

03

Структурные, электронные, механические, магнитные свойства и относительная стабильность полиморфных модификаций ReN_2 по данным *ab initio* расчетов

© И.Р. Шейн, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2013 г.)

В рамках *ab initio* расчетов выполнен сравнительный анализ структурных, электронных, механических, магнитных свойств и относительной стабильности четырех возможных полиморфных модификаций динитрида рения, неметаллическая решетка которых включает как одиночные атомы азота, так и димеры N_2 . Обнаружено, что недавно синтезированный гексагональный полиморф ReN_2 (структурный тип $2H\text{-MoS}_2$) является слабым d^0 -магнетиком, где формирование магнитного состояния происходит за счет спинового расщепления N $2p$ -состояний.

Работа выполнена при поддержке Президиума УрО РАН (проект № 12-T-3-1003).

1. Введение

Карбиды и нитриды переходных $3d$ – $5d$ -металлов III–VI подгрупп давно привлекают внимание как материалы с уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как высокая радиационная, химическая стойкость, интересные электрофизические, магнитные, каталитические и термомеханические характеристики и ряд других [1–4].

В то же время карбиды и нитриды тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов VII–VIII подгрупп стали объектами детальных исследований сравнительно недавно, когда начиная с пионерской работы 2004 г. по синтезу образцов нитридов платины PtN_x [6] с помощью техники высоких давлений и температур, пленочных технологий и некоторых других методов был получен ряд новых карбидов и нитридов тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов (M): PtN, PtN₂, IrN₂, OsN₂, RuN_x, PdN₂, PtC [7–11].

Одной из наиболее интересных особенностей этих материалов является очень широкая область их стехиометрии, когда отношение $M/(\text{C,N})$ может варьироваться от $M_3(\text{C,N})$ до $M(\text{C,N})_3$. При этом, например, для нитридов неметаллическая подрешетка может как включать единичные атомы азота, так и состоять из димеров N_2 типа азогруппы $-\text{N}=\text{N}-$. В зависимости от стехиометрии комплекс свойств этих материалов существенно меняется (см. обзор [12]).

В этом отношении большой интерес представляет система Re-N , для которой синтезирован ряд богатых по металлу субнитридов рения (Re_3N и Re_2N) [13] и исследованы некоторые их физические свойства [14–18]. В ряде теоретических работ выполнен прогноз структурных, электронных и механических свойств моонитрида ReN [14,19,20] и высших нитридов рения ReN_2 [21–26] и ReN_4 [27]. При этом предполагалось, что ReN_2 может иметь кубический, гексагональный, тетрагональный или орторомбический структурный тип [21–25].

Недавно авторы [28] сообщили о синтезе динитрида рения ReN_2 (по реакции химического обмена между ReCl_5 и Li_3N , протекающей при давлении $P \sim 7.7$ GPa). Согласно [28], структура ReN_2 — гексагональная (типа MoS_2) и отличается от всех ранее предсказанных [21–25] структурных типов.

В настоящей работе представлены результаты *ab initio* расчетов структурных, электронных, механических, магнитных свойств новой фазы ReN_2 (тип MoS_2), которые сопоставлены с таковыми для трех других возможных полиморфов динитрида рения.

2. Модели и метод расчета

Фрагменты кристаллических структур рассмотренных полиморфов ReN_2 (I–IV) представлены на рис. 1.

Полиморф ReN_2 (I) имеет гексагональную структуру типа $2H\text{-MoS}_2$ [28] и образован блоками $\{\text{N-Re-N}\}$, которые состоят из гексагональной атомной сетки Re, заключенной между плоскими сетками атомов азота. В структуре ReN_2 (I) укладка блоков $\{\text{N-Re-N}\}$ вдоль оси c имеет тип $\dots ABABA\dots$. Полиморф ReN_2 (II) со структурным типом $2H\text{-NbSe}_2$ также образован блоками $\{\text{N-Re-N}\}$, которые сдвинуты друг относительно друга (по сравнению с ReN_2 (I)) так, что атомы Re из соседних блоков расположены друг над другом (рис. 1). Укладка блоков для ReN_2 (II) вдоль оси c имеет тип $\dots ACABCB\dots$. Подчеркнем, что в структуре обоих полиморфов ReN_2 (I,II) ближайшее окружение каждого атома азота составляют три атома рения, в то время как атомы Re имеют тригонально-призматическую конфигурацию $[\text{ReN}_6]$.

Принципиальным отличием двух других полиморфов ReN_2 (III,IV) является присутствие в их структуре азогрупп $-\text{N}=\text{N}-$. Структуру гексагонального полиморфа ReN_2 (III) можно описать как слои димеров N_2 , поме-

Таблица 1. Оптимизированные параметры решетки (в Å), атомные координаты, полная энергия E_{tot} (в eV/cell) и плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (в $(\text{eV} \cdot \text{form.unit})^{-1}$) для полиморфных модификаций ReN_2 в сравнении с экспериментом

Параметр	$\text{ReN}_2(\text{I})$	$\text{ReN}_2(\text{II})$	$\text{ReN}_2(\text{III})$	$\text{ReN}_2(\text{IV})$
Пространственная группа	$\text{MoS}_2 (P6_3/mmc)$	$\text{NbSe}_2(P6_3/mmc)$	$P\bar{6}m2$	$Cmcm$
Симметрия	Гексагональная	Гексагональная	Гексагональная	Ромбическая
a	2.8607 (2.806*)	2.8554	2.9197	4.9503
b	—	—	—	2.8583
c	9.6009 (10.747*)	9.0327	7.7952	7.9744
Координаты атомов	Re(1/3;2/3;1/4) N(1/3;2/3;0.62618)	Re(0;0;1/4) N(1/3;2/3;0.11624)	Re(1/3;2/3;2/3) N(0;0;0.08620)	Re(0;0;0) N(0;2/3;0.1661)
$-E_{tot}$	54.8201	55.0335	55.8338	56.3546
$N(E_F)$	2.447	1.353	2.316	1.078

* Эксперимент [28].

щенные между атомными сетками рения, чередующимися вдоль оси c по типу ...ABAACA.... При этом димеры N_2 из соседних слоев расположены друг над другом. Как и для полиморфов I и II, координационными полиэдрами $[\text{ReN}_6]$, составляющими кристаллическую структуру полиморфа III, являются тригональные призмы. Наоборот, в структуре ромбического полиморфа $\text{ReN}_2(\text{IV})$ друг над другом расположены атомы Re (рис. 1), поэтому данная структура характеризуется октаэдрическим окружением атомов рения. Пространственные группы полиморфов $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$ приведены в табл. 1.

Расчеты указанных структур проведены методом проекционных присоединенных волн (projector augmented-

wave, PAW) по программе Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [29–31] с обобщенной градиентной аппроксимацией (generalized gradient approximation, GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [32]. Для расчета структурных релаксаций использован градиентный квази-ньютонский метод с условием сходимости по силам $\leq 0.01 \text{ eV/\AA}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные параметры и относительная стабильность полиморфов $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$. Оптимизированные атомные координаты и параметры решеток $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$ суммированы в табл. 1. Для $\text{ReN}_2(\text{I})$ расчетные данные с учетом известного факта занижения параметра c для слоистых систем методами функционала электронной плотности находятся в разумном согласии с экспериментом [28].

Для анализа относительной энергетической стабильности полиморфов $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$ воспользуемся величинами их полных энергий E_{tot} , полученными для оптимизированных структур. Видно, что, согласно этому индикатору, стабильность полиморфов должна возрастать в ряду $\text{ReN}_2(\text{I}) \rightarrow \text{ReN}_2(\text{II}) \rightarrow \text{ReN}_2(\text{III}) \rightarrow \text{ReN}_2(\text{IV})$ (табл. 1).

С другой стороны, при обсуждении устойчивости кристаллических структур широко используется так называемый критерий механической стабильности (известный также как критерий Борна), использующий коэффициенты упругости C_{ij} (см. обзор [33]).

В рамках этого подхода критерием стабильности является выполнение следующих соотношений:

— для гексагональных кристаллов (в нашем случае $\text{ReN}_2(\text{I–III})$) $C_{11} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $C_{44} > 0$ и $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$;

— для кристаллов ромбической симметрии ($\text{ReN}_2(\text{IV})$) $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$, $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$, $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$ [33,34].

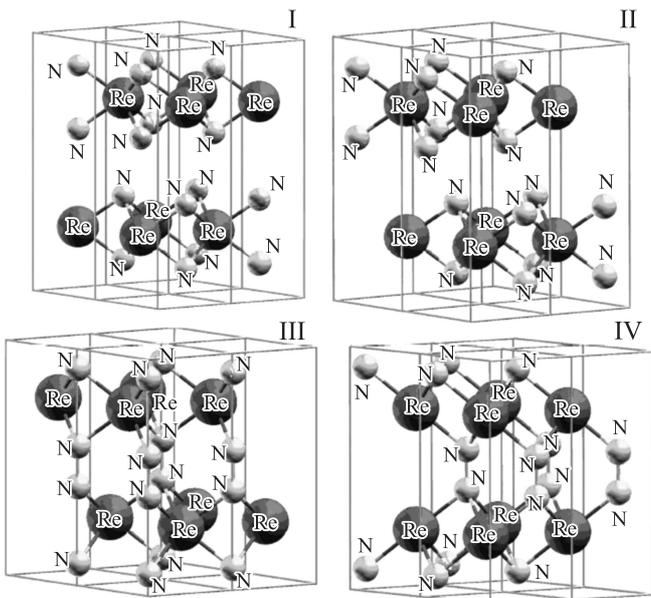


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур рассмотренных полиморфов $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$. Полиморфы $\text{ReN}_2(\text{I})$ и $\text{ReN}_2(\text{II})$ образованы атомными слоями рения и азота; структура полиморфов $\text{ReN}_2(\text{III})$ и $\text{ReN}_2(\text{IV})$ включает димеры N_2 .

Таблица 2. Независимые коэффициенты упругости C_{ij} (в GPa) для механически стабильных полиморфных модификаций ReN_2

Параметр	$\text{ReN}_2(\text{I})$	$\text{ReN}_2(\text{II})$
C_{11}	569.8	627.9
C_{12}	226.9	209.1
C_{13}	53.2	49.6
C_{33}	172.9	267.7
C_{44}	11.1	115.4

Таблица 3. Модули всестороннего сжатия B (в GPa), сдвига G (в GPa), Юнга Y (в GPa), сжимаемость β (в GPa^{-1}) и отношение Пуассона ν для механически стабильных полиморфных модификаций ReN_2

Параметр*	$\text{ReN}_2(\text{I})$	$\text{ReN}_2(\text{II})$
B_V	219.9	237.8
B_R	37.4	116.4
B	128.7	177.1
C_V	104.0	169.1
C_R	21.8	133.9
G	62.6	151.5
Y	162.2	353.7
β	0.00777	0.005647
ν	0.2898	0.1671

* Модули сжатия и сдвига (B, G)_V, (B, G)_R, B, G — расчеты в приближениях Войгта, Реусса и Войгта–Реусса–Хилла соответственно.

Расчеты независимых коэффициентов упругости C_{ij} (табл. 2) показывают, что полиморфы $\text{ReN}_2(\text{I})$, $\text{ReN}_2(\text{II})$ являются механически стабильными системами. Полиморф $\text{ReN}_2(\text{III})$ находится на границе механической устойчивости ($(C_{11} - C_{12}) \leq 0$), тогда как полиморф $\text{ReN}_2(\text{IV})$, для которого некоторые коэффициенты $C_{ij} < 0$, будет механически неустойчивым.

Таким образом, расчеты указывают на то, что присутствие в структуре ReN_2 димеров N_2 способствует росту энергетической стабильности соответствующих полиморфов, но приводит к их механической неустойчивости.

3.2. Механические параметры. Рассчитанные величины C_{ij} позволяют оценить основные параметры упругости моделируемых механически стабильных фаз ReN_2 (I,II): модулей всестороннего сжатия (B), сдвига (G), Юнга (Y), сжимаемость (β) и отношение Пуассона (ν) — по известным выражениям (см., например, [33,35]). Эти величины представлены в табл. 3 и приводят к следующим выводам:

- 1) для обоих полиморфов $B > G$, т.е. параметром, лимитирующим их механическую устойчивость, является модуль сдвига G ;
- 2) согласно индикатору Пуга (отношение G/B [36]), если $G/B < 0.57$, материал является пластичным, и, наоборот, при $G/B > 0.57$ материал является хрупким. Согласно расчетам, для $\text{ReN}_2(\text{I})$ $G/B = 0.49$, для $\text{ReN}_2(\text{II})$

$G/B = 0.86$. Таким образом, $\text{ReN}_2(\text{I})$ будет вести себя как пластичный материал, а $\text{ReN}_2(\text{II})$ является хрупким.

Как известно, упругая анизотропия кристаллов отражает различный характер межатомных связей в разных кристаллографических направлениях и коррелирует с возможностью образования микротрещин в материалах. Для численной оценки этого параметра мы воспользовались так называемым универсальным индексом упругой анизотропии [37], определяемым как $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$, при этом для упругоизотропных кристаллов $A^U = 0$; отклонения A^U от нуля определяют степень упругой анизотропии. В нашем случае расчеты показывают, что $A^U(\text{ReN}_2(\text{I})) = 23.7 > A^U(\text{ReN}_2(\text{II})) = 2.4$, т.е. полиморф $\text{ReN}_2(\text{I})$ обладает существенно большей упругой анизотропией, чем $\text{ReN}_2(\text{II})$.

Одним из важнейших параметров механического поведения материалов является их микротвердость. Хотя микротвердость (которую измеряют при вдавливании индентора в материал) является сложным макроскопическим параметром, который описывает пластическую деформацию образца, и зависит от конкретных характеристик образца, таких как размеры и морфология зерна, концентрация и типы примесей и дефектов, а также от числа циклов нагружения, температуры и ряда других факторов [38], в последние годы предложен ряд эмпирических коррелятивных зависимостей микротвердости (по Виккерсу, H_V) от таких параметров упругости, как модули сжатия, сдвига, Юнга, и ряда других [39]. В настоящей работе мы воспользуемся простой корреляцией $H_V = 0.0608Y$ [40], в рамках которой получаем $H_V(\text{ReN}_2(\text{I})) = 9.9 \text{ GPa} < H_V(\text{ReN}_2(\text{II})) = 21.5 \text{ GPa}$.

3.3. Электронная структура и магнитные свойства. На рис. 2 приведены полные плотности состояний полиморфов $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$, полученные в рамках немагнитных расчетов. Можно видеть, что основное различие электронных полиморфов $\text{ReN}_2(\text{I,II})$ и $\text{ReN}_2(\text{III,IV})$ заключается в существенном (на 4.5–5.0 eV) уширении валентной зоны последних за счет значительного расщепления связывающих и антисвязывающих состояний димеров N_2 . Вместе с тем все полиморфы имеют ненулевую плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$) и будут проявлять металлоподобные свойства.

В результате для этих фаз не исключена возможность возникновения магнитного состояния. Для выяснения возможных эффектов намагничивания проведены расчеты $\text{ReN}_2(\text{I–IV})$ в спин-поляризованном варианте — в предположении ферромагнитного типа упорядочения спинов. Получено, что основным состоянием полиморфов $\text{ReN}_2(\text{II,III,IV})$ является немагнитное.

Наоборот, для полиморфа $\text{ReN}_2(\text{I})$ более энергетически выгодным оказывается магнитное решение: разность полных энергий для ферромагнитного и немагнитного состояний составляет около -0.02 eV на формульную единицу. Наиболее примечательным является тот факт, что максимальное спиновое расщепление испытывают

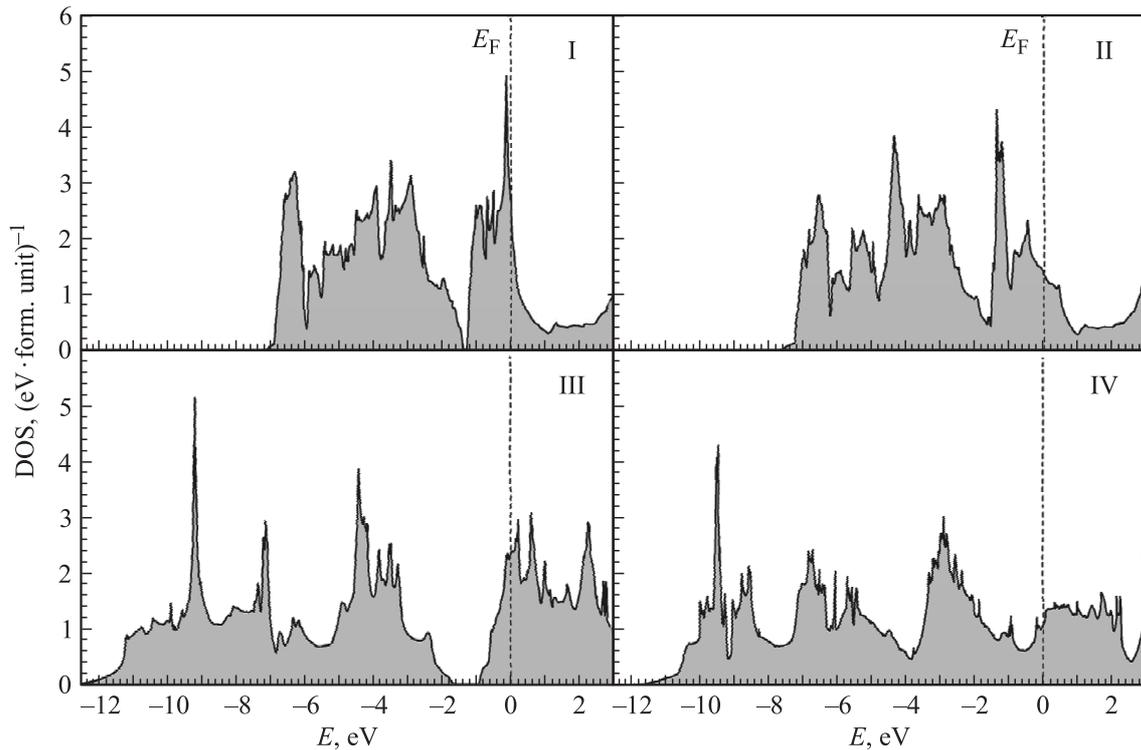


Рис. 2. Полные плотности состояний полиморфов ReN_2 (I–IV). Немагнитный расчет.

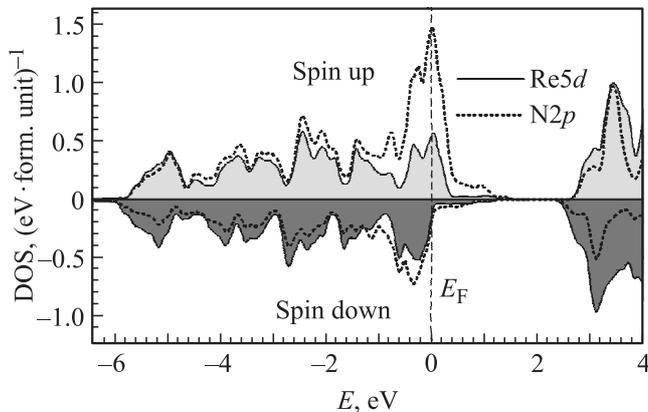


Рис. 3. Спиновые плотности состояний полиморфа ReN_2 (I).

$\text{N } 2p$ -состояния (рис 3), в результате на атомах азота образуются локальные магнитные моменты $\sim 0.4 \mu_B$, тогда как на атомах рения магнитные моменты на порядок меньше. Таким образом, ReN_2 (I) относится к семейству так называемых d^0 -магнетиков, где магнитные эффекты формируются без участия d^n -орбиталей [41,42].

4. Заключение

С использованием *ab initio* расчетов выполнен сравнительный анализ структурных, электронных, механических, магнитных свойств и относительной стабильности

четырёх возможных полиморфных модификаций динитрида рения, неметаллическая решетка которых включает как одиночные атомы азота, так и димеры N_2 .

Установлено, что присутствие в структуре ReN_2 димеров N_2 способствует росту энергетической стабильности соответствующих полиморфов, но приводит к их механической неустойчивости. Среди механически устойчивых полиморфов ReN_2 (I) является пластичным материалом с высокой упругой анизотропией и малой микротвердостью. Наоборот, ReN_2 (II) будет вести себя как хрупкий материал и иметь повышенную микротвердость.

Все рассмотренные полиморфы имеют ненулевую плотность состояний на уровне Ферми и будут проявлять металлоподобные свойства.

Расчеты предсказывают, что ReN_2 (I) является слабым d^0 -магнетиком (с магнитными моментами на атомах азота $\leq 0.4 \mu_B$), где формирование магнитного состояния происходит за счет спинового расщепления $\text{N } 2p$ -состояний. Насколько известно авторам, ReN_2 (I) является первым d^0 -магнетиком среди всех бездефектных нитридов переходных металлов.

Список литературы

- [1] Х.Дж. Гольдшмидт. Фазы внедрения. Мир, М. (1971). 424 с.
- [2] Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов. Мир, М. (1974). 296 с.

- [3] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Наука, М. (1990). 220 с.
- [4] The physics and chemistry of carbides, nitrides and borides. NATO ASI Ser. E. V. 185/Ed. R. Freer. Kluwer, Dordrecht (1990). 733 p.
- [5] The chemistry of transition metal carbides and nitrides / Ed. S.T. Oyama. Blacklie Academic & Professional, London (1996). 533 p.
- [6] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.K. Mao, R.L. Hemley. *Nature Mater.* **3**, 294 (2004).
- [7] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi. *Solid State Commun.* **133**, 55 (2005).
- [8] J.C. Crowhurst, A.F. Goncharov, B. Sadigh, C.L. Evans, P.G. Morrall, J.L. Ferreira, A.J. Nelson. *Science* **311**, 1275 (2006).
- [9] A.F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R.J. Hemley, H.K. Mao. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 155 501 (2006).
- [10] M.G. Moreno-Armenta, J. Diaz, A. Martinez-Ruiz, G. Soto. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1989 (2007).
- [11] J.C. Crowhurst, A.F. Goncharov, B. Sadigh, J.M. Zaug, D. Aberg, Y. Meng, V.B. Prakapenka. *J. Mater. Res.* **23**, 1 (2008).
- [12] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **78**, 328 (2009).
- [13] A. Friedrich, B. Winkler, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, E.A. Juarez-Arellano, V. Milman, K. Refson, M. Kunz, K. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 085 504 (2010).
- [14] V.V. Bannikov, I.R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3624 (2009).
- [15] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B* **248**, 1369 (2011).
- [16] X.F. Hao, Y.H. Xu, Z.P. Li, L. Wang, F.M. Gao, D.B. Xiao. *Phys. Status Solidi B* **248**, 2107 (2011).
- [17] Y.C. Liang, X. Yuan, W.Q. Zhang. *J. Appl. Phys.* **109**, 053 501 (2011).
- [18] А.Л. Ивановский. *Сверхтвердые материалы* **2**, 3 (2012).
- [19] Y.L. Li, Z. Zeng. *Solid State Commun.* **149**, 1591 (2009).
- [20] A.T.A. Meenaatci, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. *Physica B* **406**, 3303 (2011).
- [21] E. Zhao, Z. Wu. *Comput. Mater. Sci.* **44**, 531 (2008).
- [22] Y. Li, Z. Zeng. *Chem. Phys. Lett.* **474**, 93 (2009).
- [23] J. Zhou, Z. Sun, R. Ahuja. *J. Alloys Comp.* **472**, 425 (2009).
- [24] X.P. Du, Y.X. Wang, V.C. Lo. *Phys. Lett. A* **374**, 2569 (2010).
- [25] G. Soto. *Comput. Mater. Sci.* **61**, 1 (2012).
- [26] Y. Wang, T. Yao, J.L. Yao, J. Zhang, H. Gou. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 183 (2013).
- [27] S. Aydin, O.Y. Ciftci, A. Tatar. *J. Mater. Res.* **27**, 1705 (2012).
- [28] F.Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 251 910 (2012).
- [29] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [30] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [31] G. Kresse, J. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [32] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [33] A.L. Ivanovskii. *Progr. Mater. Sci.* **57**, 184 (2012).
- [34] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng. *Phys. Rev. B* **76**, 054 115 (2007).
- [35] И.Р. Шейн, В.С. Кийко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **49**, 1015 (2007).
- [36] S.F. Pugh. *Phil. Mag.* **45**, 823 (1953).
- [37] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewshi. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055 504 (2008).
- [38] J.J. Gilman. *Chemistry and physics of mechanical hardness. Wiley Ser. on Proc. of engineering materials.* John Wiley & Sons, Hoboken, N.J. (2009). 185 p.
- [39] A.L. Ivanovskii. *Int. J. Refract. Metals Hard. Mater.* **36**, 179 (2013).
- [40] X. Jiang, J. Zhao, A. Wu, Y. Bai, X.J. Jiang. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 315 503 (2010).
- [41] J.M.D. Coey. *Solid State Sci.* **7**, 660 (2005).
- [42] А.Л. Ивановский. *УФН* **177**, 1083 (2007).