Фото- и катодолюминесценция микропорошков кубического нитрида бора, активированных ионами редкоземельных элементов Tm, Tb и Eu

Д. М. Жигунов^{1,2,*a*}, О. Р. Абдуллаев², П. В. Иванников³, Е. М. Шишонок⁴, С. И. Урбанович⁵, П. К. Кашкаров^{1,6}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² ОАО «ОПТРОН». Россия, 105187, Москва, ул. Щербаковская, д. 53.

³ Научно-производственное объединение «НИИТАЛ».

Россия, 124460, Москва, г. Зеленоград, Панфиловский пр., д. 10.

⁴ Белорусский государственный технологический университет.

Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13А.

⁵ ФГОУ ВПО НИТУ «МИСиС». Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4.

⁶НИЦ «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

E-mail: ^{*a*} *dmzhigunov*@*physics.msu.ru*

Статья поступила 25.09.2015, подписана в печать 20.10.2015.

Работа посвящена получению микропорошков кубического нитрида бора (*c*-BN), активированных ионами редкоземельных элементов европия (Eu), тербия (Tb) и тулия (Tm), а также исследованию их структурных, фото- и катодолюминесцентных свойств. Микропорошки были синтезированы при давлениях 4-6 ГПа и температурах 1800-1900 К из порошка гексагонального нитрида бора в присутствии катализаторов. Для активации микропорошков редкоземельными элементами (РЗЭ) в ростовую шихту дополнительно вводилось соответствующее соединение РЗЭ. Эффективность введения примеси в кристаллическую решетку с-BN составляла около 5%. Состав и структура образцов исследовались с помощью рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектрометрии. Результаты, полученные при изучении микропорошков c-BN, c-BN:Tm, c-BN:Tb и c-BN:Eu методом цветной катодолюминесценции, наглядно демонстрируют их способность к испусканию света в широком спектральном диапазоне, что представляет интерес с точки зрения создания новых светоизлучающих устройств, предназначенных для эксплуатации в условиях, связанных с воздействием внешней агрессивной среды. Проведенный анализ спектров фотолюминесценции исследуемых микропорошков с-BN:РЗЭ позволил установить принадлежность наблюдаемых полос к соответствующим переходам между энергетическими уровнями РЗЭ, а также определить вероятные положения ионов Tb³⁺ и Eu³⁺ в решетке кубического нитрида бора.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, редкоземельные элементы, цветная катодолюминесценция, рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия, фотолюминесценция, светоизлучающее устройство.

УДК: 538.958, 538.911. РАСS: 78.55.Сг, 78.55.-т, 78.60.Нк.

Введение

Кубический нитрид бора (*c*-BN) — полупроводник с наибольшей шириной запрещенной зоны в группе $A^{III}B^V$ — является ближайшим аналогом алмаза, однако превосходит последний по ширине запрещенной зоны, теплопроводности, а также по устойчивости к воздействию агрессивных сред. Большая ширина запрещенной зоны ($E_g \sim 6.4$ эВ [1–2]) и возможность введения в кубический нитрид бора примесных центров в высокой концентрации для создания электронной и дырочной типов проводимости делают этот уникальный материал перспективным для использования в оптои микроэлектронике в тех областях, где приборы на основе традиционных материалов — германия, кремния, арсенида галлия — не позволяют в пол-

ном объеме удовлетворить требованиям стабильности и надежности в условиях жесткого воздействия окружающей среды. В свою очередь, более стойкие материалы, такие как карбид кремния и большинство нитридов группы А^ШВ^V (InN, GaN и соединений на их основе), имеют ширину запрещенной зоны $E_{\sigma} < 3.4$ эВ, поэтому при их использовании, например, в светоизлучающих устройствах, имеются ограничения по минимальной длине волны эмитируемого света. Ожидается, что оптоэлектронные полупроводниковые приборы на основе с-BN будут обладать, с одной стороны, широким спектром излучаемых длин волн, включая УФ-диапазон, а с другой техническими характеристиками, обеспечивающими их работоспособность при больших токах и высоких температурах, в сильных электрических полях, а также в условиях повышенной радиации [3].

В настоящее время существует ряд проблем, связанных с использованием кубического нитрида бора в оптоэлектронных приложениях. Это, в первую очередь, отсутствие монокристаллов больших размеров. Кубический нитрид бора получают обычно с использованием высоких давлений и высоких температур на аппаратуре типа «белт» [4]. Таким способом удается получать единичные монокристаллы с-BN размером до 3 мм [5-6], и они не предназначены для промышленного использования. С другой стороны, недостаточно изученными являются оптические и электронные свойства кубического нитрида бора, что обусловлено в том числе сложностью процесса получения *с*-ВN и уникальностью соответствующего оборудования. Неоднозначной является и теоретическая сторона вопроса о зонной структуре кубического нитрида бора: так, расчеты ширины его запрещенной зоны с использованием различных моделей зачастую дают заниженные значения, что объясняется как фундаментальными ограничениями используемых приближений, так и недостатком экспериментальных данных [7].

Перспективна для практического использования кубического нитрида бора в оптоэлектронике его способность к эмиссии света в УФ-диапазоне [8], а при внедрении ионов редкоземельных элементов, являющихся широко используемыми активаторами люминесценции, — также и в видимой области спектра [5]. Настоящая работа посвящена получению микропорошков *c*-BN и их активации редкоземельными элементами (РЗЭ), а также исследованию их структурных и люминесцентных свойств.

1. Методика эксперимента

Микропорошки кубического нитрида бора получались путем прямого синтеза или спекания в технике высоких давлений в аппаратуре типа «наковальня с лункой» [4]. Микропорошки *с*-BN со средним размером зерна 2–3 мкм синтезировались при давлениях P = 4-6 ГПа в интервале температур $\Delta T \sim 1800-1900$ К из порошка гексагонального нитрида бора в присутствии катализаторов, обеспечивающих в ростовой системе избыток азота. Активирование микропорошков *с*-BN редкоземельными элементами достигалось введением в ростовую шихту соединения РЗЭ в количестве 10–15 вес. %. Таким образом были получены микропорошки *с*-BN:РЗЭ, активированные ионами Еu, Tb и Tm.

Для изучения микроструктуры исследуемых образцов и определения их элементного состава с проведением количественного анализа использовался растровый электронный микроскоп JSM-6480LV (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектрометрии INCA ENERGY Dry Cool (Oxford Instruments, Великобритания). Разрешение растрового электронного микроскопа составляло 5 нм. Разрешение энергодисперсионного спектрометра составляло 133 эВ, чувствительность 0.1 вес. % и относительная погрешность 5%. Рентгенофазовый анализ исследуемых микропорошков проводился на дифрактометре «Дифрей» (Россия) с использованием излучения Cu- K_{α} и координатно-чувствительного детектора.

Для измерения катодолюминесценции (КЛ) использовалась установка на основе растрового электронного микроскопа (РЭМ) Stereoscan MK IIA (Cambridge Instruments, Англия), оборудованного цветной катодолюминесцентной (ЦКЛ) приставкой ССL3і (ООО «ДжиЭй групп», Россия). Для формирования ЦКЛ-изображений КЛ-излучение, возбужденное в образце электронным пучком РЭМ, собиралось зеркалом, фокусировалось на входном окне волоконно-оптической системы и разделялось на три эквивалентных оптических канала: «красный», «зеленый» и «синий». Для спектрального анализа КЛ-излучения в реальных цветах использовались широкополосные перекрывающиеся светофильтры, имеющие максимумы пропускания на длинах волн 450 нм (синий), 540 нм (зеленый) и 670 нм (красный), аналогичные по своим характеристикам, применяемым в цветном телевидении. Отметим, что использование традиционного метода ЦКЛ позволяет оценивать спектр КЛ-излучения в каждой точке объекта лишь качественно, поскольку существует вероятность метамеризма, т.е. такой ситуации, когда излучения различного спектрального состава дают одинаковый цвет и неразличимы на ЦКЛ-изображении.

Фотолюминесценция (ФЛ) исследуемых микропорошков возбуждалась излучением N_2 -лазера (длина волны 337 нм, средняя энергия в импульсе 1 мкДж, длительность импульса 10 нс, частота повторений импульсов 100 Гц) и регистрировалась с помощью спектрографа MS 3504 I (SOLAR TII, Беларусь) и охлаждаемой цифровой камеры с ПЗС-матрицей (Нататаtsu, Япония). Полученные спектры корректировались на аппаратную функцию системы. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Структура и элементный состав

Структурный анализ образцов *с*-BN и *с*-BN:РЗЭ, проведенный методом рентгеновской дифрактометрии, показал их преимущественно однофазовый состав. На рис. 1 приведены характерные рентгеновские дифрактограммы образцов исходного и активированного европием (на вставке) кубического нитрида бора, демонстрирующие идентичные рефлексы, вызванные отражениями рентгеновских лучей от систем кристаллографических плоскостей (111), (200), (220) и (311) с соответствующими межплоскостными расстояниями 2.088, 1.808, 1.2785 и 1.0901 Å в решетке *с*-BN [9]. В свою очередь, характерных рентгеновских рефлексов, соответствующих фазе гексагонального нитрида бора (являющего прекур-



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы микропорошков с-BN и с-BN:Eu (на вставке)



Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография порошка с-BN

сором для синтеза *c*-BN), зафиксировано не было, равно как и сигнала от примесей-активаторов, что указывает на высокое структурное совершенство исследуемых образцов.

Морфология и элементный состав микропорошков исследовались методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектрометрии соответственно. На рис. 2 показана характерная фотография микропорошка *c*-BN. Зерна микропорошка в форме треугольников указывают на наличие текстуры в кристаллографическом направлении [111], что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Характерный размер зерен не превышает 3 мкм, однако наблюдается также наличие отдельных более крупных агломератов. На некоторых микрокристаллах имеются дефекты в виде пор и включений. Отметим, что внедрение примесей РЗЭ не приводило к заметным изменениям формы и размеров зерен порошков *c*-BN:РЗЭ. Результаты элементного анализа показали содержание атомов В и N в исходных неактивированных порошках *c*-BN на уровне 44.7 и 55.3 вес. % соответственно. С учетом относительной погрешности данного метода (5%) эти значения находятся в полном соответствии с формулой стехиометрического нитрида бора, согласно которой процентное содержание атомов В и N в структуре *c*-BN по массе должно составлять 43.56% и 56.44% соответственно. Элемент-

ный анализ порошков *c*-BN:P3Э выявил процентное содержание примесей-активаторов на уровне 0.6–0.7 вес. %, что соответствует 0.05 ат. %. Таким образом, практический выход процесса активации, а именно массовая доля ионов РЗЭ в кристаллах *c*-BN по сравнению с исходным содержанием соединения РЗЭ в ростовой шихте, составляет около 5%.

2.2. Катодолюминесценция

На рис. З представлены изображения исследуемых микропорошков *с*-BN и *с*-BN:РЗЭ, полученные методом цветной катодолюминесценции с помощью приставки CCL3і к растровому электронному микроскопу. Яркая сине-фиолетовая КЛ микропорошка с-BN вызвана, по-видимому, собственными центрами люминесценции в кубическом нитриде бора (рис. 3, а). Она также регистрировалась в спектрах катодолюминесценции кристаллов *с*-BN, синтезированных различными методами [10]. Максимум такого свечения находится обычно в диапазоне энергий квантов 2.9-3.2 эВ ($\lambda = 388-420$ нм) [11]. Вопрос о природе этих центров остается открытым, поскольку их проявление в спектрах катодолюминесценции зависит в большой степени от метода получения *с*-BN. Согласно результатам, полученным в работе [12], катодолюминесценция кубического нитрида бора в этой области спектра может быть вызвана отклонениями от стехиометрической структуры *с*-BN, а именно дефектами типа вакансий либо междоузельных атомов бора (линии около 2.9-3 эВ) или азота (линии около 3.1-3.2 эВ). Отметим, что наблюдаемая на рис. За красная катодолюминесценция, слабо различимая на сине-фиолетовом фоне,



Рис. 3. ЦКЛ изображения микропорошков с-BN (а), c-BN:Tm (б), c-BN:Tb (в) и с-BN:Eu (г). Ширина каждого изображения 2 мм

вероятно, также связана со структурными дефектами кубического нитрида бора, однако их концентрация заметно меньше. Неоднородность распределения интенсивности и цвета катодолюминесценции по поверхности образца свидетельствует о наличии неоднородности по составу либо по структурному совершенству кристаллов *c*-BN.

На рис. 3, б представлено ЦКЛ-изображение активированного микропорошка c-BN:Tm, на котором видна яркая люминесценция преимущественно в синей области спектра. Как известно, ионы Tm³⁺ выступают активаторами фиолетово-синей люминесценции благодаря наличию внутрицентровых переходов с энергиями около 2.6 эВ (${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$) и 3.45 эВ (${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$) [13]. Здесь стоит отметить, что большая ширина запрещенной зоны кубического нитрида бора делает возможным возбуждение как этих, так и более высокоэнергетических состояний ионов Tm³⁺ (в отличие от более узкозонных GaN и SiC), что позволяет ожидать разработку эффективного источника ультрафиолетового излучения на основе *c*-BN:Tm. В этой связи определенным преимуществом трехвалентных ионов тулия является достаточно большая отнесенность соседних энергетических уровней друг от друга, что существенно снижает вероятность соответствующих безызлучательных переходов с участием фононов [13]. Наблюдаемые в то же время на рис. 3,6 области с более слабой интенсивностью КЛ соответствуют, по-видимому, фрагментам структуры неактивированного c-BN, что с учетом низкого содержания примеси РЗЭ в исследуемых образцах (см. разд. 2.1) является вполне допустимым.

ЦКЛ-изображение микропорошка *с*-BN:Tb, демонстрирующее преобладание сине-зеленой люминесценции, представлено на рис. 3, в. Люминесценция ионов Tb³⁺ в видимой области характеризуется обычно зеленым [14] или желто-зеленым цветом [5], а спектр состоит из набора линий, соответствующих внутрицентровым излучательным переходам с первого возбужденного уровня ${}^{5}D_{4}$ на подуровни основного терма ${}^{7}F_{J}$ (J = 0-6) и охватывающих широкий цветовой диапазон от голубого (${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$) до красного (${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{0}$). В то же время наблюдаемая на ЦКЛ-изображении образца *с*-BN:Тb неоднородность в цвете люминесценции обусловлена, по-видимому, наличием определенного распределения преобладающих спектральных линий в излучении от различных кристаллов.

На рис. 3, *г* представлено ЦКЛ-изображение активированного микропорошка *с*-BN:Eu. Красный цвет люминесценции соответствует характерным внутрицентровым переходам ионов Eu³⁺ с эмиссией света в видимой области спектра [5]. Судя по высокой степени однородности полученного изображения по сравнению с представленными на рис. 3, *б*, *в*, можно сделать вывод о более равномерном распределении примеси европия в кубическом нитриде бора либо о ее более высокой концентрации. В целом результаты исследования ЦКЛ микропорошков *c*-BN и *c*-BN:РЗЭ наглядно демонстрируют их способность к свечению во всем видимом диапазоне электромагнитных волн, что подтверждает перспективность таких структур для создания эффективных светоизлучающих устройств.

2.3. Фотолюминесценция

ФЛ-спектры исследуемых микропорошков *с*-BN и с-BN:РЗЭ приведены на рис. 4. Неактивированный микропорошок c-BN характеризуется широкой бесструктурной полосой фотолюминесценции с максимумом около 600 нм (см. рис. 4, а), что соответствует красному или красно-оранжевому цвету. Похожая полоса наблюдалась ранее в спектрах ФЛ образцов с-BN при их возбуждении посредством излучения HeCd-лазера ($\lambda = 325$ нм) [15]. Кроме того, аналогичный широкий фон с максимумом около 650 нм был зарегистрирован в спектрах фотолюминесценции образцов с-BN:РЗЭ при возбуждении посредством излучения Ar-лазера ($\lambda = 488$ нм) [16]. Широкий спектр фотолюминесценции кубического нитрида бора можно объяснить наличием различного рода излучающих дефектов с уровнями энергии в его запрещенной зоне. Данная полоса хорошо соотносится с наличием красной люминесценции на ЦКЛ-снимках (см. рис. 3, а). Механизм возбуждения центров люминесценции с использованием лазерного излучения отличается от рассмотренного выше случая накачки электронным пучком, что объясняет отсутствие заметной синей-фиолетовой составляющей в спектре фотолюминесценции микропорошков c-BN. Отметим, что исследований фотолюминесценции кубического нитрида бора в литературе представлено крайне мало (в отличие от катодолюминесценции), что не позволяет сопоставить наблюдаемый на рис. 4, *а* спектр с конкретными структурными дефектами в *с*-BN.

Спектры фотолюминесценции образцов *с*-BN:P3Э имеют характерную для трехзарядных ионов РЗЭ линейчатую структуру, обусловленную излучательными переходами 4f-электронов, однако для каждой из используемых примесей-активаторов можно выделить свои особенности. Так, фотолюминесценция микропорошка с-BN:Tm характеризуется синим цветом и спектром с единственным максимумом около 440 нм (см. рис. 4, а). Этот пик может быть отнесен к переходу ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, который зачастую доминирует в спектре ФЛ ионов Tm³⁺ [17], а соответствующая энергия излучаемых фотонов находится в интервале 22727-21275 см⁻¹ (440-470 нм) [18]. Не вполне обычной является ширина этого максимума на полувысоте - 38 нм, что примерно вдвое превышает известные из литературы значения [19]. Этот факт можно объяснить как наличием существенной вариации локального окружения ионов Tm³⁺, что влияет на положение и степень расщепления их энергетических уровней, а в конечном счете и на ширину спектра ФЛ, так и вкладом в сигнал фотолюминесценции от дефектов в *с*-BN, образованных при внедрении тулия. В пользу последней гипотезы свидетельствует тот факт, что аналогичная широкая полоса с максимумом около 470 нм наблюдалась в работе [15] в виде фона в спектрах люминесценции микропорошков c-BN:Tm, хотя в спектрах исходных неактивированных образцов *с*-BN она отсутствовала, что соответствует результатам, приведенным на рис. 4, а.

Зеленая фотолюминесценция микропорошка *c*-BN:Tb, напротив, демонстрирует классические относительно узкие спектральные линии, соответствующие хорошо известным излучательным переходам



Рис. 4. Спектры фотолюминесценции микропорошков *c*-BN и *c*-BN:Tm (*a*) и микропорошков *c*-BN:Tb и *c*-BN:Eu (*б*), измеренные при возбуждении излучением N₂-лазера ($\lambda = 337$ нм). Спектральное разрешение составляло не более 1 нм. На вставке: расщепление спектральной линии, соответствующей электронному переходу ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ иона Eu ${}^{3+}$

ионов Tb³⁺: ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ (492 нм), ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ (546 нм), ${}^5D_4
ightarrow {}^7F_4$ (589 hm), ${}^5D_4
ightarrow {}^7F_3$ (625 hm), ${}^5D_4
ightarrow {}^7F_2$ (656 нм), ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (673 нм), ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (683 нм) [5, 19]. В спектре образца *с*-BN:Тb доминирует пик, соответствующий переходу ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ (см. рис. 4, б), что определяет цвет наблюдаемой фотолюминесценции и является характерным как для кубического нитрида бора [16], так и для других активированных тербием материалов [20]. Следует отметить, что наблюдаемые в ФЛ-спектре микропорошка с-BN:Tb линии не содержат какой-либо тонкой структуры, которая наблюдается в ряде случаев, что связано с расщеплением соответствующих термов ионов Tb³⁺ за счет влияния окружающей матрицы [20]. Как известно, в кристаллическом окружении уровни энергии ионов РЗЭ расщепляются за счет полного или частичного снятия (2J+1)-кратного вырождения под действием внешнего поля. Для РЗЭ-ионов с четным числом 4f-электронов (Eu³⁺, Tb³⁺) число наблюдаемых линий для каждого ^{2S+1}L_J мультиплета будет зависеть от симметрии внешнего поля [21]. Согласно общему правилу, чем ниже симметрия внешнего поля, действующего на ион в матрице, тем меньше кратность вырождения образовавшихся после расщепления исходного уровня энергии подуровней и тем более комплексная структура линий будет регистрироваться в спектрах люминесценции. Так как при измерении спектров фотолюминесценции образцов с-BN:Tb не была зафиксирована какая-либо тонкая структура полос, следовательно, ионы Tb³⁺ в матрице *c*-BN находятся преимущественно в положениях с высокой локальной точечной симметрией. Как известно, кристаллы с-BN имеют структуру сфалерита (кубическая сингония) и относятся к точечной группе симметрии $\overline{4}3m$ (T_d в обозначениях Шенфлиса). В структурах такого типа локальная симметрия всех атомов совпадает с точечной группой всего кристалла T_d, являющейся одной из высших среди 32 кристаллографических точечных групп симметрии [22]. Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что ионы Tb³⁺ замещают одно из положений атомов В или N в кристаллах *с*-BN, характеризуемых высокой степенью локальной симметрии.

Наконец, ФЛ-спектры микропорошков *с*-BN:Еи имеют наиболее комплексную среди всех исследуемых образцов *с*-BN:РЗЭ структуру, состоящую из набора расщепленных на различное число компонент линий (см. рис. 4, *б*). В рамках настоящей работы было проведено следующее сопоставление наблюдаемых пиков в спектрах ФЛ и соответствующих им излучательных переходов: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (582 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (590–598 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614–623 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (646–657 нм), ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_5$ (676–679 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (712–716 нм). Люминесценция ионов Eu ${}^{3+}$ в видимом диапазоне длин волн характеризуется обычно наличием линий излучательных переходов только с первого возбужденного уровня ${}^{5}D_{0}$, тогда как переходы с более высоковозбужденных уровней (${}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$) наблюдаются значительно реже за счет короткого времени жизни соответствующих состояний и высокой вероятности безызлучательной релаксации на уровень ${}^{5}D_{0}$ [23, 24]. Тем не менее в ряде случаев (например, Eu³⁺ в GaN) такие переходы могут формировать в ФЛ-спектре линии, интенсивность которых может быть сопоставима с имеющими обычно наибольшую силу осциллятора переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ [23]. Аналогичная ситуация наблюдается и для исследуемых микропорошков *с*-BN:Eu, в спектре которых присутствует сопоставимая по интенсивности с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ полоса в районе 676-679 нм (~ 1.83 эВ), отнесенная нами к переходу ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{5}$. Стоит отметить, что эта линия в спектре ФЛ образцов *с*-BN:Еи наблюдалась и ранее, однако была, по-видимому, ошибочно отнесена к переходу ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ [5, 25]. В то же время согласно теоретическим расчетам для схожих матриц (AlN) и многочисленным экспериментальным наблюдениям энергия такого перехода ионов Eu³⁺ находится в интервале 1.86-1.9 эВ [16, 19, 23, 24], что исключает подобную интерпретацию. Заметим, что слабая люминесценция в районе 675 нм наблюдалась ранее в структурах AlN:Еи и была также отнесена к переходу ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_5$ [24]. Окончательную ясность в этом вопросе, по-видимому, могут дать измерения кинетики затухания люминесценции, так как доказано, что переходы с уровней 5D_1 и 5D_2 характеризуются в 10-100 раз более коротким временем жизни по сравнению с ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ переходами [23].

Аналогично ионам тербия ФЛ-спектр ионов Eu³⁺ также высоко чувствителен к их локальному окружению в кристаллической решетке, что позволяет определять симметрию их расположения. Так, наблюдаемое на рис. 4, б расщепление полос ФЛ, соответствующих переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, указывает на низкую симметрию положения ионов Eu³⁺ в *c*-BN:Eu, не превышающую симметрию точечной группы С_{3v} [26]. Как было отмечено выше, атомы В и N занимают в решетке с-BN позиции с высокой симметрией точечной группы T_d. Это позволяет утверждать, что ионы европия при внедрении в кубический нитрид бора располагаются преимущественно в междоузлиях. Кроме того, стоит обратить внимание на расщепление линии ФЛ, соответствующей переходу ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$: как видно на вставке к рис. 4, б, эта линия состоит из главного и как минимум одного побочного максимумов в районе 578-584 нм. Очевидно, что термы с нулевым полным моментом не могут испытывать расщепления в окружающем кристаллическом поле. Кроме того, известно, что ионы европия характеризуются отсутствием перекрытия соседних мультиплетов, что исключает появление пиков от соседнего ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ перехода в рассматриваемой спектральной области. Все это

позволяет интерпретировать число пиков при расщеплении полосы $\Phi Л$ перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ как число различных центров Eu³⁺ в кубическом нитриде бора, равное в случае исследуемых образцов *c*-BN:Eu минимум двум. Этот результат полностью соответствует выводам, полученным в одной из наших предыдущих работ по исследованию аналогичных микропорошков *c*-BN:Eu методом фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением [27].

Заключение

В рамках настоящей работы были синтезированы как номинально чистые, так и активированные ионами РЗЭ (Tm³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺) микропорошки кубического нитрида бора. Структурные исследования, проведенные с помощью рентгеновской дифрактометрии, выявили преимущественное наличие фазы *с*-BN в исходно синтезированных микропорошках. Элементный анализ активированных с-BN:РЗЭ структур показал наличие примеси РЗЭ на уровне 0.6-0.7 вес. % (0.05 ат. %). На электронно-микроскопических фотографиях с-BN наблюдаются как зерна микропорошка с характерным размером не более 3 мкм, так и отдельные более крупные агломераты. Изображения образцов с-BN и с-BN:РЗЭ, полученные методом ЦКЛ, демонстрируют яркую люминесценцию различных цветов от фиолетового до красного в зависимости от типа используемой примеси-активатора, что указывает на перспективность исследуемых структур для применения в полупроводниковых светоизлучающих устройствах. Огромным преимуществом таких устройств будут являться их технические возможности, определяемые применением кубического нитрида бора их свойства не будут деградировать при нагревании и продолжительной эксплуатации при больших токах и высоких температурах, при работе в сильных электрических полях и в условиях повышенной радиации. Качественный и количественный анализ спектров фотолюминесценции позволил установить принадлежность наблюдаемых линий к соответствующим электронным переходам ионов РЗЭ. При этом для образцов c-BN:Eu зафиксирована яркая полоса с районе 1.83 эВ, отнесенная к переходу ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{5}$, в то время как в литературе зачастую используется ошибочное сопоставление этой линии с переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, характеризуемым более высокой энергией. Наконец, исходя из степени расщепления наблюдаемых пиков ФЛ образцов *c*-BN:Tb и *c*-BN:Eu была качественно определена симметрия окружающего поля и соответствующие вероятные позиции для ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в структуре *c*-BN.

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования НИТУ «МИСиС» за проведенные исследования состава и структуры микропорошков кубического нитрида бора. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности и торговли РФ (ГК 13411.0924800.05.012).

Список литературы

- 1. Chrenko R.M. // Sol. St. Comm. 1974. 14. P. 511.
- Evans D.A., McGlynn A.G., Towlson B.M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. 20. P. 075233.
- Kaneko J.H., Taniguchi T., Kawamura S. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2007. 576. P. 417.
- 4. Корндорф Б.А. Техника высоких давлений в химии. Л.; М., 1952.
- Nakayama A., Taniguchi T., Kubota Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. 87. P. 211913.
- Dou Q.-P., Ma H.-T., Gang J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. 88. P. 154102.
- Ferhat M., Zaoui A., Certier M., Aourag H. // Physica B. 1998. 252. P. 229.
- Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. // Phys. Stat. Sol. (a). 2004. 201. P. 2561.
- Шишонок Е.М., Стидс Дж., Пыск А.В. и др. // Порошковая металлургия 2011. 50. С. 95. (Shishonok E.M., Steeds J.W., Pysk A.V. et al. // Powder Memall. Met. C+. 2012. 50, N 11–12. P. 754.)
- Zhang W.J., Kanda H., Matsumoto S. // Appl. Phys. Lett. 2002. 81. P. 3356.
- 11. Shishonok E.M. // J. Appl. Spectr. 2007. 74. P. 272.
- Shipilo V.B., Lukomskii A.I., Gameza L.M. // J. Appl. Spectr. 1991. 55. P. 980.
- Steckl A.J., Garter M., Lee D.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. 75. P. 2184.
- Amekura H., Eckau A., Carius R., Buchal Ch. // J. Appl. Phys. 1998. 84. P. 3867.
- Shishonok E.M., Trinkler L., Leonchik S.V., Berzinya B. // J. Appl. Spectr. 2008. 75, N 4. P. 567.
- Shishonok E.M., Leonchik S.V., Steeds J.W. // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. 244, N 6. P. 2172.
- Ryba-Romanowski W., Golvab S., Sokólska I. et al. // Appl. Phys. B. 1999. 68. P. 199.
- Pujol M.C., Güell F., Mateos X. et al. // Phys. Rev. B. 2002. 66. P. 144304.
- Liu Q.L., Xu F.F., Tanaka T. // Appl. Phys. Lett. 2002.
 81. P. 3948.
- Engelsen D., Harris P.G., Ireland T.G. et al. // ECS J. Sol. St. Sci. Technol. 2015. 4, N 7, P. R105.
- Binnemans K., Gorller-Walrand C. // J. Rare Earths. 1996. 14, N 3. P. 173.
- 22. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М., 1953.
- Peng H., Lee C.-W., Everitt H.O. et al. // J. Appl. Phys. 2007. 102. P. 073520.
- 24. Gruber J.B., Vetter U., Taniguchi T. et al. // J. Appl. Phys. 2011. **110**. P. 023104.
- 25. Леончик С.В., Короткий А.В. // ФТП. 2013. **47**, № 10. С. 1414. (Leonchik S.V., Karotki A.V. // Semicond. 2013. **47**, N 10. P. 1405.)
- Monteiro T., Boemare C., Soares M.J. et al. // Physica B. 2001. 308-310. P. 22.
- 27. Шишонок Е.М., Леончик С.В., Braud А. и др. // Оптический журнал. 2010. 77, № 12, С. 67. (Shishonok E.M., Leonchik S.V., Braud A. et al. // J. Opt. Technol. 2010. 77, N 12. Р. 788.)

Photo- and cathodoluminescence of cubic boron nitride micropowders activated by Tm, Tb, and Eu rare-earth ions

D. M. Zhigunov^{1,2,a}, O. R. Abdullaev², P. V. Ivannikov³, E. M. Shishonok⁴, S. I. Urbanovich⁵, P. K. Kashkarov^{1,6}

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² JSC «OPTRON», Moscow 105187, Russia.

³Scientific and Production Association «NIITAL», Moscow 124460, Russia.

⁴Belarusian State Technological University, Minsk 220006, Republic of Belarus.

⁵ National University of Science and Technology MISiS, Moscow 119049, Russia.

⁶NRC «Kurchatov Institute», Moscow 123182, Russia.

E-mail: ^a dmzhigunov@physics.msu.ru.

This work is devoted to the production of cubic boron nitride (*c*-BN) micropowders that are activated by ions of rare-earth elements, such as europium (Eu), terbium (Tb), and thulium (Tm), as well as to the study of the structural properties and photo- and cathodoluminescence of these micropowders. The micropowders have been synthesized from a hexagonal boron nitride powder in the presence of a catalyst under pressures of 4–6 GPa at temperatures of 1800–1900 K. The activation of the micropowders by the rareearth elements (REEs) has been carried out by introducing the corresponding REE compounds into synthesis precursor. The efficiency of the introduction of an impurity into the *c*-BN lattice is ~5%. The composition and structure of the samples have been examined using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectrometry. The results obtained during studying *c*-BN, *c*-BN:Tm, *c*-BN:Tb, and *c*-BN:Eu micropowders using color cathodoluminescence clearly demonstrate their ability to emit light in the wide spectral range, which is of interest for developing new light-emitting devices that are intended for operation in corrosive ambient. An analysis of the photoluminescence spectra of *c*-BN:REE micropowders has made it possible to find that the observed spectral bands belong to the corresponding transitions between the energy levels of the REEs, as well as to determine the probable positions of Tb³⁺ and Eu³⁺ ions in the cubic boron nitride lattice.

Keywords: cubic boron nitride, Rare-Earth elements, color cathodoluminescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, photoluminescence, light emitting device.

PACS: 78.55.Cr, 78.55.-m, 78.60.Hk.

Received 25 September 2015.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2016. 71, No. 1. Pp. 97-104.

Сведения об авторах

- 1. Жигунов Денис Михайлович канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-46-81, e-mail: dmzhigunov@physics.msu.ru.
- 2. Абдуллаев Олег Рауфович канд. техн. наук, директор по науке и производству; тел.: (495) 365-58-52, e-mail: abd@optron.ru.
- 3. Иванников Петр Валентинович канд. физ.-мат. наук, вед. инженер; тел.: (495) 784-71-49, e-mail: petr@ccl.msu.su.
- 4. Шишонок Елена Михайловна канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: eshishonok@tut.by.
- 5. Урбанович Стефания Игоревна студентка; e-mail: stefa-1909@yandex.ru.
- 6. Кашкаров Павел Константинович доктор физ.-мат. наук, зав. кафедрой, профессор; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: kashkarov_pk@rrcki.ru.