

# Фотолюминесцентные исследования кубического нитрида бора, активированного Nd в процессе синтеза под высоким давлением

© Е.М. Шишонок, С.В. Леончик, L. Bodiou\*, A. Braud\*

Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Белоруссии,  
Минск, Белоруссия

\* Centre interdisciplinaire de recherche ions lasers,  
Caen, France

E-mail: shishonok@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 9 июня 2008 г.  
В окончательной редакции 6 ноября 2008 г.)

Методом высоких давлений температур получены микропорошки кубического нитрида бора, активированные Nd. Фазовый состав микропорошков исследовался методами рентгеновской дифрактометрии и рентгенофлуоресцентного анализа. Исследованы фотолюминесценция, спектры возбуждения фотолюминесценции, а также время жизни возбужденного состояния  ${}^4F_{3/2}$  на ионах Nd, введенных в кубический нитрид бора. В спектрах фотолюминесценции микропорошков в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  зарегистрированы структурированные полосы. Большая интенсивность первой из них свидетельствует о реализации „трехуровневой схемы“ возбуждения указанной фотолюминесценции в кубическом нитриде бора, активированном Nd. Показано, что с увеличением концентрации соединения Nd в ростовой шихте в микропорошках формируются два центра люминесценции Nd1 и Nd2, образованные ионами Nd, расположенными в различных кристаллических полях низкой симметрии, что подтверждается рентгеновскими исследованиями и исследованиями кривых затухания фотолюминесценции. Короткоживущее состояние  ${}^4F_{3/2}$  отнесено к ионам Nd, образующим центры Nd1, а долгоживущее состояние — к ионам Nd, образующим центры Nd2.

Работа выполнена в рамках проекта Ф07Ф-012 (Белоруссия–Франция), Программ КМС-27 и NANOTEX (Белоруссия) (проект 6.15).

PACS: 78.30.Fs, 78.55.Cr, 71.55.Eq, 78.60.Nk

## 1. Введение

Кубический нитрид бора (*c*-BN) является полупроводником с наибольшей шириной запрещенной зоны ( $\Delta = 6.4$  eV) в группе соединений  $A^{III}B^V$  и ближайшим аналогом алмаза, превосходя последний по ширине запрещенной зоны, термической, радиационной и химической стойкости, возможности формирования *n*- и *p*-типов проводимости.

В настоящее время активно исследуются и уже используются материалы на основе нитридов  $A^{III}B^V$  (галлия, алюминия), активированных редкоземельными элементами (РЗЭ) [1–10], со световой эмиссией в широком спектральном диапазоне, при этом собственная световая эмиссия упомянутых выше нитридов является очень слабой или вообще отсутствует. Такие III-нитриды и твердые растворы на их основе уступают *c*-BN по термической и механической стойкости, по способности излучать свет в УФ-области.

Неодим широко используется в лазерных материалах. Обычно лазеры на основе иттрий–алюминиевых гранатов излучают свет с длиной волны  $\lambda = 1064$  nm, т.е. в ИК-области спектра. В ионах  $Nd^{3+}$  реализуются также электронные переходы, сопровождающиеся излучением света с  $\lambda = 940, 1120, 1320, 1440$  nm. Материалы, активированные неодимом, интересны для использования

в телекоммуникационных системах, поскольку ИК-излучение по длинам волн 0.8, 1.3 и 1.5  $\mu$ m совпадает с дисперсионным минимумом телекоммуникационных оптоволоконных каналов.

Неодимовые лазеры с системой удвоения, утроения частоты используются как источники излучения в видимом и УФ-диапазонах.

В последние годы возрос интерес к источникам ИК-излучения на основе нитрида галлия, легированного редкоземельными ионами. GaN имеет целый ряд преимуществ для реализации в качестве ИК-источника, являясь прямозонным и широкозонным ( $\Delta E_g = 3.4$  eV при  $T = 300$  K) полупроводником с хорошей химической и термической стабильностью. GaN может быть легирован РЗЭ до высоких концентраций благодаря жесткости кристаллической решетки [11]. GaN успешно легирован Tm, Nd и Er [12–15]. Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) указывает на пять различных положений иона  $Nd^{3+}$  в кристаллической решетке GaN [15]. Электролюминесценция пленок GaN, активированных Nd, исследовалась в [16]. В ее спектрах наблюдались полосы при  $\lambda = 905, 1082$  и 1364 nm в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  на ионах  $Nd^{3+}$ .

К настоящему времени известно несколько работ, посвященных люминесценции активированного РЗЭ ку-

бического нитрида бора [17–20]. Мы сообщили о наблюдении излучения *c*-BN в видимой и УФ-областях спектра [21,22].

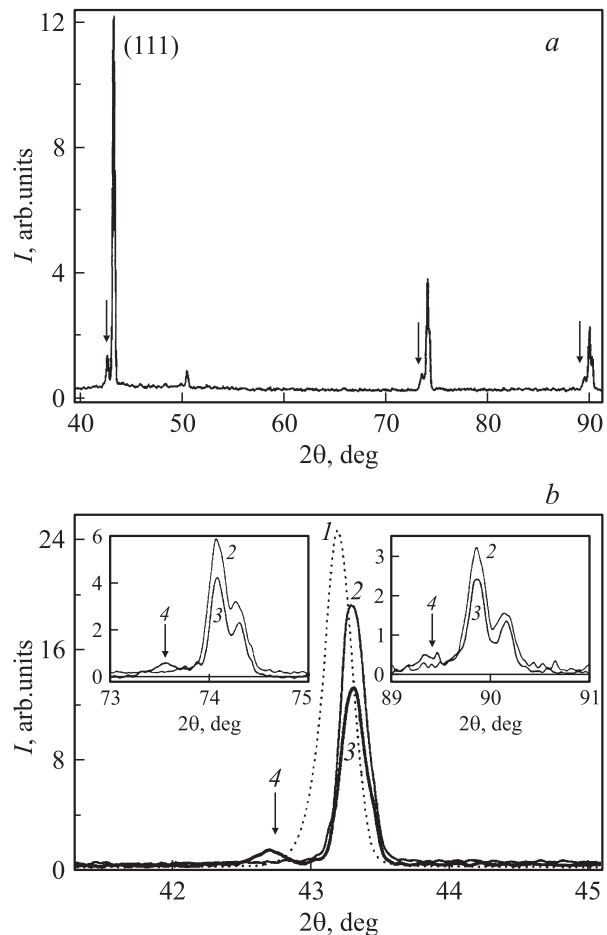
Настоящая работа является продолжением исследований *c*-BN, активированного РЗЭ. Основанная ее цель — получение кубического нитрида бора в виде микропорошков, активированных Nd (*c*-BN(Nd)) с использованием новых активаторов, соединений Nd. Основной мотивацией исследований является получение оптических материалов, излучающих в ИК-области спектра, пригодных к эксплуатации в условиях повышенных температур, радиации и химически агрессивных сред. Высокая теплопроводность *c*-BN должна обеспечить эффективный теплоотвод от элементной базы оптоэлектронных устройств на основе *c*-BN(Nd).

## 2. Эксперимент

Микропорошки *c*-BN, активированные Nd, получались в технике высоких давлений с использованием аппаратуры типа „наковальня с лункой“ из ростовой шихты, состоящей из смеси порошка гексагонального нитрида бора с катализатором и соединением Nd, взятым в количестве 1–10 wt.% от общего веса смеси. Микропорошки *c*-BN(Nd) светло-желтого цвета с размером зерна от 500 nm до 1–2 μm выделялись из продуктов синтеза путем химического травления в расплавах щелочей и кипящих кислотах. Качество микропорошков, их фазовый состав и концентрация в них неодима оценивались с помощью рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов. Последний показал, что концентрация Nd в микропорошках не превышает 50 wt.% от веса соединения неодима, внесенного в ростовую шихту. ФЛ возбуждалась лазерным излучением (YAG(Nd)-, He–Cd- и Ti–Sa-лазеры) с длиной волны  $\lambda = 213, 325$  и  $900$  nm.

## 3. Результаты и обсуждение

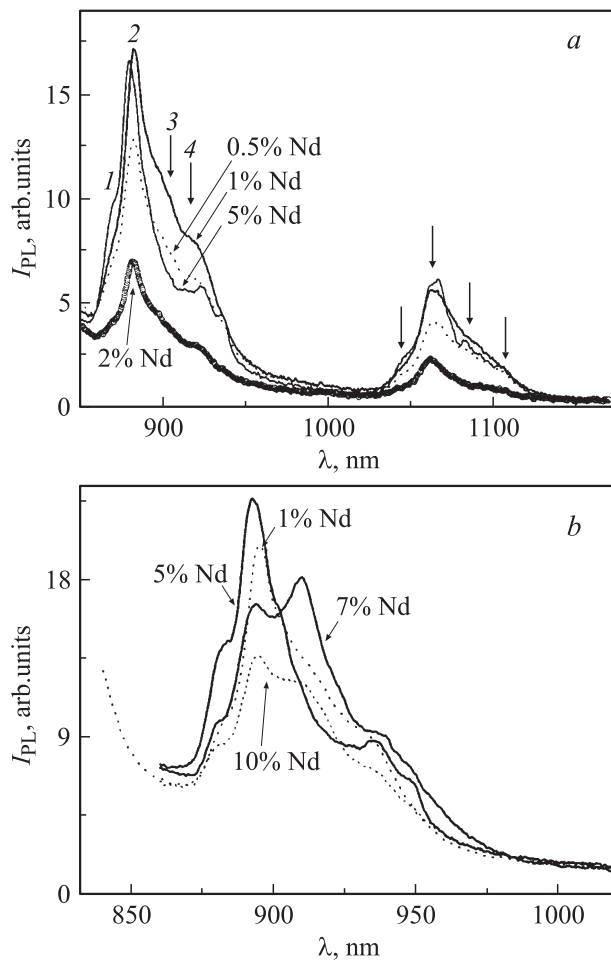
Рентгеновские исследования *c*-BN(Nd) показывают их однофазный состав. На рис. 1, *a* представлена часть рентгеновской дифрактограммы микропорошка *c*-BN(Nd), синтезированного в присутствии 5 wt.% соединения Nd. На рис. 1, *b* элементы этой же дифрактограммы приведены в сравнении с дифрактограммами неактивированного и активированного Nd (3 wt.% соединения в ростовой шихте) микропорошков *c*-BN. Из рис. 1, *b* видно, что положение линии (111) в дифрактограммах активированного неодимом микропорошки *c*-BN незначительно (на  $\sim 0.1^\circ$ ) сдвинуто в область больших углов по сравнению со случаем активированного микропорошка. Увеличение в ростовой шихте концентрации соединения неодима до 5 wt.% приводит к появлению в дифрактограмме полученного микропорошка *c*-BN(Nd) новых линий (на рис. 1, *a* они отмечены стрелками, на рис. 1, *b* — линии под номером 4) со стороны малых углов от всех



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы различных микропорошков *c*-BN. *a* — активированного Nd (5 wt.% соединения в ростовой шихте), *b* — неактивированного (1) и активированных неодимом в присутствии 3 (2) и 5 wt.% (3) соединения Nd в области угла  $2\theta \sim 43^\circ$ . На вставках — дифрактограммы вблизи  $2\theta \approx 74$  и  $90^\circ$ . 4 — „новые“ линии.

рефлексов, принадлежащих фазе *c*-BN, на одинаковом ( $0.6^\circ$ ) угловом расстоянии от них. Линии не могут быть отнесены к другим, отличным от кубической фазам нитрида бора, а также к соединению Nd, использованному в качестве активатора.

На рис. 2, *a, b* показаны спектры ФЛ, возбужденной излучением Ti–Sa-лазера с длиной волны  $\lambda = 808$  nm, микропорошков *c*-BN(Nd), синтезированных в присутствии соединения неодима в концентрации 0.5, 1, 2, 5, 7, 10 wt.%. Излучение именно с этой длиной волны используется для накачки состояния  $^4F_{5/2}$  иона  $Nd^{3+}$  в лазерах YAG(Nd) (при использовании других материалов соответствующая длина волны несколько меняется). На двух рисунках показаны спектры микропорошков *c*-BN, активированных Nd, из различных партий. Во всех спектрах присутствуют две полосы с максимумами при  $\sim 880$ – $915$  и  $\sim 1064$ – $1066$  nm, расположенные в энергетических интервалах, характерных для электронных переходов  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  в трехвалентных



**Рис. 2.** Спектры ФЛ, возбужденные лазерным излучением с  $\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$ , микропорошков *c*-BN из разных партий с содержанием соединения Nd в ростовой шихте 0.5, 1, 2, 5 wt.% (a) и 1, 5, 7 и 10 wt.% (b).

ионах неодима. Первая из полос является наиболее интенсивной, что является признаком реализации в нашем случае „трехуровневой схемы возбуждения“ [23]. Сами по себе квазитрехуровневые электронные переходы в кристаллах, активированных Nd (YAG-(Nd), YLF-(Nd) и YVO<sub>4</sub>-(Nd)), интересны, поскольку позволяют получать голубое излучение (при удвоении частоты) [24]. Считается, что эффективное лазерное излучение в квазитрехуровневой схеме ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) на кристаллах, активированных Nd, получить сложно.

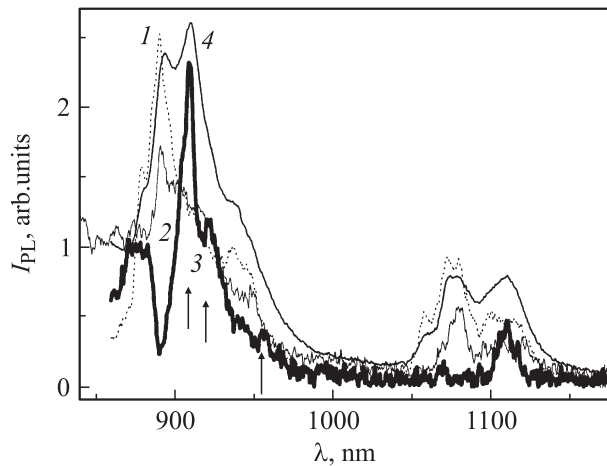
Упомянутые полосы имеют видимую структуру (визуально различимые компоненты 1–4 в полосе при  $\sim 880 \text{ nm}$ ), зависящую от содержания соединения неодима в ростовой шихте. В низкоэнергетической области упомянутой полосы в спектре микропорошка *c*-BN, синтезированного в присутствии 5–10 wt.% Nd, наблюдается дополнительная линия 5. В спектре ФЛ *c*-BN(Nd) (7 wt.% соединения Nd) наблюдается заметный рост интенсивности линии 3, а также смещение длинноволнового края полосы в длинноволновую об-

ласть. Увеличение концентрации соединения неодима в ростовой шихте до 10 wt.% приводит к деградации ФЛ полученного микропорошка. Заметим, что величины энергетических интервалов между максимумами линий 2–4 и 3–5 в спектрах ФЛ микропорошков *c*-BN(Nd) практически равны между собой (0.065 и 0.070 meV).

Изменения в спектрах ФЛ микропорошков *c*-BN(Nd) с увеличением концентрации в них РЗЭ можно объяснить формированием в спектрах (в частности, в области переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) еще одной полосы, максимум которой сдвинут в низкоэнергетическую область на  $\sim 0.065 \text{ eV}$  относительно максимума первой полосы. Ее появление является следствием размещения ионов Nd в кристаллической решетке *c*-BN в еще одной, второй позиции (Nd2), отличной от первой, основной (Nd1).

Известно, что возбужденный уровень  ${}^4F_{3/2}$  иона Nd в случае кристаллического поля низкой симметрии, действующего на ион Nd<sup>3+</sup>, может быть расщеплен на два подуровня, нижний уровень  ${}^4I_{9/2}$  — на три, четыре или пять, а уровень  ${}^4I_{11/2}$  — на шесть штарковских подуровней. В случае кубической симметрии кристаллического поля уровень  ${}^4F_{3/2}$  не расщепляется [25,26]. Таким образом, ожидаемое количество компонент тонкой структуры полос, отвечающих электронным переходам  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , может составить 5, 6, 8, 10 и 12 соответственно. Ожидаемая ширина этих линий должна быть очень мала. Для ионов РЗЭ, и иона Nd<sup>3+</sup> в том числе, валентные электроны которых не участвуют в ковалентной связи с соседними частицами, уширения спектральных линий должны быть минимальны. Реально же наблюдаемые в настоящей работе линии (компоненты разложения широких полос в спектрах ФЛ) сильно уширены. Одной из причин уширения компонент разложения анализируемой полосы может быть размещение ионов Nd<sup>3+</sup> в кристаллической решетке *c*-BN в различных положениях [27–29].

Очевидно, что в целом структура полос в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  в спектрах ФЛ, наблюдаемых в настоящей работе на микропорошках *c*-BN(Nd), связана с мультиплетностью электронных состояний уровней  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$ , а также с расщеплением уровня  ${}^4F_{3/2}$  [28–30]. Можно предположить, что симметрии полей, действующих на центры люминесценции Nd1 и Nd2, различны. В этом случае полоса  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  в обоих спектрах должна быть представлена максимум пятью компонентами в случае низкой симметрии, а с учетом двукратного расщепления уровня  ${}^4F_{3/2}$  — десятью. С другой стороны, сдвиг максимума полосы  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  в спектре центра Nd2 в низкоэнергетическую область (например, при уменьшении числа компонент в полосе) может означать, что симметрия кристаллического поля, окружающего ион Nd во второй позиции, является кубической. Заметим, однако, что спектры центров Nd1 и Nd2, зарегистрированные при комнатной температуре, налагаются друг на друга таким образом, что их структуру определить сложно.



**Рис. 3.** Спектр ФЛ микропорошка *c*-BN(Nd) (5 wt.%), зарегистрированный при  $\lambda_{exc} = 800$  nm при 300 К (1), и спектры *c*-BN(Nd) (7 wt.%) при  $\lambda_{exc} = 765$  (2) и 808 nm (3) при 7 К и  $\lambda_{exc} = 808$  nm при  $T = 300$  К (4).

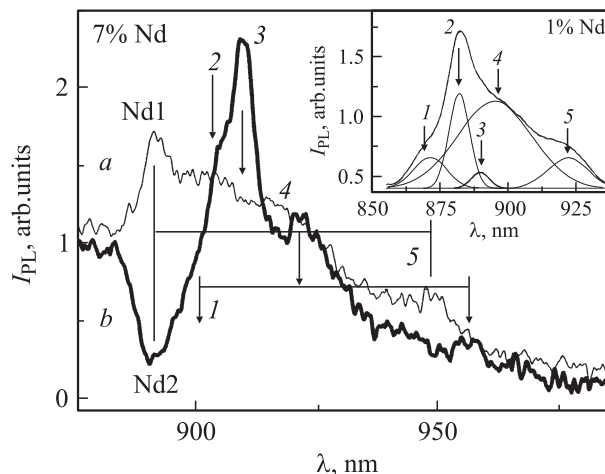
На рис. 3 показаны спектры ФЛ в области электронных переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$  в ионе Nd в микропорошках *c*-BN(Nd), синтезированных в присутствии соединения Nd в количестве 5 и 7 wt.%. Спектр первого образца (5 wt.%) зарегистрирован при  $\lambda_{exc} = 800$  nm и  $T = 300$  К (1), спектры второго образца (7 wt.%) — при  $\lambda_{exc} = 765$  (2), 808 nm (3) и  $T = 7$  К, а также при  $\lambda_{exc} = 808$  nm и  $T = 300$  К (4). Обращает на себя внимание выраженная тонкая структура полосы, зарегистрированной при возбуждении излучением с  $\lambda_{exc} = 800$  nm.

Из рисунка видно, что с увеличением концентрации соединения неодима в ростовой шихте до 7 wt.% спектр ФЛ микропорошка при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{exc} = 808$  nm видоизменяется. Обе полосы ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) спектра сохраняют структурные особенности, наблюдающиеся при концентрации соединения неодима в ростовой шихте до 5 wt.%, однако центры тяжести полос смещаются в длинноволновую область, а интенсивности линии 3 в первой полосе и линии с максимумом при 1107 nm во второй полосе увеличиваются. Таким образом, в указанных условиях эксперимента удастся возбудить ФЛ на ионах неодима, размещенных в положениях Nd1 и Nd2 в кристаллической решетке *c*-BN.

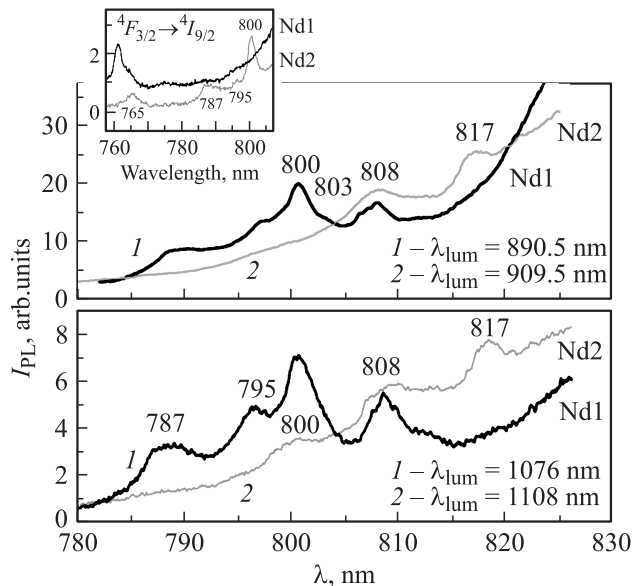
При сравнении спектров ФЛ, зарегистрированных на микропорошках *c*-BN(Nd) (7 wt.% соединения Nd в ростовой шихте) при  $T = 7$  К и  $\lambda_{exc} = 765$  и 808 nm, и спектра ФЛ, возбужденной при  $\lambda_{exc} = 808$  nm и  $T = 300$  К, видно, что указанные условия возбуждения ФЛ позволяют разрешить спектры центров Nd1 и Nd2, а виртуально суммарный спектр центров Nd1 и Nd2 аналогичен регистрируемому при  $T = 300$  К при возбуждении излучением с  $\lambda = 808$  nm. При  $T = 7$  К спектр центра Nd1 малоинтенсивен, а спектр центра Nd2 представлен узкой интенсивной полосой.

На рис. 4 в увеличенном масштабе показана полоса в области переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  спектров ФЛ, зарегистрированных на микропорошках *c*-BN, синтезированных в присутствии 7% Nd при 7 К и  $\lambda_{exc} = 765$  и 808 nm. Из рисунка видно, что в полосе спектра Nd2 визуально различимы, как минимум, пять полос (1–5), а спектр центра Nd1 имеет слабо выраженную структуру. Энергетический интервал между максимумами спектральных особенностей, ограничивающих полосу Nd1, практически равен интервалу между спектральными особенностями (1 и 5), ограничивающими полосу в спектре центра Nd2.

Известно, что при низкой температуре (7 К) электронные переходы на ионе Nd идут только с нижнего подуровня состояния  ${}^4F_{3/2}$ , а структура полос, например в области переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , непосредственно отражает мультиплетность уровней  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  [29,30]. В этой связи, обращаясь к рис. 4, можно сделать вывод о том, что структура уровня  ${}^4I_{9/2}$  ионов неодима, образующих центры Nd1 и Nd, является различной. Очевидно, что для центра Nd2 это пинтет. Поскольку структура упомянутой полосы для центра Nd1 при  $T = 7$  К разрешается слабо, мы представляем вариант ее оптимального разложения на пять компонент в спектре ФЛ, зарегистрированном при  $T = 300$  К на микропорошке *c*-BN (1% Nd), в котором присутствие центров Nd2 доступным методом не зафиксировано (рис. 4, вставка). Ввиду слабой заселенности верхнего подуровня состояния  ${}^4F_{3/2}$  при комнатной температуре мы считаем, что и в этом случае структура полосы отражает структуру уровня  ${}^4I_{9/2}$ . Таким образом, уровни  ${}^4I_{9/2}$  для ионов Nd, образующих центры Nd1 и Nd2, представляют собой пинтеты подуровней, однако энергетическое положение подуровней пинтетов различно.



**Рис. 4.** Центры люминесценции Nd1 и Nd2 в спектрах ФЛ микропорошка *c*-BN(Nd) (7 wt.%), зарегистрированные при 7 К и  $\lambda_{exc} = 808$  (a) и 765 nm (b). На вставке — контур полосы в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , аппроксимированный пятью гауссианами, в спектре ФЛ микропорошка *c*-BN(Nd) (1 wt.%).



**Рис. 5.** Спектры возбуждения ФЛ центров Nd1 и Nd2, зарегистрированные на микропорошке *c*-BN(Nd) (7 wt.%) в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  при  $T = 300$  и 7 K (вставка) (a); в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  при 300 K (b).

Последнее характерно для ионов Nd, расположенных в кристаллических полях низкой симметрии, которая в двух рассматриваемых случаях является различной [30].

Результаты исследования ФЛ *c*-BN(Nd) могут быть сопоставлены с результатами их рентгеновского анализа. Возможно, что ионы неодима образуют центры Nd1 и Nd2 в отдельности в каждой из упомянутых выше фаз *c*-BN. Центр Nd2, скорее всего, образуется в фазе с большим параметром кристаллической решетки. В этом случае в узлы кристаллической решетки *c*-BN внедряются ионы  $Nd^{3+}$  значительных размеров, их позиция не является центрально-симметричной, т.е. по сути ионы оказываются в поле не кубической, а более низкой симметрии. Вторая фаза *c*-BN, в которой образуются центры Nd1, присутствует в большем относительном количестве, но положение ионов неодима в ней не узельное и также низкосимметричное, и кристаллическая решетка не испытывает значительных искажений.

Известно, что исследование структуры спектров возбуждения люминесценции позволяет судить о механизмах ее возбуждения, об электронных состояниях ионов РЗЭ, участвующих в процессах излучения света, и, как следствие, о симметрии кристаллических полей, окружающих ионы РЗЭ, расположенных в той или иной кристаллической матрице.

Мы исследовали спектры возбуждения ФЛ на микропорошках *c*-BN(Nd), синтезированных в присутствии 7 wt.% соединения Nd, в которых формировались оба центра: Nd1 и Nd2. Спектры возбуждения ФЛ при 890.4 и 909.2 nm (положение максимума наиболее интенсивных особенностей в спектрах центров Nd1 и

Nd2) исследовались в интервале длин волн 780–830 nm при  $T = 300$  K, а при  $T = 7$  K — в более широком спектральном диапазоне 750–830 nm (вставка на рис. 5). Из рис. 5 видно, что спектры возбуждения ФЛ находятся в согласии со спектрами упомянутых выше микропорошков *c*-BN(Nd). Так, излучение с длинами волн  $\lambda_{exc} = 800$  и 808 nm селективно и эффективно возбуждает ФЛ на центрах Nd1 и Nd2 соответственно. При  $T = 7$  K излучение с длиной волны  $\lambda_{exc} = 765$  nm возбуждает ФЛ преимущественно на центрах Nd1. В целом структура спектров возбуждения ФЛ на центрах Nd1 и Nd2 отличается друг от друга, что является свидетельством участия в излучательных процессах на ионах  $Nd^{3+}$  различных электронных уровней, а также подтверждением различной симметрии кристаллического поля, окружающего ионы неодима в двух различных положениях в кристаллической решетке *c*-BN. Понижение температуры измерения ФЛ от 300 до 7 K не приводит к существенному изменению структуры спектров (вставка на рис. 5).

Из рис. 5 видно, что спектры возбуждения ФЛ на центрах Nd1 и Nd2 имеют несколько ярко выраженных максимумов: при  $\lambda_{Nd1} = 765, 787, 795, 800, 803, 808, 814, 817$  nm и  $\lambda_{Nd2} = 757, 765, 803, 808$  и 817 nm.

На рис. 5 представлены также спектры возбуждения ФЛ при  $\lambda = 1076$  и 1108 nm (на центрах Nd1 и Nd2) в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , зарегистрированные в спектральном диапазоне 780–850 nm при 300 K. Из рисунка видно, что спектры обладают теми же структурными особенностями, что и спектры возбуждения ФЛ на центрах Nd1 и Nd2 в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  соответственно.

Анализ структуры спектров возбуждения с привлечением известных данных [31,32] позволил сделать некоторые выводы об их природе. В диапазоне длин волн  $\lambda > 790$  nm особенности спектров возбуждения связаны с переходами возбужденных электронов с уровня мультиплета  ${}^4I_{9/2}$  на уровни триплета  ${}^4F_{5/2}$ . Более высокоэнергетические полосы в рассматриваемых спектрах возбуждения, вероятнее всего, связаны с возбуждением электронов на уровни  ${}^2H_{9/2}$  и  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ . Различия в структуре спектров возбуждения ФЛ на центрах Nd1 и Nd, как уже указывалось выше, могут быть связаны с различной симметрией кристаллического поля, в котором находятся ионы неодима, и, как следствие, с различием в вероятностях тех или иных электронных переходов. Источником ФЛ являются электронные переходы с уровня  ${}^4F_{3/2}$  на уровни мультиплетов  ${}^4I_J$ . Известно о безызлучательном характере электронных переходов с более высоко лежащих электронных уровней на уровень  ${}^4F_{3/2}$ .

На микропорошках *c*-BN, активированных Nd (0.5, 1 и 5 wt.% соединения Nd в ростовой шихте), были приведены кинетические исследования ФЛ. В частности, было измерено время жизни состояния  ${}^4F_{3/2}$  для ФЛ в максимуме полосы при 1060 nm, отвечающей электронным переходам  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . ФЛ возбуждалась лазерным излучением с длиной волны  $\lambda = 630$  nm.

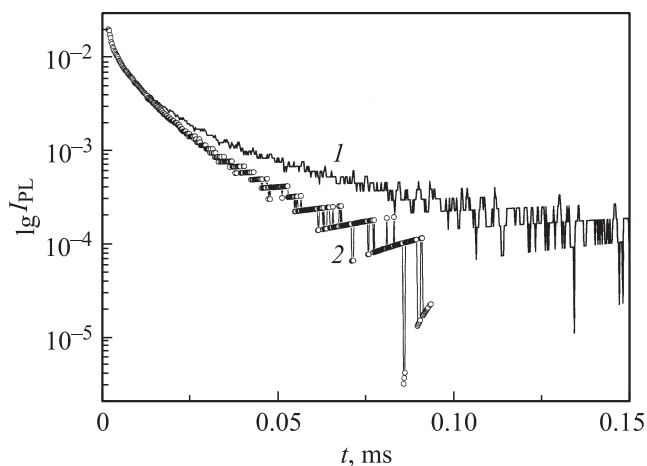
Кривые затухания ФЛ, зарегистрированной на микропорошках *c*-BN, активированных в присутствии 0.5 и 5 wt.% соединения Nd в ростовой шихте, приведены на рис. 6. Компьютерный анализ кривых затухания ФЛ показал, что все они хорошо аппроксимируются суммой двух экспонент. Присутствие двух экспонент, двух составляющих процесса затухания люминесценции, коррелирует с присутствием в микропорошках *c*-BN(Nd) двух центров люминесценции Nd1 и Nd2. Параметры экспонент в соответствии с известным уравнением

$$y = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

в зависимости от концентрации соединения неодима в ростовой шихте представлены в таблице.

Из таблицы видно, что увеличение концентрации Nd в микропорошках *c*-BN приводит к изменению параметров обеих экспонент. Изменяются времена затухания  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , а также коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$ , определяющие вклад каждой из компонент в суммарный процесс затухания анализируемой люминесценции (суммарное время жизни состояния  ${}^4F_{3/2}$ ). Отмечается тенденция к уменьшению времен затухания  $\tau_1$  и  $\tau_2$  с увеличением концентрации Nd в микропорошке *c*-BN. Вклад экспоненты, описывающей более долгоживущее состояние, возрастает с ростом концентрации Nd, поскольку коэффициент  $A_2$  увеличивается от 0.0043 до 0.011. Вклад экспоненты, описывающей более короткоживущее состояние  ${}^4F_{3/2}$ , является изначально преобладающим, и его вклад с ростом концентрации Nd в *c*-BN увеличивается в 2 раза. Сопоставление полученных данных с изложенными выше результатами исследования ФЛ позволяет считать, что короткоживущее состояние  ${}^4F_{3/2}$  наблюдается на ионах Nd, образующих центры Nd1, а долгоживущее состояние — на ионах Nd, образующих центры Nd2.

Обращает на себя внимание тот факт, что времена затухания  $\tau_1$  и  $\tau_2$  имеют очень низкие значения по



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности ФЛ при 1060 nm от времени для микропорошков *c*-BN(Nd) с содержанием Nd 0.5 (1) и 5 wt.% (2).  $\lambda_{\text{exc}} = 630$  nm.

Параметры аппроксимации в двухэкспоненциальной модели кривой затухания люминесценции в максимуме полосы при  $\lambda = 1060$  nm (обусловленной электронными переходами  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) с использованием уравнения (1)

Параметр	<i>c</i> -BN(Nd)		
	0.5 wt.%	5 wt.%	7 wt.%
$y$	0.00012	0.00016	0.00015
$A_1$	0.018	0.018	0.032
$\tau_1, \mu\text{s}$	5	4	1.6
$A_2$	0.0043	0.006	0.011
$\tau_2, \mu\text{s}$	22	21.5	11

сравнению с данными для других кристаллических матриц и стекол, активированных неодимом: для YAG(Nd) время жизни возбужденного состояния  ${}^4F_{3/2}$  составляет 230 s. Предположительно причиной столь низких значений времен жизни могут быть процессы сильной многофононной релаксации с возбужденного состояния  ${}^4F_{3/2}$ , связанные с конкретной морфологической формой (в виде микропорошков) исследованного *c*-BN. Известно, что уменьшенные времена жизни ( $\tau = 20-150 \mu\text{s}$ ) состояния  ${}^4F_{3/2}$  наблюдаются на нанопорошках для YAG(Nd) [33]. Таким образом, можно ожидать больших времен жизни для керамических и других компактных материалов на основе *c*-BN, активированных Nd, а также изменения схемы возбуждения ФЛ от „трехуровневой“ к „четырёхуровневой“.

#### 4. Заключение

Методом высоких давлений температур получены микропорошки кубического нитрида бора *c*-BN(Nd), активированные неодимом посредством введения в ростовую шихту соединения неодима в различной концентрации (0.5, 1, 2, 5, 7 и 10 wt.%). Исследованы ФЛ указанных микропорошков, спектры возбуждения ФЛ, а также время жизни состояния  ${}^4F_{3/2}$  на ионах неодима  $\text{Nd}^{3+}$ , введенных в *c*-BN, при комнатной и гелиевой температурах. Фазовый состав микропорошков исследовался методами рентгеновской дифрактометрии и рентгенофлуоресцентного анализа.

В спектрах ФЛ всех микропорошков *c*-BN(Nd) в области электронных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  зарегистрированы две структурированные полосы. Первая из полос обладает большей интенсивностью, что свидетельствует о реализации „трехуровневой“ схемы возбуждения указанной ФЛ в *c*-BN. Показано, что увеличение концентрации соединения неодима в ростовой шихте приводит к формированию в микропорошках *c*-BN(Nd) двух центров люминесценции на основе трехзарядных ионов неодима, расположенных в различных кристаллических полях низкой симметрии: Nd1 и Nd2. В первом случае параметр кристаллической решетки *c*-BN не изменяется. В другом случае ион

$\text{Nd}^{3+}$  занимает нецентрально-симметричную узельную позицию, что приводит к увеличению параметра решетки. Последнее коррелирует с результатами РДА, показывающими наличие в исследованных микропорошках двух фаз  $c\text{-BN}$ , и результатами исследования кривых затухания ФЛ, хорошо аппроксимируемых суммой двух экспонент, двух составляющих процесса затухания ФЛ. Короткоживущее состояние  ${}^4F_{3/2}$  отнесено к ионам Nd, образующим центры Nd1, а долгоживущее состояние — к ионам Nd, образующим центры Nd2.

Показана возможность селективного возбуждения люминесценции центров Nd1 и Nd2. При низкой температуре выявлена тонкая структура их спектров ФЛ, сдвинутых относительно друг друга по энергии, что позволило установить различие в мультиплетных состояниях  ${}^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , образующих оба центра.

По предположению, причиной низких значений времен жизни состояния  ${}^4F_{3/2}$  на ионах Nd, образующих оба центра, могут быть процессы сильной многофононной релаксации, связанные с морфологической формой (в виде микропорошков) исследованного  $c\text{-BN}$ .

## Список литературы

- [1] M.L. Caldwell, P.G. Van Patten, M.E. Kordesch, H.H. Richardson. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **6**, 13 (2001).
- [2] W.M. Jadwisieniczak, H.J. Lozykowski, I. Berishev, A. Bensaoula. J. Appl. Phys. **89**, 4384 (2001).
- [3] U. Vetter, K. Zenneck, H. Hofsass. Appl. Phys. Lett. **83**, 2145 (2003).
- [4] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, U. Hommerich, X. Wu, R.G. Wilson, R.N. Schwartz, J.M. Zavada, F. Ren. Appl. Phys. Lett. **71**, 1807 (1997).
- [5] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, U. Hommerich, J.M. Zavada, R.G. Wils. J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1627 (1998).
- [6] K. Gurumurugan, H. Chen, G.R. Harp, W.M. Jadwisieniczak, H. Lozykowski. Appl. Phys. Lett. **74**, 3008 (1999).
- [7] V.I. Dimitrova, V. Patten, H.H. Richardson, M.E. Kordesch. Appl. Phys. Lett. **77**, 478 (2000).
- [8] J.D. MacKenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, U. Hommerich, X. Wu, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada. Appl. Phys. Lett. **69**, 2083 (1996).
- [9] J.B. Gruber, U. Vetter, H. Hofsäss, B. Zhandi, M.F. Reid. Phys. Rev. B **70**, 245 108 (2004).
- [10] U. Vetter, M.F. Reid, H. Hofsass, J. Zenneck, C. Ronning, M. Dietrich. Appl. Phys. Lett. **84**, 4286 (2004).
- [11] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. In: Advanced inorganic chemistry. John Wiley & Sons, N.Y. (1999). 1355 p.
- [12] J.H. Kim, P.H. Holloway. Adv. Mater. **17**, 91 (2005).
- [13] E.D. Readinger, G.D. Metcalfe, H. Shen, M. Wraback. Appl. Phys. Lett. **92**, 061 108 (2008).
- [14] E. Silkowski, Y.K. Yeo, R.L. Hengehold, B. Goldenberg, G.S. Pomrenke. MRS Symp. Proc. **422**, 69 (1996).
- [15] S. Kim, S.J. Rhee, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop. Phys. Rev. B **57**, 14 588 (1998).
- [16] J.H. Kim, P.H. Holloway. Appl. Phys. Lett. **85**, 1689 (2004).
- [17] J.W. Steeds, G.A. Evance, E.M. Shishonok. MRS Spring Meeting-2002. Symposium F: Defects- and impurity-engineering semiconductors and devices. San-Francisco, USA (2002). P. 4.
- [18] E.M. Shishonok, J.W. Steeds. Int. Conf. in wide band gap mater. Exeter, England (2001). P. 7.
- [19] U. Vetter, T. Taniguchi, U. Wahl, J. Correia, A. Muller, C. Ronning, H. Hofsass, M. Dietrich. MRS Symp. Proc. **744**, M 8.38.1 (2003).
- [20] E.M. Shishonok, A.R. Philip, N.A. Shishonok, N.G. Anichenko. Phys. Status Solidi B **242**, 1700 (2005).
- [21] E.M. Shishonok, S.V. Leonchik, J.W. Steeds. Phys. Status Solidi B **244**, 2172 (2007).
- [22] E.M. Shishonok, S.V. Leonchik, D. Wolverson, J.W. Steeds. Diamond Relat. Mater. **16**, 1602 (2007).
- [23] J. Oewiderski, A. Zajyc, M. Skórczakowski, Z. Jankiewicz, P. Konieczny. J. Optoelectron. **12**, 169 (2004).
- [24] S. Bjurshagen. Diode-pumped rare-earth-doped quasi-three-level lasers. Dr's Technology Dissertation. Stocholm, Sweden (2005).
- [25] J.F. Donegan. Phys. Rev. B **41**, 10 254 (1990).
- [26] J. Malek. Czechoslovak. J. Phys. **16**, 884 (1966).
- [27] U.R. Rodríguez-Mendoza, A. Ródenas, D. Jaque, I.R. Martín, P. Lahoz, V. Lavín. High. Press. Res. **26**, 341 (2006).
- [28] А.М. Прохоров. УФН **148**, 7 (1986).
- [29] В.Ф. Писаренко. Сорос. образоват. журн. **11**, 111 (1996).
- [30] K. Hauptmanova, J. Pantoflicek, K. Patek. Phys. Status Solidi B **9**, 525 (1965).
- [31] Е.Б. Клещинов, И.М. Батяев, С.М. Бегельдиева, Д.В. Харитонов. Письма в ЖЭТФ **28**, 88 (2002).
- [32] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, В.Г. Плотниченко, Ю.Н. Пырков, С.В. Лаврицев, М.А. Иванов, А.А. Кириухин. ФТТ **46**, 1001 (2004).
- [33] D. Hreniak, W. Strel, P. Mazur. Mater. Sci. **20**, 39 (2002).