

PACS numbers: 07.20.Ny, 61.46.-w, 68.37.-d, 78.20.Ci, 78.67.Bf, 81.07.Bc, 81.07.Wx

Структура и оптические свойства наноразмерного нитрида бора, полученного в оптической печи без катализаторов

Л. Л. Сартинская, А. А. Фролов, А. Ф. Андреева, А. М. Касумов,
А. Ю. Коваль, И. В. Урубков*, И. И. Тимофеева, Б. М. Рудь

*Институт проблем материаловедения НАН Украины Украина,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследованы структура, фазовый состав и характер оптического поглощения нитрида бора, полученного в оптической печи повышенной мощности с ксеноновыми источниками излучения в среде азота. Показано, что при данных условиях эксперимента фазовый состав полученного материала представляет собой смесь гексагонального BN, двух тетрагональных фаз с повышенным содержанием бора ($B_{25}N$ и $B_{51,2}N$), а также аморфной фазы. На зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов падающего света в области собственного поглощения наблюдаются три линейных участка, соответствующих ширине запрещенной зоны: 3,0, 3,8 и 4,5 эВ. Особенности спектральной зависимости оптического поглощения можно объяснить поглощением следующими фазами: тетрагональными $B_{51,2}N$ (3,0 эВ) и $B_{25}N$ (3,8 эВ), а также гексагональной BN (4,5 эВ).

Досліджено структуру, фазовий склад і характер оптичного вбирання нитриду бору, одержаного в оптичній печі підвищеної потужності з ксеноновими джерелами випромінення в середовищі азоту. Показано, що за даних умов експерименту фазовий склад одержаного матеріалу є сумішшю гексагонального BN, двох тетрагональних фаз з підвищеним вмістом бору ($B_{51,2}N$ і $B_{25}N$), а також аморфної фази. На залежності квадрата коефіцієнта вбирання від енергії фотонів падаючого світла в області власного вбирання спостерігаються три лінійні ділянки, які відповідають ширині забороненої зони: 3,0, 3,8 і 4,5 еВ. Особливості спектральної залежності оптичного вбирання можна пояснити вбиранням наступними фазами: тетрагональними $B_{51,2}N$ (3,0 еВ) та $B_{25}N$ (3,8 еВ) і гексагональною BN (4,5 еВ).

A structure, phase composition and behaviour of optical absorption of boron nitride produced in the high-power optical furnace with xenon sources of ex-

posure in nitrogen environment are studied. As shown, under the experimental conditions, the phase composition of the obtained material is a mixture of hexagonal BN, two tetragonal phases with the increased boron content ($B_{51,2}N$ and $B_{25}N$), and amorphous phase. There are three linear sections on the dependence of the absorption-coefficient square on photon energy of incident light in the region of absorption band gap. They correspond to band gaps of 3.0, 3.8 and 4.5 eV. The features of spectral dependence of optical absorption can be explained by absorption by corresponding phases: tetragonal $B_{51,2}N$ (3.0 eV), $B_{25}N$ (3.8 eV) and h -BN (4.5 eV).

Ключевые слова: нитрид бора, наноструктуры, ширина запрещенной зоны, структура и фазовый состав, оптическая печь.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Квантовые эффекты в материалах в наноструктурном состоянии приводят к значительному изменению их оптических, электрических и магнитных свойств. Нанотрубки из нитрида бора (BN) представляют особый интерес, поскольку, по расчетам, они являются полупроводниками вне зависимости от диаметра, хиральности и числа стенок. Известно также, что BN нанотрубки проявляют большее сопротивление окислению, чем углеродные при повышенных температурах [1]. Все это положительно отличает их от гетерогенных углеродных нанотрубок и делает идеальные и чистые BN нанотрубки перспективными для использования в оптике и оптоэлектронике. Однако, на практике, наличие дефектов упаковки и примесей может существенно изменить их физические свойства, ограничивая или расширяя области применения [2].

Важным параметром, позволяющим успешно применять нитрид бора, является ширина запрещенной зоны, величина которой меняется в достаточно широких пределах в зависимости от его структурных модификаций, методов синтеза и измерения свойств, а также методов внешних воздействий [3]. Например, по теоретическим расчетам, ширина запрещенной зоны нанотрубок из BN должна соответствовать величине ширины запрещенной зоны гексагонального нитрида бора [4], однако, наличие протяженных дефектов замещения атомов бора на атом азота и наоборот азота на бор в нанотрубках может существенно уменьшить ширину запрещенной зоны [2]. Теоретически также показано, что ширина запрещенной зоны может значительно уменьшаться под воздействием электрического поля, приложенного перпендикулярно к оси нанотрубки, благодаря эффекту Штарка [5] или под воздействием радиальной деформации [6].

Общепринято рассматривать гексагональную, кубическую и вюр-

цитоподобную структурные модификации массивного нитрида бора. Все они являются широкозонными полупроводниками. Наибольшую ширину запрещенной зоны имеет кубический нитрид бора 6,1–6,4 эВ [7]. У вюрцитоподобного нитрида бора, по литературным данным, ширина запрещенной зоны лежит в пределах 4,5–5,5 эВ, а у гексагонального — 4,0–5,8 эВ [7]. Разброс величины запрещенной зоны, по-видимому, обусловлен различием методов получения исследуемых образцов [4, 7–10]. Литературные данные о влиянии методов получения на структуру и свойства нитрида бора в наноструктурном состоянии относительно ограничены, противоречивы и не позволяют сделать однозначные выводы. Таким образом, исследование корреляции между методами получения, структурой нитрида бора и его оптическими свойствами является важной задачей.

Одним из перспективных методов получения нанотрубок из нитрида бора является испарение и осаждение материала при помощи солнечной энергии. Отработку этого метода проводили в лабораторных условиях на оптической печи большой мощности с ксеноновыми источниками излучения [11]. Синтез нанотрубок в такой печи происходит без катализаторов, что позволяет производить химически чистые нанотрубки и контролировать параметры процесса для получения необходимых свойств.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для испарения исходного нитрида бора используется оптическая печь повышенной мощности с тремя искусственными источниками светового излучения, состоящая из трёх эллипсоидных отражателей, в одном из фокусов которых размещены ксеноновые лампы ДКСШРБ-10000 мощностью по 10 кВт, каждая [11]. Три отражателя находятся симметрично относительно оси установки. Вторые фокусы отражателей совмещены в одну фокальную зону, куда помещается обрабатываемый материал. При этом в фокальном пятне диаметром 10 мм при максимальных режимах можно получить концентрированный световой поток энергии мощностью до 2 кВт, с соответствующей средней плотностью $E = 1,4 \cdot 10^4$ кВт/м². Такой режим совпадает с плотностью потока равновесного излучения абсолютно чёрного тела при температуре $T \cong 4000$ К. Плавная регулировка плотности световых потоков в фокальной зоне осуществляется регулировкой силы тока через лампы или изменением угла открытия ламелей радиального затвора.

В качестве исходного материала был взят графитоподобный порошок BN марки СН070802 производства фирмы Chempur, имеющий форму пластинок толщиной порядка 0,1 мкм с максимальным размером до 1 мкм. Образцы из графитоподобного порошка BN изготавливались прессованием в виде штапиков диаметром 20 мм и высотой

15 мм. Камера вместе с образцами размещалась на рабочем столе установки таким образом, чтобы поверхность образца находилась в центре общей (совмещённой) фокальной зоны трёх радиационных излучателей. Испарение материала образца было выполнено при токе через каждую лампу $I = 150$ А, что соответствует плотности потока энергии в фокальной зоне установки $E \cong 0,7 \cdot 10^4$ кВт/м². Камера продувалась газообразным осушенным и очищенным от примеси кислорода азотом. Эксперимент длился 1 ч, давление азота в газовой магистрали поддерживалось на уровне немного выше атмосферного [11, 12]. В процессе эксперимента испаряемый материал осаждался на титановую, кварцевую и кремниевую подложки.

Морфологию поверхности исходных порошков и полученных материалов исследовали на рентгеновском микроанализаторе 'Superprobe 733' (Япония, 'Jeol') [11, 12], фазовый состав — рентгенографически на дифрактометре «Дрон-3.0» в CuK_α -излучении и на универсальном просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-У). Морфология поверхности полученных порошковых покрытий исследовалась также на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с полевой эмиссией «JEOL» (Tokio-Boeki Ltd.).

Для изучения спектральной зависимости оптического поглощения исследуемый материал в виде тонкой пленки был нанесен на подложку из аморфного кварца. Образцы для оптических исследований отличались высокой прозрачностью в видимой области спектра. Исследования проводились на спектрофотометре марки 'Spectord UV-Vis' в интервале длин волн 0,2–0,8 мкм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов на поверхности титановых, кварцевых и кремниевых подложек осаждался порошок нитрид бора, состоящий из равноосных наноразмерных кристаллитов (рис. 1, а), нитевидных образований — нанотрубок или нановоло-

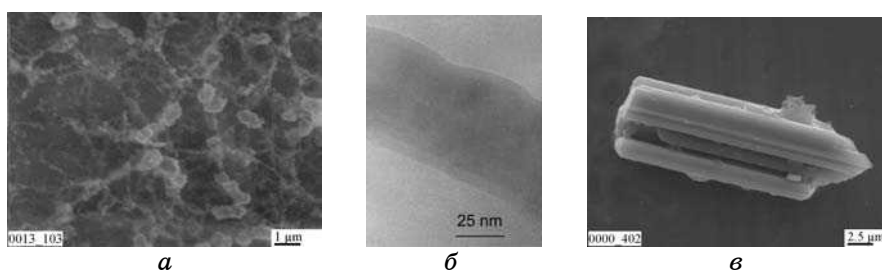


Рис. 1. Морфология осажденного нитрида бора, состоящего из равноосных наноразмерных кристаллитов и нитевидных образований (а), нанотрубок (б), а также отдельных, сравнительно крупных, кристаллитов (в).

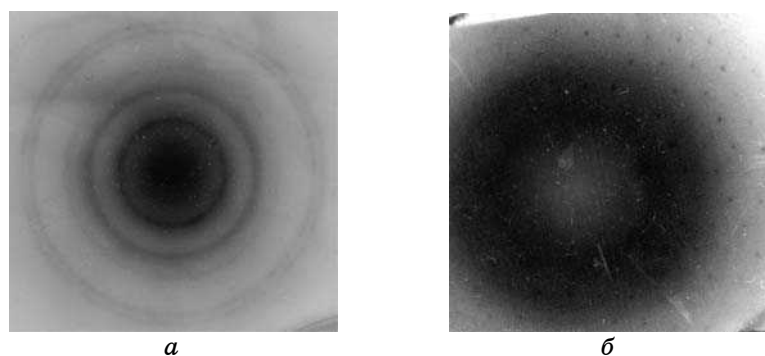


Рис. 2. Фазовый состав порошкового покрытия на поверхности кремниевой пластинки: *a* — нанокристаллический порошок h -BN; *б* — смесь h -BN и тетрагональной фазы с повышенным содержанием бора ($B_{25}N$), а также гало от аморфного нитрида бора.

кон (рис. 1, *б*), а также отдельных сравнительно крупных монокристаллитов (рис. 1, *в*).

По данным рентгенографического и электронно-микроскопического анализов, в осажденном материале присутствуют несколько модификаций нитрида бора — гексагональная фаза, две тетрагональные фазы с повышенным содержанием бора — $B_{25}N$ и $B_{51,2}N$, а также аморфная фаза. Электронограммы от нитевидных образований не получались — возможно, размеры пучка или его мощность не позволяли выделить линии. Электронограмма гексагонального нанокристаллического порошка BN приведена на рис. 2, *a*, а от фаз двух монокристаллов — на рис. 2, *б*. На электронограмме от смеси двух фаз присутствует также гало от аморфного нитрида бора и рефлексы, соответствующие гексагональной и тетрагональной фазам с повышенным содержанием бора — $B_{25}N$, образующими монокристаллиты.

На рисунке 3 представлена зависимость квадрата коэффициента оптического поглощения покрытия из осажденного порошка нитрида бора от энергии фотонов падающего света.

На графике спектральной зависимости квадрата коэффициента поглощения α от энергии фотонов падающего света наблюдаются три прямолинейных участка. Это свидетельствует о том, что в конденсате имеются три фазы, в которых наблюдаются прямые разрешенные переходы между экстремумами валентной зоны и зоны проводимости, находящиеся в одной точке k -пространства. Ширина запрещенной зоны в соответствующих фазах, полученная экстраполяцией линейного участка на зависимости $\alpha^2 = f(h\nu)$ к оси абсцисс, где $h\nu$ — энергия фотонов падающего света, составила соответственно 3,0, 3,8 и 4,5 эВ. Величина 4,5 эВ попадает в интервал значений для ширины запрещенной зоны, приводимых в литературе

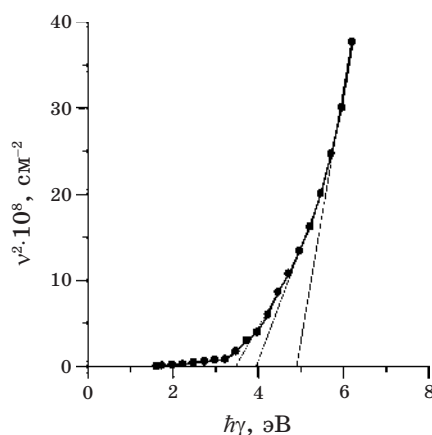


Рис. 3. Зависимость квадрата коэффициента оптического поглощения покрытия из осажденного нитрида бора от энергии фотонов падающего света.

[1] как для массивного BN гексагональной модификации, так и для BN нанотрубок. Линейный участок, соответствующий 3,8 эВ, по-видимому, можно объяснить присутствием тетрагональной фазы $B_{25}N$ с повышенным содержанием бора, а 3,0 эВ — тетрагональной фазы $B_{51,2}N$.

Таким образом, в результате испарения графитоподобного нитрида бора в оптической печи повышенной мощности в потоке азота на поверхности титановой, кварцевой и кремниевой подложек осаждался порошковый материал, состоящий из нитевидных образований — нанотрубок или нановолокон гексагональной структуры, из равноосных наноразмерных кристаллитов h -BN, из отдельных, сравнительно крупных, монокристаллов h -BN и тетрагональной фазы с повышенным содержанием бора ($B_{25}N$), а также из аморфного нитрида бора. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов падающего света в области собственного поглощения выявила три линейных участка, соответствующих ширине запрещенной зоны 3,0, 3,8 и 4,5 эВ. Такую особенность спектральной зависимости оптического поглощения можно объяснить поглощением соответственно следующими фазами: тетрагональными $B_{51,2}N$ (3,0 эВ) и $B_{25}N$ (3,8 эВ), а также гексагональной BN (4,5 эВ).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Chen, J. Zou, S. J. Campbell, and G. Le. Caer, *Appl.Phys. Lett.*, **84**: 2430 (2004).
2. А. Ю. Головачева, П. Н. Дьячков, *Письма в ЖЭТФ*, **82**: № 11: 834 (2005).
3. H. J. Xiang, Z. Y. Chen, and J. Yang, *arXiv:cond-mat/0510412 v1 16 Oct 2005*.
4. J. Wu, Wei-Qiang Han, W. Walukiewicz, J. W. Ager, W. Shan, E. E. Haller,

- and A. Zettl, Paper LBNL-54367 (Lawrence Berkeley National Laboratory: 2004).
5. K. H. Koo, M. S. C. Mazzoni, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **69**: 201401(R) (2004).
 6. Y.-H. Kim, K. J. Chang, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **63**: 205408 (2001).
 7. J. J. Pouch and S. A. Alterovitz, *Synthesis and Properties of Boron Nitride* (Switzerland: Trans Tech Publications Ltd.: 1990).
 8. O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff, and W. E. Buhro, *Chem. Mater.*, **12**: 1808 (2000).
 9. J. Zupan et al, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**: 3097 (1972).
 10. A. A. Frolov, E. R. Andrievskaja, and L. M. Lopato, *Proceedings of the International Conference 'Science for Material in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges' (4–8 November, 2002, Kyiv, Ukraine)*, p. 312.
 11. L. L. Sartinska, A. A. Frolov, A. Yu. Koval', O. M. Danilenko, I. I. Timofeeva, and B. M. Rud', *Materials Chemistry and Physics* (2008) (accepted for publication).
 12. Л. Л. Сартинская, Л. Л. Федоренко, А. А. Фролов, И. И. Тимофеева, Н. М. Юсупов, Б. М. Рудь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 6: 739 (2006).