

# 第一性原理计算研究立方氮化硼空位的 电学和光学特性\*

李宇波<sup>1)</sup> 王骁<sup>1)</sup> 戴庭舸<sup>1)</sup> 袁广中<sup>2)</sup> 杨杭生<sup>2)†</sup>

1) (浙江大学信息与电子工程学系, 微电子与光电子研究所, 杭州 310027)

2) (浙江大学材料科学与工程学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2012年11月13日收到; 2012年11月26日收到修改稿)

对立方氮化硼的空位进行了基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法的研究. 通过对总能量、能带结构、态密度及电子密度分布图的分析发现, B空位相比起N空位更加稳定. 并且空位仅影响最近邻原子的电子分布, 空位浓度的增加使禁带宽度逐渐变窄. 从复介电函数和光学吸收谱分析中发现, 随着空位浓度的增加, 立方氮化硼在深紫外区的吸收逐渐减弱. 并且B空位还导致在可见光区域出现明显的吸收带.

**关键词:** 立方氮化硼, 空位, 第一性原理, 电光学特性

**PACS:** 42.25.Bs, 71.15.Mb, 71.55.Eq, 71.15.Nc

**DOI:** 10.7498/aps.62.074201

## 1 引言

立方氮化硼 (cBN) 在所有的 III-V 族元素中有着最宽的禁带 (6.2—6.4 eV), 同时又具有超高硬度、化学惰性和优异的热稳定性<sup>[1-3]</sup>, 能够进行简单的 p 型 (Be 掺杂) 和 n 型 (S 或 Si 掺杂) 掺杂. 使 cBN 在超硬刀具、高功率晶体管和光电子器件方面极具应用前景<sup>[4-6]</sup>.

理想的 cBN 晶体中的 B 和 N 原子比为 1:1, 然而, 晶体的品质在很大程度上取决于制备条件, 尤其是采用气相沉积技术制备 cBN 薄膜时, 无一例外地采用高能离子的轰击, 因此不可避免地引入空位等缺陷<sup>[7-9]</sup>. 很多学者对 cBN 中的空位进行了研究: Gubanov 等人利用 LMTO 法和 LAPW 法计算了 cBN 空位的电子结构, 发现空位改变了 cBN 晶体电子结构, B 空位引入受主能级, N 空位引入施主能级<sup>[10]</sup>. Taniguchi 等利用霍尔效应在实验上验证了 N 空位引起的施主能级的存在<sup>[11]</sup>. 这些研究证明空位的存在会改变 cBN 晶体的电子态密度分布. Huang 和 Ching 的研究还表明, 在 GaAs, InP, InAs

等 III-V 族半导体中光学性质与电子空穴复合和态密度分布有着密切的联系<sup>[12]</sup>. Rohlfing 等人研究也显示 cBN 的电子结构和材料光学性质相关<sup>[13]</sup>. 基于 cBN 光电子器件的需求背景, 空位引起的光学性质改变是我们不得不面对的问题, 但是很少有涉及空位对光学性质影响的研究的报道. 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法<sup>[14]</sup>, 系统计算了空位对 cBN 的电子结构和光学性质的影响. 结果表明空位的引入, 不仅改变态密度分布, 在禁带中引入能级, 同时也改变光学吸收谱和介电常数等光学性质, B 空位还导致 cBN 在可见光区域出现明显的吸收带.

## 2 理论模型和计算方法

cBN 具有面心立方结构, 晶格常数为 3.615 Å, 一个原胞中有 8 个原子. 本文在 96 个原子构成的 cBN 超晶胞模型中, 分别分散地引入 1 到 4 个 B 原子或 N 原子空位, 所对应的空位浓度分别为 1.04%, 2.08%, 3.12%, 4.17%.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61176051, 50772096) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hsyang@zju.edu.cn

采用 Materials Studio 计算了原子各轨道的电子态密度, 基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 选择局域密度近似 (LDA) 下的 CA-PZ 交换 - 关联泛函 [15-18], 采用超软 (ultrasoft) 赝势计算不同空位浓度下 cBN 的电子结构和光学性质. 收敛性检验表明, 1360 eV 的平面波截止能量和  $20 \times 20 \times 20$  的  $K$  空间取样密度已经能够保证总能量的收敛. 用此方法计算得到的本征 cBN 的禁带宽度为 4.4 eV, 这种在 LDA 计算中由于受激电子的相关能被忽略而产生的低估被广泛接受 [19]. 为了修正禁带宽度, 使得其与被广泛认可的实验值一致, 通常采用 1.9 eV 的剪刀算符对能带结构进行线性平移 [20-22]. 同时, 采用广义梯度近似 (GGA) 理论计算验证 LDA 计算的准确性. 两种方法得到的晶格常数和本征 cBN 的禁带宽度都与实验值符合 [23].

### 3 计算结果及讨论

#### 3.1 电子结构

图 1 是在总原子数分别为 24, 32, 48 和 96 的超级晶胞中引入一个 B 空位 ( $V_B$ ) 和 N 空位 ( $V_N$ ) 后, cBN 晶胞总能量的变化图, 可见体系含有 B 空位时的总能量比含有 N 空位的总能量要低, 两者相差大约 193 eV. 说明 B 空位相比起 N 空位更加稳定, 也更容易产生. 该计算结果与文献报道一致 [24].

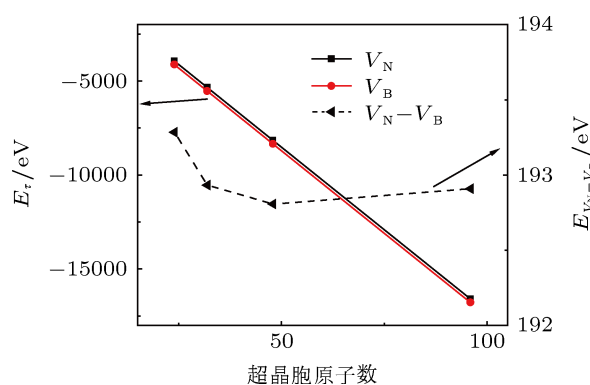


图 1 不同浓度下 B 空位和 N 空位的总能量 ( $E_t$ ) 及两者的能量差 ( $E_{V_N-V_B}$ )

空位的引入同时改变了 cBN 的禁带宽度, 如图 2 所示, 空位浓度从 1.04% 增加到 4.17% 时, 含有 N 空位和 B 空位的 cBN 的禁带宽度分别从 4.22 eV 和 4.01 eV 降低到 2.86 eV 和 3.43 eV. 由此可知, 当出现空位时, 随着空位率的增加, 禁带宽度逐渐变

窄, 尤其是 N 空位.

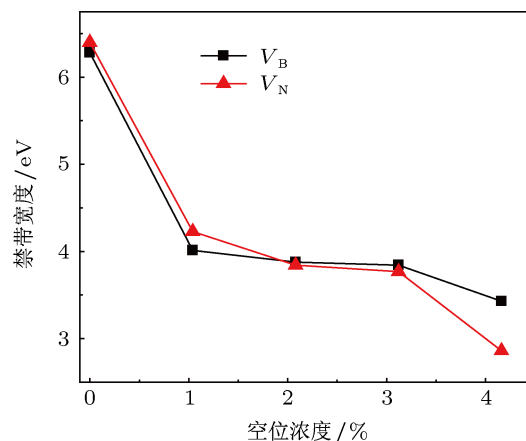


图 2 cBN 的禁带宽度随着空位浓度的增加而变窄

本文还计算了两种晶胞在上述四种超晶胞下的局域态密度分布 (PDOS) 和空间分布. 图 3 是在 B 空位和 N 空位下在 (110) 面的电子云密度分布, 由图可见, 受空位影响的主要是离空位最近邻的原子, 次近邻及其余的原子所受的影响基本可以忽略. 其中 N 原子附近的电子云密度要远高于 B 原子附近的电子云密度. 又由于 B 是第三主族元素, N 是第五主族元素, 成键时, B 原子部分失去电子, 而 N 原子部分得到电子. 所以当出现 B 空位时引入受主能级, 显示 p 型半导体特性; 出现 N 空位时引入施主能级, 显示 n 型半导体特性. 并且, 无论发生 B 空位还是 N 空位, 空位所在位置电子密度都显著下降. 总之, 空位对电子空间分布的直接影响是空位附近的电子态密度大幅度下降.

当发生 B 空位时, 如图 4(a) 所示, 态密度在价带顶 ( $-0.014$  eV) 存在一个尖峰, 而纯 cBN 晶体的态密度分布 (图 4(a) 插图) 中价带顶没有尖峰, 即 B 空位在价带顶附近引入受主能级. 图 5(a) 是各原子的局域态密度分布图, 空位邻近的四个 N 原子的态密度在价带顶附近 ( $-0.03$  eV) 产生一个峰, 而次邻近的 N 原子在  $-0.03$  eV 处的一个小峰, 远小于邻近 N 原子的峰, 可以忽略, 周围 B 原子上的电子态密度分布基本保持不变. 可见, B 空位导致邻近的四个 N 原子出现浅的受主能级, 而这个峰和总态密度的峰位置很接近, 说明总的态密度中的受主能级主要是由这四个 N 原子引入的.

当发生 N 空位时, 总的态密度 (图 4(b)) 会在价带顶和导带底附近上各引入一个峰, 其中价带顶的峰很不明显, 且随着空位浓度的降低, 逐渐并入到价带, 影响较小可以忽略, 而导带底 (0.30 eV) 的峰

值相比起价带顶的峰要大的多, 所以 N 空位在导带底引入浅的施主能级. 图 5(b) 是各原子的局部态密度, N 空位相邻的四个 B 原子的 p 轨道上在禁带中产生两个峰, 一个在导带底附近, 约 0.3 eV 的位置, 另一个在价带顶附近, 约 -4.4 eV 的位置. 发生 N 空位时, 空位周围的四个 B 在导带底和价带顶均存在缺陷能级, 由于价带底的能级态密度小于导带顶的能级, 且前者离导带较远, 所以主要引入的是浅施主能级. 同样, 这几个能级和总态密度中的受主能级位置接近, 说明总态密度中的受主能级是由这四个 B 原子引入的.

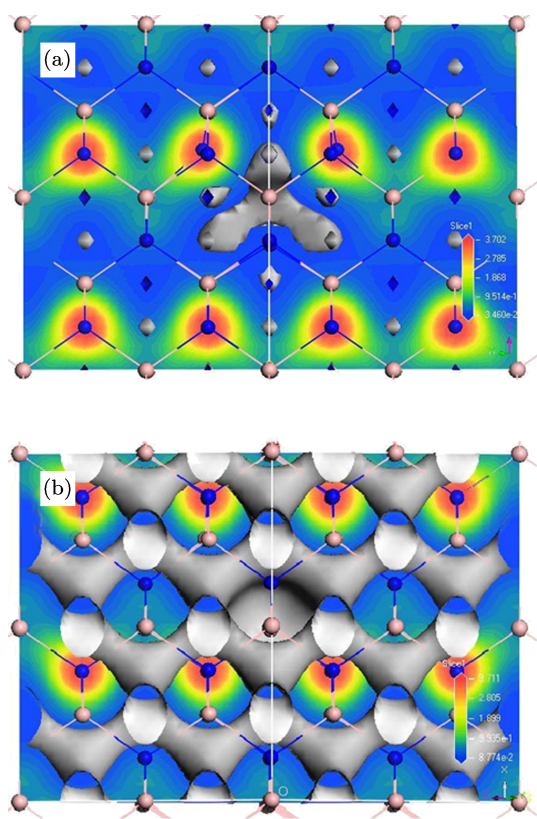


图 3 含空位的 cBN 的电子云密度分布 (a) B 空位; (101) 面 (银白色的曲面是 Isovalue=0.1 的等密度面); (b) N 空位, (101) 面 (银白色的曲面是 Isovalue=0.23348 的等密度面). 图中晶胞含 64 个原子, 蓝色的是 N 原子, 粉色的是 B 原子, 空位位于中心

在 cBN 薄膜的制备过程中, 由于需要高能离子的轰击, 不可避免地在薄膜中引入缺陷, 例如, 空位、间隙原子、以及反结构原子等. 也就是说, 尽管气相生长法制备的 cBN 薄膜中, B:N 原子比一般略大于 1, 从能量上, 应该仍然以 B 空位为主. 所以, 未掺杂的 cBN 薄膜显示了 p 型半导体的性质 [25-27]. Nose 在富硼的 cBN 中检测到了 B—B 键的存在 [28], 从一个侧面说明, 即使富硼, cBN 仍

然倾向于形成 B 空位, 而不是 N 空位. Orellana 的研究同样显示, 在 cBN 中引入 N 缺陷在能量上是不利的 [24].

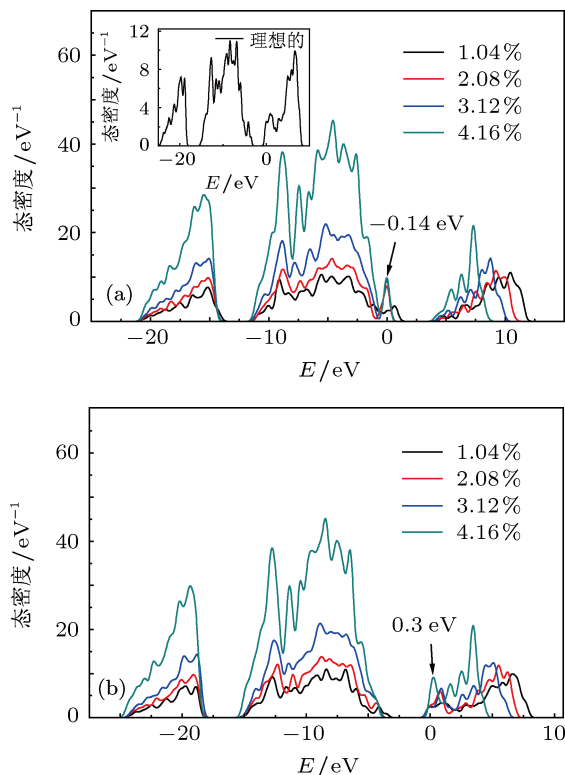


图 4 不同空位浓度下 cBN 的总的态密度分布 (a) B 空位 (插图是理想 cBN 晶胞的态密度分布); (b) N 空位

### 3.2 光学性质

材料的光学性质决定了用于半导体器件的可行性及器件的类型. 通常, 所有光学参数都可以从复介电函数的实部和虚部中获得. 复介电函数能够用来描述系统对电磁辐射的线性响应, 这与光子-电子的相互作用有关, 它是能带结构的宏观表象. 复介电函数的虚部能从占据态和未占据态波函数之间的动量矩阵元素中计算出来, 其实部能够通过 K-K 变换从虚部中推导出来 [29,30].

存在 B 空位和 N 空位的 cBN 复介电函数的实部曲线和虚部曲线分别如图 6 所示, 在 高能区域 (光子能量大于 25 eV) 虚部值和实部值很小, 接近于零. 对于存在 B 空位的 cBN, 虚部有一个主峰, 且峰强随着空位浓度的增加而减小. 以空位浓度为 1.04% 的 B 空位 cBN 为例, 峰值所在光子能量约为 11 eV, 这是由 N 2p 态的电子跃迁造成的. 当 B 空位浓度增加, 虚部的线型基本不变, 实部的峰值会随之减小. 而对于存在 N 空位的 cBN, 虚部有一个明显的主峰, 且峰强随着空位浓度的增加而减小.

以空位浓度为 1.04% 的 N 空位 cBN 为例, 峰值所在光子能量约为 11 eV, 这是由 B 2p 态的电子跃迁所导致的. 当 N 空位浓度增加, 虚部的线型基本不变,

实部的峰值也会随之减小. 可见, 无论 B 空位还是 N 空位都会导致材料在可见光区域的吸收, 且随着空位浓度的增加而增强.

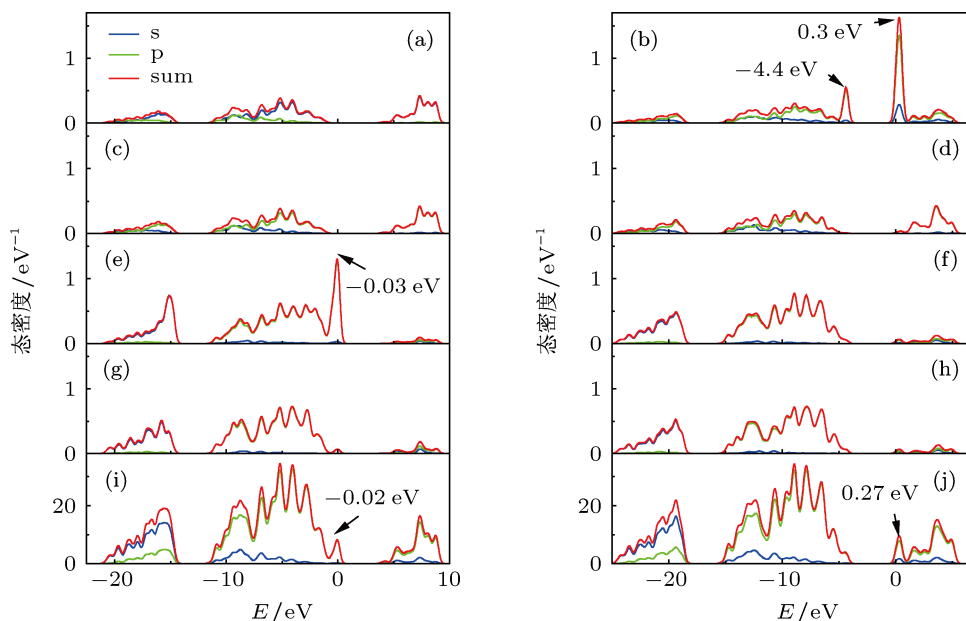


图 5 cBN 的态密度分布 (晶胞含 64 个原子) (a) B 空位相邻的 B 原子; (b) N 空位相邻的 B 原子; (c) B 空位次邻的 B 原子; (d) N 空位次邻的 B 原子; (e) B 空位相邻的 N 原子; (f) N 空位相邻的 N 原子; (g) B 空位次邻的 N 原子; (h) N 空位次邻的 N 原子; (i) B 空位时总的态密度; (j) N 空位时总的态密度

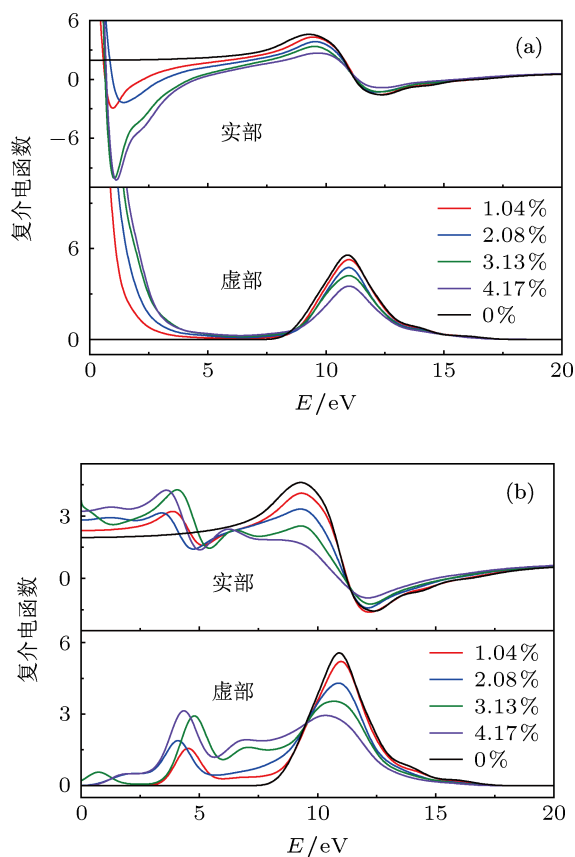


图 6 不同空位浓度下 cBN 的复介电函数 (a) B 空位; (b) N 空位

光学吸收谱对评估材料能否用于光电子器件开发的可行性有着重要的意义. 图 7 是根据几何优化后的电子结构计算得到的不同空位浓度 cBN 的光学吸收谱. 本征 cBN 在可见光波段不存在吸收, 而对深紫外波段存在吸收. 它的吸收限计算结果为 6.57 eV, 比其禁带宽度的理论值 6.2—6.4 eV 略大. 一种可能的原因是只有直接跃迁被考虑到吸收谱的计算中. 因为是间接带隙结构, 因此计算得到的吸收限与禁带宽度不一致<sup>[31]</sup>. 对于不同空位浓度的 B 空位或 N 空位, 由本征 cBN 的禁带宽度决定了存在空位的 cBN 吸收主要集中在深紫外区. 同时, 由空位引起的禁带宽度减小使得 B 空位和 N 空位的吸收限很明显地向可见光方向移动. 从图 7 可知, 引入 N 空位后, 近紫外区域出现了一个小的吸收峰, 尤其是当 N 空位的浓度增大时, 该吸收峰甚至延伸到了可见光区域, 尽管吸收很微弱. 而引入 B 空位时, 在可见光区出现了明显的吸收峰, 即使掺杂浓度较低时, 在可见光区也有明显的吸收, 并且随着浓度的增加吸收强度增加. 需要强调的是, N 空位和 B 空位的引入并不改变 cBN 的吸收限, 尽管在深紫外区的吸收强度随空位浓度而减弱. 这与复介电函数虚部的变化趋势是一致的. 本文的结果

将对 cBN 光电子器件的设计与制作提供有价值的参考.

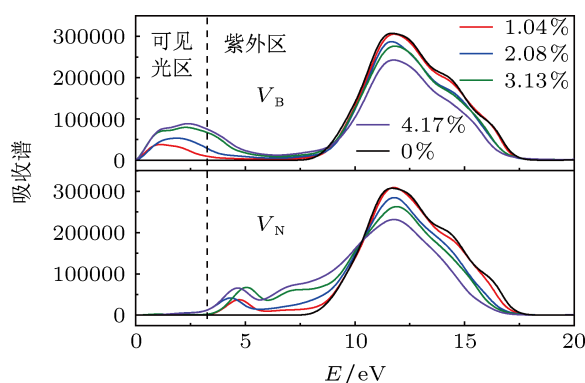


图7 不同空位浓度下 cBN 的吸收谱

## 4 结论

本文基于密度泛函理论用第一性原理, 研究了存在空位 cBN 的电子结构和光学性质. 计算结果表明, B 空位相比起 N 空位更加稳定, 更容易产生. 无论引入 B 空位还是 N 空位, 都引起禁带宽度变窄, 空位处电子态密度会明显降低, 但是不为零. 计算结果还表明, B 空位导致 cBN 在可见光区域出现了明显的吸收带. 随着空位浓度的增加, cBN 在可见光区域的吸收逐渐增强, 而在深紫外区域的吸收逐渐减弱. 利用这一性质, 可以用来进行 cBN 光电子器件的设计与制作.

- [1] Mirkarimi P B, McCarty K F, Medlin D L 1997 *Mater. Sci. Eng.* R **21** 47
- [2] Yoshida T 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 501
- [3] Yang H S, Nie A M, Zhang J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1364 (in Chinese) [杨杭生, 聂安民, 张健英 2009 物理学报 **58** 1364]
- [4] Glass J T, Messmer R, Fujimori N 1990 *MRS Symposia Proceedings* Pittsburgh, PA, 1990, p162
- [5] Davis R F, Sitar Z, Williams B E, Kong H S, Kim H J, Palmour J W, Edmond J A, Ryu J, Glass J T, Carter C H 1988 *Mater. Sci. Eng.* B **1** 77
- [6] Edgar J H 1992 *J. Mater. Res.* **7** 235
- [7] Tian J Z, Lü F X, Xia L F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 210 (in Chinese) [田晶泽, 吕反修, 夏立芳 2001 物理学报 **50** 210]
- [8] Yang H S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4238 (in Chinese) [杨杭生 2006 物理学报 **55** 4238]
- [9] Yang H S, Xie Y J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5400 (in Chinese) [杨杭生, 谢英俊 2007 物理学报 **56** 5400]
- [10] Gubanov V A, Lu Z W, Klein B M, Fong C Y 1996 *Phys. Rev.* B **53** 4377
- [11] Taniguchi T, Watanabe K, Koizumi S 2004 *Phys. Stat. Sol. A* **201** 11
- [12] Huang M Z, Ching W Y 1993 *Phys. Rev.* B **47** 15
- [13] Rohlfling M, Louie S G 2000 *Phys. Rev.* B **62** 8
- [14] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.* **14** 2717
- [15] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [16] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev.* B **23** 5048
- [17] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Lü H M 2007 *Chin. Phys.* **16** 3806
- [18] Chen L J, Hou Z F, Zhu Z Z, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2229 (in Chinese) [陈丽娟, 侯柱锋, 朱梓忠, 杨勇 2003 物理学报 **52** 2229]
- [19] Yang K, Dai Y, Huang B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [20] Li Y B, Jiang H X, Yuan G Z, Chen A L, Wang X, Dai T G, Yang H S 2012 *J. Alloy and Compounds* **531** 82
- [21] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev.* B **74** 045202
- [22] Laaksonen K, Ganchenkova M G, Nieminen R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 015803
- [23] Samantaray C B, Singh R N 2005 *Int. Mater. Rev.* **50** 313
- [24] Orellana W, Chacham H 2001 *Phys. Rev.* B **63** 125205
- [25] Litvinov D, Taylor II C A, Clarke R 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 360
- [26] Nose K, Yang H S, Yoshida T 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1297
- [27] Nose K, Tachibana K, Yoshida T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 943
- [28] Nose K 2007 *Ph. D. Dissertation* (Tokyo: The University of Tokyo) (in English)
- [29] Wang G, Wu S, Geng Z H, Wang S Y, Chen L Y, Jia Y 2010 *Opt. Commun.* **283** 4307
- [30] Korozlu N, Colakoglu K, Deligoz E, Ciftci Y O, Korzun B V, Fadzeyeva A A, Mudryi A V, Schorr S 2011 *Opt. Commun.* **284** 1863
- [31] Luo X, Wang B 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 05350

# First-principle study of vacancy-induced cubic boron nitride electronic structure and optical property changes\*

Li Yu-Bo<sup>1)</sup> Wang Xiao<sup>1)</sup> Dai Ting-Ge<sup>1)</sup> Yuan Guang-Zhong<sup>2)</sup>  
Yang Hang-Sheng<sup>2)</sup>†

1) (*Institute of Microelectronics and Optoelectronics, Department of Information Science and Electronic Engineering, Zhejiang University, Zhejiang 310027, China*)

2) (*State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Zhejiang 310027, China*)

(Received 13 November 2012; revised manuscript received 26 November 2012)

## Abstract

Influences of vacancies on the electronic and optical properties of cubic boron nitride were investigated by using first-principles ultra-soft pseudopotential approach of the plane wave, based on the density functional theory. It was found that the formation of B vacancy is stable from the view of energy. Only the nearest atom were affected by vacancy, and the bandgap decreased from 6.3 eV to 2.86 eV or to 3.43 eV, by the introduction of 4.17% B or N vacancy. In addition, the boron vacancy also induce the emergence of an absorption band in the visible region, with the increase in vacancy concentration, the absorption in the visible region increased gradually, while the absorption in the ultraviolet region decreased.

**Keywords:** cubic boron nitride, vacancy, first-principle, electronic and optical properties

**PACS:** 42.25.Bs, 71.15.Mb, 71.55.Eq, 71.15.Nc

**DOI:** 10.7498/aps.62.074201

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61176051, 50772096).

† Corresponding author. E-mail: hsyang@zju.edu.cn