

На правах рукописи

А.Хинайш

ХИНАЙШ Ахмед Махер Ахмед

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Вайнштейн Илья Александрович

Официальные оппоненты: **Арбузов Валерий Иванович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет информационных
технологий, механики и оптики», профессор кафедры
оптоинформационных технологий и материалов;
Полисадова Елена Федоровна,
кандидат физико-математических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», доцент
кафедры лазерной и световой техники

Ведущая организация – ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Иркутск

Защита состоится «18» ноября 2016 года в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=261718>

Автореферат разослан «10» октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Гексагональный нитрид бора (h -BN) является широкозонным материалом с графитоподобной структурой, который может существовать в разнообразных морфологических формах (микро- и наноразмерные монокристаллы, порошок, листы, ленты, тубулярные массивы и т. д.). Известно, что энергетическая щель h -BN может варьироваться в пределах от 3.5 до 6.5 эВ в зависимости от способа синтеза, примесного состава, условий последующей обработки, турбостратности и др., что делает его перспективным объектом для оптоэлектронных, люминесцентных и дозиметрических технологий, в том числе при создании эмиттерных и детекторных сред в области излучения УФ- и видимого диапазонов. Множество структурных типов, разнообразие собственных точечных нарушений в сочетании с варьируемой нестехиометрией, низкий порог образования примесных дефектов с набором нескольких зарядовых состояний, изменение в широких пределах индекса графитизации представляют собой большой комплекс взаимосвязанных факторов, которые влияют на оптические и люминесцентные свойства гексагонального нитрида бора. В этой связи для выяснения механизмов излучательной и безызлучательной релаксации возбуждений в h -BN необходимо решить целый ряд фундаментальных задач физики конденсированного состояния.

За последние 10 лет исследовательский интерес к структурам на основе h -BN вырос благодаря тому, что он стабилен в 2D-форме и является бинарным аналогом графена. Тем не менее к настоящему времени известно недостаточно работ, посвященных изучению термостимулированных особенностей в процессах люминесценции гексагонального нитрида бора. Кроме того, имеется очень мало данных о спектральном составе термолюминесценции и обоснованной идентификации соответствующих ловушек в h -BN. Такая информация позволит определить микропараметры и возможную структуру энергетических уровней в запрещенной зоне, которые обусловлены дефектами различной природы и связаны с активными центрами захвата и рекомбинации носителей заряда.

Таким образом, учитывая известные результаты исследований оптических свойств широкого круга структур на основе гексагонального нитрида бора различной размерности и примесного состава, можно сформулировать вопросы, которые остаются нерешенными: недостаточно изучены фундаментальные за-

кономерности и спектрально-кинетические характеристики процессов термостимулированной люминесценции с участием электронных и дырочных уровней в запрещенной зоне собственной и примесной природы; окончательно не сформулированы согласованные зонные модели для качественного и количественного описания механизмов поведения метастабильных уровней захвата и рекомбинации носителей заряда в процессах термостимулированного свечения. Изучение указанных проблем является актуальной задачей физики конденсированного состояния, поскольку позволит расширить имеющиеся представления о роли дефектов кристаллической решетки в формировании оптических и люминесцентных свойств широкозонных нитридных материалов. Полученные данные будут полезны также с точки зрения практического использования, так как помогут обосновать оптимизацию режимов для существующих методик направленного синтеза гексагонального нитрида бора с заданной структурой энергетических уровней в запрещенной зоне и улучшенными оптико-люминесцентными характеристиками.

С учетом состояния научных исследований закономерностей термостимулированных процессов в люминесценции гексагонального нитрида бора были сформулированы цель и задачи настоящей диссертационной работы.

Цель и задачи исследования. Анализ температурных зависимостей и спектрально-кинетических характеристик люминесценции ультрадисперсных порошков гексагонального нитрида бора при различных видах возбуждения, а также количественная оценка энергетических параметров оптически активных дефектных центров собственной и примесной природы.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи изучения наноструктурированных порошков h-BN:

- 1) исследовать оптические и люминесцентные свойства при катодо- и фотовозбуждении, выполнить оценку ширины запрещенной зоны E_g ;
- 2) проанализировать спектральный состав и особенности кинетики термостимулированной люминесценции после воздействия УФ-излучением в диапазоне 6.2–3.5 эВ;
- 3) оценить энергетические параметры центров свечения и захвата, ответственных за формирование ТЛ-отклика после УФ-возбуждения;
- 4) изучить закономерности процессов температурного тушения фотолюминесценции в УФ- и видимой областях спектра в диапазоне RT–800 К.

Научная новизна. В настоящей работе большинство экспериментальных результатов анализа термолюминесцентных зависимостей было получено впервые.

1. С использованием современных методов спектрально-разрешенной термолюминесценции определены основные эмиссионные полосы, характеризующие ТЛ отклик гексагонального нитрида бора после УФ-воздействия в диапазоне температур RT–800 К. Измерены спектры УФ-возбуждения ТЛ и проанализированы их особенности, связанные с собственными и примесными дефектными центрами.

2. Показано, что активными люминесцирующими центрами в наноструктурированных порошках h-BN при протекании процессов термостимулированного свечения являются технологические примеси кислорода и углерода, а также собственные дефектные центры на основе азотных вакансий. Выполнена комплексная идентификация связи выделенных полос эмиссии и возбуждения с конкретными точечными дефектами.

3. Впервые для наноструктурированных порошков гексагонального нитрида бора, подвергнутых воздействию УФ-излучения, получены количественные данные о параметрах кинетики ТЛ-процессов и энергии активации центров захвата носителей заряда.

4. Впервые температурные зависимости ФЛ в диапазоне RT–800 К для мезографитных порошков гексагонального нитрида бора количественно проанализированы в рамках формализмов Мотта и Стрита, которые реализуются в твердых телах с различным типом преобладающего атомного разупорядочения. Получены оценки энергии активации безызлучательных каналов релаксации возбуждений в предположении доминирования внешних термоактивационных механизмов температурного тушения ФЛ.

Теоретическая и практическая значимость. Гексагональный нитрид бора, прежде всего в 2D-форме и в наноструктурированном состоянии, имеет хорошие перспективы для применения в качестве функциональной среды новых элементов опто- и наноэлектроники. Результаты исследований оптико-люминесцентных свойств указанных объектов, представленные в диссертационной работе, имеют несомненную практическую ценность для разработки режимов направленного синтеза наноструктур на основе h-BN с заданными эмиссионными характеристиками.

Полученные результаты о влиянии точечных структурных нарушений и о высокотемпературных особенностях люминесцентной активности h-BN могут быть использованы для дальнейших систематических исследований в области получения, легирования и изучения свойств неуглеродных слоистых наноструктур.

Методология и методы исследования. Объектом изучения в настоящей диссертационной работе являлись ультрадисперсные порошки гексагонального нитрида бора. Для образцов был выполнен комплекс экспериментальных исследований на основе взаимодополняющих методик оптической, термо-, катодо- и фотолюминесцентной спектроскопии. Анализ процессов возбуждения и эмиссии термолюминесценции с необходимым спектральным разрешением позволил получить новые данные об энергетической структуре центров захвата в запрещенной зоне и оценить кинетические параметры термостимулированных механизмов свечения в порошках h-BN.

Защищаемые положения:

1. Термолюминесцентный отклик в диапазоне 300–400 К наноструктурированных порошков h-BN с шириной запрещенной зоны $E_g > 5.4$ эВ формируется ловушками с энергией активации $E_a = 0.6...0.8$ эВ, которые обусловлены центрами на основе азотных вакансий и активно заполняются при комнатной температуре под воздействием монохроматического УФ-излучения.

2. В спектральном составе термолюминесценции наноструктурированных порошков h-BN доминируют полосы свечения в диапазоне 3.0–3.9 эВ, обусловленные рекомбинационными процессами с участием энергетических уровней дырочных центров углерода внутри запрещенной зоны.

3. Процессы температурного тушения фотолюминесценции 3.0–3.9 эВ в диапазоне RT–800 К в мезографитных наноструктурированных порошках h-BN протекают по внешнему термоактивационному механизму с одним или двумя каналами безызлучательной релаксации возбуждений, для которых характерны значения энергии активации $E_q = 0.25$ и 0.8 эВ.

Степень достоверности и апробация результатов. Защищаемые научные положения и выводы базируются на результатах проведенных экспериментов и выполненных расчетов, достоверность которых была обеспечена использованием комплекса апробированных спектроскопических методик и аттестованного оборудования по экспериментальному изучению спектров диффузного

отражения, катодо-, фото-, термолюминесценции в конденсированных средах, применением компьютерных программ статистической обработки полученных массивов данных, анализом погрешностей измерений.

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: 17-th International Conference on Solid State Dosimetry (Recife, Brazil, 2013); XIV и XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14, СПФКС-15, Екатеринбург, 2013, 2014); 12-th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM, Canterbury, England, 2014); I, II и III Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2014, 2015 и 2016); 9-th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR, Tartu, Estonia, 2015); 5-th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical (5-th IWASOM, Gdańsk, Poland, 2015); 11-th International Conference on Nuclear Sciences and Applications (ESNSA-11, Hurgada, Egypt, 2016).

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института УрФУ и в лабораториях Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» при поддержке Программы повышения конкурентоспособности УрФУ среди ведущих мировых университетов и Программы развития УрФУ (подзадача «Проведение научных исследований аспирантами и магистрантами»).

Публикации. Результаты исследований изложены в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов кандидатских диссертаций, 2 статьях в сборниках и материалах конференций, 10 тезисах докладов международных и российских научных конференций.

Личный вклад автора. Для измерений 3D-зависимостей спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции в диссертации использовался оригинальный экспериментальный комплекс, разработанный доц. кафедры физических методов и приборов контроля качества ФТИ, ст. науч. сотр. НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» УрФУ, канд. физ.-мат. наук А. С. Вохминцевым. Аттестация образцов с использованием Рамановской спектроскопии выполнена ст. науч. сотр. Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

канд. техн. наук Э. Г. Вовкотруб. Рентгеноструктурный анализ проведен доц. кафедры теоретической физики и прикладной математики ФТИ УрФУ, канд. физ.-мат. наук А. В. Чукиным. Часть исследований нанопорошка h-BN (Hongwu Intl. Ltd., Гонконг) методом растровой электронной микроскопии выполнены совместно с доц. кафедры термообработки и физики металлов ИММт УрФУ, канд. техн. наук М. С. Карабаналовым.

Определение цели и задач диссертационной работы, обоснование природы центров наблюдаемого свечения, формулировка выводов и защищаемых положений выполнены совместно с научным руководителем. Автором проведены все оптические и люминесцентные измерения с последующей обработкой и анализом результатов эксперимента, расчет кинетических параметров и интерпретация полученных данных.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем – 119 страниц текста, включая 46 рисунков, 20 таблиц и список литературы, содержащий 119 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В первой главе приведены известные параметры для гексагональной, кубической и ромбоэдрической кристаллических решеток BN, проанализированы основные физико-химические свойства. С использованием независимых научных источников систематизированы данные по основным типам дефектов собственной и примесной природы, ответственных за люминесцентные характеристики гексагонального нитрида бора. Проанализированы результаты работ, посвященных исследованию оптических свойств методами абсорбционной спектроскопии, катодо-, термо- и фотолюминесценции нитрида бора в различных структурных состояниях (керамика, пленки, монокристаллы, порошки, наноструктуры) и при воздействии различными видами излучений.

На основе проведенного литературного обзора определены задачи исследований, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

Во второй главе представлены характеристики исследуемых образцов ультрадисперсных порошков гексагонального нитрида бора. Одним из объектов

был выбран микропорошок h-BN (далее везде образец П1), синтезированный с использованием плазмохимических технологий – plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD. Образец был предоставлен кафедрой редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ (проф. В. В. Карташов). Концентрация основных примесей О и С в порошке не превышала 3 вес. %, частицы представляли собой агломераты со средним размером около 20 мкм, которые состояли из хлопьев толщиной не более 120 нм.

В работе исследовались также образцы (далее везде образец П2) нанодисперсного порошка h-BN (Hongwu International Group Ltd., Гонконг). По данным производителя, в порошке содержится 99.8 % частиц h-BN размером 80–120 нм. Указанная фракция получена путем физического измельчения. Порошок считается номинально чистым, примеси специальным образом не вводились. По данным анализа химического состава концентрация основных примесей углерода и кислорода не превышает 0.5 вес. %.

Аттестация исследуемых образцов проводилась методами Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Спектры комбинационного рассеяния были получены на микроскопе-спектрометре Renishaw 1000 (Англия). Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре XPert PRO MPD фирмы Panalytical (Нидерланды). По результатам анализа дифрактограмм показано, что для исследуемых порошков BN характерна пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$ (гексагональная форма). Параметры кристаллической решетки: $a = 2.502(3) \text{ \AA}$ и $c = 6.72(2) \text{ \AA}$, размер ОКР – 150 \AA . Выполнена оценка индексов графитизации: $GI = 19$ для образца П1, $GI = 9$ для образца П2, то есть оба порошка являются мезографитными. При этом на основании значений индекса графитизации сделано заключение, что порошок П1 характеризуется более высокой степенью атомного разупорядочения.

В главе также приведены схемы и основные параметры работы используемых экспериментальных установок. Описаны методики проведенных исследований. Указан спектральный диапазон, в котором были проведены измерения параметров диффузного отражения. Приведены технические характеристики оборудования для исследования КЛ и ФЛ. Рассмотрены способы получения спектрально-температурных зависимостей. Описаны условия регистрации спектров свечения и возбуждения термо- и фотолюминесценции.

В работе приведена обобщенная схема методов проведения измерений,

режимов облучения и регистрации люминесценции. Представлен формализм для количественного анализа параметров спектральных и температурных экспериментальных зависимостей. Рассмотрены функции для аппроксимации экспериментальных данных ТЛ, ФЛ и КЛ. Приведены расчетные методы анализа кинетических характеристик наблюдаемой люминесценции. Для оценки значений параметров наблюдаемых термоактивационных процессов использовалось уравнение кинетики общего порядка

$$I(T) = s'' \cdot n_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \left[1 + (b-1) \cdot \frac{s''}{r} \cdot \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \theta}\right) d\theta\right]^{\frac{b}{b-1}}, \quad (1)$$

где s'' – эффективный частотный фактор, с^{-1} ; n_o – начальная концентрация захваченных носителей заряда на ловушках, м^{-3} ; E_a – энергия активации, эВ; k_B – постоянная Больцмана, эВ/К; b – порядок кинетики; r – скорость линейного нагрева, К/с; T_o – начальная температура, К.

Представлено соотношение Мотта для аппроксимации кривых температурного тушения ФЛ, наблюдаемого в исследуемых материалах:

$$I(T) = I_o \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^n \left[p_{mi} \cdot \exp\left(\frac{E_{qi}}{k_B T}\right) \right]\right]^{-1}, \quad (2)$$

где I_o – интенсивность при $T \rightarrow 0$ К, о.е.; p_{mi} и E_{qi} – предэкспоненциальный множитель и энергия активации тушения (эВ) i -го независимого канала релаксации, соответственно.

Для описания оптических свойств порошков h-BN спектры диффузного отражения были проанализированы на основе функции Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (3)$$

где R – коэффициент диффузного отражения; α – коэффициент поглощения, см^{-1} .

Оценка ширины запрещенной зоны E_g проводилась в рамках известного формализма для зависимости коэффициента поглощения в области фундаментального края для прямых разрешенных переходов:

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4)$$

где $h\nu$ – энергия фотонов, эВ.

В завершении по итогам выполненных работ сформулированы основные выводы по главе 2.

Третья глава посвящена исследованию оптических и люминесцентных свойств порошков гексагонального нитрида бора. Анализируются параметры спектров диффузного отражения, катодо- и фотолюминесценции образцов. Проводится сравнение результатов с известными данными для различных структурных модификаций исследуемого материала.

Анализ спектров диффузного отражения проводился с использованием известного выражения (3). Было показано, что полученные в работе и взятые из литературы зависимости находятся в хорошем соответствии друг с другом. Пик поглощения, наблюдаемый в области 290–310 нм (4.00–4.28 эВ), согласно литературным данным, обусловлен наличием примесного углерода в исследуемых образцах.

Для оценки ширины запрещенной зоны исследуемых образцов экспериментальные значения $F(R)$ были построены в координатах Тауца (см. выражение (4) и рисунок 1). Видно, что в обоих случаях можно выделить четко выраженный линейный участок. Установлено, что ширина запрещенной зоны для порошка П2 составляет $E_g = 5.41$ эВ, для порошка П1 – $E_g = 5.51$ эВ. Полученные значения вполне согласуются с результатами многих независимых работ, где $E_g = 3.6...7.1$ эВ.

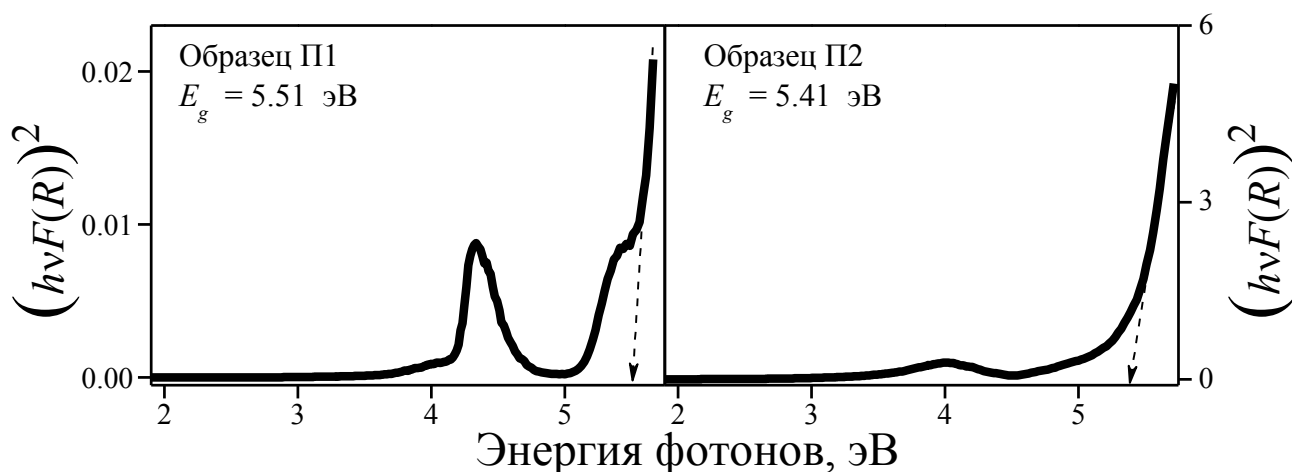


Рисунок 1 – Оценка ширины запрещенной зоны по спектрам диффузного отражения

По результатам измерения спектров катодолюминесценции обнаружено, что полученные зависимости представляют собой одиночный бесструктурный пик с максимумом при 440–445 нм. При этом для одних и тех же условий интенсивность свечения КЛ в образцах П1 превосходит интенсивность свечения в образцах П2 примерно в 4 раза. Этот факт вполне соотносится с более высоким

содержанием примесей в порошке П1, которые выступают в качестве люминесцирующих центров.

В рамках количественного анализа обнаружено, что все зарегистрированные спектры КЛ с высокой точностью ($R^2 = 0.997$) могут быть описаны одной компонентой гауссовой формы. В случае с образцом П1 $E_M = 2.82$ эВ (440 нм) и $\omega_E = 0.85$ эВ. Для порошка П2 – $E_M = 2.83$ (438 нм) и $\omega_E = 0.77$ эВ. Согласно результатам независимых работ обсуждаемое свечение в основном связывают с наличием в кристаллической решетке азотных вакансий V_N либо с примесным кислородом O_N .

Для исследуемых порошков были получены также трехмерные зависимости ФЛ в координатах «интенсивность – длина волны возбуждения λ_b – длина волны эмиссии λ_e ». В обоих случаях зависимости имеют неэлементарный характер, с несколькими выраженными пиками (см. рисунок 2).

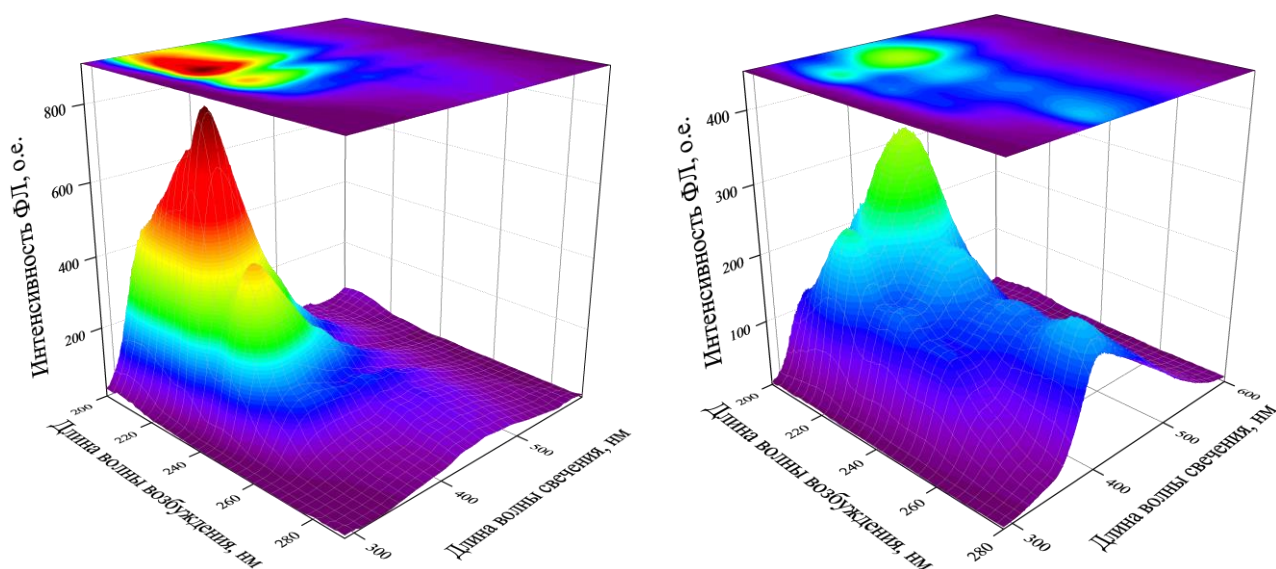


Рисунок 2 – Спектры ФЛ: слева – П1; справа – П2

Показано, что для спектров возбуждения ФЛ характерны два пика с максимумами $\lambda_b = 219$ нм (5.66 эВ) и 235 нм (5.28 эВ) и небольшие перегибы в областях 249 (4.98 эВ) и 267 нм (4.64 эВ). В случае с порошком П2 спектры возбуждения ФЛ имеют аналогичный вид. В соответствующих сечениях можно выделить 4 пика с максимумами λ_b : 215 (5.77 эВ), 234 (5.30 эВ), 250 (4.96 эВ) и 270 нм (4.59 эВ). Далее были изучены спектры свечения, соответствующие указанным пикам.

В рамках количественного анализа все спектры свечения были описаны суперпозицией нескольких компонент гауссовой формы. Как показал расчет,

для порошков П1 и П2 h-BN характерны в основном 3 полосы свечения. При возбуждении П1 светом с $E_B = 5.66, 5.28$ и 4.98 эВ в спектрах выделяются пики $3.12, 3.46$ и 3.70 эВ с полушириной $0.88, 0.55$ и 0.39 эВ соответственно. При облучении образцов П2 фотонами с $E_B = 4.96, 5.30$ и 5.77 эВ для люминесценции характерны полосы при $E_M = 3.10$ и 3.70 эВ и $\omega_E = 0.80$ и 0.47 эВ. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с оценками для порошков П1. Также анализ показал, что при возбуждении ФЛ светом $E_B = 4.59$ эВ в спектрах свечения можно выделить полосу с $E_M = (2.93 \pm 0.05)$ эВ и $\omega_E = (0.77 \pm 0.05)$ эВ.

Таблица 1 – Анализ спектральных параметров люминесценции в h-BN

№	Компонента				Вид	Литература*			
	Образец П1		Образец П2			Полоса, эВ	Вид	Структура	Дефект
	E_M , эВ	ω_E , эВ	E_M , эВ	ω_E , эВ					
I	–	–	2.93	0.77	ФЛ	2.90– 3.00	КЛ ФЛ	нанопластины, нанопленки	V_N O_N
	2.82	0.85	2.83	0.77	КЛ				
	2.94	0.74	3.00	0.81	ТЛ				
II	3.05– 3.19	0.86– 0.92	3.06– 3.14	0.75– 0.87	ФЛ	3.11– 3.26	КЛ ФЛ РЛ	нанопластины, BCNO, нанотрубки, наноленты, наночастицы	V_N O_N V_B С
	3.14	0.60	–	–	ТЛ				
III	3.27– 3.37	0.46– 0.52	–	–	ТЛ	3.30– 3.33	КЛ	нанотрубки	V_N V_B
	3.45– 3.46	0.52– 0.58	–	–	ФЛ				
IV	3.69– 3.70	0.37– 0.41	3.67– 3.74	0.46– 0.57	ФЛ	3.64– 3.85	ФЛ КЛ	наночастицы, нанотрубки, нанопластины, нанопленки, монокристаллы, пленки	V_N 2- V_N 3- V_N O_N С
	–	–	3.89	0.39	ТЛ				

*Литературные ссылки представлены в тексте диссертационной работы.

Идентификация полос свечения, выделенных в экспериментальных спектрах КЛ и ФЛ, проводилась в рамках сравнительного анализа с известными данными независимых исследований. Показано, что полученные значения спектральных параметров регистрировались для разных структурных модификаций h-BN при различных видах возбуждения свечения, см. таблицу 1.

По итогам проведенных работ в конце главы 3 сформулированы выводы.

Четвертая глава посвящена анализу и количественной оценке спектрально-кинетических параметров процессов, протекающих в порошках нитрида бора после воздействия фотонами УФ-диапазона.

Анализ интенсивности температурных зависимостей спектров возбуждения люминесценции (см. рисунок 3) показал, что для порошков П2 характерна интенсивная ТЛ в диапазоне RT–430 К. Максимум наиболее эффективного возбуждения ТЛ наблюдается при $\lambda_{\text{в}} = 230$ нм (5.39 эВ). Данное спектральное положение практически совпадает с оценкой $E_g = 5.41$ эВ, выполненной в третьей главе. Можно заключить, что разделенные при межзонном возбуждении заряды захватываются ловушками, максимум высвечивания которых составляет $T_m = 353$ К. В этом же температурном интервале 350–355 К наблюдается пик с меньшей интенсивностью, возникающий в результате облучения образца фотонами $\lambda_{\text{в}} = 300$ нм (4.13 эВ). Указанное значение согласуется с максимумом 313 нм (3.96 эВ) полосы поглощения на рисунке 1. Для порошков П1 h-BN регистрируются две широких полосы возбуждения ТЛ с $\lambda_{\text{в}} = 260$ нм (4.77 эВ) и 245 нм (5.06 эВ), которые связаны с температурными пиками $T_m = 340$ и 540 К соответственно. Для вышеуказанных максимумов были построены и проанализированы соответствующие температурные и спектральные сечения рассматриваемых трехмерных зависимостей.

При анализе спектров возбуждения ТЛ (см. рисунок 4) установлено, что полученные кривые могут быть количественно описаны суперпозицией нескольких элементарных компонент гауссовой формы. Параметры аппроксимации приведены в таблице 2. Отметим, что в спектрах для образцов П1 и П2 имеется общая компонента I. При этом все выделенные компоненты совпадают с полосами возбуждения ФЛ (см. таблицу 2).

Кривые термолюминесценции h-BN в зависимости от полосы регистрации свечения приведены в виде трехмерных характеристик на рисунке 5. Видно, что в исследуемом спектральном диапазоне для порошков П1 характерны два широких пика: в диапазоне температур от 300 до 400 К максимум наблюдается при $\lambda_{\text{э}} = 390$ нм и $T_m = 350$ К, в диапазоне от 400 до 750 К – $\lambda_{\text{э}} = 380$ нм и $T_m = 540$ –560 К. Для порошков П2 получаемые зависимости имеют более простой вид. Для данного случая характерен один ярко выраженный максимум при $T_m = 345$ К, который высвечивается в полосе $\lambda_{\text{э}} = 430$ нм.

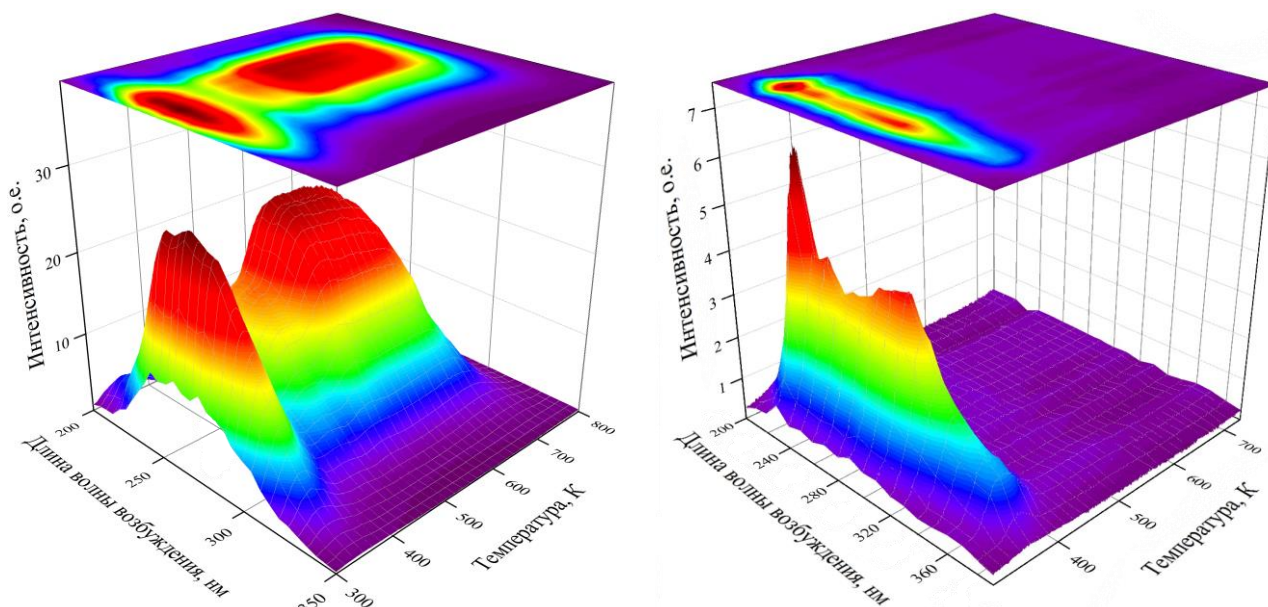


Рисунок 3 – Спектры возбуждения ТЛ: слева – П1; справа – П2

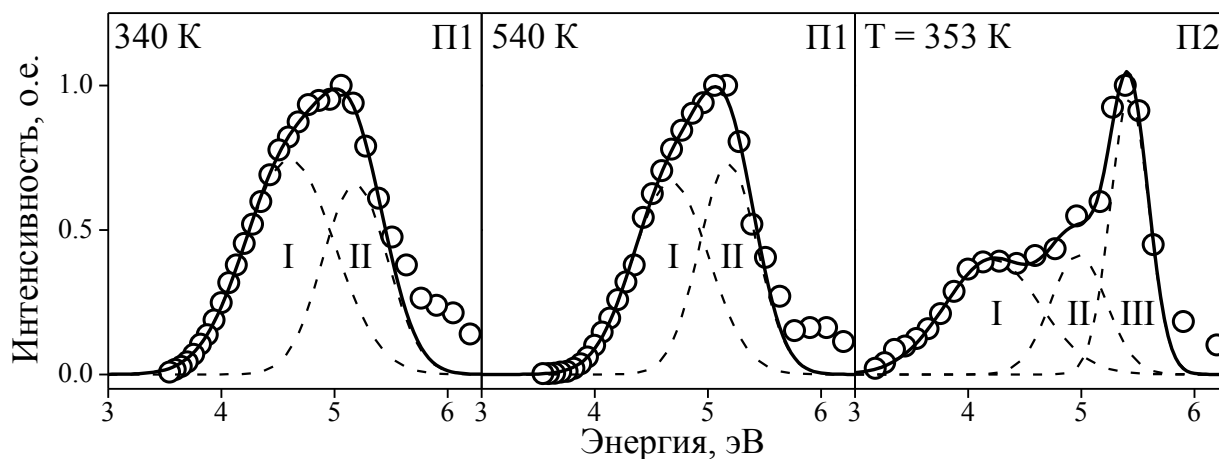


Рисунок 4 – Аппроксимация спектров возбуждения ТЛ

Таблица 2 – Спектральные параметры возбуждения фото- и термолюминесценции

Компонента	Параметр	ФЛ		ТЛ		
		П1	П2	П1		
		300 К	300 К	340 К	540 К	353 К
I	E_M , эВ	4.64	4.59	4.60	4.67	4.22
	ω_E , эВ	–	–	0.94	0.79	0.98
II	E_M , эВ	4.98	4.96	–	–	4.97
	ω_E , эВ	–	–	–	–	0.58
III	E_M , эВ	5.28	5.30	5.18	5.18	–
	ω_E , эВ	–	–	0.68	0.60	–
IV	E_M , эВ	5.66	5.77	–	–	5.43
	ω_E , эВ	–	–	–	–	0.40

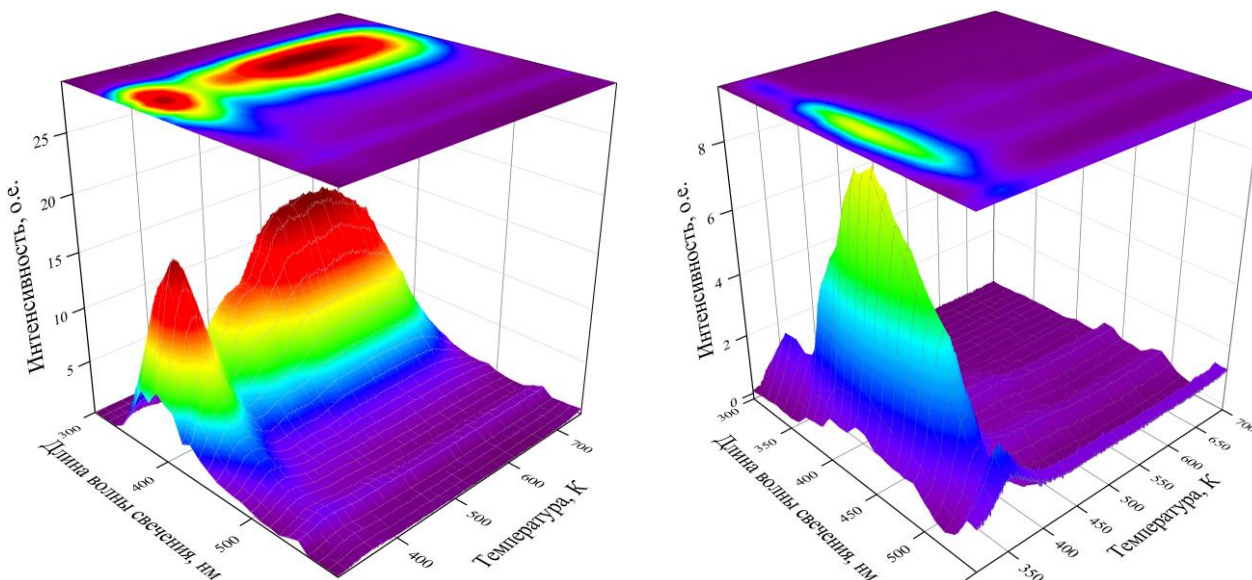


Рисунок 5 – Спектры свечения ТЛ: слева – П1; справа – П2

Для количественной оценки параметров ТЛ в соответствующих максимумах были проанализированы спектральные и температурные сечения полученных трехмерных зависимостей. На рисунке 6 представлены нормированные на максимум спектры эмиссии. Анализ показал, что полученные кривые могут быть аппроксимированы двумя элементарными компонентами гауссовой формы. Параметры аппроксимации приведены в таблице 1.

Обнаружено, что при температуре 345 К в спектрах свечения ТЛ обоих образцов может быть выделена полоса с $(E_M; \omega_E) = (3.00 \pm 0.10 \text{ эВ}; 0.75 \pm 0.05 \text{ эВ})$. В П2 она является доминирующей. Второй пик хорошо описывается полосой $(3.89 \pm 0.10 \text{ эВ}; 0.39 \pm 0.10 \text{ эВ})$. При увеличении температуры интенсивность свечения ТЛ в образце П2 уменьшается, при этом форма зависимостей не меняется.

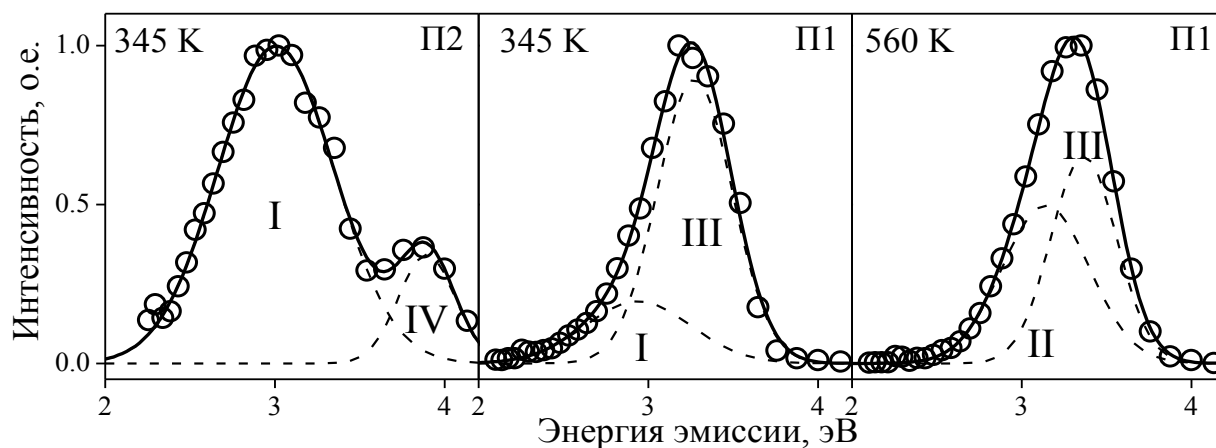


Рисунок 6 – Аппроксимация спектров свечения ТЛ

При анализе процессов термолюминесценции в порошке П1 показано, что при температурах 345 и 560 К зависимости имеют похожую форму и по интенсивности свечения мало различаются. При температуре 345 К в спектрах ТЛ наблюдаются две полосы – $(E_M; \omega_E) = (2.94 \pm 0.10 \text{ эВ}; 0.75 \pm 0.05 \text{ эВ})$ и $(3.27 \pm 0.04 \text{ эВ}; 0.52 \pm 0.04 \text{ эВ})$. При нагреве образцов до 560 К параметры пиков меняются незначительно. Параметры всех спектральных ТЛ компонент приведены в таблице 1.

На основании полученных результатов и анализа литературных источников, сделаны выводы, что наблюдаемые при фото- и термолюминесценции процессы рекомбинационного свечения обусловлены дефектами собственной и примесной природы: V_N , O_N и C_N . При этом азотные вакансии могут существовать в кристаллической структуре в виде одно- (V_{N1}) и трехборных (V_{N3}) модификаций. Указанные дефекты и O_N формируют вблизи дна зоны проводимости энергетические уровни захвата электронов. В свою очередь примесные атомы углерода C_N являются дырочными центрами, которые формируют основной люминесцентный ТЛ отклик порошков.

Численный анализ полученных ТЛ-кривых осуществлялся с использованием уравнения (1). С учетом сложной формы зависимостей для П1 расчеты проводились только для диапазона 300–400 К, в котором расположен низкотемпературный ТЛ-пик. Установлено, что для обоих порошков все полученные ТЛ-кривые могут быть аппроксимированы с высокой степенью точности одним широким пиком. Расчетные величины кинетических параметров для ловушки, ответственной за этот пик, приведены ниже в таблице 3. Полученные значения энергии активации $E_a = 0.6–0.8$ согласуются с данными по термической глубине для одноборного центра на основе азотной вакансии в h-BN, для которого ранее (Katzir, 1975) были сделаны независимые оценки $E_a = 0.7$ эВ. При этом порядок кинетики $b > 2.50$ свидетельствует о возможной неоднородности пика и наличии конкурирующих процессов в механизмах наблюдаемой ТЛ.

В рамках анализа и подтверждения полученных закономерностей ТЛ и ФЛ были исследованы температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции. Спектры свечения ФЛ порошка П1 при различных температурах представлены на рисунке 7. Видно, что при нагреве образца интенсивность све-

Таблица 3 – Параметры кинетики термолюминесценции

Параметр	Образец П1	Образец П2
Возбуждение		
T_M, K	338–340	353–357
$E_a, эВ$	0.56–0.62	0.77–0.82
s, c^{-1}	$(0.22...1.84) \cdot 10^8$	$(1.0...6.26) \cdot 10^{10}$
b	> 2.5	
Свечение		
T_M, K	345	348
$E_a, эВ$	0.52	0.93
s, c^{-1}	$2.9 \cdot 10^6$	$7.2 \cdot 10^{12}$
b	> 2.5	

чения убывает, при этом положение максимума практически не меняется. Для спектров ФЛ, полученных при комнатной температуре, характерны энергия максимума $E_M = 3.56 \pm 0.03$ эВ и полуширина $\omega_E = 0.68 \pm 0.02$ эВ. Указанное свечение, согласно литературным данным, приписывается излучательным процессам с участием кислород-связанных комплексов.

Анализ спектров свечения ФЛ, полученных при различных температурах порошка П1, показал, что они могут быть представлены в виде суперпозиции двух полос гауссовой формы с $E_M = 3.18$ и 3.59 эВ. Пример подобного разложения на компоненты приведен на рисунке 7. Дальнейшие исследования процессов тушения ФЛ были проведены в указанных спектральных областях в режимах нагрева и охлаждения. При варьировании режимов регистрации наблюдалось различие кривых тушения, обусловленное конкурирующими процессами захвата носителей заряда в системе ловушек в исследуемом диапазоне температур. При измерении люминесценции в ходе нагрева наряду с повышением вклада безызлучательных переходов происходит термостимулированное высвечивание ловушек, заполненных в ходе регистрации ФЛ при более низких температурах. Описанное поведение свидетельствует о доминировании внешних механизмов температурного тушения в исследуемых порошках.

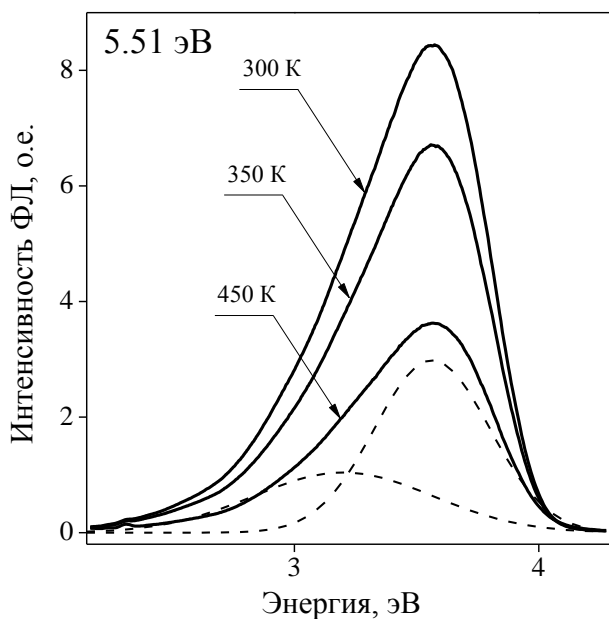


Рисунок 7 – Спектры свечения ФЛ при различных температурах для П1

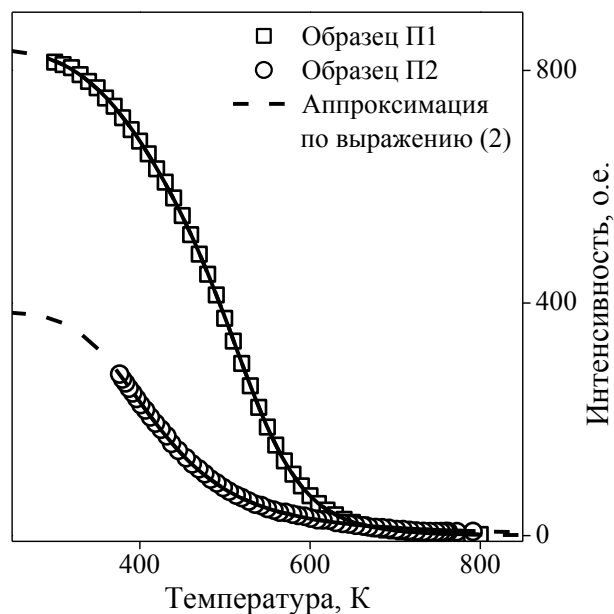


Рисунок 8 – Кривые температурного тушения ФЛ в образцах h-BN

На рисунке 8 показаны результаты измерений в режиме охлаждения образцов П1 и П2. Обнаружено, что интенсивность ФЛ уменьшается при увеличении температуры и падает до фоновых значений при 800 К. Для наглядного сравнения и проведения анализа температурные зависимости интенсивности ФЛ в образцах П1 и П2 были построены в аррениусовых координатах (см. рисунок 9). Для образца П1 на температурной зависимости можно выделить два линейных участка, которым соответствуют энергии активации E_{q1} и E_{q2} . Подобное поведение свидетельствует о наличии, по крайней мере, двух активационных механизмов в процессах тушения люминесценции исследуемого порошка. Действительно, кислород-связанные и углеродные комплексы, азотные вакансии формируют многоуровневую энергетическую структуру электронных состояний в запрещенной зоне h-BN. При этом различные соотношения между вероятностями излучательных и безызлучательных переходов обеспечивают наблюдаемое рекомбинационное свечение со сложной зависимостью интенсивности от температуры.

Для образца П2 зависимости $I(T)$, построенные в аррениусовых координатах (см. рисунок 9), демонстрируют один линейный участок во всем температурном диапазоне, которому соответствует энергия активации E_q . Можно сделать заключение, что в отличие от порошка П1 в образце П2 имеет место один безызлучательный канал с активационным механизмом тушения.

Количественный анализ наблюдаемых температурных зависимостей и оценка энергий активации были проведены в рамках соотношения Мотта (2) с соответствующим количеством i каналов релаксации (штриховые линии на рисунке 8). В результате выполненной аппроксимации для образца П1 ($i = 2$) рассчитаны значения $E_{q1} = 0.23$ и $E_{q2} = 0.84$ эВ. Для П2 кривая тушения хорошо описывается с параметрами $i = 1$ и $E_q = 0.28$ эВ. Видно, что полученные оценки хорошо согласуются между собой. В низкотемпературной области на рисунке 9 обе зависимости носят линейный характер с одинаковым углом наклона. Очевидно, что соответствующие безызлучательные каналы тушения со средней энергией активации (0.25 ± 0.03) эВ в обоих образцах имеют близкую природу.

По итогам проведенных работ в конце главы 4 сформулированы выводы.

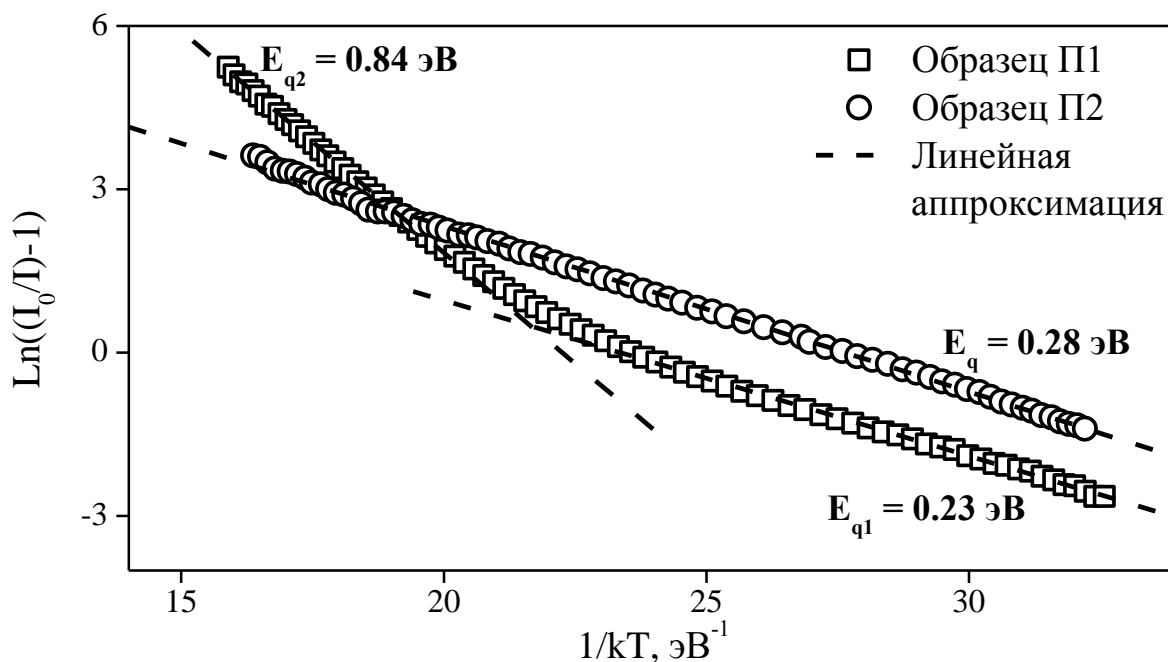


Рисунок 9 – Зависимости температурного тушения ФЛ в аррениусовых координатах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе проведено комплексное экспериментальное исследование спектрально-кинетических закономерностей люминесценции и термостимулированных процессов в ультрадисперсных порошках гексагонального нитрида бора и получены следующие основные результаты:

1. В рамках анализа спектров диффузного отражения изучены оптические свойства наноструктурированных порошков h-BN. В предположении пря-

мых разрешенных переходов рассчитаны значения ширины запрещенной зоны $E_g = 5.4 \dots 5.5$ эВ. Показано, что полученные оценки хорошо согласуются с известными литературными данными.

2. Обнаружено, что для спектров возбуждения ФЛ характерны зависимости с четырьмя пиками: 5.8 эВ (215–220 нм), 5.3 эВ (234 нм), 4.96 эВ (250 нм) и 4.6 эВ (270 нм). Сравнение полученных данных с результатами по оптическому поглощению и с результатами независимых исследований показало, что компоненты > 5.4 эВ обусловлены межзонными переходами. Наблюдаемые полосы с энергиями максимумов < 5 эВ могут быть связаны с прямым возбуждением электронов из валентной зоны на уровни захвата в запрещенной зоне.

3. Установлено, что в спектрах люминесценции исследуемых наноструктурированных порошков наблюдаются полосы свечения с близкими характеристиками при различных видах стимуляции. В спектрах КЛ, ФЛ и ТЛ регистрируется компонента I (2.82–3.00) эВ. Компоненты II (3.05–3.14 эВ), III (3.27–3.45 эВ) и IV (3.67–3.89 эВ) наблюдаются в ходе термо- и фотолюминесценции. С учетом данных из независимых источников показано, что указанные максимумы свечения обусловлены, главным образом, процессами рекомбинации с участием центров, уровни которых образованы примесями кислорода O_N и углерода C_N , а также вакансиями азота V_N различных типов.

4. При анализе спектрально-температурных характеристик люминесценции УФ-облученных порошков h-BN показано, что наблюдаемый в диапазоне 300–400 К ТЛ-отклик формируется за счет опустошения активной ловушки на основе одноборного V_N -центра. Наблюдаемые ТЛ-процессы проанализированы в рамках формализма кинетики общего порядка, рассчитаны значения энергии активации $E_a = 0.6 \dots 0.8$ эВ.

5. Полученные результаты с учетом независимых литературных данных были обобщены в виде зонных схем энергетических уровней. Показано, что в рамках единой зонной диаграммы могут быть успешно интерпретированы экспериментально наблюдаемые спектры возбуждения и эмиссии фото- и термолюминесценции исследуемых ультрадисперсных порошков h-BN. Полосы возбуждения с энергиями > 5.4 , 4.0–4.3, 4.6, 5.0 и 5.3 эВ обусловлены межзонными переходами и переходами $C_N \rightarrow 3П$, $V3 \rightarrow V_{N3}$, $V3 \rightarrow V_{N1}$, $V3 \rightarrow O_N$ соответствен-

но. Компоненты 3.9, 3.0–3.1 и 3.6–3.7 эВ в спектрах свечения могут быть приписаны рекомбинационным процессам с участием примесных центров C_N .

б. Продемонстрировано, что зависимости температурного тушения ФЛ в наноструктурированных порошках h-BN с высокой точностью аппроксимируются в рамках соотношения Мотта. Показано, что наблюдаемые процессы могут быть описаны моделями с одним или двумя каналами безызлучательной релаксации. Показано, что использование модели Мотта для исследуемых порошков h-BN дает хорошо согласованные и физически обоснованные значения модельных параметров. Сделан вывод о наличии внешних термоактивированных механизмов тушения интенсивности ФЛ гексагонального нитрида бора в диапазоне температур RT–800 К. Установлено, что каналы безызлучательной релаксации возбуждений в изучаемых порошках имеют энергии активации $E_q = (0.25 \pm 0.03)$ и (0.80 ± 0.05) эВ, которые соответствуют термической глубине электронных ловушек на основе O_N - и V_N -центров.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Henaish A.M.A. Spectrally resolved thermoluminescence measurements in fluorescence spectrometer / Vokhmintsev A.S., Minin M.G., Henaish A.M.A., Weinstein I.A. // Measurement. 2015. Vol. 66. P. 90–94 (0.60 п.л./0.15 п.л.).
2. Хинайш А.М.А. Тушение фотолюминесценции в микропорошке h-BN при температурах выше комнатной / Хинайш А.М.А., Спиридонов Д.М., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А. // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. Вып. 3. С. 67–70 (0.48 п.л./0.12 п.л.).
3. Henaish A.M.A. Two-level quenching of photoluminescence in hexagonal boron nitride micropowder / Henaish A.M.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1717. P. 040030 - 1–5 (0.60 п.л./0.20 п.л.).

Статьи в сборниках и материалах конференций:

4. Хинайш А.М.А. Влияние способа синтеза на люминесцентные свойства порошков гексагонального нитрида бора / Минин М.Г., Хинайш А.М.А., Гурлова Н.А., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А. // Материалы Двадцатой Все-

российской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-20). Ижевск, 2014. С. 313–314 (0.28 п.л./0.05 п.л.).

5. Henaish A.M.A. Температурное тушение фотолюминесценции 3.5–3.6 эВ гексагонального нитрида бора / Henaish A.M.A., Voxmincev A.C., Vainshstein I.A. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. 2015. Вып. 34. С. 154–158 (0.60 п.л./0.20 п.л.).

Прочие публикации:

6. Henaish A.M.A. Effect of air annealing on TL properties in irradiated hexagonal boron nitride powders / Minin M.G., Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Henaish A.M.A., Kartashov V.V., Chernetsky I.V. // 17-th International Conference on Solid State Dosimetry. Recife, Brazil, 2013. P. 53 (0.12 п.л./0.02 п.л.).

7. Henaish A.M.A. Влияние высокотемпературного отжига на фотолюминесцентные свойства порошков h-BN / Henaish A.M.A., Минин М.Г., Voxmincev A.C., Vainshstein I.A., Гурлова Н.А., Карташов В.В. // XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14). Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2013. С. 249 (0.12 п.л./0.02 п.л.).

8. Henaish A.M.A. Comparative study of luminescent properties in h-BN micropowders synthesized by plasma chemical and carbamide techniques / Minin M.G., Henaish A.M.A., Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Kartashov V.V. // 12-th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM). Canterbury, England, 2014. P-THU-71 (0.12 п.л./0.03 п.л.).

9. Henaish A.M.A. Спектрально-разрешенная термолуминесценция микропорошков h-BN, синтезированных плазмохимическим методом / Henaish A.M.A., Voxmincev A.C., Vainshstein I.A., Чукин А.В., Карташов В.В. // Первая Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию Физико-технологического института. Екатеринбург: УрФУ, 2014. С. 83 (0.12 п.л./0.03 п.л.).

10. Henaish A.M.A. Закономерности температурного тушения фотолюминесценции гексагонального нитрида бора / Henaish A.M.A., Voxmincev A.C., Vainshstein I.A. // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15). Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2014. С. 213 (0.12 п.л./0.04 п.л.).

11. Henaish A.M.A. Specific features of photoluminescence thermal quenching in hexagonal boron nitride micropowder / Henaish A.M.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Chukin A.V., Kartashov V.V. // Тезисы докладов II Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2015). Екатеринбург: УрФУ, 2015. С. 42–43 (0.24 п.л./0.05 п.л.).
12. Henaish A.M.A. Luminescence properties of h-BN powder synthesized by PECVD technique / Henaish A.M.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // 9-th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015). Tartu, Estonia, 2015. P. 169 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
13. Henaish A.M.A. Thermoluminescence response of h-BN micropowders synthesized by different techniques / Minin M.G., Henaish A.M.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Kartashov V.V. // Book of abstracts The Fifth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical. Gdańsk, Poland, 2015. P. 115 (0.12 п.л./0.03 п.л.).
14. Henaish A.M.A. Thermoluminescence features of nanosized h-BN after UV irradiation / Henaish A.M.A., Spiridonov D.M., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // Book of abstract 11-th International Conference on Nuclear Sciences and Applications (ESNSA-11). Hurgada, Egypt, 2016. P. 49 (0.12 п.л./0.03 п.л.).
15. Henaish A.M.A. Процессы температурного тушения фотолюминесценции в нанопорошке h-BN / Хинайш А.М.А., Вохминцев А.С., Спиридонов Д.М., Вайнштейн И.А. // Тезисы докладов III Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2016). Екатеринбург: УрФУ, 2016. С. 245 (0.12 п.л./0.03 п.л.).