

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 546.2

А.А. ЛАВРЕНТЬЕВ, Б.В. ГАБРЕЛЬЯН, И.Я. НИКИФОРОВ

МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА, BN И BeCN_2

Исследована электронно-энергетическая структура ряда подобных соединений: алмаза (C), BN и BeCN_2 . Установлено, что для BeCN_2 вершина валентной полосы формируется p-состояниями N, а дно полосы проводимости - s-состояниями Be и C. Оценена ширина запрещенной полосы E_g в BeCN_2 . Проведено сравнение парциальных и полной плотностей состояний алмаза и BN с рентгеновскими K-спектрами эмиссии и поглощения и рентгеноэлектронными спектрами, а также сравнение соответствующих парциальных плотностей состояний последних с соответствующими плотностями в BeCN_2 .

Ключевые слова: электронно-энергетическая структура, метод локального когерентного потенциала, плотности электронных состояний

Введение. Поиск новых веществ со свойствами, близкими свойствам известных материалов, а также с превосходящими параметрами был всегда важен с точки зрения прикладной науки. Отправной точкой поиска часто служат хорошо изученные и широко применяемые соединения, а новые получают в результате внесения различных искажений (допирование, вакансии, замещение и т.д.) в их кристаллическую решетку. Теоретическое исследование новых (быть может, еще не синтезированных) соединений должно базироваться на сравнении энергетических структур этих и уже известных подобных соединений.

Алмаз и BN уже давно представляют интерес с точки зрения прикладного применения как сверхтвердые материалы, а также и с точки зрения академического интереса к их электронно-энергетическому строению (ЭЭС). Отметим некоторые из работ, посвященные исследованию ЭЭС. Электронно-энергетическое строение в алмазе исследовалось методами рентгеноэлектронной спектроскопии [1-3], а также рентгеновской эмиссионной [4] и абсорбционной [5] спектроскопии. Так, в одной из последних работ [3] приводится экспериментальное значение 23.0 ± 0.2 эВ ширины валентной полосы в алмазе, которое сравнивается с теоретическим значением ширины в 21.5 ± 0.2 эВ, полученным из функционала локальной плотности. Это различие в 2 эВ объясняется наличием возбужденной дырки и связанными с ней многоэлектронными эффектами.

Соединению BN уделено в литературе и продолжает уделяться также достаточно большое внимание. Это относится к рентгеноспектральным исследованиям его гексагональной модификации [6-8], а также аналогичным исследованиям его кубической модификации [7, 9, 10]. Отметим также лишь некоторые теоретические работы по исследованию электронно-энергетической структуры BN [11-13]. Однако результаты работ [11, 12] не доведены до кривых плотностей состояний (приводятся только зависимости

$E(\vec{k})$ и карты зарядовых плотностей) и их трудно сравнивать с соответствующим экспериментом по электронно-энергетическому строению.

Несомненный интерес в последнее время появился к алмазу и BN и с точки зрения допирования их атомами с целью изменения физических свойств. Например, в работе [14] достаточно подробно сделано сравнение теоретических предсказаний уровней энергии в результате допирования с экспериментальными данными в ряде соединений, в том числе и для алмаза.

В настоящей работе исследуется гипотетическое соединение BeCN_2 , упоминание о котором было обнаружено в работе Джефа и Зангера [15], и его электронно-энергетическая структура (ЭЭС) сравнивается с ЭЭС подобных соединений - алмаза и BN. По мнению авторов работы [15], соединение BeCN_2 должно иметь свойства, приближающиеся к свойствам самого алмаза, а ширина запрещенной полосы E_g должна превзойти значение E_g в алмазе ($E_g = 5.2$ эВ [16]) и быть равным 8.2 эВ. Чтобы рассчитать электронно-энергетическое строение какого-либо соединения, необходимо четко представлять его кристаллическую структуру. Какой она будет для гипотетического соединения можно только предполагать. Наиболее вероятной для BeCN_2 является структурный тип халькопирита, что может быть обосновано следующими рассуждениями. Элементарную ячейку структуры алмаза можно рассматривать как две гранецентрированные подрешетки, заполненные атомами углерода, сдвинутые на четверть главной диагонали. При переходе к BN (изоэлектронному аналогу C) одна из подрешеток заполняется атомами бора, другая - атомами азота. Получается структура сфалерита (цинковой обманки). Если теперь подрешетку бора представить как состоящую из двух регулярных подрешеток, одна из которых заполнена атомами Be, а другая - атомами C, то получим структуру халькопирита. Пространственная группа халькопирита $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$, в его примитивной единичной ячейке имеется 8 атомов. Кристаллическую решетку халькопирита можно считать сверхрешеткой структуры сфалерита с пространственной группой $F\bar{4}3m(T_d^2)$ и двумя атомами на примитивную единичную ячейку. В соединении BeCN_2 каждый атом азота координируется двумя атомами бериллия и двумя атомами углерода, а в свою очередь каждый атом Be и каждый атом C координируется четырьмя атомами N. Тетрагональная элементарная ячейка халькопирита определяется тремя кристаллографическими параметрами: постоянными кристаллической решетки a и c (чаще вместо c берется значение $\eta = \frac{c}{2a}$) и параметром u , который характеризует смещение атома N в случае BeCN_2 из идеального тетраэдрического положения в структуре сфалерита. Так как экспериментальные значения a , η , и u для BeCN_2 отсутствуют, то в настоящей работе для их расчета использовалась теория Джефа и Зангера [15]. Теория построена на двух предположениях:

1) длина связи между атомами определяется как сумма их атомных радиусов (в данной работе использовались тетраэдрические радиусы Полинга [17]);

2) предполагается, что углы связи атома углерода с четырьмя ближайшими атомами азота являются такими же, как и в идеальном тетраэдре.

Для BeCN_2 получены следующие значения кристаллографических параметров: $a = 0.3847$ нм; $c = 0.67938$ нм; $\eta = \frac{c}{2a} = 0.883$; $u = 0.313$.

Именно с этими параметрами производился расчет электронно-энергетической структуры этого соединения.

Метод расчета. Расчеты электронно-энергетической структуры соединения BeCN_2 проводились с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала [18], основанного на формализме функций Грина в методе многократного рассеяния. Для сравнения с BeCN_2 были рассчитаны также кубические модификации алмаза (пространственная группа $Fd\bar{3}m(O_h^7)$; $a = 0.356688$ нм [16]) и соединения BN (пространственная группа $F\bar{4}3m(T_d^2)$; $a = 0.36155$ нм [16]).

Метод расчета плотностей электронных состояний (DOS), предложенный Джиорфи и Стоттом [18], является модификацией метода многократного рассеяния и назван методом локального когерентного потенциала или вторым приближением в схеме средней t-матрицы. Отличительной чертой метода является возможность принимать во внимание искажения кристаллической решетки.

Кристаллический muffin-tin потенциал был рассчитан согласно подходу, представленному в работе Вольфа, Дякина и Широковского для кристаллической решетки с базисом [19]. Обменный член кристаллического потенциала рассчитывался в X_α -приближении. При этом выбирались следующие значения α для атомных сфер различных атомов соединения и в области между сферами: для всех атомов и "пустых" сфер $\alpha = 1.0$; для области между сферами $\alpha = 0.67$.

Так как решетки сфалерита и халькопирита не являются плотноупакованными, то для уменьшения объема элементарной ячейки вне атомных сфер, где потенциал имеет постоянное значение, используется стандартный прием – добавление "пустых" сфер с координатами (0.5, 0.5, 0.5) и (0.75, 0.75, 0.75) в единицах постоянной решетки [20]. Эти "пустые" сферы имеют неэквивалентные положения (разные окружения) и должны рассматриваться как отдельные типы, что приводит в результате к значительному возрастанию времени счета при большом кластере. В наших расчетах использовались кластеры, содержащие около 150 атомов (вместе с "пустыми" сферами).

Для определения локальной парциальной DOS каждого типа атома строился отдельный кластер. Например, в соединении BN для атомов B и N, а также пустых сфер O1 и O2, расположенных в тетраэдрических и октаэдрических пустотах кристаллической решетки сфалерита, был сконструирован соответствующий кластер, включающий примерно 150 рассеивателей. Центральный узел был занят (в противоположность методу средней t-матрицы) атомами B, N или пустыми сферами O1 и O2 соответственно.

Плотность электронных состояний атома A-типа определяется выражением:

$$n_\ell^A(E) = \frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} [R_\ell^A(r, E) r]^2 dr \frac{\text{ImTr} T_{\ell m}^{A,00}(E)}{\text{Im} t_\ell^A(E)},$$

где l - орбитальное квантовое число; $R_l^A(E, r)$ – радиальная часть волновой функции электрона атома A ; $T_{lm}^{A,00}$ – матричный элемент оператора рассеяния; t_l^A – одноузельная t – матрица рассеяния для сферически симметричных muffin-tin потенциалов; r_{ws} – радиус атомной сферы, равновеликой ячейке Вигнера-Зейтца.

Полная плотность электронных состояний, приходящаяся на элементарную ячейку, может быть найдена тогда следующим образом (например, для BN):

$$n(E) = \sum_{\ell} n_{\ell}^B(E) + \sum_{\ell} n_{\ell}^N(E) + \sum_{\ell} n_{\ell}^{O1}(E) + \sum_{\ell} n_{\ell}^{O2}(E).$$

Сходимость метода была описана в деталях в работе [21]. Представленный выше расчетный метод уже применялся нами успешно к тройным халькогенидам со структурой халькопирита [22].

Результаты и их обсуждение. Поскольку для гипотетического соединения $BeCN_2$ нет экспериментальных данных по электронно-энергетической структуре, то результаты проведенных расчетов для $BeCN_2$ сравниваются с выполненными в настоящей работе расчетами кривых плотностей электронных состояний для алмаза и кубического (структура сфалерита) BN. Сравнение рассчитанных плотностей электронных состояний в алмазе (рис.1) и BN (рис.2) с экспериментальными кривыми носит в настоящей работе скорее тестовый характер, хотя для BN были взяты достаточно современные экспериментальные данные. Все рассчитанные кривые плотностей электронных состояний на рис.1,2 совмещались с соответствующими экспе-

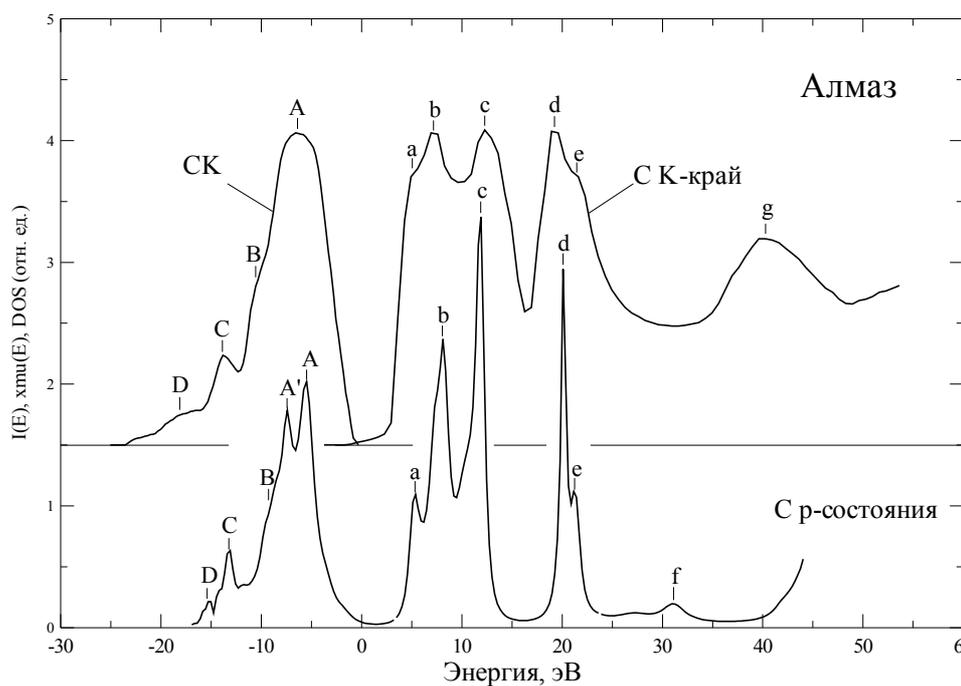


Рис.1. Рассчитанные плотности электронных р-состояний углерода и экспериментальная рентгеновская эмиссионная СК-полоса углерода [4] и СК-край поглощения углерода [5] в алмазе

риментальными кривыми по максимуму А, а на рис.3,4 совмещение теоретических кривых было сделано по середине запрещенной полосы (провал на плотности состояний был идентифицирован с запрещенной полосой E_g исследуемого соединения). Из сделанного сравнения на рис.1 рассчитанной плотности р-состояний углерода с рентгеновскими К-спектрами эмиссии [4] и поглощения [5] углерода, отражающими распределение по энергии вышеуказанных состояний соответственно в валентной полосе и полосе проводимости, следует, что теоретическая кривая весьма хорошо соответствует экспериментальным кривым.

Для бинарного соединения BN плотности электронных р-состояний обоих компонентов соединения, т.е. бора и азота, сравниваются с соответствующими экспериментальными спектрами из [10] на рис.2. Аналогично тому, что получено на рис.1 для алмаза, можно констатировать весьма хорошее соответствие расчета эксперименту. Элементы структуры А, А', В на теоретической кривой N р-плотности состояний совпадают по энергии с аналогичными элементами А, А', В экспериментальной N К-полосы.

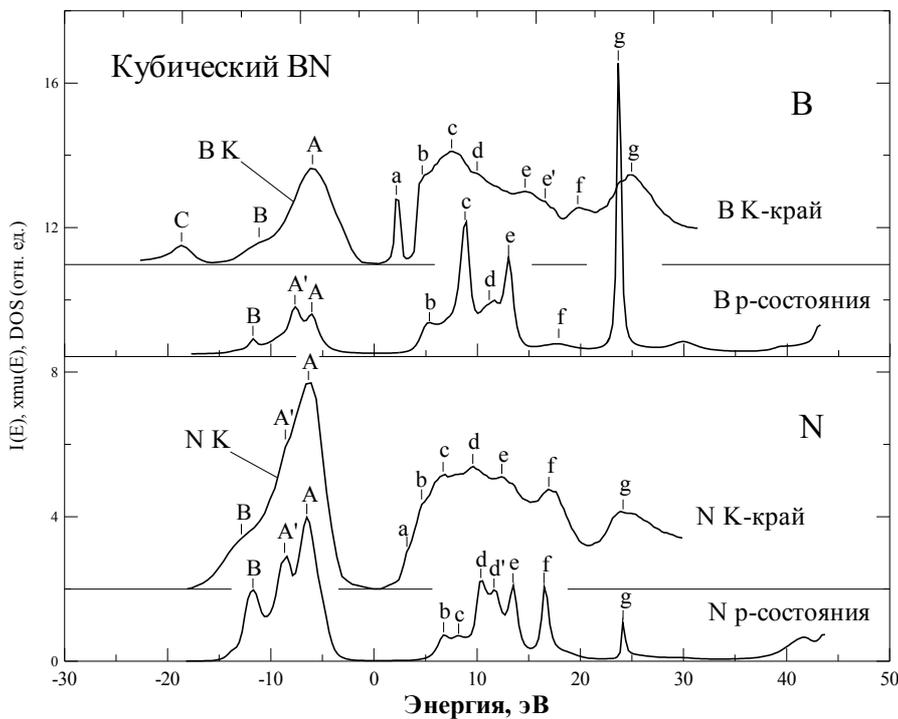


Рис.2. Рассчитанные плотности электронных р-состояний бора и азота и экспериментальные рентгеновские К-спектры эмиссии (BK- и NK- полосы) и поглощения (BK- и NK- края поглощения) бора и азота [10] в кубическом BN (структура сфалерита)

То же самое можно сказать о заполненных р-состояниях бора, для которых теоретический расчет воспроизводит почти всю экспериментальную B К-полосу, за исключением максимума С. Это связано с тем, что данный расчет в большинстве случаев не может отображать все состояния валентной полосы и часть из них остается под muffin-tin нулем, что является, как известно [23], особенностью использования mt -потенциала. Весьма бо-

гатая структура экспериментальных К-спектров поглощения В и N не вся отражена на теоретических кривых, хотя основные детали можно считать полученными. Получение острого пика **a** на ВК-крае, который авторы [10] связывают с рентгеновским экситоном, и вовсе невозможно в настоящем одноэлектронном расчете.

Локальные парциальные плотности электронных состояний в гипотетическом халькопирите BeCN_2 приведены на рис. 3 и 4. Здесь они сравниваются с соответствующими плотностями состояний в алмазе и BN. Так, на рис.3 р-состояния углерода в BeCN_2 приведены ниже р-состояний углерода в алмазе. Происходит перераспределение интенсивности максимумов в валентной зоне: максимум А уменьшил свою интенсивность, а максимум В наоборот увеличил. Однако не наблюдается катастрофического изменения формы сравниваемых кривых для р-состояний углерода в алмазе и BeCN_2 .

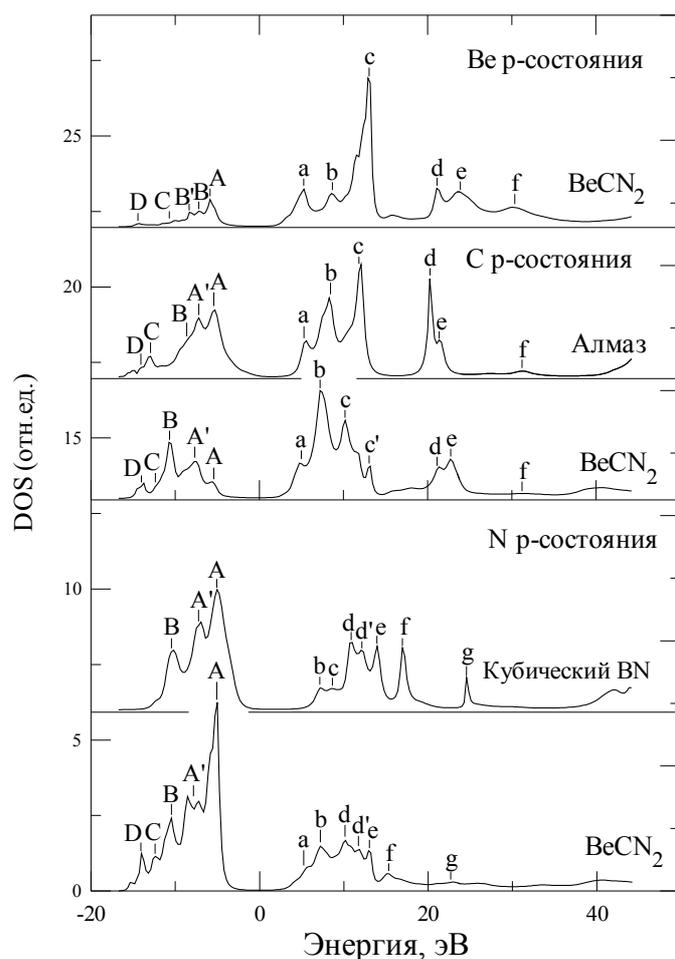


Рис.3. Сравнение рассчитанных плотностей электронных р-состояний в алмазе, кубическом BN (структура сфалерита) и гипотетическом BeCN_2 (структура халькопирита)

Еще меньшему изменению подверглись валентные р-состояния N, также приведенные на рис.3, а для свободных N р-состояний характерно

лишь некоторое изменение интенсивностей всех пиков. Сравнить р-состояния Ве в ВеCN_2 можно только с р-состояниями С и N в этом же соединении, что и сделано на рис.3. Занятые р-состояния Ве лежат у вершины валентной полосы, а свободные р-состояния Ве дают интенсивный пик с примерно на 10 эВ выше дна зоны проводимости. В целом же можно констатировать из проведенного сравнения на рис.3, что верхнюю часть валентной полосы в ВеCN_2 формируют р-состояния N, а р-состояния Ве и С примешиваются к этим состояниям. Для дна зоны проводимости ВеCN_2 характерно наличие р-состояний всех компонентов: Ве, С, N, хотя самое дно занимают р-состояния С, далее идут р-состояния Ве, а р-состояния N примешиваются к ним.

Для приведенных на рис.4 кривых, отображающих s-состояния всех компонентов в ВеCN_2 , характерно то, что занятые s-состояния Ве лежат у вершины валентной полосы, а аналогичные им s-состояния С (очень похо-

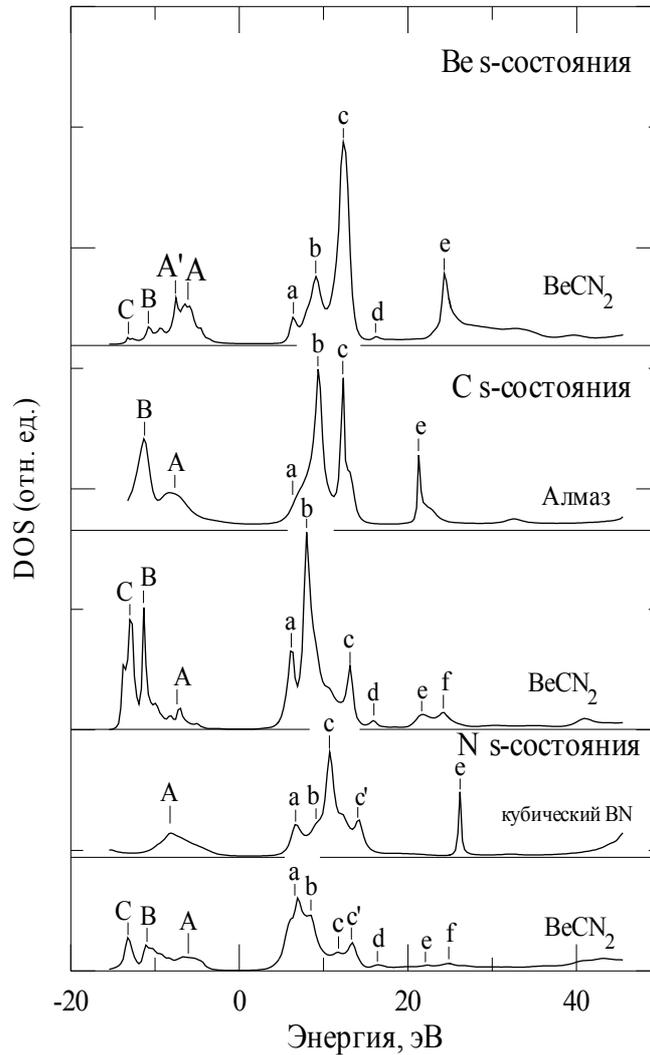


Рис.4. Сравнение рассчитанных плотностей электронных s-состояний в алмазе, кубическом BN (структура сфалерита) и гипотетическом ВеCN_2 (структура халькопирита)

жи на s-состояния C в алмазе) и s-состояния N (не совпадающие с s-состояниями N в BN) смещены вглубь валентной полосы примерно на 5 эВ. Свободные s-состояния C (очень похожие по форме на s-состояния C в алмазе) и s-состояния Be в BeCN_2 расположены у дна зоны проводимости. На это указывает энергетическое положение пиков a и b на кривых C s-состояний и Be s-состояний в BeCN_2 . На самом дне зоны проводимости находятся s-состояния N. В целом по результатам расчета можно говорить о высокой степени гибридизации как свободных p- и s-состояний, так и занятых p- и s-состояний компонентов в BeCN_2 .

Весьма важным, на наш взгляд, является сравнение кривых, приведенных на рис.5, где показаны полные плотности состояний в алмазе, BN и BeCN_2 . Как видно, валентная полоса в BeCN_2 шире, чем в BN. Кривая свободных состояний в BeCN_2 имеет ряд элементов структуры, которые сближают ее с формой кривой свободных состояний в алмазе (элементы b и c) и в BN (элемент c"). Во всех трех случаях (см.рис.5) имеется область энергий, где плотность падает до нуля, и эта область, несомненно, представляет оптическую запрещенную полосу E_g в этих полупроводниках. Для алмаза и BN это подтверждается сравнением с экспериментальными данными на рис.1 и 2, где рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры достаточно хорошо совпали по основным элементам структуры с рассчитанными здесь теоретическими плотностями состояний и тем самым позволили четко определить область запрещенных энергий или так называемую

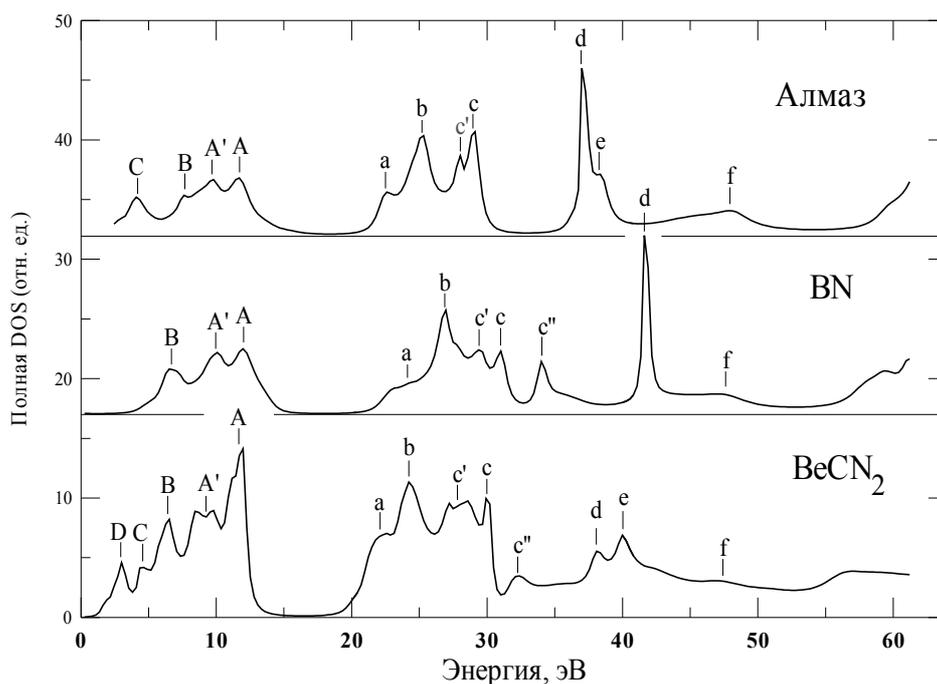


Рис.5. Рассчитанные полные плотности электронных состояний в алмазе, кубическом BN (структура сфалерита) и гипотетическом BeCN_2 (структура халькопирита)

оптическую запрещенную полосу E_g на теоретической кривой. Оценка ширины запрещенной полосы ΔE проведена для всех исследованных полупроводников и сравнивается с литературными E_g в таблице.

Кристаллографические параметры, ширины оптических запрещенных полос E_g и оценочные значения ΔE для исследованных полупроводников

	a , нм	c , нм	E_g , эВ	ΔE , эВ
Алмаз	0.356688 [16]	-	5.2 [16]	6.0 ± 0.5
BN	0.36155 [16]	-	6.0 ± 0.5 [16] $\geq 6.4 \pm 0.5$ [16]	6.5 ± 0.5
BeCN ₂	0.3847	0.67938	-	8.2 [15] 6.0 ± 0.5

Оценочные значения получились несколько завышенными по сравнению с литературными, хотя сами литературные данные имеют значительный разброс. Отметим, что полученное нами значение $E_g = 6.0 \pm 0.5$ эВ в BeCN₂ отличается от предсказанного в работе [15] значения в 8.2 эВ на 2.2 эВ, что уже нельзя просто связать с неточностью метода определения.

Выводы. Проведенные расчеты показывают качественное подобие электронно-энергетической структуры (ЭЭС) гипотетического тройного соединения BeCN₂ его изоэлектронным и изоструктурным аналогам – алмазу и BN.

Основные особенности кривых плотности электронных p -состояний N в BN и в BeCN₂ достаточно хорошо соответствуют друг другу. Форма валентных p -состояний N в BeCN₂ практически не отличается от формы аналогичных состояний в BN. В то же время форма кривой в области свободных p -состояний N в BeCN₂ претерпевает существенные изменения по сравнению с BN.

В отличие от p -состояний кривые плотности s -состояний N в BeCN₂ претерпевают качественные изменения по отношению к BN. Происходит перераспределение плотности как занятых, так и свободных s -состояний N в BeCN₂ по сравнению с BN. Подобным же образом наблюдаются качественные отличия в форме кривых p -состояний C в алмазе и BeCN₂, тогда как форма кривых их s -состояний очень похожа.

Расчеты показали подобие формы кривых p -состояний Be в BeCN₂ p -состояниям C в алмазе и подобие формы кривых s -состояний Be s -состояниям N в кубическом BN.

Библиографический список

1. Cavell R.G., Kowalczyk S.P., Ley L., Pollak R.A., Mills B., Shirley D.A., Perry W. // Phys.Rev.B. – 1973. – V.7. – № 12. – P. 5313-5316.
2. McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L., Cavell R.G., Pollak R.A., Shirley D.A. // Phys.Rev.B. – 1974. – V.9. – № 12. – P. 5268.
3. Jimenez I., Terminello L.J., Sutherland D.G.J., Carlisle J.A., Shirley E.L., Himpfel F.J. // Phys.Rev.B. – 1997. – V.56. – № 12. – P. 7215-7221.

4. Wiech G., Zöpf E. Electronic Density of States. Ed. H. Bennett. National Bureau of Standards. Special Publication 323. – Washington, 1971. – 335 p.
5. Jaoneu M., Rehr J.J., Ravel B. // J.Phys.IV France. – 1997. – V.7. – P. C2-265-C2-266.
6. Фомичев В.А. // Известия АН СССР. Сер. физическая. – 1967. – Т.XXXI. – № 6. – С. 957-964.
7. Muramatsu Y., Kouzuki H., Motoyama M., Agui A., Shin S., Kawai J., Kato H., Oshima M. // Photon Factory Activity Rep. – 1994. – P.1995.
8. Filatova E., Pavlychev A.A., Blessing C., Friedrich J. // Physica B. – 1995. – V.208-209. – P. 417-418.
9. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. // Физ. тверд. тела. – 1970. – Т.12. – № 1. – С. 59-62.
10. Agui A., Shin M., Fujisawa M., Tezuka Y., Ishii T., Muramatsu Y., Mishima O., Era K. // Phys.Rev.B. – 1997. – V.55. – № 4. – P. 2073-2078.
11. Zunger A., Freeman A.J. // Phys.Rev.B. – 1978. – V.17. – № 4. – P. 2030-2041.
12. Wentzcovitch R.M., Cohen M.L., Lam P.K. // Phys.Rev.B. – 1987. – V.36. – № 11. – P. 6058-6067.
13. Илясов В.В., Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я. // Физ. тверд. тела. – 1994. – Т.36. – № 2. – С. 451-459.
14. Katayama-Yoshida H., Nishimatsu T., Yamamoto T., Orita N. // Phys.status solidi (b). –1998. – V.210. – № 2. – P. 429-436.
15. Jaffe J.E., Zunger A. // Phys.Rev.B. – 1984. – V.29. – № 4. – P. 1822-1906.
16. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
17. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. / Г.Кребс. – М.: Мир, 1971. – 304 с.
18. Gyorffy B.L., Stott M.J. // Band structure spectroscopy of metals and alloys. Ed. by Fabian D. London; New York. – 1973. – P. 385-403.
19. Вольф Г.В., Дякин В.В., Широковский В.П. // ФММ. – 1974. – V.38. – № 6. – С. 949-956.
20. Kisel A., Dalba G., Fornasini P., Podgórný M., Oleszkiewicz J., Rocca F., Burattini E. // Phys. Rev. B. – 1989. – V.39. – № 11. – P. 7895-7904.
21. Nikiforov I.Я., Kolpachev A.V. // Phys.stat.sol.(b). – 1988. – V.148. – № 2. – P. 205-211.
22. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Никифоров И.Я. // Журнал структурной химии. – 1998. – Т.39. – № 6. – С. 1076-1082.
23. Займан Дж. Вычисление блоховских функций. / Дж. Займан. – М.: Мир, 1973. – 159 с.

Материал поступил в редакцию 3.04.09.

A.A. LAVRENTYEV, B.V. GABRELIAN, I.Ya. NIKIFOROV

MODEL CALCULATION OF THE ELECTRON ENERGY STRUCTURE OF DIAMOND, BN AND BeCN₂

The electronic energy structure of the row of similar compounds: diamond (C), BN, and BeCN₂ has been investigated. It was found for BeCN₂ that the top of the valence band is formed by p-states of N, whereas the bottom of the conduction band - by s-states of Be and C. The width of the energy forbidden band E_g in BeCN₂ – was estimated. The comparison of the calculated partial and total electron densities of states of diamond and BN with x-ray K-spectra of emission and absorption and with x-ray electron spectra was carried out. The corresponding partial electron states of diamond and BN were also compared with corresponding densities of states of BeCN₂.

ЛАВРЕНТЬЕВ Анатолий Александрович (р. 1952), заведующий кафедрой "Электротехника и электроника" ДГТУ, доктор физико-математических наук (2001), профессор (2003). Окончил физический факультет РГУ (1974). Область научных интересов: моделирование электронно-энергетической структуры сложных полупроводниковых соединений и металлических сплавов, имитационное моделирование в методах неразрушающего контроля. Автор более 150 научных публикаций.

ГАБРЕЛЬЯН Борис Витальевич (р. 1963), доцент кафедры ПОВТ и АС ДГТУ, кандидат физико-математических наук (1999). Окончил физический факультет РГУ (1985). Область научных интересов: методы расчета электронной энергетической структуры полупроводниковых кристаллических и малоразмерных систем, перспективных для преобразователей солнечной энергии. Автор около 90 научных публикаций.

НИКИФОРОВ Игорь Яковлевич (р. 1930), профессор кафедры "Физика" ДГТУ, доктор физико-математических наук (1985). Окончил физико-математический факультет РГУ (1954). Область научных интересов: рентгеновская и электронная спектроскопия, квантовая теория твердого тела. Автор более 200 научных публикаций.

alavrentyev@dstu.edu.ru