中国科学 G辑: 物理学 力学 天文学 2008 年 第 38 卷 第 2 期: 120 ~ 125
www.scichina.com phys.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

碳化钽(TaC)和氮化钽(TaN)的价电子结构

范长增[①②*], 孙力玲[②], 魏尊杰[①], 马明臻[③], 刘日平[③], 曾松岩[①], 王文魁[③]

① 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
② 中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080;
③ 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004
* E-mail: chzfan@hit.edu.cn

收稿日期: 2007-05-31; 接受日期: 2007-07-04
国家自然科学基金(批准号: 10702060, 50771090)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2005CB724404)、长江学者和创新团队发展计划(编号: IRT0650)资助项目

摘要 利用固体与分子经验电子理论计算了过渡族金属钽之碳化物和氮化物的价电子结构. 分析结果表明, 构成两种化合物的化学键除主要含共价性成分外, 也含有金属性和离子性成分. 为了定量描述两种化合物中共价键的强弱, 将经验电子论的计算结果引入了一种被称为 PVL 的价键理论模型, 从而获得了这些化合物的离子性信息. 两种化合物离子性均很低, 说明共价性都很强. 但由于 TaC 的离子性要比 TaN 的更低, 且前者最强键上的共价电子对数也比后者多, 所以可以推断 TaC 的共价键强于 TaN 的共价键. 计算结果与他人从第一性原理计算结果所推测出的结论一致. 这对系统地建立过渡族金属碳氮化合物微观电子结构信息与宏观物理机械性能之间的关系具有重要的意义.

关键词
TaC
TaN
价电子结构
离子性

第Ⅳ和Ⅴ族过渡金属碳化物和氮化物具有熔点高、硬度大、金属导电性甚至超导电性等优异性能, 因而被广泛地研究 [1~10]. 这些优异的物理化学性能通常被认为是在这些化合物中共价键和金属键共存而引起的 [11,12]. 最近的研究结果发现碳化钽(TaC)和氮化钽 (TaN)相对于其他材料更有可能作为Cu耦合中的扩散阻挡层 [13~16], 因此这方面的研究也得到了广泛的重视. 在理论研究方面, 不少研究者试图建立晶体结构和宏观性能之间的关系. 例如, Lopez-de-la-Torre等人 [17]通过采用平面波基赝势方案的第一性原理方法研究了TaC的弹性性能; Stampfl等人 [18]系统地研究了TaN多种结构的相对稳定性和相关的电子结构特性, 他们采用的方法是全电子全势线性缀加平面波方法; Sahnoun等人 [19]采用了与文献[18]同样的方法研究了

TaC和TaN中价电子的占据状态与宏观物理性能之间的关系, 发现两种化合物中共价键、离子键和金属键并存, 但共价键对宏观性能影响最大. 对价电子分析表明TaC的共价键比TaN强. 但是, 迄今为止鲜有对这两种体系的价电子结构进行定量分析的成果发表, 这在一定程度上限制了结构-性能之间关系的建立. 本文中, 我们利用固体与分子经验电子理论(EET)计算了TaC和TaN价电子结构的详细信息, 通过EET的结果分析了构成两种化合物的化学键的组成. 另外, 通过EET计算得到的参数和PVL价键理论模型计算了两种体系的离子性和共价性.

1 计算方法及结果

固体与分子经验电子理论是建立在归纳原理上的理论, 该理论集能带理论、价键理论、Hume-Rothery的电子浓度理论之长, 大量的实验数据(例如中子散射、电子衍射、微波、穆斯堡尔谱效应、自旋共振、正电子湮灭技术和康普顿散射等), 比如前6个周期的 78 种元素(稀有金属除外)和由它们形成的上千种化合物和分子的结构、合金相图、一系列物理数据均被用来验证和系统化经验电子理论. 在一级近似下, 这是一个可信的理论. 关于该理论的描述可见文献[20]. EET主要基于下述3个基本假设和一种键距差分析方法 [21]:

(ⅰ) 关于固体和分子中原子状态的假定. 在固体与分子中, 每一个原子一般由两个原子状态杂化而成, 即 h 态和 t 态. 两个状态都有各自的共价电子数 n_c, 晶格电子数 n_l 和单键半距 $R(l)$.

(ⅱ) 关于不连续状态杂化的假定. 在一定情况下, 状态杂化是不连续的. 若 C_t 和 C_h 分别表示 t 态和 h 态在杂化状态中的成分, 则在多数结构中, 两者可由下列公式给出:

$$C_t=\frac{1}{1+k^2},\quad C_h=1-C_t, \tag{1}$$

$$k=\frac{\tau' l'+m'+n'}{\tau l+m+n}\times\sqrt{\frac{l'+m'+n'}{l+m+n}}\times\frac{l\pm\sqrt{3m}\pm\sqrt{5n}}{l'\pm\sqrt{3m'}\pm\sqrt{5n'}}, \tag{2}$$

其中 l, m, n 和 l', m', n' 分别为 h 态和 t 态的 s, p, d 的共价和晶格电子数. 当 s 电子是晶格电子时取 $\tau=0$, 否则取 $\tau=1$. 当 h 态的价电子全部是晶格电子时, (2)式不适用, 此时应该用:

$$k=\frac{l'+m'+n'}{l}\times\frac{l'+m'+n'}{\sqrt{l'}\pm\sqrt{3m'}\pm\sqrt{5n'}}. \tag{3}$$

(ⅲ) 关于键距的假定. 除特殊情况外, 在结构中两个相近原子 u 和 v 之间总是有共价电子对存在. 共价电子对的数目用 n_α 表示, 这两个原子的间距叫共价键距, 用 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 表示. EET中直接用Pauling的结果来处理 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 和 $R_u(l)$, $R_v(l)$, n_α 之间的关系 [22]:

$$D_{n\alpha}^{u-v}=R_u(l)+R_v(l)-\beta\lg n_\alpha, \tag{4}$$

其中 β 为系数, 按照下列条件决定:

$$\beta=\begin{cases}0.0710\ \text{nm}, & n_\alpha^{\mathrm{M}}<0.25\ \text{或}\ n_\alpha^{\mathrm{M}}>0.75,\\ 0.0600\ \text{nm}, & 0.300\leqslant n_\alpha^{\mathrm{M}}\leqslant 0.700,\\ 0.0710-2.2\varepsilon\ \text{nm}, & n_\alpha^{\mathrm{M}}=0.250+\varepsilon\ \text{或}\ n_\alpha^{\mathrm{M}}=0.750-\varepsilon,\end{cases} \tag{5}$$

其中 n_{α}^{M} 是指最大的 n_{α}. $0<\varepsilon<0.050$. 若体系是金属性的, 一般先用 $\beta=0.0600$ nm 试探计算, 再根据计算结果按(5)式最后确定 β 值; 若体系是非金属性的, 则先取 $\beta=0.0710$ nm.

(iv) 键距差(BLD)法. 键距差方法是 EET 计算固体和分子的价电子结构的方法之一. 该方法可以由已知的晶体和分子的结构计算出晶体和分子的价电子结构. BLD 计算中所用的基本理论工具是(4)式. 在同一体系(分子和固体)内, 所有由共价键连接的原子之间的键距都遵守键距公式. 对于任何一组原子, 它与其他所有与之形成共价键的各个原子键距, 以及分配在各个键上的相应的共价电子对的数目是一一对应的. 由此可以根据各个键距之差导出在各个相应键上的共价电子对数目之比. 此外, 考虑到分子或晶体的基本结构单元是电中性的, 所以在体系内一个结构单元中各个原子所贡献出来的全部共价电子, 应该完全分配在该结构单元内的全部共价键上. 两者结合就可以给出各个共价键上具有的共价电子对数. 通过把由实验测得的一个结构单元内的全部共价键距的实验值, 与由指定原子状态计算给出的各个相应的理论键距比较, 就可以判定所给组成原子状态是否符合客观实际. 通过有目的的试探就可以确定体系内原子应有的正确状态. 一般认为实验键距和理论键距之差的绝对值小于 0.0050 nm. 具体计算中只考虑不可忽略的键.

从其发表以来, 这种理论被广泛应用于不同的领域并能给出合理的结果, 对于其他方法不易处理的过渡金属该方法也能较容易地处理 [23~27]. 因此我们认为用它来研究过渡金属钽的碳氮化合物的价电子结构是可行和可信的.

对一个体系应用EET时首先应该知道其晶体结构. 碳化钽和氮化钽都属于NaCl (B1)结构(空间群: 225), 其晶格常数a分别是 0.4450[28]和 0.4427 nm[29]. 计算中采用含 0.5 个Ta原子和 0.5 个C或N原子, 体积为 $1/8a^3$ 的立方结构单元. EET计算分为如下 3 个过程:

(i) 实验键距和等同键数目的计算. 对上述晶体结构和选定的结构单元, 分析结果见表 1.

表 1 TaC 与 TaN 的实验键距和等同键

键长		等价键
$D_{n\mathrm{A}}^{\mathrm{Ta\text{-}C}}=\frac{1}{2}a=0.22250$ nm	$D_{n\mathrm{A}}^{\mathrm{Ta\text{-}N}}=\frac{1}{2}a=0.22135$ nm	$I_{\mathrm{A}}=0.5\times6\times2=6$
$D_{n\mathrm{B}}^{\mathrm{Ta\text{-}Ta}}=\frac{\sqrt{2}}{2}a=0.31466$ nm	$D_{n\mathrm{B}}^{\mathrm{Ta\text{-}Ta}}=\frac{\sqrt{2}}{2}a=0.31304$ nm	$I_{\mathrm{B}}=0.5\times12\times1=6$
$D_{n\mathrm{C}}^{\mathrm{C\text{-}C}}=\frac{\sqrt{2}}{2}a=0.31466$ nm	$D_{n\mathrm{C}}^{\mathrm{N\text{-}N}}=\frac{\sqrt{2}}{2}a=0.31304$ nm	$I_{\mathrm{C}}=0.5\times12\times1=6$
$D_{n\mathrm{D}}^{\mathrm{Ta\text{-}C}}=\frac{\sqrt{3}}{2}a=0.38538$ nm	$D_{n\mathrm{D}}^{\mathrm{Ta\text{-}N}}=\frac{\sqrt{3}}{2}a=0.38339$ nm	$I_{\mathrm{D}}=0.5\times8\times2=8$

(ii) 根据实验键距和(4)式给出 r_{α}方程:

$$\lg r_{\mathrm{B}}=\lg(n_{\mathrm{B}}/n_{\mathrm{A}})=(D_{n\mathrm{A}}-D_{n\mathrm{B}})/\beta+[R_{\mathrm{Ta}}(l)-R_{c(N)}(l)]/\beta, \tag{6}$$

$$\lg r_{\mathrm{C}}=\lg(n_{\mathrm{C}}/n_{\mathrm{A}})=(D_{n\mathrm{A}}-D_{n\mathrm{C}})/\beta-[R_{\mathrm{Ta}}(l)-R_{c(N)}(l)]/\beta, \tag{7}$$

$$\lg r_{\mathrm{D}}=\lg(n_{\mathrm{D}}/n_{\mathrm{A}})=(D_{n\mathrm{A}}-D_{n\mathrm{D}})/\beta. \tag{8}$$

(6)~(8)式中含 4 个未知数, 要求解还需一个独立的方程, 这就是 EET 中所谓的 n_{A} 方程, 其核心思想是在一个单胞中全部原子的所有价电子应该分布在所有的共价键上:

$$n_{\mathrm{A}}\sum_{\alpha} I_{\alpha} r_{\alpha} = \sum_{j} n_{cj} = 0.5\times(n_c^{\mathrm{C}(N)} + n_c^{\mathrm{Ta}}), \tag{9}$$

j 为一个结构单元中不同种类的原子.

(iii) 设(5)式中的 β 为 0.06 nm, 通过一个自写的程序扫描文献[25]中 Ta 和 C 或 N 所有可能的杂化态组合, 本文选取满足 $|\Delta D_{n\alpha}| \leqslant 0.0005$ nm 条件的组合作为可能的基态. 结果发现 TaC 和 TaN 分别有 7 种和 3 种情形满足该收敛条件. 在接下来的分析中, 我们认为给出最小 $|\Delta D_{n\alpha}|$ 的杂化态就是实际的原子状态(当然其他的情况并不能严格排除), TaC 和 TaN 的杂化态组合分别见表 2 和 3.

表 2 TaC 的杂化基态参数

	晶格常数			$a = b = c = 0.4450$ nm			
		C_h	C_t	$R(l)$/nm	n_c	n_l	n_t
Ta	A14	0.3147	0.6853	0.12610	4.3704	0.6294	5
C	A3	0.8320	0.1681	0.0763	2.336	1.664	4

表 3 TaN 的杂化基态参数

	晶格常数			$a = b = c = 0.4427$ nm			
		C_h	C_t	$R(l)$/nm	n_c	n_l	n_t
Ta	C4	0.8738	0.1262	0.13062	4.1262	0.8738	5
N	A1	1	0	0.07517	3	0	3

通过表 2 和 3 所列出的参数并参照文献[25]杂化表中 h 态和 t 态的构成情况可以很容易地得出 TaC 和 TaN 的价电子结构位形分别为: Ta 6s 1.3147, 6p 1.3147, 5d 2.3706 (含晶格电子), C 2s 1.832, 2p 2.1681 (含晶格电子)和 Ta 6s 1.0, 6p 1.8738, 5d 2.1262 (含晶格电子), N 2s 1.0, 2p 2.0. 两种化合物中均有晶格电子, 这是它们导电并显示金属性的原因; 金属元素的 5d 电子和非金属元素的 2p 电子构成了共价电子的主要成分, 它们的相互作用使化学键具有共价性; 另外, 由于金属 Ta 和非金属元素构成化学键时提供的价电子数目不同, 两者之间势必有电子的转移或偏移, 这样就是化学键显示一定的离子性. 总之, 构成过渡金属碳化物 TaC 和氮化物 TaN 化学键的成分是复杂的, 既有占主导作用的共价性成分, 也有金属和离子成分.

人们通常认为过渡金属氮化物和碳化物优异的物理机械性能主要归功于过渡金属和非金属元素之间强的共价键. 为了定量描述TaC和TaN中共价键的强弱, 我们将EET的参数代入一种称之为PVL的价键理论模型 [30], 从而研究了它们化学键的离子性. PVL理论认为晶体中化学键的离子性可以表示为

$$f_{\mathrm{i}} = 1 - E_{\mathrm{h}}^2/E_{\mathrm{g}}^2, \tag{10}$$

式中 f_{i} 为离子性; E_{g} 为成键轨道和反键轨道间的平均能量间隔, E_{h} 为同极能隙. E_{g} 分为同极化 E_{h} 和异极化 C 两部分, 且

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2, \tag{11}$$

$$E_h = 39.74/d^{2.48}, \tag{12}$$

$$C = 14.4b\exp(-k_s r_0)[Z_A/r_A - Z_B/r_B], \tag{13}$$

式中 d 为键长; b 为与晶体结构有关的常数; Z_A 和 Z_B 分别为构成化学键的 A 和 B 原子上的共价电子数; r_A 和 r_B 分别为 A 和 B 原子的共价半径; $\exp(-k_s r_0)$是托马斯-费米屏蔽因子; r_0 为半键长; k_s 可以通过费米波矢 k_F 求出而后者又可以通过电子密度 N_e 求出:

$$k_s = (4k_F/a_B)^{1/2}, \tag{14}$$

$$k_F^3 = 3\pi^2 N_e. \tag{15}$$

根据PVL模型中参数的定义可知: Z_A或Z_B正是EET理论中对应原子的共价电子数n_c, r_A或r_B是EET理论中对应原子的单键半距$R(l)$. 这样就可以通过EET的一些参数来计算TaC和TaN中共价键的离子性了. 计算过程中的部分参数及结果列于表 4. 结果表明两者的离子性都很小, 比较而言TaC的离子性更小一些, 也就是共价性更强一些. 另外TaC中最短键也即最强键上的共价电子对数n_A = 0.4643, 而TaN最强键上的n_A = 0.4536. 所有这些均表明TaC中共价键要比TaN中的共价键强. 该结论与第一性原理计算所得到的结论是一致的 [19].

表 4　计算 TaC 和 TaN 时所用的部分参数

	D/nm	E_h/eV	N_e	k_F	k_s	C/eV	E_g/eV	f_i
TaC	0.2225	5.381	0.304	2.081	2.238	1.607	5.616	0.082
TaN	0.2214	5.452	0.329	2.135	2.266	3.248	6.346	0.262

2　结论

本文中我们利用固体与分子经验电子理论得到了过渡族金属钽之碳化物和氮化物的价电子结构. 结果表明, 构成这两种化合物的化学键主要含有共价性成分, 也含有部分金属性和离子性成分. 同时依赖于 EET 所得到的参数和价键理论 PVL 模型对离子性的定义, 计算了两种化合物的离子性. 结果发现两者离子性都很低, 说明构成两者的化学键共价性很强. 比较而言, TaC 的离子性低于 TaN 的离子性, 同时由于 EET 结果显示前者最强键上的共价电子数高于后者, 可以推断 TaC 的共价键更强一些.

致谢　作者感谢哈尔滨工业大学费维栋教授对经验电子理论的介绍和与钢铁研究总院郭永权研究员的有益讨论.

参考文献

1　Storms E K. The Refractory Carbides. New York: Academic, 1967
2　Toth L E. Transition Metal Carbides and Nitrides. New York: Academic, 1971
3　Grossman J C, Mizel A, Cote M, et al. Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties. Phys Rev B, 1999, 60: 6343—6347[DOI]

4 Jhi S H, Ihm J, Louie S G, et al. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. Nature (London), 1999, 399: 130—132[DOI]
5 Simunek A, Vackar J. Correlation between core-level shift and bulk modulus in transition-metal carbides and nitrides. Phys Rev B, 2001, 64: 235115
6 Vackar J, Simunek A. Adaptability and accuracy of all-electron pseudopotentials. Phys Rev B, 2003, 67: 125113
7 Zaoui A, Bouhafs B, Ruterana P. First-principles calculations on the electronic structure of TiC_xN_{1-x}, $Zr_xNb_{1-x}C$, HfC_xN_{1-x} alloys. Mater Chem Phys, 2005, 91: 108—115[DOI]
8 Zaoui A, Kacimi S, Bouhafs B. First-principles study of bonding mechanisms in the series of Ti, V, Cr, Mo, and their carbides and nitrides. Phys B, 2005, 358: 63—71[DOI]
9 Chen X J, Struzhkin V V, Wu Z G, et al. Hard superconducting nitrides. Proc Natl Acad Sci USA, 2005, 102: 3198—3203[DOI]
10 Wu Z G, Chen X J, Struzhkin V V, et al. Trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first priciples. Phys Rev B, 2005, 71: 214103-1—5
11 Krajewski A, D'Alessio L, de Maria D. Physico-chemical and thermophysical properties of cubic binary carbides. Cryst Res Technol, 1998, 33: 341—374[DOI]
12 Levy F, Hones P, Schmid P E, et al. Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides. Surf Coat Technol, 1999, 120-121: 284—290[DOI]
13 Tsai M H, Sun S C, Tsai C E, et al. Comparison of the diffusion barrier properties of chemical-vapor-deposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si. J Appl Phys, 1996, 79: 6932—6938[DOI]
14 Stavrev M, Fischer D, Praessler F, et al. Behavior of thin Ta-based films in the Cu/barrier/Si system. J Vac Sci Technol A, 1999, 17: 993—1001[DOI]
15 Rosenberg R, Edelstein D C, Hu C K, et al. Copper metallization for high performance silicon technology. Annu Rev Mater Sci, 2000, 30: 229—262[DOI]
16 Angelkort C, Berendes A, Lewalter H, et al. Formation of tantalum nitride films by rapid thermal processing. Thin Solid Films, 2003, 437: 108—115[DOI]
17 Lopez-de-la-Torre L, Winkler B, Schreuer J, et al. Elastic properties of tantalum carbide (TaC). Solid State Commun, 2005, 134: 245—250[DOI]
18 Stampfl C, Freeman A J. Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system. Phys Rev B, 2005, 71: 024111-1—5
19 Sahnoun M, Daul C, Driz M, et al. FP-LAPW investigation of electronic structure of TaN and TaC compounds. Comput Mater Sci, 2005, 33: 175—183[DOI]
20 Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electronic structures of $LaT_{13-x}Al_x$ (T= Fe, Co) compounds. J Phys Chem B, 1998, 102: 9—16[DOI]
21 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4): 217—224
22 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1960
23 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能的计算. 中国科学 A 辑: 数学 物理学 天文学, 1988, 31(3): 323—330
24 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学出版社, 2002
25 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993
26 李培杰, 刘树勋, 熊玉华, 等. Co 在 Fe-Co-Cr 系高合金钢中作用机制的电子理论. 科学通报, 2002, 47(22): 1690—1692
27 范长增, 孙力玲, 张君, 等. 一种二元贵金属氮化物的价电子结构. 科学通报, 2005, 50(13): 1300—1303
28 Kurmaev E Z, Moewes A, Pchelkina Z V, et al. X-ray transitions for studying the electronic structure of 5*d* metals. Phys Rev B, 2001, 64: 073108-1—2
29 Nie H B, Xu S Y, Wang S J, et al. Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering. Appl Phys A, 2001, 73: 229—232
30 Levine B F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures. J Chem Phys, 1973, 59: 1463—1478