

Синтез и определение структурных и оптических характеристик микропорошка cBN с ионами Eu^{3+}

© С.В. Леончик[¶], А.В. Короткий

Научно-практический центр Национальной академии наук Белоруссии по материаловедению, 220072 Минск, Белоруссия

(Получена 6 января 2013 г. Принята к печати 10 января 2013 г.)

Синтез микропорошка кубического нитрида бора с ионами Eu^{3+} (cBN:Eu) был проведен в условиях высоких давлений и температур. Структурные, морфологические, химические и оптические характеристики микропорошка cBN:Eu были исследованы с использованием методов рентгеновской дифракции, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, фотолюминесценции и оптического пропускания. Установлено, что значение постоянной решетки для cBN:Eu составляет $\sim 3.615 \text{ \AA}$. Интенсивная люминесценция микропорошка cBN:Eu (красное свечение), зарегистрированная в видимой области спектра в диапазоне от 550 до 750 нм, отнесена к внутрицентровым $4f$ -электронным переходам на ионах Eu^{3+} . Обсуждается возможная природа люминесценции микропорошка cBN:Eu.

1. Введение

На всех этапах развития полупроводниковой оптоэлектроники при создании высокоэффективных светоизлучающих структур значительное внимание уделялось изучению оптических свойств широкозонных полупроводниковых соединений AlN, GaN, BN и др., легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) [1–7]. Кубический нитрид бора (cBN) является наиболее широкозонным материалом из всех известных полупроводников и имеет ширину запрещенной зоны $E_g \approx 6.4 \text{ эВ}$ [8,9]. В дополнение к этому cBN обладает высокой твердостью, близкой к алмазу, термической и химической стабильностью, высокой теплопроводностью, прозрачен в широком диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра и может иметь n - или p -тип электрической проводимости в зависимости от вида легирующей примеси [8–14]. Поэтому разработка технологии легирования этого полупроводникового соединения различными РЗЭ — Gd, Ce, Eu, Tm, Tb, Nd и др. — может способствовать в перспективе созданию светоизлучающих структур и элементов для УФ, видимой и ИК областей спектра. В частности, недавно была экспериментально доказана возможность синтеза при высоких температурах $T \approx 1500^\circ\text{C}$ и давлениях $P \approx 5.5 \text{ ГПа}$ крупных ($\sim 3 \text{ мм}$) монокристаллов cBN, однородно легированных ионами Eu и Tb при добавлении в шихту соединений EuF_3 и TbF_3 и обладающих относительно эффективной люминесценцией при комнатной температуре [15]. Возможность получения люминесценции в видимой области спектра была продемонстрирована при имплантации ионами Eu, Tm, Tb моно- и поликристаллов [16,17] и формировании тонких пленок турбостратного нитрида бора, легированных ионами Eu, Tm, Tb при магнетронном напылении [18–20]. Однако эти исследования ограничены и публикации появляются эпизодически из-за невозможности получения многими экспериментаторами прозрачных монокристаллов cBN с

размерами зерен $\sim 10\text{--}100 \text{ мкм}$, тем более качественных монокристаллов больших размеров $\sim 1 \text{ мм}$ и более.

В данной работе приведены новые данные о структурных параметрах, физико-химических и оптических свойствах микропорошков cBN, полученных при высоких давлениях и температурах с добавлением в шихту соединения $\text{EuF}_3\text{--cBN:Eu}$.

2. Эксперимент

Микропорошки кубического нитрида бора cBN с размерами зерен $\sim 1\text{--}4 \text{ мкм}$ синтезировались на основе микропорошков гексагонального нитрида бора hBN в присутствии катализатора нитрида лития Li_3N . Микропорошки cBN:Eu получались в присутствии hBN, Li_3N и фторида европия EuF_3 , количество которого в шихте варьировалось от 1 до 10 вес.%. Все исходные порошки тщательно перемешивались в смесителе со смещенным центром вращения в течение 60 мин, далее проводилось их прессование в таблетки цилиндрической формы при давлении 0.2 ГПа. Синтез микропорошков cBN и cBN:Eu осуществлялся при давлениях $P \approx 3.5\text{--}4 \text{ ГПа}$ и температурах $T \approx 1800\text{--}2000 \text{ К}$ в течение 20–120 с в контейнерах высокого давления из пиррофиллита с графитовыми нагревателями в аппаратах высокого давления типа „наковальня с лункой“. Полученный композит извлекался из контейнера и подвергался окислительному отжигу совместно в расплаве калиевых и натриевых щелочей и в присутствии нитратов. Отжиг приводил к частичному окислению cBN, и после этого композит обрабатывался в водном растворе соляной кислоты. Выделенные микропорошки cBN и cBN:Eu отмывались от кислоты проточной водой, после чего просушивались.

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Исследование морфологии поверхности и микрорентгеноспектральный анализ химического состава cBN и cBN:Eu проводился на аттестованном сканирующем электронном микроскопе „Mira“ („Tescan“, Чехия) с разреше-

[¶] E-mail: Leonchik@physics.by

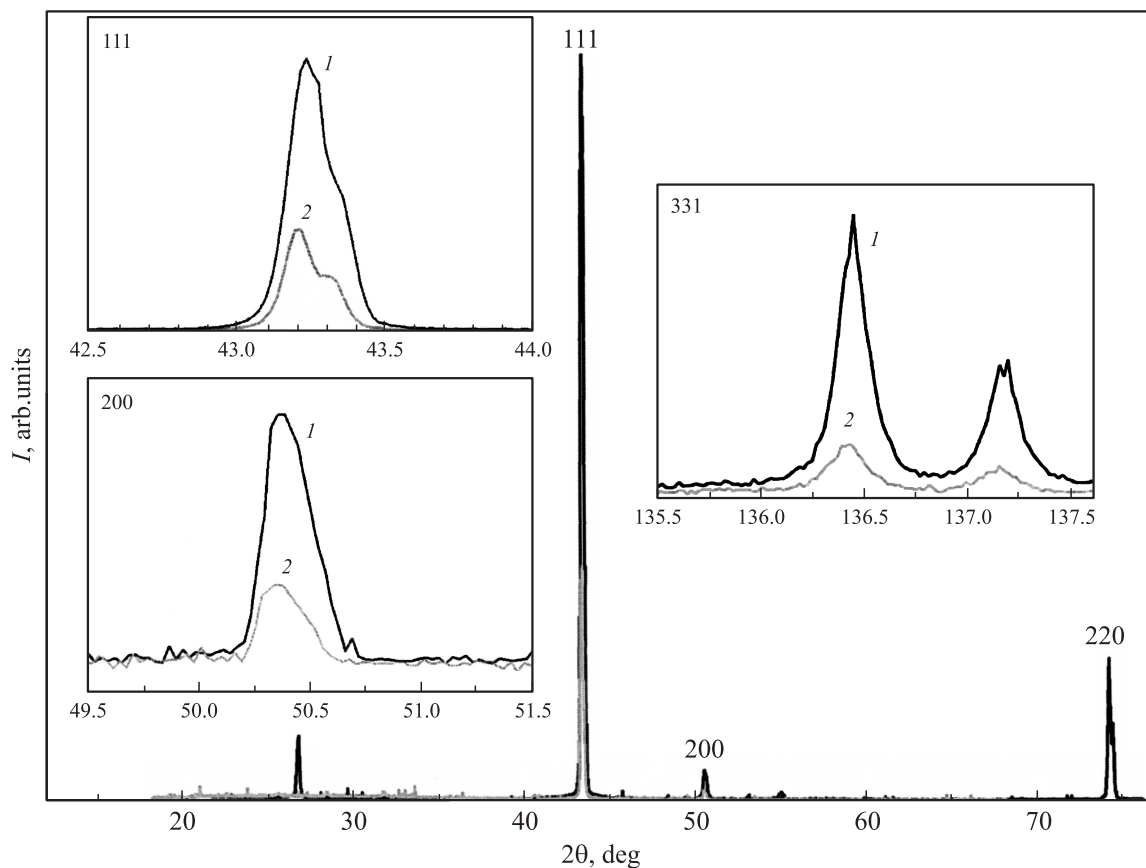


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции микропорошка cBN (кривая 1) и cBN:Eu (кривая 2).

нием 1.7 нм, оснащенном системой рентгеновского микроанализа с энергетической дисперсией „INCA Energy 350“ („Oxford Instruments Analytical“, Великобритания).

Спектры фотолюминесценции регистрировались с использованием монохроматора HRS-2 Jobin-Ivon, оснащенного фотоумножителем R-5108, монохроматора LOT ORIEL с фотоумножителем 830 В, а также дифракционного монохроматора МДР-23 с фотоумножителем R-9110 или R74004-20 в качестве детектора оптических сигналов.

Спектры оптического пропускания регистрировались в спектральном диапазоне 200–3000 нм при комнатной температуре на двулучевом спектрометре Carry500 UV-Vis-NIR. Исследуемые микропорошки cBN:Eu с толщиной слоев ~ 10–80 мкм, располагались между прозрачными во всей спектральной области тонкими ~ 10 мкм полимерными пленками.

3. Результаты и их обсуждение

Регистрация спектров рентгеновской дифракции проводилась для обоих типов микропорошков: cBN и cBN:Eu, синтезированного с добавлением в шихту EuF_3 . Рентгенограммы снимались при комнатной температуре в интервале углов дифракций $2\theta \approx 17\text{--}140^\circ$ в режиме

сканирования с шагом 0.02° и временем накопления сигнала $t = 3$ с. На рис. 1 представлены сравнительные рентгенограммы микропорошков cBN (кривая 1) и cBN:Eu (кривая 2) в области углов $2\theta < 75^\circ$. На рентгенограммах присутствуют рефлексы отражения от плоскостей (111), (200) и (220), характерные для кубической фазы нитрида бора [21,22]. На вставках, показанных в верхней части рис. 1, для сравнения приведены контуры основных дифракционных линий (111), (200) и (331) для микропорошка cBN (кривая 1) и микропорошка cBN:Eu (кривая 2). Проведенный анализ показал, что угловое положение рефлексов отражения в области больших углов дифракции 2θ для обоих типов микропорошков находится в пределах ошибки измерений $\pm 0.03^\circ$. В области углов дифракции $2\theta \approx 25.3^\circ$, $\approx 28.2^\circ$, $\approx 31.5^\circ$ и $\approx 40.4^\circ$ обнаружены дополнительные рефлексы, указывающие на присутствие дополнительных фаз других соединений, предположительно с участием Ca, Fe, Ba, O и Sr, как неконтролируемых примесей в шихте и оснастке аппаратов высокого давления. Отметим, что достоверная идентификация дополнительных фаз, в частности $\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{46}$ ($2\theta \approx 28.2^\circ$), Ca_3FeO ($2\theta \approx 31.5^\circ$), весьма условна, а общее их содержание в микропорошке кубического нитрида бора находится на уровне менее 3 вес%.

Значение параметра кристаллической решетки, определенное с использованием обычного подхода [23] и метода полнопрофильного анализа Ритвелда [24], оказалось одинаковым и составило $a = 3.6150 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ для обоих типов микропорошков. На основании этого можно утверждать, что добавление в реакционную шихту соединения EuF_3 до 10 вес% не препятствует выращиванию микропорошков cBN и не изменяет объема его элементарной ячейки. В крупных монокристаллах $\text{cBN} \sim 3 \text{ мм}$, выращенных при высоких температурах и давлениях с использованием вторичной ионной масс-спектрологии, был установлен предел растворимости ионов Eu , который составил $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ [15]. Эксперименты позволили установить однородный характер распределения ионов Eu^{3+} в кристаллической матрице $\text{cBN}:\text{Eu}$. Из экспериментов по легированию других полупроводников редкоземельными элементами известно, что предел их растворимости относительно невысок и составляет для $\text{Er} \sim 10^{18} \text{ ат/см}^3$ в кремнии [25] и $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ GaAs [26]. С учетом того что число атомов в элементарной ячейке cBN равно 8, координационное число атомов бора и азота равно 4, а определенная в работе [15] концентрация Eu в соединении $\text{cBN}:\text{Eu}$ составляла $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$, можно утверждать, что предел растворимости Eu не превышает $2 \cdot 10^{-5} \text{ ат.}\%$. Безусловно, такие малые концентрации РЗЭ в $\text{cBN}:\text{Eu}$ не могут быть обнаружены с использованием рентгенодифракционных измерений. В соответствии с существующими оценками рентгенодифракционные исследования пригодны для обнаружения дополнительных фаз в исходных материалах при их содержании $\sim 6\text{--}7 \text{ вес}\%$ [27]. Известны также данные по определению фазового состава микропорошков полупроводниковых соединений, указывающие на предел обнаружительной способности рентгенодифракционного метода, соответствующий уровню $\sim 1 \text{ вес}\%$ [28]. Отсутствие дополнительных линий от фаз Eu -содержащих соединений на рентгенограмме микропорошка $\text{cBN}:\text{Eu}$ (рис. 1) указывает на то, что их содержание менее 1 вес%, и рентгенодифракционный метод не может быть использован для подтверждения факта вхождения иона РЗЭ в кристаллическую матрицу cBN .

Результаты исследования микропорошков $\text{cBN}:\text{Eu}$ на сканирующем электронном микроскопе представлены на рис. 2, *a*. Исследовавшиеся порошки имели светло-желтый цвет и размеры зерен $\sim 0.3\text{--}3 \text{ мкм}$. Отметим, что эталонные микропорошки cBN , выращенные без добавления в шихту соединения РЗЭ, были такого же цвета и размера. Из рис. 2, *a* видно, что зерна имеют различную форму, структуру и морфологию поверхности. На поверхности разных зерен можно наблюдать выступы, микротрещины, спеки, микровключения и т.д. Наиболее наглядно это видно из рис. 2, где на снимке в увеличенном масштабе $\sim 2 \text{ мкм}$ показана форма нескольких наиболее крупных зерен. Эксперименты показали, что размеры и форма зерен различны, а распределение включений — микроростов и спеков отдельных мик-

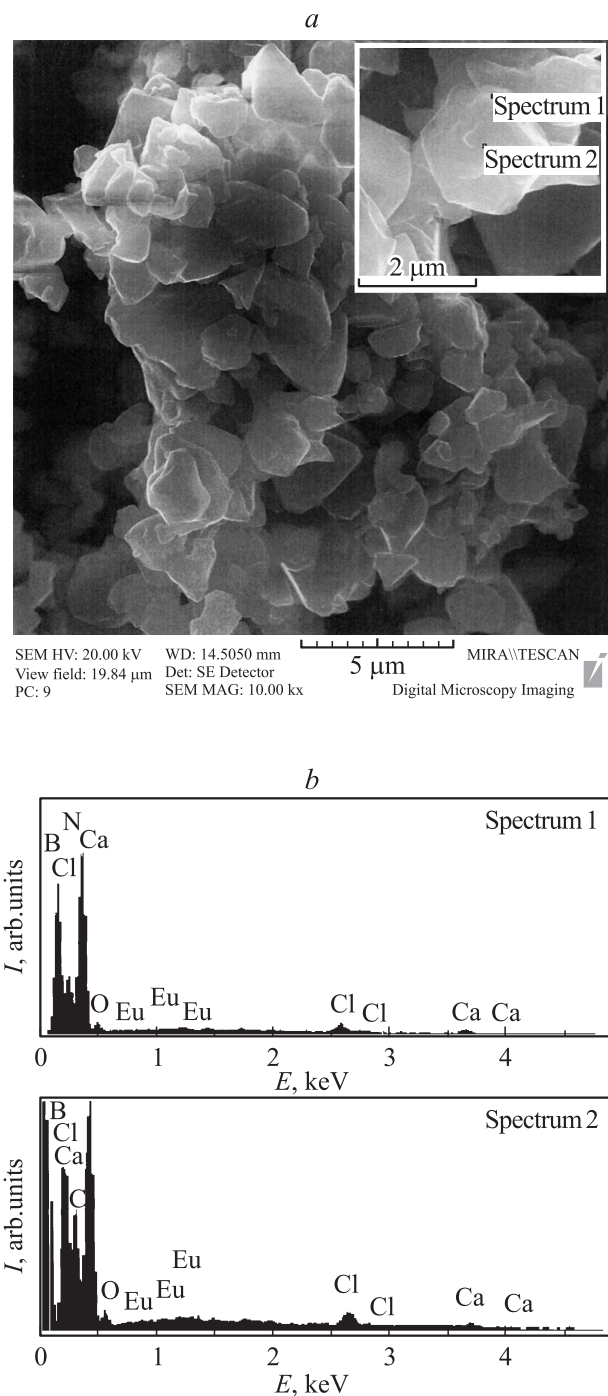


Рис. 2. Форма и размеры зерен микропорошка $\text{cBN}:\text{Eu}$ (*a*) и его химический состав (*b*).

рокристаллитов — хаотично. При добавлении в шихту соединения EuF_3 до 10 вес% заметного влияния на изменение морфологии поверхности и структуру зерен микропорошка $\text{cBN}:\text{Eu}$ не выявлено.

Результаты локального анализа химического состава микропорошков $\text{cBN}:\text{Eu}$, проведенного с использованием энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, представлены на рис. 2, *b*. При проведении такого анализа исследовались до 5–10 наиболее крупных зерен с

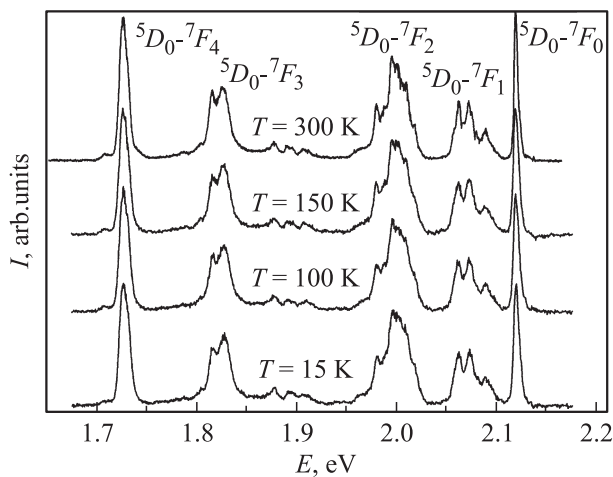


Рис. 3. Зависимость спектров фотолюминесценции от температуры при возбуждении на длине волны $\lambda = 213$ нм.

размерами $\sim 2-3$ мкм в нескольких точках на поверхности каждого из них. Как видно, в спектрах эмиссии рентгеновского излучения в области энергий менее 7.5 кэВ наблюдаются как отдельные характерные пики от различных химических элементов, так и сплошной фон от тормозного рентгеновского излучения. На фоне тормозного излучения в диапазоне энергий 0.5–5 кэВ обнаружены слабоинтенсивные пики от элементов Са и Сl. В области энергий рентгеновского излучения < 0.7 кэВ наблюдались пики, характерные для В, N, С и О. Важно отметить, что интенсивность большинства пиков от неконтролируемых химических примесей или их соединений была сопоставима с интенсивностью тормозного рентгеновского излучения. Это указывает на их малую концентрацию менее 0.5 вес% в исследуемом микропорошке сBN:Eu. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что на поверхности большинства наиболее крупных зерен сBN:Eu формируются Eu-содержащие тонкопленочные образования толщиной $\sim 10-20$ нм, возможно, обусловленные образованием соединений EuB_6 , EuN , EuO или Eu_2O_3 . Эксперименты показали, что точный количественный анализ содержания Са и Сl в микропорошке сBN:Eu невозможен из-за их малой концентрации менее 0.5 вес%, а определение неконтролируемых примесей С и О невозможно из-за непригодности метода микрорентгеноспектрального анализа для элементов с массой, меньшей, чем у натрия, так как ошибка определения концентрации в этом случае может достигать 100%. Проведенные исследования микропорошков сBN:Eu, синтезированных при добавлении соединения EuF_3 в шихту до 10 вес%, показали также невозможность оценки содержания Eu или соединений на его основе из-за их низкой концентрации менее 0.5 вес%.

На рис. 3 представлена температурная зависимость спектров фотолюминесценции микропорошка сBN:Eu, снятая в области энергий фотонов 1.6–2.2 эВ при воз-

буждении на длине волны $\lambda = 213$ нм (пятая гармоника излучения лазера с ионами Nd^{3+}). Как видно, спектры ФЛ характеризуются наличием относительно узкой высокоэнергетичной линии и полос с квазилинейчатой структурой, относящихся к внутрицентровым переходам на ионах $\text{Eu}^{3+} - {}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 0-4$ [15]. Следует отметить, что широкие полосы, соответствующие электронным переходам ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 1-3$ в области энергий, меньших 2.1 эВ, имеют структуру и состоят из нескольких не полностью разрешаемых компонент. Как показали эксперименты, увеличение температуры от 15 до 300 К не приводит к изменению структуры и перераспределению интенсивности отдельных полос. При повышении температуры в ~ 1.5 раза незначительно увеличивается интенсивность ФЛ. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты измерения интенсивности линий ФЛ в зависимости от температуры для наиболее интенсивных оптических переходов ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 0$, $j = 4$,

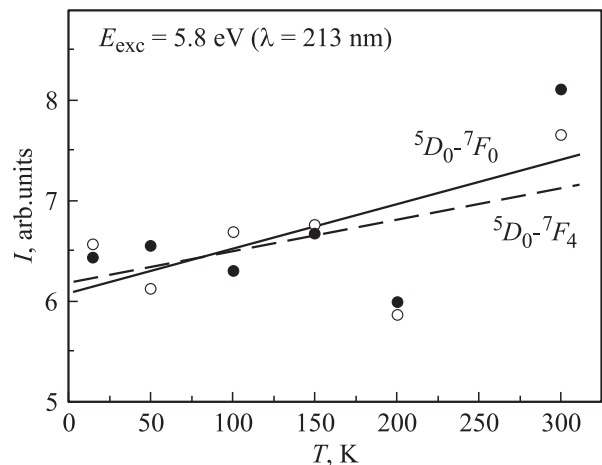


Рис. 4. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от температуры для оптических переходов ${}^5D_0 - {}^7F_j$, $j = 0$ и $j = 4$ при возбуждении на длине волны $\lambda = 213$ нм.

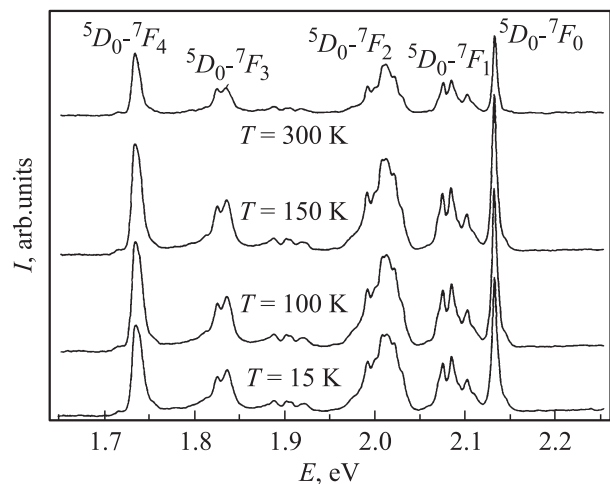


Рис. 5. Зависимость спектров фотолюминесценции от температуры при возбуждении на длине волны $\lambda = 325$ нм.

при возбуждении микропорошков сBN:Eu лазерным излучением на длине волны $\lambda = 213$ нм. Увеличение интенсивности с температурой можно объяснить увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации в микропорошке сBN:Eu.

На рис. 5 приведены данные по измерению спектров ФЛ микропорошка сBN:Eu в зависимости от температуры в диапазоне 15–300 К при возбуждении образцов излучением He–Cd-лазера на длине волны $\lambda = 325$ нм. Сравнительный анализ данных, приведенных на рис. 3 и 5, указывает на сходство спектрального распределения интенсивности люминесценции на ионах Eu^{3+} и подобие тонкой структуры полос для электронных переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 0\text{--}4$.

На рис. 6 представлена зависимость изменения интенсивности линий, соответствующих внутрицентровым электронным переходам ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 0$ и $j = 4$. Как видно, в случае люминесценции микропорошка сBN:Eu в интервале температур от 15 до 120 К наблюдается увеличение интенсивности линий для оптических переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 0$ и $j = 4$, с последующим ее уменьшением в интервале температур 120–300 К. Сравнение относительной интенсивности полос ФЛ для электронных переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 0\text{--}4$ показало, что при возбуждении микропорошка сBN:Eu лазерным излучением на длинах волн 213 и 325 нм наблюдается уменьшение интенсивности полос для длинноволновых переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 3$ и $j = 4$ по отношению к линии основного высокоэнергетичного перехода ${}^5D_0\text{--}{}^7F_0$ для температуры 300 К на 15 и 25% и для температуры 15 К на 35 и 60% соответственно. Для объяснения подобного эффекта нами было проведено исследование спектров оптического пропускания микропорошков исходного сBN и сBN:Eu. На рис. 7 приведены данные по измерению спектров оптического пропускания микропорошков сBN и сBN:Eu в спектральной области 6.2–0.55 эВ (200–2250 нм соответственно). В дополнение к этому, микропорошки сBN:Eu смешивались с микропорошком KBr по стандартной технологии, и измерение проводилось по пропусканию спрессованных таблеток с толщиной $\sim 0.5\text{--}1$ мм. Результаты измерений на обоих типах образцов оказались одинаковыми и соответствующими данным, приведенным на рис. 7 для измерений с полимерными пленками. Как видно, в области энергий ~ 5.93 эВ (~ 210 нм) наблюдается резкий край поглощения, обусловленный непрямыми межзонными переходами в сBN. С увеличением толщины слоев сBN и сBN:Eu наблюдается смещение края пропускания в низкоэнергетичную область спектра до 5.1 эВ (~ 243 нм) и значительное уменьшение пропускания в области 5.9–0.62 эВ. Различия в пропускании в области энергий ~ 5.8 эВ ($\lambda = 213$ нм) и 3.8 эВ ($\lambda = 325$ нм), которые соответствуют длинам волн лазерного излучения, использованного при измерении спектров ФЛ, составляет $\sim 10\text{--}100$ раз. Поэтому оцененное нами различие в коэффициентах поглощения $\alpha \approx 800$ и ≈ 100 см $^{-1}$ лазерного излучения на длинах

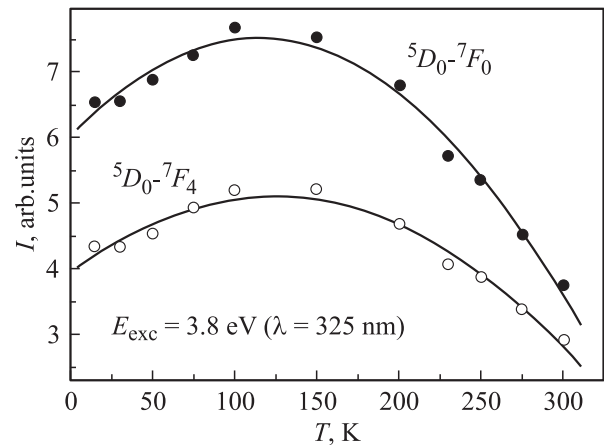


Рис. 6. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от температуры для оптических переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 0$ и $j = 4$ при возбуждении на длине волны $\lambda = 325$ нм.

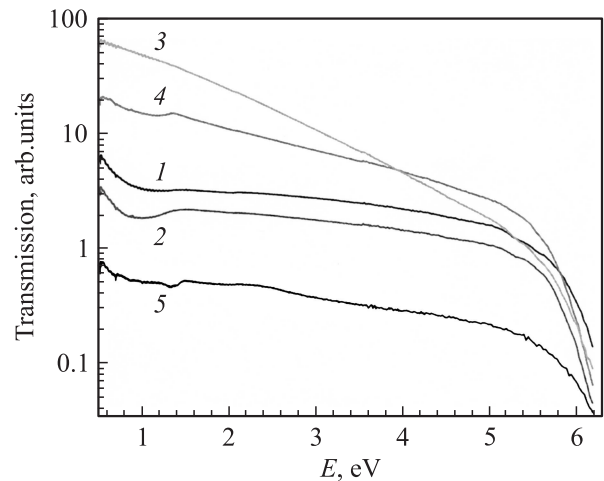


Рис. 7. Спектры оптического пропускания исходного микропорошка сBN и сBN:Eu. 1 — сBN (20 мкм), 2 — сBN (60 мкм), 3 — сBN:Eu (15 мкм), 4 — сBN:Eu (30 мкм), 5 — сBN:Eu (30 мкм).

волн 213 и 325 нм соответственно и связанная с этим разная толщина слоя сBN, с которой регистрируется ФЛ, по нашему мнению, является основной причиной изменения относительной интенсивности полос люминесценции ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 3$ и $j = 4$ при нормировке интенсивности полос к единице относительно основного электронного перехода ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$. Совершенно очевидно, что в нашем случае неоднородность распределения центров люминесценции в микропорошке сBN:Eu, содержащих ионы Eu^{3+} , искажение их электронной структуры из-за наличия локальных напряжений и примесных атомов С, О и других в сBN, а также присутствие дополнительных фаз в виде тонких пленок на поверхности зерен является основной причиной наблюдения перераспределения интенсивности линий для оптических переходов ${}^5D_0\text{--}{}^7F_j$, $j = 3$ и $j = 4$. Из-за разных коэффициентов поглощения

лазерного излучения в области энергий ~ 5.8 и 3.8 эВ в процесс люминесценции вовлекаются центры с ионами Eu^{3+} с различной электронной структурой и процесс передачи энергии при возбуждении соответствующих центров Eu^{3+} и электронных переходов в них с возбужденного состояния на основное будет различен. Тем более в нашем случае при анализе химического состава установлено, что на поверхности отдельных зерен существуют тонкие пленки Eu-содержащих соединений (возможно, Eu_6B , EuN , EuO или Eu_2O_3), и можно ожидать, что электронная структура центров люминесценции с ионами Eu^{3+} будет отличаться. Важно отметить, что нам не удалось зарегистрировать в видимой области спектра полос поглощения, связанных с оптическими переходами в системе уровней ${}^5D_{0-7}F_j$, $j = 0-4$ для микропорошка сBN:Eu, что указывает на относительно невысокую концентрацию оптически активных ионов Eu^{3+} . Известно, что в лазерных стеклах, активированных ионами РЗЭ, полосы поглощения от внутрицентровых переходов на ионах Eu^{3+} регистрируются, как правило, при высоких концентрациях $\sim 10^{18}-10^{20}$ ат/см³ [29].

4. Заключение

При высоких давлениях $\sim 3.5-4$ ГПа и температурах $\sim 1500-1700^\circ\text{C}$ на основе микропорошка гексагонального нитрида бора, катализатора Li_3N и фторида европия EuF_3 получены микропорошки кубического нитрида бора сBN:Eu, содержащего ионы европия в трехзарядном состоянии Eu^{3+} . Определены постоянные решетки, составившие ~ 3.615 Å для сBN:Eu и эталонного сBN, полученного без добавления в шихту соединения EuF_3 . Рентгеноспектральный микроанализ химического состава и морфологии поверхности отдельных монокристаллических зерен позволил выявить неоднородное распределение Eu-содержащих микровключений, а также тонких пленок ~ 10 нм (предположительно Eu_6B или EuN). Обнаруженная относительно интенсивная люминесценция в красной области спектра $\sim 1.6-2.2$ эВ (550–750 нм) отнесена к внутрицентровым электронным переходам на ионах Eu^{3+} . Относительное изменение полос и линий, относящихся к оптическим переходам в системе уровней ионов $\text{Eu}^{3+} {}^5D_{0-7}F_j$, $j = 0-4$ в зависимости от температуры и длины волны возбуждающего лазерного излучения (213 и 325 нм), объясняются особенностями поглощения этого излучения в области прозрачности микропорошка сBN:Eu. Предлагается, что для корректной интерпретации данных ФЛ необходимо учитывать различный характер электронной структуры центров люминесценции с ионами Eu^{3+} , распределенными не только по отдельным микрозернам сBN, но и в тонкопленочных образованиях на их поверхности.

Таким образом, в настоящей работе, в отличие от ранее опубликованных нами данных [30], показано, что квазилинейчатая структура, наблюдаемая в спектральной области $1.6-2.2$ эВ, относящаяся к электронным

переходам ${}^5D_{0-7}F_j$, $j = 0-4$ на ионах Eu^{3+} , представляет собой суперпозицию спектров от ионов Eu^{3+} , находящихся в объеме отдельных зерен микропорошка сBN:Eu и на их поверхности, в виде отдельных Eu-содержащих тонкопленочных образований или включений, а не относится только к объему зерен сBN. Подобные эффекты были обнаружены недавно [31,32] также для микропорошка сBN, содержащего ионы Gd^{3+} и Nd^{3+} . Кроме этого, в настоящей работе показано, что изменение относительной интенсивности полос для электронных переходов ${}^5D_{0-7}F_j$, $j = 0-4$ при возбуждении ФЛ лазерным излучением с разной длиной волны связано прежде всего с их различным коэффициентом поглощения и вовлечением в процесс различных центров люминесценции с ионами Eu^{3+} , а не только разным положением ионов в матрице сBN, как предполагалось ранее.

Список литературы

- [1] A.J. Steckl, J.C. Heikenfeld, D.S. Lee, M.J. Garter, C.C. Baker, Y.Q. Wang, R. Jones. IEEE J. Select. Topics Quant. Electron., **8**, 749 (2002).
- [2] J.B. Gruber. J. Appl. Phys., **92**, 5127 (2002).
- [3] A.J. Kenyon. Progr. Quant. Electron., **26**, 225 (2002).
- [4] J.B. Gruber, U. Vetter, H. Hofsäss, B. Zandi, M.F. Reid. Phys. Rev. B, **70**, 245 108 (2004).
- [5] J.B. Gruber, U. Vetter, H. Hofsäss, B. Zandi, M.F. Reid. Phys. Rev. B, **69**, 195 202 (2004).
- [6] W.M. Jadwisieniczak, H.J. Lozykowski, I. Berishev, A. Bensaoula, I.G. Brown. J. Appl. Phys., **89**, 4384 (2001).
- [7] U. Vetter, P. Reinke, C. Ronning, H. Hofsäss, P. Schaaf, K. Bharuth-Ram, T. Taniguchi. Diam. Rel. Mater., **12** (3–7), 1182 (2003).
- [8] D.A. Evans, A.G. McGlynn, B.M. Towlson, M. Gunn, D. Jones, T.E. Jenkins, R. Winter, N. R.J. Poolton. J. Phys.: Condens. Matter, **20** (7), 075 233 (2008).
- [9] R.M. Chrenko. Sol. St. Commun., **14** (6), 511 (1974).
- [10] R.H. Wentorf, R.C. DeVries, F.P. Bundy. Science, **208**, 873 (1980).
- [11] O. Mishima, K. Era. In: *Electric Refractory Materials*, ed. by Y. Kumashiro (N.Y., Marcell Dekker, Inc., 2002).
- [12] T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa, S. Yamaoka. Appl. Phys. Lett., **62** (6), 576 (1993).
- [13] M.I. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J.C. Chervin, J.M. Besso, G.A. Dubitskii, Ye.Ye. Semenova. Phys. Rev. B, **52** (12), 8854 (1995).
- [14] S.N. Mohammad. Sol. St. Electron., **46** (2), 203 (2002).
- [15] A. Nakayama, T. Taniguchi, Y. Kubota, K. Watanabe, S. Hishita, H. Kanda. Appl. Phys. Lett., **87** (21), 211 913 (2005).
- [16] U. Vetter, H. Hofsäss, T. Taniguchi. Appl. Phys. Lett., **84** (21), 4286 (2004).
- [17] U. Vetter, T. Taniguchi, U. Wahl, J. Correia, A. Müller, C. Ronning, H. Hofsäss, M. Dietrich. MRS Proc., **744**, 555 (2002).
- [18] Q.L. Liu, F.F. Xu, T. Tanaka. Appl. Phys. Lett., **81** (21), 3948 (2002).
- [19] Q.L. Liu, G.H. Yu, Y. Jiang. Chinese Phys. B, **18** (3), 1266 (2009).

- [20] Q.L. Liu, F.X. Zhang, T. Tanaka, T. Aizawa. Appl. Phys. Lett., **81** (1), 34 (2002).
- [21] A.V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavski. J. Appl. Cryst., **28**, 540 (1995).
- [22] А.В. Курдюмов, В.Б. Зелявский, С.Н. Громыко. Порошковая металлургия, **5–6**, 100 (1998).
- [23] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (М., Металлургия, 1982).
- [24] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B, **192**, 55 (1993).
- [25] D.J. Eaglesham, J. Michel, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poate, J.L. Benton, A. Polman, Y.-H. Xie, L.C. Kimerling. Appl. Phys. Lett., **58** (24), 2797 (1991).
- [26] A. Taguchi, M. Kawashima, K. Takahei, Y. Horikoshi. Appl. Phys. Lett., **63** (8), 1074 (1993).
- [27] J.A. Aitken, G.M. Tsoi, L.E. Wenger, S.L. Brock. Chem. Matter., **19**, 5272 (2007).
- [28] I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlet, L.M.D. Cranswick, T. Lwin. J. Appl. Cryst., **34**, 409 (2001).
- [29] Е.М. Шишонок, С.В. Леончик, J.W. Steeds. Неорг. матер., **44** (5), 565 (2008).
- [30] А.А. Каминский. *Лазерные кристаллы* (М., Наука, 1975).
- [31] С.В. Леончик, А.В. Короткий. ЖПС, **79** (4), 610 (2012).
- [32] С.В. Леончик, А.В. Короткий, С.Ф. Паршутич, А.В. Пыск. ЖПС, **79** (5), 755 (2012).

Редактор Т.А. Полянская

Synthesis and determination of structural and optical characteristics of cBN micropowder with ions Eu^{3+}

S.V. Leonchik, A.V. Karotki

Scientific-Practical Materials Research Centre
of National Academy of Science of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

Abstract The synthesis of cubic boron nitride micropowder with Eu^{3+} ions (cBN:Eu) has been performed under high pressure and high temperature. The structural, morphological, chemical and optical characteristics of cBN:Eu are investigated using X-ray diffraction, X-ray spectral microanalysis with energy dispersion, photoluminescence and optical transmission methods. The value of lattice parameter is determined as $a \approx 3.615 \text{ \AA}$ for cBN:Eu micropowder. The strong intense red luminescence of cBN:Eu micropowder detected in the range from 550 to 750 nm is attributed to intra $4f$ -electronic transitions of Eu^{3+} ions. The possible nature of cBN:Eu luminescence is discussed.