

Природа селективного максимума ВК-края поглощения и электронная энергетическая структура кристалла $3C\text{ BN}_{0.99}$

© В.В. Илясов, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: victor.ilyasov@rost.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2000 г.
В окончательной редакции 28 июня 2000 г.)

Предложена новая интерпретация природы резонанса в K -спектрах квантового выхода бора в кристалле $3C\text{ BN}$, в основе которой лежит расчет электронной энергетической структуры нестехиометрического нитрида бора $3C\text{ BN}_{0.99}$. Использован метод локального когерентного потенциала в приближении многократного рассеяния. Проведено сравнение вершин валентной полосы и области XANES нестехиометрического и идеального кристаллов нитрида бора с рентгеновским фотоэлектронным спектром $3C\text{ BN}$ и спектром ВК-края поглощения. Моделируются и обсуждаются электронные состояния в области ВК-края поглощения для релаксированного и метастабильного состояний, обусловленных образованием вакансии в подрешетке азота.

Известные уже более четверти века селективные максимумы (резонансы) в K -спектрах поглощения (квантового выхода) бора [1–3] продолжают являться предметом исследования и в настоящее время [4]. Это обусловлено интенсивным использованием высокотемпературных широкозонных полупроводниковых материалов в микро- и оптоэлектронике [5]. В спектре нитрида бора как в гексагональной [3], так и в сфалеритной (кубической) [4] модификациях имеется энергетический разрыв между границей вершины валентной полосы (ВВП) и резонансом в K -спектре поглощения бора, который может составлять величину порядка 6 eV [3]. Селективные максимумы в ВК-спектрах XANES гексагонального нитрида бора связывают с образованием возбужденного состояния в процессе вырывания $1s$ -электрона бора, т. е. возникновения рентгеновского экситона [1]. Возбужденное состояние, пространственно локализующееся около атомного остова бора, должно, по мнению авторов [3], иметь p -симметрию, так как селективный максимум связан с переходом $1s$ -электрона на возбужденный уровень, образованный за счет одной $2p$ -орбитали бора, не участвующей в образовании связи в плоских гексагональных сетках. В кубическом $c\text{-BN}$ присутствие селективного максимума в ВК-спектрах XANES авторы [4] связывают с возникновением внутри атомной сферы бора возбужденного состояния типа экситона Ванье, так называемого внутреннего экситона. Расчеты электронной энергетической структуры нестехиометрического нитрида бора $c\text{-BN}_{0.99}$, выполненные в настоящей работе в рамках теории многократного рассеяния, позволяют дать новую интерпретацию таких резонансов в ВК-спектрах XANES нитрида бора.

1. Метод и детали расчета

Электронная структура нестехиометрического нитрида бора $c\text{-BN}_{0.99}$ рассчитана методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного

рассеяния [6]. При расчете кристаллического потенциала использована модель виртуального кристалла [7]. Замечательной особенностью метода является возможность изучать системы с нарушениями кристаллической симметрии, что позволило впервые рассчитать электронную структуру нестехиометрического бора $c\text{-BN}_{0.75}$ [6]. При расчете потенциала учитывались вклады в электронную плотность от соседних атомов и кулоновский потенциал 30 координационных сфер. Обменный потенциал строился в X_α -приближении Слейтера с обменной поправкой $\alpha = 2/3$. Эффективный кристаллический потенциал определялся как сумма вкладов кулоновского, обменного и маделунговского потенциалов. Дефицит атомов в подрешетке азота может сопровождаться "размягчением" решетки из-за оборванных связей и приводить к релаксации кристаллической решетки с уменьшением ее параметра [8]. Расчет кристаллического muffin-tin (MT)-потенциала осуществляется как для равновесного состояния с параметром решетки 6.78608 а.е., так и для неравновесного состояния ($a = 6.83136$ а.е.). Рассматривалось многократное рассеяние электронов, включая семнадцатую координационную сферу для каждого из трех кластеров, используемых для расчетов. Число атомов в каждом таком кластере равнялось 265. Локальные парциальные плотности электронных состояний на вакансии и атомах В и N могут быть рассчитаны на основе соотношения [9]

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

где A определяет тип атома в кластере, l — орбитальное квантовое число, $R(E, r)$ — радиальные волновые функции, T — матричный элемент оператора рассеяния. Полная плотность электронных состояний (TDOS) атомов в $3C\text{ BN}$ вычислялась с учетом вкладов рассеивателей двух

типов (B_1 и B) атомов бора

$$N(E) = x \sum_{l=0}^2 n_l^{\text{vac}}(E) + 4x \sum_{l=0}^2 n_l^{B_1}(E) + (1 - 4x) \sum_{l=0}^2 n_l^B + (1 - x) \sum_{l=0}^2 n_l^N, \quad (2)$$

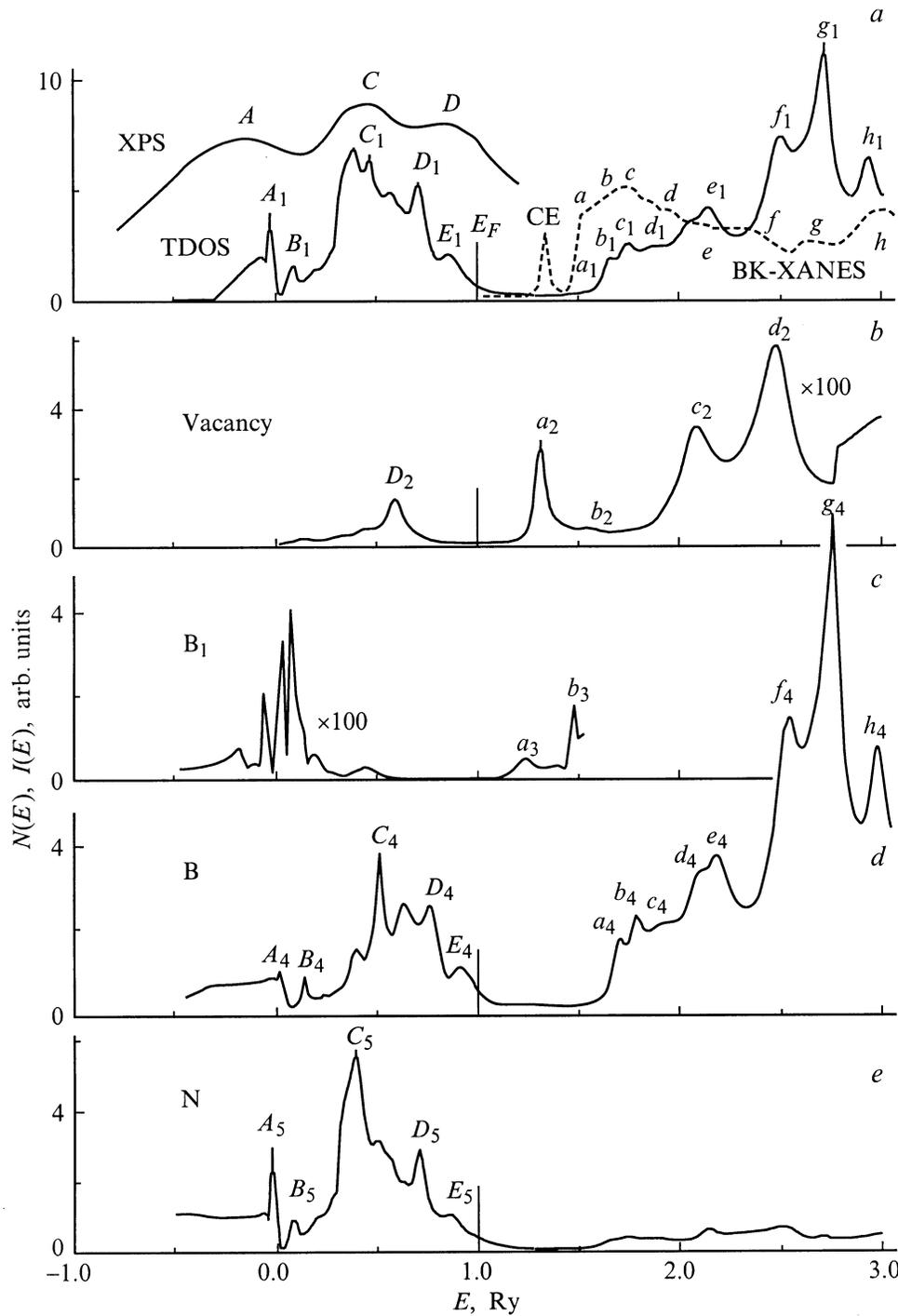
где x — концентрация "азотных" вакансий в кристалле. Под атомами бора типа 1 (B_1) подразумеваются атомы бора, ближайшие к азотной вакансии, все остальные атомы бора считаются находящимися в идеальном кристалле c -BN. Такое разделение возможно благодаря малой ($< 10\%$) концентрации вакансий.

2. Результаты расчета и обсуждение

На рисунке приведены экспериментальный рентгеноэлектронный спектр (XPS) реального кристалла c -BN $_{1-x}$, TDOS нестехиометрического нитрида бора c -BN $_{0.99}$ (для нерелаксированного состояния) и спектр квантового выхода ВК- XANES в c -BN. Анализ электронных спектров нестехиометрического c -BN $_{0.99}$ в сопоставлении со стехиометрическим c -BN позволяет высказать некоторые предположения. Так, электронная структура нестехиометрического нитрида бора c -BN $_{0.99}$ в окрестности XANES приобретает тонкую структуру, не свойственную стехиометрическому c -BN. Это связано с локализацией свободных s - и p -состояний бора 1-го типа (пики a_3 и b_3) и состояний на вакансии (пик a_2). Существенно, что свободные состояния с энергией 1.34 Ry, возникающие при рассеянии на вакансиях, энергетически совпадают с положением резонанса "CE" в ВК-XANES нитрида бора в c -BN. Это позволяет предположить, что возбужденный $1s$ -электрон может переходить на свободные состояния p -симметрии (обусловленные вакансией), а не $2p$ -симметрии атомов бора, как отмечалось в работе [3]. Свободные состояния p -симметрии атомов бора (пики a_4 и b_4) локализованы в высокоэнергетической области и не могут быть ответственны за присутствие резонанса "CE". Как отмечают авторы [4], резонанс "CE" и особенности в его окрестности определяются структурой $1s$ и $2s$ внутренних экситонов Ванье. Отметим, что эти экситонные уровни не могут быть описаны через одноэлектронные состояния $2s$ -симметрии атомов бора, локализованные с энергией 1.22 и 1.46 Ry, которые определяют предпороговую структуру K -края поглощения бора. Отсутствие резонанса "CE" (1.34 Ry) в зонных расчетах, отмеченное в работе [4], на наш взгляд, может быть связано с использованием одноэлектронного подхода. Последний, как известно [10], дает одноэлектронные состояния, которые могут не совпадать с экситонными состояниями, принадлежащими всему кристаллу. Поскольку в реальных кристаллах (при наличии дефектов решетки) правила отбора для квантовых переходов могут

нарушаться [10], можно допустить существование описанного выше процесса экситонного возбуждения, т.е. перехода $1s$ -электрона атома бора на экситонный уровень в соответствии с представлениями авторов [1,4]. Однако если допустить, что в исследуемых кристаллах нитрида бора могла наблюдаться нестехиометрия в подрешетке азота, как это имело место в работах [11,12], то можно предположить вакансионную природу резонанса "CE" (1.34 Ry). Причиной возникновения вакансии в кристалле c -BN могли стать как условия съемки рентгеновского спектра поглощения, так и условия синтеза. Поскольку авторы работы [4] не приводят данных о параметре решетки исследуемого кристалла, то имеет смысл промоделировать оба варианта. Известно, что при облучении, например кристалла CdS [13], наблюдается вылет атомов серы, что приводит к возникновению дефектов структуры, в частности к образованию вакансий. По аналогии с работой [13] можно предположить, что в силу инерции процессов рекомбинации в кристалле c -BN возможно моделировать два состояния: равновесное (s параметром решетки $a = 6.78608$ а.у.) и нерелаксированное ($a = 6.83136$ а.у.). Первое может реализоваться в кристалле после синтеза аналогично данным работы [12] или в процессе съемки спектров квантового выхода. В рамках использованного здесь приближения выполнен также расчет плотностей электронных состояний равновесного состояния в c -BN $_{0.99}$, для которого сдвига ВВП в область низких энергий не происходит, как это имеет место для бора B_1 (рис. 1, c). Существенно, что для равновесного состояния характерно наличие энергетического промежутка в 2 eV между вакансионным пиком " a_2 " и свободным одночастичным электронным состоянием атома бора с энергией 1.5 eV. Для нерелаксированного состояния плотность свободных электронных состояний атомов бора с энергией 1.34 Ry оказывается очень малой. Таким образом, для нерелаксированного состояния кристалла c -BN $_{0.99}$ существует некоторая вероятность переходов $1s$ -электрона атома бора на свободные состояния, образованные как вакансией, так и атомом бора (пик a_3).

Причиной возникновения вакансий в кристалле c -BN в процессе съемки спектра поглощения [4], на наш взгляд, могли стать условия получения спектра квантового выхода. Например, на поверхности образца под действием облучения может происходить, с одной стороны, нагрев образца, приводящий к термоактивированию процессов диффузии атомов бора (азота) в объеме образца, аналогично тому, как это имело место для гексагонального h -BN и кубического c -BN после термообработки [14]; с другой — накопление заряда на образце, с чем связаны понижение потенциала и, возможно, сингулярность состояния с энергией 1.34 Ry. Возникновение структурных дефектов (преимущественно вакансий) в алмазоподобных полупроводниках под действием лазерного облучения экспериментально установлено в работе [13]. Показано, что монокристаллы CdS, облученные при 300 K наносекундными импульсами (20 ns) рубинового лазера ($\lambda = 0.69 \mu\text{m}$), энергия кванта которого меньше ширины



Полная (a) и локальные плотности электронных состояний на вакансии (b), атоме бора (c, d) и азота (e) в нитриде бора $c\text{-BN}_{0.99}$; приведены также рентгеноэлектронный спектр валентной полосы [14] и K-спектр поглощения бора [4] в $c\text{-BN}$ (a).

запрещенной полосы, накапливают структурные дефекты в приповерхностной области кристалла. Данные холловских измерений также показывают [13] увеличение на два порядка концентрации донорных центров в приповерхностном слое толщиной порядка $0.6 \mu\text{m}$, наблюдаемое после семикратного облучения (по сравнению с исходной величиной, равной 10^{14}cm^{-3}). Изложенное выше может служить подтверждением наших представлений

о вакансионной природе резонанса "CE" в ВК-XANES нитрида бора.

Представляет интерес величина энергетического промежутка между резонансом "CE" и уровнем Ферми в $c\text{-BN}_{0.99}$, который составляет 4.6eV и оказывается на 1.4eV меньше энергетического разрыва между коротковолновой границей эмиссионной полосы и селективным максимумом (в квантовом выходе) для гексагонального

нитрида бора h -BN [2]. Данное различие может быть объяснено структурой зон в h -BN, для которых характерна более широкая полоса запрещенных энергий [15,16]. Уровень Ферми E_F здесь определялся из условия

$$N_{ve} = 2 \int_0^{E_F} N(E) dE,$$

где двойка означает вырождение по спину, а N_{ve} — число валентных электронов соединения (на элементарную ячейку). При этом в число N_{ve} не включались $2s$ -электроны азота, лежащие ниже МТ-нуля.

В нестехиометрическом c -BN_{0.99} отмечается перестройка электронного спектра вершины валентной полосы, которая заключается в локализации состояния с энергией 0.4 Ry. Последнее может выступать в качестве основного состояния валентных электронов атомов азота. Состояния p -симметрии на вакансиях в подрешетке азота, локализованные с энергией ~ 0.60 Ry (пик D_2), вносят вклад (в соответствии с их концентрацией) в D_1 на кривой TDOS c -BN_{0.99}. Наибольший вклад в данный наплыв вносят заполненные состояния s - и p -симметрии атомов бора и азота.

Таким образом, природа резонанса "CE" в предпороговой области K -края поглощения (квантового выхода) бора в c -BN, на наш взгляд, может определяться не только связанным состоянием кристалла типа внутреннего экситона Ванье, но также и процессом перехода $1s$ -электрона на возникающие благодаря вакансиям свободные состояния. Рассмотренная модель процесса возникновения резонанса в спектре поглощения бора в c -BN не противоречит опубликованным экспериментальным данным об особенностях электронного спектра реальных кристаллов $3C$ BN и позволяет расширить представления о природе селективного максимума в ВК-спектрах XANES кубического нитрида бора. Если верна наша интерпретация максимума "CE" на K -спектре поглощения бора, то его интенсивность должна быть пропорциональна концентрации вакансий, которая в реальном кристалле может быть значительной.

В заключение авторы выражают благодарность А.П. Попову за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] В.А. Фомичев. ФТТ **9**, 3167 (1967).
- [2] В.А. Фомичев, Т.М. Зимкина, И.И. Ляховская. ФТТ **12**, 1, 156 (1970).
- [3] И.И. Ляховская, Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. ФТТ **12**, 1, 174 (1970).
- [4] A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima, K. Ega. Phys. Rev. **B55**, 4, 2073 (1997).
- [5] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов. ФТТ **41**, 5, 822 (1999).
- [6] I.Ya. Nikiforov, V.V. Ilyasov, N.Yu. Safontseva. J. Phys.: Condens. Matter **7**, 6035 (1995).

- [7] А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, И.Я. Никифоров. ЖСХ **39**, 6, 1076 (1998).
- [8] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **39**, 6, 1064 (1997).
- [9] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [10] А.С. Давыдов. Квантовая механика. Физматгиз, М. (1963). 748 с.
- [11] А.П. Гаршин, В.Е. Швайко-Швайковский. Порошковая металлургия **8**, 22 (1992).
- [12] Е.М. Шишинок, В.Б. Шипило, А.И. Лукомский, А.Е. Рудь. ЖПС **57**, 1–2, 128 (1992).
- [13] Н.А. Давыдова, И.Ю. Шаблий. ФТТ **24**, 5, 1547 (1982).
- [14] В.Г. Алешин, А.Н. Соколов, А.А. Шульженко. Сверхтвердые материалы **5**, 12 (1985).
- [15] V.A. Fomichev, M.A. Rumsh. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1015 (1968).
- [16] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching. Phys. Rev. **B44**, 15, 7787 (1991).