

УДК 539. 21: 541.123

© 1992

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ПОЗИТРОННЫЕ УРОВНИ В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ НИТРИДЕ БОРА

О. В. Боев, С. Е. Кулькова

Линейным методом. МТ-орбиталей в приближении атомной сферы проведен самосогласованный расчет электронной структуры гексагонального нитрида бора. Исследована зависимость энергетического спектра и его интегральных характеристик от числа используемых в расчете атомных сфер, их радиусов и базиса МТ-орбиталей. Впервые рассчитаны квазисвободные состояния позитронов в BN, время жизни позитрона и вклады в процесс аннигиляции различных электронных состояний. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Нитрид бора — слоистый материал с выраженными анизотропными свойствами — обладает высокой стойкостью к внешним воздействиям. При нормальном давлении и комнатной температуре нитрид бора имеет гексагональную структуру H -BN. Гексагональная модификация нитрида бора является изоэлектронной графиту, и их электронные свойства имеют общие особенности, хотя H -BN — хороший изолятор, а графит — полуметалл. С увеличением давления и температуры H -BN превращается в более упакованную структуру типа вюрцита или цинковой обманки [1,2].

Одним из эффективных методов исследования нитрида бора и его поведения при экстремальных внешних воздействиях является метод электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА). Данный метод позволяет получать информацию об электронном строении кристалла в области аннигиляции позитронов, о структуре дефектов и т. д. Однако интерпретация аннигиляционных спектров представляет собой сложную задачу, требующую теоретического изучения состояний позитронов в исследуемом материале. Поскольку квазисвободные состояния позитронов подобны состояниям валентных электронов в металлах, для их изучения возможно использование методов, развитых для исследования электронной структуры твердых тел. Так как в каждый момент времени в кристалле находится один позитрон (из-за низкой интенсивности используемых источников позитронов), интерес представляет лишь самая нижняя позитронная зона. Другое следствие данного факта — возможность расчета электронной структуры без учета влияния на нее позитрона в силу делокализованного характера позитронного состояния.

Целью настоящей работы является проведение самосогласованного расчета электронной структуры, состояний позитронов и аннигиляционных характеристик в гексагональном нитриде бора.

Методика расчета

Расчет электронной структуры H -BN проводился самосогласованным методом МТ-орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО—ПАС) [3] с обменно-корреляционным потенциалом в форме Цеперлея—Алдера [4]. Элементарная ячейка выбиралась в виде гексагональной призмы, атомы азота и бора располагались в последовательных слоях, отстоящих друг от друга на $c/2$ с переменным

чередованием сорта атомов. Постоянные решетки $a = 2.50$ и $c = 6.66$ Å были взяты из работы [5]. Было проведено 5 расчетов зонной структуры H-BN: расчет 1 — для элементарной ячейки, содержащей 4 атома (2N и 2B), с координатами $B1 = a(0, 0, 0)$, $B2 = a(0, 1/\sqrt{3}, c/2a)$, $N1 = a(0, 1/\sqrt{3}, 0)$, $N2 = a(0, 0, c/2a)$ и расчеты 1—4 — с двумя дополнительными «пустыми» сферами, радиус которых всегда был равен радиусу сферы Вигнера—Зейтца (B3) азота. Координаты дополнительных сфер $E1 = a(1/2, 1/(2\sqrt{3}))$, и $E2 = a(1/2, 1/(2\sqrt{3}), 3c/4a)$. Отношение радиусов сфер B3 для азота и бора последовательно выбиралось равным $S_N/S_B = 5, 2, 1$, причем в последнем случае использовались два набора МТ-орбиталей с $l_{\max} = \{1, 1, 1\}$ и $l_{\max} = \{1, 2, 2\}$, где первое число отвечает бору, второе — азоту, последнее — дополнительной сфере. Самосогласование проводилось для 30 опорных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна (ЗБ). Увеличение числа опорных точек значительно повышало затраты машинного времени, практически не изменяя конечного результата. В процессе самосогласования на каждой итерации рассчитывалось давление по формуле Петтифора [6]. Самосогласование считалось достигнутым, если изменение давления не превышало 1 кбар, а максимальное отличие собственных значений энергии $E(k)$ на двух последовательных итерациях — 0.003 Рид. Для достижения самосогласования требовалось 20—25 зонных итераций. В пятом варианте расчета после 24 итераций было проведено еще 11 итераций с включением d -орбиталей.

Остановимся на методике расчета состояний позитронов в кристаллах. В рамках теории функционала плотности, развитой в работах [7,8], основное состояние системы электронов и позитронов во внешнем поле представляется в виде функционала электронной n_- и позитронной n_+ плотностей. Минимизируя $F[n_-, n_+]$ и используя приближение локальной плотности для обменно-корреляционной энергии, получаем систему одночастичных уравнений Шредингера для электронов и позитронов, которую надо рассчитывать одновременно и самосогласованно. При практической реализации данной задачи возникают значительные трудности. Более удобен подход, когда самосогласованно определяется электронная плотность без учета влияния позитрона, а затем позитронные волновые функции находятся из решения соответствующего одночастичного уравнения Шредингера. При этом потенциал, действующий на позитрон в кристалле, может быть представлен в виде

$$V(r) = V_{кул}(r) + V_{корр}(n_-(r)), \quad (1)$$

где $V_{кул}(r)$ — кулоновский потенциал, создаваемый ядрами и электронами; $V_{корр}$ — описывает эффекты позитрон-электронной корреляции. Так как эти эффекты по своей природе имеют многочастичный характер, то обычно используется приближение локальной плотности. Поскольку $V_{корр}(n_-)$ зависит только от электронной плотности, не возмущенной позитроном, то это фактически соответствует ограничению малой позитронной плотности в теории функционала плотности [7,8] и отражает реальную экспериментальную ситуацию. Подробно метод расчета позитронных состояний в кристаллах изложен в работах [7-9].

Для металлов эффекты позитрон-электронной корреляции $V_{корр}^E(n_-)$ оцениваются на основе результатов для позитрона в однородном электронном газе, а для полупроводника — по формуле [9]

$$V_{корр}(n_-) = V_{корр}^E(n_-) [f(n_-, \epsilon_g)]^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь $f(n_-, \epsilon_g)$ — понижающий фактор, ϵ_g — параметр «щели».

Скорость аннигиляции в одночастичном приближении может быть записана в виде

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\psi_+(r)|^2 n_-(r) \Gamma(n_-) dr, \quad (3)$$

где $\psi_+(r)$ — волновая функция позитрона, r_0 — классический электронный радиус, c — скорость света, $\Gamma(n_-)$ — фактор усиления τ — время жизни позитрона, В металлах фактор усиления хорошо описывается формулой Брандта—Рейнхамера [10]

$$\Gamma(n_-) = 1 + \frac{\xi^3 + 1}{6}, \quad \xi = \left(\frac{3}{4\pi n_-} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

Расчет электронного энергетического спектра H -BN для четырех атомов в элементарной ячейке показал, что спектр представляет собой три группы полос, разделенных широкими энергетическими щелями. При этом дно зоны проводимости оказалось не в симметричной точке ЗБ, а величина диэлектрической щели значительно превышала значение, полученное в работах [5, 11]. Поскольку структура H -BN не является плотноупакованной, то в рамках метода ЛМТО учесть анизотропию кристаллического потенциала можно введением дополнительных «пустых» сфер в междоузлиях. Другим существенным моментом оказалась неоднозначность выбора радиусов сфер ВЗ для компонентов. Так как отношение атомных радиусов азота и бора равно 5, представлялось интересным проследить изменение электронной структуры (ЭС) от соотношения радиусов компонентов. Поэтому были выполнены расчеты зонной структуры для $S_N/S_B = 5, 2, 1$ (варианты 2—4). Отметим, что во всех вариантах расчета структура валентной полосы, которая состоит из двух подзон, разделенных энергетической щелью, воспроизводится удовлетворительно. Однако для вариантов 1—3 наблюдается инверсия термов в ряде точек ЗБ, при этом вершина и дно первой валентной зоны (I ВЗ) находятся в точке Γ ЗБ. Для равных радиусов компонентов (вариант 4) дно зоны проводимости и вершина I ВЗ находятся в точке H , что согласуется с результатами, полученными в работе [5]. В табл. 1 приведены ширины зон и щелей, а также их положения для всех вариантов расчета. Из этой таблицы наглядно видна тенденция изменения ЭС H -BN с увеличением радиуса бора. Во всех вариантах расчета сохраняется соотношение между I и II ВЗ, приблизительно равное 2, а щель между ними уменьшается с увеличением радиуса бора. В вариантах 1—3 структура валентной полосы практически пол-

Таблица 1
Электронные характеристики H -BN (Рид)

	I	II	III	IV	V
Дно ЗП	2.982	0.395	0.666	0.606	0.282
Вершина I ВЗ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Дно I ВЗ	-0.925	-0.661	-0.603	-0.615	-0.602
Вершина II ВЗ	-1.056	-1.073	-0.974	-0.915	-0.882
Дно II ВЗ	-1.477	-1.367	-1.240	-1.148	-1.118
Ширина I ВЗ	0.925	0.661	0.603	0.615	0.602
Ширина II ВЗ	0.421	0.295	0.266	0.233	0.236
Щель между I и II ВЗ	0.131	0.412	0.371	0.300	0.280
$E_{полн}$	-52.4486	-49.7487	-52.3090	-52.2231	-52.0092
S_B (ат. ед.)	0.6998	0.5565	1.1954	2.1312	2.1312
S_N (ат. ед.)	3.0616	2.4348	2.3908	2.1312	2.1312
S_E (ат. ед.)	—	2.4348	2.3908	2.1312	2.1312

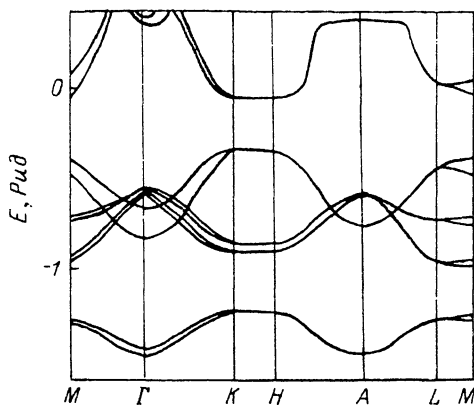
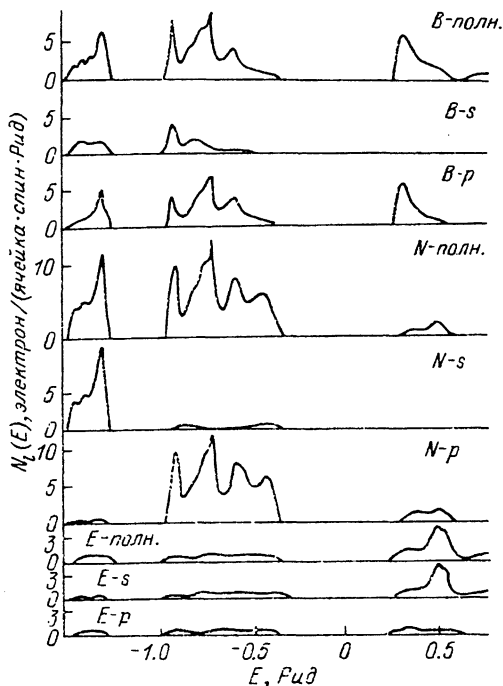


Рис. 1. Полные и парциальные ПЭС азота и бора в $H\text{-BN}(S_N = S_B = S_E)$.

Рис. 2. Электронный энергетический спектр $H\text{-BN}(S_N = S_B = S_E)$, $l_{\max} = \{1, 2, 2\}$.

ностью определяется азотом, вклад бора в полную плотность электронных состояний (ПЭС) существенно мал, однако его влияние возрастает в формировании зоны проводимости (ЗП).

На рис. 1 приведены полные и парциальные ПЭС бора и азота для равных радиусов сфер ВЗ. В этом случае увеличивается вклад бора в формирование трехпиковой структуры ПЭС; он одного порядка с вкладом азота. Интересно отметить, что вклад p -состояний бора несколько больше, чем s -состояний, но как p -состояния, так и s -состояния формируют оба низкоэнергетических пика ПЭС. В то же время s -состояния азота дают основной вклад в II ВЗ, а p -состояния — в I ВЗ. Как видно из рис. 1, зону проводимости формируют в основном p -состояния бора и s -состояния дополнительной сферы.

Таблица 2

Парциальные заряды В и N в гексагональном нитриде бора (эл./ячейка)

	I	II	III	IV	V
B — s	0.025	0.009	0.225	0.834	0.549
B — p	0.052	0.011	0.456	1.828	1.297
B _{полн}	0.077	0.020	0.681	2.662	1.846
N — s	1.990	1.891	1.806	1.346	1.575
N — p	5.933	5.372	4.991	3.715	3.735
N — d	—	—	—	—	0.451
N _{полн}	7.923	7.263	6.797	5.061	5.311
E — s	—	0.294	0.216	0.133	0.150
E — p	—	0.424	0.307	0.144	1.756
E — d	—	—	—	—	0.066
E _{полн}	—	0.718	0.523	0.277	1.972

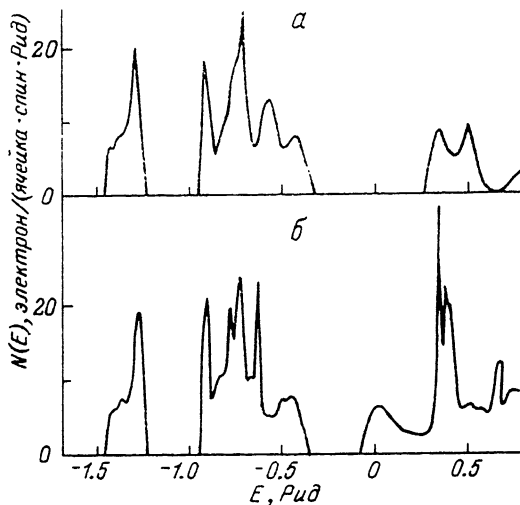


Рис. 3. Полные ПЭС H -BN: $l_{\max} = \{1,1,1\}$ (а), $l_{\max} = \{1,2,2\}$ (б).

В табл. 2 приведены эффективные заряды в сферах азота и бора. Характерной особенностью расчета является перенос заряда от бора к азоту. При этом если в варианте 1 бор отдает все свои валентные электроны, то с увеличением радиуса бора перенос заряда существенно уменьшается. Наилучший результат дал вариант 5 расчета (рис. 2), когда был произведен учет d -состояний азота. При этом значительно возрос порядок secularного уравнения. В целом электронные характеристики близки к полученным в варианте 4, но диэлектрическая щель существенно сузилась и стала равной 0.282 Рид. Дно ЗП находится в точке K , а вершина I ВЗ в точке H .

На рис. 3 представлены полные ПЭС нитрида бора, рассчитанные

для равных радиусов компонентов с учетом и без учета d -функций. Учет d -орбиталей приводит к более реалистической структуре энергетических полос в H -BN, при этом величина всей валентной полосы 1.12 Рид (15.2 эВ) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными 15—20 эВ [12,13], а диэлектрическая щель 0.28 Рид (3.8 эВ) — с полученной в [5] — 4.5 эВ. Щель между I и II ВЗ равна 0.28 Рид (3.8 эВ), эксперимент [12,13] дает значение, равное 3.2 ± 0.7 эВ. Разница между вершиной π -зоны в точке H и вершиной σ -зоны в точке M равна 0.035 Рид (0.47 эВ), эксперимент [13] дает 0.4—0.5 эВ.

Вклад d -состояний азота в величину эффективного заряда меньше по сравнению с s -, p -вкладами, но тенденция переноса заряда от бора к азоту в расчете 5 сохраняется, хотя в значительной степени возрастает перенос заряда в дополнительные сферы до 1.97 электрона (табл. 2).

Проведенный детальный расчет ЭС H -BN позволил вычислить оптическое межзонное поглощение $\sigma(E)$ в модели непрямых переходов. На рис. 4 представлены теоретические кривые $\sigma(E)$ для равных радиусов компонентов. Наблюдается широкая полоса поглощения в энергетическом интервале 0.75—2.00 и 2.25—3.25 Рид (расчет 4), причем как низкоэнергетическая, так и высокоэнергетическая полоса имеет ряд выраженных минимумов и максимумов. Оптическая проводимость BN с учетом d -функций азота существенно отличается и представляет собой широкую полосу с характерной тонкой структурой в энергетическом интервале 0.5—2.5 Рид, причем последняя повторяет структуру пиков $\sigma(E)$ для BN без учета d -функций в том же энергетическом интервале. На кривой $\sigma(E)$ (расчет 5) можно выделить 4 пика поглощения при энергиях 0.8, 1.12, 1.3 и 1.7 Рид. Учет d -функций приводит к незначительному уширению полосы оптического поглощения и к однополосной структуре, в то время как в вариантах 1—4 расчета получается двухполосная структура $\sigma(E)$.

На основе полученной самосогласованной электронной плотности для вариантов 2 и 5 были рассчитаны позитронный потенциал и спектр позитронов. На рис. 5 приведены нижние позитронные зоны в симметричных точках и направлениях ЗБ (расчет 5). Как видно из рис. 5, позитронная зона имеет вид, подобный σ -состояниям валентных электронов, что согласуется с теоретическими представлениями о характере состояний позитронов. $E(k)$ для двух вариантов

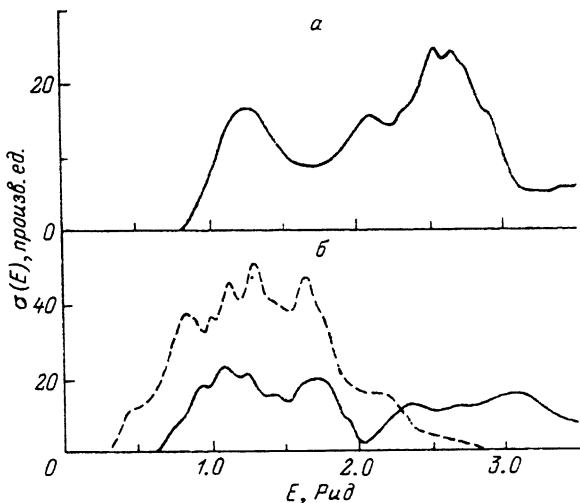


Рис. 4. Оптическая проводимость H-BN (расчет).

а — $S_N/S_B = 2$; б — $S_N = S_B = S_E$, $l_{\max} = \{1, 1, 1\}$ (штриховая линия), $l_{\max} = \{1, 2, 2\}$ (сплошная линия).

расчета удовлетворительно согласуются между собой, например энергия позитрона в точке Г для нижнего состояния равна -0.342 Рид (вариант 2) и 0.348 Рид (вариант 5). Распределение позитрона соответствует его нахождению в области междоузлий (для основного состояния). В количественном отношении доля позитрона, приходящая на сферы бора, азота и дополнительной сферы, составляет $0.1, 26.2, 73.8\%$ (вариант 2) и $15.5, 26.7, 57.8\%$ (вариант 5) соответственно. Как видно из приведенных значений, такое распределение существенно зависит от радиуса выбранных атомных сфер, однако качественно вывод не меняется.

Волновая функция позитрона для состояния с $k=0$ (точка Г ЗБ) была использована для расчета времени жизни τ позитрона в соответствии с формулой (3). Полученные значения τ равны 166 пс (вариант 2) и 129 пс (вариант 5). Данные значения по порядку величины характерны для времени жизни квазисвободных позитронов и соответствуют первой (короткоживущей) компоненте времени жизни. Вклад основных электронов в аннигиляцию позитронов составляет величину порядка 3% , т. е. практически всегда позитроны аннигилируют с валентными электронами. Вклады в процесс аннигиляции различных атомных сфер составляют соответственно $0.9, 54.4, 44.7\%$ для сфер бора, азота и межузельной пустоты. Отметим, что в проведенном расчете использовались фактор усиления и корреляционный потенциал в приближении Брандта—Рейнхаммера [10]. Данное приближение хорошо работает в металлах, однако его применимость для других материалов в настоящее время не исследована. Авторы полагают, что значительная часть корреляционных эффектов для позитронов в

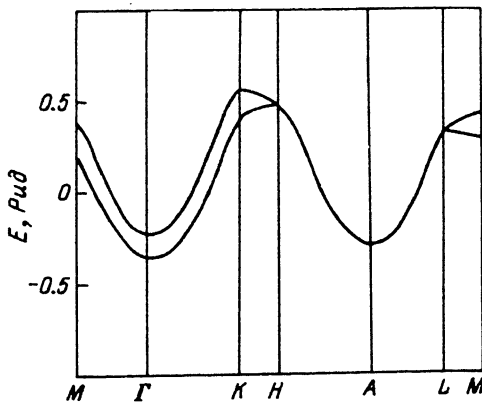


Рис. 5. Энергетический спектр позитронов в H-BN (вариант 5).

диэлектриках и полуметаллах учитывается и при использовании формулы (4). Таким образом, в настоящей работе проведен самосогласованный расчет электронного энергетического спектра, полной и парциальных плотностей электронных состояний, оптического межзонного поглощения гексагонального нитрида бора. Исследована зависимость электронной структуры от числа атомных сфер, их радиусов и базиса МТ-орбиталей; определены оптимальные значения указанных параметров, позволяющие получить электронные характеристики, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными результатами. Впервые рассчитан энергетический спектр позитронов, аннигиляционные характеристики в гексагональном нитриде бора. Полученные результаты позволяют сделать вывод о применимости используемого метода для исследования электронных и позитронных характеристик нитрида бора.

Список литературы

- [1] Bundy F. P., Wentorf R. H. // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. P. 1144—1149.
- [2] Sato T., Ishii T., Setaka N. // *Commun. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 162. P. 16—20.
- [3] Skriver H. L. *The LMTO Method.* Berlin: Springer, 1984. 280 p.
- [4] Ceperley D. M., Alder B. T. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. N 7. P. 566—569.
- [5] Park K. T., Terakura K., Hamada N. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. P. 1241—1251.
- [6] Pettifor D. G. // *Commun. Phys.* 1976. V. 1. N 5. P. 141—146.
- [7] Boronski E., Nieminen R. M. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 3820—3831.
- [8] Puska M. T., Jepsen O. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 2695—2705.
- [9] Boev O. V., Puska M. T., Nieminen R. M. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 7786—7794.
- [10] Brandt W., Reinheimer J. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. P. 3104—3112.
- [11] Catellani A., Pasternak M. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 6997—6999.
- [12] Fonishev V. A., Pumsh M. A. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 555—561.
- [13] Tegeler E., Kosuch N. // *Phys. Stat. Sol. B.* 1979. V. 91. P. 223—230.

Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН
Томск

Поступило в Редакцию
3 марта 1992 г.