

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО ЗАРЯДА И УРОВЕНЬ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ В ГРАФИТОПОДОБНОМ И РОМБООДРИЧЕСКОМ НИТРИДЕ БОРА

© С.Н.Гриняев, В.В.Лопатин

Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом университете, 634050 Томск, Россия  
(Поступила в Редакцию 22 февраля 1996 г.  
В окончательной редакции 15 мая 1996 г.)

Методом псевдопотенциала рассчитаны плотности валентного заряда и уровень электронейтральности в графитоподобной ( $h$ -BN) и ромбоэдрической ( $r$ -BN) модификациях нитрида бора. Химическая связь в обоих кристаллах имеет смешанный ионно-ковалентный с ярко выраженной анизотропией характер и в основном подобна. В плоскости гексагональных слоев ковалентность связи в  $h$ -BN несколько сильнее, тогда как в  $r$ -BN больше доля  $\pi$ -состояний. Дополнительные отличия связаны с изменением порядка чередования атомов вдоль гексагональной оси. Уровень электронейтральности в  $h$ - и  $r$ -BN расположен почти при одной и той же энергии около 1.9 eV над потолком валентной зоны, чем объясняется дырочный тип их проводимости. В сверхрешетках на основе этих соединений ромбоэдрическая фаза является квантовой ямой для дырок и барьером для электронов.

Гексагональные графитоподобная ( $h$ -BN) и ромбоэдрическая ( $r$ -BN) модификации нитрида бора являются слоистыми диэлектриками с ярко выраженными анизотропными свойствами [1], для интерпретации которых необходимо знание электронной структуры и распределения плотности валентного заряда.

Экспериментальные исследования спектров оптического поглощения [2], отражения [3], фотолюминесценции [4], энергетических потерь электронов [5,6], эллипсометрии [7] и рентгеновской эмиссии [8,9] и теоретические расчеты электронного спектра, проводившиеся с использованием OPW [10], FLAPW [11,12], сильной связи [12,13,14], OLCAO [15], LMTO [16] и псевдопотенциала [17,18], позволили определить основные параметры валентной зоны и положение края зоны проводимости в  $h$ -BN. Однако полное и согласованное описание всей совокупности экспериментальных данных еще не достигнуто.

Большинство результатов, относящихся к зонной структуре и связанным с ней свойствам  $h$ -,  $c$ - и  $w$ -BN, было получено в приближении локальной электронной плотности (LDA) в котором, как известно, обычно достигается удовлетворительное описание валентных зон и относительное расположение долин нижней зоны проводимости, тогда как запрещенная зона получается сильно зауженной. Наряду с этим

LDA может приводить и к другим искажениям зонной структуры, влияющим на энергии оптических переходов [15] и валентной зоны [17]. Учет собственно-энергетических поправок к спектру LDA в рамках квазичастичного метода позволил в [17] получить более точный зонный спектр  $h$ -BN, который лучше согласуется с недавними данными по оптическим свойствам [17]. Однако применение этого метода к расчету электронной структуры реальных дефектных соединений, включая практически не изученные гетеропереходы на их основе [19,20], связано с большими вычислительными трудностями. Для изучения таких сложных систем более эффективным остается метод модельного псевдопотенциала, основанный как на базе экспериментальных данных, так и результатах самосогласованных расчетов [21].

Подобный подход был применен нами ранее в [22] для исследования электронного спектра  $h$ -BN и  $r$ -BN, где было показано, что зонные структуры этих соединений во многом подобны и различия в энергиях вблизи запрещенной зоны не превосходят 0.1–0.2 eV. В данной работе на основе вычисленного зонного спектра и волновых функций проведен анализ распределения электронной плотности и определены уровни электронейтральности и разрывы зон на гетерогранице этих соединений.

## 1. Анизотропия электронной структуры

Решетка  $r$ -BN может быть получена из решетки  $h$ -BN путем смещения соседних плоскостей на расстояние, равное ребру гексагона, и последующей сменой типа атомов, что приводит к увеличению параметра решетки  $c$  в  $3/2$  раза по сравнению с периодом в  $h$ -BN и трансформации  $h$ -BN в нецентросимметричный кристалл [23]. Подобная перестройка кристаллической структуры вызывает отличия в электронном спектре и распределении зарядовой плотности в этих соединениях.

Результаты нашего расчета [22] и анализ последних данных свидетельствуют о том, что нитрид бора является непрямозонным изолятором в обеих модификациях. В  $h$ -BN вершина валентной зоны находится в точке  $H$ , а дно зоны проводимости в точке  $M$  зоны Бриллюэна (состояния на линии  $U$  имеют почти такую же энергию). В  $r$ -BN экстремум зоны проводимости смещен на середину линии  $U$ , а край валентной зоны находится около точки  $K$  вдоль линии  $P$ . Следующая по энергии конкурирующая долина в зоне проводимости находится на линии  $P$  и расположена примерно на 0.6 eV выше в обоих кристаллах. При увеличении анизотропии эта долина, как показано в [22], в принципе может стать абсолютным минимумом зоны проводимости.

Анизотропия в реальных  $h$ -BN и  $r$ -BN по сравнению с беспримесными кристаллами увеличивается, например, при интеркалировании решетки BN атомами углерода, которые, располагаясь в середине межслоевого пространства, способны, как и в случае  $\text{LiB}_3\text{N}_3$  [24], образовывать стабильную подрешетку. Это должно сопровождаться ростом параметра решетки  $c$  и уменьшением существующего слабого межслоевого взаимодействия в BN [25]. Содержание углерода в BN обычно высокое ( $\sim 0.1\%$  [26]), что связано с технологией синтеза материала. Сильная анизотропия электронной структуры материалов приводит к

анизотропии их оптических и диэлектрических свойств, что подтверждается экспериментально. В [27] авторы измерили температурную зависимость коэффициента анизотропии проводимости пиролитического BN (PBN) (уплотненный PBN-композиция  $h$ - и  $r$ -BN). Коэффициент анизотропии проводимости PBN достигает  $10^3$ . В [28] проводимость кристаллитов была рассчитана в направлениях решетки  $a$  и  $c$ . Коэффициент анизотропии проводимости кристаллитов составлял около 10 в области температур 300–1300 К.

Анизотропия химической связи в идеальных  $h$ - и  $r$ -BN проявляется в зонном спектре через сильно различающийся характер дисперсии в направлениях, параллельных и перпендикулярных гексагональной оси.

Из анализа волновых функций мы нашли, что нижнее состояние зоны проводимости в точке  $\Gamma$  в плоскости слоев имеет хорошо выраженный  $s$ -подобный характер и локализовано около атомов азота. Хвосты этого состояния проникают глубоко в межслоевое пространство и концентрируются в основном напротив атомов бора в обоих соединениях. Межслоевой характер распределения заряда этого состояния впервые был установлен для  $h$ -BN в [11]. В нашем расчете подобное же распределение плотности получилось и для состояния второй зоны проводимости в точке  $\Gamma$ .

## 2. Плотность валентного заряда

Результаты расчета плотности валентного заряда, проведенного по 3 специальным точкам [29], представлены на рис. 1 и 2. Из них видно, что в плоскости слоев химическая связь носит смешанный ионно-ковалентный характер. Контуры изолиний плотности заряда трансформируются по мере удаления от атомов азота в почти правильные гексагоны. Вблизи атомов бора и незаполненных ими центров треугольников формы изолиний почти идентичны, так что последние образуют как бы виртуальную подрешетку боро-подобных вакансий. Для  $h$ -BN в межатомной области наши результаты согласуются с [11].

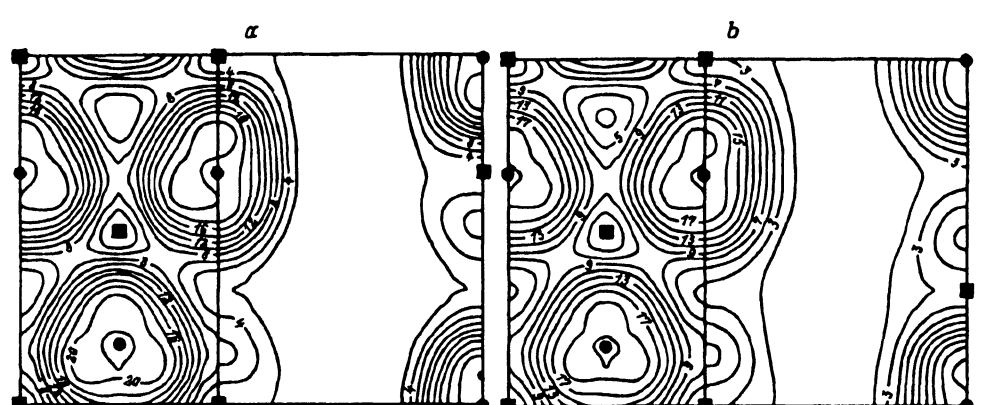


Рис. 1. Контурные линии полной электронной плотности в  $h$ -BN (а) и  $r$ -BN (б) в плоскости слоев (левые части рисунков) и в вертикальной плоскости, проходящей вдоль связи В-Н (правые части рисунков).

Значения изолиний даны в единицах  $0.1 e/\text{\AA}^3$ . Кружками и квадратами обозначены атомы азота и бора соответственно.

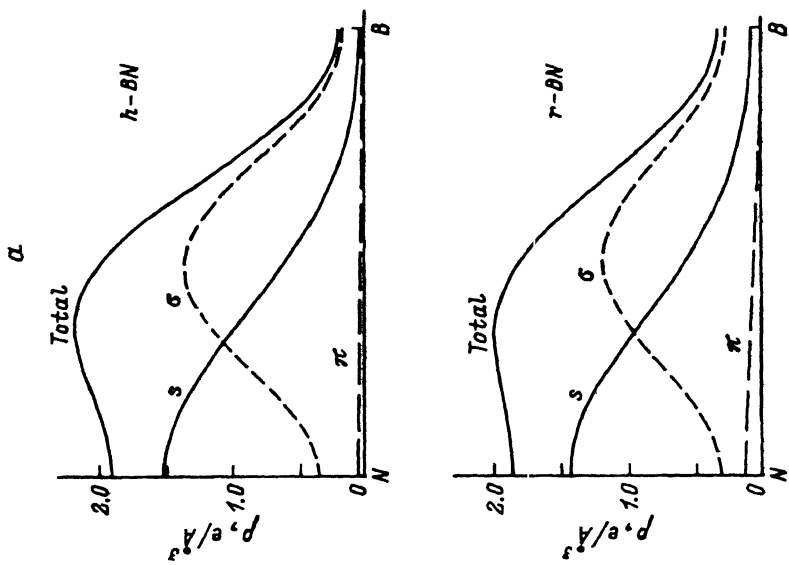
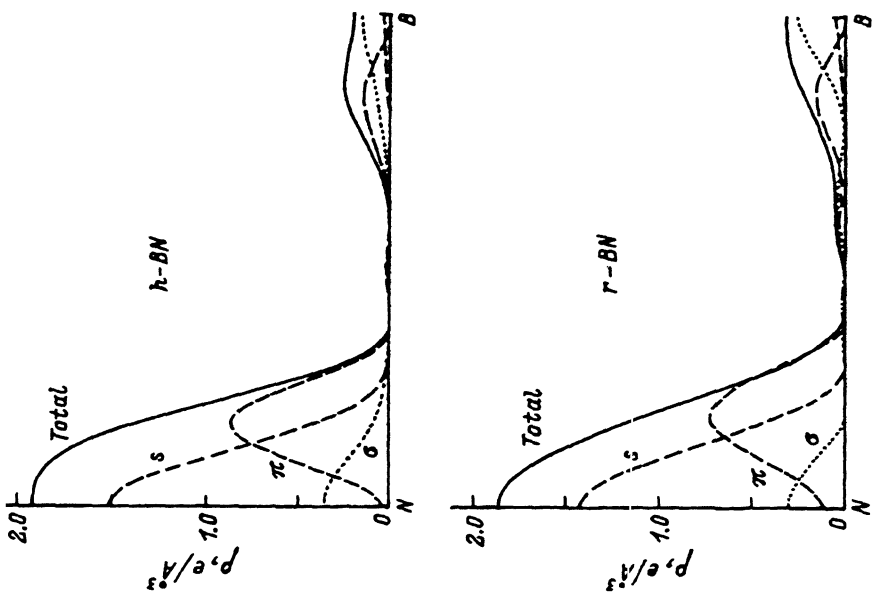


Рис. 2. Плотность валентного заряда вдоль направления между двумя ближайшими атомами в базисной атомной плоскости (а) и в вертикальной плоскости (б) для  $h$ - и  $r$ -BN.

Фурье-компоненты зарядовой плотности  $\rho(g)$  в  $h$ -BN

$hkl$	$\pi$	$\sigma$	$s$	Суммарная
000	4.00	8.00	4.00	16.00
002	-1.65	-6.30	-3.24	-11.20
200	-0.73	-0.57	-0.78	-2.08
201	0.71	0.43	1.18	2.32
112	0.30	0.43	0.63	1.36
004	-1.40	3.11	1.73	3.44
203	-0.02	-0.33	-0.80	-1.15
114	0.27	-0.17	-0.34	-0.24
310	0.11	-0.93	0.16	-0.66
312	-0.05	0.75	-0.14	0.57
115	0.41	-0.15	-0.36	-0.10
006	1.62	-0.91	-0.59	0.12
220	0.03	0.46	0.01	0.50
221	0.05	-0.30	0.07	-0.18
222	-0.01	-0.36	-0.00	-0.37
024	-0.04	-0.39	0.08	-0.35
206	-0.30	0.03	0.11	-0.16
404	-0.02	0.17	-0.01	0.15
207	0.26	-0.04	-0.09	0.13
405	0.03	0.09	-0.02	0.10
008	-0.56	0.14	0.11	-0.31
316	0.05	0.11	-0.03	0.13

Отличия между плотностями в  $h$ - и  $r$ -BN связаны в основном с изменением чередования атомов в слоях.

В межслоевом пространстве зарядовая плотность уменьшается на 2-3 порядка по сравнению с плотностью в слоях из-за слабого перекрытия между функциями атомов В и N, расположенных в последовательных слоях. Поэтому взаимодействие между слоями вызывается, главным образом, электростатическими силами. В  $r$ -BN перекрытие между состояниями из соседних слоев несколько больше, вследствие чего в нем больше и дисперсия спектра вдоль оси  $z$ .

В плоскости слоев (рис. 2) максимум плотности заряда смещен к азоту и локализован почти в одном и том же месте в  $h$ - и  $r$ -BN (32% от длины связи В-N). Из анализа парциальных вкладов следует, что ионность связи определяется  $s$ -состояниями, а ковалентность  $\sigma$ -состояниями. Видно, что ковалентность связи выражена сильнее в  $h$ -BN, а в  $r$ -BN больше доля  $\pi$ -состояний вдоль направления связи между ближайшими атомами.

В табл. 1 и 2 приведены вычисленные Фурье-компоненты зарядовой плотности валентных электронов  $\rho(q)$  (и парциальные вклады в них от  $s$ -,  $\pi$ - и  $\sigma$ -состояний), связанные со структурными факторами рассеяния рентгеновских лучей. Здесь  $h$ ,  $k$  и  $l$  — целые числа, характери-

Фурье-компоненты зарядовой плотности  $\rho(q)$  в  $r$ -BN

$hkl$	$\pi$	$\sigma$	$s$	Суммарная
000	6.00	12.00	6.00	24.00
003	(-2.28, 0.03)	(-9.27, -0.00)	(-4.84, -0.01)	(-16.38, 0.01)
111	(0.95, -1.14)	(0.70, -0.43)	(1.14, -1.83)	(2.78, -3.40)
202	(-0.72, -0.86)	(-0.62, -0.40)	(-1.05, -1.71)	(-2.39, -2.97)
006	(-2.39, -0.01)	(4.33, 0.01)	(2.53, 0.01)	(4.47, 0.01)
114	(-0.02, 0.08)	(-0.40, 0.29)	(-0.79, 1.29)	(-1.21, 1.66)
205	(-0.25, -0.28)	(0.26, 0.22)	(0.62, 1.05)	(0.63, 0.10)
310	0.16	-1.39	0.28	-0.95
117	(-0.51, 0.61)	(0.09, -0.09)	(0.34, -0.57)	(-0.08, -0.05)
313	-0.05	1.08	-0.23	0.81
009	(2.28, -0.00)	(-1.08, -0.00)	(-0.78, -0.01)	(0.42, -0.02)
208	(0.47, 0.59)	(-0.03, -0.06)	(-0.22, -0.39)	(0.22, 0.14)
401	(-0.02, -0.05)	(-0.62, 0.47)	(0.03, -0.11)	(-0.61, 0.31)
222	(0.01, -0.04)	(0.57, 0.43)	(-0.03, -0.10)	(0.55, 0.29)
316	-0.07	-0.49	0.11	-0.45
404	(-0.00, -0.01)	(0.38, -0.31)	(-0.02, 0.07)	(0.35, -0.24)

зующие проекции векторов обратной решетки  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  (в единицах  $2\pi/(a\sqrt{3})$ ,  $2\pi/a$ ,  $2\pi/c$  соответственно) на оси декартовой прямоугольной системы координат, начало которой выбрано на гексагональной оси посередине расстояния между плоскостями. В  $h$ -BN, являющемся центросимметричным кристаллом,  $\rho(q)$  вещественные. Для нецентросимметричного  $r$ -BN значения  $\rho(q)$  являются комплексными и соответствуют расширенной элементарной ячейке, использованной здесь и в [22] при расчете зонного спектра. Вычисленные Фурье-компоненты зарядовой плотности могут быть полезны при интерпретации результатов рентгеноструктурного анализа.

### 3. Уровень электронейтральности

Реальные поликристаллические образцы  $h$ -BN и  $r$ -BN являются сильнодефектными материалами, в которых, как известно [30], некоторые из параметров могут достигать своих предельных значений. В частности, в таких материалах уровень Ферми закрепляется при энергии, определяемом уровнем электронейтральности  $E_b$  [31]. Из условия непрерывности уровня  $E_b$  на гетерограницах могут быть определены разрывы зон в композитных материалах. Недавно в [32] на основе принципов квантовой статистики было получено новое уравнение для нахождения уровня  $E_b$ , которое зависит только от объемной зонной структуры идеального кристалла

$$\sum_{c,k} (E_c(k) - E_b)^{-2} = \sum_{v,k} (E_v(k) - E_b)^{-2}, \quad (1)$$

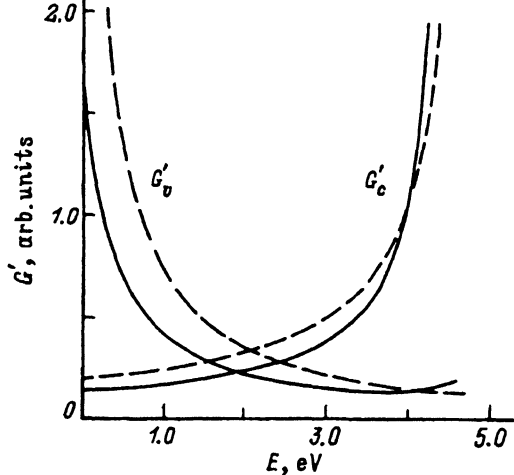


Рис. 3. Графическое решение уравнения (1).

Сплошные линии — для  $h$ -BN, штриховые — для  $r$ -BN. Энергии в обоих кристаллах отсчитаны относительно верхнего уровня валентной зоны в точке  $H$ .

где  $E_c$ ,  $E_v$  — одноэлектронные энергии в зонах проводимости и валентных зонах, суммирование по волновому вектору  $\mathbf{k}$  ведется в пределах первой зоны Бриллюэна. Расчеты, выполненные в [32] для группы соединений со структурой цинковой обманки, показали хорошее согласие полученных значений  $E_b$  с экспериментальными значениями предельного уровня Ферми в облученных материалах. Формула (1) не накладывает каких-либо ограничений на структуру материала. Поэтому мы применили ее для нахождения уровня электронейтральности в гексагональных кристаллах  $h$ -BN и  $r$ -BN, для которых подобные исследования пока не проводились. Суммирование по  $\mathbf{k}$  в (1) выполнялось с использованием десяти спецточек [29]. Мы изучили сходимость значений  $E_b$  в зависимости от числа учтенных зон и нашли, что при учете  $\sim 100$  зон точность определения  $E_b$  составляет около 0.05 eV. На рис. 3 приведены результаты графического решения уравнения (1). Здесь через  $G'_c$  и  $G'_v$  обозначены левая и правая части этого уравнения. Видно, что из-за подобия зонных структур  $h$ -BN и  $r$ -BN уровень электронейтральности у них находится почти в одном и том же месте запрещенной зоны:  $E_b(h\text{-BN}) = 1.93$  eV,  $E_b(r\text{-BN}) = 1.87$  eV (относительно потолка валентной зоны). Поскольку уровень  $E_b$  расположен в нижней половине запрещенной зоны, то этим объясняется преимущественно дырочный тип проводимости поликристаллических образцов  $h$ - и  $r$ -BN [1,33,34].

Ромбоэдрическая модификация нитрида бора может присутствовать в виде включений в кристаллитах  $h$ -BN [35], возможно также и непосредственное создание гетеропереходов на основе  $h$ - и  $r$ -BN с естественной границей раздела  $\{0001\}$ . Поэтому представляет интерес определить взаимное расположение зонных спектров обоих соединений и установить профиль потенциала, влияющий на транспорт носителей заряда. Из условия непрерывности уровня электронейтральности на границе раздела двух фаз  $h$ -BN/ $r$ -BN [31] мы нашли величины разрывов валентных зон  $\Delta E_v$  и зон проводимости  $\Delta E_c$ :  $\Delta E_v(K) = 0.16$  eV,

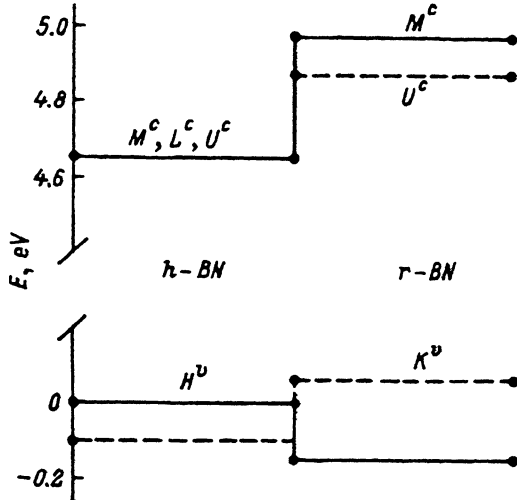


Рис. 4. Разрывы зон на границе раздела  $h$ -BN/ $r$ -BN.

$\Delta E_c(M) = 0.32$  eV. На рис. 4 показана полная схема разрывов зон для состояний формирующих край запрещенной зоны. Из нее видно, что кристаллическая фаза  $r$ -BN является в матрице  $h$ -BN квантовой ямой для дырок и барьером для электронов. При этом дырки из  $h$ -BN, находящиеся вблизи экстремальной точки  $H$ , могут термализоваться в ямы  $r$ -BN с экстремумом вблизи точки  $K$  лишь после изменения своего квазиимпульса за счет, например, рассеяния на гетерогранице или дефектах. Вместе с тем отметим, что в нитридах соединений  $A_3B_5$  стабилизация уровня Ферми менее выражена, чем в других более ковалентных материалах [20].

Выше показано, что благодаря подобию зонных спектров  $h$ - и  $r$ -BN уровни электронейтральности в этих соединениях расположены почти в одном и том же месте запрещенной зоны ближе к потолку валентной зоны, чем объясняется дырочный тип их проводимости. Химическая связь в  $h$ - и  $r$ -BN в плоскости слоев носит смешанный ионно-ковалентный характер, а межслоевое взаимодействие обусловлено электростатическими силами. Отличие в распределении зарядовой плотности у них связано с изменением чередования атомов в слоях. Края запрещенной зоны отвечают разным значениям волнового вектора, которые меняются от соединения к соединению, в результате чего микровключения из ромбоэдрической фазы в кристаллитах  $h$ -BN являются квантовыми ямами для дырок и барьерами для электронов.

Следует ожидать, что если в реальных материалах концентрация дефектов мала, то оптические и диэлектрические свойства  $h$ - и  $r$ -BN будут близкими. Кроме того, если материалы синтезированы по одной и той же технологии и в идентичных условиях, то они могут иметь идентичные дефекты. Например, если  $h$ - и  $r$ -BN керамика изготовлена методом газофазного осаждения (пиролитический нитрид бора PBN), то в запрещенной зоне  $r$ -BN локализованные энергетические состояния создаются такими же дефектами, как и в  $h$ -BN [34]. Поэтому диэлектрические и оптические свойства этих материалов близки. Исключением составляют свойства, определяемые симметрией решетки. Напри-



мер, в  $r$ -BN, обладающем пепентросимметричной решеткой, наблюдаются сильные пиро- и сегнетоэффекты [1,23], а в  $h$ -BN они отсутствуют. Сильная анизотропия электронной структуры этих материалов приводит к анизотропии их оптических и диэлектрических свойств.

### Список литературы

- [1] V. Lopatin. In: Properties Gr. III Nitrides / Ed. J. Edgar. Publ. IEE. London (1994). P. 89.
- [2] A. Zunger, A. Katzier, A. Halperin. Phys. Rev. **B13**, 5560 (1976).
- [3] D.M. Hoffman, G.L. Doll, P.C. Eklund. Phys. Rev. **B30**, 6051 (1984).
- [4] S. Larach, R. Sheader. Phys. Rev. **104**, 68 (1956).
- [5] R. Leapman, P. Fejes, J. Silcox. Phys. Rev. **B28**, 2361 (1983).
- [6] C. Tarrío, S. Schnatterly. Phys. Rev. **B40**, 7852 (1989).
- [7] R. Маму, J. Thomas, G. Jezequel, J.C. Lamonnier. J. Phys. Lett. **42**, L473 (1981).
- [8] В.А. Фомичев. ФТТ **13**, 3, 907 (1971).
- [9] E. Tegeler, N. Kosuch, G. Wiech, A. Faessler. Phys. Stat. Sol. (b) **91**, 223 (1979).
- [10] М.С. Нахмансон, В.П. Смирнов. ФТТ **13**, 11, 3288 (1971).
- [11] A. Cattelani, M. Posternak, A. Baldereschi, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B36**, 6105 (1987).
- [12] К.-Т. Park, К. Terakura, N. Hamada. J. Phys. **C20**, 1241 (1987).
- [13] E. Doni, G.P. Parravicini. Nuovo Cimento **64B**, 117 (1969).
- [14] J. Robertson. Phys. Rev. **B27**, 2131 (1984).
- [15] Y.N. Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. **B44**, 7787 (1991).
- [16] О.В. Боев, С.Е. Кулькова. ФТТ **34**, 7, 2218 (1992).
- [17] X. Blase, A. Ruber, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev. **B51**, 6868 (1995).
- [18] G. Loupiaz, R. Wentzcovitch, L. Bellaiche, J. Moscovici, S. Rabii. Phys. Rev. **B49**, 13 342 (1994).
- [19] A.J. Lukomskii, V.-B. Shpilo, L.M. Gameza. J. Appl. Spectr. **57**, 607 (1993).
- [20] L.L. Smith, R.F. Davis. In: Properties Gr. III Nitrides / Ed. J. Edgar. Publ. IEE. London (1994). P. 288.
- [21] K.A. Mader, A. Zunger. Phys. Rev. **B50**, 17 393 (1994).
- [22] С.Н. Гриняев, В.В. Лопатин. Изв. вузов. Физика, 2, 27 (1992).
- [23] О.И. Buzhinskij, V.V. Lopatin, B.N. Sharupin. J. Nucl. Mater. **196-198**, 1118 (1992).
- [24] Б.Л. Файфель, Б.Л. Грибов, А.О. Дмитриенко, А.Ф. Большаков. Кристаллография **31**, 837 (1986).
- [25] В.В. Лопатин, В.П. Шербина. ЖСХ **29**, 134 (1989).
- [26] В. Рыжков, А.В. Кабышев, В.В. Лопатин. ЖАХ **46**, 1181 (1991).
- [27] В.В. Лопатин, А.В. Кабышев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **25**, 972 (1989).
- [28] В.В. Лопатин. ФТТ **33**, 7, 1948 (1991).
- [29] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
- [30] Н.В. Агринская, Т.В. Машовец. ФТП **28**, 1505 (1994).
- [31] F. Flores, C. Tejedor. J. Phys. **C20**, 145 (1987).
- [32] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica **B212**, 429 (1995).
- [33] H.J. Jansen, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B35**, 8207 (1987).
- [34] V.V. Lopatin, F.V. Konysov. J. Phys. Chem. Sol. **53**, 847 (1992).
- [35] В.С. Ледков, А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов и др. Неорган. материалы **32**, 4, (1996).