**УФ-люминесценция кубического нитрида бора**

В настоящее время существует интерес к материалам, эмитирующим свет в УФ – диапазоне спектра для использования в высокоэффективных «белых» фосфорах и световых эмиттерах, конвертирующих световых эмиттерах, детекторах УФ излучения и т.п., которые могли бы эксплуатироваться в условиях высоких температур, радиации, химически агрессивных средах и условиях повышенной влажности.

Легирование полупроводников редкоземельными элементами (РзЭ) является одной из перспективных возможностей создания вышеуказанных световых эмиттеров. Излучательные электронные переходы (типа 4f – 4f, 4f – 5d) на трехвалентных ионах различных редкоземельных элементов, инкорпорированных в различные кристаллические матрицы, являются источниками световой эмиссии в виде линейчатых спектров или широких полос в УФ, видимом или ИК – диапазонах.

В настоящее время активно исследуются (например, в рамках консорциума RENIBEL: **University of Strathclyde – Glasgo, UK;** [University of Exeter](http://www.exeter.ac.uk/) **– UK;** [Universität Paderborn](http://www.phys.upb.de/index.en.html) **– Germany;** [Katholieke Universiteit Leuven](http://www.fys.kuleuven.ac.be/iks/nvsf/nvsf.html)**- Leuven, Belgium,** [SIFCOM-ISMRA-CNRS](http://www.ismra.fr/) **– Caen, France)** и уже используются материалы на основе нитридов АIIIВV (галлия, алюминия), активированные редкоземельными элементами (РзЭ) [1 – 10]. Активирование нитридов РзЭ позволяет получать на них световую эмиссию в широком спектральном диапазоне, в то время как собственная является очень слабой или, вообще, отсутствует**.** Однако III-нитриды, такие как GaN и твердые растворы на его основе, уступают cBN по радиационной, термической и механической стойкости, и по способности эмитировать свет в УФ-области.

К настоящему времени известно несколько работ, посвященных люминесценции активированного РзЭ кубического нитрида бора [11 – 14]. Мы сообщили о получении световой эмиссии в видимой области спектра на cBN, активированном РзЭ, [15] и световой эмиссии в УФ-области спектра, впервые зафиксированной на cBN, активированном Gd и Cе [16].

Трехвалентный ион гадолиния является уникальным среди трижды ионизованных ионов РзЭ, поскольку энергетический интервал между первым возбужденным состоянием его f – электрона 6P7/2 и его основным состоянием 8S7/2 является наибольшим для всей серии лантаноидов. Ожидаемая вероятность переходов 6P7/2 – 8S7/2 относительно невелика, но существенна по сравнению с переходами в основное состояние с более высоко лежащих энергетических уровней. Например, переходы с уровня 6G7/2 на уровни 6PJ или 6IJ являются более вероятными, чем на основное состояние, и дают люминесценцию в области 600 нм и ИК – области [10]. Основное состояние иона Gd3+ в кристаллическом поле той или иной матрицы имеет очень небольшое расщепление, которое, как правило, не регистрируется в люминесценции [11–13]. Расчетный энергетический интервал между первым возбужденным и основным состояниями на ионе Gd3+ составляет ~ 3.99 eV, и можно ожидать, что только запрещенные зоны таких широкозонных полупроводников как AlN и cBN могут «вместить» эти переходы. Известны работы по фотолюминесценции на ионах Gd3+, введенных в различные кристаллические матрицы. Например, в Y2SiO5 эмиссия на Gd3+ наблюдалась при 307 нм и 313 нм [14]. Подобная люминесценция наблюдалась на ионах Gd3+ в LiGdF4 и AlN [17, 18]. Перспективность материалов, активированные гадолинием, для их использования в качестве световых эмиттеров, работающих в УФ – области [19], очевидна.

В настоящей работе мы исследуем люминесценцию образцов кубического нитрида бора, активированного гадолинием, в том числе поликристаллов, синтезированных под высоким давлением в присутствии алюминия, и дополнительно прошедших термобарическую обработку после синтеза.

Эксперимент

Образцы cBN, активированные гадолинием, получались в технике высоких давлений в виде микропорошков, керамических образцов и поликристаллов. Микропорошки Gd:cBN синтезировались из технического hBN в каталитической системе, обеспечивающей избыток азота, в присутствии 1 вес.% соединения Gd в виде порошков, в том числе наноразмерных. Все микропорошки cBN были светло-желтого цвета с размером зерен 2 – 5 μ. Микропорошки спекались в керамические образцы Gd:cBNc с использованием высоких давлений и температур. Поликристаллы Gd:cBNp получались из hBN путем прямого фазового превращения. Исходная шихта содержала 1, 2 и 5 вес.% соединения Gd. Некоторые поликристаллы синтезировались в присутствии Al, а некоторые были подвергнуты дополнительной, после синтеза, термобарической обработке.

После спекания и синтеза компактные образцы Gd:cBN полировались до зеркального блеска и травились в соляной кислоте для удаления возможных загрязнений.

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) образцов кубического нитрида бора проводили на микро-рамановском спектрометре «Renishaw-1000» при температуре жидкого гелия – с использованием криогенного устройства «Oxford Instrument Microstats», и комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ в видимой области использовался аргоновый лазер с длиной волны 488 нм, а в УФ – области – Ar – лазер в режиме двухфотонного возбуждения на длине волны 244 нм. В последнем случае энергия в 10 мВт фокусировалась в фокусе диаметром 10 μ.

Результаты

По результатам активационного анализа все образцы, активированные Gd в процессе синтеза под высоким давлением, показали присутствие РзЭ. Установлено, что введение 1 – 5 вес.% соединения Gd в реакционную шихту позволяло реально ввести в поликристаллы Gd:cBN только 0.5 – 2.5% Gd. Тоже касается микропорошков Gd:cBN, в них зарегистрировано присутствие до 0.5% Gd. Далее в статье указываем реальное содержание Gd в образцах cBN. Рентгеновский анализ всех образцов Gd:cBN показал, в пределах ошибки использованного дифрактометра, их однофазность и отсутствие следов соединения гадолиния

*Исследования ФЛ.* На рис. 1 а представлены спектры ФЛ, возбужденной Ar – лазером с длиной волны 488 нм, микропорошка, керамического образца и поликристалла cBN, активированных 0.5 вес.% Gd (1 вес.% соединения Gd в реакционной шихте). На вставке к рисунку показаны линии ТО в спектрах КР этих же образцов. На рис. 1 б представлены спектры поликристалла Gd:cBN (0.5%), в том числе синтезированные в присутствии Al и вторично подвергнутые термобарической обработке (PT – обработка). Алюминий использовался в первую очередь как активатор синтеза поликристаллов cBN, однако, было интересно исследовать его влияние на спектры ФЛ активированных гадолинием образцов. Из рисунков видно, что в анализируемой спектральной области спектры ФЛ указанных образцов представляют собой широкие полосы, обладающие собственной структурой. Изменение морфологии образцов cBN, активация их алюминием и термобарическая обработка приводят к перераспределению полос по интенсивности и смещению их максимумов по энергии. Подобное поведение является характерным для cBN и вполне объясняется отличиями в дефектной структуре образцов материала с различной морфологией. Природа дефектов, порождающих широкие полосы в спектрах люминесценции cBN, ранее связывалась с присутствием в материале дефектов комплексно – вакансионной природы [20]. Таким образом, в спектральном диапазоне 500 – 900 нм не зарегистрировано новых спектральных особенностей, которые могли бы быть связаны с влиянием Gd и Al на ФЛ образцов cBNp.

Исследование ФЛ всех образцов cBN, активированных Gd, возбужденной лазерным излучением с длиной волны 244 нм, показало присутствие в их спектрах узкой линии с максимумом при 315.4 нм (рис. 2), которая может быть отнесена к переходам 6P7/2 → 8S7/2 на трехзарядном ионе Gd3+. В настоящей работе установлено, что интенсивность линии с максимумом при 315.4 нм увеличивается с ростом концентрация Gd в поликристаллах (рис. 3 а), что подтверждает природу ФЛ, связанную непосредственно с примесью Gd в cBN.

Линия имеет структуру. На рис. 3 а видно, что, как минимум, шесть видимых компонент (a – f) формируют эту структуру в спектре поликристалла Gd:cBNp, зарегистрированном при Т = 300 К. Структура линии (рис. 3 а) может быть связана с расщеплением возбужденного уровня 6P7/2, а пик при 309.25 нм в ысокоэнергетичной области от нее – с переходами 6P5/2 - 8S7/2 [21]. С другой стороны известно [22], что расщепление возбужденного уровня 6P7/2 иона Gd3+ в кристаллических полях является троекратным. Спектр же поликристалла, зарегистрированный при 100 К, демонстрирует перераспределение интенсивностей между шестью компонентами a – f структуры линии в полном соответствии с заселенностью уровней, принадлежащих одному и тому же мультиплету. С другой стороны известно, что переходы с уровней 6G7/2 на уровни 6PJ или 6IJ на ионе Gd3+ дают эмиссию в ИК и видимой областях спектра и не могут проявить себя в рассматриваемом диапазоне спектра.

На рис. 3 б показан также спектр керамического образца Gd:cBNc, зарегистрированный при 100 К. Очевидно его отличие от спектра поликристалла. Центр тяжести линии в спектре керамического образца, активированного Gd, сдвинут в высокоэнергетичную область, в нем присутствуют компоненты b и с, а компоненты а, d – f отсутствуют. Заметим, что в спектре пленок оксида алюминия, активированного Gd, линия, соответствующая электронным переходам 6P7/2 - 8S7/2, представляет собой синглет [23].

На рис. 4 представлены спектры ФЛ поликристалла Gd:cBNp(2.5% Gd) в сравнении со спектрами аналогичных поликристаллов, дополнительно подвергнутых термобарической обработке после синтеза. В целом PT – обработка поликристаллов Gd:cBNp приводит к уменьшению интенсивности спектра ФЛ, а его форма претерпевает изменения. Так в результате этой обработки вместо основной линии в спектре эмиссии иона Gd, инкорпорированного в поликристалл, наблюдается дублет с компонентами при 313.25 при 316.8 нм с различным соотношением интенсивностей. Линия при 313.25 нм по энергетическому положению совпадает с компонентой b основного спектра. Линия при 316.8 нм в основном спектре визуально не присутствует. Перераспределение интенсивности дублета в пользу компоненты при 313.25 нм приводит к появлению в спектре линии при 307.5 нм, интенсивность которой возрастает, когда из спектра исчезает компонента при 316.8 нм.

Оценка энергетических интервалов между линиями 307.5 – 313.25 и 309.8 – 315.35 нм дает величину Δ ~ 0.075 эВ.

Может ли это означать, что мы наблюдаем реплику основного спектра (утратившего низкоэнергетичную структуру), который сместился на Δ ~ 0.025 эВ в коротковолновую область в результате PT – обработки? Основная линия смещенного спектра асимметрична, содержит компоненты а’, b’ и с’.

Проверяя указанные предположения, структура основной линии в спектре поликристалла Gd:cBNp(2.5%) до и после термобарической обработки анализировалась с использованием компьютерной программы путем ее разложения на составляющие компоненты – гауссианы Удовлетворительный вариант аппроксимации линии семью (a – f, g) и тремя компонентами (a’, b’, c’), соответственно, представлен на рис. 5 а, б. Заметим, что компонента g визуально в анализируемой линии не разрешается, однако, аппроксимация ее контура суперпозицией шести визуально разрешаемыми компонент является абсолютно неприемлемой.

Спектр (2), который является вариантом спектра термобарически обработанного поликристалла, элементы структуры которого совпадают по энергии с максимумами компонент разложения b и g. Указанный спектр является промежуточным между исходным и представленным на рис. 5 б. Линия последнего по структуре совпадает с основной линией в спектре Gd3+, а компоненты ее разложения **а’, b’** и **с’** сдвинуты по энергии на 0.025 эВ в высокоэнергетичную область относительно компонент разложения **a, b** и **c** основного спектра исходного поликристалла. Линия в спектре PT – обработанного образца лишена структуры, подобно спектру керамического образца. Сравнительный анализ структуры анализируемой линии со спектром иона Gd3+, инкорпорированного в AlN [21], показал, что только энергетические интервалы между линиями, соответствующими переходам 6P7/2 → 8S7/2 и 6P5/2 → 8S7/2 в спектрах обоих материалов совпадают и равны 0.073 – 0.075 эВ. Интервалы между остальными линиями, в том числе компонентами разложения для cBN, в сравнении с интервалами между зафиксированными линиями в спектре AlN, не совпадают друг с другом. Число линий в спектре Gd3+, инкорпорированного в AlN, в области переходов 6P7/2, равно 4. В cBN их 7. В обоих случаях количество линий не совпадает с расчетным числом (три) подуровней расщепленного уровня 6P7/2. Таким образом, в спектрах ФЛ активированных гадолинием керамического образца и поликристалла, прошедшего термобарическую обработку после синтеза, основная линия практически лишена структуры и сдвинута в высокоэнергетичную область, относительно ее положения в спектре исходного поликристалла. Заметим, что сBN в двух описываемых случаях проходит вторичную термобарическую обработку после синтеза. В случае керамического образца микропорошки cBN, активированные Gd, спекаются в керамический образец в условиях термодинамической стабильности cBN, а поликристаллы Gd:cBNp проходят дополнительную PT – обработку в той же области. Известно, что дополнительный термобарический отжиг компактных образцов cBN приводит к улучшению их качества и отжигу в них дефектов. Учитывая этот факт, с учетом ожидаемого расщепления уровня 6P7/2 только на три компоненты, можно предположить, что изначально в поликристаллах Gd:cBNp ионы гадолиния не находятся в условиях одинаковых кристаллических полей и напряжений. Отсюда наблюдаемая структурность спектра. Как известно, влияние состояния кристаллической решетки матрицы, вмещающей ион РзЭ, а также нерегулярности расположения атомов вокруг излучающего иона могут привести к изменению числа компонент в спектре (их тем больше, чем ниже симметрия кристаллического поля, окружающего ион) и изменению их интенсивностей.

Спектры поликристаллов Gd:cBNp, синтезированные в присутствии Al. Из рисунка видно, что спектры ФЛ образцов Gd:cBNp с 1% Gd представляют собой дублеты, аналогичные наблюдаемым в спектрах образцов без Al после PT – обработки. Присутствие Al в образцах с 2.5% Gd приводит к более коротковолновому сдвигу спектра, который выглядит как триплет с компонентами при 311.9, 313.0 и 313.85 нм с протяженной в длинноволновую область низкоэнергетичной ветвью (в отличие от спектра образца, обработанного давлением). В коротковолновой части триплета присутствуют более высокоэнергетичные 2 – 3 компоненты, которые расположены от соответствующих компонент триплета через интервал Δ= 0.070 – 0.073 эВ. Этот интервал практически равен интервалу (0.075 эВ) между линией гадолиния при 315.4 нм и линией при 309.25 нм, отнесенной к переходам 6P5/2 - 8S7/2. Указанный факт может свидетельствовать об одновременном присутствии в ФЛ рассматриваемых образцов как минимум трех светоэмиссионных спектров иона Gd3+, сдвинутых друг относительно друга и относительно спектра образца Gd:cBNp, не содержащего Al.

Анализируя полученные результаты, следует отметить общность в поведении спектров ФЛ, порождаемых на ионах Gd3+, инкорпорированных в кристаллическую решетку поликристаллов Gd:cBNp, подвергнутых термобарической обработке и со-активированных алюминием. Спектр гадолиния, как целое смещается в высокоэнергетичную область, как максимально достигаемый результат проведенной PT – обработки, утрачивая низкоэнергетичную структуру. Как промежуточный результат PT – обработки, а также со-активирования поликристаллов Gd:cBNp алюминием линия в спектре гадолиния представляет собой дублет. Увеличение концентрации Gd в со-активированных образцах, вероятнее всего, приводит к появлению в их спектре трех сдвинутых друг относительно друга спектров гадолиния, при этом основная линия, видимо, сохраняет низкоэнергетичную структуру, поскольку является асимметричной и имеет протяженную длинноволновую ветвь. Одной из причин, вызывающей аналогичное поведение полосы в спектрах всех исследованных образцов, может быть изменяющийся в них уровень напряжений.