

# Электронная структура алмазоподобных систем $\text{BN}_{1-x}\text{Me}_x$ ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )

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

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

(Поступила в Редакцию 25 ноября 1996 г.  
В окончательной редакции 7 февраля 1997 г.)

Методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура алмазоподобных систем  $\text{BN}_{1-x}\text{Me}_x$  ( $\text{Me}$  — переходный  $3d$ -металл) со структурой типа  $\text{ZnS}$ . Использована кластерная версия МТ-приближения для расчета кристаллического потенциала. В рамках одного приближения проведено сравнение электронной энергетической структуры тройных и бинарной систем нитрида бора. Ширина гибридной полосы тройных систем  $\text{BN-Me}$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) больше, чем в бинарной, более чем на 8 eV и обусловлена возникшим B-Me-взаимодействием.

Изучение влияния возмущений кристаллической решетки на электронную структуру и физические свойства систем типа  $\text{BN-Me}$ , содержащих переходные  $d$ -металлы, представляет значительный интерес. Этот класс материалов, с одной стороны, должен сохранять уникальные свойства бинарного нитрида бора в сфалеритной модификации, а с другой — присутствие примесей легирования может приводить [1] к существенной перестройке всего энергетического спектра электронов, способствующей приобретению новых свойств. Опубликованные данные о влиянии легирования переходными  $d$ -металлами на электронную структуру и кинетические свойства нитрида бора противоречивы. По данным [2], при легировании кубического нитрида бора  $c\text{-BN}$  переходными  $d$ -металлами должно наблюдаться уменьшение ширины запрещенной зоны и удельного электросопротивления. Однако экспериментальные результаты одной из последних работ по рассматриваемой проблеме свидетельствуют о возрастании электросопротивления  $c\text{-BN}$  при его легировании  $d$ -металлами [3]. Неясность природы отмеченного противоречия при отсутствии теоретических работ, посвященных изучению электронной структуры систем типа  $\text{BN}_{1-x}\text{Me}_x$  ( $\text{Me}$  — переходные  $d$ -металлы), требует его глубокого изучения.

Теоретическое исследование электронной структуры и природы химической связи систем данного типа осуществлено в настоящей работе.

## 1. Метод расчета

Электронная структура систем  $\text{BN-Me}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) была рассчитана методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния по схеме, описанной в [4]. Для трех типов атомов системы рассматривался кластер из 35 атомов. Параметр кристаллической решетки в данном расчете определялся по правилу Вегарда. Локальные парциальные плотности состояний (LDOS) электронов атомов

бора, азота и  $3d$ -металла рассчитаны по формуле

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

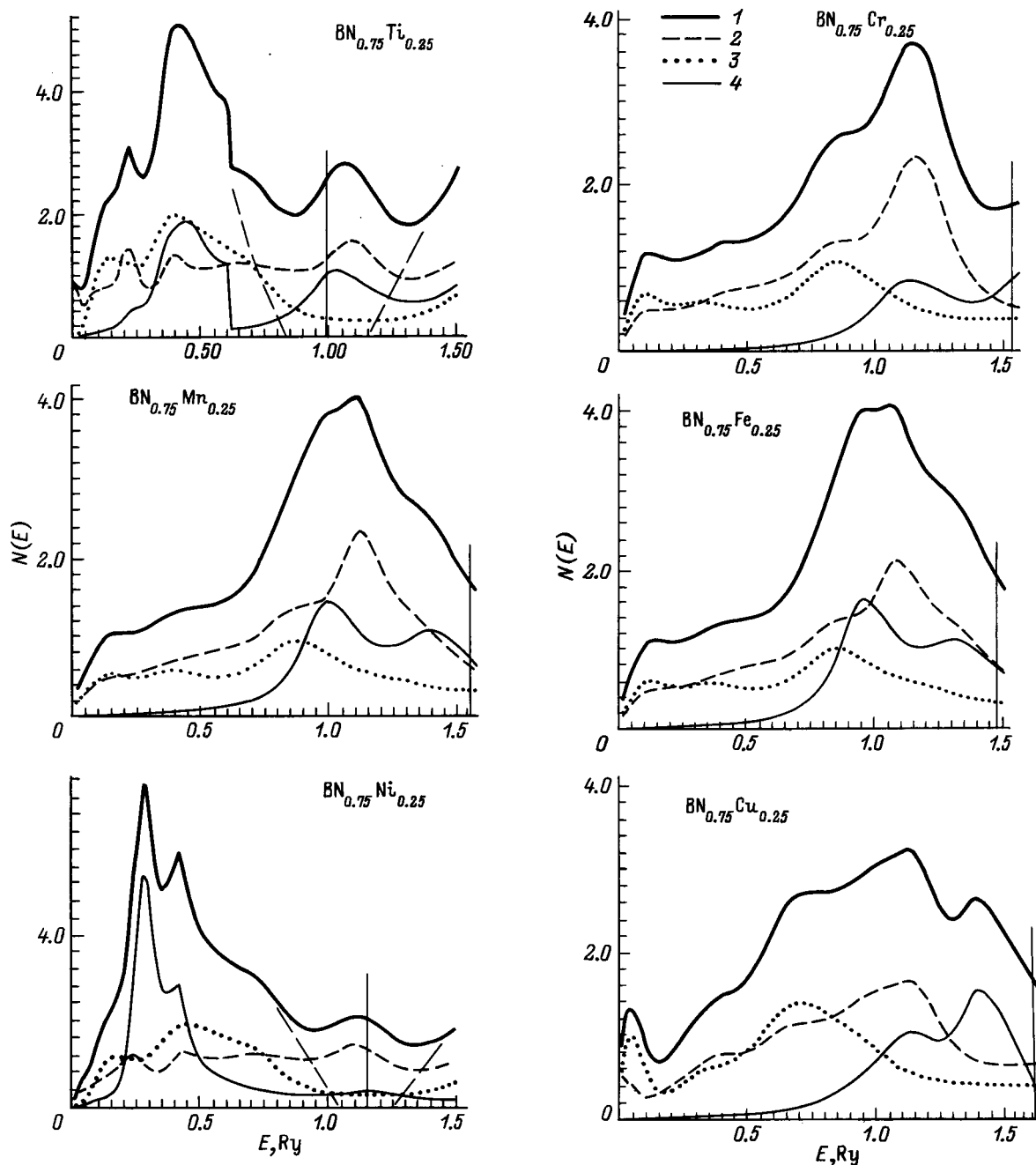
где  $A$  определяет тип атома в кластере ( $B, N$  и  $\text{Me}$ ),  $l$  — орбитальное квантовое число,  $R_l(E, \mathbf{r})$  — радиальные волновые функции,  $T$  — матричный элемент оператора рассеяния и индекс 0 показывает, что рассеяние рассматривается на центральном атоме кластера. Полная плотность состояний (TDOS) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определялась как сумма локальных плотностей состояний LDOS

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

## 2. Результаты и обсуждение

На рисунке представлены полные и локальные электронные плотности состояний в изучаемых тройных системах. Анализ приведенных TDOS и LDOS позволяет сделать предварительное заключение о различии механизмов формирования электронной энергетической структуры рассматриваемых тройных систем  $\text{BN}_{1-x}\text{Me}_x$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, x = 0.25$ ). Форма кривых полной плотности электронных состояний атомов в данных системах частично утрачивает тонкую структуру вершины валентной полосы (ВВП), характерную для  $c\text{-BN}$  [5]. В тройных системах ширина ВВП возрастает по сравнению с бинарным  $c\text{-BN}$ . Для данного ряда она наименьшая в системах  $\text{BN-Ti}$  (11.35 eV) и  $\text{BN-Ni}$  (14.1 eV) и наибольшая в системе  $\text{BN-Cu}$  (22.85 eV).

Увеличение ширины гибридной валентной полосы ( $\Gamma_{15v} - L_v$ ) происходит немонотонно с возрастанием порядкового номера ( $Z$ )  $\text{Me}$ , поэтому здесь неприменима модель жесткой полосы. Даже в казалось бы близких по форме кривых TDOS системах  $\text{BN-Me}$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$ )



Плотность состояний электронов в тройной системе  $\text{BN}_{0.75}\text{Me}_{0.25}$  ( $1/\text{Ry} \cdot \text{unit} \cdot \text{cell}$ ). 1 — полная ПС, 2 — ЛПС бора, 3 — ЛПС азота, 4 — ЛПС  $3d$ -примесей замещения.

модель жесткой полосы не "работает", как впрочем и для системы  $\text{BN-Ni}$ . Изучаемые здесь тройные системы можно условно разбить на три группы по плотности электронных локализованных состояний:  $\text{BN}-(\text{Ti}, \text{Ni})$ ,  $\text{BN}-(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe})$  и  $\text{BN-Cu}$ .

Для системы  $\text{BN-Ti}$  характерно сохранение одного из двух главных максимумов, формируемых в бинарном  $c\text{-BN}$  исключительно  $p$ -состояниями электронов атомов азота:  $C'$  ( $0.27 \text{ Ry}$ ) и  $D$  ( $0.60 \text{ Ry}$ ). Однако последний пик испытал сдвиг в  $\text{BN-Ti}$  в низкоэнергетическую область на  $0.20 \text{ Ry}$ . В отличие от  $c\text{-BN}$  в системе

$\text{BN-Ti}$  пик  $D$  формируется в равной мере вкладами  $d$ -электронов атомов  $\text{Ti}$ ,  $p$ -электронами атомов азота и бора. Низкоэнергетический пик  $C''$  ( $0.22 \text{ Ry}$ ) в системе  $\text{BN-Ti}$  определяется локализацией  $s$ -состояний электронов атомов бора и соизмеримыми вкладами состояний  $p$ -электронов атомов азота. Структура кривой TDOS в прифермиевской области позволяет высказать предположение о принадлежности системы  $\text{BN}_{1-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 0.25$ ) к полупроводникам с  $E_g = 4.35 \text{ eV}$ . Максимум ( $1.07 \text{ Ry}$ ) в прифермиевской области, формируемый вкладами  $d$ -состояний электронов атомов  $\text{Ti}$

Парциальное распределение зарядов валентных электронов ВВП ( $\Gamma_{15v} - L_{1v}$ ) системы  $\text{BN}_{0.75}\text{Me}_{0.25}$ 

|                           | BN-Ti |       |       | BN-Cr |       |       | BN-Mn |       |       | BN-Fe |       |       | BN-Ni |       |       | BN-Cu |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | B     | N     | Ti    | B     | N     | Cr    | B     | N     | Mn    | B     | N     | Fe    | B     | N     | Ni    | B     | N     | Cu    |
| <i>s</i>                  | 0.544 | 0.150 | 0.039 | 0.822 | 0.650 | 0.051 | 0.870 | 0.602 | 0.054 | 0.928 | 0.618 | 0.059 | 0.793 | 0.176 | 0.007 | 0.729 | 0.548 | 0.080 |
| <i>p</i>                  | 1.819 | 2.278 | 0.070 | 2.563 | 1.244 | 0.100 | 2.525 | 1.214 | 0.085 | 2.498 | 1.152 | 0.091 | 1.841 | 2.369 | 0.037 | 2.381 | 1.865 | 0.135 |
| <i>d</i>                  |       |       | 0.850 |       |       | 0.820 |       |       | 1.150 |       |       | 1.404 |       |       | 2.027 |       |       | 1.762 |
| Суммарный валентный заряд | 2.363 | 2.428 | 0.959 | 3.385 | 1.894 | 0.971 | 3.395 | 1.816 | 1.289 | 3.426 | 1.826 | 1.554 | 2.634 | 2.545 | 2.071 | 3.110 | 2.413 | 1.977 |

и *p*-состояниями электронов атомов бора, обусловлен, на наш взгляд, В–Ti-взаимодействием и может быть трактован как широкий примесный уровень в запрещенной зоне. В связи с тем что уровень Ферми лежит на высокоэнергетическом максимуме (1.0 Ry) электронных *d*-состояний Ti, увеличение концентрации атомов титана будет способствовать переходу полупроводник–металл тройной системы  $\text{BN}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$ .

В системе BN–Ni сохраняются два пика:  $C'$  (0.27 Ry) и  $C$  (0.42 Ry), присущие тонкой структуре *c*-BN. Следует отметить, что в рассматриваемой системе пик  $C$  испытал сдвиг на 0.06 Ry в высокоэнергетическую область и определяется вкладами *d*-состояний электронов атомов Ni, а также вкладами *p*-состояний электронов атомов бора и азота. Максимум  $C'$  в тройной системе BN–Ni формируется преимущественно локализованными *3d*-состояниями электронов атомов Ni и незначительными вкладами *s*-состояний электронов атомов бора и *p*-состояниями электронов атомов азота. Структура кривой TDOS позволяет высказать предположение о принадлежности системы  $\text{BN}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  к полупроводникам с  $E_g = 2.7$  eV. В связи с тем что количество валентных электронов в системе BN–Ni возросло, незначительное уширение ВВП может свидетельствовать о повышении в ней плотности локализованных состояний.

В системах BN–Me (Me = Cr, Mn, Fe) форма кривых TDOS однотипна и характеризуется сдвигом пика  $D$  в них на 0.5 Ry в высокоэнергетическую область. Изменилась и роль химических элементов в формировании вкладов данного пика. Если в *c*-BN и BN–Ti максимум  $D$  определялся пиком распределения LDOS азота, то в системе BN–Cr максимум  $D$  (1.15 Ry) формируется вкладами *p*-состояний бора и *d*-состояниями электронов атомов Cr, а также незначительным вкладом *p*-состояний азота. Совпадение энергетического положения максимумов (1.15 Ry) кривой LDOS бора и хрома может свидетельствовать о существовании В–Cr-взаимодействия, что соответствует экспериментальным данным о возникновении подобной связи [6]. В системах BN–Me (Me = Mn, Fe) вклады *p*-состояний электронов бора незначительно преобладают над вкладами *d*-состояний электронов атомов Mn и Fe. Энергетическое положение (1.00 Ry) максимума LDOS Mn и Fe сдвинуто на 0.10 Ry в область низких энергий относительно главного

максимума  $D$ . Основной пик LDOS азота (в основном *p*-состояния) лежит в низкоэнергетической области (0.90 Ry) в системах BN–Me (Me = Cr, Mn, Fe) и, в частности, определяет низкоэнергетическую особенность  $D'$  на кривой TDOS в системе BN–Cr.

Кривая TDOS системы BN–Cu имеет наиболее протяженную ВВП, ее ширина составляет 22.85 eV. Основным максимумом кривой TDOS (1.12 Ry) формируется в основном вкладами *p*-состояний электронов атомов B и *d*-состояниями Cu. Максимум кривой LDOS азота (0.70 Ry) в равной доле с *p*-состояниями бора формирует низкоэнергетическую особенность  $D'$  на кривой TDOS системы BN–Cu. Высокоэнергетический максимум (1.40 Ry) кривой TDOS формируется на 60% вкладами *d*-состояний Cu, а также *p*-состояниями B (25%) и N (15%).

Парциальное распределение зарядов валентных электронов переходных *d*-металлов, приведенное в таблице, свидетельствует о том, что *d*-металлы представлены в тройной системе  $\text{BN}_{1-x}\text{Me}_x$  в качестве положительных преимущественно двухзарядных ионов. Об этом также свидетельствуют близкие к нулю значения парциального заряда *s*-электронов Me. Из общей картины выпадает система BN–Ti, для которой не наблюдается передача электронов титана системе BN. Из рассмотренных переходных *d*-металлов атомы Ti имеют наибольший металлический радиус, который определяется состояниями (орбитами) *4s*-электронов. Расчет показал, что парциальный заряд валентных *Ti4s*-электронов чрезвычайно мал ( $0.039 \cdot 4 = 0.15$  el./atom), а число *Ti3d*-электронов составляет величину  $0.85 \cdot 4 = 3.4$  el./atom, т.е. атом титана в этой системе оказывается практически нейтральным. Поскольку радиусы атома Ti будут определяться *d*-электронами, а не *4s*-электронами, как в щелочных металлах, и будут соответствовать ионному радиусу  $\text{Ti}^{+2}$ . Преимущественное заполнение *Ti3d*-состояний в системе BN–Ti может указывать на понижение энергии *d*-состояний, которое, в частности, имеет место в нестехиометрических соединениях переходных металлов [1].

Анализ формы кривых TDOS, представленных на рисунке, показывает, что уширение ВВП должно свидетельствовать о делокализации электронных состояний, что в большей степени проявилось в системах  $\text{BN}_{0.75}\text{Me}_{0.25}$  (Me = Cr, Mn, Fe, Cu). Для этих систем, как следует из

формы кривых TDOS, имеет место значительная гибридизация электронных состояний в вершине валентной полосы, что должно обеспечивать высокие прочностные свойства и некоторую пластичность данных материалов.

В рассмотренных тройных системах BN–Me ( $Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu$ ) плотность состояний на уровне Ферми возросла более чем в 4 раза по сравнению с бинарным *c*-BN. Это может свидетельствовать об уменьшении электросопротивления в данных системах, что находится в согласии с данными работы [2]. Кажущееся противоречие между нашими оценками электросопротивления в тройных системах и экспериментальными данными работы [3] связано с тем, что в исследованных образцах содержание переходных *d*-металлов в решетке монокристалла *c*-BN составляло величину порядка 0.01–0.03 mass.% (при содержании примеси в исходной шихте 10 mass.%), а основная часть *d*-примеси содержалась в виде гетерогенных включений. Именно наличием гетерогенных включений можно объяснить высокие значения электросопротивления в работе [3].

Из проведенного рассмотрения ясно, что характер влияния легирования 3*d*-металлами на электронную структуру кубического нитрида бора различен и объясняется особенностями энергетического положения максимумов LDOS легирующего элемента. Имеют место по крайней мере две общие закономерности: одна из них заключается в доминирующей роли электронных состояний атомов бора в формировании главного максимума TDOS, а другая — в возникновении B–Me-взаимодействия, играющего активную роль в формировании локализованных электронных состояний в тройной системе.

## Список литературы

- [1] Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко, Л.Д. Финкельштейн. Рентгеновские спектры твердых тел. Наука, М. (1988). 175 с.
- [2] Г.В. Самсонов. Неметаллические нитриды. Металлургия, М. (1969). 265 с.
- [3] В.Г. Шишило, А.Е. Рудь, Н.Г. Аниченко, В.С. Кузьмин, И.И. Уголев, С.Е. Богусевич. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **27**, 7, 1440 (1991).
- [4] I.Ya. Nikiforov, V.V. Pyasov, N.Yu. Safontseva. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 6035 (1995).
- [5] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [6] Г.В. Самсонов, А.Л. Бурькина, О.А. Медведева, В.П. Кострук. ПМ, **11**, 50 (1973).