

03,04,10

Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита

© А.Б. Гордиенко¹, Ю.М. Басалаев², В.С. Тимофеев¹

¹ Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

² Кемеровский государственный медицинский университет,
Кемерово, Россия

E-mail: gordi@kemsu.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2022 г.

В окончательной редакции 10 октября 2022 г.

Принята к публикации 11 октября 2022 г.

В локальном приближении теории функционала плотности исследована группа новых соединений со структурой антихалькопирита, представляющая собой изокатионный ряд Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Результаты выполненных расчетов включают основные параметры кристаллической структуры, характеристики электронной структуры, динамики решетки и химической связи, основанные на картах электронной плотности и функции локализации электронов, которые демонстрируют хорошо выраженную зависимость от атомного номера галогена.

Ключевые слова: зонная структура, химическая связь, фононные спектры.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53926.495

1. Введение

Соединения, содержащие бериллий в сочетании с атомами азота, фтора, хлора, брома и йода, представляют практический интерес как материалы с широкой запрещенной зоной и полупроводниковыми свойствами. В то же время они могут рассматриваться и в качестве основы для поиска их ближайших, но более сложных структурных аналогов, совмещающих отмеченные выше свойства. С точки зрения атомной координации ближайшими кандидатами являются кристаллы со структурой халькопирита или антихалькопирита, а в отношении состава наиболее перспективными среди бинарных соединений бериллия являются кристаллы Be_3N_2 , BeF_2 , BeCl_2 , BeBr_2 и BeI_2 .

Динитрид бериллия Be_3N_2 применяется в огнеупорной керамике и ядерных реакторах [1], и для него экспериментально были установлены две структурные модификации: кубическая ($\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$) [2,3] фаза, стабильная при обычных условиях, содержащая тетраэдры BeN_4 с общими углами и ребрами, и гексагональная ($\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$) высокотемпературная фаза, получаемая из α -фазы при температурах выше 1400°C [4], содержащая, кроме тетраэдров BeN_4 , звенья BeN_3 . Расчеты для гипотетической фазы высокого давления ($\gamma\text{-Be}_3\text{N}_2$), выполненные в рамках теории функционала плотности методом линейной комбинации атомных орбиталей [5], показали, что $\gamma\text{-Be}_3\text{N}_2$ может быть получена из $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ и $\beta\text{-Be}_3\text{N}_2$ при очень высоких давлениях: 125 и 86 GPa, соответственно.

Дифторид бериллия BeF_2 используется для наиболее эффективного синтеза металлического бериллия [6],

а также в биохимии как имитатор фосфата и, в сплаве с фторидом лития, как теплоноситель в атомных реакторах. Безводный фторид бериллия (BeF_2) обладает гораздо большим полиморфизмом [7], чем Be_3N_2 , он может кристаллизоваться в фазах, подобных диоксиду кремния (SiO_2), в том числе в структуре кристобалита ($\beta\text{-SiO}_2$), состоящей из тетраэдров BeF_4 , связанных между собой вершинами. Поскольку структура $\beta\text{-SiO}_2$ подобна структуре халькопирита (CuFeS_2), состоящей из трех подрешеток [8,9], где каждый атом тетраэдрически окружен атомами другого сорта, можно выбрать кристаллы $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ и BeF_2 в качестве исходных материалов для моделирования тройного алмазоподобного гипотетического соединения: $\text{Be}_3\text{N}_2 + \text{BeF}_2 \rightarrow \text{Be}_2\text{NF}$. При упорядоченном заполнении соответствующих подрешеток получается кристалл Be_2NF со структурой антихалькопирита [10], в котором атомы N и F размещены в катионных подрешетках, а атомы Be — в анионной.

Дихлорид бериллия BeCl_2 применяется в медицине для диагностики туберкулеза, дибромид бериллия BeBr_2 в комплексе с диэтиловым эфиром является чрезвычайно активным катализатором для органических реакций бромирования, а диiodид бериллия BeI_2 применяется для получения высокочистого бериллия [11].

Рассмотренные выше соединения бериллия обладают достаточно близкими характеристиками, что позволяет рассматривать их как общую основу для построения изокатионного ряда тройных алмазоподобных гипотетических соединений Be_2NF , Be_2NCl , Be_2NBr и Be_2NI , и целью настоящей работы является теоретическое исследование электронных и колебательных характеристик

этих кристаллов на основе применения первопринципных методов расчета.

2. Метод расчета

Расчеты электронной структуры и динамики решетки кристаллов Be_2NA выполнялись в рамках теории функционала плотности [12,13] в локальном приближении для описания эффектов обмена и корреляций [14] с использованием пакета прикладных программ Quantum Espresso [15]. Для описания электрон-ионного взаимодействия использованы два типа псевдопотенциалов: для атомов Be и N были использованы сохраняющие норму псевдопотенциалы с валентной конфигурацией $2s^2$ и $2s^2 2p^3$; для анионов F, Cl, Br, I — ультрамягкие псевдопотенциалы [16] в конфигурации $ns^2 np^5$, $n = 2, 3, 4, 5$. Для представления одночастичных функций и электронной плотности использован базис плоских волн с энергиями 100 Ry и 1000 Ry соответственно; интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось методом специальных точек на \mathbf{k} -сетке Монхорста–Пака [17] размерностью $4 \times 4 \times 4$. Полная оптимизация геометрии кристаллов, включая параметры решетки и положения атомов в ячейке, выполнялась с использованием квазиньютоновского метода Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [18].

3. Результаты и обсуждение

Структура антихалькопирита, рис. 1, является „обращением“ структуры халькопирита — пространственная группа симметрии $I-42d - D_{2d}^{12}$ — № 122 [19] с помощью замены анионов в формуле ABC_2 на катионы, т. е. $A_2\text{BC}$, при соблюдении формальных правил валентности. В элементарной ячейке содержится 8 атомов ($Z = 2$), расположенных в позициях с координатами: Be — $(u, a/4, c/8)$, $(-u, -a/4, c/8)$, $(-a/4, u, -a/8)$, $(a/4, -u, -c/8)$; N — $(a/2, a/2, 0)$, $(a/2, 0, c/4)$, A — $(0, 0, 0)$, $(0, a/2, c/4)$. В качестве начального приближения при определении структуры исследуемых кристаллов использовалась идеальная структура халькопирита, для которой параметры решетки a и $c = 2a$ определялись с использованием значений ковалентных радиусов соответствующих атомов, а для величины смещения катионов устанавливалось значение $u = 0$. Результаты оптимизации геометрии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры Be_2NA

Be_2NA	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	u	Be–N, Å	Be–A, Å
Be_2NF	3.974	7.977	2.007	0.323	1.573	1.906
Be_2NCl	4.468	8.380	1.876	0.367	1.642	2.244
Be_2NBr	4.619	8.570	1.856	0.384	1.663	2.373
Be_2NI	4.811	8.938	1.858	0.408	1.700	2.560

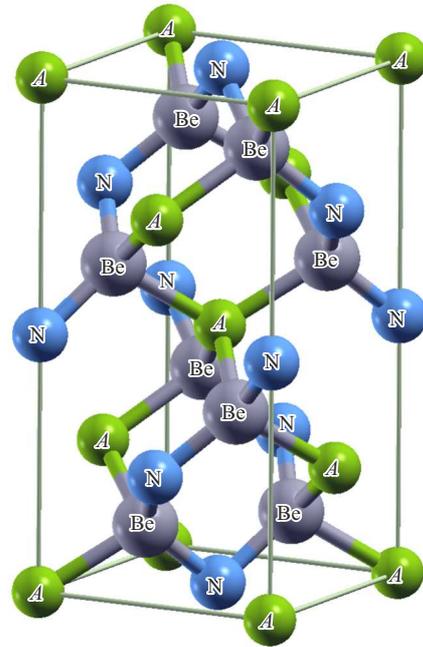


Рис. 1. Кристаллическая структура Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Как видно, основные параметры кристаллической структуры Be_2NA проявляют характерную рядовую зависимость, увеличиваясь с ростом атомного номера галогена, а их изменения хорошо коррелируют с соответствующими изменениями атомных радиусов галогенов, что выражено наиболее заметно при переходе от Be_2NF к Be_2NCl .

Зонная структура Be_2NA , вычисленная для наиболее симметричных направлений зоны Бриллюэна, а также спектры полной и проектированной плотности состояний представлены на рис. 2, где за начало отсчета энергий принята вершина валентной зоны. Несмотря на отличия в деталях, которые проявляются на общей картине зонной структуры при движении по ряду Be_2NA , состав атомных состояний указывает на значительное подобие электронного строения рассматриваемых кристаллов. При этом в валентной области, полная ширина которой по ряду Be_2NA меняется в интервале от 24.0 до 16.0 eV, можно выделить три группы зон. Зоны первой группы, расположенной в интервале от 0.0 до 8.0 eV, имеют смешанный характер и формируются р-состояниями атомов азота, имеющими преимущественные вклады в верхней части, и р-состояниями галогена с максимальным вкладом в нижней части; при этом для Be_2NF наблюдается небольшой разрыв при энергиях порядка -4.0 eV. Зоны второй группы расположены на глубине порядка -12.0 eV и по составу практически полностью соответствуют s-состояниям атомов азота. Третья группа зон формируется s-состояниями атомов галогена, при этом их энергии последовательно возрастают от -24.0 до -12.0 eV, где в случае Be_2NI

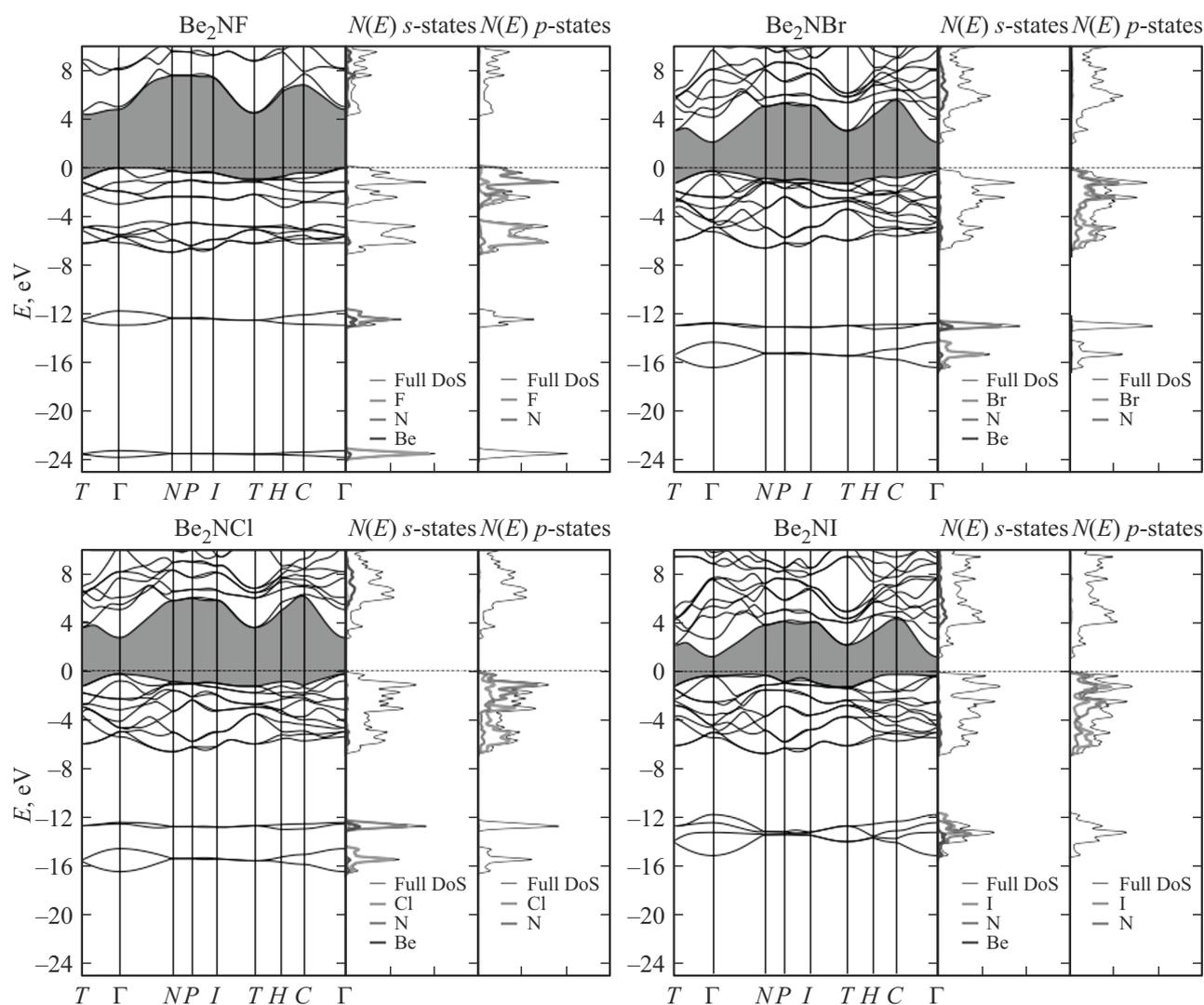


Рис. 2. Зонная структура, полная и проецированная плотность состояний Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

она сливается с зонами s -состояний азота, положение которых является практически неизменным.

Все соединения Be_2NA , как следует из рис. 2, являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны 4.47 (Be_2NF), 3.33 (Be_2NCl), 2.73 (Be_2NBr) и 1.9 eV (Be_2NI). Указанные значения являются заниженными в силу известной особенности локального приближения теории функционала плотности. Для оценки более реалистичных значений можно использовать полуэмпирическое соотношение для поправки к ширине запрещенной зоны [20]:

$$\Delta_g, \text{eV} = \frac{9.3}{\epsilon^\infty},$$

которое с учетом результатов табл. 2 дает значения 7.23 (Be_2NF), 5.40 (Be_2NCl), 4.50 (Be_2NBr), 3.18 eV (Be_2NI).

Таким образом, можно сделать вывод, что зонная структура по основным признакам аналогична зонной структуре кристаллов со структурой (анти)халькопирита.

Для анализа типа и особенностей химической связи в соединениях Be_2NA в настоящей работе использованы карты распределений электронной плотности, рис. 3, а также функций электронной локализации (ELF) [21–23], рис. 4. Как видно из рис. 3, для всех кристаллов характерно практически полное отсутствие сильной локализации заряда в окрестности атомов бериллия и достаточно сильная локализация заряда в окрестности атомов азота и галогенов, причем для последних она максимальна в кристалле Be_2NF . Это указывает на то, что все рассматриваемые соединения по типу химической связи являются в значительной степени ионными. В то же время, при движении по ряду Be_2NA , как следствие усиления гибридизации p -состояний азота и галогенов (рис. 3), наблюдается все более заметная тенденция к обобществлению заряда между всеми тремя типами атомов, на что указывает охватывающий их общий контур с заметным значением заряда, а также изменение формы электронных облаков атомов азота и галогенов,

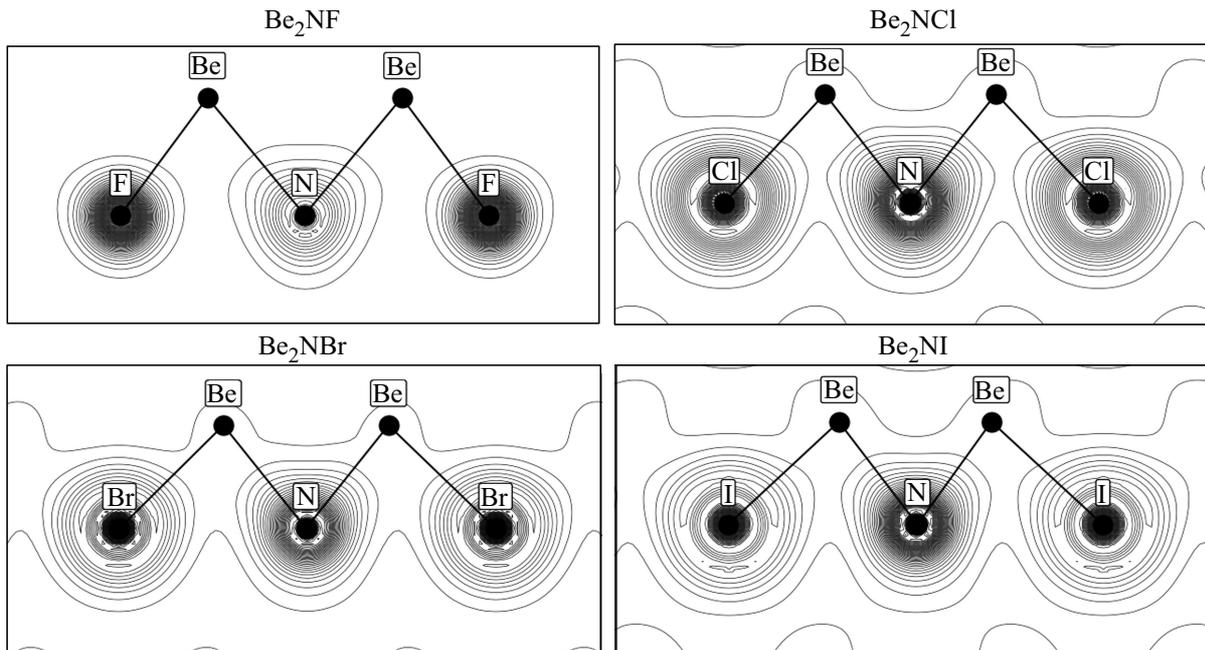


Рис. 3. Полная валентная электронная плотность в Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

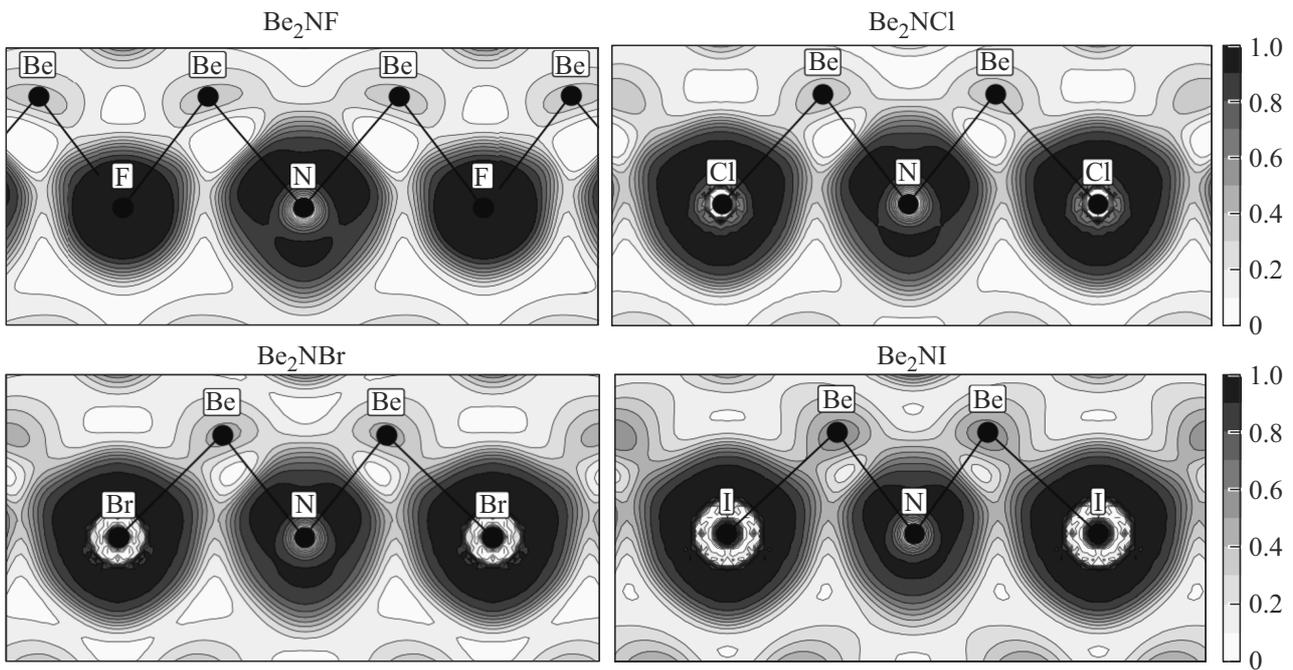


Рис. 4. Функция электронной локализации (ELF) в Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

которые становятся более вытянутыми в сторону атомов бериллия.

Отмеченные выше особенности можно наблюдать и на картах ELF Be_2NA , рис. 4, на которых, помимо сильной локализации электронов в окрестности атомов азота и галогена, присутствие ковалентной составляющей химической связи проявляется в поляризации ELF-облака

атома азота с преимущественной локализацией на линии N–Be, а также в усилении степени локализации электронов и на линии Be–A, которая во всех случаях превышает значение 0.25, характерное для однородного электронного газа.

Результаты вычисления отклика на внешнее, однородное электрическое поле и коллективные смещения

Таблица 2. Диэлектрические константы кристаллов Be_2NA

Be_2NA	$\epsilon_{\perp}^{\infty}$	$\epsilon_{\parallel}^{\infty}$	ϵ^{∞}	ϵ_{\perp}^0	ϵ_{\parallel}^0	ϵ^0
Be_2NF	3.44	3.24	3.37	13.41	5.38	10.74
Be_2NCl	4.63	4.19	4.48	13.80	6.10	11.23
Be_2NBr	5.46	4.80	5.24	15.16	6.75	12.36
Be_2NI	7.73	6.38	7.28	20.14	8.61	16.30

Таблица 3. Тензоры эффективных зарядов Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Z	Be_2NF	Be_2NCl	Be_2NBr	Be_2NI
$Z_{A,xx}$	-1.499	-1.450	-1.469	-1.580
$Z_{A,zz}$	-1.243	-0.934	-0.785	-0.512
$Z_{A,xy}$	-0.028	-0.033	-0.020	-0.071
$\langle Z_A \rangle$	-1.414	-1.278	-1.241	-1.223
$Z_{N,xx}$	-2.129	-2.610	-2.898	-3.441
$Z_{N,zz}$	-2.199	-2.479	-2.667	-3.018
$Z_{N,xy}$	-0.002	-0.123	-0.190	-0.283
$\langle Z_N \rangle$	-2.152	-2.567	-2.812	-3.301
$Z_{\text{Be},xx}$	1.794	2.133	2.372	2.846
$Z_{\text{Be},yy}$	1.822	1.896	1.932	1.996
$Z_{\text{Be},zz}$	1.729	1.710	1.730	1.760
$Z_{\text{Be},yz}$	-0.160	0.018	0.077	0.149
$Z_{\text{Be},zy}$	-0.230	-0.065	0.007	0.109
$\langle Z_{\text{Be}} \rangle$	1.781	1.913	2.012	2.201

атомов, выполненные для соединений Be_2NA , включают тензоры диэлектрической проницаемости, эффективных зарядов Борна и фоновые спектры.

В табл. 2 и 3 представлены значения основных компоненты тензоров диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\parallel,\perp}^{\infty,0}$)

и эффективных зарядов Борна, включая изотропные части ($\epsilon_{\perp}^{\infty,0} = (2\epsilon_{\perp}^{\infty,0} + \epsilon_{\parallel}^{\infty,0})/3$, $\langle Z_{\text{atom}} \rangle = (\sum_i Z_{\text{atom},ii})/3$).

Как видно, тензоры диэлектрической проницаемости различаются по степени анизотропии, но имеют общую тенденцию к ее увеличению в ряду Be_2NA , что согласуется с увеличением ковалентного характера связи, как уже отмечено выше. В отношении эффективных зарядов можно отметить следующие особенности:

а) степень анизотропии увеличивается при переходе от Be_2NF к Be_2NI и является наиболее сильной для атомов галогенов, для которых отношение поперечных (xx) и продольных (zz) компонент меняется от 1.2 до 3.1, в отличие от соответствующих значений 0.97–1.14 для атомов азота и 1.04–1.62 и бериллия;

б) значения эффективных зарядов в ряду от Be_2NF к Be_2NI отличаются от номинальных, указывая, опять же, на присутствие ковалентной составляющей химической связи, но систематически к ним приближаются, что наиболее выражено для изотропной части тензоров;

в) наличие ненулевых недиагональных компонент тензора позволяет оценить степень пространственной протяженности эффективного взаимодействия с кристаллическим окружением, и для атомов галогенов оно ограничено ближайшими соседями, а для атомов азота и бериллия можно говорить об усилении влияния вторых и т.д. соседей, причем при смене галогена с фтора на хлор, как следует из табл. 3, роли этих атомов меняются. Отмеченные выше особенности определяются электрохимическими параметрами атомов и хорошо коррелируют со значениями электроотрицательностей Be (1.6), N (3.0), F (4.0), Cl (3.0), Br (2.8), I (2.5), и кроме того, позволяют считать Be_2NCl граничным соединением в ряду Be_2NA .

Колебательный спектр соединений Be_2NA содержит 24 моды (8 атомов в элементарной ячейке). Для центра

Таблица 4. Спектр колебаний Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в центре зоны Бриллюэна (Γ) (cm^{-1})

Симметрия	Be_2NF	Be_2NCl	Be_2NBr	Be_2NI	Активность
A_1	657	510	460	379	R
A_2	985 645	581 860	822 563	751 521	
B_1	819 491 303	673 435 285	632 424 201	570 400 173	R
B_2 LO/TO	1183/1084 571/518 372/445	983/916 561/514 301/336	929/864 556/510 251/281	839/776 529/546 225/254	I+R
E LO/TO	932/993 700/771 484/513 355/336 329/284 230/261	782/846 593/647 460/497 285/282 265/276 242/245	736/807 551/563 441/482 270/270 239/242 177/177	658/739 490/487 414/454 275/276 228/224 147/147	I+R

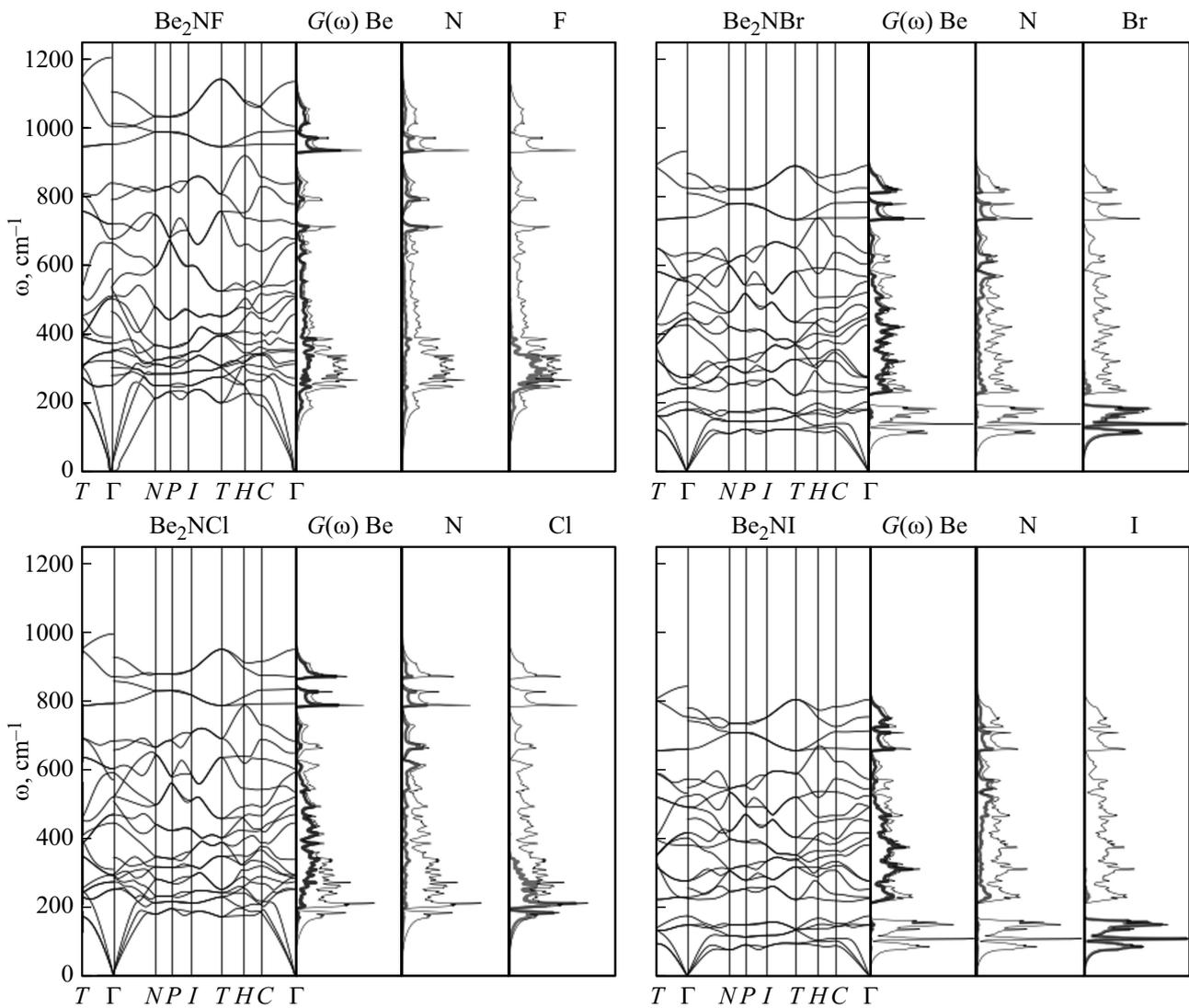


Рис. 5. Фононные спектры Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), полная и проецированная плотность частот (тонкая и жирная линии соответственно).

зоны Бриллюэна (точка Γ) полное колебательное представление может быть разложено по неприводимым как

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E,$$

при этом 3 моды типа ($B_2 + 1E$) относятся к акустическим, а остальные 21 — к оптическим колебаниям, которые, за исключением скрытой A_2 -моды, активны в инфракрасных спектрах (I: B_2, E) и спектрах комбинационного рассеяния (R: A_1, B_1, B_2, E). Частоты колебаний в точке Γ приведены в табл. 4, включая расщепления продольных (LO) и поперечных (TO) оптических мод; при этом, согласно симметрии, колебания типа A_1 и A_2 обусловлены движением только атомов катионной подрешетки (вклады атомов Be составляют 100%), а остальные имеют смешанный характер.

Полные фононные спектры Be_2NA приведены на рис. 5 и в целом имеют достаточно общий характер, что

обусловлено кристаллохимическим подобием рассматриваемых соединений, и не содержат областей с мними частотами, что указывает на их устойчивость. Во всех случаях спектр разделяется на две хорошо выраженных области: низкочастотную в интервале до 200 cm^{-1} , где колебания практически полностью обусловлены движением тяжелой подрешетки атомов галогенов, и высокочастотную, соответствующую коллективным колебаниям атомов легкой подсистемы, вклады которых во всем интервале частот являются конкурирующими. Сравнительно небольшой переходный участок спектра, содержащий вклады всех трех типов атомов, присутствует для Be_2NF и Be_2NCl , но очень быстро сжимается и практически исчезает для Be_2NBr и Be_2NI , в спектре которых, кроме того, появляется щель. Увеличение массы атомов галогенов приводит к систематическому уменьшению полной ширины спектра колебаний, которая меняется от ~ 1200 до $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$.

4. Заключение

Первопринципные расчеты, выполненные для группы гипотетических кристаллов Be_2NA ($A = F, Cl, Br, I$), показывают, что кристаллы стабильны в структуре антихалькопирита и являются диэлектриками, ширина запрещенной зоны которых монотонно уменьшается с ростом атомного номера галогена, до значений характерных для полупроводников; а по типу химической связи Be_2NA следует отнести к сильно ионным соединениям, но с заметным вкладом ковалентной составляющей. Отмеченные выше особенности, а также анализ ряда других характеристик, включая диэлектрические константы, эффективные заряды и параметры колебательных спектров, позволяют, таким образом, отнести рассмотренные соединения к перспективным для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.O. Pierson. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications. William Andrew Inc., N.Y., USA (1996). 362 p.
- [2] M. von Stackelberg, R. Paulus. Z. Phys. Chem. B **22**, 1, 305 (1933).
- [3] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F.J. DiSalvo. Z. Naturforschung **58**, 1, 159 (2003).
- [4] P. Eckerlin, A. Rabenau. Z. Anorg. Allg. Chem. **304**, 3–4, 218 (1960).
- [5] S.R. Römer, T. Dörfler, P. Kroll, W. Schnick. Phys. Status Solidi B **246**, 7, 1604 (2009).
- [6] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg. Inorganic Chemistry. Academic Press, San Diego, USA (2001). 1884 p.
- [7] M.A. Zwiijnenburg, F. Corá, R.G. Bell. J. Am. Chem. Soc. **130**, 33, 11082 (2008).
- [8] Ю.М. Басалаев, С.А. Маринова. Журн. структурн. химии **60**, 7, 1067 (2019).
- [9] Yu.M. Basalaev, A.S. Poplavnoi. Crystal chemistry, electronic and vibrational structure of compounds with chalcopyrite lattice. In: Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses. Nova Science Publishers, Inc., N.Y., USA (2014).
- [10] Ю.М. Басалаев, А.В. Сидорова. Изв. вузов. Физика **61**, 8, 51 (2018).
- [11] К.А. Большаков. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Высш. шк., М. (1976). Ч. 1. 368 с.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 3B, 864 (1964).
- [13] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, 4A, 1133 (1965).
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 10, 5048 (1981).
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 39, 395502 (2009).
- [16] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 11, 7892(R) (1990).
- [17] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [18] J. Nocedal, S.J. Wright. Numerical Optimization. Springer, USA (2006). 684 p.
- [19] Ю.М. Басалаев. Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита: монография. Кемеровский гос. ун-т, Кемерово (2009). 226 с.
- [20] V. Fiorentini, A. Baldereschi. J. Phys.: Condens. Matter **4**, 27, 5967 (1992).
- [21] A.D. Becke, K.E. Edgecombe. J. Chem. Phys. **92**, 9, 5397 (1990).
- [22] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **31**, 2, 187 (1992).
- [23] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36**, 17, 1808 (1997).

Редактор Е.В. Толстякова