

Электронная энергетическая структура и рентгеновские спектры политипов нитрида бора

© В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров

Донской государственной технической университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: victor.ilyasov@rost.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 2002 г.)

Электронная энергетическая структура политипов нитрида бора типа графита (h-BN), вюрцита (w-BN) и сфалерита (c-BN) рассчитана методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния. Проведено сравнение особенностей электронной структуры 2H-, 4H- и 3C-политипов с рентгеновскими фотоэлектронными, эмиссионными и K-спектрами поглощения бора и азота и дана интерпретация их особенностей. Показано, что на кривой полной плотности состояний (TDOS) (в данных политипах нитрида бора) присутствует коротковолновый пик, который можно связать с формированием „внешней“ коллективизированной полосы, обусловленной состояниями электронов 2p-симметрии атомов бора и азота. Отмечено, что уменьшение ширины запрещенной полосы при переходе от вюрцита и сфалерита к гексагональному нитриду бора связано с изменением координационного числа компонентов, которое приводит к изменению энергетического положения дна зоны проводимости кристалла.

Проблемы анализа локального состава, структуры и физико-химических свойств поверхности твердых тел приобрели особое значение с развитием твердотельной электроники. Наибольший интерес представляет изучение широкозонных полупроводниковых материалов (GaN, BN, GaAs, SiC и др.), которые широко используются при создании высокоэффективных устройств оптоэлектроники, в частности для коротковолнового диапазона [1]. В настоящее время опубликованы работы [1–3], в которых сообщается о возможности создания гетероструктур типа GaN/SiC, h-BN/r-BN и т.п. Для интерпретации оптических свойств полупроводниковых материалов необходимо знание особенностей их электронной структуры. Наиболее изучены гексагональные кристаллографические модификации нитрида бора: графитоподобная (h-BN) и вюрцитная (w-BN), а также сфалеритная (c-BN). Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) валентных электронов этих разновидностей нитрида бора, полученные в работах [4,5] с разрешением 0.9–1.2 eV, из-за малых сечений фотоионизации σ_s и σ_p валентных s- и p-электронов атомов бора и азота, на наш взгляд, могут не описывать все особенности тонкой структуры плотности электронных состояний (DOS). Поскольку $\sigma_s(\text{N})/\sigma_p(\text{N}) = 10.5$, а величина сечений фотоионизации валентных электронов азота больше, чем бора, в XPS-спектре отражается в основном распределение по энергиям s- и в некоторой степени p-электронов азота. Так, интенсивный максимум при энергии 20 eV у дна валентной зоны обусловлен главным образом 2s-электронами азота, а у потолка валентной зоны, где локализованы p-электроны азота и бора, вклад первых в фотоэлектронный спектр значительно больше. Для изучения структуры валентной зоны твердых тел наиболее часто используется фо-

тоэлектронная и K-эмиссионная спектроскопия (XES) одновременно.

Рентгеновские эмиссионные спектры бора и азота в нитриде бора изучены в работах [6–9]. Эмиссионная полоса бора была получена [6] в третьем порядке дифракции с разрешением по интервалу длин волн 0.1 Å и при аппаратурном искажении 0.6 eV. Эмиссионный спектр азота в c-BN получен в четвертом порядке дифракции при аппаратурном искажении 0.6 eV. Данные исследования позволили оценить ширину валентной (15.3 eV) и запрещенной (4.5 eV) зон. Полученные K-полосы удалось разделить на σ - и π -компоненты [9]. Показано влияние анизотропии гексагональной решетки на форму K-полос испускания. Экситон, проявляющийся в ВК-полосе, имеет π -характер, а двойной пик связан с фононами [9]. В работе [10] исследованы рентгеновские эмиссионные K-спектры бора в гексагональном, вюрцитном и сфалеритном нитриде бора. Показано, что высокоэнергетические сателлиты в ВК-полосе обусловлены рентгеновским рамановским рассеянием и коррелируют с координационным числом атомов бора в BN-структурах.

Особый интерес представляет электронная структура в окрестности XANES политипов BN. В K-спектрах поглощения (квантового выхода) бора как в гексагональной [8], так и в сфалеритной [11] модификациях нитрида бора наблюдаются селективные максимумы, которые могут связываться и с возникновением возбужденного состояния в процессе вырывания 1s-электрона бора (рентгеновского экситона) [8], экситона типа Ванье [11], и с процессом перехода 1s-электрона на возникающие благодаря вакансиям свободные состояния [12]. Кроме того, остается без объяснения ряд важных деталей тонкой структуры K-спектров поглощения бора и азота в 2H-BN. Наличие обшир-

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики и кристаллический потенциал соединения

Величина	Тип решетки					
	Сфалерит		Вюрцит		Графит	
	В	N	В	N	В	N
Параметр решетки, nm	0.3615		$a = 0.2551,$ $c/a = 1.633$		$a = 0.2504,$ $c/a = 2.67$	
Координационное число	4		4		3	
Число атомов в элементарной ячейке	8		4		4	
Радиус МТ-сферы, а.е.	1.449	1.449	1.327	1.327	1.367	1.367
Радиус WS-сферы, а.е.	2.121	2.121	1.898	1.898	1.849	1.849
Число валентных электронов в МТ-сфере	2.97	5.19	3.076	4.864	2.844	4.979
Потенциал между МТ-сферами, Ry	0.00985		-0.10626		-1.48600	
Плотность заряда между МТ-сферами	0.07061		0.10770		0.13229	
Расстояние между атомами В-N, nm	0.1565331		0.1562156		0.1445684	
	0.2997413		0.2603627		0.2891368	
В-В или N-N, nm	0.3993378		0.2991303		0.334284	
	0.2556203		0.2551000		0.2504000	
	0.3615000		0.3607675		0.3642068	

ных рентгеноспектральных данных, нуждающихся в интерпретации, послужило отправной точкой теоретического изучения особенностей электронной структуры политипов нитрида бора. Теоретические исследования электронного энергетического спектра проводились с использованием методов OPW [13–15], FLAPW [16], OLCAO [17–19], LMTO [20,21], псевдопотенциала [2,22], кластерной версии локального когерентного потенциала (ПЛКП) [23–25]. Однако полного и согласованного описания всей совокупности экспериментальных данных как для графитоподобного h-BN [2] и других политипов нитрида бора, так и для более сложных гетероструктур [20] еще не получено.

Кроме того, в настоящий момент отсутствует единая теория политипизма нитрида бора. Наиболее изучены термодинамические факторы, учитывающие, как правило, зависимость политипизма как от макропараметров (температуры и давления) [26], так и от стехиометрии состава [27,28]. Несмотря на то что эти политипы известны уже давно, вклад электронной подсистемы в их относительно высокую стабильность с позиций особенностей их электронной энергетической структуры и химической связи не рассматривался.

В наших предыдущих работах [25] изучены особенности электронной структуры 4H- и 3C-политипов нитрида бора и установлено сходство и различие их электронных структур во взаимосвязи с рентгеновскими спектрами. Однако не удалось дать интерпретацию всех особенностей эмиссионной K-полосы бора в рассмотренных политипах нитрида бора, что, возможно, связано с малостью использованного в [25] расчетного кластера (пять координационных сфер). Расчеты электронной энерге-

тической структуры 2H-, 4H- и 3C-политипов нитрида бора, выполненные в настоящей работе с использованием большого кластера (более 30 координационных сфер) в рамках теории многократного рассеяния, можно рассматривать в качестве хорошего приближения к бесконечному кристаллу. Они позволяют дать новую интерпретацию природы тонкой структуры эмиссионных K-спектров бора в высокоэнергетической области валентной полосы.

1. Метод и детали расчета

Электронная структура рассматриваемых кристаллографических модификаций нитрида бора (табл. 1) изучалась в рамках одного приближения с использованием метода ПЛКП [23]. Эффективный кристаллический потенциал каждого политипа нитрида бора определялся как сумма кулоновского, обменного и маделунговского потенциалов. Расчет кристаллического muffin-tin (MT) потенциала осуществлялся для равновесного состояния с параметрами решеток, приведенными в табл. 1.

При этом построении учитывались вклады в DOS от соседних атомов и кулоновский потенциал 33 координационных сфер. Обменный потенциал строился в X_α -приближении Слейтера с обменной поправкой $\alpha = 2/3$. При выборе расчетной элементарной ячейки принималось во внимание то обстоятельство, что кристаллическая структура вюрцита представляет собой четыре встроенные элементарные гексагональные ячейки, для которых отношение постоянных параметров решетки принималось равным $c/a = 1.633$ вместо 1.67

аналогично [25]. Отмеченное упрощение обусловлено тем, что в этом случае две ближайшие координационные сферы с числом атомов 3 и 1 соответственно объединяются в одну, что значительно упрощает расчеты, не меняя существенно их точности. Структура графитоподобного нитрида бора состоит из системы плоских параллельных слоев, располагающихся точно друг над другом, причем атомы бора и азота чередуются в направлении оси c . Слои построены из правильных гексагонов типа бензольных колец с углом 120° между связями таким образом, что каждый атом одного сорта окружен тремя ближайшими соседями другого сорта. Элементарная ячейка выбиралась в виде гексагональной призмы, содержащей четыре атома (2В и 2N) с координатами $B1 = a(0, 0, 0)$, $B2 = a(0.5, \sqrt{3}/6, c/2a)$, $N1 = a(0.5, \sqrt{3}/6, 0)$, $N2 = a(0.5, \sqrt{3}/2, c/2a)$. Потенциал Маделунга вычислен по методу Эвальда и учитывает электростатический вклад различных подрешеток в кристаллический потенциал BN:

$$\varphi_{11} = \varphi_{22} = -4.5849q/a, \quad \varphi_{12} = \varphi_{21} = -0.80194q/a$$

— для сфалерита,

$$\varphi_{11} = \varphi_{22} = -3.242q/a, \quad \varphi_{12} = \varphi_{21} = -0.91568q/a$$

— для вюрцита,

$$\varphi_{11} = \varphi_{22} = -3.701q/a, \quad \varphi_{12} = \varphi_{21} = -0.3839q/a$$

— для гексагонального

(φ_{ii} — потенциал, создаваемый атомом бора ($i = 1$) или азота ($i = 2$) на атомах собственной подрешетки, φ_{ij} — потенциал, создаваемый атомами i -й подрешетки на атомах j -й подрешетки).

Построенные кристаллические МТ-потенциалы использовались при решении радиального уравнения Шредингера для $l = 0, 1$ (d -состояния для легких элементов В и N не учитывались) в интервале энергий от 0.02 до 2.5 Ry с постоянным шагом 0.02 Ry. Локальные частичные плотности состояний (PDOS) бора и азота в нитриде бора вычислялись в случае с-BN для кластера, состоящего из 250 атомов в 30 координационных сферах, в случае w-BN для кластера из 253 атомов в 31 координационной сфере, а в случае гексагонального графитоподобного нитрида бора для кластера из 251 атома в 33 координационных сферах,

$$n_l^A(E) = \frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} [R_l^A(r, E)r]^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{L,L'}^{A,00}(E)}{\text{Im } t_l^A(E)},$$

где l — орбитальное квантовое число, $R_l^A(r)$ — радиальные волновые функции атома сорта A , $T_{lm,l'm_1}^{A,00}$ — матричный элемент оператора рассеяния. Полная плотность состояний (TDOS) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определялась как сумма локальных плотностей состояний (LDOS) аналогично [25].

2. Результаты расчета и обсуждение

Расчет электронного энергетического спектра 2H-, 4H- и 3C-политипов нитрида бора и сопоставление с экспериментальными рентгеновскими фотоэлектронными, эмиссионными спектрами валентных электронов и K -спектрами поглощения бора и азота в данных политипах показали, что их спектр представляет собой три

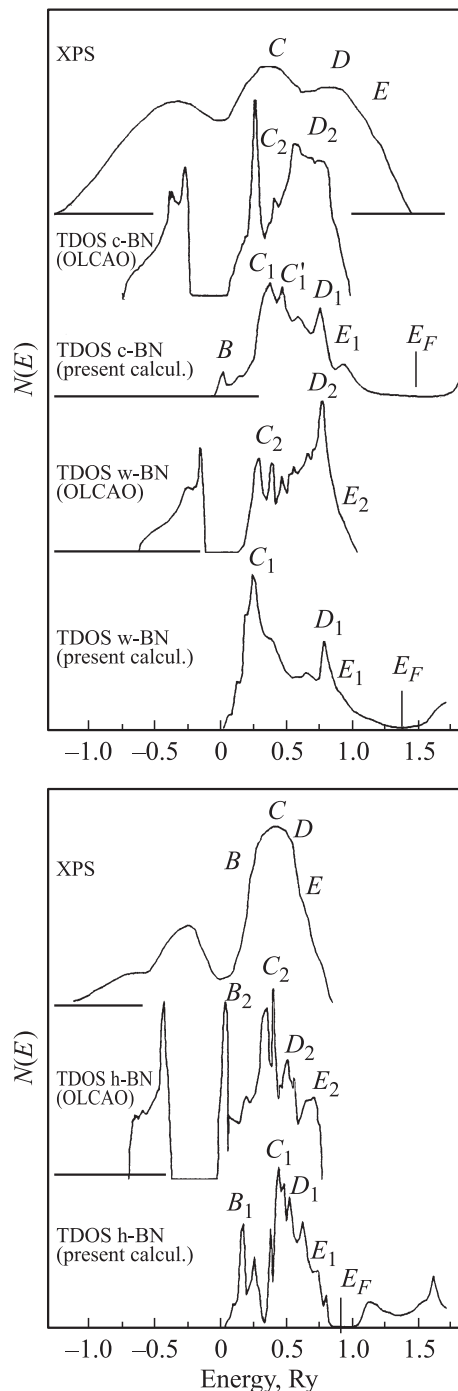


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) [23] и плотности валентных электронов (TDOS): результаты настоящих расчетов и расчетов, проведенных методом OLCAO [19].

группы полос, разделенных широкими энергетическими щелями. На рис. 1 приведено сравнение полной плотности заполненных и свободных состояний электронов для данных политипов, полученной нами, с расчетом OLCAO [19], а также с XPS [4]. Здесь также представлены экспериментальные K -спектры поглощения бора. Обращает на себя внимание наличие широких энергетических щелей между вершиной валентной полосы и дном зоны проводимости в h -BN (3.4 eV), c -BN (4.5 eV), w -BN (5.2 eV), что указывает на их полупроводниковый характер. Интересно отметить, что кристаллизация нитридов, например NbN, в простой гексагональной структуре (типа WC) может приводить к формированию полуметаллических свойств [29]. Структура валентной полосы (VB), состоящей из двух подзон, удовлетворительно отображает (с учетом представлений о наличии особенностей Ван Хофа) особенности рентгеновских фотоэлектронных спектров политипов нитрида бора. Нижняя полоса (II VB) образована в основном $2s$ -состояниями бора, что является общим признаком отмеченных политипов нитридов бора, ниобия [29] и других элементов. Энергетическое положение подзоны II VB соответствует пику А на рентгеновских фотоэлектронных спектрах нитрида бора. Ширина щели, отделяющей ее от широкой верхней валентной подзоны IVB (образованной в значительной степени $2p$ -состояниями бора и азота), оказывается наибольшей в $2H$ -политипе (4.4 eV [19]), что не противоречит опубликованным данным [21]. Таким образом, размер щели в $2H$ -BN оказывается на 2 eV больше, чем в гексагональном нитриде ниобия $2H$ -NbN, что может быть связано с более глубоким потенциалом атомов ниобия. Сравнение представленных в табл. 2 данных об энергетической ширине подзон I, II VB и запрещенной зоны E_g (полученных в результате эксперимента и теоретических расчетов) показывает, что результаты настоящей работы находятся в удовлетворительном согласии с известными результатами. Обращает на себя внимание тот факт, что полная ширина валентной полосы возрастает в ряду политипов $2H$ -, $3C$ -, $4H$ -BN. Структура подзоны I валентной полосы в данных политипах нитрида бора формируется в основном DOS $2p$ -электронов атомов бора и азота, что следует из данных расчетов TDOS и PDOS, представленных на рис. 2–4. Парциальное распределение зарядов валентных электронов, приведенное в табл. 3, показывает вклады s - и p -состояний в верхнюю часть VB. Особенности электронной структуры валентной зоны $4H$ - и $3C$ -политипов BN в сравнении с их рентгеновскими спектрами эмиссии бора и азота, описанные ранее в [25], проявились более ярко в настоящем расчете (рис. 3, 4). Для данных типов кристалла характерна широкая подзона IVB, состоящая из $s-p$ -гибридизованных состояний бора и p -состояний азота.

Электронная структура окрестности XANES в $2H$ -, $4H$ - и $3C$ -политипах BN, как следует из настоящих расчетов (рис. 2–4), формируется в основном свободными $2p$ -состояниями атомов бора, что согласуется с

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и теоретических ширин подзон валентной полосы и запрещенной зоны кристалла BN (в eV)

Фаза	Литературная ссылка	VB	II VB	IVB	E_g	
c-BN	[6]*	20.2	5.2	16.1	4.6	
		22.0	—	15.4	6.0	
		—	—	13.5	6.4	
	[30]*	21.1	6.0	11.8	—	
		[13]	23.4	6.1	11.8	3.4
		[19]	21.1	6.92	10.94	5.18
		[23]	23.3	8.6	12.0	5.7
Наст. раб.	—	—	14.5	5.6		
w-BN	[19]	21.0	6.28	11.76	5.81	
	Наст. раб.	—	—	15.9	5.2	
h-BN	[6]*	19.4	4.6	14.0	3.6	
	[14]	29.0	4.1	15.5	5.8	
	[2]	26.6	4.0	13.2	5.2	
	[19]	18.8	4.02	10.40	4.07	
Наст. раб.	—	—	11.1	3.4		

* Данные эксперимента.

Таблица 3. Парциальное распределение зарядов валентных электронов подзоны IVB

	c-BN		w-BN		h-BN	
	B	N	B	N	B	N
S	0.37254	0.13217	0.58604	0.16162	0.17338	0.05744
P	2.28626	3.70713	2.47006	3.71152	2.11073	2.91180
Σ	2.65879	3.83930	3.05610	3.87314	2.28411	2.96954

общепризнанной трактовкой ближней тонкой структуры, определяемой (например, в $2H$ -BN) узкой π -зоной (у дна зоны проводимости) и двумя широкими σ -зонами (на 10–20 eV выше), слабо перекрывающимися с высокоэнергетическим хвостом π -зоны [31]. Наиболее „размытым“ оказывается спектр свободных состояний в $4H$ -BN. Напротив, в политипе $2H$ -BN пики a , b , c и d , формируемые p -состояниями атомов бора, обнаруживают „осцилляции“ с шагом по энергии 0.5 Ry. Наблюдаемые особенности энергетического спектра можно рассматривать как сильно локализованные возбужденные состояния кристалла, что согласуется с представлениями авторов работы [31]. Природа доминирующих полос поглощения a и b [31] рентгеновского спектра поглощения бора и азота в $2H$ -BN (соответствующих первым двум пикам a и b на рис. 2) обусловлена переходом BK - и NK -электронов в отмеченные возбужденные состояния π - и σ -симметрии кристалла.

Наиболее детальное изучение вершины валентной полосы кристалла h -BN показывает, что подзона IVB формируется в равной мере электронными состояниями атомов бора и азота, что соответствует рентгеновским

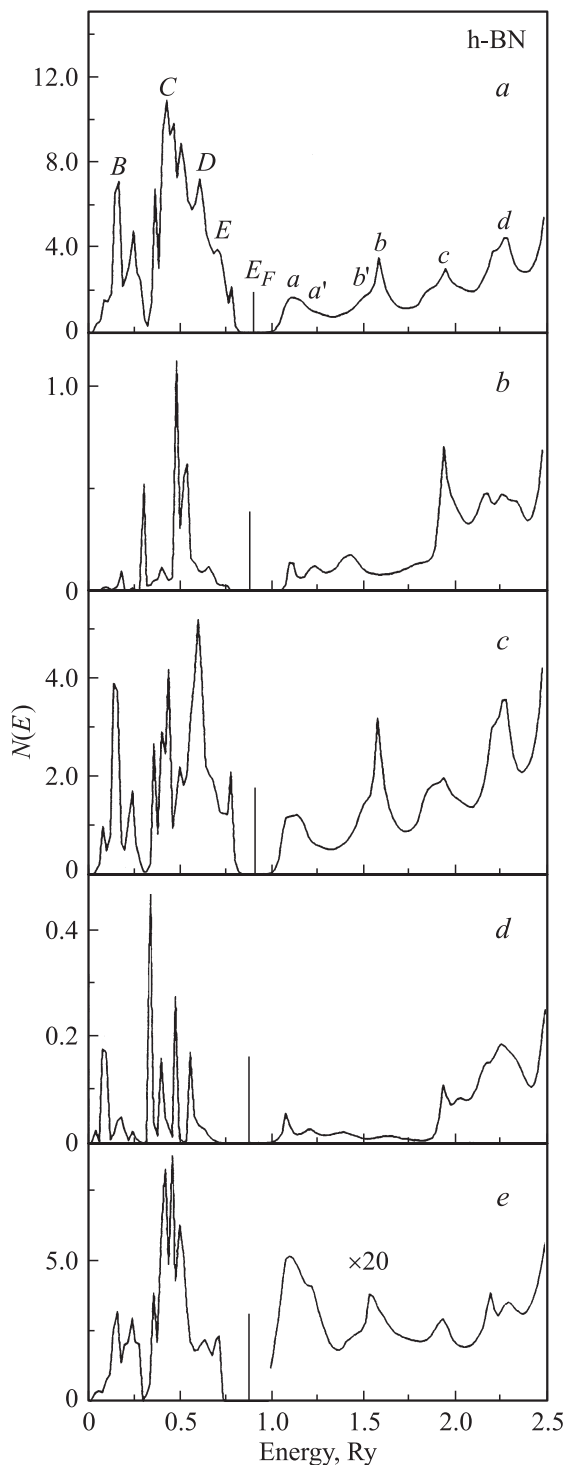


Рис. 2. Полная (a) и парциальные (b–e) плотности электронных состояний в гексагональном графитоподобном нитриде бора. b — B 2s, c — B 2p, d — N 2s, e — N 2p.

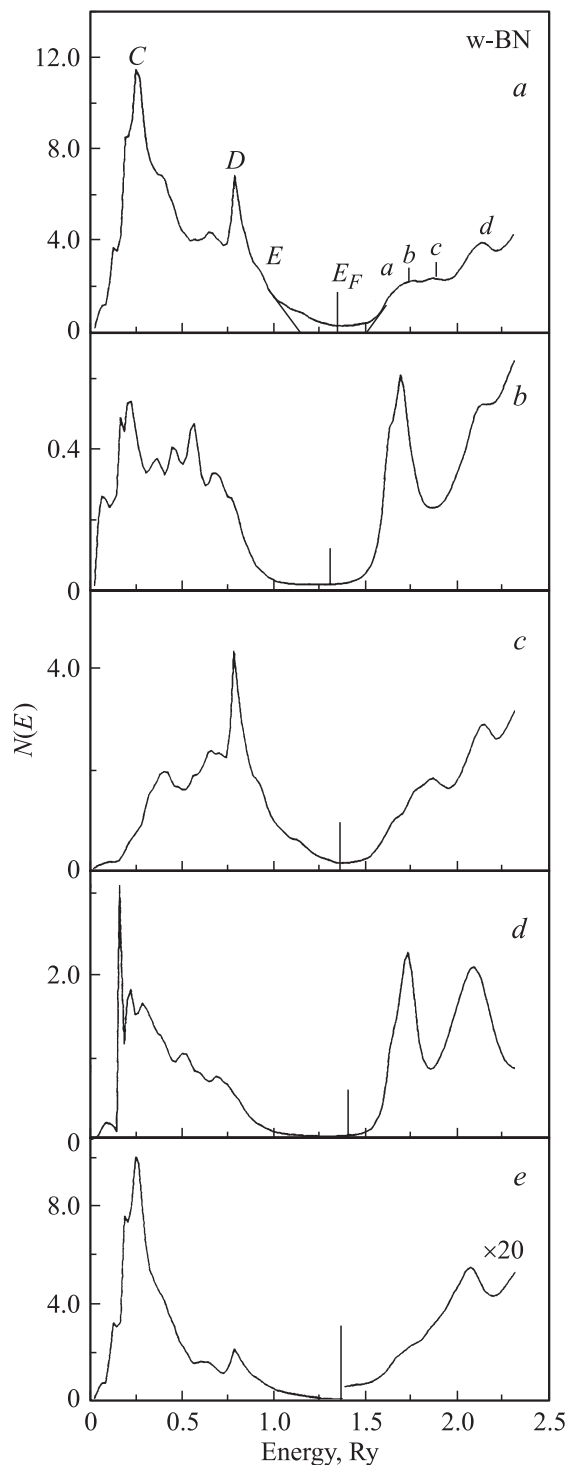


Рис. 3. Полная (a) и парциальные (b–e) плотности электронных состояний в вюрцитоподобном нитриде бора. b — B 2s, c — B 2p, d — N 2s, e — N 2p.

В К-XES и N К-XES [6–8] и расчетам локальных парциальных плотностей электронных состояний атомов бора и азота в h-BN, представленных на рис. 2. Для политипа 2H-BN характерно уменьшение ширины валентной и запрещенной полос (по сравнению с другими политипа-

ми), что подтверждают данные экспериментов [4,6–8] и теоретических оценок (табл. 2). Из этой закономерности выпадают лишь результаты теоретических работ [2,14], что, на наш взгляд, обусловлено возможностями методов, использованных авторами цитируемых работ.

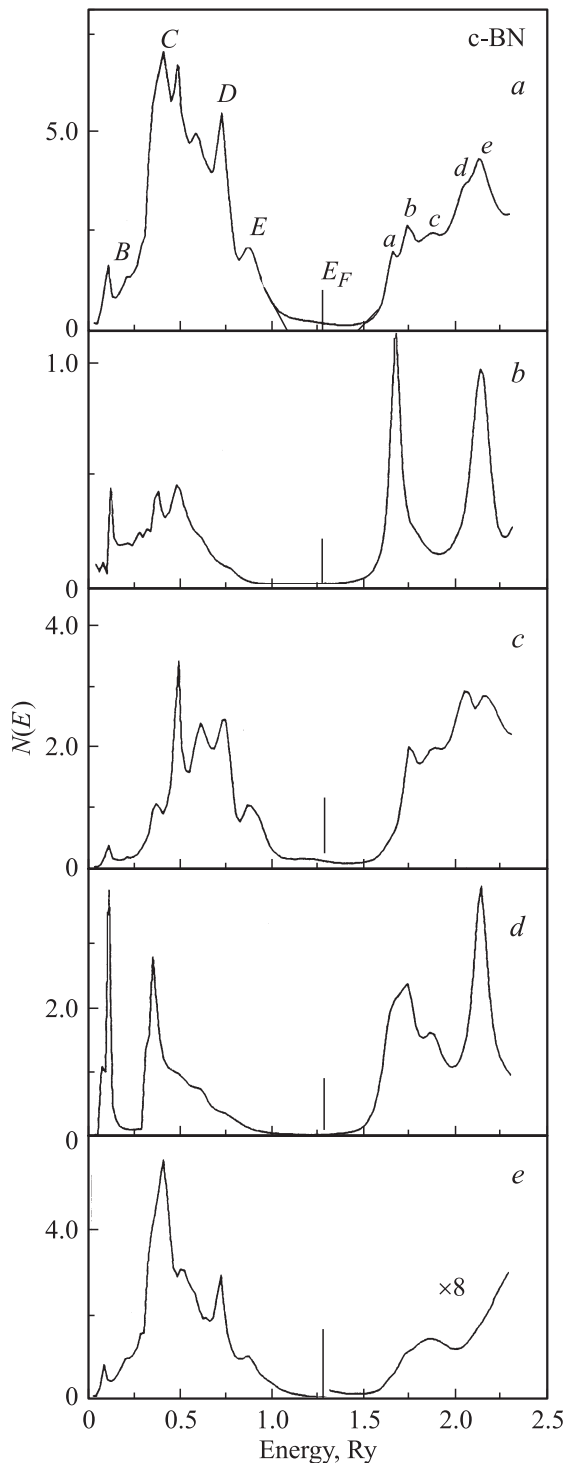


Рис. 4. Полная (а) и парциальные (b–e) плотности электронных состояний в сферолитоподобном нитриде бора. b — B 2s, c — B 2p, d — N 2s, e — N 2p.

Уменьшение ширины валентной полосы в h-BN приводит к изменению энергетического расстояния между основными пиками C и D более чем в 2 раза (по сравнению с характерным для кристаллов c-BN и w-BN). Подтверждением этого также служит отсутствие на XPS

2H-NB высокоэнергетического пика D (0.75 Ry) (рис. 1), который ярко выражен на XPS 4H- и 3C-BN. Причинами отмеченного могут быть понижение координации (табл. 1) и проявление „атомарности“ состояний, обусловленных геометрическими характеристиками политипа 2H-BN. В частности, на первых трех координационных сферах в h-BN находится в 2.5 раза меньше атомов, чем в c-BN. Для заполненных состояний электронов s- и p-симметрии в политипе 2H-BN характерны локализованные состояния, которые приводят к расщеплению пиков B и C на кривой TDOS. Электронные состояния, формирующие пик B (0.12 Ry), можно рассматривать в качестве квазиостовных с энергией связи порядка 8.8 eV, что в 1.7 раза меньше, чем для аналогичных состояний в c-BN. Главный пик C на теоретической кривой TDOS имеет тонкую структуру, особенностью которой являются на экспериментальных XPS и XES бора и азота. Энергия связи основного состояния в подзоне IVB графитоподобного нитрида бора составляет величину 4.4 eV, что также в 1.7 раза меньше, чем энергия основного состояния в политипе 3C-BN.

Следует обратить внимание на тонкую структуру кривой TDOS политипа 2H-BN, которая позволяет дать интерпретацию особенностей на рентгеновских K-полосах испускания и поглощения бора и азота. В частности, на кривой TDOS проявились коротковолновые пики E и E', первый из которых формируется 2p-состояниями бора и азота (с небольшой примесью 3s-состояний бора), а второй — только 2p-состояниями бора. Сопоставление 2p-состояний B и N с B XES (рис. 5) и N XES (рис. 6) позволяет высказать некоторые предположения о природе особенностей высокоэнергетической области вершины валентной полосы h-BN. Причиной появления пика E может служить формирование „внешней“ коллективизированной полосы, образованной электронами металла и неметалла, аналогично тому, как это имеет место в K α -эмиссионных полосах азота [33]. Подобная возможность образования „внешней“ коллективизированной полосы применительно к c-BN обсуждалась нами в работе [34]. Представленные здесь расчеты показывают, что пик E₁ присутствует не только в кристаллах типа сфалерита (рис. 4) и типа графита (рис. 2), но и в кристаллах типа вюрцита (рис. 3). Коротковолновый наплыв присутствует и в экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектрах XPS (наплыв E) [35], и K-эмиссионных фотоэлектронных полосах азота (пик E) [32], на что, возможно, не обратили должного внимания. Как мы полагаем, представления о „внешней“ коллективизированной полосе, высказанные первоначально для нитридов переходных металлов [33], могут быть распространены на класс бинарных нитридов.

Ближнюю тонкую структуру K-спектра поглощения бора и азота (область XANES) можно интерпретировать на основе данных расчетов электронной структуры; в частности, энергетическое положение пиков a, b и c на теоретических и экспериментальных спектрах совпадает.

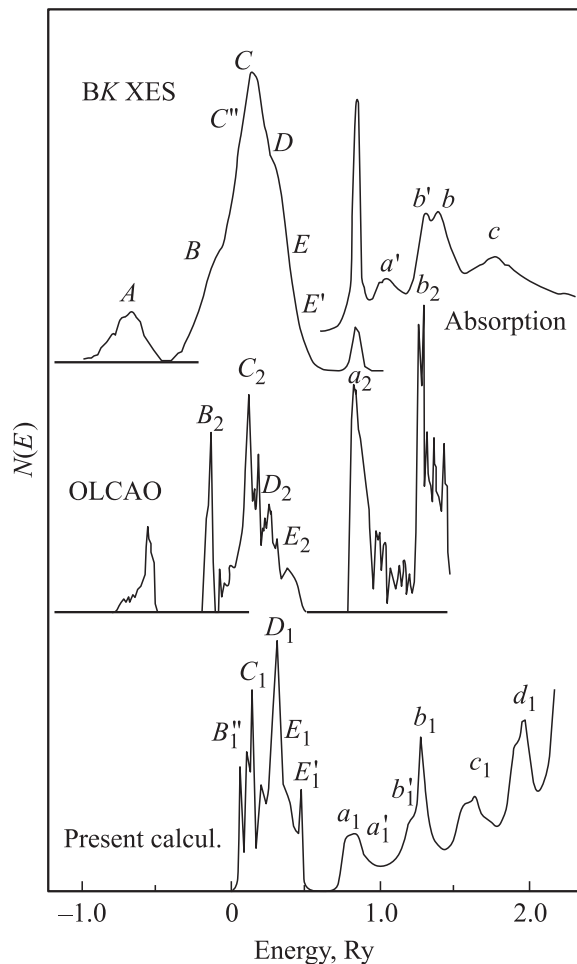


Рис. 5. Экспериментальная рентгеновская K -полоса испускания бора [32], ВК-спектр поглощения [6] и локальные парциальные плотности $2p$ -состояний бора в h-BN (OLCAO [19] и настоящий расчет).

Для НК-спектра (рис. 6) удастся интерпретировать c -полосу, которая формируется локализованными состояниями $2p$ -симметрии с энергией 2.2 Ry (пик c_1). На основании анализа данных, представленных на рис. 5 и 6, можно предположить, что заметное влияние на электронную структуру h-BN должно оказывать π -взаимодействие атомов бора и азота (на это указывает совпадение по энергии пиков a), а также можно ожидать заметной роли σ -взаимодействия атомов бора и азота (положение пиков b и c).

Химическая связь в кристаллах нитрида бора в плоских слоях носит смешанный ковалентно-ионный характер, а межслоевое взаимодействие обусловлено электростатическими силами. В кристаллах типа сфалерита вклад ионной составляющей связи не превышает 20%. Парциальное распределение зарядов, представленное в табл. 3, показывает, что валентные электроны азота имеют sp^3 -конфигурацию, а для бора преобладает смесь sp^2 - и sp^3 -конфигураций электронов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что, несмотря на существенное различие в кристаллических структурах 2H-, 4H- и 3C-политипов нитрида бора, электронная энергетическая структура h-BN, w-BN и c-BN имеет общие закономерности, которые проявляются в присутствии на кривой TDOS характерных для BN особенностей, в частности пиков C и D , характеризующих основные состояния азота и бора в кристалле. Присутствие коротковолнового наплыва E на экспериментальных рентгеновских спектрах эмиссии бора и азота и на теоретических спектрах электронов $2p$ -симметрии в данных политипах нитрида бора свидетельствует об общем характере формирования высокоэнергетических особенностей, в частности так называемой „внешней“ коллективизированной полосы, не только у нитридов переходных металлов [33], но и у более широкого класса бинарных нитридов, включая рассмотренные политипы нитрида бора.

Тем не менее ширина вершины валентной полосы (подзоны IVB) у гексагональной модификации h-BN заметно уже, чем у вюрцита и сфалерита, что обус-

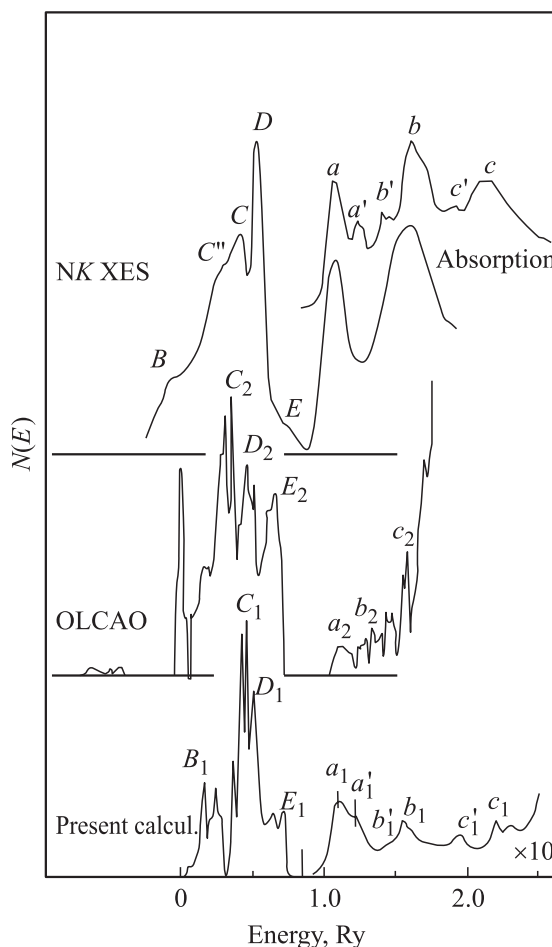


Рис. 6. Экспериментальная рентгеновская K -полоса испускания азота [31], НК-спектр поглощения [6] и локальные парциальные плотности $2p$ -состояний азота в h-BN (OLCAO [19] и настоящий расчет).

ловлено уменьшением степени перекрытия волновых функций атома бора с волновыми функциями атомов азота. Уменьшение ширины запрещенной полосы при переходе от вюрцита и сфалерита к гексагональному h-BN связано с изменением координационного числа компонентов, которое приводит к изменению энергетического положения дна зоны проводимости, в частности к ее сдвигу на величину порядка 7 eV в низкоэнергетическую область. Подтверждением роли координации в формировании подзоны IVB могут служить данные расчетов полной DOS, которые свидетельствуют об уменьшении в 2 раза энергетического расстояния между пиками основного состояния *C* и *D* в h-BN (по сравнению с w-BN и c-BN).

Список литературы

- [1] В.В. Бельков, Ю.В. Жилиев, Г.Н. Мосина, С.Д. Раевский, Л.М. Сорокин, М.П. Щеглов. ФТТ **42**, 9, 1563 (2000).
- [2] С.Н. Гриняев, В.В. Лопатин. ЖСХ **38**, 1, 32 (1997).
- [3] R. Molnar, W. Goetz, L.T. Romano, N.M. Johnson. J. Cryst. Growth **178**, 147 (1997).
- [4] В.Г. Алешин, А.Н. Соколов, А.А. Шульженко. СТМ **38**, 5, 12 (1985).
- [5] В.В. Немошкаленко, А.В. Бочко, А.И. Сенкевич. ДАН УССР **10**, 77 (1986).
- [6] В.А. Фомичев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **31**, 6, 957 (1967); ФТТ **9**, 11, 3167 (1967); **13**, 907 (1971).
- [7] V.A. Fomichev, N.A. Rumsh. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 153 (1972).
- [8] В.А. Фомичев, Т.М. Зимкина, И.И. Ляховская. ФТТ **12**, 1, 156 (1970).
- [9] A. Mansour, S.E. Schnatterly. Phys. Rev. B **36**, 17, 9234 (1987).
- [10] Y. Muramatsu, H. Kouzuki, M. Motoyama. Phys. Rev. Lett. **71**, 448 (1993).
- [11] A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima, K. Ega. Phys. Rev. B **55**, 4, 2073 (1997).
- [12] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **43**, 2, 233 (2001).
- [13] F. Bassani, M. Yoshimine. Phys. Rev. **130**, 20 (1963).
- [14] М.С. Нахмансон, В.П. Смирнов. ФТТ **13**, 905; 3288 (1971).
- [15] В.Г. Алешин, В.П. Смирнов. ФТТ **11**, 1920 (1969).
- [16] D.R. Wiff, R. Keown. J. Chem. Phys. **47**, 3113 (1967); K.T. Park, K. Terakura, N. Namada. J. Phys. C **20**, 1241 (1987); Z. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **36**, 6105 (1987).
- [17] A. Zunger, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **17**, 2030 (1978).
- [18] Ming-Zhu Huang, W.Y. Ching. J. Phys. Chem. Sol. **46**, 8, 977 (1985).
- [19] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. B **44**, 15, 7787 (1991).
- [20] W.R.L. Lambrecht, B. Segall. Phys. Rev. B **40**, 14, 9909 (1989); B **47**, 15, 9289 (1993).
- [21] О.В. Боев, С.Е. Кулькова. ФТТ **34**, 2219 (1992).
- [22] J.C. Phillips. J. Chem. Phys. **48**, 5740 (1968); R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **34**, 1071 (1986); R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam. Phys. Rev. B **36**, 6058 (1987); R.M. Wentzcovitch, S. Fahy, M.L. Cohen, S.G. Louie. Phys. Rev. B **38**, 6191 (1988).
- [23] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994); Phys. Stat. Sol. (b) **185**, 171 (1994); J. Phys. C **7**, 6035 (1995).
- [24] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **39**, 6, 1064 (1997).
- [25] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **43**, 8, 1388 (2001); ЖСХ **39**, 6, 1083 (1998); ЖСХ **41**, 6, 1149 (2000).
- [26] В.А. Песин, Л.И. Фельдгун. ЖФХ **52**, 5, 1320 (1978).
- [27] А.В. Курдюмов, Н.Ф. Островская, А.Н. Пилянкевич. Неорганические материалы **13**, 11, 2001 (1977).
- [28] В.Б. Шипило, Л.М. Гамеза. СТМ **67**, 4, 17 (1990).
- [29] Л.Б. Литинский. Деп. ВИНТИ, рег. № 7592-B88, 1-20 (1988).
- [30] O.P. Bugaets, A.A. Smekhnov, S.P. Kuzenkov. J. Electron Spectroscopy **68**, 713 (1994).
- [31] А.С. Виноградов, С.В. Некипелов, А.А. Павлычев. ФТТ **33**, 3, 896 (1991).
- [32] Y. Muramatsu, H. Kouzuki, M. Motoyama et al. Photon Factory Activity, Rep. (1994–1995).
- [33] И.Н. Францевич, Е.А. Жураковский, Н.Н. Василенко. ДАН СССР **198**, 5, 1066 (1971).
- [34] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **43**, 4, 598 (2001).
- [35] В.П. Елютин, И.В. Блинов, И.И. Горюнова, А.В. Иванов, Ю.Н. Пархоменко. Неорганические материалы **26**, 5, 978 (1990).