Тонкая структура вершины валентной полосы кристалла *3С* BN с нанопорой

© В.В. Илясов, И.Я. Никифоров, Ю.В. Илясов

Донской государственный технический университет, 344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: victor.ilyasov@rost.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2000 г. В окончательной редакции 23 августа 2000 г.)

Методом локального когерентного потенциала в приближении многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура кристалла нитрида бора 3C BN с порами (радиусом $r \sim 0.3$ nm), статистически распределенными по кристаллу. Проведено сравнение вершин валентной полосы кристаллического (стехиометрического) и пористого нитрида бора с рентгеновским фотоэлектронным спектром (XPS) BN и эмиссионными спектрами (SXES) азота. Обсуждается природа коротковолнового наплыва в XPS и NK XES, NK SXES в бинарных нитридах.

Интенсивное развитие тонких технологий выращивания широкозонных полупроводниковых кристаллов, например химического осаждения паров (CVD) или сублимационного сандвич-метода, открыло для микро- и оптоэлектроники целый класс наноматериалов, обладающих уникальными свойствами [1-3]. Такие материалы могут быть как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Особый интерес представляют пористые кристаллические материалы, электронная структура которых практически не изучена. Традиционным методом исследования локальных плотностей электронных состояний (LDOS) в пористых кристаллах служит метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (UFXES) [3], который, однако, не дает полной информации об особенностях структуры вершин валентной полосы (ВВП) кристалла. Применение зонных методов расчета к пористым объектам вызывает принципиальные затруднения. Поэтому представляется интересным на примере модельного объекта — кластера (размером 235 атомов) с нанопорой (радиусом $r \sim 0.3 \, {\rm nm})$ продемонстрировать возможности кластерного приближения локального когерентного потенциала, развитого ранее для класса нестехиометрических соединений [4,5]. Настоящая работа является естественным продолжением этих работ, и ее целью служит изучение тонкой структуры ВВП кубического нитрида бора с нанопорой.

1. Модельный объект

Моделирование единичной поры размером порядка 0.6 nm в кристалле 3C BN осуществлялось в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Здесь показана проекция на плоскость (000) части кластера, центрированного на поре; значения дробей указывают высоту атомов над базисной плоскостью (за единицу длины принято ребро элементарной кубической ячейки нитрида бора). Незанятые атомами бора и азота (различающиеся на схеме размерами) положения заштрихованы. Позиции атомов, принадлежащих первой, второй и третьей координационным сферам, оказываются свободными от атомов (29 вакансий), а последующие двенадцать координационных сфер заполнены атомами азота и бора, занимающими стандартные положения: на четвертой координационной сфере — 6 атомов азота, на пятой — 12 атомов бора, на шестой — 24 атома азота. Таким образом, пространство, ограниченное четвертой координационной сферой, определяет объем поры, а рассматриваемый кластер содержит 206 атомов и 29 вакансий. При этом предполагается, что такие поры равномерно распределены по кристаллу. По объему поры занимают 20% всего кристалла, плотность которого, таким образом, составляет 0.8 плотности идеального кристалла.



Рис. 1. Расположение атомов и вакансий (образующих пору) в центральной части расчетного кластера, центрированного на поре (проекция на основание куба).

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 Х_а-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 3C 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 a.u. аналогично [5]. При наличии нанопор в 3C BN наблюдается понижение потенциала на атомах бора и азота. Потенциал, обусловленный нанопорой, остается постоянным внутри МТ-сферы; потенциалы на атомах В и N оказываются на три порядка выше в центре, а в окрестности МТ-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]

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

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 B (N) на четвертой и последующих координационных сферах различная, рассматривались кластеры, центрированные на атоме B (N) для каждой координационной сферы. Локальные плотности электронных состояний на атомах B и N вычисляются с учетом концентрации атомов сорта A на каждой координационной сфере. Полная плотность электронных состояний (TDOS) атомов в 3C BN

Физика твердого тела, 2001, том 43, вып. 4

вычисляется по формуле

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

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 3C 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 р-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 2*p*-симметрии азота. Для ВВП кристалла 3C BN с нанопорой характерны кроме всех особенностей кривой TDOS, присущих стехиометрическому BN, дополнительные максимумы E_2 и F2. Природа пика E2 обусловлена возникновением локализованных состояний с энергией 0.96 Ry на нанопоре, а пика F₂ — 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 B_xON_x на поверхности образцов кубического нитрида бора. Как показал настоящий расчет, пик D может быть также обусловлен вкладами электронных состояний р-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-роге приводит к переносу заряда у бора (0.65е) и азота (0.11е) в низкоэнергетическую область (ниже МТ-нуля), с чем связано уменьшение интенсивности максимумов (кроме B_1) на кривой TDOS. Понижение плотности состояний с энергией $0.70 \, \text{Ry}$ (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 $3C \operatorname{Si}_x C$ [3]. Сопоставление N 2*p*-состояний пористого $B_x N_x$ с N SXES (рис. 2, *d*) позволяет высказать некоторые предположения о природе особенностей ВВП кубического нитрида бора. Причиной появления пика Е2 может служить формирование "внешней" коллективизированной полосы, образованной электронами металла и неметалла, аналогично тому, как это имеет место в ультрамягких К_а-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" ВN 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 Е2 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 Е2) [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 3*C* 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. Храмцов. 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. Ульяшин, 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).