

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

ХИНАЙШ Ахмед Махер Ахмед

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА (литературный обзор).....	13
1.1 Дефекты в структурах нитрида бора.....	13
1.1.1. Параметры кристаллической решетки BN	13
1.1.2. Способы получения структур на основе BN.....	17
1.1.3. Виды дефектов в структурах h-BN	19
1.2 Физико-химические свойства гексагонального нитрида бора.....	23
1.3 Люминесцентные свойства в структурах нитрида бора	26
1.4 Выводы.....	32
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ	34
2.1 Используемое оборудование.....	34
2.1.1 СЭМ Carl Zeiss Sigma VP	34
2.1.2 XPert PRO MPD	34
2.1.3 Спектрометр Renishaw 1000	34
2.1.4 Католюминесцентный анализатор КЛАВИ	35
2.1.5 Спектрометр LS 55 с высокотемпературной приставкой.....	35
2.2 Объекты исследования	36
2.2.1 Анализ типа химической связи в соединении	36
2.2.2 PECVD порошок h-BN	38
2.2.3 Нанопорошок h-BN.....	41
2.2.4 Анализ структуры исследуемых образцов	42
2.3 Используемые экспериментальные методики	45

2.3.1 Измерение спектров диффузного отражения.....	45
2.3.2 Измерение спектров катодолюминесценции	45
2.3.3 Измерение спектров фотолюминесценции	45
2.3.4 Измерение спектрально-температурных зависимостей люминесценции	46
2.3.5 Изучение температурного тушения	47
2.4 Расчетные методы анализа.....	47
2.4.1 Анализ спектров диффузного отражения.....	48
2.4.2 Фото- и катодолюминесценция	49
2.4.3 Термолюминесценция	49
2.4.4 Температурное тушение.....	50
2.5 Комплекс проведенных измерений.....	51
2.6 Выводы.....	51
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ	
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОРОШКАХ h-BN.....	55
3.1 Спектры диффузного отражения.....	55
3.2 Исследование катодолюминесценции в h-BN	59
3.3 Фотолюминесценция в наноструктурированных порошках h-BN	61
3.4 Идентификация полос свечения	69
3.5 Выводы.....	69
ГЛАВА 4 КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМЫ	
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	72
4.1 Спектрально-кинетические характеристики термолюминесценции.....	72
4.1.1 Спектры возбуждения ТЛ	72
4.1.2 Спектры свечения ТЛ.....	79

4.1.3 Идентификация полос свечения ТЛ.....	84
4.2 Зонная модель исследуемых люминесцентных процессов	86
4.3 Температурное тушение фотолюминесценции в порошках h-BN.....	89
4.3.1 Температурные зависимости интенсивности ФЛ в порошке П1	89
4.3.2 Температурные зависимости интенсивности ФЛ в порошке П2.....	97
4.4 Выводы	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

ВВЕДЕНИЕ

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 анионной и катионной подрешетках 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.

В 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. На Рисунке В.1 показано число публикаций в период 1950 – 2016 гг. по данным международной базы цитирования SCOPUS, в которых изучались различные физико-химические свойства h-BN. Видно, что с 2010 года наблюдается увеличение, которое коррелирует с резким ростом количества статей по графену. Штриховой линией отмечен 2010 год, когда была вручена Нобелевская премия по физике А. Гейму и К. Новоселову за новаторские эксперименты по исследованию двумерной модификации углерода.

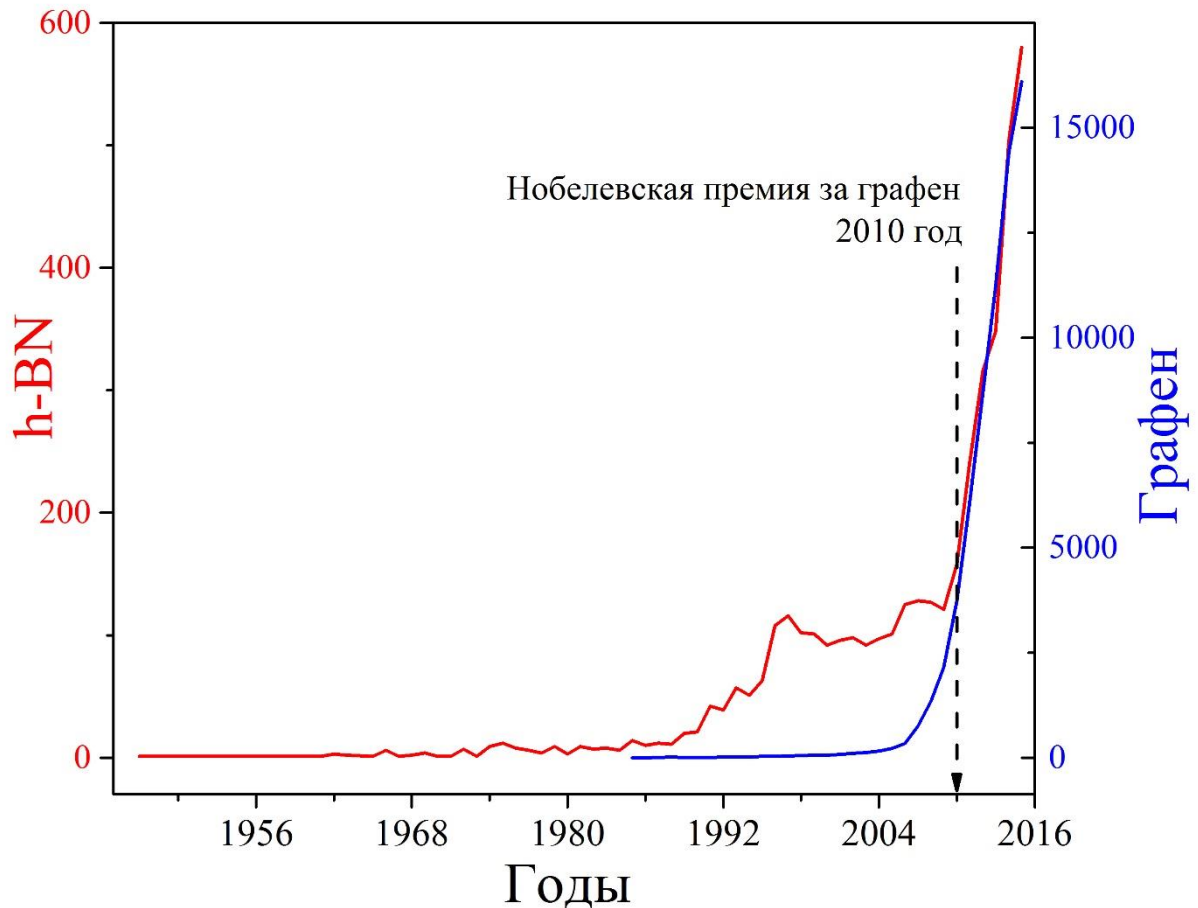


Рисунок В.1 – Количество научных публикаций в разные годы, связанных с исследованиями h-BN (красная линия) и графена (синяя линия). Зависимости построены по данным из открытых источников (www.scopus.com)

Тем не менее до сих пор 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 закономерности 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 и модификации 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

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.

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 нитрида бора, прежде всего в 2D-форме и в наноструктурированном состоянии, имеет хорошие перспективы для применений 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 $E_a = 0.6 \dots 0.8$ 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 $E_d = 0.25$ 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 (5th 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 экс-

периментальный комплекс, разработанный доцентом кафедры Физических методов и приборов контроля качества ФТИ, с.н.с. НОЦ НАНОТЕХ УрФУ, к.ф.-м.н. Вохминцевым А.С. Аттестация образцов с использованием Рамановской спектроскопии выполнена старшим научным сотрудником Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, к.т.н. Вовкотруб Э.Г. Рентгеноструктурный анализ проведен доцентом кафедры Теоретической физики и прикладной математики ФТИ УрФУ, к.ф.-м.н. Чукиным А.В. Часть исследований нанопорошка h-BN (Hongwu Intl. Ltd., Гонконг) методом растровой электронной микроскопии выполнены совместно с доцентом кафедры «Термообработка и физика металлов» ИММТ УрФУ, к.т.н. Карабаналовым М.С.

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, для которых выполнены обработка и анализ 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.

ГЛАВА 1 ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА (литературный обзор)

1.1 Дефекты в структурах нитрида бора

1.1.1. Параметры кристаллической решетки BN

Нитрид бора принадлежит к классу нитридов химических элементов III группы периодической таблицы Менделеева. Для указанного материала существует три стабильных модификации кристаллической решетки: кубическая *c*-BN (боразон), гексагональная *h*-BN и ромбоэдрическая *r*-BN (см. Рис. 1.1 и 1.2). Основные свойства этих структур приведены в Таблице 1.1.

Кристаллы *h*-BN имеют гексагональную структуру, аналогичную структуре графита (см. Рисунок 1.1). Она состоит из сеток, расположенных в отличие от структуры графита, точно друг по другом с чередованием атомов бора и азота по оси *Z*. В этой решетке три ближайших к данному атому соседа лежат в одной плоскости, а четвертый атом лежит над этой плоскостью, что приводит к образованию слоистой структуры, состоящей из ряда одинаково ориентированных гексагонов. Расстояние между сетками в решетке нитрида бора равно 3.34 Å, т. е. меньше, чем у графита (3.40 Å), что свидетельствует о более прочной связи между сетками в структуре нитрида бора по сравнению с графитом. Пространственная группа $C6m2$ ($D 1/3h$), $Z=2$. Параметры решетки *h*-BN равны $a = 2.504 \text{ \AA}$ и $c = 6.661 \text{ \AA}$, графита: $a = 2.456 \text{ \AA}$ и $c = 6.696 \text{ \AA}$ [1].

Кубический нитрид бора имеет решетку, аналогичную решетке алмаза (см. 1.2), с тетраэдрическим размещением атомов, когда два соседних тетраэдра ориентированы таким образом, что базисный треугольник одного из них повернут на 60° относительно соответствующего базисного треугольника другого. Кристаллизация *c*-BN происходит в структуре сфалерита.

Ромбоэдрическая модификация *r*-BN была обнаружена наряду с гексагональной при получении нитрида бора взаимодействием бората натрия с цианистым калием. Эта форма имеет структуру, подобную структуре β -графита с разным смещением между гексагонами в последовательных слоях. Периоды решетки $a = 2.504 \text{ \AA}$, $c = 10.01 \text{ \AA}$.

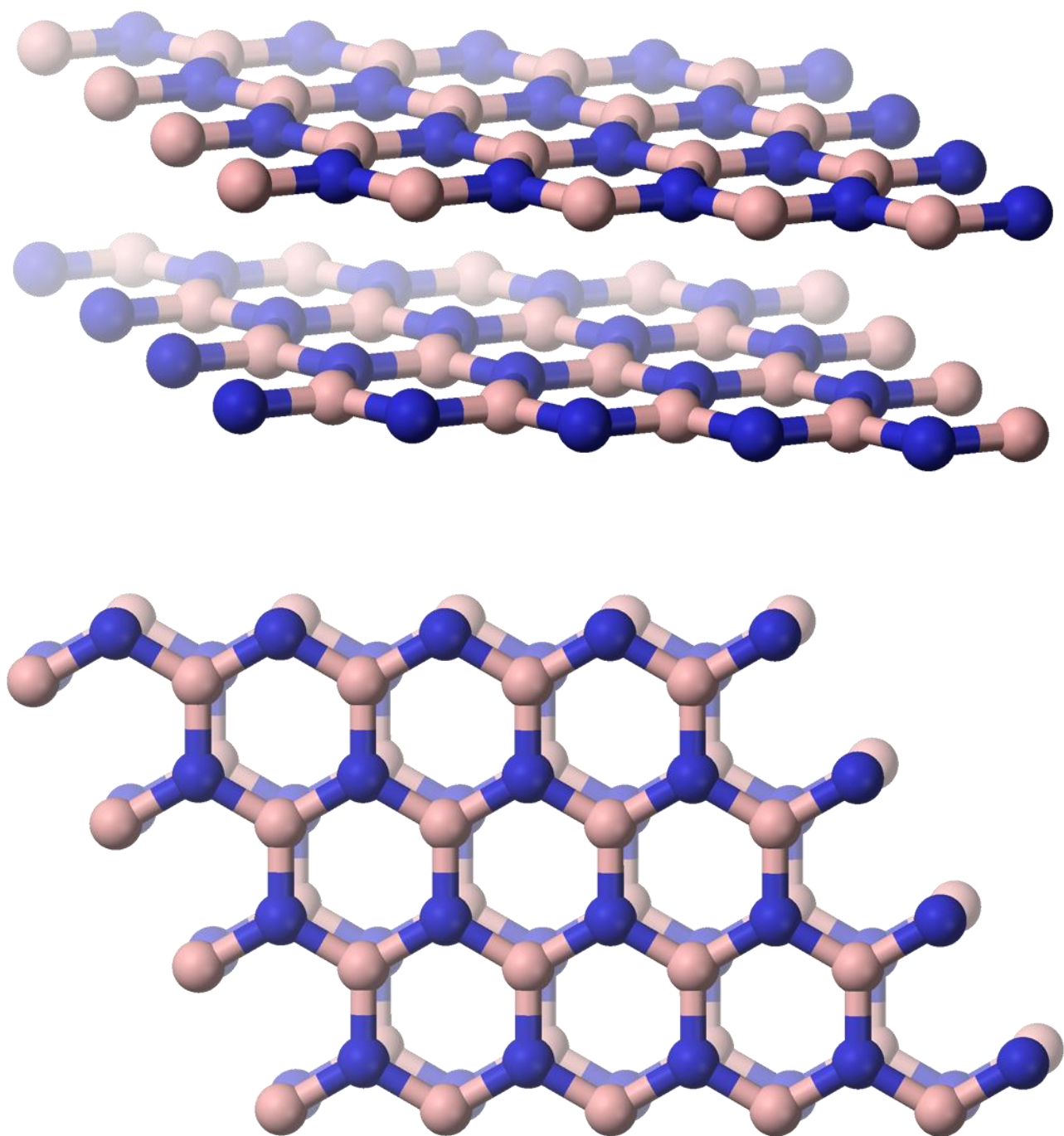


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура гексагонального нитрида бора

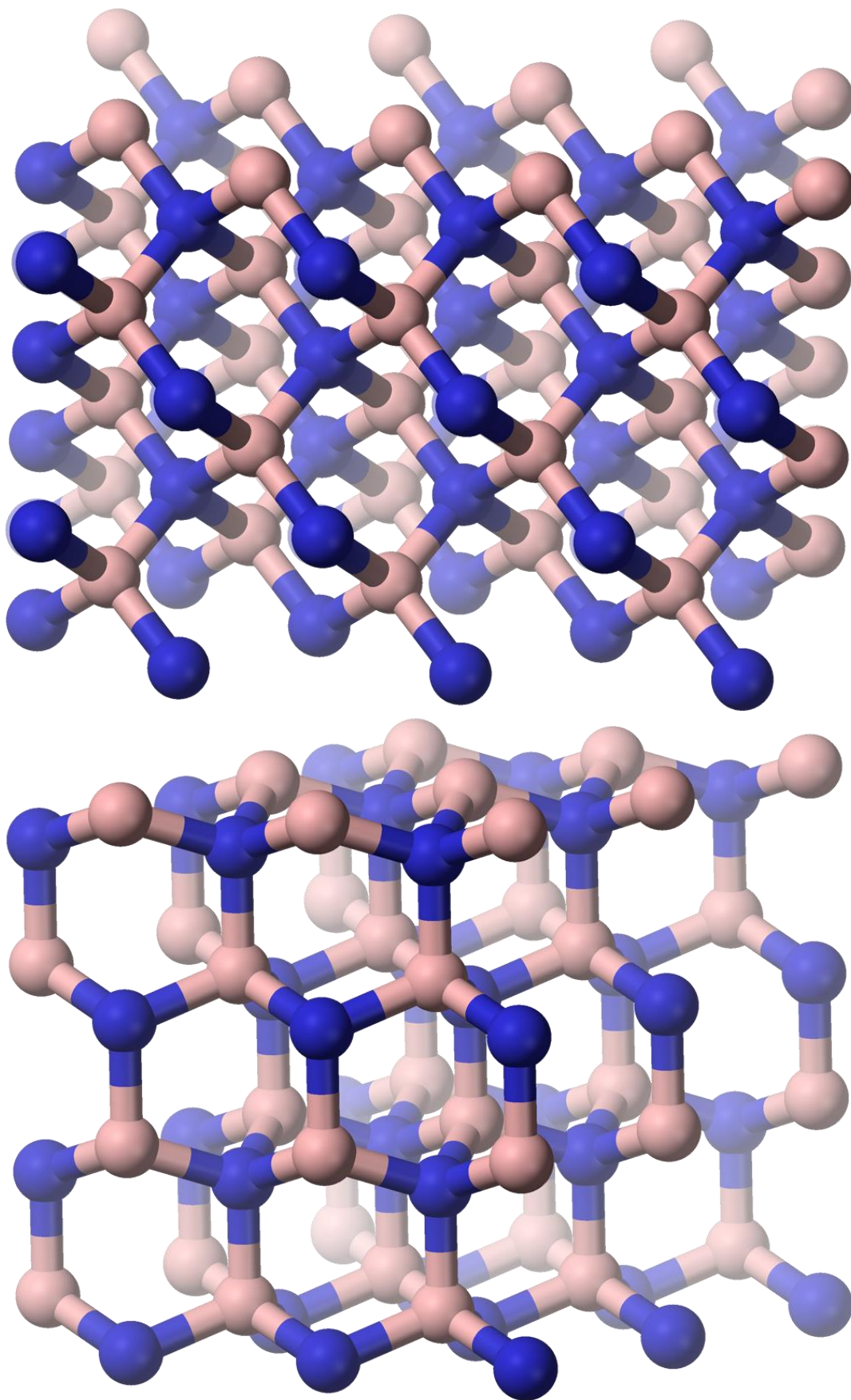


Рисунок 1.2 – Кристаллические решетки кубического (вверху) и ромбоэрического (внизу) нитрида бора

Таблица 1.1 – Основные свойства решетки структурных модификаций BN

Характеристика	h-BN	c-BN	r-BN
Кристаллическая структура	Гексагональная типа графита	Кубическая типа алмаза	Ромбоэдрическая типа β -графита
Расстояние между сетками в решетке, Å	3.34		
Периоды решетки, Å			
c	2.504 [2,3]	3.615 [4,5,6]	2.504 [7]
a	6.661		10.01
c/a	2.662		4.0

Распределение электронной плотности в h-BN аналогично распределению в графите, причем между слоями (сетками) находится 15-16 % электронов, что соответствует двум электронам от каждой пары атомов B–N в нитриде (в графите – по одному электрону от каждого атома). Авторы [8] приходят к выводу о наличии ионной связи между атомами бора и азота в сетках (приблизительное валентное строение B^+N^-) и отсутствии металлической связи между сетками в отличие от графита, где металлическая связь обеспечивается одним электроном. Наличие у h-BN определенной доли ионности связи следует также и из его положения в изоэлектронном ряду LiF–BeO–BN–CC, где он расположен между окисью бериллия, имеющей четкий ионный характер, и графитом с большой долей ковалентного и металлического типа связи.

При рассмотрении нитрида бора с позиций представлений о стремлении атомов при образовании соединений к наиболее стабильным электронным конфигурациям, показано [9], что при образовании h-BN атомы бора преимущественно передают валентные s^2p -электроны атомам азота, в результате чего атомы бора приобретают устойчивую конфигурацию s^2 , а атомы азота – s^2p^6 . Наличие определенного (причем высокого) статистического веса s^2p^6 -

конфигураций атомов азота обуславливает ионную долю связи, а энергетическая обособленность этих конфигураций – наличие широкой энергетической щели со следующими отсюда диэлектрическими свойствами ($E = 4.6$ эВ).

Электронная схема образования боразона может быть представлена следующим образом. Атомы бора, имеющие в изолированном состоянии конфигурацию валентных электронов s^2p , в результате $s \rightarrow p$ -перехода приобретают sp^2 -конфигурацию, затем вследствие притяжения легкоподвижного электрона атома азота – sp^3 -конфигурацию. Валентные электроны атома азота соответственно совершают следующую трансформацию: $s^2p^3 \rightarrow sp^4sp^3 + p$ и, передавая p -электрон бору, приобретает sp^3 -конфигурацию. Таким образом, в боразоне создается высокий статистический вес атомов, обладающих sp^3 -конфигурациями локализованных электронов, что обеспечивает кубическую алмазоподобную структуру этого соединения. Однако статистическая подвижность p -электрона атома азота вызывает некоторое понижение статистического веса sp^3 -конфигураций атомов бора и азота, что, в свою очередь, обуславливает меньшую энергию связи, менее высокое электросопротивление, меньшую ширину запрещенной зоны и меньшую твердость боразона по сравнению с алмазом.

1.1.2. Способы получения структур на основе BN

Как показал анализ литературы, существует множество способов синтеза различных структур на основе гексагонального нитрида бора. Основными принципами при этом являются: синтез из простых веществ, восстановление (азотирование) кислородных соединений бора и осаждение из газовой фазы. Ниже приведены примеры некоторых из них [9]:

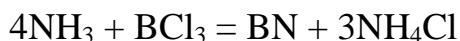
1) Нагревание борного ангидрида, борной кислоты или буры с цианистым натрием, калием или кальцием [10] либо с амидами [11]. Например:



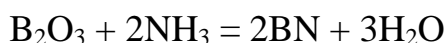
2) Обработка борного ангидрида, борной кислоты или ее солей хлористым аммонием. Например:



3) Получение нитрида бора при пропускании тока хлорида бора в смеси с водородом с избытком аммиака через кварцевую трубку при определенных температурных режимах. Например:



4) Обработка борного ангидрида, азотом либо аммиаком в присутствии угля в качестве восстановителя. Например:



5) Непосредственное азотирование бора [12]

В таблице 1.2 представлены методы получения нитрида бора в различных структурных состояниях и соответствующие литературные ссылки.

Таблица 1.2 – Методы получения и виды структур на основе BN

Структурное состояние BN	Метод синтеза
Керамика	– синтез III-IV нитридов и оксинитридов методом горения [13, 14] – полимерные прекурсоры [15].
Порошки	– низкотемпературные реакции между галогенидами бора и соединениями азота [16] – синтез из распыляемых паром аэрозолей [17].
Пленки	– химическое осаждение из газовой среды (CVD) [18, 19] – синтез методом управляемой совместной сегрегации [20]
Монокристаллы	– метод температурного градиента [21]. – Mg-B-N системы с использованием метода кубической наковальни при высоких давлениях и температурах [22].
Поликристаллы	– метод синтеза при высоких температуре и давлении (HP/HT) [23, 24].
Наноструктуры	– газофазный пиролиз монопрекурсоров [25] – метод электродуговой плазмы высокой температуры [26]. – использование шаровой мельницы в потоке газообразного аммиака при температуре 1200°C [27].

1.1.3. Виды дефектов в структурах h-BN

По данным литературного анализа в гексагональных кристаллах нитрида бора могут присутствовать точечные дефекты как собственной, так и примесной природы. Это могут быть вакансии атомов в кристаллической решетке (V_B , V_N , V_{BN} [28]), дефекты замещения V_N и N_B [29] и междуузельные дефекты i_N и i_B . Также, согласно литературным данным [30, 31, 32], для данного соединения характерны стабильные дефектные комплексы вида $3B+V_N$ с образованием одного свободного электрона. Примеры расположения дефектов в кристаллической решетке представлены ниже на рисунке 1.3.

Примесные дефекты в структурах нитрида бора могут быть условно разделены на две группы. К первой относятся дефекты, возникшие в кристаллической решетке в ходе синтеза материала. Это могут быть различные примеси кислорода O, углерода C, кремния Si и др. Ко второй группе относятся искусственно внедренные дефекты: Eu, Ce, Ge, Mn и т.д. [30, 33]. Как известно, указанные дефекты могут формировать различные энергетические уровни внутри запрещенной зоны и определять большинство оптических свойств нитрида бора. Расчетные диаграммы энергетических уровней некоторых из указанных дефектов представлены на рисунках 1.4, 1.5 и 1.6.

Видно, что уровни электронных состояний внутри запрещенной зоны материала сильно зависят от их «заполненности». Так, например, уровни дефектов типа «примесный атом углерода в положении вакансии азота C_N » могут находиться от 0.3 до 4.0 эВ от верхнего края валентной зоны, а для атома углерода, заменяющего атом бора в кристаллической решетке, (C_B) диапазон энергий составляет 0.5-1.2 эВ. Расчеты также показывают, что вакансии атомов бора V_B в большинстве случаев формируют неглубокие уровни вблизи валентной зоны (0.1-1.0 эВ). При этом, если дефекты типа C_N и V_B будут находиться в непосредственной близости друг от друга, то возможно формирование дефектного комплекса $V_B + C_N$, уровни которого в нейтральном состоянии будут иметь энергию порядка 0.5 эВ, а при ионизации – 2.0 эВ.

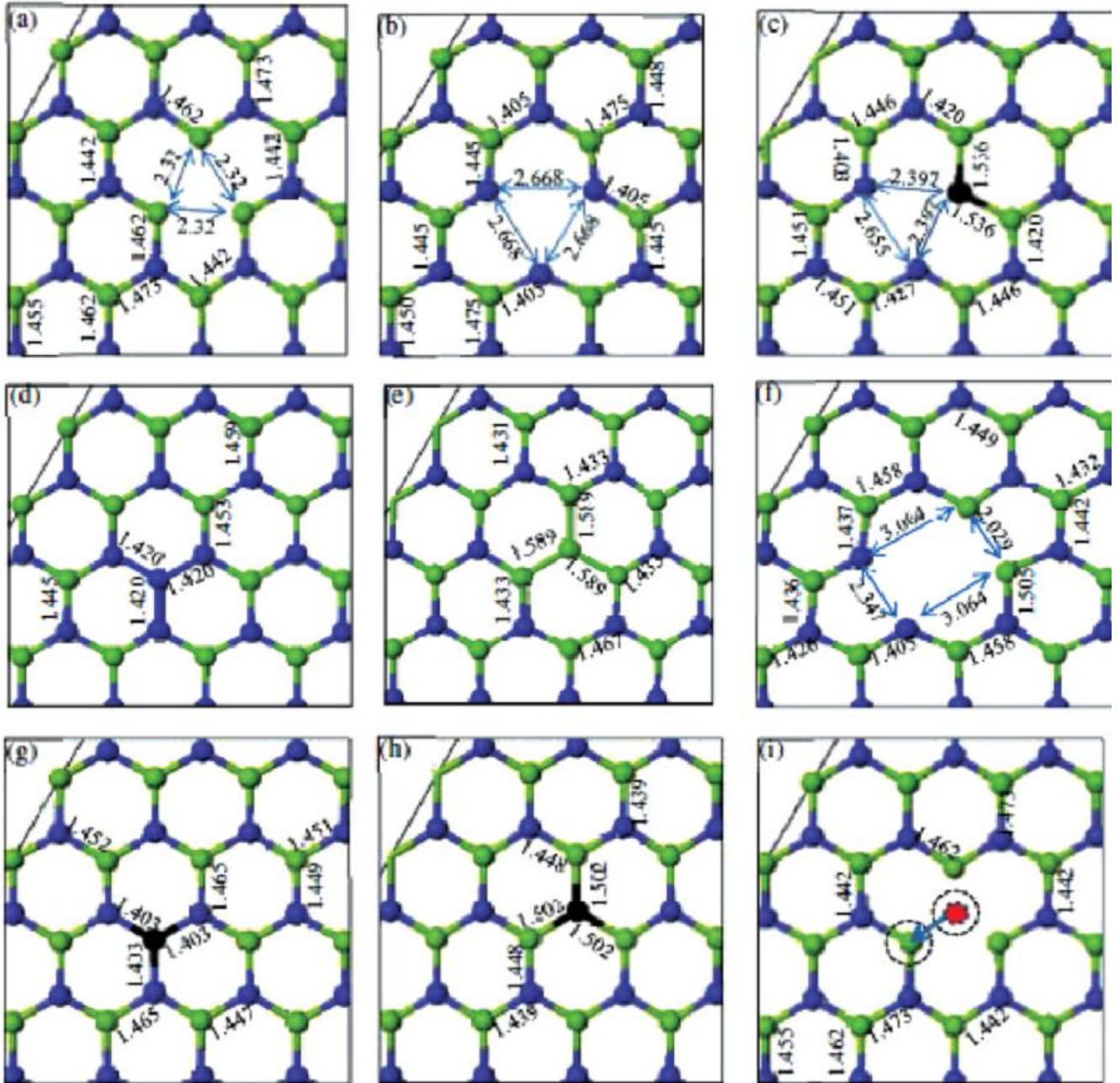


Рисунок 1.3 – Геометрия расположения некоторых дефектов в монослоях BN:

a) V_N , b) V_B , c) $V_B + C_N$, d) N_B e) B_N , f) $V_B + V_N$ g) C_B , г) C_N а) $V_B + B_N$ [34]

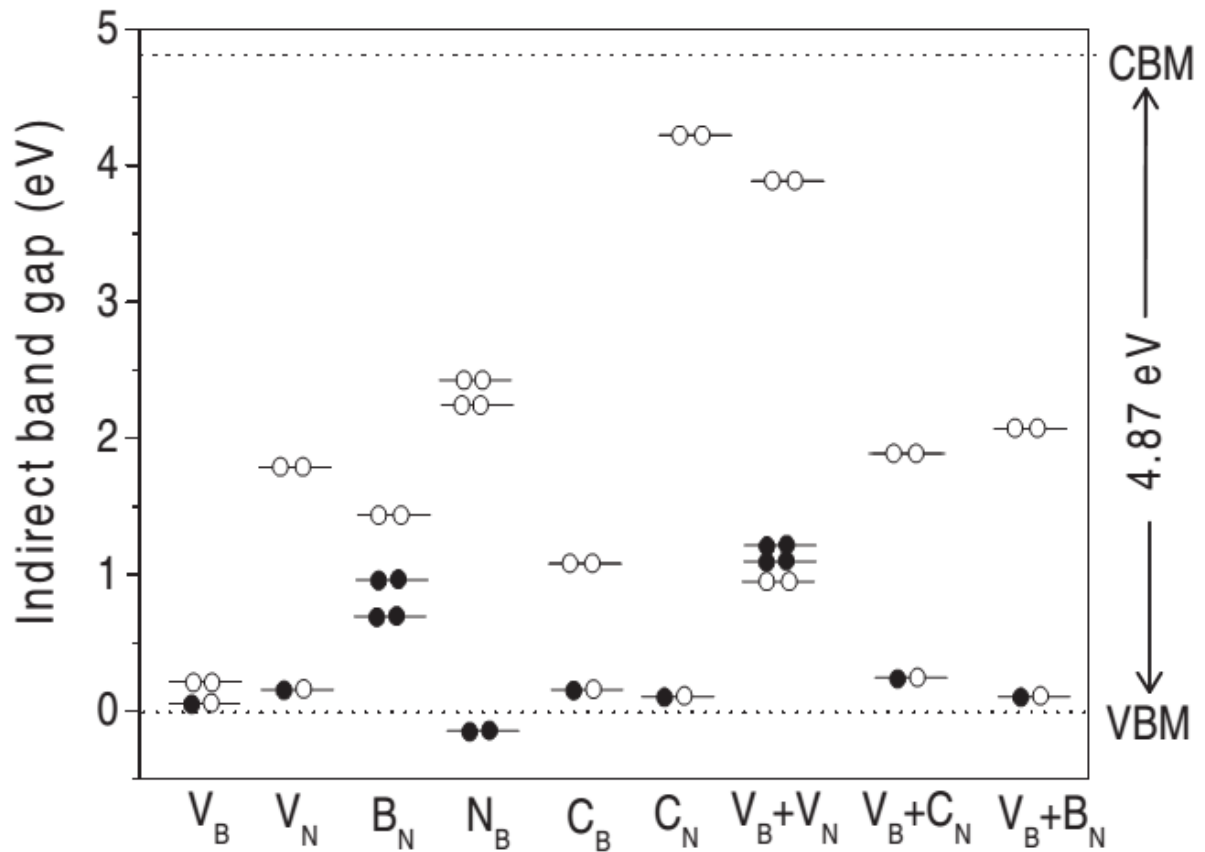


Рисунок 1.4 – Энергетические уровни дефектов структуры BN по расчетам («заполненные точки» – электроны, «незаполненные» – «дырки») [34]

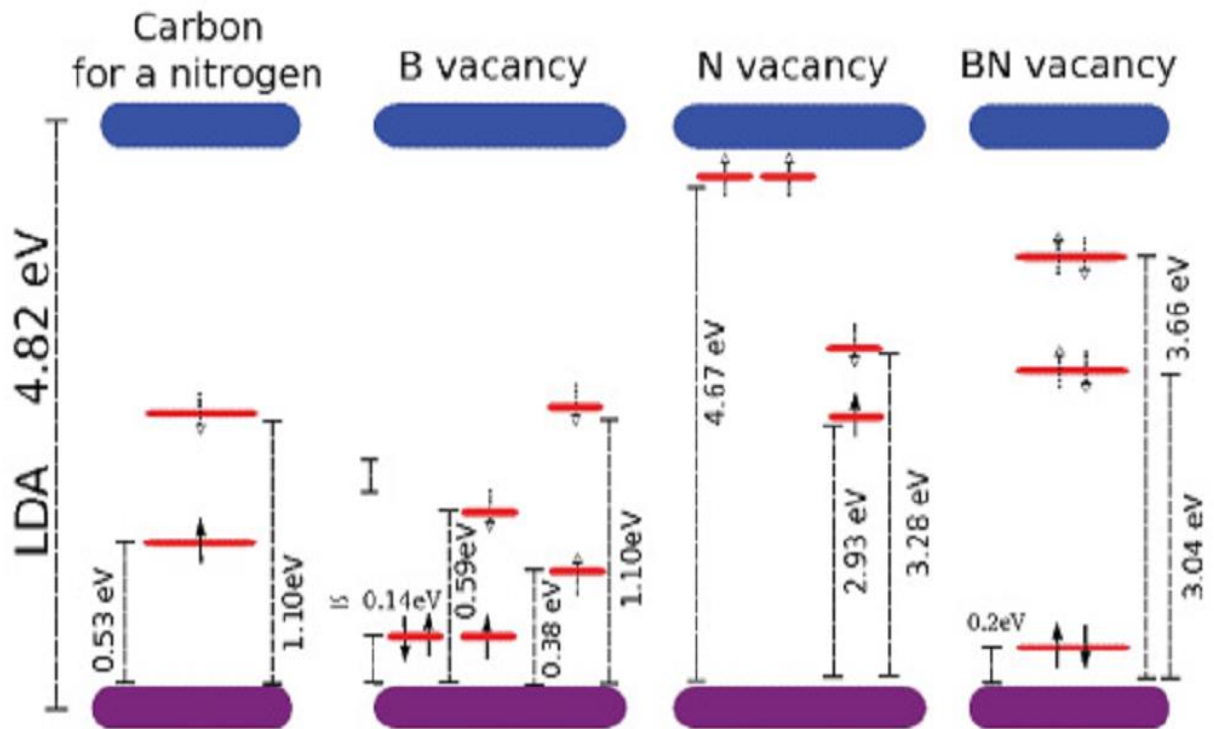


Рисунок 1.5 – Расчеты (LDA) энергетических уровней некоторых дефектов структуры BN (черные стрелки обозначают положение электронов и направление их спинов, белые – положение «дырок» и соответствующие спины) [35]

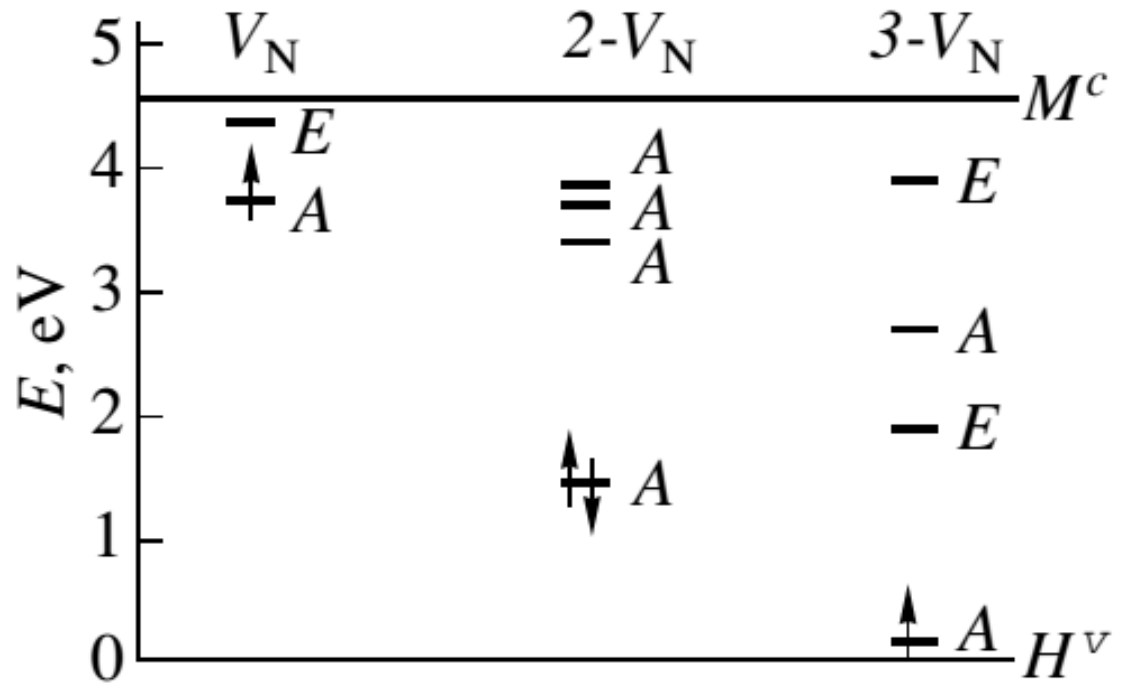


Рисунок 1.6 – Диаграммы энергетических уровней дефектов типа одна (V_N), две ($2-V_N$) и три ($3-V_N$) вакансии азота в кристаллической структуре BN

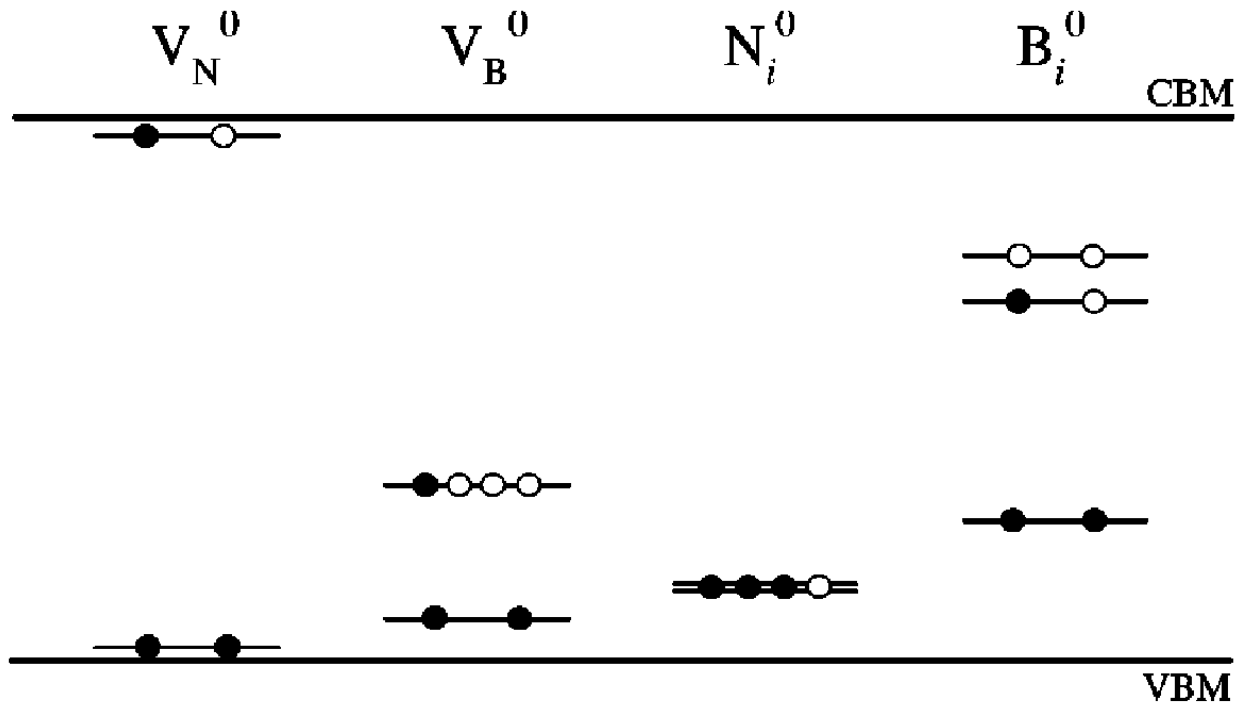


Рисунок 1.7 – Схематическое представление энергетических уровней собственных дефектов в кристаллической структуре h-BN («заполненные точки» обозначают электроны, «незаполненные» – «дырки») [36]

Следует рассмотреть отдельно дефекты типа «вакансия азота V_N ». На Рисунке 1.6 показано, что в данном случае возможны дефекты с участием одной, двух и трех вакансий атомов азота. Показано [37, 38], что донорные уровни активации с энергией относительно дна ЗП 0.7–1.2 эВ можно отнести к одиночным вакансиям. Полоса поглощения 3.85 эВ и полоса люминесценции 3.6 эВ с учетом междефектного или электронфононного взаимодействия формируются при непрямах переходах электронов между ВЗ и уровнем А вакансии. Электронные переходы с участием уровней дивакансий и тривакансий наиболее четко проявляются на стадии неполного отжига многовакансионных парамагнитных комплексов в облученном нейтронами BN. Эти уровни играют роль глубоких ловушек неравновесных электронов и дырок, определяющих термолюминесценцию. Обнаружено также, что совокупность дефектов вакансионного типа атомов азота и бора формирует отдельный вид дефектов $V_B + V_N$, уровни которых могут находиться глубоко в запрещенной зоне, на расстоянии 3.00-3.50 эВ.

Обобщая вышесказанное, можно заключить, что в рамках исследования процессов люминесценции в различных структурах нитрида бора в роли доноров и акцепторов могут выступать различные дефекты собственной и примесной природы. Анализ при этом показал, что за счет своей близости к валентной зоне дефекты типа «вакансия азота V_N » вероятнее всего могут выступать в роли центров захвата носителей заряда. В качестве же центров люминесценции излучения УФ и видимого диапазонов могут выступать дефекты типа «примесный атом углерода в положении атома азота C_N или бора C_B », а также комплексы вида $V_B + C_N$ и $V_B + V_N$.

1.2 Физико-химические свойства гексагонального нитрида бора

Гексагональный нитрид бора представляет собой белый, похожий на тальк порошок. Плотность частиц порошка равна 2.3 г/см³. Температура плавления h-BN под давлением в атмосфере азота составляет 3240 °С. Остальные

физико-химические параметры порошка приведены в таблице 1.3. Обсуждение некоторых из его свойств представлено ниже.

Нитрид бора при комнатной температуре химически инертен, не реагирует с кислородом или хлором, кислотами или щелочами. Кислород и хлор начинают действовать на него при температурах выше 700 °С. Реагирует с фтором (образуя BF_3 и N_2) и с HF (образуя NH_4BF_4). Горячие растворы щелочей разлагают BN с выделением NH_3 . На воздухе поверхностное окисление происходит при температуре свыше 1000 °С (в атмосфере аргона – 2200 °С, и в N_2 – 2400 °С) [35]

В спрессованном состоянии h-BN обладает полупроводниковыми свойствами (с шириной запрещенной зоны около 4.6 эВ). При наличии небольшого количества примесей нитрид бора проявляет люминесцентные свойства. Исходя из имеющихся данных, лучшими активаторами люминесценции для материала являются C и B_2O_3 . При этом известно, что углерод при низких концентрациях вызывает голубое свечение, а при высоких – желтое. Он выступает в роли центра свечения при возбуждении материала белым светом, ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами, α -частицами и электронами.

При изучении свойств боразона обнаружено, что избыток бора в реакционной смеси при синтезе придает кристаллам c-BN коричневый или черный цвет, бериллий – синий, сера – желтый. Желтую окраску имеют также кристаллы боразона, полученного из смеси гексагонального нитрида бора с нитридом лития. В зависимости от вида и концентрации примесей боразон имеет различный тип проводимости, а величина удельного сопротивления лежит в пределах от 10^4 до 10^9 Ом·см.

Плотность боразона равна 3,45 г/см³. Твердость его при оценке по шкале Мооса соизмерима с твердостью алмаза (около 10 баллов), однако боразон сильно превосходит алмаз по термостойкости (до 2000 °С) и ударной прочности.

Химическая стойкость боразона значительно выше, чем обычной формы нитрида бора. Кристаллы боразона не изменяются при нагреве в вакууме до температуры выше 2000 °С. При нагреве на воздухе медленное окисление боразона наблюдается лишь при 2000 °С, тогда как алмаз сгорает на воздухе уже при 875 °С. При температуре 2500 °С и давлении 40000 атм. происходит переход боразона в гексагональный нитрид бора.

Таблица 1.3 – Физические характеристики нитрида бора [9].

Параметр	Значение
Молекулярная формула	h-BN
Молярная масса, г/моль	24.82
Внешний вид	Белый, серый
Плотность, г/см ³	2.34
Температура плавления, °С	~3240
Температура кипения, °С	< 3000
Стабильность в воде	нерастворимый
Ширина запрещенной зоны, эВ	~5.5
Подвижность электронов, см ² /(В.с)	200
Температурная проводимость (объемный кристалл), Вт/м.к	200 (по оси с) 700 (по оси а) (80 К < Т << 300 К)
Коэффициент температурного расширения (линейный), $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	а/в оси $3.24 \times 10^{-1} \text{K}^{-1}$ с оси $81 \times 10^{-1} \text{K}^{-1}$ (пиролитический BN)
Коэффициент преломления (n_D)	~1.8
Пространственная группа симметрии	R ₆₃ /mmc
Характерная теплоемкость, Г/к. моль	19.7
Модуль Юнга, КГ/мм ²	3400-8700
Удельное электрическое сопротивление, Ом см	$10^{11} - 10^{13}$
Энтропия, Дж/ (моль • К) при 273,16 К	13.7
Молярная магнитная восприимчивость, см ³ /(моль • 10 ⁶)	3.35±0.05

1.3 Люминесцентные свойства в структурах нитрида бора

Как показал анализ литературы, нитрид бора и материалы на его основе занимают заметное место в ряду важнейших инструментальных материалов и являются основой многих современных технологий. Он нашел широкое применение в реакциях промышленного органического синтеза и при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, в производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, как средство для тушения возгораний. Из нитрида бора изготавливают высокоогнеупорные материалы, проявляющие как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства. При этом за счет своей высокой чувствительности к различным видам ионизирующего излучения нитрид бора является интересным материалом для фундаментальных и прикладных исследований люминесцентных и дозиметрических свойства. По результатам независимых исследований (см. Таблица 1.4, Рисунок 1.8, 1.9, 1.10 и 1.11) обнаружено, что спектральный состав свечения в нитриде бора зависит как от типа структуры, так и от вида стимуляции люминесценции.

По результатам исследований [39, 40], в спектральном составе КЛ и ФЛ различных наноструктур и пленок на основе гексагонального нитрида бора регистрируется полоса с максимумом свечения 2.9-3.0 эВ. В работе [39] авторы связывают данную люминесценцию с рекомбинационными процессами с участием примесных атомов кислорода O_N , заменившими атомы азота в кристаллической решетке, либо с собственными дефектами типа одиночная вакансия атома азота V_N . Другие авторы связывают наблюдаемое свечение с другими возможными примесными дефектами, например, с атомами углерода C.

Люминесценция с максимумом при энергии в диапазоне 3.1-3.3 эВ наблюдается при катодо, фото- и при воздействии рентгеновскими лучами на наноструктуры BN [39, 41]. Часть авторов приписывают данное свечение рекомбинационным процессам с участием азотных вакансий V_N или вакансий бора V_B [42]. Остальные же придерживаются версии о том, что наблюдаемая лю-

минесценция происходит за счет примесного кислорода O_N и дефектных комплексов с участием V_N [39,41].

Свечение с энергией 3.4 эВ обнаружено при изучении спектрального состава порошков на основе BN методами XEOL (X-Ray excited optical luminescence; РЛ) [43]. Данную полосу авторы работ относят к влиянию глубоких ловушек типа вакансия азота V_N .

В спектрах КЛ и ФЛ порошков и различных наноструктур на основе гексагонального нитрида бора могут также регистрироваться полосы в диапазоне энергий 3.6-3.7 эВ. В ряде работ данное свечение связывают с вакансиями азота V_N или примесным кислородом O_N [44], а также с дефектными комплексами на основе них [45]. Но скорее всего указанная люминесценция происходит с участием дефектов типа «вакансия атома азота»: V_N , $2-V_N$, $3-V_N$ [46].

Как показано в [40, 47, 44], полоса 3.8-3.9 эВ регистрируется главным образом в наноструктурах, пленках и порошках h-BN, что говорит о существенной роли структурных дефектов в процессах наблюдаемого свечения. При этом, в работе [44] сделано предположение о некоторой роли рекомбинационных процессов с участием азотных вакансий V_N либо примесного кислорода O_N .

Свечение с максимумом в диапазоне 4.03-4.04 эВ наблюдается при регистрации фото- и катодолюминесценции в наноструктурах и порошках BN [39, 44]. Для обоих типов структур рассматриваемое свечение авторы связывают как с дефектами и дефектными комплексами на основе V_N или O_N .

В спектрах катодолюминесценции можно наблюдать также полосу с максимумом при энергиях 4.1-4.2 эВ [39, 48, 49]. Часть авторов приписывают данное свечение рекомбинационным процессам с участием азотных вакансий V_N . Остальные же придерживаются версии о том, что наблюдаемая люминесценция происходит за счет примесных атомов кислорода O_N и/или атомов углерода C в различных положениях атомов азота и бора в узлах кристаллической решетки [48, 49].

Таблица 1.4 – Полосы свечения в различных структурах BN при варьировании вида стимуляции

Сравнение с литературными данными			
Полоса свечения E, эВ	Регистрируется в структурах	Виды стимуляции	Предполагаемый дефект
2.9-3.0	наноструктуры нанопленки	КЛ ФЛ	V_N или O_N [39]; прим. дефекты [40]
3.1-3.3	наноструктуры, турбостратные струк- туры (BCNO)	КЛ ФЛ РЛ	V_N или O_N [39,41]; V_N или V_B [42]; V_N или C [50]; прим. дефекты [49]
3.44	наночастицы	РЛ	V_N [43]
3.6-3.7	наночастицы нанотрубки порошки	ФЛ КЛ	V_N , 2- V_N , 3- V_N [46] деф. комплексы [45] V_N или O_N [44]
3.8-3.9	нанопленки пленки порошок	ФЛ КЛ	прим. дефекты [40] структ. дефекты [47] V_N или O_N [44]
4.03-4.04	наноструктуры порошок	КЛ ФЛ	V_N или O_N [39,44]
4.1-4.2	наноструктуры монокристаллы	КЛ	V_N или O_N [39]; O_N или C [48,49]

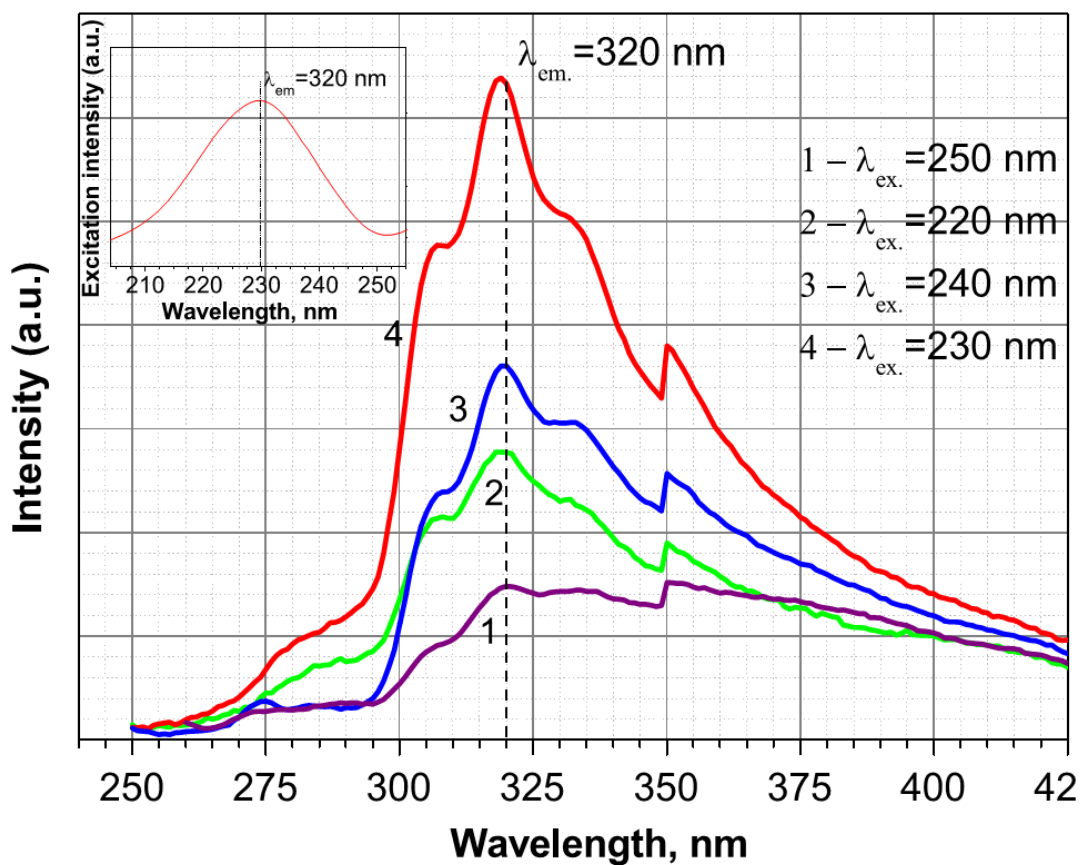


Рисунок 1.8 – Спектры ФЛ в порошках h-BN, измеренные при комнатной температуре (длина волны возбуждения представлена на графике) [44]

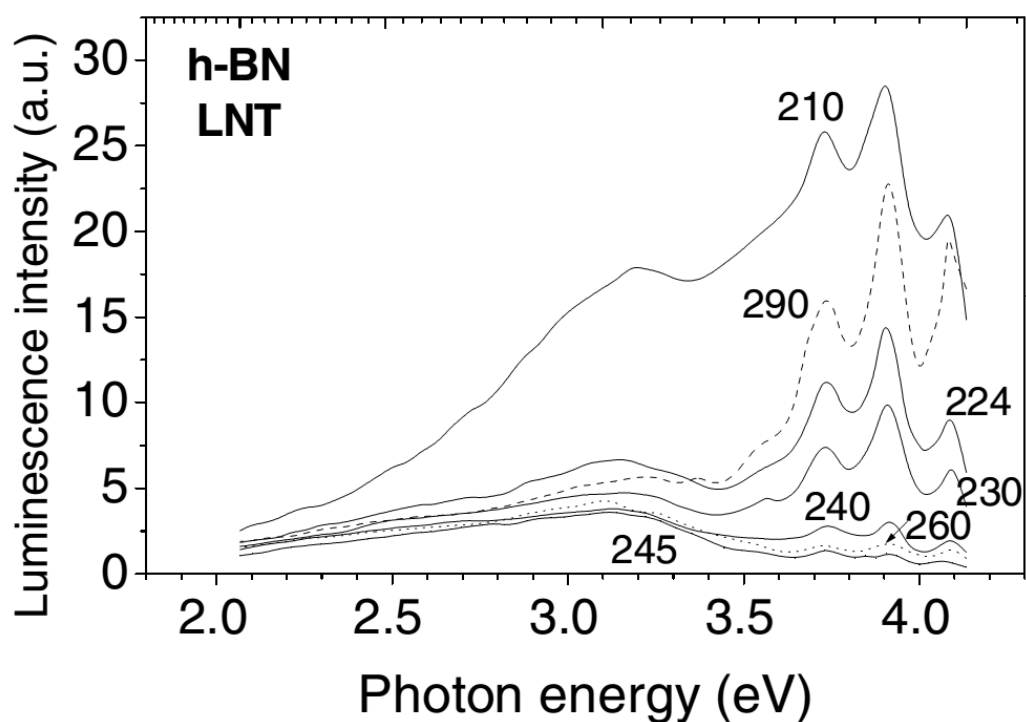


Рисунок 1.9 – Спектры ФЛ порошка h-BN при температуре 78 К (длина волны возбуждения указана на графике) [51]

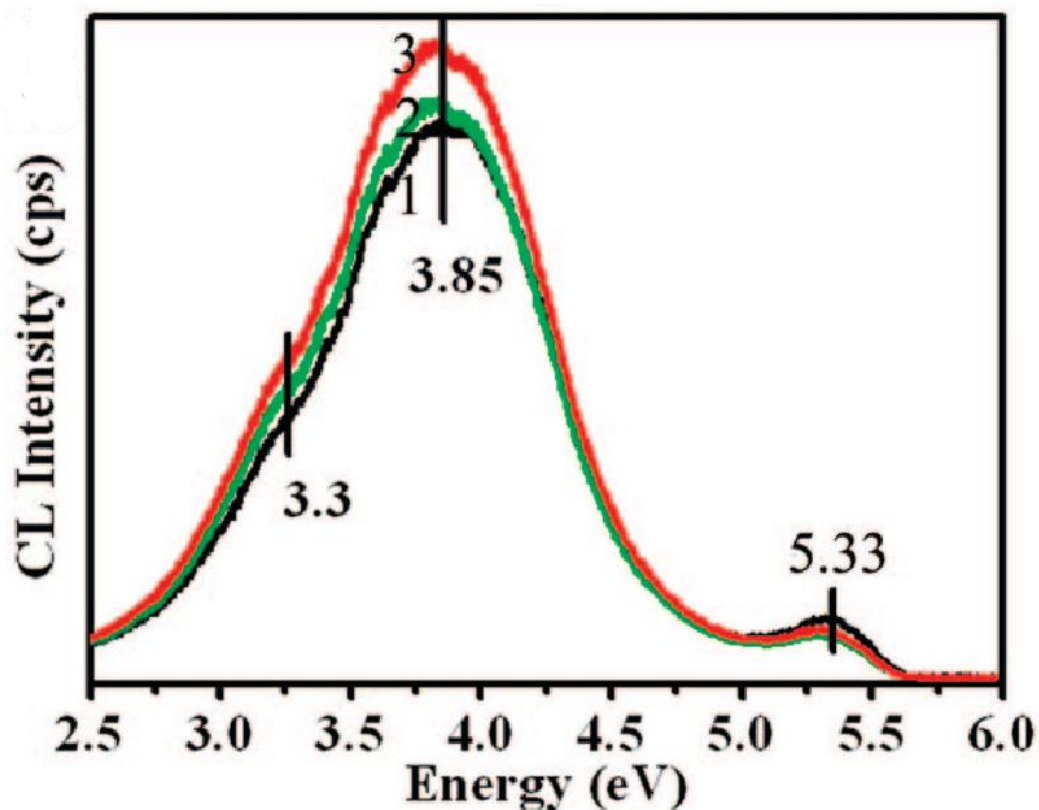


Рисунок 1.10 – Спектры КЛ в нанолентах ВН при температуре 20 К [42]

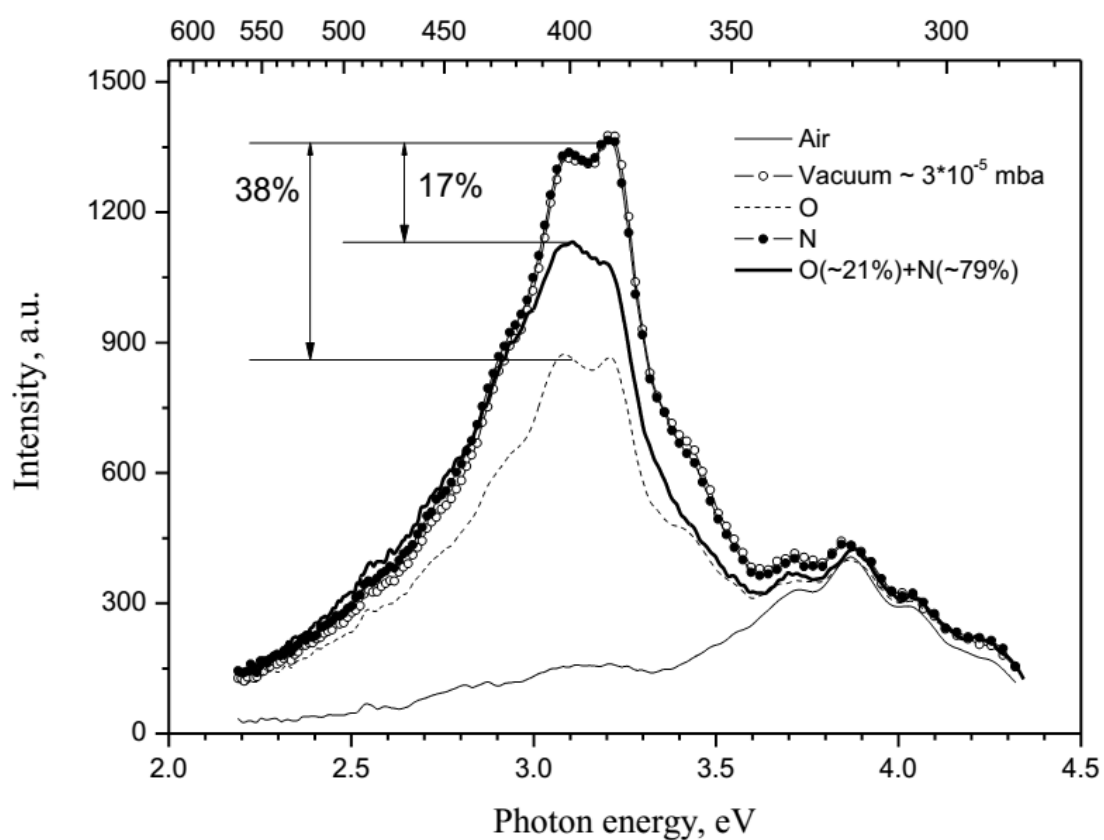


Рисунок 1.11 – Спектры ФЛ (RT, возбуждение 266 нм) в порошках h-BN, измеренные в различных средах: воздух, вакуум, O₂, N₂, смесь O и N [52]

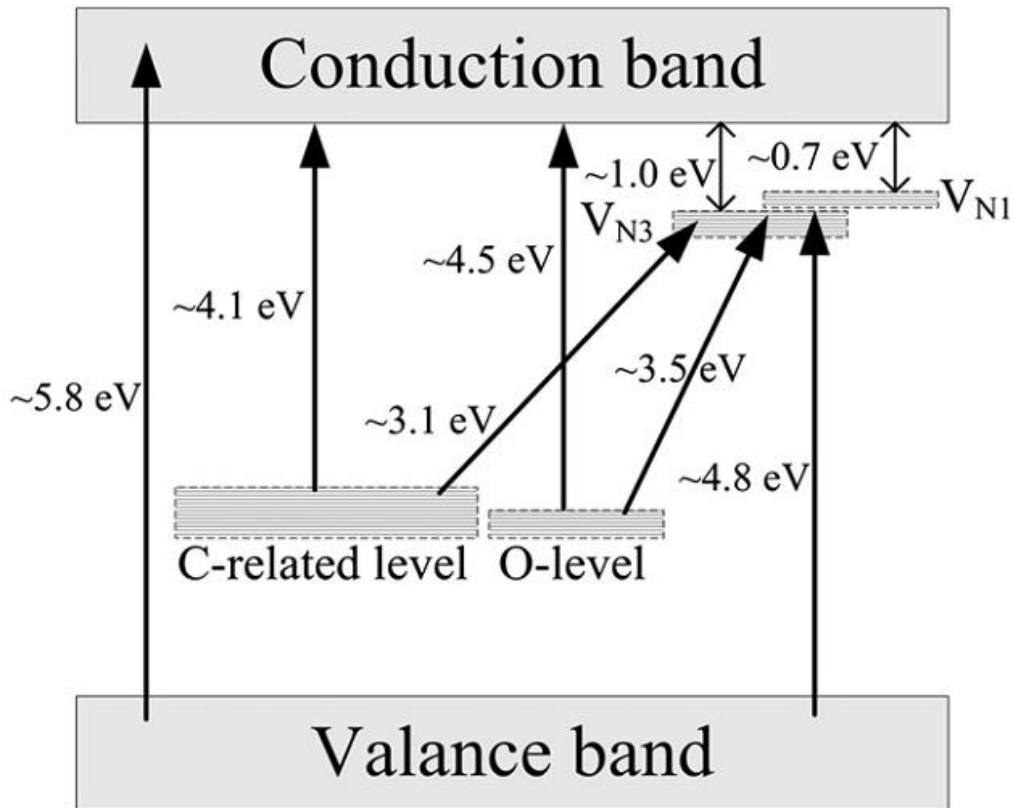


Рисунок 1.12 – Схема распределения энергетических уровней дефектов внутри запрещенной зоны фосфора BCNO [41]

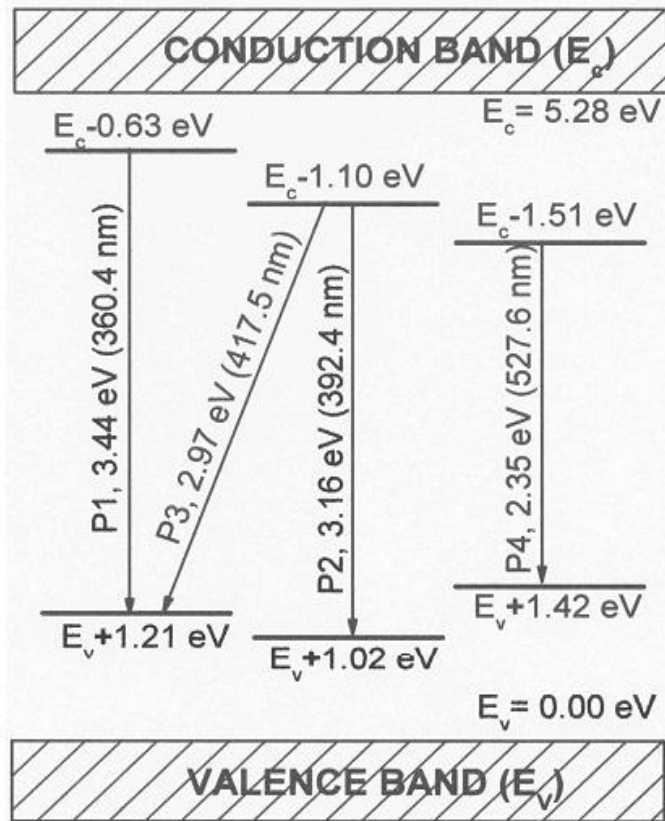


Рисунок 1.13 – Зонная диаграмма для пленок h-BN [53]

На рисунках 1.12 и 1.13 представлены примеры зонных диаграмм, рассчитанных для порошков и пленок гексагонального нитрида бора. Согласно результатам работы [41], свечение, наблюдаемое при исследовании процессов фотолюминесценции, может быть объяснено в рамках переходов с участием вакансий азота V_{N1} и V_{N3} (одноборные и трехборные центры), примесного кислорода или углерода. В данном случае азотные вакансии формируют энергетические уровни вблизи зоны проводимости: 0.7 эВ для V_N и 1.0 эВ для V_{N3} . Уровни, образованные примесями O_N и C_N , находятся на глубине 4.5 и 4.1 эВ, соответственно. Возбуждение фотолюминесценции в образцах h-BN осуществляется главным образом за счет переходов носителей заряда между валентной зоной и азотными вакансиями (~4.8 эВ), между примесями атомами и зоной проводимости, а также различными внутрizonными переходами (3.1 - 3.5 эВ). Авторами работы показано, что в рамках данной модели могут быть интерпретированы спектры свечения наблюдаемой ФЛ. Показано, что они в основном могут быть обусловлены рекомбинационными процессами между V_{N1} (или V_{N3}) и O_N (или C_N).

1.4 Выводы

На основе проведенного анализа литературных источников сделаны следующие выводы:

1 Проанализированы работы, посвященные исследованию оптических свойств методами катодо-, рентгено- и фотолюминесценции нитрида бора в различных структурных состояниях (пленки, монокристаллы, порошок, наноструктуры) и при воздействии различными видами корпускулярного и фотонного излучений. Показано, что матрицы на основе BN обладают высоким потенциалом для применений в качестве детекторных сред для регистрации β - и УФ-излучений.

2 На основе анализа оптических свойств точечных дефектов в кристаллической решетке гексагонального нитрида бора обнаружено, что фотолюми-

несценция в УФ и видимой областях спектра связана, как правило, с рекомбинационными процессами, протекающими при участии собственных вакансионных и примесных кислородных и углеродных центров (V_B , V_N , V_{BN} , C_B , C_N , O_N и их комплексы).

3 Показано, что в рамках имеющихся количественных подходов недостаточно глубоко проанализирована кинетика наблюдаемых процессов люминесценции в микро- и нанодисперсных порошках h-BN. Это в свою очередь может дать дополнительную информацию о релаксации возбуждений в BN после облучения, о механизмах передачи запасенной энергии между метастабильными уровнями центров захвата и рекомбинации носителей заряда.

Исходя из анализа литературных данных, с учетом цели диссертационной работы, были сформулированы следующие задачи исследований:

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 300 – 800 К.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Используемое оборудование

2.1.1 СЭМ Carl Zeiss Sigma VP

Для получения изображений исследуемых в работе порошков использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma VP. Данный прибор имеет следующие технические характеристики: диапазон показаний линейных размеров от 1 до 2×10^6 нм; диапазон измерений линейных размеров от 500 до 2×10^6 нм; диапазон регулирования увеличения 10-500000 крат. При этом пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения линейных размеров составляют $\pm (4+0.05 \times \text{длина измеряемого объекта})$ нм.

2.1.2 XPert PRO MPD

Рентгеноструктурный анализ всех образцов был выполнен на дифрактометре XPert PRO MPD фирмы PANalytical (Нидерланды). Угловые пределы движения для блока детектирования составляют от -40 до $+170$ градусов. Пределы допускаемой абсолютной погрешности при измерении угловых положений дифракционных максимумов ± 0.02 градуса. Относительное СКО выходного сигнала не более 1 %.

2.1.3 Спектрометр Renishaw 1000

При аттестации образцов для получения спектров комбинационного рассеяния использовался спектрометр Renishaw 1000 (Англия). В данном приборе реализован метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, который позволяет исследовать объекты в различных агрегатных состояниях, идентифицировать микровключения, проводить анализ поверхности образца, тонких плёнок, позволяет исследовать ориентированные кристаллы.

В качестве возбуждающих источников света используются лазеры с длиной волн 532 и 633 нм. Микроскоп позволяет регистрировать спектры КР для объектов размером менее 1 мкм и обладает абсолютной чувствительностью до 10^{-12} г.

2.1.4 Катодолюминесцентный анализатор КЛАВИ

Исследование процессов катодолюминесценции проводилось на Катодо-Люминесцентном Анализаторе Веществ Импульсном (спектрограф) «КЛАВИ». ЭП-1 имеет микроканальное усиление, волоконно-оптические планшайбы на входе и выходе, встроенный источник питания, электрическую систему фокусировки, многощелочный фотокатод типа S-25 и экран с люминофором P-20. Непосредственно фотоприемником прибора является волоконно-оптическое сочленение усилителя яркости (ЭОП типа ЭП-1) и прибора с зарядовой связью (ПЗС) типа ЛХ-51 фирмы Sony (Япония). Погрешность измерения длины волны составляет ± 0.75 нм при спектральном разрешении не хуже 2 нм.

2.1.5 Спектрометр LS 55 с высокотемпературной приставкой

Исследования процессов фотолюминесценции проводились при комнатной температуре на спектрометре LS55 (Perkin Elmer) в режиме фосфоресценции. Данный однолучевой люминесцентный спектрометр позволяет проводить исследования процессов флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции. Источником света в приборе является ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, работающая в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц. Возбуждение может проводиться в диапазоне 200-800 нм. Регистрации свечения может происходить в области 200-900 нм при использовании штатного фотоэлектронного умножителя R928. Ширина щели возбуждения может быть установлена в пределах 2.5-15.0 нм с шагом 0.1 нм. Ширина щели эмиссии – 2.5-20.0 нм. Точность определения длины волны составляет ± 0.1 нм.

Для изучения термостимулированного свечения и температурного тушения в образцах вместе со спектрометром LS55 использовалась дополнительно разработанная ранее высокотемпературная приставка (подробное описание представлено в работе [54, 55], схематическое изображение – на Рисунке 2.1). Данный прибор позволяет нагревать образцы с постоянной скоростью до 773 К или поддерживать их температуру постоянной. Скорость нагрева может задаваться в диапазоне от 0.1 до 10 К/с.

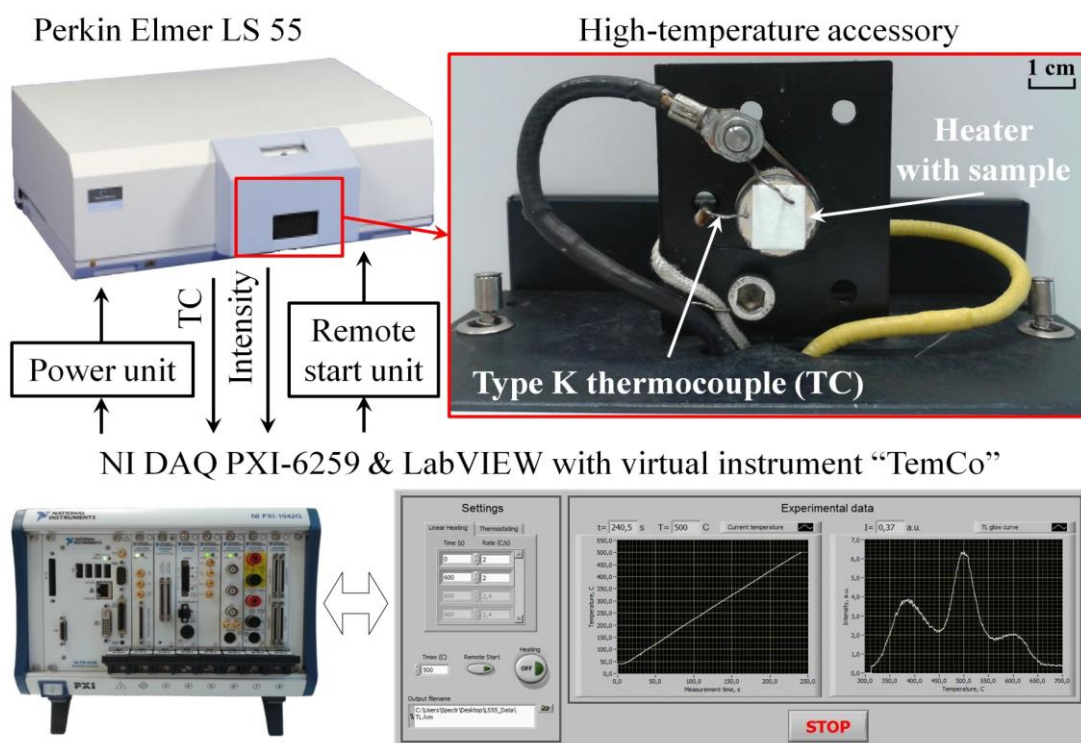


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение установки

2.2 Объекты исследования

Основными объектами исследований в настоящей диссертационной работе были выбраны ультрадисперсные порошки гексагонального нитрида бора.

2.2.1 Анализ типа химической связи в соединении

Оценка степени ионности химической связи в исследуемом гексагональном нитриде бора была проведена с использованием формализма (2.1), предложенным Полингом [56]:

$$i = 100 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{x_A - x_B}{2} \right)^2 \right] \right\} \%, \quad (2.1)$$

где χ_A и χ_B – значения электроотрицательности атомов соединения.

Результаты расчета степени ионности химических связей BN представлены ниже на Рисунке 2.2. Для сравнительного анализа на графике приведены значения i для других представителей группы III-нитридов и для детекторных материалов Al_2O_3 и LiF . Видно, что в кристаллах нитрида бора доминирующим является ковалентный тип связи ($\approx 80\%$).

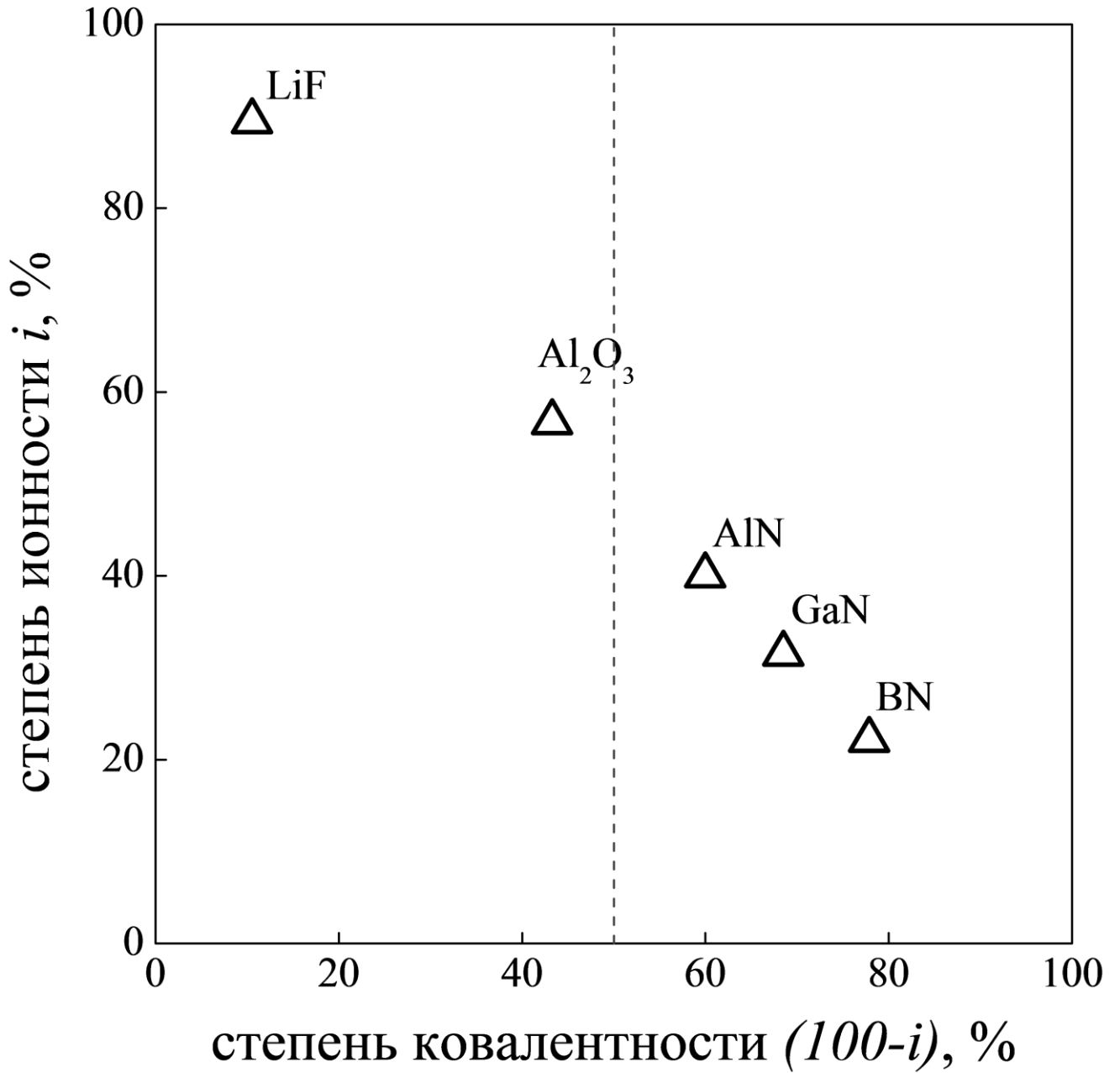


Рисунок 2.2 – Степень ионности химической связи для представителей группы III-нитридов и детекторных материалов Al_2O_3 и LiF

2.2.2 PECVD порошок h-BN

Одним из объектов исследований в данной работе был выбран порошок гексагонального нитрида бора (далее везде образец П1), синтезированный с использованием плазмохимических технологий – plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD [57]. Образец был предоставлен кафедрой редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ (проф. В.В. Карташов). Выполненный анализ химического состава показал, что концентрация основных примесей О и С в порошке составляет 2-3 вес. % (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Концентрация примесей в образце П1

Элемент	В	N	О	С
Концентрация, вес. %	45.89	51.57	0.75	1.79

На Рисунке 2.3 представлены изображения исследуемого порошка, полученные на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma VP, НОЦ НАНОТЕХ УрФУ. Снимки сделаны при напряжении (ЕНТ) 20 кВ и рабочем расстоянии (WD) 2.1 мм. Обнаружено, что средний размер частиц для проанализированных образцов составляет 20 мкм. При этом видно, что рассматриваемые микрочастицы при более высоком разрешении представляют собой агрегаты наноразмерных «хлопьев». Указанная форма является распространенной для наноструктурированных порошков гексагонального нитрида бора [58]

По нескольким изображениям, полученным на микроскопе, был проведен анализ распределения хлопьев по толщине и диаметру. Соответствующие гистограммы приведены ниже на Рисунке 2.4. Видно, что диаметр варьируется в широком диапазоне от 0.1 до 1 мкм. При этом толщина хлопьев составляет 50 - 120 нм. Этот факт позволяет говорить о том, что исследуемый PECVD порошок h-BN является наноструктурированным.

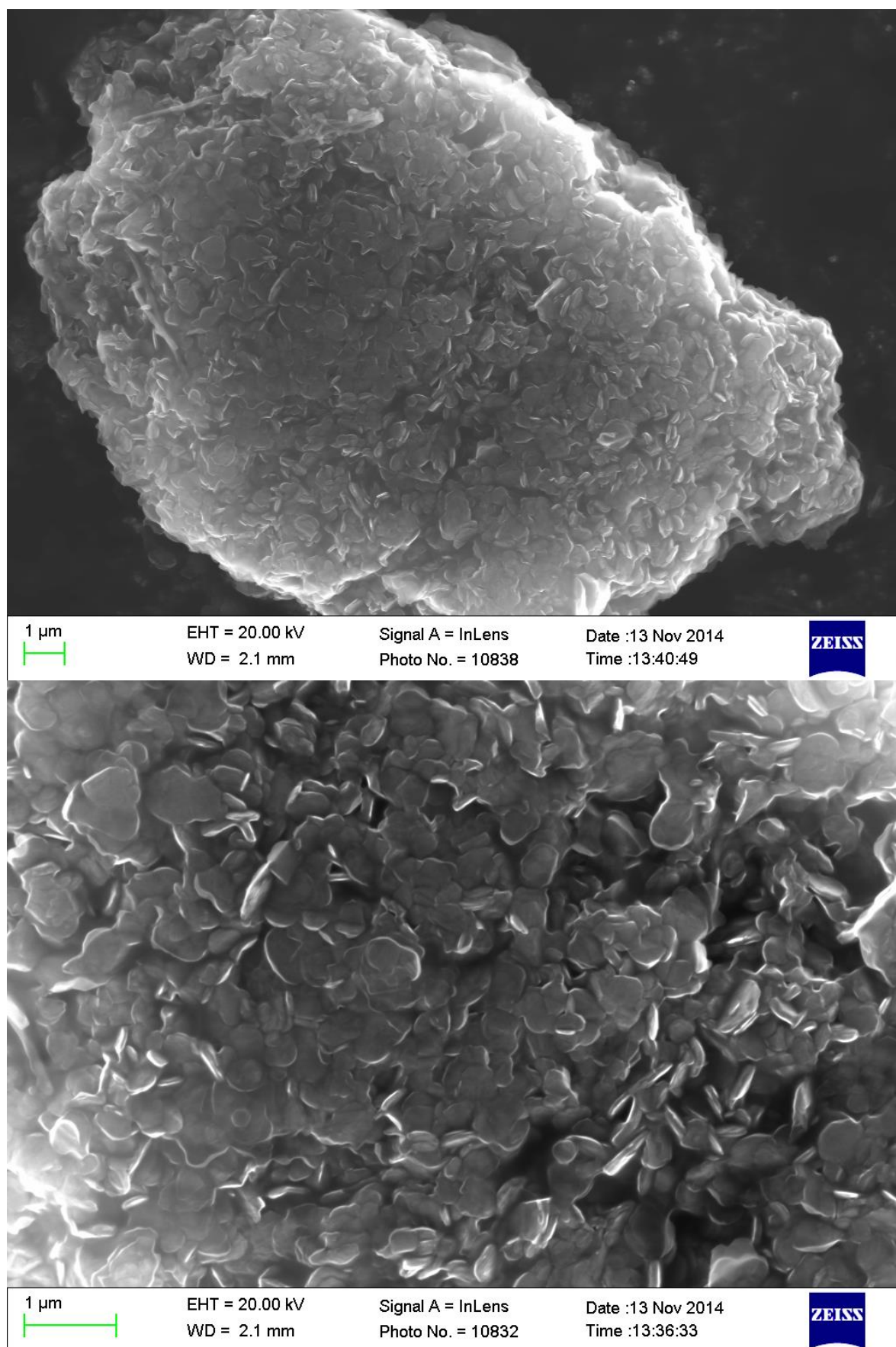


Рисунок 2.3 – Микроагломерация наноразмерных хлопьев в порошке П1

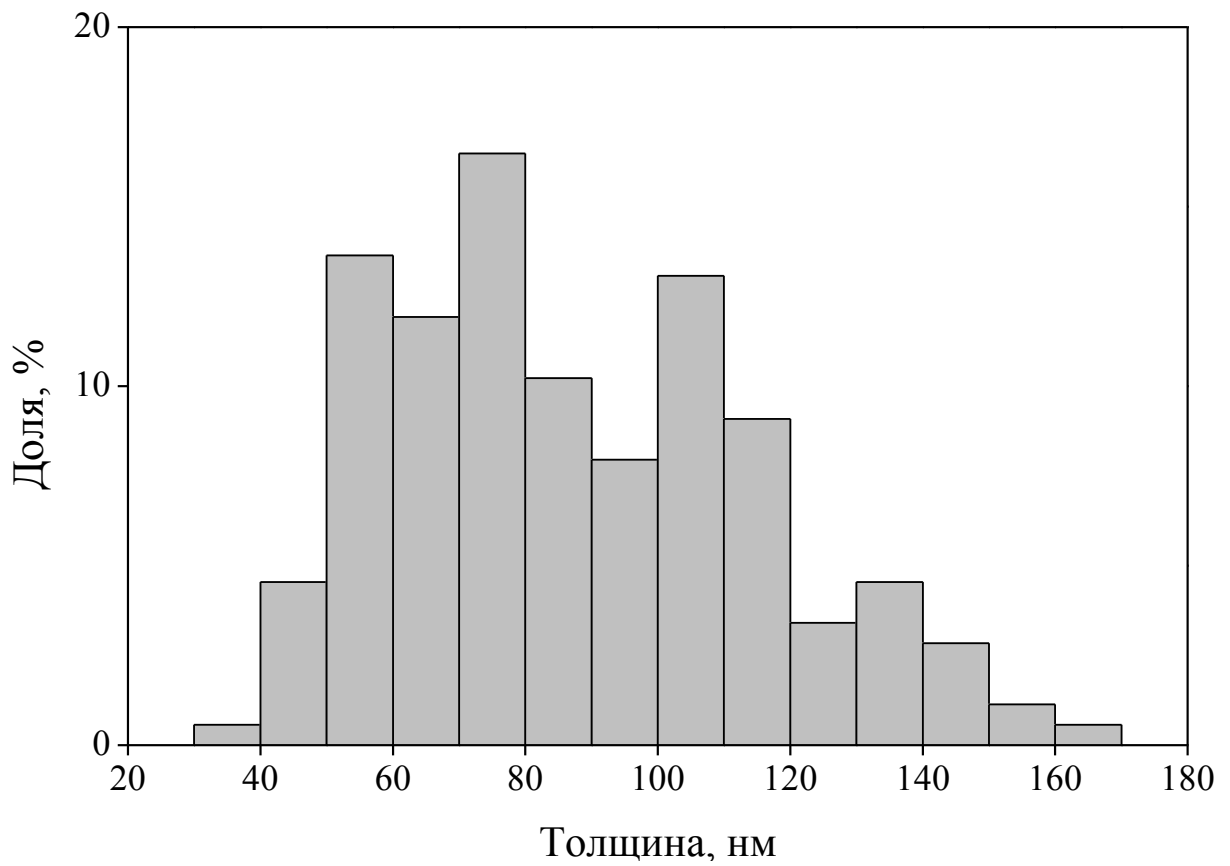
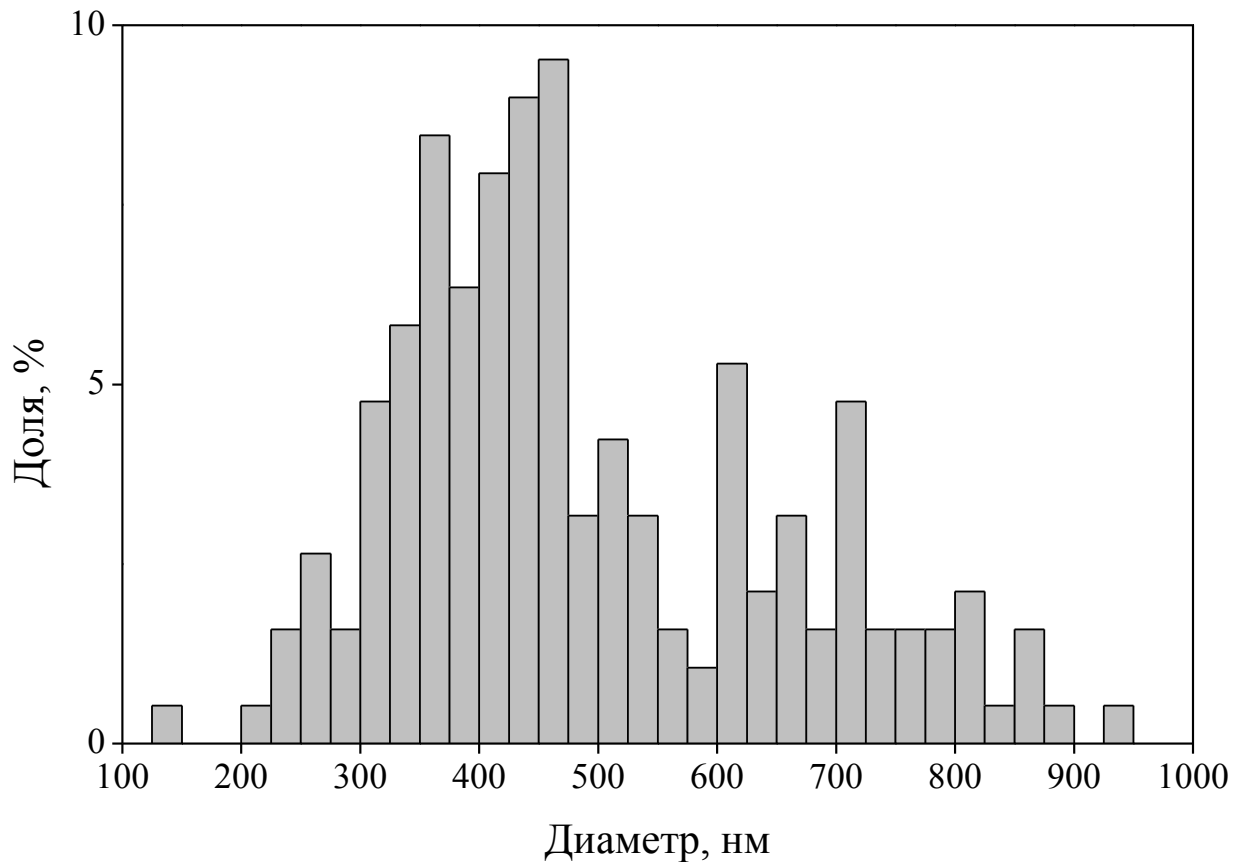


Рисунок 2.4 – Анализ распределения хлопьев h-BN по толщине и диаметру

2.2.3 Нанопорошок h-BN

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 –100 нм, см. Рисунок 2.5. Порошок считается номинально чистым, поскольку примеси специальным образом не вводились. Тем не менее, по данным анализа химического состава, концентрация основных примесей углерода и кислорода не превышает 0.5 вес. %, см. Таблицу 2.2. Отметим, что наноразмерная фракция была получена производителем физическим измельчением. Информация о методе синтеза исходного порошка не была предоставлена.

Таблица 2.2 Концентрация примесей в образце П2

Элемент	BN	F, B ₂ O ₃	O	C
Концентрация, вес. %	≥ 99.5	≤ 0.11	≤ 0.25	≤ 0.04

На Рисунке 2.5 представлен СЭМ снимок исследуемого порошка [59]. Видно, что большинство частиц имеют размеры <100 нм. При этом «большие» частицы, как и в случае с порошком П1, по форме напоминают хлопья или плоские пластинки, т.е. их толщина много меньше линейных размеров.

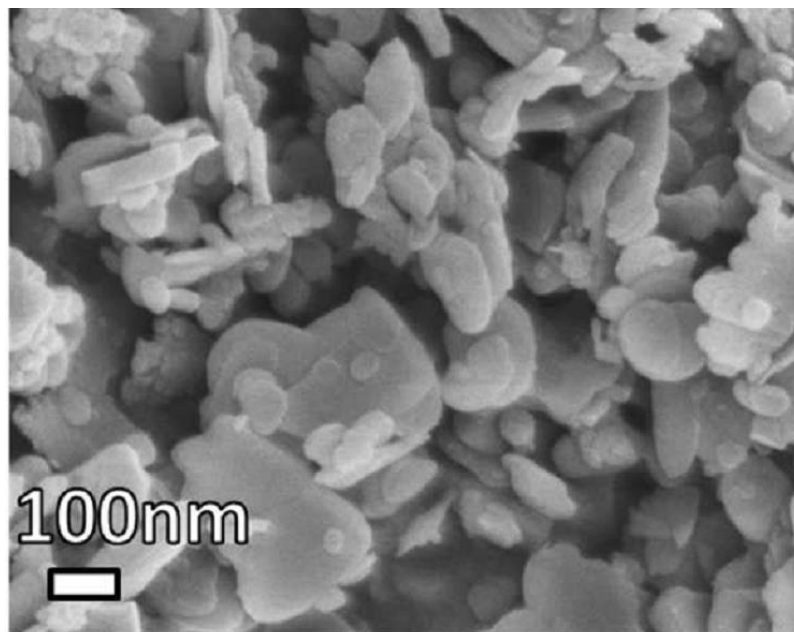


Рисунок 2.5 – Нанодисперсный порошок h-BN (образец П2) [59]

2.2.4 Анализ структуры исследуемых образцов

Анализ структуры исследуемых образцов проводился методами Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Рентгеноструктурный анализ (Рисунок 2.6) был выполнен на дифрактометре XPert PRO MPD фирмы PANalytical (Нидерланды) совместно с доцентом кафедры «Теоретическая физика и прикладная математика» ФТИ УрФУ, к.ф.-м.н. Чукиным А.В. Спектры комбинационного рассеяния (Рисунок 2.7) были получены на спектрометре Renishaw 1000 (Англия), совместно со старшим научным сотрудником центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, к.т.н. Вовкотруб Э.Г. При измерениях использовались микроскоп Leica DML, объектив x50, CCD-детектор, лазер с длиной волны 532 нм мощностью 40 мВт (съемка 25 %), погрешность разрешения $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, время экспозиции 100 секунд, размер лазерного пучка $\approx 1 \text{ мкм}$.

Согласно литературным данным по исследованию порошков [60], пленок [61] и нанотрубок [62] зарегистрированный пик 1366 см^{-1} (см. рис. 2.7) соответствует собственной моде колебания атомов кристаллической решетки BN – E_{2g} (LO). По результатам анализа дифрактограмм видно, что для всех исследуемых порошков BN наблюдаются одни и те же пики, которые характерны пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$ (гексагональная форма) [1]. Параметры кристаллической решетки – $a = 2.502(3) \text{ \AA}$ и $c = 6.72(2) \text{ \AA}$, размер ОКР – 150 \AA .

Для всех выбранных образцов был рассчитан индекс графитизации по следующей формуле [63]:

$$GI = \frac{\text{Площадь}(100) + \text{Площадь}(101)}{\text{Площадь}(102)} \quad (2.2)$$

Обнаружено, что для порошка, полученного по плазмохимической технологии, $GI = 19$, для наноструктурированных образцов – $GI = 9$.

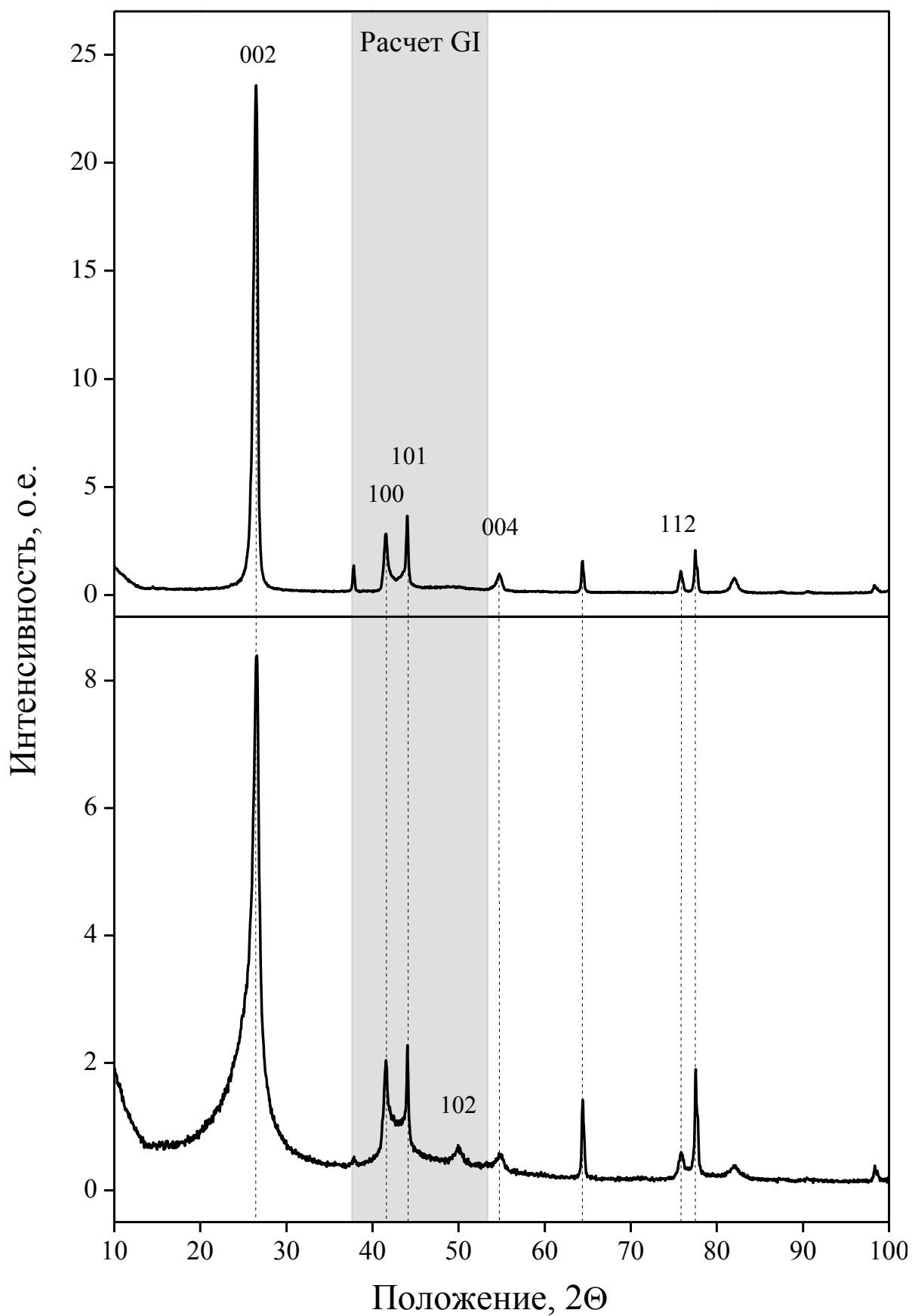


Рисунок 2.6 – Рентгеноструктурный анализ исследуемых порошков h-BN: образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

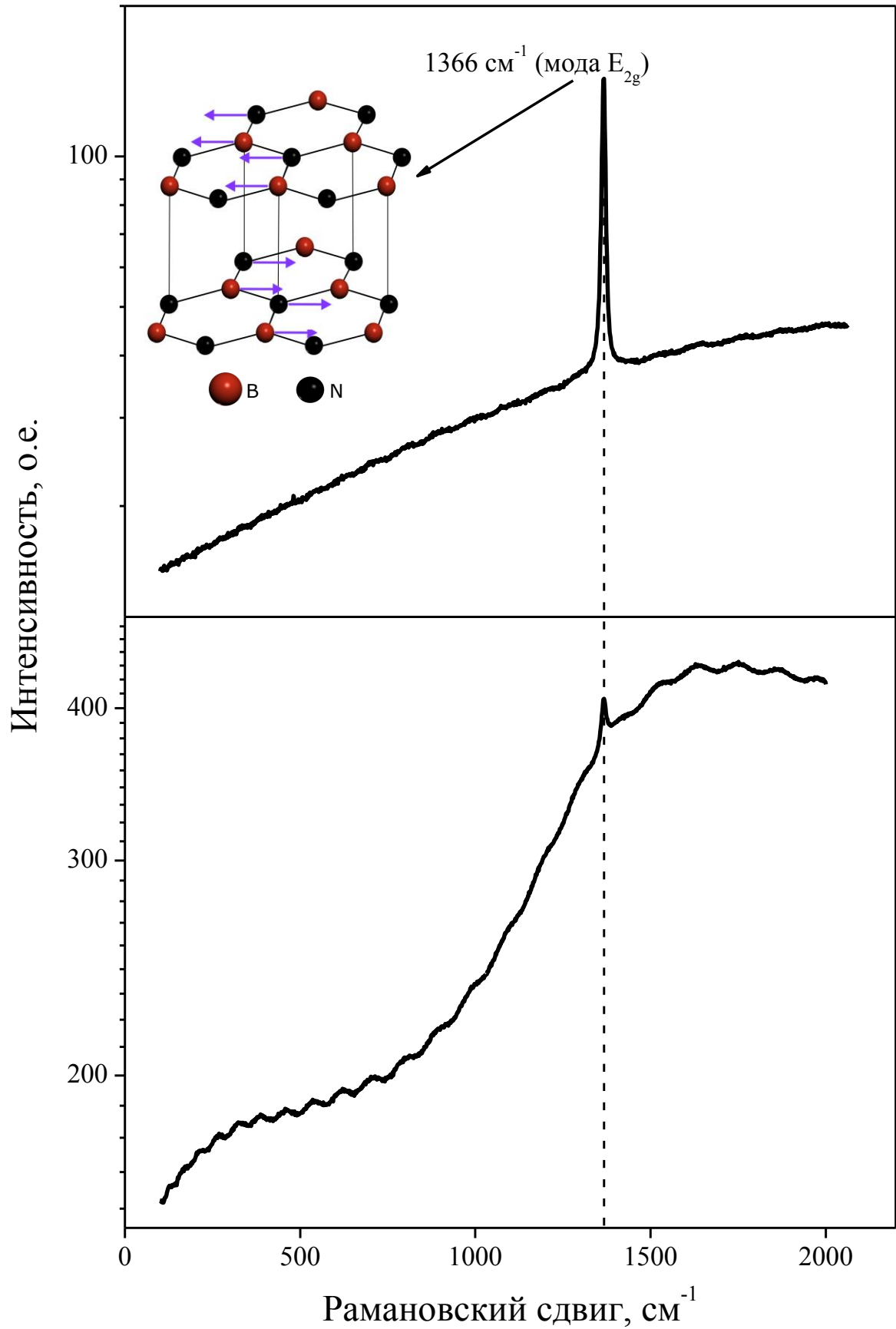


Рисунок 2.7 – Спектры комбинационного рассеяния порошков h-BN: образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

2.3 Используемые экспериментальные методики

При проведении измерений, если не указано иного, все исследуемые порошки помещались на серебряные подложки размером 10 мм×7 мм и толщиной 0.3-0.4 мм. Выбор данного материала обусловлен его высокой теплопроводностью и возможностью снижения инерционности и градиента температур, возникающих при нагреве между столиком и образцом.

Перед каждым экспериментом все образцы подвергались нагреву до 773 К. В ходе такой термообработки происходит опустошение неконтролируемо заполненных ловушек.

2.3.1 Измерение спектров диффузного отражения

Регистрация спектров диффузного отражения порошков h-BN проводилась на спектрофотометре Lambda 35 с использованием интегральной сферы RSA-PE-20 в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм со скоростью сканирования 120 нм/мин. При этом спектральная ширина щели была выбрана 2 нм.

2.3.2 Измерение спектров катодолюминесценции

Спектры катодолюминесценции для порошков П1 и П2 BN были получены на катодолюминесцентном анализаторе КЛАВИ. Образцы облучались при комнатной температуре в течение 200 импульсов длительностью 2 нс пучками электронов, со средней энергией 145 ± 5 кэВ при плотности тока 60 А/см^2 . Регистрация спектров проводилась в спектральном диапазоне 350-750 нм. Время экспозиции составляло 50 мс.

2.3.3 Измерение спектров фотолюминесценции

Регистрация спектров ФЛ велась на спектрометре LS 55 в режиме фосфоресценции в спектральной области 290 – 600 нм со скоростью сканирования 120 нм/мин. Облучение проводилось через монохроматор с щелью 10 нм. Длина волны возбуждающего света варьировалась в диапазоне 200-280 нм с шагом

1 нм. Регистрация свечения для порошка П1 проводилась через монохроматор с щелью 10 нм. Для порошка П2, в связи со слабой интенсивностью сигнала, была выбрана щель шириной 20 нм.

2.3.4 Измерение спектрально-температурных зависимостей люминесценции

2.3.4.1 Кривые ТЛ при варьировании длины волны возбуждения

Исследование процессов термолюминесценции в зависимости от длины волны возбуждения проводилось в диапазоне температур RT-750 К при скорости нагрева 2 К/с. Длина волны возбуждения варьировалась в спектральном диапазоне от 200 до 350 нм с шагом 5 нм для порошка П1 и 10 нм для порошка П2. Облучение проводилось в течение 10 мин через монохроматор со щелью 10 нм. Регистрация свечения в обоих случаях осуществлялась через монохроматор со щелью 20 нм. Для порошка П1 измерение ТЛ проводилось в полосе 460 нм, для порошка П2 – 390 нм.

2.3.4.2 Кривые ТЛ в зависимости от полосы регистрации свечения

Измерение интенсивности эмиссии ТЛ проводилось в температурном диапазоне 300 –750 К при скорости нагрева 2.0 К/с. Полоса регистрации свечения варьировалась в спектральной области 300 – 600 нм с шагом 10 нм. На входе монохроматора была установлена ширина щели 20 нм. Размер выходной щели монохроматора в возбуждающем тракте для обоих образцов исследуемых наноструктурированных порошков составлял 10 нм.

Предварительное облучение образцов осуществлялось монохроматическим УФ-светом: для порошка П2 длина волны составила 230 нм, для П1 – 215 нм. Доза облучения была определена временем воздействия на образцы. Исследуемые порошки облучались в течение 5 мин.

2.3.5 Изучение температурного тушения

Исследование зависимости интенсивности ФЛ от температуры проводилось при облучении порошка П1 монохроматическим светом с длиной волны 225 нм (5.51 эВ) и регистрации свечения в диапазоне 290-600 нм при скорости сканирования 120 нм/мин. Во время измерений температура образцов варьировалась от RT до 750 К с шагом 5 К.

Исследование тушения ФЛ в порошке П1 h-VN осуществлялось в полосах 390 нм (3.18 эВ) и 345 нм (3.59 эВ) при облучении монохроматическим светом с длиной волны 225 нм (5.51 эВ). Ширина входной щели регистрирующего тракта была установлена на 10 нм. Для порошка П2 были выбраны полосы 415 нм (2.99 эВ) и 335 нм (3.70 эВ), щель – 20 нм, при возбуждении в 215 нм (5.77 эВ). Размер выходной щели монохроматора составлял 10 нм. Регистрация свечения проводилась во время нагрева и охлаждения образцов в диапазоне 300 – 750 К со скоростью 1 К/с.

2.4 Расчетные методы анализа

Для анализа и количественного описания для всех экспериментальных данных проводилось выделение полезного люминесцентного сигнала путем вычитания из экспериментальных зависимостей фонового шума. Полученные кривые представлялись как совокупность не взаимосвязанных компонент, каждая из которых соответствует определенному центру свечения:

$$I(t) = U + \sum_j I^j(t), \quad (2.3)$$

где t – время регистрации сигнала, с; j – номер компоненты, $I(t)$ – зависимость суммарной интенсивности свечения от времени, $I^j(t)$ – зависимость интенсивности свечения отдельной компоненты от времени, U – фоновый шум.

В зависимости от исследуемого механизма люминесценции $I^j(t)$ может принимать вид:

– для фото- и катодолюминесценции

$$I^j(t) \rightarrow I^j(\lambda) = I^j(\lambda_o + \omega \cdot t) = I_{\PhiЛ}^j = I_{КЛ}^j, \quad (2.4)$$

где $I^j(\lambda)$ – зависимость интенсивности свечения отдельной компоненты от длины волны λ регистрации сигнала, λ_o – начальная длина волны регистрации сигнала, нм; ω – скорость сканирования спектральной области эмиссии, нм/с;

– для термостимулированной люминесценции

$$I^j(t) \rightarrow I^j(T) = I^j(T_o + r \cdot t) = I_{ТЛ}^j, \quad (2.5)$$

где $I^j(T)$ – зависимость интенсивности свечения отдельной компоненты от температуры T образца, T_o – начальная температура образца, К; r – скорость нагрева, К/с.

2.4.1 Анализ спектров диффузного отражения

Для описания оптических свойств порошков h-BN спектры диффузного отражения, полученные в ходе измерений на Lambda 35, были описаны в рамках уравнения Кубелка-Мунка [64, 65]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (2.6)$$

где R – коэффициент диффузного отражения; α – коэффициент поглощения, см⁻¹.

Оценка ширины запрещенной зоны проводилась в рамках известного формализма для зависимости коэффициента поглощения в области фундаментального края [66, 67]:

$$\alpha \sim \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (2.7)$$

где $h\nu$ – энергия фотонов, эВ; E_g – ширина запрещенной зоны.

2.4.2 Фото- и катодолюминесценция

При проведении анализа все экспериментальные спектры ФЛ и КЛ были представлены как совокупность компонент гауссовой формы [68]:

$$I_{\text{ФЛ}}^j = I_{\text{макс}}^j \cdot \exp\left(-\ln 16 \cdot \left(\frac{E - E_{\text{макс}}^j}{\omega_E^j}\right)^2\right), \quad (2.8)$$

где $I_{\text{макс}}^j$ – максимальная интенсивность свечения, о.е.; E – энергия, при которой регистрируется эмиссия, эВ; $E_{\text{макс}}^j$ – энергия, при которой наблюдается максимальная интенсивность свечения, эВ; ω_E^j – полуширина гауссового пика, эВ.

2.4.3 Термолюминесценция

Для количественного описания полученных ТЛ-кривых использовались известные уравнения для первого и общего порядка кинетики, соответственно [69, с. 2-7]:

$$I_{\text{ТЛ}}^j = s_j \cdot n_o^j \cdot \exp\left(-\frac{E_a^j}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{s_j}{r} \cdot \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_a^j}{k\theta}\right) \cdot d\theta\right), \quad (2.9)$$

$$I_{\text{ТЛ}}^j = s_j'' \cdot n_o^j \cdot \exp\left(-\frac{E_a^j}{kT}\right) \cdot \left(1 + \frac{s_j'' \cdot (b_j - 1)}{r} \cdot \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_a^j}{k\theta}\right) \cdot d\theta\right)^{\frac{b_j}{b_j - 1}}, \quad (2.10)$$

где s_j – постоянная характеристика ловушки, называемая частотным фактором, с^{-1} ; n_o^j – начальная концентрация захваченных носителей заряда на ловушках, м^{-3} ; E_a^j – энергия активации, эВ; k – постоянная Больцмана, эВ/К; b_j – порядок кинетики

Эффективный частотный фактор s_j'' , с^{-1} является полуэмпирическим параметром и определяется как [69]:

$$s_j'' = s_j \cdot \left(\frac{n_o^j}{N^j}\right)^{b_j - 1}, \quad (2.11)$$

где N – общая концентрация центров захвата, м^{-3} .

Заметим, что в процессах первого порядка, когда $b_j = 1$, величины эффективного и традиционного частотного фактора тождественны ($s_j'' \rightarrow s_j$).

Для анализа геометрических параметров экспериментальных пиков ТЛ проводился расчет форм-фактора μ_g , представляющего собой отношение высокотемпературного плеча полуширины пика ко всей полуширине.

2.4.4 Температурное тушение

Количественный анализ наблюдаемого температурного тушения был проведен в рамках соотношения Мотта, см. например [70]. С учетом предположения, что тушение ФЛ может характеризоваться n безызлучательным каналами релаксации, уравнение Мотта записывается в следующем общем виде:

$$I(T) = I_o \left[1 + \sum_{i=1}^n p_{mi} e^{-\frac{E_{qi}}{k_B T}} \right]^{-1}, \quad (2.12)$$

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

В случае доминирования статического вклада в общее атомное разупорядочение кристаллической решетки, когда преобладают процессы безызлучательного туннелирования между состояниями, температурная зависимость ФЛ отклика может быть описана также полуэмпирическим выражением Стрита [71]. Для n независимых каналов тушения соотношение Стрита записывается в следующем общем виде:

$$I(T) = I_o \left[1 + \sum_{i=1}^n p_{si} e^{\frac{T}{T_{si}}} \right]^{-1}, \quad (2.13)$$

где p_{si} – предэкспоненциальный множитель, T_{si} – характеристическая температурная константа для i -го безызлучательного канала, К.

2.5 Комплекс проведенных измерений

Представленные выше методы проведения измерений, режимы облучения и регистрации люминесценции представлены ниже в обобщенных таблицах 2.3 и 2.4. Схематично показано, какие параметры варьировались при том или ином эксперименте.

Видно, что в рамках проводимых исследований одной из главных целей было проведение измерений для нано- и микропорошка в максимально близких условиях. Указанное условие позволило провести более полный сравнительный анализ параметров и свойств рассматриваемых материалов.

Измерение спектров диффузного отражения, катодо- и фотолюминесценции проводилось для обоих видов порошка в идентичных условиях. При получении трехмерных зависимостей ТЛ от длины волны облучения регистрация осуществлялась в спектральных областях, обеспечивающих максимальную интенсивность свечения. На основании полученных данных были выбраны режимы исследования спектров свечения ТЛ и процессов температурного тушения.

2.6 Выводы

1 Проведена оценка типа химической связи в нитриде бора. Показано, что в рассматриваемом материале имеет место смешанный тип связи, при этом доминирующим является ковалентный ($\approx 80\%$).

2 Описаны исследуемые в работе наноструктурированные порошки гексагонального нитрида бора. Проанализированы морфологические параметры, качественный и количественный состав примесей в исследуемых образцах. Полученные данные сведены в Таблицу:

Обозначение	Форма	Метод синтеза	Основные примеси
Образец П1	агломераты хлопьев толщиной 50 – 120 нм	PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)	С и О, 2 – 3 вес.%
Образец П2	наночастицы размером 80 – 120 нм	Нет данных	С и О, <0.5 вес.%

Таблица 2.3 – Режимы возбуждения люминесценции

Исследование	Возбуждающий тракт			
	Время экспозиции, мс	Плотность тока, А/см ²	Количество импульсов	Ср. энергия, кэВ
Спектры катодолуминесценции				
Порошки П1 и П2	50	60	200	145±5
Спектры фотолуминесценции	Спектральная область, нм	Шаг изменения λ, нм	Щель монохроматора, нм	
образец П1	200 - 280	1	10	
образец П2				
Спектрально-кинетические зависимости	Спектральная область, нм	Шаг изменения λ, нм	Щель монохроматора, нм	Время обл., мин
Возбуждение	200 – 350	5	10	10
		10		
Эмиссия	215	–	10	5
	230			
Температурное тушение	Спектральная область, нм	Щель монохроматора, нм		
образец П1	225		10	
образец П2	215			
Температурное тушение ФЛ	Спектральная область, нм	Щель монохроматора, нм		
образец П1	225	10		

Таблица 2.4 – Режимы регистрации оптических спектров

Исследование	Регистрирующий тракт		Температурный режим	
	Спектральная область, нм	Скорость сканирования, нм/мин	Щель монохроматора, нм	Диапазон температур
Спектры диффузного отражения				
Порошки П1 и П2	190 - 1100	120	2	RT
Спектры катодолуминесценции	Спектральная область, нм			
Порошки П1 и П2	350 - 750			
Спектры фотолюминесценции	Спектральная область, нм	Скорость сканирования, нм/мин	Щель монохроматора, нм	Диапазон температур
образец П1	290 - 600	120	10	RT
образец П2			20	
Спектрально-кинетические зависимости	Спектральная область, нм	Щель монохроматора, нм	Диапазон температур	Скорость нагрева, К/с
Возбуждение	образец П1	460	20	RT – 750 К
	образец П2	390		
Эмиссия	образец П1	300 – 600	20	2
	образец П2	300 – 600	10	
Температурное тушение	Спектральная область, нм	Щель монохроматора, нм	Диапазон температур	Скорость нагрева и охлаждения, К/с
образец П1	345	10	RT – 750 К	1
	390			
образец П2	335	20	RT – 750 К	1
	415			
Температурное тушение фотолюминесценции	Спектральная область, нм	Шаг изменения λ , нм	Диапазон температур	Скорость нагрева и охлаждения, К/с
образец П1	300 – 600	10	RT – 750 К	1

3 Проведена аттестация исследуемых образцов методами Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Для исследуемых структур подтверждена пространственная группа $R\bar{6}_3mc$, характерная для h-BN. Получены оценки параметров кристаллической решетки: $a = 2.502(3) \text{ \AA}$ и $c = 6.72(2) \text{ \AA}$, размер ОКР – 150 \AA .

4 По результатам рентгеноструктурного анализа выполнена оценка индексов графитизации для исследуемых порошков: $GI = 19$ для образца П1, $GI = 9$ для образца П2. Показано, что оба порошка являются мезографитными. При этом на основании значений индекса графитизации можно сделать заключение, что порошок П1 характеризуется более высокой степенью атомного разупорядочения. Этот вывод согласуется с данными о более высоком содержании в нем примесей углерода и кислорода.

5 Приведены схемы и основные параметры работы используемых экспериментальных установок. Описаны методики проведенных исследований. Указан спектральный диапазон, в котором были проведены измерения параметров оптического поглощения. Приведены технические характеристики оборудования для исследования КЛ и ФЛ. Рассмотрены способы получения спектрально-температурных зависимостей. Показаны методы регистрации спектров свечения и возбуждения термо- и фотолюминесценции.

6 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.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОРОШКАХ h-BN

3.1 Спектры диффузного отражения

Согласно методике, представленной в п. 2.3.1, в диссертационной работе были получены спектры диффузного отражения. Результаты измерений приведены на рисунке 3.1. Видно, что во всей рассматриваемой спектральной области образец П1 обладают более высокой отражательной способностью по сравнению с нанопорошком П2. При этом по форме оба спектра очень похожи.

Анализ полученных зависимостей проводился с использованием известного выражения Кубелки-Мунка (2.6). Были получены зависимости функций $F(R)$ от длины волны (см. Рисунок 3.2). Как было показано в п. 2.4.1, полученные значения $F(R)$ пропорциональны коэффициенту оптического поглощения α рассматриваемых порошков. Для сравнения на Рисунке 3.2 приведен также спектр оптического поглощения, измеренный в независимой работе [72], для коммерческого микропорошка h-BN (Aldrich, 99%, 1 мкм). Видно, что полученные в настоящей работе и взятые из литературы зависимости находятся в хорошем соответствии друг с другом. Пик поглощения, наблюдаемый в области 290 - 310 нм, согласно литературным данным [73, 74], обусловлен наличием примесного углерода в исследуемых образцах.

Для оценки ширины запрещенной зоны исследуемых образцов экспериментальные значения $F(R)$ были построены в координатах Тауца в рамках уравнения (2.7). При этом на основании литературных данных [38], использовали $n = 1/2$, что соответствует прямым разрешенным переходам. Видно, что в обоих случаях можно выделить четко выраженный линейаризованный край поглощения (см. Рисунок 3.3). 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 соответствуют прямой запрещенной зоне 5.27 эВ в идеальном кристалле h-BN, переход $H_c - H_v$ в симметричных точках зоны Бриллюэна [38]. Кроме того, указанные оценки согласуются с результатами многих

независимых работ (см. Таблицу 3.1), в которых были выполнены расчеты величины E_g гексагонального нитрида бора по данным измерений различными методами и было показано, что $E_g = 3.6 - 7.1$ эВ может варьироваться в широком диапазоне [72, 75 – 81].

Таблица 3.1 – Сравнение результатов оценки E_g в различных структурах h-BN

№	Метод оценки	Структура	E_g , эВ	Лит.
1	Спектры диффузного отражения	Образец П2	5.41	Данная работа
2		Образец П1	5.51	
3	Спектры рентгенолюминесценции	Монокристаллы	3.6	[82]
4	Спектры диффузного отражения	Микropорошок	3.85 ± 0.5	[83]
5	Спектры оптического поглощения	Тонкие пленки	3.9	[84]
6	Спектры оптического поглощения	Порошок	4.02 ± 0.01	[78]
7	Спектры поглощения в УФ-диапазоне	Пиролитические образцы	4.3	[85]
8	Спектры отражения	Нет данных	4.5	[86]
9	Оптическое отражение	Пиролитические образцы	5.2 ± 0.2	[87]
10	Спектры люминесценции	Порошок	≥ 5.5	[88]
11	Спектры отражения, поглощения и фотопроводимости	Пиролитические пластины	5.8	[76]
12	Спектры поглощения	Тонкие пленки	5.83	[89]
13	Оптические спектры	Монокристаллы	5.89	[90]
14	Температурные зависимости электросопротивления	Пиролитические образцы	7.1 ± 0.1	[91]

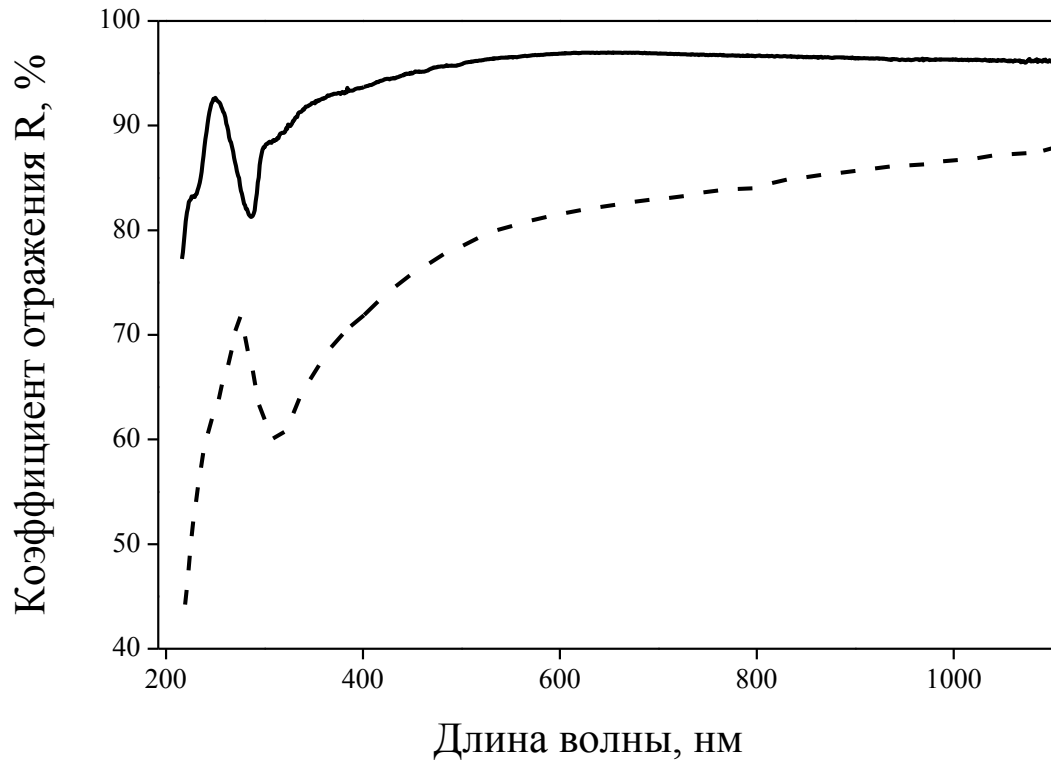


Рисунок 3.1 – Спектры диффузного отражения в порошках h-BN: образец П1 (сплошная линия) и П2 (штриховая линия)

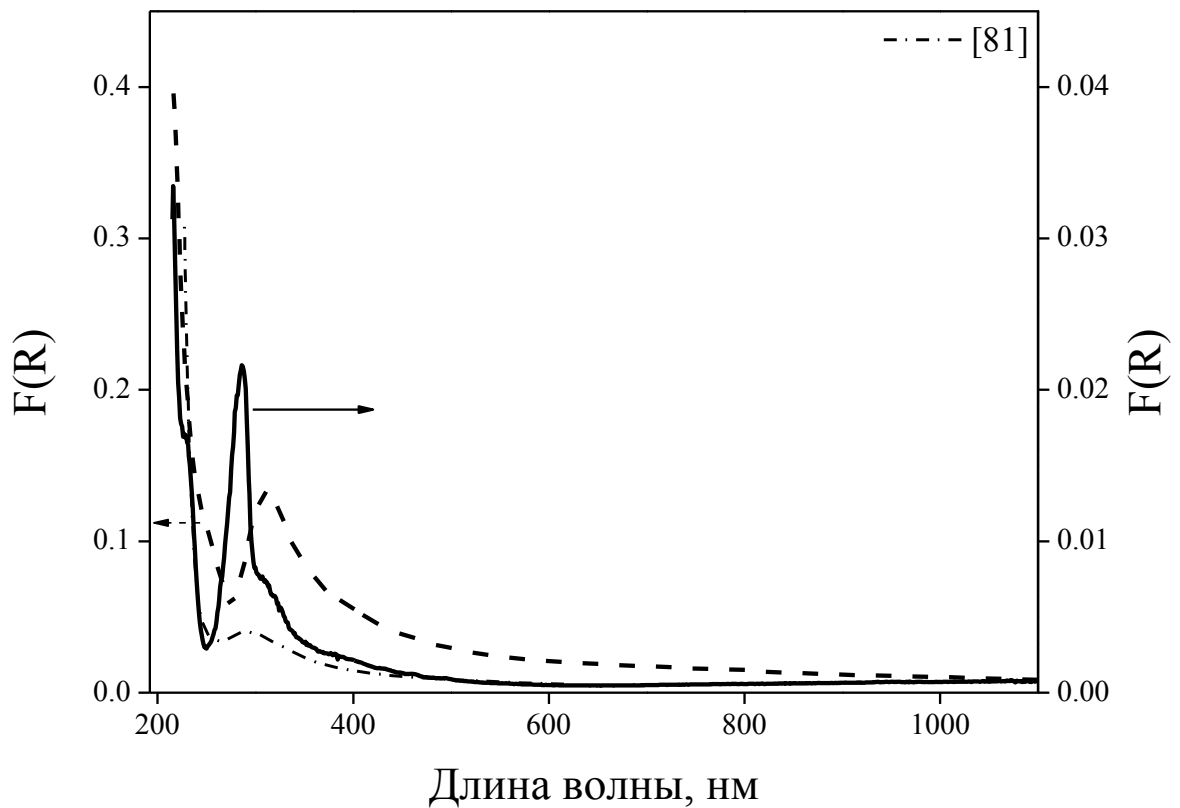


Рисунок 3.2 – Преобразование спектров диффузного отражения в рамках выражения (2.6): образец П1 (сплошная линия) и П2 (штриховая линия)

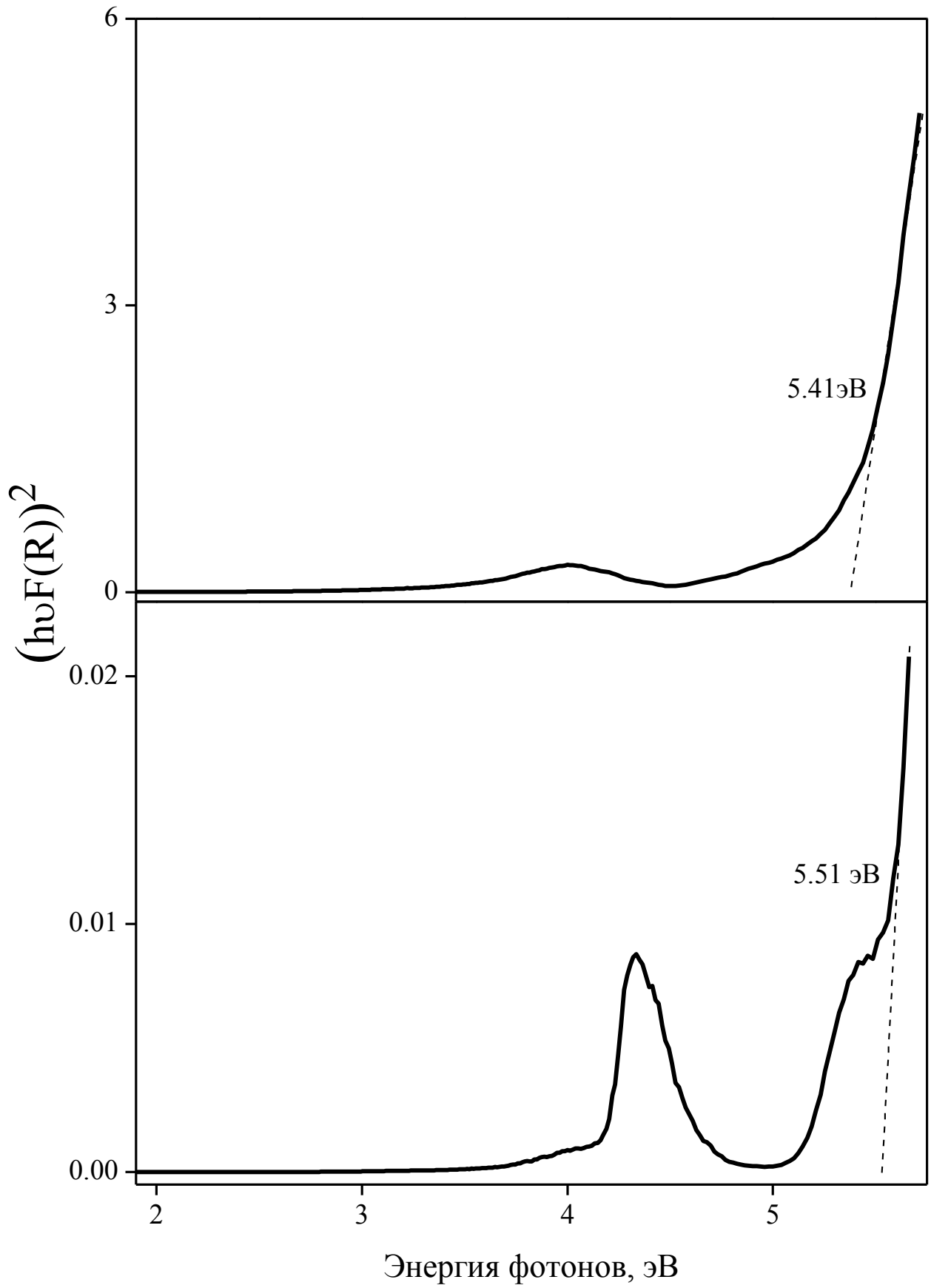


Рисунок 3.3 – Оценка ширины запрещенной зоны:
образец П2 (вверху) и П1 (внизу)

3.2 Исследование катодолюминесценции в h-BN

Измерение спектров катодолюминесценции проводилось при комнатной температуре согласно методике, описанной в п. 2.3.2. Результаты приведены на Рисунке 3.4. Полученные зависимости представляют собой одиночный бесструктурный пик с максимумом при 440-445 нм. Следует заметить, что 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 и выступают в качестве люминесцирующих центров.

Для дальнейшего количественного анализа все зарегистрированные спектры КЛ были аппроксимированы в предположении спектральных компонент гауссовой формы. Расчеты показали, что с высокой точностью ($R^2 = 0.997$) зависимости могут быть описаны одной компонентой. Примеры аппроксимации приведены на Рисунке 3.4 (сплошная линия). Проведена оценка параметров кривых. В случае с образцом П1 энергия максимума и полуширина пика составили 2.82 эВ (440 нм) и 0.85 эВ. Для порошка П2 эти значения равны 2.83 (438 нм) и 0.77 эВ, соответственно. Видно, что указанные характеристики близки для рассматриваемых образцов.

Полученные данные сравнивались с результатами независимых работ, посвященных исследованию особенностей катодолюминесценции в различных структурах на основе гексагонального нитрида бора. В работе [39] для нанопластин h-BN были получены близкие значения $E_m = 2.91$ эВ. Обсуждаемое свечение в основном связывают с наличием в кристаллической решетке азотных вакансий V_N либо с примесным кислородом O_N . Отметим, что в известной литературе приведены в основном более высокоэнергетичные полосы КЛ с $E_m > 4$ эВ. Оборудование, используемое в настоящей работе, не позволяет проводить измерения КЛ в указанном спектральном диапазоне.

Таблица 3.2 – Результаты аппроксимации спектров КЛ

Образец	E_m , эВ	$\pm\Delta E$, эВ	ω_E , эВ	$\pm\Delta\omega$, эВ
П1	2.82	0.001	0.85	0.001
П2	2.83	0.002	0.77	0.002

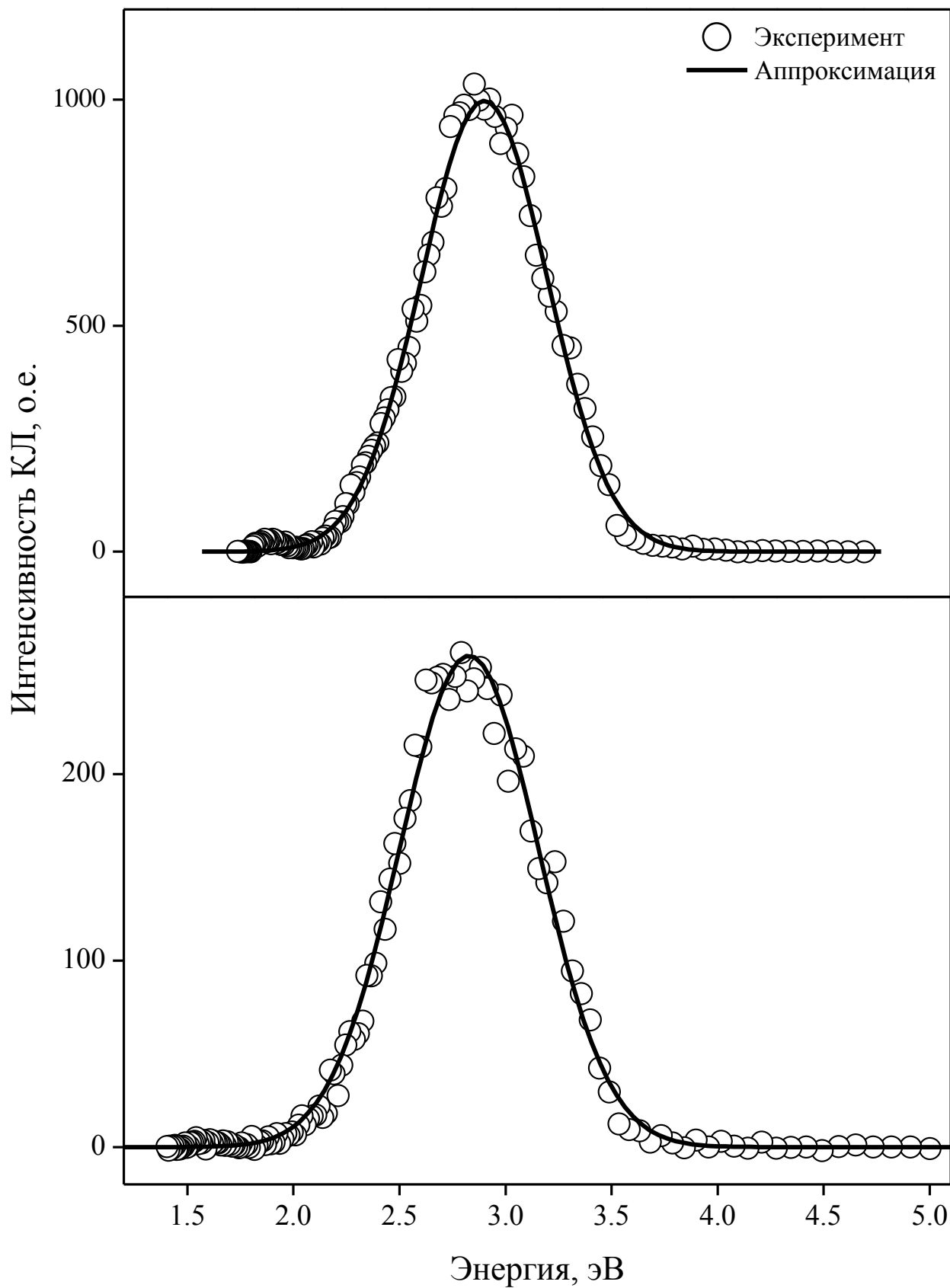


Рисунок 3.4 – Спектры катодолуминесценции в порошках h-BN:
образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

3.3 Фотолюминесценция в наноструктурированных порошках h-BN

Согласно методике п. 2.3.3 для наноструктурированных порошков были получены трёхмерные зависимости фотолюминесценции в координатах «интенсивность – длина волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}$ – длина волны эмиссии $\lambda_{\text{э}}$ ». Видно, что для обоих порошков зависимости ФЛ имеют неэлементарный характер, с несколькими выраженными пиками (см. Рисунок 3.5). Для образца П1 максимум свечения наблюдается при $\lambda_{\text{в}} = 219$ нм и $\lambda_{\text{э}} = 345$ нм. В порошке П2 пик ФЛ зафиксирован в полосе $\lambda_{\text{э}} = 416$ нм при воздействии фотонами с $\lambda_{\text{в}} = 215$ нм.

На Рисунке 3.6а (слева) представлен спектр возбуждения ФЛ в полосе $\lambda_{\text{э}} = 345$ нм ($E_{\text{м}} = 3.59$ эВ). Видно, что для полученной зависимости характерны два пика с максимумами $\lambda_{\text{в}} = 219$ 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). Спектры свечения, которые соответствуют указанным особенностям, представлены на Рисунке 3.6 (справа). Видно, что форма кривых практически не меняется, максимумы зависимостей расположены в области длин волн 345 - 350 нм.

В случае с порошком П2 спектры возбуждения ФЛ имеют аналогичный вид: в соответствующих сечениях можно выделить минимум 4 пика с максимумами $\lambda_{\text{в}}$: 215, 234, 250 и 270 нм (см. 3.6б слева). Для каждой из указанных полос были получены и проанализированы спектры свечения ФЛ (см. Рисунки 3.6б справа, 3.6в и 3.6г). Видно, что зависимости, полученные при возбуждении фотонами длиной волны 215, 234 и 250 нм, имеют одинаковую форму и различаются лишь по интенсивности. При этом наблюдаются два максимума свечения при $\lambda_{\text{э}} = 340$ и 410 нм. При возбуждении порошка П2 фотонами с $\lambda_{\text{в}} = 270$ нм в спектре свечения наблюдается лишь один интенсивный пик $\lambda_{\text{э}} = 400$ нм.

Для анализа полученных трехмерных спектральных зависимостей все рассмотренные спектры свечения были описаны суперпозицией нескольких компонент гауссовой формы. Результаты аппроксимации представлены ниже на Рисунках 3.7-3.9 и Таблице 3.3. Как показал расчет, для порошков П1 гекса-

гонального нитрида бора характерны в основном 3 полосы свечения. В обоих случаях, при возбуждении светом с $E_b = 5.66, 5.28$ и 4.98 эВ в образцах выделяются пики $3.12 \pm 0.07, 3.46 \pm 0.01$ и 3.70 ± 0.01 эВ с полушириной $0.88 \pm 0.05, 0.55 \pm 0.03$ и 0.39 ± 0.04 эВ соответственно. Из Рисунка 3.7 видно также, что при облучении фотонами с $\lambda_b = 267$ нм ($E_b = 4.64$ эВ) спектр ФЛ в диапазоне от 2 до 3 эВ имеет более сложный вид. В этом случае достоверное разложение на гауссовы компоненты выполнить не удалось.

Как видно из Таблицы 3.3 в спектрах свечения порошка П2 можно выделить 3 компоненты. Показано, что при облучении образцов фотонами с $E_b = 4.96, 5.30$ и 5.77 эВ для люминесценции характерны полосы при $E_m = 3.10 \pm 0.07$ и 3.70 ± 0.04 эВ и $\omega_E = 0.80 \pm 0.05$ и 0.47 ± 0.04 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 $E_m = 2.93$ эВ ± 0.05 и $\omega_E = 0.77 \pm 0.05$ эВ.

Таблица 3.3 – Результаты аппроксимации спектров свечения ФЛ

Компонента	Параметры	Порошок П1			Порошок П2			
		219 нм (5.66 эВ)	235 нм (5.28 эВ)	249 нм (4.98 эВ)	215 нм (5.77 эВ)	234 нм (5.30 эВ)	250 нм (4.96 эВ)	270 нм (4.59 эВ)
I	$E_m, \text{эВ}$ $\pm 0.05, \text{эВ}$	–	–	–	–	–	–	2.93
	$\omega_E, \text{эВ}$ $\pm 0.05, \text{эВ}$	–	–	–	–	–	–	0.77
II	$E_m, \text{эВ}$ $\pm 0.07, \text{эВ}$	3.19	3.10	3.05	3.06	3.10	3.07	3.14
	$\omega_E, \text{эВ}$ $\pm 0.05, \text{эВ}$	0.92	0.86	0.86	0.75	0.83	0.87	0.34
III	$E_m, \text{эВ}$ $\pm 0.01, \text{эВ}$	3.45	3.45	3.46	–	–	–	–
	$\omega_E, \text{эВ}$ $\pm 0.03, \text{эВ}$	0.58	0.55	0.52	–	–	–	–
IV	$E_m, \text{эВ}$ $\pm 0.02, \text{эВ}$	3.69	3.70	3.70	3.74	3.72	3.70	3.67
	$\omega_E, \text{эВ}$ $\pm 0.04, \text{эВ}$	0.41	0.39	0.37	0.48	0.46	0.47	0.57

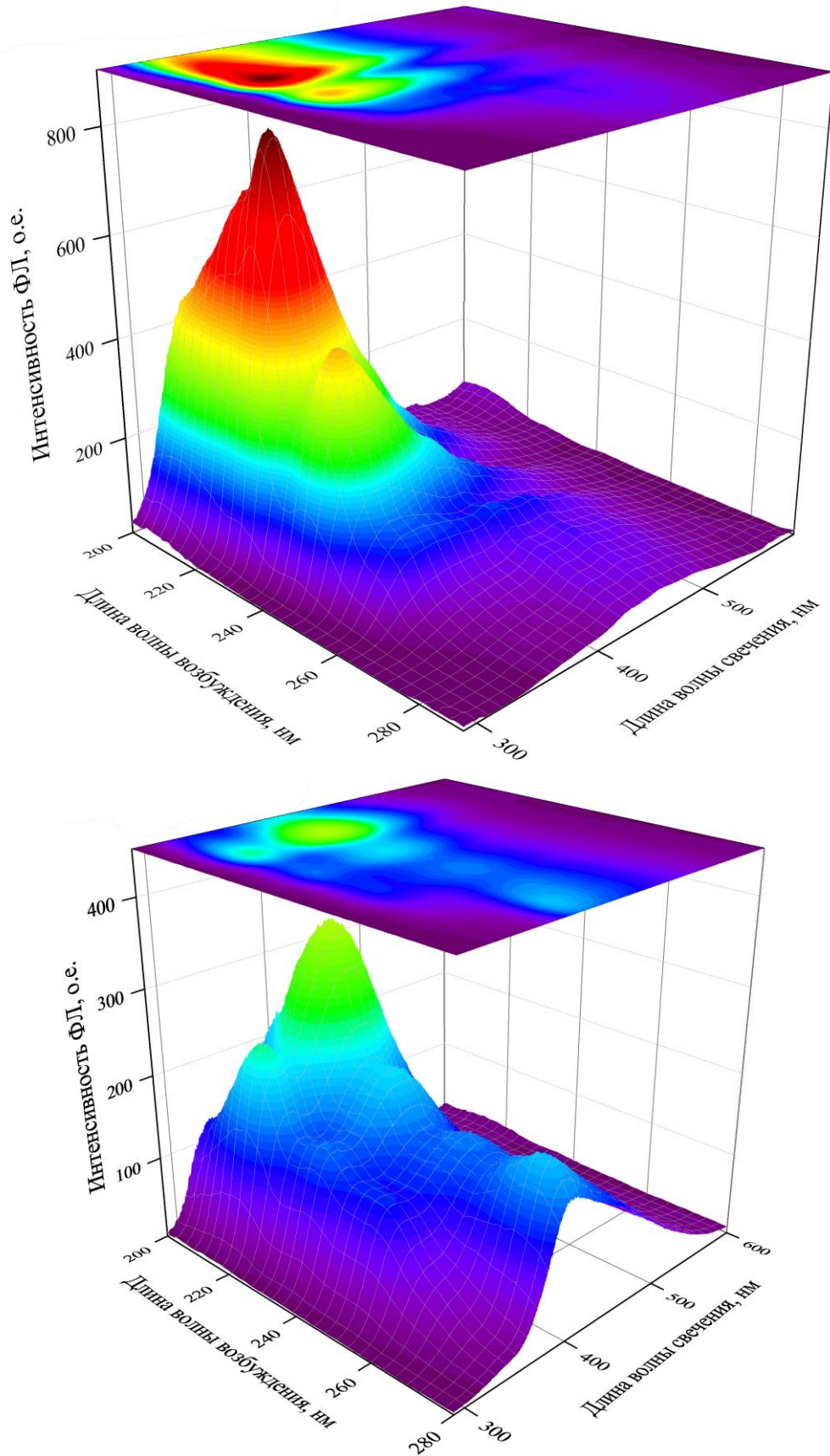


Рисунок 3.5 – Спектры фотолуминесценции исследуемых порошков h-BN:
образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

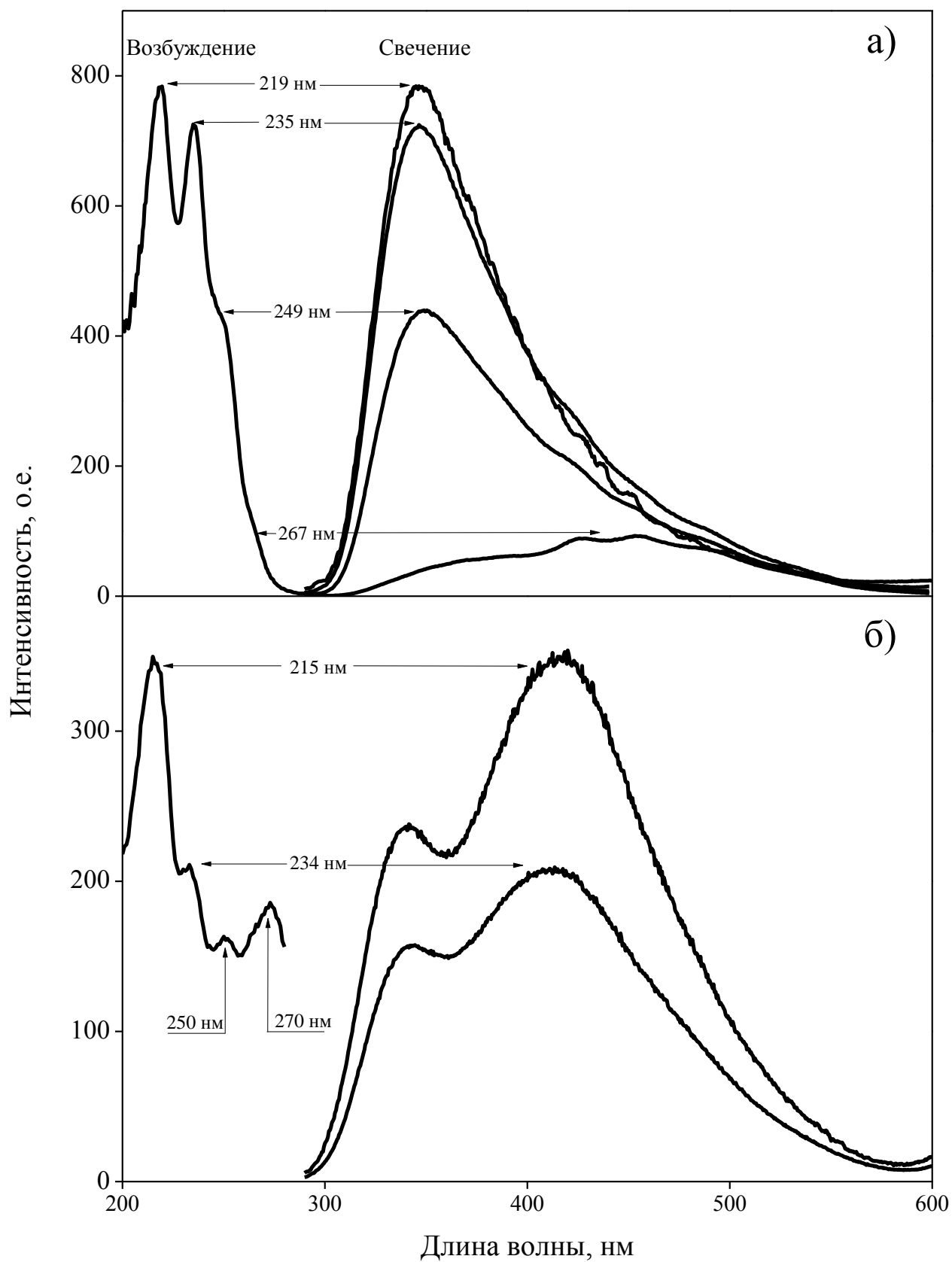


Рисунок 3.6 – Спектры возбуждения и свечения ФЛ в образцах h-BN: образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

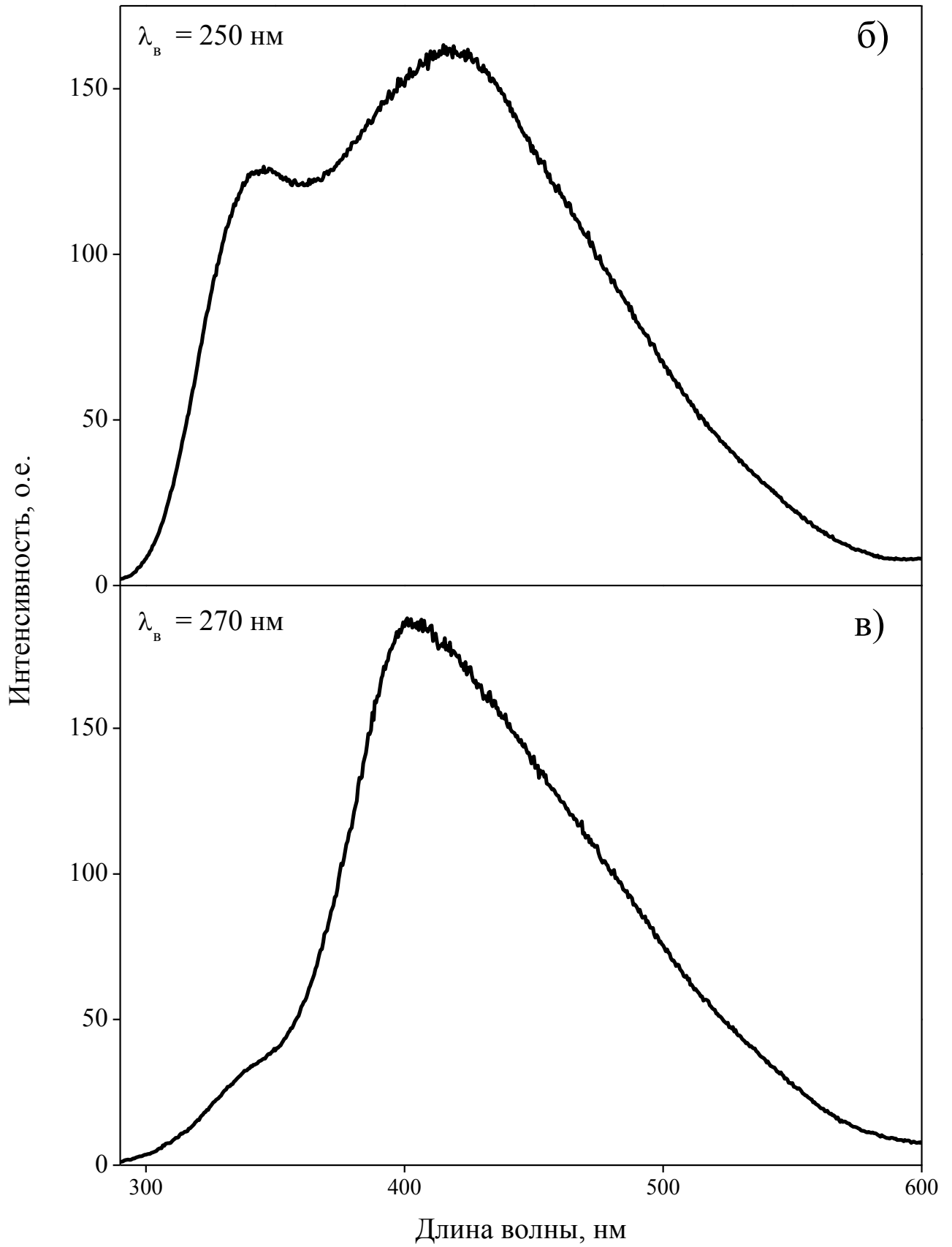


Рисунок 3.6 – Спектры возбуждения и свечения ФЛ в образцах П2 h-BN

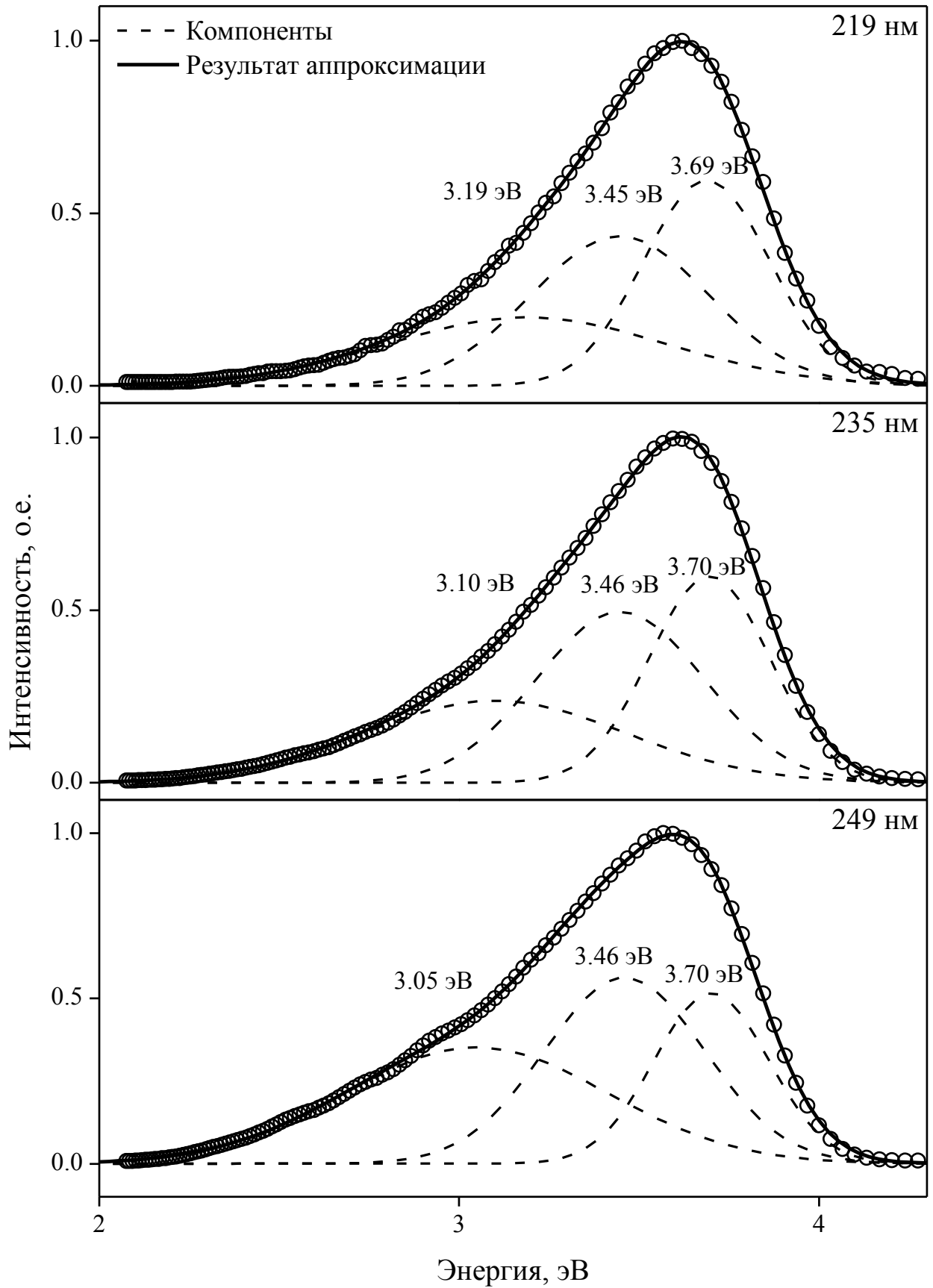


Рисунок 3.7 – Аппроксимация спектров свечения в порошках П1 h-BN

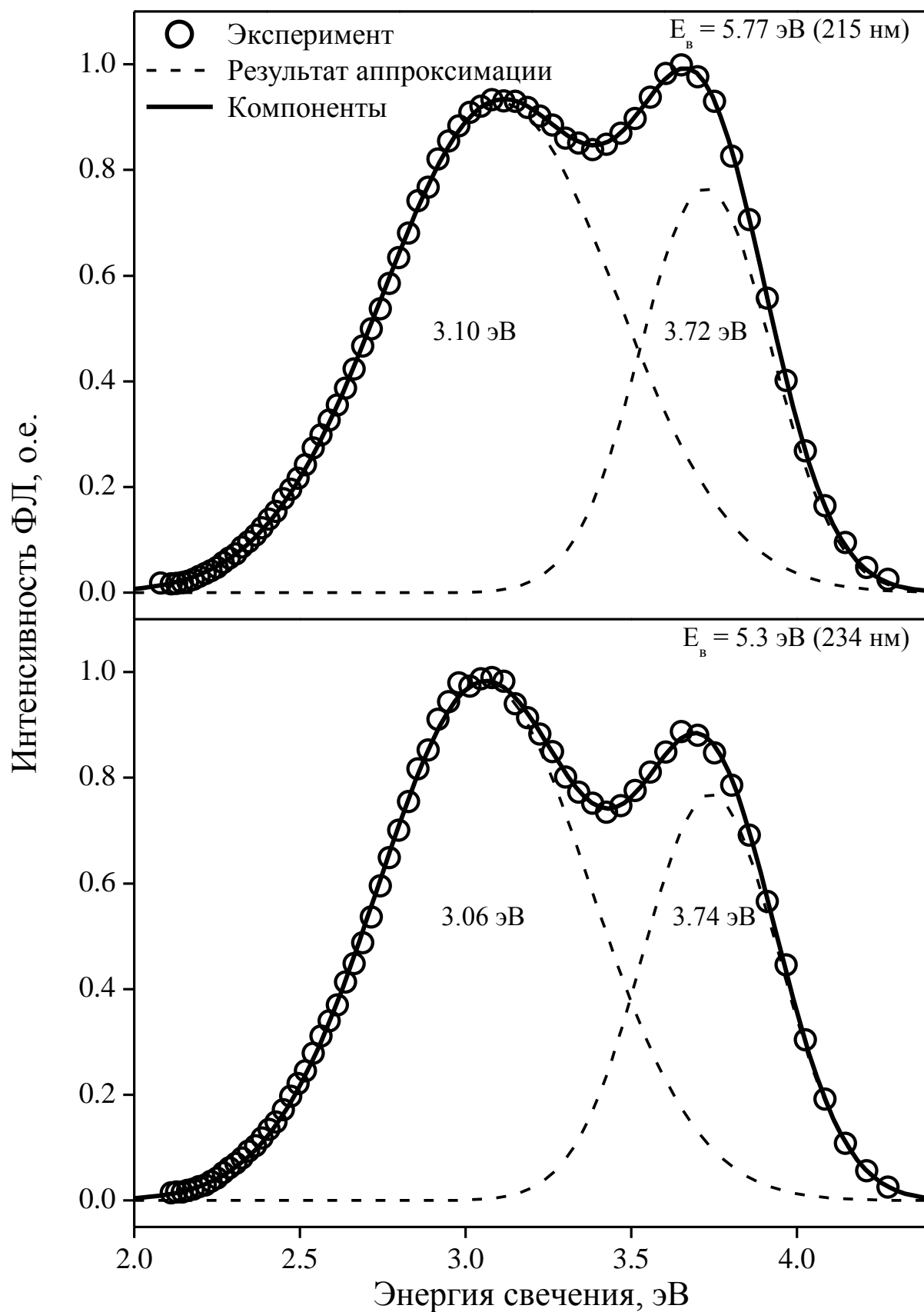


Рисунок 3.8 – Аппроксимация спектров свечения в порошке П2 h-BN при возбуждении фотонами 5.8 и 5.3 эВ

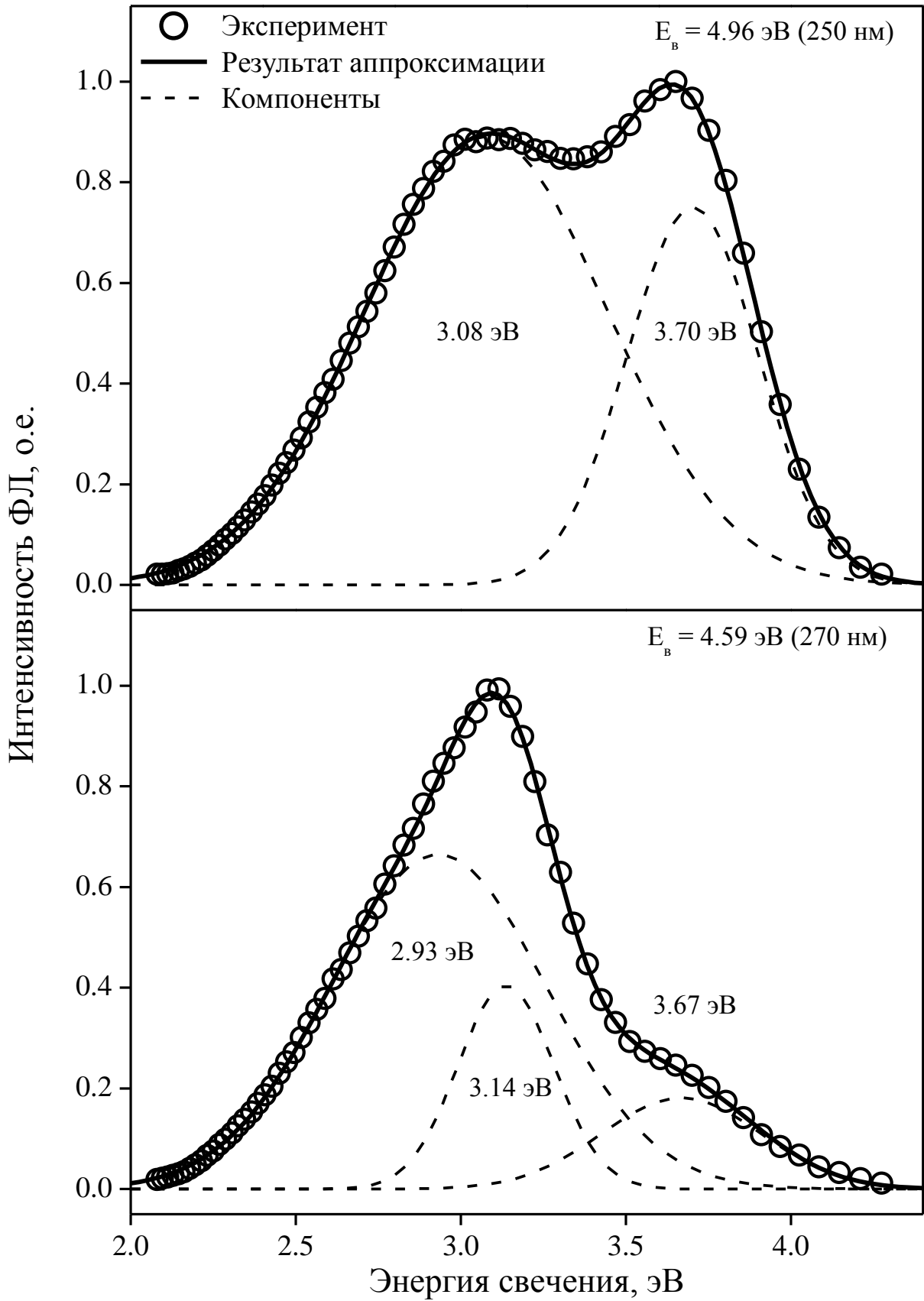


Рисунок 3.9 – Аппроксимация спектров свечения в порошке П2 h-BN при возбуждении фотонами 4.96 и 4.59 эВ

3.4 Идентификация полос свечения

Для идентификации полос свечения, полученных в результате аппроксимации спектральных зависимостей катодо- и фотолюминесценции, был выполнен сравнительный анализ с известными данными независимых исследований. В Таблице 3.4 показано, что полученные значения спектральных параметров встречались ранее для разных структурных модификаций гексагонального нитрида бора при различных видах возбуждения свечения.

Согласно работам [39] компонента I, присутствующая спектрах КЛ и ФЛ, может быть обусловлена наличием в образцах вакансий азота V_N или примесного кислорода O_N . Кроме того, указанные дефектные центры могут быть ответственны за компоненты II и IV, см. Таблицу 3.4. При изучении h-BN в виде нанолент и нанотрубок было показано, что компонента II может быть связана также с примесным углеродом C_N , занявшим положение азота [49].

По результатам работ [37, 38] авторами было сделано заключение, что вакансии азота, одиночные и их комплексы, V_N , $2-V_N$, $3-V_N$ формируют энергетические уровни внутри запрещенной зоны и отвечают за свечение в спектральных областях III и IV.

3.5 Выводы

Результаты выполненных в главе исследований опубликованы в работах [92 – 95]. Сделаны следующие выводы:

- 1 В настоящей главе были изучены процессы ОП в наноструктурированных порошках h-BN с применением уравнения Кубелка-Мунка для анализа экспериментальных спектров диффузного отражения. В предположении прямых разрешенных переходов проведены оценки значений ширины запрещенной зоны: $E_g = 5.51$ эВ для образца П1, $E_g = 5.41$ эВ для порошка П2. Показано, что формы спектров поглощения в области фундаментального края близки для исследуемых образцов и хорошо согласуются с известными литературными данными.

Таблица 3.4 – Идентификация полос КЛ и ФЛ в порошках h-BN

№	Компонента				Вид	Литература			
	Образец П1		Образец П2			Полоса, эВ	Вид	Структура h-BN	Дефект
	Е _м , эВ	ω _Е , эВ	Е _м , эВ	ω _Е , эВ					
I	–	–	2.93	0.77	ФЛ	2.90-3.00	КЛ ФЛ	нанопластины [39] наопленки [40]	V _N или O _N [39]
	2.82	0.85	2.83	0.77	КЛ				
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 [39] BCNO [41] нанотрубки [49, 96] наноленты [42] наночастицы [50]	V _N или O _N [39,41] V _N или V _B [42,96] V _N или C [50]
	3.45-3.46	0.52-0.58	–	–	ФЛ				
III	3.45-3.46	0.52-0.58	–	–	ФЛ	3.30-3.33	КЛ	нанотрубки [97, 98]	V _N или V _B [97]
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 [46] нанотрубки [45] нанопластины [44] наопленки [40] монокристаллы [21] пленки [47]	V _N , 2-V _N , 3-V _N [46] V _N или O _N [44] C или O _N [21]
	3.69-3.70	0.37-0.41	3.67-3.74	0.46-0.57	ФЛ				

2 Установлено, что для исследуемых наноструктурированных порошков спектры КЛ в диапазоне энергий 1.65 – 3.54 эВ представляют собой полосу гауссовой формы с $E_m = 2.82 - 2.83$ эВ и полушириной $\omega_E = 0.77 - 0.85$ эВ.

3 При изучении спектров возбуждения ФЛ в порошках обнаружено, что они имеют сложную неоднородную структуру. В исследуемой спектральной области 6.2 – 4.1 эВ (200 - 300 нм) явно могут быть выделены четыре компоненты: 5.8 эВ (215 - 220 нм), 5.3 эВ (234 нм), 4.96 эВ (250 нм) и 4.59 эВ (270 нм). На основании полученных данных по оптическому поглощению и сравнения с литературными данными сделано заключение, что полосы 5.8 и 5.3 эВ обусловлены межзонными переходами. Остальные наблюдаемые полосы могут быть связаны с возбуждением примесных центров с участием углерода и процессами их ионизации, а также с прямым возбуждением носителей заряда из валентной зоны на глубокие уровни захвата.

4 Установлено, что в спектрах свечения фотолюминесценции исследуемых порошков h-BN в диапазоне 300 – 600 нм присутствуют четыре компоненты гауссовой формы: 2.9 ± 0.1 , 3.1 ± 0.1 , 3.45 ± 0.05 и 3.70 ± 0.05 эВ. Сложная форма эмиссии ФЛ обусловлена различными соотношениями между указанными полосами. Кроме того, полученные результаты демонстрируют, что при межзональном возбуждении дальнейшая излучательная релаксация также протекает через глубокие рекомбинационные уровни внутри запрещенной зоны.

5 Выполнен сравнительный анализ полученных спектральных параметров с данными независимых литературных источников. Показано, что наблюдаемые процессы свечения в наноструктурированных порошках h-BN, обусловлены, главным образом, процессами рекомбинации центров, уровни которых образованы примесями кислородом O_N , углеродом C_N и вакансиями азота V_N различных типов.

ГЛАВА 4 КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ

4.1 Спектрально-кинетические характеристики термолюминесценции

Оценка спектрально-кинетических параметров термолюминесценции в наноструктурированных порошках гексагонального нитрида бора проводилась согласно методике, приведенной в п. 2.3.4 работы. Режимы измерений указаны в Таблицах 2.3 и 2.4. Ниже представлены результаты исследований спектров возбуждения и свечения ТЛ.

4.1.1 Спектры возбуждения ТЛ

Измеренные температурные зависимости спектров возбуждения люминесценции представлены на Рисунке 4.1 в виде трехмерных графиков в координатах «интенсивность I – длина волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}$ – температура T ». Измерения проводились в двух полосах эмиссии: $E_{\text{э}} = 2.70$ эВ (460 нм) для порошков П2, $E_{\text{э}} = 3.26$ эВ (380 нм) для порошков П1. Видно, что зарегистрированные характеристики имеют сложную форму с несколькими пиками.

Анализ интенсивности при различных спектральных и температурных значениях 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). Отметим, что данное спектральное положение практически совпадает с оценкой $E_{\text{г}} = 5.41$ эВ, выполненной в п. 3.1. Можно считать, что разделенные при межзонном возбуждении заряды захватываются на ловушки, максимум высвечивания которых составляет $T_{\text{м}} = 353$ 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 3.2.

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 с $T_{\text{м}} = 340$ и 540 К, соответственно. Для вышеуказанных значений

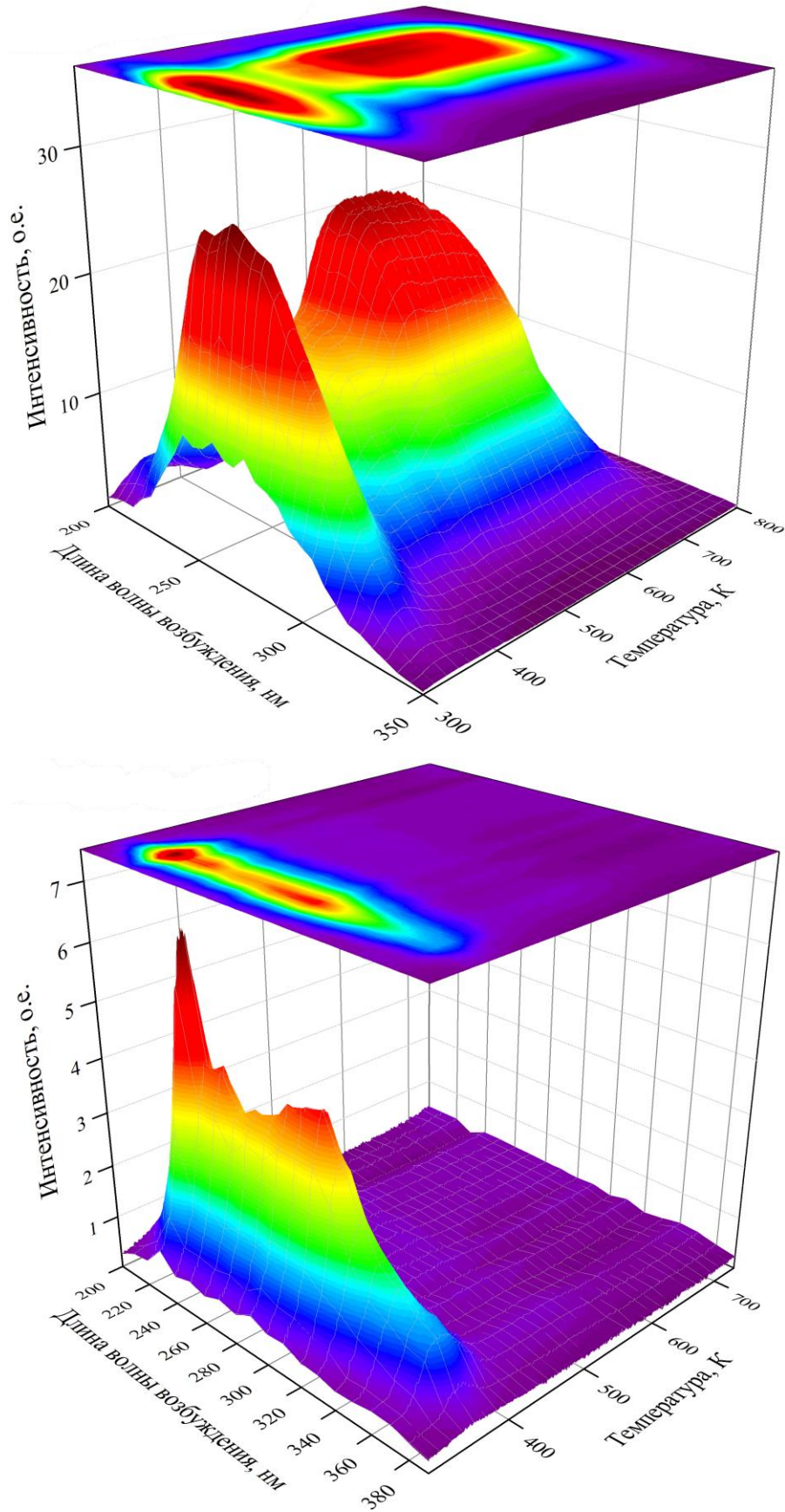


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости спектров возбуждения люминесценции в порошках h-BN: образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

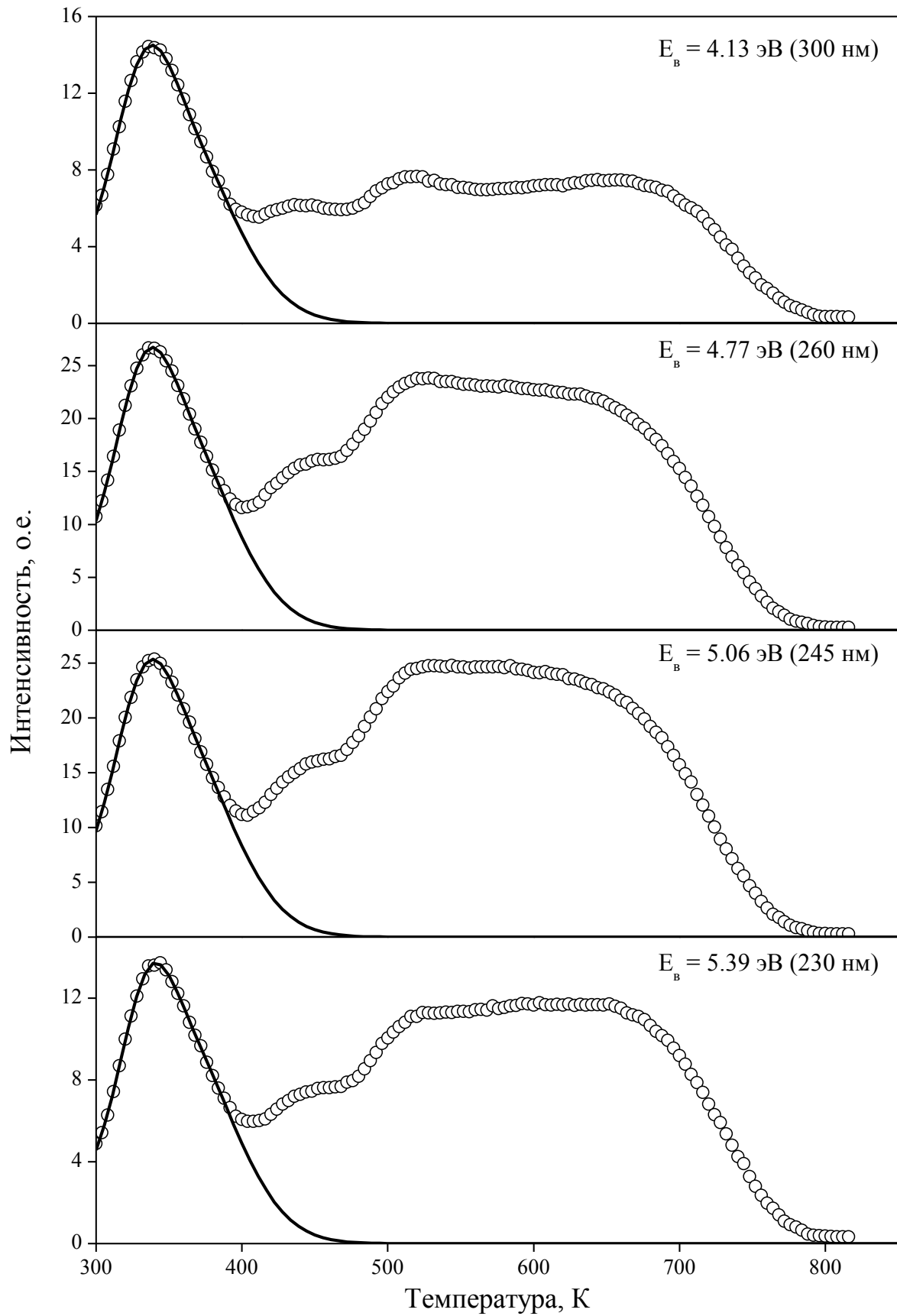


Рисунок 4.2 – Температурные сечения трехмерных зависимостей возбуждения термолюминесценции в порошке П1

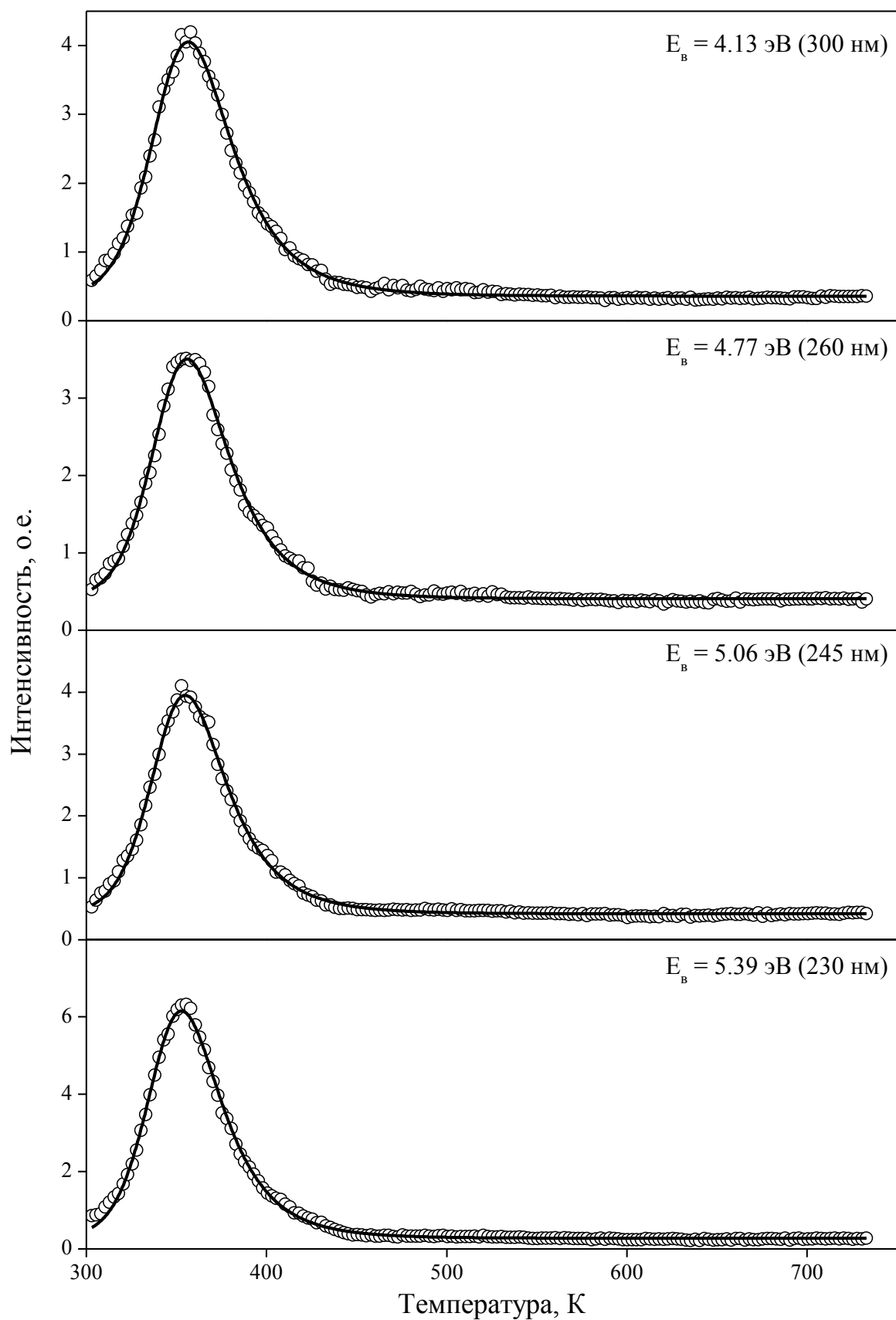


Рисунок 4.3 – Температурные сечения трехмерных зависимостей возбуждения ТЛ в порошке П2 h-BN (символы – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация)

максимумов далее построены и проанализированы соответствующие температурные и спектральные сечения рассматриваемых трехмерных зависимостей.

На Рисунке 4.2 представлены ТЛ кривые, полученные после облучения образцов фотонами $\lambda_{\text{в}} = 260$ нм (4.77 эВ). По аналогии с возбуждением в 230 нм (5.39 эВ) для порошков П2 характерен одиночный пик свечения с $T_{\text{м}} = 356$ К. При температурах > 400 К в указанных образцах люминесценции не наблюдается. Для порошков П1 кривые ТЛ имеют более сложную форму. Наблюдается пик в диапазоне от RT до 400 К с максимумом при 340 К. При нагреве от 400 К до 500 К регистрируется постепенный рост интенсивности люминесценции. В пределах от 520 до 650 К интенсивность свечения меняется слабо. Указанное поведение характерно для систем с множеством ловушечных уровней, между которыми высока вероятность процессов туннелирования [99, 100, 101]. При температурах выше 650 К сигнал ТЛ снижается.

Численный анализ полученных ТЛ-кривых осуществлялся с использованием формализма (2.10) для описания кинетических процессов общего порядка. С учетом сложной формы зависимостей, для порошков 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. Значения параметров для ловушки, ответственной за это пик, приведены ниже в Таблице 4.1.

Полученные значения энергии активации ловушки $E_{\text{а}} = 0.6 - 0.8$ согласуются с данными для центра на основе одноборной азотной вакансии в гексагональном нитриде бора, для которой характерны значения $E_{\text{а}} = 0.7$ эВ [30]. Для порошков П1 $E_{\text{а}} = 0.56 - 0.62$ эВ, для порошков П2 $E_{\text{а}} = 0.82 - 0.77$ эВ. При этом порядок кинетики $b > 2.50$ свидетельствует о наличии конкурирующих процессов в механизмах наблюдаемой ТЛ [69, 102].

Таблица 4.1 – Рассчитанные параметры кинетики ТЛ, измеренной после облучения образцов фотонами УФ-диапазона

Параметр	Образец П1				Образец П2			
	230 (5.39)	245 (5.06)	260 (4.77)	300 (4.13)	230 (5.39)	245 (5.06)	260 (4.77)	300 (4.13)
λ_B , нм (E_B , эВ)								
E_a , эВ	0.62	0.57	0.56	0.56	0.82	0.81	0.80	0.77
s , $\times 10^8 \text{ c}^{-1}$	1.84	0.32	0.24	0.22	626	569	304	99
b	> 2.5							

На Рисунке 4.4 представлены спектры возбуждения ТЛ (сечения при $T = \text{const}$) в исследуемых образцах при различных температурах. Для удобства все спектры нормированы на максимальную интенсивность свечения. Установлено, что полученные кривые могут быть количественно описаны суперпозицией нескольких (2 – 3) элементарных компонент гауссовой формы. Параметры аппроксимации приведены в Таблице 4.2. Отметим, что в спектрах для образцов П1 и П2 имеется общая компонента II. При этом компоненты II и III совпадают с полосами возбуждения ФЛ, см. Рисунок 3.6 и Таблицу 3.3.

Таблица 4.2 – Результаты аппроксимации спектров возбуждения ТЛ

Компонента	Параметр	Образец П2	Образец П1	
		353 К	340 К	540 К
I	E_M , эВ ± 0.1 эВ	4.22	4.60	4.67
	ω_E , эВ ± 0.1 эВ	0.98	0.94	0.79
II	E_M , эВ ± 0.05 эВ	4.97	5.18	5.18
	ω_E , эВ ± 0.05 эВ	0.58	0.68	0.60
III	E_M , эВ ± 0.04 эВ	5.43	–	–
	ω_E , эВ ± 0.04 эВ	0.40	–	–

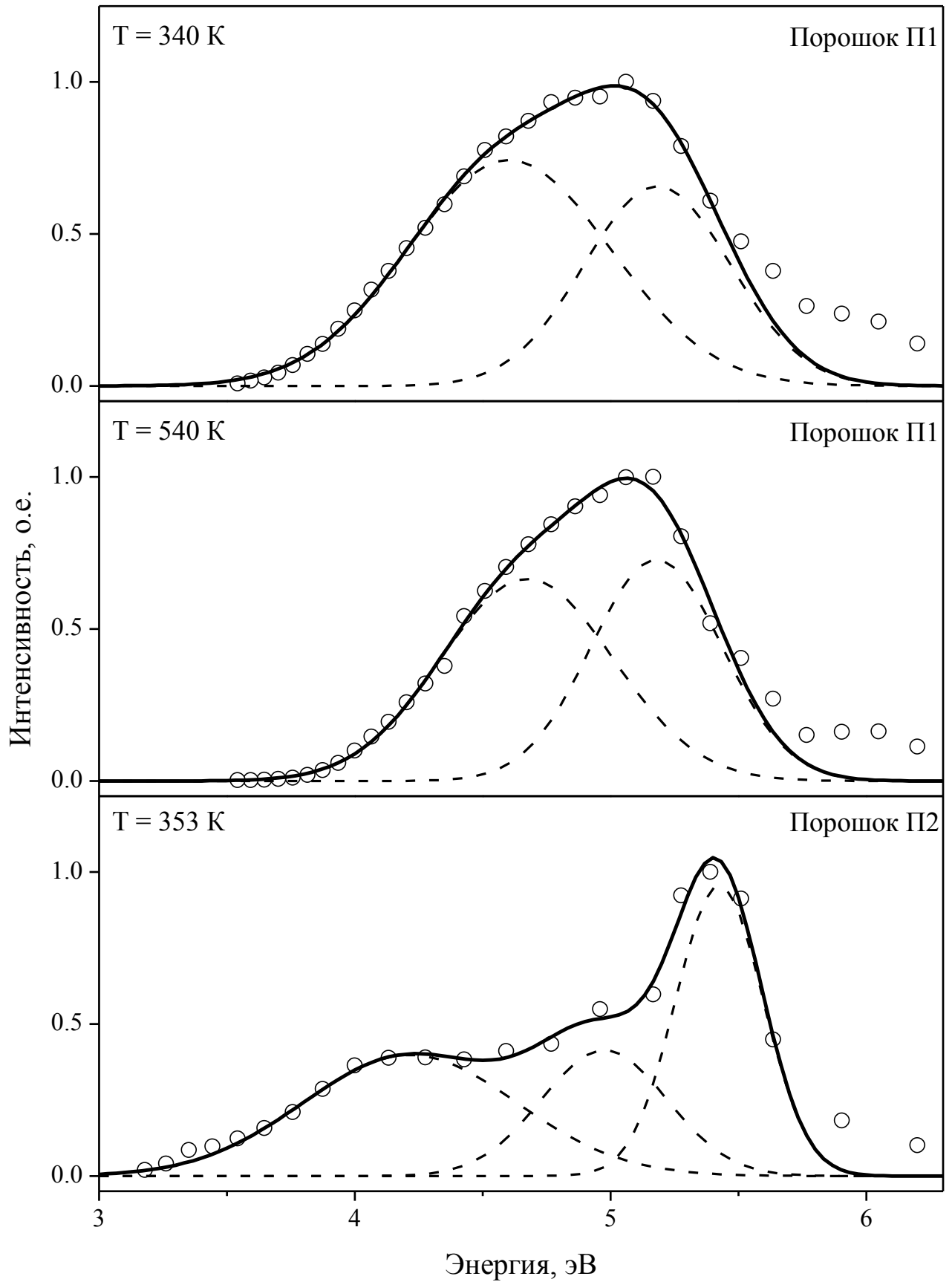


Рисунок 4.4 – Спектральные сечения трехмерных зависимостей возбуждения ТЛ

4.1.2 Спектры свечения ТЛ

Кривые термолюминесценции h-BN в зависимости от полосы регистрации свечения приведены в виде трехмерных характеристик на Рисунке 4.5. Видно, что в исследуемом спектральном диапазоне для порошков П1 характерны два широких пика: в диапазоне температур от 300 до 400 К максимум наблюдается при $\lambda_0 = 390$ нм и 350 К, в диапазоне от 400 до 750 К – $\lambda_0 = 380$ нм и 540 – 560 К. При рассмотрении порошков П2 получаемые зависимости имеют более простой вид. Для данного случая характерен один ярко выраженный максимум при температуре 345 К, который высвечивается в полосе $\lambda_0 = 430$ нм.

Для количественной оценки параметров ТЛ в соответствующих максимумах были проанализированы спектральные и температурные сечения полученных трехмерных зависимостей. На Рисунке 4.6 представлены нормированные на максимум спектры эмиссии. Анализ показал, что полученные кривые могут быть аппроксимированы двумя элементарными компонентами гауссовой формы. Параметры аппроксимации приведены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты аппроксимации спектров свечения ТЛ

Компонента	Параметр	Образец П1		
		345 К	345 К	560 К
I	$E_m, \text{эВ}$ ± 0.10	3.00	2.94	–
	$\omega_E, \text{эВ}$ ± 0.05	0.81	0.74	–
II	$E_m, \text{эВ}$ ± 0.05	–	–	3.14
	$\omega_E, \text{эВ}$ ± 0.05	–	–	0.60
III	$E_m, \text{эВ}$ ± 0.04	–	3.27	3.37
	$\omega_E, \text{эВ}$ ± 0.04	–	0.52	0.46
IV	$E_m, \text{эВ}$ ± 0.1	3.89	–	–
	$\omega_E, \text{эВ}$ ± 0.1	0.39	–	–

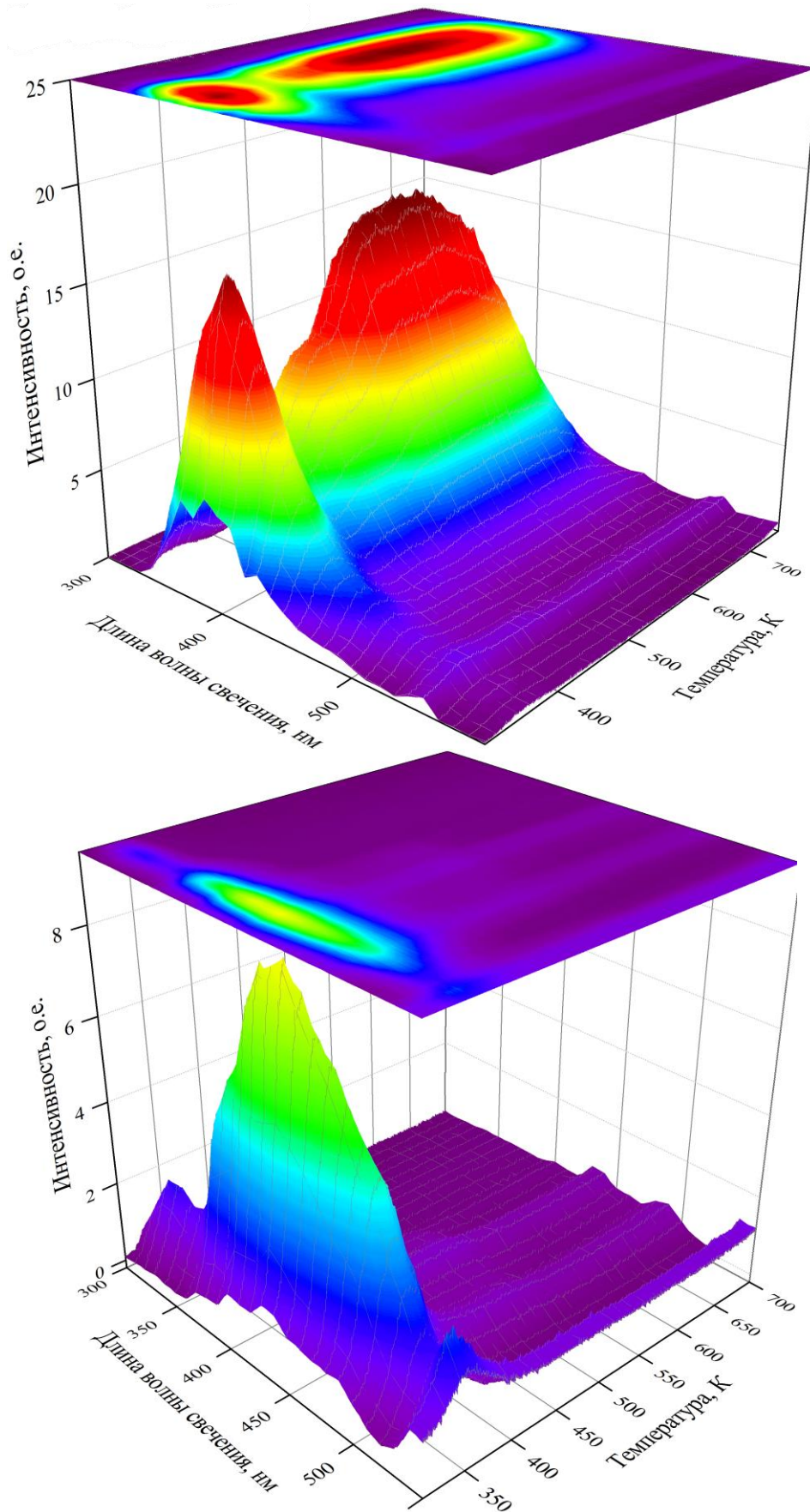


Рисунок 4.5 – Кривые термолюминесценции h-BN в зависимости от полосы регистрации свечения: образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

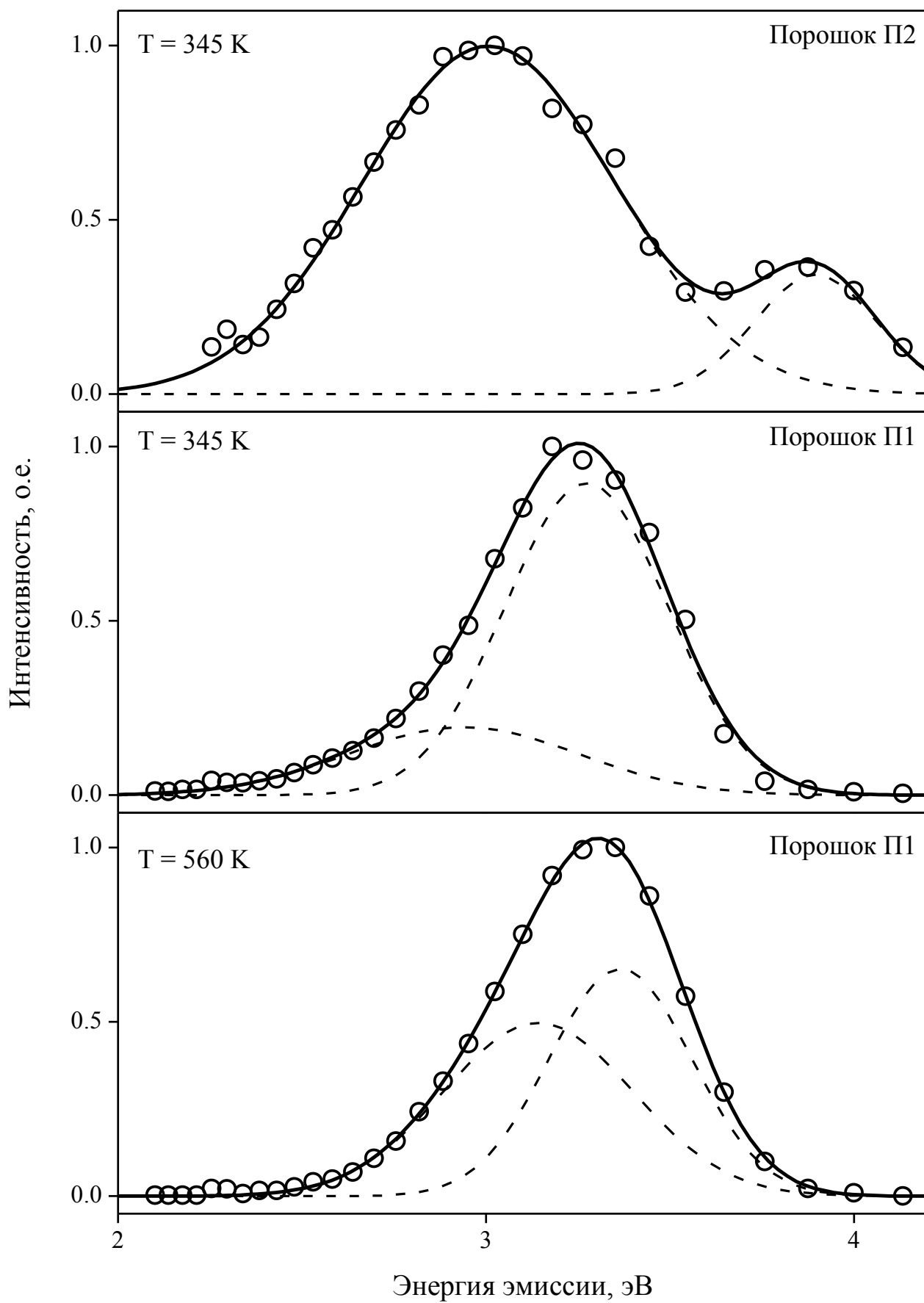


Рисунок 4.6 – Спектры свечения ТЛ при различных температурах

Обнаружено, что при одной и той же температуре (345 К) в спектрах свечения ТЛ обоих образцов может быть выделена полоса с $E_M = 3.00 \pm 0.10$ эВ и $\omega_E = 0.75 \pm 0.05$ эВ. Видно, что в порошках П2 h-BN она является доминирующей. Второй пик для указанных образцов хорошо описывается полосой $(E_M; \omega_E) = (3.89 \pm 0.10$ эВ; 0.39 ± 0.10 эВ). При увеличении температуры интенсивность свечения ТЛ в порошках П2 h-BN уменьшается при этом форма зависимостей не меняется.

При анализе процессов термолюминесценции в порошке П1 нитрида бора показано, что при температурах 345 К и 560 К зависимости имеют похожую форму и по интенсивности свечения мало различаются. При температуре 345 К в спектрах ТЛ выделяются две полосы – $(E_M; \omega_E) = (2.94 \pm 0.10$ эВ; 0.75 ± 0.05 эВ) и $(3.27 \pm 0.04$ эВ; 0.52 ± 0.04 эВ). При нагреве образцов до 560 К параметры пиков незначительно меняются, см. Таблицу 4.3.

Анализ параметров кинетики на основании описания полученных ТЛ-кривых также осуществлялся в рамках формализма кинетических процессов общего порядка (см. формулу (2.10)). Вследствие сложной формы зависимостей, для порошка П1 расчеты проводились только для температурного диапазона 300 – 400 К. Показано, что все полученные ТЛ-кривые могут быть описаны одним пиком. Параметры аппроксимации приведены ниже в Таблице 4.4. Полученные значения вполне согласуются с данными в Таблице 4.1.

Таблица 4.4 – Параметры кинетики ТЛ при регистрации в полосе 390 нм

Параметр	Образец П1	Образец П2
$T_{\text{макс}}, \text{К}$	345	348
$E_a, \text{эВ}$	0.52	0.93
$s, \text{с}^{-1}$	2.9×10^6	7.2×10^{12}
b	> 2.5	

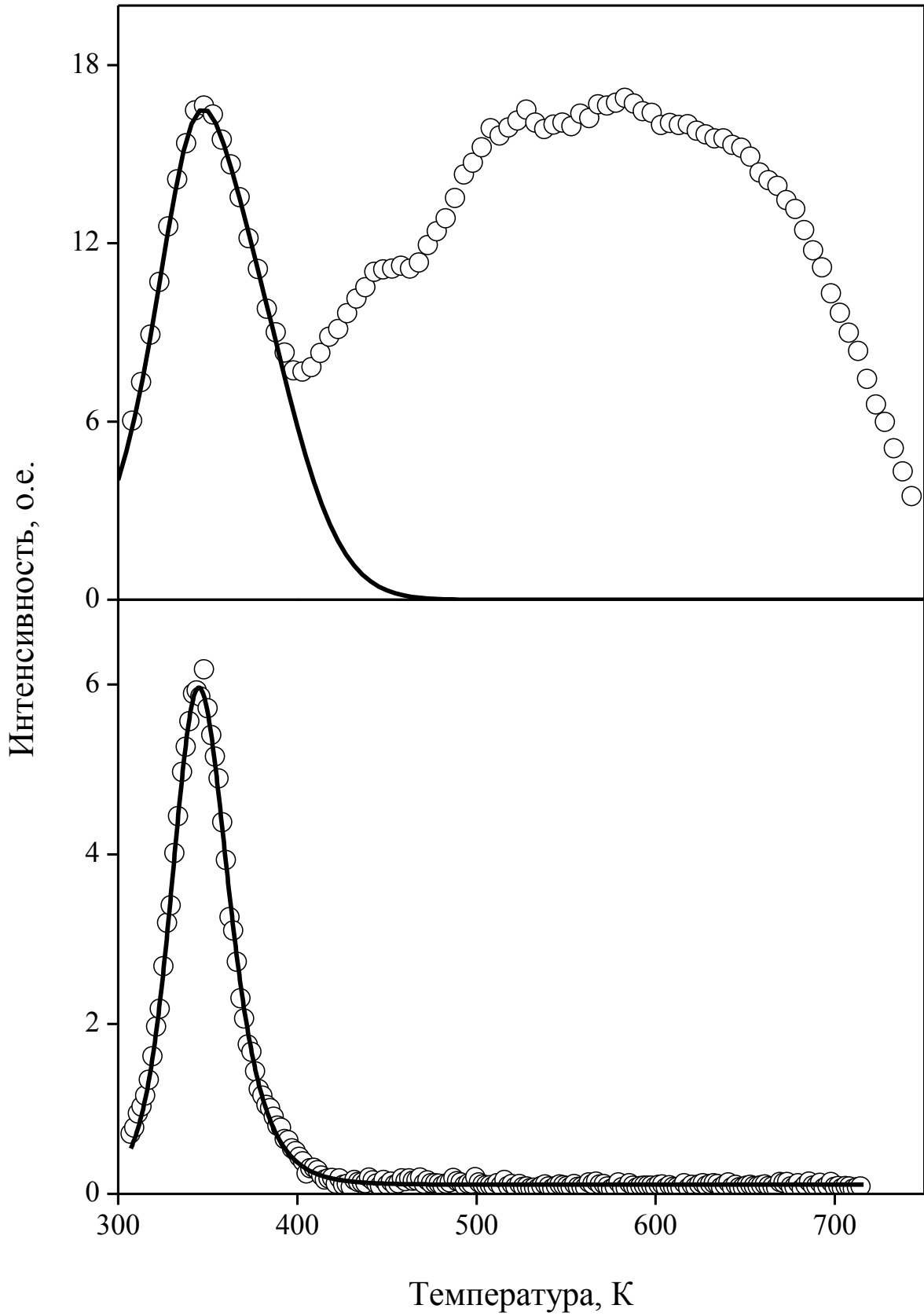


Рисунок 4.7 – Кривые ТЛ при регистрации свечения в полосе 390 нм (3.18 эВ): образец П1 (вверху) и П2 (внизу)

4.1.3 Идентификация полос свечения ТЛ

Как показал анализ литературы, в настоящее время не существует трудов, посвященных исследованию спектрально разрешенных температурных зависимостей в каких-либо структурах гексагонального нитрида бора. В связи с этим, определение дефектов, ответственных за наблюдаемое при нагреве свечение, происходило путем сравнения полученных оценок с данными по изучению процессов КЛ и ФЛ в различных образцах h-BN. Результаты проведенного анализа приведены в Таблице 4.5.

Видно, что полученные значения E_m находятся в хорошем соотношении со всеми полученными ранее оценками. Полосы ТЛ 2.94 и 3.00 эВ наблюдались также в спектрах ФЛ ($E_m = 2.93$ эВ) и КЛ ($E_m = 2.82-2.83$ эВ) образцов П1 и П2 гексагонального нитрида бора. Как показал анализ литературы, рассматриваемая компонента встречается в спектрах h-BN крайне редко, в основном – для наноструктурированных состояний материала [39, 40, 53]. Свечение в данной области связывают в основном с собственными дефектами типа вакансии азота V_N или с примесным кислородом O_N [39].

Компонента $E_m = 3.14$ эВ ранее регистрировалась нами только в спектрах ТЛ порошка П1. В Таблице 4.5 показано, что она находится в хорошем соответствии с результатами исследований ФЛ, где E_m II составляющей варьируется в диапазоне 3.05-3.19 эВ. Свечение в указанной области во многих работах связывается с примесными дефектами на основе углерода или кислорода [39, 41, 50]. В других же работах полоса II обуславливается собственными дефектами типа V_N или V_B [42,96].

В спектрах ТЛ регистрировались также полосы в области III: 3.27-3.37 эВ. Как и в случае с компонентой I указанное свечение крайне редко обсуждается в существующих научных трудах. В основном, указанное свечение наблюдается в наноструктурах на основе h-BN и связывается в основном с V_N или V_B [97].

Таблица 4.5 – Идентификация полос свечения ТЛ

№	Компонента				Вид	Литература			
	Образец П1		Образец П2			Полоса, эВ	Вид	Структура h-VN	Дефект
	$E_m, \text{эВ}$	$\omega_E, \text{эВ}$	$E_m, \text{эВ}$	$\omega_E, \text{эВ}$					
I	–	–	2.93	0.77	ФЛ	2.90-3.00	КЛ ФЛ	нанопластины [39] напопленки [40, 53]	V_N или O_N [39]
	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 [39] BCNO [41] нанотрубки [49, 96] наноленты [42] наночастицы [50]	V_N или O_N [39, 41] V_N или V_B [42, 96] V_N или C [50]
	3.14	0.60	–	–	ТЛ				
III	3.45-3.46	0.52-0.58	–	–	ФЛ	3.30-3.44	КЛ ФЛ	нанотрубки [97,98] напопленки [53]	V_N или V_B [97]
	3.27-3.37	0.46-0.52	–	–	ТЛ				
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 [46] нанотрубки [45] нанопластины [44] напопленки [40] монокристаллы [21] пленки [47]	$V_N, 2-V_N, 3-V_N$ [46] V_N или O_N [44] C или O_N [21]
	–	–	3.89	0.39	ТЛ				

В спектрах ТЛ порошков П2 была обнаружена также полоса IV с $E_m = 3.89$ эВ. Согласно литературным данным, свечение с близкими параметрами различные исследователи наблюдали в спектрах КЛ и ФЛ как в наноструктурах (наночастицы [46], нанотрубки [45], нанопластины [44], нанопленки [40]), так и в монокристаллах [21] и пленках [47] на основе h-BN. В работах [44] и [21] сделано предположение, что обсуждаемая полоса связана с примесными центрами C_N . При этом большой разброс значений $E_m = 3.6-3.9$ эВ, представленный в Таблице 4.5, может быть следствием наличия в образцах азотных вакансий типа V_N , $2-V_N$, $3-V_N$ [46].

4.2 Зонная модель исследуемых люминесцентных процессов

На основании полученных результатов и анализа литературных источников, можно сделать предположение, 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, согласно [30], могут существовать в кристаллической структуре в виде одно- (V_{N1}) и трехборных (V_{N3}) модификаций. По результатам работ [30, 41, 102, 103], указанные дефекты и O_N формируют вблизи зоны проводимости энергетические уровни захвата электронов. В свою очередь примесные атомы углерода C_N являются дырочными (акцепторных) центрами [41, 103].

Зонная диаграмма, интерпретирующая экспериментальные спектры ФЛ и ТЛ в рамках процессов рекомбинации и переноса зарядов с участием центров V_N , O_N и C_N , приведена на Рисунке 4.8. За основу была взята схема энергетических уровней, предложенная в работе [30] и идеология донорно-акцепторной рекомбинации в дефект-связанной фотостимулированной люминесценции поликристаллического микропорошка h-BN [103]. Сплошными вертикальными стрелками на диаграмме указаны переходы носителей заряда, предполагающие при этом поглощение или эмиссию энергии фотонов. Численные значения рядом с волнистыми горизонтальными стрелками – оценки энергий, полученные

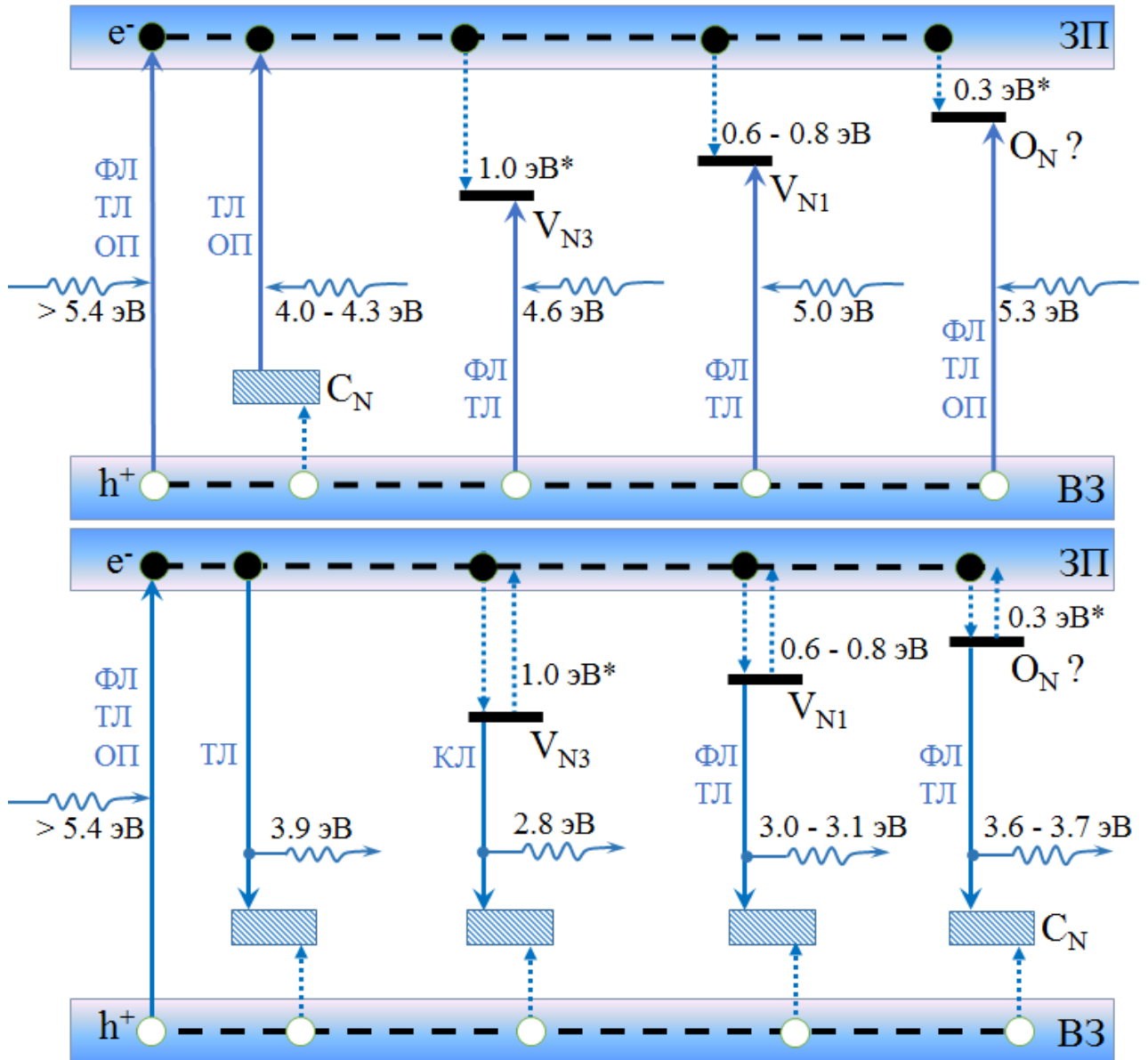


Рисунок 4.8 – Зонная диаграмма процессов термо- и фотолюминесценции в порошках П1 и П2 (пояснения к рисунку приведены в тексте)

в настоящей работе. Значения, отмеченные *, взяты из [30]. Пунктирными вертикальными стрелками на диаграмме изображены процессы захвата и освобождения носителей заряда на соответствующие ловушки. Глубины залегания уровней захвата V_{N1} , V_{N3} и O_N приведены по независимым данным [30] и на основе оценок энергий активаций, полученных нами из анализа ТЛ-кривых.

На верхней диаграмме Рисунка 4.8 представлены оптические переходы, характеризующие наблюдаемые полосы в спектрах возбуждения ФЛ и ТЛ согласно п. 3.3, 3.4, 4.1.1 и 4.1.3 настоящей диссертационной работы. Видно, что помимо межзонных переходов, протекают процессы ионизации C_N -центров, а также прямого возбуждения электронов из валентной зоны на донорные уровни V_{N1-} , V_{N3-} и O_N -центров. При этом положительные носители заряда, появившиеся в валентной зоне, локализуются на дырочных уровнях захвата, связанных с C_N -центрами. Перечисленные особенности оптического возбуждения обсуждались независимо в [41, 103, 104].

Если дефектные центры, захватившие в результате оптического возбуждения электроны и дырки расположены близко, то они могут рекомбинировать друг с другом. В результате формируется сложный многокомпонентный флуоресцентный сигнал, который мы и наблюдали в наших экспериментах по ФЛ. В случае, если центры существенно удалены друг от друга, то происходит западание носителей заряда на ловушках, а их освобождение за счет нагрева проявляется в спектрах свечения ТЛ, которые по своему составу во многом аналогичны полосам эмиссии ФЛ. Таким образом, Рисунок 4.8 позволяет качественно интерпретировать спектральные закономерности и роль примесных центров углерода в процессах термолюминесценции гексагонального нитрида бора. Разнообразие возможных и дырочных уровней захвата отражается в сложной структуре пиков ТЛ отклика исследуемых ультрадисперсных порошков h-BN. Корректность обсуждаемых зонных диаграмм можно изучить по температурным зависимостям интенсивности ФЛ в образцах П1 и П2.

4.3 Температурное тушение фотолюминесценции в порошках h-BN

Проанализированные на зонных диаграммах в п. 4.2 закономерности ТЛ и ФЛ порошков П1 и П2 могут найти свои проявления и/или подтверждения в температурных зависимостях эффективности фотолюминесценции. В данном пункте обсуждаются возможные механизмы температурного тушения ФЛ в обоих порошках. Для количественного анализа использовались модели Мотта (2.12) и Стрита (2.13), численная адекватность которых позволяет делать вывод о доминирующем типе атомного разупорядочения в исследуемых порошках h-BN с различным индексом графитизации.

4.3.1 Температурные зависимости интенсивности ФЛ в порошке П1

Спектры свечения ФЛ порошка П1 при различных температурах были измерены согласно методике 2.3.5. Результаты в виде 3D-графика и отдельных спектральных зависимостей представлены на Рисунках 4.9 и 4.10, соответственно. Видно, что при нагреве образца интенсивность свечения 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. Аналогичное свечение с близкими параметрами регистрировалось ранее в работах [45, 105, 106, 30] в пленках, порошках и поликристаллических образцах h-BN и было приписано 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 4.10. Дальнейшие исследования процессов тушения ФЛ в порошке П1 были проведены в указанных спектральных областях.

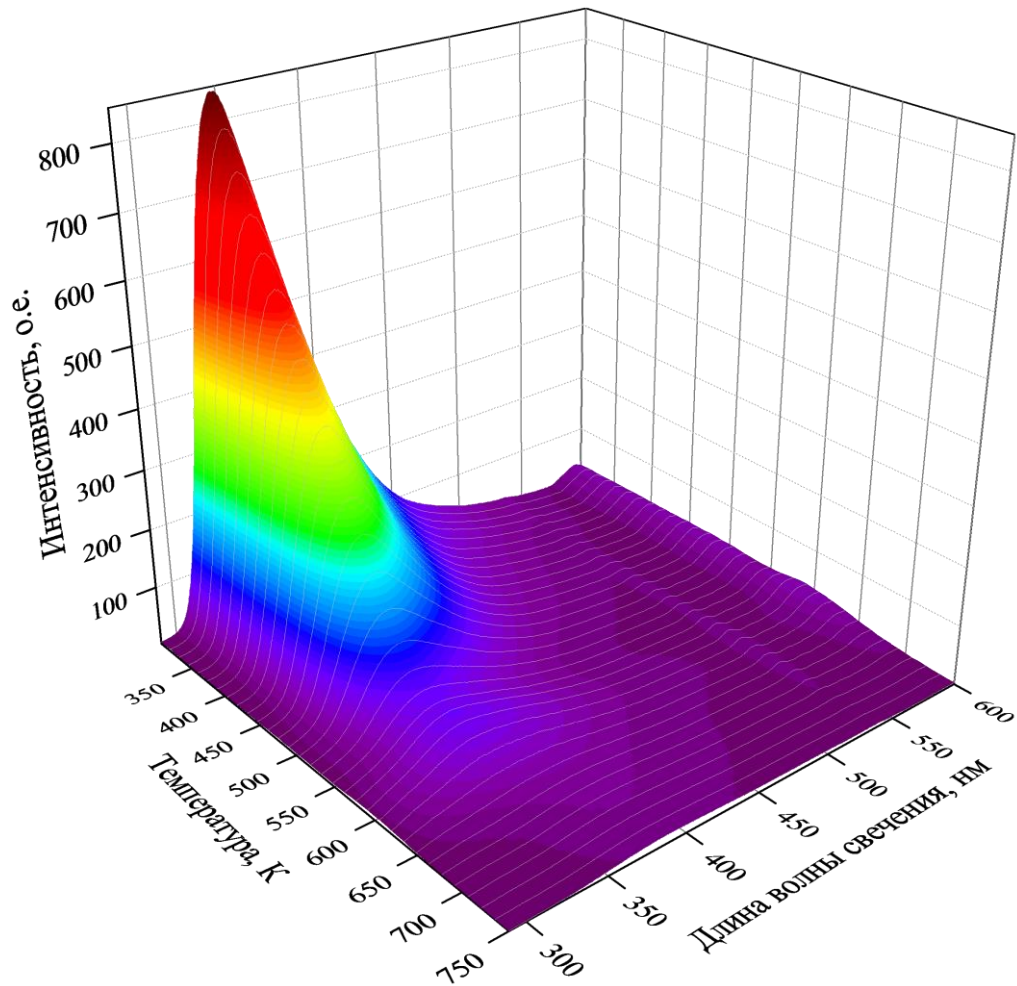


Рисунок 4.9 – Спектры свечения ФЛ ($\lambda_{\text{в}} = 225 \text{ нм}/5.51 \text{ эВ}$) в зависимости от температуры для порошка П1

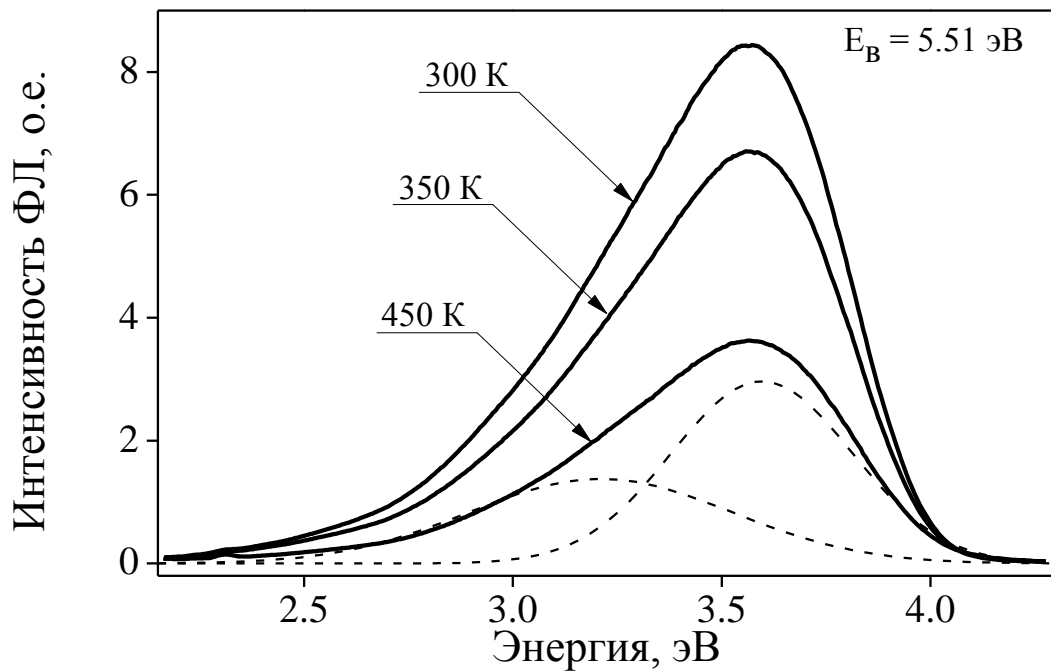


Рисунок 4.10 – Спектры свечения ФЛ при различных температурах для образца П1: сплошная линия – результаты эксперимента; штриховая – аппроксимация

На Рисунке 4.11 показаны результаты измерений в режимах нагрева и охлаждения в исследуемом температурном диапазоне. Видно, что интенсивность ФЛ уменьшается при увеличении температуры и падает до фоновых значений при 800 К. Наблюдаемое различие измеренных кривых при варьировании режимов регистрации может быть связано с конкурирующими процессами захвата носителей заряда на систему ловушек в исследуемом температурном диапазоне. 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. Такое влияние ТЛ свечения на форму кривых температурного тушения отмечалось ранее, например, в кристаллах кислород-дефицитного оксида алюминия [107, 108]. Указанные факты согласуются также с известной чувствительностью h-BN к УФ-излучению, с результатами независимых работ [30] и с результатами наших более ранних исследований спектрально-разрешенной термолюминесценции [109]. Кроме того, описанное поведение может свидетельствовать о внешних механизмах температурного тушения в исследуемом порошке.

Для проведения качественного анализа кривая температурного тушения ФЛ в режиме охлаждения была построена в аррениусовых координатах (см. Рисунок 4.12). На полученной зависимости можно выделить два линейных участка, которым соответствуют энергии активации E_{q1} и E_{q2} . Наблюдаемое температурное поведение свидетельствует о наличии, по крайней мере, двух активационных механизмов в процессах люминесценции исследуемого порошка. Действительно, кислород-связанные и углеродные комплексы, анионные 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.

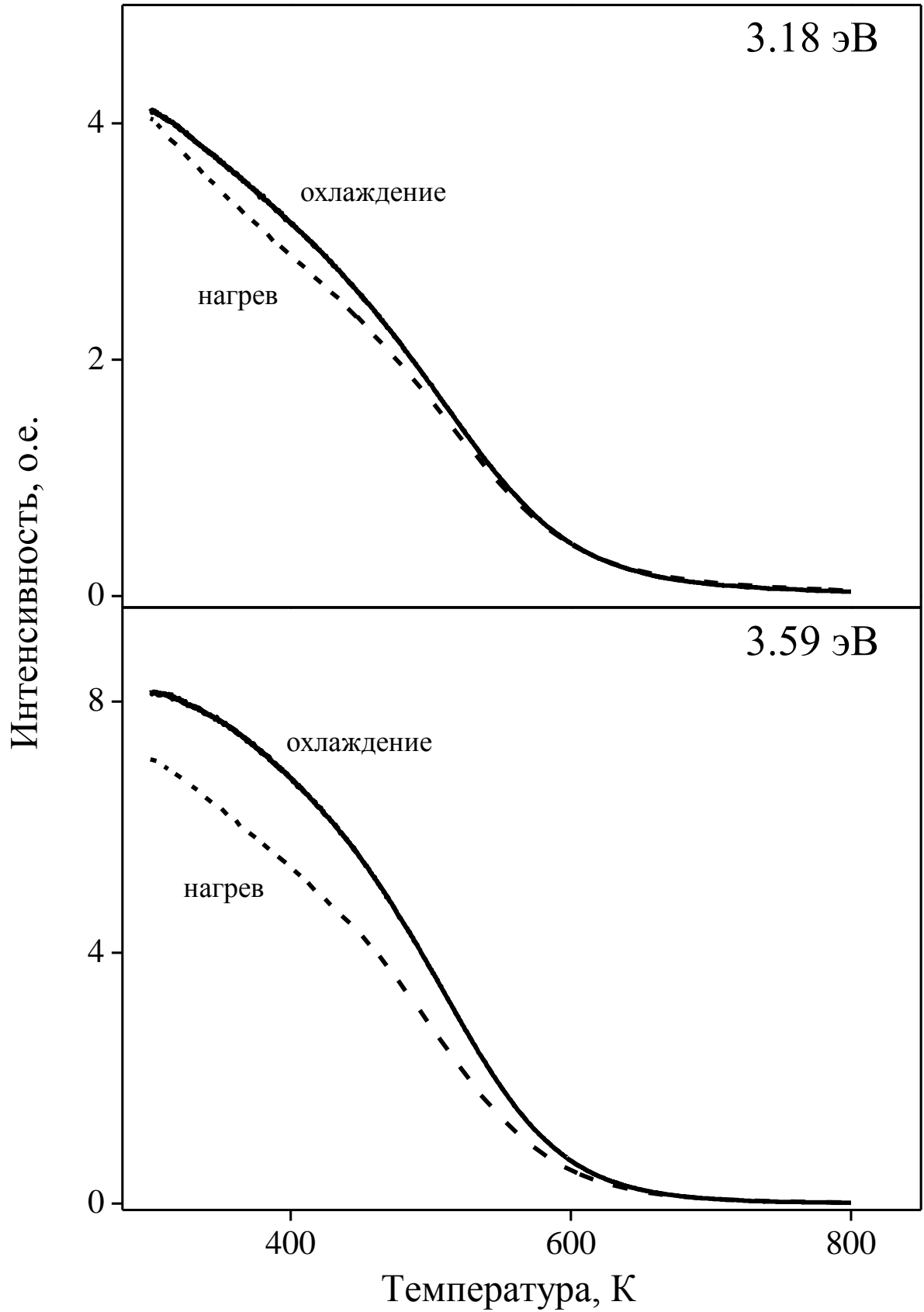


Рисунок 4.11 – Кривые температурного тушения ФЛ, измеренные в полосах 3.18 эВ и 3.59 эВ в режимах нагрева и охлаждения образца П1

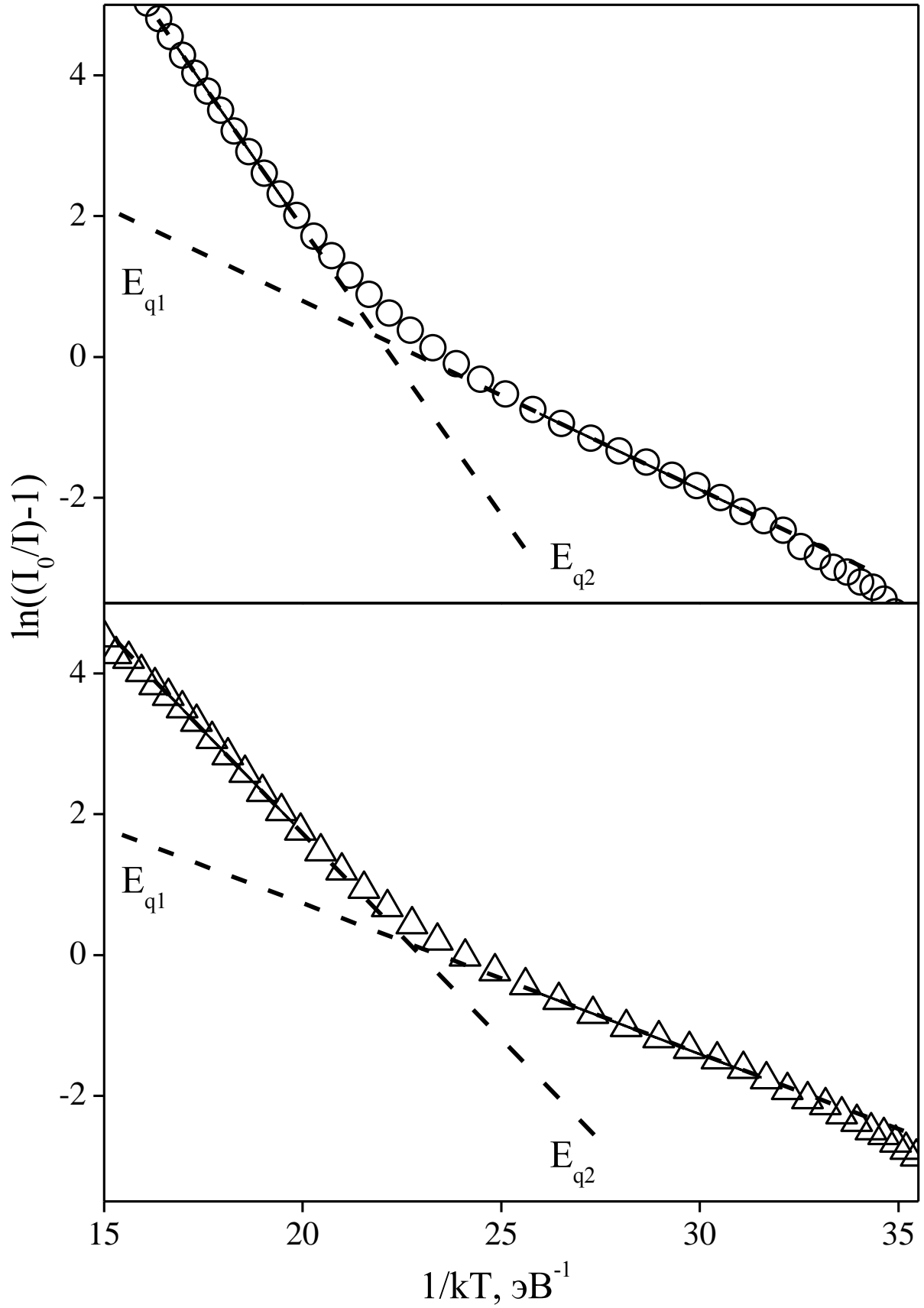


Рисунок 4.12 – Температурное тушение ФЛ в аррениусовых координатах для образца П1

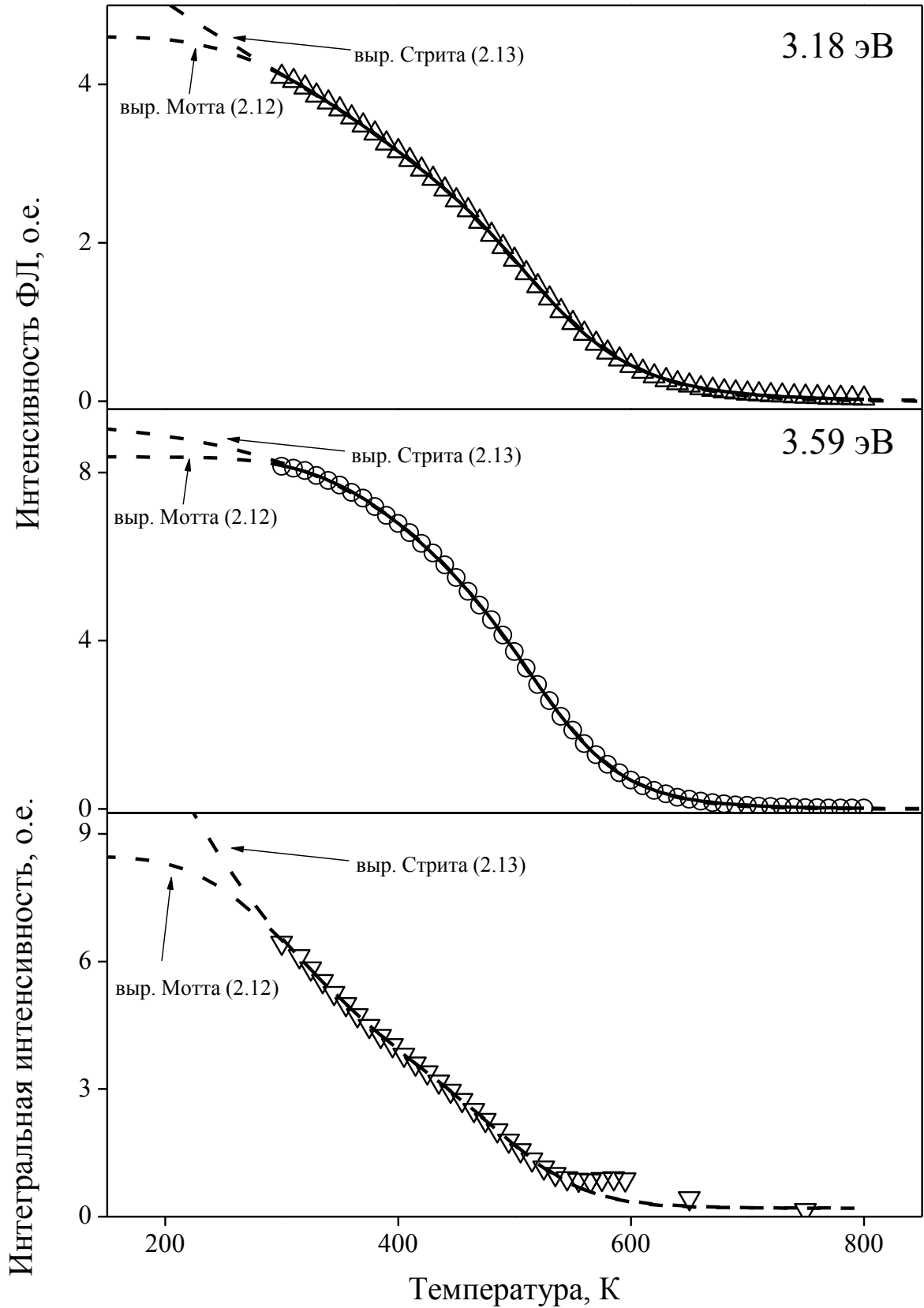


Рисунок 4.13 – Аппроксимация кривых температурного тушения ФЛ, измеренных в режиме охлаждения порошка П1: символы – эксперимент, сплошная и штриховые линии – расчет

Количественный анализ наблюдаемых температурных зависимостей и оценка энергий активации были проведены в рамках соотношения Мотта (2.12), см. например [68]. Результаты аппроксимации представлены в Таблице 4.6. Показано, что в полосе свечения 3.18 эВ две компоненты имеют энергии активации $E_{q1} = 0.14$ эВ и $E_{q2} = 0.66$ эВ. Для пика 3.59 эВ характерны более высокие значения энергий – $E_{q1} = 0.23$ и $E_{q2} = 0.839$ эВ, соответственно.

На Рисунке 4.13 также приведена экспериментальная зависимость (символы) интегральной интенсивности от температуры порошка, которая также характеризует наблюдаемые процессы тушения ФЛ. Видно, что в диапазоне $RT - 770$ К люминесцентный отклик постепенно уменьшается до фоновых значений. Полученные данные были описаны в рамках соотношения Мотта (2.12). Видно, что аппроксимация экспериментальных данных в исследуемом диапазоне температур имеет высокую точность ($R^2 = 0.999$) (Рисунок 4.13, сплошная линия). Значения рассчитанных параметров приведены в Таблице 4.6. Отметим, что все выполненные оценки энергий активации хорошо согласуются между собой.

В случае доминирования статического вклада в общее атомное разупорядочение кристаллической решетки, когда преобладают процессы безызлучательного туннелирования между состояниями, температурная зависимость ФЛ отклика может быть описана полуэмпирическим выражением Стрита, см. выр. (2.13) [12].

На рисунке 4.13 (сплошная линия) видно, что аппроксимация экспериментальных данных уравнением (2.13) в предположении двух независимых каналов тушения ($n = 2$) в исследуемом диапазоне температур, также как и в случае (2.12), имеет высокую точность ($R^2 = 0.999$). Значения рассчитанных параметров для стритовской модели тушения приведены в Таблице 4.7. Видно, что они имеют довольно сильный разброс, а интенсивности I_0 неоправданно высокие величины. Можно говорить, что при описании экспериментальных данных в рамках модели Стрита получены значения параметров, которые не имеют физического обоснования.

Таблица 4.6– Параметры температурного тушения ФЛ по ур. (2.12)

Полоса, эВ	I_0 , о.е.	p_{m1}	E_{q1} , ± 0.01 эВ	p_{m2} , $\times 10^6$	E_{q2} , ± 0.02 эВ
3.18	460 ± 1	25.75 ± 0.29	0.14	2.64 ± 0.04	0.66
3.59	836 ± 1	181.77 ± 1.85	0.23	102 ± 2	0.84
Интегральная зависимость	830 ± 14	70 ± 6	0.14	232 ± 186	0.80

Таблица 4.7 – Параметры температурного тушения ФЛ по ур. (2.13)

Полоса, эВ	I_0 , о.е.	p_{s1}	p_{s2}	T_{s1} ± 0.7 , К	T_{s2} ± 24 , К
3.18	11149	7.09×10^{-4}	14.26	48	511
3.59	934	9.33×10^{-7}	0.009	37	110
Интегральная зависимость	88625	1.77×10^{-5}	30.70	31	199

Таким образом, анализ экспериментальных данных с использованием двух известных законов температурного тушения показывает, что и соотношение Мотта и соотношение Стрита хорошо описывают форму наблюдаемой зависимости в предположении двух каналов безызлучательной релаксации. Однако, учитывая результаты аппроксимации и значения полученных параметров, можно сделать вывод в поддержку термоактивированного механизма (закон Мотта) для наблюдаемого тушения ФЛ в порошке П1. Тем не менее, для выбора наиболее адекватной модели и, соответственно, детального анализа механизмов температурной поведения люминесцентного отклика в порошках h-BN необходимы измерения спектров ФЛ в диапазоне ЛНТ – 200 К.

4.3.2 Температурные зависимости интенсивности ФЛ в порошке П2

Для порошка П2 h-BN также были получены зависимости интенсивности фотолюминесценции в режимах нагрева и охлаждения (методика п. 2.3.5, Таблица 2.3 и 2.4. Измерения проводились в одном из максимумов ФЛ: при возбуждении $\lambda_{\text{в}} = 215$ нм в полосе $\lambda_{\text{э}} = 335$ нм (3.7 эВ). Результаты приведены на Рисунке 4.14. Видно, что интенсивность ФЛ уменьшается при увеличении температуры (вплоть до фоновых значений при температурах выше 700 К). Оценка параметров наблюдаемых процессов температурного тушения проводилась для кривой, полученной в режиме охлаждения образца П2.

Измеренные зависимости $I(T)$, построенные в аррениусовых координатах (см. Рисунок 4.15) демонстрируют единственный линейный участок, которому соответствует энергия активации E_q . Можно предположить, что, в отличие от порошка П1, в образце П2 имеет место один безызучательный канал с активационным механизмом тушения.

По аналогии с п.4.2.1 количественный анализ полученной температурной зависимости был проведен в рамках соотношений Мотта (2.12) и Стрита (2.13). Результаты аппроксимации представлены на Рисунке 4.16 и в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результаты аппроксимации кривой температурного тушения ФЛ в порошке П2

Соотношение Мотта (2.12)		
I_o , о.е.	p_m	E_q , эВ
403 ± 3	2494 ± 104	0.28 ± 0.01
Соотношение Стрита (2.13)		
I_o , о.е.	$p_s, \times 10^{-4}$	T_s, K
811 ± 6	167 ± 4	79 ± 1

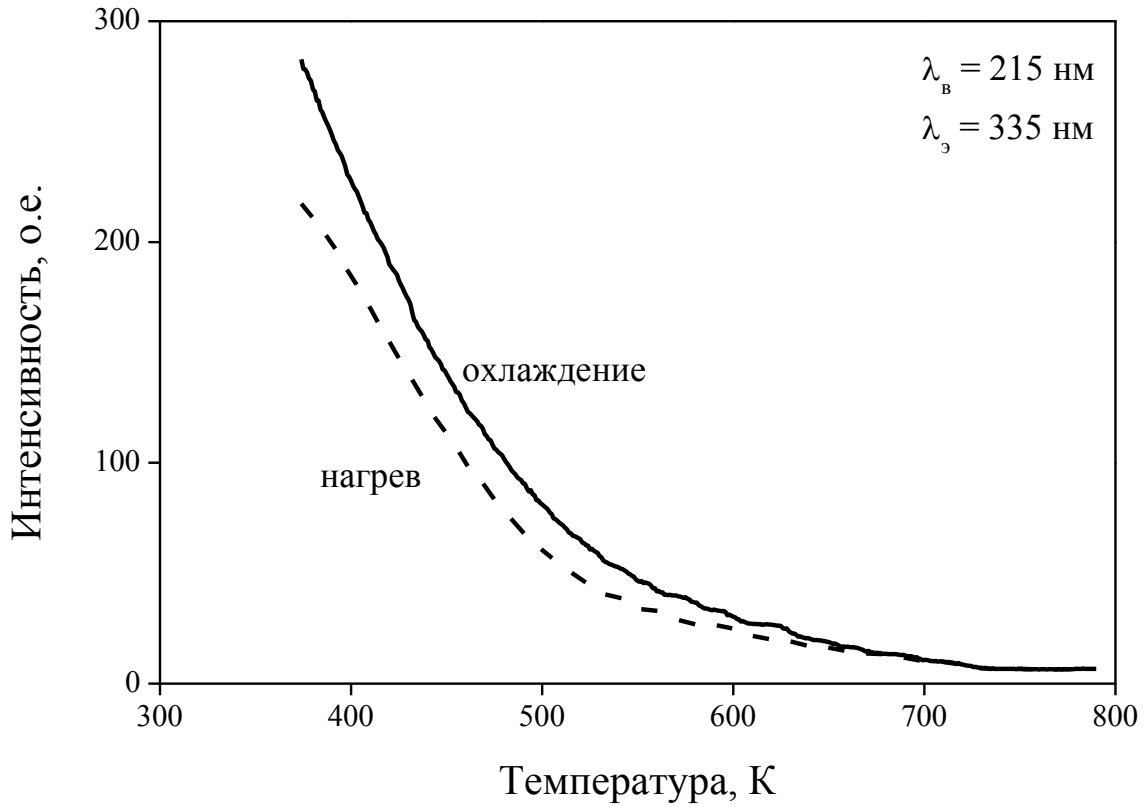


Рисунок 4.14 – Температурное тушение ФЛ в образце П2

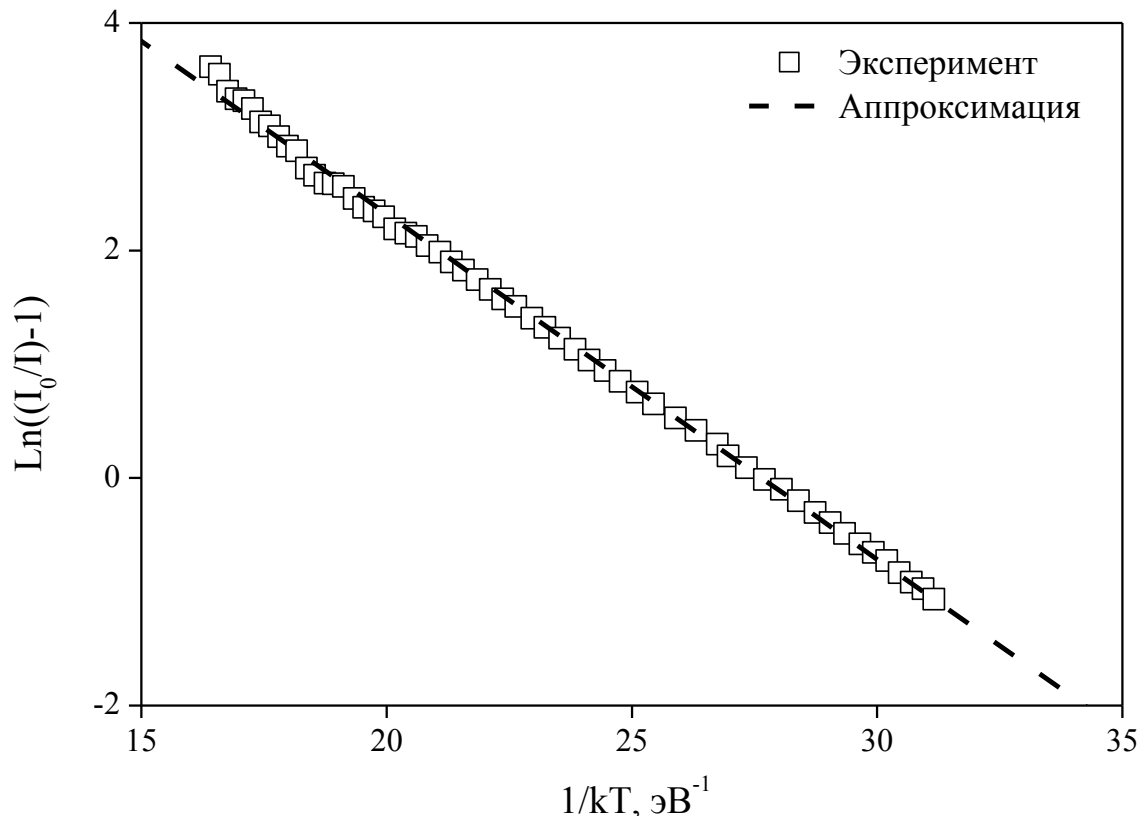


Рисунок 4.15 – Линейная аппроксимация экспериментальных данных (ФЛ при охлаждении, $\lambda_{\text{в}} = 215 \text{ нм} / 5.77 \text{ эВ}$, $\lambda_{\text{с}} = 335 \text{ нм} / 3.70 \text{ эВ}$), построенных в аррениусовых координатах

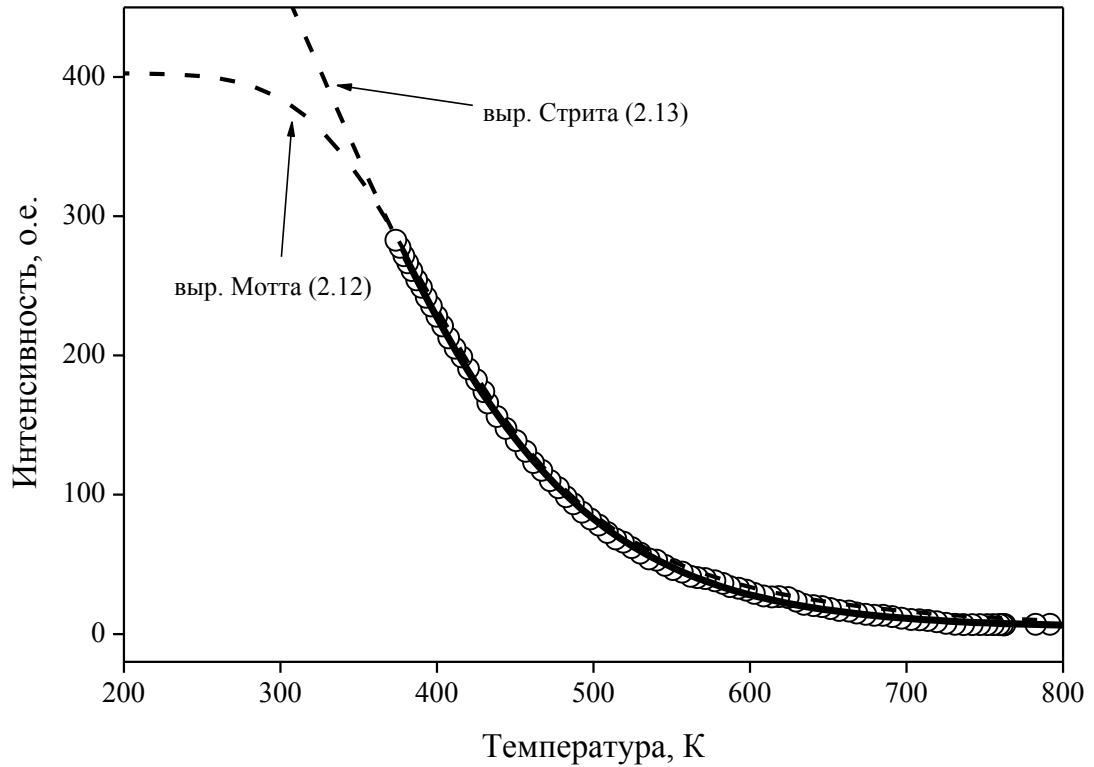


Рисунок 4.16 – Описание экспериментальных данных для порошка П2: символы – эксперимент, сплошная и штриховые линии – расчет)

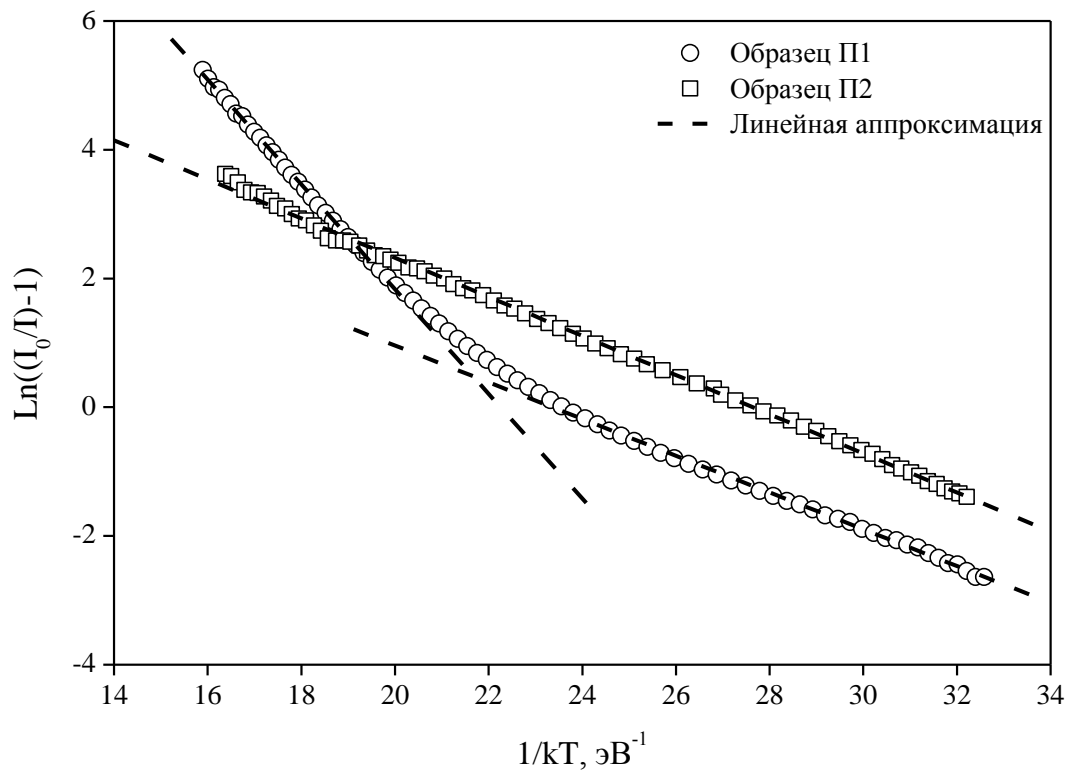


Рисунок 4.17 – Сравнение температурных зависимостей ФЛ для порошков П1 (открытые кружки) и П2 (открытые квадраты). Штриховые линии – линейные аппроксимации

Видно, что в температурное тушение ФЛ порошка П2 в полосе свечения 3.70 эВ можно хорошо описать с использованием выр. (2.12), содержащего одну компоненту с энергией активации $E_q = 0.28$ эВ. Полученное значение E_q хорошо соотносится с оценкой $E_{q1} = 0.23$ эВ для плазмохимического порошка П1 в полосе 3.59 эВ. При использовании выр. (2.13) форма зависимости в исследуемом температурном диапазоне также может быть описана с высокой степенью точности. Однако, расчетные параметры при этом имеют значения, которые тяжело интерпретировать и которые совершенно не согласуются с данными для порошка П1. По аналогии с п. 4.2.1 можно вновь сделать вывод в поддержку термоактивированного механизма (закон Мотта) для наблюдаемого тушения ФЛ в порошке П2.

Температурные зависимости интенсивности ФЛ для образцов П1 и П2 приведены для наглядного сравнения на Рисунке 4.17 в аррениусовых координатах. Видно, что в низкотемпературной области обе зависимости имеют линейный характер с одинаковым углом наклона. Очевидно, что соответствующие безызлучательные каналы тушения с энергией активации 0.25 ± 0.03 эВ в обоих образцах имеют близкую природу.

4.4 Выводы

Результаты выполненных в главе исследований представлены в работах [54, 95, 110 – 119]. Сделаны следующие выводы:

- 1 Исследованы процессы термостимулированной люминесценции наноструктурированных порошков h-BN после возбуждения фотонами ультрафиолетового диапазона. Зарегистрированы и проанализированы спектрально-температурные зависимости свечения в координатах «интенсивность – длина волны возбуждения – температура». Показано, что исследуемые порошки активно запасают информацию при межзонном возбуждении с энергией $h\nu > E_g$. Кроме того, в спектрах возбуждения ТЛ обоих исследуемых порошков присут-

ствуют полосы с $E < E_g$, что может говорить о процессах возбуждения носителей заряда с энергетических уровней внутри запрещенной зоны и последующей ионизации соответствующих центров, в частности C_N .

2 Получены спектрально-температурные зависимости интенсивности свечения после облучения порошков фотонами в диапазоне энергий 4.1 – 6.2 эВ. Установлено, что в эмиссионном составе ТЛ можно выделить несколько компонент гауссовой формы. Для порошка П2 характерны компоненты с максимумами 3.00 и 3.89 эВ, для порошка П1 – 2.94, 3.14 и 3.27-3.37 эВ. С учетом результатов, полученных в Главе 3 и данных независимых источников, можно заключить, что указанные максимумы свечения обусловлены оптически активными примесями O_N и C_N , а также центрами на основе анионных вакансий.

3 Показано, что интенсивность термолюминесценции для одинаковых режимов УФ-облучения для образца П1 в 4 раза выше. Данный факт согласуется с более высокой концентрацией примесных дефектов углерода и кислорода, которые формируют центры рекомбинации и захвата и участвуют в термостимулированном свечении возбужденных порошков h-BN.

4 В рамках формальной кинетики общего порядка проанализированы кривые ТЛ в диапазоне температур RT – 400 К. Показано, что для порошков П1 и П2 низкотемпературный пик с $T_m = 340 - 350$ К обусловлен ловушкой с энергией активации $E_a = 0.6 - 0.8$ эВ. Полученные значения согласуются с литературными данными для одноборного центра на основе азотной вакансии в гексагональном нитриде бора.

5 Все полученные результаты для спектральных полос возбуждения и эмиссии ТЛ были проанализированы с учетом представленной в главе 3 информации о спектрах возбуждения и эмиссии ФЛ, а также независимых литературных данных. Была адаптирована зонная схема, в рамках которой могут быть качественно интерпретированы указанные процессы. Показано, что экспериментально наблюдаемые компоненты соответствуют следующим процессам. В спектрах возбуждения ФЛ и ТЛ: компонента > 5.4 эВ – межзонные переходы;

4.0-4.3 эВ – ионизация дырочного примесного уровня C_N ; 4.6, 5.0 и 5.3 эВ – возбуждение электронов из валентной зоны на донорные уровни V_{N3-} , V_{N1-} и O_N -центров, соответственно. В спектрах свечения ФЛ и ТЛ: компонента 3.9 эВ – рекомбинация электрона из зоны проводимости с локализованной дыркой на C_N -центре; 3.0-3.1 эВ, 3.6-3.7 эВ – прямая (донорно-акцепторная) рекомбинация между электронными и дырочными центрами – $V_{N1} \leftrightarrow C_N$ и $O_N \leftrightarrow C_N$ соответственно; излучательный процесс $V_{N3} \leftrightarrow C_N$ в наших экспериментах не был идентифицирован.

6 Исследование процессов температурного тушения в порошках h-BN показало, что полученные зависимости с хорошей точностью могут быть описаны в рамках соотношений Мотта и Стрита. Установлено, что для порошка П1 характерны два канала безызлучательной релаксации с энергиями активации $E_{q1} = 0.14-0.23$ эВ и $E_{q2} = 0.66-0.84$ эВ. В порошке П2 наблюдается один канал тушения ФЛ с термоактивационным механизмом, для которого $E_q = 0.28$ эВ. На основе анализа полученных данных сделан вывод о внешнем термоактивированном механизме тушения ФЛ в исследуемых порошках гексагонального нитрида бора.

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 прямых разрешенных переходов рассчитаны значения ширины запрещенной зоны $E_g = 5.4 - 5.5$ 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 в спектральном составе ТЛ максимума при $T_m = 350$ К присутствуют полосы $\lambda_s = 390$ нм (3.18 эВ) и

$\lambda_0 = 335$ нм (3.7 эВ). Установлено, 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 $E_a = 0.6 - 0.8$ 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 $C_N \rightarrow 3П$, $V3 \rightarrow V_{N3}$, $V3 \rightarrow V_{N1}$, $V3 \rightarrow O_N$ соответственно. 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 .

6 Продемонстрировано, что зависимости температурного тушения ФЛ в наноструктурированных порошках h-BN с высокой точностью аппроксимируются в рамках известных соотношений Мотта и Стрита. Показано, что наблюдаемые процессы могут быть описаны в рамках моделей 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, в отличие от соотношения Стрита. 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 0.8 ± 0.05 эВ, которые соответствуют термической глубине электронных ловушек на основе O_N - и V_N -центров.

7 Сформулированы перспективы дальнейшей разработки темы исследования. 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КЛ	–	катодолюминесценция
ОП	–	оптическое поглощение
РЛ	–	рентгенолюминесценция
ТЛ	–	термолюминесценция
УФ	–	ультрафиолетовый
ФЛ	–	фотолюминесценция

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
- 1 **Korsaks V.** Luminescence processes in different structured boron nitride materials / summary of doctoral thesis, promotion to the degree of doctor of physics, sub-branch: solid state physics / Valdis Korsaks. – Riga, 2012
 - 2 **Pease R.S.** Crystal structure of boron nitride / Pease R.S. // Nature. – 1950. – V. 165. – № 4201. – 722-723
 - 3 **Pease R.S.** An X-ray study of boron nitride / Pease R.S. // Acta Crystallographica. – 1952. – V. 5. – № 3. – P. 356-361
 - 4 **Wentorf R.H.** Cubic form of boron nitride / Wentorf R.H. // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – V. 26. – P. 956-957
 - 5 **Neuhaus A.** Die Synthese des Diamanten II / Neuhaus A., Meyer H.J. // Angewandte Chemie. – 1957. – V. 69. – № 17. – P. 551-557
 - 6 **Wentorf R.H.** Preparation Of Semiconducting Cubic Boron Nitride / Wentorf R.H. // Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – № 8. – P. 1990-1991
 - 7 **Herold A.** Preparation et structure du nitrure bore / Herold A., Marzluf B., Péro P. // The Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences. – 1958. – V. 246. – P. 1866-1872
 - 8 **Брегер А.Х.** О химической связи в графите и нитриде бора / Брегер А.Х., Жданов Г.С. // ДАН СССР. – 1940. – № 28. – С. 630-637
 - 9 **Самсонов Г.В.** Нитриды / Самсонов Г.В. – Киев: Наукова Думка, 1969. – 380 с.
 - 10 Пат. **1135232 Соединенные Штаты Америки, US1135232 A.** Process of making boron nitrid [Текст] / Weintraub G.; заявитель и патентообладатель General Electric Company; приор. 03.02.1913, опубл. 13.04.1915
 - 11 Пат. **2865715 Соединенные Штаты Америки, US2865715 A.** Manufacture of boron compounds [Текст] / Kamlet J.; заявитель и патентообладатель National Distillers and Chemical Corporation; приор. 03.03.1955, опубл. 23.12.1958
 - 12 Пат. **2163562 Российская Федерация, RU 2163562 С1.** Способ получения графитоподобного нитрида бора [Текст] / Боровинская И.П., Мержанов А.Г.,

Хуртина Г.Г.; заявитель и патентообладатель Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. – № 99114720/12; приор. 07.07.1999, опубл. 27.02.2001

13 **Alexander A.** Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications / A. Alexander, A. Gromov, L. Chukhlomina. Wiley VCH, 2014. 358 p.

14 **Чухломина Л.Н.** Синтез нитридов элементов III – VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения / дис. д-ра техн. наук: 05.17.11 / Чухломина Людмила Николаевна. – Томск, 2009. – 373 с.

15 Пат. **4971779 Соединенные Штаты Америки**, US4971779 A. Process for the pyrolytic conversion of a polymeric precursor composition to boron nitride / Paine R.T., Jr., Narula S.K.; заявитель и патентообладатель University Of New Mexico; приор. 17.02.1989, опубл. 20.11.19908

16 **Kalyoncu R.S.** High-purity, fine-particle boron nitride powder synthesis at –75 to 750 degrees C / R. Kalyoncu // Tuscaloosa, AL: U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, RI 9012. – 1986. – P. 1-9

17 **Eugene A.** Aerosol Assisted Vapor Synthesis of Spherical Boron Nitride Powders / Eugene A. [et al.] // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – P. 19-21

18 **Matsuda T.** Synthesis and structure of chemically vapour-deposited boron nitride / Matsuda T., Uno N., Nakae H. // Journal of materials science. – 1986. – V. 21. – P. 649-658

19 **Yumeng S.** Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition / Yumeng S. [et al.] // Nano Letters. – 2010. – V.10. – P. 4134-4139

20 **Zhang C.** Controllable Co-segregation Synthesis of Wafer-Scale Hexagonal Boron Nitride Thin Films / Zhang C. [et al.] // Advanced Materials. – 2014. – V.26. – P. 1776-1781

-
- 21 **Taniguchi T.** Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent / Taniguchi T., Watanabe K. // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V.303. – P. 525-529
- 22 **Zhigadlo N.D.** Crystal growth of hexagonal boron nitride (hBN) from Mg-B-N solvent system under high pressure / Zhigadlo N.D. // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – V.402. – P. 308-311
- 23 **Kaneko J.** Development of a radiation detector made of a cubic boron nitride polycrystal / Kaneko J. [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* – 2007. – V.576. – P. 417-421
- 24 **Tian Y.** Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride / Tian Y. [et al.] // *Nature*. – 2013. – V. 493. – P. 385-388
- 25 **Bernard S.** Nanostructured and architected boron nitride from boron, nitrogen and hydrogen-containing molecular and polymeric precursors / Bernard S., Miele P. // *Materials Today*. – 2014. – V.17. – P. 443-450
- 26 **Lee C.** Synthesis of boron nitride nanotubes by arc-jet plasma / Lee C. [et al.] // *Current Applied Physics*. – 2006. – V.6. – P. 166-170
- 27 **Fengqiu J.** Mechano-synthesis of Boron Nitride Nanotubes / Fengqiu J. [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2006. – V.14. – P. 389-393
- 28 **Jin C.** Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments / Jin C. [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2009. – V.102. – P. 195505
- 29 **Miyamoto Y.** Spectroscopic characterization of Stone – Wales defects in nanotubes / Miyamoto Y. [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – V.69. – P. 121413 – 1-4
- 30 **Katzir A.** Point defects in hexagonal boron nitride. I. EPR, thermoluminescence, and thermally – stimulated – current measurements / Katzir A. [et al.] // *Physical Review B*. – 1975. – V.11. – P. 2370-2377
- 31 **Zung A.** Point defects in hexagonal boron nitride. II. Theoretical studies / Zung A., Katzir A. // *Physical Review B*. – 1975. – V.11. – P. 2378-2381

-
- 32 **E. Y. Andrei** Point defects in hexagonal boron nitride. III. EPR in electron – irradiated BN / E. Y. Andrei, A. Katzir, J. T. Suss // *Physical Review B*. – 1976. – V.13. – P. 2831-2835
- 33 **У. Д. Джузеев** Спектры Фотолюминесции Нитрида бора, Активированного Некоторыми Элементами / У. Д. Джузеев, П.Е. Рамазанов // *Известия Высших Учебных Заведений*. – 1969. – V.7. – P. 81-85
- 34 **T. B. Ngwenya** Defect states of complexes involving a vacancy on the boron site in boronitrene / T. B. Ngwenya, A. M. Ukpang, N. Chetty// *Physical Review B*. – 2011. – V.84. – P. 245425 – 1-12
- 35 **C. Attacalite** Coupling of excitons and defect states in boron – nitride nanostructures / C. Attacalite [et al.]// *Physical Review B*. – 2011. – V.83. – P. 144115
- 36 **W. Orellana** Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride / W. Orellana, H. Chacham // *Physical Review B*. – 2001. – V.63. – P. 125205
- 37 **S. N. Grinyaev** Deep Levels of Nitrogen Vacancy Complexes in Graphite – like Boron Nitride / S. N. Grinyaev, F. V. Konusov , V. V. Lopatin // *Physics of the Solid State*. – 2002. – V.44. – P. 286-293
- 38 **С.Н. Гриняев** Оптическое поглощение гексагонального нитрида бора с участием вакансий азота и их комплексов / С.Н. Гриняев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин, Л.Н. Шиян // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – № 3. – С. 424-429
- 39 **B. Zhong** A facile route to high – purity BN nanoplates with ultraviolet cathodoluminescence emissions at room temperature / B. Zhong, [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 53. – P. 190-195
- 40 **D. Qiu** Investigation on the microstructure and optical properties of c-axis oriented nanocrystalline hexagonal BN films fabricated by hot-filament chemical vapor deposition / D. Qiu // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 484. – P. 90-93
- 41 **X. Zhang** Effects of carbon and oxygen impurities on luminescence properties of BCNO phosphor / X. Zhang, [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – P. 246-250

-
- 42 **C. Zhi** Novel Boron Nitride Hollow Nanoribbons / C. Zhi, [et al.] // ACS Nano. – 2008. – V. 2. – P. 2183-2191
- 43 **D. Evans** Determination of the optical bandgap energy of cubic and hexagonal boron nitride using luminescence excitation spectroscopy / D. Evans, [et al.] // Journal of Physics Condensed Matter. – 2008. – V. 20. – P. 075233 – 1-7
- 44 **H. Nersisyan** Thermally induced formation of 2D hexagonal BN nanoplates with tunable characteristics / H. Nersisyan, [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 225. – P. 13-18
- 45 **C. Tang** Boron–oxygen luminescence centres in boron–nitrogen systems / C. Tang, Y. Bando, C. Zhi, D. Golberg // Chem. Commun. – 2007. – V. 44. – P. 4599-4601
- 46 **L. Museur** Photoluminescence of hexagonal boron nitride: Effect of surface oxidation under UV-laser irradiation / Luc Museur, Demetrios Anglos, Jean-Pierre Petitet, Jean-Pierre Michel, Andrei V. Kanaev // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 127. – P. 595-600
- 47 **Y. Kobayashi** Hexagonal boron nitride grown by MOVPE / Y. Kobayashi, T. Akasaka, T. Makimoto // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – P. 5048-5052
- 48 **O. Tsuda** Crystallization of hexagonal boron nitride exhibiting excitonic luminescence in the deep ultraviolet region at room temperature via thermal chemical vapor phase deposition / O. Tsuda, K. Watanabe, T. Taniguchi // Diamond & Related Materials. – 2010. – V. 19. – P. 83-90
- 49 **L. Liu** X-ray excited optical luminescence from hexagonal boron nitride nanotubes: Electronic structures and the role of oxygen impurities / L. Liu [et al.] // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – P. 631-639
- 50 **A.G. McGlynn** Optical and X-ray Spectroscopy of Wide Band Gap Semiconductors and Organic Thin Films / thesis in cand. philosophiae doctor / Andrew G. McGlynn. –2010. – 234 p.

-
- 51 **B. Berzina** Exciton luminescence of boron nitride nanotubes and nanoarches / B. Berzina [et al.] // *physica status solidi (b)*. – 2006. – V. 243. – P. 3840-3845
- 52 **V. Korsaks** Influence of air, oxygen, nitrogen and argon on 400 nm luminescence in hexagonal boron nitride / V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinklere // *Latvian journal of physics and technical sciences*. – 2012. – V. 49. – P. 57-61
- 53 **M.-S. Jin** Photoluminescence of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Film / M.-S. Jin, N.-O. Kim // *Journal of Electrical Engineering & Technology*. – 2010. – V. 5. – № 4. – P. 637-639
- 54 **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. – V. 66. – P. 90-94
- 55 **Вохминцев А. С.** Высокотемпературная приставка для измерения спектральных характеристик термолюминесценции / Вохминцев А.С., Минин М.Г., Чайкин Д.В., Вайнштейн И.А. // *Приборы и техника эксперимента*. – 2014. – №3. – С. 139
- 56 **В.И. Фистуль** Физика и химия твердого тела / В.И. Фистуль Учебник для вузов. – Москва: Металлургия, 1995. – 480 с.
- 57 **Краснокутский Ю.И.** Получение тугоплавких соединений в плазме / Краснокутский Ю.И., Верещак В.Г. – К.: Вища школа, 1987. – 200 с.
- 58 **R. Gao** High-yield synthesis of boron nitride nanosheets with strong ultraviolet cathodoluminescence emission / R. Gao [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V.113. – P. 15160-15165.
- 59 **M. Shtein** Graphene-Based Hybrid Composites for Efficient Thermal Management of Electronic Devices / M. Shtein, R. Nadviv, M. Buzaglo, O. Regev // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 71. – P. 205201 – 1-12.
- 60 **S. Reich** Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride / S. Reich, A.C. Ferrari // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – P. 205201 – 1-12.

-
- 61 **R. V. Gorbachev** Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures / R. V. Gorbachev [et al.] // *Small*. – 2011. – V. 7. – P. 465-468
- 62 **R. Arenal** Raman Spectroscopy of Single-Wall Boron Nitride Nanotubes / R. Arenal [et al.] // *Nanoletters*. – 2006. – V. 6. – № 8. – P. 1812-1816
- 63 **J. Thomas** Turbostratic boron nitride: Thermal transformation to ordered-layer lattice boron nitride / J. Thomas, N. E. Weston, T. E. O'Connor // *Journal of the American Chemical Society*. – 1962. – V.84. – № 24. – P. 4619-4622
- 64 **Г. Кортюм** Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения / Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // *Успехи Физических Наук*. – 1965. – Т. 85. – В. 2. – С. 365-380
- 65 **T. Eickhoff** Diffuse reflectance spectroscopy of powders / T. Eickhoff, W. Theiss // *Vibrational Spectroscopy*. – 1990. – V. 1. – P. 229-233
- 66 **Ю П., Кардона М.** Основы физики полупроводников / М. ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.
- 67 **Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.** Физика полупроводников / М.: Мир, 1977. – 678 с.
- 68 **Гурвич А.М.** Введение в физическую химию кристаллофосфоров / Гурвич А.М. Учебное пособие для вузов. М. «Высшая школа», 1971. 336 с.
- 69 **R. Chen** Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena / R. Chen, S.W.S. McKeever. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1997. 576 p.
- 70 **Кюри Д.** Люминесценция кристаллов / Кюри Д. М. Издательство иностранной литературы, 1961. 200 с.
- 71 **Street R.A.** Luminescence in Amorphous Semiconductors / Street R.A. // *Advances in Physics* 1976. – V. 25. – № 4. – P. 397-454
- 72 **H. Chen** Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra / H. Chen [et al.] // *Optical Materials*. – 2007. – V. 29. – P. 1295-1298

-
- 73 **X. Z. Du** The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride / X. Z. Du [et al.] // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 106. – P. 021110 – 1-4
- 74 **A. Zunger** Point, defects in hexagonal boron nitride. II. Theoretical studies / A. Zunger, A. Katzir // Physical Review B. – 1975. – V.11. – № 6. – P. 2378-2389
- 75 **J. S. Lauret** Optical Transitions in Single-Wall Boron Nitride Nanotubes/ J. S. Lauret [et al.] // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94. – P. 037405
- 76 **A. Zunger** Optical Properties of hexagonal boron nitride / A. Zunger, A. Katzir, A. Halper // Physical Review B. – 1976. – V.13. – P. 5560-5573
- 77 **S.P.S. Arya** Preparation, properties and applications of boron nitride thin films / S.P.S. Arya, A. D'Amico // Thin Solid Films. – 1988. – V.157. – P. 267-282
- 78 **V.L. Solozhenko** Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride / V.L. Solozhenko [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2001. – V.62. – P. 1331-1334
- 79 **T. Oku** Atomic structures and properties of boron nitride nanomaterials / T. Oku, A. Méndez-Vilas, J. Díaz // Microscopy Science Technology Applications and Education. – 2010. – V.12. – P. 1630-1641
- 80 **A. Nayak** Inversion of the Electrical and Optical Properties of Partially Oxidized Hexagonal Boron Nitride / A. Nayak [et al.] // NANO: Brief Reports and Reviews. – 2014. – V.9. – P. 1450002 – 1-12
- 81 **R. Arenal** Electron Energy Loss Spectroscopy Measurement of the Optical Gaps on Individual Boron Nitride Single-Walled and Multiwalled Nanotubes / R. Arenal [et al.] // Physical Review Letters. – 2005. – V.95. – P. 127601 – 1-4
- 82 **В.А. Фомичев** Рентгеновские спектры и энергетические схемы BeO и BN / В.А. Фомичев // Физика Твёрдого Тела. – 1971. – В.13 – С. 907-911
- 83 **М.Б. Хусибман** Некоторые особенности гексагонального нитрида бора / М.Б. Хусибман // Физика Твёрдого Тела. – 1973. – В.11 – С. 507-509
- 84 **M.J. Rand** Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride / M.J. Rand, J.F. Roberts // Journal of the Electrochemical Society. – 1968. – V.115 – P. 423-429

-
- 85 **J. Zupan** Optical properties of graphite and boron nitride / J. Zupan, D. Kolar // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1972. – V.5 – P. 3097-3100
- 86 **S.N. Savostina**, V.B. Tulvinsky, A.A. Guzhov. Proceedings of VII Ural Conference on Spectroscopy (IFM UHTs AN SSSR, Sverdlovsk, USSR), 1971, pp. 189-191 (in Russian)
- 87 **D. M. Hoffman** Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05-10 eV / D. M. Hoffman [et al.] // Physical Review B. – 1984. – V.30 – P. 6051-6056
- 88 **S. Larach** Multiband Luminescence in Boron Nitride / S. Larach [et al.] // Physical Review. – 1956. – V.104 – P. 68-73
- 89 **W. Baronian** The optical properties of thin boron nitride films / W. Baronian // Materials Research Bulletin. – 1972. – V.7. – P. 119-124
- 90 **A.I. Lukomskii** Luminescence properties of graphite-like boron nitride / A.I. Lukomskii [et al.] // Journal of applied spectroscopy. – 1993. – V.57 – P. 607-610
- 91 **L.G. Carpenter** The electrical resistivity of boron nitride over the temperature range 700°C to 1400°C / L.G. Carpenter [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1982. – V.15 – P. 1143-1151
- 92 **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 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-20, Ижевск). – 2014. – С. 313 – 314
- 93 **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

-
- 94 **Henaish A.M.A.** Luminescence properties of h-BN powder synthesized by PECVD technique / Henaish A.M.A., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015). (Tartu, Estonia). – 2015. – P. 169
- 95 **Henaish A.M.A.** Влияние высокотемпературного отжига на фотолюминесцентные свойства порошков h-BN / Henaish A.M.A., Минин М.Г., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А., 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
- 96 **C. Zhi** Self-Assembly and Cathodoluminescence of Microbelts from Cu-Doped Boron Nitride Nanotubes / C. Zhi, [et al.] // ACS Nano. – 2008. – V. 2. – P. 1523-1532
- 97 **C. Zhi** Phonon characteristics and cathodoluminescence of boron nitride nanotubes / C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, D. Golberg, R. Xie, T. Sekigushi // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – P.25-37
- 98 **H. Chen** Cathodoluminescence of boron nitride nanotubes doped by ytterbium / H. Chen, Y. Chen, Y. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 504. – P. 353-355
- 99 **G. Kitis** Properties of thermoluminescence glow curves from tunneling recombination processes in random distributions of defects / G. Kitis, V. Pagonis // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 153. – P. 118-124
- 100 **J. F. de Lima** Thermally assisted tunneling: An alternative model for the thermoluminescence process in calcite / J. F. de Lima, M. E. G. Valerio, E. Okuno // Physical Review B. – 2001. – V.64. – P. 014105 – 1-6
- 101 **R. Visocekas** Tunnelling radiative recombination in labradorite: its association with anomalous fading of thermoluminescence / R. Visocekas // Nuclear Tracks. – 1985. – V. 10. – P. 521-529

-
- 102 **Weinstein I.A.** Spectral and kinetic features of thermoluminescence in hexagonal boron nitride powder after UV-irradiation / Weinstein I.A. , Vokhmintsev A.S., Minin M.G., Kartashov V.V., Chernetsky I.V. // Radiation Measurements. – 2013. – V. 56. – P 236-239
- 103 **Museur L.** Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride / Museur L., Feldbach E., Kanaev A. // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – P. 155204 – 1-8
- 104 **Zhang X.** Spectral properties and luminescence mechanism of red emitting BCNO phosphors [Текст] / Zhang X., Jia X., Liu H., Lu Z., Ma X., Meng F., Zhao J., Tang C. // RSC Advances. – 2015. – V. 51. – P. 40864-40871
- 105 **V. Korsaks** Low-temperature 450 nm luminescence of hexagonal boron nitride / V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinklere // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – 2011. – № 1. – P. 55-61
- 106 **C.A. Taylor** Observation of near-bandgap luminescence from boron nitride films / C.A. Taylor [et al.] // Applied Physics Letters. – 1994. – V. 65. – № 10. – P. 1251-1253
- 107 **А.С. Вохминцев** Термолюминесценция в полосе 2.4 эВ облученных анионодефектных монокристаллов оксида алюминия [Текст] / дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Вохминцев Александр Сергеевич. – Екатеринбург, 2010. – 147 с.
- 108 **Вайнштейн И.А.** Особенности температурного тушения фотолюминесценции 3.0 эВ в монокристаллах $\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Вайнштейн И.А., Вохминцев А.С., Кортвов В.С. // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т.32. – В. 2. – С. 21-27
- 109 **I.A. Weinstein** Spectral and kinetic features of thermoluminescence in hexagonal boron nitride powder after UV-irradiation / I.A. Weinstein [et al.] // Radiation Measurements. – 2013. – V.56. – P. 236-239
- 110 **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. – В. 3. – С. 67-70

-
- 111 **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. – V. 1717. – P. 040030 – 1-5
- 112 **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. // 17th International Conference on Solid State Dosimetry. (Recife, Brazil). – 2013. – P. 53
- 113 **Henaish A.M.A.** Спектрально-разрешенная термолюминесценция микропорошков h-BN, синтезированных плазмохимическим методом / Henaish A.M.A., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А., Чукин А.В., Карташов В.В. // Первая Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию Физико-технологического института. (Екатеринбург: УрФУ). – 2014. – С. 83
- 114 **Henaish A.M.A.** Закономерности температурного тушения фотолюминесценции гексагонального нитрида бора / Henaish A.M.A., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А. // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-15. (Екатеринбург: ИФМ УрО РАН). – 2014. – С. 213
- 115 **Henaish A.M.A.** Температурное тушение фотолюминесценции 3.5–3.6 эВ гексагонального нитрида бора / Henaish A.M.A., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – 2015. – В. 34. – С. 154-158
- 116 **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
- 117 **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

118 **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 11th International Conference on Nuclear Sciences and Applications (ESNSA-11) (Hurgada, Egypt). – 2016. – P. 49

119 **Хинайш А.М.А.** 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