

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

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

* Государственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь 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 (*c*BN), активированного европием в условиях синтеза под высоким давлением; исследована фотолюминесценция (ФЛ) ионов Eu³⁺, внедренных в кристаллическую решетку *c*BN. Из кинетических исследований ФЛ установлено, что ионы Eu³⁺ располагаются в *c*BN в двух кристаллографических позициях с низкой симметрией кристаллического поля. Отжиг микропорошков *c*BN приводит к увеличению количества кристаллографических позиций Eu³⁺ в *c*BN до четырех, а облучение электронами приводит к росту интенсивности ФЛ ионов Eu³⁺ вследствие энергопереноса с радиационных центров люминесценции *RC*. Установлено, что в оптоэлектронном устройстве УФ электролюминесценция гетероструктуры InGaN/AlGaN/GaN возбуждает красную ФЛ фосфора Eu:*c*BN.

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 (*c*BN), являясь ближайшим аналогом алмаза, обладает наибольшей шириной запрещенной зоны из соединений A₃B₅. Большая ширина запрещенной зоны ($E_g = 6,4$ эВ), возможность введения в *c*BN примесей без их агломерации, ввиду низкого коэффициента диффузии в жесткой кристаллической решетке *c*BN, определяют принципиальную возможность получения светоизлучающего материала на основе *c*BN, активированного различными редкоземельными элементами (РзЭ).

По сравнению с существующими светоизлучающими материалами *c*BN 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 приложением *c*BN в качестве светоизлучающего материала может быть его использование в качестве фосфоров. Готовыми к использованию фосфорами являются микропорошки *c*BN, активированного РзЭ, обладающие термо-, радиационно- и химически стабильной голубой, зеленой, желтой и красной световой эмиссией.

Известно, что внутренние электронные переходы типа *f*–*f* ионов Eu³⁺ 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 *c*BN, активированного РзЭ) существует определенная необходимость в получении световых эмиттеров на основе *c*BN, 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*BN [4, 5], были получены монокристаллы *c*BN, активированного Eu в процессе синтеза под высоким давлением [6]. Обсуждая целесообразность широкого использования технологии получения указанных светоизлучающих материалов на основе *c*BN, следует признать, что, с точки зрения практических приложений, использованные в упомянутых работах технологии являются дорогостоящими. В конкретном упомянутом случае синтез монокристаллов *c*BN проводился в течение 50–80 ч ($P = 5,5$ ГПа, $T = 1770$ К), что требует значительных энергозатрат. Имплантация ионов РзЭ в монокристаллы *c*BN, синтезированные в указанных условиях, – это дополнительная дорогостоящая технология.

Ранее мы сообщали о получении световой эмиссии на *c*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*BN, активированного европием, а также европием в присутствии соактиватора – хрома.

Целью настоящей работы явилось 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*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*BN находился в пределах $c = 40\text{--}50\%$ относительно веса исходной реакционной шихты.

Микропорошки Eu:*c*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*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*BN указывают на их химическую и термическую стойкость.

Рентгенофлуоресцентный микроанализ микропорошков с использованием INCA Energy 350 (выпуск 2008 г.) отдельных зерен микропорошка Eu:*c*BN, синтезированного в присутствии 7 вес.% соединения Eu, оценочно показал присутствие в них европия на уровне менее 0,01 ат.%, однако исследование микропорошков Eu:*c*BN, синтезированных в присутствии меньших концентраций соединения европия, указанным методом реализовать не удалось. Далее в статье мы ссылаемся на образцы *c*BN с указанием содержания соединения европия (вес.%) в реакционной шихте, из которой они синтезировались. Из РДА¹-исследований (ДРОН-3) микропорошков *c*BN, активированного европием, установлен их однофазный состав. Для РДА-исследований активированные РзЭ микропорошки размещались на стеклянных пластинах площадью 2 см². Морфологическое совершенство микропорошков Eu:*c*BN и *c*BN исследовалось методом электронной микроскопии (ЭМ). Фотолюминесценция (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) регистрировались с использованием Nd:YAG- и Не–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 YAG<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*BN, неактивированного (а) и активированного европием (б). Из рисунков видно, что микропорошки отличаются как морфологией, так и размерами зерен. Наличие текстуры в направлении <111>, определяемой по треугольной форме¹ РДА – рентгенодифрактометрический анализ.

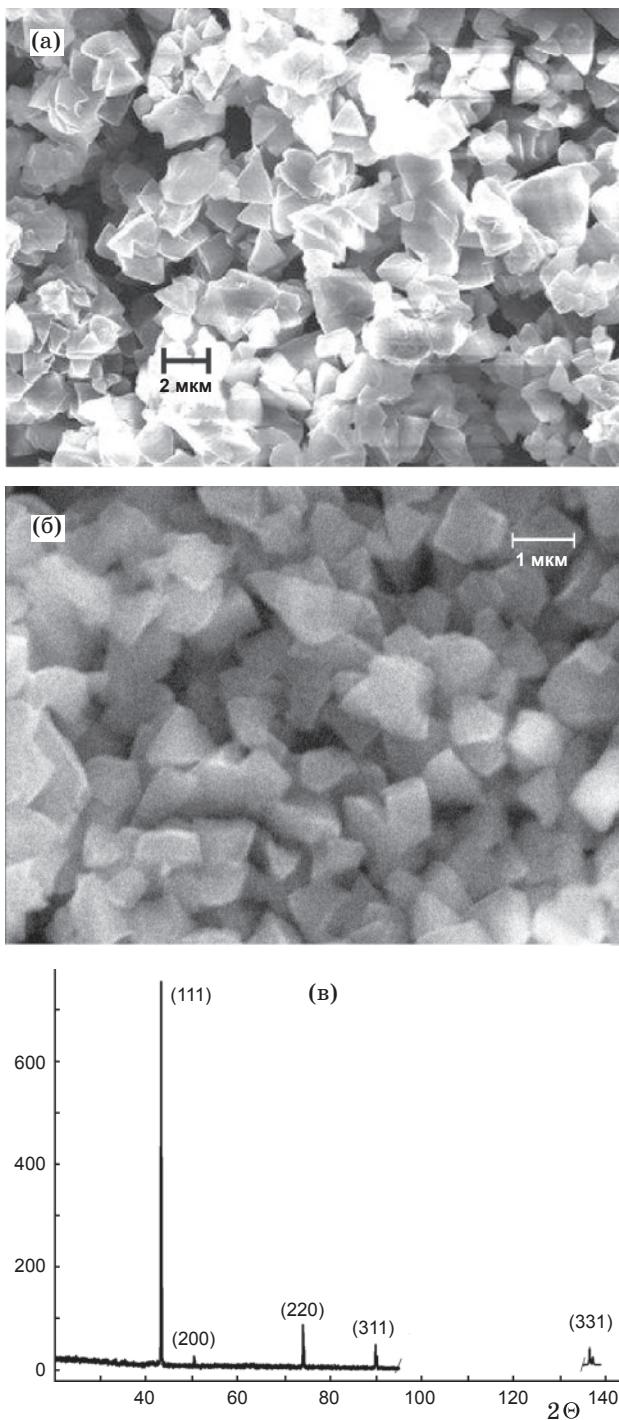


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микропорошков *cBN*, неактивированного (а), активированного европием (7 вес. % соед. Eu) (б) и рентгенодифрактометрический спектр Eu: *cBN* (в).

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 Eu³⁺, 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 Eu³⁺, внедренных в микропорошки Eu: *cBN*. Установлено, что микропорошки *cBN*, активированного Eu, в диапазоне всех концентраций использованного соединения Eu обладают красной фотoluminesценцией в спектральном диапазоне 580–750 нм, непосредственно связанной с излучательными переходами ионов Eu³⁺.

Общий вид спектров ФЛ аналогичен для всех микропорошков Eu: *cBN* и свидетельствует о низкой симметрии кристаллического поля, окружающего ионы Eu³⁺ [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 Eu³⁺ 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

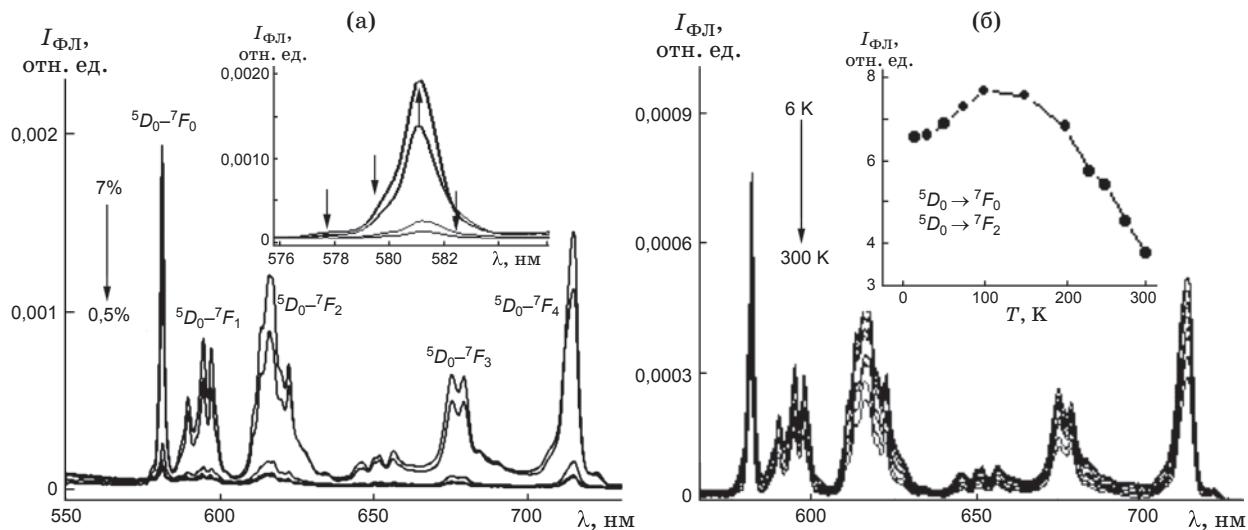


Рис. 2. Спектры ФЛ микропорошков Eu:CBN (0,5–7 вес.% соед. Eu), возбужденной He–Cd-лазером с $\lambda_{\text{изл}} = 325$ нм (а); спектры ФЛ микропорошка Eu:CBN (2 вес.% Eu), зарегистрированные в интервале температур $\Delta T = 6$ –300 К, на вставке – общий вид зависимости интенсивности ФЛ микропорошков Eu:CBN (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:CBN, 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:CBN (2 вес.% соед. Eu), зарегистрированные при различных температурах в области $\Delta T = 6$ –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 $\Delta T = 6$ –300 К, изменяется по нелинейному закону, достигая максимального значения при $T_{\text{изм}} = 100$ К. Фотолюминесцентный 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:CBN (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 cBN [4], зарегистрированной в интервале температур $\Delta T = 7$ –300 К и испытывающей максимум при 125 К. Согласно [4] квадратичная зависимость интенсивности ФЛ от температуры является доказательством присутствия ионов европия в cBN в двух кристаллографических позициях.

Время жизни возбужденного электронного состояния 5D_0 ионов Eu^{3+} , внедренных в микропорошки Eu:CBN, 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:CBN аппроксимируются, как минимум, суперпозицией двух экспонент (рис. 3а), что является следствием размещения ионов Eu^{3+} в кристаллической решетке cBN в двух кристаллографических позициях.

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

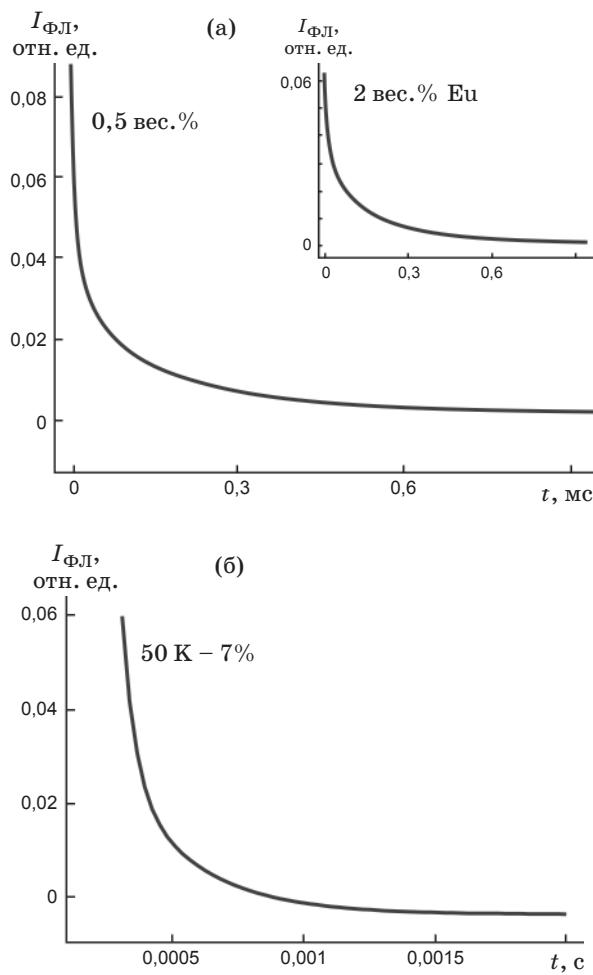


Рис. 3. Кривые затухания ФЛ микропорошка Eu:cBN (0,5 вес.% соед. Eu) при 620 нм и микропорошка Eu:cBN (2 вес. %) – на вставке, $\lambda_{\text{возб}} = 428$ нм, $T = 300$ К (а); кривая затухания ФЛ при 717 нм, $\lambda_{\text{возб}} = 213$ нм, $T = 50$ К (б).

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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) микропо-

рошка $c\text{BN}$, 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 $c\text{BN}$ 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 $t_1 = 0,01\text{--}0,1$ и $t_2 = 0,1\text{--}5$ 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
$\tau_1, \text{мс}$	0,0048	0,0045	0,015	0,05
A_2	0,031	0,031	0,00114	0,087
$\tau_2, \text{мс}$	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 $c\text{BN}$ при “критических температурах” значительно влияет на макро- и микроскопические свойства материала, а отжиг при температуре $T = 870$ К активирует движение вакансий в $c\text{BN}$ [14, 15]. Предполагается, что отжиг именно при этой температуре позволяет изменить геометрию расположения примесных атомов в кристаллической решетке $c\text{BN}$.

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

пературы регистрации ФЛ и была наиболее четко выраженной при $T_{\text{изм}} = 7$ К (рис. 5). Головная линия в спектре микропорошка $\text{Eu}:c\text{BN}_{\text{отж}}$ оказалась расщепленной как минимум на 4 интенсивных компонента (рис. 5б). Это может свидетельствовать о расположении ионов Eu^{3+} в кристаллической решетке микропорошка $\text{Eu}:c\text{BN}_{\text{отж}}$ как минимум в четырех неэквивалентных кристаллографических позициях, заселенности которых ионами количественно близки, в отличие от заселеностей неотожженного микропорошка. Вид спектра в целом свидетельствует о низкой симметрии кристаллических полей, окружающих ионы во всех четырех позициях Eu^{3+} в $c\text{BN}$, а анализируемый спектр является суперпозицией как минимум четырех спектров ионов Eu^{3+} в $c\text{BN}$. Относительный рост интенсивности полосы, соответствующей электронным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ в спектре ФЛ отожженного микропорошка, 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 $c\text{BN}$ по радиационной стойкости превосходит алмаз. С целью исследования радиационной стабильности красной ФЛ $c\text{BN}$, активированного европием, микропорошки $\text{Eu}:c\text{BN}$ 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 микропорошков исследовались с использованием излучения ксеноновой лампы. Сравнительные визуальные наблюдения показали, что с увеличением дозы облучения наблюдается заметное увеличение яркости ФЛ ионов Eu^{3+} в $c\text{BN}$.

На рис. 6а (кривые 1, 2, 3) показаны спектры возбуждения ФЛ с максимумами при 581, 617 и 715 нм ионов Eu^{3+} (микропорошок $\text{Eu}:c\text{BN}$) в виде широких полос, а также спектры возбуждения ФЛ при 581 нм (кривые 4, 5) микропорошка $\text{Eu}:c\text{BN}$, 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 микропорошков 4 и 5 (при 357,5 и 341,3 нм) смешены в высокоэнергетическую область, относительно максимумов (при 377,8 нм)

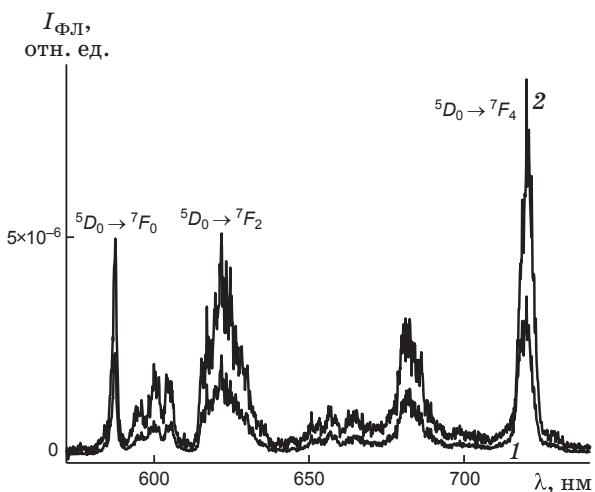


Рис. 4. Спектры ФЛ микропорошка $\text{Eu}:c\text{BN}$ (7 вес.-%), зарегистрированные при импульсном возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 428$ нм при $T = 300$ К с регистрацией через время задержки $t_1 = 0,01\text{--}0,1$ (1) и $t_2 = 0,1\text{--}5$ мс (2).

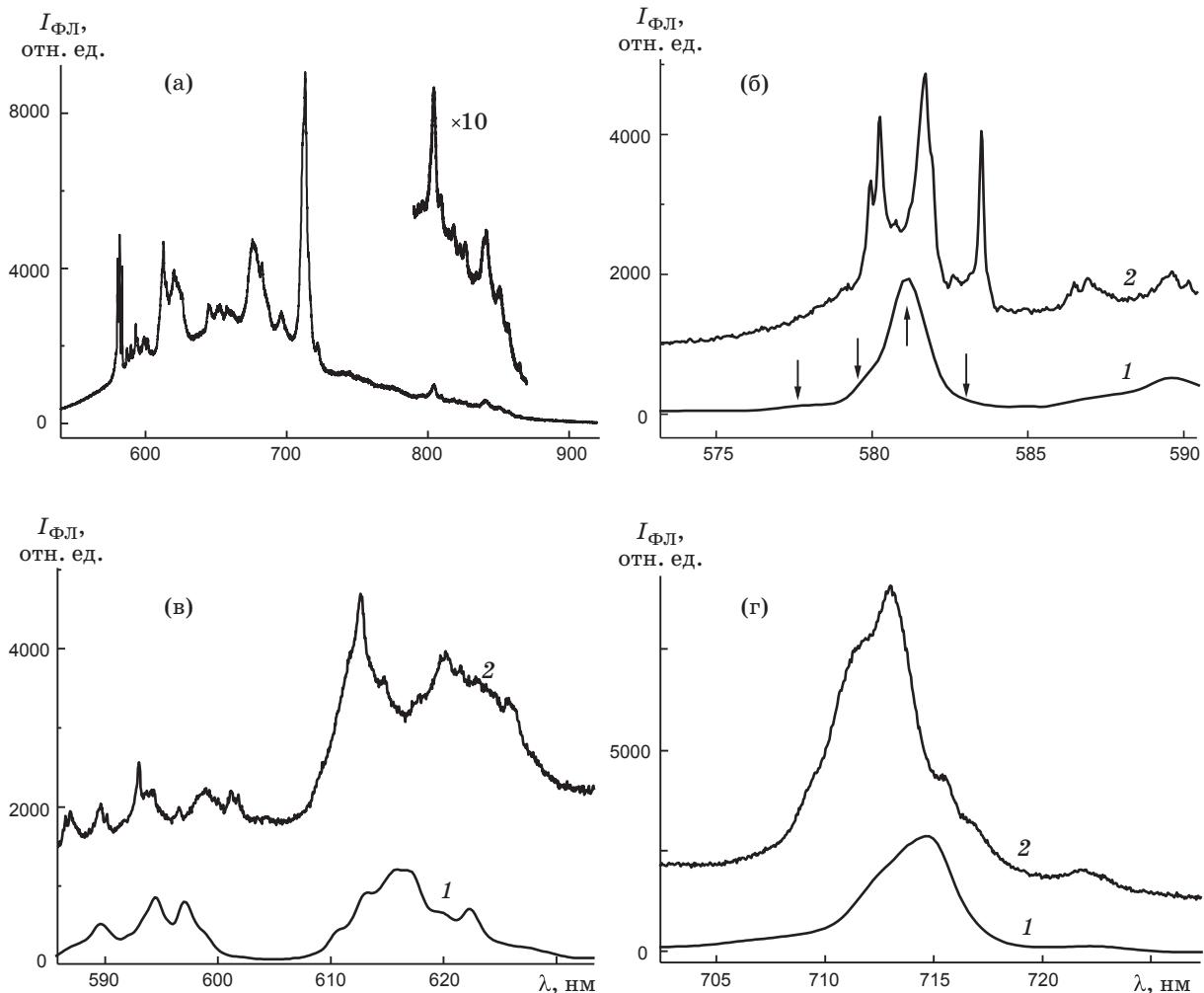


Рис. 5. Спектры ионов Eu^{3+} в области различных электронных переходов, зарегистрированные на микропорошке Eu:cBN, отожженном при $T_{\text{отж}} = 870$ К – 2, в сравнении со спектрами неотожженного микропорошка cBN – 1, $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм, $T_{\text{изм}} = 7$ К. а – ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,4}$, 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 ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) облученного электронами (дозой $4,1 \times 10^{17}$ 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 бесфоновыми линиями (БФЛ) при $RC1 = 543,9$, $RC2 = 576,8$, $RC3 = 667,3$, $RC4 = 667,3$ нм [16]. БФЛ центров регистрируются при понижении температуры измерения уже до $T = 77$ 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 $4,1 \times 10^{17}$ 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. Смещение спектров возбуждения ФЛ с увеличением дозы облучения может свидетельствовать о возрастающем вкладе в процесс энергопереноса центров RC с большей энергией БФЛ.

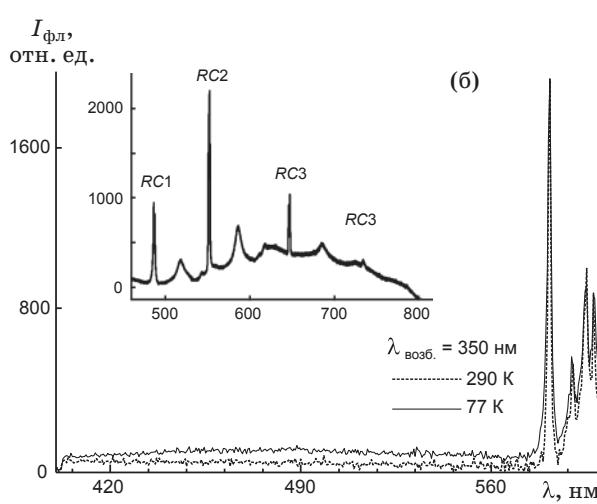
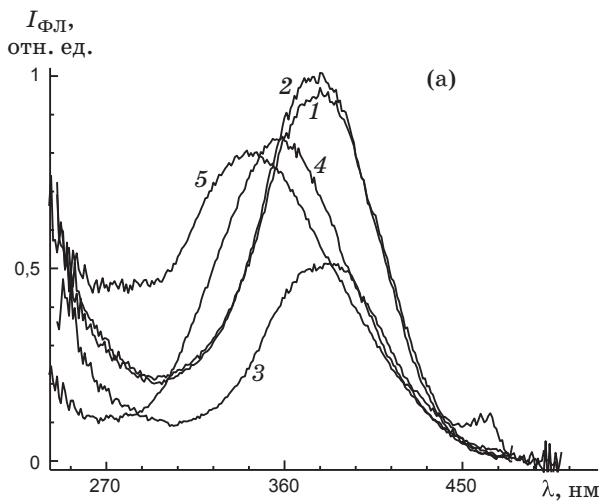


Рис. 6. а – спектры возбуждения ФЛ необлученного микропорошка Eu:cBN (7 вес. %) в максимумах при $\lambda = 581$ нм (1), 617 нм (2), 717 нм (3) и возбуждения ФЛ микропорошка Eu:cBN (7 вес. %) в максимуме при $\lambda = 581$ нм, облученного электронами дозами $D = 2,5 \times 10^{17}$ (4) и $D = 4,1 \times 10^{17}$ см $^{-2}$ (5); б – спектры ФЛ облученного электронами микропорошка Eu:cBN ($D = 4,1 \times 10^{17}$ 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 позволяют осуществить указанное преобразование с большей эффективностью. Обнаружено, что эффективность преобразования УФ излучения в красное возрастает при увеличении тока через гетероструктуру в интервале $J = 18$ –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 – f ионов Eu $^{3+}$.

Температурные и кинетические исследования фотолюминесценции микропорошков

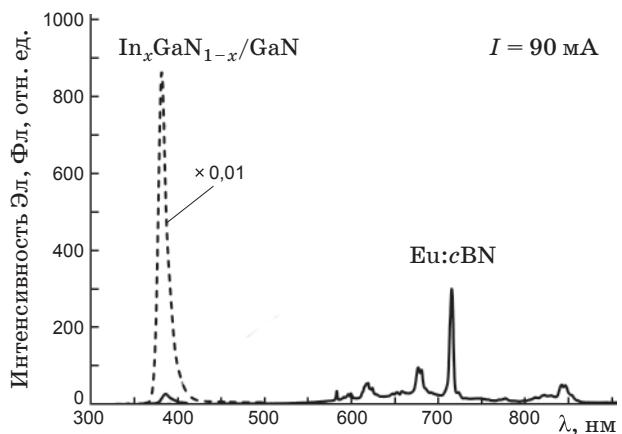


Рис. 7. Спектр УФ электролюминесценции гетероструктуры $\text{In}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$ и ФЛ люминофора Eu:cBN в устройстве типа “светодиод”, измеренные при различных токах через гетероструктуру.

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 ю 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. *Jadwisienczak 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., Hofsass 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. *Шишинок 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. *Шишинок 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., Гайгерова Л.С.* Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.
13. *Sá Ferreira R.A., Nobre S.S., Granadeiro C.M., Nogueirab H.I.S., Carlos L.D., Maltaa O.L.* // *J. Luminescence*. 2006. V. 121. P. 561–567.
14. *Шипило 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. *Шишинок 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.