

УДК 539.2:546.273'171

©1994

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НИТРИДА БОРА В СФАЛЕРИТНОЙ МОДИФИКАЦИИ

В.В.Илясов, Н.Ю.Сафонцева, И.Я.Никифоров

В рамках теории многократного рассеяния с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала рассчитана электронная энергетическая структура алмаза и стехиометрического нитрида бора в сфалеритной модификации. Проведено сравнение вершины валентной полосы алмаза и $\text{BN}_{\text{сф}}$, показано их изоэлектронное строение. Обсуждается природа химической связи рассматриваемых соединений. Впервые теоретически получена тонкая структура вершины валентной полосы кубического нитрида бора.

Электронная энергетическая структура нитрида бора (как кубического, так и гексагонального) достаточно хорошо изучена с помощью различных теоретических [1-3] и экспериментальных [4] методов. Это объясняется уникальными физическими свойствами BN , а также простой его кристаллической структуры, основой которой являются координационные тетраэдры, ориентированные относительно друг друга. Кристаллические параметры алмаза и $\text{BN}_{\text{сф}}$ [5] представлены в табл. 1. Однако исследование электронной энергетической структуры алмаза и $\text{BN}_{\text{сф}}$ в рамках одного приближения и сравнение результатов расчетов этих соединений между собой не были произведены, хотя это представляет интерес для подтверждения изоэлектронного строения и обоснования природы химической связи рассматриваемых соединений. Такое теоретическое сравнение было проделано в настоящей работе. Поскольку в ряде работ указывается, что даже при обычных условиях стехиометрия этого соединения нарушается, то в качестве методики данного расчета была использована кластерная версия приближения локального когерентного потенциала, которая позволяет учитывать локальные искажения кристаллической решетки соединения. Эта методика, предложенная Джирорффи [6,7], с успехом применялась для расчета различных сплавов и кристаллических плотноупакованных структур с металлической связью [8,9]. В настоящей работе приближение средней t -матрицы-2, как иногда называют метод Джирорффи, впервые применен для расчета полупроводниковых соединений с ковалентной химической связью.

Кристаллохимические характеристики алмаза и кубического нитрида бора

Модификация	Пространственная группа	Координационное число	Число электронов в эл. ячейке	Параметр решетки, Å
алмаз	$Fd\bar{3}m$	4	8	3.5669
$BN_{сф}$	$F43m$	4	8	3.615

1. Метод расчета

В начале настоящей работы был построен кристаллический потенциал нитрида бора, который вычислялся как сумма кулоновского потенциала, обменного члена, а также потенциала Маделунга на основе MT -приближения для кристаллической решетки с базисом, предложенного Вольфом и др. [10], с использованием аналитических волновых функций основных конфигураций атомов [11]. При этом построении учитывались вклады от соседних атомов до 16 координационной сферы (КС) включительно. Учет потенциала Маделунга, вычисленного для структуры сфалерита по методу Эвальда и учитывающего электростатический вклад различных подрешеток в кристаллический потенциал, представляется важным в связи с тем, что, как будет показано ниже, в нитриде бора присутствует ионная составляющая химической связи. Результат этого расчета можно представить следующим образом:

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

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

При нахождении обменной части кристаллического потенциала по Слейтеру было произведено варьирование параметра α в интервале от $2/3$ до 1. Наиболее согласуется с экспериментом расчет для $\alpha = 2/3$. Поэтому во всех приведенных ниже результатах параметр в обменном члене кристаллического потенциала брался равным $2/3$.

Построенные кристаллические MT -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 3 Ry с постоянным шагом 0.02. Полученные решения, сшитые на границе MT -сферы с асимптотикой

$$R_l^A = j_l(r\sqrt{E}) \cos \delta_l^A(E) - n_l(r\sqrt{E}) \sin \delta_l^A(E), \quad r > r_{mt}, \quad (1)$$

использовались для вычисления фаз рассеяния

$$\delta_l^A(E) = \arctg \frac{\sqrt{E} j_l'(r_{mt}\sqrt{E}) - \gamma_l^A j_l(r_{mt}\sqrt{E})}{\sqrt{E} n_l'(r_{mt}\sqrt{E}) - \gamma_l^A n_l(r_{mt}\sqrt{E})}, \quad (2)$$

через которые, согласно формуле

$$t_l^A(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} \sin \delta_l^A \exp(i\delta_l^A), \quad (3)$$

вычисляются одноузельные матрицы рассеяния. Здесь j_l, n_l — функции Бесселя и Неймана соответственно; j_l', n_l' — их первые производные; γ_l^A — логарифмическая производная $R_l^A(E, r)$. С помощью этих одноузельных матриц строилась полная матрица рассеяния

$$T_{LL'}^{nn'} = t_l^n \delta_{LL'}^{nn'} + \sum_{n_1 L_1} t_{l_1}^{n_1} g_{LL_1}^{nn_1} T_{L_1 L'}^{n_1 n'} \quad (4)$$

на кластере, в центре которого помещен атом азота или бора в нитриде бора или атом углерода в алмазе.

Структурные функции $g_{LL_1}^{nn_1}$ не зависят от типа атомов в решетке и определяются только ее геометрией. По этой матрице определялись локальные парциальные плотности состояний атомов N или B в BN или атомов углерода в алмазе

$$n_l^A(E) = -\frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} \{R_l^A(r, E)r\}^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{lm, l' m'}^{\infty, A}}{\text{Im } t_l^A(E)}, \quad (5)$$

где l — орбитальное квантовое число; $R_l^A(r)$ — радиальные волновые функции атома бора или азота; $T_{lm, l' m'}^{\infty, A}$ — матричный элемент оператора рассеяния. Индекс $n = 0$ показывает, что рассматривается рассеяние на центральном атоме полного кластера.

Полная плотность электронных состояний на элементарную ячейку с учетом одной проекции спина вычислялась как

$$N(E) = \sum_{l=0}^1 n_l^B(E) + \sum_{l=0}^1 n_l^N(E) \quad \text{для BN}, \quad (6)$$

$$NE = 2 \sum_{l=0}^1 n_l^C(E) \quad \text{для алмаза}. \quad (7)$$

2. Результаты и обсуждения

На рис. 1,2 представлены локальные плотности электронных состояний (ПЭС) атомов бора (B) и азота (N) для кластеров, состоящих из 5, 17, 35 атомов. При рассмотрении кластеров, центрированных на атомах B и N и содержащих атомы только 1-й КС, верхняя часть валентной полосы формируется широкой p -подобной зоной N, расположенной во всем исследуемом энергетическом интервале. Электронные состояния s - и p -симметрии B образуют небольшие максимумы, имеющие то же

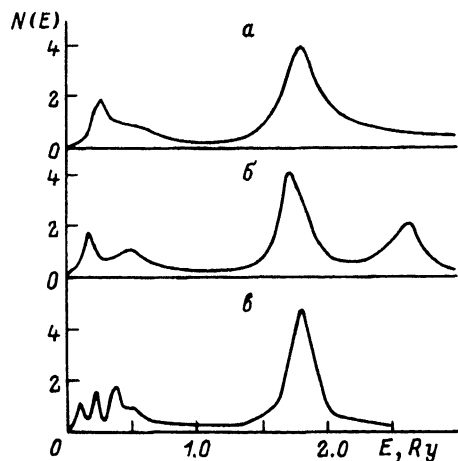


Рис. 1. Локальные плотности состояний бора в $\text{BN}_{\text{сф}}$ для кластеров, состоящих из 5 (а), 17 (б), 35 (в) атомов.

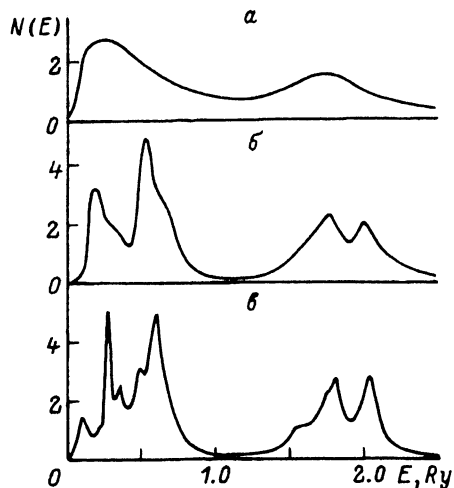


Рис. 2. Локальные плотности состояний азота в $\text{BN}_{\text{сф}}$ для кластеров, состоящих из 5 (а), 17 (б), 35 (в) атомов.

энергетическое расположение, что и максимумы p -состояний N. Соответствие основных и достаточно интенсивных дополнительных максимумов различных локальных парциальных ПЭС для В и N свидетельствует о значительной степени как внутриатомной, так и межатомной гибридизации электронных состояний, что говорит о значительной доле ковалентной составляющей связи В-N.

При добавлении следующей КС, содержащей 12 атомов В для кластера, центрированного на атоме В (или 12 атомов N для кластера, в центре которого помещен атом N), форма полосы В практически не меняется, что говорит об отсутствии взаимодействия между атомами В в соединении. При этом p -полоса N расщепляется на два интенсивных максимума, что связано, по-видимому, с взаимодействием между атомами азота.

При подключении 3-й КС, также содержащей 12 рассеивателей, происходит кардинальная перестройка формы s - и p -полос атома бора. Расщепление кривых s - и p -состояний говорит о существенном взаимодействии атома В, расположенного в центре кластера, с атомами N, находящимися на 3-й КС. Учет следующей, 4-й КС, на которой расположено 6 атомов В, не привел, как и следовало ожидать, к изменениям в плотности электронных состояний атома В.

При рассмотрении плотности электронных состояний атома N, находящегося в центре кластера, добавление каждой последующей (3-й и 4-й) КС приводит к дальнейшей детализации формы p -полосы. Однако различия структуры p -полосы N для 29- и 35-атомного кластеров уже не столь существенны, что позволяет предположить, что дальнейшее увеличение числа атомов кластера не окажет существенного влияния на локальные и полную плотности электронных состояний. Кроме того, добавление 5-й и 6-й КС приведет к большим размерам кластеров, содержащих 47 и 71 рассеиватель соответственно. Расчеты для таких кластеров являются весьма трудоемкими, требуют большого количе-

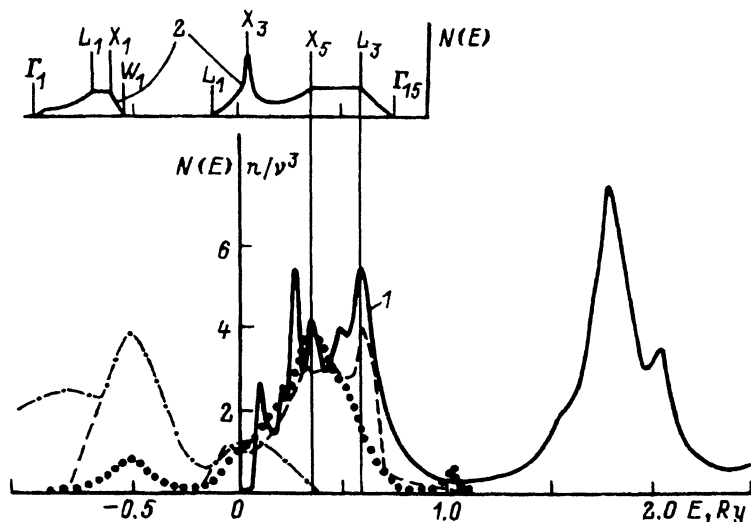


Рис. 3. Полная плотность состояний BN_{cf} для кластеров из 35 атомов, полученная в настоящей работе (1), а также методом СПВ (2) [1].

Рентгеновские эмиссионные спектры бора (пунктирная линия) [12] и азота (штриховая линия) [12], РФЭС (штрихпунктирная линия) [13] в BN_{cf} .

ства машинного времени и нецелесообразны на данном этапе развития теории твердого тела.

На рис. 3 проводится сравнение полной ПЭС кристалла BN , полученной нами с помощью 35-атомного кластера (кривая 1), и теоретической ПЭС (кривая 2), рассчитанной методом ОПВ [1]. Максимум кривой 1, соответствующий энергии 0.1 Ry , состоящий из s - p -гибридизованных состояний B и содержащий большую примесь p -состояний азота, имеет примерно то же энергетическое расположение, что и состояние X_3 в точке X зоны Бриллюэна в расчете ОПВ. Максимум при энергии 0.36 Ry (кривая 1) обусловлен p -состояниями B и N и совпадает по энергии с состоянием X_5 в точке X зоны Бриллюэна нитрида бора. Высокоэнергетический максимум кривой 1 ($E = 0.6 \text{ Ry}$), находящийся в точке L зоны Бриллюэна и соответствующий состоянию с симметрией L_3 , формируется только состояниями p -симметрии азота.

Границы запрещенной полосы BN не ярко выражены, так как здесь не происходит резкого спада полной ПЭС до нуля, поэтому точное значение ширины запрещенной полосы дать затруднительно. Используя различные аппроксимации, ее можно оценить приблизительно в интервале 2.7 – 4.1 эВ . Такой характер поведения полной ПЭС у границ запрещенной полосы приводит к тому, что значения E_g , полученные различными экспериментальными методами, также лежат в широком интервале (табл. 2).

Дно зоны проводимости формируется сильно смешанными s - и p -состояниями атомов бора и азота.

На рис. 3 проведено также сравнение полной ПЭС, полученной в настоящем расчете, с рентгеновскими эмиссионными спектрами (РЭС) бора и азота в BN [12], откуда видно, что расчет, полученный с исполь-

Сравнительная характеристика ширины запрещенной полосы алмаза и BN_{сф}

Характеристика	С			BN _{сф}			
	теор.		эксп.	теор.		эксп.	
	[1 ⁶]	наст. раб.	[1 ⁶]	[1]	наст. раб.	[1 ⁶]	[1 ⁷]
Ширина запрещенной полосы, эВ	3.8	4.49	5.5	3.4	2.72–4.1	3.0	5.0

зованием описанной выше методики, в отличие от метода ОПВ позволил выявить тонкую структуру полной ПЭС BN, связанную преимущественно с особенностями *p*-полосы азота. Совмещение кривой *l* с РЭС было проведено таким образом, чтобы основной максимум РЭС совпал по энергии с тем из максимумов полной ПЭС, который образуется только *p*-электронными состояниями азота ($E = 0.6 Ry$). Максимум при энергии $0.36 Ry$ на кривой *l* обусловлен в значительной степени *p*-состояниями В и совмещен с главным максимумом рентгеновского эмиссионного спектра бора в BN.

Энергетическое положение максимума (при энергии $-0.5 Ry$ относительно *MT*-нуля) РЭС бора, соответствующего примеси *p*-состояний В к *s*-состояниям N, принималось нами в качестве реперной точки при совмещении на энергетической шкале рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС) [13], из которого вычтен вклад *p*-состояний, с ПЭС, полученной в нашем расчете. Низкоэнергетический максимум РФЭС формируется *s*-состояниями азота, не рассчитанными в нашем приближении, а максимум кривой *l* при энергии $0.1 Ry$, состоящий из *s-p*-гибридизованных состояний бора, находится в том же энергетическом интервале, что и высокоэнергетический максимум РФЭС, соответствующий состояниям *s*-симметрии бора.

Совмещение РЭС и РФЭС с кривой *l*, полученной в настоящем расчете, позволило оценить ширину всей валентной полосы нитрида бора. Наплыв в длинноволновой области РФЭС обусловлен, по данным работы [13], присутствием окисла бора в BN, поэтому при оценке ширины валентной полосы данный спектр аппроксимирован нами штриховой линией до энергии $-0.82 Ry$, что позволило сделать оценку ширины валентной полосы, которая составила около $1.7 Ry$ (23.12 эВ) и согласуется с известными экспериментальными результатами для BN [1,12]. Полученная нами оценка положения дна валентной полосы согласуется также с расчетом ОПВ и соответствует состоянию Γ_1 в точке Γ зоны Бриллюэна.

В рамках описанной выше методики плотность электронных состояний рассчитывалась в непрерывном спектре выше *MT*-нуля. Ширина исследованной части валентной полосы BN составила $1 Ry$, что, как показывают зонные расчеты [1-4], а также наша оценка ширины валентной полосы, соответствует приблизительно половине ширины всей валентной полосы. В настоящем расчете лежащими ниже *MT*-нуля оказались *s*-состояния N, а также часть *s*-состояний В.

Это подтверждается расчетом чисел заполнения сферы Вигнера-Зейтца валентными электронами различной симметрии, вычисленных

по формуле

$$n_i^A = 2 \int_0^{E_F} N_i^A(E) dE, \quad (8)$$

где E_F — энергия Ферми, расположенная в центре запрещенной полосы. Число заполнения сферы Вингера-Зейтца p -электронами азота оказалось больше, чем число собственных валентных электронов указанной симметрии. Это можно объяснить тем, что пространственное распределение валентных электронов бора обладает большей протяженностью, в то время как эффективные размеры аналогичного электронного облака атома азота значительно меньше. Это означает, что в случае электронейтральной ячейки некоторое количество электронов, принадлежащих атому бора, фактически находится в объеме, занимаемом атомом азота [14], что подтверждается расчетом эффективных зарядов на атомах В и N, величина которых составила +0.16 и -0.16 соответственно. Такой перенос заряда в гетерополярном кристалле связан с реальной ионизацией атомов. Заметное прекращение волновых функций атомов В и N означает, что связь в нитриде бора не чисто электростатическая, а обусловлена в значительной мере обменным взаимодействием между атомами бора и азота, т.е. носит ковалентный характер. Преимущественно ковалентный характер связи в VN подтверждает также тот факт, что ионность кристалла, вычисленная согласно Полингу [15] и связанная с хорошей степенью точности с разностью коэффициентов электроотрицательности бора и азота ($X_B = 2.0$, $X_N = 2.95$), порядка 21%, что соответствует аналогичным оценкам других авторов [5].

Нитрид бора является ближайшим кристаллохимическим дважды изоэлектронным аналогом алмаза, поскольку равны суммы не только внешних электронов, но и равно полное число электронов двух атомов, составляющих соединение. В связи с этим представляют интерес расчет электронной энергетической структуры алмаза по изложенной выше методике и сравнение валентной полосы этих изоэлектронных соединений.

На рис. 4 приведены локальные плотности состояний атома углерода (С) для кластеров, содержащих 5, 17, 35 атомов. Здесь, так же как и в VN, с увеличением числа атомов кластера происходит все большая детализация электронного спектра углерода. При рассмотрении 5-атомного кластера полоса С представляет собой широкую, размытую, без ярко выраженных особенностей s - p -гибридизованную зону. При добавлении атомов 2-й КС максимум s -состояний С сдвигается в сторону меньших энергий, а на кривой $N(E)$ появляются дополнительные максимумы. Учет двух последующих КС приводит к более резкой локализации s -электронов С и появлению ярко выраженных максимумов плотности p -состояний, в результате чего полная плотность состояний алмаза на элементарную ячейку имеет двугорбую структуру. Здесь по тем же причинам, что и в случае VN, ограничимся рассмотрением 35-атомного кластера. Первый, низкоэнергетический, максимум на кривой $N(E)$ для данного кластера содержит наряду с s -состояниями примесь p -состояний атома С. Высокоэнергетический максимум на этой кривой обусловлен только состояниями p -симметрии атомов углерода. Расчет чисел заполнения сферы

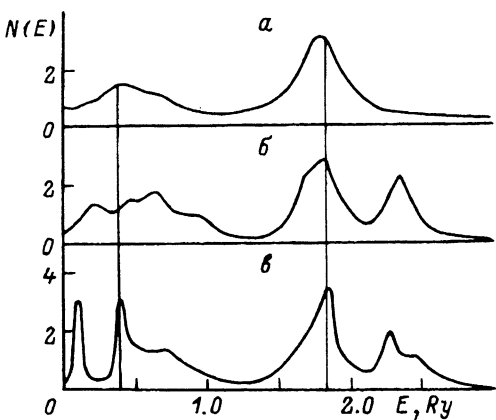


Рис. 4. Локальная плотность состояний углерода в алмазе, полученная для кластеров, состоящих из 5 (а), 17 (б), 35 (в) атомов.

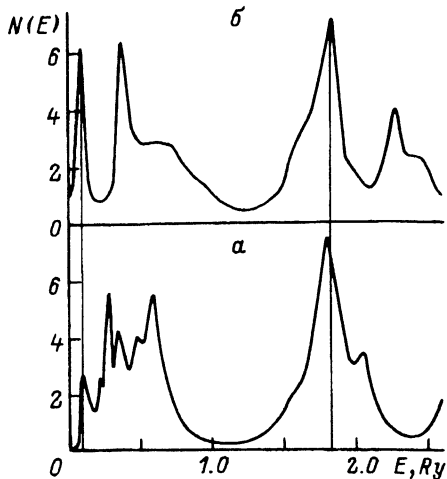


Рис. 5. Полные плотности состояний $N(E)$ (а) и алмаза (б), полученные в настоящей работе (кластер из 35 атомов).

Вигнера-Зейтца углерода показал, что, как и в BN, часть s -электронов лежит ниже MT -нуля.

Сравнение строения верхней части валентной полосы нитрида бора и алмаза проведено на рис. 5, где представлены их полные плотности состояний. Поскольку элементарные ячейки алмаза и BN состоят из двух атомов, то в валентной полосе каждого соединения находится 8 электронов, распределенных по четырем энергетическим зонам [16]. Первые s -подобные энергетические зоны алмаза и BN не рассчитывались. Вторые s - p -гибридизованные зоны (первые максимумы кривых $N(E)$) имеют идентичное расположение. Различие в строении верхней части валентной полосы связано с тем, что в алмазе 3-я и 4-я p -подобные энергетические зоны вырождены, что обусловлено идентичностью атомов, расположенных в элементарной ячейке алмаза. В нитриде бора вырождение снимается и происходит расщепление p -подобной зоны. Максимум при энергии $0.36 Ry$ на кривой $N(E)$ нитрида бора обусловлен преимущественно p -состояниями атома B, а максимум, соответствующий $0.6 Ry$, состоит из состояний p -симметрии атома N. Таким образом, проведенный сравнительный анализ показывает аналогичность строения верхней части валентной полосы. Основное отличие энергетического спектра бинарного соединения BN от спектра элементарного полупроводника, каковым является алмаз, состоит в том, что p -состояния, которые в алмазе дважды вырождены, в BN расщепляются.

В заключение можно сказать, что неоспоримым преимуществом MT -приближения является простота и наглядность построения кристаллического потенциала, в то время как в методе ОПВ необходимо разложение кристаллического потенциала в слабо сходящиеся Фурье-ряды, наглядная интерпретация членов которых затруднительна. Кроме того, MT -приближение позволяет в удобной форме применять современную теорию физики твердого тела — теорию мно-

гократного рассеяния. Однако в типичном полупроводнике с решеткой алмаза междоузельный потенциал сильно не изотропен, поэтому данная работа является своеобразным тестом на возможность применения обычного *MT*-приближения для исследования полупроводниковых соединений. Проведенный расчет электронной структуры *BN* и алмаза позволяет сделать вывод о возможности применения обычного *MT*-приближения для полупроводников; более того, в отличие от метода ОПВ он выявил тонкую структуру верхней части валентной полосы, что хорошо согласуется с рентгеновскими эмиссионными спектрами *B* и *N*, полученными ранее [4,12].

Список литературы

- [1] Алешин В.Г., Смирнов В.П. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 7. С. 1920–1927.
- [2] Zunger A., Freeman A.J. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. N 4. P. 2030–2042.
- [3] Wentzscovitch R.M., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 11. P. 6058–6060.
- [4] Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 1. С. 59–62.
- [5] Курдюмов А.В. Сверхтвердые материалы / Под. ред. И.Н.Францевича. Киев, 1980. 295 с.
- [6] Gyorffy B.L. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 6. P. 2382–2384.
- [7] Gyorffy B.L. // J. de Physique (Paris). 1974. V. 35. N 5. P. C4-75–C4-80.
- [8] Никифоров И.Я., Штерн Е.В. // ФММ. 1979. Т. 48. № 4. С. 679–690.
- [9] Nikiforov I.Ya., Kolpachev A.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 148. P. 205–211.
- [10] Вольф Г.В., Дякин В.В., Широковский В.П. // ФММ. 1974. Т. 38. № 5. С. 949–956.
- [11] Hermann F., Skillman S. Atomic Structure Calculations. Englewood Cliffs (N.J): Prentice–Hall, Inc., 1963.
- [12] Фомичев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1967. Т. 31. № 6. С. 957–964.
- [13] Алешин В.Г., Соколов А.Н., Шульженко А.А. // Сверхтвердые материалы. 1985. № 5. С. 12–15.
- [14] Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971.
- [15] Блейкмор Д. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988. 608 с.
- [16] Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев, 1983. 335 с.
- [17] Manca P. // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 20. P. 268.

Донской государственный
технический университет
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
16 июня 1993 г.
В окончательной редакции
6 сентября 1993 г.