

УДК 541.16

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КУБИЧЕСКОГО СУБНИТРИДА ВОЛЬФРАМА W_2N В СРАВНЕНИИ С ГЕКСАГОНАЛЬНЫМ И КУБИЧЕСКИМ МОНОНИТРИДАМИ ВОЛЬФРАМА WN

© 2010 Д.В. Суетин, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 13 марта 2009 г.*

Полнопотенциальным методом FLAPW-GGA впервые изучена электронная структура кубического субнитрида вольфрама W_2N и выполнены расчеты его равновесного параметра решетки, плотности, энергии когезии, коэффициентов низкотемпературной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули, которые обсуждаются в сравнении с аналогичными величинами для гексагонального и кубического моноснитридов вольфрама WN .

Ключевые слова: кубический субнитрид вольфрама W_2N , электронные свойства, FLAPW-GGA, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды вольфрама (WN_x) привлекают большое внимание при разработке перспективных покрытий с интересными термическими и механическими характеристиками [1—5] как материалы диффузионных барьеров для микроэлектроники [6—9], катализаторы [10, 11]. На основе этих нитридов синтезирован ряд более сложных тройных нитридов с варьируемыми термомеханическими и электромагнитными свойствами; в последнее время внимание уделяется также получению WN_x в наноразмерном состоянии [12, 13].

Хорошо известно [14], что в системе $W-N$ в области составов $N/W \leq 1$ образуются две основные фазы: моноснитрид вольфрама WN (который существует в двух структурных модификациях — низкотемпературной гексагональной $h-WN$ и высокотемпературной кубической $c-WN$), а также субнитрид вольфрама W_2N . К настоящему времени выполнен цикл работ по изучению условий синтеза и ряда физико-химических свойств субнитрида вольфрама [1—14], тогда как сведения об электронной структуре W_2N (в отличие от моноснитридов вольфрама $h-WN$ и $c-WN$ [15—18]) полностью отсутствуют.

В настоящей работе с использованием полнопотенциального линейного метода присоединенных плоских волн (FLAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала изучено электронное строение субнитрида вольфрама W_2N . В результате для W_2N впервые получена зонная структура, полная и парциальные плотности электронных состояний (ПС), рассчитаны равновесный параметр решетки, теоретическая плотность, энергия когезии, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули, которые анализируются в сравнении с таковыми для $h-WN$ и $c-WN$.

МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Субнитрид вольфрама W_2N обладает кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) кристаллической структурой со структурным типом $B1$, где атомы W расположены в позициях

* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

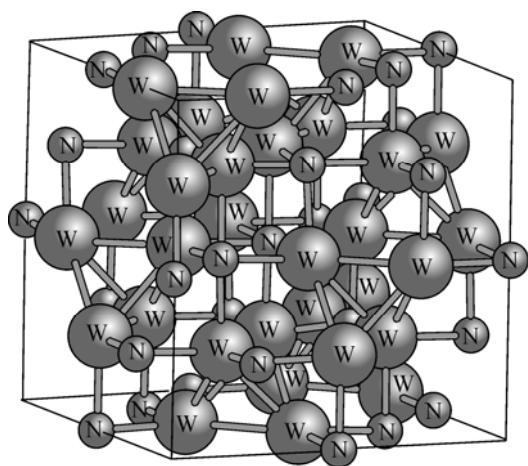


Рис. 1 (слева). Фрагмент кристаллической структуры кубического субнитрида вольфрама W_2N

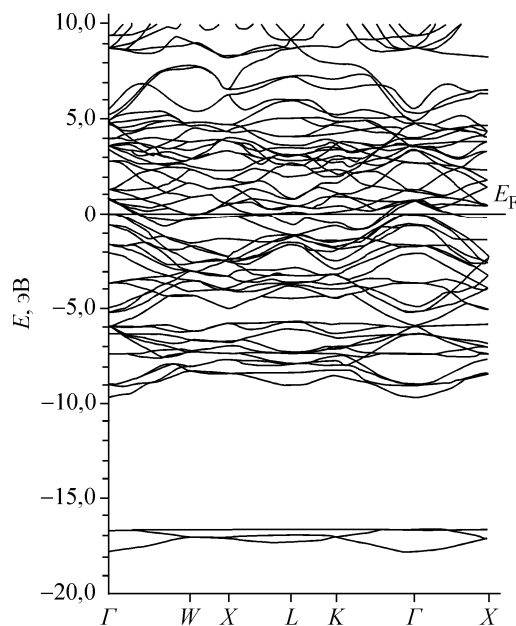


Рис. 2 (справа). Энергетические зоны кубического субнитрида вольфрама W_2N

$4a(0;0;0)$, а атомы азота статистически заполняют половину позиций $4b(1/2;1/2;1/2)$. Фазу W_2N моделировали 12-атомной ячейкой W_8N_4 в структуре типа $B1$, где половина узлов N-подрешетки вакантные (рис. 1). Расчеты проведены полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [19]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [20]. Радиусы атомных сфер составляли 1,96 (W) и 1,74 ат.ед. (N). В качестве стартовых использованы электронные конфигурации атомов: для вольфрама — $[Xe] 6s^2 5d^4$ и для азота — $[He] 2s^2 2p^3$. Точность расчета полной энергии систем (E_{tot}) при оптимизации геометрии была не хуже 0,01 мРб; плотности электронных состояний получены методом тетраэдров [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе выполнена структурная оптимизация W_2N , и по условиям минимума полной энергии E_{tot} и сил f_i , действующих на атомы, определен равновесный параметр решетки a (табл. 1). Полученное значение параметра $a(W_2N)$ превышает соответствующую эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Параметры решеток (a , c , нм) и теоретическая плотность (ρ , г/см³) для кубического субнитрида вольфрама W_2N в сравнении с мононитридами h-WN, c-WN [15, 18] по данным FLAPW-GGA расчетов

Фаза	a	c	ρ
W_2N	0,4199 (0,4128)*	—	17,110 (17,893)*
c-WN	0,4362	—	15,833
h-WN	0,2865	0,2912	15,866

Т а б л и ц а 2

Параметры электронного спектра (ширина зон, эВ) для кубического субнитрида вольфрама W_2N в сравнении с мононитридами h-WN, c-WN [15, 18] по данным FLAPW-GGA расчетов

Фаза	Зона $N2s-E_F$	Ширина зоны $N2s$	Щель $N2s$ —валентная зона	Ширина валентной зоны до E_F
W_2N	17,93	1,42	6,72	9,79
c-WN	19,40	3,14	5,37	10,89
h-WN	19,53	3,00	5,28	11,25

* В скобках приведены имеющиеся экспериментальные данные [22].

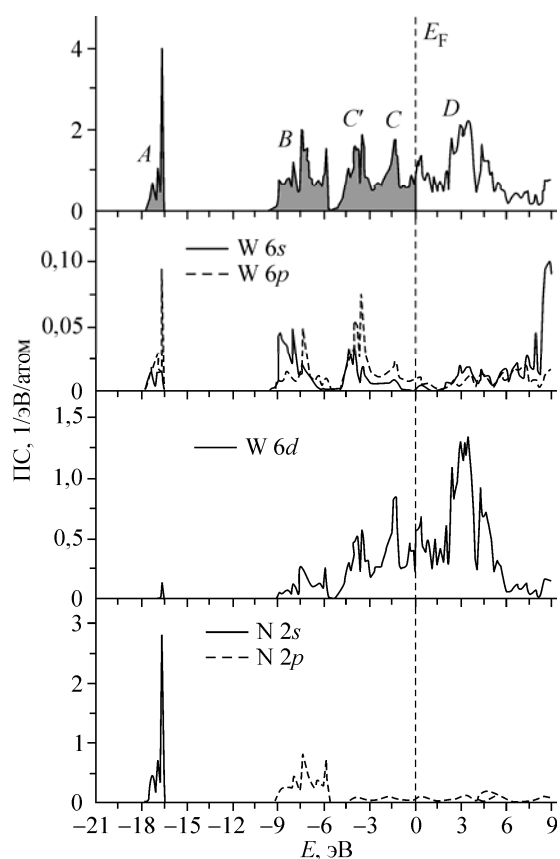


Рис. 3. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний кубического субнитрида вольфрама W_2N

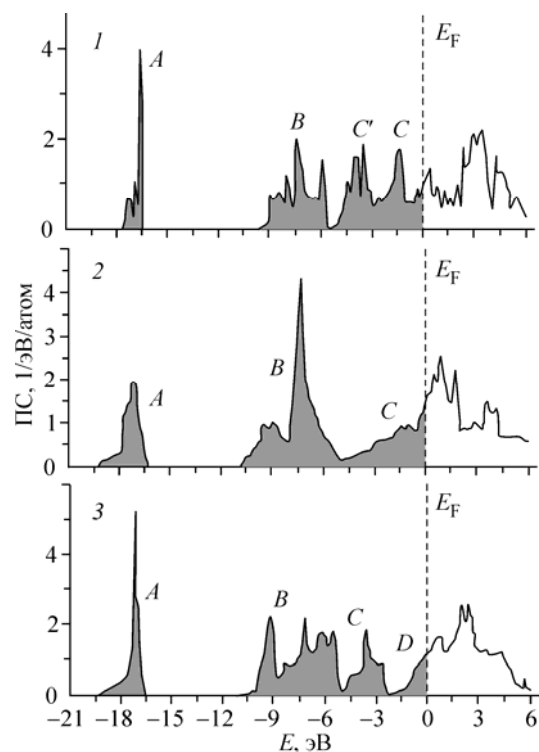


Рис. 4. Полная плотность состояний кубического субнитрида вольфрама W_2N (1) в сравнении с ПС кубического и гексагонального моноснитридов вольфрама с-WN (2) и h-WN (3) [15, 18]

тальную величину [14, 22] на $\sim 2\%$, что типично для GGA-приближения. Кроме того, $a(W_2N) < a(c-WN)$, т.е. возникновение вакансий в N-подрешетке кубической фазы WN сопровождается сжатием кристаллической решетки. Аналогичный эффект характерен для других кубических карбидов и нитридов переходных металлов в области их гомогенности [14, 22]. Наши расчеты показали также, что среди нитридов вольфрама фаза W_2N обладает максимальной плотностью: $\rho^{\text{теор}}(W_2N) > \rho^{\text{теор}}(h-W_2N) > \rho^{\text{теор}}(c-W_2N)$ (см. табл. 1).

Зонная структура и плотности электронных состояний (ПС) W_2N приводятся на рис. 2 и 3 соответственно. Видно, что валентная зона WC состоит из трех основных полос — A, B и C; их параметры приведены в табл. 2. Низкоэнергетическая полоса A составлена в основном состояниями N2s, следующая полоса B имеет гибридный характер и включает перекрывающиеся состояния W5d и N2p, ответственные за ковалентные связи W—N. Полоса C организована в основном состояниями W5d, образующими связи W—W. Нижний край зоны проводимости (полоса D) включает антисвязывающие вклады состояний W5d и N2p.

Необходимо подчеркнуть, что для W_2N занятая часть W5d-подобной полосы состоит из двух пиков ПС: низкоэнергетического пика C' и прифермиевского пика C (см. рис. 3). Происхождение последних можно понять, сравнивая распределения плотностей состояний W_2N и кубической фазы WN (рис. 4). Видно, что для c-WN в прифермиевской области присутствует только один пик C, соответствующий заполненным состояниям W5d, ответственным за связи W—W [15, 18]. Тогда возникновение для W_2N нового W5d-подобного пика C' следует соотнести с образованием дополнительных связей W—W, возникающих за счет состояний W5d, "освобождающихся" при разрыве части гибридных p—d связей W—N в кубической решетке W_2N , где половина узлов N-подрешетки (в сравнении с c-WN) оказывается вакантной. Аналогичный

Т а б л и ц а 3

Полная ($N^{\text{tot}}(E_F)$, сост./эВ·ячейка) и парциальные плотности состояний на уровне Ферми ($N^l(E_F)$, сост./эВ·ячейка), коэффициенты низкотемпературной теплоемкости (γ , мДж·К⁻²·моль⁻¹) и молярная парамагнитная восприимчивость Паули (χ , 10⁻⁴ эме/моль) для кубического субнитрида вольфрама W₂N в сравнении с моонитридами h-WN, c-WN [15, 18] по данным FLAPW-GGA расчетов

Фаза	$N^{\text{tot}}(E_F)$	$N^{W5d}(E_F)$	$N^{N2p}(E_F)$	γ	χ
W ₂ N	0,800	0,410	0,059	1,89	0,25
c-WN	1,478	0,837	0,149	3,50	0,46
h-WN	1,191	0,643	0,134	2,82	0,37

состояний N2p + W5d сужается в 1,1 раза (см. табл. 2). Уровень Ферми (E_F) в субнитриде вольфрама пересекает полосу состояний W5d, т.е. как и моонитриды вольфрама [15, 18], W₂N имеет металлоподобный тип проводимости. При этом, однако, для W₂N как полная плотность состояний на уровне Ферми $N^{\text{tot}}(E_F)$, так и вклады отдельных состояний в $N^{\text{tot}}(E_F)$ оказываются заметно меньше, чем для h,c-WN. Соответственно, коэффициенты низкотемпературной теплоемкости (γ) и парамагнитной восприимчивости Паули (χ), которые мы оценили в модели свободных электронов как $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и $\chi = \mu_B^2 N(E_F)$, для нитридов вольфрама уменьшаются в последовательности: c-WN > h-WN > W₂N (табл. 3).

Для оценки относительной энергетической стабильности W₂N в ряду других нитридов вольфрама была рассчитана энергия когезии (E_{coh}) этой фазы $E_{\text{coh}}(W_2N) = E_{\text{tot}}(W_2N) - \{2E_{\text{at}}(W) + (E_{\text{at}}(N))\}$, где E_{tot} — полная энергия субнитрида W₂N; $E_{\text{at}}(W, N)$ — полные энергии составляющих его атомов в нейтральном состоянии. В таком подходе отрицательные величины E_{coh} определяют энергетический выигрыш при формировании соединения из свободных атомов и могут трактоваться как энергия химического связывания кристалла. При использовании данных аналогичных FLAPW-GGA расчетов E_{coh} для h,c-WN [15, 18] оказывается, что эти нитриды (по убыванию их стабильности) можно расположить в ряд: W₂N ($E_{\text{coh}} = -10,94$ эВ/атом) > h-WN ($E_{\text{coh}} = -10,38$ эВ/атом) > c-WN ($E_{\text{coh}} = -9,98$ эВ/атом). Основываясь на результатах наших расчетов, увеличение устойчивости W₂N (в сравнении с моонитридами вольфрама) можно качественно объяснить понижением $N^{\text{tot}}(E_F)$, т.е. уменьшением числа антисвязывающих состояний, а также появлением новых "дополнительных" связей W—W, см. выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием метода FLAPW-GGA выполнено исследование электронного строения, структурных параметров, плотности, энергий когезии, коэффициента низкотемпературной теплоемкости (γ) и парамагнитной восприимчивости Паули (χ) кубического субнитрида вольфрама W₂N. Найдено, что среди нитридов вольфрама субнитрид W₂N обладает максимальной плотностью, минимальными значениями плотности состояний на уровне Ферми $N^{\text{tot}}(E_F)$ и коэффициентами γ и χ , а также максимальной (по абсолютной величине) энергией когезии. Особенности зонной структуры W₂N (в сравнении с кубическим моонитридом WN) определяются сужением подобных зон N2s и N2p, а также возникновением в спектре W₂N дополнительного пика плотности состояний W5d (в области -5,5 — -3,0 эВ ниже уровня Ферми), отражающего формирование в субнитриде новых связей между атомами вольфрама, координирующих вакансии в подрешетке азота.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 08-08-00034.

эффект возникновения так называемых "вакансионных" состояний вблизи уровня Ферми, сформированных d-орбиталями атомами переходного металла вблизи вакансий в неметаллической подрешетке, хорошо известен для других нестехиометрических карбидов и нитридов [23—27].

Продолжая сравнение особенностей электронного спектра W₂N и моонитридов вольфрама, отметим, что при переходе h,c-WN → W₂N, т.е. при уменьшении соотношения N/W, ширина квазиостовной зоны N2s уменьшается более чем в 2 раза. При этом ширина запрещенной щели между зонами N2s и N2p + W5d увеличивается на ~30 %, в то время как зона гибридных со-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Veprek S., Haussmann M., Reiprich S. et al.* // Surf. Coat. Technol. – 1996. – **86**, N 103. – P. 394 – 401.
2. *Tsai M.H., Sun S.C., Chiu H.T., Chuang S.H.* // Appl. Phys. Lett. – 1996. – **68**, N 10. – P. 1412 – 1414.
3. *Li D.J., Wang M.X., Zhang J.J., Yang J.* // J. Vacuum Sci. Technol. – 2006. – **24**, N 4. – P. 966 – 969.
4. *Wang M.X., Zhang J.J., Yang J. et al.* // Surf. Coat. Technol. – 2007. – **201**, N 15. – P. 6800 – 6803.
5. *Mohamed S.H.* // Ibid. – 2008. – **202**, N 10. – P. 2169 – 2175.
6. *Lee B.H., Yong K.* // J. Vacuum Sci. Technol. – 2004. – **22**, N 5. – P. 2375 – 2379.
7. *Kuchuk A.V., Kladro V.P., Machulin V.F. et al.* // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2004. – **8**, N 1. – P. 22 – 26.
8. *Guruvenket S., Rao G.M.* // Mater. Sci. Eng. B-Solid-Mater. Adv. Technol. – 2004. – **106**, N 2. – P. 172 – 176.
9. *Yamamoto T., Kawate M., Hasegawa H., Suzuki T.* // Surf. Coat. Technol. – 2005. – **193**, N 1-3. – P. 372 – 374.
10. *Neylon M.K., Bej S.K., Bennett C.A., Thompson L.T.* // Appl. Catal. – 2002. – **A232**, N 102. – P. 13 – 21.
11. *McGee R.C.V., Bej S.K., Thompson L.T.* // Ibid. – 2005. – **A284**, N 1-2. – P. 139 – 146.
12. *Houmes J.D., Deo S., zur Loye H.C.* // J. Solid State Chem. – 1997. – **131**, N 2. – P. 274 – 378.
13. *Jeon S., Yong K.J.* // Nanotechnology. – 2007. – **18**, N 24. – art. 245602.
14. *Гольдшмидт Дж.* Фазы внедрения. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – С. 300 – 363.
15. *Suetin V.D., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // Physica Status Solidi. – 2008. – **B245**, N 8. – P. 1590 – 1597.
16. *Шейн И.Р., Суетин Д.В., Ивановский А.Л.* // Письма ЖТФ. – 2008. – **34**, № 19. – С. 53 – 59.
17. *Zhao E.J., Wu Z.J.* // J. Solid State Chem. – 2008. – **181**, N 10. – P. 2814 – 2827.
18. *Суетин Д.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 1. – С. 7 – 15.
19. *Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al.*, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Vienna: Vienna Univ. Technol., 2001.
20. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 8. – P. 3865 – 3868.
21. *Bloch P.E., Jepsen O., Anderson O.K.* // Phys. Rev. – 1994. – **B49**, N 23. – P. 16223 – 16233.
22. *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976.
23. *Рыжков М.В., Ивановский А.Л.* // Журн. неорган. химии. – 2000. – **45**, № 12. – С. 1883 – 1889.
24. *Ivanovskii A.L., Medvedeva N.I.* // Mendeleev Commun. – 2001. – **11**, N 1. – P. 10 – 11.
25. *Медведева Н.И., Ивановский А.Л.* // Физика твердого тела. – 2001. – **43**, № 3. – С. 452 – 455.
26. *Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Окатов С.В.* // Неорган. материалы. – 2001. – **37**, № 65. – С. 552 – 559.
27. *Ивановский А.Л., Шейн И.Р., Медведева Н.И.* // Успехи химии. – 2008. – **77**, № 5. – С. 491 – 511.