

УДК 538.9:544.14:544.15

А. Б. Гордиенко, А. С. Поплавной

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФАЗОВЫХ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА ПЛАТИНЫ

В рамках теории функционала плотности выполнены расчеты электронной структуры трех модификаций нитрида платины PtN_n , $n=1,2$. Вычислены равновесные параметры решетки, анализируется электронная структура, влияние эффектов гибридизации атомных состояний и спин-орбитального взаимодействия/

Соединения азота образуют достаточно широкую группу материалов, которые обладают рядом интересных характеристик, важных для технологических приложений, что относится к их высокой прочности, а также оптоэлектронным свойствам. Нитриды переходных металлов, в частности Zr, V, Mo, известны как сверхпроводники и в последнее время наблюдается значительный интерес именно к этим кристаллам, причем в особенности к соединениям платины, которые удалось синтезировать только в 2004 г. PtN образуется при температурах выше 2000°K и давлении порядка 45 ГПа, однако остается стабильным при нормальных условиях [1, 2] и имеет, как показывают рентгеноструктурные исследования, гранецентрированную кубическую решетку. В отношении структуры, которая среди простейших может быть отнесена либо к типу каменной соли (RS), или цинковой обманки (ZB), экспериментальные результаты оставались неоднозначными, и это послужило основой теоретических исследований [2, 3], где были рассмотрены две модификации бинарного нитрида платины и сделан вывод о том, что предпочтительной является ZB-структура. Следует отметить, что в [1] допускалась также возможность существования PtN_2 со структурой флюорита (FL), а в [4] рассмотрена группа нитридов переходных металлов (Ir, Pt, Ag, Au, Ti, Zr, Hf) и показано, что PtN_2 (FL) является стабильным. Здесь же необходимо добавить, что позже авторы [2] отметили, что (ZB) модификация нитрида платины не обязательно является наиболее устойчивой.

Электронная структура нитрида платины вычислена в [2, 3, 4] линейным методом присоединенных плоских волн с включением локализованных функций и полным потенциалом (FP-L/APW+lo), в том числе в релятивистском варианте. При этом в [3] рассматривалась только (ZB) модификация PtN , в [2] расчеты (ZB)- PtN [2] и (FL)- PtN_2 [4] выполнены без учета спин-орбитального взаимодействия, хотя для валентных d -состояний атомов платины этот эффект выражен достаточно сильно; для структуры каменной соли в [2] получены параметры решетки, но электронные свойства не рассматривались.

Таким образом, как в отношении типа структуры PtN_n , так и электронных характеристик остается некоторая неопределенность и поэтому в настоящей работе на основе общего методического подхода рассмотрены три модификации (RS, ZB, FL), получены равновесные параметры решетки, а также рассмотрены особенности электронного строения.

Вычисления выполнены на основе теории функционала плотности [5, 6], в локальном приближении (LDA) для описания эффектов обмена и корреляции [7, 8] и с использованием первопринципных псевдопотенциалов, сохраняющих норму [9]. В скалярных расчетах использовался spd базис аналитических псевдо-атомных орбиталей (ПАО) Слэтеровского типа [10-12], который при включении спин-орбитальных эффектов дополнялся до прямого произведения собственными функциями оператора спина. Для вычисления интегралов с орбитальными функциями использовались плоские волны с энергиями 49.0 Ry и общим числом порядка 1300. Электронная плотность вычислялась методом специальными точек на сетке $4 \times 4 \times 4$ с переменными числами заполнения во всех случаях, включая (FL)- PtN_2 с 20 валентными электронами; дополнительные расчеты на сетке $5 \times 5 \times 5$ существенных изменений результатов не показали.

Таблица 1
Постоянная решетки (а. е.) и энергия связи (эВ)
 PtN_n

	ZB	RS	FL	
a_0	9.077	8.496	9.472	наст. расч.
	9.078	8.538	-	[2]
	-	-	9.195	LDA [3]
E_{coh}	1.510	1.230	2.060	наст. расч.
	4.573	4.352	-	GGA [2]

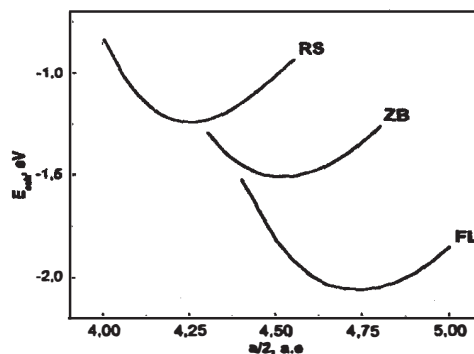


Рис. 1. Энергия связи PtN_n

Оптимальные значения параметров решетки a_0 и соответственно энергии связи, как разности полной энергии кристалла и суммы псевдоатомных, для различных структурных типов нитрида платины получены на основе минимизации полной энергии. Несмотря на то, что результаты расчета при последовательных изменениях параметра решетки не содержали дополнительно к основным вариациям видимых скачков, обусловленных переменным числом плоских волн, величина a_0 определялась после сглаживания с помощью уравнения состояния.

Равновесные значения a_0 и энергия связи для трех модификаций приведены вместе с данными других работ в таблице 1, а также представлены на рис. 1. Результаты для (ZB) и (RS) оказываются в отношении постоянной решетки очень близкими с [2], а также находятся в хорошем согласии с экспериментальной величиной [1]. Постоянная решетки PtN_2 несколько выше полученной в [3], что может объясняться большей жесткостью базиса ПАО

в сравнении с APW+lo, которая проявляется сильнее в расчетах для соединений со значительной долей ковалентности химической связи. Значения энергии связи оказываются меньше полученных в [2], что отражает известное ограничение LDA в сравнении с нелокальными функционалами (GGA), которые использовались в работах [2, 3]. Тем не менее относительная энергия двух структур, составляющая порядка 0.28 и 0.22 эВ, находится в очень хорошем согласии для различных вариантов расчета. Наибольшей энергия связи получается для структуры флюорита, которая на этом уровне приближений должна, таким образом, рассматриваться как наиболее вероятная для основной структуры нитрида платины, что в целом подтверждает предварительные экспериментальные оценки. Метастабильная ZB-структура в свою очередь, занимает промежуточное положение в процессе последовательных фазовых переходов, сопровождаемых сменой атомной координации.

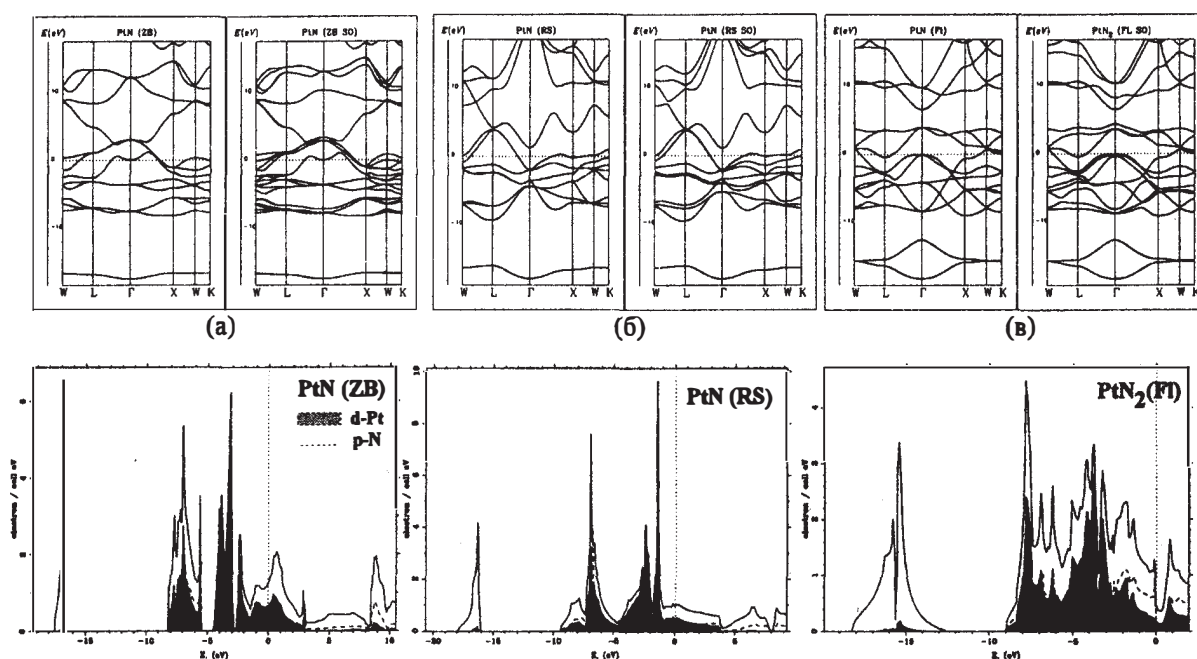


Рис. 2. Зонная структура (без- и с учетом спин-орбитального взаимодействия), полная и проектированная плотность состояний $\text{PtN}_{(n)}$: ZB-(a), RS-(б), (FL)-(в)

На рис. 2 приведены зонные структуры PtN_n , в том числе полученные при учете спин-орбитального взаимодействия. За начало отсчета принята энергия Ферми. Как видно, во всех случаях нитрид платины оказывается металлом, даже в случае PtN_2 , имеющего четное число валентных электронов (20). Такая особенность обусловлена во многом поведением дисперсионных кривых, которые в окрестности уровня Ферми имеют характер

спектра свободных электронов. Тенденция к раскрытию запрещенной зоны наблюдается только для FL-структуры вдоль линии WLГX PtN_2 , при этом уровень Ферми попадает в «провал» плотности состояний, рис. 2. Ширина валентной зоны слабо варьируется и в ряду RS, ZB, FL структур составляет соответственно 17.51, 17.95, 18.243 эВ, что отражает увеличения степени гибридизации валентных sp -состояний азота и d -состояний платины. Более

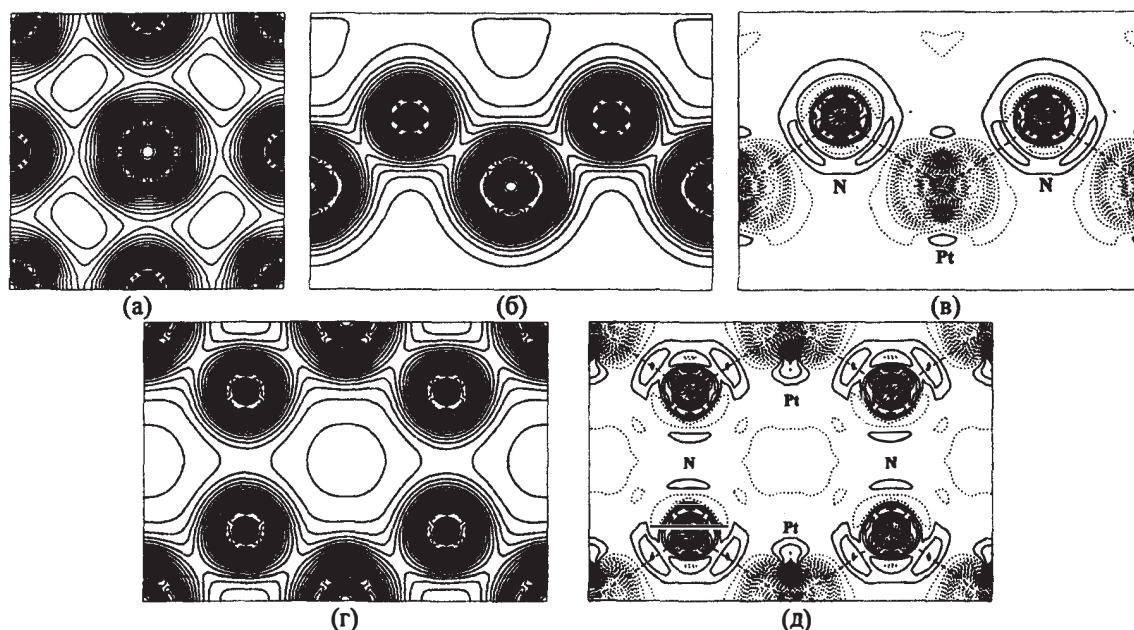


Рис. 3. Полная валентная RS (а), ZB (б), FL (в) и деформационная ZB (г), FL (д) PtN_n

детальная картина состава состояний представлена на графиках проектированной плотности состояний, рис. 2: для всех структур присутствует острый пик (RS, ZB) или более размытая структура на глубине порядка 17.0 эВ, соответствующий зонам, происходящим из s -состояний азота с очень малым вкладом d -Pt. Верхняя часть валентной зоны формируется за счет взаимодействия p -N и d -Pt, интенсивность которого, как уже отмечено, возрастает по ряду (RS, ZB, FL). Отметим, что если для структуры цинковой обманки в верхней валентной зоне можно выделить три отдельные полосы энергий, то для RS, FL структур такой особенности уже не наблюдается и, начиная с энергий порядка -10.0 эВ, разрывов до уровня Ферми нет. Судя по структуре проектированной плотности состояний, во всех случаях центральная часть верхней валентной зоны формируется преимущественно d -состояниями Pt, а вклады азота максимальны в глубине зоны и в окрестности уровня Ферми. Все особенности зонной структуры находятся в очень хорошем согласии с FP-L/APW+lo расчетами [2-4]. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит во всех случаях к усложнению спектра, при этом, например для ZB-структуры, рис.2(а), за счет значительных расщеплений уже практически невозможно выделить изолированные группы зон, как это наблюдается для скалярного варианта вычислений.

По типу химической связи все соединения должны быть отнесены к ионно-ковалентным кристаллам, причем с усилением доли ковалентности по ряду RS-ZB-FL, что объясняется последовательным «уплотнением» структуры. Распределение заряда в плоскости (100) для RS и (110) для ZB и FL модификаций приведено на рис. 3. Для первого случая характерна сферическая форма электронных облаков ионов, которая очень незначительно иска-

жена вдоль линии Pt-N. В остальных случаях искажение более значительное и сопровождается перетеканием заряда на линию Pt-N, что подтверждает заключения о характере связи, сделанные ранее.

Таким образом, расчеты, выполненные для трех структурных типов нитрида платины, позволяют дать детализированное описание электронного строения и сделать более определенные выводы о типе кристаллической структуры.

Литература

- Gregoryanz, E. C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.-K. Mao, R. Hemley, *Nature Materials*, **3**, 294, 2004.
- Sahu, B. R., L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, **71**, 041101(R), 2005.
- Kanoun, M. B., S. Goumri-Said, *Phys. Rev. B*, **72**, 113103, 2005.
- Yu, R., X. F. Zhang, *Phys. Rev. B*, **72**, 054103, 2005.
- Hohenberg, P., Kohn W., *Phys. Rev. B*, **63**, 3, 864, 1964.
- Kohn W., L. J. Sham., *Phys. Rev. B*, **A140**, 4A, 1133, 1965.
- Perdew, J. P., Zunger A., *Phys. Rev. B*, **23**, 10, 5048, 1981.
- Ceperly, A., Alder B., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 7, 566, 1980.
- Bachelet, G. B., D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **26**, 8, 4199, 1982.
- Jansen, R. W., O. F. Sankey, *Phys. Rev. B*, **36**, 6520, 1987.
- Гордиенко, А. Б. *Изв. вузов. Физика* / А. Б. Гордиенко, А. С. Поплавной. – М. 1997. – Вып. 1. – С. 1.
- Gordienko, A. B., A. S. Poplavnoi // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **202**, 941, 1997.