

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Valdis Korsaks

LUMINISCENCES PROCESI DAŽĀDI STRUKTURĒTOS
BORA NITRĪDA MATERIĀLOS

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā

Apakšnozare: cietvielu fizika

RĪGA 2012

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika periodā no 2007. līdz 2011. gadam.

Darba raksturs: Disertācija.

Zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. phys. vadošā pētniece **Baiba Bērziņa**,
Latvijas Universitāte Cietvielu fizikas institūts

Darba recenzenti:

Dr. habil. phys. **Donāts Millers**, Latvijas Universitāte Cietvielu fizikas institūts

Dr. habil. phys. **Uldis Rogulis**, Latvijas Universitāte Cietvielu fizikas institūts

Dr. phys. **Marina Popova**, Krievija, ZA Spektroskopijas institūts

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2012. gada. 26. aprīlī, pulksten 16:00, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkas Daudznozaru bibliotēkā: datorika, juridiskās zinātnes, teoloģija, Rīgā, Raiņa bulv. 19.

Darbs tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu.

Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs:
Dr. habil. phys. prof. **Ivars Tāle**

© Valdis Korsaks, 2011

© Latvijas Universitāte, 2011



EIROPAS SAVIENĪBA



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Satura rādītājas

Anotācija	4
1. Ievads.....	5
1.1. Darba aktualitāte un motivācija.....	5
1.2. Darba uzdevumi un mērķi	6
1.3. Darba zinātniskā novitāte	6
1.4. Autora ieguldījums	7
2. Literatūras apskats	7
2.1. BN uzbūve un enerģētiskā struktūra.....	7
2.1.1. Heksagonālais bora nitrīds (hBN)	7
2.1.2. Hehsagonālā bora nitrīda nanocaurules (BNNTs).....	8
2.1.3. Defekti hBN un BNNTs	9
2.2. BN spektrālais raksturojums.....	9
2.2.1. Eksitonu luminiscence hBN un BNNTs.....	9
2.2.2. Defektu luminiscence hBN un BNNTs materiālos.....	9
2.2.3. hBN un BNNTs fononu spektri	10
3. Pētāmie paraugi	10
4. Eksperimentālās metodes	11
5. Rezultātu analīze	12
5.1. Dabīgie defekti hBN un BNNTs	12
5.2. Dabīgo defektu luminiscence hBN un BNNTs	13
a) 320 nm luminiscence.....	16
b) 400 nm luminiscence.....	22
c) PL joslas 500 nm rajonā	27
6. Secinājumi	29
7. Aizstāvamās tēzes.....	31
8. Izmantotā literatūra.....	32
9. Publikācijas	35
Pateicības.....	37

Anotācija

Darbs ir veltīts heksagonālā bora nitrīda makromateriāla - polikristālisku graudu pulvera (hBN) un nanomateriāla – daudzsienu nanocauruļu (BNNTs) spektrālo īpašību izpētei. Darbā tika konstatēts, ka visos pētītajos materiālos defektu radītos fotoluminiscences (PL) spektrus veido vienas un tās pašas joslas, no kurām intensīvākās atrodas pie 320 nm un 400 nm. Tas ļauj secināt, ka vieni un tie paši dabīgie defekti rodas BN kristāliskā režģī jau sintēzes procesā. Tie ir raksturīgi gan makromateriālam, gan arī nanomateriālam un tos neietekmē materiāla izmērs. Tika atrasts, ka 320 nm un 400 nm luminiscences un tās ierosmes joslām ir novērojama sīkstruktūra. Veiktie IR absorbcijas pētījumi parādīja, ka šo sīkstruktūru rada optiskie fononi (LO un TO). Tika novērots, ka minētās luminiscences joslas ierosina arī pamatvielas eksitoni un notiek eksitonu enerģijas atdeve defektiem, tos ierosinot un izraisot luminiscenci. Veiktie spektrālie pētījumi ļauj noteikt luminiscences mehānismu 320 nm un 400 nm joslām hBN un BNNTs. Galveno 320 nm luminiscences daļu veido iekšcentra procesi, kur gaismas absorbcija un emisija notiek vienā un tai pašā piemaisījuma atomā. Galveno 400 nm luminiscences daļu veido rekombinācijas procesi. hBN un BNNTs novērotā 400 nm luminiscences intensitātes atkarība no skābekļa daudzuma apkārtējā vidē un konstatētā mērījumu atkārtojamība ļauj šo materiālu piedāvāt izmantošanai skābekļa sensoros.

1. Ievads

Promocijas darbs ir veltīts perspektīva platzonu materiāla - bora nitrīda makroizmēra polikristālisku graudu un daudzsienu nanocauruļu spektrālo īpašību izpētei.

1.1. Darba aktualitāte un motivācija

Pēdējās desmitgadēs dažādās pasaules laboratorijās arvien vairāk uzmanības tiek veltīts jaunu materiālu izveidošanai, kam piemistu īpašības, kas pavērtu plašas iespējas jaunas paaudzes optoelektronisku ierīču izstrādei. Šim nolūkam ir piemēroti pusvadītāji ar platu aizliegto enerģijas zonu E_g , pie kuriem pieder III elementu grupas nitrīdi un līdzīgi savienojumi. Viens no vairāk pētītiem materiāliem ir grafitā – oglekļa paveids. Pagājušā gadsimta beigās tika atklāts, ka ir iespējams sintezēt grafitā nanostrukturā, kuru īpašības būtiski atšķiras no makro izmēra materiālam piemītošajām īpašībām. Nanomateriālu pielietošana optoelektroniskās ierīcēs sola ne tikai uzlabot to parametrus, bet arī samazināt to izmērus. Visplašāk pazīstamie oglekļa nanomateriāli ir viensienu un daudzsienu nanocaurules (SWCNs un MWCNs) un grafēns. Pēdējā laikā C nanomateriāli ir atraduši jau daudz dažādu pielietojumu ne tikai optoelektronikā, bet arī medicīnā. Tādēļ dažādos pētniecības centros tiek sintezēti arvien jauni C nanomateriāli, un to izpētē pašreiz piedalās daudzas pasaules laboratorijas un izpētes centri.

Ir izrādījies, ka līdzīgas īpašības kā grafitam piemīt arī heksagonālam bora nitrīdam (hBN). Šim materiālam, tāpat kā grafitam, ir slāņaina heksagonāla struktūra, kur B un N atomi ir saistīti ar kovalentām saitēm sešstūru gredzenos, kas, līdzīgi bišu šūnām, veido materiāla slāņus, bet atsevišķie slāņi ir saistīti ar daudz vājākiem Van der Vālsa spēkiem. Bez tam ir iespējams sintezēt arī bora nitrīda nanomateriālus, no kuriem lielākās pielietojumu iespējas ir viensienu un daudzsienu nanocaurulēm (SWBNNTs un MWBNNTs). BN un C nanocaurulēm ir daudz kopīgu derīgu īpašību. Pie tām pieder materiālu lielā siltuma vadāmība un augstā kušanas temperatūra (virs 2000°C), nanocauruļu augstā cietība un elastība, inertums pret dažādu gāzu iedarbību, u.c.. Atšķirīgas ir BN un C nanocauruļu elektriskās īpašības: C nanocaurules ir elektrības vadītājs, turpretī hBN ir izteikts dielektriķis.

Abu minēto materiālu īpašību līdzība (un arī to atšķirība) ir radījusi lielu interesi arī par hBN. Tādēļ arī šis materiāls pēdējās divās desmitgadēs ir intensīvi sintezēts un pētīts dažādās laboratorijās pasaulē. Materiāla iespējamo pielietojumu lielā mērā nosaka tā optiskās īpašības. Tās, savukārt, ir atkarīgas ne tikai no materiāla struktūras, bet arī no materiālā esošiem defektiem. Tādēļ ir svarīgi izvērtēt materiālā esošos defektus un to ietekmi uz materiāla īpašībām.

Spektrālie pētījumi ir viena no metodēm, kas sniedz ziņas par defektu klātbūtni un to īpašībām materiālā. Šī metode ir izvēlēta promocijas darbā paredzēto pētījumu veikšanai. Darbā ir paredzēts veikt dažādi sintezētu makromateriāla un nanomateriāla - hBN un MWBNNTs spektrālo īpašību pētījumus, lai noskaidrotu ar defektiem saistītus procesus šajos materiālos, kas nosaka to pielietojamību, kas, saskaņā ar augstāk minēto, arī nosaka **promocijas darba motivāciju un aktualitāti**.

1.2. Darba uzdevumi un mērķi

Darbā ir paredzēts pētīt atšķirīgu (sintezēti ar atšķirīgām metodēm un dažādos laikos) hBN makromateriālu (sastāv no polikristāliskiem graudiem) un nanomateriālu (MWBNTs) spektrālās īpašības, lai: 1) izsekotu gaismas radītus procesus paraugos; 2) atklātu paraugā esošos dabīgos luminiscējošos defektus un attiecīgos luminiscences mehānismus; 3) izzinātu enerģijas atdevi defektiem no ierosinātas pamatvielas; 4) izzinātu gaismas radītu enerģijas uzkrāšanos materiālā; 5) izzinātu kā/vai augstāk minētie procesi mainās, samazinoties vielas izmēriem – vielai pārejot no makroizmēriem uz nanoizmēriem; 6) izvērtēt iegūtās materiālu īpašības un saistīt tās ar iespējamiem pielietojumiem.

1.3. Darba zinātniskā novitāte

Darba izpildē ir iegūti jauni eksperimentāli rezultāti, kas ļauj izprast procesus, kuri norisinās ar gaismu apstarotā BN materiālā – gan makroizmēra polikristāliskos graudos gan arī daudzsienu BN nanocaurulēs (BNNTs), kā arī salīdzināt šos procesus abos minētajos materiāla veidos.

1. Pirmo reizi kompleksi ir izpētīta 320 nm luminiscence, kas ir novērojama gan hBN graudos gan arī BN nanocaurulēs, lietojot dažādas spektrālo pētījumu metodes (ietver fotoluminiscences un tās ierosmes spektru pētījumus plašā temperatūru rajonā no 8 K līdz istabas temperatūrai, optiski stimulēto (OSL) un termiski stimulēto (TL) luminiscenci, kā arī luminiscences kinētiku un infrasarkanās gaismas absorbciju). Iegūtie rezultāti labi saskan ar literatūrā jau zināmiem datiem. Oriģināli iegūtie rezultāti ļauj noteikt 320 nm luminiscences mehānismu – tā ir iekšcentra luminiscence, kur optiskais ierosinājums un tam sekojošā emisija notiek vienā un tai pašā atomā. 320 nm luminiscenci izraisa arī enerģijas atdevē luminiscences centram no ierosinātas pamatvielas – eksitoniem. Ir izveidota enerģijas zonu/līmeņu shēma, kas attēlo minētos procesus. Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka attiecīgie luminiscences centri varētu būt izvietoti materiāla tilpumā. Izveidotais modelis labi apraksta esošos eksperimentālos datus. Diemžēl veiktie mūsu pētījumi neļauj precīzi identificēt atomu, kas veido luminiscences centru. Arī literatūrā nav attiecīgo defektu identifikācijas ar attiecīgiem pierādījumiem, ir tikai minēts, ka 320 nm luminiscenci varētu radīt C vai O dabīgie piemaisījumi.

2. Pirmo reizi ir izpētīta 400 nm luminiscence, lietojot jau augstāk minētās spektrālās metodes. 400 nm luminiscences un atbilstošos ierosmes spektros ir atrasta fononu radīta sīkstruktūra. Pētījumu rezultāti ļauj secināt, ka 400 nm luminiscenci rada rekombinācijas procesi. Tas nozīmē, ka luminiscences procesā piedalās vairāki defekti, kuri ir izvietoti atšķirīgos kristāliskā režģa mezglos. Bez defektu tiešās ierosināšanas 400 nm luminiscenci arī rada enerģijas atdevē no pamatvielas ierosinājumiem – eksitoniem. Ir konstatēts, ka 400 nm luminiscenci ietekmē apkārtējā vidē esošais skābeklis. Tā iedarbībā 400 nm luminiscences intensitāte samazinās. Tas ļauj secināt, ka 400 nm luminiscenci pārsvarā rada virsmas vai tās tuvumā esoši defekti. Arī šajā gadījumā ir izveidota enerģijas zonu/līmeņu shēma, kas attēlo gaismas iespaidā notiekošos procesus paraugā. Diemžēl nav iespējams precīzi noteikt

defektus, kādi defekti tieši veido rekombinācijas luminiscences centru. Pieņēmuma veidā šos defektus varētu saistīt ar skābekļa atomiem un pamatvielas vakancēm.

3. Pirmo reizi ir konstatēts, ka 320 nm un 400 nm defektu radītās luminiscences īpašības hBN un BNNTs materiālos neietekmē materiāla izmēri.

4. Tiek piedāvāts jauns hBN pielietojums sensoros, kas ļautu noteikt skābekļa koncentrāciju gāzu maisījumos.

1.4. Autora ieguldījums

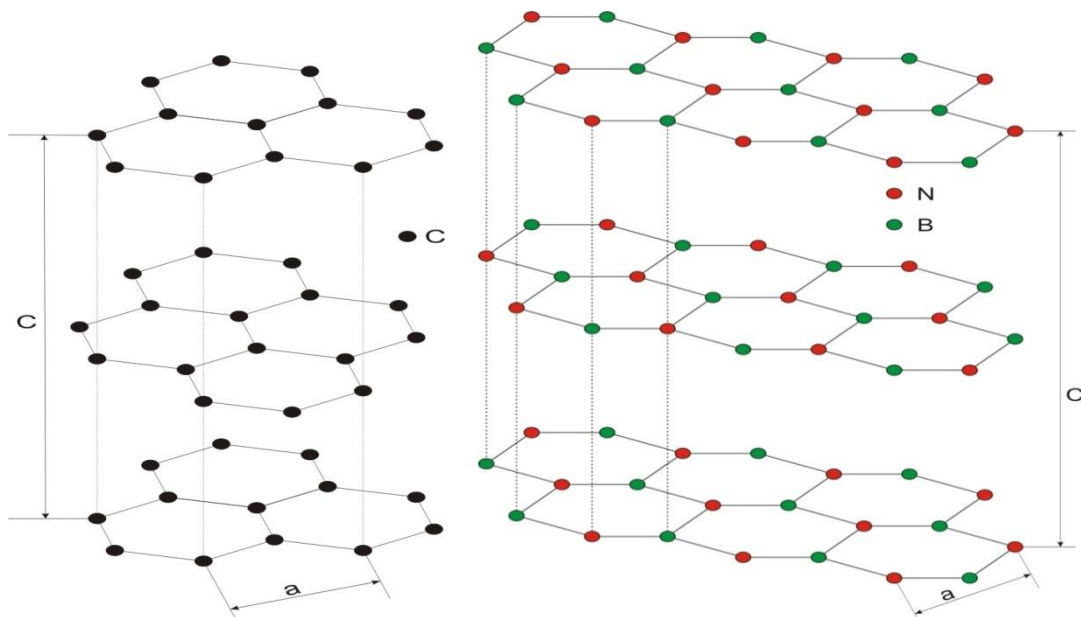
- Autors ir veicis lielu darbu, pašos pamatos pārbūvējot un modernizējot 2 iekārtas luminiscences un tās ierosmes spektru mērīšanai. Jau esošās iekārtās tika nomainītas luminiscenci reģistrējošās sistēmas, izveidoti jauni elektroniskie un mehāniskie bloki, izstrādātas eksperimenta vadības programmas. Iekārtas tika pielāgotas zemo temperatūru mērījumiem un pētījumiem, kur paraugs atrodas dažādu gāzu vidēs.
- Lielāko tiesu darbā izmantoto mērījumu autors ir veicis patstāvīgi. Bora nitrīda pētījumi tika aizsākti jau autora bakalaura darbā un turpināti maģistra darbā. Pētījumi, kas ir veikti LU CFI Platzonu materiālu laboratorijā (fotoluminiscence, optiski stimulētā luminiscence un tās raksturojumi), ir autora patstāvīgs darbs. Atsevišķi mērījumi ir veikti arī citās laboratorijās gan LU CFI (luminiscences kinētikas pētījumi, piemaisījumu un struktūras novērtējums paraugos ar XRF un XRD metodēm) gan arī ārzemju pētniecības centros (infrasarkanās gaismas absorbcija – Fraskati pētniecības centrs, Itālijā un TL mērījumi Nicas Antropolis Universitātē) kopā ar tur strādājošiem speciālistiem.
- Pētījumu analīze ir veikta, kopā ar kolēģiem apspriežot iegūtos rezultātus, ziņojot par tiem semināros un vietējās un starptautiskās konferencēs.

2. Literatūras apskats

2.1. BN uzbūve un enerģētiskā struktūra

2.1.1. Heksagonālais bora nitrīds (hBN)

Bora nitrīdu (BN) veido III grupas elements bors (B) un V grupas elements slāpeklis (N). Ir zināmas četras stabilas BN kristāliskā režģa struktūras: heksagonālā (hBN), kubiskā (cBN), vurcīta (wBN) un romboedriskā (rBN) [1]. Šajā darbā tiks pētīts heksagonālais BN, kura struktūra ir ļoti līdzīga grafīta struktūrai (att. 2.1.1).



2.1.1 att. Kristāliskā režģa struktūra grafitam (pa kreisi) un hBN (pa labi) [2].

BN var iegūt izmantojot dažādas sintēzes metodes. hBN materiāls pulveru veidā, kas sastāv no polikristāliskiem graudiem, tiek sintezēts ar vairākām metodēm, kuras ir aprakstītas darbos [3, 4, 5, 6, 7]. Ir sintezēti hBN monokristāli (Watanabe u.c. [8]). Grafitam $a = 2,456 \text{ \AA}$, $c = 6,696 \text{ \AA}$ un hBN $a = 2,504 \text{ \AA}$, $c = 6,661 \text{ \AA}$. hBN starp plaknēm darbojas Van der Vālsa spēki, bet vienā plaknē esošos B un N atomus saista spēcīga kovalentā saite, un attālums starp blakus esošiem atomiem hBN ir $1,44 \text{ \AA}$ (sp^2 hibridizācija). Starplakņu attālums hBN ir $c/2 = 3,33 \text{ \AA}$. hBN kristālu malās paliek brīvas atomu saites, kuras var piesaistīt kādu citu atomu vai apvienojoties ar blakus esošo plakņu saitēm, veidojot nanoarkas (viensieniņas un daudzieniņas) [9, 10]. hBN materiālā aizliegtā zona ir $\sim 6 \text{ eV}$ un materiāls ir termiski stabils un ķīmiski inerts.

hBN ir sekojoši pielietojumi. Pateicoties hBN slāņainajai struktūrai, tas tiek lietots kā lubrikants plašā temperatūru rajonā. hBN tiek lietots arī optoelektronikā un UV gaismas emiteros un lāzermateriālos (Watanabe u.c. darbi [8]).

2.1.2. Heksagonālā bora nitrīda nanocaurules (BNNTs)

Heksagonālā bora nitrīda nanocaurules pirmo reizi tika sintezētas 1995. gadā [11]. Tās ir līdzīgas oglekļa nanocaurulēm. BNNTs tiek sintezētas, sarullējot vienu vai vairākus hBN slāņus un veidojot attiecīgi viensieniņas vai daudzieniņas nanocaurules. Nanocaurulēm ir dažādi diametri un garums. Tās var veidoties gan ar noslēgtiem, gan ar vaļējiem galiem. Katra nanocaurule raksturojas ar savu savērpuma veidu (Armchair, Zig-zag vai Chiral).

Šobrīd hBN nanocaurules ir iespējams sintezēt ar dažādām metodēm, iegūstot jebkuru no iepriekš minētajiem savērpuma veidiem. Šīs metodes ir līdzīgas oglekļa nanocauruļu sintēzes metodēm [11, 12, 13, 14, 15].

BNNTs ir platzonas pusvadītājs ($E_g \sim 6 \text{ eV}$). Savērpuma veids nemaina aizliegtās zonas platumu [16, 17]. BNNTs ir ķīmiski un termiski izturīgas. BNNTs ir elastīgākas un noturīgākas pret oksidāciju salīdzinājumā ar CNTs [18, 19].

BNNTs var tikt izmantotas polimēru kompozītos, stiklos un keramikā, elektriskos nano izolatoros un ultravioletās gaismas emiteros.

2.1.3. Defekti hBN un BNNTs

hBN makromateriālā un nanomateriālā ir zināmi vairāku tipu punktveida defekti. Tie ir pamatvielas atomu vakances (V_B , V_N , V_{3B+N} [20]); aizvietošanas defekti, kur bora atomu hBN režģī aizvieto slāpekļa atoms un otrādi, veidojot B_N un N_B [21]; starpmezglu defekti i_N un i_B . Šajā materiālā var rasties arī F-centram līdzīgi defekti, kas sastāv no 3 bora atomiem un slāpekļa vakances ar piesaistītu elektronu – $3B+V_N+e^-$ [22, 23, 24]. Bez tam ir iespējami piemaisījuma defekti. Piemaisījumu defektus hBN var iedalīt divās grupās. 1) Dabīgie defekti, kuri ievietojas materiālā tā sintēzes procesā. Tie ir O; C; Si, u.c. 2) Mākslīgi radītie defekti: Eu, Ce, Ge, Mn u.c. [22, 25]. Tie visi veido savus līmeņus pamatvielas aizliegtajā enerģijas zonā un raksturojas ar savām spektrālām īpašībām. hBN materiālā var veidoties defekti (tā saucamie Stone-Wales defekti), kurus raksturo izjaukta sešstūra šūna. Rezultātā atomu skaits šūnā ir 5 (mazākums) vai 7, 8 (vairākums), u.t.t.

2.2. BN spektrālais raksturojums

BN materiālu (makromateriāli un nanomateriāli) spektrālo īpašību raksturojums sniedz plašu informāciju par notiekošiem luminiscences procesiem. Luminiscenci BN rada eksitoni, dabīgie un mākslīgie defekti. Galvenos pētījumus ir veikušas Japānas, Francijas, Austrālijas, ASV u.c. pētnieku grupas.

2.2.1. Eksitonu luminiscence hBN un BNNTs

Daudzos darbos ir pētīta hBN [26, 27, 28, 29, 30] un BNNTs [31, 32] materiālu fotoluminiscence un katodluminiscence. hBN monokristālos ir novērota spēcīga ultravioletā luminiscence 215 nm (5,76 eV) rajonā, kura tiek saistīta ar brīvo eksitonu luminiscenci [33, 34, 35, 36]. K. Watanabes u.c. darbos hBN monokristālos kopā ar 215 nm brīvo eksitonu luminiscenci novēro arī saistīto eksitonu luminiscenci pie 227 nm (5,46 eV). Savukārt nanomateriālos (daudzsieniņu nanocaurulēm ar diametru 50 nm) katodluminiscences spektros brīvo eksitonu luminiscenci novēro pie 5,27 eV. Salīdzinot eksitonu luminiscenci hBN un BNNTs materiālos, ir redzams, ka nanomateriālā luminiscences spektrs ir nobīdīts par apmēram pa 500 meV uz garo viļņu pusi [31]. hBN ir pētīti luminiscenču dzīves laiki: brīviem eksitoniem tie ir 9 ps, bet saistītiem eksitoniem - 2,9 ns [33, 37]. Brīvos eksitonus attiecina uz Frenkeļa tipa eksitoniem ar lielu saites enerģija ~ 0,7 eV [38, 39].

Eksitonu procesi bora nitrīda nanocaurulēm atkarībā no cauruļu diametra tiek pētīti arī teorētiski [40, 41].

2.2.2. Defektu luminiscence hBN un BNNTs materiālos

Iespējamie hBN esošie defekti tika pētīti ar EPR metodi [22, 23, 24]. Speciāla uzmanība tika pievērsta C piemaisījumam, kas veido noteiktu enerģijas līmeni aizliegtajā zonā, tomēr tiešs apstiprinājums tā klātbūtnei materiālā netika iegūts. Taniguchi un Watanabe ir pētījuši hBN luminiscenci materiāliem ar dažādām skābekļa un oglekļa piemaisījumu koncentrācijām un ir novērojuši, ka 320 nm luminiscences intensitāte ievērojami pieaug, palielinoties O un C koncentrācijām [33].

Pētnieku grupas, kuras novēro 320 nm luminiscenci, parasti saista šo joslu ar C vai O piemaisījumiem. Arī BNNTs materiālos tiek novērota šī 320 nm PL josla [32, 42] un, tāpat kā hBN, tā tiek saistīta ar C vai O piemaisījumu materiālā, kaut arī tiešs šī pieņēmuma apstiprinājums nav iegūts.

Bez jau iepriekš minētās 320 nm PL joslas, hBN tiek novērotas arī citas PL joslas, kuras ir aprakstītas darbos [42, 43, 44, 45, 46, 47]. Savukārt BNNTs (ar diametru 100 nm) Hua Chen u.c. ir novērojuši 400 nm joslu, kas netiek identificēta, bet materiāls tiek piedāvāts kā redzamās gaismas emiteros, jo luminiscences intensitāte ir daudz spēcīgāka nekā hBN [48].

hBN un BNNTs tiek pētīta retzemju elementu piemaisījumu luminiscence, kur hBN materiālam PL joslas atrodas redzamajā sperta daļā pie 560 nm, 470 nm un 410 nm un tās, attiecīgi, tiek saistītas ar Eu, Ce, un Ge piemaisījumiem [49], bet BNNTs nanomateriālam Eu piemaisījums rada luminiscences joslu pie 500 nm un iterbija (Yb) luminiscenci novēro pie 573 nm un 483 nm [50].

Terētiskos darbos BNNTs materiālā tiek pētīta O₂ adsorbēcija un tā atdalīšana uz/no nanocauruļu virsmas. Procesi tiek pētīti ideālām BNNTs viensieniņu nanocaurulēm (10, 0) un nanocaurulēm ar defektiem: V_N, V_B, vakancēm un deformētām pamatsūnām - Stone-Wales defektiem. No rezultātiem izriet, ka O₂ mijiedarbība ar ideālām BNNTs nanocaurulēm ir ļoti vāja. Turpretī nanocaurulēs, kas satur V_N vakances, O₂ viegli adsorbējas uz cauruļu virsmas, bet V_B vakanču un citu defektu gadījumā O₂ adsorbēcija nav izteikta [51].

2.2.3. hBN un BNNTs fononu spektri

Ramana un IR absorbcijas spektri ir pētīti hBN materiālam gan eksperimentāli, gan teorētiski. Rezultātā ir iegūtas vairākas fononu radītas joslas [52, 53, 54, 55]. Ramana un IR absorbcijas spektros joslas tiek novērotas pie 200 meV, 170 meV, 100 meV u.c., kas sakrīt ar teorētiskiem aprēķiniem. Katra novērotā josla atbilst noteiktam optisko (LO, TO, ZO) vai akustisko fononu veidam (LA, TA, ZA).

Ramana un IR absorbcijas mērījumi BNNTs nanomateriālam un teorētiskie aprēķini tiek atspoguļoti darbos [56, 57]. Daudzsieniņu nanocaurulēm IR absorbcijas mērījumos tiek novērotas joslas pie 800 cm⁻¹, 1372 cm⁻¹ un 1540 cm⁻¹. Novērotās joslas sakrīt ar teorētiskos aprēķinos iegūtām vērtībām un raksturo ZO, LO un TO optiskos fononus.

3. Pētāmie paraugi

Darbā tika lietoti divu veidu hBN makromateriāli un divu veidu hBN nanomateriāli, kur katrs materiāls ir sintezēts ar dažādām metodēm.

Makromateriāli:

- a) **Paraugs A** – makromateriāls - hBN pulveris sintezēts Aldrich Corp. Tas tika saņemts no ASV Wake Forest Universitātes (Department of Physics and Center for Nanotechnology and Molecular Materials, Wake Forest University). Materiāla graudu izmērs ir ap 3 μm un tā tīrība ir 99,5 %.

- b) **Paraugs B** - makromateriāls hBN pulveris sintezēts Aldrich Corp. Tas tika saņemts no Baltkrievijas.

Nanomateriāli

- a) **Paraugs C** - nanomateriāls – daudzsienu nanocaurules BNNTs ir sintezētas ASV, Wake Forest Universitātē un par izejmateriālu tika izmantots makromateriāls A. Paraugs sastāv no daudzsienu nanocaurulēm, kuru diametrs ir no 5 nm - 30 nm. Bez nanocaurulēm materiāls satur un nelielā daudzumā hBN daļiņas, kuras ir palikušas materiālā pēc sintēzes.
- b) **Paraugs D** - BNNTs nanomateriāls ir sintezēts ASV, NanoAmor. Corp., Rezultātā tika iegūtas daudzsienu BNNTs ar diametru no 40 nm līdz 100 nm. Parauga tīrība ir 99.5% (ražotāja dati).

4. Eksperimentālās metodes

Darbā tika izmantotas sekojošās eksperimentālās iekārtas.

Fotoluminiscences (PL) un fotoluminiscences ierosmes spektru (PLE) mērīšanas iekārta

Laboratorijā eksistē divas šādas iekārtas, kas atšķiras ar luminiscences signāla reģistrāciju. Ar iekārtām var mērīt PL spektrus rajonā no 250 nm – 800 nm, PLE spektrus rajonā no 200 nm – 400 nm un temperatūru intervālā no 8K – 300 K. Paraugu luminiscence tiek ierosināta ar deiterija lampas (400 W) gaismu vai YAG impulsa lāzera RQSS 266 (CryLas GmbH) ceturtās harmonijas 266 nm (4,66 eV) starojumu. Ierosinošo gaismu un luminiscento gaismu izdala ar monohromātoriem MDR2, SPM2 un Andor SR-303i-B. Luminiscences reģistrēšanai tiek lietota vai nu Andor CCD kamera DV 420A-BU2 vai Hamamatsu H7468-20 un H7468-03 detektori.

Optiski stimulētās luminiscences pētīšanas iekārta

OSL pētīšanai tiek lietota pārveidota fotoluminiscences spektru mērīšanas iekārta. Vispirms paraugu apstaro ar vēlamo gaismu (400W deiterija lampa). Luminiscences stimulēšanai lieto KLM-H 650-40-5 $\lambda = 650$ nm lāzeru. Luminiscences reģistrācijai lieto augstāk minētās iekārtas.

Termoluminiscences un infrasarkanās absorbcijas mērīšanas iekārtas

TL mērījumi tika veikti Nicas Antropolis Universitātē, Francijā un IR absorbcijas spektri tika mērīti Fraskati pētniecības centrā, Itālijā, lietojot tur esošās iekārtas.

Rentgenstaru fluorescences spektru mērīšana

Tika izmantota Amorfo materiālu spektraskopijas laboratorijā esošā iekārta EAGLE III, lai noteiktu piemaisījumu sastāvu pētāmajos paraugos. Iekārta sastāv no vakuuma kameras, Si detektora ar Be logu un Rh Rentgena staru lielgabala.

Rentgenstaru difrakcijas spektru mērīšana

Rentgena staru difrakcijas (XRD) iekārta, kas atrodas Funkcionālo materiālu fizikas un pielietojumu laboratorijā, tika izmantota, lai noteiktu paraugu struktūru un režģa konstantes. Mērījumos tika izmantots XRD pulvera difraktometrs X'Pert PRO, PANalytical. Difraktometrs ir aprīkots ar Cu anoda elektronu lampu, kuras raksturīgie viļņu garumi ir K-Alpha = 0,1540598 nm un K-Beta 0,1392250 nm. Tiek lietoti Ni filtri. Eksperimentālo datu interpretācijai tika izmantota „PDF-2” datubāze un „UnitCell” programma.

Luminiscences dzišanas laiku mērīšanas iekārtas

Luminiscences dzišanas laika mērījumi tika veikti, izmantojot divas dažādas iekārtas. Pirmajā iekārtā, kas atrodas Cietvielu radiācijas fizikas laboratorijā, varēja reģistrēt luminiscences dzišanas laikus, lielākus par 5 ns. Otrajā iekārtā, kas atrodas Optiskās spektroskopijas laboratorijā, varēja reģistrēt īsus luminiscences dzišanas laikus, kuri ir mazāki par 5 ns.

- 1) Pirmajā iekārtā, paraugs tika ierosināts ar YAG lāzera RQSS266 (CryLas GmbH) ceturtās harmonijas impulsu, kura viļņu garums ir 266 nm (4,66 eV) un impulsa garums ir 5 ns. Luminiscences kinētika tika reģistrēta, izmantojot fotonu skaitīšanas detektoru H8259-02 (HAMAMATSU).
- 2) Otrā iekārtā ierosinošās gaismas avots ir Nd:YAG lāzera (PG401/SH, Ekspla) starojuma trešā harmonija, ar impulsa garumu 30 ps. Luminiscences signāls tika sadalīts spektrā ar BRUKER Optics (250is/sm) monohromātoru un reģistrēts ar kameru C4334-01 (HAMAMATSU).

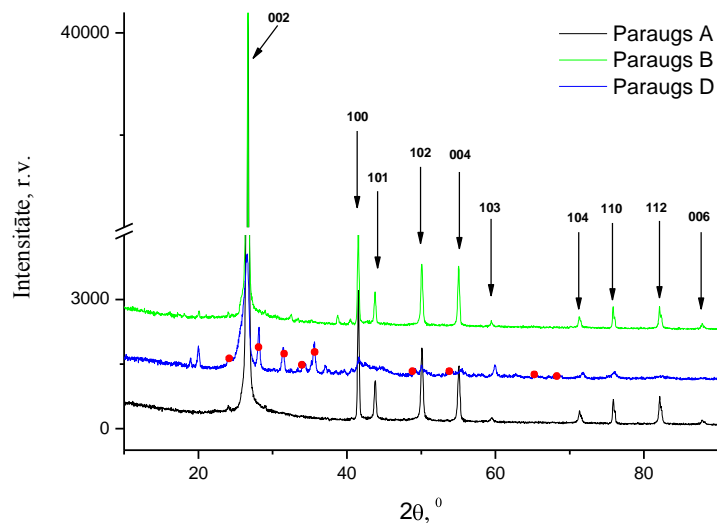
5. Rezultātu analīze

Šajā nodaļā tiks apskatīti un analizēti iegūtie rezultāti hBN un BNNTs materiāliem, kas ietver fotoluminiscenci un tās ierosmes spektrus pie dažādām temperatūrām, infrasarkanās gaismas (IR) absorbciju, termoluminiscenci (TL), optiski stimulēto luminiscenci (OSL) un luminiscences kinētikas pētījumus. Šajā sadaļā tiks attēlota daļa no darbā mērītajiem spektriem.

5.1. Dabīgie defekti hBN un BNNTs

Pētāmajiem paraugiem tika veikta Rentgena staru difrakcijas mērījumi, lai noteikti paraugu fāzi un režģa konstantes. Iegūtie rezultāti ir redzami 5.1 attēlā. Paraugiem A un B tika novēroti hBN raksturīgie maksimumi un, salīdzinot tos ar literatūru [58] un PDF-2 datubāzi, var secināt, ka pētāmajiem paraugiem ir heksagonāla fāze. Paraugam D tika novēroti arī hBN neraksturīgi maksimumi (grafikā apzīmēti ar sarkaniem punktiem), kuri pēc datu analīzes atbilst ZrO₂ [59].

Lai noteiktu režģa konstantes hBN materiālam, tika izmatota programma „UnitCell”, ar kuras palīdzību tika analizēts Rentgena spektrs ar tā maksimumiem un tika izrēķinātas režģa konstanšu vērtības $a = 2.506 \text{ \AA}$ un $c = 6.660 \text{ \AA}$, kuras labi saskan ar literatūras datiem [2].



5.1 att. Rentgena staru difrakcijas mērījumi paraugiem A, B, D. Ar bultām apzīmēti hBN raksturīgie maksimumi, bet ar sarkaniem punktiem apzīmēti ZrO_2 raksturīgie maksimumi. Paraugiem A un D tika veikta XRF mērījumi, lai noteiktu tajos esošos piemaisījumus. Iegūto rezultāti ir apkopoti tabulā 1.

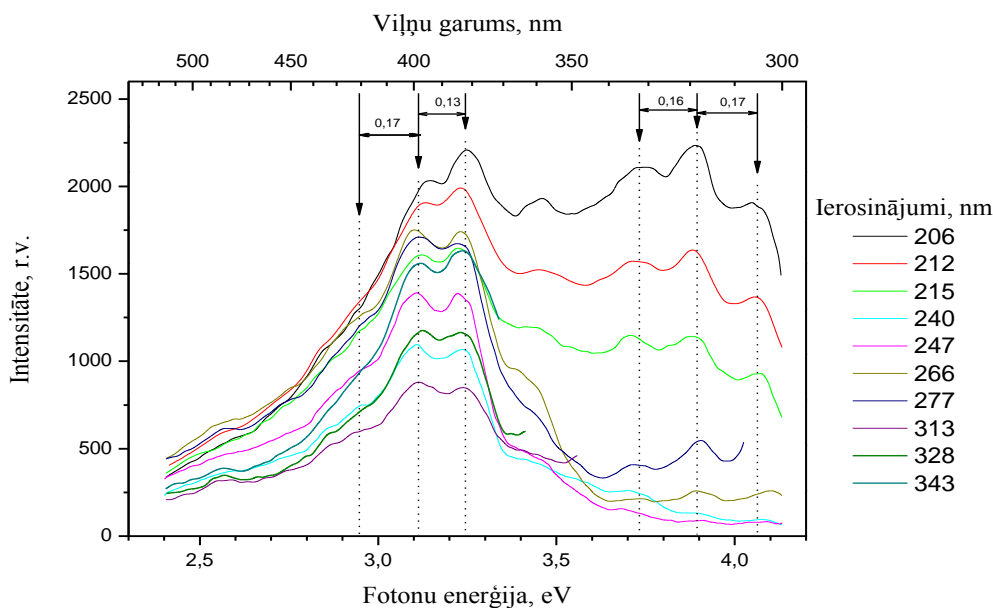
Tabulā 1 ir apkopota informācija par darbā lietotajiem materiāliem.

Tabula 1. Pētāmo materiālu raksturojumi.

Materiāls	Parauga numurs	Materiāla izmērs	Sintezēšanas metode	Piemaisījumi	Režģa parametri [2]	Sintezēšanas vieta
hBN	A	~3 μm	Nav zināma	C, O, P, Ca, Ti, Fe	$a = 2.506 \text{ \AA}$ $c = 6.660 \text{ \AA}$	Aldrich. Cor
hBN	B	~3 μm	Nav zināma	C, O, P, Ca, Ti, Fe	$a = 2.506 \text{ \AA}$ $c = 6.660 \text{ \AA}$	Aldrich, Cor.
BNNTs	C	5-30 nm (ārējais diametrs)	Loka ģenerators metode	C, O, P, Ca, Ti, Fe	Nav zināmi	WF University, ASV
BNNTs	D	40-100 nm (ārējais diametrs)	Augstas temperatūras katalīzes metode	C, O, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, ZrO_2 , Y, Na, Al un Zn	Nav zināmi	NanoAmor Cor. ASV

5.2. Dabīgo defektu luminiscence hBN un BNNTs

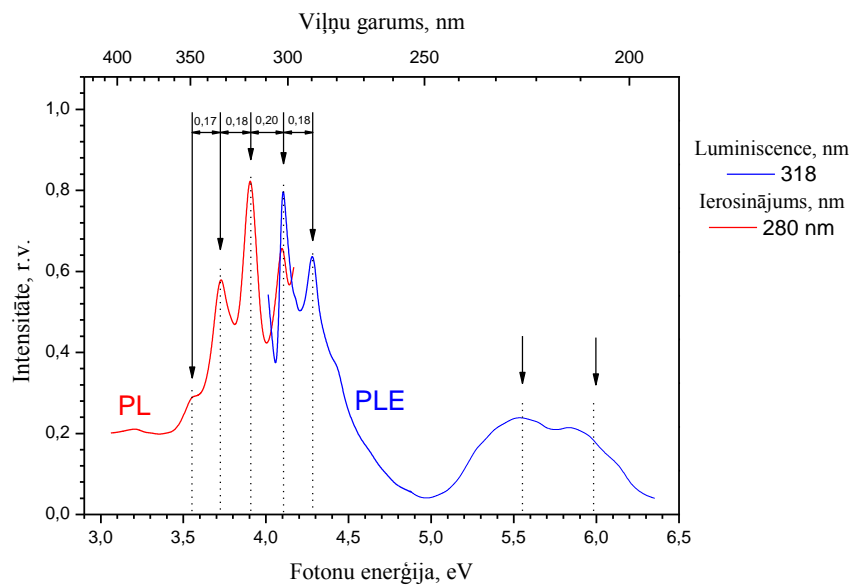
Darbā tiek pētīta luminiscence dažādi strukturētiem hBN materiāliem, kuri ir sintezēti dažādās vietās un dažādos laikos ar atšķirīgām metodēm. Šie materiāli ietver divu veidu hBN makro izmēru pulverus un divu veidu BNNTs nanomateriālus (daudzsienu nanocaurulītes). Luminiscences spektri augstāk minētajiem materiāliem ir sarežģīti, tajos ir novērojamas vairākas platas luminiscences joslas un visām joslām ir raksturīga sīkstruktūra.



5.2.1 att. h-BN (A) makromateriāla PL spektri pie 300 K temperatūras. Spektri uzņemti pie dažādiem ierosinājumiem, kuri redzami attēla labajā malā.

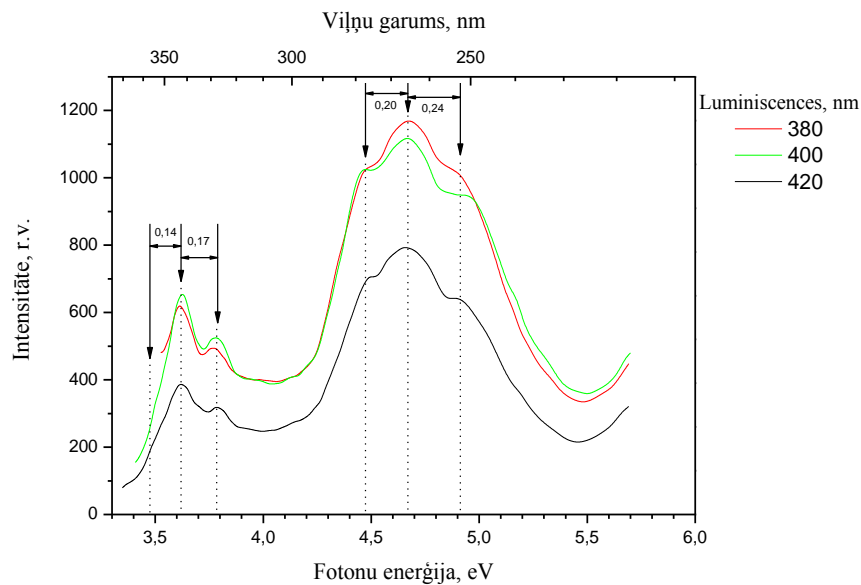
Attēlā 5.2.1 luminiscences spektri paraugam A ir redzami pie 300 K. Visintensīvākā luminiscence ir novērojama spektra rajonā ap 300 nm - 400 nm. Šeit var izdalīt divas platas luminiscences joslas, kas ir novietotas pie 320 nm un 400 nm. (Tās labāk izdalās, izvēloties optimālus novērošanas apstākļus – ierosinošo viļņu garumu un temperatūru). Garāko viļņu rajonā aiz 450 nm parādās vairākas luminiscences joslas ar mazāku intensitāti un to intensitāte pieaug pie zemām temperatūrām. 320 nm un 400 nm luminiscencei šajā darbā tiek veltīta galvenā uzmanība. Abas minētās luminiscences joslas ir novērojamas visos pētītajos materiālos – gan makroizmēra gan arī nanostrukturētos. Minēto joslu intensitāšu attiecība atšķirīgos materiālos ir dažāda, tomēr to novietojums spektrā paliek praktiski nemainīgs. Nelielas vienas un tās pašas joslas novietojuma atšķirības viļņu garumu skalā ir novērojamas dažādiem paraugiem, bet tās ir haotiskas un neuzrāda noteiktu atkarību no parauga izmēriem (sarkanā vai zilā nobīdē), bez tam joslu novietojuma atšķirības un nepārsniedz mērījumu precizitāti ± 5 nm).

400 nm un 320 nm luminiscenci ierosina gan pamatvielas eksitoni gan arī saistītie eksitoni (att. 5.2.1 (A) un 5.2.2 (B)).



5.2.2 att. hBN (parauga B) PL un PLE spektri pie LNT temperatūras.

Bez tam, katrai luminiscences joslai ir savas atšķirīgas ierosmes joslas, kurām atbilst enerģijas, kas ir mazākas par bora nitrīda aizliegtās zonas enerģiju E_g , un kas raksturo defektu absorbciju. 320 nm luminiscence ierosinās vienā 300 nm joslā (sk. att. 5.2.2 (B)). 400 nm luminiscencei ir divas ierosmes joslas pie 265 nm un 345 nm (skat. att. 5.2.3 (A)).



5.2.3 att. hBN (paraugs A) PLE spektri pie 300 K temperatūras. Izdalītie luminiscences intervāli (± 6 nm), kam atbilst ierosmes spektri, ir redzami attēla labajā malā.

Luminiscences joslas ir saistītas ar luminiscences centriem, kas rada šo starojumu. Aplūkotie luminiscences un tās ierosmes spektri ļauj secināt, ka par 320 nm un 400 nm luminiscenci ir atbildīgi divi atšķirīgi luminiscences centri, jo

atšķiras ne tikai luminiscences joslu novietojums spektrā, bet arī absorbcijas/ierosmes joslu, kas rada šos starojumus, novietojums un skaits.

320 nm un 400 nm luminiscences un tās ierosmes spektru salīdzinājums dažādas izcelsmes un izmēru bora nitrīda paraugiem **ļauj secināt sekojošo.**

- Divu veidu dabīgie defekti, kas veido luminiscences centrus un ir atbildīgi par 320 nm un 400 nm starojumu, ir raksturīgi heksagonālam bora nitrīdam. To klātbūtne ir konstatēta visos pētītajos paraugos.
- Bora nitrīda makromateriālā un nanomateriālā 320 nm un 400 nm luminiscences un tās ierosmes joslu novietojums nav atkarīgs no materiāla izmēriem. Salīdzinot makromateriālu ar nanomateriālu, nav novērota spektru regulāra nobīde.
- Gan hBN makropulverī gan arī BNNTs notiek pamatvielas ierosinājumu (eksitonu) enerģijas atdeve materiāla defektiem, kas ir atbildīgi par 320 nm un 400 nm luminiscenci. Gan brīvie, gan saistītie eksitoni ierosina šīs luminiscences.

Darbā iegūtie heksagonālā bora nitrīda 320 nm un 400 nm fotoluminiscences joslas labi saskan ar rezultātiem, ko ir novērojuši citi autori, gan pārsvarā nelietojot tiešu luminiscences centra fotoierosinājumu [31, 33, 42,]. Citu autoru darbos galvenokārt ir pētīta katodluminiscence (320 nm josla darbā [60], sk. att. 3.2.2.1), kā arī eksitonu ierosināta luminiscence. Fotoluminiscences spektri ir redzami Wu uc. darbā [42] (sk. att. 3.2.2.2), kur izteikti parādās 320 nm josla un ir redzama arī 400 nm josla ar attiecīgo sīkstruktūru, bet tā darbā netiek apspriesta. Platas 400 nm luminiscences joslas klātbūtne ir redzama arī Hua Chen darbā [48] (sk. att. 3.2.2.4).

Turpmāk detalizēti tiks analizēta 320 nm un 400 nm luminiscences.

a) 320 nm luminiscence

Kā jau tika minēts, 320 nm luminiscence ir raksturīga dažādi strukturētām heksagonālā bora nitrīdam un to ierosina gan pamatvielas eksitoni gan arī defektu absorbcija 300 nm joslā. Analizēsim sīkāk šīs luminiscences īpašības.

Platā 320 nm (3,87 eV) luminiscences josla paraugiem A, B, C, D tika novērota PL spektros, mērītos gan pie istabas temperatūras (att. 5.2.1), gan arī pie zemām temperatūrām [mūsu darbi 30, 61]. Šī josla ir salikta un tai ir vismaz trīs apakšjoslas pie 305 nm (4,06 eV), 318 nm (3,89 eV) un pie 332 nm (3,73 eV). Spektros blakus esošo apakšjoslu attālumi ir vienādi ar $\sim 0,17$ eV. Šī enerģija labi saskan ar fononu enerģijām, kuras tika novērotas hBN un BNNTs IR spektros pie 1375 cm^{-1} . No literatūras ir zināms, ka šī enerģija raksturo optiskos fononus (LO, TO) [54, 55]. 320 nm PL joslu ar tai raksturīgo sīkstruktūru novēro arī citu pētnieku grupas. Ierosinot ar 244 nm gaismu šo joslu novēro gan hBN, gan arī BNNTs un BCNNTs [42]. 320 nm josla ar tai raksturīgo sīkstruktūru tiek novērota arī katodluminiscences spektros [33, 61]. Analizēsim 320 nm joslas ierosmes spektrus, kuri ir redzami attēlā 5.2.2.

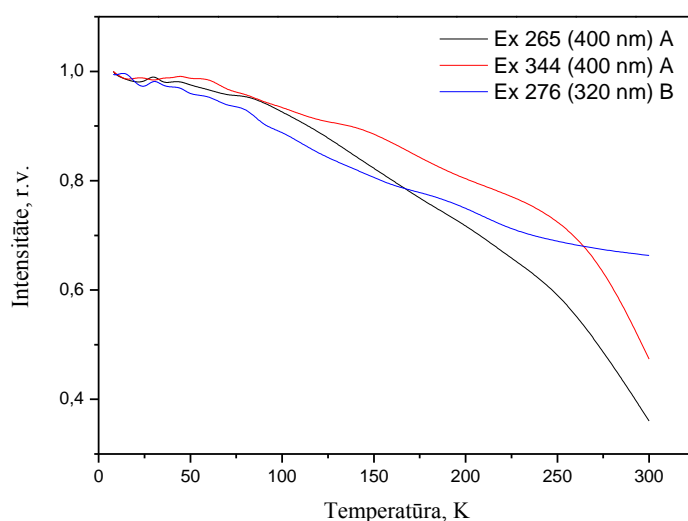
Šai joslai ir raksturīgas vairākas ierosmes joslas. Tā ierosinās pie 205 nm, kas atbilst brīvo eksitonu rašanās rajonam; 225 nm rajonā, kas atbilst saistīto eksitonu

rajonam; pie 300 nm ar raksturīgu sīkstruktūru, kas atbilst defektu ierosinājumam. Blakus apakšjoslu attālumi 300 nm ierosmes joslā ir $\sim 0,18$ eV. Tas liecina, ka fononi ietekmē arī absorbcijas procesus un arī šo fononu enerģijas atbilst optisko fononu (LO, TO) enerģijām [54, 55]. 300 nm PLE sīkstruktūra ir novērota arī darbā [28].

Salīdzinot 320 nm luminiscences un 300 nm ierosmes joslu novietojumu spektrā (att. 5.2.2), ir redzama abu joslu daļēja pārklāšanās, kur 305 nm apakšjosla varētu būt kopīga gan luminiscences gan arī ierosmes joslai (nav izslēdzama arī abu apakšjoslu neliela nobīde). Tas varētu liecināt par nulles fononu līnijas esamību. PL un PLE spektru daļēja pārklāšanās ir raksturīga iekšcentru procesiem, kur absorbcija un emisija notiek viena atoma ietvaros. Novērotais ļauj secināt, ka 320 nm luminiscences galvenā daļa ir iekšcentra process, kas notiek viena defekta ietvaros. Tas, savukārt, neizslēdz arī luminiscences centra jonizēšanās iespēju un rekombinācijas procesu klātbūtni.

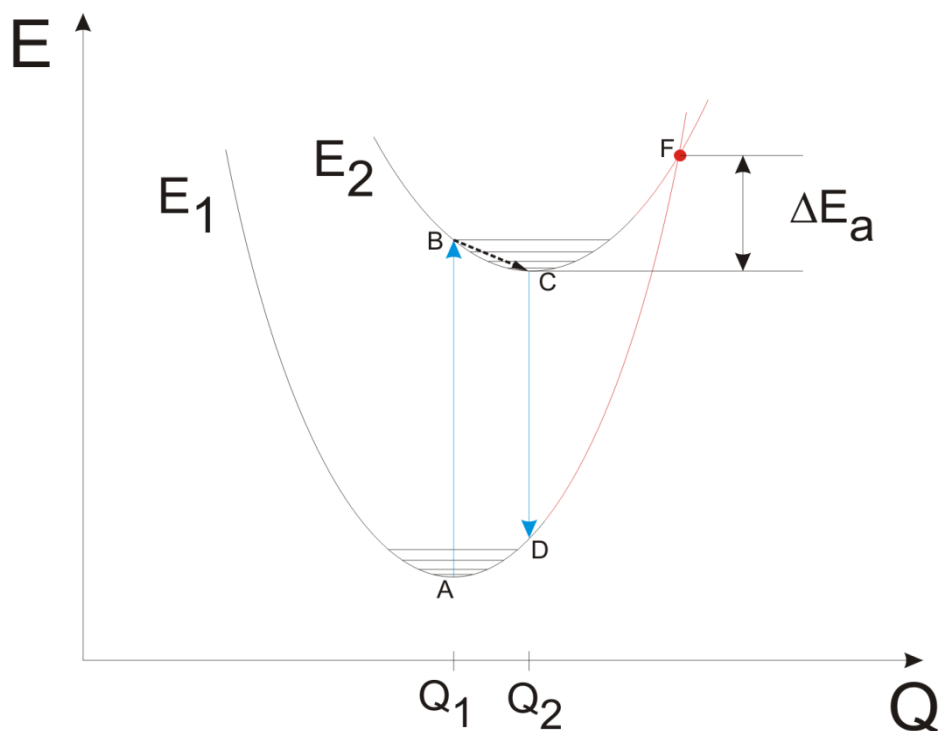
Minētās PL un PLE īpašības ir novērojamas visos pētītajos paraugos (A, B, C, D), neatkarīgi no materiāla izmēra.

Pieņēmums par iekšcentru procesu radītu 320 nm luminiscenci ļauj izskaidrot arī novēroto šīs luminiscences intensitātes atkarību no temperatūras plašā rajonā no 300 K līdz 8 K. 320 nm luminiscences mērījumi pie dažādām temperatūrām uzrāda šīs joslas intensitātes pieaugumu pie zemākām temperatūrām (att. 5.2.4).



5.2.4 att. hBN makromateriālam (paraugi A, B) 320 nm un 400 nm PL joslu intensitātes atkarība no temperatūras pie dažādiem ierosinājumiem. Luminiscences viļņu garumi (iekavās) un ierosinošās gaismas viļņu garumi minēti zīmējuma labajā pusē.

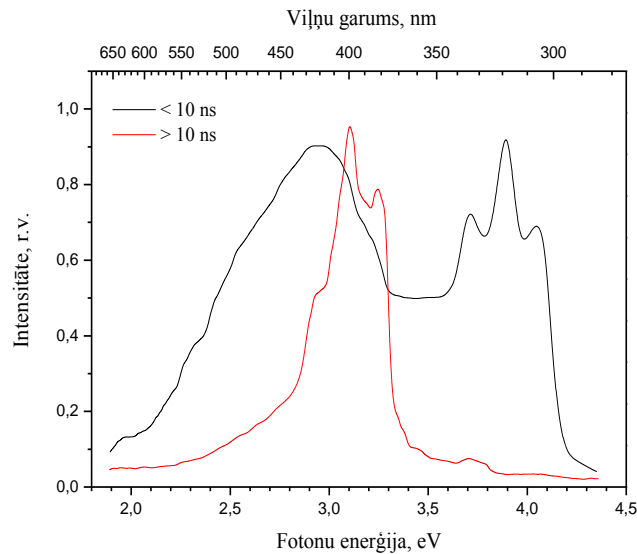
320 nm PL joslas intensitātes izmaiņu pie dažādām temperatūrām var izskaidrot, izmantojot atoma pamatstāvokļa un ierosinātā stāvokļa shematisku attēlojumu enerģijas potenciālās līknēs konfigurācijas koordinātās (att. 5.2.5).



5.2.5 att. Atoma pamatstāvokļa un ierosinātā stāvokļa potenciālo līkņu shematisks attēlojums enerģijas un konfigurācijas koordinātās.

Ierosināts luminiscences centrs/atoms, saskaņā ar att. 5.2.5, atrodas stāvoklī B un tam ir vairākas iespējas atgriezties pamatstāvoklī A. Tās ir: 1) relaksējot un atdodot lieko svārstību enerģiju kristāliskam režģim ($B \rightarrow C$) emitēt gaismas kvantu ($C \rightarrow D$); 2) izmantojot fononu enerģiju, pārvarēt enerģijas barjeru ΔE_a un bezizstarojumu ceļā nonākt pamatstāvoklī ($C \rightarrow F \rightarrow A$); 3) kā arī, izmantojot fononu enerģiju, ierosinātais atoms var jonizēties, elektronam pārejot vadāmības zonā. (Šis gadījums neattiecas uz iekšcentra procesu un nav attēlots att. 5.2.5). Pazeminoties parauga temperatūrai, samazinās fononu enerģija un līdz ar to arī samazinās bezizstarojuma pāreju skaits, kas tieši attiecas uz otro un trešo gadījumu. Tā rezultātā palielinās optisko pāreju skaits, kurās tiek starots gaismas kvants un līdz ar to arī pieaug luminiscences intensitāte.

320 nm luminiscences procesa norisi ļauj izvērtēt arī tās kinētikas pētījumi. Luminiscences dzišanas impulss galvenokārt sastāv no ātrās komponentes, kuras dzišanas laiks ir aptuveni 4 ns. Luminiscences ātrā komponente ir dominējošā un 320 nm joslai ir raksturīgi ātrie procesi, kas varētu raksturot iekšcentra procesu. Luminiscences dzišanas lēnās komponentes intensitāte ir tik maza, ka tas ļauj apšaubīt tās esamību. Savukārt par 320 nm luminiscences atbilstību „ātriem procesiem” liecina arī impulsa režīmā uzņemtais luminiscences spektrs (paraugs A, 300 K), reģistrējot impulsu ātro daļu, kas nepārsniedz 10 ns (att. 5.2.6). Iegūtais spektrs labi apraksta 320 nm joslu.

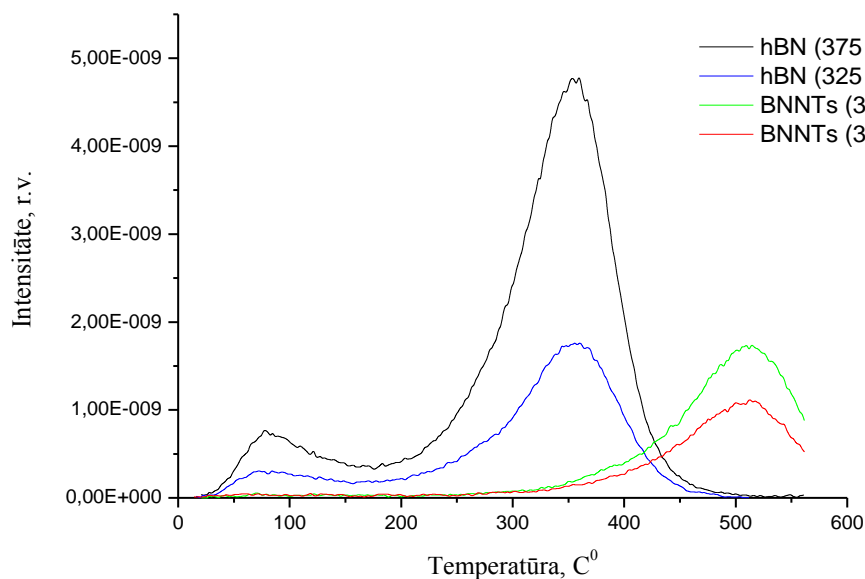


5.2.6 att. PL spektri hBN makromateriālam (paraugs A) pie 300 K. Luminiscence ir ierosināta impulsu režīmā. Melnā līkne – luminiscences spektri impulsiem ar dzišanas laiku intervālā līdz 10 ns („ātrā” dzišanas komponente); sarkanā līkne – luminiscences spektrs „lēnās dzišanas” impulsiem ar laiku sākot no 10 ns.

Luminiscences kinētika ir arī pētīta Wu u.c. autoru darbā [34]. Iegūtie rezultāti labi saskan ar augstāk minētajiem.

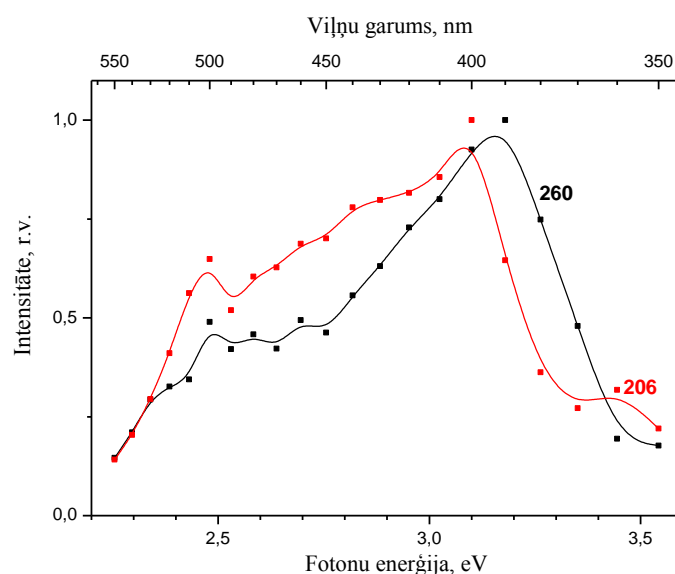
Par 320 nm luminiscences centru piedalīšanos rekombinācijas procesos ļauj spriest stimulētās luminiscences pētījumi ar UV gaismu iepriekš apstarotos paraugos.

320 nm luminiscences josla parādās arī TL mērījumos (att. 5.2.7). hBN TL līknē 320 nm luminiscencei atbilst divi maksimumi pie 80 °C un 360 °C temperatūras, bet BNNTs parādās trešais maksimums pie 520 °C.



5.2.7 att. Termoluminiscences līknes hBN (paraugs A) un BNNTs (paraugs C) atbilstoši spektra intervāliem ap 375 nm un 325 nm.

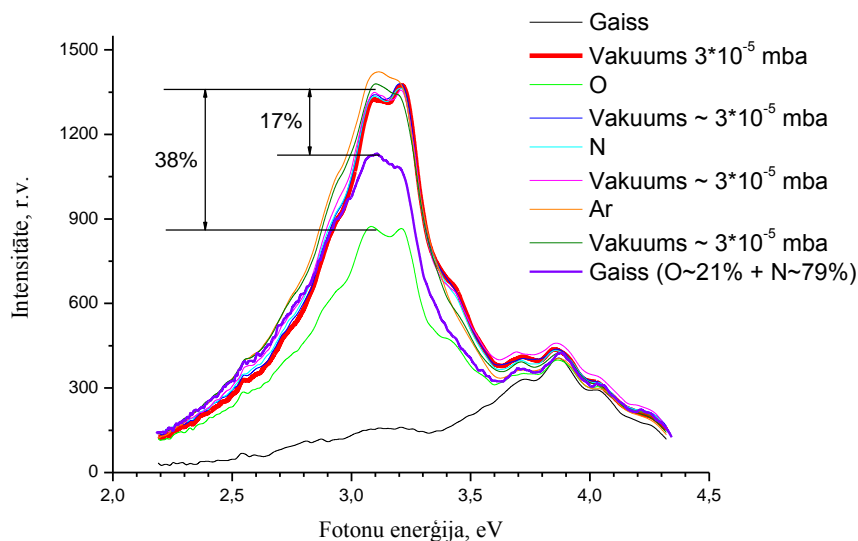
Tas liecina, ka, apstarojot materiālu ar UV gaismu, notiek enerģijas uzkrāšanās un rekombinācijas procesi, kuros ņem dalību viens sekls (atbrīvojas pie 80 °C) un divi dziļi (360 °C un 520 °C) brīvo lādiņu (no vadāmības zonas) ķērājcentri. Tomēr nevar izslēgt iespēju, ka novērotās TL līknes ir radījuši citi luminiscences centri, kuru starojums pārklāj 320 nm rajonu, kaut arī ar mazāku intensitāti, jo TL līknes tika mērītas, izdalot luminiscenci ar gaismas filtriem. Savukārt OSL spektros (5.2.8 att.) 320 nm josla nav novērojama.



5.2.8 att. hBN makromateriāla (paraugs A) OSL spektri pie 300 K. Iepriekšējās apstarošanas viļņu garumi (nanometros) ir redzami zīmējumā.

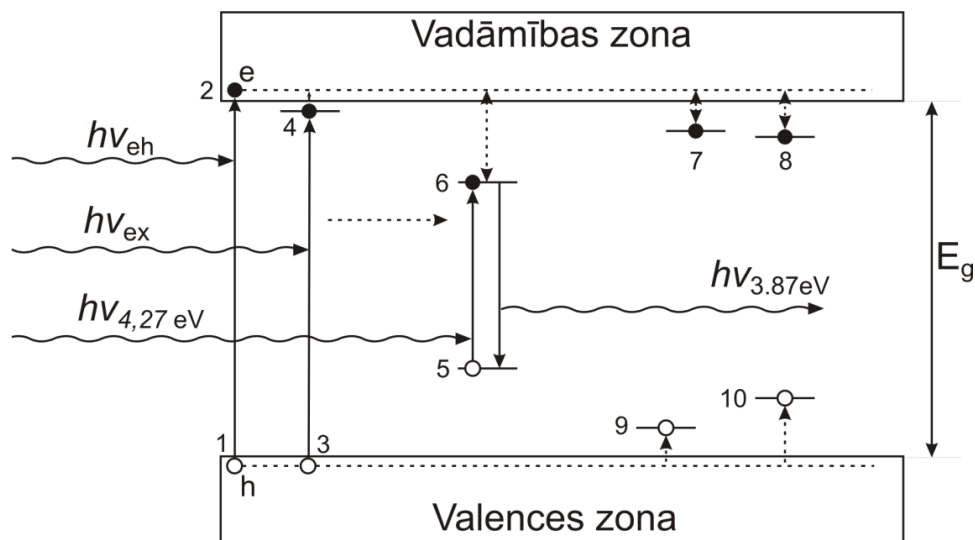
Spektru un luminiscences kinētiku pētījumi ļauj secināt, ka hBN un BNNTs 320 nm luminiscences lielāko daļu rada iekšcentra procesi un mazu tās daļu rada rekombinācijas procesi.

Lai izvērtētu luminiscences centru izvietojumu kristāliskajā režģī, hBN un BNNTs tika pētīta 320 nm joslas intensitātes atkarība paraugam atrodoties dažādās gāzēs. Tika novērots, ka 320 nm joslas intensitāti neietekmē dažādas vides (vakuums, gaiss, O₂, N₂, Ar gāzes), kurās atrodas paraugs (att. 5.2.9). Tas varētu norādīt, ka šī luminiscence nav saistīta ar virsmas defektiem, bet gan materiāla tilpumā esošiem defektiem [65].



5.2.9 att. hBN makromateriāla (paraugs A) PL spektri pie 270 nm ierosinājuma, paraugam atrodoties dažādās gāzēs: gaisā, vakuumā un O, N, Ar atmosfērās.

Iegūtie un augstāk apskatītie rezultāti kopā ar literatūras datiem ļauj piedāvāt 320 nm luminiscences mehānismu, kurš ir parādīts enerģijas zonu un enerģijas līmeņu shēmas modelī attēlā 5.2.10.



5.2.10 att. hBN enerģijas zonu un līmeņu shēma, kas ilustrē 320 nm luminiscences modeli.

Zonu shēmas modelī tiek apskatīti iespējamie 320 nm joslas luminiscences procesi. Attēlā 5.2.10 ir redzamas valences un vadāmības zonas, aizliegtā zona ar platumu E_g , zona-zona pāreja (1 – 2), eksitonu stāvoklis (3,4), luminiscences centra enerģētiskais pamatstāvoklis (5), tā ierosinātais stāvoklis (6), elektronu ķērājcentri (7,8) un caurumu ķērājcentri (9,10). Bez tam ir redzami ierosinošās gaismas kvanti, atbilstoši zona-zona ierosinājumam $h\nu_{eh}$, eksitonu ierosinājumam $h\nu_{ex}$ un defektu ierosinājumam $h\nu_{4,27eV}$, kā arī luminiscences kvants $h\nu_{3,87eV}$. Ierosinot zona-zona

pāreju (1-2), pamatviela var luminiscēt (2-1), var rasties eksitons. Elektrons/caurums, pārvietojoties katrs pa savu zonu, var tikt saķerts kādā no attiecīgajiem ķērājcentriem (7, 8/9, 10). Atbrīvojot elektronus/caurumus no šiem ķērājcentriem, stimulējot tos ar gaismu vai temperatūru, tie atgriežas vadāmības/valences zonā un turpmāk var sadarboties ar citiem defektiem, tai skaitā luminiscences centru. Pētītajā hBN šāds process ir iespējams, jo 320 nm luminiscence parādās TL spektros. Ierosinot pamatvielas eksitonus (pāreja 3-4), eksitons var luminiscēt (4-3), disociēt par elektronu un caurumu, tikt saķerts pie defekta; veidojot saistīto eksitonu, kas arī var luminiscēt, vai atdot savu enerģiju defektiem, tos ierosinot un izraisot to luminiscenci. Šis process notiek hBN, jo 320 nm luminiscence ierosinās brīvo un saistīto eksitonu absorbcijas joslās. 320 nm luminiscenci var ierosināt tieši defekta absorbcijas joslā 300 nm (4,27 eV), kas atbilst pārejai (5-6), kur, elektronam atgriežoties pamatstāvoklī (6-5), tiek izstarota attiecīgā 320 nm luminiscence. Defekta ierosinātā stāvokļa jonizācija ir maz varbūtīga, jo OSL spektros netika novērota atbilstošā 320 nm luminiscence, bet TL mērījumi tomēr uzrādīja šo 320 nm luminiscenci. Par to liecina arī 320 nm fotoluminiscences impulss, kura galveno daļu veido ātrā dzišanas komponente (iekšcentra process), bet eksistē arī lēnā komponente, kas varētu raksturot rekombinācijas procesu.

Augstāk minētā spektrālo pētījumu analīze ļauj **secināt** sekojošo:

- Gan makroizmēra heksagonālam bora nitrīdam (hBN) gan arī šī materiāla nanocaurulēm (BNNTs) ir raksturīga 320 nm luminiscence, ko rada dabīgo piemaisījumu punktveida defekti. Šo luminiscenci galvenokārt rada iekšcentra procesi, kur luminiscences centrs – piemaisījuma atoms tiek ierosināts tieši ar gaismas kvantu, atbilstošu savai absorbcijas joslai (300 nm), vai arī saņemot enerģiju no eksitoniem. Tam seko ierosinātā atoma emisija, izstarojot 320 nm gaismas kvantu.

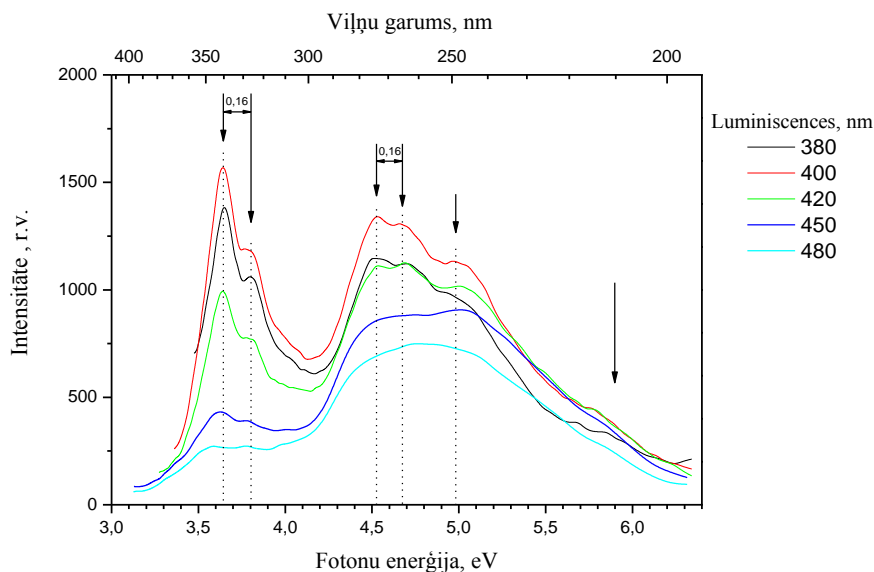
Diemžēl pielietotie spektrālie un rentgenstaru metožu pētījumi neļauj identificēt dabīgos punktveida defektus, kas ir atbildīgi par 320 nm luminiscenci. Šis jautājums ir diskutēts daudzos citu autoru darbos [32, 33, 42, 61] un par visvarbūtīgākajiem luminiscences centra kandidātiem tiek minēti C vai O atomi, kas BN kristāliskajā režģī aizvieto N. Ir konstatēts, ka palielinot C un O koncentrāciju hBN, pieaug 320 nm luminiscences intensitāte [33]. Bez tam ir veikti speciāli pētījumi, lietojot EPR metodi [23], tomēr arī tie nav devuši skaidru atbildi.

b) 400 nm luminiscence

Analizēsim 400 nm luminiscences īpašības.

Platā 400 nm (3,1 eV) PL josla ar tai raksturīgo sīkstruktūru pie istabas un zemajām temperatūrām tiek novērota visos pētītajos paraugos A, B, C, D (sk. att. 5.2.1). Šai joslai apakšjoslas ir novietotas pie 380 nm (3,26 eV), 400 nm (3,1 eV), 420 nm (2,95 eV). Blakus esošo apakšjoslu attālumi ir vienādi ar ~ 0,16 eV. Saskaņā ar IR absorbcijas pētījumiem, tāpat kā 320 nm luminiscences joslai, arī 400 nm luminiscencei šīs enerģijas atbilst optisko fononu (LO, TO) enerģijām.

400 nm luminiscence ierosinās gan divās defektu absorbcijas joslās (265 nm un 340 nm), gan arī ar eksitonu starpniecību, tiem nododot savu enerģiju luminiscējošam defektam (att. 5.2.11).



5.2.11 att. hBN makromateriāla (paraugs A) PLE pie 8 K. Spekrāli izdalītās luminiscentās gaismas viļņu garumi ir redzami attēla labajā malā.

hBN un BNNTs attiecīgo ierosmes joslu maksimumi atrodas pie 340 nm, 265 nm un 205 nm. Abām defektu absorbcijas joslām ir novērojama sīkstruktūra, kas nanomateriālā ir sliktāk izteikta. To var saistīt ar luminiscences vājo intensitāti nanomateriālā un lietotām platām monohromātoru spraugām mērījumu iekārtā. Ierosmes spektru sīkstruktūrā blakus esošo apakšjoslu attālumi ir ~ 0.20 eV, ko arī var attiecināt uz optiskiem fononiem (TO) un, kas liecina par to ietekmi uz absorbcijas procesiem. Divu dažādu ierosmes joslu esamība, kas atbilst defektu absorbcijai, ļauj secināt, ka 400 nm luminiscences centram ir raksturīgi vismaz divi ierosinātie enerģijas līmeņi.

Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka 400 nm luminiscenci hBN un BNNTs var radīt defektu – luminiscences centru tiešs ierosinājums (divas joslas), vai arī eksitonu enerģijas atdeve šiem defektiem [mūsu darbi 30, 61].

Pētot 400 nm luminiscences intensitātes atkarību no temperatūras $I=f(T)$ rajonā no 300 K līdz 8 K un luminiscenci ierosinot gan 265 nm gan arī 340 nm joslās, tika konstatēts, ka, pazeminoties paraugu temperatūrai, 400 nm luminiscences intensitāte pieaug (sk. 5.2.4 att.). Attiecīgajās līknēs, kas attēlo šo procesu, ir vērojams lūzums pie ~ 220 K, kur zemāko temperatūru rajonā luminiscences intensitāte mainās lēnāk kā augstāko temperatūru rajonā. Tas varētu liecināt par to, ka 400 nm luminiscenci veido divi dažādi procesi ar atšķirīgu atkarību no temperatūras. Tie varētu būt iekšcentra un rekombinācijas procesi. Tādā gadījumā abos temperatūru rajonos darbojas abi luminiscences procesi, tikai to ieguldījums ir dažāds. Iekšcentra luminiscences procesu var skaidrot līdzīgi kā 320 nm luminiscences gadījumā (att. 5.2.5), tikai luminiscences centram, kas atbild par 400 nm luminiscenci, ir divi ierosinātie stāvokļi, starp kuriem notiek bezizstarojuma pārejas. Rekombinācijas luminiscences gadījumā luminiscējošais defekts – piemaisījuma atoms sadarbojas ar citu tuvumā esošu defektu – elektronu ķērājcentru, ar kuru tas veido defektu pāri (AD pāris). Šajā

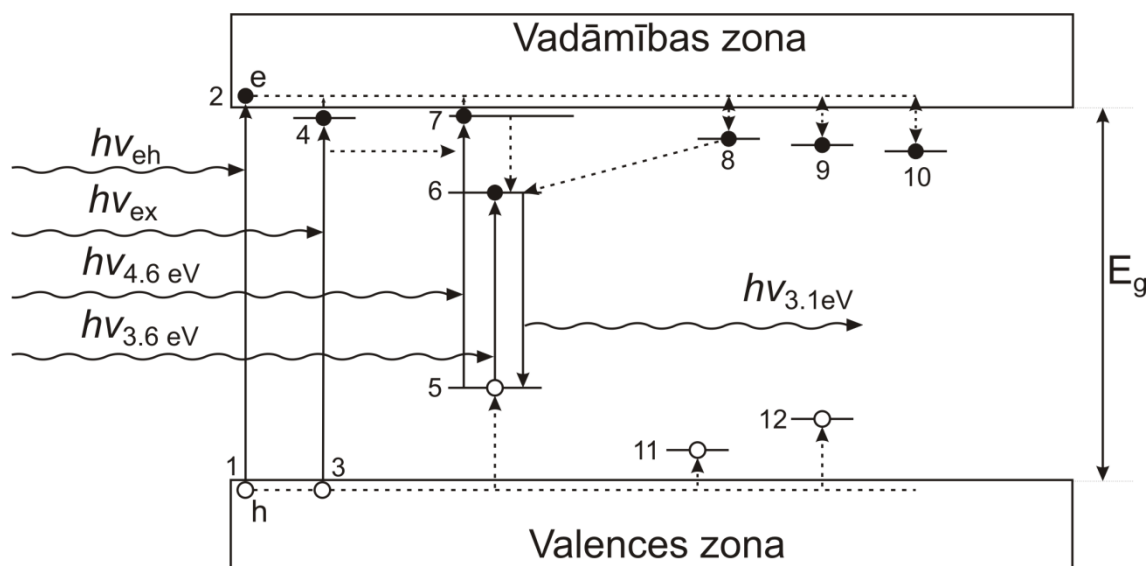
procesā ierosinātais defekts/atoms jonizējas un tā elektrons nonāk tuvumā esošajā ķērājcentrā, kam seko rekombinācija ar jonizēto atomu, un rezultātā tiek izstarots 400 nm gaismas kvants.

400 nm luminiscences kinētikas pētījumi apstiprina divu atšķirīgu luminiscences procesu esamību. 400 nm luminiscences impulss sastāv no ātrās komponentes un lēnās komponentes. Tāpat kā 320 nm luminiscences gadījumā, arī 400 nm luminiscences dzišanas ātro komponenti var aproksimēt ar eksponenti un tās dzišanas laiks ir īsāks par 5 ns. Impulsa ātrā komponente raksturo iekšcentra luminiscenci. 400 nm luminiscences impulsā ātrās komponentes intensitāte veido tikai nelielu daļu no impulsa kopīgās intensitātes un noteicošā ir impulsa lēnā komponente. Impulsa lēnā komponente visticamāk raksturo luminiscences rekombinatīvo daļu. Impulsa lēno komponenti nevar aproksimēt ar vienu eksponenti, kas liecina, ka procesi ir sarežģīti un tajos piedalās vairāki atšķirīgi ķērājcentri. (Atšķirties var vai nu ķērājcentrus veidojošo defektu veids, vai arī to novietojums attiecībā pret luminiscējošo atomu.) Lēno procesu dominējošo lomu 400 nm luminiscencē apliecina arī luminiscences spektrs (att. 6.5.3), kas ir uzņemts tikai impulsa lēnai komponentei, izslēdzot tā ātro komponenti. Šis spektrs labi apraksta 400 nm luminiscences joslu ar tās fononu sīkstruktūru. Augstāk minētais liecina, ka 400 nm luminiscenci pārsvarā rada rekombinācijas procesi, kuros piedalās vairāki atšķirīgi defekti, kas veido pārus ar luminiscējošiem atomiem.

hBN un BNNTs materiālos 400 nm luminiscences saistību ar rekombinācijas procesiem apstiprina OSL un TL mērījumi (5.2.7 un 5.2.8 att.). TL mērījumi 400 nm PL joslai uzrāda vismaz trīs dažāda dziļuma lādēto daļiņu ķērājcentru esamību. Makromateriālā tika novērots, ka enerģija atbrīvojas pie divām temperatūrām 80 °C un 360 °C, kas liecina par sekla un dziļāka ķērājcentru esamību aizliegtajā zonā. Nanomateriālam tika novērots, ka enerģija atbrīvojas arī pie ~ 520 °C, kas liecina par vēl viena dziļāka ķērājcentra esamību. OSL spektrā labi izdalās 400 nm josla (6.6.1 att.), kuras intensitāte šajā spektrā ir dominējošā.

Augstāk minētie pētījumi ļauj secināt, ka visos pētītajos bora nitrīda materiālos, kas ietver gan makroizmēru pulverus, gan arī daudzsienu nanocaurules, 400 nm luminiscences joslu rada galvenokārt rekombinācijas procesi, bet neliela tās daļa atbilst arī iekšcentra procesiem.

Iegūtie rezultāti ļauj izveidot 400 nm luminiscences modeli, kas apraksta šīs luminiscences mehānismu hBN un BNNTs materiālos un izskaidro zināmos eksperimentālos rezultātus.



5.2.12 att. 400 nm luminiscences procesu attēlojums enerģijas zonu shēmā.

400 nm luminiscences modelis ir attēlots bora nitrīda zonu shēmā (5.2.12 attēls), kur ir redzamas hBN valences un vadāmības zonas, aizliegtā zona ar platumu E_g , eksitonu stāvoklis (3,4), dabīgā defekta – luminiscējošā piemaisījuma atoma enerģētiskie līmeņi: pamatlīmenis (5), pirmais ierosinātais līmenis (6), otrs ierosinātais līmenis (7), elektronu ķērājcentri (8, 9, 10), caurumu ķērājcentri (11, 12). Defekts (5) kopā ar tuvumā novietotu elektronu ķērājcentru (8) veido defektu pāri (DA pāris). Attēlotie ierosinošās gaismas kvanti atbilst zona-zona ierosinājumam $h\nu_{eh}$, eksitonu ierosinājumam $h\nu_{ex}$ un diviem atšķirīgiem defekta ierosinājumiem $h\nu_{3,6eV}$ un $h\nu_{4,6eV}$. Ir attēlots arī luminiscences kvants $h\nu_{3,1eV}$, ko staro piemaisījuma atoms, pārejot no ierosinātā stāvokļa 6 pamatstāvoklī 5. Ierosinot zona-zona pāreju (1-2), attiecīgi vadāmības un valences zonās rodas elektrons (e) un caurums (h). Ar gaismas kvantu $h\nu_{ex}$ paraugā radot eksitonus, tie var izstarot savu raksturīgo luminiscenci, kā arī nodot savu enerģiju kristāliskā režģa defektiem, tai skaitā arī defektam (5), to ierosinot (stāvokļi 6,7). Šāds process ir novērojams arī pētāmajos materiālos, jo 400 nm luminiscence ierosinās eksitonu absorbcijas joslā.

400 nm luminiscenci var ierosināt tieši piemaisījuma atomu absorbcijas joslā 340 nm (3,6 eV), kas atbilst pārejai starp enerģijas līmeņiem 5-6 un 265 nm (4,6 eV) joslā, kas atbilst pārejai 5-7. Luminiscence $h\nu_{3,1eV}$ atbilst pārejai starp enerģijas līmeņiem 6-5. Luminiscences joslas, ko radītu optiskās pārejas starp līmeņiem 7-5 un 7-6, eksperimentāli nav novērotas. Tas ļauj secināt, ka, ierosinot piemaisījuma atomu augstākā enerģijas līmenī 7, var notikt sekojoši procesi. 1) Ierosinātais atoms (7), bezizstarojuma ceļā atdodot lieko enerģiju kristāliskajam režģim, nonāk zemākā ierosinātā stāvoklī (līmenis 6) un tiek izstarota 400 nm luminiscence (pāreja 6-5). Šis process, kopā ar tiešu pārejas 5-6 ierosināšanu, raksturo iekšcentra luminiscenci. 2) Augstākajā enerģijas līmenī (7) ierosinātais piemaisījuma atoms var jonizēties, elektronam pārejot vai nu pie tuvumā esoša ķērājcentra (8) vai arī nokļūstot vadāmības zonā. Līdzīgi piemaisījuma atoma jonizācijas procesi ir iespējami, tam atrodoties zemākā ierosinātā stāvoklī (6). Ja jonizētais piemaisījuma atoms kopā ar elektronu saķērušo defektu (8) veido tuvu novietotu defektu pāri, seko rekombinācijas

process, kura rezultātā tiek izstarota 400 nm luminiscence. (Līdzīgs process ir atrasts AlN 420 nm luminiscences gadījumā, kur par luminiscenci atbildīgie defekti savstarpēji tuvu novietotie skābekļa atoms, kas atrodas slāpekļa mezglā O_N un alumīnija vakance V_{Al} [62]).

Ja elektrons no jonizētā piemaisījuma atoma nonāk vadāmības zonā, tas var tikt saķerts dažādos citos ķērājcentros (9, 10), kas veido enerģijas līmeņus dažādā dziļumā zem vadāmības zonas un neatrodas piemaisījuma atoma (5) tiešā tuvumā. Jebkurā no šiem procesiem caurums h paliek saķerts pie piemaisījuma atoma (5). Atbrīvojot elektronus vai nu optiski vai termiski no šiem ķērājcentriem (9, 10), tie var caur vadāmības zonu rekombinēt ar esošiem caurumcentriem, tai skaitā jonizētiem piemaisījuma atomiem un izraisīt to luminiscenci (OSL un TL).

Lai izvērtētu 400 nm luminiscences centru izvietojumu materiāla kristāliskajā režģī, tika pētīta šīs luminiscences intensitātes atkarība no apkārtējās vides iedarbības, paraugam atrodoties vakuumā, gaisā, kā arī dažādu gāzu (skābekļa, slāpekļa, argona) atmosfērās (att. 6.9.1 un 6.9.2). Tika konstatēts, ka 400 nm joslas intensitāti ietekmē gaisa un skābekļa klātbūtne. Ja salīdzina luminiscences spektrus, kas ir mērīti, paraugam atrodas gaisā un pēc tam vakuumā, tad 400 nm joslas intensitāte pieaug ~ 8 reizes. Paraugam atrodoties skābekļa gāzē, 400 nm luminiscences intensitāte samazinās par 38% hBN un 35% BNNTs, bet par 17% ja paraugs atrodas gaisā ($O \sim 21\% + N \sim 79\%$) salīdzinot ar rezultātu vakuumā. Turpretī, paraugam atrodoties slāpekļa un argona gāzēs, 400 nm luminiscences intensitāte nemainās, salīdzinot ar tās vērtību vakuumā. Šis eksperiments norāda uz to, ka skābekļa klātbūtne dzēš 400 nm luminiscenci jeb samazina luminiscences centru daudzumu, kas ir atbildīgi par 400 nm joslu. Tas, savukārt, liecina, ka 400 nm josla varētu būt saistīta ar defektiem, kas atrodas uz materiālu virsmas, vai tās tuvumā [65]. Viens no iespējamajiem šādu defektu veidiem ir slāpekļa vakances V_N uz materiālu virsmas, jo teorētiskā darbā [51] ir parādīts, ka skābeklis sadarbojas ar V_N , samazinot tā koncentrāciju.

Minētais efekts varētu tikt pielietots skābekļa klātbūtnes noteikšanai vidē (skābekļa sensors). Tādēļ tika pētīta augstāk minēto mērījumu atkārtojamība. Eksperimentāli tika realizēti vairāki cikli. Katrā ciklā kriostatā, kurā atrodas paraugs, tika atsūknēts vakuums, mērīta 400 nm luminiscences intensitāte, tad ielaists skābeklis un atkal mērīta 400 nm luminiscences intensitāte. Tika konstatēts, ka mērījumu atkārtojamība ir laba - desmit ciklu laikā tika novērotas tikai nelielas attiecīgo intensitāšu izmaiņas. Šie rezultāti ļauj piedāvāt hBN materiālu jaunu skābekļa sensoru izveidei.

Augstāk minētā spektrālo pētījumu analīze ļauj **secināt** sekojošo:

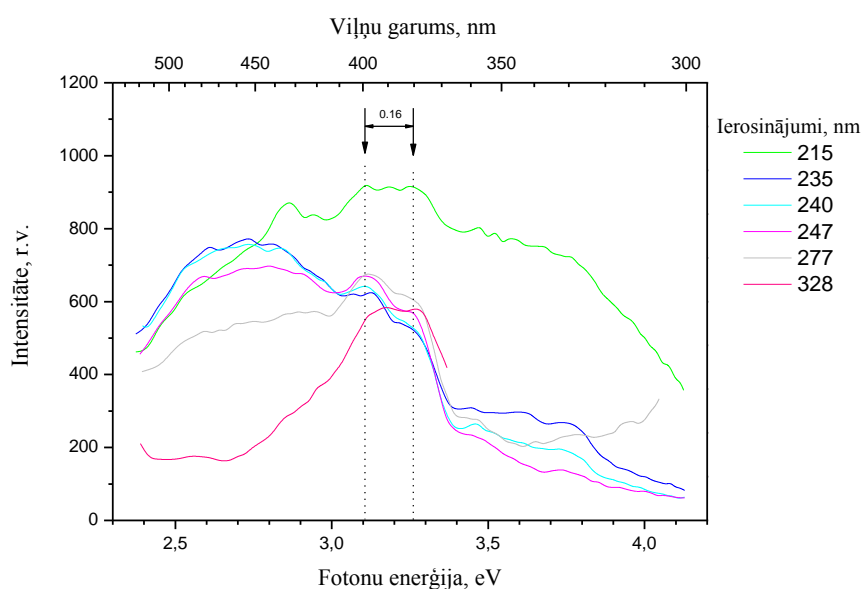
- hBN un BNNTs ir raksturīga 400 nm luminiscence, ko rada dabīgo piemaisījumu defekti, kas ir izvietoti vai nu uz materiāla virsmas vai arī tās tuvumā. Luminiscences centru veido savstarpēji tuvu novietotu defektu pāri, kas sastāv no luminiscējošā piemaisījuma atoma un elektrona ķērājcentra. Šo luminiscenci galvenokārt rada rekombinācijas procesi starp šiem defektu pāriem, luminiscējot piemaisījuma atomam. Bez tam ir iespējami arī iekšcentra procesi piemaisījuma atomā bez elektronu ķērājcentra tiešas līdzdalības. Ja elektroni no jonizētā piemaisījuma atoma tiek saķerti enerģētiski dziļākos un tālāk novietotos ķērājcentros,

notiek enerģijas uzkrāšanās un to var atbrīvot termiski vai optiski, radot termoluminiscenci vai optiski stimulēto luminiscenci.

Esošie rezultāti diemžēl neļauj identificēt pašu luminiscences centru un defektus, kas to veido. Saskaņā ar augstāk minēto tas ir defektu pāris, kas sastāv no luminiscējošā piemaisījuma atoma un tā tiešā tuvumā novietota elektronu ķērājcentra. Literatūrā luminiscējošos dabīgos piemaisījumus parasti saista ar C vai O atomiem [33, 42, 61], kas hBN kristāliskā režģī aizvieto N atomu (C_N un O_N). Kā iespējamo elektronu ķērājcentru varētu minēt slāpekļa vakanci v_N , kas arī izskaidrotu 400 nm luminiscences intensitātes samazināšanos, paraugam atrodoties apkārtējā skābekļa vidē, jo ir zināms [51], ka v_N piesaista elektronus.

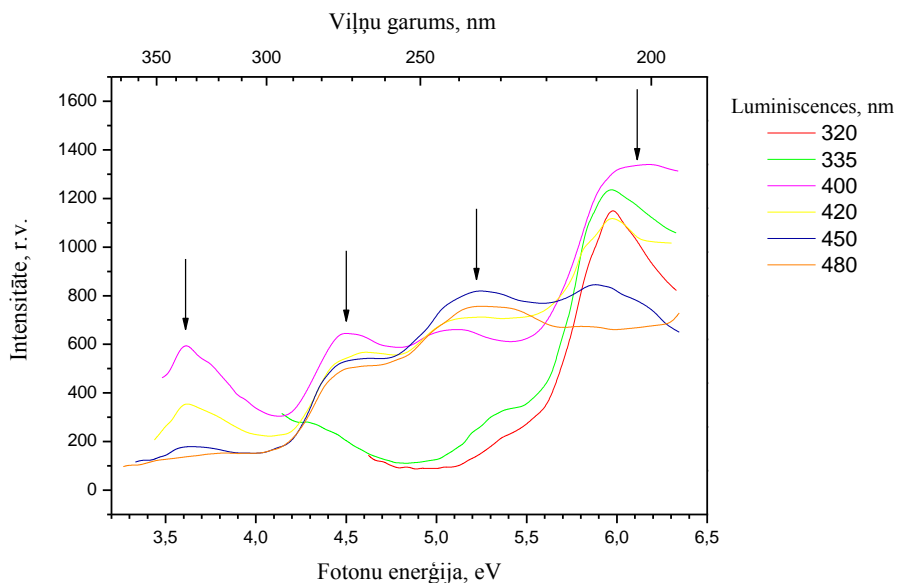
c) PL joslas 500 nm rajonā

hBN un BNNTs materiālos 500 nm rajonā tiek novērotas vairākas joslas pie zemām temperatūrām (att. 5.2.13) un par tām ir ziņots rakstā [63].



5.2.13 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) PL spektri pie 8 K temperatūras. Ierosinošās gaismas viļņu garumi ir redzami attēla labajā malā.

Joslas ir platas un, iespējams, sastāv no vairākām apakšjoslām, kuras varētu būt saistītas ar atšķirīgiem defektiem. Galvenokārt defektu radītās ierosmes joslas 500 nm rajona luminiscencei ir pie ~ 240 nm, bet tā ierosinās arī pie 265 nm un 340 nm (att. 5.2.14).



5.2.14 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) PLE spektri pie 8 K temperatūras. Izdalītie luminiscences intervāli ir redzami zīmējuma labajā malā.

Divas pēdējas joslas atbilst tiešai 400 nm luminiscences ierosināšanai, tādēļ var secināt, ka notiek enerģijas pārnese starp defektiem, kas atbild par 400 nm un 500 nm rajona luminiscenci.

BNNTs materiālā 500 nm rajonā ir novērojamas vairākas PL joslas pie 300 K, kuru izcelsme nav zināma. Starp tām varētu būt arī ZrO_2 luminiscence pie 480 nm [64], jo XRD un XRF mērījumos tika konstatēta ZrO_2 un Zr piemaisījumu klātbūtne paraugā.

Novērotās 440 nm luminiscences joslas izcelsme BNNTs materiālā pašlaik nav identificēta. Iespējams 440 nm josla ir saistīta ar kādu no piemaisījumu defektiem.

6. Secinājumi

1. Fotoluminiscences spektri, ko rada dabīgie defekti visos pētītajos materiālos – divos hBN makroizmēra pulveros un divos daudzsienu nanocauru paraugos, ir ļoti līdzīgi. Intensīvākās luminiscences joslas atrodas pie 320 nm, 400 nm. Dažādos paraugos minēto joslu intensitāšu attiecības atšķiras, bet joslu novietojums spektrā praktiski nemainās. Novērotais ļauj secināt, ka vieni un tie paši dabīgie defekti, kas BN kristāliskā režģī rodas jau sintēzes procesā, ir raksturīgi gan makromateriālam, gan arī nanomateriālam un tos neietekmē materiāla izmērs.
2. Visos pētāmos BN materiālos gan 320 nm un 400 nm luminiscences joslām gan arī tās ierosmes joslām, kas raksturo defektu absorbciju, ir novērojama sīkstruktūra. Enerģiju attālumi starp divām blakus joslām dažādos spektros nepārsniedz 160 meV – 200 meV intervālu. Infrasarkanās gaismas absorbcijas izpēte, kas tika veikta šajos materiālos, ļauj secināt, ka luminiscences un ierosmes spektros novēroto sīkstruktūru rada optiskie fononi (LO un TO).
3. hBN un BNNTs materiālos 320 nm un 400 nm luminiscence ierosinās gan attiecīgo defektu absorbcijas joslās, gan arī paraugus apstarojot ar UV gaismu, kas atbilst brīvo un saistīto eksitonu radīšanai. Tas ļauj secināt, ka BN materiālā eksitoni savu enerģiju atdod defektiem, tos ierosinot un izraisot luminiscenci.
4. Veiktie spektrālie pētījumi ļauj noteikt luminiscences mehānismu 320 nm joslai hBN un BNNTs. Pētījumu rezultāti ļauj secināt, ka galveno 320 nm luminiscences daļu veido iekšcentra procesi, kur gaismas absorbcija un emisija notiek vienā un tai pašā piemaisījuma atomā un absorbcijai seko emisija. Par to liecina sekojošais: *i*) luminiscences josla un tās ierosināšanas josla spektrā atrodas ļoti tuvu un daļēji pārklājas, *ii*) luminiscences dzišanas impulsu pārsvarā veido ātrā komponente, kas ir raksturīga iekšcentra procesiem, *iii*) 320 nm luminiscences signāls nav novērojams OSL spektros.
Diemžēl, esošie pētījumi neļauj identificēt pašu luminiscences centru. Citu autoru pētījumi ļauj piekrist viņu pieņēmumam, ka 320 nm luminiscenci hBN varētu radīt C vai O piemaisījumi.
5. 320 nm luminiscence ir nejūtīga pret parauga apkārtējo vidi – skābekļa, slāpekļa un argona gāzēm. Tas ļauj secināt, ka minētās gāzes nesadarbojas ar 320 nm luminiscences centriem, un tie, iespējams, atrodas BN kristāliskā režģa tilpumā.
6. Veiktie pētījumi hBN un BNNTs ļauj atklāt 400 nm luminiscences mehānismu. Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka galveno 400 nm luminiscences daļu veido rekombinācijas procesi, kas savukārt liecina, ka luminiscences procesā ir iesaistīti tuvu novietotu punktveida defektu pāri. Par rekombinācijas luminiscences esamību liecina sekojošais: *i*) luminiscences dzišanas impulss sastāv no ātrās un lēnās komponentēm un dominējošā ir tieši lēnā komponente,

kas raksturo rekombinācijas procesu. Šo lēno komponenti nevar aprakstīt ar vienu eksponenti, kas, savukārt, parāda, ka rekombinācijas procesā piedalās vairāki elektronu/caurumu ķērājcentri. *ii*) 400 nm luminiscence ir redzama OSL spektros un TL līknēs. Daļu 400 nm luminiscences rada iekšcentra procesi. Par to liecina ātrās komponentes esamība luminiscences dzišanas impulsā.

7. Esošie dati neļauj identificēt defektus, kuri ir atbildīgi par 400 nm luminiscenci hBN un BNNTs. Tomēr ir pamats secināt, ka attiecīgie defekti ir izvietoti uz materiāla virsmas vai atrodas tuvu tai. Par to liecina novērotā 400 nm luminiscences intensitātes atkarība no skābekļa daudzuma apkārtējā vidē.
8. hBN un BNNTs novērotā 400 nm luminiscences intensitātes atkarība no skābekļa daudzuma apkārtējā vidē un konstatētā mērījumu atkārtojamība ļauj šo materiālu piedāvāt izmantošanai skābekļa sensoros.

7. Aizstāvamās tēzes

1. hBN un BNNTs ir raksturīga 400 nm luminiscence, ko rada materiālā esošie dabīgie defekti, kas ir izvietoti vai nu uz materiāla virsmas vai arī tās tuvumā. Luminiscences centru veido savstarpēji tuvu novietots defektu pāris, kas sastāv no luminiscējošā piemaisījuma atoma un elektrona ķērājcentra. Piemaisījuma atomu var ierosināt tieši (divas ierosme/absorbcijas joslas pie 265 nm un 340 nm) gan ar eksitonu starpniecību, kam seko 400 nm luminiscence. Šīs luminiscences nelielu daļu nosaka piemaisījuma atoma iekšcentra procesi, bet galveno daļu veido rekombinācijas procesi starp pāri veidojošiem defektiem.
2. hBN un BNNTs ir novērota 400 nm luminiscences intensitātes atkarība no skābekļa daudzuma apkārtējā vidē, kas liecina par šī materiāla iespējamo pielietojumu jaunu skābekļa sensoru izveidē.

8. Izmantotā literatūra

- [1] J. Huang and Y. T. Zhu, Defect and Diffusion Forum vols, **186-187**, (2000), p. 1-32.
- [2] M. Ishigami, S. Aloni and A. Zettl, AIP Conference Proceedings, (2003), p. 94-99.
- [3] W. H. Balmain, Journal of Praktical Chemistry, **27**, (1842), p. 422-430.
- [4] J. Thomas, N. E. Weston, T. E. O'Connor, J. Am. Chem. Soc., **84**, (1962), p. 4619-4622.
- [5] X. Hao, M. Yu, D. Cui, X. Xu, Q. Wang and M. Jiang, Journal of Crystal Growth, **241**, (2002), p. 124-128.
- [6] X. Hao, Y. Wu, J. Zhan, X. Xu, M. Jiang, Crystal Research and Technology, **40**, (2005), p. 654-657.
- [7] L. L. Sartinska, A. A. Frolov, A. Yu. Koval, N. A. Danilenko, I. I. Timofeeva, B. M. Rud, Materials Chemistry and Physics, **109**, (2008), p. 20-25.
- [8] K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda, Nature Materials, **3**, (2004), p. 404-409.
- [9] L. Nistor, V. Teodorescu, C. Ghica, J. Van Landuyt, G. Dinca, P. Georgeoni, Diamond and Related Materials, **10**, (2001), p. 1352-1356.
- [10] S. Guerini, P. Piquini, Surface Science, **555**, (2004), p. 179-186.
- [11] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Science, **269** (1995) p. 966-967.
- [12] Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ikegami, T. Ishigaki, T. Sato, Y. Bando, Original Research Article Thin Solid Films, **316**, (1998), p. 178-184.
- [13] Golberg, D. Bando, Y. Eremets, M. Takemura, K. Kurashima and H. Yusa, Appl. Phys. Lett., **69**, (1996), p. 2045 - 2047.
- [14] Y. Chen, J. Fitz Gerald, J. S. Williams and P. Willis, Materials Science Forum Vols, **312-314**, (1999), p. 173-178.
- [15] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, C. Zhi, Advanced Materials, **19**, (2007), p. 2413-2432.
- [16] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, Europhys. Lett., **28**, (1994), p. 335-340.
- [17] J. S. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle, and A. Loiseau, M. Cau, B. Attal-Tretout, and E. Rosencher, L. Goux-Capes, Phys. Rev. Lett., **94**, (2005), p. 037405.
- [18] Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, G. Le Caer, Appl. Phys. Lett., **84**, (2004), p. 2430-2432.
- [19] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, D. Golberg, Materials Science and Engineering: R: Reports, **70**, (2010), p. 92-111.
- [20] C. Jin, F. L. Kazu, K. Suenaga and S. Iijima, Phys. Rev. Lett., **102**, (2009), p. 195505.
- [21] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, M. Yoon, and D. Tomanek, Phys. Rev. B, (Rapid Communications), **69**, (2004), p. 121413.
- [22] A. Katzir, J. T. Suss, A. Zunger, A. Hampering, Phys. Rev. B, **11**, (1975), p. 2370-2377.
- [23] A. Zunger, A. Katzir, Phys. Rev. B, **11**, (1975), p. 2378-2390.
- [24] E. Y. Andrei, A. Katzir, and J. T. Suss, Phys. Rev. B, **13**, (1976), p. 2831-2834.
- [25] У. Д. ДЖУЗЕЕВ П.Е. РАМАЗАНОВ, СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕЦИИ НИТРИДА БОРА АКТИВИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ, **7**, (1969), P. 81-85.
- [26] O. Tsuda, K. Watanabe, and T. Taniguchi, J. Appl. Phys., **46**, (2007), p. L287-L290.
- [27] K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuroda, H. Kanda, Diamond and Related Materials, **15**, (2006), p. 1891-1893.
- [28] V. L. Solozhenko, A. G. Lazarenko, J. -P. Petitet, A. V. Kanaev, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **62**, (2001) p. 1331-1334.

- [29] O. Tsuda, K. Watanabe and T. Taniguchi, *Diamond and Related Materials*, **19**, (2010), p. 83-90.
- [30] B. Berzina, L. Trinkler, V. Korsak, R. Krutohvastov, D. L. Carroll, K. B. Ucer, and R. T. Williams, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **243**, (2006), p. 3840-3845.
- [31] P. Jaffrennou, F. Donatini, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, *Chemical Physics Letters*, **442**, (2007), p. 372-375.
- [32] P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, D. Golberg, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, and A. Loiseau, *Phys. stat. sol. (b)*, **244**, (2007), p. 4147-4151.
- [33] T. Taniguchi, K. Watanabe, *Journal of Crystal Growth*, **303**, (2007), p. 525-529.
- [34] L. Museur, E. Feldbach, A. Kanaev, *Phys. Rev. B*, **78**, (2008), p. 155204
- [35] L. Museur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kanaev, *Phys. Status Solidi RRL*, **5**, (2011), p. 214-216.
- [36] K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Miya, Y. Sato, K. Nakamura, T. Niiyama, M. Taniguchi, *Diamond and Related Materials*, **20**, (2011), p. 849-852.
- [37] K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuroda, O. Tsuda, H. Kanda, *Diamond and Related Materials*, **17**, (2008), p. 830-832.
- [38] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller and M. Alouani, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2006) p. 026402.
- [39] L. Wirtz, A. Marini, M. Gruning, A. Rubio, *arXiv:cond-mat/0508421v1*, (2005), p. 1-5.
- [40] L. Wirtz, A. Marini, A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2006), p. 126104.
- [41] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **49**, (1994), p. 5081-5084.
- [42] J. Wu, Wei-Qiang Han, W. Walukiewicz, J. W. Ager, W. Shan, E. E. Haller and A. Zettl, *Nano Lett*, **4**, (2004), p. 647-650.
- [43] L. Museura, D. Anglos, J. P. Petit, J. P. Michel and A. V. Kanaev, *Journal of Luminescence*, **127**, (2007), p. 595-600.
- [44] C. Tang, Y. Bando, C. Zhi and D. Golberg, *Chemical Communications*, (2007), p. 4599-4601.
- [45] B. Berzina, L. Trinkler and K. Atobe, *Phys. stat. sol., (c)*, **1**, (2002), p. 421-424.
- [46] S. Larach and R. E. Shrader, *Phys. Rev.*, **104**, (1956), p. 68-73.
- [47] Valdis Korsaks, *Maģistra darbs*, (2007), p. 1-48.
- [48] H. Chen, Y. Chen, Y. Liu, C.-N. Xu, J. S. Williams, *Optical Materials*, **29**, (2007), p. 1295-1298.
- [49] <http://estudijas.lu.lv/mod/resource/view.php?id=51545>: Mācību materiāls. Kristālu optiskās īpašības. Eksitoni. Ramana izkliede.
- [50] H. Chen, Y. Chen, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, **504**, (2010), p. S353-S355.
- [51] Y. Chen, C.-L. Hu, J.-Q. Li, G.-X. Jia, Y.-F. Zhang, *Chemical Physics Letters*, **449**, (2007), p. 149-154.
- [52] S. Reich and A. C. Ferrari, R. Arenal and A. Loiseau, I. Bello, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **71**, (2005), p. 205201.
- [53] R. J. Nemanich, S. A. Solin, R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, **23**, (1981), p. 6348-6356.
- [54] R. Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht, *Phys. Rev.* **146**, (1966), p. 543-547.
- [55] J. Serrano, A. Bosak, R. Arenal, M. Krisch, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, A. Rubio and L. Wirtz, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, (2007), p. 095503.
- [56] L. Wirtz and A. Rubio, *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, **6**, (2009), p. 105-148.
- [57] V. Pokropivny, S. Kovrygin, V. Gubanov, R. Lohmus, A. Lohmus, U. Vesī, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **40**, (2008), p. 2339-2342.

- [58] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda and T. Taniguchi, *Science*, **317**, (2007), p. 932-934.
- [59] G. Dercz, K. Prusik, L. Pajak, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **31**, (2008), p. 408-414.
- [60] P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle and A. Loiseau, *Journal of Applied Physics*, **102**, (2007), p. 116102.
- [61] R. T. Williams, K. B. Ucer, D. L. Carroll, B. Berzina, L. Trinkler, V. Korsak and R. Krutohvastov, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, (2008), p. 1-5.
- [62] B. Berzina, L. Trinkler, D. Jakimovica, V. Korsaks, J. Grabis, I. Steins, E. Palcevskis, S. Bellucci, Li-Chyong Chen, S. Chattopadhyay and Kuei-Hsien Chen, *Journal of Nanophotonics*, **3**, (2009), p. 031950.
- [63] V. Korsaks, B. Bērziņa, L. Triklere, *Latvian journal of physics and technical science*, **1**, (2011), p. 55-61.
- [64] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, *Journal of Luminescence*, **131**, 2011, p. 2058–2062.
- [65] V. Korsaks, B. Bērziņa, L. Triklere. *Latvian journal of physics and technical science*. (Akceptēta).

9. Publikācijas

Raksti

- 1) B. Berzina, L. Trinkler, V. Korsak, R. Krutohvastov, D. L. Carroll, K. B. Ucer, and R. T. Williams, *Exciton luminescence of boron nitride nanotubes and nano-arches*. Phys. Stat. Sol., (b), **243**, (2006), p. 3840–3845. **SCI**
- 2) R. T. Williams, K. B. Ucer, D.L. Carroll. B. Berzina, L. Trinkler, V. Korsak and R. Krutohvastov, *Photoluminescence of self-trapped exciton in boron nitride nanotubes*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **8**, (2008), p. 1-5. **SCI**
- 3) V. Korsaks, B. Bērziņa, L. Trinklere, *Low temperature 450 nm luminescence of hexagonal boron nitride*, Latvian journal of physics and technical science, **1**, (2011), p. 55-61. **SCI**
- 4) V. Korsaks, B. Bērziņa, L. Trinklere. *Influence of air, oxygen, nitrogen and argon gases on 400 nm luminescence in hexagonal boron nitride*. (Akseptēta). **SCI**

Konferences

1. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, *Luminiscences procesi h-BN nanostrukturās: nanocaurulēs nanoarkās*, 23. Zinātniskās konferences, veltītas LU profesora Ilmāra Vītola 75 gadu atcerei, Rīga, Latvija, 13 -15. Februāris, 2007.
2. V. Korsaks, L. Trinkler, B. Berzina, Richard Williams, Burak Ucer, David Carroll, *Luminescence of multi-Walled BN nanotubes and its raw material*, Functional Materials and Nanotechnologies, Rīga, Latvija, 1-4 Aprīlis, 2008.
3. B. Berzina, L. Trinkler, V. Korsak, R. T. Williams, K. B. Ucer, D. L. Carroll, *Excitonic and defect luminescence in h-BN powder and BN nanotubes*, Excitonic Processes in Condensed Matter, Kyoto, Japāna, 22-27. Jūnijs, 2008.
4. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinklere, D. Jakimovica, *Fononu struktūra luminescences spektriem heksagonāla bora nitrīda pulverim un nanomateriālam*, 25. Zinātniskā konference, veltīta doc. Ludviga Jansona simtgadei, Rīga, Latvija, 11 – 13. Februāris, 2009.
5. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, R. Williams, B. Ucer, D. Carrol, S. Bellucci and M. Piccinini, *Phonon Structure of Luminescence Spectra of Bulk Hexagonal BN and Multi-Walled BN Nanotubes*, Functional Materials and Nanotechnologies, Rīga, Latvija, 31. Marts – 3. Aprīlis, 2009.
6. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, D. Jakimovica, R. Williams, B. Ucer, D. Carrol, S. Bellucci and M. Piccinini, *Phon Structure of Luminescence and IR Absorption of hBN and BN Nanotubes*, Development in Optics and Communications, Rīga, Latvija, 24 – 26. Aprīlis, 2009.

7. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, R. T. Williams, K. B. Ucer, D. L. Carroll, *Luminescence and its possible mechanisms of bulk h-BN powder and BN nanotubes*, 7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, Krakow, Polija, 12 – 17. Jūlijs, 2009.
8. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinklere, *Heksagonālā bora nitrīda luminescence zemo temperatūru rajonā*, 26. Zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 17 – 19. Februāris, 2010.
9. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, *Luminescence of hexagonal boron nitride powder and nanotubes at different temperstures*, Functional Materials and Nanotechnologies, Rīga, Latvija, 16 – 19. Marts, 2010.
10. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, *Lumininescence of hexagonal boron nitride powder and nanotubes at different temperatures and pretreatments*, Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 2 – 6. Jūlijs, 2010.
11. B. Berzina, V. Korsaks, L. Trinkler, *Excitonic processes and defect luminescence in bulk h-BN and multiwalled BN nanotubes*, Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials, Brisben, Austrālija, 11 – 16. Jūlijs, 2010.
12. B. Berzina, V. Korsaks, L. Trinkler, *Native Defect Luminescence of III Group Element Nitrides AlN and hBN - Bulk and Nanosize*, 9th International Conference on Nitride Semiconductors, Glasgow, Lielbritānija, 10 – 15. Jūlijs, 2011.

Pateicības

Īpaša pateicība darba vadītājai Baibai Bērziņai par sniegto informāciju, idejām, atbalstu un rezultātu diskusiju.

Liels paldies kolēģei Laimai Trinklerei par sniegto palīdzību.

Liels paldies Linardam Skujam, Larisai Grigorjevai, Krišjānim Šmitam, Anatolijam Šarakovskim, Kārlim Kundziņam un Aleksandram Kaļinko par sniegto palīdzību darba izstrādes laikā.

Pateicos Eiropas Sociālajam Fondam par sniegto finansiālo atbalstu.



EIROPAS SAVIENĪBA



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ