

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

**Е. М. Шишенок**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);**В. Г. Лугин**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ОЦЕНКА ТИПА И ВЕЛИЧИНЫ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, АКТИВИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (Eu, Gd, Nd)**

С использованием прецизионной рентгеновской дифрактометрии проведены исследования и установлены тип и величина искажений кристаллической решетки микропорошков cBN в результате его активирования редкоземельными элементами (PзЭ:Eu, Gd, Nd) в различной концентрации. В основе исследований лежит обобщение результатов анализа выявленной в работе специфической структуры всех линий рентгенодифрактометрических спектров cBN:PзЭ, зависящей от концентрации ионов PзЭ<sup>3+</sup> в cBN и их размеров.

Using XRD analysis in precise way, distortions of crystal lattice of cBN (formed as micropowders) resulted from cBN activation by rare earth elements (RE:Eu, Gd, Nd) in different concentrations were established and investigated. The investigations were based on generalized analysis of the specific structure of all separate lines of cBN:RE XRD patterns. The structure was discovered in the presented work and found to be depended on concentrations of the RE<sup>3+</sup> ions in cBN and their radiuses.

**Введение.** Кубический нитрид бора (cBN) – самый широкозонный полупроводник ( $E_g = 6,4$  эВ) в группе соединений  $A^3B^5$ , является ближайшим аналогом алмаза. В настоящее время позиционируется как перспективный материал для использования в экстремальной опто- и микроэлектронике. Установлено, что в cBN примеси Be, Mg и Zn являются эффективными акцепторами, а S, C и Si – донорами. Достигнутые концентрации Si ( $r_{Si} = 0,100$  нм) в n-cBN составили 3,3–3,5 ат. %, а Al ( $r_{Al} = 0,125$  нм) в cBN – 2 вес. %. Насколько нам известно, структурные свойства на предмет возможных искажений кристаллической решетки материалов на основе cBN, легированных указанными примесями, не исследовались.

Собственная люминесценция (в УФ- и видимой области спектра) cBN при фото- и электронном возбуждении невелика, вне зависимости от морфологической формы материала (монокристаллы, поликристаллы, керамические образцы, микропорошки) – аналогично нелегированным GaN и AlN. Легирование cBN редкоземельными элементами позволяет получать термо-, химически- и радиационно-стабильный, а также высокотеплопроводный материал, люминесцирующий в самом широком спектральном диапазоне (от УФ до ИК).

Ранее получены (с выявлением люминесцентных свойств) моно- и поликристаллы, пленки, нанотрубки и нанопорошки cBN, активированные PзЭ (Eu, Tb, Er) [1]. Структурные свойства указанных материалов не исследовались. Мы сообщали о получении микропорошков, поликристаллов и керамических образцов cBN:PзЭ, активированного PзЭ (Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>), и исследованиях их люминесцентных свойств [2]. В работе [3]

рентгенодифрактометрическим методом установлен факт наличия искажений кристаллической решетки cBN, активированного Eu, Tb, Ce, Tm (до ~0,01 ат. %).

В настоящей работе исследовались рентгеноструктурные свойства микропорошков cBN:PзЭ (PзЭ:Eu, Gd, Nd) в зависимости от концентрации PзЭ (от менее 0,01 до ~0,1 ат. %) на предмет установления типа и величины искажений кристаллической решетки cBN при введении в нее ионов PзЭ<sup>3+</sup>, обеспечивающих cBN люминесцентные свойства в ИК(Nd)-, видимой (Eu) и УФ(Gd)-областях спектра. В [4] обсуждались отличительные особенности спектров фотолюминесценции (ФЛ) данных микропорошков, указывающие на размещении ионов Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> непосредственно в кристаллической решетке cBN. Согласно [5], ионы Ce<sup>3+</sup>, например, размещаются в cBN в N-замещающей позиции.

Исследовались микропорошки cBN с размером зерна от 0,5 до 1–2 мкм, светло-желтого цвета, синтезированные в аппаратуре высокого давления при  $P = 4–4,5$  ГПа в интервале температур  $\Delta T \sim 1800–1900$  К из микропорошка гексагонального нитрида бора (hBN) в присутствии катализаторов, обеспечивающих в ростовой системе избыток азота. Введение трехзарядных ионов PзЭ<sup>3+</sup> в cBN осуществлялось в процессе каталитического синтеза микропорошков cBN из расплава реакционной шихты, содержащей соединения PзЭ с низкой температурой плавления. Содержание PзЭ в микропорошках cBN:PзЭ устанавливалось флуоресцентным анализом и резерфордским обратным рассеянием. Рентгенодифрактометрические (РД) спектры cBN:PзЭ регистрировались со скоростью 0,01°/мин на дифрактометре D8

ADVANCE Bruker ( $\text{CuK}_{\alpha_1-\alpha_2}$ -излучение), что, в целом, обеспечивало высокую точность определения РД-спектральных характеристик  $\text{cBN:PzЭ}$ .

**Основная часть.** РД-анализ показал однофазный состав микропорошков  $\text{cBN:PzЭ}$ , так как их РД-спектры содержали только линии (111), (200), (220), (311) и (331), принадлежащие  $\text{cBN}$ . Все РД-спектры исследовались в области отдельных линий. Установлено, что с увеличением концентрации РзЭ в  $\text{cBN}$  интенсивности линий РД-спектров уменьшаются, а их максимумы смещаются в область малых углов. Обнаруженная тенденция большего углового смещения «передних» линий (111), (220), (311) по сравнению с линией (331) находится в согласии с результатами [3] (рис. 1, пример  $\text{cBN:Nd}$ ).

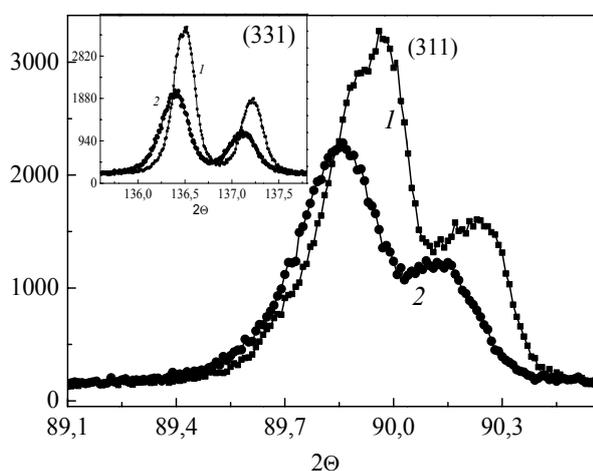


Рис. 1. Линии (311) РД-спектров  $\text{cBN:Nd}$  ( $\sim 0,01$  (1) и  $\sim 0,05$  ат. % (2) Nd) и линии (331) – на вставке

Установлено также, что линии РД-спектров  $\text{cBN:PzЭ}$  являются асимметричными и при малых концентрациях ( $\sim 0,01$  ат. %) РзЭ в  $\text{cBN}$  имеют визуально разрешаемую тонкую структуру.

Реальная структура линий РД-спектров выявлялась компьютерным моделированием их профиля суперпозицией гауссианов. Оптимальным вариантом моделирования считалось минимальное количество гауссианов, суммарный контур которых должен был совпадать с экспериментальным с минимальным отклонением. Дополнительным условием оптимального моделирования считалось соответствие классическому соотношению интенсивностей  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компонент в разрешенных  $\alpha$ -дублетах, равное  $\sim 2$  при их одинаковой полуширине.

На рис. 2 представлен пример моделирования линии (111) РД-спектра  $\text{cBN:Gd}$  тремя

$\alpha$ -дублетами (1, 2, 3), два из которых (2, 3) не разрешены. Профили линий (111) для  $\text{cBN:Eu}$  и  $\text{cBN:Nd}$  – на вставках к рисунку. Результат их моделирования является аналогичным  $\text{cBN:Gd}$ . Во всех микропорошках содержание РзЭ является минимальным из исследованного интервала и составляет менее 0,01 ат. %.

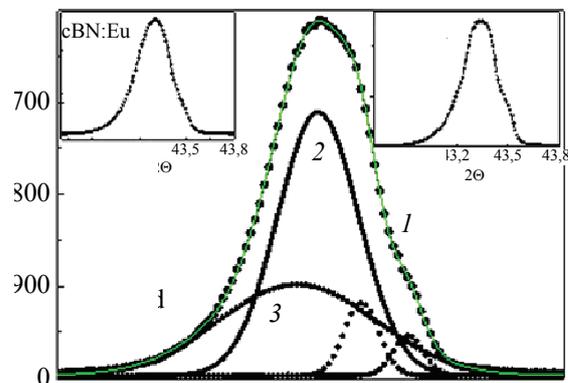


Рис. 2. Линии (111) в РД-спектре  $\text{cBN:Gd}$  и компоненты ее моделирования (1, 2, 3);  $\text{cBN:Nd}$  и  $\text{BN:Eu}$  – на вставках (менее 0,01 ат. % Gd, Nd, Eu)

Установлено, что с увеличением концентрации РзЭ в  $\text{cBN}$  линии РД-спектров  $\text{cBN:PzЭ}$ , смещаясь, утрачивают тонкую структуру, но моделируются не просто  $\alpha$ -дублетом, а более сложным образом. Как правило, в оптимальном варианте – одной-двумя широкими линиями в дополнение к разрешенному  $\alpha$ -дублету. На рис. 3 представлен, к примеру, результат моделирования профиля линии (311) в РД-спектре  $\text{cBN:Nd}$  ( $\sim 0,05$  ат. % Nd). Это одна широкая линия (неразрешенный  $\alpha$ -дублет, что находится в согласии с условием Вульфа – Брэггов для немонахроматического  $\text{CuK}_{\alpha_1-\alpha_2}$ -излучения) – в дополнение к основному  $\alpha$ -дублету.

На рис. 4 представлен результат моделирования линии (311) в РД-спектре  $\text{cBN:Eu}$  двумя широкими линиями, а также неразрешенные  $\alpha$ -дублеты, дополнительно к основному. На вставках к рис. 3, 4 показаны результаты моделирования линий (311) РД-спектров микропорошков  $\text{cBN:Nd}$  и  $\text{cBN:Eu}$  двумя гауссианами, не удовлетворяющие со всей очевидностью классическому соотношению интенсивностей и полуширин  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -компонент в  $\alpha$ -дублете. Полученный результат уже свидетельствует о том, что структура линий является более сложной, чем будучи представлена  $\alpha$ -дублетом. Линии (220) в РД-спектрах всех микропорошков моделировались суперпозицией двух компонент, неразрешенным и основным  $\alpha$ -дублетами.

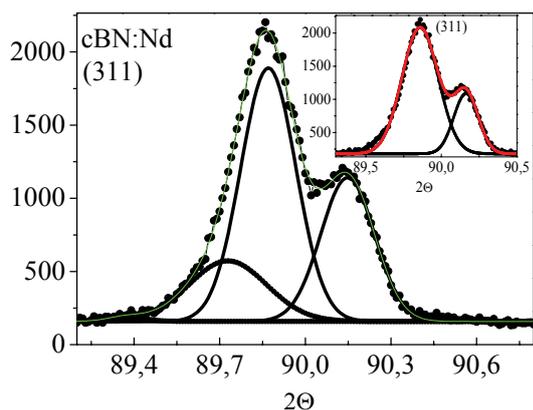


Рис. 3. Линия (311) в РД-спектре cBN:Nd (~0,05 ат. % Nd) и компоненты ее оптимального моделирования, на вставке – двумя гауссианами

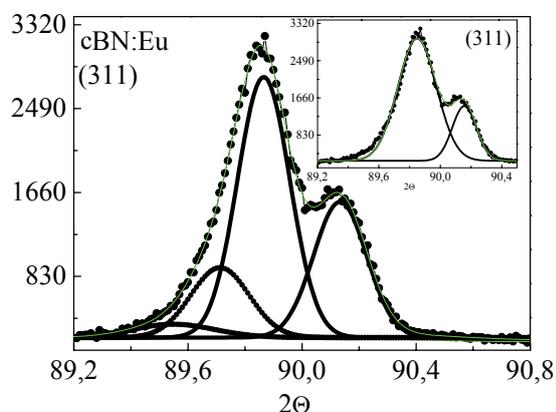


Рис. 4. Линия (311) в РД-спектре cBN:Eu (~0,1 ат. % Eu) и компоненты ее оптимального моделирования, на вставке – двумя гауссианами

Известно, что причиной расщепления линий РД-спектра кубической структуры (ОЦК и ГЦК, cBN имеет ГЦК-структуру) являются ее искажения (дисторсии). Расщепление линий является следствием изменения некоторых межплоскостных расстояний между плоскостями  $\langle hkl \rangle$  из совокупности  $\{hkl\}$  кубической структуры (например, за счет внедрения примесей в ту или иную кристаллографическую плоскость этой структуры). Как следствие, оказывается нарушенным правило по фактору повторяемости  $m$ , согласно которому линия РД-спектра от совокупности  $\{hkl\}$  в совершенной кристаллической решетке не расщепляется. Фактор повторяемости  $m$  учитывает вклад в конкретный рефлекс  $hkl$  всех отражающих плоскостей из совокупности плоскостей  $\{hkl\}$  с одинаковыми индексами с учетом их перестановок и знаков ( $\pm$ ).

Тип искажения кристаллической решетки cBN, содержащей ионы  $\text{Pz}\text{Э}^{3+}$ , в работе определяется из совокупного результата расщепления каждой линии РД-спектра микропорошков cBN:PzЭ при увеличении в них концентрации PzЭ (в пределах исследованного интервала). Количества компонент ( $\alpha$ -дублетов) в составе линий (111), (200), (220) и (311), полученных путем моделирования их профилей по выше-приведенной методике, были сопоставлены с существующими данными по искаженной ГЦК-структуре. Это число является определенным для того или иного типа искажений кубической структуры, в случае cBN – структуры ГЦК.

**Закключение.** По результатам проведенных исследований установлен переходный тип искажений (тригональные – тетрагональные) кристаллической решетки cBN при внедрении в нее ионов  $\text{Pz}\text{Э}^{3+}$ . Угловая дисторсия ( $\delta \sim 0,1^\circ$ ) характерна для тригональных искажений кристаллической решетки cBN, она преобладает для cBN:Eu и сменяется преобладанием тетрагональной для cBN:Nd ( $c = a + \Delta a$ ,  $\Delta a = 0,005a$ ) с возрастанием размера иона  $\text{Pz}\text{Э}^{3+}$  (от  $\text{Eu}^{3+}$  к  $\text{Nd}^{3+}$ ).

Тонкая структура линий РД-спектров cBN:PzЭ при очень малых концентрациях PzЭ в cBN характеризует неупорядоченность искаженной кристаллической решетки материала, которые сменяются более упорядоченными при возрастании в нем концентрации PzЭ.

### Литература

1. Characterization of luminous cubic boron nitride single crystals doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions / A. Nakayama [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 211 913–211 916.
2. Shishonok, E. M. Cubic boron nitride: Raman and luminescence investigations, prospects for use in opto- and microelectronics / E. M. Shishonok. – Минск: Изд. центр БГУ, 2009. – 263 с.
3. Структурные исследования микропорошков cBN, активированного редкоземельными элементами / Е. М. Шишонов [и др.] // Порошковая металлургия. – 2011. – № 11–12. – С. 96–115.
4. Шишонов, Е. М. Исследование рентгенодифрактометрических спектров кубического нитрида бора, активированного PzЭ / Е. М. Шишонов, J. W. Steeds, В. Г. Лугин // ФТТ. – 2013. – направлена в печать.
5. Functional Complex Point-Defect Structure in a Huge-Size-Mismatch System / T. Taniguchi [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 110. – P. 065 504–065 509.

Поступила 01.03.2013