

Академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ, Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ,
А. В. КУРДЮМОВ, Н. Н. ВАСИЛЕНКО

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА И ТОНКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВЮРЦИТОПОДОБНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА БОРА

Нитрид бора известен в четырех кристаллических модификациях: гексагональный графитоподобный $(\text{BN})_g$ ⁽¹⁾, ромбоэдрический графитоподобный $(\text{BN})_p$ ⁽²⁾, кубический сфалеритоподобный $(\text{BN})_{\text{сф}}$ ^(3, 4) и гексагональный вюрцитоподобный $(\text{BN})_v$ ^(4, 5). BN_g и BN_p , а также $\text{BN}_{\text{сф}}$ и BN_v соотносятся как политины, т. е. отличаются порядком чередования идентичных слоев. Для графитоподобных модификаций BN_g и BN_p характерно распределение связей В—N в плоскости слоя (координационное число 3), для плотных модификаций $\text{BN}_{\text{сф}}$ и BN_v — пространственное тетраэдрическое распределение (координационное число 4).

Исследованию кристаллической структуры и энергетического состояния BN_g и $\text{BN}_{\text{сф}}$ посвящено сравнительно много работ, тогда когда BN_v пока еще почти не изучен. Практически отсутствуют сведения об электронном строении BN_v ; отсутствуют точные значения параметров элементарной ячейки и длин связей В—N, В—В (N—N) в решетке.

В настоящей работе обсуждаются результаты комплексного рентгено-спектрального и рентгеноструктурного исследования BN_v , полученного в условиях импульсного сжатия BN_g . BN_v содержал примесь BN_g , которая в дальнейшем удалялась химическим путем с доведением содержания BN_v до 97%.

Спектры азота и бора в $\text{BN}_{\text{сф}}$ и BN_g ранее изучались В. А. Фомичевым ⁽⁶⁾, который обнаружил весьма существенное различие в их строении. Несколько позже появились теоретические расчеты $\text{BN}_{\text{сф}}$ ^(7, 8) и BN_g ⁽⁹⁻¹¹⁾. Наиболее тщательными и полными являются расчеты ⁽⁷⁾ для $\text{BN}_{\text{сф}}$ и расчеты ⁽¹¹⁾ для BN_g , на которые мы будем опираться при обсуждении наших собственных результатов. По BN_v нет ни рентгеноспектральных исследований, ни расчетов. Поэтому представляет интерес получить в единых условиях рентгеноспектральные данные для этих трех модификаций BN, сопоставить их с проведенными ранее В. А. Фомичевым исследованиями BN_g и $\text{BN}_{\text{сф}}$, точно определить основные кристаллохимические параметры BN_v и провести совместное обсуждение всей совокупности накопленных данных.

Рентгеноспектральные исследования были выполнены на ультрадлинноволновом спектрометре РСМ-500 после полного рентгеноструктурного отождествления всех препаратов. Методика получения спектров подробно изложена в ⁽¹²⁾. Рентгенограммы для структурного анализа были получены в дебаевской камере РКУ-114М на медном K_α -излучении. Для прецизионного определения параметров решетки в образец BN_v подмешивался BN_g , для которого параметры определены с большой точностью ⁽¹⁾.

На рис. 1 сопоставляются полученные нами спектры бора и азота в трех модификациях BN (1—6) с экспериментальными данными Фомичева по BN_g и $\text{BN}_{\text{сф}}$ (9—12) и расчетными данными ^(7, 11), представленными в виде гистограмм общей плотности $N(E)$ для BN_g и $\text{BN}_{\text{сф}}$ (7—8), а также в виде теоретической интенсивности эмиссии бора и азота — под экспериментальными кривыми. На рис. 1 принята единая система обозна-

чений экстремумов интенсивности. Мы сохранили также единую энергетическую шкалу и близкий масштаб интенсивности полос, что позволяет оценивать их протяженность и относительные интенсивности максимумов того или иного происхождения.

Обратимся вначале к теоретическим кривым плотности $N(E)$. Их сходство велико в низкоэнергетической части спектра (участок $e-2s$ -состояния азота и бора), значительно в средней (участок d, c, b — вырожденные $2sp$ -состояния азота и бора σ -характера) и почти пропадает в высокоэнергетической части, где у BN_r имеется лишний пик a , отсутст-

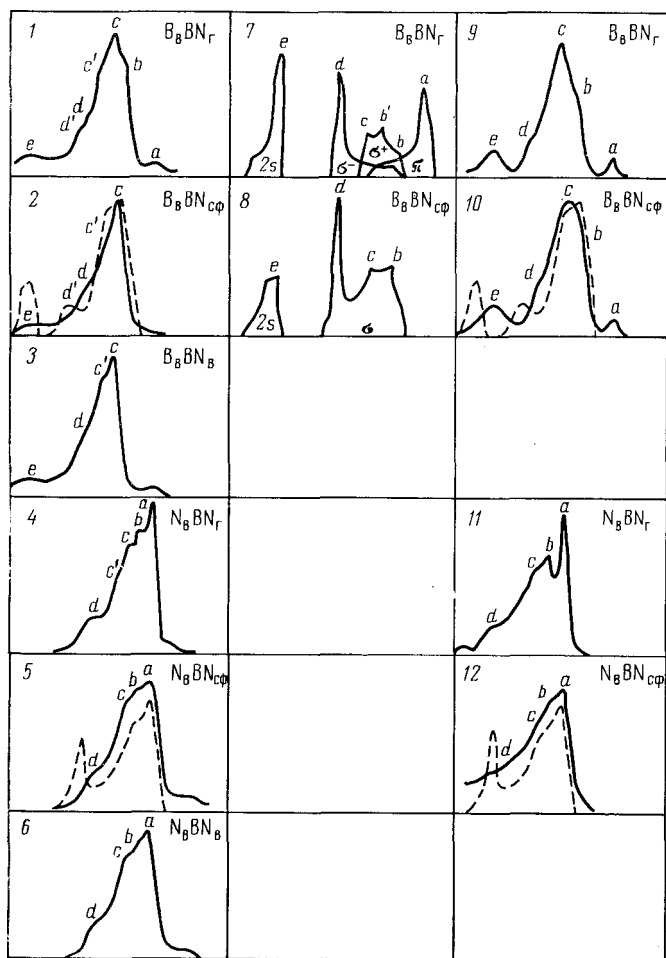


Рис. 1. 1—3 — рентгеновская эмиссионная K_α -полоса B в трех модификациях BN (наши данные); 4—6 — рентгеновская эмиссионная K_α -полоса N в трех модификациях BN (наши данные); 7 — распределение плотности состояний в пределах валентной зоны и полосы проводимости, рассчитанное теоретически ⁽¹¹⁾ для BN_r ; 8 — то же для BN_{cf} ⁽⁷⁾; 9—10 — рентгеновская эмиссионная K_α -полоса B в BN_r и BN_{cf} по ⁽⁶⁾; 11—12 — рентгеновская эмиссионная K_α -полоса N в BN_r и BN_{cf} по ⁽⁶⁾; штриховыми кривыми показаны рассчитанные теоретически ⁽⁷⁾ интенсивности эмиссии B и N в BN_{cf}

вующий в BN_{cf} . Согласно данным расчетов ⁽¹¹⁾, этот пик отражает максимум плотности π -состояний. Верхняя валентная зона и нижняя зона проводимости в BN_r являются π -зонами ⁽¹¹⁾. Аналогичные результаты получены и в предыдущих менее совершенных расчетах ^(8, 9). Следует отметить, что такое распределение имеет место и для графита ⁽¹⁰⁾ с той разницей, что в этом случае имеет место смыкание валентной π -зоны с π -зоной проводимости. Сходство в структурах BN_r и графита проявляется и в зонных структурах этих соединений. Отсутствие зоны π -состояний в BN_{cf} сближает его с алмазом, что объясняет близость прочностных свойств BN_{cf} и алмаза и отсутствие в них проводимости. Переходя к рассмотрению спектров, сразу же отметим, что в полученном нами спектре бора в BN_{cf} коротковолновый максимум a (π -зона) полностью отсут-

ствуется, тогда как у Фомичева ⁽⁶⁾ он все же проявляется довольно слабым наплывом. По-видимому, автор ⁽⁶⁾ пользовался при съемке не очень чистым препаратом BN_{сф}. Это сказалось и на форме максимума *св* (рис. 1, 10), который размыт, тогда как в наших опытах он имеет острую форму. Поскольку разница в смещении ΔE максимума В K_{α} -полосы в BN_{сф} и BN_г относительно чистого бора достигает ~ 1 эв ($\Delta E = -1,5$ эв в BN_{сф} и BN_в, и $-2,4$ эв в BN_г), наблюдавшееся Фомичевым уширение верхушки В K_{α} в BN_{сф} может быть связано с наложением друг на друга максимумов *с* от двух модификаций в двухфазном образце.

Т а б л и ц а 1

Длины связей и междуслойные расстояния в трех модификациях BN (Å)

Тип связи	BN _{сф}	BN _в	BN _г
B — B (N — N)	2,56	2,55—2,58	2,504
B — N	1,567	1,564—1,590	1,44
Междуслойное расстояние	2,09	2,12	3,33

Наблюдается сходство спектров бора в BN_г, BN_{сф} и BN_в, что с учетом приведенных на рис. 1, 7 и 1, 8 гистограмм $N(E)$, можно объяснить тем, что π -состояния не проявляются в спектрах бора и сосредоточены, главным образом, в сфере атома азота как более электроотрицательного элемента. В этом убеждает и рассмотрение спектров азота в трех модификациях BN (рис. 1, 4—6). Относительная интенсивность максимума *a* здесь очень велика и претерпевает значительные изменения при переходе от одной модификации к другой. Между тем, по данным нашей работы и работы ⁽⁶⁾ видно, что сильный пик *a* у NK _{α} в BN_г далеко превосходит по интенсивности пики *b* и *c*, тогда как в BN_{сф} они имеют почти одинаковую интенсивность, испытывая лишь некоторое ослабление возле пиков *b* и *c*. Именно в этой характеристике проявляется основное отличие энергетического спектра BN_в от BN_г и BN_{сф}. Рассмотрение рис. 1, 4—6 показывает, что относительная интенсивность максимума *a* в K_{α} у BN_в меньше, чем у BN_г, но больше, чем у BN_{сф} или, другими словами, количество π -состояний в зоне BN_в занимает промежуточное положение между модификациями BN_г и BN_{сф}. Ту же картину мы отмечали в спектре бора: в BN_{сф} максимум *a* отсутствует, в BN_г достаточно четок, а в BN_в занимает по интенсивности промежуточное положение между двумя первыми.

Заметное различие в спектрах BN_{сф} и BN_в можно объяснить, если учесть различие в длинах связей B—N и B—B (N—N) в решетках, обнаруженное в результате точного определения параметров по обеим осям в BN_в. Длины связей и междуслойные расстояния в BN_{сф}, BN_в и BN_г приведены в табл. 1. Для BN_в даны два значения длин связей, первое из которых отвечает направлению оси *a* или примыкающему к нему (в случае B—N), второе — направлению оси *c* или близкому к нему (в случае B—N или N—N). Отсутствие π -зоны в энергетическом спектре BN_{сф} объясняется тем, что в BN_{сф} атом бора, подобно углероду в алмазе, находится в центре правильного тетраэдра, где все длины связей B—N и валентные углы равны между собой (sp^3 -гибридизация) и все связи носят насыщенный ковалентный характер. В BN_г имеет место тригональное окружение (sp^2 -гибридизация), и один невовлеченный в эту гибридизацию электрон остается для организации π -связей.

Как видно из табл. 1, в BN_в правильная тетраэдрическая конфигурация атомов B и N нарушается; длина связи в направлении оси *c* несколько больше, чем в других направлениях, что сближает BN_в с BN_г, где аннотропия связей чрезвычайно велика. Однако несмотря на различие в

спектрах и длинах связей в $\text{BN}_{\text{сф}}$ и $\text{BN}_{\text{в}}$ последний, как показывают результаты настоящего исследования, по энергетической и кристаллической структуре значительно ближе к $\text{BN}_{\text{сф}}$, чем к $\text{BN}_{\text{г}}$, хотя и занимают промежуточное положение.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
11 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. S. Pease, *Acta crystallogr.*, **5**, 356 (1952). ² A. Herold, B. Marzluf, P. Perio, C. R., **246**, 1866 (1958). ³ R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.*, **26**, 956 (1957). ⁴ F. P. Bundy, R. B. Wentorf, *J. Chem. Phys.*, **26**, 956 (1957). ⁵ Л. Ф. Верещагин, Е. В. Зубова и др., *ДАН*, **178**, № 1 (1968). ⁶ В. А. Фомичев, *ФТТ*, **13**, в. 3 (1971). ⁷ В. П. Алешин, В. А. Смирнов, *ФТТ*, **11**, 1920, 2010 (1969). ⁸ R. Taylor, C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 834 (1952). ⁹ E. Dony, P. G. Paravicini, *Nuovo Cimento*, **64**, 117 (1969). ¹⁰ F. Herman, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 102 (1958). ¹¹ М. С. Нахмансон, В. П. Смирнов, *ФТТ*, в. 3 (1971). ¹² И. Н. Францевич, Е. А. Жураковский, Н. Н. Василенко, *ДАН*, **184**, № 5, 81 (1970).