

УДК 541.6:541.9:548.713.022.723

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ  
В КРИСТАЛЛАХ  $\text{LiPN}_2$  И  $\text{NaPN}_2$** 

© 2007 Ю.М. Басалаев\*, Ю.Н. Журавлев, В.С. Пермина, А.С. Поплавной

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 10 января 2007 г.*

Методом функционала плотности с использованием нелокальных псевдопотенциалов и базиса локализованных псевдоорбиталей выполнены самосогласованные вычисления зонных спектров, плотности состояний, валентной и разностной плотности кристаллов  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$ . Кристаллохимический анализ этих соединений показывает, что они занимают промежуточное положение между двумя идеальными структурами  $\beta$ -кристобалита и халькопирита, что проявляется в особенностях электронного строения и химической связи. Валентная зона состоит из трех разрешенных подзон и принципиально отличается от типичной валентной зоны кристаллов семейства халькопирита как по строению подзон, так и по вкладам  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -атомных орбиталей в кристаллические орбитали.

**Ключевые слова:** халькопирит, функционал локальной плотности, подрешетка, плотность состояний, электронная плотность, разностная плотность, химическая связь.

**ВВЕДЕНИЕ**

Согласно принятой в химии классификации веществ, тройные алмазоподобные соединения со структурой халькопирита обычно разделяют на два класса: халькогениды  $A^1B^3C_2^6$  (соединения с атомом аниона  $C=O, S, Se, Te$ , где катионы  $A=Ag, Cu$ ;  $B=Al, Ga, In, Fe$ ) и пниктиды  $A^2B^4C_2^5$  (соединения с атомом аниона  $C=N, P, As, Sb$ , где катионы  $A=Mg, Zn, Cd$ ;  $B=Si, Ge, Sn$ ).

Имеется класс пниктидов  $A^1B^5N_2^5$ , которые существенно отличаются от  $A^2B^4C_2^5$  по составу, по большой степени тетрагонального сжатия и смещения анионов из узлов ГЦК решетки. По этой причине их можно назвать "сильно сжатыми халькопиритоподобными соединениями".

Среди тройных соединений  $A^1B^5N_2^5$  на сегодняшний день синтезированы лишь два соединения, содержащие атом щелочного металла:  $\text{LiPN}_2$  [ 1—3 ] и  $\text{NaPN}_2$  [ 4 ]. Особенности кристаллической структуры делают эти объекты интересными как для экспериментального, так и теоретического изучения на основе современных методов.

Целью настоящей работы является вычисление из первых принципов основных характеристик электронного строения, анализ образования химической связи  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  и сравнение этих соединений с известными и хорошо изученными кристаллами семейства халькопирита.

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ  $\text{LiPN}_2$  И  $\text{NaPN}_2$** 

Характерным признаком родства алмазоподобных соединений являются их тетрагональная структура и равенство четырем среднему числу валентных электронов на каждый атом катион-

---

\* E-mail: ymbas@kemsu.ru

ной и анионной подрешеток. В общем случае условия формирования тройных систем А—В—С сводятся к выполнению двух неравенств [ 5 ]:

$$0 < x = \frac{8 - A - C}{2 \cdot (B - A)} < 0,5; \quad 0 < y = \frac{8 - A - B}{2 \cdot (C - B)} < 0,5, \quad (1)$$

где параметр  $x$  определяет возможность образования двухкатионного, а  $y$  — двуханионного тройного полновалентного соединения типа  $A_{(0,5-x)}B_xC_{0,5}$  или  $A_{0,5}B_{(0,5-y)}C_y$ .

Применительно к LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> выполняются признак подобия по среднему числу валентных электронов на каждый атом и первое неравенство в (1). Последнее указывает на существование двухкатионной структуры для LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub>.

Соединения LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> содержат "тетраэдрические катионы" (Р), т.е. атомы, предпочитающие координационное число 4, и "нететраэдрические катионы" (Li и Na). Возможность принять тетраэдрический тип структуры катионами Li и Na реализуется за счет увеличения сжатия тетрагональной оси  $c$ , которое достигает значения  $2 - (c/a)$ , равного 0,44 и 0,60 для LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> соответственно. Последнее можно назвать "химическим давлением" в этих системах, поскольку такое сильное сжатие обусловлено стремлением атомов обеспечить устойчивую химическую связь.

Топология LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> определяется относительным расположением тетраэдров PN<sub>4</sub> и пространственной сеткой связей этих тетраэдров [ 4 ]. Оба соединения являются кристаллическими твердыми телами, состоящими из единой трехмерной сетки атомов Р и N, которая образована тетраэдрами PN<sub>4</sub>, связанными между собой углами. В пространстве между тетраэдрами располагаются атомы щелочных металлов. Изменение в расположении тетраэдров характеризуется углом поворота  $\varphi$ , переводящим один тип кристалла в другой. Переход от структуры  $\beta$ -квистобалита (SiO<sub>2</sub>) к структуре идеального халькопирита сопровождается разворотом тетраэдра вокруг оси 4 порядка на угол  $\varphi$  от 0 до 45° ( $\beta$ -квистобалит:  $\varphi = 0$ ; NaPN<sub>2</sub>:  $\varphi = 26,4^\circ$  и LiPN<sub>2</sub>:  $\varphi = 34,2^\circ$ ; идеальный халькопирит:  $\varphi = 45^\circ$ ). Искажение тетраэдра PN<sub>4</sub> определяется углом Р—N—Р (NaPN<sub>2</sub>: 134°; LiPN<sub>2</sub>: 124°) [ 4 ]. Таким образом оба соединения занимают промежуточное положение между структурами  $\beta$ -квистобалита и халькопирита.

Структурные параметры для LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> получены методом рентгеновской дифракции [ 3, 4 ]. Было установлено, что оба соединения являются изоструктурными аналогами халькопирита (пространственная группа  $D_{2d}^{12}$ ). Параметры кристаллической решетки и координаты атомов азота соответственно равны для LiPN<sub>2</sub>:  $a = 4,575(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,118(3) \text{ \AA}$  и (0,1699(31), 0,25, 0,125); для NaPN<sub>2</sub>:  $a = 4,9721(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9760(3) \text{ \AA}$  и (0,1293(1), 0,25, 0,125) в единицах  $a$  и  $c$ .

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Первопринципные самосогласованные вычисления электронного строения LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> выполнены на основе формализма локальной электронной плотности с использованием VNS-псевдопотенциалов и базиса из псевдоатомных  $sp^3d^5$ -орбиталей, которые разлагались в ряд по плоским волнам. Сходимость вычислений по полной энергии не хуже 0,01 ат. ед. Метод и процедуры вычисления зонной структуры, плотности состояний, распределения электронной плотности подробно описаны и представлены в [ 6 ]. Исследование химической связи выполнено по методу подрешеток.

#### ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Вычисление энергетического спектра соединений APN<sub>2</sub> проводили 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. За начало отсчета шкалы энергии выбрано положение вершины валентной зоны, которая для LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> реализуется в точке  $T$ . Вблизи вершины валентной зоны имеются два вторичных максимума в пределах  $-1$  эВ, расположенные в точках  $N$  и  $\Gamma$ . Дно зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$ . Таким образом, оба кристалла являются непрямозонными. Наличие максимума валентной зоны в точке  $T$  подтверждает гипотезу о том, что положение уровня энергии в точке  $T$

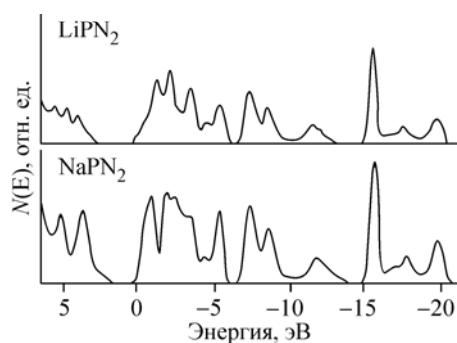


Рис. 1. Плотность состояний соединений  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$

зависит от тетрагонального сжатия кристалла, и при большом сжатии этот уровень может стать основным максимумом валентной зоны [7]. Результаты расчетов плотности состояний  $N(E)$  для кристаллов  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  представлены на рис. 1.

Валентная зона  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  состоит из трех разрешенных энергетических полос, что качественно согласуется со структурой валентной зоны соединений

$\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  с решеткой халькопирита [5]. Однако между валентными зонами этих соединений имеются и принципиальные отличия, обусловленные сильным тетрагональным сжатием и атомарным составом кристаллов  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$ .

По аналогии с соединениями  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  нижняя связка валентных зон в соединениях  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  формируется преимущественно из  $s$ -состояний атомов азота и фосфора в отношении 3:1 с малым вкладом (до 20 %)  $p$ -состояний атомов фосфора. Следующая связка имеет преобладающий вклад  $s$ -состояний атомов фосфора и меньший вклад  $p$ -состояний. Присутствие в ней  $p$ -состояний атомов азота равно примерно половине от  $p$ -состояний атомов фосфора. Таким образом, две нижние связки валентных зон  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  можно считать качественно подобными по преобладающему вкладу  $s$ -состояний атомов азота или фосфора, что обусловлено принадлежностью этих атомов к одной группе элементов периодической системы.

Наряду с качественным подобием валентных зон, между пниктидами  $\text{A}^1\text{B}^5\text{N}_2^5$  и  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  имеются существенные различия. Во-первых, в соединениях  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  со структурой халькопирита вторая связка обычно состоит из двух энергетических уровней, в то время как в  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  она состоит из четырех уровней, в точности повторяя топологию нижней связки. Во-вторых, верхняя связка, образуемая обычно  $p$ -состояниями аниона, в случае  $\text{A}^1\text{B}^5\text{N}_2^5$  также состоит преимущественно из  $p$ -состояний атомов азота, к которым примешиваются существенная добавка  $d$ -состояний фосфора и малая добавка  $s$ -состояний щелочного металла (при этом вклад атома Li вдвое превышает вклад атома Na). Такой парциальный состав обусловлен механизмом формирования донорно-акцепторной связи в соединениях  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$ , в которой основное участие принимают атомы фосфора (акцептор) и азота (донор). При этом за счет свободных  $d$ -орбиталей фосфора образуются устойчивые тетраэдры  $\text{PN}_4$ . Ионы щелочных металлов в кристалле теряют свой неспаренный валентный электрон, в результате чего возникает свободная  $s$ -орбиталь, которая является энергетически более выгодной у ионов  $\text{Li}^+$ , чем  $\text{Na}^+$ , для размещения на ней неподеленной электронной пары азота. Этим, в частности, объясняется более прочная связь в  $\text{LiPN}_2$  по сравнению с  $\text{NaPN}_2$ .

Другой особенностью  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  является значительное уширение полос разрешенных уровней энергии в валентной зоне по сравнению с соединениями  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  с решеткой халькопирита, что также объясняется увеличением степени  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -гибридизации атомных состояний, ответственных за формирование соответствующих кристаллических орбиталей.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Результаты первопринципных самосогласованных расчетов полной валентной кристаллической плотности, плотности подрешеток лития (Li), натрия (Na), фосфора (P), азота (N), разностной плотности ( $\Delta\rho$ ) для плоскости  $(1\bar{1}0)$ , в которой расположены атомы, представлены на рис. 2. Распределение заряда в подрешетке катиона щелочного металла (Li, Na) носит практически равномерный по ячейке характер со средней величиной плотности  $\rho(\mathbf{r}) \sim 0,026$  для  $\text{LiPN}_2$

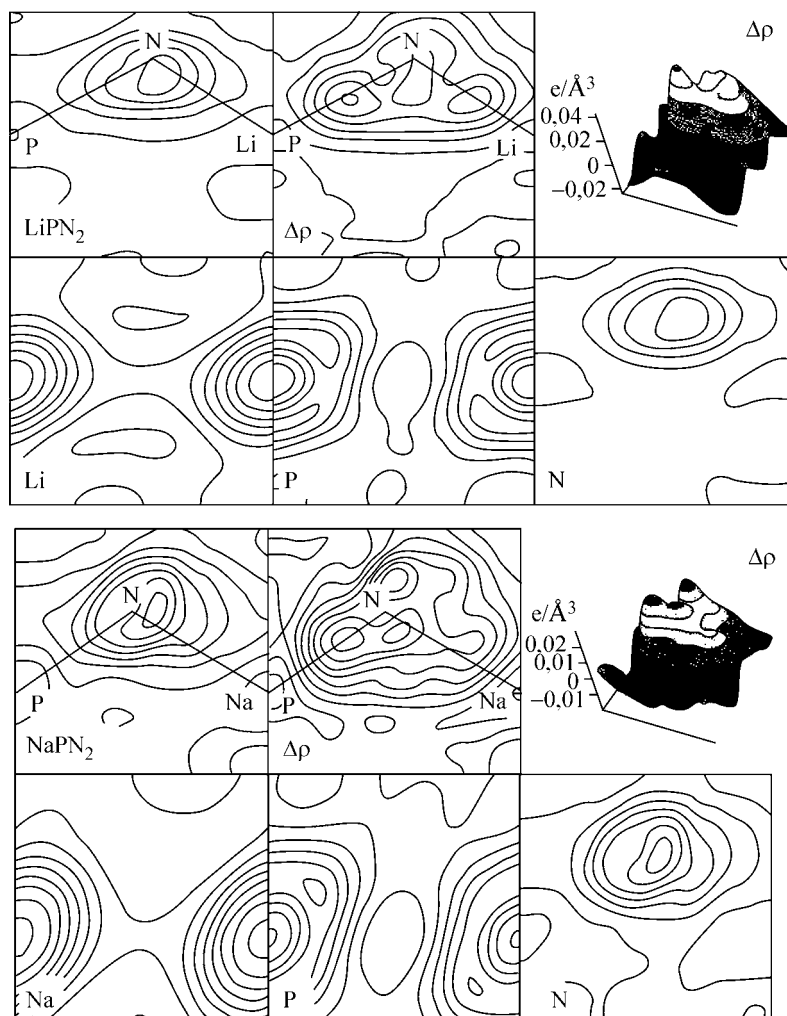


Рис. 2. Карты распределения валентной электронной плотности в кристаллах  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$ , подрешетках и разностные плотности  $\Delta\rho$  (в ед.  $e/\text{\AA}^3$ )

и  $\sim 0,022$  для  $\text{NaPN}_2$  (в ед.  $e/\text{\AA}^3$ ). Исключение составляют узлы, в которых должны располагаться атомы катионов, где наблюдаются минимумы с величиной меньше  $0,02 e/\text{\AA}^3$ .

В подрешетке фосфора основной заряд сосредоточен на самих атомах, между которыми расположены достаточно глубокие минимумы. Почти такой же заряд атом фосфора передает в узел, где должен располагаться атом щелочного металла. Сравнение  $\rho(\mathbf{r})$  для  $\text{LiPN}_2$  и  $\text{NaPN}_2$  показывает, что распределение заряда в подрешетке фосфора имеет практически идентичную конфигурацию в обоих кристаллах. Заряд валентных электронов в подрешетке аниона (N) распределен преимущественно на атомах азота с выраженной деформацией контуров в сторону атомов щелочного металла.

Из карт распределения разностной плотности видно, что ее максимум локализован в основном на атомах азота. Деформация контуров  $\Delta\rho$  в направлении атомов фосфора и щелочного металла указывает на предрасположенность этих направлений к образованию  $sp^3$ -гибридных связывающих орбиталей. При этом в  $\text{LiPN}_2$  эта деформированность контуров оказывается большей, чем в  $\text{NaPN}_2$ , что объясняется большей степенью тетрагонального сжатия последнего. На картах  $\Delta\rho$  видны небольшие максимумы, расположенные на связях (Li, Na)—N и P—N, которые характеризуют ковалентную составляющую химической связи. Заряд на связи Na—N смещен в сторону аниона, что говорит об укреплении донорно-акцепторной связи P—N и увеличении степени разрыхления связи Na—N. Такое поведение обусловлено различием радиусов ионов Li и Na в 1,4 раза, что сопровождается увеличением тетрагонального сжатия в  $\text{NaPN}_2$ .

Отличие длин связей Na—N (2,388 Å) и Li—N (2,100 Å) между собой и более чем в полтора раза по отношению к связи P—N (~1,64 Å в обоих кристаллах) подтверждает факт большей ионности связей [ 5 ] в соединении NaPN<sub>2</sub> по отношению к LiPN<sub>2</sub>, а сопоставление валентных углов N—P—N (для NaPN<sub>2</sub> — 116,15° и для LiPN<sub>2</sub> — 114,49°), N—Na—N (137,17°) и N—Li—N (129,68°) — дополняет этот вывод.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллохимический анализ новой группы соединений  $A^1V^5C_2^5$  с сильно сжатой халькопиритной структурой показывает, что они занимают промежуточное положение между двумя идеальными структурами:  $\beta$ -кristобалита и халькопирита. Валентные зоны качественно подобны валентным зонам кристаллов с решеткой халькопирита — состоят из трех разрешенных подзон, однако их природа различна. Две нижние подзоны LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> имеют сходное устройство — содержат значительный вклад *s*-состояний азота и фосфора, что обусловлено наличием в их составе катиона и аниона из одной группы элементов периодической системы. Особенностью LiPN<sub>2</sub> и NaPN<sub>2</sub> по сравнению с соединениями  $A^2V^4C_2^5$  является значительное уширение полос в валентной зоне. Это объясняется тем, что вклады *s*- и *p*-состояний катионов  $V^5$  в две нижние связки валентных зон имеют больший процентный состав. Валентная плотность в катионной подрешетке (Li, Na) распределена практически равномерно по элементарной ячейке, в то время как в подрешетках фосфора и азота локализована в окрестности узлов самих атомов. Анализ валентной и разностной плотности показывает, что химическая связь A—C в пниктидах  $A^1V^5C_2^5$  имеет донорно-акцепторную природу взаимодействия, тогда как в  $A^2V^4C_2^5$  связи A—C и B—C практически равноценны и обе имеют ионно-ковалентный характер.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eckerlin P., Langereis C., Maak I., Rabenau A. Special Ceramics 1964 / Ed. P. Popper. — L., N. Y.: Academic Press, 1965. — P. 79 — 85.
2. Marchand R., L'Haridon P., Laurent Y. // J. Solid State Chem. — 1982. — **43**, N 1. — P. 126 — 130.
3. Schnick W., Luecke J. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1990. — **588**, N 1. — P. 19 — 25.
4. Landskron K., Schmid S., Schnick W. // Ibid. — 2001. — **627**, N 11. — P. 2469 — 2472.
5. Полупроводники  $A^2V^4C_2^5$  / Под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Валова. — М.: Советское радио, 1974.
6. Журавлев Ю.Н., Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физика. — 2000. — № 3. — с. 96. — (Деп. ВИНТИ; № 3772-В99, 66 с).
7. Поплавной А.С., Польшгалов Ю.И., Ратнер А.М. // ФТП. — 1982. — **20**, № 4. — С. 702 — 704.