

Структура и свойства малых кластеров нитридов переходных 3d-элементов

А. В. Попов

Popov.Barnaul@mail.ru

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

Представлены результаты теоретического исследования физико-химических свойств равновесных структур малых кластеров нитридов переходных 3d-элементов. Расчеты выполнены неограниченным по спину методом Хартри-Фока. Обсуждаются свойства наиболее стабильных структур, т. е. обладающих наименьшими значениями полных энергий из всех полученных.

Ключевые слова: электронная структура, малые кластеры

Structure and properties of small clusters of transition 3d-element nitrides

A. V. Popov

Polzunov Altai State Technical University, 46 Lenin av., 656038, Barnaul, Russia

The results of calculations of the parameters of the equilibrium structures of small clusters of transition 3d-element nitrides are presented. The calculations are performed by the spin-unrestricted Hartree-Fock method. The properties of the most stable structures, *i.e.*, those with the lowest total energies among all those obtained, are discussed.

Keywords: electronic structure, small clusters of nitrides

1. Введение

Несмотря на то, что материалы на основе нитридов переходных металлов достаточно хорошо изучены и широко применяются в науке и производстве, научно-практический интерес к ним не угасает. Этот интерес вызван многообразием типов химических связей, позволяющим варьировать в широком диапазоне физико-химические и механические свойства материала. Так, нитриды переходных металлов с дефицитом азота в большинстве случаев обладают полупроводниковыми свойствами и представляют собой соединения со смешанным ионно-ковалентно-металлическим типом связи. Нитриды переходных металлов с избытком азота в большинстве случаев обладают металлическими свойствами [1].

Более того, в последнее десятилетие все чаще используются материалы, содержащие наноразмерные частицы металлов и полупроводников, в том числе нитридов, оксидов, сульфидов, фторидов и др. Возрос интерес к нанокompозитным пленкам, полученным на основе нитридов переходных металлов. Как правило, наноструктурные

пленки образуются путем осаждения газометаллических плазменных потоков при определенных концентрациях реагентов в оптимально выбранных условиях как формирования так и осаждения потока кластерных частиц [2,3]. Формирование кластеров в виде пучков удобно как при генерации, так и для их применения [4]. Удобство обеспечивается высокой скоростью генерации и доставки кластеров в место, где они используются. Высокие скорости здесь очень важны, поскольку кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов является сложной и неравновесной. Следовательно, выходные параметры кластерных пучков сильно зависят от протекающих процессов при генерации и доставке, и могут быть существенно улучшены при изменении методики и даже самого режима кластерной генерации.

В работе [5] описана современная установка лазерного испарения металлов для матричного синтеза. Получены и исследованы ИК-спектры продуктов реакции газа с атомами переходных металлов, изолированных в аргоновых матрицах. Отмечено, что далеко не все полосы ИК-спектров удается идентифицировать по отношению к продуктам реакции, данные по которым практически

отсутствуют в литературе. А ведь методика лазерного испарения атомов с поверхности выгодно отличается от других методик тем, что не требует охлаждения и экранирования испаряемого образца. Кроме того, при помощи одного лазера можно с одинаковой эффективностью испарять как легколетучие, так и труднолетучие материалы для последующего формирования кластеров в потоке атомов буферного газа.

В отличие от массивных нитридов переходных 3d-металлов, свойства которых исследованы достаточно хорошо, свойства наночастиц соответствующих нитридов остаются практически не изученными. И даже, несмотря на все возрастающее число экспериментальных и теоретических работ по наноразмерным объектам, механизм электронных взаимодействий в наночастицах и природа свойств электронов в них еще далеки от полного понимания.

Кластеры по своим физико-химическим свойствам занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и конденсированным веществом, с другой. Эволюция кластеров ведет к об-

разованию либо газовой фазы, либо конденсированной фазы, проходя ряд метастабильных возбуждений. Поэтому исследование промежуточных состояний имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Тем не менее, в научной литературе имеются лишь разрозненные данные по отдельным нитридам переходных металлов. В настоящей работе восполнен пробел в данных по физико-химическим свойствам малых кластеров нитридов переходных 3d-элементов, что явилось продолжением серии работ по фторидам [6], хлоридам [7] и оксидам [8] переходных 3d-элементов.

Тестовые расчеты выполнялись при помощи компьютерных программ собственного изготовления, коммерческих программ и программ, находящихся в свободном доступе [9—11]. Сопоставление результатов расчетов, выполненных в разных приближениях при использовании различных базисов, с обнаруженными нами экспериментальными данными позволили сделать вывод о том, что для расчета энергетической структуры электронов и физико-химических свойств малых кластеров нитридов 3d-переходных элементов оптимальнее всего

Таблица 1. Энергетические характеристики нитридов и динитридов 3d-переходных металлов
Table 1. Energy characteristics of 3d transition metal nitrides and dinitrides

Nitride	E_{tot} , Ry	R , Å	ω , cm^{-1}	I, rel.	E , Ry	ΔE , Ry	ω , D
ScN	-1627.95	1.76	675.70	158.54	0.38	0.52	8.226
TiN	-1805.30	2.07	529.97	1045.40	0.49	0.50	3.557
VN	-1994.07	1.51	1263.77	144.59	0.20	0.58	7.835
CrN	-2194.89	1.84	505.47	62.74	0.31	0.62	2.474
MnN	-2407.63	1.91	656.28	958.52	0.48	0.57	4.524
FeN	-2632.89	1.95	749.01	597.59	0.25	0.57	3.660
CoN	-2870.86	1.94	469.23	81.99	0.18	0.67	4.718
NiN	-3121.94	1.92	537.15	11.25	0.50	0.61	2.049
CuN	-3385.88	1.81	612.32	42.80	0.26	0.66	5.469
ZnN	-3663.51	1.93	429.63	59.32	0.05	0.62	4.057
ScN ₂	-1736.84	2.12 3.74	556.28 104.81	174.10 57.40	0.62	0.56	5.965
TiN ₂	-1913.71	2.06 3.87	388.36 331.29	153.10 508.94	0.25	0.60	4.536
VN ₂	-2103.10	2.03 3.61	555.10 121.13	77.01 48.91	0.73	0.63	5.773
CrN ₂	-2303.56	2.02 4.05	637.82 506.81	149.05 72.48	0.54	0.79	0.294
MnN ₂	-2516.71	1.93 3.86	114.21 41.63	585.61 256.60	0.86	0.50	0.024
FeN ₂	-2741.56	1.97 3.94	509.46 333.58	133.23 66.86	0.42	0.62	0.002
CoN ₂	-2980.00	2.02 1.15	2173.23 478.04	114.75 82.34	0.78	0.64	2.410
NiN ₂	-3230.39	1.91 3.83	529.27 951.11	144.30 19.90	0.45	0.72	0.529
CuN ₂	-3494.73	1.93 3.87	397.41 362.62	120.13 16.21	0.62	0.68	5.896
ZnN ₂	-3772.50	1.93 3.86	651.17 128.27	97.45 33.98	0.31	0.36	0.819

использовать неограниченный по спину метод Хартри-Фока (НХФ). Решения неограниченных по спину уравнений Хартри-Фока не являются собственными функциями квадрата оператора спина. Несмотря на этот недостаток именно НХФ на практике используется чаще, чем ограниченный по спину метод Хартри-Фока (ОХФ). Это связано не только с тем, что именно НХФ проще реализовать, но и с тем, что этот метод обладает наибольшей вариационной свободой, а значит, дает решения энергетически более стабильные, нежели в ОХФ. Другое преимущество НХФ состоит в том, что он позволяет получить решения с локально отрицательной спиновой плотностью, т. е. описать антиферромагнитное состояние.

2. Результаты расчета и обсуждение

В качестве базиса для решения неограниченных по спину уравнений Хартри-Фока мы использовали орбитали, построенные на функциях гауссова типа. Для опи-

сания азота выбрали 11 функций s-типа, 15 функций p-типа и 5 функций d-типа. Для 3d-переходных элементов — 22 функции s-типа, 48 функций p-типа и 20 функции d-типа. Конкретные вычисления показали, что увеличение длины базиса не меняет точности результатов, приведенных ниже в табл.1 и табл.2.

В табл.1 приведены результаты расчета энергетических характеристик нитридов и динитридов 3d-переходных элементов, определяемых их электронной структурой в равновесном состоянии при оптимизации геометрии кластера таким образом, чтобы величины полных энергий E_{tot} были минимальны. Изображения геометрических структур не приводятся потому, что они могут быть легко получены по значениям R — расстояниям между атомами, приведенными в третьей колонке табл.1. Заметим, что в некоторых трехатомных кластерах атомы не лежат на одной прямой. Для идентификации кластеров полезно знать значения частот нормальных мод ω и соответствующие этим частотам значения интенсивностей колебаний I . В пятой колонке табл.1.

Таблица 2. Энергетические характеристики четырехатомных нитридов 3d-переходных металлов (Примечание: R_a – равновесное расстояние между 3d-переходным металлом и азота в ангстремах, R_b – равновесное расстояние между атомами азота в ангстремах)

Table 2. Energy characteristics of tetraatomic 3d transition metal nitrides (Note: R_a – the equilibrium distance between the 3d transition metal and nitrogen atoms in angstroms, R_b – the equilibrium distance between nitrogen atoms in angstroms)

Nitride	E_{tot} , Ry	R_a , Å	R_b , Å	ω , cm^{-1}	I , rel.	E , Ry	ΔE , Ry	ω , D
ScN ₃	-1845.23	2.08	3.61	97.00	145.83	0.53	0.77	0.233
		2.08	3.61	624.24	217.06			
		2.08	3.61	646.61	206.01			
TiN ₃	-2022.78	2.02	3.52	160.50	134.45	0.83	0.76	0.097
		2.02	3.52	359.86	240.93			
		2.02	3.52	605.05	1067.06			
VN ₃	-2211.68	1.93	3.22	255.03	66.53	0.82	0.77	2.983
		1.93	3.22	744.14	82.42			
		1.91	3.38	812.74	126.16			
CrN ₃	-2412.43	1.86	3.06	214.11	231.87	0.87	0.75	4.196
		1.86	3.06	617.54	142.29			
		1.87	3.10	607.85	134.47			
MnN ₃	-2624.75	1.80	3.59	129.25	258.16	0.41	0.83	1.295
		1.87	2.92	741.71	433.65			
		1.87	2.92	1036.99	835.47			
FeN ₃	-2836.99	2.91	1.94	103.26	85.58	0.58	0.65	0.303
		2.91	1.94	268.66	83.21			
		3.87	2.31	720.88	114.72			
CoN ₃	-3087.84	1.92	3.10	291.10	74.15	0.13	0.77	0.593
		1.92	3.10	169.01	55.91			
		2.35	3.84	262.20	52.21			
NiN ₃	-3339.43	1.97	3.67	117.47	70.41	1.01	0.74	0.575
		1.93	3.31	614.64	43.54			
		2.86	3.90	227.26	39.04			
CuN ₃	-3602.95	1.90	3.15	169.66	79.62	0.35	0.74	0.372
		1.90	3.15	659.87	69.37			
		2.48	3.80	112.09	43.80			
ZnN ₃	-3881.03	1.93	3.69	82.93	54.65	0.59	0.82	0.366
		1.93	3.69	183.82	11.43			
		3.13	3.85	563.44	20.70			

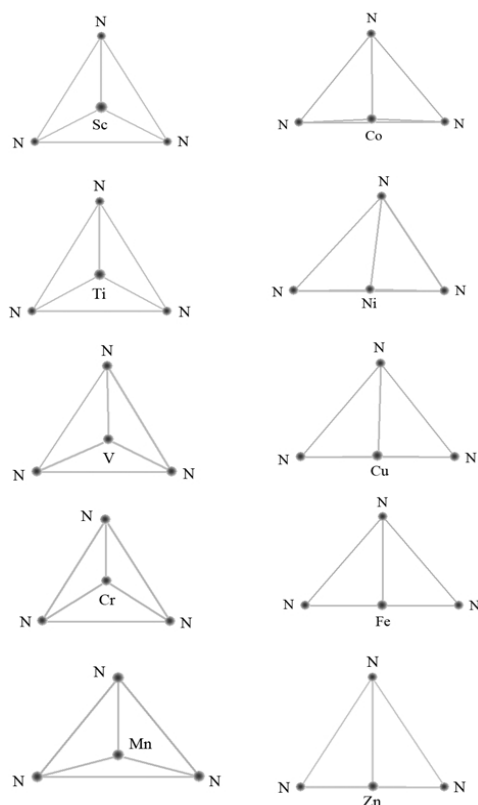


Рис. 1. Геометрическая структура четырехатомных нитридов 3d-переходных металлов.

Fig. 1. Geometry of tetraatomic 3d transition metal nitrides.

приведены значения частот наиболее интенсивных нормальных мод. Параметры вращательных движений кластеров не приводятся здесь лишь по той причине, что они являются низкоэнергетическими и менее интенсивными. В шестой колонке табл.1. приведены значения энергий полной диссоциации кластеров E в Ридбергах, одной из важнейших характеристик химической активности. Обращают на себя внимание нитриды цинка, обладающие наименьшими значениями энергии диссоциации из всех нитридов 3d-элементов переходного ряда. Для оценки величины минимальной энергии возбуждения кластера в оптическом диапазоне частот полезно знать ΔE — значение энергетической щели между состояниями низшим свободным и наивысшим занятым. Обращает на себя внимание цинк, значение энергетической щели которого с присоединением еще одного атома азота уменьшилось почти в два раза. В последней колонке табл.1 приведены значения дипольного момента μ , характеризующего электрические свойства кластера. Напомним, что изменение этой величины во времени приводит к дипольному излучению электромагнитных волн. Магнитный момент оказался с высокой точностью равным нулю для кластеров с четным числом электронов и равным одному магнетону Бора для кластеров с нечетным числом электронов.

В табл.2 приведены результаты расчета энергетических характеристик четырехатомных кластеров нитридов 3d-переходных элементов, значения параметров та-

кого же типа, что и в табл.1. Самосогласованные расчеты электронной структуры выполнены также при оптимизации геометрии кластера. Следует отметить, что для четырехатомных кластеров появляется существенно больше метастабильных состояний, близких по энергии, нежели для трехатомных кластеров. Самые стабильные структуры, т.е. обладающие наименьшими значениями полной энергий E_{tot} из всех полученных нами, представлены на рис.1. Именно такие структуры, вероятнее всего, образуются в кластерных пучках.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты расчета энергетических характеристик малых кластеров нитридов переходных 3d-элементов. Полная энергия, равновесные расстояния, частоты нормальных мод и соответствующие им интенсивности колебаний, дипольные моменты, значения энергетических щелей между низшим свободным и высшим занятым состояниями могут быть использованы в качестве справочных данных. Обнаружено, что чем больше атомов содержит кластер, тем большим числом метастабильных состояний он обладает. Приведены наиболее стабильные структуры нитридов переходных 3d-элементов.

Литература / References

1. G. V. Samsonov. Nitridy. K. Naukova dumka. (1969) 380p. (in Russian) [Г.В. Самсонов. Нитриды. К. Наукова думка. (1969) 380 с.]
2. S.Z. Li, Q.F. Fang et al. Composites Science and Technology. **65** (5), 735—740 (2005).
3. U. V. Kunchenko et al. Voprosi atomnoi nauki i tehniki. **2**, 203—214 (2007) (in Russian) [Ю.В. Кунченко и др. Вопросы атомной науки и техники. **2**, 203—214 (2007).]
4. B. M. Smirnov. Physics-Uspekhi. **46** (6), 589—628 (2003). DOI: 10.1070/PU2003v046n06ABEH001381
5. A. S. Vnukov, D. I. Davlyatshin, and S. B. Osin, Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya. **44** (3), 172—174 (2003) (in Russian) [Вестник Московского Университета. Химия. **44** (3), 172—174 (2003).]
6. A. V. Popov. Russian Journal of Physical Chemistry. **79** (5), 732—735 (2005).
7. A. V. Popov. Russian Journal of Inorganic Chemistry. **53** (12), 1920—1924 (2008). DOI 10.1134/S0036023608120139
8. A. V. Popov. Semiconductors. **45** (3), 333—337 (2011). DOI 10.1134/S1063782611030171
9. A. V. Popov. Physics of the Solid State. **50** (4), 795—800 (2008). DOI 10.1134/S106378340804032X
10. Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch et al.: Gaussian, Inc. Pittsburgh PA (2003).
11. M. W. Schmidt et al. Journal of Computational Chemistry. **14** (11), 1347—1363 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112