

Особенности электронной структуры и рентгеновские спектры нитрида бора в сфалеритной и вюрцитной модификациях

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

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

E-mail: root@sintez.md.su

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 24 января 2001 г.)

Электронная энергетическая структура нитрида бора с кристаллическими решетками типа сфалерита (*c*-BN) и вюрцита (*w*-BN) рассчитана методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния. Проведено сравнение локальных парциальных $2p$ -состояний бора и азота в *c*-BN и *w*-BN с экспериментальными эмиссионными *K*-спектрами бора и азота и зонными расчетами. Сопоставление полной плотности электронных состояний *c*-BN и *w*-BN с рентгеноэлектронным спектром и зонными расчетами позволило как установить сходство их электронных структур, так и показать различие электронного строения данных модификаций. Впервые теоретически получена тонкая структура в области вершины валентной полосы нитрида бора разных кристаллографических модификаций. Обсуждаются особенности их электронной структуры во взаимосвязи с рентгеновскими спектрами.

Прогресс в выращивании кристаллов и возросший интерес к изучению широкозонных полупроводниковых материалов (различных политипов BN, SiC, GaN и др.) обусловлен возможностью их использования для создания оптоэлектронных высокотемпературных устройств. Известно, что нитрид бора может быть синтезирован как в сфалеритоподобной (*c*-BN), так и в вюрцитоподобной (*w*-BN) модификациях. Существуют экспериментальные указания [1] на то, что в пределах точности эксперимента рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных электронов, а также спектры ИК пропускания для обеих модификаций совпадают, хотя спектры бора имеют небольшие различия [2]. Однако результаты теоретических расчетов плотностей электронных состояний вершины валентной полосы (ВВП) для рассматриваемых модификаций заметно отличаются как количественно, так и качественно. В работе [3] приведены экспериментальные рентгеновские эмиссионные *K*-спектры азота и бора и дана интерпретация рентгеновских спектров кристаллов кубического BN, а также показано, что в эмиссионных спектрах отображаются особенности Ван Хофа. В [4] методом ортогонализированных линейных комбинаций атомных орбиталей (ОЛКАО) рассчитаны электронное строение, распределение плотности зарядов и полной энергии в кубическом, гексагональном и вюрцитоподобном нитриде бора, а также обсуждаются вопросы относительной стабильности и возможность фазовых переходов между тремя этими состояниями. Хотя спектры и проведены в этой работе, их интерпретация не дана. Настоящая статья является продолжением работ, посвященных теоретическому исследованию электронной структуры *c*-BN и *w*-BN в рамках единого приближения, а ее целью служит изучение особенностей тонкой структуры вершины валентной полосы нитрида бора в данных кристаллографических модификациях [5].

В настоящей работе подобная попытка была реализована на основе кластерной версии приближения ло-

кального когерентного потенциала (ПЛКП), предложенная Джиорффи [6,7], в рамках теории многократного рассеяния. Подробное описание метода в применении к кубическому BN приведено в [8].

1. Метод расчета

Электронная структура рассматриваемых кристаллографических модификаций нитрида бора (см. таблицу) изучается в рамках одного приближения с использованием ПЛКП. Кристаллический потенциал нитрида бора строится в МТ-приближении как сумма кулоновского потенциала, обменного члена и потенциала Маделунга. При этом построении учитывались вклады в электронную плотность от соседних атомов и кулоновский потенциал 15 координационных сфер. Принималось во внимание то обстоятельство, что кристаллическая структура вюрцита представляет собой четыре встроенные элементарные гексагональные ячейки. Отношение постоянных решетки принималось равным $c/a = 1.633$ вместо 1.67 [5]. Это упрощение связано с тем, что в этом случае две ближайшие координационные сферы с числом атомов 3 и 1 соответственно объединяются в одну, что резко упрощает расчеты, не меняя существенно их точности. Потенциал Маделунга вычислен по методу Эвальда и учитывает электростатический вклад различных подрешеток в кристаллический потенциал

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

для BN (решетка типа сфалерита),

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

для BN (решетка типа вюрцита),

где φ_{ii} — потенциал, создаваемый атомом бора ($i = 1$) или азота ($i = 2$) на атомах собственной подрешетки,

Кристаллохимические характеристики и кристаллический потенциал исследуемого соединения

Величина	Тип решетки			
	сфалерит		вюрцит	
	В	Н	В	Н
Параметр решетки, nm	0.3615		$a = 0.2550$ $c/a = 1.633$	
Координационное число	4		4	
Число атомов в элементарной ячейке	8		4	
Радиус МТ-сферы, а.е.	1.449	1.449	1.279	1.279
Радиус сферы Вигнера–Зейтца, а.е.	2.12	2.12	1.898	1.279
Число валентных электронов в МТ-сфере	2.97	5.19	2.71	4.72
Потенциал между МТ-сферами	0.0098544		-0.12366	
Плотность заряда между МТ-сферами	0.070609		0.1149	

φ_{ij} — потенциал, создаваемый атомами i -й подрешетки на атомах j -й подрешетки. Использована слейтеровская версия обменного потенциала с параметром $\alpha = 2/3$. 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 1.5 Ry с постоянным шагом 0.02 Ry. Локальные парциальные плотности состояний бора и азота в нитриде бора вычислялись в случае c -BN для кластера, состоящего из 35 атомов в четырех координационных сферах, а в случае w -BN — из 33 атомов в пяти координационных сферах [5]

$$n_l^A(E) = -\frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{\text{ws}}} \{R_l^A(r, E)r\}^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{lm, l1m1}^{00,A}}{\text{Im } t_l^A(E)}, \quad (1)$$

где l — орбитальное квантовое число, $R_l^A(r)$ — радиальные волновые функции атома сорта A , $T_{lm, l1m1}^{00,A}$ — матричный элемент оператора рассеяния. Полная плотность состояний (TDOS) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определялась как сумма локальных плотностей состояний (LDOS)

$$N(E) = \sum_{l=0}^1 n_l^B(E) + \sum_{l=0}^1 n_l^N(E). \quad (2)$$

2. Результаты обсуждения

На рис. 1 проведено сравнение полной плотности электронных состояний политипов нитрида бора, полученной нами, с экспериментальным рентгеновским фотоэлектронным спектром валентных электронов, теоретической кривой, рассчитанной методом ОПВ [3], а также методом ОЛКАО [4]. Анализ приведенных данных позволяет раскрыть природу особенностей электронных спектров, в частности, максимум B обусловлен s - p -гибридизованными состояниями бора и содержит значительный вклад p -состояний азота. Данный пик (особенность)

присутствует на расчетных TDOS (пики B' и B''). Максимум C при энергии 0.25 Ry обусловлен p -состояниями В и N и совпадает по энергии с состоянием X_5 особенности Ван Хова. Высокоэнергетический максимум D (0.5 Ry)

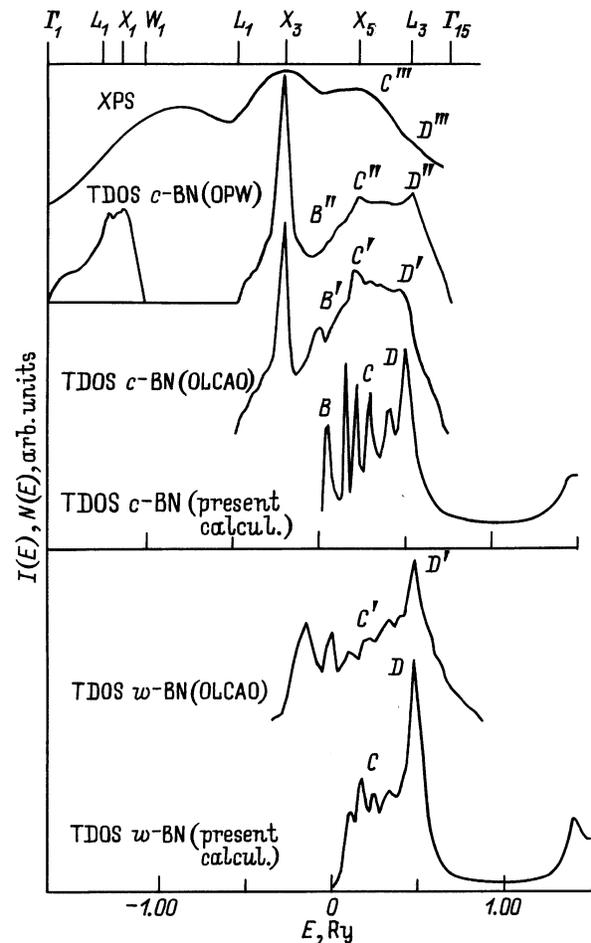


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) [2] и плотности состояний валентных электронов (TDOS): результаты настоящих расчетов (present calcul.), расчеты, проведенные методом ОЛКАО (OLCAO) [4] и методом ОПВ (OPW) [3] для кубического (c) и вюрцитоподобного (w) BN соответственно.

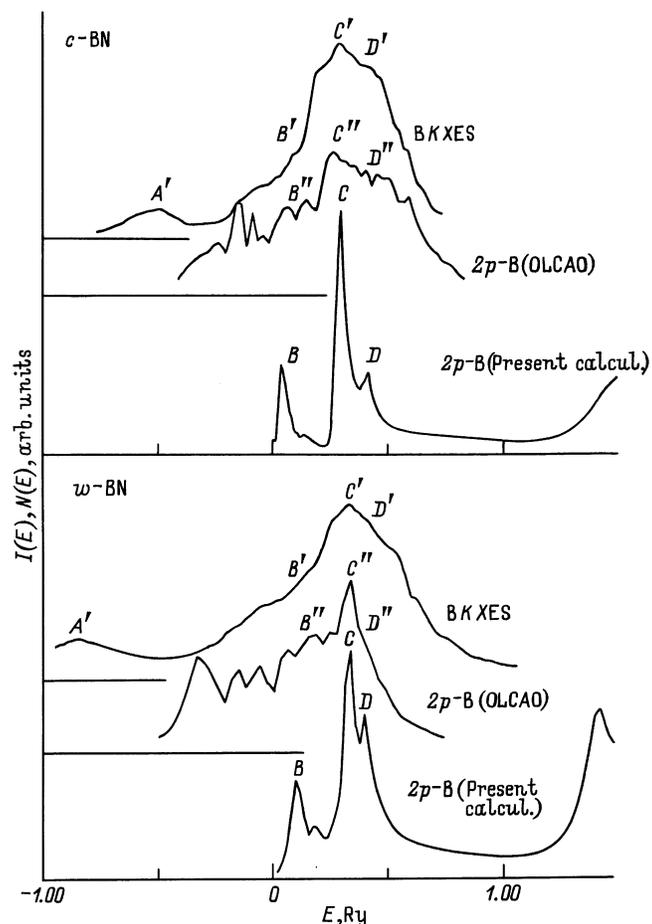


Рис. 2. Локальные парциальные плотности $2p$ -состояний бора: результаты настоящих расчетов (present calcul.), расчеты, проведенные методом ОЛКАО (OLCAO) [4] для кубического (c) и вюрцитоподобного (w) BN, и экспериментальная кривая рентгеновского эмиссионного спектра (XES): K — полоса испускания бора [2] для кубического BN.

формируется только состояниями p -симметрии азота и соответствует состоянию L_3 . Настоящий расчет показал, что вершина валентной полосы нитрида бора c -BN содержит набор локализованных состояний электронов, т.е. наблюдается тонкая структура ВВП. В w -BN тонкая структура ВВП выражена в меньшей степени, и плотности электронных состояний в них меньше. Последнее утверждение согласуется с зонными расчетами работы [4].

Результаты расчета локальных парциальных плотностей состояний бора в соединениях BN в сравнении с K -спектрами бора соответствующих соединений [2] приведены на рис. 2 для решетки типа сфалерита и решетки типа вюрцита. Сопоставление теоретических и экспериментальных энергетических спектров проводилось по главному максимуму. Данная методика позволила выявить особенности тонкой структуры и объяснить их природу как в высокоэнергетической, так и в низкоэнергетической области рентгеновских эмиссионных

спектров бора в нитриде бора. Наблюдаемый в эксперименте низкоэнергетический пик A обусловлен, по видимому, вкладом квазиистовных $2s$ -электронов бора. Пик B на теоретической кривой локальных парциальных $2p$ -состояний (ЛПС) бора соответствует пику B'' на кривой, полученной методом ОЛКАО, и наплыву B' на экспериментальной кривой и свидетельствует о гибридизации $2p$ -состояний бора и азота при энергии 0.10 Ry в вюрцитной (w -BN) и при 0.05 Ry в сфалеритной (c -BN) кристаллографических модификациях. Основной пик C на теоретической кривой ЛПС по сравнению с экспериментальной кривой имеет более тонкую структуру, что можно наблюдать и на кривой ОЛКАО. По мнению автора [9], высокоэнергетический наплыв D' и такой же наплыв D'' , соответствующий пику D (0.42 Ry) для c -BN (0.4 Ry для w -BN), связан с эмиссией бора, примесь которого присутствовала в образцах исследованного нитрида бора. Однако, как показывают наши расчеты, этот пик может быть связан с переносом p -электронов бора в высокоэнергетическую область. Следует отметить, что

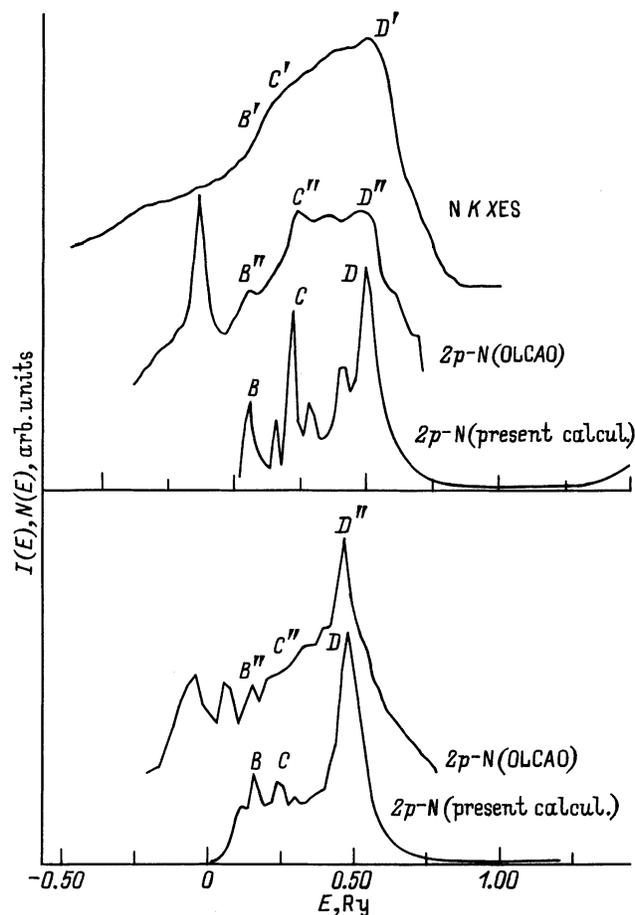


Рис. 3. Локальные парциальные плотности $2p$ -состояний азота: результаты настоящих расчетов (present calcul.), расчеты, проведенные методом ОЛКАО [4] для кубического и вюрцитоподобного BN, и экспериментальная кривая рентгеновского эмиссионного спектра (XES): K — полоса испускания азота [3] для кубического BN.

интенсивность максимума D в c -BN в 3 раза меньше главного максимума, а интенсивность особенности D в w -BN всего в 1.3 раза меньше. Сдвиг по энергии между пиками C и D в w -BN в 2 раза меньше, чем в c -BN. Возможно, именно с этой особенностью бора в w -BN связано увеличение ширины запрещенной зоны [5].

Результаты расчета локальных парциальных плотностей состояний азота в соединениях c -BN и w -BN в сопоставлении с эмиссионными K -спектрами азота в c -BN [3] представлены на рис. 3. Сопоставление теоретических и экспериментальных энергетических спектров проводилось по высокоэнергетическому пику D . Анализ рис. 3 позволяет выявить природу некоторых особенностей эмиссионной K -полосы азота, в частности, сохраняется энергетическое расстояние между пиками C и D , равное 0.24 Ry (3.26 eV). Положение этих пиков на экспериментальной эмиссионной NK -полосе совпадает с расчетным с точностью до 0.5 eV . Наплыв C' (на экспериментальной K -полосе испускания) и пик C'' (на теоретической кривой, полученной методом ОЛКАО) формируются локализованными электронными состояниями атомов азота с энергией 0.24 Ry для c -BN и 0.25 Ry для w -BN. Интенсивность пика C в 1.3 раза меньше для кубического BN, а для вюрцитоподобного BN почти в 3 раза меньше по сравнению с интенсивностью пика D .

Сравнивая наши результаты с данными работы [4], в которой расчеты проводились методом ОЛКАО, следует отметить, что примененный метод ПЛКП более детально выявляет тонкую структуру K -спектра бора в области вершины валентной полосы, что, по крайней мере качественно, находится в лучшем согласии с экспериментально наблюдаемыми эмиссионными ВК-спектрами [2]. В заключение следует отметить, что развитие нами метода ПЛКП (в кластерной версии) на класс вюрцитоподобных соединений оказалось оправданным и позволило объяснить природу тонкой структуры эмиссионных K -спектров бора и азота в высокоэнергетической области валентной полосы.

Список литературы

- [1] В.П. Елютин, И.В. Блинов, И.И. Горюнова, А.В. Иванов, Ю.Н. Пархоменко. Неорганические материалы **26**, 5, 978 (1990).
- [2] Y. Muramatsu, H. Kouzuki, M. Motoyama et al. Photon Factory Activity, Rep. (1994–1995).
- [3] В.В. Немошкленко, В.Г. Алешин. ФТТ **12**, 1, 59 (1970).
- [4] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. The American Physical Society **44**, 15, 7787 (1991).
- [5] Т.П. Жданова, В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ЖСХ **39**, 6, 1083 (1998).
- [6] V.L. Gyorffy. Phys. Rev. **B5**, 6, 2382 (1972).
- [7] V.L. Gyorffy. J. de Physique (Paris). **35**, 5, C4–75 (1974).
- [8] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [9] В.А. Фомичев. ФТТ **31**, 6, 957 (1967).