

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Valdis Korsaks

LUMINISCENCES PROCESI DAŽĀDI STRUKTURĒTOS
BORA NITRĪDA MATERIĀLOS

Promocijas darbs

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, 2012

© Latvijas Universitāte, 2012



EIROPAS SAVIENĪBA



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Satura rādītājs

Anotācija	4
Abstract	6
1. Ievads	8
1.1. Darba aktualitāte un motivācija.....	8
1.2. Darba uzdevumi un mērķi	9
1.3. Darba zinātniskā novitāte	9
1.4. Autora ieguldījums.....	10
2. Darbā izmantotie apzīmējumi	12
3. Literatūras apskats.....	13
3.1. BN uzbūve un enerģētiskā struktūra	13
3.1.1. Heksagonālais bora nitrīds (hBN).....	13
3.1.2. hBN sintēze, raksturīgās īpašības un pielietojums	14
3.1.3. Heksagonālā bora nitrīda nanocaurules (BNNTs).....	15
3.1.4. BN nanocauruļu sintēze, raksturīgās īpašības un pielietojumi	16
3.1.5. hBN enerģētiskā struktūra	18
3.1.6. Defekti.....	19
3.1.7. Eksitoni	20
3.2. BN spektrālais raksturojums	22
3.2.1. Eksitonu luminiscence.....	22
3.2.2. BN defektu luminiscence	24
3.2.3. hBN un BNNTs fononu spektri.....	28
4. Pētāmie paraugi.....	31
4.1. Makromateriāli	31
4.2. Nanomateriāli	31
5. Eksperimentālās metodes un iekārtas.....	33
5.1. Fotoluminiscences un ierosmes spektru mērīšanas iekārtas.....	33
5.2. Optiski stimulētās luminiscences mērīšana	34
5.3. Termoluminiscences līkņu mērīšana	35
5.4. Infrasarkanās absorbcijas spektru mērīšana	35
5.5. Rentgenstaru fluorescences spektru mērīšanas iekārta.....	35
5.6. Rentgenstaru difrakcijas spektru mērīšanas iekārta	35
5.7. Luminiscences dzišanas laiku mērīšanas iekārtas	36
6. Eksperimentālie rezultāti.....	37

6.1.	Paraugu fāzes un sastāva raksturojums	37
6.1.1.	Rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumi	37
6.1.2.	Rentgenstaru fluorescences (XRF) mērījumi	38
6.2.	Fotoluminiscences (PL) un fotoluminiscences ierosmes (PLE) spektri hBN makromateriālam un nanomateriālam pie 300 K temperatūras.....	41
6.3.	Fotoluminiscences un fotoluminiscences ierosmes spektri hBN makromateriālam un BNNTs nanomateriālam pie zemām temperatūrām.	47
6.4.	hBN un BNNTs PL spektru atkarība no temperatūras	51
6.5.	Luminiscences dzišanas laika mērījumi	54
6.6.	Optiski stimulētās luminiscences (OSL) spektri	57
6.7.	Termoluminiscences (TL) līknes hBN un BNNTs materiāliem.....	58
6.8.	hBN un BNNTs infrasarkanās (IR) absorbcijas spektri pie dažādām temperatūrām ..	59
6.9.	Apkārtējo gāzu ietekme uz hBN un BNNTs luminiscenci.....	61
7.	Rezultātu analīze	64
7.1.	Dabīgie defekti hBN un BNNTs	64
7.2.	Dabīgo defektu luminiscence hBN un BNNTs	65
7.3.	320 nm luminiscence.....	67
7.4.	400 nm luminiscence.....	72
7.5.	PL joslas 500 nm rajonā.....	77
8.	Secinājumi.....	78
9.	Aizstāvamās tēzes	80
10.	Izmantotā literatūra	81
11.	Publikācijas	91
12.	Konferences.....	92
13.	Pateicības.....	94

Anotācija

Heksagonālais bora nitrīds (hBN) ir viens no perspektīviem pusvadītājiem jaunu gaismas avotu un lāzermateriālu izveidei, ko galvenokārt nosaka materiāla spektrālās īpašības. Bez tam šīs īpašības var atšķirties materiāla makro izmēra un nanostrukturētām formām. Līdz šim dažādos pētniecības centros ir plaši pētīti hBN pamatvielā notiekoši spektrālie procesi (eksitonu procesi), ko raksturo UV luminiscence, kas atbilst spektra rajonam ap 200 nm. Turpretī defektu radītā luminiscence ir daudz mazāk pētīta.

Saskaņā ar augstāk minēto promocijas darbam tika izvēlēts sekojošs uzdevums – pētīt un salīdzināt dabīgo defektu spektrālās īpašības hBN makro materiālam (pulverim) un daudzsienu nanocaurulēm (BNNTs), lai atklātu luminiscences centrus, izzinātu luminiscences mehānismus un procesus, salīdzinātu tos makro un nano materiālos un izvērtētu materiālu iespējamo pielietojumu.

Tika lietotas spektrālās metodes un pētīti: i) fotoluminiscences (PL) spektri plašā temperatūru rajonā (8 K - 300 K); ii) PL ierosmes spektri (PLE); iii) luminiscences kinētika; iv) optiski stimulētā (OSL) un termiski stimulētā (TL) luminiscences; v) infrasarkanās gaismas absorbcija. Tika pētīti atšķirīgas izcelsmes divi hBN un divi BNNTs materiāli.

Pētījumi parādīja, ka PL spektri, ko rada dabīgie defekti, visos pētītajos materiālos ir līdzīgi. Galvenās luminiscences joslas atrodas pie 320 nm, 400 nm. Dažādos paraugos minēto joslu intensitāšu attiecības atšķiras. 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. Tika atrasts, ka 320 nm un 400 nm PL un PLE joslām ir novērojama sīkstruktūra. Veiktie IR absorbcijas pētījumi parādīja, ka šo sīkstruktūru rada optiskie fononi (LO un TO). Minētās luminiscences joslas ir novērojamas arī tad, ja paraugus apstaro ar gaismu, kas rada pamatvielas ierosinājumus - eksitonus. Tas ļauj secināt, ka BN materiālā eksitoni savu enerģiju atdod 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. 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, iii) 320 nm luminiscences signāls nav novērojams OSL spektros. Tomēr nelielu daļu 320 nm luminiscences veido arī rekombinācijas procesi. Par to liecina nelielas lēnās komponentes klātbūtne luminiscences dzišanas impulsā un 320 nm luminiscences signāla esamība TL līknēs.

Galveno 400 nm luminiscences daļu veido rekombinācijas procesi, kas savukārt liecina, ka luminiscences procesā ir iesaistīti vairāki, iespējams, tuvu novietoti punktveida defekti. 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, norāda, 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.

Esošie dati neļauj identificēt defektus, kas ir atbildīgi par 320 nm un 400 nm luminiscencēm.

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.

Abstract

Hexagonal boron nitride (hBN) is one of prospective semiconductors for new enhanced light sources and laser materials mainly due to its spectral properties. These spectral properties can distinguish for macro size and nano size forms of material. Up to now efforts of many research centers were focused on the spectral processes taking place in host lattice of hBN (exciton processes), characterized by UV luminescence in the spectral range around 200 nm. In the same time defect induced luminescence has been studied to a smaller extent.

In this context the following aim of the doctoral thesis was layed: to study and compare spectral properties of native defects in hBN macro material (powder) and multiwall nanotubes (BNNTs), in order to find out luminescence centers, to elucidate luminescence processes and mechanisms, to compare their manifestation in macro and nano materials and to estimate potential application of the material.

Optical spectral methods were used to study: i) photoluminescence spectra (PL) in wide temperature range (8 K- 300 K); ii) photoluminescence excitation spectra (PLE); iii) luminescence kinetics; iv) optically stimulated luminescence (OSL) and thermoluminescence (TL) luminescence; v) infrared light absorption. The samples under investigation were two hBN and two BNNTs materials of different origin.

The studies have shown that PL spectra caused by intrinsic defects are similar in all the studied materials. The main luminescence bands are located at 320 nm, 400 nm. Relation of luminescence bands intensities is different in different samples. These observations allow concluding that the same native defects, which are generated in BN crystal lattice during synthesis process, are characteristic both for macromaterial and nanomaterial, they are not affected by material size scale. It was found that 320 nm and 400 nm PL band as well as PLE bands have fine structure. The fulfilled IR absorption studies have shown that the fine structure is caused by optical phonons (LO and TO). The mentioned luminescence bands are observed also if the samples are irradiated with light, which excites host lattice generating excitons. It allows concluding that in BN excitons transfer their energy to defects, exciting them and causing luminescence.

The fulfilled spectral measurements allow determining of luminescence mechanism for 320 nm and 400 nm bands in hBN and BNNTs. The main contribution to 320 nm luminescence is maid by intracenter processes, when light absorption and emission occurs in one and the same impurity atom, and absorption is followed by

emission. It is confirmed by the following facts: i) Luminescence band and its excitation band are very close and partially overlap, ii) luminescence decay pulse comprises mainly the fast component, which is characteristic for intracenter processes, iii) 320 nm luminescence band is not observed in the OSL spectra. Yet still a small contribution to 320 nm luminescence is made by recombination processes. It is confirmed by presence of small slow component in the luminescence decay pulse and presence of 320 nm luminescence signal in TL curves.

The main contribution to 400 nm luminescence is made by recombination processes, this fact indicates that several, probably neighbouring point defects are involved in the process. The presence of recombination luminescence is testified by the following facts: i) luminescence decay pulse comprises both fast and slow components; among them the slow component typical for recombination process is dominant. This slow component can not be approximated by a single exponent, which, in turn, confirms that several electron/trap centers take part in the recombination process; ii) 400 nm luminescence is observed in OSL spectra and TL curves. A part of 400 nm luminescence is due to intracenter processes, it is confirmed by presence of the fast component in the luminescence decay pulse.

The present facts do not allow identification of defect centers responsible for 320 nm and 400 nm luminescence.

400 nm luminescence intensity's dependence on oxygen concentration in the ambient atmosphere, observed for hBN and BNNTs, as well as repeatability of measurements allows proposing of this material for application as oxygen sensor.

1. Ievads

Promocijas darbs ir veltīts perspektīva platzonu materiāla - heksagonālā 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 ar uzlabotām īpašībām, 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 grafiits – oglekļa paveids. Pagājušā gadsimta beigās tika atklāts, ka ir iespējams sintezēt grafiita nanostruktūras, 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 viensieniņu un daudzsienu nanocaurules (SWCNs un MWCNs) un grafiens. 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 grafiitam līdzīgas īpašības piemīt arī heksagonālam bora nitrīdam (hBN). Šim materiālam, tāpat kā grafiitam, 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 Van der Vālsa spēkiem. Bez tam ir iespējams sintezēt arī bora nitrīda nanomateriālus, no kuriem lielākās pielietojumu iespējas ir viensieniņu 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 (MWBNNTs) spektrālās īpašības, lai

- izsekotu gaismas radītus procesus paraugos;
- atklātu paraugā esošos dabīgos luminiscējošos defektus un attiecīgos luminiscences mehānismus;
- izzinātu enerģijas atdevi defektiem no ierosinātas pamatvielas;
- izzinātu gaismas radītu enerģijas uzkrāšanos materiālā;
- izzinātu kā/vai augstāk minētie procesi mainās vielas izmēriem samazinoties – vielai pārejot no makroizmēriem uz nanoizmēriem;
- 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 dabīgu defektu izraisītus luminiscences procesus, kuri norisinās ar gaismu apstarotā BN materiālā – gan makroizmēra polikristāliskos graudos gan arī daudzsieniņu BN nanocaurulēs (BNNTs), kā arī salīdzināt šos procesus abos minētos materiāla veidos.

- a) Ir izpētīta 320 nm luminiscence, kas ir novērojama gan hBN graudos gan arī BN nanocaurulēs, lietojot kompleksas 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. Tie ļauj noteikt 320 nm luminiscences mehānismu – tā ir iekšcentra luminiscence, kur optiskais ierosinājums un tam sekojošā emisija notiek vienā un tai pašā atomā/jonā. 320 nm luminiscenci izraisa arī enerģijas atdeve 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. Diemžēl ne literatūrā zināmie dati ne arī veiktie mūsu pētījumi neļauj precīzi identificēt atomu, kas veido luminiscences centru. Saskaņā ar literatūras datiem varētu pieņemt, ka tas varētu būt C atoms hBN kristāliskajā režģī.

- b) 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 pārsvarā 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 atdeve 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 kādi defekti tieši veido rekombinācijas luminiscences centru. Pieņēmuma veidā šos defektus varētu saistīt ar skābekļa atomiem un pamatvielas vakancēm.
- c) Pirmo reizi ir konstatēts, ka 320 nm un 400 nm defektu luminiscence ir novērojama gan hBN gan arī BNNTs un tās īpašības neietekmē materiāla izmēri.
- d) Tiek piedāvāts jauns hBN pielietojums, izveidojot sensoru, kas ļautu noteikt skābekļa koncentrāciju gāzu maisījumos.

1.4. Autora ieguldījums

- a. Autors ir veicis lielu darbu, pašos pamatos pārbūvējot un modernizējot divas iekārtas luminiscences un tās ierosmes spektru mērīšanai. Jau esošajās iekārtās tika nomainītas luminiscenci reģistrējošās sistēmas, izveidoti jauni elektroniskie un mehāniskie bloki, izstrādātas eksperimenta vadības programmas. Iekārtas tika

pielāgotas mērījumiem pie zemām temperatūrām un pētījumiem, kur paraugs atrodas dažādu gāzu vidēs.

- b. Lielāko daļu 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 Nīcas Antropolis Universitātē) kopā ar tur strādājošiem speciālistiem.
- c. Pētījumu analīze ir veikta, kopā ar kolēģiem apspriežot iegūtos rezultātus, ziņojot par tiem semināros un vietējās un starptautiskās konferencēs.

2. Darbā izmantotie apzīmējumi

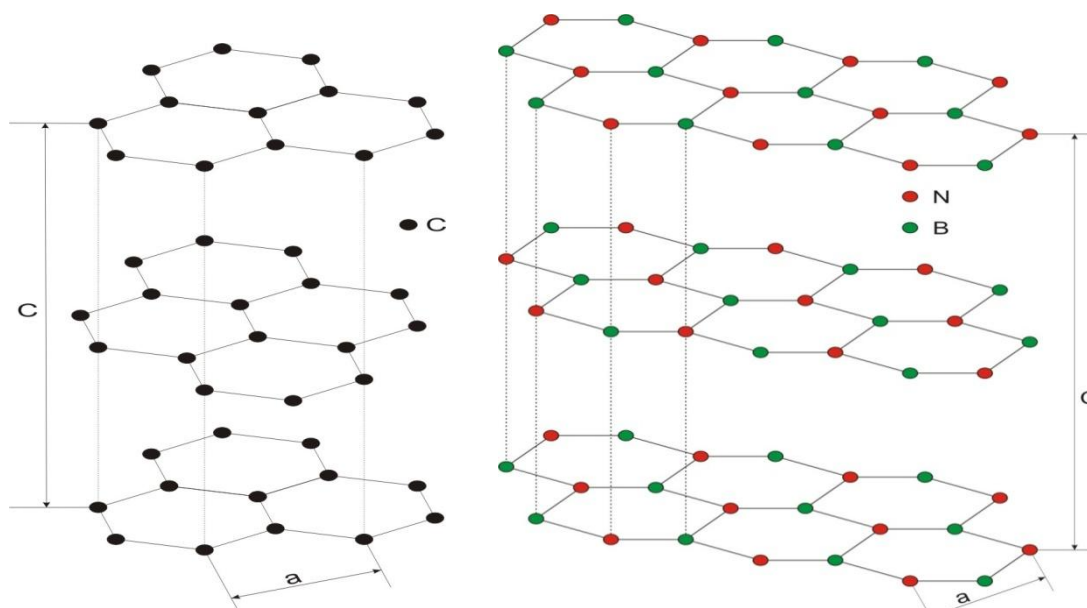
BN -	bora nitrīds
hBN -	heksagonālais bora nitrīds
wBN -	vurcīta bora nitrīds
cBN -	kubiskais bora nitrīds
rBN -	romboedriskais bora nitrīds
tBN -	bora nitrīda turbostatiskā fāze
BNNTs -	heksagonālā bora nitrīda nanocaurules
PL -	fotoluminiscence
PLE -	fotoluminiscences ierosmes spektri
OSL -	optiski stimulētā luminiscence
TL -	termoluminiscence
CL-	katodluminiscence
E_g -	aizliegtās zonas enerģija
UV -	ultravioletais
IR-	infra sarkanais
BC_3 -	bora oglekļa savienojums
BC_2N -	bora oglekļa nitrīds
CN -	oglekļa nitrīds
LNT -	šķidrā slāpekļa temperatūra
RG -	redzamā gaisma
XRD -	Rentgena staru difrakcija
XRF -	Rentgena staru fluorescences
LO -	gareniskie optiskie fononi
TO -	šķērseniskie optiskie fononi
ZO -	ārpus plaknes optiskās svārstības

3. Literatūras apskats

3.1. BN uzbūve un enerģētiskā struktūra

3.1.1. Heksagonālais bora nitrīds (hBN)

Bora nitrīdu (BN) veido III grupas elements bors (B) un V grupas elements slāpekļis (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. 3.1.1).



3.1.1 att. Kristāliskā režģa struktūra grafītam (pa kreisi) un hBN (pa labi) [2].

BN var iegūt, izmantojot dažādas sintēzes metodes. Pirmo reizi BN savienojumu sintezēja 1842. gadā [3], bet tā struktūra nebija zināma un tas nebija stabils. Tikai pēc vairākiem gadu desmitiem tika sintezēts stabils hBN pulveris. Atkarībā no sintēzes temperatūras un spiediena var iegūt dažādu struktūru BN materiālus. Grafīta un hBN struktūras ir ļoti līdzīgas. Salīdzinot abu materiālu struktūras, ir redzams, ka režģa parametri a un c tām ir tikai nedaudz atšķirīgi. Grafītam $a = 2,456 \text{ \AA}$, $c = 6,696 \text{ \AA}$ un hBN $a = 2,504 \text{ \AA}$, $c = 6,661 \text{ \AA}$. Grafīts un hBN veidojas no vairākām paralēli novietotām plaknēm. Katru plakni grafītam veido sešstūri, kur katrs sešstūris sastāv no 6 oglekļa atomiem. Bet hBN plakni veido sešstūri, kur katrā sešstūrī ir trīs bora un trīs slāpekļa atomi. B un N ir atšķirīgi ķīmiskie elementi ar atšķirīgu ķīmisko dabu. B un N veidošie sešstūri blakus plaknēs ir novietoti tā, ka zem augšējā plaknē esošā B apakšējā plaknē atrodas N (skatīt 3.1.1 att.). Savukārt grafītam blakus esošās plaknes ir nedaudz nobīdītas un sešstūru novietojums sakrīt tikai katrā otrajā plaknē. Grafītam un

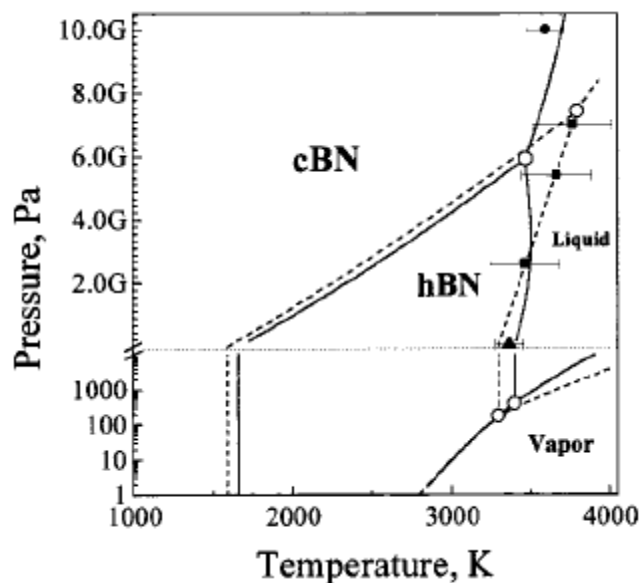
hBN starp plaknēm darbojas Van der Vālsa spēki. Vienā plaknē esošos B un N atomus saista spēcīga kovalentā saite un attālums starp tiem ir 1,44 Å (sp^2 hibridizācija). Starpplakņu attālums hBN ir $c/2 = 3,33$ Å. hBN kristālu malās paliek brīvas atomu saites, kuras var piesaistīt kādu citu atomu vai, apvienojoties ar blakus esošo plakņu saitēm, veidot nanoarkas (viensieniņas un daudzieniņas) [4, 5]. hBN materiālā kovalentām saitēm ir polāra daba. Grafīta tipa slāņu struktūra ir raksturīga arī citiem savienojumiem: BC_3 , BC_2N un CN.

Citām BN struktūrām (cBN, wBN) īpašības būtiski atšķiras no hBN novērotajām. Piemēram, cietība cBN un wBN ir pielīdzināma dimantam (Mohe skalā 10), un cBN ir augsts ķīmiskais inertums. Lai iegūtu kādu no šīm struktūrām, ir nepieciešama augsta temperatūra un sintēzes procesā ir jānodrošina lieli spiedieni.

3.1.2. hBN sintēze, raksturīgās īpašības un pielietojums

hBN materiāls polikristālisku pulveru veidā tiek sintezēts ar vairākām metodēm, kuras ir aprakstītas darbos [6, 7, 8, 9]. Pirmie hBN monokristāli tika sintezēti 1983. gadā. To izmēri bija ļoti mazi, taču jau 2004. gadā Watanabe u.c. [10] sintezēja pirmos monokristālus, kuru izmēri bija apmēram 0,5 x 0,5 mm. Attīstot materiālu sintēzes tehnoloģijas, ir iespējams kontrolēt sintēzes procesa tīrību (daļēji izvairīties no piemaisījumiem paraugā), kas būtiski ietekmē attiecīgā materiāla optiskās īpašības. Jau 2007. gadā Watanabe u.c. sintezēja augstas tīrības hBN un cBN monokristālus, kur oglekļa un skābekļa koncentrācijas bija mazākas nekā 10^{18} atoms/cm³, kas būtiski uzlaboja to optiskās īpašības [11].

Pētāmais hBN materiāls ir pusvadītājs ar mazu dielektriskās konstantes ϵ vērtību, kura ir atkarīga no mērīšanas virziena attiecībā pret c kristalogrāfisko asi ($\epsilon_{\parallel} = 2,53$ un $\epsilon_{\perp} = 4,4$) [12]. Materiālam ir augsta kušanas temperatūra virs 2000 °C [13]. Detalizēta BN fāzu diagramma ir redzama 3.1.2 attēlā.



3.1.2 att. BN fāzu diagramma atkarībā no spiediena un temperatūras [13].

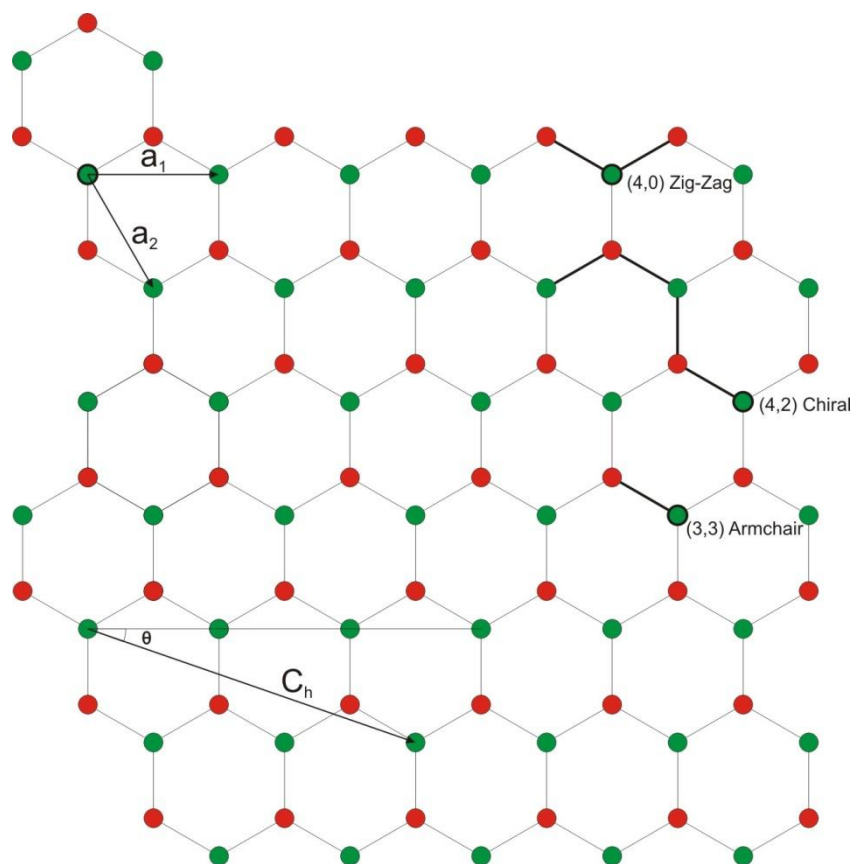
hBN raksturo augsts stiepes modulis (20 - 35 GPa) un tā cietība ir 1-2 Mohe skalā [14].

hBN ir sekojoši pielietojumi. Pateicoties hBN slāņainajai struktūrai, tas tiek pielietots kā lubrikants plašā temperatūru rajonā. hBN tiek lietots arī optoelektronikā un UV gaismas emiteros un lāzermateriālos (Watanabe u.c. darbi [10]).

3.1.3. Heksagonālā bora nitrīda nanocaurules (BNNTs)

Heksagonālā bora nitrīda nanocaurules pirmo reizi tika sintezētas 1995. gadā [15]. Tās ir līdzīgas oglekļa nanocaurulēm. BNNTs tiek sintezētas, sarullējot vienu vai vairākus hBN slāņus un veidojot attiecīgi viensieniņas vai daudzsieniņu nanocaurules. Nanocaurules ir ar dažādu diametru un garumu. Tās var veidoties gan ar noslēgtiem, gan ar vaļējiem galiem. Katrai nanocaurulei ir tai raksturīgais savērpums, kuru raksturo savērpuma vektors C_h un leņķis θ . Leņķis θ veidojas starp savērpuma vektoru un elementārās šūnas vektoriem \mathbf{a}_1 un \mathbf{a}_2 (sk. att. 3.1.3). Atkarībā no leņķa θ var nodefinēt trīs dažāda savērpuma veida nanocaurules (att. 3.1.3).

- 1) Zig-Zag nanocaurules, leņķis $\theta=0^\circ$
- 2) Armchair nanocaurules, leņķis $\theta=30^\circ$
- 3) Chiral nanocaurules, leņķis $0^\circ < \theta < 30^\circ$



3.1.3 att. Heksagonālā bora nitrīda nanocauruļu veidošanās princips atkarībā no savērpuma leņķa θ .

Nanocauruli raksturo sekojoši parametri: garums, diametrs un savērpuma leņķis. Savērpuma vektoru apraksta formula $C_h = na_1 + ma_2$, kur n un m ir savērpuma indeksi. Tie ļauj noteikt vai nanocaurule ir Zig-Zag ($n,0$), Armchair (n, n) vai Chiral (n, m), kur $n \neq m$ un $n, m \neq 0$. Zinot n, m lielumus, var izteikt nanocaurules diametru d : $d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$, kur $\theta = \arctan\left(\frac{3m}{2n+m}\right)$, un a ir attālums starp diviem blakus esošiem atomiem vienā heksagona šūnā $1,44 \text{ \AA}$.

3.1.4. BN nanocauruļu sintēze, raksturīgās īpašības un pielietojumi

Šobrīd hBN nanocaurules ir iespējams sintezēt ar vairākām metodēm jebkurā no iepriekš minētajiem savērpumu veidiem. Šīs metodes ir līdzīgas oglekļa nanocauruļu sintēzes metodēm.

Izšķir sintēzes metodes pie augstām temperatūrām ($> 2000 \text{ C}^0$) - *loka izlādes metode* [15], *augstas temperatūras katalīzes metode*, kuras tika izmantotas, lai sintezētu darbā pētītos BNNTs. Nanocaurules ir iespējams sintezēt ar *plazmas iztvaicēšanas metodi* [16], *lāzera ablācijas metodi* [17]. Ir pazīstamas zemo temperatūru ($300 -$

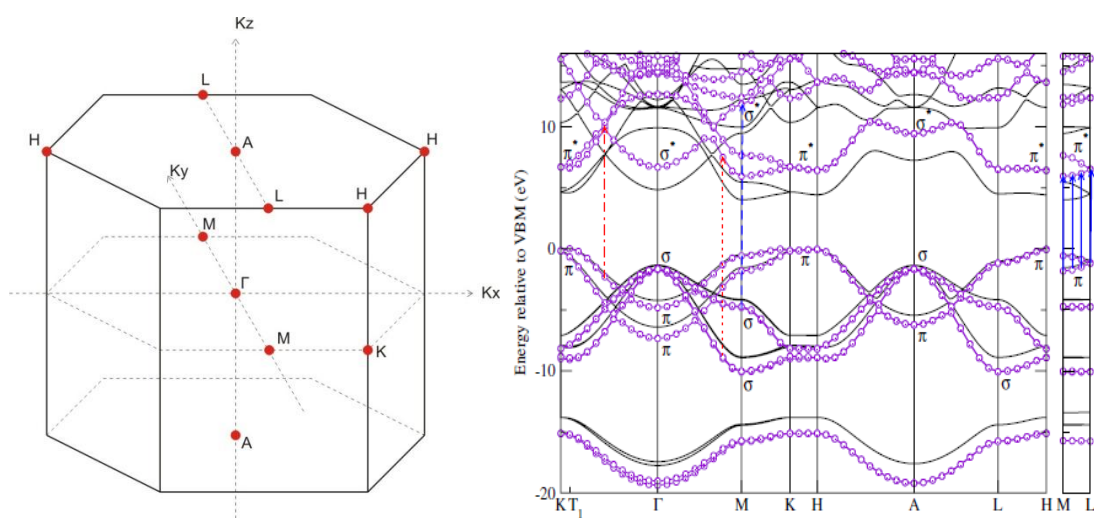
2000 C⁰) sintēzes metodes – *ķīmisko tvaiku nogulsnešanas, pirolīzes, mehāniskās malšanas metode* [18, 19].

hBN nanocauruļu īpašības tiek salīdzinātas ar oglekļa nanocauruļu īpašībām, jo to struktūras ir līdzīgas [20]. BNNTs un CNTs ir platzonas pusvadītāji. Dažāda savērpuma BNNTs nanocaurulēm aizliegtās zonas platums paliek nemainīgs. CNTs var būt metāliskas vai pusvadītājas atkarībā no savērpuma veida [21, 22]. BNNTs un CNTs ir ķīmiski un termiski izturīgas. BNNTs ir elastīgākas un noturīgākas pret oksidāciju salīdzinājumā ar CNTs [23, 24, 25].

No pielietojuma viedokļa BNNTs var tikt izmantotas polimēru kompozītos, stiklos un keramikā, gāzu absorbcijā, elektriskos nano izolatoros un ultravioletās gaismas lāzeros un diodēs.

3.1.5. hBN enerģētiskā struktūra

hBN un BNNTs optiskās īpašības ir atkarīgas no materiāla enerģētiskās struktūras un defektiem materiālā. Optiskās īpašības var pētīt, pielietojot dažādas spektraskopijas metodes – optisko absorbciju, luminiscences pētījumus, Ramana spektraskopiju, infrasarkanu staru (IR) spektraskopiju u.c. Izmantojot luminiscences pētījumus un optisko absorbciju, var novērot pārejas starp elektroniskajiem līmeņiem luminiscences centros. Šos procesus shematiski ir viegli aplūkot, izmantojot zonu shēmu. Vispirms aplūkosim hBN enerģētisko struktūru. Ilgus gadus pētniekiem bija dažādas domas par hBN aizliegtās zonas platumu (E_g). Dažādu pētnieku darbos E_g vērtība svārstījās no 3.2 eV līdz 5.97 eV, jo bija grūti sintezēt augstas kvalitātes hBN kristālus. Patieso E_g vērtību ļāva noteikt Watanabes u.c. eksperimentālie darbi [10, 26] (eksitonu luminiscence) un Arnaud u.c. teorētiskie darbi [12]. Saskaņā ar teorētiskajiem aprēķiniem hBN ir netiešās zonas materiāls [12, 27, 28].



3.1.5 att. Kreisajā pusē ir attēlota Briljuena zona hBN. Labajā pusē ir attēlotas hBN enerģētiskās zonas, aprēķinātas lietojot DFT-LDA metodi (melnā līnija) un GW metodi (violetā līnija) [12].

Attēlā 3.1.5 ir redzams Briljuena zonas modelis (pa kreisi) un hBN enerģijas zonu shēma (pa labi).

BNNTs nanocauruļu aizliegtās zonas platumu ir ap 6 eV un nav atkarīgs no savērpuma veida, sienu skaita un nanocauruļu rādiusa [21, 29]. Ļoti maza rādiusa nanocaurulēm, kuru diametrs ir mazāks par 15 Å, aizliegtās zonas platumu samazina nanocaurules izliekums [30, 31, 32]. Nanocaurulēm E_g mainās, ja tajās pastiprināti tiek ievadīts oglekļa piemaisījums [33].

3.1.6. Defekti

Kristāliskā režģa struktūra ideālam hBN redzama attēlā 3.1.1, bet reālā kristāliskā režģī ir traucējumi – *defekti*. Defektus var iedalīt vairākās grupās:

- 1) Punktveida defekti
- 2) Lineārie defekti
- 3) Nobīdes struktūras
- 4) Dislokācijas

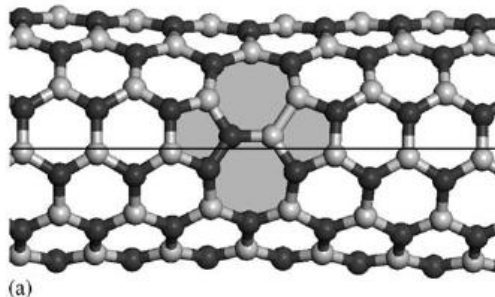
hBN makromateriālā ir zināmi vairāku veidu punktveida defekti. Tie ir pamatvielas atomu vakances (V_B , V_N , V_{3B+N} [34]), aizvietošanas defekti, kur bora atomu hBN režģī aizvieto slāpekļa atoms un otrādi, veidojot B_N un N_B [35], starpmezglu defekti i_N un i_B u.c. Šajā makromateriālā var rasties arī F-centram līdzīgi defekti, kas sastāv no 3 bora atomiem un slāpekļa vakances ar piesaistītu elektronu – $3B+V_N+e^-$ [36, 37, 38].

Piemaisījumu defektus hBN var iedalīt divās grupās:

- 1) Dabīgie piemaisījumi (defekti), kuri ievietojas materiālā tā sintēzes procesa gaitā. Tie ir O; C; Si u.c..
- 2) Speciāli radītie piemaisījumi: Eu, Ce, Ge, Mn u.c. [36, 39]. Tie visi veido savus līmeņus pamatvielas aizliegtajā enerģijas zonā un raksturojas ar savām spektrālajām īpašībām.

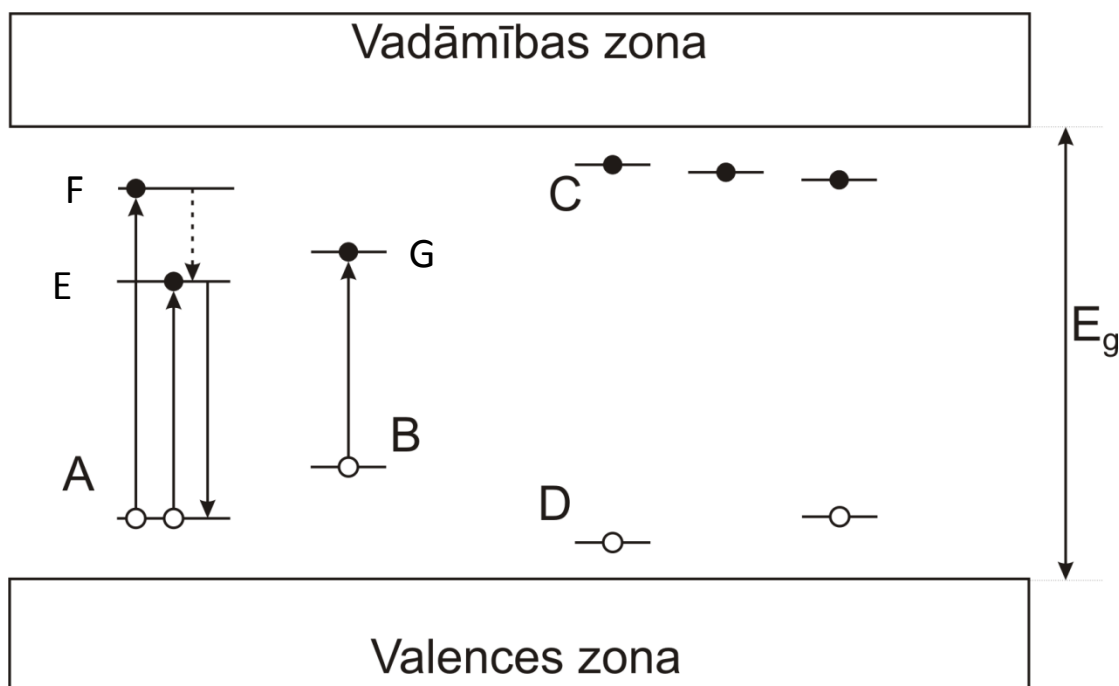
hBN materiālā var veidoties defekti, kurus raksturo izjaukta sešstūra šūna („Stone-Wales” defekti) (att. 3.1.6.1). Rezultātā atomu skaits šādā šūnā ir 5 (mazākums) vai 7, 8 (vairākums).

Minētie defekti ir raksturīgi arī BNNTs. [35, 40].



3.1.6.1 att. Izjauktu pamatšūnu defekts BNNTs [40].

Defektu enerģiju līmeņus uzskatāmi var attēlot enerģiju zonu shēmā.

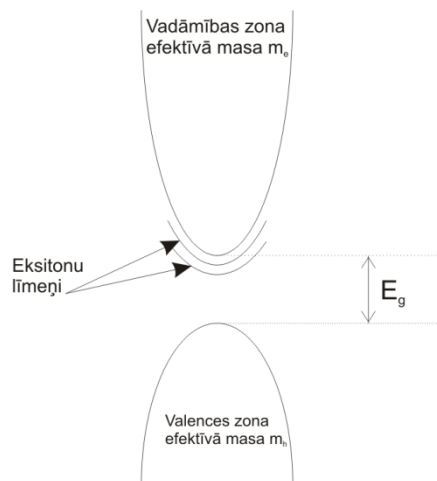


3.1.6.2 att. Zonu shēma un dažādu defektu līmeņu shematisks novietojums aizliegtajā zonā.

3.1.6.2 attēlā ir redzamas pamatmateriāla valences un vadāmības zonas. Aizliegtajā zonā (E_g) atrodas defektu/piemaisījumu enerģijas līmeņi. Attēlā ir redzami divi atšķirīgi defekti ar tiem raksturīgiem pamatlīmeņiem (A, B). Bez tam katru defektu raksturo atbilstošie ierosinātie stāvokļi ar saviem enerģijas līmeņiem (G, E, F). Aizliegtajā zonā veidojas arī donoru līmeņi C (elektronu ķērājcentri) un akceptoru līmeņi D (caurumu ķērājcentri).

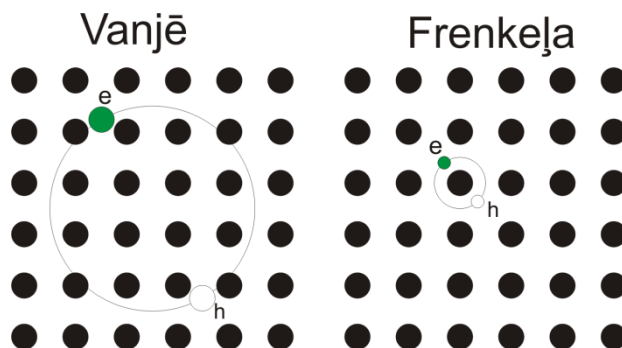
3.1.7. Eksitoni

Eksitons ir kristāliskā režģa ierosināts elektronisks stāvoklis, kuru veido saistīts elektrona-cauruma pāris, starp kuriem darbojas Kulona mijiedarbība. Šādus elektronu-cauruma pārus raksturo enerģija, kas ir mazāka par aizliegtās zonas platumu E_g . Tātad eksitoniem aizliegtajā zonā veidojas savi enerģijas līmeņi (sk. att. 3.1.7.1). Eksitons var pārvietoties pa kristālisko režģi, pārnesot enerģiju, kuru tas var atdot defektiem, režģa svārstībām vai izstarot fotonu. Eksitons-kvazidaļiņa nepārnes lādiņu, jo tas ir elektriski neitrāls, kustīgs kristāla ierosināts stāvoklis. Eksitoni var veidoties jebkurā pusvadītāja kristālā (hBN, GaN u.c.). Eksitoni var veidot kompleksus – bieksitonu u.c.. Eksitonu iedala Frenkeļa tipa eksitonos (maza rādiusa eksitoni) un Vanjē tipa eksitonos (liela rādiusa eksitoni). Eksitona mijiedarbības rādiusu nosaka režģa atomārā un elektroniskā struktūra. hBN ir Frenkeļa tipa eksitoni.



3.1.7.1 att. Valences un vadāmības zonu shematisks attēlojums k telpā. [41].

- 1) Vanjē eksitons (skatīt attālu 3.1.7.2) ir liela rādiusa eksitons, kur elektrona un cauruma attālums var sniegties līdz vairākiem stapatomu attālumiem. Tas var brīvi pārvietoties kristāliskā režģī. Vanjē eksitoni parasti novērojami kristālos ar lielu dielektrisko konstanti, un to saites enerģija ir robežās ap 0,01 eV. Eksitonu sauc par brīviem, kamēr tie var brīvi pārvietoties kristāliskajā režģī. Ja tie lokalizējas pie kāda defekta, tad rodas saistītie eksitoni, kuru enerģija ir mazāka kā brīvam eksitonam.



3.1.7.2 att. Vanjē un Frenkeļa tipa eksitoni.

- 2) Frenkeļa eksitons ir maza rādiusa eksitons - ierosinājums nepārsniedz viena kristāliskā režģa mezgla izmērus. Tie var brīvi pārvietoties kristāliskajā režģī. Tāpat kā Vanjē eksitoni, arī Frenkeļa eksitoni var lokalizēties pie kristāliskā režģa defektiem (saistītie eksitoni), atdot savu enerģiju defektiem, tos ierosinot, vai sabrukt radot fononus. Frenkeļa eksitoni parasti ir novērojami kristālos ar mazu dielektrisko konstanti un to saites enerģija ir robežās no 0,1 līdz vairākiem eV.

3.2. BN spektrālais raksturojums

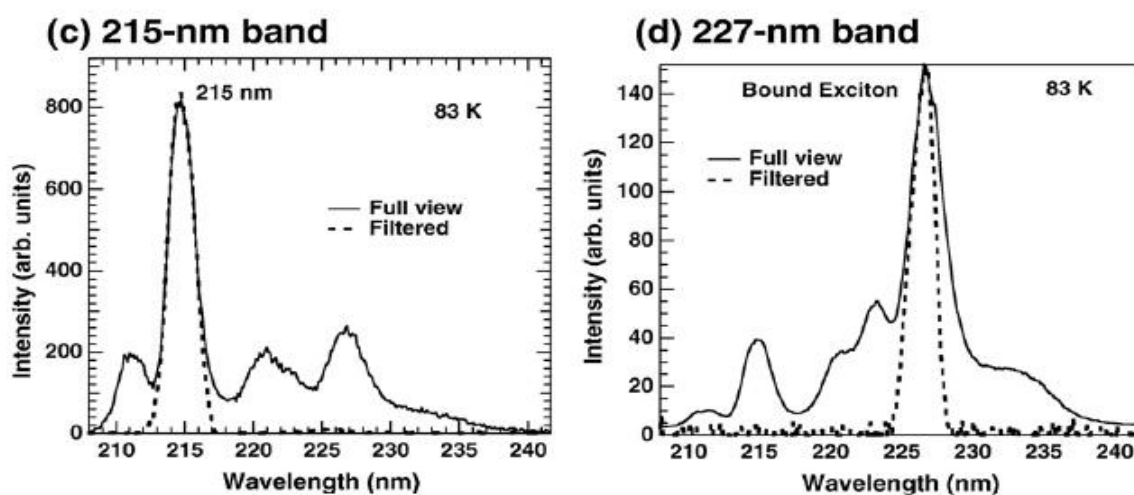
BN materiālu (makromateriāli un nanomateriāli) spektrālo īpašību raksturojums sniedz plašu informāciju par materiālā esošiem defektiem, kas veido luminiscences centrus, un pašiem luminiscences procesiem. Luminiscenci BN rada gan eksitoni, gan arī dabīgie un mākslīgie defekti. Galvenos hBN luminiscences pētījumus ir veikušas pētnieku grupas Japānā, Francijā, Austrālijā, ASV u.c. Pie šīs tēmas jau ilgu laiku strādā pētnieku grupa LU CFI Latvijā.

Patreiz visvairāk pētīta ir eksitonu luminiscence bora nitrīdā. Dažādu defektu un piemaisījumu radītā luminiscence šajā materiālā ir mazāk pētīta.

3.2.1. Eksitonu luminiscence

a) Eksitonu luminiscence hBN

Daudzos darbos ir pētīta hBN makromateriālu fotoluminiscence un katodluminiscence [42, 43, 44, 45, 46, 47]. hBN monokristālos ir novērota spēcīga ultravioletā luminiscence 215 nm rajonā, kura tiek saistīta ar brīvo eksitonu luminiscenci [11, 48, 49, 50, 51]. K. Watanabes u.c. darbos hBN monokristālos kopā ar 215 nm brīvo eksitonu luminiscenci novēro arī saistīto eksitonu luminiscenci. Saistīto eksitonu luminiscences josla atrodas pie 227 nm (sk. att. 3.2.1.1). Ir pētīti abu luminiscenču dzīves laiki. Brīviem eksitoniem tas ir 9 ps, bet saistītiem eksitoniem - 2,9 ns [11, 52].

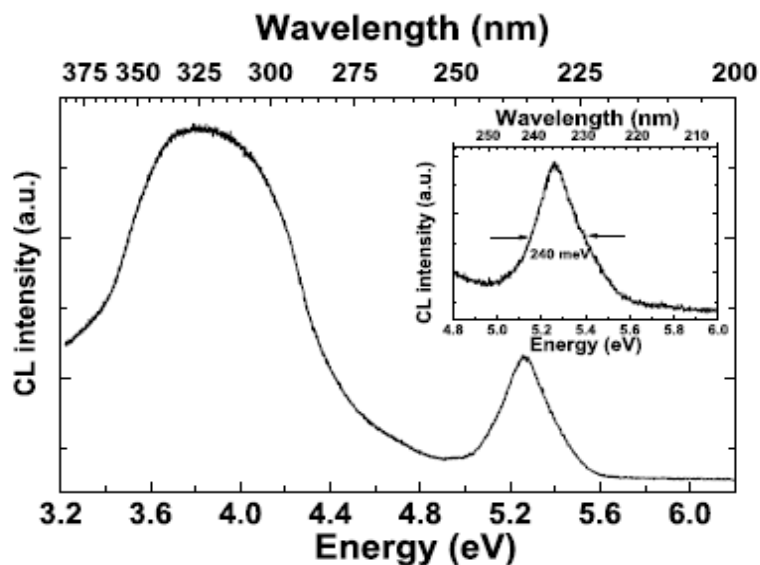


3.2.1.1 att. Brīvo eksitonu luminiscences spektrs (pa kreisi) un saistīto eksitonu luminiscences spektrs (pa labi) pie 83 K temperatūras [52].

Šo luminiscenci saista ar Frenkeļa tipa eksitoniem, kuru saites enerģija ir $\sim 0,7$ eV [12, 28].

b) Eksitonu luminiscence BNNTs

Apskatīsim BNNTs spektrālās īpašības, kuras ir saistītas ar eksitonu procesiem. 3.2.1.2. attēlā ir redzams katodluminiscences spektrs bambusa tipa daudzsienu bora nitrīda nanocaurulēm ar diametru ap 50 nm, kur luminiscenci pie 5.27 eV saista ar brīviem eksitoniem un luminiscenci pie 3.8 eV ar defektu spīdēšanu [53].



3.2.1.2 att. BNNTs katodluminiscences spektri pie 5 K temperatūras [53].

Salīdzinot nanomateriālā novēroto eksitonu luminiscenci pie 5,27 eV ar hBN makromateriālā novērotajām eksitonu joslām pie 5,77 eV un 5,46 eV, var secināt, ka nanomateriālā tā atbilst saistīto eksitonu luminiscencei. Turpretī pētījumu autori Jaffrennou u.c. šo 5,27 eV eksitonu luminiscenci, kura ir nobīdīta par 500 meV attiecībā pret brīvo eksitonu luminiscenci pie 5,77 eV (sarkanā nobīde), saista ar brīviem eksitoniem, kur luminiscences nobīdi rada caurulīšu ģeometrija [53].

Eksitonu procesi tiek arī teorētiski pētīti bora nitrīda nanocaurulēm atkarībā no cauruļu diametra un rezultāti tiek salīdzināti ar hBN. Ir novērots, ka eksitonu absorbcijas joslu novietojumus nemainās hBN un BNNTs materiālos. Tomēr nanocaurulēm (2,2 un 6,0) ar ļoti maziem diametriem mazākiem par 1,5 nm ir novērota absorbcijas joslu maksimumu atkarība no diametra. To apstiprina arī pētījumi par aizliegtās zonas platumu, kur novērots E_g samazinājums ļoti maza diametra nanocaurulēm. To saista ar nanocauruļu izliekuma efektiem [30, 54].

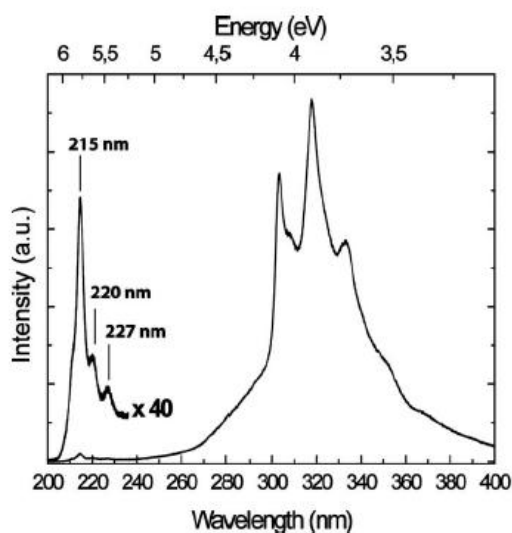
Oku u.c. savos darbos [55] salīdzina teorētiskos aprēķinus ar eksperimentāliem rezultātiem, iegūtiem pētot absorbcijas joslas pie 4.8 eV un $\sim 3,4$ eV, kuras saista ar zona-zona pārejām un defektu absorbciju. Šo pieņēmumu gribas apšaubīt, jo zinot, ka

BNNTs aizliegtās zonas platums ir ~ 6 eV, var novērtēt, ka 4,8 eV josla varētu atbilst saistīto eksitonu joslai vai defektu absorbcijas joslai. 3,4 eV joslas izcelsmi darba autori saista ar skābekļa un ūdeņraža piemaisījumiem, kas liekas ticami.

3.2.2. BN defektu luminiscence

a) hBN defektu luminiscence

Bez jau iepriekš apskatītajām eksitonu luminiscences joslām, hBN ir novērotas vairākas joslas 320 nm rajonā, kuras tiek saistītas ar piemaisījumu luminiscenci (oglekļa vai skābekļa piemaisījumi, sk. att. 3.2.2.1) [11, 56].



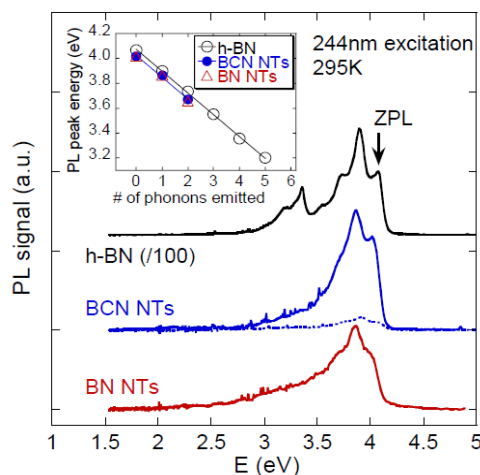
3.2.2.1 att. hBN katodluminiscences spektri pie 100 K temperatūras [56].

Detalizētāk apskatot luminiscences spektru 300 - 350 nm rajonā, tajā ir redzamas vairākas apakš joslas pie 305 nm, 318 nm, 332 nm, kur attālumi starp atsevišķām blakus joslām ir $\sim 0,17$ eV [57, 58]. Salikto luminiscences joslu rada defekti, bet to struktūra nav skaidra.

Iespējamie hBN esošie defekti tika pētīti jau tālajā 1975. gadā, izmantojot EPR metodi [36, 37, 38]. Tika aplūkoti dažādi iespējamie defektu veidi, tādi kā C piemaisījums, kas veido noteiktu enerģijas līmeni aizliegtajā zonā pie 4,1 eV, kā arī seklī ķērājcentri ar enerģijas līmeņiem 0,1 eV dziļumā zem vadāmības zonas. Citu autoru darbos [59] tiek pētītas slāpekļa vakances un piedāvāti to iespējamie enerģētiskie līmeņi. hBN materiālā tiek novērots F centram līdzīgs defekts [36, 37, 38]. T. Taniguchi un K. Watanabe, veicot eksperimentu hBN materiālam ar dažādu skābekļa un oglekļa piemaisījumu koncentrācijām, novēroja, ka 320 nm luminiscences intensitāte ievērojami pieaug palielinoties O un C koncentrācijām [11]. Pētnieku grupas, kuras novēro 320 nm

luminiscenci, parasti saista šo joslu ar C vai O piemaisījumiem, kaut arī tieša apstiprinājuma šim pieņēmumam nav.

Bez jau iepriekš minētās platās 320 nm PL joslas hBN tiek novērotas arī citas PL joslas, kuras ir aprakstītas darbos [58, 60, 61, 62, 63, 64]. Attēlā 3.2.2.2 redzami PL spektri gan hBN, gan arī BNNTs materiālam, kur tiek novērotas jau iepriekš minētās PL joslas pie 320 nm. Šajos spektros novēro PL joslas pie 380 nm, bet tās nav identificētas un saistītas ar kādu konkrēta defekta veidu.



3.2.2.2 att. Fotoluminiscences spektrs hBN un BNNTs materiāliem ierosinot ar 244 nm pie 295 K [58].

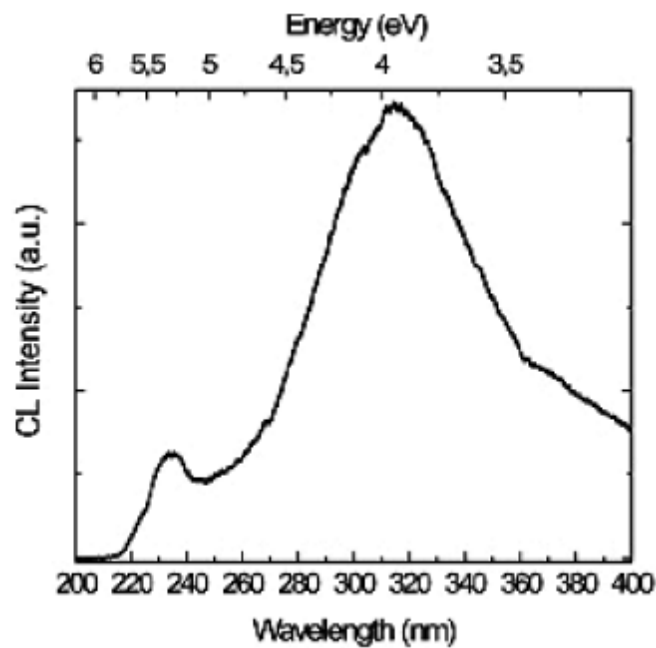
Tiek pētīta piemaisījumu luminiscence hBN, aktivētiem ar retzemju elementiem, kur PL joslas redzamā spektra daļā pie 560 nm, 470 nm un 410 nm tiek saistītas ar Eu, Ce, un Ge piemaisījumiem. [41].

Citu fāzu bora nitrīda paraugiem, tādiem kā tBN un mBN, tiek novērotas luminiscences joslas ap 340 nm [65, 66].

b) BNNTs defektu luminiscence

Bora nitrīda nanocauruļu luminiscences teorētiskajos un eksperimentālajos pētījumos atsevišķi tiek izdalītas viensieniņu un daudzsieniņu nanocaurules. Iegūtās īpašības tiek salīdzinātas ar hBN makromateriāla īpašībām. Pašas hBN nanocaurules var būt atšķirīgas. Tām ir iespējami dažādi savērpuma veidi, un tās var būt ar noslēgtiem galiem un vaļējiem galiem [67, 68, 69].

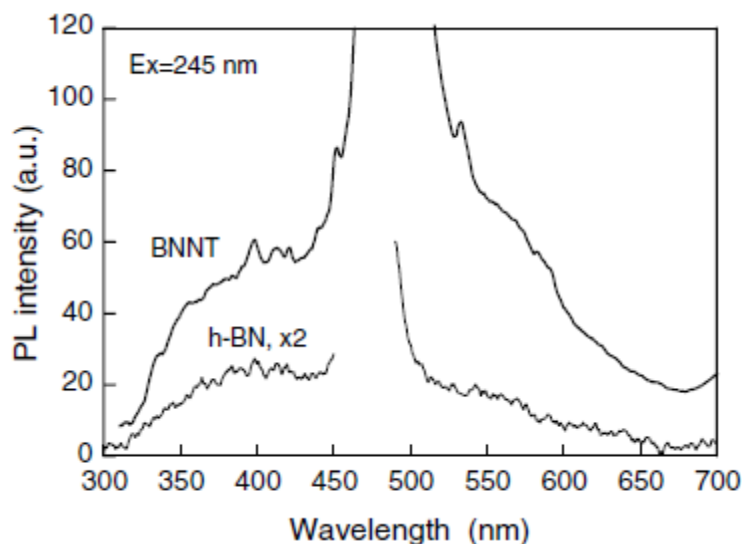
Attēlā 3.2.2.3 ir redzams katodluminiscences spektrs BNNTs daudzsieniņu nanocaurulēm, kuru diametrs ir 75 nm.



3.2.2.3 att. Katodluminiscences spektrs BNNTs nanocaurulēm pie 100 K [70].

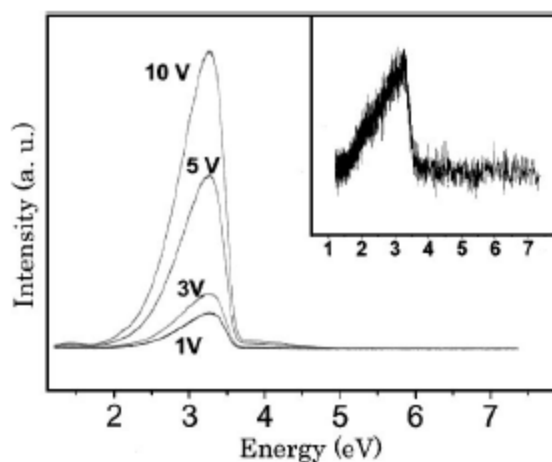
Šajā spektrā ir redzamas tās pašas luminiscences joslas kā hBN luminiscences spektros [58, 70]. Arī nanomateriālā 320 nm luminiscences joslu, tāpat kā hBN, saista ar C vai O piemaisījumiem.

Hua Chen u.c. ziņo par PL joslām (att. 3.2.2.4) ap 400 nm BNNTs (100 nm) materiālā. Šīs joslas netiek identificētas, bet materiāls tiek piedāvāts redzamās gaismas emiteriem, jo luminiscences intensitāte ir daudz spēcīgāka nekā hBN [71].



3.2.2.4 att. Fotoluminiscences spektri hBN un BNNTs materiāliem, tos ierosinot ar 245 nm gaismu [71].

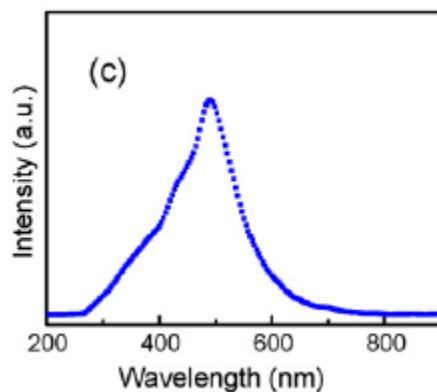
Savukārt Chunyi Zhi u.c. ziņo par katodluminiscences pētījumiem BNNTs nanocaurulēm, kuras tiek sintezētas izmantojot „carbon-free” metodi [72]. Spektros tiek novērotas platas joslas pie 3,3 eV (att. 3.2.2.5).



3.2.2.5 att. BNNTs CL spektri pie dažādiem paātrinošiem spriegumiem. Iespraudums ir CL spektrs vienai BNNT nanocaurulei [72].

Šī luminiscence tiek saistīta ar nanomateriālā esošām B vai N vakancēm. Bet CL spektros netiek novērota fononu radīta sīkstruktūra, kas tiek skaidrots ar paaugstinātu temperatūru CL eksperimentā [72].

Bora nitrīda nanomateriālu luminiscence tiek pētīta, ievadot materiālā dažāda veida retzemju piemaisījumus. 3.2.2.6 attēlā ir redzams katodluminiscences spektrs BNNTs materiālam ar Eu piemaisījumu, kas rada luminiscences joslu ap 500 nm.



3.2.2.6 att. BNNTs ar Eu piemaisījumu (60-100 nm) katodluminiscences spektrs [73].

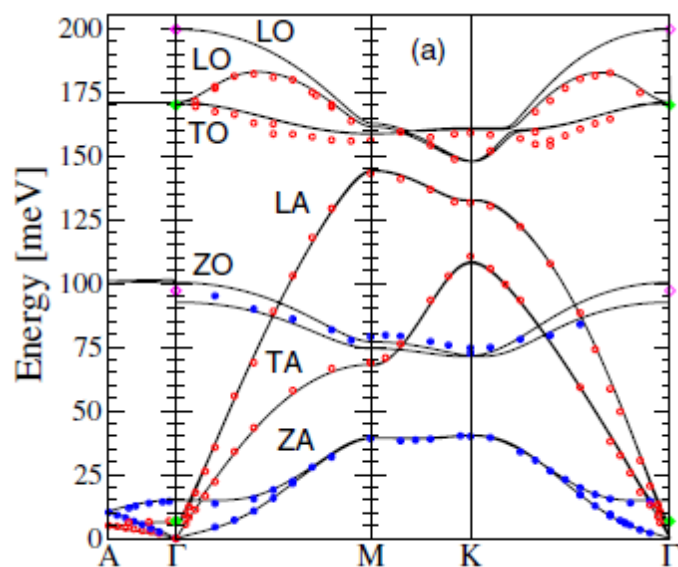
BNNTs nanocaurulēs tiek ievadīti arī citi retzemju elementi, tādi kā iterbijs (Yb), kura luminiscenci novēro pie 573 nm un 483 nm [74].

Teorētiskos darbos BNNTs materiālā tiek pētīta O₂ adsorbēšana uz nanocauruļu virsmas un tā atdalīšana. Procesi tiek pētīti ideālām BNNTs viensieniņu nanocaurulēm (10, 0) un nanocaurulēm ar defektiem: V_N, V_B, vakancēm un deformētās pamatšūnas (Stone-Wales) defektiem. Rezultāti parāda, 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 adsorbēšana nav izteikta [75].

Adsorbētā skābekļa atdalīšanai no ideālām BNNTs nanocauruļu virsmām ir jāveic endotermisks process, kas ir grūti realizējams. V_N vakanču gadījumā O₂ atdalīšanas process ir eksotermisks un tas ir viegli realizējams [75].

3.2.3. 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 [76, 77, 78, 79], kas ir redzamas att. 3.2.3.1.



3.2.3.1 att. Fononu dispersija hBN galvenos simetrijas virzienos. Ar sarkaniem apliem ir attēlotas heksagonālā plaknē polarizētas modas, zilie punkti atbilst modām, kas ir polarizētas c ass virzienā. Melnās līnijas attēlo teorētiskos aprēķinus. IR un Ramana spektru dati tiek attēloti Γ punktā ar rozā un zaļām atzīmēm [79].

Vairākas fononu absorbcijas joslas tiek novērotas Ramana un IR absorbcijas spektros pie 200 meV, 170 meV, 100 meV u.c., kas sakrīt ar teorētiskiem aprēķiniem. Katra novērotā josla atbilst noteiktiem optiskiem vai akustiskiem fononiem. Ir novērojami sekojoši fononu veidi: LO – gareniskie optiskie fononi, TO – šķērseniskie optiskie fononi, LA – gareniskie akustiskie fononi, TA – šķērseniskie akustiskie fononi. Šiem fononiem svārstības notiek hBN plaknē. Bez tam ir novērojamas: ZO – ārpus plaknes optiskās svārstības un ZA - ārpus plaknes akustiskās svārstības.

Ramana un IR absorbcijas mērījumi BNNTs nanomateriālam un teorētiskie aprēķini tiek doti darbos [80, 81]. 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.

Teorētiskajos aprēķinos tiek apskatīta fononu frekvenču atkarība no nanocauruļu diametra. Optisko fononu frekvences pie $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ un 800 cm^{-1} samazinās, ja samazinās viensieniņu nanocauruļu diametrs. Svarīgi atzīmēt, ka šie efekti tiek novēroti tikai nanocaurulēm, kuru diametri ir mazāki par 2 nm [82].

Šajā darbā galvenā vērība tiek veltīta 320 nm un 400 nm luminiscences joslām, kuras pētāmajos hBN un BNNTs materiālos ir visintensīvākās. Kā parādīja augstāk

minētais literatūras apskats, šīs luminiscences joslas tiek novērotas arī citu pētnieku darbos.

4. Pētāmie paraugi

Eksperimentālos pētījumos tika lietoti hBN makromateriāli – divu veidu polikristāliski pulveri un hBN nanomateriāli – divu veidu daudzsienu nanocaurules. Katrs no šiem materiāliem ir sintezēts ar dažādām metodēm un dažādos laikos. Daļai no paraugiem tika veikti Rentgenstaru difrakcijas (XRD) un Rentgenstaru fluorescences (XRF) mērījumi, lai noteiktu pētāmo materiālu struktūru un tajos esošos piemaisījumus (skatīt nodaļas 6.1 un 6.2).

4.1. Makromateriāli

- a) **Paraugs A** – makromateriāls - hBN pulveris ir sintezēts Aldrich Corp. Tas tika saņemts no ASV Wake Forest Universitātes (Department of Physics and Center for Nanotechnology and Molecular Materials, Wake Forest University). Makromateriāla graudu izmērs ir novērtēts ar 3 μm un tā tīrība ir 99,5 %. Materiāls tiek pētīts gan kā pulveris, gan sapsesēts tabletē.
- b) **Paraugs B** - makromateriāls hBN pulveris arī ir sintezēts Aldrich Corp. Tas tika saņemts no Baltkrievijas. Materiāls tiek pētīts gan pulvera veidā, gan sapsesēts tabletē.

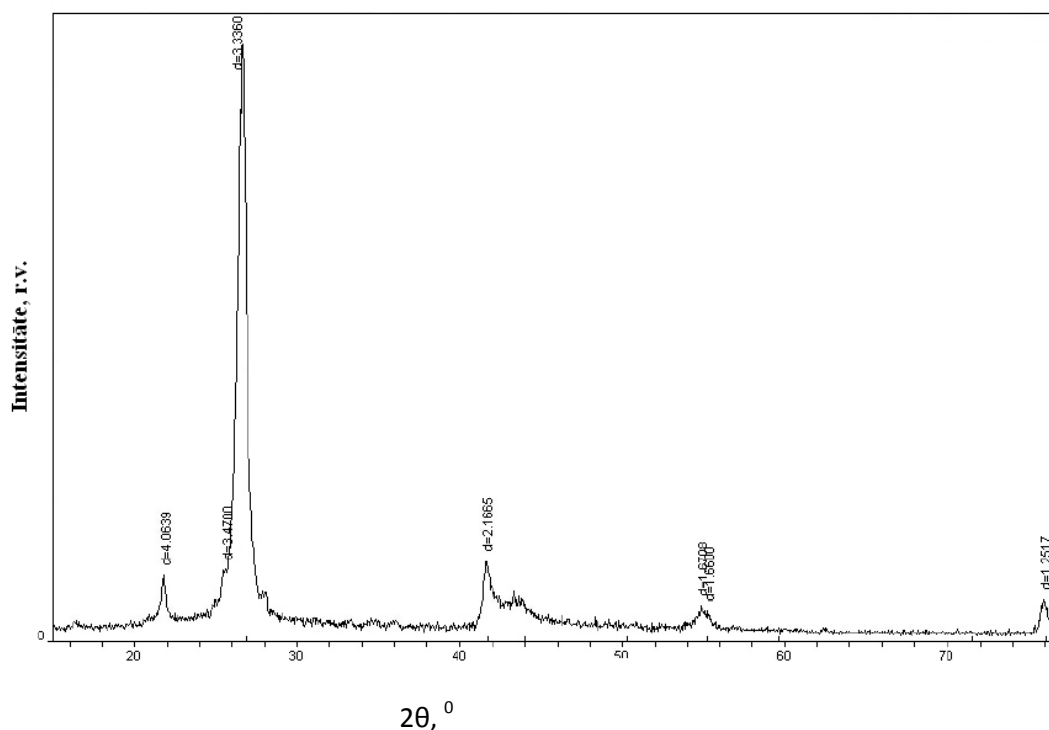
4.2. Nanomateriāli

- a) **Paraugs C** - nanomateriāls – daudzsienu nanocaurules BNNTs ir sintezētas ASV, Wake Forest Universitātē un par izejmateriālu tika izmantots hBN makromateriāls (**paraugs A**). Sintēze tika veikta ar loka ģeneratora metodi [83, 84]. Paraugs sastāv no daudzsienu nanocaurulēm, kuru diametrs ir no 5 nm - 30 nm. Šis nanomateriāls satur nanocaurules un nelielu hBN daļiņu piejaukumu, kuras ir palikušas materiālā pēc sintēzes.
- b) **Paraugs D** - BNNTs nanomateriāls ir sintezēts ASV, NanoAmor. Corp., izmantojot augstas temperatūra katalīzes metodi. Rezultātā tika iegūtas daudzsienu BNNTs ar diametru no 40 nm līdz 100 nm. Parauga tīrība ir 99.5%. Pēc ražotāja datiem tas satur dažādus piemaisījumus (skatīt tabulu 1).

Tabula 1. BNNTs (NanoAmor) nanomateriāla piemaisījumi %.

Piemaisījumi	Saturs (%)
Fe	0,01
Al	0,002
Zn	0,003
Cu	0,001
Na	0,0005
Si	0,005
Ni	0,015
Ca	0,001

Attēlā 4.1 ir redzami BNNTs (paraugs D) nanocauruļu izgatavotāju kompānijas dotie XRD dati.



4.1 att. Izgatavotāju kompānijas XRD mērījumi BNNTs materiālam (paraugs D).

XRD spektrā pie noteiktiem leņķiem ir redzamas hBN raksturīgās līnijas [26]. Tas apliecina, ka pētāmajam materiālam ir heksagonāla struktūra. Spektrā netiek novērotas hBN materiālam neraksturīgas līnijas, tas liecina, ka materiāla tīrība ir augsta un varētu atbilst 99,5%.

Neskatoties uz izgatavotāju datiem, paraugam D šajā darbā tika veikti XRD un XRF mērījumi ar Cietvielu fizikas institūtā esošajām iekārtām. Nodaļās 6 un 7 tiks apskatīti, salīdzināti un analizēti iegūtie rezultāti.

Paraugiem A, B un C izgatavotāju dati nebija pieejami. Tomēr paraugiem A un B tika veikti XRD mērījumi, lai noteiktu to struktūru, režģa konstantes u.c..

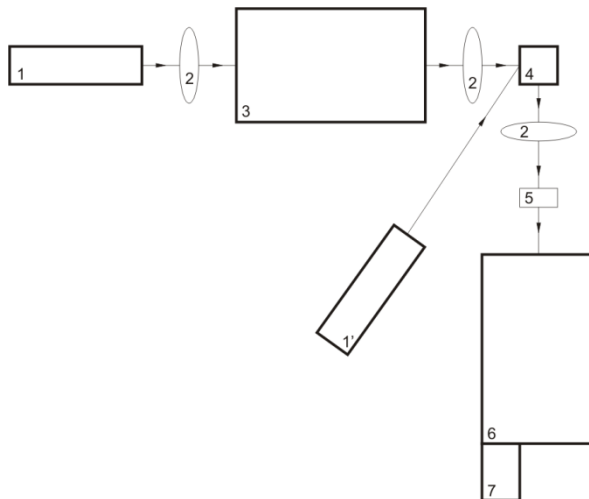
5. Eksperimentālās metodes un iekārtas

Darbā tika pētīta bora nitrīda paraugu fotoluminiscence (PL) un tās ierosmes (PLE) spektri, luminiscences kinētika, optiski un termiski stimulētā luminiscence (OSL un TL) un infrasarkanās absorbcijas spektri. PL, PLE un OSL pētījumiem tika izmantotas iekārtas, kas atrodas LU CFI Platzonu materiālu laboratorijā.

5.1. Fotoluminiscences un ierosmes spektru mērīšanas iekārtas

PL un PLE spektru pētīšanai tika izmantotas divas paštaisītas iekārtas, kas atšķiras ar luminiscences signāla reģistrēšanu. Darba gaitā abas iekārtas tika būtiski pārveidotas un uzlabotas, nodrošinot jau koriģētu spektru (tiek ievestas visas nepieciešamās korekcijas) iegūšanu gan ciparu veidā gan arī parādot spektru attēlus uz ekrāna.

Abu spektru mērīšanas iekārtu shēmas ir līdzīgas un ir attēlotas kopīgā shēmā 5.1 attēlā. Ar šo iekārtu palīdzību var mērīt PL spektrus rajonā no 250 nm – 800 nm un plašā temperatūru rajonā (8K – 300 K) ar iespēju mainīt parauga temperatūru atkarībā no eksperimenta vajadzībām. Luminiscenci ierosinošo gaismu ir iespējams mainīt rajonā no ~ 200 nm līdz 400 nm.



5.1 att. Fotoluminiscences un ierosmes spektru mērīšanas iekārtas shēma.

Fotoluminiscences un ierosmes spektru mērīšanas iekārtās (5.1 attēls) tiek izmantoti:

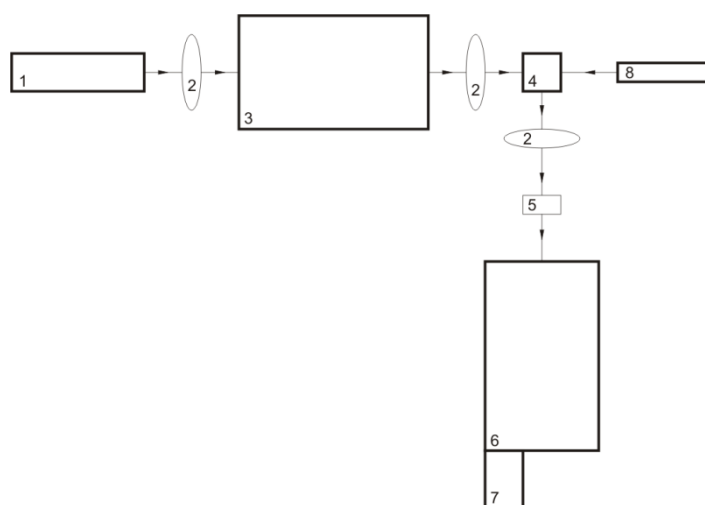
- 1 400W deiterija lampa luminiscences ierosināšanai;
- 1' YAG impulsa lāzera RQSS266 (CryLas GmbH) starojuma ceturrtā harmonija ar viļņu garumu 266 nm (4,66 eV gaismu) un impulsa ilgumu 5 ns;

- 2 optiskā kvarca lēcas;
- 3 monohromātors MDR 2 ar difrakcijas režģi ierosinošās gaismas izdalīšanai;
- 4 parauga turētājs, kurš atrodas noslēgta cikla hēlija kriostatā (CCS-100/204, Janis Research Co.);
- 5 filtru turētājs;
- 6 monohromātors luminiscences sadalīšanai spektrā. Pirmajā iekārtā tas ir Andor SR-303i-B, bet otrajā iekārtā – MDR2;
- 7 luminiscences signāla reģistrēšana. Pirmajā iekārtā to veic Andor CCD kamera DV 420A-BU2, bet otrajā iekārtā - Hamamatsu detektori: H7468-20 (var reģistrēt signālu spektra rajonā no 200 nm līdz 600 nm) un H7468-03 (darbojas spektra rajonā no 300 nm līdz 850 nm).

Abas iekārtas tika uzlabotas, pilnveidotas un papildinātas ar signāla reģistrējošo daļu un kriostatu zemo temperatūru iegūšanai doktorantūras studiju pirmajā gadā. Iekārta tika pilnveidota, lai varētu mērīt luminiscences spektrus, paraugam atrodoties dažādu gāzu vidē. Iekārta tika automatizēta un būtiski palielināts tās darbības ātrums un precizitāte. Papildus jau esošai spektru apstrādes programmai, tika izveidota spektru koriģēšanas programma, kura nodrošina sinhronizētu mehānismu darbību un veic visas nepieciešamās spektru pārveides.

5.2. Optiski stimulētās luminiscences mērīšana

Tiek lietota pārveidota fotoluminiscences mērījumu iekārta. Šīs iekārtas shēma ir redzama 5.2 attēlā.



5.2 att. Optiski stimulētās luminiscences (OSL) mērīšanas iekārtas shēma.

Iekārtu veido:

- 1 deiterija lampa 400W parauga iepriekšējai apstarošanai;
- 2 optiskā kvarca lēcas gaismas savākšanai;
- 3 monohromātors MDR 2 ar difrakcijas režģi paraugu apstarojošās gaismas viļņu garuma izdalīšanai;
- 4 rotējošs parauga turētājs;
- 5 filtru turētājs;
- 6 monohromātors SPM 2 ar kvarca prizmu luminiscences sadalīšanai spektrā;
- 7 Hamamatsu detektori H7468-20, kas darbojas spektra rajonā no 200 nm līdz 600 nm un H7468-03, kas darbojas spektra rajonā no 300 nm līdz 850 nm;
- 8 KLM-H 650-40-5 lāzers, kas staro 650 nm gaismu luminiscences stimulēšanai.

5.3. Termoluminiscences līkņu mērīšana

Termoluminiscences mērījumi tika veikti Nīcas Antropolus Universitātē, Francijā ar tur esošo termoluminiscences iekārtu.

5.4. Infrasarkanās absorbcijas spektru mērīšana

Infrasarkanās absorbcijas mērījumi tika veikti Fraskati pētniecības centrā Itālijā, lietojot tur esošu iekārtu.

5.5. Rentgenstaru fluorescences spektru mērīšanas iekārta

EAGLE III iekārta tika izmantota, lai noteiktu piemaisījumu sastāvu pētāmajos paraugos. Iekārta atrodas LU CFI Amorfo materiālu spektraskopijas laboratorijā. Tā sastāv no vakuuma kameras, Si detektora ar Be logu un Rh Rentgena staru lielgabala. Ar šo iekārtu ir iespējams detektēt elementus intervālā no Na līdz U, atbilstoši periodiskajai sistēmai. Ar tās palīdzību nevar detektēt vieglos elementus (B un N), kas periodiskajā sistēmā atrodas pirms Na, un kas ir pētāmo paraugu pamatelementi. To nosaka detektora īpašības.

5.6. Rentgenstaru difrakcijas spektru mērīšanas iekārta

Rentgena staru difrakcijas (XRD) iekārta, kas atrodas LU CFI Funkcionālo materiālu fizikas un pielietojumu laboratorijā, tika izmantota, lai noteiktu pētāmo paraugu sastāvu, 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 sekojoši: 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.

5.7. Luminiscences dzišanas laiku mērīšanas iekārtas

Luminiscences dzišanas laika mērījumi tika veikti, izmantojot divas dažādas iekārtas. Pirmā iekārta, kas atrodas LU CFI Cietvielu radiācijas fizikas laboratorijā, tika izmantota, lai reģistrētu luminiscences dzišanas laikus, ja to ilgums pārsniedz 5 ns. Otrā iekārta, kas atrodas LU CFI Optiskās spektraskopijas laboratorijā, tika izmantota, lai reģistrētu luminiscences kinētiku impulsiem ar ļoti īsiem dzīves laikiem (< 5 ns).

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

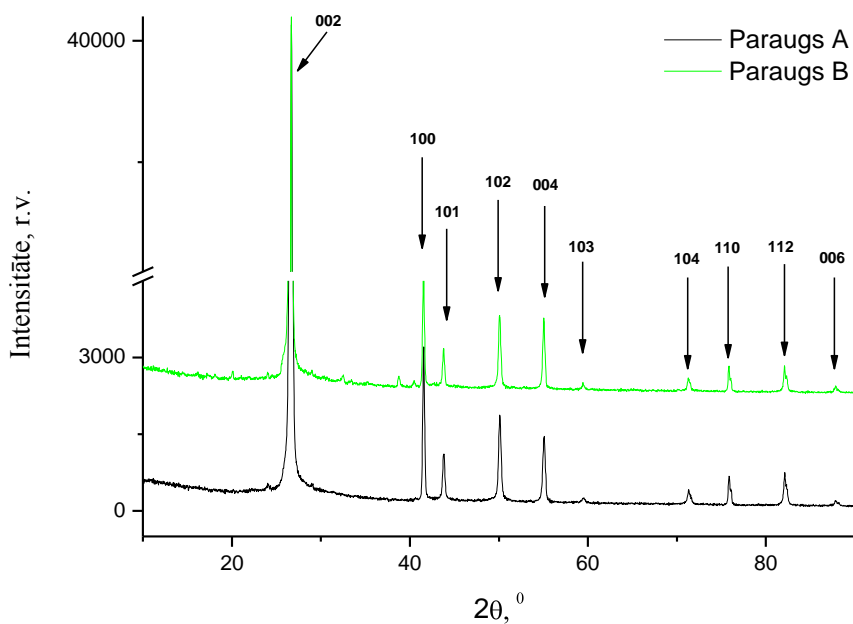
6. Eksperimentālie rezultāti

Sestajā nodaļā tiek apskatīti eksperimentālie rezultāti, kas ir iegūti pētot hBN makromateriālus un nanomateriālus ar augstāk minētajām spektrālām metodēm.

6.1. Paraugu fāzes un sastāva raksturojums

6.1.1. Rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumi

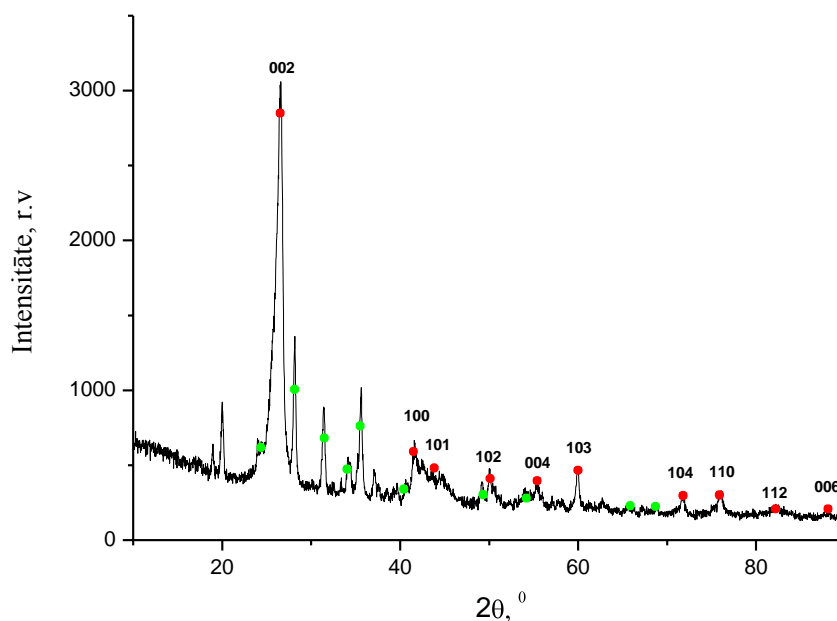
Paraugiem A, B un D tika veikti Rentgena staru difrakcijas (XRD) mērījumi, lai noteiktu šo paraugu fāzi un novērtētu režģa konstantes (attēli 6.1.1.1, 6.1.1.2). Papildus XRD mērījumiem paraugiem A, D tika veikta rentgenstaru fluorescences (XRF) mērījumi (attēli 6.1.2.1 un 6.1.2.2), lai noteiktu tajos esošos piemaisījumus un novērtētu abos paraugos esošo piemaisījumu aptuvenās koncentrācijas.



6.1.1.1 att. hBN (paraugs A, B) XRD mērījumi. Ar bultām apzīmētas hBN raksturīgās līnijas.

hBN makromateriālam (paraugi A, B) XRD spektros tika novēroti vairāki maksimumi, kas attēlā 6.1.1.1 ir apzīmēti ar melnajām bultām. Saskaņā ar datubāzi PDF-2 un literatūras datiem, tie tiek identificēti kā hBN raksturīgi maksimumi [26]. Spektrā netika novērotas izteiktas hBN neraksturīgas līnijas.

Tika uzņemts Rentgena difrakcijas spektrs arī BNNTs materiālam (paraugs D) (6.1.1.2 att.).



6.1.1.2 att. BNNTs (paraugs D) XRD mērījumi. Sarkanie punkti apzīmē hBN līnijas un zaļie punkti - ZrO₂ raksturīgās līnijas.

Izmantojot PDF-2 datubāzi un literatūras datus tika atšifrētas hBN raksturīgās līnijas [26] BNNTs (paraugs D, sarkanie punkti). Bez šīm līnijām tika novērotas arī hBN neraksturīgas līnijas (zaļie punkti), kuras, izmantojot datubāzi PDF-2, var identificēt ar ZrO₂ līnijām.

Lai materiāliem novērtētu attālumu starp hBN kristāliskā režģa plaknēm, tika izmantota Brega-Vulfa formula, kas matemātiski apraksta rentgenstaru izkliedi kristālā:

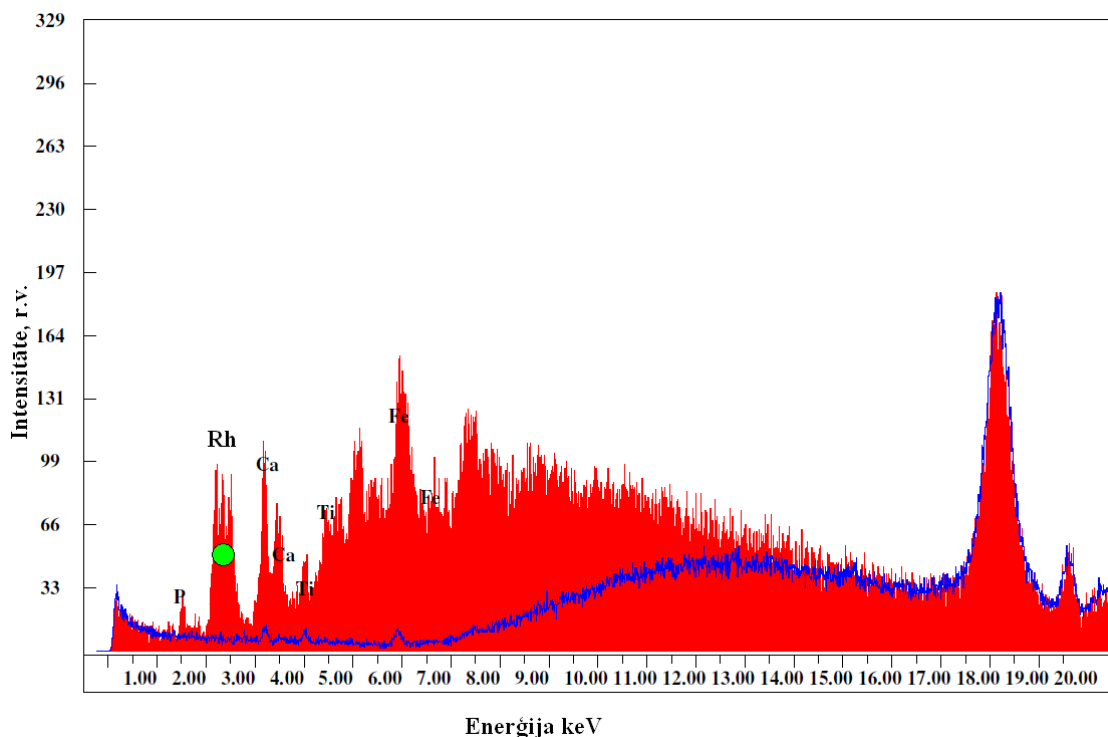
$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

kur d - attālums starp atomu slāņiem, θ – Rentgena starojuma izkļiedes leņķis, λ -Rentgena starojuma viļņa garums un n – interferences kārtā (parasti 1). Aprēķinos tika iegūts, ka attālums starp atomu slāņiem $d = 3,333 \text{ \AA}$.

Savukārt, nosakot 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 sakrīt ar literatūras datiem [2].

6.1.2. Rentgenstaru fluorescences (XRF) mērījumi

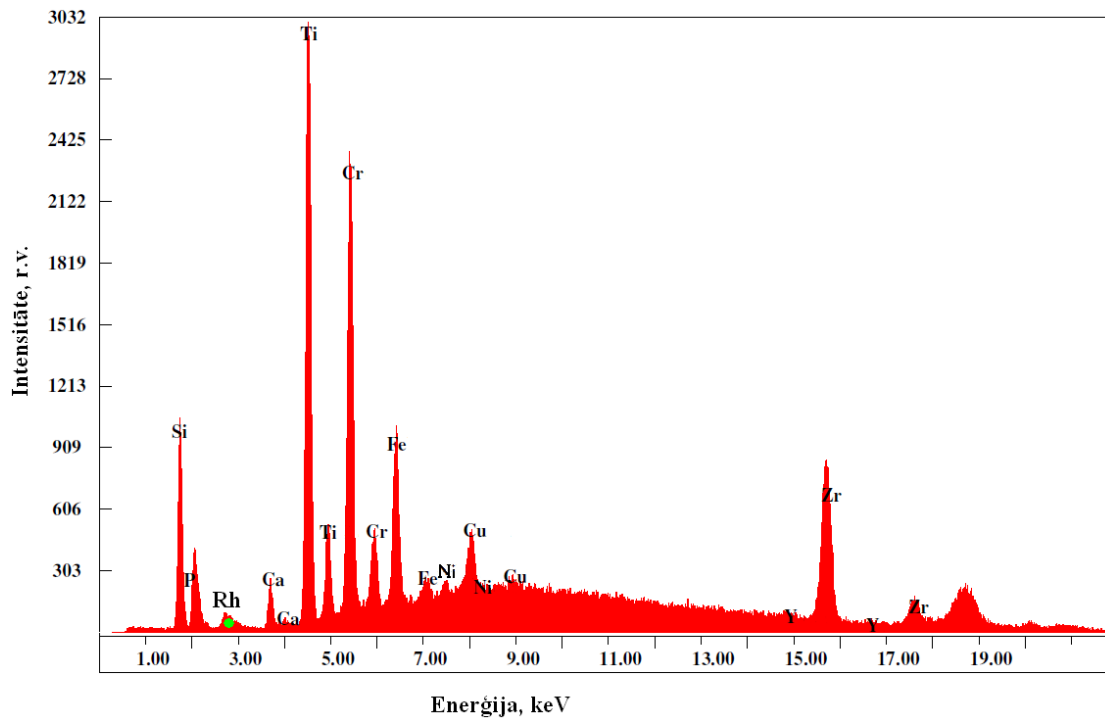
Paraugiem A un D tika veikti XRF mērījumi, lai detektētu iespējamus piemaisījumus un to koncentrāciju attiecību dažādi strukturētos materiālos.



6.1.2.1 att. XRF mērijumi hBN materiālam (paraugs A). Sarkanais grafiks uzņemts bez filtra, zilais ar Ti 25 filtru. Ar zaļo apli atzīmētas Rentgena staru lampas līnijas.

XRF spektrā (att. 6.1.2.1) makromateriālam tika novēroti vairāki „pīķi”, kuri ļāva identificēt P, Ca, Ti, Fe elementu klātbūtni. Spektrā tika novērotas arī Rentgena lampas (2,38 un 2,7 keV) Rh līnijas. Savukārt, lietojot filtru lai izvairītos no Rentgena lampas līnijām, spektrā (zilās līnijas grafiks), ir redzami tikai daži Ca, Ti un Fe elementu vājas intensitātes pīķi.

Līdzīgi mērijumi tika veikti arī BNNTs nanomateriālam (paraugs D), lai novērtētu tajā esošos piemaisījumus (att. 6.1.2.2).

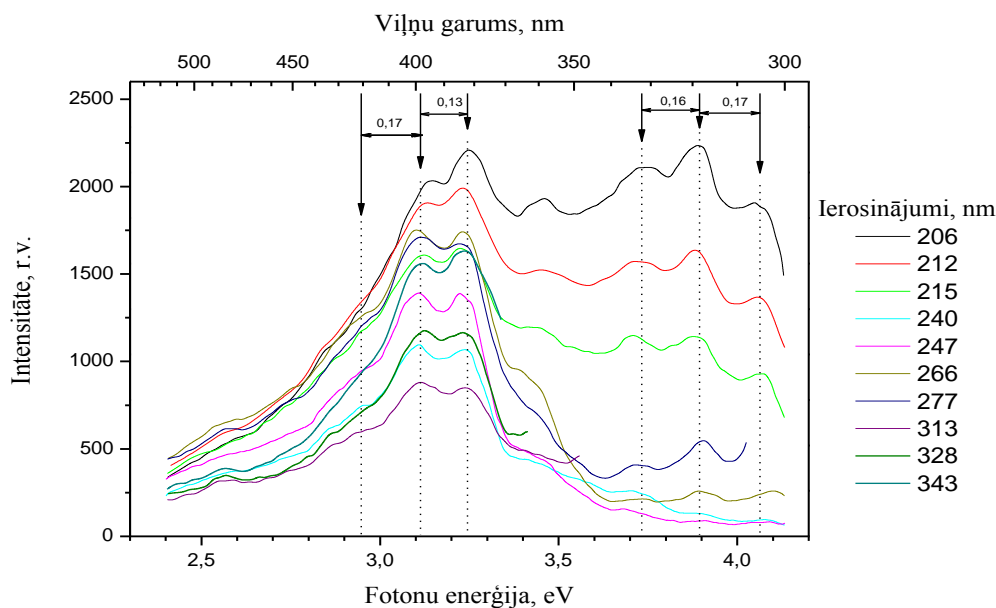


6.1.2.2 att. XRF mērijumi BNNTs materiālam (paraugs D). Spektrs uzņemts bez Ti 25 filtra.

Nanomateriālam BNNTs XRF spektrā tika novēroti vairāki pīķi, ko rada Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr un Y elementu klātbūtne. Salīdzinot ar ražotāja datiem, paraugā tika konstatēti daudz vairāk elementu, izņemot Na, Al un Zn. Ražotājs nebija konstatējis Zr un Y, Ti elementu klātbūtni. BNNTs materiālā piemaisījumu radīto līniju intensitāte spektrā ievērojami pārsniedza Rentgena lampas līniju intensitāti, tāpēc nevajadzēja lietot filtrus.

6.2. Fotoluminiscences (PL) un fotoluminiscences ierosmes (PLE) spektri hBN makromateriālam un nanomateriālam pie 300 K temperatūras

PL spektri **hBN pulverim** (paraugs A) pie 300 K temperatūras un pie dažādiem ierosinājumiem ir redzami attēlā 6.2.1. Luminiscenci ierosinošās gaismas viļņu garumi, kuri ir redzami attēla labajā pusē, atbilst zona-zona pārejām (206 nm), eksitonu (212 - 215 nm) un defektu (240 nm un garāki viļņu garumi) ierosinājumiem. Visi attēlā redzami PL spektri ir koriģēti tā, lai tie atbilstu vienam un tam pašam ierosinošās gaismas kvantu skaitam, neatkarīgi no tās viļņu garuma/enerģijas. (Ir ņemts vērā ierosinošās gaismas avota – deiterija lampas spektrālais sadalījums). Arī visiem turpmāk demonstrētiem PL spektriem, kas ir mērīti pie konstantas temperatūras, bet mainīga ierosinošās gaismas viļņu garuma, ir ieviesta šāda korekcija. Tas ļauj salīdzināt intensitātes PL spektriem, kas ir mērīti pie dažādiem ierosinošās gaismas viļņu garumiem.



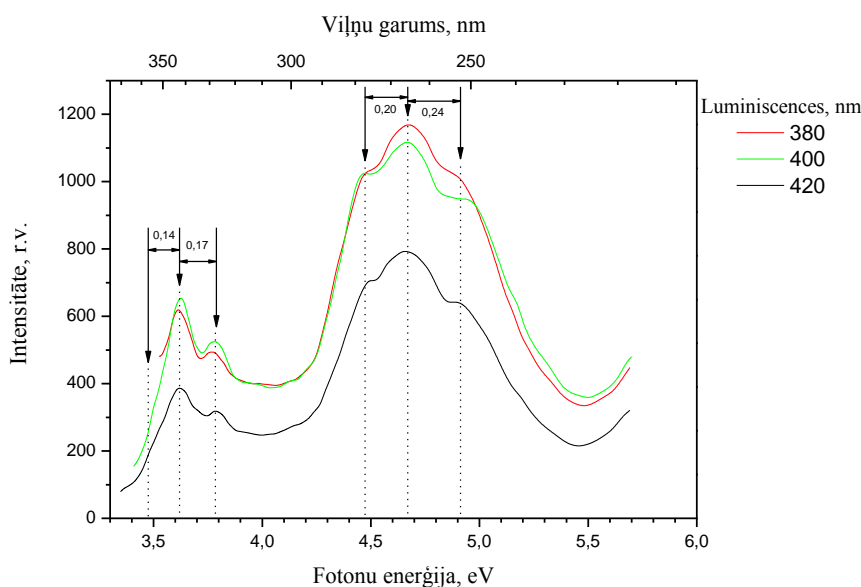
6.2.1 att. h-BN (A) makromateriāla PL spektri pie 300 K temperatūras. Spektri uzņemti pie dažādiem ierosinājumiem, kuri redzami attēla labajā malā.

Visi PL spektri ir salikti un sastāv no vairākām platām luminiscences joslām ar izteiktu sīkstruktūru. Novērotos spektrus var sadalīt trīs rajonos, kas savstarpēji pārklājas. *Pirmais* spektra rajons ir no ~ 250 nm līdz ~ 350 nm, *otrais* rajons - no ~ 340 nm līdz ~ 440 nm un *trešais* spektra rajons - no 430 nm un tālāk. Attiecīgi pirmajā rajonā ir redzama plata luminiscences josla ar maksimumu pie 318 nm

(3,89 eV), kas turpmāk tekstā tiks apzīmēta ar 320 nm. Otrajā rajonā arī tiek novērota plata luminiscences josla pie 400 nm (3,1 eV). Trešajā spektra rajonā ir novērojamas vairākas savstarpēji pārklājošas PL joslas, bet to intensitātes ir mazākas kā pirmā un otrā rajona joslām. Pirmajā un otrajā rajonā platajām PL joslām pie 320 nm un 400 nm ir redzama sīkstruktūra. Sīkstruktūrā blakus esošo joslu attālumi ir ~ 0,16 eV.

Fotoluminiscences spektri otram hBN makromateriālam (paraugs B) ir ļoti līdzīgi jau minētā hBN makromateriāla (paraugs A) spektriem, kuri redzami 6.2.1 attēlā. Abos makromateriālos pie 300 K temperatūras tiek novērotas 320 nm un 400 nm PL joslas ar tām raksturīgo sīkstruktūru. Tikai abu joslu intensitāšu attiecības ir dažādas – paraugam B izteiktāka ir 320 nm josla, bet paraugam A izteiktāka ir 400 nm PL josla.

Platajai 400 nm luminiscences joslai (paraugs A) ir uzņemti luminiscences ierosmes spektri (PLE), kuri ir redzami 6.2.2 attēlā.



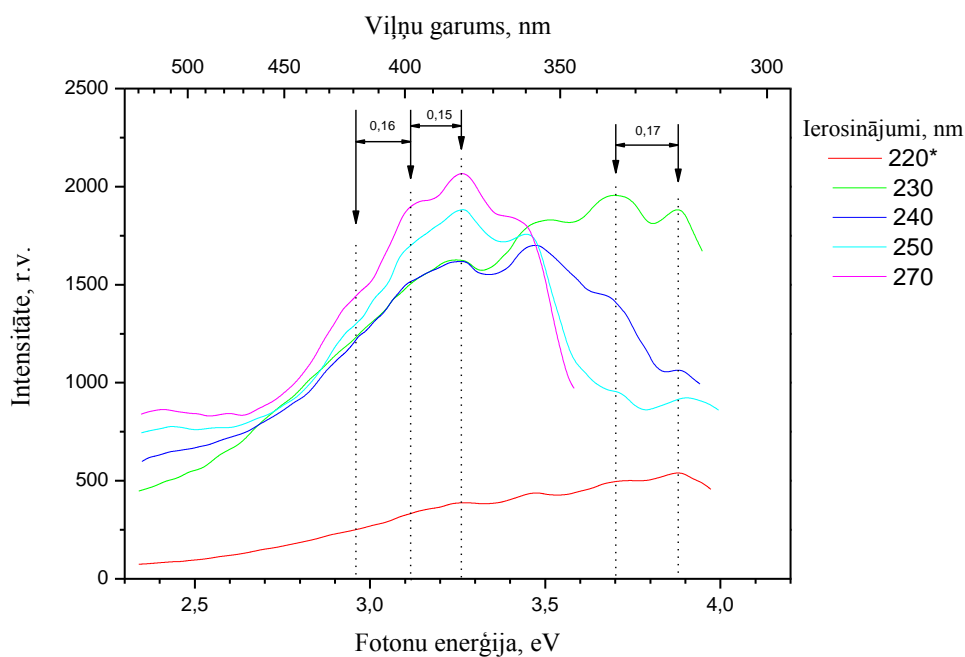
6.2.2 att. hBN (paraugs A) PLE spektri pie 300 K temperatūras. Izdalītie luminiscences intervāli (± 6 nm), kam atbilst ierosmes spektri, ir redzami attēla labajā malā.

Attēlā 6.2.2 ir redzams, ka PLE spektri ir salīki, tos veido divas atsevišķas joslas. 400 nm PL var ierosināt pie 265 nm (4,67 eV) un 345 nm (3,59 eV), kas atbilst defektu absorbcijai hBN. Abām ierosmes joslām ir redzama sīkstruktūra. Īso viļņu PLE joslai apakšjoslas ir novietotas pie 265 nm (4,67 eV) un 280 nm (4,42 eV), kā arī tiek novērota ierosmes apakšjosla pie ~ 252 nm (4,92 eV). Garo viļņu PLE joslai apakšjoslas atrodas pie 328 nm (3,78 eV) un 340 nm (3,64 eV). Attālumi starp blakus esošām PLE apakšjoslām 265 nm pamatjoslai ir aptuveni 0.20 eV un 345 nm pamatjoslai - ap

0,17 eV. Šajos spektros netiek attēlotas ierosmes joslas eksitonu rajonā (205 nm – 230 nm).

PLE spektri pie 300 K hBN otram makromateriālam (paraugs B) ir ļoti līdzīgi paraugā A novērotajiem spektriem, kas ir redzami 6.2.2 attēlā. Atšķiras tikai defektu ierosmes joslu intensitāšu attiecības abos paraugos.

PL spektri **nanomateriālam** (paraugs C) pie 300 K, ierosinātam ar dažādiem ierosinošās gaismas viļņu garumiem, ir redzami attēlā 6.2.3. PL spektri nanomateriālam ir līdzīgi iepriekš aprakstītiem hBN makromateriāla spektriem. BNNTs luminiscences spektri ir salikti, tos veido vairākas joslas. Tāpat kā makromateriālā, arī šajos spektros tiek novērotas platas luminiscences joslas pie 320 nm un 400 nm ar tām raksturīgo sīkstruktūru. Salīdzinot PL spektrus nanomateriālam ar makromateriālu spektriem, BNNTs spektra garo viļņu rajonā ir novērojams neliels intensitātes pieaugums pie ~ 530 nm (2,34 eV).



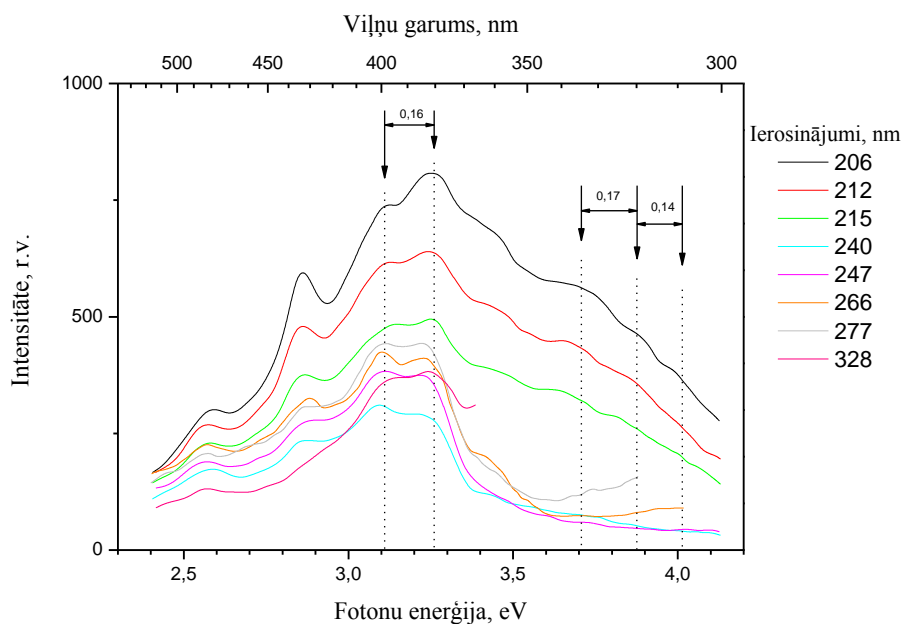
6.2.3 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs C) PL spektri pie 300 K temperatūras.

Atbilstošie ierosinājumi attēloti zīmējuma labajā malā. Ar zvaigznīti apzīmēts spektrs, kura patiesā intensitāte ir 10 reīzu lielāka.

Attālumi starp luminiscences apakšjoslām gan 320 nm gan arī 400 nm pamatjoslām ir novērtēti ar ~ 0,16 eV.

PL spektri nanomateriālam (paraugs D) pie 300 K un dažādiem ierosinošās gaismas viļņu garumiem ir redzami 6.2.4 attēlā. No PL spektriem ir redzams, ka šajā

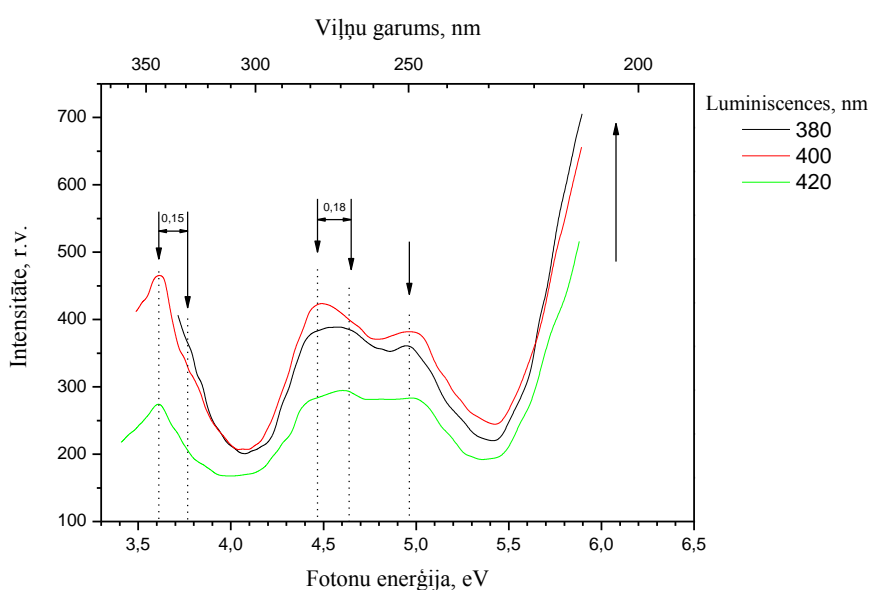
BNNTs materiālā arī ir novērojamas platas PL joslas pie 320 nm un 400 nm ar savām apakšjoslām, kas labi sakrīt ar makromateriālā novērotajām. Garo viļņu spektra daļā (trešais rajons) tika novērotas PL joslas pie 435 nm (2,85 eV) un 480 nm (2.58 eV), kuras netika novērotas hBN makromateriālam pie 300 K temperatūras.



6.2.4 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) PL spektri pie 300 K temperatūras. Ierosinošās gaismas viļņu garumi ir redzami attēla labajā malā.

No spektriem redzamas, ka *pirmajā* un *otrajā* spektra rajonā platajām PL joslām sīkstruktūru veidojošo joslu attālumi ir apmēram 0,16 eV. Vērtības labi sakrīt ar makromateriālā novērotajiem lielumiem.

BNNTs nanomateriālam (paraugs D) 400 nm luminiscences joslas PLE spektri ir redzami attēlā 6.2.5. Šie PLE spektri ir mērīti trim dažādiem luminiscences viļņu garumiem pie 380 nm, 400 nm un 420 nm ($\Delta\lambda = 6$ nm), kas atbilst 400 nm luminiscences apakšjoslām pie 300 K. Visi trīs ierosmes spektri ir ar vienādu struktūru, atšķiras tikai to intensitātes. Ir redzams, ka 400 nm josla labi ierosinās spektrālos rajonos, kas atbilst zona-zona pārejām, eksitonu ierosināšanai, kā arī atsevišķām defektu ierosmes joslām. Īso viļņu salikto joslu veido 266 nm, 277 nm apakšjoslas un josla pie 250 nm, bet garo viļņu salikto joslu veido 340 nm josla ar apakšjoslām, kurām maksimumi ir grūti nosakāmi.

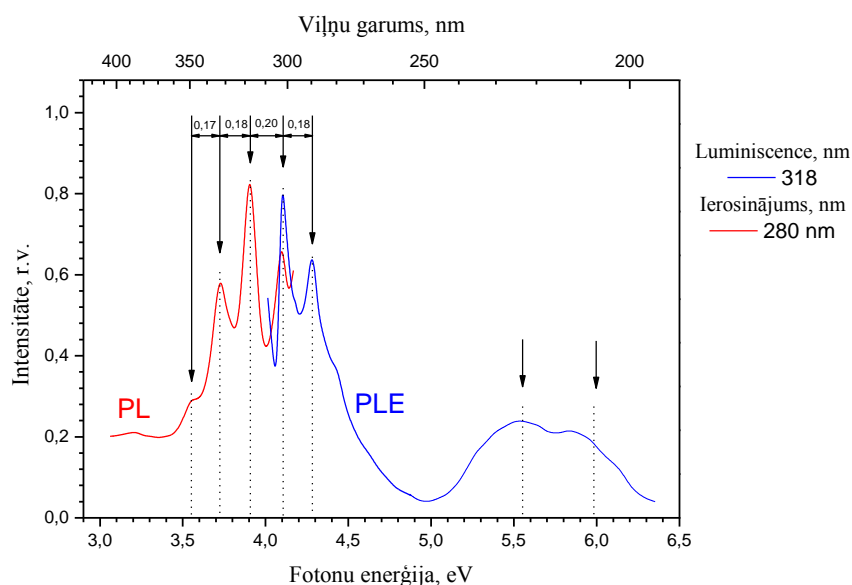


6.2.5 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) PLE spektri pie 300 K temperatūras. Izdalītie luminiscences intervāli ir ± 6 nm. Tie ir redzami attēla labajā malā.

BNNTs parauga C PLE spektri pie 300 K temperatūras ir līdzīgi 6.2.5 att. redzamajiem. Atšķirība ir tikai absorbcijas joslu intensitātēs.

320 nm luminiscences un tās ierosmes spektri ir pētīti pie 80 K, kur labāk izdalās spektru apakšjoslas.

Makromateriāla hBN (paraugs B) luminiscences un ierosmes spektri platajai 320 nm PL joslai ir redzami attēlā 6.2.6 pie šķidra slāpekļa (LNT) temperatūras. Luminiscences ierosmes spektrs (zilā līkne 6.2.6 att.) ir uzņemts, izdalot 320 nm luminiscenci šaurā spektra rajonā ($\Delta\lambda = \pm 3$ nm). PL spektrs (sarkanā līkne attēlā) ir mērīts pie 290 nm ierosinājuma. Attiecīgie spektri pie citām temperatūrām (300 K un 8 K, bet darbā tie nav parādīti) ir ļoti līdzīgi attēlā redzamajiem, joslu spektrālie novietojumi praktiski nemainās, bet mainās joslu intensitātes. 320 nm luminiscences spektrā ir redzama izteikta sīkstrukturūra. Attālumi starp blakus esošām apakšjoslām ir $\sim 0,18$ eV. Arī platajam PLE spektram ir novērojama sīkstrukturūra, un arī šeit blakus esošo joslu attālumi ir $\sim 0,17$ eV. Bez tam 320 nm luminiscence ierosinās arī 205 nm un 225 nm rajonā, kas atbilst eksitonu un saistīto eksitonu ierosināšanai. Attēlā 6.2.6 demonstrētie spektri parāda, ka hBN sīkstrukturētās 320 nm PL un 300 nm PLE joslas pārklājas un tām ir kopīgs ~ 300 nm apakšjoslas spektrālais novietojums.



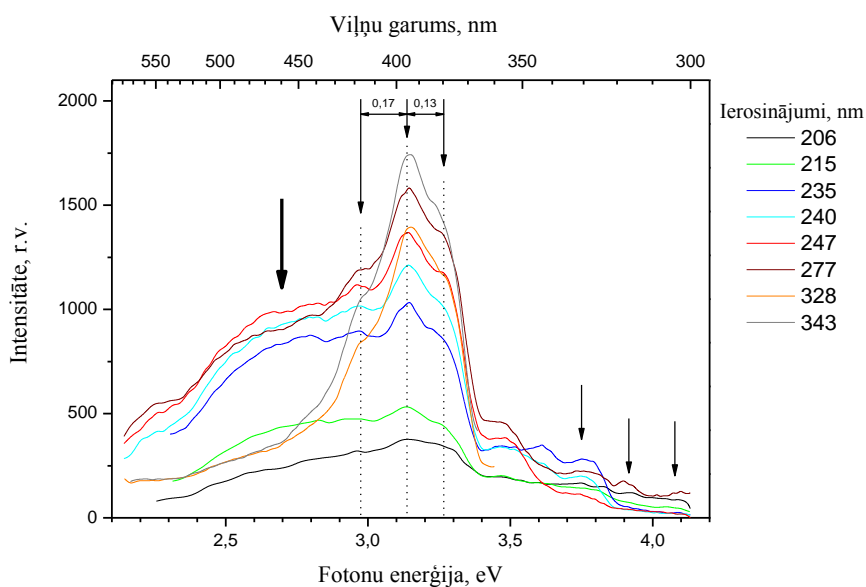
6.2.6 att. hBN (parauga B) PL un PLE spektri pie LNT temperatūras.

Paraugiem A, C, D 320 nm luminiscences PLE spektri ir ļoti līdzīgi parauga B spektriem. Arī te tiek novērota plata 290 nm ierosmes josla ar tai raksturīgo sīkstrukturūru un vēl atsevišķas ierosmes joslas pie ~ 205 nm un ~ 225 nm.

6.3. Fotoluminiscences un fotoluminiscences ierosmes spektri hBN makromateriālam un BNNTs nanomateriālam pie zemām temperatūrām.

Šajā paragrāfā tiek apskatīti hBN un BNNTs PL un PLE spektri pie zemām temperatūrām (~8 K).

PL spektri hBN paraugam A pie 8 K temperatūras un dažādiem ierosinošās gaismas viļņu garumiem ir redzami attēlā 6.3.1. Saliktajos spektros ir novērojamas tās pašas platās PL joslas pie 320 nm (3.89 eV) un 400 nm (3,1 eV) ar tām raksturīgo sīkstruktūru, kuras tika novērotas pie 300 K temperatūras, tikai to intensitātes ir atšķirīgas.



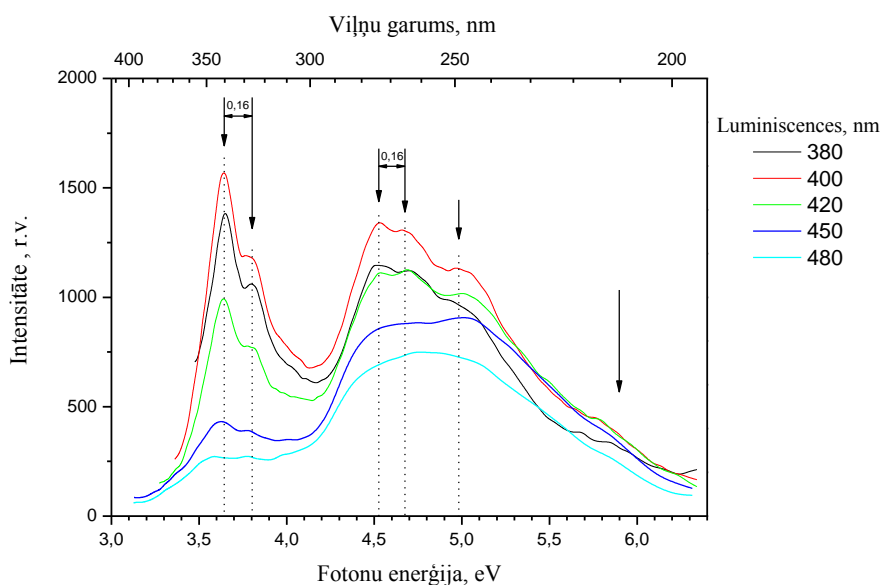
6.3.1 att. hBN makromateriāla (paraugs A) PL spektri pie 8 K temperatūras. Luminiscences ierosinājumi ir redzami attēla labajā malā.

hBN PL spektros pie 8 K garo viļņu rajonā (trešais rajons) ir redzama plata PL josla pie 460 nm (2.69 eV).

Paraugam B fotoluminiscences spektri pie ~ 8 K ir līdzīgi 6.3.1 attēlā redzamajiem.

PLE spektri hBN makromateriālam (paraugs A) pie 8 K temperatūras ir redzami 6.3.2 attēlā. PLE spektri ir uzņemti, izdalot šaurus luminiscences spektra intervālus pie 380 nm, 400 nm un 420 nm, atbilstošus 400 nm PL joslas apakšjoslām, kā arī pie 450 nm un 480 nm. No ierosmes spektriem ir redzams, ka 400 nm PL josla ar tās

apakšjoslām ierosinās pie 266 nm un 340 nm rajonā kā tas tika novērots pie 300 K, gan arī 250 nm rajonā.



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

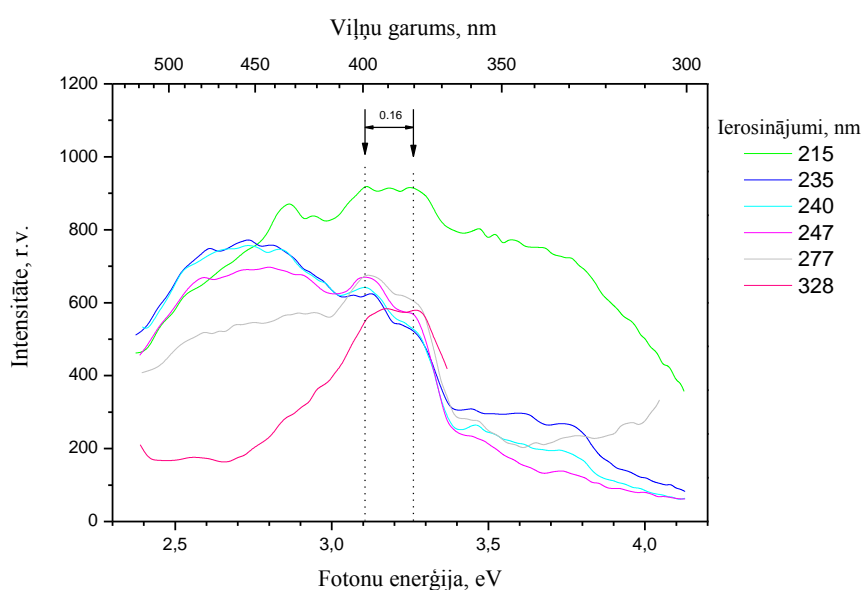
No PLE spektriem ir redzams, ka 450 nm fotoluminiscence vislabāk ierosinās pie 245 nm (5,06 eV).

PL spektros izdalītās joslas pie ~ 8 K temperatūras ierosinās arī eksitonu absorbcijas rajonā ap 210 nm.

Platajām PL ierosmes joslām pie 266 nm un 340 nm ir novērojama sīkstruktūra. Abām 266 nm un 340 nm PLE joslām attālumi starp divām blakus esošām sīkstruktūras joslām ir $\sim 0,16$ eV.

Makromateriāla B PLE spektri pie zemām temperatūrām ir līdzīgi 6.3.2 attēlā redzamajiem. Atšķiras tikai ierosmes joslu intensitāšu attiecības abos materiālos.

PL spektri nanomateriālam (paraugs D) pie zemām temperatūrām ir redzami 6.3.3 attēlā. Šie spektri ir ļoti līdzīgi makromateriālā (paraugs A) novērotajiem spektriem. Nanomateriālam PL spektri tika uzņemti pie tiem pašiem ierosinošās gaismas viļņu garumiem kā makromateriālam. No spektriem ir redzams, ka luminiscence labi ierosinās zona-zona un eksitonu rajonā ap 210 nm. Salīdzinājumā ar makromateriālu, nanomateriālā PL spektros ir novērojams luminiscences intensitātes samazinājums pie nosacījuma, ka spektri ir iegūti vienos un tais pašos eksperimenta apstākļos. Atsevišķas joslas nav izteiktas, tomēr visos spektros ir novērojamas tās pašas platās PL joslas pie 320 nm un 400 nm.



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

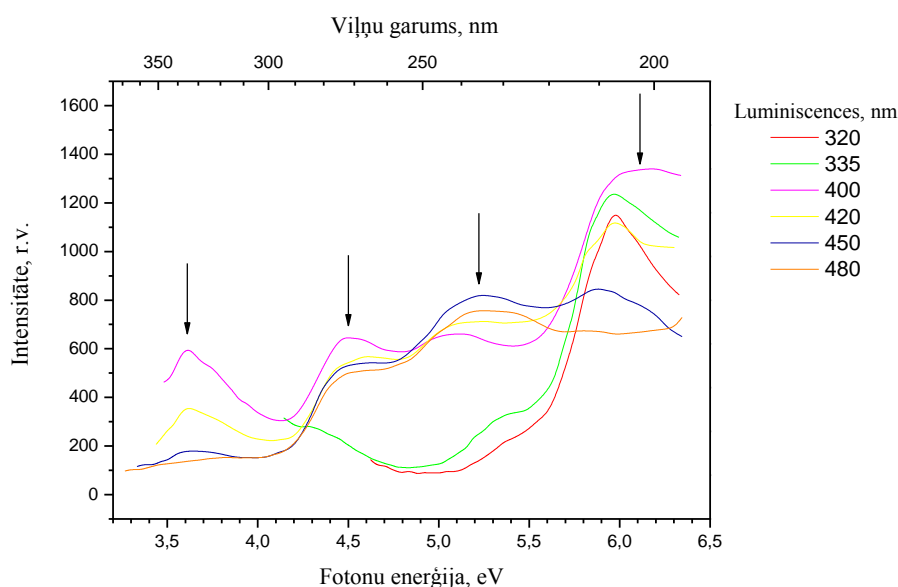
PL spektros tiek novērota arī fotoluminiscence 460 nm rajonā, kuru, iespējams, veido vairākas joslas.

Fotoluminiscences spektri nanomateriālam C ir ļoti līdzīgi 6.3.3 attēlā redzamajiem.

Turpinājumā apskatīsim ierosmes spektrus BNNTs nanomateriālam (paraugs D) pie zemām temperatūrām (6.3.4 attēls). Tika novērots, ka 320 nm PL josla ierosinās zona-zona pāreju rajonā un eksitonu ierosinājumā. Bez tam šai PL joslai ir arī savas ierosmes joslas pie 290 nm, kas sakrīt ar novērojumiem makromateriālā.

Platā 400 nm PL josla ierosinās gan zona-zona pāreju un eksitonu absorbcijas rajonā, gan arī pie 240 nm, 270 nm un 340 nm. Šeit gan jāpiebilst, ka, atšķirībā no makromateriāla, nanomateriālā netika novērota joslu sīkstruktūra. To, iespējams, ir izraisījusi luminiscences vājā intensitāte un eksperimentā lietotās platās monohromātoru spraugas.

No attēla ir redzams, ka luminiscence 460 nm rajonā labi ierosinās pie 240 nm un 270 nm. Bez tam, šī luminiscence ierosinās arī eksitonu rajonā.

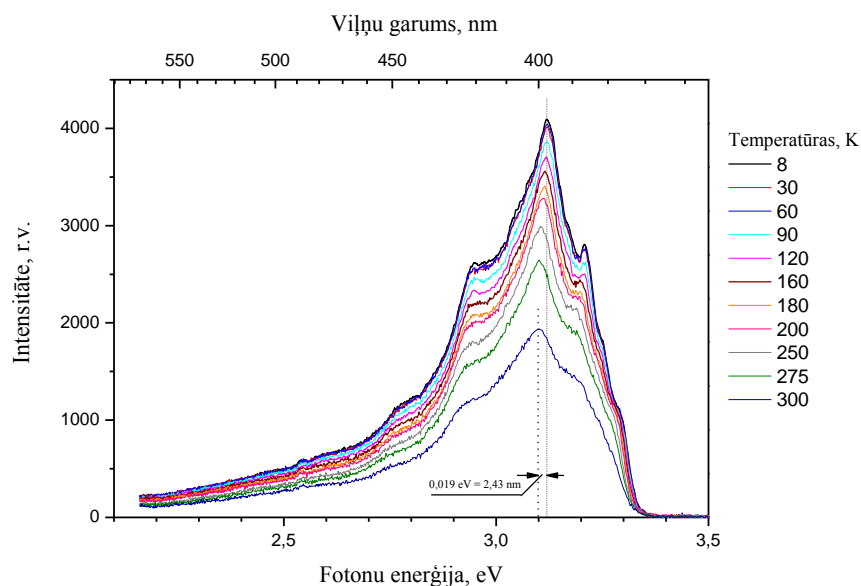


6.3.4 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) PLE spektri pie 8 K temperatūras. Izdalītie luminiscences intervāli ir redzami zīmējuma labajā malā.

Nanomateriāla C PLE spektri ir līdzīgi 6.3.4 attēlā redzamajiem D parauga attiecīgiem spektriem.

6.4. hBN un BNNTs PL spektru atkarība no temperatūras

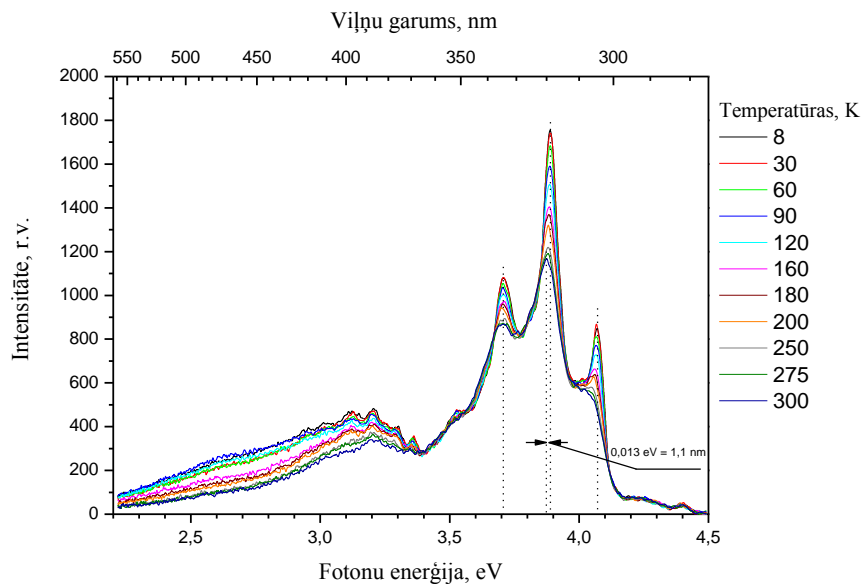
Šajā nodaļā tiks apskatīta 400 nm un 320 nm PL joslu intensitātes atkarība no temperatūras. Grafikos ir attēloti tikai makromateriālos iegūtie rezultāti, jo nanomateriālos iegūtie mērījumi ir ļoti līdzīgi. 6.4.1 attēlā redzamajai 400 nm joslas luminiscences intensitātei pie dažādām temperatūrām. Luminiscence tika ierosināta ar 344 nm gaismu.



6.4.1 att. hBN (paraugs A). PL spektri pie dažādām temperatūrām un fiksēta ierosinājuma 344 nm.

Attēlā ir redzams, ka maksimālā intensitāte 400 nm PL joslai ir pie 8 K temperatūras. Pārējie PL spektri tika uzņemti pakāpeniski sildot paraugu no 8 K līdz 300 K. Attēlā ir redzams, ka parauga temperatūrai palielinoties no 8 K līdz 120 K, 400 nm PL joslas intensitāte lēnām samazinās. Turpinot sildīt paraugu līdz 300 K, 400 nm PL joslas intensitāte samazinās straujāk. Temperatūrai pieaugot tika novērota 400 nm joslas maksimuma nobīde par $0,019 \text{ eV} = 2,43 \text{ nm}$ uz mazāko enerģiju pusi. Šādi spektri tika uzņemti arī nanomateriālam (paraugs D) un iegūti līdzīgi rezultāti.

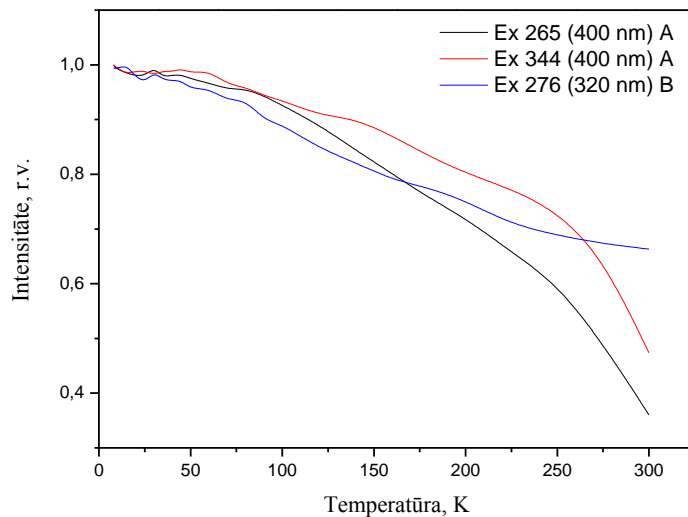
Tika veikti arī 320 nm PL joslas mērījumi pie dažādām temperatūrām makromateriālam (paraugs B) pie fiksēta ierosinājuma 276 nm. Spektri ir redzami 6.4.2 attēlā.



6.4.2 att. hBN (paraugs B). PL spektri pie dažādām temperatūrām un pie fiksēta ierosinājuma 276 nm.

Spektros ir redzams, ka 320 nm PL joslas intensitāte pieaug, temperatūrai pazeminoties, kā arī joslas maksimums nobīdās uz lielāko enerģiju pusi par 0,013 eV = 1,1 nm.

Iepriekš apskatītie grafiki ļauj hBN makromateriālam konstruēt 400 nm un 320 nm joslu fotoluminiscences intensitātes atkarību no temperatūras, kas ir redzama 6.4.3 attēlā. Veidojot šo attēlu, 400 nm PL joslai ir izvēlēti divi ierosinājumi pie 265 nm un 344 nm, bet 320 nm PL joslai - pie 276 nm. Luminiscences intensitāšu vērtības visos trīs gadījumos ir normētas pie 8K.



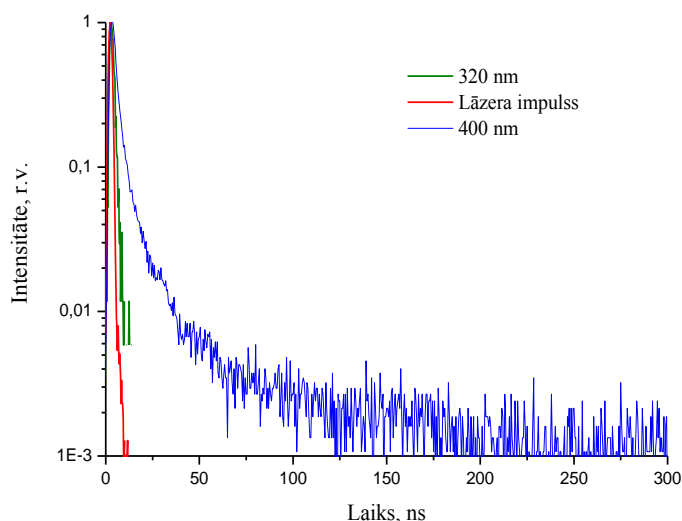
6.4.3 att. hBN makromateriālam (paraugi A, B) 320 nm un 400 nm PL joslu intensitātes atkarība no temperatūras pie dažādiem ierosinājumiem. Luminiscences viļņu garumi (iekavās) un ierosinošās gaismas viļņu garumi minēti zīmējuma labajā pusē.

Attēlā ir redzams, ka temperatūrai pieaugot intensitāte abām luminiscences joslām samazinās. No līknēm ir redzams, kas luminiscences intensitātes un temperatūras sakarība nav lineāra – pie augstākām temperatūrām luminiscences intensitātes krišanās noris straujāk.

6.5. Luminiscences dzišanas laika mērījumi

Luminiscences dzišanas laika mērījumi tika veikti hBN (paraugs A) makromateriālam pie istabas temperatūras.

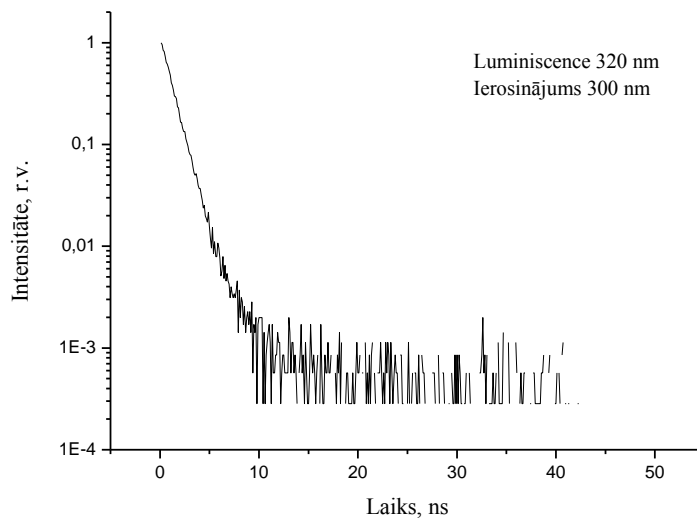
Luminiscences kinētikas mērījumi tika veikti 320 nm un 400 nm joslām. Luminiscence tika ierosināta ar 5 ns gariem YAG lāzera impulsiem, kas staro 266 nm gaismu pie 300 K. Luminiscence, atbilstoša atsevišķām 320 nm un 400 nm joslām, tika izdalīta ar monohromātoru. Iegūtie rezultāti ir redzami 6.5.1 attēlā. Sarkanā līkne attēlo lāzera impulsu, zaļā – 320 nm luminiscences dzišanu, bet zaļā – 400 nm luminiscences dzišanu. Salīdzinot impulsus ir redzams, ka 320 nm joslai luminiscences dzišanas līkne praktiski sakrīt ar lāzera impulsu. No tā ir iespējams secināt, ka 320 nm luminiscences dzišana ir ātrs process, kas notiek laikā, kas daudz nepārsniedz 5 ns.



6.5.1 att. hBN makromateriāla (A) luminiscences dzišanas laiki 320 nm un 400 nm PL joslām ierosinot ar 266 nm lāzeru (impulsa garums 5 ns).

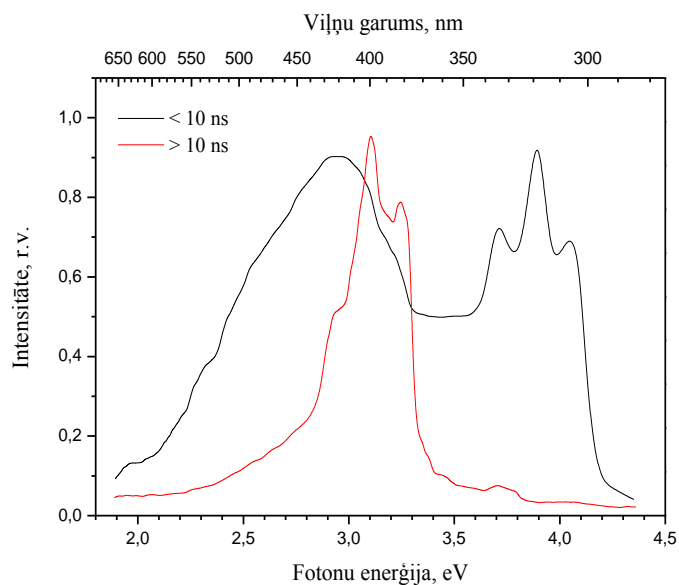
400 nm luminiscences impulss ir salikts. Tas sastāv no ātrās un lēnās komponentēm. Ātrā luminiscences dzišanas komponente raksturo ātros procesus, kas, iespējams, ir saistīti ar iekšcentra luminiscenci. Turpretī luminiscences dzišanas lēnā komponente raksturo lēnos procesus, kas ir raksturīgi rekombinācijas luminiscencei. Luminiscences dzišanas lēnā komponente ir salikta, to nav iespējams aprakstīt ar vienu eksponenti. Tas norāda, ka luminiscenci veidojošie rekombinācijas procesi ir vairāki, saistīti ar atšķirīgiem lādēto daļiņu ķērājcentriem, kas nosaka procesa norises ilgumu un luminiscences dzīves laiku.

320 nm luminiscences kinētika tika uzņemta arī ar citu iekārtu, kur lāzera viļņa garums ir 240 nm un impulsa dzišanas laiks ir 30 ps. (320 nm luminiscences viļņu garumu izdala ar interferences filtru). Rezultāti ir redzami attēlā 6.5.2. Luminiscences impulss sastāv galvenokārt no ātrās komponentes. Luminiscences dzišanas ātrās komponentes dzīves laiku var aptuveni novērtēt ar 4 ns.



6.5.2 att. hBN makromateriāla 320 nm luminiscences dzišanas impulss, to ierosinot ar 300 nm lāzera impulsu, kura garums ir 30 ps.

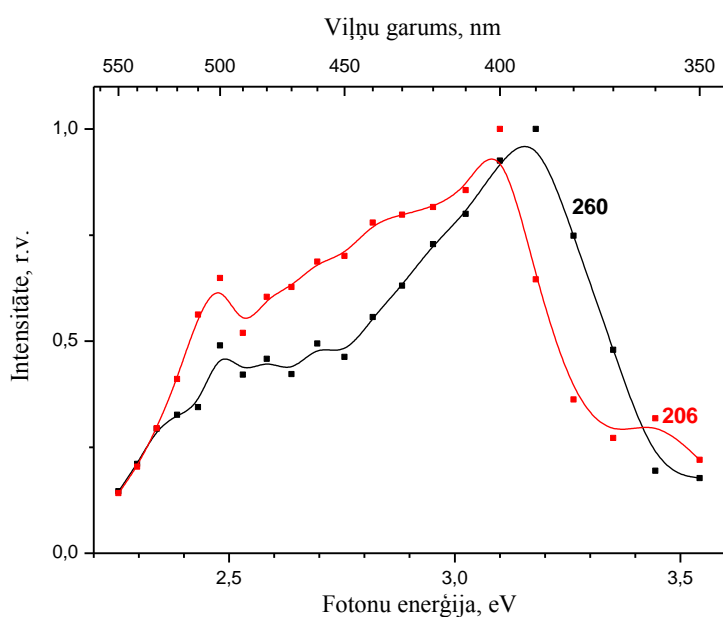
Tika mērīti arī PL spektri hBN makromateriālam (paraugs A) pie 300 K, paraugu ierosinot impulsu režīmā un luminiscences spektrus veidojot atsevišķi dzišanas ātrai un lēnai komponentei. Luminiscences dzišanas ātrā komponente ir iekļauta laika intervālā līdz ~ 10 ns, bet lēnā komponente – laika intervālā no ~ 10 ns līdz 500 ns (att. 6.5.3).



6.5.3 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.

6.6. Optiski stimulētās luminiscences (OSL) spektri

Darbā tika veikti optiski stimulētās luminiscences mērījumi makromateriālam un nanomateriālam. OSL spektri hBN (paraugs A) ir redzami 6.6.1 att. Vispirms materiāls tika apstarots ar 206 nm (apstarojums atbilst zona-zona pārejām un eksitonu radīšanai paraugā) vai 260 nm (apstarojums atbilst defektu ierosinājumam) gaismu. Pēc apstarošanas pārtraukšanas paraugs tika apstarots ar sarkanu gaismu, kas ierosina optiski stimulēto luminiscenci.

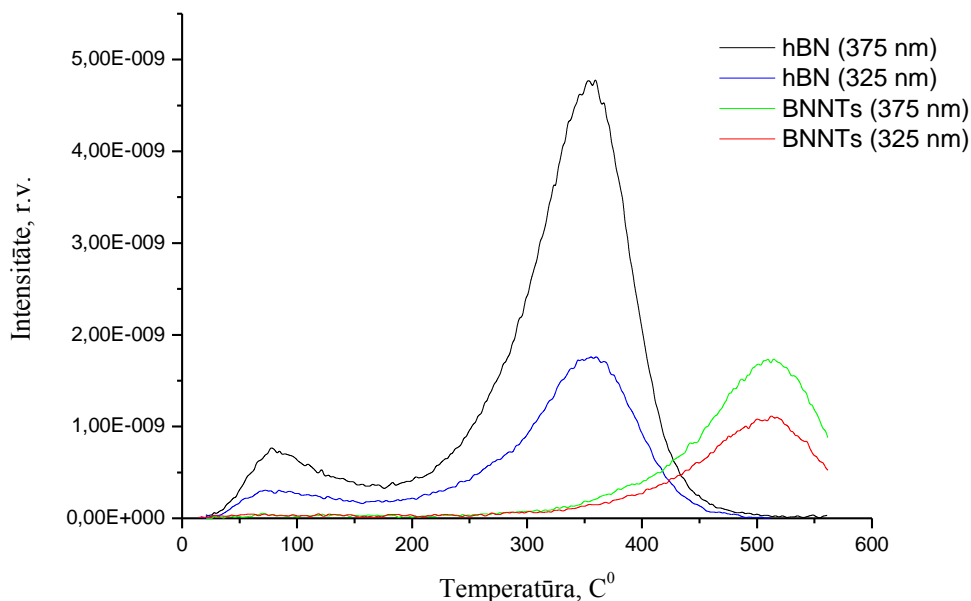


6.6.1 att. hBN makromateriāla (paraugs A) OSL spektri pie 300 K. Iepriekšējās apstarošanas viļņu garumi (nanometros) ir redzami zīmējumā.

Spektros tika novērotas vairākas OSL joslas: vāja pie 360 nm, intensīva pie 400 nm un vairākas mazāk intensīvas joslas sākot no 440 nm līdz 550 nm. OSL spektros netiek novērota 320 nm josla, turpretī 400 nm rajonā ir visintensīvākā OSL josla.

6.7. Termoluminiscences (TL) līknes hBN un BNNTs materiāliem

hBN un BNNTs materiāliem tika pētītas termoluminiscences līknes (attēls 6.7.1). Vispirms paraugi tika apstaroti ar deiterija lampas izstarotu UV gaismu 230 nm rajonā, lietojot filtrus (UFS). Pēc tam tika pētītas TL līknes. Ar gaismas filtru palīdzību tika izdalīta luminiscence 375 nm ± 20 nm un 325 nm ± 32 nm spektra rajonos, kur tika pētīts, kā mainās TL intensitāte atkarībā no temperatūras, materiālus sildot.

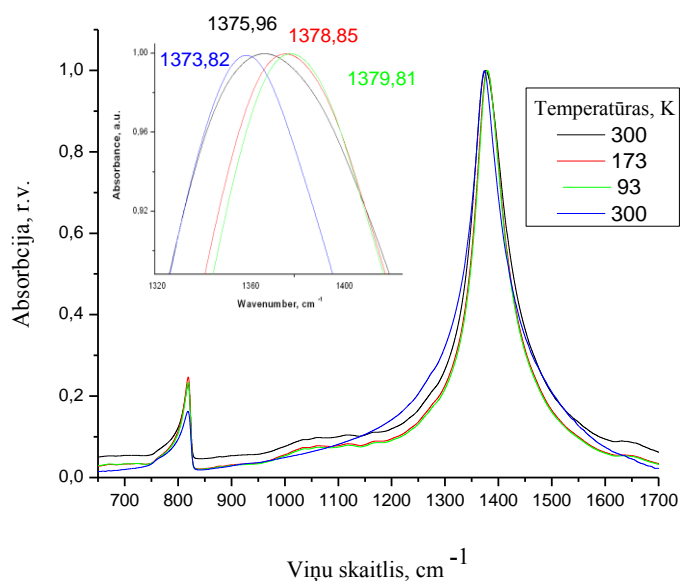


6.7.1 att. Termoluminiscences līknes hBN (paraugs A) un BNNTs (paraugs C) atbilstoši spektra intervāliem ap 375 nm un 325 nm.

TL līknēs pie dažādām temperatūrām tika novēroti vairāki maksimumi. Makromateriālam TL līkņu maksimumi atrodas pie 80 °C un 360 °C, bet nanomateriālam - pie 520 °C.

6.8. hBN un BNNTs infrasarkanās (IR) absorbcijas spektri pie dažādām temperatūrām

Infrasarkanās absorbcijas mērījumi tika veikti trīs paraugiem A, C, un D pie dažādām temperatūrām. Attēlā 6.8.1 ir redzami IR spektri paraugam A, kur ir novērojamas divas izteiktas joslas pie 1375 cm^{-1} un 817 cm^{-1} . Paraugu pakāpeniski dzesējot līdz 93 K tika novērota minimāla 1375 cm^{-1} joslas maksimuma nobīde uz lielāku apgriezto centimetru pusi.

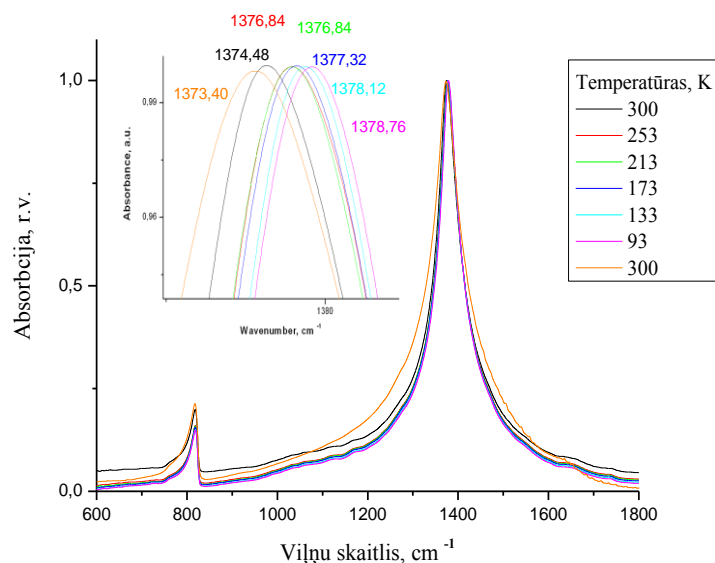


6.8.1 att. hBN makromateriāla (paraugs A) IR spektri pie dažādām temperatūrām. Iespraudumā attēloti 1375 cm^{-1} joslas maksimumi pie dažādām temperatūrām ar atbilstošiem viļņu skaitļiem.

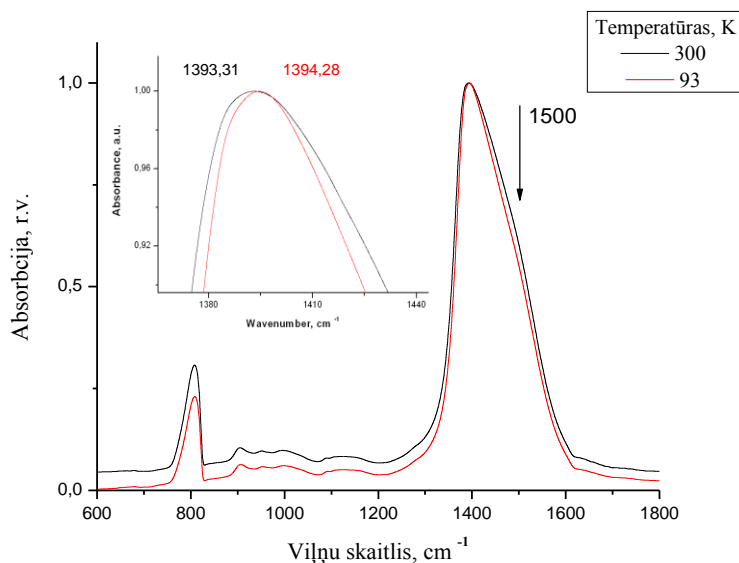
Temperatūrai pazeminoties netika novērota 817 cm^{-1} joslas maksimuma nobīde. Svarīgi atzīmēt, ka intensīvākās joslas maksimums ir pie 1375 cm^{-1} , kas atbilst $0,17\text{ eV}$ enerģijai, kas, savukārt, atbilst enerģiju starpībai starp divām sīkstruktūras joslām 320 nm un 400 nm luminiscences spektros (6.3.1 un 6.3.3 attēli) un aptuveni arī luminiscences ierosmes spektros (6.2.2, 6.2.5, 6.2.6, 6.3.2). Ir zināms [79], ka IR spektra 817 cm^{-1} josla raksturo optiskos fononus, kuru svārstības notiek ārpus kristāliskā režģa pamatplaknes, bet 1375 cm^{-1} joslu rada optiskie fononi, kas gareniski svārstās kristāliskā režģa pamatplaknē.

IR absorbcijas mērījumi tika veikti arī abiem nanomateriāliem C, D. Rezultāti ir redzami 6.8.2 un 6.8.3 attēlos. Paraugā C tika novērotas divas absorbcijas joslas pie 817 cm^{-1} un $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$. 1375 cm^{-1} joslas maksimums, temperatūrai pazeminoties,

nedaudz nobīdās uz lielāko viļņu skaitļu pusi, bet maksimums pie 817 cm^{-1} nemaina savu novietojumu.



6.8.2 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs C) IR spektri pie dažādām temperatūrām. Iespraudumā attēloti 1375 cm^{-1} joslas maksimumi pie dažādām temperatūrām ar atbilstošiem viļņu skaitļiem.

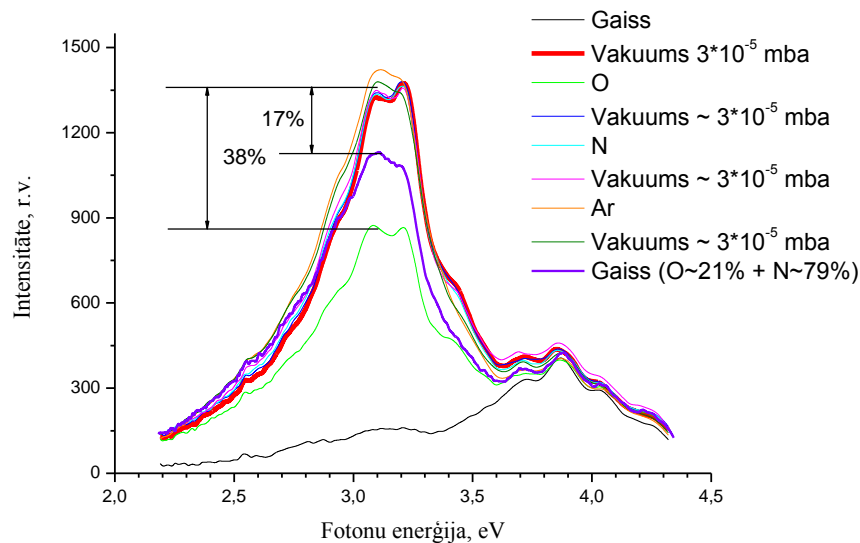


6.8.3 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) IR spektri pie dažādām temperatūrām. Iespraudumā attēloti 1393 cm^{-1} joslas maksimumi pie dažādām temperatūrām ar atbilstošiem viļņu skaitļiem.

BNNTs paraugā D tika novērotas absorbcijas joslas pie 809 cm^{-1} un 1393 cm^{-1} , kuru maksimumi nemaina savu pozīciju atkarībā no temperatūras, bet salīdzinājumā ar makromateriālu un otru nanomateriālu, to maksimumi ir nedaudz nobīdīti. Bez tam IR spektrā var novērot nelielu apakšjoslu pie 1500 cm^{-1} .

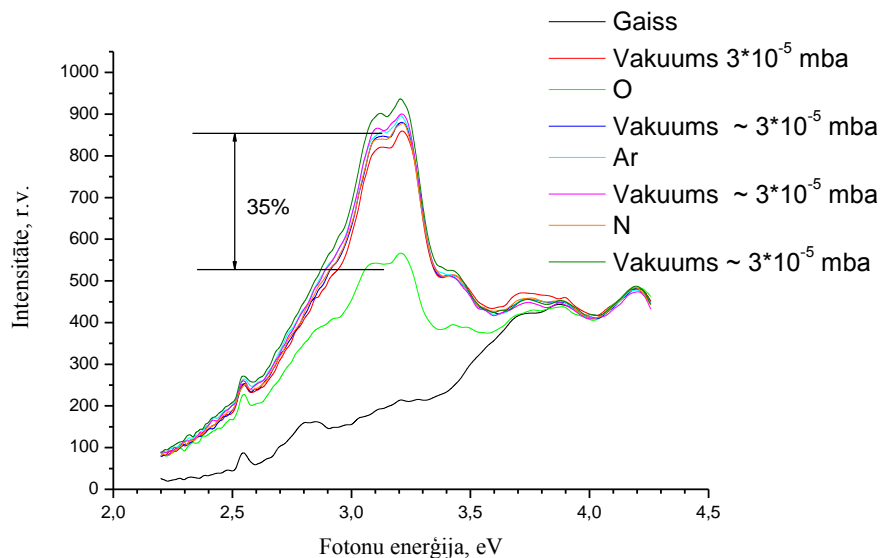
6.9. Apkārtējo gāzu ietekme uz hBN un BNNTs luminiscenci

Tika pētīta apkārtējo gāzu ietekme uz luminiscences spektriem hBN (paraugs A) un BNNTs paraugiem. Apkārtējās gāzes veidoja: gaiss parastos apstākļos pie 1 atmosfēras spiediena, vakuums (ar kārtu 3×10^{-5} mba) un dažādu gāzu vides – skābeklis, slāpeklis un argons. Pirms mērījumu sākšanas materiāli tika karsēti vienu stundu krāsnī pie 420°C . Pēc karsēšanas materiāls tika ievietots kriostatā. Vispirms tika mērīts PL spektrs, paraugam atrodoties gaisā pie 1 atmosfēras spiediena (melnā līkne 6.9.1 att.). Luminiscences spektrā intensīvākā ir 320 nm josla, bet 400 nm joslas intensitāte ir maza. Tad no kriostatā tika izsūknēts gaiss un radīts vakuums, un uzņemts nākošais PL spektrs (sarkanā līkne). Salīdzinot ar iepriekšējo spektru, 400 nm luminiscences joslas intensitāte ir ievērojami pieaugusi, bet 320 nm joslas intensitāte praktiski nav mainījusies. Pēc tam kriostatā tika ielaists skābeklis (gāzes tīrība 99,5 %) un uzņemts PL spektrs (zaļā līkne). Ir redzams, ka 400 nm joslas intensitāte samazinās par 38%, salīdzinot ar iepriekšējo mērījumu vakuumā, bet 320 nm joslas intensitāte praktiski nav mainījusies. Pēc tam no kriostatā atkal izsūknē skābekli un vakuumā izmēra PL spektru (tumši zilā līkne). Ir redzams, ka 400 nm joslas intensitāte ir sasniegusi iepriekšējo vērtību. Pēc tam veic līdzīgas procedūras ar slāpekli un argonu (abu gāzu tīrība ir 99,5%). Šīs divas pēdējās gāzes 400 nm joslas luminiscences intensitāti neietekmē. Visas minētās procedūras praktiski neietekmē 320 nm joslas intensitāti. Turpretī, kad kriostatā tika ielaists gaiss (O~21% + N~79%), 400 nm luminiscences intensitāte samazinājās par 17% (violetā līkne 6.9.1 att.), bet pēc šī gaisa atsūknēšanas netika sasniegts iepriekšējais 400 nm joslas intensitātes līmenis, kā tas tika novērots pēc tīra skābekļa atsūknēšanas. Tas, iespējams, ir saistīts ar mērījumu izkliedi eksperimentā.



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

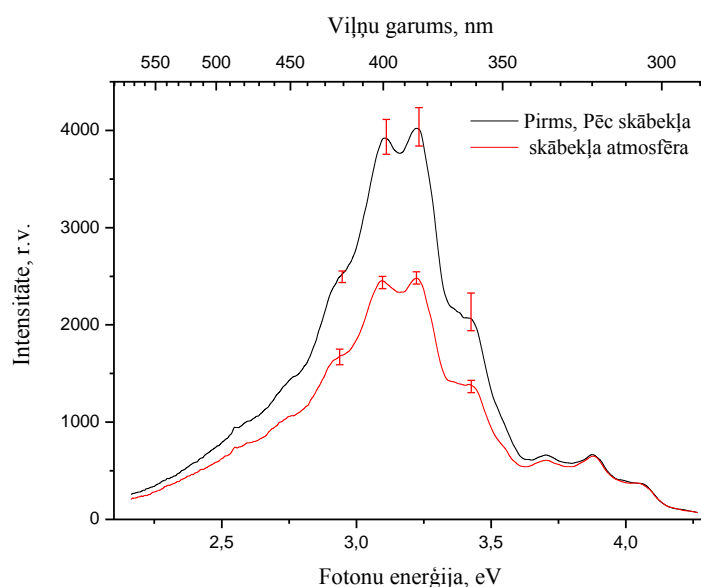
Tāds pats eksperiments tika veikts nanomateriālam D un atbilstošie spektri ir redzami 6.9.2 attēlā. Paraugam atrodies skābekļa atmosfērā, 400 nm luminiscences joslai tika novērots 35% intensitātes samazinājums salīdzinājumā ar tā atrašanos vakuumā, bet slāpekļa un argona atrašanās kriostatā (oranžā un gaiši zilā līknes) šīs joslas intensitāti neizmainīja.



6.9.2 att. BNNTs nanomateriāla (paraugs D) PL spektri, paraugam atrodies dažādās gāzu vidēs.

Augstāk minētie pētījumi parāda, ka skābekļa (vai nu tīra vai gaisa sastāvā esoša) klātbūtne samazina 400 nm luminiscences joslas intensitāti.

Turpinot pētīt paraugu 400 nm luminiscences intensitātes atkarību no skābekļa klātbūtnes, tika veikts eksperiments, kurā daudzas reizes tika atkārtoti sekojoši cikli. Katrā ciklā kriostatā ar tur ievietotu paraugu tika atsūknēts vakuums, izmērīts PL spektrs, tad kriostatā tika ielaists skābeklis un atkal izmērīts PL spektrs. Kopā tika veikti desmit šādi cikli. Rezultāti ir redzami 6.9.3 attēlā. Melnā līkne attēlo PL joslu intensitāti, paraugam atrodoties vakuumā (pirms un pēc skābekļa ielaišanas). Sarkanā līkne attēlo PL intensitāti paraugam atrodoties skābekļa gāzē. Sarkanie nogriežņi attēlo mērījumu izkliedi, kas svārstās 8 % robežās (kopējais intensitātes samazinājums 400 nm joslai mainoties vakuumam un skābeklim ir ~ 38%). Šie pētījumi raksturo materiāla „nogurumu” un mērījumu atkārtojamību.



6.9.3 att. hBN makromateriāla (paraugs A) „noguruma” spektri atkarībā no skābekļa klātbūtnes (10 atkārtojumi).

320 nm luminiscences joslas intensitāte nav jutīga pret veiktajām darbībām.

Ar šiem mērījumiem arī tiek noslēgta eksperimentālo rezultātu sadaļa, kura sniedz informāciju par luminiscences procesiem makromateriālā un nanomateriālā. Turpinājumā tiks analizēti iegūtie rezultāti.

7. Rezultātu analīze

Šajā nodaļā tiks analizēti iegūtie eksperimentālie rezultāti pētītiem hBN un BNNTs materiāliem. Tiks analizēta to struktūra un materiālos esošie dabīgie defekti. Tiks analizētas platās 320 nm un 400 nm PL joslas ar tām raksturīgo sīkstruktūru un luminiscence 500 nm rajonā. Tiks izvērtēti un piedāvāti modeļi 320 nm un 400 nm joslu luminiscences mehānismiem, un, vadoties no iegūtiem rezultātiem, apskatīti iespējamie materiālu pielietojumi.

7.1. Dabīgie defekti hBN un BNNTs

Pētāmo materiālu struktūra un esošie citu vielu piemaisījumi tika analizēti, lietojot XRD un XRF metodes.

XRD metode ļauj noteikt materiāla fāzi un režģa konstantes. Paraugiem A, B (hBN) XRD spektri ir redzami attēlā 6.1.1.1. Analizējot iegūtos spektrus un izmantojot PDF-2 datubāzi, tika noteikts, ka spektrā novērotie maksimumi abiem paraugiem raksturo bora nitrīda heksagonālo fāzi un iegūtie rezultāti labi saskan ar literatūras datiem [26].

Paraugam D XRD spektrs ir redzams attēlā 6.1.1.2. Spektrā tika novērotas vairākas līnija, kuras tika identificētas, izmantojot datubāzi PDF-2. Daļa novēroto līniju saskan ar hBN raksturīgām līnijām. Bez tam spektrā tika novērotas arī hBN neraksturīgas līnijas, kuras tika identificētās kā ZrO₂ līnijas [85], kas norāda uz to, ka pētāmajā BNNTs D paraugā šis piemaisījums ir iebūvējies identificējamā daudzumā. Salīdzinot ražotāja dotos (att. 4.1) un darbā veiktos XRD spektru mērījumus (att. 6.1.1.2), ir redzams, ka ražotāja dati ir nepilnīgi.

Izmantojot programmu „UnitCell” un aprēķinot režģa konstantes un starpplakņu attālumus paraugiem A un B, tik iegūta laba režģa konstanšu un starpplakņu attālumu vērtību sakritība ar literatūras datiem [2], kas apstiprina to, ka materiāliem ir heksagonāla struktūra. Turpretī nanomateriālam (paraugs D) režģa konstantes nevarēja noteikt, jo XRD spektros bora nitrīda raksturīgās līnijas pārklājās ar citām līnijām, kas apgrūtināja līniju maksimumu noteikšanu. Paraugam C struktūras analīze tika veikta Wake Forest Universitātē, ASV.

hBN un BNNTs materiālos esošie dabīgie piemaisījumi tika pētīti izmantojot XRF metodi. Diemžēl ar šo metodi nevar detektēt tos piemaisījumus veidojošos elementus, kuri periodiskajā sistēmā ir novietoti pirms Na. Tas attiecas arī uz C un O atomiem, kas

ir būtiski piemaisījumi nitrīdos. Veiktie mērījumi ļauj salīdzināt paraugos A un D esošos piemaisījumus (attēli 6.1.2.1 un 6.1.2.2). Ir redzams, ka nanomateriālā ir ievērojami vairāk dažādu piemaisījumu nekā makromateriālā, kas var ietekmēt materiālu optiskās īpašības.

Salīdzinot XRD un XRF rezultātus var secināt, ka makromateriālā (paraugs A) dažādu elementu piemaisījumu koncentrācijas ir mazākas nekā nanomateriālā (paraugs D). Nanomateriālā (paraugs D) tika labi novērota Zr klātbūtne (XRF), bet ar XRD metodi tika atklāta ZrO₂ klātbūtne. Salīdzinot ražotāja datus ar darbā iegūtajiem rezultātiem, var secināt, ka pēdējie nav pārāk precīzi.

Tabulā 2 ir apkopota informācija par šajā darbā pētāmajiem materiāliem.

Tabula 2. Pētāmo materiālu raksturojums.

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 ģeneratora 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

7.2. Dabīgo defektu luminiscence hBN un BNNTs

Darbā luminiscence tiek pētīta 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 (daudzsieniņu nanocaurulītes). Luminiscences spektri augstāk minētajiem materiāliem ir sarežģīti, tajos ir novērojamas vairākas platas luminiscences joslas, un visām joslām ir raksturīga sīkstruktūra. (Sk. attēlus 6.2.1, 6.2.3, 6.2.4, kur luminiscences spektri paraugiem A, C un D ir attēloti 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 nobīde), bez tam joslu novietojuma atšķirības nepārsniedz mērījumu precizitāti (± 5 nm).

400 nm un 320 nm luminiscenci ierosina gan pamatvielas eksitoni gan arī saistītie eksitoni (att. 6.2.1 (A) un 6.2.6 (B)). 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. 6.2.6 (B)). 400 nm luminiscencei ir divas ierosmes joslas pie 265 nm un 345 nm (skat. att. 6.2.2 (A) un 6.2.5 (D)).

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. Citu autoru darbos galvenokārt ir pētīta katodluminiscence (320 nm josla darbā [56], sk. att. 3.2.2.1), kā arī eksitonu ierosināta luminiscence. Fotoluminiscences spektri ir redzami Wu uc. darbā [58] (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 [71] (sk. att. 3.2.2.4).

Turpmāk detalizēti tiks analizētas 320 nm un 400 nm luminiscences.

7.3. 320 nm luminiscence

Kā jau tika minēts, 320 nm luminiscence ir raksturīga gan heksagonālā bora nitrīda makroizmēru pulverim, gan arī daudzsienu nanocaurulēm BNNTs, 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. 6.2.1, 6.2.3, 6.2.4, 6.2.6) gan arī pie zemām temperatūrām (att. 6.3.1, 6.3.3) [mūsu darbi 47, 89]. 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} (sk. att. 6.8.1, 6.8.2, 6.8.3). No literatūras ir zināms, ka šī enerģija raksturo optiskos fononus (LO, TO) [78, 79]. 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 [58]. 320 nm josla ar tai raksturīgo sīkstruktūru tiek novērota arī katodluminiscences spektros [11, 56].

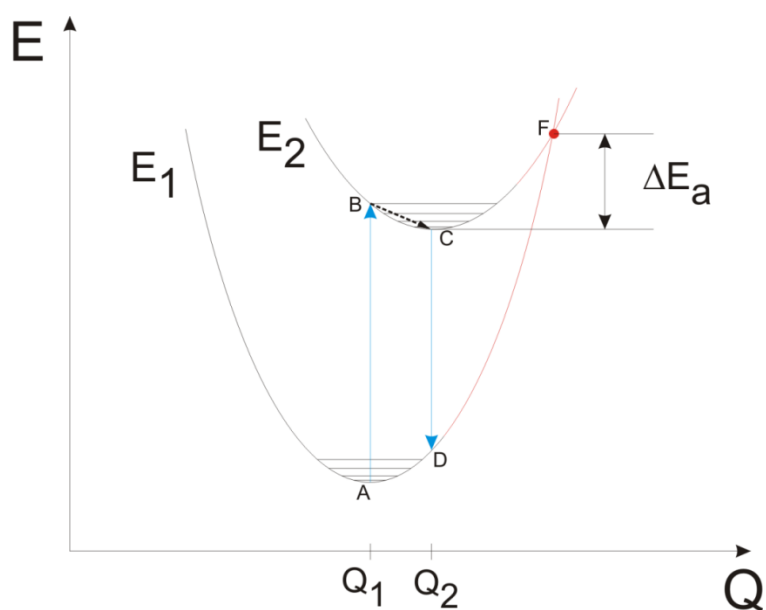
Analizēsim 320 nm joslas ierosmes spektros, kuri ir redzami attēlā 6.2.6. Šai joslai ir raksturīgas vairākas ierosmes joslas. Tā ierosinās pie 205 nm, kas atbilst brīvo eksitonu rašanās rajonam; 225 nm rajonā, kas atbilst saistīto eksitonu rajonam; pie 300 nm ar raksturīgu sīkstruktūru, kas atbilst defektu 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 [78, 79]. 300 nm PLE sīkstruktūra ir novērota arī darbā [45].

Salīdzinot 320 nm luminiscences un 300 nm ierosmes joslu novietojumu spektrā (att. 6.2.6), 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 uzrādīja šīs joslas intensitātes pieaugumu pie zemākām temperatūrām (att. 6.4.2 un 6.4.3). 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. 7.3.1).



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

Ierosināts luminiscences centrs/atoms, saskaņā ar att. 7.3.1, 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. 7.3.1). 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. 320 nm luminiscences dzišanas impulss pie 300 K ir redzams att. 6.5.2 (paraugš A). Luminiscences dzišanas impulss galvenokārt sastāv 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 (paraugš A, 300 K), reģistrējot impulsu ātro daļu, kas nepārsniedz 10 ns (att. 6.4.3). Iegūtais spektrs labi apraksta 320 nm joslu.

Luminiscences kinētika ir arī pētīta Wu u.c. autoru darbā [49]. Iegūtie rezultāti labi saskan ar augstāk minētajiem.

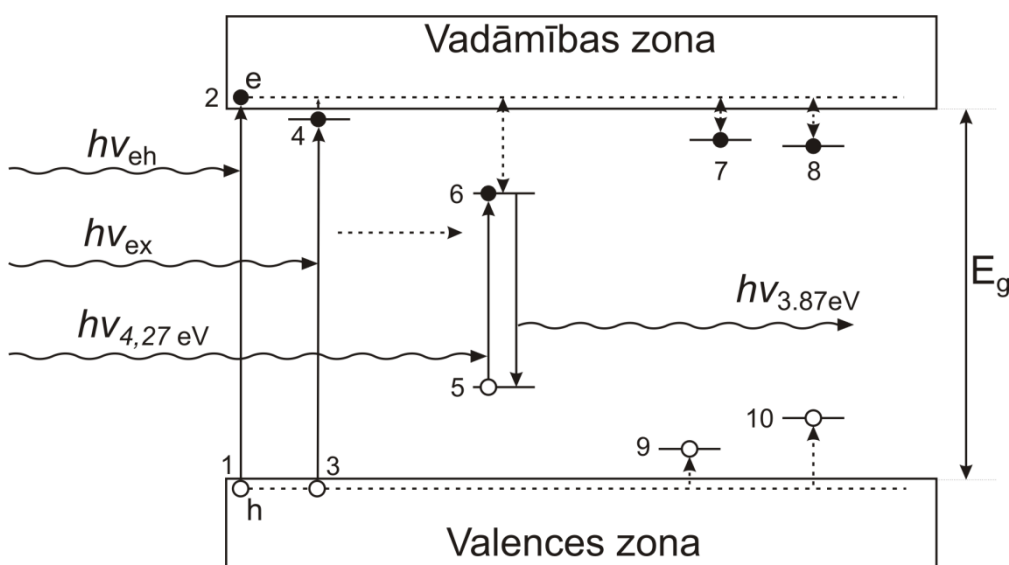
Par 320 nm luminiscences centru piedalīšanos rekombinācijas procesos ļauj spriest stimulēto luminiscenču pētījumi ar UV gaismu iepriekš apstarotos paraugos.

320 nm luminiscences josla parādās arī TL mērījumos (att. 6.7.1). hBN TL līknē 320 nm luminiscencei atbilst divi maksimumi pie 80 °C un 360 °C temperatūras, bet BNNTs parādās trešais maksimums pie 520 °C. Tas liecina, ka, apstarojot materiālu ar UV gaismu, notiek enerģijas uzkrāšanās un rekombinācijas procesi, kuros ņem daļību 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 (6.6.1 att.) 320 nm josla nav novērojama.

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 apkārtējā vide (vakuums, gaiss, O₂, N₂, Ar gāzes), kurās atrodas paraugs (att. 6.9.1 un 6.9.2). Tas varētu norādīt, ka šī luminiscence nav saistīta ar virsmas defektiem, bet gan materiāla tilpumā esošiem defektiem [90].

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 7.3.2.



7.3.2 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 7.1.1 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 290 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, kas ir izvietoti kristāliskā režģa tilpumā. 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 [11, 56, 58, 70] un par visvarbūtīgākākiem 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 [11]. Bez tam ir veikti speciāli pētījumi, lietojot EPR metodi [38], tomēr arī tie nav devuši skaidru atbildi.

7.4. 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. 6.2.1, 6.2.3, 6.2.4, 6.3.1, 6.3.3). 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 $\sim 0,16$ 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. hBN un BNNTs attiecīgo ierosmes joslu maksimumi atrodas pie 340 nm un 265 nm un 205 nm (attēli 6.2.2, 6.2.5, 6.3.2, 6.3.4). Abām defektu ierosmes 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 47, 89].

Pētot 400 nm luminiscences intensitātes atkarību no temperatūras $I=f(T)$ rajonā no 300 K līdz 8 K, luminiscenci ierosinot gan 265 nm gan arī 340 nm joslās (att. 6.4.1 un 6.4.3), tika konstatēts, ka, pazeminoties paraugu temperatūrai, 400 nm luminiscences intensitāte pieaug (sk. 6.4.3 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. 7.3.1), tikai luminiscences centram, kas atbild par 400 nm luminiscenci, ir divi

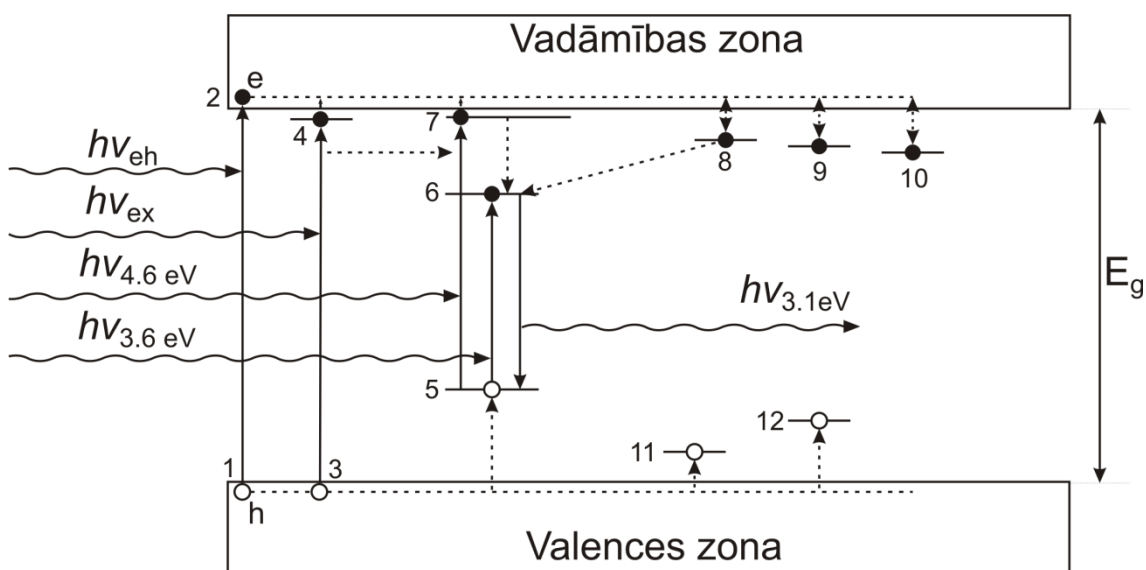
ierosinātie stāvokļi, starp kuriem notiek bezizstarojuma pārejas. Rekombinācijas luminiscences gadījumā luminiscējošais defekts – piemaisījuma atoms sadarbojas ar citu tuvumā esošu defektu – elektronu ķērājcentru, ar kuru tas veido defektu pāri (AD pāris). Šajā procesā ierosinātais defekts/atoms jonizējas 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 (6.5.1 att.). 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 (6.6.1 un 6.7.1 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.



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

400 nm luminiscences modelis ir attēlots bora nitrīda zonu shēmā (7.4.1 attēls), kur ir redzamas hBN valences un vadāmības zonas, aizliegtā zona ar platumu E_g , eksitonu stāvoklis (3,4), dabīgā defekta 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 joslās 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} [88]).

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, 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 ietekmēt 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 [90]. Viens no iespējamiem šādu defektu veidiem ir slāpekļa vakances V_N uz materiālu virsmas, jo teorētiskā darbā [75] 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 atsūkņēts 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 [11, 56, 58], 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 [75], ka v_N piesaista elektronus.

7.5. PL joslas 500 nm rajonā

hBN un BNNTs materiālos 500 nm rajonā tiek novērotas vairākas joslas pie zemām temperatūrām (att. 6.3.1 un 6.3.3) un par tām ir ziņots rakstā [86]. 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. 6.3.2 un 6.3.4). 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 (att. 6.2.3 un 6.2.4). Starp tām varētu būt arī ZrO₂ luminiscence pie 480 nm [87], jo XRD (att. 6.1.1.2) un XRF (att. 6.1.2.2) mērījumos tika konstatēta ZrO₂ un Zr piemaisījumu klātbūtne paraugā.

Novērotās 440 nm luminiscences joslas izcelsme BNNTs materiālā (att. 6.2.4) pašlaik nav identificēta. Iespējams 440 nm josla ir saistīta ar kādu no piemaisījumu defektiem.

8. Secinājumi

1. Fotoluminiscences spektri, ko rada dabīgie defekti visos pētītajos materiālos – divos hBN makroizmēra pulveros un divos daudzsieniņu nanocauruļu 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 nejutīga 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.

9. 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.

10. Izmantotā literatūra

- [1] Jianyu Huang and Yuntian T. Zhu, *Advances in the Synthesis and Characterization of Boron Nitride*, Defect and Diffusion Forum vols., **186-187**, (2000), p. 1-32.
- [2] Masa Ishigami, Shaul Aloni, and A. Zettl, *Properties of Boron Nitride Nanotubes*, AIP Conference Proceedings, (2003), p. 94-99.
- [3] W. H. Balmain, *Bemerkungen uber die Bildung von Verbindungen des Bors and Silicium mit Stickstoff und gewissen Metallen*, Journal of Praktical Chemistry, **27**, (1842), p. 422-430.
- [4] L. Nistor, V. Teodorescu, C. Ghica, J. Van Landuyt, G. Dinca, P. Georgeonic, *The influence of the h-BN morphology and structure on the c-BN growth*, Diamond and Related Materials, **10**, (2001), p. 1352-1356.
- [5] S. Guerini, P. Piquini, *Ab initio study of BN nanoarches surfaces*, Surface Science, **555**, (2004), p. 179-186.
- [6] J. Thomas, N. E. Weston, T. E. O'Connor, *Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride*, J. Am. Chem. Soc., **84**, (1962), p. 4619-4622.
- [7] Xiaopeng Hao, Meiyang Yu, Deliang Cui, Xiangang Xu, Qilong Wang and Minhua Jiang, *The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals*, Journal of Crystal Growth, **241**, (2002), p. 124-128.
- [8] Xiaopeng Hao, Yongzhong Wu, Jie Zhan, Xiangang Xu, Minhua Jiang, *Hydrothermal growth of boron nitride microcrystals*, Crystal Research and Technology, **40**, (2005), p. 654-657.
- [9] L. L. Sartinska, A. A. Frolov, A. Yu. Koval, N. A. Danilenko, I. I. Timofeeva, B. M. Rud, *Transformation of fine-grained graphite-like boron nitride induced by concentrated light energy*, Materials Chemistry and Physics, **109**, (2008), p. 20-25.

- [10] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi & Hisao Kanda, *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*, Nature Materials, **3**, (2004), p. 404-409.
- [11] T. Taniguchi, K. Watanabe, *Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent*, Journal of Crystal Growth, **303**, (2007), p. 525-529.
- [12] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, and M. Alouani, *Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. Lett., **96**, (2006), p. 026402.
- [13] Vladimir L. Solozhenko and Vladimir Z. Turkevich, Wilfried B. Holzapfel, *Refined Phase Diagram of Boron Nitride*, J. Phys. Chem. B, **103**, (1999), p. 2903-2905.
- [14] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/BN/index.html>
- [15] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Boron Nitride Nanotubes*, Science, **269**, (1995), p. 966-967.
- [16] Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ikegami, T. Ishigaki, T. Sato, Y. Bando, *Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method*, Original Research Article Thin Solid Films, **316**, (1998), p. 178-184.
- [17] Golberg, D. Bando, Y. Eremets, M. Takemura, K. Kurashima, K. Yusa, H., *Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure*, Applied Physics Letters, **69**, (1996), p. 2045-2047.
- [18] Y. Chen, J. Fitz Gerald, J.S. Williams and P. Willis, *Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes*, Materials Science Forum Vols, **312-314**, (1999), p. 173-178.
- [19] D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, C. Y. Zhi, *Boron nitride nanotubes * **, Advanced Materials, **19**, (2007), p. 2413-2432.
- [20] Wang, J., C. H. Lee, and Y. K. Yap, *Recent advancements in boron nitride nanotubes*, Nanoscale, **2**, (2010), p. 2028-2034.

- [21] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes*, Europhys. Lett., **28**, (1994), p. 335-340.
- [22] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker *Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes*, Nature, **391**, (1998), p. 59-62.
- [23] D. Golberg, Y. Bando, C.C. Tang, C.Y. Zhi, *Boron Nitride Nanotubes*, Advanced Materials, **19**, (2007), p. 2413 - 2432.
- [24] Ying Chen, Jin Zou, Stewart J. Campbell, Gerard Le Caer, *Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation*, Applied Physics Letters, **84**, (2004), p. 2430-2432.
- [25] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Dmitri Golberg, *Boron nitride nanotubes*, Materials Science and Engineering: R., Reports, **70**, (2010), p. 92-111.
- [26] Yoichi Kubota, Kenji Watanabe, Osamu Tsuda and Takashi Taniguchi, *Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure*, Science, **317**, (2007), p. 932-934.
- [27] Andrea Marini, *Ab Initio Finite-Temperature Excitons*, Phys. Rev. Lett., **101**, (2008), p. 106405.
- [28] Ludger Wirtz, Andrea Marini, Myrta Gruning, Angel Rubio, *Excitonic effects in optical absorption and electron-energy loss spectra of hexagonal boron nitride*, arXiv:cond-mat/0508421v1, (2005), p. 1-5.
- [29] J. S. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle, A. Loiseau, M. Cau, B. Attal-Tretout, and E. Rosencher, L. Goux-Capes, *Optical Transitions in Single-Wall Boron Nitride Nanotubes*, Phys. Rev. Lett., **94**, (2005), p. 037405.
- [30] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, *Theory of graphitic boron nitride nanotubes*, Phys. Rev. B, **49**, (1994), p. 5081-5084.
- [31] G. Y. Guo and J. C. Lin, *Systematic ab initio study of the optical properties of BN nanotubes*, Phys. Rev. B, **71**, (2005), p. 165402.

- [32] Jian-Feng Jia, Hai-Shun Wu, Haijun Jiao, *The structure and electronic property of BN nanotube*, Physica B: Condensed Matter, **391**, (2006), p. 90-95.
- [33] M. Terrones, J.M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J.J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando, D. Golberg, *Pure and doped boron nitride nanotubes*, Materials Today, **10**, (2007), p. 30-38.
- [34] Chuanhong Jin, Fang Lin Kazu, Suenaga and Sumio Iijima, *Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments*, Phys. Rev. Lett. **102**, (2009), p. 195505-1 – 195505-4.
- [35] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, M. Yoon, and D. Tomanek, *Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes*, Phys. Rev. B, (Rapid Communications), **69**, (2004), p. 121413.
- [36] A. Katzir, J. T. Suss, A. Zunger, A. Halperin, *Point defect in hexagonal boron nitride. I. EPR, thermoluminescence, and thermally-stimulated-current measurements*, Phys. Rev. B, **11**, (1975), p. 2370-2377.
- [37] A. Zunger, A. Katzir, *Point defects in hexagonal boron nitride. II Theoretical studies*, Phys. Rev. B, **11**, (1975), p. 2378-2390.
- [38] E. Y. Andrei, A. Katzir, and J. T. Suss, *Point defects in hexagonal boron nitride. III. EPR in electron irradiated BN*, Phys. Rev. B, **13**, (1976), p. 2831-2834.
- [39] У. Д. ДЖУЗЕЕВЪ П.Е. РАМАЗАНОВ, *СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НИТРИДА БОРА АКТИВИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ*, ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ, **7**, (1969), P. 81-85.
- [40] Won Ha Moon, Ho Jung Hwang, *Theoretical study of defects of BN nanotubes: A molecular-mechanics study*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **28**, (2005), p. 419-422.
- [41] <http://estudijas.lu.lv/mod/resource/view.php?id=51545>: Mācību materiāls. Kristālu optiskās īpašības. Eksitoni. Ramana izkliede.

- [42] P. Jaffrennou, J. Barjon, T. Schmid, L. Museur, A. Kanaev, J.-S. Lauret, C. Y. Zhi, C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, and A. Loiseau, *Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements*, Phys. Rev. B, **77**, (2008), p. 235422.
- [43] Osamu Tsuda, Kenji Watanabe, and Takashi Taniguchi, *Band-Edge Luminescence at Room Temperature of Boron Nitride Synthesized by Thermal Chemical Vapor Phase Deposition*, J. Appl. Phys., **46**, (2007), p. L287-L290.
- [44] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takashi Kuroda, Hisao Kanda, *Band-edge luminescence of deformed hexagonal boron nitride single crystals*, Diamond and Related Materials, **15**, (2006), p. 1891-1893.
- [45] V. L. Solozhenko, A. G. Lazarenko, J. -P. Petitet, A. V. Kanaev, *Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **62**, (2001) p. 1331-1334.
- [46] Osamu Tsuda, Kenji Watanabe and Takashi Taniguchi *Crystallization of hexagonal boron nitride exhibiting excitonic luminescence in the deep ultraviolet region at room temperature via thermal chemical vapor phase deposition*, Diamond and Related Materials, **19**, (2010). p. 83-90.
- [47] 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.
- [48] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Hisao Kanda. *Ultraviolet luminescence spectra of boron nitride single crystals grown under high pressure and high temperature*, Phys. Stat. sol (a), **201**, (2004), p. 2561-2565.
- [49] Luc Museur, Eduard Feldbach, Andrei Kanaev, *Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B., **78**, (2008), p. 155204.

- [50] L. Museur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kanaev, *Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride single crystal*, *Phys. Status Solid RRL*, **5**, (2011), p. 214–216.
- [51] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kenta Miya, Yoshitaka Sato, Kazuhito Nakamura, Takahiro Niiyama, Masateru Taniguchi, *Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application Fluorescence properties of hBN single-crystal powder*, *Diamond and Related Materials*, **20**, (2011), p. 849-852.
- [52] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takashi Kuroda, Osamu Tsuda, Hisao Kanda, *Time-resolved photoluminescence in band-edge region of hexagonal boron nitride single crystals*, *Diamond and Related Materials*, **17**, (2008), p. 830-832.
- [53] P. Jaffrennou, F. Donatini, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, *Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube*, *Chemical Physics Letters*, **442**, (2007), p. 372-375.
- [54] L. Wirtz, A. Marini, A. Rubio, *Excitons in Boron Nitride Nanotubes: Dimensionality Effects*, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2006), 126104.
- [55] Takeo Oku, Naruhiro Koi, Katsuaki Suganuma, *Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, (2008), p. 1228-1231.
- [56] P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, and A. Loiseau, *Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence spectroscopy*, *Journal of Applied Physics*, **102**, (2007), p. 116102.
- [57] M. G. Silly, P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, F. Ducastelle, A. Loiseau, E. Obraztsova, B. Attal-Tretout, and E. Rosencher, *Luminescence properties of hexagonal boron nitride: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements*, *Phys. Rev. B*, **75**, (2007), p. 085205.

- [58] J. Wu, Wei-Qiang Han, W. Walukiewicz, J. W. Ager, W. Shan, E. E. Haller, and A. Zettl, *Raman Spectroscopy and Time-Resolved Photoluminescence of BN and B_xC_yN_z Nanotubes*, Nano Lett., **4**, (2004), p. 647-650.
- [59] S. N. Grinyaev, F. V. Konusov and V. V. Lopatin, *Deep levels of nitrogen vacancy complexes in graphite-like boron nitride*, Phys. of the Solid State, **44**, (2002), p. 286-293.
- [60] Luc Museura, Demetrios Anglos, Jean-Pierre Petitet, Jean-Pierre Michel and Andrei V. Kanaev, *Photoluminescence of hexagonal boron nitride: Effect of surface oxidation under UV-laser irradiation*, Journal of Luminescence, **127**, (2007), p. 595-600.
- [61] Tang, Yoshio Bando, Chunyi Zhi and Dmitri Golberg, *Boron-Oxygen Luminescence Centres in Boron-Nitrogen Systems*, Chemical Communications, (2007), p. 4599-4601.
- [62] B. Berzina, L. Trinkler and K. Atobe, *Spectral Characteristics of Native Defects in BN*, Phys. stat. sol. (c), **1**, (2002), p. 421-424.
- [63] Simon Larach and Ross E. Shrader, *Multiband Luminescence in Boron Nitride*, Phys. Rev., **104**, (1956), p. 68-73.
- [64] Valdis Korsaks, *Luminiscences procesi bora nitrīdā*, Maģistra darbs, (2007), p. 1-48.
- [65] Qixun Guo, Yi Xie, Chengqi Yi, Lei Zhu, Peng Gao, *Synthesis of ultraviolet luminescent turbostratic boron nitride powders via a novel low temperature, low cost, and high yield chemical route*. Journal of Solid State Chemistry, **178**, (2005), p. 1925-1928.
- [66] B. Yao, Z. X. Shen, L. Liu and W. H. Su, *Strong deep-blue photoluminescence of mesographite boron nitride*, Journal of Physics: Condensed Matter, **16**, (2004), p. 2181-2186.
- [67] Ichihito Narita, Takeo Oku, *Atomic structure of boron nitride nanotubes with an armchair-type structure studied by HREM*, Solid State Communications, **129**, (2004), p. 415-419.

- [68] Atsushi Nishiwaki, Takeo Oku, *Atomic structures and formation mechanism of boron nitride nanotubes and nanohorns synthesized by arc-melting LaB₆ powders*, Journal of the European Ceramic Society, **26**, (2006), p. 435-441.
- [69] Takeo Oku, Ichihito Narita, Atsushi Nishiwaki, *Atomic structures of bamboo-type boron nitride nanotubes with cup-stacked structures*, Journal of the European Ceramic Society, **26**, (2006), p. 443-448.
- [70] P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, D. Golberg, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, and A. Loiseau, *Optical properties of multiwall boron nitride nanotubes*, Phys. stat. sol. (b), **244**, (2007), p. 4147-4151.
- [71] Hua Chen, Ying Chen, Yun Liu, Chao-Nan Xu, Jim S. Williams, *Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra*, Optical Materials, **29**, (2007), p. 1295-1298.
- [72] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, D. Golberg, R. Xie and T. Sekigushi, *Phonon characteristics and cathodoluminescence of boron nitride nanotubes*, Appl. Phys. Lett., **86**, (2005), p. 213110.
- [73] H. Chen, H. Z. Zhang , Y. Chen , Y. Liu , C. P. Li , and J. S. Williams, *Rare-earth doped boron nitride nanotubes*, Materials Science and Engineering B, **146**, (2008), p. 189-192.
- [74] Hua Chen, Ying Chen, Yun Liu, *Cathodoluminescence of boron nitride nanotubes doped by ytterbium*, Journal of Alloys and Compounds, **504**, (2010), p. S353-S355.
- [75] Yong Chen, Chun-Li Hu, Jun-Qian Li, Gui-Xiao Jia, Yong-Fan Zhang., *Theoretical study of O₂ adsorption and reactivity on single-walled boron nitride nanotubes*, Chemical Physics Letters, **449**, (2007), p. 149-154.
- [76] S. Reich and A. C. Ferrari, R. Arenal and A. Loiseau, I. Bello, J. Robertson, *Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, **71**, (2005), p. 205201.

- [77] R. J. Nemanich, S. A. Solin, Richard M. Martin, *Light scattering study of boron nitride microcrystals*, Phys. Rev. B, **23**, (1981), p. 6348-6356.
- [78] R. Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht, *Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride*, Phys. Rev. **146**, (1966), p. 543-547.
- [79] J. Serrano, A. Bosak, R. Arenal, M. Krisch, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, A. Rubio and L. Wirtz, *Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations*, Phys. Rev. Lett. **98**, (2007), p. 095503.
- [80] Ludger Wirtz and Angel Rubio, *Optical and Vibrational Properties of Boron Nitride Nanotubes*, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, **6**, (2009), p. 105-148.
- [81] V. Pokropivny, S. Kovrygin, V. Gubanov, R. Lohmus, A. Lohmus, U. Veski, *Ab-initio calculation of Raman spectra of single-walled BN nanotubes*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **40**, (2008), p. 2339-2342.
- [82] Shengli Zhang, Yachao Liu, Minggang Xia, Lei Zhang, Erhu Zhang, Run Liang, Shumin Zhao, *Long-wavelength optical phonons in single-walled boron nitride nanotubes*, Physica B: Condensed Matter, **403**, (2008), p. 4196-4201.
- [83] R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, S. M. C. Vieira, P. R. Birkett, C. A. Rego, and S. Roth, *Tunneling microscopy and spectroscopy of multiwalled boron nitride nanotubes*, Appl. Phys. Lett., **83**, (2003), p. 1617-1619.
- [84] Richard Czerw, Scott Webster, D.L. Carroll, *Electronic and Optical Characterization of Purified Boron Nitride Multi-Walled Nanotubes*, Clemson University, Clemson, S.C. U.S.A.
- [85] G. Dercz, K. Prusik, L. Pajak, *X-ray and SEM studies on zirconia powders*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, **31**, (2008), p. 408-414.
- [86] 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

- [87] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, *Intrinsic defect related luminescence in ZrO₂*, Journal of Luminescence, **131**, 2011, p. 2058–2062.
- [88] 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, *Spectral characterization of bulk and nanostructured aluminum nitride*, Journal of Nanophotonics, **3**, (2009),p 031950.
- [89] 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
- [90] V. Korsaks, B. Bērziņa, L. Trinklere. *Influence of air, oxygen, nitrogen and argon gases on 400 nm luminescence in hexagonal boron nitride*. Latvian journal of physics and technical science. (Akceptēta).

11. Publikācijas

- 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 nanoarches*. 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*. Latvian journal of physics and technical science. (Akceptēta). **SCI**

12. 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 luminiscences 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 luminiscence 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 temperatures*, Functional Materials and Nanotechnologies, Rīga, Latvija, 16 – 19. Marts, 2010.
10. V. Korsaks, B. Berzina, L. Trinkler, *Luminescence 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.

13. 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