

2. Метод и детали расчета

Электронная структура рассматриваемого модельного объекта рассчитана методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния. Метод, замечательной особенностью которого является возможность быть использованным для систем с нарушениями кристаллической симметрии, изложен в [4]. Кристаллический потенциал строился в приближении muffin-tin (MT). Учитывались вклады в электронную плотность от соседних атомов и кулоновский потенциал пятнадцати координационных сфер. Обменный потенциал строился в X_α -приближении Слейтера с обменной поправкой $\alpha = 2/3$. Эффективный кристаллический потенциал определялся как сумма вкладов кулоновского, обменного и маделунговского потенциалов. Потенциал Маделунга принимался равным потенциалу решетки идеального нитрида бора 3С BN [6]. Как было показано в [5,7], дефицит атомов в подрешетках В и N может сопровождаться "размягчением" решетки из-за оборванных связей и приводить к релаксации кристаллической решетки с уменьшением ее параметра. В данной работе расчет кристаллического потенциала осуществляется для равновесного состояния с параметром решетки 5.69940 а.е. аналогично [5]. При наличии нанопор в 3С BN наблюдается понижение потенциала на атомах бора и азота. Потенциал, обусловленный нанопорой, остается постоянным внутри MT-сферы; потенциалы на атомах В и N оказываются на три порядка выше в центре, а в окрестности MT-сферы они близки к значениям потенциала на поре. Рассматривалось многократное рассеяние электронов, включая восьмую координационную сферу для каждого из трех кластеров, используемых для расчетов. Число атомов в каждом таком кластере равнялось 99. Поскольку рассеиватели на четвертой, пятой и последующих координационных сферах разные, центр расчетного кластера помещался на каждом из них. Общее число атомов в таком кластере составляло 235. Локальные парциальные плотности (PDOS) электронных состояний на поре и атомах В и N могут быть рассчитаны на основе соотношения [6]

$$n_l^A(E) = -\frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} (rR_l^A(E, r))^2 dr \frac{\text{Im} Tr T_{lm, l' m'}^{00, A}(E)}{\text{Im} t_l^A(E)}, \quad (1)$$

где A определяет тип атома в кластере, l — орбитальное квантовое число, $R(E, r)$ — радиальные волновые функции, T — матричный элемент оператора рассеяния. Поскольку координация атомов В (N) на четвертой и последующих координационных сферах различная, рассматривались кластеры, центрированные на атоме В (N) для каждой координационной сферы. Локальные плотности электронных состояний на атомах В и N вычисляются с учетом концентрации атомов сорта A на каждой координационной сфере. Полная плотность электронных состояний (TDOS) атомов в 3С BN

вычисляется по формуле

$$N(E) = c_j \sum_{l=0}^2 n_l^{\text{pore}}(E) + \sum_{k=4}^2 c_{jk} \sum_{l=0}^2 n_l^B(E) + \sum_{k=4}^2 c_{jk} \sum_{l=0}^2 n_l^N(E), \quad (2)$$

где c_{jk} — концентрация атомов сорта A на координационной сфере (k) и в кластере (j). Под концентрацией поры понимается величина, равная концентрации вакансий атомов в кластере, образующих пору.

3. Результаты расчета и обсуждение

На рис. 2 приведены рентгеновский фотоэлектронный спектр (XPS) [8] и TDOS (a), PDOS на нанопоре (b), PDOS электронов атомов бора (c) и азота (d) ВВП кристалла 3С BN с нанопорой. Сопоставление TDOS стехиометрического BN с настоящим расчетом дает основание утверждать, что энергетическая структура нитрида бора c -BN с нанопорой определяется в равной степени электронными состояниями p -симметрии атомов бора и азота. В ранних работах [4,6] с малым количеством атомов в расчетном кластере (до четырех координационных сфер, что определялось низким быстродействием ПЭВМ) определяющими особенности ВВП кубического нитрида бора являлись в основном локальные парциальные состояния $2p$ -симметрии азота. Для ВВП кристалла 3С BN с нанопорой характерны кроме всех особенностей кривой TDOS, присущих стехиометрическому BN, дополнительные максимумы E_2 и F_2 . Природа пика E_2 обусловлена возникновением локализованных состояний с энергией 0.96 Ry на нанопоре, а пика F_2 — состояниями электронов p -симметрии атомов бора (1.20 Ry). Сингулярность пика E_3 (0.96 Ry) PDOS позволяет высказать предположение о локализации в смысле Мотта s -состояний на нанопоре, о принципиальной невозможности которой в зонных расчетах сообщается в [9]. Присутствие пика D на рентгеновском фотоэлектронном спектре авторы работы [10] связывают с присутствием оксида типа V_xON_x на поверхности образцов кубического нитрида бора. Как показал настоящий расчет, пик D может быть также обусловлен вкладами электронных состояний p -симметрии атомов бора (пик D_4), азота (пик D_5) и s -состояниями на нанопоре (пик E_3). Состояние с энергией 0.46 Ry (пик C_2) оказывается наиболее устойчивым и соответствует, на наш взгляд, sp^3 -конфигурации, для которой характерна направленность ковалентной связи между атомами бора и азота. Перестройка энергетического спектра ВВП в системе BN-pore приводит к переносу заряда у бора (0.65e) и азота (0.11e) в низкоэнергетическую область (ниже MT-нуля), с чем связано уменьшение интенсивности максимумов (кроме B_1) на кривой TDOS. Понижение плотности состояний с энергией 0.70 Ry (пик D_1) может быть обусловлено перестройкой sp^3 -конфигурацией бора и азота в sp^2 -конфигурацию. Подобная трансформация

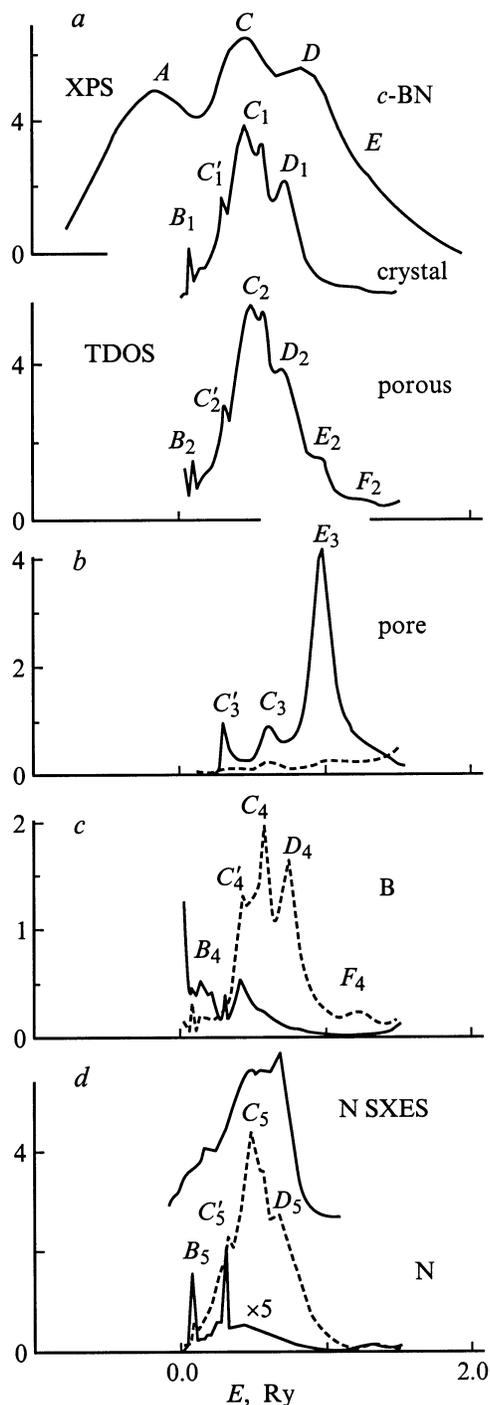


Рис. 2. Рентгеноэлектронный спектр валентной полосы [8] и рассчитанная полная плотность электронных состояний соединения в пористом и кристаллическом *c*-BN (*a*); локальные плотности электронных состояний *s*- и *p*-симметрии на поре (*b*), атомах бора (*c*) и азота (*d*). Штриховые кривые — $2p$ -состояния электронов.

электронных конфигураций имела место в пористом карбиде кремния $3C\text{Si}_x\text{C}$ [3]. Сопоставление $N\ 2p$ -состояний пористого B_xN_x с N SXES (рис. 2, *d*) позволяет высказать некоторые предположения о природе особенностей ВВП кубического нитрида бора. Причи-

ной появления пика E_2 может служить формирование "внешней" коллективизированной полосы, образованной электронами металла и неметалла, аналогично тому, как это имеет место в ультрамягких K_α -эмиссионных полосах азота [11]. Однако коротковолновый наплыв в нитридах переходных металлов, по мнению авторов цитированной работы, возникает, когда концентрация валентных электронов на "квазимолекулу" MeN превышает число 8. Рост интенсивности указанного наплыва при увеличении нестехиометрии по азоту в нитриде циркония авторами [11] связывается с возрастанием концентрации металла. В "квазимолекуле" BN концентрация валентных электронов не может превышать число 8, поэтому коротковолновый наплыв на кривой плотности $2p$ -состояний электронов атома азота с энергией 0.96 Ry (пик E_2) может иметь другую природу. Поскольку в настоящем расчете рассматривается нанопора размером в 29 вакансий (атомов В и N), естественно предположить, что пик E_2 ярко проявился и обусловлен общей закономерностью (присущей бинарным нитридам), связанной с понижением симметрии нестехиометрических и пористых материалов. Коротковолновый наплыв присутствует и в экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектрах XPS (наплыв E) [8,10] и K_α -эмиссионных полосах азота (пик E_2) [11,12], на что, возможно, не обратили должного внимания.

Из приведенных выше результатов следует, что рассмотренная модель нанопоры в кубическом нитриде бора не противоречит опубликованным экспериментальным данным об особенностях электронного спектра реальных кристаллов $3C\text{BN}$ и позволяет расширить представление о природе коротковолнового наплыва в XPS и NK XES, NK SXES в бинарных нитридах.

Список литературы

- [1] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов. ФТТ **41**, 5, 822 (1999).
- [2] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храмов. ФТТ **40**, 10, 1818 (1998).
- [3] V.A. Terekhov, V.A. Ligachev, N.S. Kovaleva, V.M. Kashkarov, I.S. Surovtsev, E.P. Domashevskaya. J. Adv. Mater. **3**, 5, 370 (1996).
- [4] I.Ya. Nikiforov, V.V. Ilyasov, N.Yu. Safontseva. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 6035 (1995).
- [5] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **39**, 6, 1064 (1997).
- [6] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [7] А.М. Зайцев, А.Г. Уляшин, Хусейн Али Нур. Сверхтвердые материалы **70**, 18 (1991).
- [8] В.П. Елютин, И.В. Блинков, И.И. Горюнова, А.В. Иванов, Ю.Н. Пархоменко. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **26**, 5, 978 (1990).
- [9] А.В. Кудинов. ФТТ **41**, 9, 1582 (1999).
- [10] В.Г. Алюшин, А.Н. Соколов, А.А. Шульженко. Сверхтвердые материалы **5**, 12 (1985).
- [11] И.Н. Францевич, Е.А. Жураковский, Н.Н. Василенко. ДАН СССР **198**, 5, 1066 (1971).
- [12] A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima, K. Ega. Phys. Rev. **B55**, 4, 2073 (1997).