

Спиридонов Д.М., Хинайш А.М.А., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ НАНОПОРОШКА ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

Аннотация. Спектры диффузного отражения в наноструктурированных порошках h-BN были проанализированы в рамках известного формализма Кубелки-Мунка. В предположении прямых разрешенных переходов проведена оценка ширины запрещенной зоны, $E_g = 5.41$ эВ. Показано, что обнаруженные спектральные особенности вблизи фундаментального края поглощения являются следствием наличия в образцах примесных атомов углерода.

Ключевые слова: нитрид бора, диффузное отражение, Кубелка-Мунк, Тауц, ширина запрещенной зоны.

Abstract. Diffuse reflectance spectra of h-BN nanostructured powder were analyzed using the Kubelka-Munk approach. Under the assumption of direct allowed transitions, the energy gap width of $E_g = 5.41$ eV was estimated. It was shown the observed spectral features near the fundamental absorption edge were caused by the carbon impurity and were in satisfactory agreement with known independent data.

Keywords: boron nitride, diffuse reflectance, Kubelka-Munk, Тауц, energy gap width.

Введение

Высокий исследовательский интерес к структурам на основе гексагонального нитрида бора обусловлен его стабильностью в 2D-форме по аналогии с графеном и богатым разнообразием возможных морфологических форм (микро- и наноразмерные монокристаллы, порошок, листы, ленты, тубулярные массивы и т.д.). Наноструктурированные порошки h-BN имеют большой потенциал как основа для создания эффективных эмиттерных и детекторных сред в области излучения УФ- и видимого диапазонов [1-5]. Условия получения обуславливают широкий спектр оптических свойств [6, 7]. Известно [8], что энергетическая щель h-BN может варьироваться в широких пределах $E_g = 3.6 - 7.1$ эВ в зависимости от способа синтеза, примесного состава и др. В этой связи изучение оптических свойств и оценка ширины запрещенной зоны в наноструктурированных порошках h-BN является актуальной целью настоящей работы.

Образцы и методики эксперимента

В работе исследовались образцы номинально чистого нанопорошка h-BN, синтезированного на предприятии Hongwu International Group Ltd., Гонконг. По данным анализа химического состава, представленного производителем, концентрация основных примесей углерода и кислорода в

порошке не превышает 0.5 вес. %. Анализ размера частиц порошка проводился с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Sigma VP. Структура образцов исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии при использовании дифрактометра XPert PRO MPD фирмы PANalytical (Нидерланды).

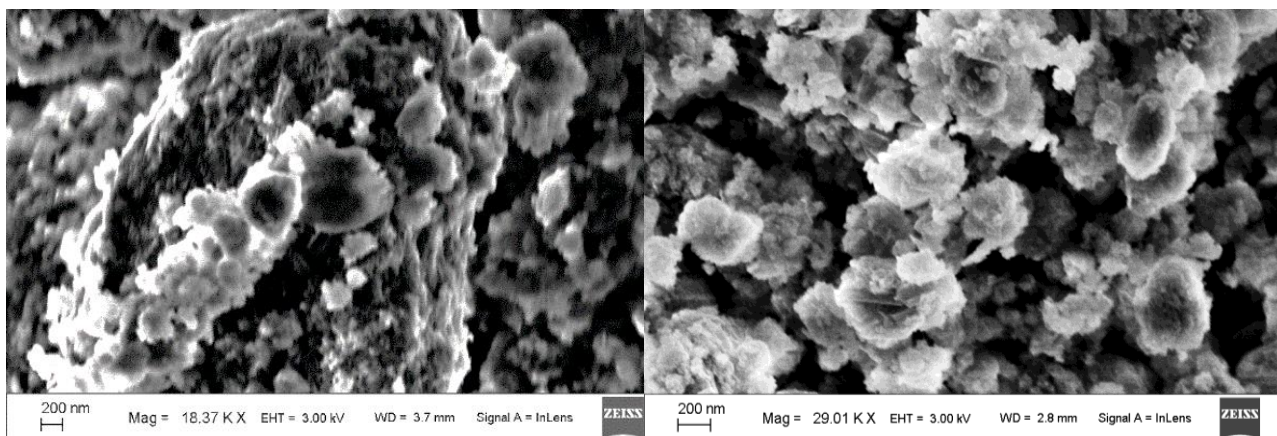


Рисунок 1 – РЭМ-изображения нанопорошка h-BN в масштабе 200 нм

Регистрация спектров диффузного отражения порошка 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 – 2 нм.

Результаты и обсуждение

На Рисунке 1 представлено РЭМ-изображение для исследуемого порошка. Полученные снимки были проанализированы с использованием ПО SIAMS PHOTOLAB, см. Рис. 2. Показано, что размер частиц варьируется в диапазоне 40-1100 нм и может быть описан функцией логарифмически нормального распределения (сплошная линия). Максимум распределения характеризуется размером 200-300 нм.

На Рисунке 3 представлен рентгеноструктурный анализ образца. Показано, что для исследуемого порошка h-BN наблюдаются пики, которые характерны пространственной группе P63/mmc (гексагональная форма) [9]. Параметры кристаллической решетки: $a = 2.502(3) \text{ \AA}$ и $c = 6.72(2) \text{ \AA}$, размер ОКР – 150 \AA .

Для характеристики порошка был рассчитан индекс графитизации по следующей формуле [9]:

$$GI = \frac{\text{Площадь}(100) + \text{Площадь}(101)}{\text{Площадь}(102)} \quad (1)$$

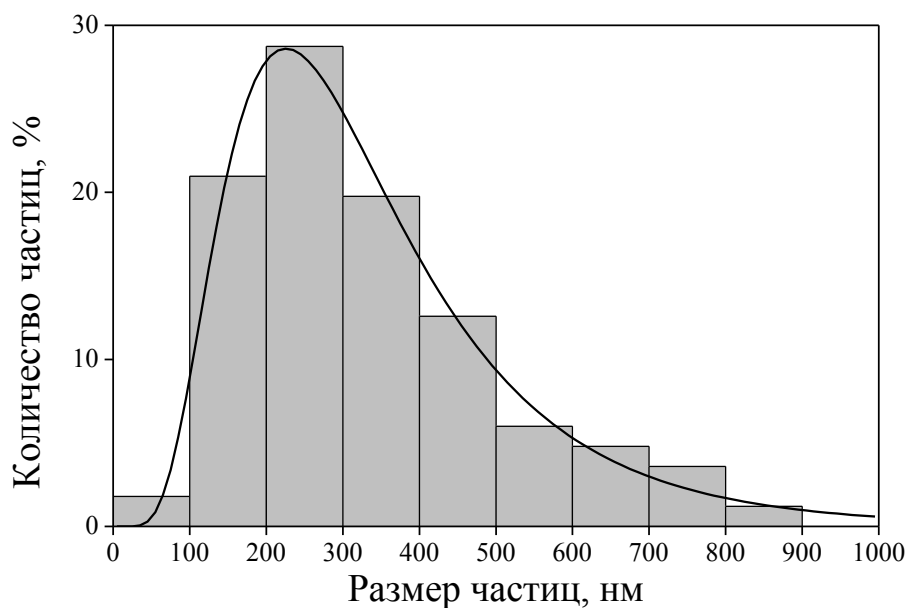


Рисунок 2 – Распределение частиц порошка h-BN по размеру

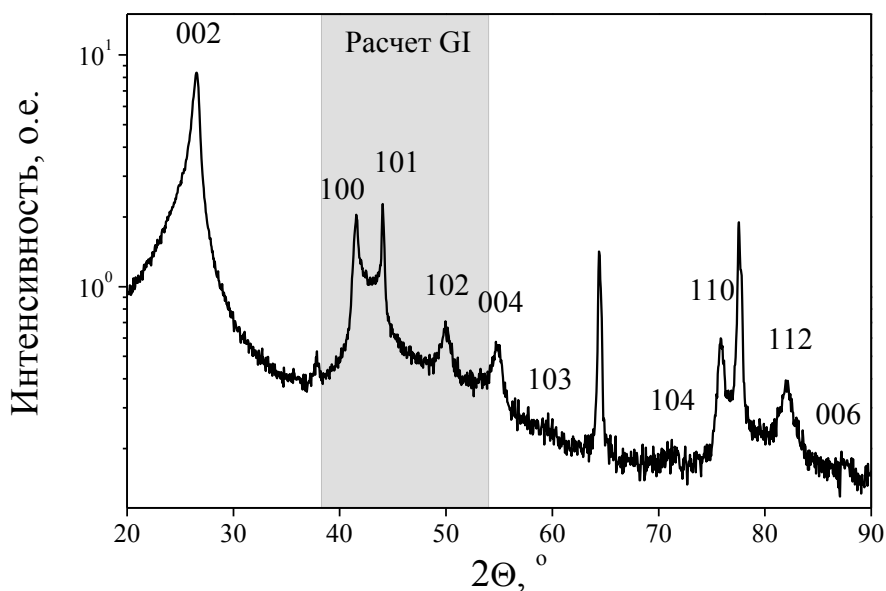


Рисунок 3 – Рентгеноструктурный анализ исследуемого порошка h-BN

По полученному значению $GI = 9$ можно заключить, что порошок является мезографитным с упорядоченной структурой.

На Рисунке 4 приведен результат измерения спектра диффузного отражения R (штрихпунктирная линия). Видно, что поглощение падающего света в порошке происходит в спектральной области 200-500 нм. Для более длинноволнового диапазона регистрируется в основном отражение ($>80\%$). Дальнейший анализ полученной зависимости проводился с использованием известного выражения Кубелки-Мунка [10], связывающего значение параметра $F(R)$ с коэффициентом оптического поглощения α :

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

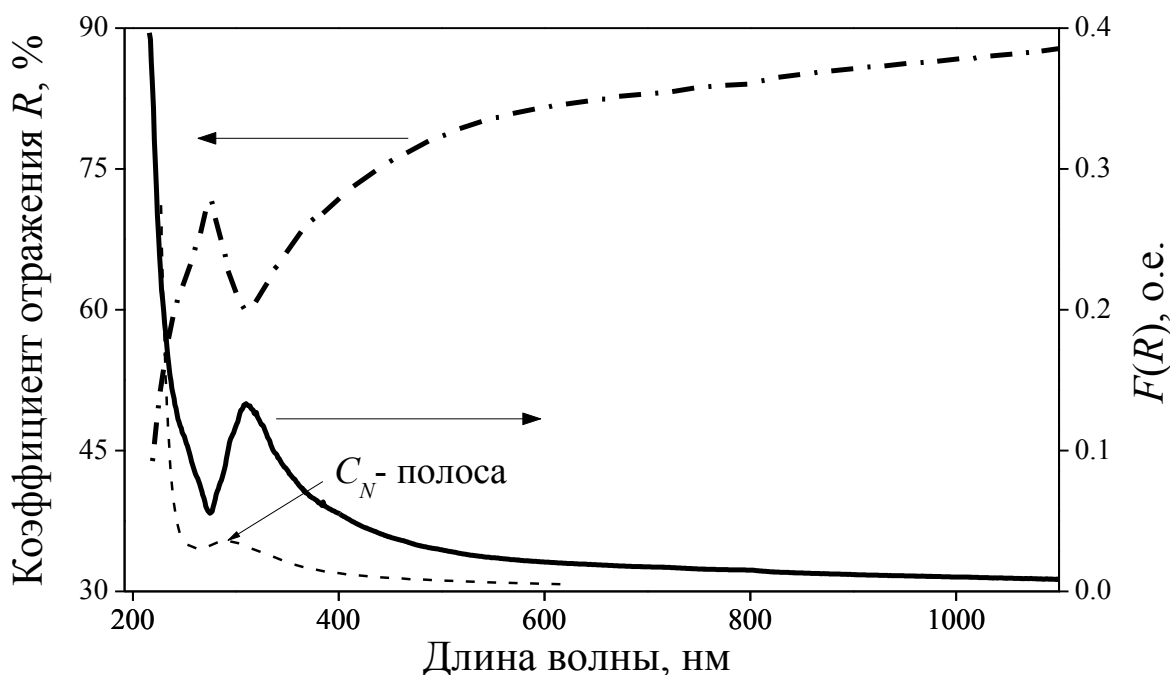


Рисунок 4 – Спектр диффузного отражения в нанопорошке h-BN. Преобразование спектров диффузного отражения в рамках выражения $F(R)$ Кубелки-Мунка (2): образец (сплошная линия) и спектр оптического поглощения [11] (штриховая линия)

На Рисунке 4 сплошной линией представлена расчетная зависимость $F(R)$ от длины волны. Для сравнения также приведен спектр оптического поглощения для коммерческого порошка h-BN (Aldrich, 99%, 1 мкм) [11]. Видно, что зависимости находятся в хорошем соответствии друг с другом. Пик поглощения, наблюдаемый в области 290-310 нм, согласно [12], может быть обусловлен собственными дефектами, типа вакансии атомов азота V_N . С другой стороны, в работе [13], данный пик связывают с наличием в образцах атомов примесного углерода C_N . Известно, что дефекты подобного рода являются оптически активными и играют ключевую роль в люминесцентных процессах в различных широкозонных нитридах, например [14, 15].

Экспериментальные значения $F(R)$ были построены в координатах Тауца [16] в предположении прямых разрешенных переходов:

$$\alpha \sim \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (3)$$

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

По результатам анализа линеаризованного участка в области края оптического поглощения (см. Рисунок 4), ширина запрещенной зоны

составила $E_g = 5.41$ эВ. Полученное значение вполне соответствует теоретическому 5.27 эВ для прямой запрещенной зоны в идеальном кристалле h-BN, переход $H_c - H_v$ в симметричных точках зоны Бриллюэна [17]. Кроме того, указанная величина согласуется с результатами многих независимых работ (см. Таблицу 1), в которых оценки E_g для гексагонального нитрида бора были выполнены различными методами. Так, например, в работах [11, 18] оценка ширины запрещенной зоны в тонких пленках, порошках и нанотрубках h-BN проводилась на основании спектров оптического поглощения. Показано, что в этом случае $E_g = 5.75 - 5.82$ эВ. Небольшое различие может быть обусловлено условиями синтеза образцов, их структурой, а также размерными эффектами. С другой стороны, в работе [19] для пленок h-BN, выращенных на кремниевой подложке, ширина запрещенной зоны составила 3.8 эВ. При этом авторами не указано, чем это может быть обусловлено. Близкие оценки $E_g = 4.02 \pm 0.01$ эВ были получены из спектров возбуждения флуоресценции в порошках h-BN [8]. Согласно данным настоящей работы указанные энергии соответствуют оптическим переходам с участием дефектных центров на основе азотных вакансий, примесей кислорода и углерода, см. пик на Рис. 5.

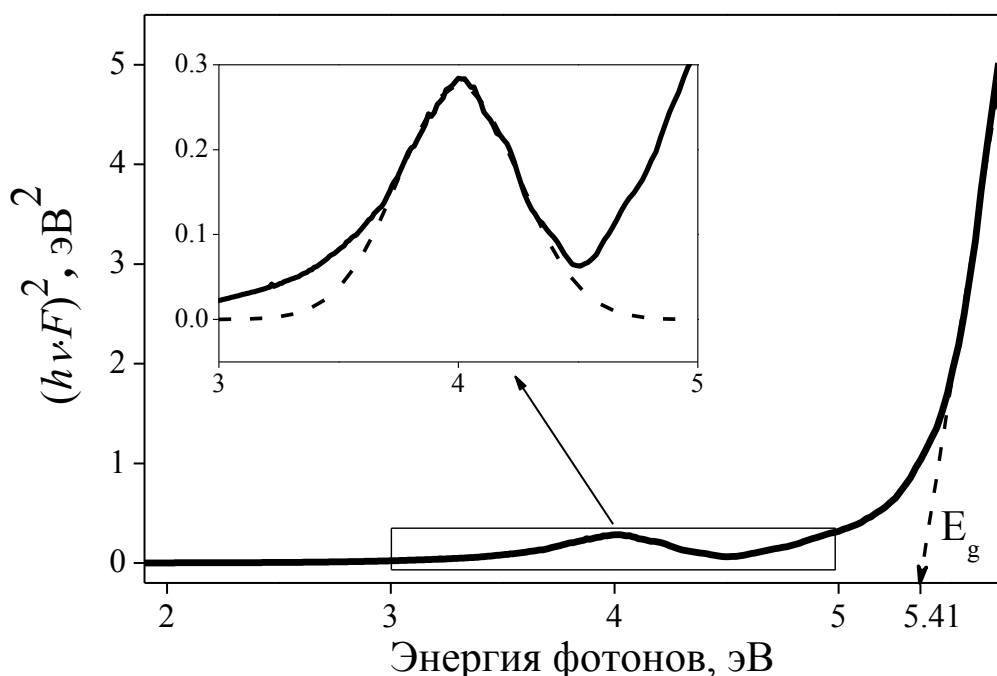


Рисунок 5 – Оценка ширины запрещенной зоны нанопорошка h-BN. На вставке приведена аппроксимация одним Гауссианом пика 4 эВ (штриховая линия)

Таблица 1 – Сравнение результатов оценки E_g в различных структурах h-BN

№	Метод оценки	Структура	E_g , эВ	Литература
1	Диффузное отражение	Нанопорошок	5.41	Данная работа
2	Оптическое поглощение	Нанотрубки	5.75	[11]
3	Оптическое поглощение	Нанопорошок	5.82	[11]
4	Оптическое поглощение	Тонкие пленки	5.8	[18]
5	Оптическое поглощение	Тонкие пленки	3.8	[19]
6	Оптическое поглощение	Synthesized by pyrolysis	4.3	[20]
7	Оптическое отражение	Synthesized by pyrolysis	5.2	[21]
9	Флюоресценция	Powder	4.02	[8]

Заключение

В настоящей работе были изучены процессы оптического поглощения в номинально чистых наноструктурированных порошках h-BN в мезографитном состоянии с индексом графитизации $GI = 9$. Экспериментальные спектры диффузного отражения были проанализированы с применением уравнения Кубелка-Мунка. В предположении прямых разрешенных переходов ширина запрещенной зоны исследуемого нанопорошка составила $E_g = 5.41$ эВ. Показано, что наблюдаемые особенности находятся в хорошем соответствии с известными литературными данными.

Благодарность

Данная работа поддержана Актом 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006. С.Д.М. благодарит за финансовую поддержку стипендию Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, СП-3817.2016.1.

Библиография

1. Watanabe K. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal / K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3, I. 6. – P. 404–409.
2. Ngwenya T. B. Defect states of complexes involving a vacancy on the boron site in boronitrene / T. B. Ngwenya, A. M. Ukpung, N. Chetty // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84, I. 15. – P. 245425.

3. Museur L. Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride / L. Museur, E. Feldbach, A. Kanaev // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78, I. 15. – P. 155204–155300.
4. Vokhmintsev A. S. Estimation of thermoluminescence kinetic parameters in h-BN by different techniques Research article / A. S. Vokhmintsev, M. G. Minin, I. A. Weinstein // *Radiation Measurements*. – 2017. – Vol. 106. – P. 55–60.
5. Vokhmintsev A. S. Spectrally resolved thermoluminescence measurements in fluorescence spectrometer / A. S. Vokhmintsev [et al.] // *Measurement*. – 2015. – Vol. 66. – P. 90–94.
6. Spectral and kinetic features of thermoluminescence in hexagonal boron nitride powder after UV-irradiation / I. A. Weinstein [et al.] // *Radiation Measurements*. – 2013. – Vol. 56. – P. 236–239.
7. Henaish A. M. A. Two-Level Quenching of Photoluminescence in Hexagonal Boron Nitride Micropowder / A. M. A. Henaish, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1717 : 4th International Conference and Exhibition on Sustainable Energy and Advanced Materials (ICE-SEAM) (Solo, 11–12 nov 2015). – Article ID 040030.
8. Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride / V. L. Solozhenko [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – Vol. 62, I. 7. – P. 1331–1334.
9. Thomas J. 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. – Vol. 84, I. 24. – P. 4619–4622.
10. Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Pt. 1 / P. Kubelka // *Journal of the optical society of America*. – 1948. – Vol. 38, I. 5. – P. 448–457.
11. Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescence spectra / H. Chen [et al.] // *Optical materials*. – 2007. – Vol. 29, I. 11. – P. 1295–1298.
12. The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride / X. Z. Du [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106, I. 2. – Article ID 021110.
13. Zunger A. Point-defects in hexagonal boron-nitride. Pt. 2. Theoretical studies / A. Zunger, A. Katzir // *Physical review B*. – 1975. – Vol. 11, I. 6. – P. 2378–2390.
14. Cathodoluminescence of oxygen-vacancy centers in structures of aluminum nitride / D. M. Spiridonov [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2015. – Vol. 79, I. 2. – P. 211–214
15. Weinstein I. A. Thermoluminescence kinetics of oxygen-related centers in AlN single crystals / I. A. Weinstein, A. S. Vokhmintsev, D. M. Spiridonov // *Diamond and Related Materials*. – 2012. – Vol. 25. – P. 59–62.
16. Yu P. Y. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* / P. Y. Yu, M. Cardona. – 3th Ed. – [S. l.] : Springer, 2005. – 662 p. – (Graduate Texts in Physics).

17. Grinyaev S. N. 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. – Vol. 44, I. 2. – P. 286–293.
18. Zunger A. Optical properties of hexagonal boron nitride / A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin // *Physical Review B*. – 1976. – Vol. 13, I. 12. – P. 5560–5573.
19. Rand M. J. Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride / M. J. Rand, J. F. Roberts // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1968. – Vol. 115, I. 4. – P. 423–429.
20. Zupan J. Optical properties of graphite and boron nitride / J. Zupan, J. D. Kolar // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1972. – Vol. 5, I. 21. – P. 3097–3100.
21. Hoffman D. M. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05—10 eV / D. M. Hoffman, G. L. Doll, P. C. Eklund // *Physical Review B*. – 1984. – Vol. 30, I. 10. – P. 6051–6056.