

Парамагнитные центры в боре и боридах алюминия

© Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский, В.Н. Гурин, С.П. Никаноров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nina.kvachadze@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 2009 г.)

Осуществлена регистрация спектров ЭПР образцов кристаллического и аморфного бора и образцов додекаборидов алюминия на спектрометре Q -диапазона. Определены параметры спектров и оценена концентрация парамагнитных центров. Найдено, что концентрация парамагнитных центров в аморфном боре велика и на два порядка величины больше, чем в кристаллах. Проведены измерения спектров порошков аморфного бора, обогащенного изотопами ^{11}B или ^{10}B . Установлено, что различие в сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с ядрами атомов ^{11}B и ^{10}B проявляется в изменении ширины бесструктурных спектров ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН П-03. Подпрограмма № 2 (2005–2008).

1. Введение

Парамагнитные центры в полупроводниковом боре и его соединениях исследовались в ряде работ, результаты которых подытожены в обзоре [1]. Спектры ЭПР парамагнитных центров (ПМЦ) в исходных необлученных образцах были зарегистрированы в кристаллическом и аморфном боре [1–3], в карбидах бора [1,4], в гексагональном нитриде бора [5,6], в боридах бериллия [4], в бориде алюминия AlB_{12} [4], в соединении $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ [7] и др. Хорошо разрешенная сверхтонкая структура наблюдалась в спектре ЭПР гексагонального нитрида бора. Парамагнитный центр здесь идентифицирован как дефект типа F -центра. В большинстве других случаев спектры ЭПР представляли собой одиночные бесструктурные линии, интенсивность и ширина которых зависели от наличия примесных атомов. Наиболее детально были исследованы кристаллические образцы бора сложной β -ромбоэдрической структуры.

Настоящая работа выполнена с целью обнаружения и исследования ПМЦ в кристаллических образцах бора простой α -ромбоэдрической модификации и в образцах додекаборидов алюминия. Другой задачей работы являлось установление влияния изотопического замещения на спектры ЭПР аморфного бора.

В настоящем исследовании использовалась чувствительная ЭПР-аппаратура восьмимиллиметрового диапазона длин волн. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на спектрометре Varian V4503, работающем на микроволновой частоте 35 GHz. Спектры записывались в форме первой производной линии поглощения по магнитному полю при комнатной и при низкой (-150°C) температурах. Концентрация парамагнитных центров оценивалась путем сравнения интегральных интенсивностей исследуемого спектра и спектра эталонного образца. Объектами исследования были образцы аморфного бора, обогащенного изотопами ^{11}B и ^{10}B , образцы α -ромбоэдрического бора и образцы додекаборидов

алюминия тетрагональной ($\alpha\text{-AlB}_{12}$) и орторомбической ($\gamma\text{-AlB}_{12}$) кристаллических модификаций.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны спектры ЭПР парамагнитных центров, зарегистрированные в исследованиях образцах при комнатной температуре.

2.1. Аморфный обогащенный бор. Образцы аморфного бора представляли собой порошки с размером частиц менее $2\mu\text{m}$. Содержание бора 95%, из примесей разных элементов основную часть составлял углерод $\sim 0.9\%$. Были зарегистрированы спектры ЭПР образцов, обогащенных изотопами бора, степень обогащения ^{11}B 99%, ^{10}B 83%.

Спектры ЭПР обогащенного аморфного бора представляют собой бесструктурные линии большой интенсивности с g -фактором, равным 2.003. Влияние изотопного состава проявлялось в изменении ширины линий. При комнатной температуре ширина линии между точками максимального наклона ΔH оказалась равной 13 G для изотопа ^{11}B и 8.5 G для изотопа ^{10}B . С понижением температуры ширина линии значительно увеличилась из-за торможения обменного взаимодействия и при -150°C составила $\Delta H(^{11}\text{B}) = 30\text{ G}$, $\Delta H(^{10}\text{B}) = 20 \pm 1\text{ G}$. Наблюдаемого полторакартного изменения ΔH можно было ожидать на основании результатов исследования так называемого одноборного ПМЦ в облученном ионизирующим излучением гексагональном нитриде бора [8].

Спектр ЭПР одноборного центра NBn имеет хорошо разрешенную сверхтонкую структуру (СТС), что позволило определить константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядрами ^{11}B и ^{10}B . Согласно [8], константа СТВ $a(^{11}\text{B}) = 122\text{ Gs}$, $a(^{10}\text{B}) = 40\text{ Gs}$. Спектр одноборного центра для изотопа ^{11}B (ядерный спин $I = 3/2$) состоит из четырех эквидистантных линий, его полная протяженность

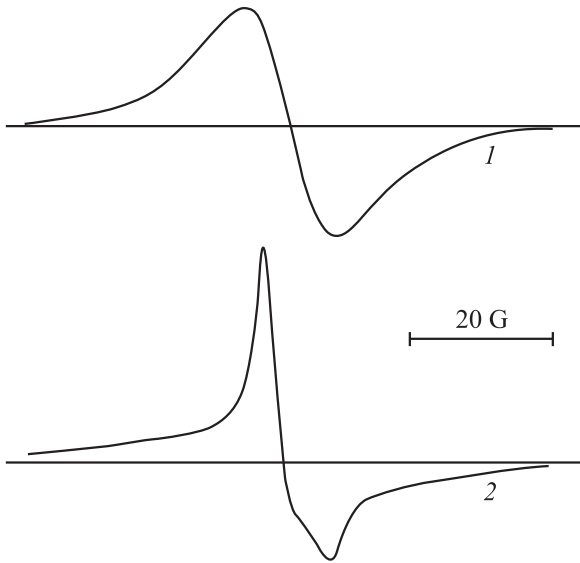


Рис. 1. Спектры ЭПР парамагнитных центров в аморфном боре на изотопе ^{11}B (1) и в кристаллах бора α -ромбоэдрической структуры (2), содержащих примесь субоксида бора.

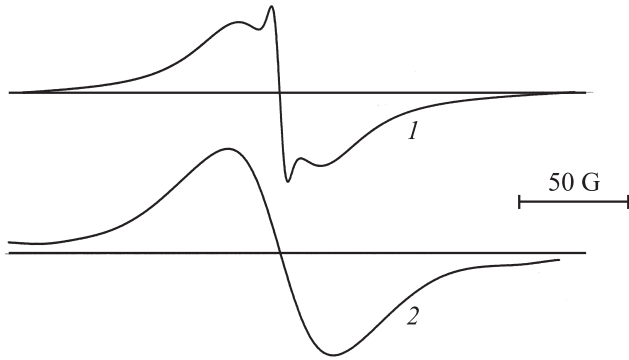


Рис. 2. Спектры ЭПР парамагнитных центров в кристаллах $\alpha\text{-AlB}_{12}$ (1) и $\gamma\text{-AlB}_{12}$ (2).

$\Delta H(^{11}\text{B}) = 3a(^{11}\text{B}) = 366 \text{ G}$. Спектр ЭПР для изотопа ^{10}B (ядерный спин $I = 3$) состоит из семи линий, полная протяженность $\Delta H(^{10}\text{B}) = 6a(^{10}\text{B}) = 240 \text{ G}$. Соотношение $\Delta H(^{11}\text{B})/\Delta H(^{10}\text{B}) = 1.5$.

В спектрах ЭПР аморфного бора, обогащенного изотопами, разрешенная СТС не наблюдалась. Причиной является большое число взаимодействующих ядер. Распределение спиновой плотности в ПМЦ бора неизвестно. В качестве простой модели ПМЦ может служить икосаэдр B_{12} , у которого разорвана одна внешняя связь. В неорганическом радикале



неспаренный электрон локализован на атоме B_{α} и взаимодействует с ядрами пяти ближайших атомов B_{β} . Сверхтонкая структура спектра этого радикала на изотопе ^{11}B состоит из четырех линий от взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома $^{11}\text{B}_{\alpha}$,

каждая из которых расщеплена на 16 компонент от взаимодействия с пятью ядрами $^{11}\text{B}_{\beta}$. Разрешение спектра зависит от величины расщеплений a_{α} на ядрах атома B_{α} , a_{β} на ядрах B_{β} и ширины индивидуальных линий δH_{α} и δH_{β} . Соотношение интенсивностей в спектре из четырех линий: 1:1:1:1, соотношение интенсивностей в спектре из 16 линий: 1:5:15:35:65:101:135:155:155:135:101:65:35:15:5:1 [9]. Нами были рассчитаны огибающие компонент спектров для $^{11}\text{B}_{\alpha}$ и $^{11}\text{B}_{\beta}$ атомов бора для различных соотношений между величинами a и δH . Оказалось, что признаки сверхтонкой структуры исчезают при $\delta H = 2a$. Ширина сглаженных спектров между точками максимального наклона составила $\Delta H_{\alpha}(^{11}\text{B}_{\alpha}) = 4a_{\alpha}$, $\Delta H_{\beta}(5^{11}\text{B}_{\beta}) = 6.6a_{\beta}$. Условием отсутствия следов сверхтонкой структуры в результирующем спектре является равенство $\delta H_{\alpha} = \Delta H_{\beta}$. В этом случае значения расщеплений на ядрах $^{11}\text{B}_{\alpha}$ и $^{11}\text{B}_{\beta}$ составят $a_{\alpha} = \Delta H_{\alpha}/4$; $a_{\beta} = \Delta H_{\alpha}/13.2$. При ширине спектра ЭПР $\Delta H = 50 \text{ G}$ константы СТВ, соответствующие упрощенной модели ПМЦ, оказываются равными $a_{\alpha} = 12.5 \text{ G}$, $a_{\beta} = 3 \text{ G}$.

Концентрации ПМЦ в образцах аморфного бора, оцененные по интенсивности линий ЭПР, велики и достигают значений порядка 10^{20} g^{-1} . Это является свидетельством значительной дефектности химического строения аморфного бора. Структура аморфного бора резко отличается от его кристаллических модификаций [10]. Считается, что основным элементом строения аморфного бора остаются икосаэдры B_{12} , однако эти элементы располагаются беспорядочно. Субструктура ближнего порядка в аморфном боре может быть искажена за счет недостатка атомов в вершинах икосаэдров и их внедрения в промежутки между искаженными икосаэдрами [11]. Таким образом, можно полагать, что в аморфном боре есть большое число точечных дефектов, например, в форме нереализованных или разорванных связей между икосаэдрами. Отметим, что при механическом разрушении (измельчении) кристаллов β -ромбоэдрического бора наблюдалось увеличение интенсивности сигнала ЭПР [3].

2.2. Альфа-ромбоэдрический бор. Бор α -ромбоэдрической модификации имеет простую кристаллическую структуру, в которой икосаэдры B_{12} расположены слоями. Икосаэдры базисной плоскости связаны между собой трехцентровыми двухэлектронными связями. Наличие большого количества ($\approx 50\%$) относительно слабых трехцентровых связей определяет невысокую химическую стабильность бора. Известно несколько способов получения кристаллического бора в α -модификации. Имеющиеся у нас образцы α -бора были изготовлены методом кристаллизации аморфного бора [12]. Образцы представляли собой мелкокристаллическую массу α -ромбоэдрического бора, содержащую примесь субоксида бора.

Спектр ЭПР этих образцов оказался сложным (рис. 1, б). Спектр состоит из двух компонент: широкой полосы поглощения и узкой асимметричной линии с анизотропным g -фактором. Наличие анизотропии g -фактора

($\Delta g \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$) означает, что неспаренный электрон локализован на атоме кислорода. Наблюдаемую асимметричную линию можно приписать неорганическому боросильному радикалу $B_{12}-\dot{O}$. Образование такого радикала могло иметь место в процессе кристаллизации аморфного бора в атмосфере аргона с примесью B_2O_3 при высоких температурах ($1300^\circ C$). Однако вероятность стабилизации такого радикала при высоких температурах сомнительна. Альтернативой может быть субоксид $B_{12}O_2$. Атом кислорода здесь образует три связи с атомами бора соседних икосаэдров, в результате один из его электронов оказывается неспаренным.

Широкая линия в спектре ЭПР принадлежит парамагнитным центрам α -бора. С понижением температуры интенсивность широкой линии ($\Delta H \approx 20-30 G$) растет быстрее, чем асимметричной линии боросильного радикала. Для надежного разделения и идентификации компонент спектра ЭПР необходимо исследование образцов α -бора, приготовленных по бескислородной технологии, а также изучение методом ЭПР образцов субоксида B_6O .

2.3. Додекабориды алюминия. Образцы додекаборидов алюминия были приготовлены раствор-расплавным методом [13]. Для измерений использовались мелкие кристаллики, которыми заполняли кварцевые ампулы с внутренним каналом $d \sim 1 mm$. Чтобы уменьшить влияние диэлектрических потерь, ампулы располагались строго вдоль оси объемного цилиндрического резонатора. Были уверенно записаны спектры ЭПР кристаллических образцов додекаборидов алюминия AlB_{12} . Спектры более сложных тройных соединений $AlBeB_{22}$ не удалось надежно зарегистрировать из-за больших диэлектрических потерь на частоте 35 GHz.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР кристаллических образцов додекаборидов алюминия для двух модификаций: α - AlB_{12} и γ - AlB_{12} . Спектр ЭПР парамагнитных центров в α - AlB_{12} представляет собой широкую линию, в центре которой имеется узкая компонента шириной 4–5 G. Эта компонента принадлежит ПМЦ, локализованному на углероде [1]. Примесь атомов углерода обычно проявляется при измерениях образцов нерафинированного бора. Спектр ЭПР кристаллов γ - AlB_{12} также представляет собой широкую линию, но более интенсивную, чем для кристаллов α - AlB_{12} . Ширина линий ЭПР между точками максимального наклона при комнатной температуре составляет $\Delta H = 45-50 G$. При понижении температуры ширина линий несколько увеличивается. Концентрация ПМЦ в исследованных образцах додекаборидов алюминия составляла, согласно оценкам, величину порядка $10^{17} g^{-1}$. При этом количество ПМЦ в образцах модификации γ - AlB_{12} оказалось больше, чем в α - AlB_{12} . Следовательно, γ -модификация представляет собой менее совершенную структуру по сравнению с α -модификацией.

Кристаллическая структура додекаборидов алюминия [14], также как β -ромбоэдрического бора, имеет сложное строение. Элементарная ячейка додекаборидов

алюминия состоит из икосаэдров B_{12} , полиэдров B_{19} , отдельных атомов B, связывающих икосаэдры и полиэдры, и каркаса атомов алюминия [14]. Нарушение стехиометрических соотношений в додекаборидах может приводить к появлению различных дефектов с участием атомов металла. Атомы алюминия являются донорами электронов, атомы бора — акцепторами. Сродство к электрону свободного атома бора составляет 0.277 eV [15]. Вероятной причиной образования ПМЦ в кристаллах додекаборидов алюминия является возникновение комплексов с переносом заряда $Al^{1+} \dots B_{12}^{-1}$. Икосаэдры представляют собой электронно-дефицитную структуру [16,17]. Поэтому наиболее вероятным местом захвата и стабилизации электрона должны быть вакантные орбитали или трехцентровые двухэлектронные связи.

3. Заключение

Полученные методом ЭПР результаты показывают, что в образцах бора и додекаборидов алюминия содержатся в разных концентрациях парамагнитные центры, стабилизированные в матрице бора. Вероятными структурами ПМЦ являются либо неорганические борные радикалы, образовавшиеся при разрыве части связей в технологических процессах, либо отрицательно заряженные центры, возникшие при внедрении атомов металла и переносе электрона на вакантные орбитали икосаэдров B_{12} . Кроме борных ПМЦ наблюдались примесные ПМЦ с локализацией неспаренного электрона на атомах углерода, а также кислородные ПМЦ, возникшие в процессе получения α -ромбоэдрических кристаллов бора.

Детализация строения ПМЦ затруднена из-за отсутствия разрешенной СТС спектров ЭПР. Изотопическое обогащение не привело к улучшению разрешения спектров ЭПР аморфного бора в исследованном температурном диапазоне ($-150-+20^\circ C$). Различие в СТВ с ядрами ^{11}B и ^{10}B проявилось в изменении ширины бесструктурных спектров ЭПР. Отсутствие разрешенной СТС обусловлено строением икосаэдров B_{12} , в которых каждый атом бора связан с пятью ближайшими атомами в икосаэдре. Это приводит к расщеплению компонент СТС центрального атома в радикале на большое число дополнительных неразличимых линий. Для оценки констант СТВ необходимы теоретические расчеты распределения спиновой плотности в икосаэдрическом радикале.

Список литературы

- [1] D. Geist. In: Boron and refractory borides / Ed. V.I. Matkovich. Springer-Verlag. N.Y. (1997). P. 65.
- [2] J.J. Koulmann, P. Tagland. Comptes Rendus. Acad. Sci. (Paris) Ser. C **262**, 1830 (1966).

- [3] G. Gewinner, L. Kubler, J.J. Koulmann, A. Jaegle. *Phys. Status Solidi B* **59**, 395 (1973).
- [4] М.Б. Хусидман, В.С. Нешпор. *Порошковая металлург.* **9**, 67 (1970).
- [5] D. Geist, G. Römelt. *Solid State Commun.* **2**, 149 (1964).
- [6] М.Б. Хусидман, В.С. Нешпор. *ТЭХ* **2**, 270 (1967); *ФТТ* **10**, 1229 (1968).
- [7] Т.А. Прихна, Т. Начальная, В.Г. Малоговец. *Сверхтвердые матер.* **5**, 241 (1988).
- [8] G. Römelt. In: *Lattice defects semiconductors* / Ed. R.R. Nasiquiti. Univ. Tokyo Press, Tokyo (1968). P. 407.
- [9] А.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов. *Применение ЭПР в химии*. Изд. СО АН СССР, Новосибирск (1962). 240 с.
- [10] Г.В. Цагарейшвили, М.Е. Ангадзе, Ф.Н. Тавадзе. *Получение и структура бора*. Тбилиси, Мецниереба (1991). 144 с.
- [11] Л.С. Палатник, А.А. Козьма, А.А. Нечитайло. *Кристаллография* **28**, 136 (1983).
- [12] Я.А. Угай, Н.Е. Соловьев, Е.М. Асербах, А.Н. Парфенов. *Бор. Получение, структура и свойства*. Наука, М. (1974). С. 18.
- [13] V.N. Gurin, M.M. Korsukova. *Progr. Crist. Growth Charact.* **6**, 59 (1983).
- [14] П.С. Кислый, В.А. Неронов, Т.А. Прихна, Ю.В. Бевза. *Бориды алюминия*. Наук. думка, Киев (1990). 191 с.
- [15] *Химическая энциклопедия*. БРЭ, М. (1995). С. 813.
- [16] H.C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts. *Proc. Roy. Soc. A* **230**, 110 (1955).
- [17] D.W. Bulet. *J. Phys. C. Solid State Phys.* **15**, 415 (1982).