

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

© 2010 г. Е. М. Шишонов*, канд. физ.-мат. наук; С. В. Леончик*; А. Braud**; J. W. Steeds***;
О. Р. Абдуллаев****, канд. техн. наук; Д. М. Жигунов*****, канд. физ.-мат. наук;
А. С. Якунин****

* Государственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, г. Минск, Беларусь

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

*** University of Bristol, UK, Bristol

**** ОАО “ОПТРОН”, Москва

***** МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: shichonok@ifttp.bas-net.by

Получены микропорошки кубического нитрида бора (сBN), активированного европием в условиях синтеза под высоким давлением; исследована фотолюминесценция (ФЛ) ионов Eu^{3+} , внедренных в кристаллическую решетку сBN. Из кинетических исследований ФЛ установлено, что ионы Eu^{3+} располагаются в сBN в двух кристаллографических позициях с низкой симметрией кристаллического поля. Отжиг микропорошков сBN приводит к увеличению количества кристаллографических позиций Eu^{3+} в сBN до четырех, а облучение электронами приводит к росту интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} вследствие энергопереноса с радиационных центров люминесценции RC. Установлено, что в оптоэлектронном устройстве УФ электролюминесценция гетероструктуры InGaN/AlGaIn/GaN возбуждает красную ФЛ фосфора Eu:сBN.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, микропорошок, европий, фотолюминесценция.

Коды OSIC: 160.5690, 160.2540, 160.5293.

Поступила в редакцию 02.03.2010.

Введение

Кубический нитрид бора (сBN), являясь ближайшим аналогом алмаза, обладает наибольшей шириной запрещенной зоны из соединений A_3B_5 . Большая ширина запрещенной зоны ($E_g = 6,4$ эВ), возможность введения в сBN примесей без их агломерации, ввиду низкого коэффициента диффузии в жесткой кристаллической решетке сBN, определяют принципиальную возможность получения светоизлучающего материала на основе сBN, активированного различными редкоземельными элементами (РЗЭ).

По сравнению с существующими светоизлучающими материалами сBN может иметь большие преимущества, среди которых – неизменность цвета световой эмиссии и отсутствие ее деградации при эксплуатации материала в жестких условиях окружающей среды (высокие температуры, химически агрессивные среды и высокий уровень радиационных воздействий). На ближайшее время наиболее перспективным

практическим применением сBN в качестве светоизлучающего материала может быть его использование в качестве фосфоров. Готовыми к использованию фосфорами являются микропорошки сBN, активированного РЗЭ, обладающие термо-, радиационно- и химически стабильной голубой, зеленой, желтой и красной световой эмиссией.

Известно, что внутренние электронные переходы типа $f-f$ ионов Eu^{3+} являются источником излучения красного цвета. Электронные переходы типа $d-d$ ионов переходных металлов (Cr, Mn) являются источником красной, но менее интенсивной люминесценции по сравнению с переходами $f-f$ ионов РЗЭ [1]. На фоне термической нестабильности уже используемых кристаллических матриц (по сравнению с сBN, активированного РЗЭ) существует определенная необходимость в получении световых эмиттеров на основе сBN, стабильно излучающих красный цвет, для эксплуатации в устройствах специального назначения.

К моменту начала настоящих исследований сообщалось о получении эффективной “красной” люминесценции на нитридах галлия и алюминия, активированных европием [2, 3]. Европий был имплантирован в монокристаллы и поликристаллы $c\text{BN}$ [4, 5], были получены монокристаллы $c\text{BN}$, активированного Eu в процессе синтеза под высоким давлением [6]. Обсуждая целесообразность широкого использования технологии получения указанных светоизлучающих материалов на основе $c\text{BN}$, следует признать, что, с точки зрения практических приложений, использованные в упомянутых работах технологии являются дорогостоящими. В конкретном упомянутом случае синтез монокристаллов $c\text{BN}$ проводился в течение 50–80 ч ($P = 5,5$ ГПа, $T = 1770$ К), что требует значительных энергозатрат. Имплантация ионов РзЭ в монокристаллы $c\text{BN}$, синтезированные в указанных условиях, – это дополнительная дорогостоящая технология.

Ранее мы сообщали о получении световой эмиссии на $c\text{BN}$ (в виде микропорошков, керамических образцов и поликристаллов) в видимой, УФ и ИК областях спектра. Работы [7–9] посвящены “красной” световой эмиссии на микропорошках, керамических и поликристаллических образцах $c\text{BN}$, активированного европием, а также европием в присутствии соактиватора – хрома.

Целью настоящей работы являлось получение микропорошков кубического нитрида бора, активированного европием в различной концентрации, готовых к использованию фосфоров, обладающих термо-, радиационно- и химически стабильной красной световой эмиссией.

Эксперимент

Микропорошки $c\text{BN}$, активированного европием, получались путем синтеза в условиях высоких давлений и высоких температур ($P = 4\text{--}4,5$ ГПа, $T = 1500\text{--}1800$ °С) с использованием аппаратов высокого давления типа “наковальня”. Время синтеза микропорошков составляло 30–60 с. Выход собственно микропорошков $c\text{BN}$ находился в пределах $c = 40\text{--}50\%$ относительно веса исходной реакционной шихты.

Микропорошки $\text{Eu}:c\text{BN}$ синтезировались из реакционной шихты, состоящей из гексагонального нитрида бора, катализатора, обеспечивающего избыток азота, а также соединения европия в количестве 0,5–7 вес.%. Соединение европия не содержало кислорода и имело темпера-

туру плавления много меньше, чем температура синтеза микропорошков. Микропорошки $c\text{BN}$ химически выделялись из продуктов синтеза последовательно в кипящей кислоте (HCl) и расплаве щелочи ($T \approx 500$ °С) с последующей промывкой в дистиллированной воде и просушиванием до удаления влаги. Уже условия химической очистки микропорошков $c\text{BN}$ указывают на их химическую и термическую стойкость.

Рентгенофлуоресцентный микроанализ микропорошков с использованием INCA Energy 350 (выпуск 2008 г.) отдельных зерен микропорошка $\text{Eu}:c\text{BN}$, синтезированного в присутствии 7 вес.% соединения Eu , оценочно показал присутствие в них европия на уровне менее 0,01 ат.%, однако исследование микропорошков $\text{Eu}:c\text{BN}$, синтезированных в присутствии меньших концентраций соединения европия, указанным методом реализовать не удалось. Далее в статье мы ссылаемся на образцы $c\text{BN}$ с указанием содержания соединения европия (вес.%) в реакционной шихте, из которой они синтезировались. Из РДА¹-исследований (ДРОН-3) микропорошков $c\text{BN}$, активированного европием, установлен их однофазный состав. Для РДА-исследований активированные РзЭ микропорошки размещались на стеклянных пластинах площадью 2 см². Морфологическое совершенство микропорошков $\text{Eu}:c\text{BN}$ и $c\text{BN}$ исследовалось методом электронной микроскопии (ЭМ). Фотолюминесценция (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) регистрировались с использованием $\text{Nd}:\text{YAG}$ - и He-Cd -лазеров с длиной волны лазерного излучения $\lambda = 213$, 325 нм, Ar -лазера с $\lambda = 488$ нм, а также с использованием ксеноновой лампы с номинальной мощностью 400 Вт. Кинетические измерения ФЛ проводились с использованием $\text{YAG}(\text{Nd})$ -лазера с $\lambda = 213$ нм и автономной гелиевой криогенной установки. Облучение микропорошков электронами с энергией 4,5 МэВ осуществлялось на установке ЭЛУ-4 дозами $D = 1,5 \times 10^{17}$, $2,5 \times 10^{17}$ и $4,1 \times 10^{17}$ см⁻².

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны электронно-микроскопические изображения микропорошков $c\text{BN}$, неактивированного (а) и активированного европием (б). Из рисунков видно, что микропорошки отличаются как морфологией, так и размерами зерен. Наличие текстуры в направлении $\langle 111 \rangle$, определяемой по треугольной форме

¹ РДА – рентгенодифрактометрический анализ.

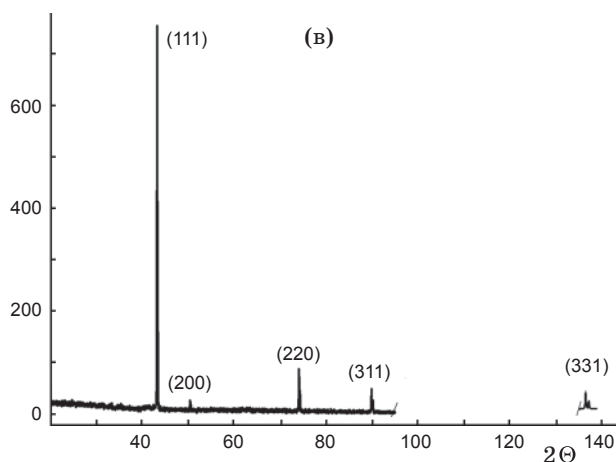
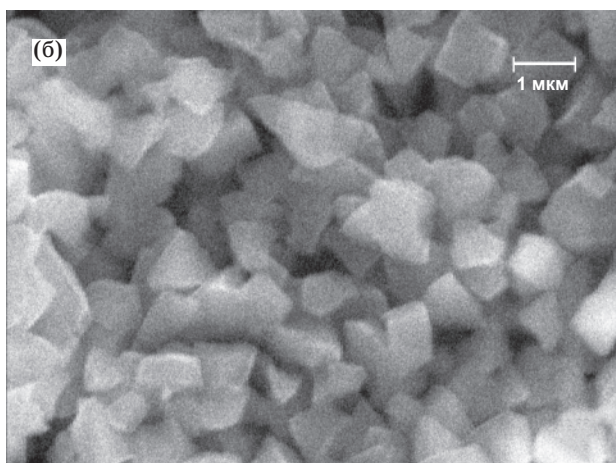
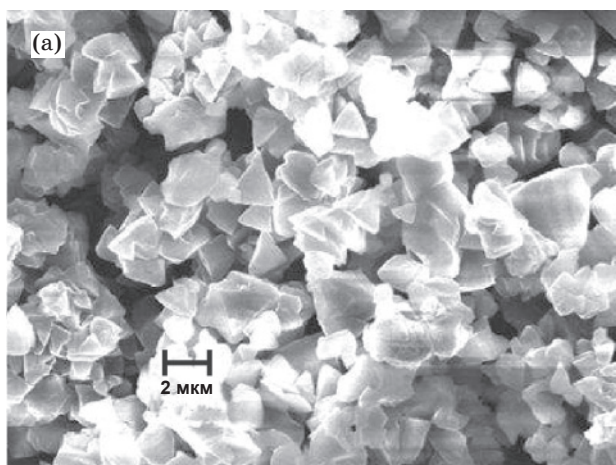


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микропорошков cBN, неактивированного (а), активированного европием (7 вес.% соед. Eu) (б) и рентгенодифрактометрический спектр Eu:cBN (в).

полупрозрачных зерен микропорошков на их электронно-микроскопических изображениях, характерно для микропорошков cBN, неактивированного европием. Микропорошки Eu:cBN имеют в среднем меньший размер зерен (вплоть до 500 нм и менее) с заметной тенденцией к

образованию кубических форм. Рентгенодифрактометрические спектры микропорошков Eu:cBN свидетельствуют об их однофазном составе (рис. 1в).

Следует считать, что поскольку микропорошки cBN в процессе их выделения из продуктов синтеза подвергались химической обработке в кипящей кислоте и расплаве щелочей, то присутствие в них любых загрязнений, включая соединения европия, полностью исключено, а источником красной люминесценции микропорошков являются только излучательные переходы ионов Eu^{3+} , непосредственно вошедших в кристаллическую решетку cBN. О вхождении ионов европия в кристаллическую решетку cBN свидетельствуют результаты РДА микропорошков cBN, активированного европием, показывающего однофазный состав микропорошков (рис. 1в).

Исследована ФЛ, возбужденная излучением He–Cd-лазера ($\lambda = 325$ нм) при $T = 300$ К, микропорошков cBN, полученных в присутствии 0,5–7 вес.% соединения Eu. Из рис. 2а видно, что пропорционально росту концентрации соединения Eu в ростовой шихте (от 0,5 до 7 вес.%) возрастает интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} , внедренных в микропорошки Eu:cBN. Установлено, что микропорошки cBN, активированного Eu, в диапазоне всех концентраций использованного соединения Eu обладают красной фотолюминесценцией в спектральном диапазоне 580–750 нм, непосредственно связанной с излучательными переходами ионов Eu^{3+} .

Общий вид спектров ФЛ аналогичен для всех микропорошков Eu:cBN и свидетельствует о низкой симметрии кристаллического поля, окружающего ионы Eu^{3+} [10–12]. На рис. 2а указаны электронные переходы $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) между возбужденным и расщепленным основным электронными состояниями иона европия, порождающие каждую из полос анализируемого спектра. В классическом виде, в результате расщепления 7F_J -уровней в низкосимметричном кристаллическом поле, спектр включает 5 полос, состоящих соответственно из 1, 3, 5, 7 и 9 компонентов, с наиболее интенсивной высокоэнергетичной полосой, соответствующей электронным переходам $^5D_0 - ^7F_0$. Одновременное присутствие в образцах cBN ионов Eu^{3+} в полях различных симметрий и напряжений приводит к большему усложнению спектра, уширению и сдвигу по энергии (относительно друг друга) спектральных особенностей, ответственных за одни и те же

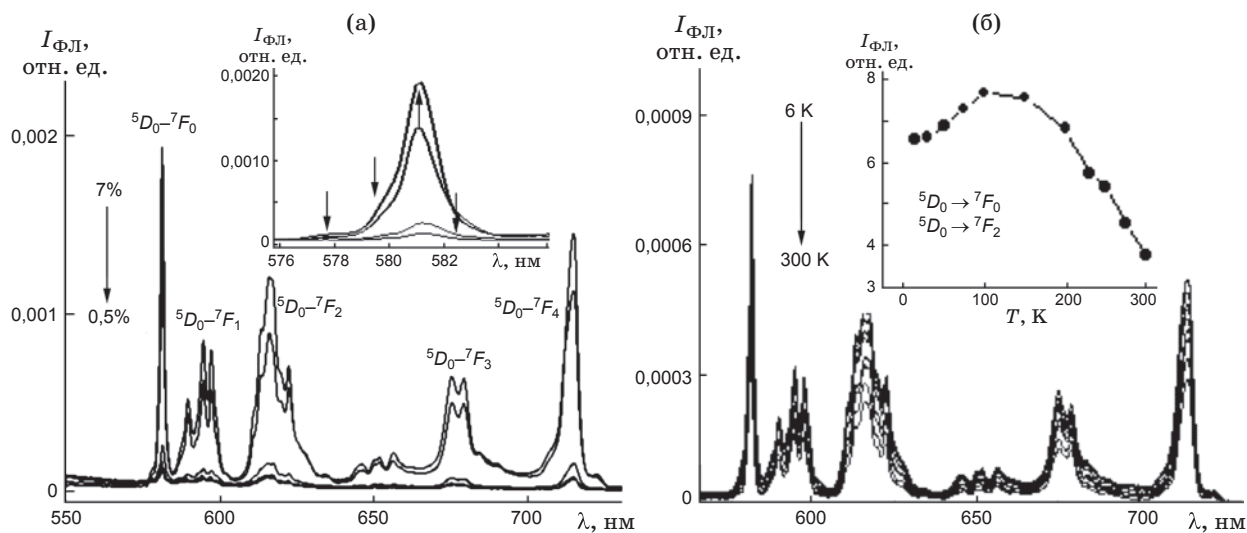


Рис. 2. Спектры ФЛ микропорошков Eu:сBN (0,5–7 вес.% соед. Eu), возбужденной He–Cd-лазером с $\lambda_{\text{изл}} = 325$ нм (а); спектры ФЛ микропорошка Eu:сBN (2 вес.% Eu), зарегистрированные в интервале температур $\Delta T = 6\text{--}300$ К, на вставке – общий вид зависимости интенсивности ФЛ микропорошков Eu:сBN (0,5–7 вес.% соед. Eu) от температуры в области электронных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (б).

электронные переходы [12]. Линия, соответствующая электронным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ в спектре Eu:сBN, имеет структуру, содержащую 4 компонента (рис. 2а, вставка), что может свидетельствовать о расположении ионов Eu^{3+} в исследуемых образцах в четырех кристаллографических позициях [11].

На рис. 2б показаны спектры ФЛ микропорошка Eu:сBN (2 вес.% соед. Eu), зарегистрированные при различных температурах в области $\Delta T = 6\text{--}300$ К. Установлено, что интенсивность ФЛ микропорошка в максимуме полос, регистрируемых в области электронных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ в интервале температур измерения $\Delta T = 6\text{--}300$ К, изменяется по нелинейному закону, достигая максимального значения при $T_{\text{изм}} = 100$ К. Фотолуминесцентный анализ микропорошков, синтезированных в присутствии других концентраций соединения Eu, показал аналогичную зависимость интенсивности их ФЛ от температуры. На вставке к рис. 2б непосредственно представлена кривая зависимости интенсивности ФЛ (взятой в относительных единицах) микропорошка Eu:сBN (2 вес.% Eu), которая аппроксимируется аналитическим выражением вида

$$y = \exp(a + bx + cx^2), \quad (1)$$

где $a = 1,77 \pm 0,020$, $b = 0,00459 \pm 0,00036$, $c \approx -0,00002$. Вид указанной зависимости с точностью до коэффициентов совпадает с тем-

пературной зависимостью интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} (в области электронных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), имплантированных в сBN [4], зарегистрированной в интервале температур $\Delta T = 7\text{--}300$ К и испытывающей максимум при 125 К. Согласно [4] квадратичная зависимость интенсивности ФЛ от температуры является доказательством присутствия ионов европия в сBN в двух кристаллографических позициях.

Время жизни возбужденного электронного состояния 5D_0 ионов Eu^{3+} , внедренных в микропорошки Eu:сBN, синтезированные в присутствии 0,5, 1 и 2% соединения европия, было исследовано путем измерения затухания ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 428$ нм) микропорошков в полосе с максимумом при 620 нм, ответственной за электронные переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Установлено, что кривые затухания указанной ФЛ в случае всех трех микропорошков Eu:сBN аппроксимируются, как минимум, суперпозицией двух экспонент (рис. 3а), что является следствием размещения ионов Eu^{3+} в кристаллической решетке сBN в двух кристаллографических позициях.

Полученный результат не коррелирует с наблюдаемой кватерной структурой головной линии анализируемых спектров иона Eu^{3+} . Однако судя по малой интенсивности самых высокоэнергетичной и низкоэнергетичной компонентов кватета, количество ионов Eu^{3+} , располагающихся в соответствующих кристаллографических позициях, невелико. Этим, вероят-

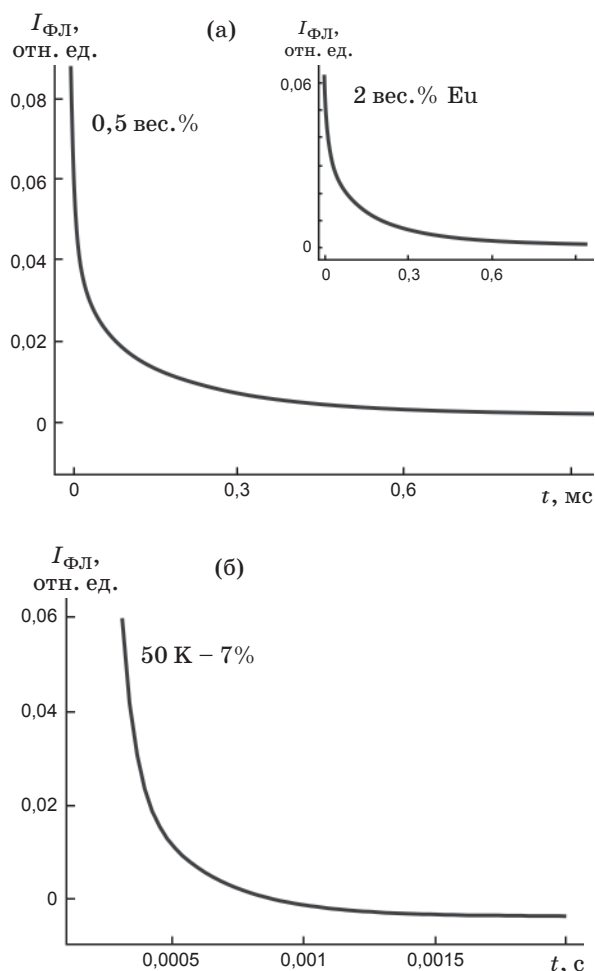


Рис. 3. Кривые затухания ФЛ микропорошка Eu:cBN (0,5 вес.% соед. Eu) при 620 нм и микропорошка Eu:cBN (2 вес. %) – на вставке, $\lambda_{\text{возб}} = 428$ нм, $T = 300$ К (а); кривая затухания ФЛ при 717 нм, $\lambda_{\text{возб}} = 213$ нм, $T = 50$ К (б).

нее всего, объясняется реально наблюдаемый двухэкспонентный характер затухания анализируемой люминесценции.

В таблице приведены параметры двух экспонент, суперпозиция которых в соответствии с аналитическим выражением

$$y = A_1 \exp(-x/\tau_1) + A_2 \exp(-x/\tau_2) + y_0 \quad (2)$$

аппроксимирует кривые затухания ФЛ каждого из трех микропорошков, описанных выше. С увеличением концентрации европия в образцах наблюдается тенденция к некоторому возрастанию констант затухания τ_1 и τ_2 , что может свидетельствовать о влиянии кроссрелаксации на процесс затухания ФЛ.

Время жизни возбужденного электронного состояния 5D_0 ионов европия (Eu^{3+}) было исследовано из затухания ФЛ при 717 нм (область электронных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) микропорошка

сBN, синтезированного в присутствии 7 вес.% соединения Eu, при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{изл}} = 213$ нм (рис. 3б) при температурах 10, 50, 100 и 200 К. Было установлено, что затухание ФЛ при всех указанных температурах носит двухэкспонентный характер, а константы затухания $\tau_1 = 0,05$ и $\tau_2 = 0,28$ мс (см. таблицу) не зависят от температуры и их значение больше, чем при комнатной температуре для ФЛ микропорошков с меньшей концентрацией Eu. Результат может быть связан как с уменьшением вероятности безызлучательных переходов между уровнями иона Eu^{3+} с уменьшением температуры [12], так и с увеличением вклада кроссрелаксации с возрастанием концентрации европия в микропорошках. Таким образом, ионы Eu^{3+} размещаются в кристаллической решетке сBN в виде микропорошков как минимум в двух кристаллографических позициях.

Для оценки вклада в суммарный спектр ФЛ микропорошка Eu:cBN (7 вес.% соед. Eu) ее короткоживущего и долгоживущего компонентов были проведены исследования указанной ФЛ при ее импульсном возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 428$ нм с последующей регистрацией спектров через время задержки $t_1 = 0,01-0,1$ и $t_2 = 0,1-5$ мс (рис. 4, спектры 1, 2). Из рисунка видно, что спектры ФЛ “короткоживущего” и “долгоживущего” компонентов структурно идентичны, однако распределения по интенсивности полос ФЛ в них различаются. Приняв за единицу интенсивность полосы, ответственной за электронные переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ в каждом из двух случаев, соотношение интенсивностей полос ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$):

Параметры двух экспонент (компонентов разложения) кривых затухания ФЛ микропорошков Eu:cBN, синтезированных в присутствии 0,5, 1, 2 вес.% соединения Eu ($T = 300$ К) и 7 вес.% соединения Eu ($T = 7$ К)

Независимые постоянные	Концентрация соединения Eu в ростовой шихте			
	300 К			10 К
	0,5 вес.%	1 вес.%	2 вес.%	7 вес.%
y_0	0,0019	0,00171	0,028	-0,00384
A_1	0,0619	0,05536	0,026	18,94
τ_1 , мс	0,0048	0,0045	0,015	0,05
A_2	0,031	0,031	0,00114	0,087
τ_2 , мс	0,152	0,153	0,172	0,28

($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$):($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) в упомянутых спектрах может быть представлено в виде пропорций 1:0,75:1,30 и 1:1:1,54 соответственно. В спектре долгоживущего компонента ФЛ относительные интенсивности полос, ответственные за электронные переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, больше. Из полученных результатов следует, что ионы европия находятся в двух неэквивалентных положениях с моноклинной (низкой) симметрией. В частности, известно, что аномально высокая интенсивность полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ в спектре иона Eu^{3+} может являться следствием высокополяризованного химического окружения ионов Eu^{3+} , а кристаллическое поле, окружающее ион, имеет искаженную симметрию D_{4d} [13].

Влияние термической обработки. Ранее было установлено, что отжиг cBN при “критических температурах” значительно влияет на макро- и микроскопические свойства материала, а отжиг при температуре $T = 870$ К активирует движение вакансий в cBN [14, 15]. Предполагается, что отжиг именно при этой температуре позволяет изменить геометрию расположения примесных атомов в кристаллической решетке cBN.

Микropорошок Eu:cBN (7 вес.% соед.) был отожжен при $T = 870$ К в вакууме в течение 1 ч. Структура спектра ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм) отожженного микropорошка $\text{Eu:cBN}_{\text{отж}}$ изменилась по сравнению со структурой неотожженного микropорошка, не зависела от тем-

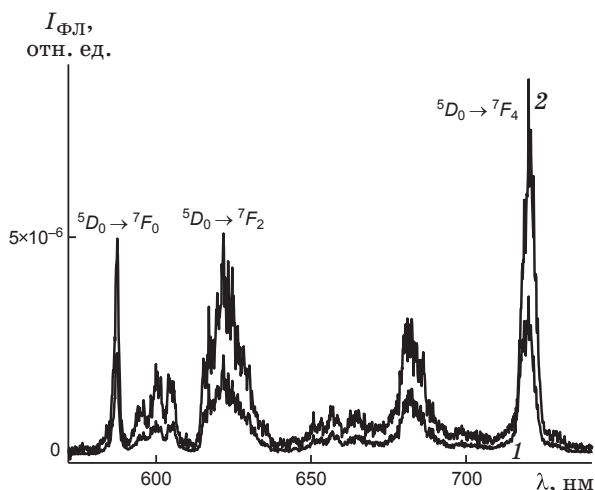


Рис. 4. Спектры ФЛ микropорошка Eu:cBN (7 вес.%), зарегистрированные при импульсном возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 428$ нм при $T = 300$ К с регистрацией через время задержки $t_1 = 0,01\text{--}0,1$ (1) и $t_2 = 0,1\text{--}5$ мс (2).

пературы регистрации ФЛ и была наиболее четко выраженной при $T_{\text{изм}} = 7$ К (рис. 5). Головная линия в спектре микropорошка $\text{Eu:cBN}_{\text{отж}}$ оказалась расщепленной как минимум на 4 интенсивных компонента (рис. 5б). Это может свидетельствовать о расположении ионов Eu^{3+} в кристаллической решетке микropорошка $\text{Eu:cBN}_{\text{отж}}$ как минимум в четырех неэквивалентных кристаллографических позициях, заселенности которых ионами количественно близки, в отличие от заселенностей неотожженного микropорошка. Вид спектра в целом свидетельствует о низкой симметрии кристаллических полей, окружающих ионы во всех четырех позициях Eu^{3+} в cBN, а анализируемый спектр является суперпозицией как минимум четырех спектров ионов Eu^{3+} в cBN. Относительный рост интенсивности полосы, соответствующей электронным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ в спектре ФЛ отожженного микropорошка, по сравнению с неотожженным, может свидетельствовать о возросшем количестве ионов Eu^{3+} в кристаллографических позициях с симметрией кристаллического поля, обеспечивающей появление долгоживущей ФЛ (рис. 5б, 5в, 5г, кривые 2).

Влияние облучения электронами. Известно, что радиационное воздействие приводит к деградации материалов, а в случае их активирования РзЭ – к деградации люминесценции ионов РзЭ, внедренных в эти материалы. Известно также, что cBN по радиационной стойкости превосходит алмаз. С целью исследования радиационной стабильности красной ФЛ cBN, активированного европием, микropорошки Eu:cBN облучались электронами с энергией 4,5 МэВ дозой $D = 1,5 \times 10^{17}$, $2,5 \times 10^{17}$ и $4,1 \times 10^{17}$ см $^{-2}$. ФЛ и спектры ВФЛ облученных микropорошков исследовались с использованием излучения ксеноновой лампы. Сравнительные визуальные наблюдения показали, что с увеличением дозы облучения наблюдается заметное увеличение яркости ФЛ ионов Eu^{3+} в cBN.

На рис. 6а (кривые 1, 2, 3) показаны спектры возбуждения ФЛ с максимумами при 581, 617 и 715 нм ионов Eu^{3+} (микropорошок Eu:cBN) в виде широких полос, а также спектры возбуждения ФЛ при 581 нм (кривые 4, 5) микropорошка Eu:cBN , облученного электронами дозой $2,5 \times 10^{17}$ и $4,1 \times 10^{17}$ см $^{-2}$. Из рисунка видно, что максимумы спектров возбуждения ФЛ указанных микropорошков 4 и 5 (при 357,5 и 341,3 нм) смещены в высокоэнергетичную область, относительно максимумов (при 377,8 нм)

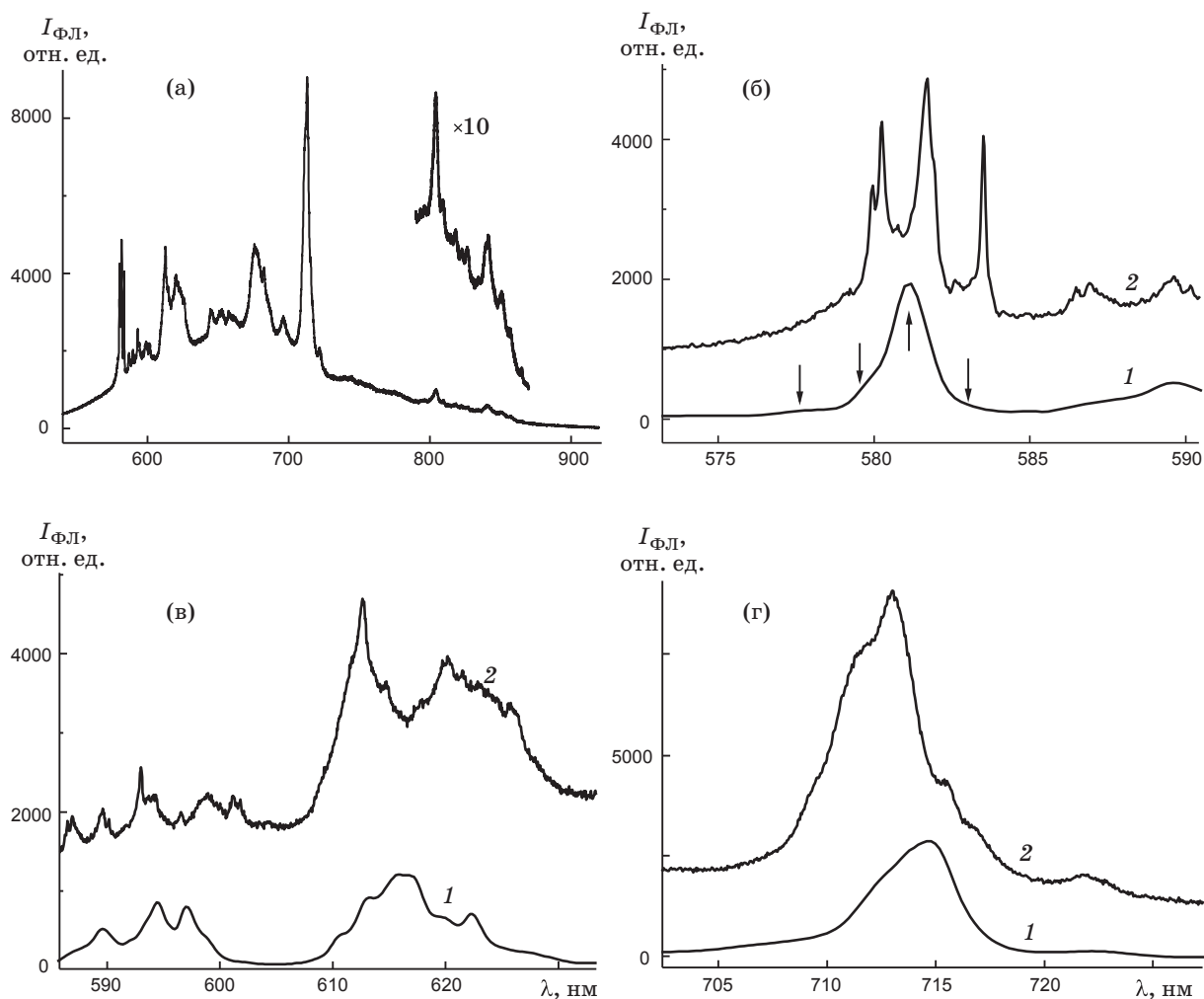


Рис. 5. Спектры ионов Eu^{3+} в области различных электронных переходов, зарегистрированные на микропорошке Eu:cBN , отожженном при $T_{\text{отж}} = 870 \text{ К} - 2$, в сравнении со спектрами неотожженного микропорошка $\text{cBN} - 1$, $\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$, $T_{\text{изм}} = 7 \text{ К}$. а – ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,4}$, б – ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, в – ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$, г – ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

спектров возбуждения анализируемой ФЛ необлученного микропорошка, и этот сдвиг составляет 0,185 и 0,34 эВ для указанных двух доз облучения соответственно. При этом положение максимумов полос и структура спектра ФЛ ионов европия в облученных микропорошках cBN не изменяется. На рис. 6б показаны спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 350 \text{ нм}$) облученного электронами (дозой $4,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) микропорошка Eu:cBN , зарегистрированные при $T = 77$ и 290 К . Известно, что облучение электронами образцов cBN приводит к образованию в них оптически активных дефектов серии RC с бесфононными линиями (БФЛ) при $RC1 - 543,9$, $RC2 - 576,8$, $RC3 - 667,3$, $RC4 - 667,3 \text{ нм}$ [16]. БФЛ центров регистрируются при понижении температуры измерения уже до $T = 77 \text{ К}$ (вставка на рис. 6б). Доза электронов облучения с энергией 4,5 МэВ, которая приводит к образованию в cBN дефек-

тов RC , составляет 10^{13} см^{-1} . Из рис. 6б видно, что центры RC в спектрах ФЛ микропорошков, активированных европием, облученных дозой электронов $4,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отсутствуют.

Сопоставление всех полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что увеличение интенсивности ФЛ ионов европия в образцах cBN , облученных электронами, может быть следствием эффективного энергопереноса с возбужденных уровней центров RC на возбужденные уровни иона Eu^{3+} , в результате чего интенсивность ФЛ ионов Eu^{3+} в cBN увеличивается. Более высокоэнергетичное положение БФЛ центров RC относительно спектра иона Eu^{3+} коррелирует с указанным предположением. Сдвиг спектров возбуждения ФЛ с увеличением дозы облучения может свидетельствовать о возрастающем вкладе в процесс энергопереноса центров RC с большей энергией БФЛ.

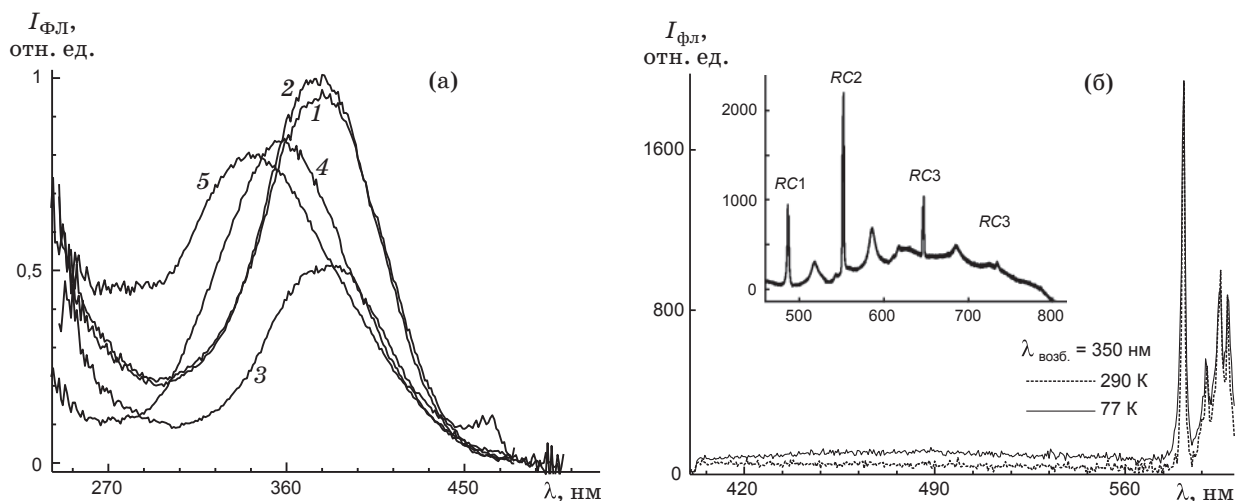


Рис. 6. а – спектры возбуждения ФЛ необлученного микропорошка Eu:cBN (7 вес.%) в максимумах при $\lambda = 581$ нм (1), 617 нм (2), 717 нм (3) и возбуждения ФЛ микропорошка Eu:cBN (7 вес.%) в максимуме при $\lambda = 581$ нм, облученного электронами дозами $D = 2,5 \times 10^{17}$ (4) и $D = 4,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (5); б – спектры ФЛ облученного электронами микропорошка Eu:cBN ($D = 4,1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при $T_{\text{изм}} = 77$ и 290 К (в них отсутствуют центры RC), на вставке – центры RC в спектре ФЛ образца cBN , не содержащего Eu и облученного электронами.

Для демонстрации возможности практического использования Eu:cBN в качестве красного фосфора было создано устройство на основе гетероструктуры $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$, покрытой люминофором из микропорошка Eu:cBN (ОАО “ОПТРОН”, Москва). В исследованном устройстве УФ электролюминесцентное излучение гетероструктуры преобразуется в видимое (красное) излучение ионов европия в люминофоре Eu:cBN (рис. 7). Выбор длины волны УФ излучения гетероструктуры ($\lambda = 384$ нм) обусловлен требованием ее близости к максимуму спектра возбуждения ФЛ ионов Eu^{3+} (рис. 6а, спектры 1–3). На рис. 7 приведены спектр УФ электролюминесценции гетероструктуры $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$ и спектр ФЛ люминофора Eu:cBN в устройстве типа “светодиод”, из сравнения которых можно оценить коэффициент преобразования УФ излучения в красное, составляющий около 0,3% при использованном значении тока через гетероструктуру. Заметим, однако, что содержание Eu в исследованных микропорошках Eu:cBN очень мало (около 0,01 ат.%), поэтому дальнейшее увеличение концентрации примеси Eu и разработка технологии оптимально эффективного нанесения люминофоров позволят осуществить указанное преобразование с большей эффективностью. Обнаружено, что эффективность преобразования УФ излучения в красное возрастает при увеличении тока через гетероструктуру в интервале $J = 18\text{--}300$ мА.

Выводы

В условиях высоких давлений и высоких температур получены микропорошки cBN , активированного в процессе синтеза европием, с использованием активатора, соединения европия. Показано, что все полученные образцы обладают ФЛ в красной области спектра, отнесенной к внутренним электронным переходам типа $f\text{--}f$ ионов Eu^{3+} .

Температурные и кинетические исследования фотолюминесценции микропорошков

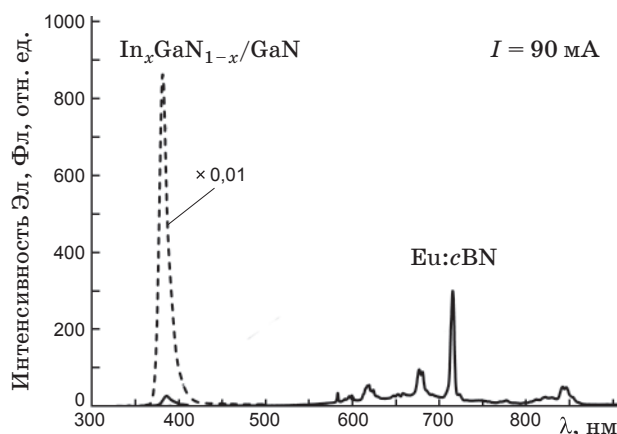


Рис. 7. Спектр УФ электролюминесценции гетероструктуры $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$ и ФЛ люминофора Eu:cBN в устройстве типа “светодиод”, измеренные при различных токах через гетероструктуру.

Eu:cBN показали присутствие в материалах двух центров люминесценции – ионов Eu^{3+} , расположенных в различных кристаллических полях низкой симметрии. В микропорошке Eu:cBN ионы европия расположены в поле моноклинной симметрии, являясь источником короткоживущей люминесценции с максимумом интенсивности полосы спектра, ответственной за электронные переходы ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$). Кроме того, ионы Eu находятся также в кристаллическом поле с искаженной симметрией D_{4d} , являясь источником более долгоживущей люминесценции, в спектре которой доминирует полоса, ответственная за электронные переходы ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$).

Установлено, что отжиг микропорошков Eu:cBN приводит к усложнению структуры спектров ионов Eu^{3+} , что является следствием увеличения до четырех числа эффективно заселенных ионами Eu^{3+} кристаллографических позиций в cBN с низкой симметрией кристаллических полей, окружающих ионы европия. При этом относительное количество ионов Eu^{3+} в кристаллографических позициях с искаженной симметрией D_{4d} больше, по сравнению с неотожженным микропорошком.

Установлено, что облучение микропорошков Eu:cBN электронами приводит к увеличению интенсивности ФЛ ионов европия, что может быть следствием эффективного энергопереноса с радиационных центров RC на ионы Eu^{3+} .

Микропорошки Eu:cBN использованы в качестве красных фосфоров в оптоэлектронных устройствах. Проведена оценка эффективности преобразования УФ электролюминесценции гетероструктуры в возбуждаемую ею красную ФЛ фосфора Eu:cBN, которая составила 0,3% при концентрации Eu в cBN не более 0,01 ат. %

Работа выполнена в рамках проекта Ф07Ф-012 Фонда фундаментальных исследований (Беларусь), Задания 3.47 ГНТП “Новые материалы и технологии – 2010” (Беларусь), а также договора № 110 – 2008 между ГО НПЦ НАНБ по материаловедению и ОАО “ОПТРОН”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jial D., Evans D. An enhanced long – persistent red phosphor: $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$, Tm^{3+} , Ce^{3+} // Meeting of Electrochemical Society. Denver, Colorado, May 7–12, 2006. Transactions.
2. Jadwisieniczak W.M., Lozykowski H.J., Berishev I., Bensaoula A. Visible emission from AlN doped with Eu and Tb ions // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 4384–4390.
3. Nyein E.E., Hommerich U., Heikenfeld J., Lee D.S., Steckl A.J., Zavada J.M. Characterization of the red light emission from Eu doped GaN. Lasers and Electro-Optics 2003 // Proc. of the Conference CLEO 03. 2003. V. 1. P. 1002–1003.
4. Vetter U., Taniguchi T., Wahl U., Correia J., Muller A., Ronning C., Hofsäss H., Dietrich M. Lanthanide doped cubic boron nitride // MRS Symp. Proc. 2003. V. 744. P. M 8.38.1–M 8.38.6.
5. Vetter U., Reinke P., Ronning C., Hofsäss H., Schaaf P., Baruth-Ram K., Taniguchi T. Europium doping of c-BN and ta-C thin films // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. P. 1182–1185.
6. Nakayama A., Taniguchi T., Kubota Y., Watanabe K., Hishita S., Kanda H. Characterization of luminous-cubic boron-nitride single-crystals doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 211913–21916.
7. Shishonok E.M., Leonchik S.V., Steeds J.W. Luminescence from europium, europium – chromium, erbium, samarium and terbium – activated powder, ceramic and polycrystalline cubic boron nitride // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. P. 2172–2179.
8. Шишонок Е.М., Леончик С.В., Steeds J.W. Фотолюминесценция кубического нитрида бора, активированного европием и европием – хромом // Неорг. матер. 2008. Т. 5. С. 565–574.
9. Шишонок Е.М., Леончик С.В., Steeds J.W. Люминесценция кубического нитрида бора, активированного самарием // ЖПС. 2008. Т. 75. № 1. С. 87–93.
10. De Shazer L.G., Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Eu^{3+} in LaCl // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 2190–2199.
11. Rice D.K., De Shazer L.G. Spectra of europium in monoclinic gadolinium sesquioxide // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 172–178.
12. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгера Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.
13. Sá Ferreira R.A., Nobrea S.S., Granadeirob C.M., Nogueirab H.I.S., Carlosa L.D., Maltaa O.L. // J. Luminescence. 2006. V. 121. P. 561–567.
14. Шупило В.Б. Процессы кристаллизации и спекания сфалеритного нитрида бора и влияние дефектов на его физические свойства // Докт. дис. физ.-мат. наук. Минск, 1991. 422 с.
15. Шишонок Е.М. Исследование процессов дефектообразования в кубическом нитриде бора с использованием оптических методов // Канд. дис. физ.-мат. наук. Минск, 1990. 208 с.
16. Зайцев А.М. Люминесценция ионно-имплантированных алмаза и кубического нитрида бора // Докт. дис. физ.-мат. наук. Минск, 1992. 367 с.