

# Особенности электронных и колебательных свойств кристаллов $A^I B^V X_2^V$

© Ю.М. Басалаев<sup>†</sup>, А.В. Кособуцкий, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

(Получена 22 сентября 2008 г. Принята к печати 11 ноября 2008 г.)

Первопринципным методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов, с оптимизацией структуры, вычислены зонные и колебательные спектры  $LiPN_2$ ,  $NaPN_2$ . Особенности кристаллической структуры (сильно сжатый халькопирит) и состава проявляются как в качественном подобии зонных спектров и химической связи с кристаллами халькопирита, так и в некоторых существенных отличиях. Вторая зона валентной полосы имеет 4 ветви, а не 2, как в кристаллах халькопирита, и содержит вклады  $p$ -состояний атомов P и N, а не  $s$ -состояний катиона В в соединениях халькопирита  $ABX_2$ . Вершина валентной зоны находится в боковых точках зоны Бриллюэна, дно зоны проводимости — в центре, край поглощения не прямой. Вклады колебаний щелочных металлов существенны в области низкочастотных мод, фосфора и азота — в высокочастотном диапазоне, что обусловлено сильной ковалентной составляющей связи между этими атомами.

PACS: 71.15.Ap, 71.15.Dx, 71.20.Nr, 63.20.D-

## 1. Введение

Группа соединений  $A^I B^V X_2^V$  малочисленна, мало изучена и не нашла пока широкого практического применения. К настоящему времени синтезированы два соединения, содержащие в качестве катиона щелочной металл:  $LiPN_2$  [1–3] и  $NaPN_2$  [4]. Методами рентгеновской дифракции было установлено [1–4], что они имеют пространственную группу симметрии  $D_{2d}^{12}$  и принадлежат к семейству халькопирита. Кристаллы со структурой халькопирита активно исследуются на протяжении нескольких десятилетий, интерес к ним обусловлен возможностями практического применения в качестве диодов, солнечных элементов, фотодетекторов и других устройств полупроводниковой оптоэлектроники. Традиционно в это семейство включают группы халькогенидов  $A^I B^{III} X_2^{VI}$  и пниктидов  $A^I B^{IV} X_2^V$ . В отличие от последней группы формула класса соединений  $A^I B^V X_2^V$  содержит 2 атома разного сорта из V группы Периодической системы (фосфор и азот в случае  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$ ). Эта особенность, а также наличие атомов щелочных металлов в составе соединения, задающие высокую ионную проводимость [5], делают данные объекты интересными как для экспериментального, так и для теоретического изучения.

Особенность кристаллической структуры соединений  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$  определяется относительным расположением связанных между собой углами  $PN_4$ -тетраэдров, в пространстве между которыми располагаются атомы катионов Li и Na. По этой причине авторы [1–4] рассматривают идеальные структуры  $\beta$ -кристобалита ( $SiO_2$ ) и халькопирита в качестве кристаллохимических аналогов для  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$ . Критерием в этом сопоставлении служит валентный угол  $\varphi$ , который характеризует раз-

ворот тетраэдров вокруг тетрагональной оси кристалла от  $0^\circ$  (идеальный  $\beta$ -кристобалит) до  $45^\circ$  (идеальный халькопирит).

Реальная структура  $\beta$ -кристобалита может быть представлена как результат поворота на  $\pm 20^\circ$  каждого  $SiO_4$ -тетраэдра идеальной структуры вокруг оси 4 порядка. Это приводит к тетрагональной симметрии с пространственной группой  $D_{2d}^{12}$  (халькопирит) и двумя формульными единицами  $SiO_2$  в элементарной ячейке [6].

Цель данной работы состояла в получении деталей электронного и колебательного спектров кристаллов  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$  в рамках единого подхода теории функционала плотности.

## 2. Метод расчета

Расчет электронной структуры кристаллов  $APN_2$  ( $A = Li, Na$ ) выполнен в рамках теории функционала плотности (DFT-LDA) с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильда [7]. При расчетах для  $NaPN_2$  помимо валентного  $3s$ -электрона Na учитывались также электроны внутренних заполненных подслоек  $2s, 2p$ , что позволило более тщательно проследить разницу электронных свойств  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$  и получить более близкие к эксперименту параметры решетки последнего соединения. Колебательные моды кристаллов  $APN_2$  вычислялись из первых принципов по методу линейного отклика, подробный обзор которого можно найти в [8]. Все расчеты выполнялись с использованием пакета программ PWscf [9].

Электронные волновые функции раскладывались по плоским волнам с максимальной энергией 35 Ry, что соответствует учету в разложении около 1700 плоских волн для  $LiPN_2$  и 2000 для  $NaPN_2$ . При самосогласован-

<sup>†</sup> E-mail: ymbas@kemsu.ru

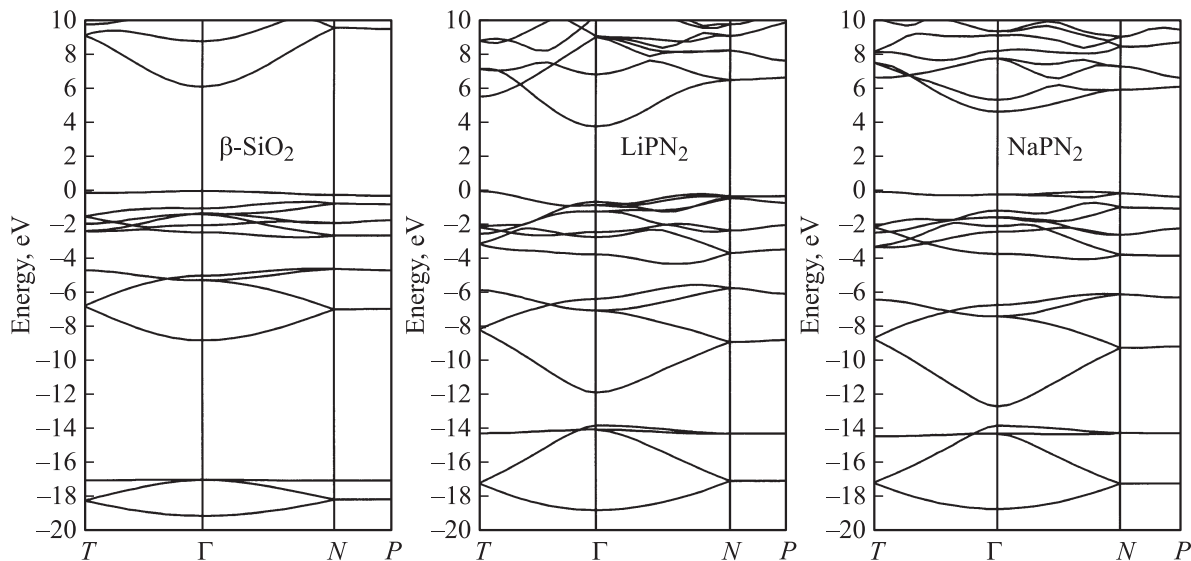


Рис. 1. Зонные спектры  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>, LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub>.

ных вычислениях уровень сходимости по полной энергии определялся величиной  $10^{-8}$  Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна велось по методу специальных точек Монкхорста–Пака [10] на сетке  $4 \times 4 \times 4$ , что дает 11 специальных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Приведенные параметры обеспечивают сходимость фоновых частот не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ . Расчет колебательных мод требует предварительной оптимизации структуры, которая была проведена с использованием метода молекулярной динамики [11]. Полученные теоретические структурные параметры (табл. 1) хорошо согласуются с экспериментальными данными; так, отклонение от экспериментального значения постоянной  $a$  составляет 2.5% для LiPN<sub>2</sub> и 1.1% для NaPN<sub>2</sub> и постоянной  $c$  — 1.8% для LiPN<sub>2</sub>, 0.4% для NaPN<sub>2</sub>

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные структурные параметры APN<sub>2</sub>

Параметры решетки	LiPN <sub>2</sub>		NaPN <sub>2</sub>	
	Теория	Эксперимент [3]	Теория	Эксперимент [4]
$a$ , Å	4.462	4.575	4.915	4.972
$c$ , Å	7.250	7.118	6.948	6.976
$u$	0.3261	0.3301	0.3703	0.3761

### 3. Электронное строение APN<sub>2</sub>

Зонная структура исследуемых кристаллов вычислялась в точках высокой симметрии  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $T(0, 0, 1)$ ,  $N(0.5, 0.5, 0)$ ,  $P(0.5, 0.5, 0.5)$  и вдоль соединяющих их линий. Результаты расчетов представлены на рис. 1, где для сравнения приведен также спектр  $\beta$ -квистобалита SiO<sub>2</sub>, вычисленный по той же описанной выше методике,

что и спектры LiPN<sub>2</sub>, NaPN<sub>2</sub>. За начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны, которая реализуется для  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> в точке  $\Gamma$ , для LiPN<sub>2</sub> в точке  $T$ , а для NaPN<sub>2</sub> на линии  $\Gamma$ – $N$  около точки  $N$  зоны Бриллюэна халькопирита. Валентная полоса  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> сопоставима с валентной полосой соединений APN<sub>2</sub> и содержит 3 разрешенные зоны, как в большинстве кристаллов семейства халькопирита. Структуры валентной полосы кристаллов LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> качественно подобны, поскольку в основном происходят из  $sp^3$ -состояний атомов фосфора и азота.

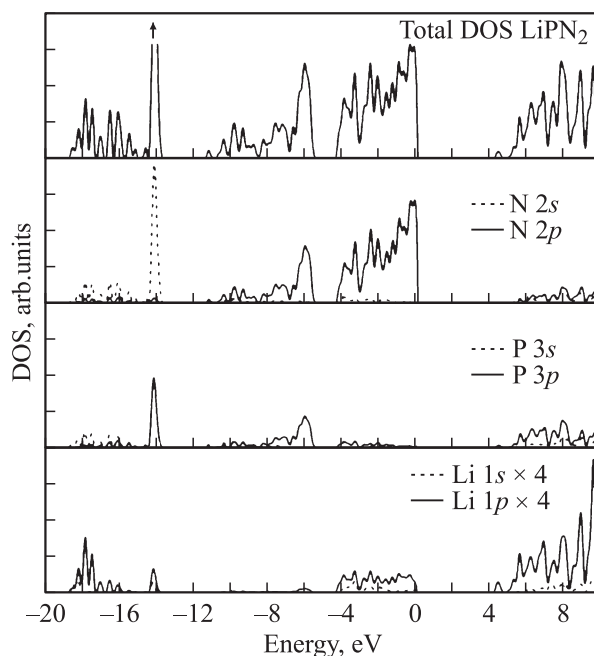


Рис. 2. Плотность электронных состояний LiPN<sub>2</sub>. Для Li все значения увеличены в 4 раза.

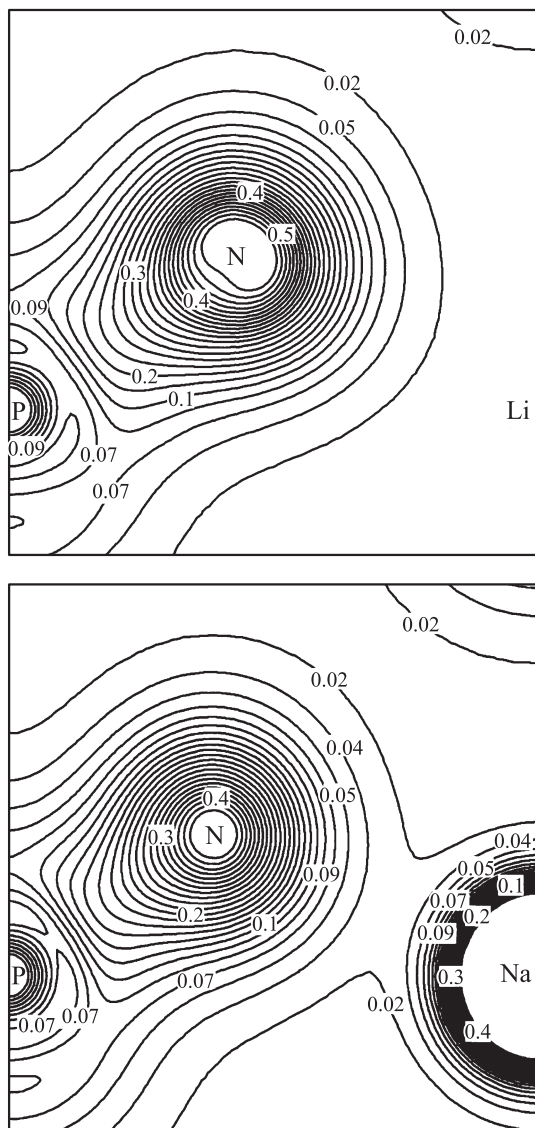


Рис. 3. Карты электронных плотностей  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$ .

На рис. 2 приведены графики полной и локальной парциальной плотностей электронных состояний  $N(E)$  для  $\text{LiPN}_2$ . Для  $\text{NaPN}_2$  они имеют качественно схожий вид. Выполненный анализ  $N(E)$  позволил определить генезис подзон и в целом зонной структуры кристаллов  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  из локальных состояний атомов, входящих в их состав. Верхняя зона валентной полосы образуется преимущественно из  $p$ -состояний атомов азота. Нижняя зона кристаллов  $\text{APN}_2$  и  $\beta\text{-SiO}_2$  имеет подавляющий вклад  $s$ -состояний аниона (атомов N или O), с малой добавкой  $s$ - и  $p$ -состояний катиона (атомов P или Si). Вторая зона содержит примерно одинаковые вклады  $p$ -состояний атомов N и P, что не характерно для соединений семейства халькопирита типа  $\text{ABX}_2$ , в которых эта зона формируется в основном из  $s$ -состояний катиона B. Кроме того, она включает 4 подзоны, а не 2, как в халькопиритах.

Полная ширина валентной зоны  $\beta\text{-SiO}_2$  и соединений  $\text{APN}_2$  составляет  $\sim 20$  эВ и превышает типичные для семейства халькопирита значения почти в 1.5 раза, что обусловлено наличием в составе этих соединений атомов кислорода и азота. Вблизи вершины валентной зоны кристаллов  $\text{LiPN}_2$ ,  $\text{NaPN}_2$  прослеживается подзона, которая имеет малодисперсный характер и отвечает за расположение абсолютного максимума. В  $\text{LiPN}_2$  он расположен в точке T, а в  $\text{NaPN}_2$  — в точке с координатами (0.4, 0.4, 0.0).

Поскольку дно зоны проводимости кристаллов  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  находится в точке Г, все они являются непрямозонными. Вычисленные значения оптической ширины запрещенной зоны для соединений  $\beta\text{-SiO}_2$ ,  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  соответственно равны 6.09, 3.77 и 4.64 эВ.

На рис. 3 представлены карты распределения электронных плотностей (атомная система единиц)  $\text{APN}_2$  в плоскости (110), содержащей атомы металла и фосфора. В идеальном халькопирите в этой плоскости находятся все 3 атома разного сорта, в случае неидеальной структуры смещение анионов из общей плоскости определяется значением параметра  $u$ , который больше в  $\text{NaPN}_2$  по сравнению с  $\text{LiPN}_2$  (табл. 1). Именно этой разницей объясняется несколько меньшее максимальное значение электронной плотности — 0.4 — на позициях азота в  $\text{NaPN}_2$  на рис. 3. В целом расположение контуров электронной плотности на атомах фосфора и азота в обоих кристаллах очень близко, большие значения плотности между P и N говорят о наличии преимущественно ковалентной связи P–N. На позициях атома Li значения плотности очень малы, замкнутые контуры отсутствуют, что объясняется наличием только одного валентного электрона. В местоположениях Na, напротив, плотность принимает большие значения и доходит до своего абсолютного максимума с величиной 6.1 в областях, более близких к ядру. Столь большие значения обусловлены вкладами электронов внутренних заполненных подоболочек  $2s$ ,  $2p$ , которые учитывались при расчетах для  $\text{NaPN}_2$ . Химическая инертность этих электронов подтверждается видом контуров — правильных окружностей. Отметим, что учет  $2p$ -состояний Na может оказаться полезным в ряде случаев, поскольку энергии этих состояний в  $\text{NaPN}_2$  лежат всего на 3 эВ ниже первой валентной зоны, изображенной на рис. 1.

В табл. 2 приведены величины зарядов на атомах в единицах заряда электрона, полученные из анализа

Таблица 2. Величины атомных зарядов по Левдину в единицах заряда электрона

Атом	$\text{LiPN}_2$			$\text{NaPN}_2$		
	Полный заряд	$s$	$p$	Полный заряд	$s$	$p$
Металл	0.93	0.19	0.74	8.29	2.30	5.99
P	3.13	0.85	2.28	3.25	0.90	2.35
N	5.84	1.38	4.46	6.07	1.47	4.60

заселенностей атомных орбиталей по схеме Левдина. Значения зарядов на атомах позволяют оценить их перераспределение при изменении состава соединения, которое в данном случае сводится к замещению атомов щелочных металлов.

#### 4. Колебательные спектры $APN_2$

В элементарной ячейке халькопирита находится 8 атомов, что дает 24 ветви в колебательном спектре. Группа  $D_{2d}$ , описывающая точечную симметрию халькопирита, имеет 5 неприводимых представлений: 4 однократных ( $A_1, A_2, B_1, B_2$ ) и одно двукратное  $E$ . Разложение колебательного представления по неприводимым представлениям группы  $D_{2d}$  в точке  $\Gamma$  имеет вид

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

Акустические колебания преобразуются по неприводимым представлениям  $B_2$  и  $E$ , поэтому для одних оптических колебаний за вычетом акустических получаем

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E.$$

В колебательных спектрах активность проявляют все моды, кроме  $A_2$ , тогда как в инфракрасных (ИК) спектрах лишь моды с симметрией  $B_2$  и  $E$ .

Результаты первопринципных расчетов фононных частот  $APN_2$  в центре зоны Бриллюэна с учетом расщепления полярных мод  $B_2$  и  $E$  на продольные и поперечные компоненты (LO и TO) представлены в табл. 3. Для  $NaPN_2$  мы можем сравнить теоретические значения частот с экспериментальными, определенными из ИК спектра, полученного в работе [12]. Как видно из табл. 3, вычисленные частоты  $NaPN_2$  согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что в силу родства рассматриваемых кристаллов может служить подтверждением хорошей точности расчета и для  $LiPN_2$ .

В силу кристаллохимической близости двух соединений следует ожидать и близость их колебательного строения. Действительно, прямое сопоставление приведенных в табл. 3 данных показывает, что моды верхнего спектрального диапазона в обоих кристаллах близки по частоте, при этом граница частотного диапазона в  $NaPN_2$  ( $1204 \text{ см}^{-1}$ ) несколько выше по сравнению с  $LiPN_2$  ( $1177 \text{ см}^{-1}$ ). В центре спектра обнаруживаются заметные отличия, так, частоты полностью симметричных колебаний  $A_1$  имеют значения  $606 \text{ см}^{-1}$  в  $LiPN_2$  и  $504 \text{ см}^{-1}$  в  $NaPN_2$ . Как показывает анализ векторов поляризации, в этих модах колебания во встречных направлениях, параллельных ребрам элементарной ячейки, совершают только атомы азота.

Характерным для изучаемых соединений является то, что катионы имеют заметные амплитуды смещений лишь в низкочастотных модах — до  $473 \text{ см}^{-1}$  в  $LiPN_2$  и  $316 \text{ см}^{-1}$  в  $NaPN_2$ . Так, практически все низкочастотные моды  $LiPN_2$  демонстрируют преимущественно катионный характер, тогда как в  $NaPN_2$  к ним примешиваются колебания фосфора и азота. Причиной значительного

**Таблица 3.** Частоты оптических фононов в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна в  $\text{см}^{-1}$

Симметрия	$LiPN_2$	$NaPN_2$		
	Теория	Теория	Эксперимент [12]	
$A_1$	606	504	—	
$A_2$	1050	1102	—	
	514	445	—	
$B_1$	779	719	—	
	627	598	—	
	384	178	—	
$B_2$	1177/998	1165/1005	1150	
	LO/TO	654/550	608/517	—
$E$	369/342	196/149	—	
	1176/1013	1204/1038	1050	
	LO/TO	866/817	803/766	760
	600/553	611/554	570	
	473/465	316/315	—	
	451/444	279/266	—	
	368/364	229/228	—	

*Примечание.* LO — продольные оптические фононы, TO — поперечные.

уменьшения частот колебаний нижнего спектрального диапазона в  $NaPN_2$  по сравнению с  $LiPN_2$  в основном является возросшая масса катиона. Преобладающий вклад колебаний азота и фосфора в верхней части спектра обусловлен сильной ковалентной составляющей связи между этими атомами.

#### 5. Заключение

Кристаллы  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$  образуют особую группу „сильно сжатых халькопиритоподобных“ соединений, занимающих промежуточное положение между пниктидами и халькогенидами семейства халькопирита  $ABX_2$ , что следует из анализа их электронного и колебательного строения. Сопоставление зонных спектров соединений  $\beta\text{-SiO}_2$ ,  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$  между собой и со спектрами соединений семейства халькопирита показывает их качественное подобие, которое выражено числом разрешенных зон в валентной полосе кристаллов и преобладающим вкладом атомных орбиталей азота в нижнюю и верхнюю валентные зоны  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$ . Вторая зона валентной полосы имеет 4 ветви, а не 2, как в халькопиритах, и содержит вклады  $p$ -состояний атомов N и P, а не  $s$ -состояний катиона B, как в большинстве соединений  $ABX_2$  со структурой халькопирита.

Расчитанные фононные моды с типичным для халькопирита разложением колебательного представления по неприводимым представлениям имеют нетипично широкий диапазон частот. Верхние моды в  $LiPN_2$  и  $NaPN_2$  близки по частотам, тогда как нижние, в которых проявляются сильнее или доминируют колебания ато-

мов щелочных металлов, имеют разницу в частотах до  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено разностью масс атомов Li и Na.

## Список литературы

- [1] P. Eckerlin, C. Langereis, I. Maak, A. Rabenau. In: *Special Ceramics 1964*, ed. by P. Popper (London–N.Y., Academic Press, 1965) v. 3, p. 79.
- [2] R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent. *J. Sol. St. Chem.*, **43** (1), 126 (1982).
- [3] W. Schnick, J. Lücke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **588** (1), 19 (1990).
- [4] K. Landskron, S. Schmid, W. Schnick. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **627** (11), 2469 (2001).
- [5] W. Schnick, J. Lücke. *Sol. St. Ionics*, **38**, 271 (1990).
- [6] F. Liu, S.H. Carofalini, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.*, **70** (18), 2750 (1993).
- [7] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **41** (11), 7892 (1990).
- [8] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.*, **73** (2), 515 (2001).
- [9] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. <http://www.pwscf.org>.
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13** (12), 5188 (1976).
- [11] R.M. Wentzcovitch. *Phys. Rev. B*, **44** (5), 2358 (1991).
- [12] K. Landskron. PhD Thesis (München, Ludwig-Maximilians-Universität, 2001).

Редактор Т.А. Полянская

## Peculiarities of electronic and vibrational $A^I B^V X_2^V$ crystal properties

*Yu.M. Basalaev, A.V. Kosobutsky, A.S. Poplavnoi*

Kemerovo State University,  
650043 Kemerovo, Russia

**Abstract**  $\text{LiPN}_2$  and  $\text{NaPN}_2$  electronic and vibrational spectra have been calculated by first-principles density-functional method employing pseudopotentials and optimizing the structure. Peculiarities of the crystal structure (highly compressed chalcopyrite) and its composition occur both in qualitative similarity of band spectra and chemical bond with chalcopyrite crystals and some essential differences. The second zone of the valence band has four branches but chalcopyrite crystals have only two ones. It is formed by P and N atomic  $p$ -states but it does not contain B cation  $s$ -states as in  $\text{ABX}_2$  chalcopyrite compounds. The valence band top is located in lateral points of the Brillouin zone, whereas the conductivity band bottom is in the centre, therefore the absorption edge is indirect. Contributions of alkali metal vibrations prevail in the range of low frequency modes whereas those of phosphor and nitrogen are significant in a high frequency range, it being due to the strong covalent component of bond between these atoms.