

03,05,08

Электронное строение и магнитные свойства легированного состава $Al_{1-x}Ti_xN$ ($x = 0.03, 0.25$) на основе кубического нитрида алюминия по данным *ab initio* моделирования

© В.В. Банников¹, А.Р. Бекетов², М.В. Баранов², А.А. Елагин², В.С. Кудякова², Р.А. Шишкин²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2015 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2015 г.)

На основании результатов *ab initio* зонных расчетов предпринято исследование фазовой устойчивости, электронного строения и магнитных свойств составов $Al_{1-x}Ti_xN$ на основе метастабильной модификации нитрида алюминия со структурой каменной соли при малых ($x = 0.03$) и больших ($x = 0.25$) концентрациях титана в системе. Показано, что при малых x частичное замещение характеризуется положительным значением энтальпии, однако с увеличением концентрации титана оно меняет знак. Согласно результатам расчета зонной структуры, легированные составы обладают электронной проводимостью, при этом для $x = 0.03$ примесные атомы титана обладают локальными магнитными моментами ($\sim 0.6 \mu_B$), а электронный спектр характеризуется 100% спиновой поляризацией прифермиевских состояний. Рассмотрены также некоторые особенности химической связи в кубических фазах $Al_{1-x}Ti_xN$.

Работа поддержана федеральной целевой программой „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ по направлению „Индустрия наносистем“, согл. № 14.575.21.0006, идентификатор проекта RFMEFI57514X0006.

1. Введение

Нитрид алюминия обладает уникальным сочетанием физических характеристик, имеющих важное значение для практических приложений: широкой запрещенной щелью (ЗЩ) (до 6.2 eV), высоким удельным электрическим сопротивлением ($\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$), высокой теплопроводностью (до 320 W/(m·K) для монокристалла и 180–220 W/(m·K) для спеченного порошка), высокой твердостью (12 GPa по Виккерсу) [1], химической стойкостью в объемном состоянии, не токсичен. Благодаря перечисленным свойствам нитрид алюминия представляется весьма перспективным материалом для применения во многих отраслях промышленности: для производства микромодулей, интегральных схем, активных элементов светодиодной техники, теплопроводящих композиционных материалов (в качестве наполнителя), в металлургии (футеровочный материал электролизных ванн, резервуаров, тиглей для получения расплавленного алюминия, олова, галлия, стекла и т.д.), в атомной промышленности (благодаря высокой коррозионной стойкости к расплавленным солевым средам покрытия из AlN могут применяться для функциональных и конструктивных элементов атомных реакторов), в космическом приборостроении (корпуса и подложки мощных монолитных интегральных схем усилителей мощности, теплопроводящих изоляторов нагревателей активных термостатов приборных узлов, подложек термоэлектри-

ческих преобразователей на основе элементов Пельтье в системе охлаждения до температуры 160 K) [1–3].

Известно несколько кристаллических модификаций нитрида алюминия [4]: наиболее устойчивая (и хорошо изученная) обладает гексагональной решеткой типа вюрцита (w -AlN), а известные метастабильные фазы — кубической структурой типа сфалерита (s -AlN) и каменной соли (r -AlN). Особый интерес представляет метастабильная модификация r -AlN, поскольку обладает более высокой теплопроводностью (250–600 W/(m·K) для спеченного порошка) по сравнению с w -AlN (вследствие более высокой симметрии кристаллической решетки и, следовательно, меньшего фононного рассеяния [5,6]), а также повышенным электрическим сопротивлением ($\sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) и механической прочностью [7], характеризуясь при этом широкой ЗЩ (экспериментально определенное минимальное значение ее ширины, соответствующее непрямоугольному переходу, для тонких пленок составляет по одним данным 3.83 eV [6], по другим — 4.81 eV [8]).

К настоящему времени выполнено достаточное количество работ, посвященных теоретическому моделированию зонной структуры, упругих, электронных, оптических и термодинамических свойств кубических фаз AlN в объемном состоянии (см., например, [8–23]), в частности, было показано, что 1) обе кубические модификации s -AlN и r -AlN являются механически устойчивыми, 2) кубическая r -AlN модификация стабилизируется от-

носителем w -AlN при внешнем давлении, превышающем ~ 13 GPa, 3) согласно результатам моделирования фазовой P - T -диаграммы для AlN, минимальное давление, стабилизирующее r -AlN фазу, понижается с ростом температуры, 4) в отличие от w -AlN, являющегося прямозонным полупроводником, для s -AlN и r -AlN минимальное значение ЗЩ соответствует непрямоуго Γ - X электронному переходу, составляя 3.2–3.4 и 4.0–4.5 eV соответственно. Следует, однако, отметить, что в работах по синтезу и исследованию физических характеристик метастабильных кубических фаз AlN (см., например, [4–6,8,14,24–32]), как правило, исследуются свойства тонких пленок, покрытий, наночастиц или же порошкового материала, и остается открытым вопрос, возможен ли их синтез также в виде объемных образцов, безусловно интересных для практических приложений. В качестве одного из подходов к получению r -AlN фазы был предложен [14,33–34] спиноподобный изоструктурный распад метастабильных твердых растворов состава $Ti_{1-x}Al_xN$ (например, $Ti_{0.6}Al_{0.4}N$) на кубические нитриды алюминия и титана, при этом авторами работ предполагалось, что образующиеся в результате распада бинарные фазы являются беспримесными и стехиометрическими. В то же время при определенных условиях (например, при избытке титана в системе) представляется вполне вероятным образование также легированного кубического нитрида алюминия r -Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N (при малых $x \sim 0.01$ – 0.05), поскольку атомные радиусы Al и Ti достаточно близки ($R_{Al} = 1.43$ Å, $R_{Ti} = 1.46$ Å), и можно ожидать, что частичное замещение титаном алюминия в решетке r -AlN, при небольших концентрациях сопровождающееся лишь локальными искажениями кристаллической структуры, может осуществляться с небольшими затратами энергии. При этом электронные, транспортные, магнитные, термодинамические и другие свойства слаболегированных титаном фаз на основе r -AlN могут заметно отличаться от свойств как беспримесного нитрида алюминия, так и твердых растворов $Ti_{1-x}Al_xN$ при значительных x (~ 0.25 – 0.75), на исследовании которых в большинстве известных авторам работ и делался акцент. На наш взгляд, прогноз физических свойств примесных составов r -Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N при малых x , а также оценка их фазовой устойчивости представляются полезным шагом в развитии теоретической базы для эффективного синтеза и технологических приложений кубической модификации нитрида алюминия.

В настоящей работе по результатам *ab initio* зонных расчетов выполнено сравнительное исследование фазовой стабильности, а также электронного строения и магнитных свойств легированного состава r -Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N для двух характерных случаев — малых ($x = 0.03$) и больших ($x = 0.25$) концентраций примеси титана. Первый случай моделирует формирование одиночных примесных центров Ti в кубическом нитриде алюминия, сопровождающееся локальной перестройкой кристаллического окружения, второй — образование упорядоченного твердого раствора, в котором атомы Al и

Ti находятся в эквивалентных позициях исходной гцк-решетки нитрида, и межатомные расстояния Al–N и Ti–N равны.

2. Модели и методика расчета

Исследуемая кубическая модификация нитрида алюминия r -AlN обладает структурой каменной соли с величиной постоянной решетки, варьирующейся для тонких пленок в диапазоне от 4.06 до 4.045 Å [4,9,32,34] в зависимости от условий синтеза. Легированная фаза r -Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N при $x = 0.03$ моделировалась расширенной $2 \times 2 \times 2$ суперячейкой Al $_{31}$ TiN $_{32}$ (центральный атом алюминия замещен атомом титана), соответствующей номинальному составу Al $_{0.97}$ Ti $_{0.03}$ N, а при $x = 0.25$ — ячейкой Al $_3$ TiN $_4$, получающейся из обычной ячейки r -AlN заменой атомов алюминия в вершинах куба атомами титана и соответствующей номинальному составу Al $_{0.75}$ Ti $_{0.25}$ N (рис. 1). Обе выбранные ячейки обладают симметрией простой кубической решетки, пространственная группа Pm-3m.

Расчет энергий и зонной структуры всех рассматриваемых соединений был выполнен полно-потенциальным методом присоединенных плоских волн FP-LAPW (спин-поляризованный вариант) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [35], реализованном в программном пакете WIEN2k [36]. Радиусы атомных muffin-tin (MT) сфер для всех фаз были выбраны следующими: 1.8 bohr для Al, Ti и 1.5 bohr для N. Базисный набор плоских волн был ограничен значением K_{max} , определяемым как $R_{MT} \times K_{max} = 7.0$, где R_{MT} — минимальный из выбранных атомных MT радиусов, значение $E_{cut-off}$ энергии, отделяющей основные электронные состояния от валентных, было выбрано равным — 6.0 Ry, значение энергии линейаризации для d -состояний атомов титана устанавливалось равным $E_{l=2}(Ti) = 0.50$ Ry. Ин-

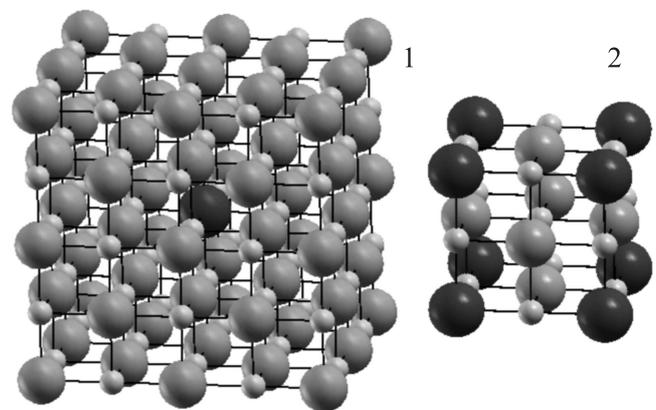


Рис. 1. Кубическая ячейка, моделирующая легированную r -Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N фазу при: 1 — $x = 0.03$ (Al $_{31}$ TiN $_{32}$); 2 — $x = 0.25$ (Al $_3$ TiN $_4$). Крупные шары — атомы металла (темные — Ti, светлые — Al), малые — атомы азота.

тегирование по зоне Бриллюэна выполнялось методом тетраэдров [37] с использованием сетки $10 \times 10 \times 10$ k -точек. Критерий сходимости самосогласованных расчетов составлял 0.01 mRy для полной энергии, 0.001 e для электронного заряда и 1 mRy/bohr — для сил, действующих на атомные остовы.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Фазовая стабильность. На первом этапе работы были оптимизированы значения структурных параметров и рассчитаны энергии равновесного состояния нитридов r -AlN и TiN со структурой каменной соли, а также металлических алюминия и титана (в наиболее устойчивых модификациях, ГЦК и ГПУ соответственно). Полученные результаты представлены в таблице и находятся в удовлетворительном соответствии с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Интересно отметить, что значение постоянной решетки 4.071 Å для r -AlN в объемном состоянии оказывается очень близким экспериментально определенному значению 4.08 Å для пленок нитрида алюминия в эпитаксиальных слоистых структурах r -AlN/TiN [4], данное обстоятельство позволяет надеяться, что физические свойства (электронные, транспортные, механические и др.) объемной фазы и выращенных на TiN-подложках тонких пленок кубического нитрида алюминия также окажутся в значительной степени схожими. Согласно полученным данным, энтальпия $\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$ формальной реакции полного замещения алюминия титаном r -AlN + Ti \rightarrow TiN + Al при $P = 0$ и $T = 0$ K отрицательна и составляет примерно -1.233 eV/form.unit, указывая таким образом на предпочтительность замены Ti \rightarrow Al в кубической структуре нитрида. В то же время при частичном замещении образование изолированных примесных центров Ti в r -AlN может сопровождаться затратами энергии, связанными с локальными искажениями кристаллической структуры, поскольку равновесные расстояния Al-N и Ti-N в кубических нитридах несколько различаются (2.035 и 2.124 Å соответственно).

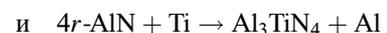
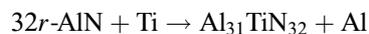
С целью исследовать фазовую стабильность системы r - $Al_{1-x}Ti_xN$ при различных концентрациях примеси мы выполнили структурную оптимизацию соединения формального состава $Al_{31}TiN_{32}$, моделирующего одиночные примесные центры Ti в решетке r -AlN, а также соединения Al_3TiN_4 , моделирующего твердый раствор при $x = 0.25$ (рис. 1). В первом случае предполагалось, что период решетки соединения $Al_{31}TiN_{32}$ равен удвоенному его значению для r -AlN, а изменение кристаллической структуры определяется лишь релаксацией атомов из ближайших к примеси координационных сфер (КС). Данное упрощение представляется оправданным, поскольку согласно результатам оптимизации, смещение шести ближайших к примеси Ti атомов азота из исходных позиций (первая КС) составляет ~ 0.06 Å, в то время как смещение к новому равновесному положению

Тип кристаллической структуры, оптимизированные значения постоянных решетки (a, c , в Å), число формульных единиц на одну элементарную ячейку (Z), а также энергия основного состояния (E , в Ry) в расчете на одну формульную единицу рассматриваемых фаз по данным *ab initio* расчетов

Соединение	Структура	a, c	Z	E
Ti	ГПУ ($P6_3/mmc$)	2.978 4.678	2	-1707.618454
Al	ГЦК (Fm-3m)	4.032 —	1	-485.641256
TiN	ГЦК (Fm-3m)	4.248 (4, 256 ^a)	1	-1817.410499
r -AlN	ГЦК (Fm-3m)	4.235; 4.250 ^b 4.071 (4.070 ^a ; 4.001 ^c ; 3.982 ^d ; 4.068 ^e); —	1	-595.342673
$Al_{31}TiN_{32}$	ПК (Pm-3m)	8.142 —	1	-20272.900327
Al_3TiN_4	ПК (Pm-3m)	4.136 —	1	-3603.350149

Примечание. По данным работ: ^a — [8], ^b — [38], ^c — [9], ^d — [17], ^e — [19] (см. также [20–22] и приводимые в указанных работах ссылки).

12 ближайших атомов Al (вторая КС) уже имеет величину на порядок меньшую, смещения же атомов из более удаленных КС представляются несущественными. Во втором случае мы считали, что все атомы в ячейке Al_3TiN_4 находятся в фиксированных кристаллографических позициях (одинаковые межатомные расстояния Al–N и Ti–N), и оптимизация сводилась к определению равновесного значения постоянной решетки, составившего 4.136 Å. Рассчитанные энергии оптимизированных структур $Al_{31}TiN_{32}$ и Al_3TiN_4 приведены в таблице, исходя из полученных результатов нетрудно оценить энтальпию ΔH формальных реакций частичного замещения



(также при $P = 0$ и $T = 0$ K), которая составляет примерно +0.577 и -0.031 eV соответственно (или +0.018 и -0.008 eV в расчете на одну формульную единицу составов $Al_{0.97}Ti_{0.03}N$ и $Al_{0.75}Ti_{0.25}N$ соответственно).

Таким образом, хотя энтальпия образования легированной r - $Al_{0.97}Ti_{0.03}N$ фазы положительна, ее абсолютная величина сравнительно невелика ($\sim 5\%$ от энергии перехода AlN из вюрцитоподобной фазы в r -AlN фазу, которая, согласно оценкам, выполненным в [9,10], составляет ~ 0.32 – 0.34 eV/form.unit). Поэтому можно ожидать, что при достаточно высоких температурах энтропийный вклад в изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ переключает обозначенную величину

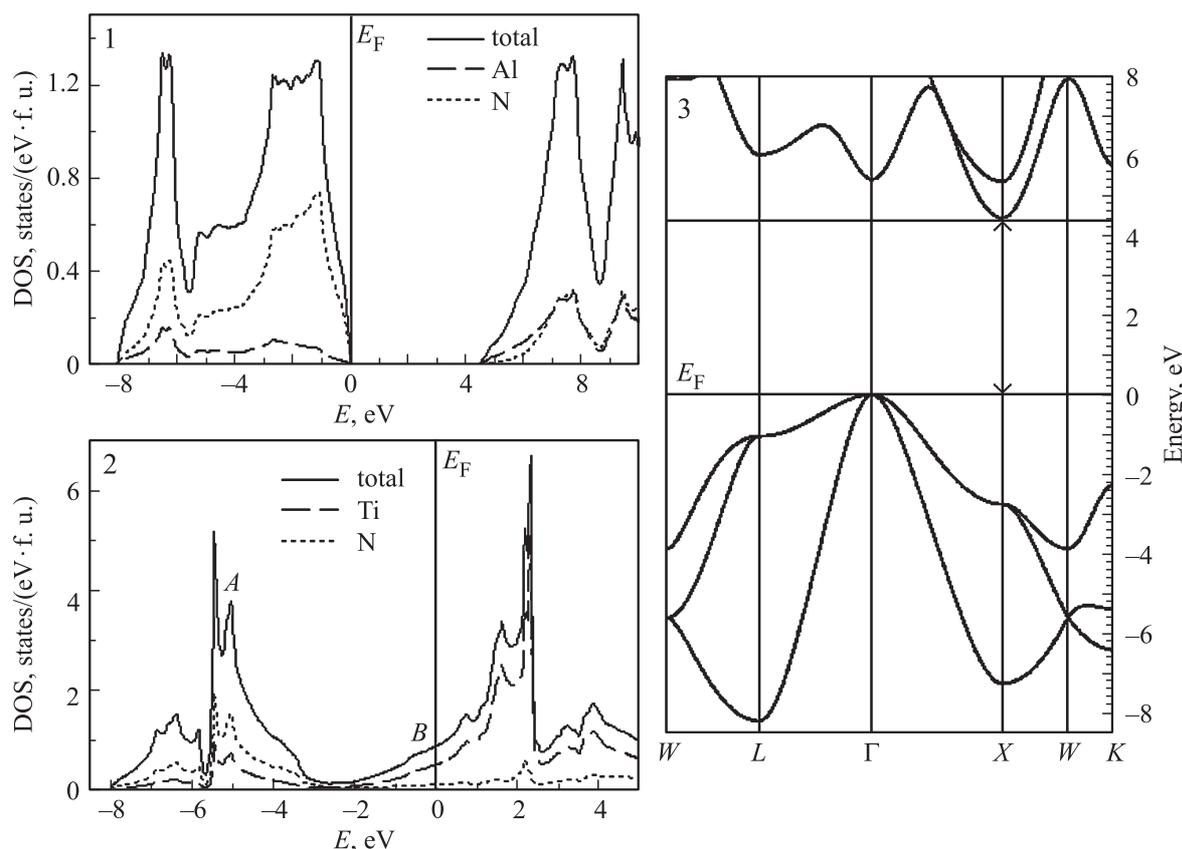


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний кубических нитридов: 1 — r -AlN, 2 — TiN (см. текст), а также 3 — структура энергетических зон $E(k)$ для r -AlN. Положение уровня Ферми (E_F) во всех случаях выбирается за ноль.

ΔH , приводя к значению $\Delta G < 0$. Следовательно образование слабодопированных титаном r -Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N-фаз, содержащих одиночные примесные центры, представляется вполне вероятным. Интересно отметить, что энтальпия образования r -Al $_{0.75}$ Ti $_{0.25}$ N фазы имеет отрицательное значение, указывающее на возможность протекания реакции частичного замещения Ti \rightarrow Al в r -AlN с образованием упорядоченного твердого раствора даже при $T = 0$ К, в то же время ее абсолютное значение невелико, и можно ожидать, что направление данной реакции, так же как и в предыдущем случае, будет существенно зависеть от условий ее протекания. Несколько меньшую величину ΔH для r -Al $_{0.75}$ Ti $_{0.25}$ N фазы по сравнению с r -Al $_{0.97}$ Ti $_{0.03}$ N, по-видимому, можно объяснить образованием в кристалле дополнительных ковалентных Ti–N-связей (см. ниже), стабилизирующих систему. В то же время, как отмечается в работе [34], твердые растворы Ti $_{1-x}$ Al $_x$ N метастабильны относительно изоструктурного распада на кубические нитриды TiN и AlN, поскольку рассчитанные значения энтальпии изоструктурного смешивания во всем диапазоне концентраций x положительны и достигают максимума при $x \sim 0.7$. Поэтому энтальпия формальной реакции распада фазы r -Al $_{0.97}$ Ti $_{0.03}$ N на r -AlN и TiN тем более будет положительной, однако в связи с искажением

кристаллической структуры этой фазы, обусловленной релаксацией атомов ближайшего окружения примесных центров, такой распад уже не является изоструктурным и может самопроизвольно не протекать по кинетическим причинам (например, вследствие высокой энергии переходного состояния системы). Однако этот вопрос далеко выходит за рамки настоящей работы, поэтому ограничимся лишь замечанием общего характера, что образование метастабильной r -Al $_{0.97}$ Ti $_{0.03}$ N-фазы (например, в смеси металлического титана и r -AlN), характеризуется не слишком большой величиной энтальпии и при разумных температурах представляется вполне вероятным, наряду с твердыми растворами Al $_{1-x}$ Ti $_x$ N при $x \geq 0.25$.

3.2. Электронное строение и магнитные свойства. К настоящему времени известно достаточно много работ, посвященных теоретическому исследованию зонной структуры как TiN, так и r -AlN (бездефектных кубических кристаллов), поэтому обсудим ее особенности лишь кратко. На рис. 2. представлены полные и парциальные плотности электронных состояний (DOS) упомянутых нитридов, а также структура энергетических зон $E(k)$ нитрида r -AlN, рассчитанные для их равновесной кристаллической структуры и находящиеся в разумном соответствии с результатами, представленными в работах [38–39] (для TiN) и [10,18–23,33–34]

(для $r-AlN$). Видно, что $r-AlN$ является широкозонным полупроводником, потолку валентной полосы соответствует Γ -точка, а дну зоны проводимости — X -точка зоны Бриллюэна. Минимальная ширина ЗЩ соответствует непрямоу $\Gamma-X$ -оптическому переходу и составляет, согласно расчетам, ~ 4.35 eV, что удовлетворительно согласуется с результатами работ [18–23], в которых приводятся значения из диапазона 4.0–4.5 eV. Для прямого $\Gamma-\Gamma$ перехода расчетное значение ширины щели составляет ~ 5.38 eV. Как известно, одним из недостатков методов расчета зонной структуры, основанных на DFT, является систематическая недооценка ширины ЗЩ материала по сравнению с экспериментальным значением [40], в то же время авторам известны лишь две работы, посвященные экспериментальному определению ЗЩ в $r-AlN$, в которых приводятся значения 3.83 eV [6] и 4.81 eV [8], сравнительно неплохо согласующиеся с расчетными данными. Следует, однако, помнить, что расчетные оценки выполнялись для объемного состояния, тогда как авторы [6,8] имели дело с тонкими пленками $r-AlN$, а ширина ЗЩ для этих двух форм материала может существенно отличаться (к примеру, экспериментальное значение ЗЩ для объемных монокристаллов $MgO \sim 7.77$ eV [41], в то время как для тонких пленок оно может составлять ~ 2.5 eV [42]). Как видно из рис. 2, валентная полоса $r-AlN$ составлена преимущественно $N-2p$ -состояниями с относительно небольшим (особенно вблизи ее потолка) вкладом состояний алюминия, в то время как в формировании дна зоны проводимости роли этих состояний оказываются сравнимыми. Что касается нитрида титана, то его электронный спектр состоит из двух основных полос: 1) полосы А, расположенной $\sim (3-8)$ eV ниже уровня Ферми (E_F) и составленной гибридами $N-2p$ - и $Ti-3d$ -состояниями (рис. 2), ответственными за формирование ковалентной составляющей химических связей $Ti-N$; 2) полосы В, прифермиевская область которой составлена почти исключительно $Ti-3d$ состояниями (с расчетной плотностью на E_F : $N(E_F) = 0.86$ states/(eV · form.unit)), ответственными за металлическую проводимость TiN . Спиновая поляризация электронных состояний „спин вверх“ и „спин вниз“ для обоих нитридов пренебрежимо мала, и их основное состояние является немагнитным.

Совершенно иная ситуация имеет место для примесной фазы $r-Al_{0.97}Ti_{0.03}N$. Как видно из рис. 3, на котором представлены распределения DOS, рассчитанные для оптимизированной структуры формального состава $Al_{31}TiN_{32}$, внедрение в структуру $r-AlN$ атомов титана приводит к появлению в электронном спектре примесной $Ti-3d$ -зоны, претерпевающей в кубическом кристалле орбитальное расщепление на t_{2g} - и e_g -компоненты, при этом t_{2g} -зона оказывается лежащей в запрещенной щели исходной матрицы и частично заполнена, а e_g -зона сливается с дном ее зоны проводимости, оставаясь вакантной. В свою очередь, примесные $Ti-t_{2g}$ - и $Ti-e_g$ -зоны претерпевают спонтанную спиновую поляризацию, обусловленную внутриатомным обменом

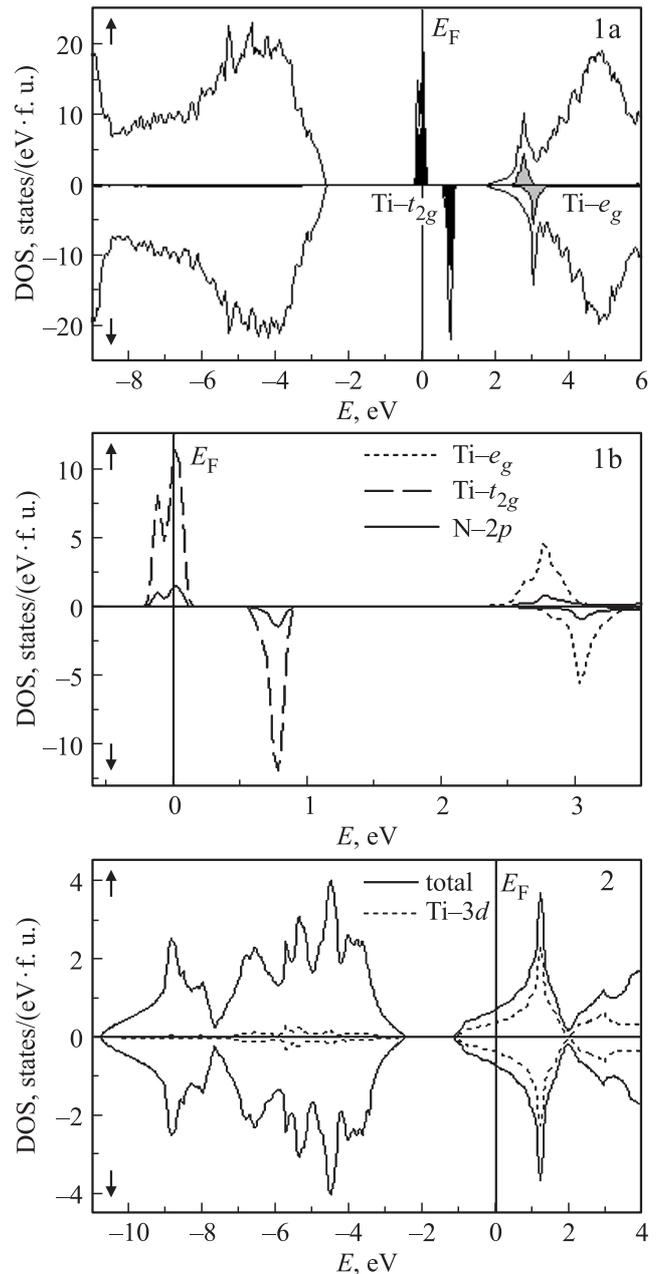


Рис. 3. Плотности электронных состояний примесных систем: 1 — $Al_{31}TiN_{32}$ ($r-Al_{0.97}Ti_{0.03}N$), 1a — обзорный спектр, 1b — примесные $Ti(3d)-t_{2g}$ - и $Ti(3d)-e_g$ -состояния в запрещенной щели исходной матрицы ($r-AlN$); 2 — Al_3TiN_4 ($r-Al_{0.75}Ti_{0.25}N$).

в частично заполненной $Ti-3d$ -оболочке, расщепляясь на спиновые компоненты $Ti-t_{2g\uparrow,\downarrow}$ и $Ti-e_{g\uparrow,\downarrow}$, соответственно, в результате $Ti-t_{2g\uparrow}$ -зона пересекает E_F и оказывается частично заполненной, а $Ti-t_{2g\downarrow}$ -зона — вакантна (рис. 3, 1b). При этом имеет место формирование локальных магнитных моментов $\sim 0.63 \mu_B$ на примесных атомах титана (значения рассчитаны в пределах соответствующих МТ сфер), магнитные моменты остальных атомов не превышают по модулю $\sim 10^{-3} \mu_B$,

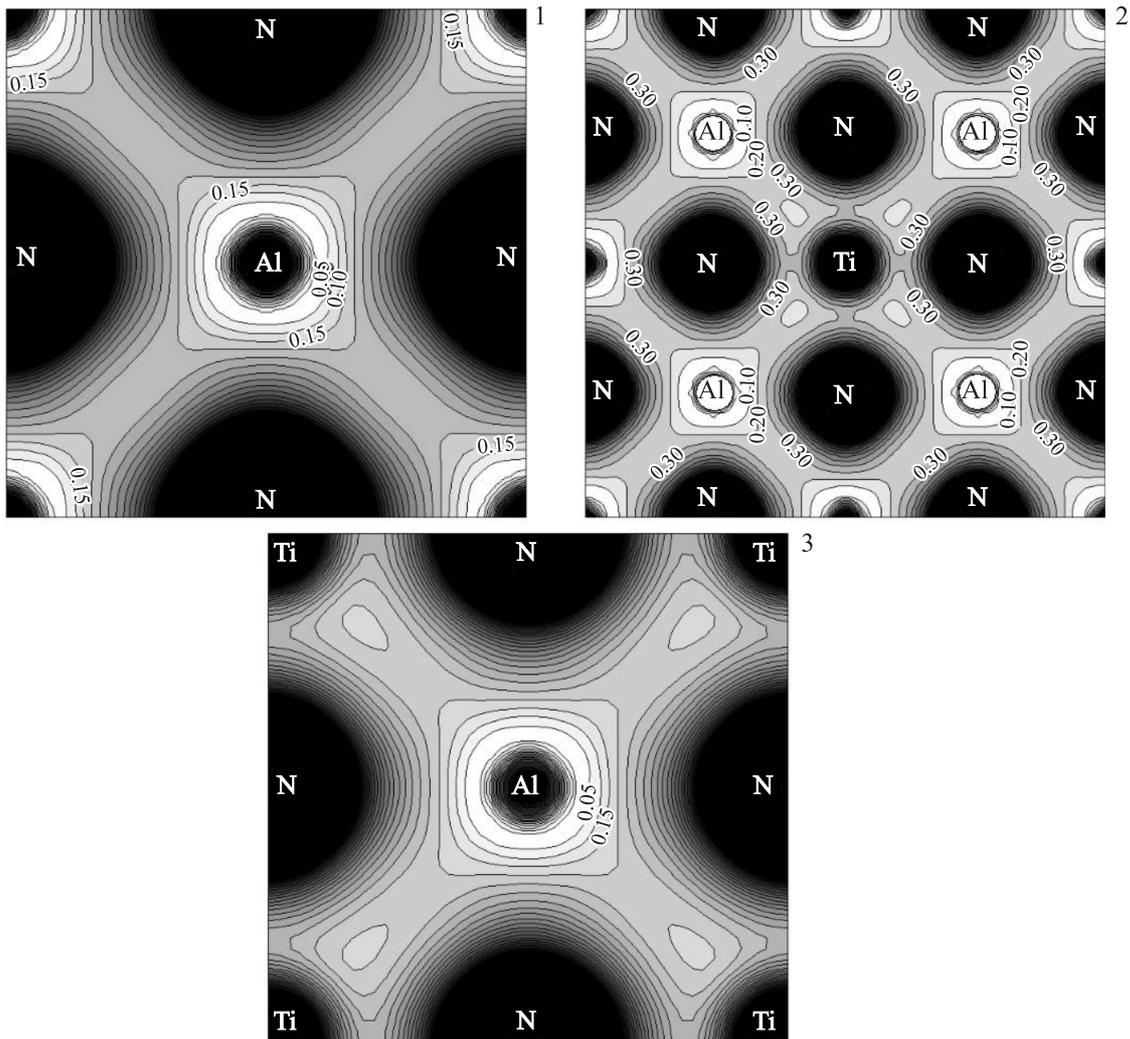


Рис. 4. Распределение зарядовой плотности: 1 — в (100)-плоскости $r\text{-AlN}$; 2 — в (200)-плоскости $\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$; 3 — в (100)-плоскости Al_3TiN_4 . Расстояние между контурами на картах 1, 3 составляет $0.05 e/\text{\AA}^3$, на карте 2 — $0.1 e/\text{\AA}^3$.

полный же магнитный момент в расчете на ячейку формального состава $\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$ близок к целочисленному значению $\sim 1 \mu\text{B}$. Таким образом, примесная фаза $r\text{-Al}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{N}$ становится проводящей и по результатам моделирования зонной структуры характеризуется 100% спиновой поляризацией прифермиевских электронных состояний $P = |N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)| / [N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)]$ (согласно нашим расчетам, для фазы формального состава $\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$ DOS на уровне Ферми $N_{\uparrow}(E_F) = 22.20 \text{ states}/(\text{eV} \cdot \text{form.unit})$, $N_{\downarrow}(E_F) = 0$), обладая электронной проводимостью лишь по одной спиновой подсистеме (для определенности „спин вверх“), являясь при этом полупроводником по другой („спин вниз“, см. также [43]). В этом же контексте можно упомянуть работу [44], авторами которой было выполнено моделирование зонной структуры частично замещенной магнием вюрцитоподобной фазы $w\text{-Al}_{0.9375}\text{Mg}_{0.0625}\text{N}$ (формального состава $\text{Al}_{15}\text{MgN}_{16}$), для которой

также прогнозировалась 100% спиновая поляризация прифермиевских состояний.

Что же касается системы Al_3TiN_4 , моделирующей твердый раствор $r\text{-Al}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{N}$, то увеличение концентрации титана приводит, с одной стороны, к значительному уширению прифермиевской зоны, образованной преимущественно Ti-3d-состояниями (рис. 3), а с другой — к практическому отсутствию ее спиновой поляризации (расчетные значения магнитных моментов как отдельных атомов, так и ячейки Al_3TiN_4 в целом пренебрежимо малы). Последнее обстоятельство можно качественно объяснить, приняв во внимание простейший критерий ферромагнетизма электронного газа, предложенный Стонером, $N(E_F) \cdot I > 1$ (где I — параметр межэлектронного обменного взаимодействия), а также понижение значения $N(E_F)$ (в пересчете на формульную единицу вида $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$) примерно в 2 раза при переходе от $\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$ к Al_3TiN_4 . Следовательно, твердый раствор $r\text{-Al}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{N}$ харак-

теризуется как обычный металл, магнитные свойства которого определяются парамагнетизмом Паули электронов проводимости с магнитной восприимчивостью $\chi = 2 \cdot \mu_B^2 \cdot N(E_F)/3 \sim 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}$ (расчетное значение $N(E_F) = 1.39 \text{ states}/(\text{eV} \cdot \text{form.unit})$ — на формульную единицу Al_3TiN_4 , множитель $2/3$ обусловлен учетом диамагнетизма Ландау). Таким образом, согласно результатам моделирования, внедрение примеси титана в кубический нитрид алюминия приводит к появлению у примесной фазы $r-Al_{1-x}Ti_xN$ металлической проводимости, при этом при малых x (порядка нескольких процентов) возможен ее переход в магнитное состояние, тогда как при $x \sim 0.25$ она представляет собой немагнитный металл.

Наконец, кратко рассмотрим особенности химической связи в $r-Al_{1-x}Ti_xN$ фазах в сравнении с идеальным $r-AlN$. На рис. 4 представлены карты распределения зарядовой плотности в соответствующих плоскостях, параллельных плоскости (100), для $r-AlN$ и рассматриваемых титаносодержащих кубических фаз. Видно, что в $r-AlN$ практически отсутствуют направленные катион-анионные Al–N-связи (карта 1 на рис. 4), иными словами, роль ковалентной составляющей мала, и химическая связь носит выраженный ионный характер, эффективные заряды атомов, рассчитанные в схеме Бейдера [45], составляют $Q(Al) = +2.51e$ и $Q(N) = -2.51e$, несколько отличаясь от значений, предполагаемых в формальной ионной модели: $Al^{3+}N^{3-}$. Внедрение изолированных атомов титана в позиции алюминия в $r-AlN$ приводит к появлению направленных связей между атомом Ti и атомами азота из его ближайшего окружения (карта 2 на рис. 4, для $x = 0.03$). Следует отметить, что Ti-3d-состояния в системе $r-Al_{0.97}Ti_{0.03}N$ наряду с формированием прифермиевской Ti- t_{2g} -зоны также в незначительной степени примешиваются к валентной полосе исходной матрицы, составленной в основном N-2p-состояниями (в диапазоне $\sim 4 \text{ eV}$ ниже ее потолка, см. рис. 2–3), и таким образом могут принимать участие в формировании связывающих электронных состояний в кристалле. При дальнейшем увеличении концентрации титана вклад Ti-3d-состояний в низколежащую валентную полосу, отделенную от частично заполненной прифермиевской зоны запрещенной щелью, возрастает (рис. 3), следовательно, можно ожидать увеличения их роли и в формировании связывающих состояний. Действительно, как видно из рис. 4 (карта 3), в системе $r-Al_{0.75}Ti_{0.25}N$ имеют место отчетливо выраженные направленные связи Ti–N, и таким образом можно ожидать усиления роли ковалентной составляющей химической связи в твердых растворах с увеличением x (т.к. число связей Ti–N в расчете на формульную единицу $Al_{1-x}Ti_xN$ при этом возрастает). Данное обстоятельство, по-видимому, и обуславливает стабилизацию $r-Al_{0.75}Ti_{0.25}N$ -фазы (меньшее значение ΔH) по отношению к $r-Al_{0.97}Ti_{0.03}N$. Направленные Al–N-связи в рассматриваемых $r-Al_{1-x}Ti_xN$ фазах, так же как и в идеальном кубическом нитриде алюминия, отсутствуют.

4. Заключение

По результатам *ab initio* зонных расчетов выполнено исследование фазовой стабильности, электронного строения и магнитных свойств соединений формального состава $Al_{31}TiN_{32}$ и Al_3TiN_4 на основе кубического нитрида алюминия, моделирующих легированные титаном $Al_{1-x}Ti_xN$ кубические фазы при малых ($x = 0.03$, одиночные дефекты) и достаточно больших ($x = 0.25$, твердый раствор с регулярной решеткой) концентрациях примеси. Показано, что в отличие от твердого раствора при $x = 0.25$, фаза $Al_{0.97}Ti_{0.03}N$, включающая одиночные дефекты, является метастабильной по отношению к смеси металлического титана и кубического AlN, в то же время величина энтальпии частичного замещения алюминия титаном невелика, поэтому образование упомянутой фазы представляется вполне вероятным. Легирование титаном приводит к появлению у $Al_{1-x}Ti_xN$ электронной проводимости, при этом для случая $x = 0.03$ предсказана зонная структура, характеризующаяся 100% спиновой поляризацией прифермиевских состояний, в то время как при $x = 0.25$ ожидается состояние обычного немагнитного металла. Химическая связь в идеальном кубическом нитриде алюминия носит выраженный ионный характер, однако с увеличением содержания титана в $Al_{1-x}Ti_xN$ возрастает роль ковалентной составляющей, что, по мнению авторов, качественно объясняет стабилизацию твердого раствора (отрицательное значение энтальпии частичного замещения) при $x \sim 0.25$.

Список литературы

- [1] H.O. Pierson. Covalent nitrides: Properties and general characteristics. In Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Noyes Publications. Park Ridge, NJ. (1996). P. 237–239.
- [2] A.W. Weimer, G.A. Cochran, G.A. Eisman, J.P. Henley, B.D. Hook, L.K. Mills, T.A. Guiton, A.K. Knudsen, N.R. Nicholas, J.E. Volmering, W.G. Moore. J. Am. Ceram. Soc. **77**, 3 (1994).
- [3] A.W. Wemer. Carbide, Nitride and Boride Materials: Synthesis and Processing. Chapman & Hall, London (1997). P. 6–68.
- [4] A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett. Phys. Rev. Lett. **78**, 1743 (1997).
- [5] R. Thapa, B. Saha, K.K. Chattopadhyay. J. All. Comp. **475**, 373 (2009).
- [6] X.-P. Hao, M.-Y. Yu, D.-L. Cui, Q.-L. Wang, M.-H. Jiang. J. Crystal Growth **242**, 229 (2002).
- [7] V. Heiner, R. Heidrum. Patentschrift DD 292903 A5. Bundesrepublik Deutschland (1991).
- [8] Q. Zhong, S. Huang, Y. Fu, X. Shen, J. Zeng, H. He. Appl. Mech. Mater. **633–634**, 52 (2014).
- [9] A.J. Wang, S.L. Shang, T. Du, Y. Kong, L.J. Zhang, L. Chen, D.D. Zhao, Z.K. Liu. Comp. Mat. Sci. **48**, 705 (2010).
- [10] W. Feng, S. Cui, H. Hu, W. Zhao, Z. Gong. Physica B **405**, 555 (2010).
- [11] F. Litimein, B. Bouhafis, Z. Dridi, P. Ruterana. New J. Phys. **4**, 64.1 (2002).
- [12] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, J.B. Xia. J. Appl. Phys. **79**, 188 (1996).
- [13] S. Berrah, H. Abid, A. Boukourt, M. Schil. Turk. J. Phys. **30**, 513 (2006).

- [14] N. Norrby, H. Lind, G. Parakhonskiy, M.P. Johansson, F. Tasnadi, L.S. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, A. Abrikosov, M. Oden. *J. Appl. Phys.* **113**, 053 515 (2013).
- [15] M.E. Shervin, T.J. Drummond. *J. Appl. Phys.* **69**, 8423 (1991).
- [16] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **48**, 11 810 (1993).
- [17] D. Fritsch, H. Schmidt, M. Grundmann. *Phys. Rev. B* **67**, 235 205 (2003).
- [18] Y.C. Cheng, X.L. Wu, J. Zhu, L.L. Xu, S.H. Li, P.K. Chu. *J. Appl. Phys.* **103**, 073 707 (2008).
- [19] X. Zhang, Z. Chen, S. Zhang, R. Liu, H. Zong, Q. Jing, G. Li, M. Ma, W. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 425 231 (2007).
- [20] W. Zhang, X.-R. Chen, L.-C. Cai, Q.-Q. Gou. *Comm. Theor. Phys.* **50**, 990 (2008).
- [21] Z.-Y. Jiao, S.-H. Ma, J.-F. Yang. *Solid State Sci.* **13**, 331 (2011).
- [22] N.E. Christensen, I. Gorczyca. *Phys. Rev. B* **47**, 4307 (1993).
- [23] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T. Devreese. *Phys. Rev. B* **44**, 9056 (1991).
- [24] M. Shahien, M. Yamada, T. Yasui, M. Fukumoto. *Mater. Transact.* **54**, 207 (2013).
- [25] D.J. As, C. Mietze. *Phys. Status Solidi A* **210**, 474 (2013).
- [26] T. Schupp, G. Rossbach, P. Schley, R. Goldhahn, M. Roppischer, N. Esser, C. Cobet, K. Lischka, D.J. As. *Phys. Status Solidi A* **207**, 1365 (2010).
- [27] M. Yu, X. Hao, D. Cui, Q. Wang, X. Xu, M. Jiang. *Nanotech.* **14**, 29(2003).
- [28] L.D. Wang, H.S. Kwok. *Appl. Surf. Sci.* **154–155**, 439 (2000).
- [29] L. Li, X. Hao, N. Yu, D. Cui, X. Xu, M. Jiang. *J. Cryst. Growth* **258**, 268 (2003).
- [30] J. Wang, W.L. Wang, P.D. Ding, Y.X. Yang, L. Fang, J. Esteve, M.C. Polo, G. Sanchez. *Diam. Rel. Mater.* **8**, 1342 (1999).
- [31] K. Sumitani, R. Ohtani, T. Yoshida, S. Mohri, T. Yoshitake. *Book series: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **24**, 012 017 (2011).
- [32] Y. Fu, X. Li, Y. Wang, H. He, X. Shen. *Appl. Phys. A* **106**, 937 (2012).
- [33] B. Alling, A.V. Ruban, A. Karimi, O.E. Peil, S.I. Simak, L. Hultman, I.A. Abrikosov. *Phys. Rev. B* **75**, 045 123 (2007).
- [34] B. Alling, T. Marten, I.A. Abrikosov, A. Karimi. *J. Appl. Phys.* **102**, 044 314 (2007).
- [35] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.* Techn. Universität, Wien (2014). 189 p.
- [37] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson. *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1994).
- [38] M.G. Brik, C.-G. Ma. *Comp. Matter. Sci.* **51**, 380 (2012).
- [39] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов.* Наука, М. (1990). С. 59.
- [40] J. Robertson, K. Xiong, S.J. Clark. *Thin Solid Films* **496**, 1 (2006).
- [41] D.M. Roessler, W.C. Walker. *Phys. Rev.* **159**, 733 (1967).
- [42] S. Nisatharaju, R. Ayyappa, D. Balamurugan. *Asian J. Appl. Sci.* **7**, 780 (2014).
- [43] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [44] R.Q. Wu, G.W. Peng, L. Liu, Y.P. Feng, Z.G. Huang, Q.Y. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142 501 (2006).
- [45] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* Int. Ser. Monographs Chem. Clarendon Press, Oxford (1990). 458 p.