

PACS numbers: 61.80.Ba, 68.37.Hk, 68.65.-k, 77.84.Bw, 78.67.-n, 81.07.-b, 81.16.-c

Свойства BN-наноструктур, получаемых под воздействием концентрированного светового излучения

Л. Л. Сартинская, Е. В. Войнич, Г. А. Фролов, А. Ю. Коваль,
А. Ф. Андреева, А. М. Касумов, И. И. Тимофеева

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

Выполнено исследование влияния исходного бора на морфологию и структуру получаемого прямым синтезом нитрида бора. Показано, что в пределах экспериментальной камеры ширина запрещённой зоны и фазовый состав получаемых порошков могут существенно меняться в зависимости от расстояния до реакционной зоны. Введение катализатора способствует получению нанодисперсных и пластинчатых структур в зависимости от места осаждения синтезируемого материала.

Виконано дослідження впливу вихідного бору на морфологію і структуру прямо синтезованого нітриду бору. Показано, що в межах експериментальної камери ширина забороненої зони і фазовий склад одержуваних порошків можуть істотно змінюватися залежно від віддалі до реакційної зони. Введення каталізатора сприяє одержанню нанодисперсних і пластинчастих структур залежно від місця осадження синтезованого матеріалу.

The effect of source boron on the morphology and structure of boron nitride fabricated by direct synthesis is demonstrated. As shown, within the experimental chamber, forbidden bandwidth and phase composition of obtained powders may vary substantially, depending on the distance from the reaction zone. Injection of catalyst promotes fabrication of nanodispersed structures and laminated structures, depending on the location of precipitation of the synthesized material.

Ключевые слова: нитрид бора, синтез, оптическая печь, наноструктуры, оптические свойства.

(Получено 9 декабря 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры, благодаря квантовым эффектам, коренным образом меняют свои оптические, электрические и магнитные свойства. Предполагается, что наноструктурный нитрид бора (BN) с большой величиной ширины запрещённой зоны, должен проявить перспективные электронные, оптические и магнитные свойства, которые очень важны для оптоэлектронных устройств, таких как лазеры, фотодиоды и фототранзисторы [1–3].

Широкозонные нитридные материалы и их соединения интенсивно исследуются в различных странах для использования в высокоскоростных оптико-электронных приборах, работающих в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах электромагнитного спектра. Растущий спрос на коротковолновые (в ультрафиолетовом диапазоне) устройства для хранения информации, для охраны окружающей среды, а также медицинской помощи стимулирует поиск материалов с шириной запрещённой зоны выше, чем у GaN. Одним из таких широкозонных материалов является гексагональный нитрид бора [4].

Недавний всплеск в исследовании графена стимулировал интерес к изучению различных двумерных (2D) наноматериалов. 2D-нитридборные (BN) наноструктуры являются изоэлектрическими аналогами графеновых структур и проявляют очень похожие структурные характеристики, а также, физические свойства, за исключением большой ширины запрещённой зоны. Аналогично графену, двухатомные В–N-пары в монослое *h*-BN упакованы в виде сотовой структуры с sp^2 -гибридизированной ковалентной связью, отличающейся ионностью своих связей. Соединение *h*-BN обладает отличными механическими и термическими свойствами, а также, высокой химической стабильностью. В отличие от полуметаллического графена, *h*-BN широкозонный полупроводник, что делает перспективным его использование в качестве электроизолирующей подложки для графеновой электроники, из-за атомной плоскостности *h*-BN и отсутствия ловушек заряда на *h*-BN поверхности [5].

Первопринципные расчёты продемонстрировали эффект укладки гексагональных базальных слоёв на структуру и электронные свойства *h*-BN. Смешанная укладка в реальных кристаллах *h*-BN является результатом внутренних дефектов упаковки. Таким образом, наблюдаемое в экспериментах большое разнообразие расстояний между слоями структур в различных порошках BN можно объяснить дефектами упаковки. Существование субстабильной структуры и соответствующих внутренних дефектов упаковки в реальном *h*-BN объясняет разнообразие природы запрещённой зоны и большие вариации наблюдаемых значений запрещённой зоной *h*-BN [6].

Спектроскопия потерь энергии электронов обнаружила N-обогащённые слои в *h*-BN с соотношением B/N = 0,75 и 0,85. При выполнении анализа с *угловым разрешением рентгеновского* поглощения вблизи пороговой структуры N-обогащённых наноструктур было выполнено сравнение с *h*-BN микрокристаллами. В результате показано, что обогащение азотом, может существенно уменьшить ширину запрещённой зоны наноструктур по сравнению с таковой для *h*-BN микрокристаллов [7].

Влияние собственных дефектов на электронную структуру нитридных нанотрубок исследовали также методом линеаризованных присоединённых цилиндрических волн. Были рассмотрены нанотрубки с протяжёнными дефектами, возникшими в результате замены атома азота атомом бора и, наоборот, в BN с концентрацией примесей от 1,5 до 5%. Присутствие таких дефектов существенно влияет на зонную структуру нитридных нанотрубок. Группа дефектов (B, N), сформированных в запрещённой зоне, резко уменьшают её ширину. Наличие примесей также влияет на валентную зону. Эти эффекты могут быть обнаружены экспериментально, например, оптической и фотоэлектронной спектроскопией [8].

Фотолюминесцентный и оптический спектры поглощения многостенных VN нанотрубок были исследованы при комнатной температуре для сравнения с коммерческим порошком гексагонального BN. Ширина запрещённой зоны многостенных VN составляла 5,75 эВ, что было чуть меньше, чем у *h*-BN порошка (5,82 эВ) [9].

Таким образом, представляет интерес исследовать влияние морфологии и структуры исходных порошков бора, условий синтеза и присутствия катализаторов на структуру, морфологию и оптические свойства порошкового материала, полученного путём прямого синтеза в потоке азота.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных использовались два вида порошков бора (рис. 1). Исходные порошки мелкодисперсного аморфного бора были равноосными с диаметром частиц $\leq 0,05$ мкм (рис. 1, а), в отличие от крупнодисперсного бора с диаметром частиц $\leq 0,1$ мкм (рис. 1, б).

Для процесса формирования VN порошков использовалась кварцевая камера (рис. 2, а). Нагрев поверхности исходной таблетки из компактированного порошка бора выполнялся в печи высокой интенсивности оптической энергии в потоке азота. Камера была расположена в центре одновременного воздействия трёх излучателей. Синтез VN был выполнен в оптической печи с ксеноновыми источниками света в потоке азота при плотности энергии в фокальной зоне установки $\cong 0,7 \times 10^4$ кВт/м², что соответствует $\cong 1400$ К (рис. 2, б). Время эксперимента — 30 мин [10, 11]. Для исследований ис-

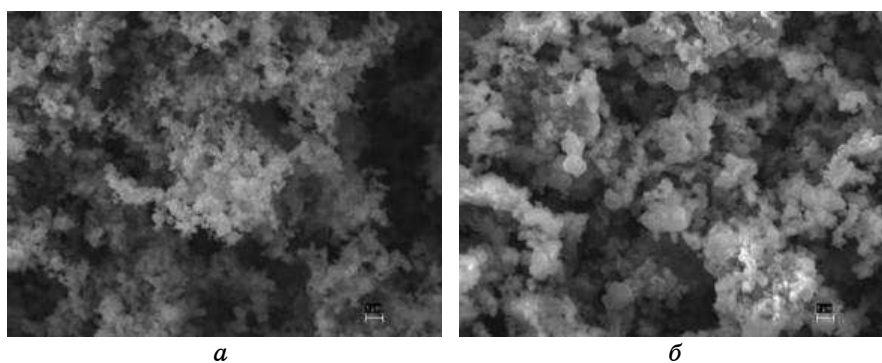


Рис. 1. Исходные порошки бора с размером зерна: *a* — $\leq 0,05$ мкм; *б* — $\leq 0,1$ мкм.

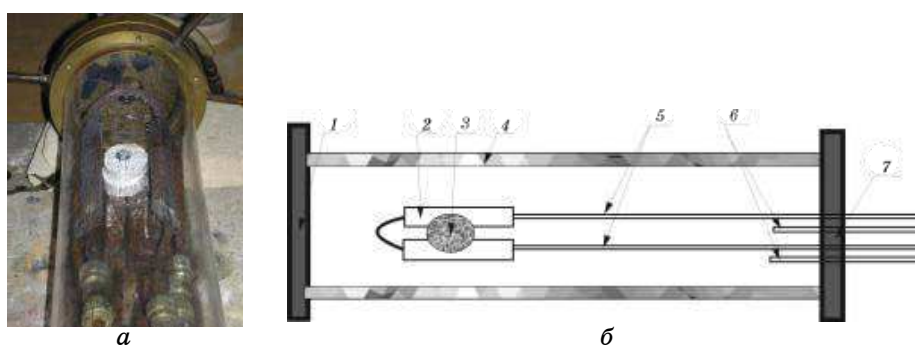


Рис. 2. Кварцевая камера для процесса синтеза порошков BN (*a*) и её эскиз, где: *1* — левый водоохлаждаемый фланец; *2* — медные водоохлаждаемые экраны; *3* — исходная таблетка из компактированного порошка бора, расположенная в центре реакционной зоны; *4* — кварцевая поверхность камеры; *5* — медные трубки для подвода воды; *6* — медные трубки для ввода и вывода азота; *7* — правый водоохлаждаемый фланец. Получаемый порошковый материал собирался последовательно в *2, 3, 4, 1* и *7* точках камеры.

пользовались порошки, осаждённые на медные водоохлаждаемые экраны рядом с реакционной зоной, на верхней части кварцевой поверхности камеры вблизи реакционной зоны и на торцах камеры. Полученные порошки рассматривались на оптическом и сканирующем электронном микроскопе (SEM).

Информация о структуре дополнялась данными рентгенофазового и структурного анализа (дифрактометр 'DRON-3.0', излучение CuK_α). Материал, взятый из различных областей камеры (рис. 2, б), осаждался на кварцевые подложки в виде тонкой плёнки. Изучение спектральной зависимости оптической абсорбции выполнялось на

спектрофотометре 'Specord UV-Vis'.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При прямом синтезе BN из исходного мелкодисперсного порошка

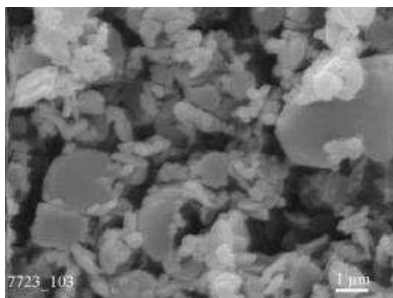


Рис. 3. SEM-изображение порошка BN, полученного без катализатора из мелкодисперсного аморфного бора в оптической печи в потоке азота.

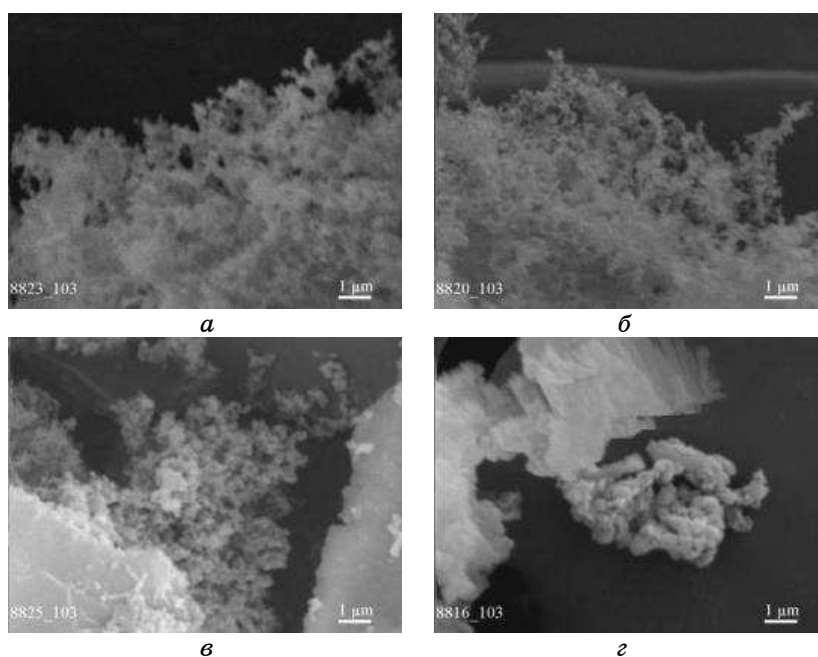


Рис. 4. SEM-изображение порошка BN, сформированного в присутствии катализатора NiSO_4 из исходного бора с размером зёрен $\leq 0,1$ мкм в оптической печи в потоке азота. Материал был получен в 4, 1, 7 и 3 точках камеры, соответственно (рис. 2).

аморфного бора с диаметром частиц $\leq 0,05$ мкм в оптической печи в потоке азота формируются крупнодисперсные, равноосные или пластинчатые частицы со средним размером зерна $\cong 0,5$ мкм (рис. 3).

Введение NiSO_4 в качестве катализатора в исходный бор с размером зёрен $\leq 0,1$ мкм приводит к образованию ВН порошкового материала с размерами, значительно меньшими, чем исходный порошок. В результате формируются частицы, размеры и морфология которых, определяются местоположением по отношению к реакционной зоне (рис. 4).

Если в центральной области на кварцевой поверхности камеры возле реакционной зоны (рис. 2, точка 4) и на ближайшем левом водоохлаждаемом фланце (рис. 2, точка 1) формируются только наноструктуры и нановолокна с размерами $\leq 0,01$ мкм (рис. 4 а, б), то на правом водоохлаждаемом фланце (рис. 2, точка 7) образуются как наноструктуры, так и крупные пластинчатые частицы (рис. 4, в). Непосредственно в реакционной зоне на поверхности таблетки формируются равноосные наноструктуры с размерами $\leq 0,05$ мкм и большее количество крупных пластинчатых частиц (рис. 4, г).

Было исследовано оптическое поглощение полученного порошкового материала, взятого из четырёх точек камеры (рис. 2). Для исследований порошок осаждался на кварцевой подложке в виде тонкой плёнки.

Плёнки отличались высокой прозрачностью в видимой области

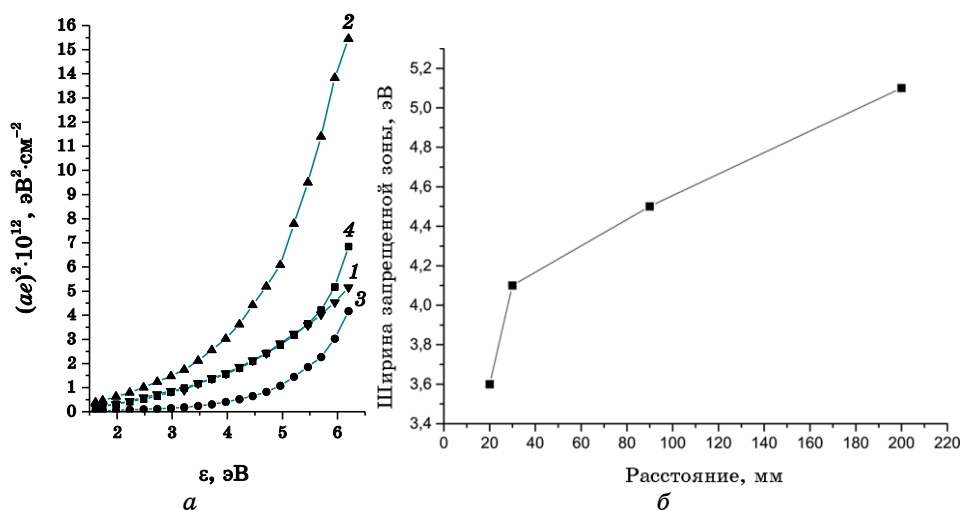


Рис. 5. а — спектральная зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов падающего света для осаждённого порошка, взятого в 2 (1), 4 (2), 1 (3) и 7 (4) точках камеры соответственно (рис. 2); б — зависимость ширины запрещённой зоны от расстояния до реакционной зоны.

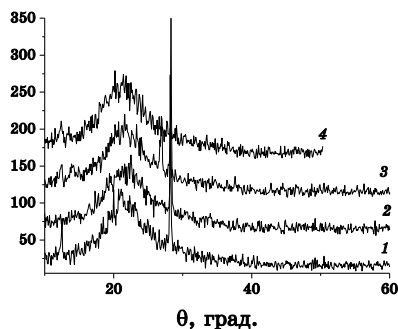


Рис. 6. Распределение фаз в зависимости от расстояния от реакционной зоны для порошка, взятого в 2 (1), 4 (2), 1 (3) и 7 (4) точках камеры, соответственно (рис. 2).

спектра. Графики зависимости квадрата коэффициента оптического поглощения от энергии фотонов падающего света для осаждённого порошка, взятого в каждой точке камеры, демонстрируют значительные их отличия (рис. 5, а). Вне зависимости от величины квадрата коэффициента оптического поглощения, имеется стойкая тенденция к увеличению определяемой ширины запрещённой зоны с удалением от реакционной зоны (рис. 5, б). График зависимости от величины квадрата коэффициента оптического поглощения для материала, взятого во второй точке камеры (рис. 2) демонстрирует наличие двух линейных участков, что может свидетельствовать о наличии двух кристаллических фаз, имеющих различную ширину запрещённой зоны.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают закономерность изменения ширины запрещённой зоны с удалением от реакционной зоны. Вблизи реакционной зоны на медных экранах и на поверхности кварцевой камеры оседают порошки, содержащие кристаллические фазы V_2O_3 , а также V_2O , образующийся в результате нагрева V_2O_3 с бором. Это вызвано тем, что благодаря постоянному нагреву, образующиеся порошки постоянно окисляются кислородом, присутствующим в технически чистом азоте.

Порошок, осаждённый на дальнем торце камеры, является более аморфным, поскольку не успевает кристаллизироваться и окислиться благодаря большим градиентам температуры и потоку азота, выносящего его из реакционной зоны. Наличием дополнительных оксидных кристаллических фаз можно объяснить понижение ширины запрещённой зоны.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, прямым синтезом бора в азоте можно получить

крупнодисперсный порошок нитрида бора вне зависимости от размеров исходного порошка. Для контроля ширины запрещённой зоны получаемых порошков необходимо контролировать расстояние от реакционной зоны. С увеличением расстояния от реакционной зоны уменьшается количество оксидных фаз и увеличивается количество аморфной фазы, что способствует увеличению ширины запрещённой зоны. Введение катализатора приводит к получению пластинчатого, а также равноосного порошка, а осаждение вблизи реакционной зоны способствует формированию нанодисперсного порошка.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. Oku, K. Hiraga, and T. Matsuda, *Materials Transactions*, **49**, No. 11: 2461 (2008).
2. T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, and I. Narita, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**: 597 (2001).
3. T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara, and K. Suganuma, *Mater. Sci. Eng. B*, **74**: 206 (2000).
4. Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi, *Science*, **317**, No. 5840: 932 (2007).
5. C. R. Dean, *Nature Nanotechnology*, **5**: 722 (2010).
6. L. Liu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Phys. Rev. B*, **68**: 104102 (2003).
7. H. Choi, S. Y. Bae, W. S. Jang, J. Park, H. J. Song, and H.-J. Shin, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, No. 15: 7007 (2005).
8. A. Yu. Golovacheva and P. N. D'yachkov, *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noy i Teoreticheskoy Fiziki*, **82**, No. 11: 834 (2005) (in Russian).
9. H. Chen, Y. Chen, Ch. Pui Li, H. Zhang, J. S. Williams, Y. Liu, Z. Liu, and S. P. Ringer, *Advanced Materials*, **19**: 1845 (2007).
10. L. L. Sartinska, A. A. Frolov, A. Yu. Koval', N. A. Danilenko, I. I. Timofeeva, and B. M. Rud', *Materials Chemistry and Physics*, **109**: 20 (2008).
11. A. A. Frolov, L. L. Sartinska, A. Yu. Koval', and N. A. Danilenko, *Nanomaterialy*, **2**, No. 4: 115 (2008) (in Russian).