

Ж

У

Р

Н

А

Л

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

JOURNAL
OF APPLIED
SPECTROSCOPY

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

5

СЕНТЯБРЬ — ОКТЯБРЬ

2012

ТОМ 79

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОПОРОШКА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С ИОНАМИ НЕОДИМА

С. В. Леончик*, А. В. Короткий, С. Ф. Паршутич, А. В. Пыск

УДК 535.37:(546.171.1+546.657)

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

(Поступила 9 декабря 2011)

При высоких температурах (1800—2000 К) и давлениях (3.5—4 ГПа) из шихты, содержащей микропорошок гексагонального нитрида бора hBN, катализатор Li_3N и микропорошок NdF_3 , синтезирован микропорошок кубического нитрида бора с неодимом cBN:Nd. Постоянная решетки микропорошка cBN:Nd и эталонного микропорошка cBN (синтезированного без добавления в шихту соединения NdF_3), определенная рентгенодифракционным методом, оказалась одинаковой (~3.615 Å). С использованием дисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что зерна микропорошка cBN:Nd содержат на поверхности микровключения и тонкопленочные образования Nd-содержащих соединений. Наличие ионов Nd^{3+} в микропорошке cBN:Nd подтверждено измерениями спектров люминесценции. Наблюдаемое в областях 1.2—1.1 и 1.50—1.35 эВ излучение ионов Nd^{3+} обусловлено оптическими переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, микропорошок, рентгенодифракционный анализ, люминесценция, неодим.

A neodymium-containing cubic boron nitride (cBN:Nd) micropowder has been synthesized under high temperature (1800—2000 K) and pressure (3.5—4.0 GPa) from a batch mixture of hexagonal boron nitride (hBN), a catalyzer (Li_3N), and the NdF_3 micropowder. Lattice parameters of the cBN:Nd micropowder and a cBN standard micropowder (synthesized without the NdF_3 compound) determined by an X-ray diffraction method were about ~3.615 Å for both types of the micropowders. Energy-dispersive X-ray spectral microanalysis has shown that the cBN:Nd grain surface is covered with microinclusions and thin films of Nd-containing compounds. The luminescence spectrum measurements confirm the presence of Nd^{3+} ions in the cBN:Nd micropowder. The Nd^{3+} emission in spectral regions of 1.2—1.1 and 1.50—1.35 eV is attributed to ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ optical transitions respectively.

Keywords: cubic boron nitride, micropowder, X-ray diffraction analysis, luminescence, neodymium.

Введение. Легирование различных полупроводников, прежде всего имеющих большую ширину запрещенной зоны $E_g \sim 6.4—3.7$ эВ (нитрид бора, алмаз, нитрид галлия, оксид цинка и т. д.), трехзарядными ионами редкоземельных (РЗ) элементов: Gd^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} и др., считается перспективным направлением по созданию высокоэффективных светоизлучающих структур и элементов для широкого спектрального диапазона — от УФ до ИК области [1—3]. В частности, введение ионов Nd^{3+} в монокристаллы кубического нитрида бора (cBN) может быть полезно при создании излучающих полупроводниковых структур и их сопряжении с волноводными телекоммуникационными элементами, так как оптические внутрицентровые переходы между состояниями 4f-оболочки ионов Nd^{3+} дают характерную высокоинтенсивную люминесценцию в области ~1.34 мкм, которая соответствует низкому рассеянию и близка к нулю в окне прозрачности волноводов телекоммуникационных систем на основе кварцевого стекла [4, 5]. Известно также, что трехвалентные ионы Nd^{3+} — наиболее эффективные люминесцентные активаторы в твердотельных лазерах ближнего ИК диапазона (~1.06 мкм). Определенный научный интерес представляет сравнение люминесцентных свойств cBN, имеющего непрямозонную электронную

STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF THE CUBIC BORON NITRIDE MICROPOWDER WITH NEODYMIUM IONS

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

структуру и большую ширину запрещенной зоны $E_g \sim 6.4$ эВ [6, 7], и нитрида алюминия (AlN) как прямозонного соединения с сопоставимой шириной запрещенной зоны $E_g \sim 6.1$ эВ [8, 9]. С использованием метода магнетронного напыления выращены с одновременным легированием P3 ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} тонкие пленки турбостратного нитрида бора [10]. Возможность легирования соединения cBN как одного из самых широкозонных полупроводников P3 ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} продемонстрирована при легировании монокристаллов в процессе роста [11], а также при ионной имплантации монокристаллов [11, 12].

В настоящей работе приводятся новые данные по синтезу в условиях высоких давлений и температур микропорошков cBN:Nd, полученных при добавлении в шихту соединения NdF_3 , исследованию их структурных характеристик, физико-химических и люминесцентных свойств.

Методика эксперимента. Синтез и выделение микропорошков cBN и cBN:Nd, рентгенофазовый анализ, а также электронно-зондовый микроанализ проведены согласно методикам, описанным в [13]. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) зарегистрированы с использованием монохроматора HRS2 Jobin—Ivon (Франция), фотоумножителя PMT Imotacura 5108 в качестве детектора оптических сигналов и системы фоточувствительного синхронного детектирования на основе усилителя SRS 830. Для возбуждения ФЛ использовано излучение с $\lambda = 775$ нм перестраиваемого титан-сапфирового лазера. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались при изменении длины волны этого лазера в диапазоне 790—910 нм. Интенсивность сигналов в спектрах ФЛ и СВЛ корректировалась с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности лазерного излучения.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены рентгенограммы эталонного микропорошка cBN и микропорошка cBN:Nd, синтезированного с добавлением в шихту NdF_3 , снятые в CuK_α -излучении. На рентгенограммах микропорошков обоих типов присутствуют рефлексы (111), (200), (220), (311), (400) и (331), характерные для кубической фазы нитрида бора [14, 15]. На вставках для сравнения приведены контуры линий (111) и (331) для эталонного микропорошка cBN (кривая 1) и cBN:Nd (кривая 2). Как видно, различие в положении основных рефлексов (111) и (331) для микропорошков обоих типов практически отсутствует и находится в пределах экспериментальной точности определения углов отражения ($\pm 0.03^\circ$). Многочисленные сравнительные эксперименты показали, что такое различие в положении углов дифракции (особенно для больших углов 2θ) характерно для всех порошков cBN, синтезированных в одних и тех же технологических условиях. Разброс значений 2θ зависит в первую очередь от отклонения состава от стехиометрии, а также определяется размерами зерен микропорошка, количеством анализируемого материала под пучком рентгеновского излучения, плотностью микропорошка и т. д. [14, 15]. Значения постоянной решетки для микропорошков cBN и cBN:Nd, определенные с использованием уравнения Брэгга и метода полнопрофильного анализа Ритвельда, оказались одинаковыми: $a = 3.6150 \pm 0.0004$ Å (рис. 1). Кривая 3 на рис. 1 отражает обработку экспериментальной рентгенограммы cBN:Nd (кривая 2) методом Ритвельда.

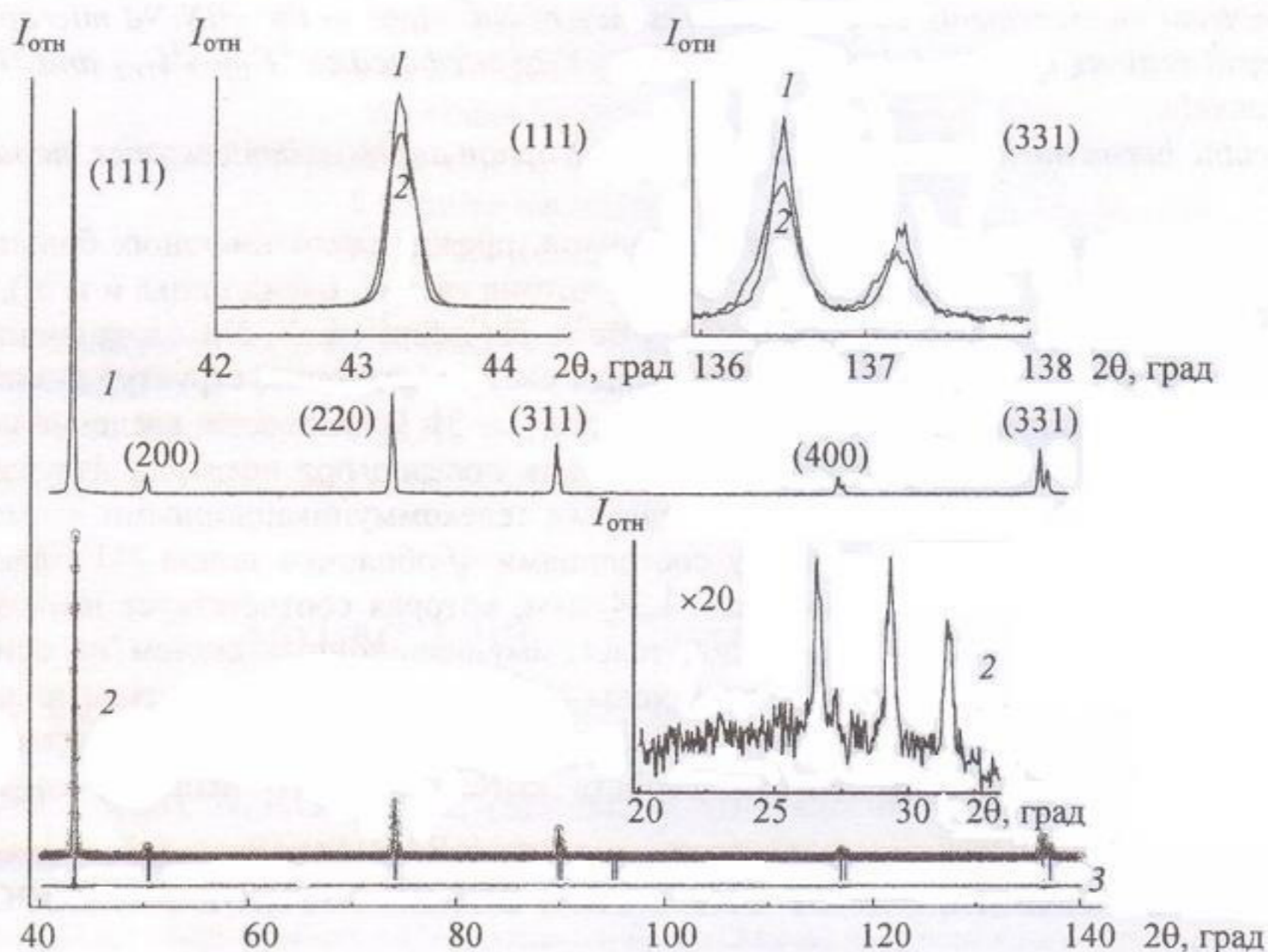


Рис. 1. Рентгенограммы микропорошков cBN (1) и cBN:Nd (2) и обработанная методом Ритвельда cBN:Nd (3)

Одинаковое значение постоянной решетки микропорошков cBN и cBN:Nd означает, что добавление в реакционную шихту до 7 мас. % соединения NdF_3 не влияет на угловое положение дифракционных линий. На рис. 1 (нижняя вставка) показана рентгенограмма при 20-кратном усилении по отношению к рефлексу (111) для диапазона углов дифракции $2\theta = 25\text{--}33^\circ$ с рефлексами, относящимися к дополнительным фазам, предположительно Nd_2O_3 ($2\theta = 26.6^\circ$ и $2\theta = 29.4^\circ$) и Ca_3FeO ($2\theta = 31.5^\circ$).

На рис. 2 представлены результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа порошков cBN:Nd, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Проведенные исследования позволили получить информацию о морфологии поверхности, размерах и форме зерен, а также о химическом составе микропорошков cBN:Nd. Как видно, размер зерен составляет 0.3—4.0 мкм и они имеют различную форму. Спектры рентгеновского излучения, индуцированные электронным пучком диаметром ~0.1 мкм, которым сканировалась поверхность отдельных зерен (спектры 1 и 2), представлены на рис. 2, б. Программное обеспечение компьютера позволяет проводить элементный анализ по спектрам с выводом на дисплей массовых и атомных концентраций обнаруженных химических элементов. Для получения достоверной статистики в экспериментах анализировалось до 10 отдельных зерен микропорошка cBN:Nd. Проведенные исследования показывают, что на поверхности отдельных зерен локализуются микровключения, содержащие повышенные концентрации Nd (спектр 1, пики Nd расположены в областях энергий рентгеновских квантов 0.7—1.2 и 4.7—7.0 кэВ). Смещение электронного зонда с поверхности микровключений, содержащих Nd, приводит к резкому уменьшению интенсивности соответствующих пиков от Nd, вплоть до их полного исчезновения. При этом на поверхности отдельных зерен микропорошка cBN:Nd может быть обнаружено несколько таких включений, дающих разную интенсивность пиков, что указывает на различную концентрацию Nd-содержащих соединений в каждом из анализируемых включений. Кроме того, анализ показывает, что включения с Nd неоднородно распределены как по поверхности отдельных зерен, так и в целом по объему всего микропорошка. Это указывает на хаотичность процесса захвата Nd-содержащих соединений в поверхностную область зерен при спонтанной кристаллизации микропорошка cBN:Nd в условиях высоких давлений и температур. Из рис. 2, б отчетливо видно, что интенсивность пиков рентгеновского излучения от Nd значительно превышает интенсивность пиков от элементов основного вещества B и N (спектр 1). Это свидетельствует об образовании относительно крупных (~0.2—0.4 мкм) Nd-содержащих микровключений на поверхности отдельных зерен cBN:Nd. Можно предположить, что такое зерно вместе с микровключением представляет собой отдельный микрокомпозит с относительно высокой концентрацией Nd. Кроме того, эксперименты показали, что Nd-содержащие соединения формируются в виде тонкопленочных образований толщиной <10 нм на поверхности отдельных зерен cBN:Nd. Спектры рентгеновского излучения с такого участка поверхности, дающего слабоинтенсивные пики от Nd,

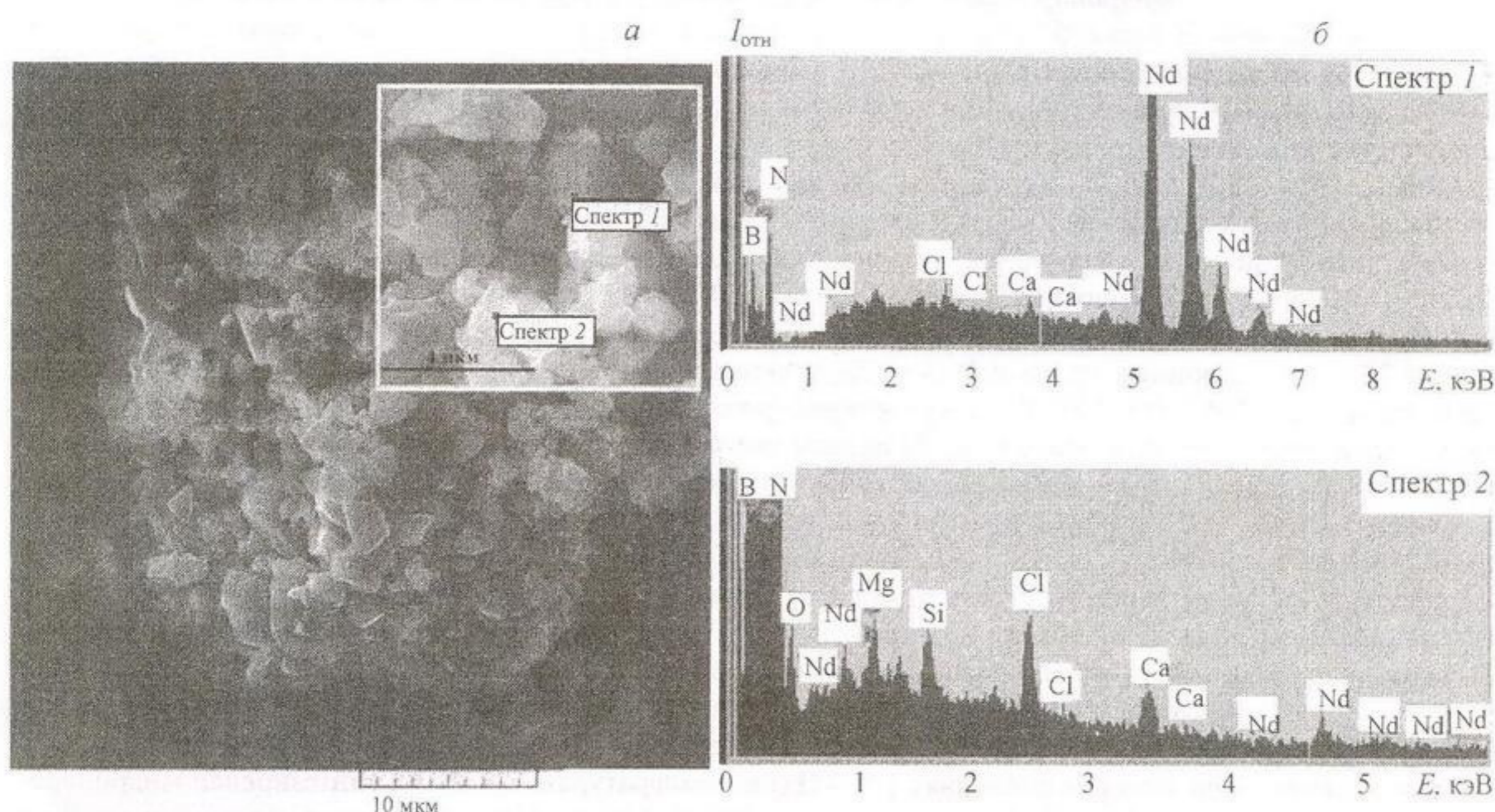


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микропорошков cBN:Nd (а) и спектры рентгеновского излучения (б)

показаны на рис. 2 (спектр 2). В дополнение к этому в исследуемых микропорошках cBN:Nd обнаружено присутствие таких элементов, как O, C, Ca, Cl, Fe, Al, S, Mg и др. Однако количественное определение легких элементов B, N, C и O методом рентгеноспектрального микроанализа невозможно. Определение содержания других, более тяжелых элементов Ca, Si, Mg (начиная с Na) оказалось также невозможным из-за их низкого содержания в исследуемых микропорошках (<0.5 мас. %). В соответствии с данными вторичной ионной масс-спектрографии концентрация РЗ атомов, в частности Eu, внедренных в кристаллическую матрицу больших (~3 мм) монокристаллов cBN, синтезированных в течение 30—80 ч в условиях высоких давлений (~5.5 ГПа) и температур (1500 °С), составляет $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10]. Эту концентрацию атомов Eu можно считать пределом растворимости РЗ ионов в структурно-совершенной кристаллической матрице cBN:Eu, что составляет $\sim 1.8 \cdot 10^{-5}$ ат. %. Такие малые концентрации РЗ элементов невозможно определить методами рентгеновской дифракции и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, имеющими чувствительность на уровне ~ 1 —7 мас. % [16, 17] и <0.5 мас. % [18] соответственно. Принимая во внимание атомную массу Nd ($M_a \sim 144.24$) и Eu ($M_a \sim 151.965$) и их ионные радиусы ($r \sim 1.12$ и $\sim 1.07 \text{ \AA}$) [19], можно считать, что приведенные оценочные концентрации РЗ элементов в cBN:Eu могут быть такими же и для Nd при рассмотрении системы cBN:Nd.

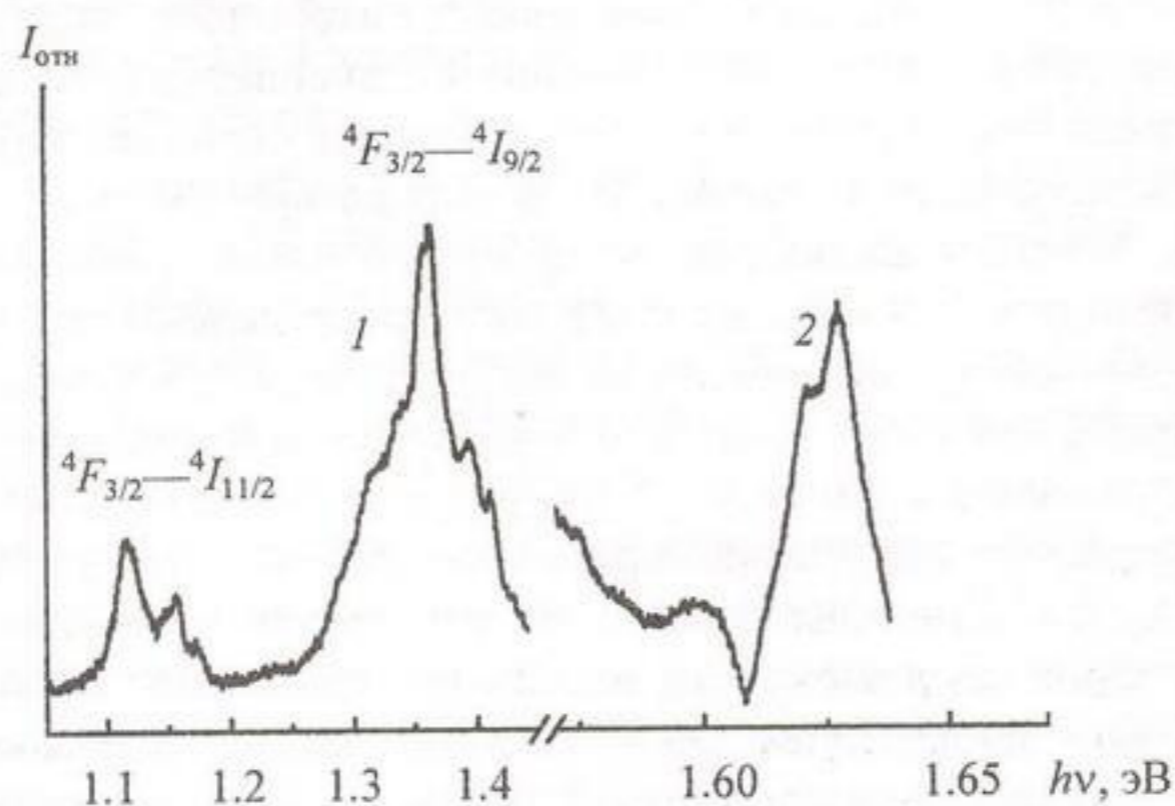


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) микропорошка cBN:Nd, $E_{\text{возб}} = 1.6 \text{ эВ}$ (1), $E_{\text{пер}} = 1.36 \text{ эВ}$ (2)

На рис. 3 представлены спектры ФЛ и СВЛ микропорошка cBN:Nd при комнатной температуре. Как видно, в спектрах ФЛ присутствуют две широкие полосы, каждая из которых содержит несколько слабо разрешенных компонент в областях энергий 1.2—1.1 и 1.50—1.35 эВ, которые связаны с электронными переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, соответственно, трехвалентных ионов Nd^{3+} [4]. Известно, что для различных структурно-совершенных матриц, широкозонных оксидов, иттрий-алюминиевых гранатов, стекол характерно наличие узких, хорошо разрешенных линий, связанных с f — f -переходами трехвалентных ионов Nd^{3+} , особенно при низких температурах [20—23]. Мультиплетность расщепления и количество разрешенных линий в оптических спектрах этих материалов связывают с расщеплением возбужденного состояния ${}^4F_{3/2}$ и электронных уровней ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{9/2}$ в зависимости от симметрии кристаллического поля, окружающего ионы Nd^{3+} [24, 25]. В случае микропорошка cBN:Nd наличие широких слабо разрешенных компонент в каждой из двух полос (рис. 2) прежде всего следует связывать с существованием различных источников излучения, что подтверждается данными энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Такими источниками излучения могут быть как микровключения Nd_2O_3 на поверхности отдельных зерен cBN:Nd (рис. 2, спектр 1), так и Nd-содержащие образования на поверхности зерен в виде нанослоев NdB_6 , NdN , Nd_2O_3 (рис. 2, спектр 2). Кроме того, не исключается вхождение некоторого количества ионов Nd^{3+} или Nd-содержащих соединений непосредственно в кристаллическую решетку отдельных зерен cBN. СВЛ (рис. 3) указывают на наличие широких полос поглощения в областях энергий 1.60 и 1.63 эВ, по-видимому, обусловленных сильно поглощающими дефектами структуры cBN:Nd и поглощением Nd-содержащих образований на поверхности отдельных зерен.

Заключение. При высоких давлениях (≤ 4 ГПа) и температурах (≤ 2000 К) синтезирован микропорошок кубического нитрида бора cBN и микропорошок cBN:Nd при добавлении в шихту соединения NdF_3 к гексагональному нитриду бора и катализатору Li_3N . Рентгенодифракционный анализ cBN:Nd и cBN позволил определить постоянную решетки, которая оказалась одинаковой для обоих микропорошков: $a \sim 3.615 \text{ \AA}$. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ показал наличие на поверхности отдель-

ных зерен cBN:Nd тонкопленочных образований и микровключений, обогащенных неодимом. Линии люминесценции 1.20—1.10 эВ и 1.50—1.35 эВ, обнаруженные в ближней ИК области спектра, обусловлены электронными переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} . Предполагается, что люминесценция микропорошка cBN:Nd представляет собой суперпозицию оптических сигналов от нескольких источников — микровключений и тонкопленочных образований на поверхности зерен cBN, обогащенных Nd-содержащими соединениями, и, возможно, ионов Nd^{3+} в кристаллической матрице зерен.

- [1] A.J.Kenyon. *Progr. Quantum Electron.*, **26** (2002) 225—284
- [2] A.J.Steckl, J.C.Heikeufeld, D.S.Lee, M.J.Garter, C.C.Baker, Y.Wang, R.Jones. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **8**, N 4 (2002) 749—766
- [3] H.J.Lozykowski, W.M.Jadwisienczak, A.Bensaoula, O.Monteiro. *Microelectron. J.*, **36**, N 1 (2005) 453—455
- [4] S.Kim, S.J.Rhee, X.Li, J.J.Coleman, S.G.Bishop. *Phys. Rev. B*, **57**, N 23 (1998) 14588—14591
- [5] J.H.Kim, P.Holloway. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 1689—1692
- [6] R.M.Chrenko. *Solid State Commun.*, **14** (1974) 511—517
- [7] 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) 075233-1
- [8] S.C.Jain, M.Willander, J.Narayan, R. Van Overstraeten. *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 965—1006
- [9] T.Onuma, S.F.Chichibu, K.Asai, S.Sumiya, T.Shibata, M.Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 652—654
- [10] A.Nakayama, T.Taniguchi, Y.Kubota, K.Watanabe, S.Hishita, H.Kanda. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, N 2 (2005) 211913—211915
- [11] Q.L.Liu, F.F.Xu, T.Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, N 21 (2002) 3948—3950
- [12] U.Vetter, H.Hofsäss, T.Taniguchi. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, N 21 (2004) 4286—4288
- [13] С.В.Леончик, А.В.Короткий. *Журн. прикл. спектр.*, **79**, № 4 (2012) 610—614
- [14] A.V.Kurdyumov, V.L.Solozhenko, W.B.Zelyavski. *J. Appl. Cryst.*, **28** (1995) 540—545
- [15] А.В.Курдюмов, В.Б.Зелявский, С.Н.Громыко. *Порошковая металлургия*, № 5-6 (1998) 100—105
- [16] J.A.Aikken, G.M.Tsoi, L.E.Wenger, S.L.Brock. *Chem. Mater.*, **19** (2007) 5272—5278
- [17] I.C.Madsen, N.V.Y.Scarlett, L.M.D.Cranswick, T.Lwin. *J. Appl. Cryst.*, **34** (2001) 409—426
- [18] В.В.Козлов. Докл. междунар. науч. конф. “Перспективные технологии, оборудование и системы для материаловедения и наноматериалов”, 24—25 июня 2008 г., Москва, Интерконтакт Наука (2008) 106—122
- [19] А.И.Волков, И.М.Жарский. *Большой химический справочник*, Минск, Современная школа (2005)
- [20] А.А.Каминский. *Лазерные кристаллы*, Москва, Наука (1975)
- [21] Е.Б.Клещинов, И.Б.Батаев, С.М.Бегельдиева, Д.В.Харитонов. *Письма в ЖЭТФ*, **28** (2002) 88—93
- [22] J.W.Shur, D.H.Yoon, V.V.Kochurikhin, A.E.Borisova, M.A.Ivanov. *Opt. Mater.*, **26** (2004) 347—350
- [23] G.B.Loutts, C.Bonner, C.Meegoda, H.Ries, M.A.Noginov, N.Noginova, M.Curley, P.Venkateswarlu, A.Rapaport, M.Bass. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 303—305
- [24] J.Malek. *Czech. J. Phys.*, **16** (1966) 884—891
- [25] J.F.Donegan. *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 10254—10256