

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Хинайш Ахмед Махер Ахмед «ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

Актуальность работы. Свойства гексагонального нитрида бора, в особенности в наноструктурированном состоянии, определяют перспективность его применения в качестве функциональной среды новых элементов опто- и наноэлектроники. Всестороннее исследование его оптических и излучательных свойств особенно актуально с точки зрения использования нитрида бора качестве эффективных эмиттерных и детекторных сред. Интерес научного сообщества к этому виду материала поддерживается на высоком уровне последнее десятилетие. Не смотря на многолетние исследования, остаются не ясными многие вопросы дефектообразования, механизмы люминесценции в микро- и нанодисперсных порошках h-BN. Существуют проблемы воспроизводимости технологий синтеза нитрида бора, т.к. энергетическая структура, состав собственных точечных дефектов, индекс графитизации в значительной степени варьируются в зависимости от технологических условий производства и последующей обработки. Знания закономерностей релаксации возбуждений в нитриде бора, механизмов переноса энергии, корреляционных зависимостей оптических, физико-химических свойств и морфологических характеристик порошков нитрида бора необходимы при разработке методов получения и модификации функциональных материалов на основе h-BN с заданными оптико-люминесцентными характеристиками.

Целью работы является 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.

В работе были поставлены **задачи** изучения оптических и люминесцентных свойств отобранных образцов при катодо- и фотовозбуждении, оценки ширины запрещенной зоны, анализа спектрального состава и кинетики термолюминесценции после воздействия УФ излучением, оценки энергетических параметров центров свечения и захвата, ответственных за термолюминесцентный отклик, изучение закономерностей температурной фотолюминесценции в диапазоне 300-800 К.

Анализ диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В первой главе диссертации приведен обстоятельный литературный обзор данных по дефектам в нитриде бора в различном структурном состоянии, его физико-химическим свойствам. Сделан детальный анализ и систематизация существующих моделей центров свечения в нитриде бора. Обозначены нерешенные проблемы в интерпретации процессов люминесценции в микро- и нанодисперсных порошках h-BN. Это позволило автору сформулировать задачи исследования и наметить пути их решения.

Вторая глава посвящена описанию использованной в научных исследованиях приборной базы и методов измерений, расчетных методов анализа. Описаны свойства исследованных образцов, проведен анализ химической связи, проанализирован примесный состав и морфологические характеристики порошков. Для оценки индекса графитизации был проведен рентгеноструктурный анализ образцов.

Автором был использован комплекс методов и оборудования для исследования свойств ультрадисперсных порошков нитрида бора: сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, катодо- и фотолюминесцентная спектрометрия, термолюминесцентные методики, в том числе и со спектральным разрешением, расчетные методы анализа. Также автором представлена детальная информация по режимам возбуждения и регистрации оптических спектров для каждого образца.

Использование взаимодополняющих методик исследования позволило автору получить новые, научно-обоснованные результаты.

В третьей главе представлены результаты исследования и идентификации люминесцентных центров. Измерены спектры диффузного отражения, катодо- и фотолюминесценции. С применением уравнения Кубелки-Мунка в предположении прямых разрешенных переходов была оценена ширина запрещенной зоны. Для образца П1 E_g составляет 5,51 эВ, для образца П2 – 5,41 эВ. Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными по величине E_g для образцов гексагонального нитрида бора различной морфологии, с использованием различных методик оценки.

Были исследованы спектральный состав люминесценции, возбуждаемой электронным пучком и излучением импульсной ксеноновой лампы и спектры возбуждения. Спектры свечения были детально проанализированы, предложен обоснованный вариант разложения на элементарные гауссовы компоненты. Проведена идентификация центров свечения, что является достаточно сложной задачей для материалов с широкими слабоструктурированными спектрами люминесценции. На основании экспериментальных результатов и анализа литературных данных определены наиболее вероятные модели центров свечения.

Четвертая глава посвящена исследованию кинетических параметров и механизмов термостимулированных процессов. Изучены спектрально-кинетические характеристики термолюминесценции и температурное тушение

фотолюминесценции. Получены новые экспериментальные данные по спектрально-разрешенной термолюминесценции гексагонального нитрида бора, включая спектры возбуждения. Проведен сравнительный анализ и идентификация полос свечения термолюминесценции. Установлено, что спектральный состав термостимулированного свечения согласуется с данными фотолюминесценции. Это позволило достоверно определить природу свечения зарегистрированных полос. Построена зонная модель, основанная на данных, полученных из спектров фото-, катодо-, термолюминесценции, спектров возбуждения.

Детально изучено температурное тушение фотолюминесценции в порошках h-BN. В спектральном составе термолюминесценции порошков выделены несколько компонент гауссовой формы, связанные, как показывает анализ, с оптически-активными примесями кислорода и углерода, замещающими азот в решетке нитрида бора, и с центрами на основе анионных вакансий.

Экспериментально установлено, что при идентичных условиях предварительного облучения интенсивность термолюминесценции для образца П1 выше в четыре раза. Автор объясняет это более высокой концентрацией примесных дефектов углерода и кислорода, формирующих центры рекомбинации и захвата.

Проанализированы кинетики термолюминесценции, оценены энергии активации для одноборного центра на основе азотной вакансии, характерного для образцов П1 и П2. Процессы температурного тушения для исследованных образцов с хорошей точностью описываются в рамках соотношений Мотта-Стрита. Установлено, что механизмы безызлучательной релаксации для порошков различной морфологии отличаются. Для образца П1 характерны два канала с энергиями активации 0.14-0.23 и 0.66-0.84 эВ; для образца П2 – один канал тушения с термоактивационным механизмом с $E_a = 0.28$ эВ.

В заключении обобщены основные результаты и сформулированы выводы.

Научная новизна результатов и выводов

В работе получены новые данные о закономерностях термолюминесцентных процессов в наноструктурированных порошках гексагонального нитрида бора.

Изучен спектральный состав, закономерности возбуждения термолюминесценции гексагонального нитрида бора после воздействия ультрафиолетовым излучением в широком диапазоне температур. Использование современных методов исследования термолюминесценции со спектральным разрешением обеспечивает новизну полученных результатов.

Выполнена обоснованная комплексная идентификация связи выделенных полос эмиссии и возбуждения с конкретными точечными дефектами. Показано, что активными люминесцирующими центрами в наноструктурированных порошках

h-BN в процессе термовысвечивания являются технологические примеси кислорода и углерода и собственные дефектные центры на основе азотных вакансий.

Впервые для наноструктурированных порошков гексагонального нитрида бора, подвергнутых воздействию УФ-излучения, проведена количественная оценка параметров кинетики ТЛ процессов и энергии активации центров захвата носителей заряда.

Для мезографитных порошков гексагонального нитрида бора температурные зависимости фотолюминесценции в диапазоне 300 – 800 К впервые количественно проанализированы в рамках формализмов Мотта и Стрита. Получены оценки энергии активации безызлучательных каналов релаксации возбуждений в предположении доминирования внешних термоактивационных механизмов температурного тушения.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечена высоким уровнем экспериментальных исследований с применением широкого спектра современных методик, включающих методы: сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, комбинационного рассеяния, фото- и катодолуминесцентной спектрометрии, термолюминесценции, апробированные расчетные методы анализа. Все исследования проведены с использованием современного отечественного и зарубежного научно-исследовательского оборудования, согласуются с известными представлениями о физике термолюминесцентных процессов.

Обоснованность выводов и положений, сформулированных в диссертации

Первое защищаемое положение: 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.

Положение основано на результатах оценки ширины запрещенной зоны порошков гексагонального нитрида бора оптическими методами, анализе кривых термолюминесценции с использованием формализма для описания кинетических процессов общего порядка. Согласованность численных оценок энергии активации с известными данными для вакансионных дефектов может служить основанием для идентификации природы ловушек, ответственных за низкотемпературный термолюминесцентный пик. Заполнение ловушек УФ облучением подтверждено экспериментально. Положение считаю достаточно обоснованным.

Второе защищаемое положение: 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.

Положение сформулировано в достаточно общем виде, что затрудняет его анализ. Однако, в работе приведен ряд экспериментальных результатов и их анализ, сопоставление с известными моделями люминесцентных процессов, которые позволили автору разработать и обосновать зонную модель фото- и термолюминесценции с участием примесных углеродных центров, вакансионных центров различного типа в наноструктурированных порошках нитрида бора.

Третье защищаемое положение: 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 $E_a = 0.25$ и 0.8 эВ.

Данное положение основывается на экспериментальных данных и описании кинетики термолюминесценции соотношениями Мотта и Стрита. К сожалению, в положении не отражены условия, при которых реализуется один или два канала безызлучательной рекомбинации, что было бы более ценным. При этом эти сведения приведены в работе, положение обобщает результаты по двум типам порошков h-BN и является в достаточной степени обоснованным.

Практическая значимость для науки и производства

Перспективность использования гексагонального нитрида бора, прежде всего в 2D-форме и в наноструктурированном состоянии для изготовления элементов опто- и нанoeлектроники, в частности, в качестве материала источников УФ излучения, определяет практическую ценность установленных в работе закономерностей для разработки режимов направленного синтеза наноструктур на основе h-BN с заданными эмиссионными характеристиками.

Полученные в работе результаты о влиянии дефектного состава, особенностей структуры порошков h-BN на оптико-люминесцентные свойства и кинетику термостимулированных процессов, разработанные модели зонных схем энергетических уровней в исследуемых объектах углубляют понимание физики процессов запасания энергии, возбуждения и свечения нитрида бора в наноструктурированном состоянии. В работе заложен хороший потенциал для дальнейших систематических исследований в области изучения свойств неуглеродных слоистых наноструктур.

Основные результаты диссертации изложены в 3-х публикациях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов кандидатских диссертаций, в 2-х статьях в сборниках и материалах конференций, 10-ти тезисах докладов международных и российских конференций.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**.

1. Не корректно представлены данные в таблицах 2.1 и 2.2. Согласно названию, в таблицах должна содержаться информация о концентрации примесей. Элементы В и N не являются примесями для нитрида бора, однако их содержание в весовых процентах представлено в таблице 2.1. В таблице 2.2 приведено содержание соединения BN и оксида бора B_2O_3 в строке «элемент». Кроме того, в тексте не комментируется содержание в образце фтора. В дальнейших исследованиях наличие F и B_2O_3 в образце не берется в расчет, хотя в совокупности содержание этих веществ значительно превышает содержание углерода.

2. Не представлен анализ распределения по размерам частиц образца П2. Эти данные помогли бы составить полную картину о структуре образцов.

3. В приведенных данных рентгеноструктурного анализа не все зарегистрированные рефлексы описаны (рис. 2.6). Эти данные могут иметь существенное значение для дальнейшего анализа.

4. В тексте нет пояснений, каким образом определялась площадь пика 102 для образца П1. Из представленного графика, при данном разрешении, визуально не возможно идентифицировать наличие пика.

5. Автор утверждает, что интенсивность свечения порошков П1 в четыре раза выше, чем в образцах П2. Прямых экспериментальных данных, это подтверждающих, в работе не приведено. Допустимо ли сравнивать интенсивность сигнала, на графиках на рис. 3.4, представленную в относительных единицах, из работы неясно. Кроме того, достаточно спорным является утверждение о прямом согласовании высокой концентрации примесных дефектов и более высокой интенсивности свечения в образцах. В люминесцентном процессе активную роль играют и собственные дефекты различного типа.

6. Зарегистрированный в спектре катодолуминесценции образца П1 слабый пик в области 1.85-1.9 эВ автором не обсуждается. Данный пик не характерен для образца П2, что может быть обусловлено различием дефектного состава и служить предметом обсуждения.

7. Не ясно, из каких соображений автор принимает равной погрешность в определении положения максимума полосы равной 0.05 эВ, либо 0.1 эВ (таблица 4.1), 0.03 эВ (стр. 89). Это же касается оценки точности определения энергии активации: 0.01 либо 0.02 эВ (таблица 4.6; 4.8).

8. Встречаются некоторые недочеты, затрудняющие чтение работы: спектры катодо- и фотолюминесценции (3.4, 3.6) приведены в разных

координатах (энергия квантов и длина волны), что осложняет сопоставление положений максимумов и формы полос; данные по полосам возбуждения приводятся либо нанометрах, либо в электронвольтах (рис. 3.7, 3.8); на рис.4.15 не указано для какого образца приведена аппроксимация температурного тушения; для образца П2 не представлены данные, аналогичные формату графика на рис.4.9 для образца П1.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, не затрагивают основных положений, вынесенных на защиту.

Проведенный анализ позволяет считать, что диссертационная работа Хинайша Ахмеда Махера Ахмеда «Термостимулированные процессы в люминесценции гексагонального нитрида бора» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для области исследования физических свойств дисперсных систем. Работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. По содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов, полученных в работе считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям ВАК при Минобрнауки России, п. 9 раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Хинайш Ахмед Махер Ахмед, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
кандидат физико-математических наук,
и.о. заведующего кафедрой,
доцент кафедры лазерной
и световой техники Национального
исследовательского Томского
политехнического университета
634050 г.Томск, пр. Ленина 30
E-mail: elp@tpu.ru
Тел. (3822)606310

7
Е.Ф. Полисадова
(Елена Федоровна)

27.10.2016

Подпись официального оппонента завер

Ученый секретарь университета

О.А. Ананьева