

# Нормальные решеточные колебания и кристаллическая структура анизотропных модификаций нитрида бора

© С.В. Ордин, Б.Н. Шарупин, М.И. Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 апреля 1998 г. Принята к печати 20 апреля 1998 г.)

Проведен комплекс инфракрасных спектральных поляризационных исследований пирокристаллов нитрида бора (BN). Серия исследованных текстурированных поликристаллов с различным соотношением концентрации гексагональной и ромбоэдрической фаз была получена методом газофазного осаждения и включала в себя образцы с различной степенью упорядочения. Выявлено существенное влияние микроструктуры пирокристаллов на спектры отражения и пропускания. Показано, что для идентификации нормальных колебаний гексагональной фазы необходимо учитывать кристаллооптические эффекты, связанные с рассеянием фононов. Нормальные колебания ромбоэдрической фазы BN идентифицированы непосредственно по экспериментальным спектрам пирокристаллов, близких по свойствам к монокристаллам. На основе полученных результатов показано, что в анизотропных модификациях BN существуют ионно-ковалентные связи между частью атомов соседних слоев. Уточненная модель структуры устраняет целый ряд противоречий между экспериментальными данными и показывает, что наряду с  $sp^2$ -гибридизированными электронами в образовании межатомных связей в анизотропном BN участвуют  $sp$ -гибридизированные электроны.

## Введение

Нитрид бора (BN), практически сразу с момента его синтеза методом газофазного осаждения одним из авторов этой работы [1], нашел широкое применение в технике и технологии. Получаемые по данной технологии пирокристаллы BN, представляющие собой текстурированные слоистые поликристаллы, обладают в широком интервале температур до 2000°C механической прочностью, термостойкостью, химической инертностью, и в широком диапазоне частот малыми диэлектрическими потерями. Уникальные теплофизические и химические свойства пирокристаллов BN определяются особенностью кристаллического строения его анизотропных (гексагональной и ромбоэдрической) модификаций: жесткими связями ионов В и N гексагонах, из которых образованы моноатомные слои, и слабой (как полагали ранее, чисто ван-дер-ваальсовой) связью слоев друг с другом. Это определяет высокую степень анизотропии ряда физических свойств пирокристаллов BN: механических, тепловых, химических и, что особенно важно для полупроводниковой технологии, диффузионных. Технологическое оборудование из пирокристаллов BN является идеально чистым, т. е. не привносит в выращиваемый в нем полупроводниковый материал примесей.

Ввиду особенностей кристаллического строения BN представляет собой также уникальный объект для физических исследований. В теоретических расчетах [2] BN использовался как модельный материал для построения электронных зон двумерного и квазидвумерного диэлектрика. Однако использованные в упомянутых расчетах модели кристаллического строения BN базировались на рентгеноструктурных данных, полученных на поликристаллах со слабо выраженной текстурированностью. Данные, имеющиеся для ряда полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  [3], к классу которых BN относит-

ся, позволяли делать обоснованные предположения о свойствах только кубической модификации BN. Из-за отсутствия монокристаллов анизотропных модификаций BN не было достоверных данных о законах дисперсии в таких кристаллах электронов и фононов, которые позволили бы проверить закладываемые в теоретические модели предположения. Поэтому и в зонных расчетах [2] и теоретико-групповом анализе спектров решеточного отражения пирокристаллов BN [4], как будет показано в данной работе, не была учтена существенная особенность строения кристаллической решетки анизотропных модификаций BN.

Модифицированная автором технологии BN [1] методика газофазного осаждения позволила получить крупные высокоупорядоченные пирокристаллы ромбоэдрической модификации, из которых методом всестороннего сжатия были получены также совершенные образцы кубической модификации. Проведенный комплекс инфракрасных (ИК) спектральных исследований полученных образцов ромбоэдрической и кубической модификации BN показал, что их свойства близки к свойствам монокристаллов. Это позволило однозначно идентифицировать нормальные решеточные колебания не только в изотропной кубической, но и в анизотропной ромбоэдрической кристаллической структуре BN. При этом было установлено, что высокие частоты мод, поляризованных вдоль оси С в анизотропных модификациях, связаны с существованием в них ионно-ковалентных связей между частью атомов соседних слоев. Учет межслоевых связей приводит к существенной поправке в модели кристаллического строения анизотропных модификаций BN, устраняющей противоречия между рядом экспериментальных данных. Развитые в данной работе представления касаются целого класса слоистых кристаллов, в том числе перспективных и активно исследуемых нитридов, имеющих гексагональную модификацию.

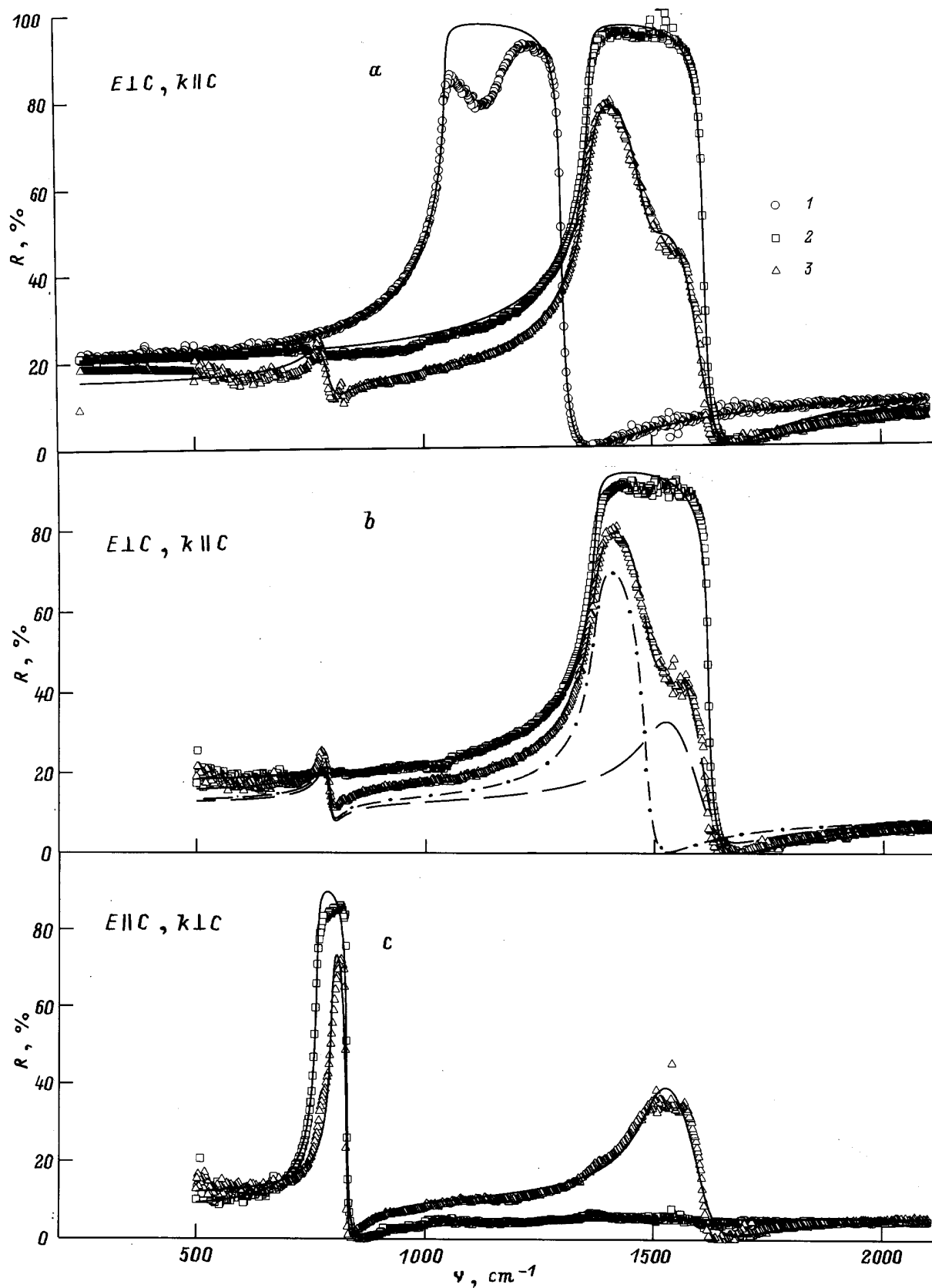
## 1. Основные характеристики исследованных пирокристаллов BN

Анизотропный нитрид бора получается как продукт пиролизической реакции на границе газовой фазы и, в начальный момент, поверхности графитовой подложки. В результате пиролиза на графитовой подложке вырастает обычно белая слоистая керамика, состоящая из мелких кристаллитов — чешуек гексагональной и ромбоэдрической фаз BN. Кристаллиты образуют конусы роста, вершины которых расположены на графитовой подложке, и соответствуют зародышам анизотропной фазы BN. Размеры кристаллитов и отклонение их осей симметрии относительно преимущественного направления ориентации — нормали к поверхности подложки — сильно зависят от условий роста-осаждения. Для пирокристаллов BN со средним углом разориентации осей кристаллитов  $\alpha \approx 30^\circ$  характерна максимальная концентрация гексагональной фазы с размером кристаллитов вдоль оси симметрии  $L_c \approx 100 \text{ \AA}$  и примерно на порядок большим размером в поперечном направлении. При уменьшении угла разориентации кристаллитов до  $10^\circ$  наблюдается монотонное увеличение их размеров ( $L_c \approx 160 \text{ \AA}$ ) и анизотропии физических свойств пирокристалла, в частности, теплопроводности [1]. Дальнейшему увеличению степени взаимной ориентации кристаллитов ( $\alpha \approx 1^\circ$ ) соответствует резкое увеличение как размеров кристаллитов ( $L_c \approx 1000 \text{ \AA}$ ), так и концентрации ромбоэдрической фазы. Оптимизация условий роста позволила получить желтые полупрозрачные пирокристаллы, площадью несколько  $\text{см}^2$  и толщиной  $\sim 5 \text{ мм}$ , представляющие собой пачку ромбоэдрических кристаллитов — монослоев со средней толщиной монослоя  $\sim 0.2 \text{ мкм}$ . При этом анизотропия некоторых физических параметров ромбоэдрических пирокристаллов оказалась ниже, чем упорядоченных гексагональных. В частности, теплопроводность вдоль оси С, которая при уменьшении угла разориентации кристаллитов до  $10^\circ$  монотонно падает, при получении более высокой степени упорядочения кристаллитов монотонно возрастает.

## 2. Инфракрасные спектральные исследования пирокристаллов BN

В данной работе проведены экспериментальные исследования спектров нормально отражения  $R$  и пропускания  $T$  пирокристаллов BN в поляризованном ИК излучении и теоретическая обработка полученных результатов исследований. Серия исследованных пирокристаллов включала в себя образцы с различной степенью упорядоченности кристаллитов и, соответственно, с разным соотношением концентраций гексагональной и ромбоэдрической фаз. При этом направление преимущественной ориентации кристаллографических осей кристаллитов совпадало с нормалью к поверхности осаждения-роста пирокристаллов и в последующем будет назы-

ваться осью С пирокристалла. Исследования спектров отражения проводились на механически отполированных плоскостях, ориентированных под различными углами к оси С, и при различных ориентациях вектора электромагнитной волны  $\mathbf{E}$  относительно оси С. Как показали проведенные исследования, оптическая анизотропия пирокристаллов BN, так же как и анизотропия других свойств, определяется их осью С. Однако в отличие от одноосных монокристаллов, в пирокристаллах в спектрах отражения, соответствующих обыкновенной волне  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ , наблюдались небольшие изменения при изменении взаимной ориентации оси С и направления распространения света. Поэтому для полной характеристики оптической анизотропии пирокристаллов BN были проведены исследования зависимости спектров отражения от ориентации вектора распространения излучения  $\mathbf{k}$  относительно оси С. Установлено, что оптические свойства пирокристаллов изменялись при этом монотонно. Монотонная трансформация спектров отражения пирокристаллов BN наблюдалась также и при увеличении в них концентрации ромбоэдрической фазы и уменьшении, соответственно, гексагональной. Монотонный характер зависимостей позволяет провести качественный анализ кристаллооптических свойств пирокристаллов и кристаллической структуры анизотропного BN, используя спектры отражения пирокристаллов крайних составов, т.е. чисто ромбоэдрических и чисто гексагональных, при трех взаимно ортогональных ориентациях векторов  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{E}$  и оси С: 1)  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$ , 2)  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$ , 3)  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$  (рис. 1). В представленных на рис. 1 спектрах отражения  $R(\nu)$  наблюдаются две характерные полосы решеточного отражения: высокочастотная — в области частот около  $1500 \text{ см}^{-1}$  и низкочастотная — в области частот около  $800 \text{ см}^{-1}$ . Мощная высокочастотная полоса отражения наблюдается при поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (рис. 1, *a, b*) как у ромбоэдрической, так и в несколько ослабленном виде у гексагональной фазы, и определяется жесткими связями ионов В и N в гексагонах. Однако у гексагональной фазы при данной поляризации проявляется также небольшой пик отражения в отмеченной выше низкочастотной области. При изменении ориентации вектора  $\mathbf{k}$  относительно оси С характер спектров в основном сохраняется, но форма и амплитуда наблюдаемых осцилляторов претерпевают некоторые изменения. При поляризации, соответствующей  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ , в спектре отражения ромбоэдрической фазы происходит полное гашение высокочастотной полосы и возгорание мощной низкочастотной (рис. 1, *c*). В спектре отражения гексагонального пирокристалла BN при переходе к  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  наблюдаются качественно аналогичные трансформации, но гашение высокочастотной полосы и возгорание низкочастотной происходит не полное. Более того, в гексагональном кристалле высокочастотная полоса хорошо описывается двухосцилляторной моделью. При этом соответствующий одному из данных осцилляторов пик отражения (рис. 1, *b*) при изменении поляризации света остается практически неизменным как по интенсивности,



**Рис. 1.** Спектры отражения кубической (1), ромбоэдрической (2) и гексагональной (3) модификаций нитрида бора при различных поляризациях и направлениях распространения света. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчетные спектры с учетом всех возможных осцилляторов. *b*: штриховая линия — расчет спектра отражения гексагонального кристалла без учета поперечного осциллятора; штрихпунктирная — без учета осциллятора, проявляющегося при всех поляризациях.

так и по частоте (рис. 1, *c*). Этот пик хорошо описывается однофононными дисперсионными соотношениями, поэтому предложенная авторами [4] идентификация его как двухфононного является ошибочной.

Спектры пропускания исследовались только для слоев, перпендикулярных оси *C*. Так как сколы пирокристаллов имели заметный рельеф поверхности, при исследованиях спектров пропускания также использовалась механическая обработка поверхностей. При этом для определения спектров поглощения измерялись спектры пропускания образца  $T_{i,j}(\nu)$  по мере уменьшения его толщины  $d_{i,j}$  от 150 до 5 мкм, где  $i, j$  — номера этапов обработки. Результирующий спектр поглощения  $\alpha$  получен по упрощенной формуле

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d_i - d_j} \lg \frac{T_i(\nu)}{T_j(\nu)}, \quad (1)$$

которая при эквивалентной обработке поверхности образцов не чувствительна к состоянию поверхности образца, а в области полос поглощения практически строго выполняется.

Полученные при ориентации  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  спектры поглощения выявляют более тонкую структуру (рис. 2). Основные полосы поглощения по частоте и по интенсивности при переходе от спектров ромбоэдрического пирокристалла к спектрам гексагонального претерпевают трансформацию, аналогичную трансформации спектров отражения. Частоты продольных и поперечных фононов, полученные путем подгонки спектров, рассчитанных по дисперсионным соотношениям, весьма близки к частотам, полученным из спектров отражения. За рамками феноменологических расчетов оказался ряд наблюдаемых в ромбоэдрической фазе полос поглощения. Слабые пики поглощения на частотах  $\nu_1 = 827 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 753 \text{ см}^{-1}$ , которые, как видно из спектра отражения при ортогональной поляризации, определяются параметрическим возбуждением продольного и поперечного фононов, поляризованных параллельно оси *C*. Помимо фундаментальных полос поглощения в спектрах поглощения как ромбоэдрической, так и гексагональной фазы, проявляются также полосы, характерные для многофононных процессов. Высокочастотная дублетная полоса в области  $2800 \div 2200 \text{ см}^{-1}$  соответствует, по-видимому, суммарным многофононным процессам, а низкочастотная, около  $920 \text{ см}^{-1}$ , — разностным.

### 3. Анализ инфракрасных спектральных особенностей пирокристаллов BN

Спектры отражения пирокристаллов BN, полученные и анализированные ранее в работе [4], подобны спектрам, наблюдаемым нами для чисто гексагональных пирокристаллов (рис. 1). Спектральные особенности слабоупорядоченного гексагонального поликристалла слоборы работы [4] связывали с нормальными модами в кристаллической решетке BN и, используя формальную

обработку по Крамерсу–Кронигу и теоретико-групповой анализ, пытались определить, какой модели кристаллической решетки гексагональной фазы введенные ими моды соответствуют. Проведенные нами ИК спектральные исследования показали, что для гексагональных пирокристаллов характерна сильная зависимость формы полос решеточного отражения и поглощения от микроструктуры, образованной кристаллитами, и в первую очередь от угла взаимной разориентации их гексагональных осей, который для чисто гексагональных пирокристаллов составляет примерно  $30^\circ$ . Поэтому ошибочно полагать, что наблюдаемые в пирокристаллах гексагональной фазы при ориентациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  решеточные осцилляторы однозначно соответствуют нормальным колебаниям в кристаллической решетке. Для нахождения мод гексагональной фазы по данным осцилляторам необходима их предварительная теоретическая обработка с использованием моделей, учитывающих кристаллооптические эффекты на разориентированных кристаллитах и рассеяние фононов на их границах. В частности, поляризационно-независимый высокочастотный пик отражения может быть объяснен отражением на кристаллитах, гексагональная ось которых лежит в плоскости отражения, но образует угол примерно  $30^\circ$  с нормалью к поверхности отражения [5]. Подобный анализ, естественно, содержит гораздо больше неопределенностей, чем анализ решеточного отражения монокристалла. Получение крупных высокоупорядоченных ромбоэдрических пирокристаллов BN с отклонением кристаллографических осей кристаллитов от оси *C* не более чем  $1^\circ$  и с размерами кристаллитов больше чем в гексагональных на 2 порядка позволило определить нормальные моды ромбоэдрической фазы непосредственно из экспериментально наблюдаемых решеточных осцилляторов при поляризации излучения по основным кристаллографическим направлениям (рис. 1). Высокоупорядоченная текстура ромбоэдрического пирокристалла практически не приводит к потере энергии поляризованного излучения при возбуждении выбранной моды, и это проявляется в наблюдении только тех осцилляторов, которые соответствуют модам с заданной поляризацией. Поэтому наблюдаемый при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  высокочастотный слабозатухающий осциллятор соответствует продольному ( $L_\perp$ ) и поперечному ( $T_\perp$ ) оптическим фононам, поляризованным перпендикулярно оси *C*. Аналогично, наблюдаемый при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  более низкочастотный — продольному ( $L_\parallel$ ) и поперечному ( $T_\parallel$ ) оптическим фононам, поляризованным вдоль оси *C*. Так как осцилляторы — слабозатухающие, можно в первом приближении оценить частоты соответствующих оптических фононов из действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu)$  [6]. Находя экстремумы производной  $R(\nu)$  в области решеточных осцилляторов, получим искомые частоты для ромбоэдрической фазы (см. таблицу). Более строгий метод определения частот оптических фононов связан с теоретической обработкой экспериментальных спектров отражения в рамках одной или многоосцилляторной полосы остаточных лучей.

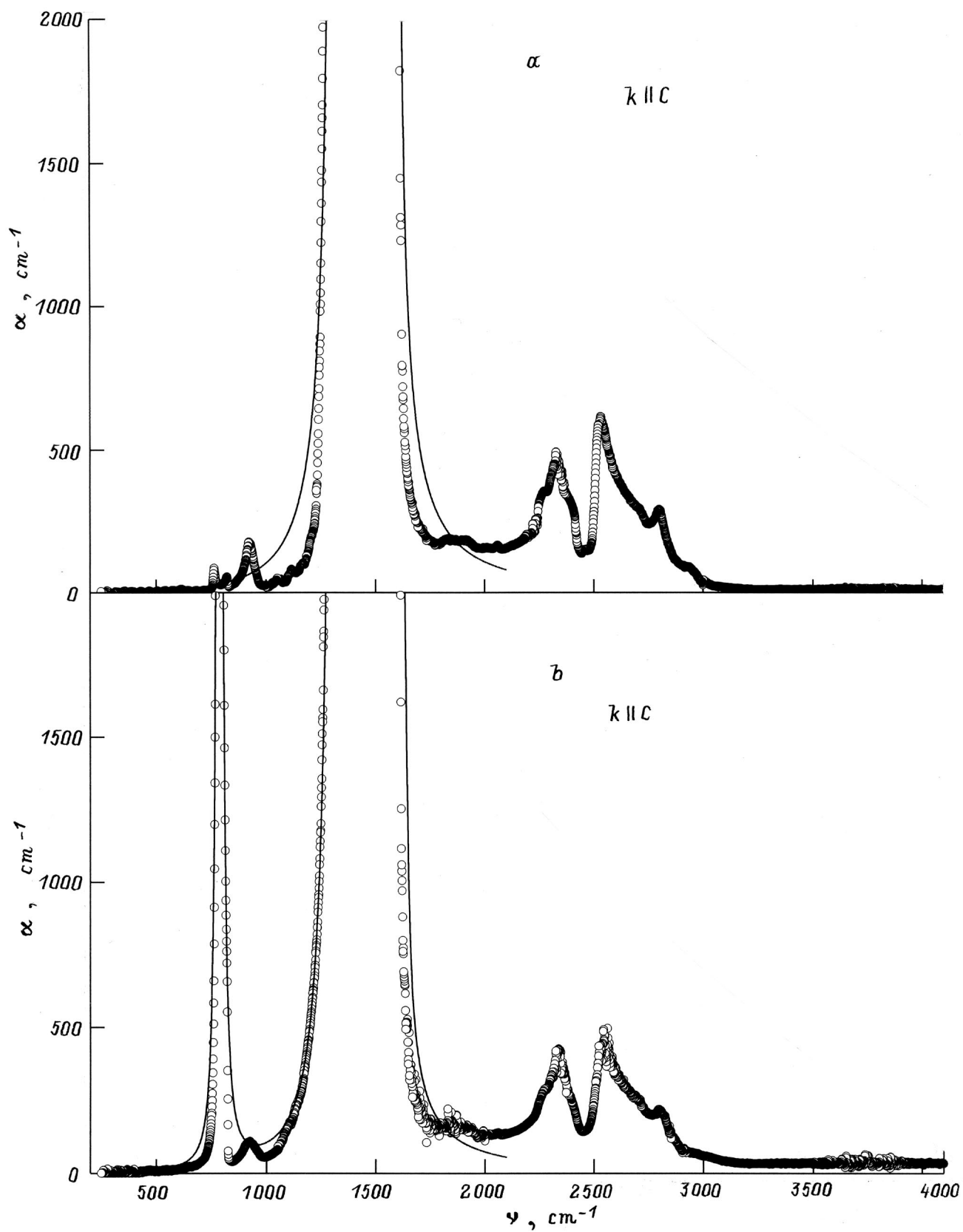


Рис. 2. Спектры поглощения ромбоэдрического (а) и гексагонального (b) нитрида бора. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

Параметры осцилляторов нитрида бора

Структура	Ориентация	Метод определения	$\varepsilon_\infty$	$\nu_{T\perp}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{L\perp}$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_\perp$	$\nu_{T\parallel}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{L\parallel}$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_\parallel$	$\nu_{T3}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{L3}$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_3$
Куб		$dR/d\nu$		1047	1306							
Куб		$d/a R$	4.6	1057	1306	0.0051						
Ромб		$dR/d\nu$		1365	1616		756	826				
Ромб	$\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$	$\alpha(\nu)$					753	827				
Ромб	$\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$	$d/a R$	5.2	1374	1617	0.0050						
Ромб	$\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$	$d/a \alpha$	1.6	1355	1617	0.012						
Ромб	$\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$	$d/a R$	4.3	1372	1617	0.0068						
Ромб	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$	$d/a R$	2.7				762	827	0.0057			
Гекс	$\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$	$d/a R$	3.8	779	794	0.063	1373	1487	0.023	1508	1615	0.068
Гекс	$\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}$	$d/a \alpha$	0.21	781	803	0.031	1321	1328	0.046	1338	1644	0.0030
Гекс	$\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$	$d/a R$	3.7	780	790	0.033	1372	1487	0.021	1510	1616	0.067
Гекс	$\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$	$d/a R$	3.2	795	829	0.0094				1498	1616	0.054

Примечание.  $d/a R$  — дисперсионный анализ спектра отражения;  $d/a \alpha$  — дисперсионный анализ спектра поглощения; куб — кубическая, ромб — ромбоэдрическая, гекс — гексагональная.

Для определения частот продольных и поперечных фононов мы использовали описанную в [7] методику подгонки спектров, рассчитанных по дисперсионным соотношениям для многоосцилляторной модели полосы остаточных лучей, к спектрам, измеренным экспериментально. Выражения для диэлектрической проницаемости, коэффициентов отражения и поглощения были получены из нуль-полюсной формы записи комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \nu_{Tj}^2}{\nu_{Tj}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j \nu_{Tj}}, \quad (2)$$

$$f_j = \frac{\nu_{Lj}^2 - \nu_{Tj}^2}{\nu_{Tj}^2} \prod_{k \neq j}^N \frac{\nu_{Lk}^2 - \nu_{Tj}^2}{\nu_{Tk}^2 - \nu_{Tj}^2}, \quad (3)$$

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$\alpha = 4\pi\nu \text{Im}(\sqrt{\varepsilon}), \quad (5)$$

где  $\varepsilon(\nu)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $f_j$  — сила  $j$ -го осциллятора,  $\nu_{Tj}$  — его поперечная частота,  $\nu_{Lj}$  — продольная частота этого осциллятора,  $\gamma_j$  — его затухание,  $N$  — число осцилляторов в полосе остаточных лучей.

Экспериментальные спектры для ромбоэдрической и кубической фаз согласуются с расчетом по одноосцилляторной модели (см. рис. 1, 2). Соответствующие значения частот и затуханий приведены в таблице. Для гексагональной фазы лучшего согласия теоретических и экспериментальных спектров удалось достичь при использовании двух- и трехосцилляторной моделей (рис. 1, 2), параметры расчета по которым также приведены в таблице.

Высокочастотные, поляризованные в плоскости слоя оптические фононы  $\nu_{L\perp}$  и  $\nu_{T\perp}$ , как уже было отмечено, можно однозначно связать с колебаниями ионов

на внутреслоевых связях. Жесткость ионно-ковалентных связей в гексагонах  $\xi_h$  определяет жесткость связи эффективного диполя  $\xi_\perp = 2\xi_h$ , лежащего в плоскости слоя, которая в свою очередь определяет частоту поляризованного в плоскости слоя поперечного фонона  $\nu_{T\perp} = (2\xi_h/m^*)^{1/2}$ , где  $m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  — приведенная масса диполя, а  $m_1, m_2$  — массы ионов [8]. Заряд ионов  $q$ , объемная концентрация лежащих в слоях диполей  $n_\perp$  и приведенная масса  $m^*$  определяют силу осциллятора и тем самым связаны с частотой продольного оптического фонона  $\nu_{L\perp}$ :  $q^2(n_\perp)/\pi c^2 m^* = (\nu_{L\perp})^2 - (\nu_{T\perp})^2$ . Расчеты показывают, что полученные частоты  $\nu_{L\perp}$  и  $\nu_{T\perp}$  не только качественно согласуются с параметрами кристаллической решетки BN, но и могут быть использованы для получения количественных оценок некоторых из них. Никаких других, кроме описанных, полос отражения и мощных пиков поглощения при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  в ромбоэдрической фазе не наблюдается вплоть до 250 см<sup>-1</sup> (рис. 1, 2). Следовательно, частота поперечной моды  $\nu_{T\perp}$  определяется силами малого радиуса действия и для количественных расчетов применима использованная одноосцилляторная модель. В частности, используя выражение  $q^2(n_\perp)/\pi c^2 m^*$ , определяющее кулоновское расщепление частот оптических фононов и являющееся ничем иным, как выражением для квадрата плазменной частоты связанных в слое ионов  $\nu_{p\perp}^*$ , можно определить основные параметры ионной плазмы в слое.

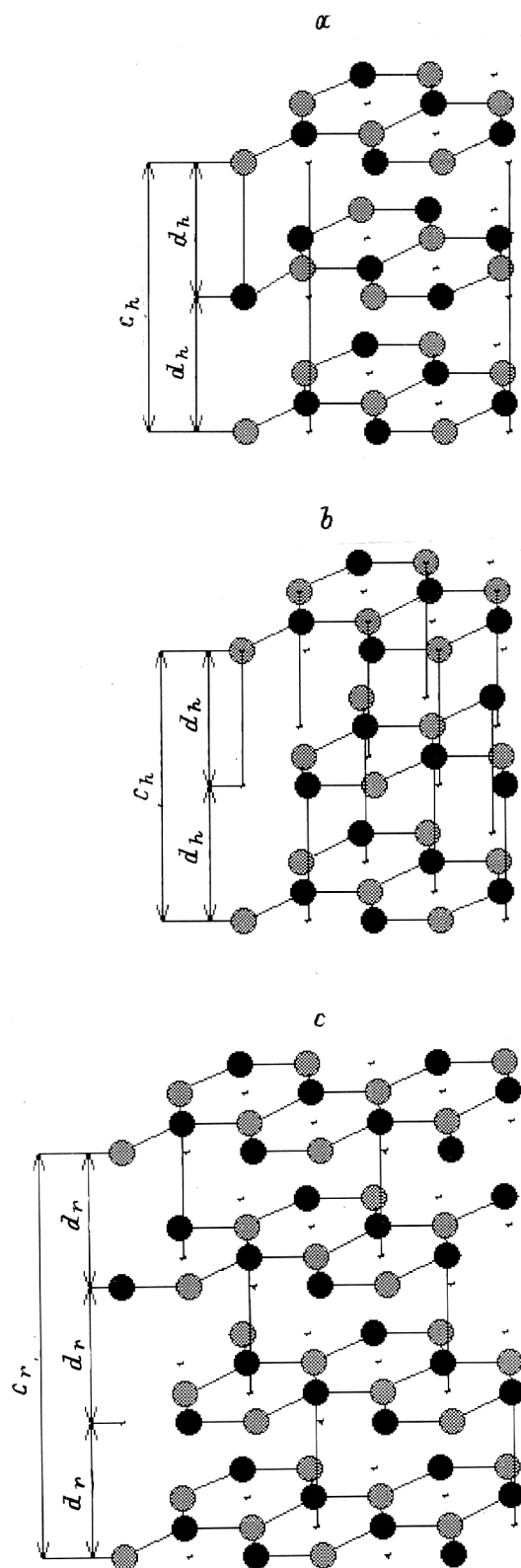
Низкочастотные оптические фононы  $\nu_{L\parallel}$  и  $\nu_{T\parallel}$  проявляются в ромбоэдрической фазе как в спектре отражения при поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  на частотах 826 и 756 см<sup>-1</sup>, так и в спектре поглощения в виде параметрически возбужденных пиков при ортогональной поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  на частотах 827 и 753 см<sup>-1</sup> соответственно. Разупорядочение текстуры и возрастание дефектности в пирокристалле при увеличении в нем концентрации гексагональной фазы или внесение в исследуемую поверхность искусственных дефектов приводят в рассма-

триваемой области частот при  $E \parallel C$  к частичному подавлению полосы отражения, а при  $E \perp C$  к возгоранию как полосы отражения (рис. 1), так и полосы поглощения (рис. 2). Поэтому нет никаких оснований связывать наблюдаемый в данной области частот при  $E \parallel C$  осциллятор с дефектами кристаллической решетки ромбоэдрического BN. Наблюдаемые при  $E \parallel C$  оптические фононы однозначно определяются поляризованными вдоль оси  $C$  нормальными решеточными колебаниями. Дефектность исследуемых ромбоэдрических пирокристаллов проявляется при  $E \parallel C$  лишь в большем затухании соответствующего решеточного осциллятора и небольшом расхождении частот  $\nu_{T\parallel}$ , определенных из анализа отражения и поглощения, что связано, по видимому, с меньшим на порядок размером кристаллитов вдоль оси  $C$ . Однако достаточно высокая частота наблюдаемой поперечной моды, поляризованной вдоль оси  $C$ , противоречит утвердившемуся представлению о чисто ван-дер-ваальсовом взаимодействии между слоями гексагонов. Для выявления причины такого противоречия потребовался дополнительный анализ модели кристаллической решетки ромбоэдрического BN, результаты которого изложены в следующем параграфе.

Положения основных полос отражения и поглощения гексагонального пирокристалла BN в основном соответствуют частотам нормальных колебаний в ромбоэдрической фазе (рис. 1, 2). Однако основная полоса, соответствующая выделенному поляризации кристаллографическому направлению, несколько подавлена. При этом наблюдается возбуждение ортогональной моды, при  $E \perp C$  в меньшей, а при  $E \parallel C$  в большей степени. Учитывая, что в гексагональных пирокристаллах наблюдается существенная, примерно  $30^\circ$ , разориентация гексагональных осей кристаллитов, ослабление основной моды и возбуждение ортогональной можно связать с кристаллооптическим эффектом, определяемым проекциями вектора  $E$  на кристаллографические направления в кристаллитах [5]. При этом нельзя исключить и смешивание мод за счет межкристаллитного и внутрискристаллитного рассеяния фононов.

#### 4. Анализ кристаллической структуры анизотропного BN

Модель кристаллической структуры анизотропного BN в качестве основного мотива содержит плоские слои, образованные бор-азотными гексагонами. При этом атомы B и N чередуются так, что каждый атом B окружен в слое тремя атомами N и наоборот. Сторона гексагона, соответствующая минимальному межатомному расстоянию, составляет  $1.445 \text{ \AA}$ , что примерно равно сумме ковалентных радиусов B и N [9]. Симметрия атомного окружения в слое и жесткость внутрислоевых связей, как полагали, однозначно определяются  $sp^2$ -гибридизированными электронами как на атоме B, так и на атоме N.



**Рис. 3.** Кристаллическая структура нитрида бора: *a* — гексагональный нитрид бора, вариант без смещения центров гексагонов; *b* — то же, со смещением центров гексагонов; *c* — ромбоэдрический нитрид бора.

В гексагональной модификации BN межплоскостное расстояние  $d_n$  равно 3.335 Å. Ряд авторов при моделировании структуры располагают атомы соседних слоев строго друг над другом (рис. 3, *a*), по мнению других — гексагоны соседних слоев смещены друг относительно друга так, что три атома смещенного гексагона расположены над атомами лежащего под ними слоя, а три — над центрами гексагонов (рис. 3, *b*) [3,4,9]. Третий слой при аналогичном смещении относительно второго располагают так, что его атомы находятся строго над атомами первого слоя. Так как в направлении, перпендикулярном слою, в соседние узлы решетки размещают атомы разных элементов, обе модели решетки гексагональной фазы дают один и тот же период трансляции вдоль оси *C*, равный удвоенному межплоскостному расстоянию —  $2d_n$  (рис. 3, *a, b*).

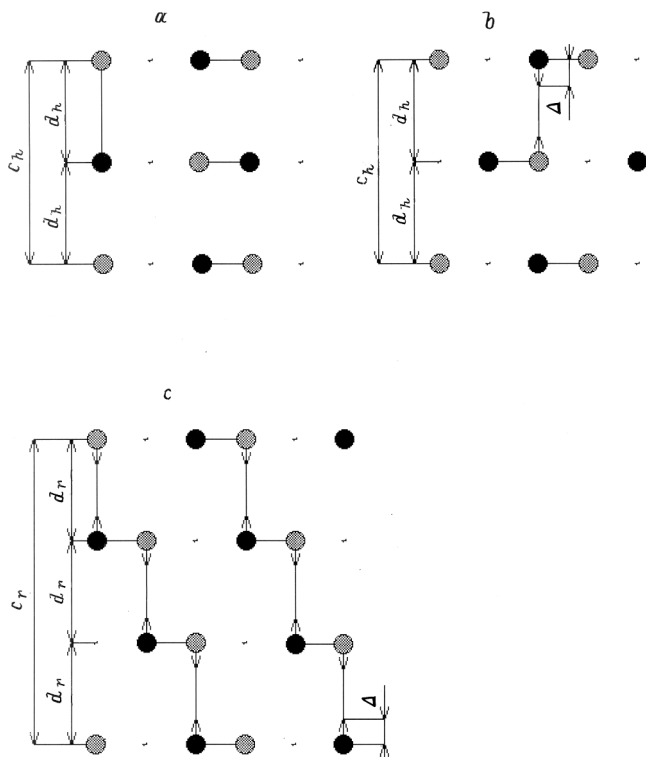
При описанном выше смещении слоев три атома второго слоя могут быть расположены над шестью атомами гексагона двумя способами. Если чередовать способы смещения, то получим модель кристаллической структуры ромбоэдрической фазы BN с периодом трансляции, равным утроенному межплоскостному расстоянию  $3d_n$  (рис. 3, *c*). Межплоскостное расстояние для ромбоэдрической фазы составляет 3.337 Å.

Большие межплоскостные расстояния в анизотропных модификациях BN, более чем в 2 раза превышающие межатомные расстояния в слое, однозначно связывались с чисто ван-дер-ваальсовым взаимодействием диполей соседних слоев, хотя в самих моделях кристаллических решеток было заложено выделенное расположение атомов соседних слоев.

Как уже отмечалось, поляризованные вдоль оси *C* моды имеют не соответствующие слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям высокие частоты [10]. Более того, частота поляризованной вдоль оси *C* поперечной моды  $\nu_{T\parallel}$ , для ромбоэдрической фазы равная  $757\text{ см}^{-1}$ , почти в 3 раза превосходит частоту поперечных колебаний в чисто ионном соединении LiF  $\nu_T = 285\text{ см}^{-1}$  [11]. Это ионное соединение находится в одном ряду с BN и имеет приведенную массу ионов  $m^*$  на 15% ниже, чем у BN. Таким образом, жесткость связи в диполях, параллельных оси *C* в ромбоэдрической фазе BN,  $\zeta_{\parallel} = \nu_{T\parallel}^2 m^*$ , превосходит даже жесткость связи, определяемой кулоновским взаимодействием:  $\zeta_{\parallel} \simeq 8.5\zeta_{\text{LiF}}$ . Используя полученную из спектра отражения частоту поперечной моды в кубической модификации BN  $\nu_{\perp C} = 1047\text{ см}^{-1}$  ( $dR/d\nu$ ) или  $1057\text{ см}^{-1}$  (дисперсионный анализ) и учитывая изменение атомного окружения, получим, что при переходе от анизотропной модификации к кубической увеличению межатомного расстояния с 1.445 до 1.545 Å соответствует уменьшение жесткости связи примерно на 10%. Сравнивая аналогичным способом жесткость внутрислоевых и межслоевых связей в ромбоэдрическом BN, получим, что уменьшение жесткости связи B–N в 1.6 соответствует увеличению межатомного расстояния в 2.3 раза. Сделав даже мягкое предположение, что ослабление определяется

только кулоновским взаимодействием, мы получим, что данному увеличению межатомного расстояния должно соответствовать уменьшение жесткости связи в 12 раз. Исходя из совокупности перечисленных и целого ряда других противоречий, возникающих в рамках построенной по рентгеноструктурным данным модели, можно предположить, что эта модель отражает только основной мотив кристаллической решетки ромбоэдрической фазы, и лишь косвенно, через взаимное расположение слоев, частично учитывает эффекты взаимодействия атомов соседних слоев. Если провести сечение данной модельной решетки плоскостью, проходящей через стороны гексагонов и ось *C* (рис. 4), то видно, что расположение части атомов над центрами гексагонов соответствует двум неэквивалентным межатомным расстояниям вдоль оси *C*. При этом имеются пары B–N, образованные из атомов соседних слоев и отстоящие друг от друга на расстоянии, равном утроенному межплоскостному. Очевидно, что именно эти пары соседних атомов образуют диполи, взаимодействующие с поляризованным вдоль оси *C* излучением. Не менее очевидно и то, что кулоновское взаимодействие ионов в паре существенно превышает их взаимодействие с ионами удаленных пар. Учет ближнего внутрислоевого окружения ионов данных пар (рис. 4) показывает, что кулоновское взаимодействие в диполе частично экранировано и в результате сила их взаимного притяжения ослабляется в 4.4 раза. Тем не менее с учетом достаточно высокой степени ионности соединения BN [12] непосредственно из рентгеноструктурных данных следует, что в межслоевом взаимодействии с необходимостью присутствует кулоновская компонента. Однако экранированное кулоновское взаимодействие столь удаленных ионов, как видно из приведенных выше оценок, не может объяснить наблюдаемых высоких частот колебаний и, соответственно, высокой жесткости межслоевых дипольных связей  $\zeta_{\parallel}$ . С другой стороны, относительно высокое значение  $\zeta_{\parallel}$  не противоречит высокой анизотропии механических свойств пирокристаллов, так как во-первых,  $\zeta_{\parallel} \simeq \zeta_{\perp}/1.6$ , а, во-вторых, объемная концентрация межплоскостных связей  $n_{\parallel}$  в 3 раза меньше концентрации внутрислоевых связей  $n_{\perp}$ . Наоборот, существование достаточно жестких межслоевых связей объясняет как уменьшение анизотропии механических свойств и теплопроводности пирокристаллов по мере увеличения концентрации высокоупорядоченной ромбоэдрической фазы [1], так и сам факт существования данной высокоупорядоченной фазы. Однако приведенные рассуждения и оценки вступают в противоречие с полученным достаточно большим значением кулоновского расщепления частот оптических фононов, поляризованных вдоль оси *C*. Из проведенных экспериментов следует, что отношение квадратов эффективных плазменных частот для диполей, лежащих в слое,  $(\nu_{p\perp}^*)^2$  и межслоевых диполей  $(\nu_{p\parallel}^*)^2$  составляет  $\sim 6.85$ . Вместе с тем из приведенных выше оценок с учетом того, что в эффективные плазменные частоты входит один и тот же заряд ионов, следует величина отношения  $\sim 12$ . Противоречие ромбоэдри-





**Рис. 4.** Сечение кристаллической структуры гексагонального и ромбоэдрического нитрида бора по сторонам гексагонов и оси *C*. Обозначения те же, что и на рис. 3.  $\Delta$  — смещение иона.

ческой модели наблюдаемой экспериментально высокой частоте поперечных межслоевых колебаний и высокой плазменной частоте для межслоевых диполей снимается, если предположить, что ионы в межслоевых диполях смещены из слоев навстречу друг другу. Это предположение полностью объясняет увеличение кулоновского вклада в межслоевое взаимодействие за счет уменьшения экранировки ионов межслоевых диполей и обеспечивает условие, необходимое для возникновения между смещенными ионами ковалентной связи, которая только и может соответствовать наблюдаемой высокой жесткости межслоевых связей. Существование межслоевых ионно-ковалентных связей объясняет и обнаруженную рентгеновским методом большую плотность электронов в межслоевом пространстве. Предполагаемое смещение ионов из слоя, в рамках используемой модели, чередуется в слое по направлению (рис. 4), поэтому к возникающей неплоскостности гексагонов и расщеплению моноатомных плоскостей рентгеноструктурные методы не чувствительны. Для прямого наблюдения смещений атомов необходимы методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Предложенное уточнение модели решетки, естественно, поднимает вопрос — какие орбитали обеспечивают ионно-ковалентные связи между атомами в решетке. Сравнительный анализ частот нормальных колебаний в ромбоэдрической и кубической модификациях BN позво-

ляет сделать качественный вывод, что межслоевые ковалентные связи возникают за счет *sp*-гибридизованных электронов. Так как жесткость межслоевых связей в кубической фазе BN, межслоевые связи не соответствуют *sp*<sup>3</sup>-гибридизованным орбиталям. Об этом же свидетельствует более высокая, чем в кубической фазе, жесткость внутрислоевых связей, которая и в рамках уточненной модели соответствует *sp*<sup>2</sup>-гибридизованным орбиталям. Отсутствие в ромбоэдрической решетке *sp*<sup>3</sup>-гибридизации электронов указывает на то, что смещение ионов из слоя происходит менее чем на 1/3 длины связи, т.е. менее чем на 0.5 Å. Таким образом, внутрислоевая связь обеспечивается за счет несколько искаженных *sp*<sup>2</sup>-гибридизованных орбиталей. Предполагаемое расстояние между атомами в межслоевом диполе 2.8 ÷ 2.9 Å несколько велико для ковалентной связи В и N (литературных данных о такой связи мы не имеем). Однако, учитывая, что *sp*<sup>2</sup>-гибридизация сопряжена с возбуждением атомов и что при этом в атоме В остаются незадействованные *s*<sup>0</sup>- и *p*<sup>0</sup>-состояния, а в атоме N на аналогичных орбитах незадействованные электроны *s*<sup>1</sup> и *p*<sup>1</sup>, и учитывая также симметрию межслоевой связи, можно утверждать, что достаточно жесткая связь в диполе обеспечивается незадействованными электронами на линейных несимметричных *sp*-гибридизованных орбиталях. Таким образом, аналогично внутрислоевым *sp*<sup>2</sup>–*sp*<sup>2</sup>-связям, в межслоевом диполе возникает *sp*–*sp*-связь.

Обнаруженные в ромбоэдрическом BN межплоскостные ионно-ковалентные связи существенно изменяют представление и о гексагональной модификации BN. Для проведения анализа гексагональной решетки, а тем более для получения количественных оценок, необходимо, как было показано выше, учесть влияние микроструктуры. Однако, так как и в случае гексагональной решетки основной мотив, можно полагать, достоверно установлен рентгеноструктурными исследованиями, а межслоевые связи проявляются в той же области частот, что и у ромбоэдрической фазы, следовательно, и соответствующие межслоевым связям искажения, по-видимому, присутствуют (рис. 4, *b*). Из представленного на рис. 4 сечения гексагональной решетки видно, что для смещений в данной решетке, в отличие от ромбоэдрической, нет выделенного направления. Направление смещений определяется смещением близлежащего атома, а не расположением атомов. Поэтому в процессе синтеза при понижении температуры в кристаллической решетке равновероятно образование первого межслоевого диполя в любом месте, т.е. высока вероятность возникновения большой концентрации зародышей собственно гексагональной фазы. С этим, по-видимому, связаны и большая неоднородность, и малый размер кристаллитов, и меньшая степень упорядочения текстуры в гексагональной фазе. Таким образом, разупорядочение текстуры гексагональных пирокристаллов отражает неустойчивость и несовершенство кристаллической решетки самих кристаллитов.

## Список литературы

- [1] Б.Н. Шарупин. В кн.: *Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов*, под ред. В.С. Шпака и Р.Г. Аварбэ (Л., 1976).
- [2] Ф. Бассани, Дж.П. Паррavicchini. *Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах* (М., Наука, 1982).
- [3] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).
- [4] R. Geick, С.Н. Perry, G. Rupprecht. *Phys. Rev.*, **146**, N 2, 543 (1966).
- [5] А. Пуле, Ж.-П. Матъе. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* (М., Мир, 1973).
- [6] Г.Н. Жижин, Г.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. *Колебательные спектры кристаллов* (М., Наука, 1984).
- [7] В.К. Зайцев, С.В. Ордин, В.И. Тарасов, М.И. Федоров. *ФТТ*, **21**, вып.8, 2517 (1979).
- [8] *Оптические свойства полупроводников  $A^3B^5$*  (М., Мир, 1970).
- [9] Г.Б. Бокий. *Кристаллохимия* (М., Наука, 1971).
- [10] Ю.С. Бараш. *Силы Ван-дер-Ваальса* (М., Наука, 1988).
- [11] *Handbook of Optics*, ed. by W.G. Driscoll (McGeaw-Hill Book Company, N.Y., 1974) p. 7–40, 41, 65, 9–100.
- [12] Ж.П. Сюше. *Физическая химия полупроводников* (М., Металлургия, 1969).

Редактор Л.В. Шаронова

## Normal lattice oscillations and crystal structure of anisotropic modifications of boron nitride

S.V. Ordina, B.N. Sharupin, M.I. Fedorov

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** Complex infrared study of boron nitride (BN) pyrocrystals is carried out in polarized light. The series of textured polycrystals with a various ratio of hexagonal and rhombohedral phase concentrations, was prepared by the method of deposition from vapor phase and included samples with a various degree of ordering. In the research essential influence of a pyrocrystal microstructure on reflection and transmission spectra was revealed. It was shown, that for identification of normal oscillations of hexagonal phase crystal-optical effects and effects connected with phonon scattering should be taken into account. The normal oscillations of rhombohedral phase of BN were identified directly on experimental spectra of pyrocrystals that are close on properties to monocrystal. On the basis of received results is shown, that in anisotropic BN ion-covalent bonds between a part of atoms of neighbouring layers exist. The specified model of the structure eliminates the whole number of the contradictions between experimental data and shows, that alongside with  $sp^2$ -hybridized electrons in formation of internuclear bonds  $sp$ -hybridized electrons participate in anisotropic BN.