

УДК 548.31:541.16:538.915

**РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ СТРУКТУРНЫХ, УПРУГИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НИТРИДОВ СЕРЕБРА**

© 2010 А.Б. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев\*

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 30 июня 2009 г.*

Полноэлектронный подход, реализованный в программе CRYSTAL06, а также метод псевдопотенциала в базе псевдоатомных орбиталей использованы для исследования кристаллической структуры, упругих констант и объемных модулей, зонной структуры и плотности состояний для семейства нитридов серебра. Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности с использованием локальных и градиентных функционалов для описания обмена и корреляции. Для общего типа кубической решетки все рассмотренные соединения могут быть расставлены в следующем порядке их относительной стабильности: AgN (структура каменной соли), AgN<sub>2</sub>(флюорита), Ag<sub>2</sub>N (куприта) и Ag<sub>3</sub>N (анти-ReO<sub>2</sub>). Показано, что AgN, AgN<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>N являются металлами, а Ag<sub>3</sub>N — полупроводником с запрещенной зоной в 0,25 эВ. Химическая связь в этих соединениях помимо металлической имеет ионную и ковалентную составляющие.

**Ключевые слова:** нитриды серебра, кристаллическая структура, упругие постоянные, поликристаллы, модули упругости, зонная структура, плотность состояний, Малликеновская заселенность, химическая связь.

**ВВЕДЕНИЕ**

Сегодня успехи неэмпирических квантово-механических вычислений атомной и электронной структуры позволяют проводить теоретическое моделирование новых материалов с предсказанием их свойств и новых способов синтеза.

Нитриды металлов интересны своими технологическими приложениями. Так, нитриды III группы нашли применение в оптоэлектронике для создания приборов, работающих в видимой и ультрафиолетовой области; нитриды переходных металлов широко используются как материалы для создания режущих инструментов, магнитных приборов с запоминающими устройствами, детекторов, и это связано с их высокой прочностью, температурой плавления, стойкостью против окисления. Особую группу составляют нитриды благородных металлов, которые помимо моонитридов MN (M = Cu, Ag, Au, Pt) образуют соединения типа MN<sub>2</sub> и M<sub>3</sub>N.

Электронные и структурные свойства CuN, AgN, AuN изучали в [ 1 ] полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW), включая базис локализованных орбиталей (+lo); соединения PtN [ 2 ], IrN<sub>2</sub>, PtN<sub>2</sub>, AgN<sub>2</sub>, AuN<sub>2</sub> рассматривали в [ 3 ] и Cu<sub>3</sub>N в [ 4 ], где использовали методы LAPW и линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Одной из задач этих исследований явилось установление структурной стабильности этих соединений, поскольку только некоторые из них (CuN, PtN, PtN<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>N, Au<sub>3</sub>N) синтезированы, причем, как правило, при высоких давлениях и температурах.

Нитриды серебра, за исключением Ag<sub>3</sub>N [ 5 ], до настоящего времени не синтезированы, что не помешало им стать предметом теоретического изучения. Так, в [ 1 ] в рамках теории

---

\* E-mail: zhur@kemsu.ru

функционала электронной плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) для описания обмена и электронной корреляции исследована стабильность, электронные и физические свойства AgN в структурах цинковой обманки (ZB), каменной соли (RS), хлорида цезия (CsCl) и вюрцита (W). Показано, что наиболее устойчивой является структура RS, а химическая связь в добавление к ионному и металлическому характеру приобретает ковалентную составляющую, что обусловлено переносом заряда от атома серебра к азоту. В [6] методом FP-LAPW+lo получены значения постоянной решетки, объемный модуль, энергии образования, зонная структура и плотность состояний AgN в структуре ZB. Механические, термодинамические и электронные свойства этого соединения в структурах типа RS и CsCl на основе расчетов с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов (PP) и LDA исследуются в [7]. Имеется одна работа [3] по исследованию механической стабильности AgN<sub>2</sub>, где методом FP-LAPW+lo (LDA, GGA) показано, что это соединение имеет структуру флюорита (F), и она может быть обоснована исходя из геометрических соображений и типа атомной координации. Исследований Ag<sub>3</sub>N не проводилось, а возможная форма Ag<sub>2</sub>N не упоминается вообще.

В настоящей работе неэмпирическими методами псевдопотенциала в базисе плоских волн в LDA и методом LCAO в рамках DFT с LDA и GGA функционалами программным кодом CRYSTAL06 [8] выполнены расчеты электронной структуры, и на этой основе исследованы структурные и упругие характеристики, а также особенности химической связи соединений AgN, AgN<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>N, Ag<sub>3</sub>N.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

В вычислениях DFT с помощью программы CRYSTAL06 использовались приближения локальной плотности с обменом [9], корреляцией [10] (LCAO LDA) и градиентное приближение в варианте GGA [11,12] (LCAO GGA). Базисные наборы выбирались как Ag\_HAYWSC-2111d31G ( $sp^8(sp)^1(sp)^0(d)^{10}(d)^0$ ) [13]; N\_6-31d1G ( $1s^2(2sp)^5(3sp)^0(3d)^0$ ) [14].

Расчеты также выполнены в локальном приближении [10] DFT с использованием базиса псевдоатомных орбиталей [15, 16] — PP LDA. В этом случае решение уравнений Кона—Шэма представляется в виде линейной комбинации блоховских базисных функций, вычисляемых как решеточные суммы псевдоатомных функций (ПАО). Их радиальные части имеют вид контрактированных слэтеровских функций, значения экспонент которых определяются из условия наилучшего согласия с численными ПАО такого же типа. Для атомов серебра использован базис  $s$ - и  $d$ -функций, а минимальный базис для атомов азота расширен  $d$ -функциями возбужденного, ионизированного состояния с валентной конфигурацией  $s^1 p^{1,75} d^{0,25}$ . Для описания электронно-ионного взаимодействия использованы первопринципные, сохраняющие норму псевдопотенциалы типа BHS [17]. Спектр одноэлектронных энергий вычислялся с помощью перерасложения Блоховских функций в ряды Фурье по плоским волнам с энергиями до 32,0 ат.ед., общее число которых в зависимости от типа соединения составляло от 1350 до 4450, что обеспечивало точность вычисления полной энергии порядка  $5 \times 10^{-4}$  ат.ед. Электронную плотность на каждой итерации самосогласованного решения уравнений Кона—Шэма вычисляли методом специальных точек на  $\mathbf{k}$ -сетке размерности  $8 \times 8 \times 8$ , что обеспечивало удовлетворительную точность описания поверхности Ферми и, кроме того, общую согласованность результатов вычислений методом псевдопотенциала с расчетами, выполненными на основе кода CRYSTAL06.

Упругие постоянные кристаллов определялись стандартными средствами пакета CRYSTAL06 с использованием методики [18, 19].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нитриды серебра пока не синтезированы, поэтому одной из задач теоретических расчетов является определение их возможных структур, основанное на принципе минимума полной энергии. В программе CRYSTAL06 процедура оптимизации предусмотрена, а в методе PP LDA оптимальные параметры решетки определялись из условия наилучшего согласия численной зависимости полной энергии с уравнением состояния [20].

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные постоянные решетки  $a$ , Å и структурные фазы нитридов серебра

Метод	AgN			AgN <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> N		Ag <sub>3</sub> N
	RS	ZB	CsCl	F	aF	Cu <sub>2</sub> O	aR
PP LDA	4,57	4,88	2,833	5,124	5,607	4,345	3,995
LCAO LDA	4,506	4,815	2,806	5,055	5,523	4,345	4,169
LCAO GGA	4,619	4,946	2,876	5,172	5,682	4,565	4,292

Рассмотрены все возможные варианты структур. Для AgN это RS (пространственная группа симметрии  $Fm\bar{3}m$ ), ZB ( $F43m$ ), CsCl ( $Pm\bar{3}m$ ); для AgN<sub>2</sub> возможен только один вариант — флюорит ( $Fm\bar{3}m$ ); Ag<sub>2</sub>N — два: антифлюорит (aF,  $Fm\bar{3}m$ ) и куприт (Cu<sub>2</sub>O,  $P4_232$ ); Ag<sub>3</sub>N — анти-ReO<sub>2</sub> (aR,  $Pm\bar{3}m$ ). Элементарные ячейки AgN, AgN<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>N (aF) содержат по одной формульной единице, Ag<sub>3</sub>N — две и Ag<sub>2</sub>N (Cu<sub>2</sub>O) — три.

В табл. 1 приведены рассчитанные постоянные решетки  $a$  для всех структурных фаз нитридов серебра.

Все расчеты полных энергий показывают, что минимальные значения для AgN соответствуют структуре RS, Ag<sub>2</sub>N — куприта, что согласуется с результатами других авторов [1, 7], при этом значения  $a$  также близки к литературным данным.

Известно, что LDA приводит к заниженным значениям постоянной решетки, тогда как GGA — завышенным. Это довольно распространенный прием, когда в гипотетических структурах для указания возможных границ используются два этих варианта DFT, а предпочтительное значение рассчитывается как их среднее. Данные табл. 1 подтверждают это правило, а величины  $a$ , полученные методом псевдопотенциала, как раз принимают промежуточные значения между двумя схемами метода LCAO. По нашим данным, для равновесных структур межатомное расстояние Ag—N увеличивается в ряду Ag<sub>2</sub>N (Cu<sub>2</sub>O)—Ag<sub>3</sub>N—AgN<sub>2</sub> (Cu<sub>2</sub>O)—AgN (RS), тогда как расстояние Ag—Ag увеличивается в ряду Ag<sub>3</sub>N—AgN—Ag<sub>2</sub>N—AgN<sub>2</sub>.

Другим важным показателем стабильности кристаллической структуры является механическая устойчивость, критерии которой определяются упругими постоянными, характеризующими пластические свойства кристаллов:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  [21]. Эти условия выполняются для всех фаз нитридов серебра, за исключением AgN (ZB), где  $C_{11} - C_{12} < 0$ .

Наряду с константами  $C_{ij}$  для описания упругого поведения материалов используются модули всестороннего сжатия  $B$ , сдвига  $G$ , Юнга  $E$ , коэффициенты Пуассона  $\nu$ . Они могут быть определены на основе двух основных методов аппроксимации упругих постоянных, которые дают асимптотически максимальные (метод Фойгта [22], индекс  $V$ ) и минимальные (метод Реусса [23], индекс  $R$ ) значения упругих постоянных:

$$B_V = B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})}{3}, \quad G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{24}), \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}.$$

Приближения Фойгта и Реусса являются двумя крайними предельными условиями, поэтому Хилл [24] (индекс  $H$ ) предложил в качестве величины модулей поликристаллических материалов использовать их средние значения. Именно они применяются для расчетов модуля Юнга и коэффициента Пуассона  $\nu$ , которые вместе с упругими постоянными для нитридов серебра приведены в табл. 2.

Для всех нитридов  $B > G$ , т.е. параметром, лимитирующим механическую стабильность кристаллов, является модуль сдвига. Наиболее твердым среди всех нитридов серебра, судя по значениям  $B$ ,  $G$ ,  $E$  (здесь и далее используются средние для LDA и GGA значения), является моноснитрид AgN. Вместе с тем, в силу малых значений модуля сдвига, нитриды серебра по твердости уступают другим типам нитридов [25]. Отношение  $B_H/G_H$  для всех фаз нитридов серебра больше чем 3,6, и они, согласно известному критерию, являются пластическими материалами. Для сравнения, отношение  $B/G$  для кристаллического серебра составляет 3,4, и оно

Т а б л и ц а 2

Упругие постоянные  $C_{ij}$ , модули всестороннего сжатия  $B$ , сдвига  $G$ , Юнга  $E$  (все в ГПа), коэффициенты Пуассона  $\nu$ , рассчитанные методом LCAO LDA (верхняя строка) и LCAO GGA (нижняя строка)

Соединение	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\nu$
AgN (RS)	301,6	177,9	49,2	219,2	54,3	53,6	53,9	149,5	0,386
	256,2	145,4	24,8	162,3	43,0	33,5	38,2	106,4	0,391
AgN <sub>2</sub>	219,0	162,5	81,0	181,3	59,9	46,4	53,1	145,2	0,367
	209,3	142,1	49,0	164,5	42,9	41,4	42,2	116,6	0,382
Ag <sub>2</sub> N	158,3	138,6	97,7	145,2	62,5	21,3	41,9	114,7	0,368
(Cu <sub>2</sub> O)	97,7	93,6	53,5	95,0	32,5	4,9	18,9	53,2	0,407
Ag <sub>3</sub> N	196,2	45,4	-0,9	95,7	29,6	-1,5	14,1	40,2	0,430
	166,4	47,4	11,6	87,1	30,8	17,2	24,0	65,9	0,374

меньше, чем для нитридов. Используя полученные значения  $E$ ,  $\nu$  можно по формулам [26] установить пределы текучести и прочности.

Полученный при расчетах набор упругих параметров оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда других физических свойств поликристаллических материалов. Так, скорости поперечной ( $v_s$ ) и продольной ( $v_l$ ) звуковой волны вычисляются как  $v_s = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}$

и  $v_l = \left(\frac{B + (4/3)G}{\rho}\right)^{1/2}$  [27], где  $\rho$  — плотность кристалла. Это позволяет оценить температуру

Дебая с помощью соотношения  $\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 n \frac{N_{AD}}{M}\right]^{1/3} \langle v \rangle$ , где  $\langle v \rangle = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3}$  — средняя

скорость;  $n$  — число атомов в формульной единице;  $N_A$  — число Авогадро;  $k_B$  — константа Больцмана;  $M$  — молекулярный вес.

В работе [28] приведены доказательства очень сильной корреляции между упругими свойствами поликристаллов и их температурой плавления  $T_M$  и установлены следующие эмпирические соотношения для модуля Юнга и модуля сдвига:  $E = \frac{100k_B T_M}{\Omega}$ ,  $G = \frac{44k_B T_M}{\Omega}$ ,  $\Omega$  —

атомный объем. Рассчитанные плотность  $\rho$ , скорость звука, температура Дебая и температура плавления приведены в табл. 3.

Из вычислений  $\rho$  следует, что самым плотным материалом является AgN. Наибольшая средняя скорость звука наблюдается в AgN<sub>2</sub>, а наименьшая в Ag<sub>3</sub>N. В этом же соединении наименьшей будет и температура Дебая. Здесь она сопоставима с  $\Theta_D$  для кристаллического серебра, рассчитанной (231 К) и измеренной экспериментально (228 К) в [29].

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные методом LCAO LDA (верхняя строка) и LCAO GGA (нижняя строка) плотность  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>), скорости звука (м/с), температура Дебая (К) и температура плавления (К)

Соединение	$\rho$	$v_l$	$v_s$	$\langle v \rangle$	$\Theta_D$	$T_M$	Соединение	$\rho$	$v_l$	$v_s$	$\langle v \rangle$	$\Theta_D$	$T_M$
AgN (RS)	8,777	5759	2479	2801	465	1127	Ag <sub>2</sub> N (Cu <sub>2</sub> O)	7,955	5028	2296	2588	336	1206
	8,149	5117	2166	2449	397	862		7,343	4046	1604	1817	230	598
AgN <sub>2</sub>	6,938	6028	2767	3118	462	1037	Ag <sub>3</sub> N	7,673	3861	1353	1538	174	473
	6,477	5838	2553	2882	417	887		7,031	4115	1847	2083	229	862

Известно, что для типично ионных кристаллов отношение Пуассона  $\nu \sim 0,25$ , тогда как для ковалентных  $\nu \sim 0,1$  (отношение модулей сжатия и сдвига 1,667 и 0,9 соответственно). В случае нитридов серебра  $\nu$  и  $B/G$  значительно превышают указанные предельные значения, и это свидетельствует о комплексном характере химической связи, в которой определяющую роль играет металлическая связь (для поликристаллического серебра  $\nu = 0,372$ , оксида магния  $\nu = 0,183$  [18]).

Из проведенных ранее вычислений [1, 3] известно, что  $\text{AgN}$  и  $\text{AgN}_2$  обладают металлической проводимостью, и настоящие расчеты зонной структуры, плотности состояний подтверждают этот вывод. На рис. 1 приведены рассчитанные методом LCAO GGA пакета CRYSTAL06 зонная структура, полная и парциальная плотности состояний  $\text{Ag}_2\text{N}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и  $\text{Ag}_3\text{N}$ . Из

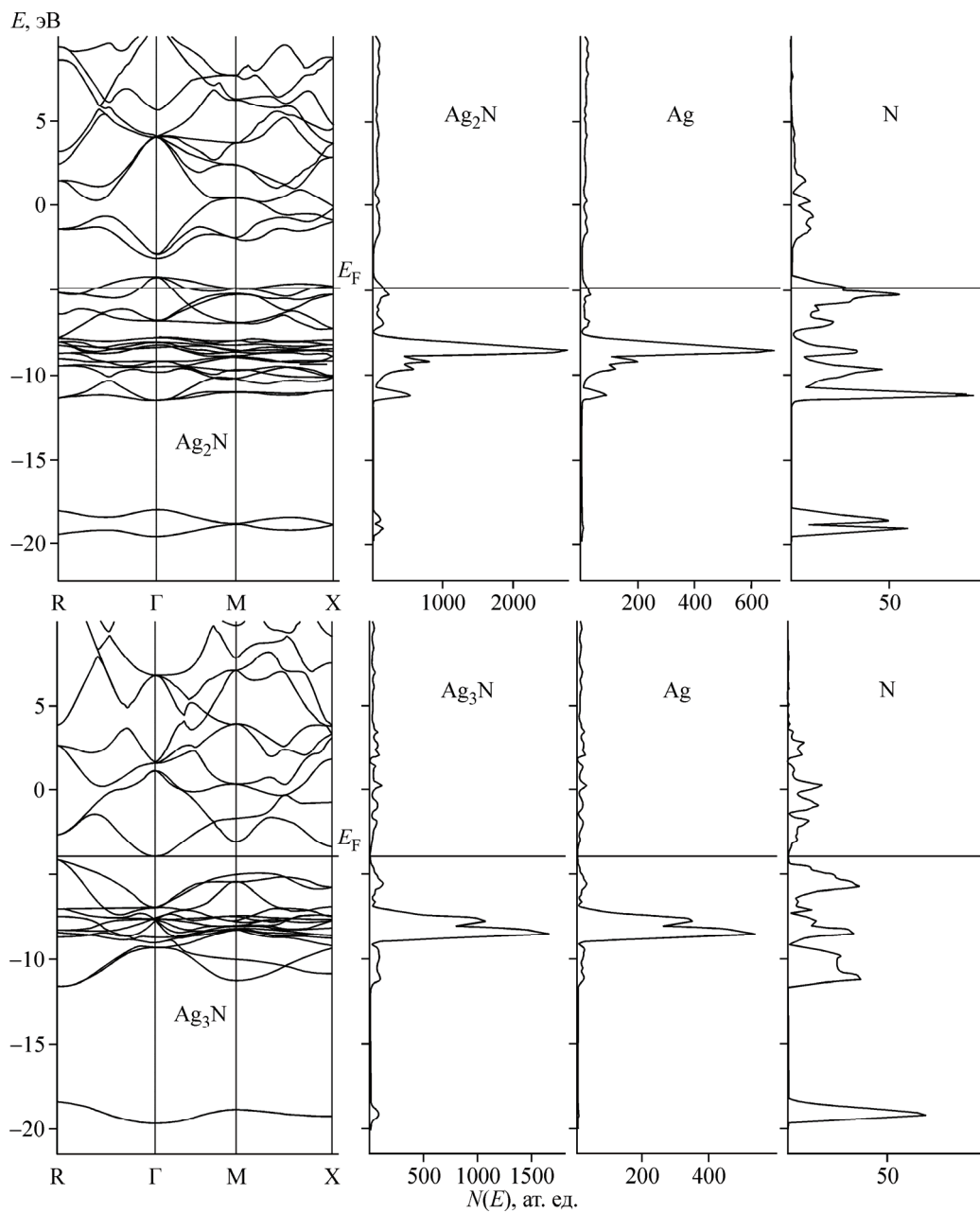
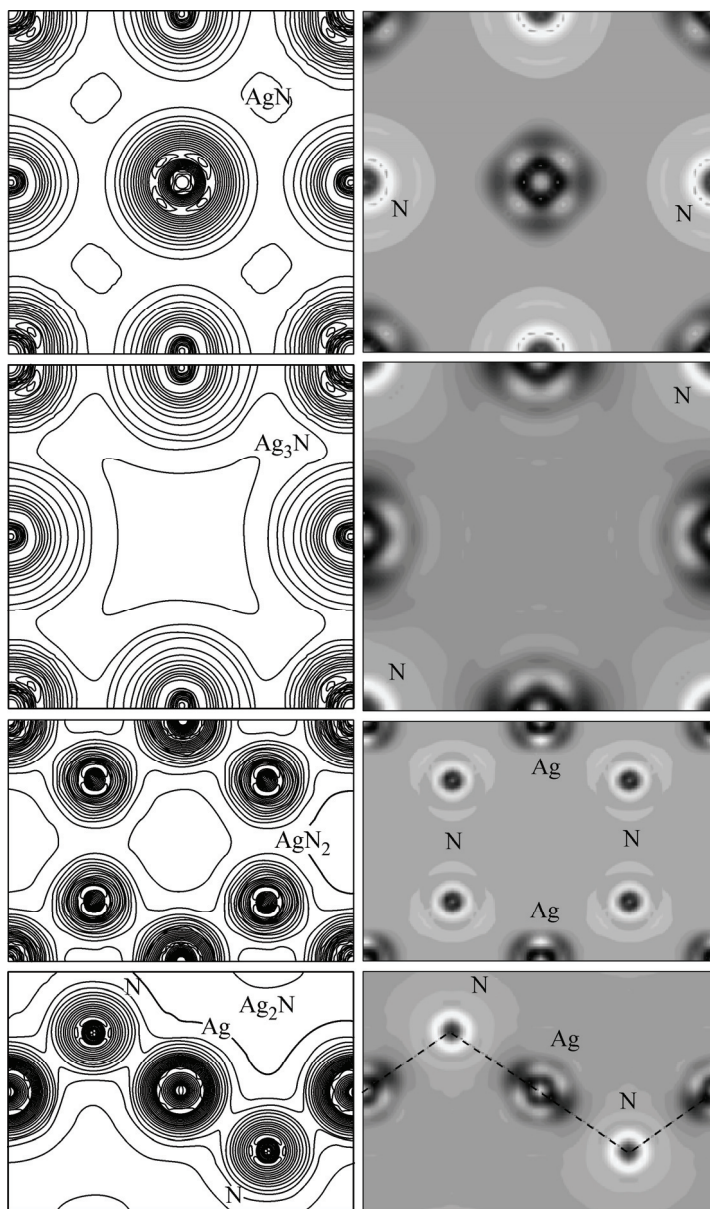


Рис. 1. Зонная структура, полная и парциальная от состояний серебра Ag и азота N плотность состояний  $N(E)$   $\text{Ag}_2\text{N}$  (вверху) и  $\text{Ag}_3\text{N}$  (внизу)

рисунка видно, что  $\text{Ag}_2\text{N}$  относится к металлам и уровень Ферми  $E_F$  разделяет частично заполненную зону, образованную  $d$ -состояниями серебра и  $p$ -состояниями азота. Эта зона практически отделена от нижних занятых и запрещенным участком в 0,85 эВ от верхних целиком свободных зон.  $d$ -Зоны серебра располагаются значительно ниже уровня Ферми, и в плотности состояний им отвечает максимум при энергии  $-8,5$  эВ.

С увеличением числа атомов серебра в формульной единице, т.е. переходе от  $\text{Ag}_2\text{N}$  к  $\text{Ag}_3\text{N}$ , характер зонной структуры изменяется от металлического к полупроводниковому с шириной запрещенной зоны  $E_g$  в 0,25 эВ. Запрещенная зона имеет не прямой характер: максимум валентной зоны приходится на точку зоны Бриллюэна  $R$ , а минимум зоны проводимости —  $\Gamma$ . Ширина прямой запрещенной зоны в точке  $R$  составляет 1,51 эВ, а в точке  $\Gamma$  — 3,04 эВ. Зоны  $d$ -электронов серебра располагаются ниже верхних валентных зон, и в  $N(E)$  им отвечает максимум при  $-8,4$  эВ. Полученные данные близки к аналогичным значениям для  $\text{Cu}_3\text{N}$ , который является структурным и изоэлектронным аналогом и где также наблюдается не прямая запрещенная зона, ширина которой в зависимости от метода расчета варьируется в пределах от 0,23 [ 5 ] до 0,9 эВ [ 4 ] при экспериментальной оценке в 0,5 эВ.



Для исследования химической связи в нитридах серебра использовались рассчитанные методом PP LDA карты распределения валентной  $\rho(r)$  и деформационной  $\Delta\rho(r)$  электронной плотности, полученной вычитанием из валентной суперпозиции сферически-симметричных псевдоатомных плотностей, которые для актуальных кристаллографических плоскостей приведены на рис. 2. На картах деформационной плотности светлые области указывают на избыточный электронный заряд.

Распределение валентной плотности в  $\text{AgN}$  (RS) характерно для ионных кристаллов. Валентный заряд сосредоточен на атомах и имеет практически сферически-симметричное распределение. При "включении" взаимодействия между атомами, как следует из рис. 2, происходит перенос заряда с серебра на азот, а также, хотя и в значительно меньшей степени, в межатомные области, где  $\Delta\rho(r)$  распределена практически равномерно.

Картина плотности заряда в  $\text{AgN}_2$  (структура флюорита) во многом подобна  $\text{AgN}$ , а основное отличие со-

Рис. 2. Распределение валентной (слева) и деформационной (справа) электронной плотности в плоскости (1 0 0)  $\text{AgN}$  (RS),  $\text{Ag}_3\text{N}$  и в плоскости (1 1 0)  $\text{AgN}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{N}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

стоит в заметном отклонении формы  $\rho(r)$  и  $\Delta\rho(r)$  в окрестности атомов от сферически-симметричной и появлении общих контуров  $\rho(r)$ , объединяющих атомы серебра и азота. Кроме того, увеличивается концентрация заряда на линиях Ag—N, что на этом уровне анализа позволяет говорить об усилении ковалентной составляющей связи в  $\text{AgN}_2$  по сравнению с  $\text{AgN}$ .

Наличие общих контуров  $\rho(r)$  наблюдается и для  $\text{Ag}_2\text{N}$  в структуре куприта. Здесь заряд также перераспределяется от серебра к азоту, причем вблизи ядра Ag он вытекает из области в форме  $p$ -орбитали вдоль линии Ag—N и натекает в область перпендикулярно этой линии. Следует отметить, что подобная картина перераспределения заряда наблюдается в изоструктурных оксидах меди и серебра [30], где за счет вкладов внутриатомной гибридизации  $\text{Ag}_{4d}$ — $\text{Ag}_{5sp}$  зарядовая плотность приобретает форму трубок, связывающих катионы.

Менее выраженная, чем в  $\text{Ag}_2\text{N}$ , картина  $\Delta\rho(r)$  наблюдается и в  $\text{Ag}_3\text{N}$ . Здесь также заряд вблизи ядра Ag вытекает из  $\sigma$ - в  $\pi$ -образную область. Наблюдается образование избыточного электронного заряда на атомах азота, однако характерные для ковалентной связи максимумы на линии связи отсутствуют. Распределение деформационной плотности вблизи азота указывает на образование незначительных максимумов на линии между ближайшими атомами серебра.

В табл. 4 приведены величины зарядов атомов, рассчитанные методами PP LDA по схеме анализа заселенностей [31] и LCAO GGA по стандартной [8] схеме Малликена, заселенности перекрывания атомов Ag с шестью ближайшими соседями ( $P_{\text{Ag-N}}$ ,  $P_{\text{Ag-Ag}}$ ) и радиальная силовая константа  $C_1$ , полученная в [32] из упругих постоянных:  $C_1 = V_a(C_{11} - C_{12} + C_{44})$ , где  $V_a$  — объем, приходящийся на атом.

Максимальный заряд на атоме серебра наблюдается в  $\text{AgN}_2$ , далее уменьшается в последовательности  $\text{AgN}$ ,  $\text{Ag}_2\text{N}$  и  $\text{Ag}_3\text{N}$  вместе с убыванием числа ближайших атомов азота. Оба метода дают одинаковую закономерность, но различаются численными значениями  $Q$ , причем метод псевдопотенциала PP LDA занижает, а LCAO GGA их завышает.

Заселенность областей перекрывания атома серебра с шестью ближайшими атомами азота  $P_{\text{Ag-N}}$  максимальна в  $\text{Ag}_2\text{N}$  и минимальна в  $\text{AgN}$ . Наблюдается также перекрывание электронных облаков атомов серебра и величины заселенности  $P_{\text{Ag-Ag}}$  в ряду нитридов соответствуют их межатомным расстояниям Ag—Ag. Силовая константа  $C_1$  указывает на силу взаимодействия ближайших соседей. Она максимальна для  $\text{Ag}_3\text{N}$  и далее убывает от  $\text{AgN}$  к  $\text{AgN}_2$  и  $\text{Ag}_2\text{N}$ . Если принять эту величину за меру прочности связи, то именно в такой последовательности и должны образовываться нитриды серебра.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом линейной комбинации атомных орбиталей в локальном и градиентном приближении теории функционала электронной плотности программным кодом CRYSTAL06 и методом псевдопотенциала выполнены исследования структуры, упругих и электронных свойств,

Т а б л и ц а 4

Эффективные заряды атомов  $Q$  ( $|e|$ ,  $e$  — заряд электрона), заселенности областей перекрывания  $P$  ( $|e|$ ) и силовая константа  $C_1$  (эВ)

Соединение	Метод	$Q_{\text{Ag}}$	$Q_{\text{N}}$	$P_{\text{Ag-N}}$	$P_{\text{Ag-Ag}}$	$C_1$
AgN(RS)	PP LDA	0,789	-0,789			
	LCAO GGA	0,496	-0,496	0,071	0,012	12,74
AgN <sub>2</sub>	PP LDA	1,124	-0,562			
	LCAO GGA	0,510	-0,255	0,090	-0,006	8,37
Ag <sub>2</sub> N(Cu <sub>2</sub> O)	PP LDA	0,554	-1,108			
	LCAO GGA	0,363	-0,726	0,134	0,007	6,17
Ag <sub>3</sub> N	PP LDA	0,445	-1,335			
	LCAO GGA	0,271	-0,814	0,105	0,043	16,12

распределения заряда, параметров химической связи нитридов серебра  $\text{AgN}$ ,  $\text{AgN}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{N}$ ,  $\text{Ag}_3\text{N}$  в различных модификациях. Показано, что предпочтительными являются структуры каменной соли, флюорита, куприта и анти- $\text{ReO}_2$  соответственно.

Для всех нитридов параметром, лимитирующим механическую стабильность кристаллов, является модуль сдвига. По величине отношения объемного модуля и модуля сдвига их следует отнести к пластическим материалам. Самым плотным является  $\text{AgN}$ , а наибольшая средняя скорость звука наблюдается в  $\text{AgN}_2$ , наименьшая в  $\text{Ag}_3\text{N}$ . В этом соединении наименьшей будет и температура Дебая, которая близка к значению для кристаллического серебра.

Зонная структура  $\text{AgN}$ ,  $\text{AgN}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{N}$  указывает на то, что эти соединения являются металлами с достаточно высокой плотностью состояний на уровне Ферми. Характерной чертой электронной структуры является наличие запрещенной полосы в зоне проводимости.  $\text{Ag}_3\text{N}$  относится к полупроводникам с непрямой запрещенной зоной в 0,25 эВ. Распределение валентной плотности в  $\text{AgN}$ ,  $\text{Ag}_3\text{N}$  характерно для ионных кристаллов, и переход к  $\text{AgN}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{N}$  сопровождается усилением ковалентной составляющей связи. Деформационная плотность указывает на переток заряда от атомов серебра к азоту, а ее положительные значения в межатомной области свидетельствуют также о металлическом характере химической связи.

Работа поддержана проектом N 2.1.1/1230 АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2010 годы)".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanoun M.B., Goumri-Said S. // Phys. Lett. A. – 2007. – **362**. – P. 73 – 83.
2. Kanoun M.B., Goumri-Said S. // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**. – N 113103.
3. Yu R., Zhang X.F. // Ibid. – 2002. – **72**. – N 054103.
4. Hahn U., Weber W. // Ibid. – 1996. – **53**. – P. 12684 – 12694.
5. Shanley E.S., Ennis J.L. // Industrial and Engineering Chem. Res. – 1991. – **30**. – P. 2503 – 2506.
6. De Paiva R., Nogueira R.A., Alves J.L.A. // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – N 085105.
7. Deligoz E., Colakoglu K., Ciftci Y.O. // Chin. Phys. Lett. – 2008. – **25**, N 6. – P. 2154 – 2157.
8. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civallesi B., Doll K., Harrison N.M., Buch I.J., D'Arco Ph., Liunell M. CRYSTAL 06 User's Manual. Torino, 2006.
9. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – М.: Мир, 1978.
10. Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 1981. – **23**. – P. 5048 – 5079.
11. Perdew J.P., Wang Y. // Ibid. – 1986. – **33**. – P. 8800 – 8802.
12. Perdew J.P., Wang Y. // Ibid. – 1992. – **45**. – P. 13244 – 13248.
13. Интернет-ресурс: [www.crystal.initio.it/Basic\\_Set/ptable.html](http://www.crystal.initio.it/Basic_Set/ptable.html).
14. Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 10686 – 10696.
15. Jansen R.W., Sankey O.F. // Phys. Rev. B. – 1987. – **35**. – P. 6520 – 6531.
16. Гордиенко А.Б., Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физика. – 1997. – № 1. – С. 1 – 8.
17. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. // Phys. Rev. B. – 1982. – **26**. – P. 4199 – 4228.
18. Tsuchiya T., Kawamura K. // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**, N 22. – P. 10086 – 10093.
19. Beckstein O., Klepeis J.E., Hart G.L.W., Pankratov O. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – N 134112.
20. Murnaghan F.D. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1944. – **50**. – P. 244 – 247.
21. Wu Z., Zhao E., Xiang H. et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – N 054115.
22. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. – Leipzig: Teubner, 1928.
23. Reuss A.Z. // Angew. Math. Mech. – 1929. – **49**. – P. 49 – 58.
24. Hill R. // Proc. Phys. Soc. (London). – 1952. – **A65**. – P. 349 – 354.
25. Gao F. // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**. – N 132104.
26. Yang R., Zhang T., Jiang P., Bai Y. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – **92**. – N 231906.
27. Ravidran P., Fast L., Korzhavyi P.A., Johansson B. // J. Appl. Phys. – 1998. – **84**, N 9. – P. 4891 – 4903.
28. Frost H.J., Ashby M.F. Deformation-mechanism Maps. – Oxford: Pergamon, 1982.
29. Moruzzi V.L., Janak J.F., Schwarz K. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 790 – 799.
30. Гордиенко А.Б., Журавлев Ю.Н., Федоров Д.Г. // ФТТ. – 2007. – **49**, № 2. – С. 216 – 220.
31. Gordienko A.B., Poplavnoi S.A. // Phys. Stat. Sol.(b). – 1998. – **204**. – P. 407 – 411.
32. Klepeis J.E., Beckstein O., Pankratov O., Hart G.L.W. // Phys. Rev. B. – 2001. – **64**. – N 155110.