

## Влияние степени упорядочения структурных вакансий на тонкую структуру вершины валентной полосы кубического нитрида бора

© В.В. Илясов, И.Я. Никифоров

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

(Поступила в Редакцию 23 декабря 1996 г.)

Методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура дефектной системы  $c\text{-BN}_x$  со структурой типа ZnS. Использована кластерная версия  $MT$ -приближения для расчета кристаллического потенциала. В рамках одного приближения проведено изучение влияния релаксации кристаллической решетки на электронную структуру нестехиометрического нитрида бора  $c\text{-BN}_{0.75}$  и ее сопоставление с электронной энергетической структурой  $c\text{-BN}$ .

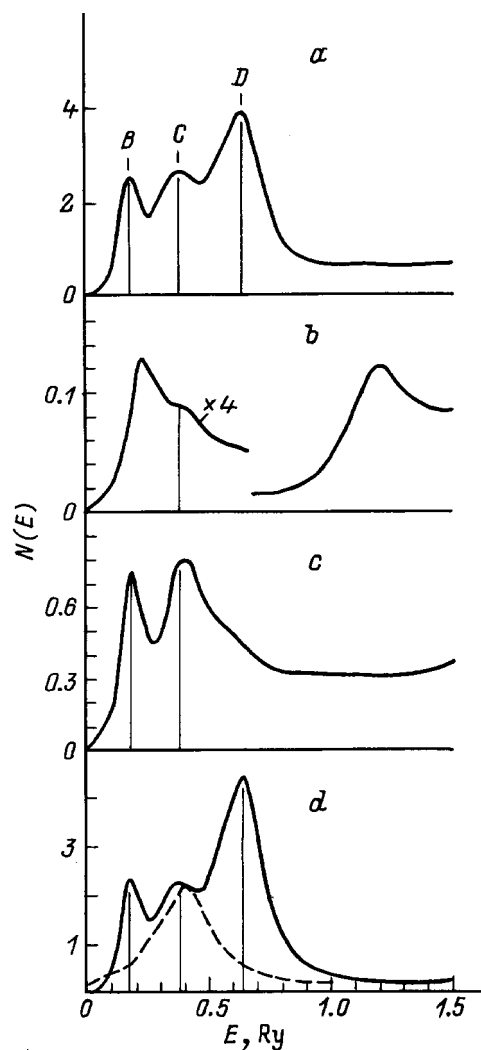
Сопоставление электронной энергетической структуры нестехиометрического нитрида бора  $c\text{-BN}_{0.75}$  (со структурой типа ZnS) со стехиометрическим  $c\text{-BN}$  показало [1], что вершина валентной полосы (ВВП) в дефектном  $c\text{-BN}_{0.75}$  смещается на 0.32 Ry в низкоэнергетическую область. Форма кривых полной плотности состояний в  $c\text{-BN}_{0.75}$  утрачивает тонкую структуру ВВП, присущую стехиометрическому  $c\text{-BN}$ . Если наличие особенностей электронной энергетической структуры в  $c\text{-BN}$  можно связывать с взаимодействием электронов  $p$ -симметрии атомов азота [2], то природа сдвига ВВП была неясна. В [3] указанный сдвиг объясняется понижением среднего значения кристаллического потенциала между  $MT$ -сферами, которое принималось в данных работах за начало отсчета. Дефицит атомов в подрешетке азота кубического нитрида бора, на наш взгляд, должен приводить к релаксации кристаллической решетки с уменьшением ее параметра. В [4] при обсуждении механизмов легирования кубического нитрида бора утверждается, что избыток бора в нестехиометрическом  $c\text{-BN}_x$  может приводить к увеличению (по сравнению с  $c\text{-BN}$ ) параметра решетки. Теоретическое моделирование электронной структуры алмаза, имплантированного атомом азота, показало [5], что при удалении центрального атома углерода из кластера  $C_5H_{12}$  для образования вакансии (кластер  $C_4H_{12}$ ) наблюдается "размягчение" решетки из-за оборванных связей. В результате при учете симметричной релаксации атома углерода они смещаются на 0.045 nm по направлению к вакансии [5].

Для изучения особенностей электронной энергетической структуры нестехиометрического нитрида бора  $c\text{-BN}_x$  и, в частности, природы сдвига ВВП выполнены расчеты полной (TDOS) и парциальных (PDOS) плотностей состояний электронов для кубического нитрида бора  $c\text{-BN}_{0.75}$  в равновесном состоянии.

Вычисления проведены в рамках теории многократного рассеяния с использованием кластерного приближения локального когерентного потенциала [1]. Параметр кристаллической решетки принимался равным 5.69940 а.е. и соответствовал равновесному состоянию кристалла. Использована модель симметричной релаксации для атомов бора, которые смещаются аналогично [5] по направлению к вакансии.

На рисунке приведены TDOS (a), локальные плотности состояний (LDOS) на вакансии (b), LDOS электронов атомов бора (c) и PDOS электронов атомов азота (d) вершины валентной полосы. Сопоставление TDOS стехиометрического  $c\text{-BN}$ , рассчитанного ранее [2], с настоящим расчетом, а также с энергетическим спектром нестехиометрического  $c\text{-BN}_{0.75}$  [1] дает основание утверждать, что энергетическая структура нестехиометрического нитрида бора  $c\text{-BN}$  определяется в основном  $p$ -состояниями атомов азота, несет информацию о нарушениях кристаллической симметрии в подрешетке азота и, что очень важно отметить, о протекающих релаксационных процессах в кристаллической решетке.

Особенности энергетического спектра ВВП нестехиометрического  $c\text{-BN}_x$  обусловлены делокализованными  $s$ -,  $p$ -состояниями электронов атомов азота. В частности, пик  $B$  соответствует, на наш взгляд, устойчивой  $sp^3$ -конфигурации, для которой характерна направленность ковалентной связи между атомами бора и азота. По сравнению со стехиометрическим  $c\text{-BN}$  интенсивность пика  $B$  возросла. Таким образом, наблюдается возрастание плотности локализованных заполненных состояний электронов атомов бора, азота и вакансии в низкоэнергетической области (0.20 Ry), примыкающей ко дну валентной зоны. Это может свидетельствовать о повышении статистического веса  $sp^3$ -конфигурации и о ее стабильности в нестехиометрическом нитриде бора. Сопоставление локальных парциальных плотностей состояний электронов  $p$ -симметрии атомов азота в  $c\text{-BN}$  и  $c\text{-BN}_{0.75}$  показывает, что в последнем исчезает "сингулярность" (пик  $C'$ ), которая также отсутствует на экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектрах (XES) азота [6], полученных, возможно, как обсуждалось в [1], для образцов кубического нитрида бора с дефицитом по азоту. Отсутствие пика  $C'$  и форма пика  $C$  свидетельствуют о возрастании плотности делокализованных состояний в  $c\text{-BN}_x$ , что можно связывать с понижением статистического веса  $sp^3$ -конфигурации, и о возрастании вероятности формирования  $sp^2$ -конфигурации, характеризующей в данном случае частичную перестройку электронной структуры, связанную с традиционным механизмом — обрывом связей. Незначительные снижение интенсивности и ушире-



Полная (a), локальные плотности состояний на вакансиях (b) и атомах бора (c) и локальные парциальные плотности состояний электронов *s*- (штриховая линия) и *p*-симметрии (сплошная линия) атомов азота (d) в нестехиометрическом нитриде бора  $c\text{-BN}_{0.75}$ .

ние пика *D* свидетельствуют об устойчивости локализованных состояний электронов *p*-симметрии атомов азота в области энергий 0.65 Ry, лежащих у потолка валентной зоны. Рассеяние на вакансиях приводит к возникновению пика LDOS на вакансиях в области запрещенных энергий. Однако интенсивность последнего практически не влияет на плотность состояний  $N(E_f)$  на уровне Ферми и не должна оказывать влияние на кинетические свойства  $c\text{-BN}_x$ . Возрастание плотности делокализованных состояний в гибридованной валентной полосе можно связывать с возникновением некоторой "пластичности" и термостабильности электронной конфигурации  $c\text{-BN}_x$  по сравнению с алмазом.

Из проведенного рассмотрения ясно, что обсуждаемый в [1] энергетический спектр нестехиометрического нитрида бора  $c\text{-BN}_{0.75}$  соответствовал нерелаксированному (метастабильному) состоянию кристалла. Последним обстоятельством объясняется сдвиг ВВП в  $c\text{-BN}_x$  [1]. Особенности тонкой структуры  $c\text{-BN}_x$  обусловлены трансформацией электронного спектра и ростом плотности заполненных делокализованных состояний электронов *p*-симметрии атомов азота.

## Список литературы

- [1] I.Ya. Nikiforov, V.V. Ilyasov, N.Yu. Safontseva. J. Phys.: Cond. Matter. **7**, 6037 (1995).
- [2] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [3] Н.Ю. Сафонцева. Автореф. канд. дис. Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д (1993).
- [4] Е.М. Шишинок, В.Б. Шипило, А.И. Лукомский, А.Е. Рудь. ЖПС **57**, 128 (1992).
- [5] А.М. Зайцев, А.Г. Уляшин, Хусейн Али Нур. СТМ **70**, 18 (1991).
- [6] V.A. Fomichev, M.A. Rumsh. J. Phys. Chem. Sol. **29** 153 (1972).