). It is found that the photoluminescence spectra of the cBN:Gd micropowder contain characteristic emission broad lines attributed to the Gd^{3+} intracenter optical transitions.

Keywords: cubic boron nitride, micropowder, X-ray microanalysis, luminescence, gadolinium.

Введение. На современном этапе развития полупроводниковой оптоэлектроники существует необходимость создания высокоэффективных светоизлучающих структур для УФ области спектра (200—350 нм). Для этих целей наиболее подходит нитрид алюминия (AlN) как полупроводник, обладающий прямозонной энергетической структурой с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 6.2 \text{ эВ}$ при комнатной температуре [1, 2]. В дополнение к этому AlN обладает высокой твердостью и теплопроводностью, а также химической стойкостью [1]. Установлено [3—5], что легирование тонких пленок полупроводниковых соединений AlN ионами $^{157}Gd^{3+}$ при комнатной температуре с последующим высокотемпературным отжигом при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению интенсивной люминесценции в УФ области спектра ($\sim 250\text{—}320 \text{ нм}$). Эти эксперименты продемонстрировали возможность получения высокоэффективной люминесценции в прямозонном полупроводниковом соединении AlN на внутрицентровых $4f$ -электронных переходах трехвалентных редкоземельных (РЗ) ионов Gd^{3+} в области 318 нм [5].

Высокой твердостью и теплопроводностью, термической и химической стойкостью обладает также другое нитридное полупроводниковое соединение — кубический нитрид бора (*cBN*), имеющий большую, чем AlN, ширину запрещенной зоны ($E_g \sim 6.4 \text{ эВ}$) при комнатной температуре [6]. Однако *cBN* имеет непрямозонную энергетическую структуру и, как следствие, более низкую вероятность излучательной рекомбинации в области края фундаментального поглощения по сравнению с AlN [6]. Достигнутый в по-

STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF A CUBIC BORON NITRIDE MICROPOWDER WITH GADOLINIUM IONS

S. V. Leonchik* and A. V. Karotki (Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: Leonchik@physics.by)

следние годы прогресс в выращивании крупных (~3 мм) прозрачных монокристаллов cBN, в том числе легированных РЗ ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} [7], указывает на возможность использования этого материала для достижения эффективной люминесценции не только в видимой области спектра, но и в УФ диапазоне при легировании его РЗ ионами, в частности Gd^{3+} . В настоящей работе приведены новые данные по синтезу и исследованию структурных, физико-химических и оптических свойств микропорошков cBN, полученных с добавлением в реакционную шихту Gd-содержащего соединения.

Методика эксперимента. Микропорошки кубического нитрида бора (эталонные) с размерами зерен 0.2—5.0 мкм синтезированы на основе микропорошков гексагонального нитрида бора в присутствии катализатора Li_3N . Для синтеза микропорошков cBN:Gd дополнительно в реакционную шихту добавлялся микропорошок GdF_3 , количество которого варьировалось от 1 до 10 мас. %. Синтез микропорошков cBN и cBN:Gd осуществлялся в камере высокого давления типа “тороид” при давлениях $P \sim 3.5\text{—}4.5$ ГПа и температурах $T \sim 1500\text{—}1700$ °С в течение ~20—120 с. После синтеза проводилась поэтапная химическая обработка с целью выделения микропорошков из продуктов синтеза, включающая в себя окислительный отжиг в расплаве щелочей и травление в концентрированной соляной кислоте.

Рентгенофазовый анализ микропорошков проводился в CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором. Рентгенограммы регистрировались при комнатной температуре в интервале углов дифракции $2\theta = 40\text{—}140^\circ$, в режиме сканирования с шагом 0.02° и временем накопления сигнала 2 с. Определение постоянной решетки и уточнение структурных параметров осуществлялись по стандартным формулам [8] и методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FullProf [9].

Морфологические особенности поверхности отдельных микрокристаллитов cBN:Gd исследовались методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Mira (Tescan, Чехия) с разрешением 1.3 нм, оснащенный системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием микрорамановского спектрометра Renishaw-1000 со спектральным разрешением ~ 2 cm^{-1} . Возбуждение ФЛ осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda_{\text{в}} = 244$ нм, двухфотонный режим). В качестве детектора оптических сигналов использовался прибор с зарядовой связью (ПЗС) на основе кремния с повышенной чувствительностью в УФ диапазоне.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена рентгенограмма эталонного микропорошка cBN в интервале углов дифракции $2\theta = 40\text{—}140^\circ$ и (для сравнения) контуры отдельных дифракционных линий микропорошков cBN и cBN:Gd. На рентгенограмме микропорошка cBN присутствуют основные линии дифракции 111, 200, 220, 311, 400 и 331, характерные для фазы кубического нитрида бора [10]. Эксперименты показывают, что угловое положение дифракционных линий микропорошка cBN:Gd в области больших углов 2θ находится в пределах ошибки измерений $\pm 0.03^\circ$ и не превышает соответствующего разброса положения дифракционных линий эталонных микропорошков cBN (измерено более пяти образцов). Значение постоянной решетки, определенное с использованием обычного подхода на основании уравнения Брэгга и метода полнопрофильного анализа Ритвельда [8, 9], составило $a = 3.5150 \pm 0.0004$ Å для микропорошков обоих типов. Это означает, что добавление в реакционную шихту до 10 мас. % GdF_3 не влияет на изменение постоянной решетки cBN:Gd. Поэтому на основании рентгенодифракционных измерений и определения постоянной решетки невозможно однозначно утверждать о вхождении атомов Gd в кристаллическую решетку cBN. По данным вторичной ионной масс-спектрометрии, концентрация РЗ ионов, в частности Eu^{3+} и Tb^{3+} , в кристаллической матрице крупных монокристаллов cBN (~3 мм) составляет

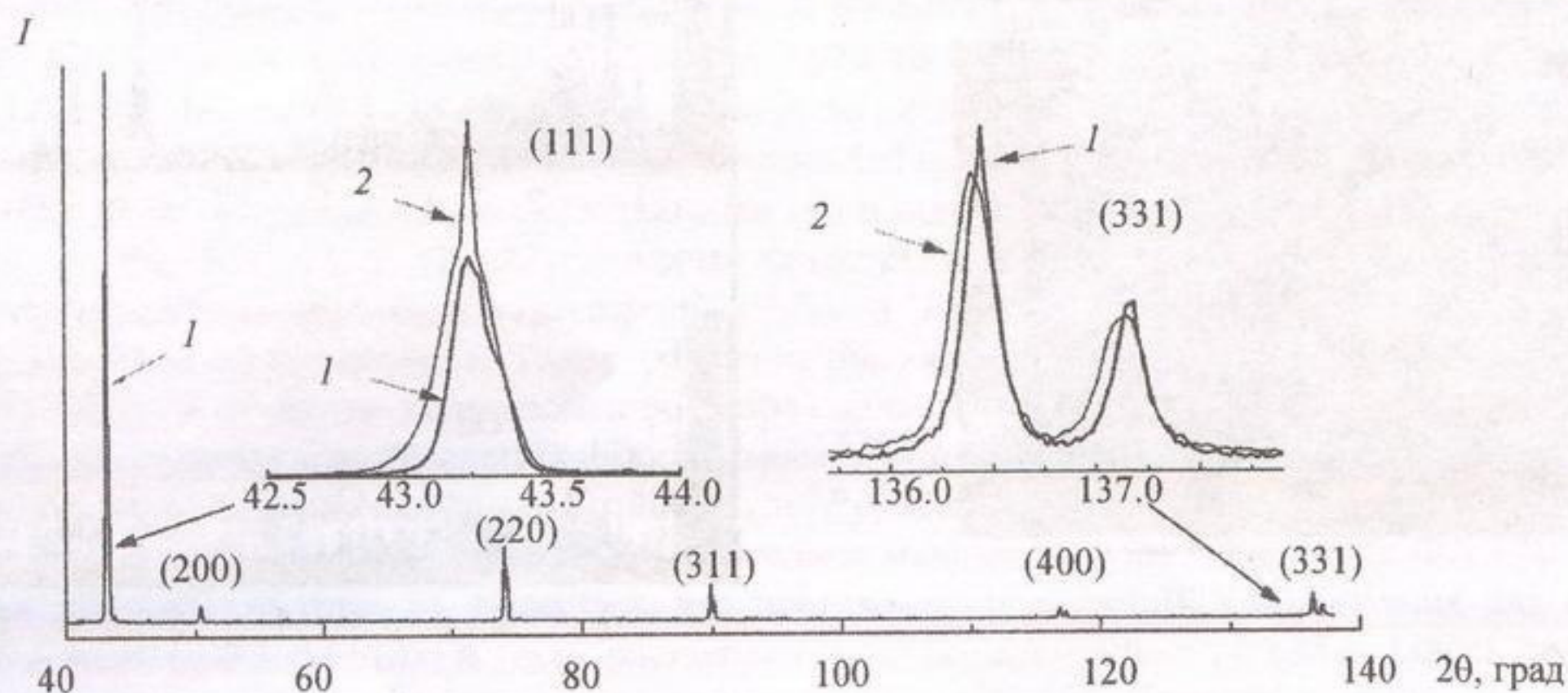


Рис. 1. Рентгенограммы микропорошков cBN (1) и cBN:Gd (2)

$\sim 3 \cdot 10^{18}$ ат/см³ и внедренные примесные атомы Eu распределены однородно по объему кристалла [7]. Следует отметить, что концентрация атомов Eu в кристаллической матрице cBN $\sim 3 \cdot 10^{18}$ ат/см³ согласуется с пределом растворимости РЗ ионов в других полупроводниковых матрицах. Например, растворимость Er в кремнии $\sim 1 \cdot 10^{18}$ ат/см³ [11] и $\sim 5 \cdot 10^{18}$ ат/см³ в GaAs [12]. С учетом того что элементарная ячейка cBN содержит восемь атомов, а постоянная решетки $a = 3.5150 \text{ \AA}$, количество атомов основного вещества в выделенном объеме составляет $\sim 1.7 \cdot 10^{23}$ ат/см³. По данным [7], концентрация Eu в cBN $\sim 3 \cdot 10^{18}$ ат/см³, что соответствует соотношению концентрации примесных атомов Eu и атомов основного вещества $\sim 1.8 \cdot 10^{-5}$ ат/см³, т. е. около 0.00002 ат. %. Такие малые концентрации примесных атомов РЗ элементов в cBN:Gd не могут быть обнаружены с использованием рентгеновской дифракции, поскольку они на несколько порядков меньше оцененного предела обнаружительной способности данного метода. В работе [13] отмечено, что определение дополнительных фаз и примесных комплексов с использованием рентгенодифракционного метода возможно при их содержании на уровне 6—7 мас. %. В дополнение к этому многочисленные эксперименты по определению фазового состава смеси микропорошков полупроводниковых соединений показали, что предел обнаружительной способности метода рентгеновской дифракции ~ 1 мас. % [14]. На основании этого можно утверждать, что рентгенодифракционный метод может быть использован только для анализа фазового состава микропорошка cBN:Gd, а не для подтверждения факта вхождения РЗ ионов в матрицу cBN, как предполагалось ранее [15]. Отсутствие значительных изменений углового положения основных дифракционных линий микропорошков cBN и cBN:Gd указывает на то, что добавление в реакционную шихту соединения GdF₃ в количестве <10 мас. % не влияет на структурные свойства синтезированного микропорошка cBN:Gd.

На рис. 2 приведены результаты анализа морфологии поверхности и химического состава микропорошков cBN:Gd, выполненные с использованием электронно-зондового микроанализа с диаметром электронного пучка ~ 0.1 мкм на сканирующем электронном микроскопе. Микропорошки имели светло-желтый цвет и размеры зерен ~ 0.3 —5 мкм. Из рис. 2, а видно, что зерна имеют различные форму и структуру. При микроскопическом анализе морфологии наиболее крупных зерен установлено, что они не являются гомогенными и на поверхности некоторых из них видны микротрещины, механические микровключения, спеки и т. п. Наиболее отчетливо это видно на вставке рис. 2, а, где в увеличенном масштабе показан фрагмент состояния поверхности одного из наиболее крупных анализируемых зерен, указывающий на наличие механических микровключений, микронаростов и спеков микрокристаллитов. Эксперименты показали, что распределение этих включений очень неоднородно и, как правило, их размеры значительно различаются, достигая доли микрона. В качестве примера на рис. 2, б представлены результаты локального электронно-зондового микроанализа, проведенного с целью определения элементного состава микропорошков cBN:Gd. При проведении химического анализа исследовалось до 10 наиболее крупных зерен размером ~ 5 мкм в пяти различных точках на поверхности каждого. На рис. 2, б приведены два спектра эмиссии характеристического (отдельные пики в области до 7.5 кэВ) и тормозного (фонового) рентгеновского излучения (сплошной фон в области 0.5—5 кэВ), снятые с двух разных точек одного зерна. Как видно,

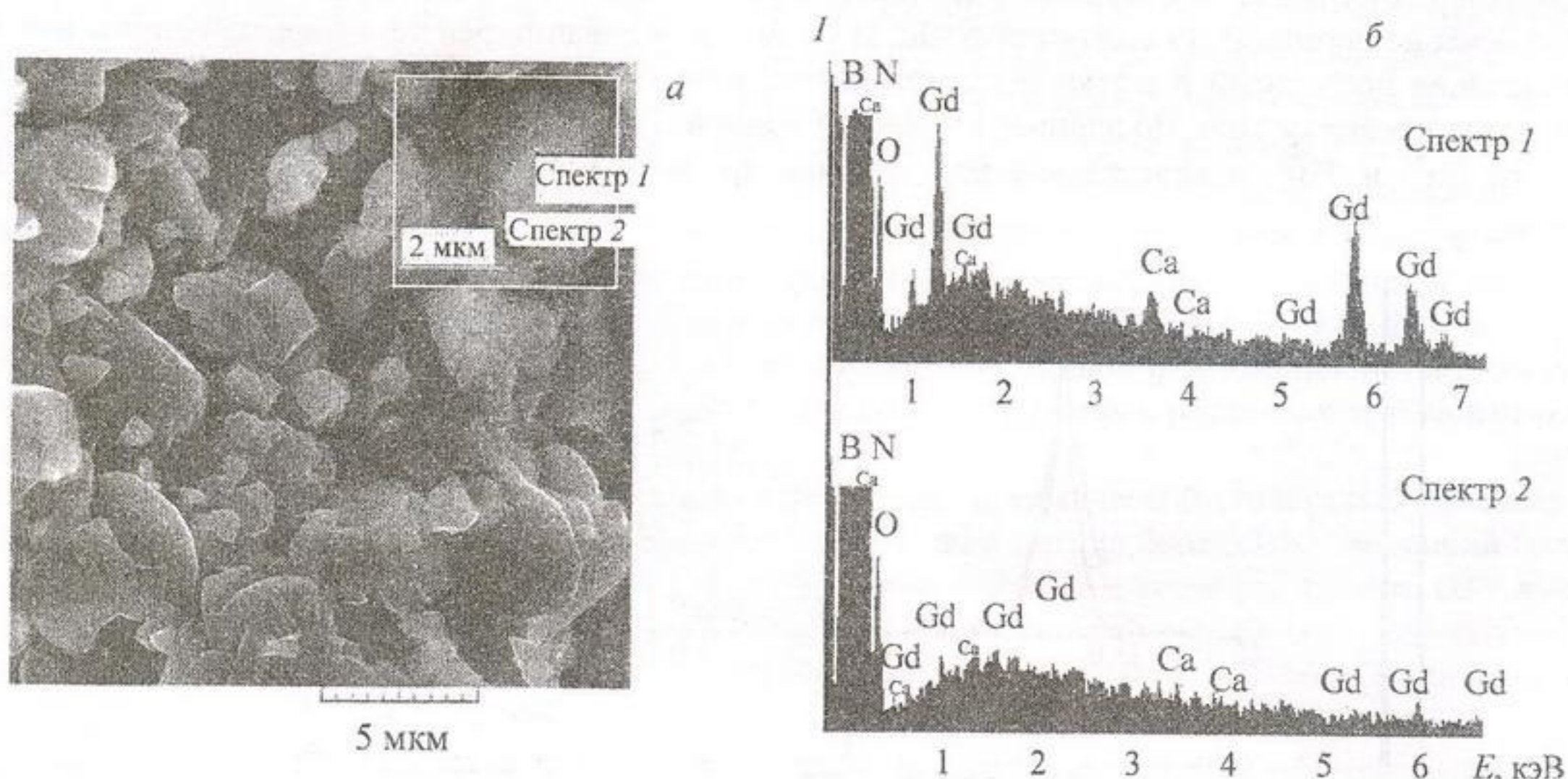


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микропорошков cBN:Gd (а), спектры 1 и 2 рентгеновского излучения (б)

спектры 1 и 2 значительно различаются, что свидетельствует о различном элементном составе анализируемых областей одного и того же зерна. Пики характеристического рентгеновского излучения имеют разную интенсивность, и они обусловлены переходами электронов внешних и внутренних оболочек атомов В, N, O, C, Ca и Gd. Так, для спектра 2 интенсивность пиков от элементов Gd и Ca практически сопоставима с интенсивностью тормозного излучения, что обусловлено взаимодействием электронов падающего пучка с электрическим полем атомов матрицы. Для спектра 1 характерно наличие более интенсивных пиков от атомов Gd и Ca, что обусловлено наличием дополнительных образований на поверхности зерна. Эксперименты показали, что на поверхности отдельных зерен содержатся образования размерами $\sim 0.1\text{--}0.3$ мкм с повышенной концентрацией Gd, дающего более интенсивные характеристические пики в областях 0.9, 1.2, 1.4, 6.0 кэВ и т. д. (рис. 2, б, спектр 1). Согласно рентгеноспектральному микроанализу, на поверхности зерен cBN:Gd формируются Gd-содержащие тонкопленочные образования толщиной ≤ 10 нм. Помимо этого в микропорошках cBN:Gd обнаружено присутствие технологических примесей (O, C, Ca), обычно содержащихся в реакционной шихте и оснастке. Известно, что рентгеноспектральный микроанализ позволяет проводить точное определение элементного состава материалов при содержании ≥ 0.5 мас. % для элементов от натрия до урана [16]. Точный количественный анализ элементов Ca и Gd невозможен, так как их содержание < 0.5 мас. % и ошибка определения концентрации в этом случае может составлять ~ 100 %. Количественное определение легких элементов В, N, С и O с помощью рентгеноспектрального микроанализа также невозможно. Наиболее вероятно, что Gd-содержащие микровключения на поверхности зерен представляют собой оксид Gd_2O_3 , сформировавшийся в процессе синтеза микропорошков cBN:Gd в условиях высоких давлений и температур. Не исключено, что тонкопленочные образования на поверхности отдельных зерен могут представлять собой GdN или GdB_6 . Кроме того, определенная часть атомов Gd может быть инкорпорирована в структуру отдельных зерен cBN. В общем из экспериментальных данных можно сделать вывод о синтезе микропорошка cBN:Gd, отдельные зерна которого содержат включения и нанопленки на поверхности, обогащенные атомами Gd.

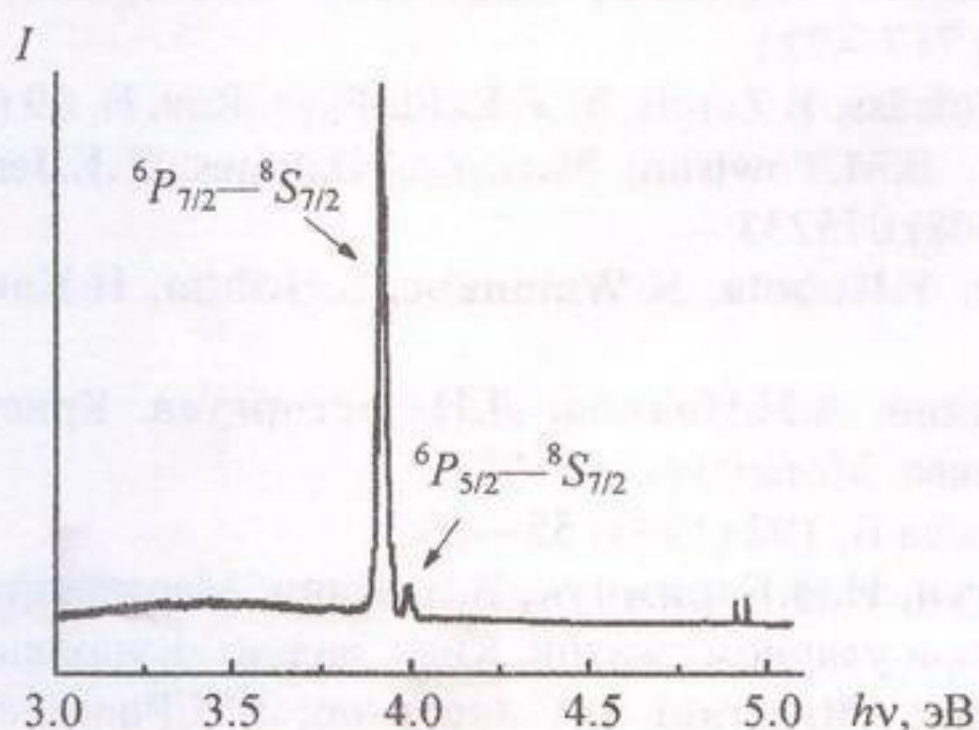


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции микропорошка cBN:Gd, $E_{\text{возб}} = 5.08$ эВ

На рис. 3 представлен спектр ФЛ микропорошка cBN:Gd, зарегистрированный при возбуждении излучением аргонового лазера ($\lambda = 244$ нм) мощностью ~ 1 Вт/см². В спектре ФЛ при комнатной температуре присутствуют две полосы с максимумами в областях 3.918 эВ (316.4 нм) и 3.995 эВ (310.3 нм) и полушириной ~ 26 и 21 мэВ. На основании известных данных по легированию различных материалов (полупроводников, стекол, широкозонных оксидов и т. д.) ионами Gd вышеупомянутые полосы могут быть отнесены к электронным переходам между возбужденными (P) и основным (S) состояниями трехвалентных ионов ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ и ${}^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ [3, 5, 17—22]. В случае качественных монокристаллов и пленок наблюдается четырех- и трехкратное расщепление возбужденных ${}^6P_{7/2}$ - и ${}^6P_{5/2}$ -состояний, соответственно, за счет влияния кристаллического поля матрицы. Такое расщепление характерно для AlN:Gd [3, 5], LaF₃:Gd [18], LiYF₃:Gd [19], когда в спектрах люминесценции наблюдались четыре и три узкие линии полушириной $\sim 0.2\text{--}0.4$ мэВ, отнесенные к возбужденным состояниям ${}^6P_{7/2}$ и ${}^6P_{5/2}$. Общая величина расщепления возбужденных состояний в спектрах люминесценции ${}^6P_{7/2}$ и ${}^6P_{5/2}$ для вышеперечисленных соединений составила $\sim 7\text{--}9.5$ и $5\text{--}7.5$ мэВ. Такие расщепления значительно меньше полуширины полос ФЛ ~ 26 и 21 мэВ, наблюдаемых для cBN:Gd (рис. 3). Известно, что предсказанная величина расщепления для основного состояния ${}^8S_{7/2}$ меньше 0.3 см⁻¹ [23] и такое расщепление экспериментально не наблюдалось даже для ионов Gd^{3+} , имплантированных в высококачественные пленки AlN [5]. Поэтому в наших экспериментах расщепление основного состояния ${}^8S_{7/2}$ не учитывалось. Полосы ФЛ, сопоставимые по полуширине для

переходов с ${}^6P_{7/2}$ и ${}^6P_{5/2}$ в cBN:Gd, наблюдались лишь для боратных стекол [22] и силиката иттрия [17]. Значительная полуширина полос для электронных переходов ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ и ${}^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ может быть обусловлена суперпозицией излучения от нескольких источников: Gd-содержащих включений на поверхности зерен, тонкопленочных образований (~10 нм), формирующихся на микрокристаллитах cBN:Gd, а также ионов Gd^{3+} , входящих в кристаллическую решетку cBN:Gd. Выделить вклад в оптические сигналы ионов Gd^{3+} от отдельных источников не представляется возможным. С учетом относительно высокой интенсивности люминесценции микропорошка cBN:Gd целесообразно дальнейшее совершенствование технологии получения cBN:Gd с более крупными зернами (~100 мкм), что позволило бы более достоверно оценить степень вхождения РЗ ионов в кристаллическую матрицу.

Заключение. В условиях высоких давлений и температур на основе микропорошка гексагонального нитрида бора и катализатора Li_3N получены микропорошки кубического нитрида бора cBN. Микропорошки cBN:Gd получены при добавлении в реакционную шихту фторида гадолиния GdF_3 . Согласно результатам рентгенодифракционного анализа, микропорошки обоих типов имеют кубическую структуру с постоянной решетки $a = 3.615 \text{ \AA}$. Рентгеноспектральный микроанализ показал наличие на поверхности зерен включений и тонкопленочных образований, обогащенных Gd-содержащими соединениями. Кроме того, люминесценция в областях ~3.918 эВ (316.4 нм) и 3.995 эВ (310.3 нм) обусловлена в большей степени обогащенными ионами Gd^{3+} соединениями и образованиями. Подтверждением этого является относительно большая полуширина соответствующих линий фотолюминесценции.

- [1] S.C.Jain, M.Willander, J.Narayan, R. Van Overstraeten. *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 965—1006
- [2] T.Onuma, S.F.Chichibu, T.Sota, K.Asai, S.Sumiya, T.Shibata, M.Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 652—654
- [3] U.Vetter, J.Zenneck, H.Hofsäss. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, N 11 (2003) 2145—2147
- [4] S.W.Choi, S.Emura, S.Kimura, M.S.Kim, Y.K.Shon, N.Teraguchi, A.Suzuki, A.Vanase, H.Asahi. *J. Alloys Compound.*, **408** (2006) 717—721
- [5] J.B.Gruber, U.Vetter, H.Hofsäss, B.Zandi, M.F.Reid. *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 195201—195207
- [6] D.A.Evans, A.G.McGlynn, B.M.Towilson, M.Gunn, D.Jones, T.E.Jenkins, R.Winter, N.R.J.Poolton. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 075233
- [7] A.Nakayama, T.Taniguchi, Y.Kubota, K.Watanabe, S.Hishita, H.Kanda. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 211913—211916
- [8] Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Москва, Металлургия (1982)
- [9] J.Rodriguez-Carvajal. *Physica B*, **192** (1993) 55—58
- [10] А.В.Курдюмов, В.Ф.Бритун, Н.И.Боримчук, В.В.Ярош. *Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии*, Киев, изд-во “Куприянова О.О.” (2005)
- [11] D.J.Eaglesham, J.Michel, E.A.Fitzgerald, D.C.Jacobson, J.M.Poate, J.L.Benton, A.Polman, Y.-H.Xie, L.C.Kimerling. *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 2797—2799
- [12] A.Taguchi, M.Kawashima, K.Takahei, Y.Horikoshi. *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 1074—1076
- [13] J.A.Aitken, G.M.Tsoi, L.E.Wenger, S.L.Brock. *Chem. Matter*, **19** (2007) 5272—5278
- [14] I.C.Madsen, N.V.Y.Scarlet, L.M.D.Cranswick, T.Lwin. *J. Appl. Cryst.*, **34** (2001) 409—426
- [15] Е.М.Шишонок, С.В.Леончик, А.В.Пыск, С.В.Паршутич. *Сб. докл. междунар. науч. конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела”*, 20—23 октября 2009 г., в 3 т., **1**, Минск, издат. центр БГУ (2009) 308—311
- [16] В.В.Козлов. *Сб. докл. междунар. науч. конф. “Перспективные технологии, оборудование и системы для материаловедения и наноматериалов”*, 24—25 июня 2008 г., Москва, Интерконтакт Наука (2008) 106—122
- [17] E.J.Bosze, G.A.Hirata, L.E.Shea-Rohwer, J.McKittrick. *J. Lumin.*, **104** (2003) 47—54
- [18] H.H.Caspers, S.A.Miller, H.E.Rast, J.L.Fry. *Phys. Rev.*, **180** (1969) 329—333
- [19] R.T.Wegh, H.Donker, A.Meijerink. *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 13841—13846
- [20] H.Kondo, T.Hirai, S.Hashimoto. *J. Lumin.*, **94** (2001) 311—315
- [21] T.Lo, V.N.Makhov, N.M.Khaidukov, J.C. Krupa. *J. Lumin.*, **119** (2006) 28—32
- [22] J.W.M.Verwey, G.F.Imbusch, G.Blasse. *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (1989) 813—820
- [23] G.H.Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystal*, New York, Wiley-Int. (1968)