

Электронные свойства перовскита Ti_3AlN

© А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Д.Л. Новиков

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 августа 1996 г.
В окончательной редакции 18 декабря 1996 г.)

Исследования фазовых соотношений в тройных системах $M-Al-N$, где M — переходные d -металлы (ПМ), направлены прежде всего на поиск новых соединений, перспективных в качестве конструкционных керамических материалов [1]. К настоящему времени синтезирована большая группа алюмонитридов ПМ различных составов и структуры. В частности, известны кубические алюмонитриды ПМ VIIIa подгруппы состава M_3AlN_x , имеющие перовскитоподобную структуру с упорядоченной ГЦК-подрешеткой металла [2,3], причем для них возможно значительное отклонение от стехиометрического состава за счет дефицита по азоту.

Исследования систем $M-Al-N$, где $M-3d-5d$ -ПМ IVa–VIIa подгрупп [4–9] свидетельствуют о том, что фазы состава M_3-AlN образуют только металлы IVa подгруппы, причем Zr_3AlN и Hf_3AlN имеют ромбическую структуру типа Re_3B [7]. Лишь в системе $Ti-Al-N$ обнаружена кубическая фаза Ti_3AlN [4], которая сосуществует с Ti_3Al , TiN_y , Ti_2AlN (при 1273 К) и тройной фазой $Ti_3Al_2N_3$ (при 1573 К). Весьма примечательно, что Ti_3AlN имеет пренебрежимо малую область гомогенности.

Указанные особенности перовскитоподобной фазы Ti_3AlN , выделяющие ее из всего известного набора алюмонитридов ПМ, представляют интерес с точки зрения анализа специфики ее электронной структуры (ЭС), который предпринят в настоящей работе.

Расчеты зонной структуры Ti_3AlN проведены самоогласованным линеаризованным полнопотенциальным методом "muffin-tin"-орбиталей (ПП-ЛМТО) [10].

Для определения равновесного значения постоянной решетки (a) Ti_3AlN проводили расчеты, варьируя a в интервале от 3.90 до 4.15 Å. Установлено (рис. 1), что минимуму полной энергии кристалла соответствует значение $a = 4.02$ Å, которое достаточно хорошо совпадает с данными эксперимента [4] ($a \sim 4.06$ Å).

На рис. 2 приводятся полные и локальные плотности состояний (ППС, ЛПС) алюмонитрида.

Поскольку Ti_3AlN содержит в качестве структурных элементов правильные октаэдрические группировки Ti_6N , присутствующие в хорошо исследованном нитриде титана, для выявления специфики ЭС Ti_3AlN весьма полезным будет ее сопоставление с ЭС $TiN_{1.0}$. Как следует из многочисленных расчетов [11], валентная зона TiN содержит подполосу $N2$ -состояний, отделенную запрещенной щелью от подполосы гибридных $N2p-Ti3d$, $4s$ -состояний ($p-d$ -зона). Последняя отделена глубо-

ким минимумом плотности состояний (ПС) от частично заполненной подполосы делокализованных $Ti3d$, $4s$ -состояний.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, для Ti_3AlN энергетическая последовательность парциальных состояний Ti , N в спектре сохраняется. $Al3s$, $3p$ -состояния примешиваются в основном к нижнему и верхнему краю $p-d$ -зоны. Обращает на себя внимание относительно малая энергетическая дисперсия $Al3s$ - и, особенно, $Al3p$ -зон. В результате на профиле ППС данные состояния образуют интенсивные резонансы, что качественно может свидетельствовать о достаточно незначительном участии валентных состояний алюминия в образовании общей системы ковалентных взаимодействий в кристалле и сравнении с $Ti-N$ - и $Ti-Ti$ -связями.

Последний вывод подтверждается видом пространственного распределения электронной плотности (ЭП) в плоскостях (100) и (101), приведенным на рис. 3, где четко прослеживается концентрация ЭП вдоль линий связи $Ti-N$, тогда как вдоль линий связи $Ti-Al$, $N-Al$ значения ЭП весьма малы.

Как следует из величин парциальных зарядов в атомных "muffin-tin"-сферах ($Ti3d^{2.12}$, $Ti4p^{0.35}$, $Ti4s^{0.25}$, $Al3s^{0.80}$, $Al3p^{0.96}$, $Al3d^{0.12}$, $N2s^{1.09}$, $N2p^{2.20}$), основное участие в общем ковалентном связывании будут принимать $Ti3d$ -, $N2p$ -функции; дополнительные вклады возникают за счет примешивания s -, p -функций Al .

Особое внимание обратим на тонкую структуру ПС вблизи уровня Ферми E_F (рис. 2). Верхний край занятой и нижний край свободной подполос определяются рас-

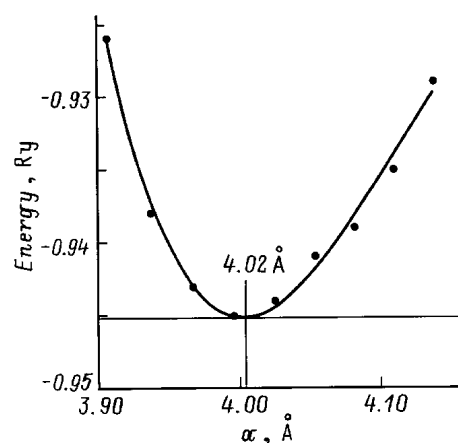


Рис. 1. Зависимость полной энергии от постоянной решетки a для Ti_3AlN .

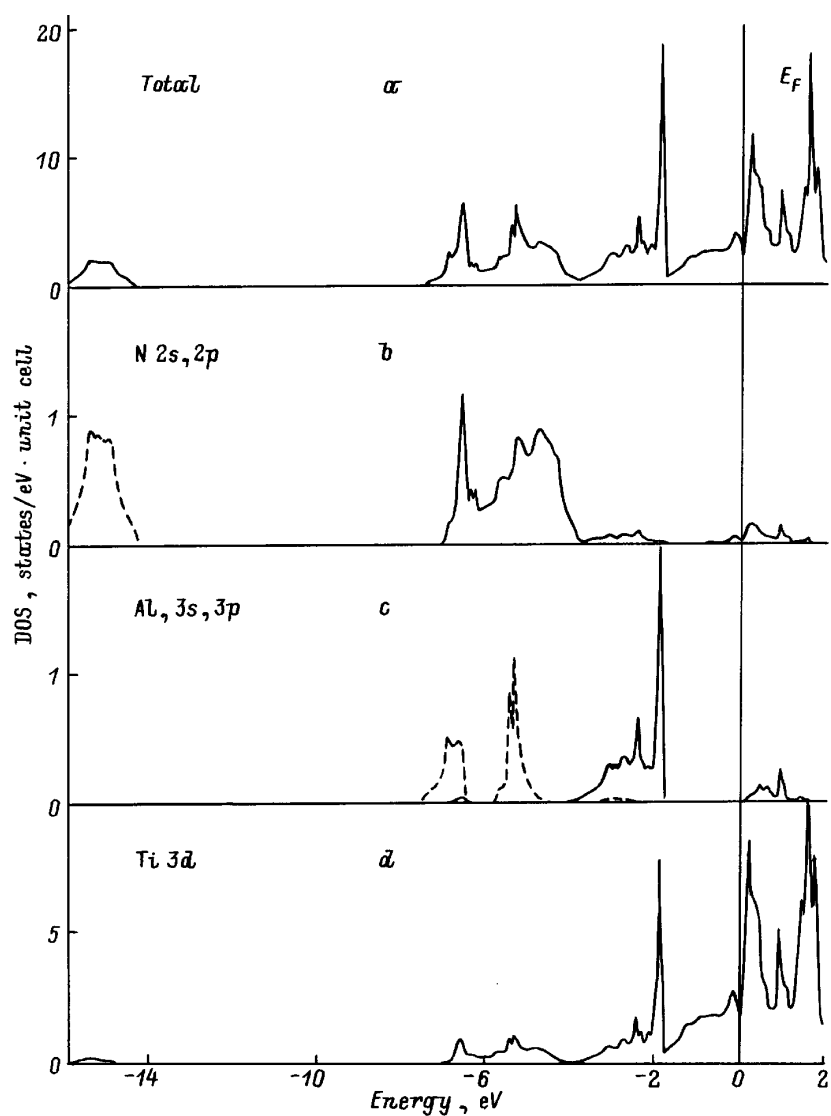


Рис. 2. Полная (а) и локальные (b–d) плотности состояний (DOS) Ti_3AlN . Штриховые линии — $Al3s$ - и $N2s$ -состояния, сплошные — $Ti3d$ -, $Al3p$ - и $N2p$ -состояния.

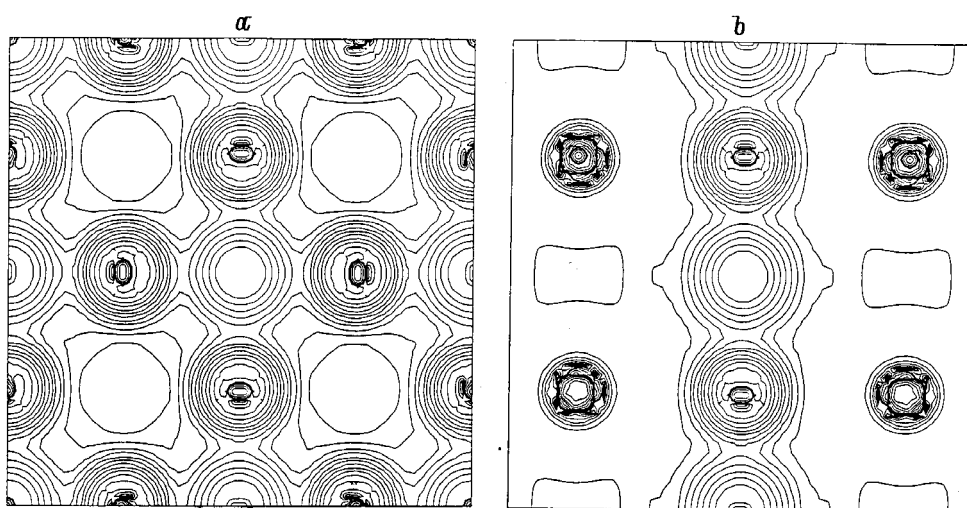


Рис. 3. Распределение полной зарядовой плотности в плоскостях (100) (а) и (101) (b) для Ti_3AlN .

пределением $Ti3d$ -состояний. Уровень Ферми расположен в локальном минимуме ПС. В этом заключается, по нашему мнению, основная особенность ЭС Ti_3AlN , позволяющая качественно объяснить стабильность Ti_3AlN , а также отсутствие области гомогенности для алюминитрида, как и отсутствие кубических перовскитоподобных алюминитридов для $3d-5d$ -металлов $Va-VIIa$ подгрупп. Действительно, при замене Ti на ПМ большей валентности сдвиг E_F в область низких энергий связи должен приводить к резкому увеличению плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, т.е. к дестабилизации структуры. Аналогичный эффект будет возникать при уменьшении электронной концентрации в системе, в частности, при наличии N -вакансий. В этом отношении следует указать на различия ЭС нитридов Ti_3AlN и TiN , среди которых последний обладает протяженной областью гомогенности (TiN_x , где $1.0 \geq x > 0.45$) [1]. Известно [11], что для TiN E_F расположен в области "плато" ЛПС $Ti3d, 4s$ -типа. Отсюда следует, что вариация электронной концентрации в системе в зависимости от соотношения N/Ti не приведет к столь существенным изменениям $N(E_F)$, как для Ti_3AlN .

Что касается отсутствия изоструктурных Ti_3AlN алюминитридов Zr и Hf , то для объяснения этого факта требуется проведение дополнительных расчетов, которые в настоящее время выполняются.

Список литературы

- [1] Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Мир, М. (1971). Т. 1. 472 с.
- [2] Н.Н. Stadelmaier, N.S. Yun. Z. Metallkunde **52**, 7, 477 (1961).
- [3] Н.Н. Stadelmaier, A.C. Fraker. Z. Metallkunde **53**, 1, 48 (1962).
- [4] J.C. Schuster, J. Bauer. J. Sol. Stat. Chem. **53**, 260 (1984).
- [5] J.C. Schuster, J. Bauer, J. Debuigne. J. Nucl. Mater. **116**, 2/3, 131 (1983).
- [6] J.C. Schuster. J. Nucl. Mater. **120**, 2, 133 (1984).
- [7] J.C. Schuster, Z. Kristallogr. **175**, 3/4, 211 (1986).
- [8] J.C. Schuster, H. Nowotny. Z. Metallkunde **76**, 11, 728 (1985).
- [9] J.C. Schuster, H. Nowotny. J. Mater. Sci. **20**, 2787 (1985).
- [10] M. Methfessel. Phys. Rev. **B38**, 8, 1537 (1988).
- [11] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. Электронная структура тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Наука, М. (1990). 202 с.