

03,07

## Исследование сжимаемости цианамидов металлов и влияния давления на их электронные свойства

© Д.В. Корабельников, И.А. Федоров

Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 11 мая 2023 г.

Принята к публикации 26 мая 2023 г.

На основе теории функционала плотности исследовано влияние давления на структуру и электронные свойства кристаллических цианамидов металлов  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$ . Выявлена отрицательная линейная сжимаемость  $Zn(CN_2)$  и установлена её корреляция с микроскопическими изменениями атомной структуры под давлением. Показано, что  $NaSc(CN_2)_2$  имеет низкую сжимаемость ( $0.2 \text{ TPa}^{-1}$ ) в направлении, близком к ориентации цианамид-анионов. На основе квантово-топологического анализа электронной плотности изучены межатомные взаимодействия и выявлено, что связи Zn-N и Sc-N имеют частично ковалентный характер. Определены ширины запрещенных зон  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  при давлениях до 1 GPa и установлено, что они отвечают УФ-диапазону 224–271 nm.

**Ключевые слова:** цианамид, давление, сжимаемость, ширина запрещенной зоны, электронная плотность.

DOI: 10.21883/FTT.2023.07.55850.81

### 1. Введение

Цианамид цинка является компонентом экологически чистых антикоррозионных белых пигментов [1]. Структура кристаллического цианамид цинка ( $Zn(CN_2)$ ) была определена относительно недавно. Методом рентгеновской дифракции установлено, что кристалл  $Zn(CN_2)$  имеет тетрагональную структуру (пространственная группа  $I-42d$ ) с числом формульных единиц  $Z = 8$  [1]. Катионы цинка тетраэдрически координированы атомами азота ( $ZnN_4$ ), а азот окружен двумя катионами цинка и одним атомом углерода. Цианамид-анионы ( $CN_2$ ) являются почти линейными. Недавно был синтезирован первый цианамид металлов, содержащий скандий. Цианамид натрия скандия ( $NaSc(CN_2)_2$ ) имеет орторомбическую структуру с симметрией  $Pbcn$  и белый цвет [2]. Катионы натрия и скандия имеют октаэдрическое окружение атомами азота ( $NaN_6$  и  $ScN_6$ ). Анионы, как и в  $Zn(CN_2)$ , почти линейные и содержат два кристаллографически неэквивалентных атома азота.

Электронные свойства  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  изучались в работах [2,3] с помощью теоретических методов (на основе теории функционала плотности DFT) и экспериментальных измерений (УФ-спектроскопия). Выявлено, что  $NaSc(CN_2)_2$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\sim 4 \text{ eV}$ . Интересно отметить, что для цианамид гафния ( $Hf(CN_2)_2$ ) была установлена отрицательная линейная сжимаемость [4]. В то же время линейная сжимаемость кристаллических цианамидов  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  не исследована. Также к настоящему времени не рассматривалась зависимость электронной структуры цианамидов от давления.

Первопринципные расчеты являются надежным способом исследования структуры и свойств кристаллов, в том числе в условиях высоких давлений [5–12]. В настоящей работе представлены результаты первопринципного исследования сжимаемости и влияния давления на электронные свойства кристаллических цианамидов  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$ .

### 2. Метод расчета

Первопринципные расчеты атомной и электронной структуры выполнены с помощью программы CRYSTAL [13]. В вычислениях использовались полноразмерные базисные наборы атомных орбиталей *rob-TZVP-rev2*, основанные на базисных наборах *rob-TZVP*, скорректированных для минимизации ошибки их суперпозиции [14]. При оптимизации геометрии использовался обменно-корреляционный функционал PBE [15]. Для расчетов ширины запрещенной зоны применялся гибридный функционал B3LYP [16], который позволяет решить проблему ее недооценки, существующую в рамках стандартных функционалов. При первопринципном определении кристаллической структуры допускалась релаксация всех атомов и параметров решетки согласно алгоритму BFGS [17]. Сходимость по энергии была лучше чем  $10^{-7} \text{ eV}$ . При расчетах упругих постоянных использовалась стандартная процедура ELASTCON [13,18] с параметрами по умолчанию. Визуализация зависимости линейной сжимаемости от направления проводилась с помощью ELATE [19]. Химическая связь изучалась на основе квантовой теории QTAIM [20].

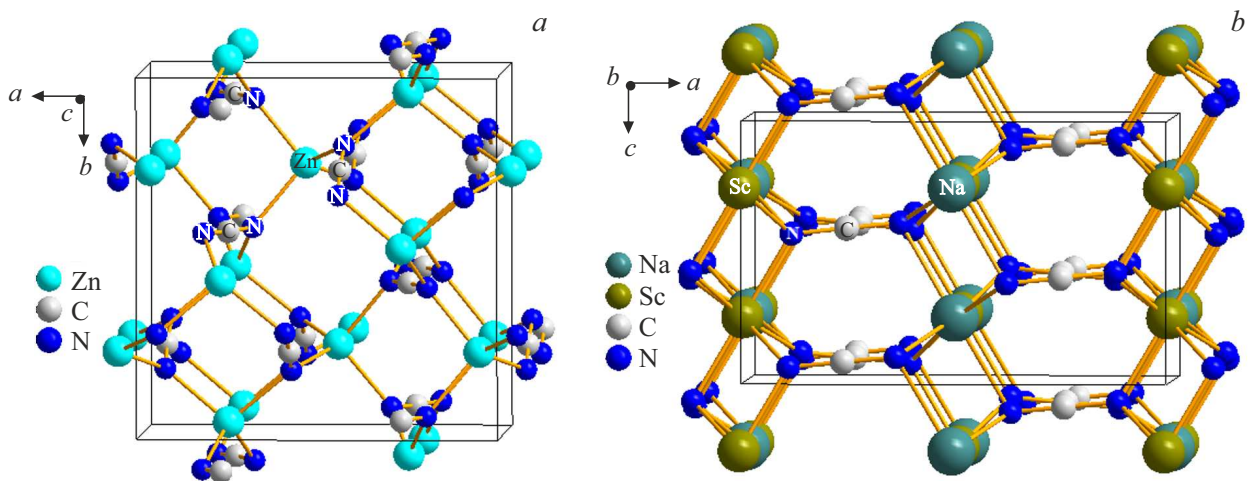


Рис. 1. Кристаллическая структура  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

В результате проведенных расчетов для  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  получены параметры решетки (табл. 1), которые отличаются от экспериментальных величин [1,2] менее чем на 1%.

Кристаллический цианамид цинка и цианамид натрия-скандия имеют каркасную структуру, в которой катионы металлов связаны с атомами азота соседних анионов (рис. 1). В  $NaSc(CN_2)_2$  цианамид-анионы ориентированы близко к направлению оси  $a$  (угол  $\sim 10^\circ$ ).

Для исследования межатомных взаимодействий мы провели квантово-топологический анализ электронной плотности [20–24] в  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$ . При этом  $f$ -функции в базисные наборы не включались. В результате установлено наличие связывающих взаимодействий Zn-N, Na-N, Sc-N между катионами металлов и цианамид-анионами, а также связей C-N внутри анионов. Электронная плотность  $\rho_c$  и лапласиан  $\Delta\rho_c$  в критических точках Zn-N связей составили 0.08 и 0.3 а.е., соответственно. При этом плотность энергии  $H_c$  для Zn-N связей имеет отрицательную величину ( $-0.017$  а.е.), что указывает на частично ковалентный характер анион-катионных взаимодействий в  $Zn(CN_2)$ . Энергия взаимодействий Zn-N, вычисленная согласно [25], составляет 144 кДж/моль. Электронная плотность  $\rho_c$  и энергия для Sc-N связей также имеют заметные величины 0.06 а.е. и 91 кДж/моль, соответственно. Отрицательная плотность энергии ( $-0.008$  а.е.) позволяет сделать вывод о наличии ковалентной компоненты для Sc-N связей. Для связей Na-N электронная плотность  $\rho_c$  (0.015 а.е.) и энергия (15 кДж/моль) сравнительно малы. При этом плотность энергии  $H_c$  для Na-N связей имеет положительную величину (0.004 а.е.), что указывает на их электростатический характер (взаимодействия типа закрытых оболочек). Наоборот, для связей C-N электронная плотность в критических точках относительно велика ( $\sim 0.4$  а.е.), а

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объем элементарной ячейки  $V$  (Å<sup>3</sup>) цианамидов металлов

Цианамид	Метод	$a$	$b$	$c$	$V$
$Zn(CN_2)$	расчет	8.883	8.883	5.463	431.1
	эксп. [1]	8.805	8.805	5.433	421.2
$NaSc(CN_2)_2$	расчет	9.728	7.160	5.970	415.8
	эксп. [2]	9.631	7.103	5.952	407.2

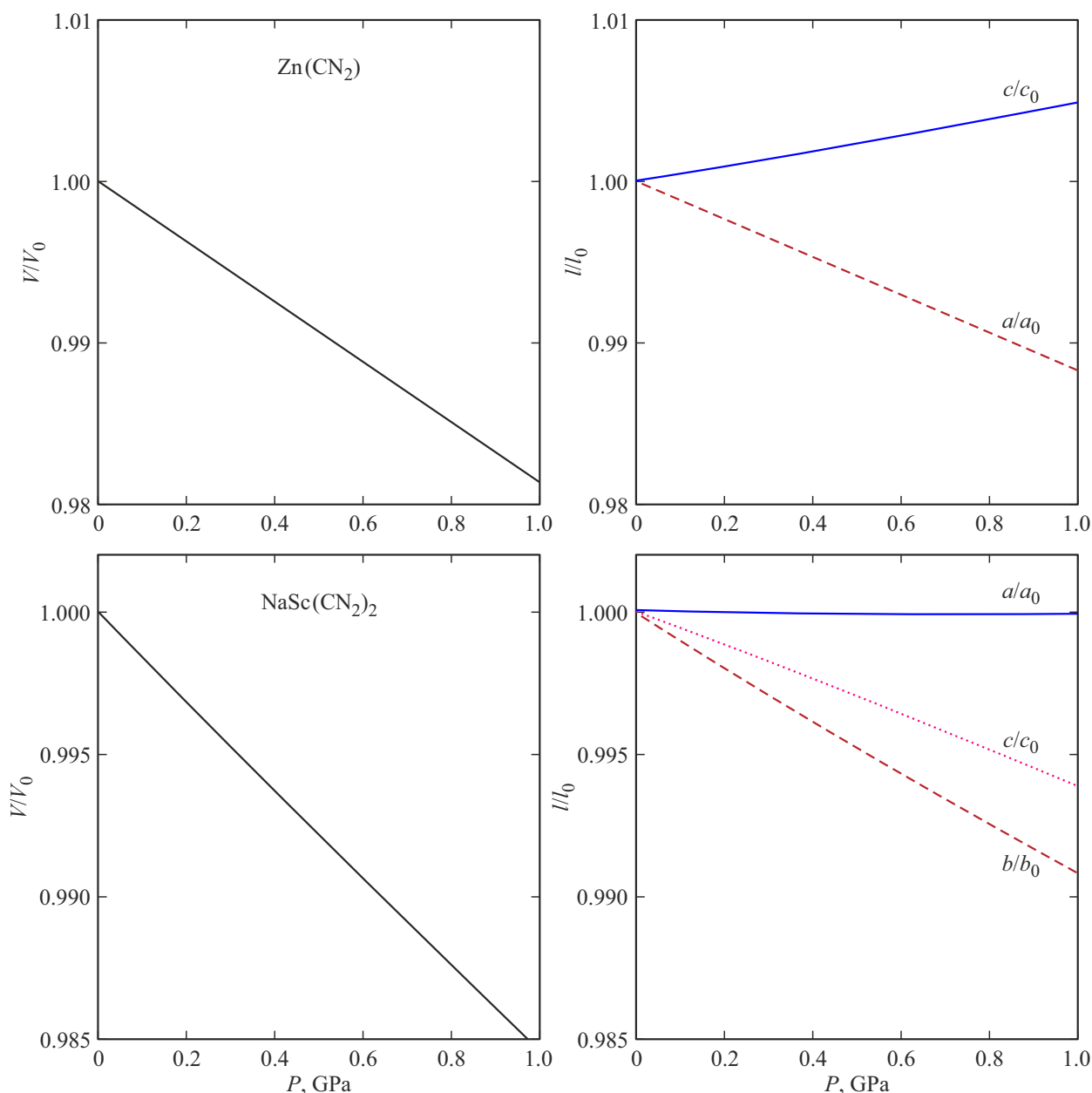
лапласиан  $\Delta\rho_c$  имеет отрицательное значение ( $-1.2$  а.е.). Таким образом, в анионах между атомами углерода и азота существуют ковалентные связи, что объясняет малую деформацию анионов при сжатии (меньше 0.1%).

Рис. 2 демонстрирует вычисленные зависимости от давления для параметров решетки и объема ячейки цианамидов  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$ . Видно, что для цианамиды цинка при увеличении внешнего давления параметр  $a$  уменьшается, тогда как вдоль оси  $c$  имеет место отрицательная линейная сжимаемость. Также видно, что  $NaSc(CN_2)_2$  в направлении оси  $a$  является почти несжимаемым. Это может быть связано с тем, что направление оси  $a$  близко к ориентации цианамид-анионов, следовательно, направлению сильных связей C-N.

Наоборот, в направлениях осей  $b$  и  $c$  имеет место заметная сжимаемость  $NaSc(CN_2)_2$ . Таким образом, цианамиды  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  проявляют сильную анизотропию сжимаемости.

Для выявления природы отрицательной линейной сжимаемости  $Zn(CN_2)$  мы рассчитали барические зависимости угла  $\varphi$  между анионами и катионом ( $\angle(N-Zn-N)$ ), а также угла  $\alpha$  между анионом и осью  $c$  (рис. 3).

Как видно из рис. 3, угол  $\varphi$  возрастает на  $\sim 1.6^\circ$ , тогда как угол  $\alpha$  уменьшается на  $\sim 0.5^\circ$  при увеличении



**Рис. 2.** Барические зависимости относительных объема  $V/V_0$  и параметров решетки  $l/l_0$  для цианамидов  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$ .

давления на 1 ГПа. В результате расстояния между анионами и их размеры вдоль оси  $c$  увеличиваются на 0.02 Å и 0.005 Å, соответственно. Таким образом, возникает отрицательная сжимаемость в направлении оси  $c$ .

Далее в настоящей работе были вычислены упругие постоянные  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  (в скобках):  $C_{11} = 76.8$  (270),  $C_{22} = 76.8$  (80.9),  $C_{33} = 243$  (98.6),  $C_{44} = 23.0$  (30.4),  $C_{55} = 23.0$  (20.8),  $C_{66} = 22.6$  (17.9),  $C_{12} = 46.9$  (62.2),  $C_{13} = 93.3$  (56.2),  $C_{23} = 93.3$  (36.8) ГПа. Критерии механической устойчивости (критерии Борна) [26] для кристаллов  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  выполняются.

На рис. 4 для  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  показаны зависимости линейной сжимаемости от направления.

**Таблица 2.** Линейные сжимаемости  $\beta_i$  (ГПа<sup>-1</sup>), объемный модуль  $B$ , модуль Юнга  $E$ , модуль сдвига  $G$  (в ГПа) и коэффициент Пуассона  $\mu$  для  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$

Цианамид	$\beta_a$	$\beta_b$	$\beta_c$	$B$	$E$	$G$	$\mu$
$Zn(CN_2)$	11.8	11.8	-5.0	74.7	61.5	22.6	0.36
$NaSc(CN_2)_2$	0.2	9.2	6.6	73.5	78.2	29.6	0.32

Линейные сжимаемости  $Zn(CN_2)$  и  $NaSc(CN_2)_2$  вдоль кристаллографических осей, вычисленные с помощью упругих постоянных, приведены в табл. 2.

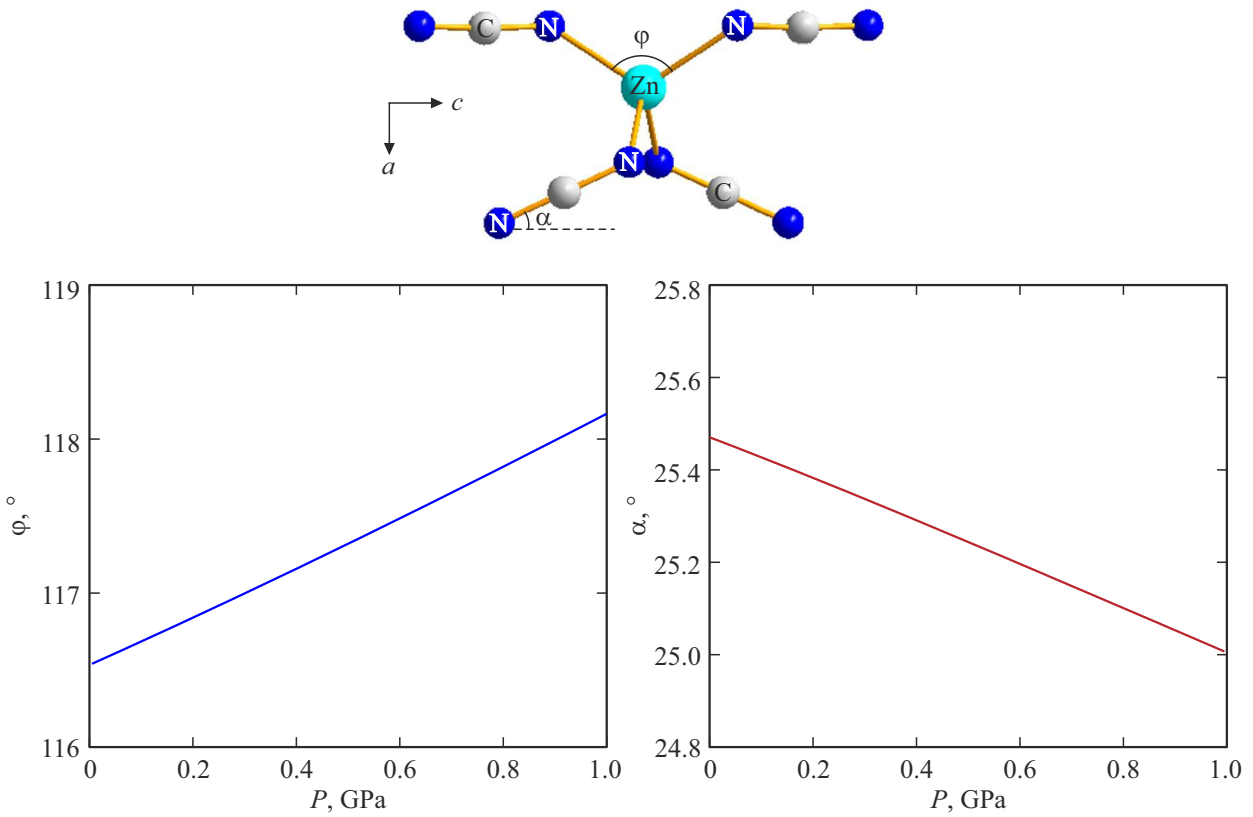


Рис. 3. Проекция фрагмента структуры  $Zn(CN_2)$ , а также зависимости углов  $\alpha$  и  $\phi$  от давления.

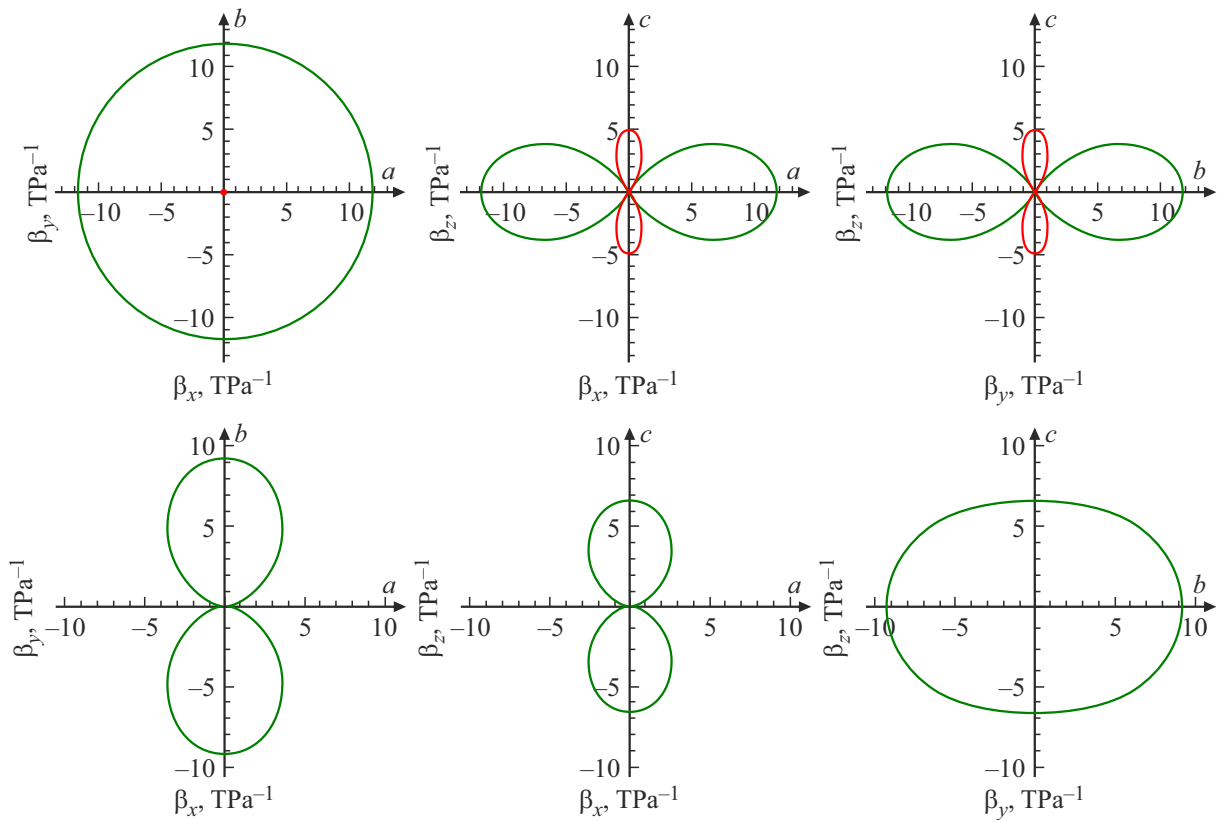


Рис. 4. Зависимости от направления для линейной сжимаемости  $Zn(CN_2)$  (верхняя часть рисунка) и  $NaSc(CN_2)_2$  (нижняя часть рисунка) в различных плоскостях.

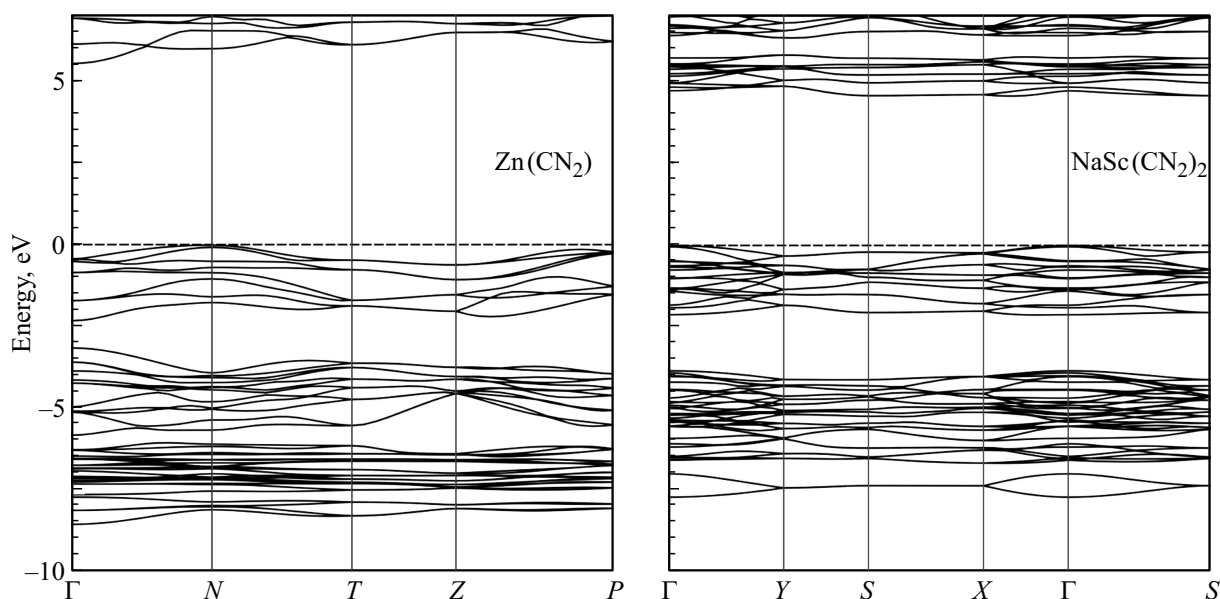


Рис. 5. Зонная структура  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$ .

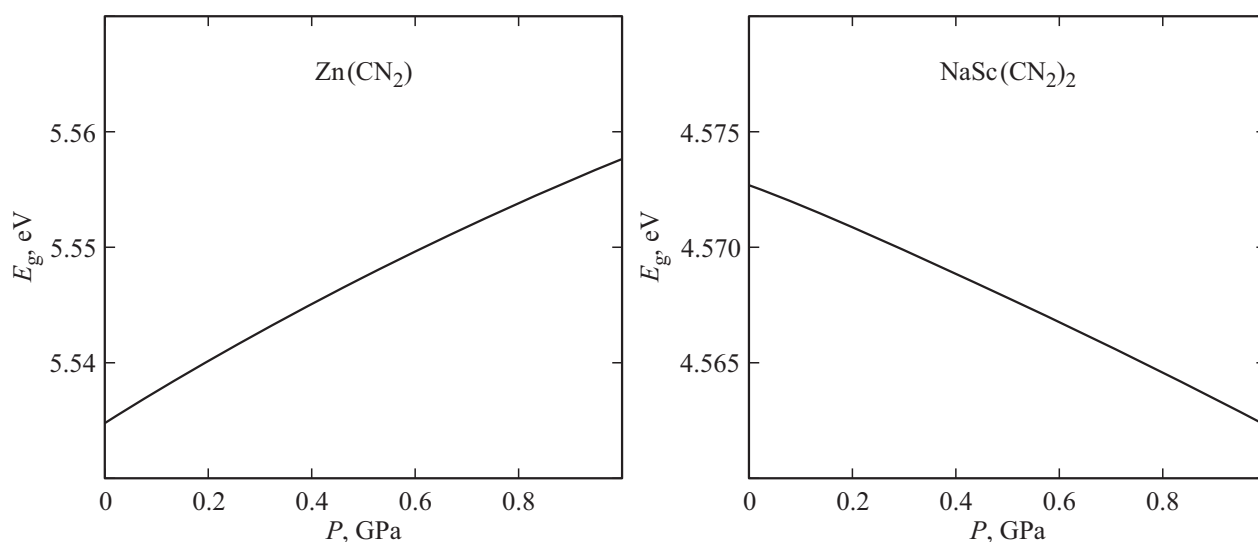


Рис. 6. Барические зависимости ширины запрещенной зоны цианамидов  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$ .

Сильную анизотропию сжимаемости  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  (в скобках) количественно характеризуют соотношения между сжимаемостями вдоль кристаллографических осей, которые имеют следующие значения:

$$\beta_c/\beta_b = -0.4(0.7), \quad \beta_c/\beta_a = -0.4(33),$$

$$\beta_b/\beta_a = 1.0(46).$$

Кроме того, в табл. 2 представлены объемный модуль сжатия, модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона, рассчитанные в аппроксимации Фойгта–Реусса–Хилла [27]. Известно, что пластичное поведение кристаллов может наблюдаться, когда  $B/G > 1.75$  [28,29]. Для  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  соотно-

шение между модулем сжатия и сдвига  $B/G = 3.3$  (2.5) указывает на их пластичность.

Зонные структуры  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  представлены на рис. 5. Точки высокой симметрии зоны Бриллюэна имеют следующие координаты в единицах векторов обратной решетки:  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $N(0, 0.5, 0)$ ,  $T(0, 0, 0.5)$ ,  $Z(-0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $P(0.25, 0.25, 0.25)$ ,  $Y(0, 0.5, 0)$ ,  $S(0.5, 0.5, 0)$  и  $X(0.5, 0, 0)$ . Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю.

Вершина валентной зоны  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  реализуется в точке N, тогда как дно зоны проводимости соответствует точке  $\Gamma$ . С другой стороны, максимум валентной зоны  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  реализуется в точке  $\Gamma$ . Нижние незанятые состояния соответствуют точке на линии  $\Gamma$ -X, а кон-

курующие минимумы реализуются в точках S и X. Таким образом, ширина запрещенной зоны  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  (5.53 eV) и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  (4.57 eV) является непрямой, и край поглощения определяется непрямыми переходами. Вычисленная в настоящей работе ширина запрещенной зоны цианмида  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  согласуется с его белым цветом и экспериментальным значением 4.2 eV [2], которое характеризует этот материал как широкозонный полупроводник. Верхние валентные зоны  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  соответствуют преимущественно состояниям электронов азота. Нижние незанятые зоны  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  образуются в результате гибридизации электронных состояний атомов углерода и азота, тогда как нижние незанятые зоны  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  отвечают состояниям катионов скандия.

Внешнее давление является важным инструментом для модификации электронных свойств материалов [30]. Поскольку кристаллы с низкой и отрицательной линейной сжимаемостью потенциально для применения в высокочувствительных оптических датчиках давления, важным является изучение барической зависимости ширины запрещенной зоны  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  (рис. 6).

Для  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  ширина запрещенной зоны возрастает на 0.023 eV (0.4%), тогда как для  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  она убывает на 0.01 eV (0.2%) при увеличении внешнего давления от 0 до 1 ГПа. Таким образом, можно предсказать смещение края поглощения  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  с ростом давления в сторону больших и меньших энергий, соответственно. В то же время ширина запрещенной зоны  $E_g$  остается непрямой и допускает оптическую прозрачность  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  в видимом диапазоне (1.6–3.2 eV). Энергия Zn-N (Sc-N) связей и электронная плотность в критических точках возрастают на 3.8 (2.4) и 2.4 (1.7)%, соответственно, когда давление возрастает до 1 ГПа. При этом электронная плотность  $\rho_c$  для C-N связей увеличивается на 0.25%.

## 4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты первопринципного исследования анизотропии сжимаемости и влияния давления на электронные свойства кристаллических цианмидов  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$ . Отклонения расчетных от экспериментальных параметров решетки составили менее 1%. Вычислены упругие постоянные, зонные структуры, модули упругости, барические зависимости структурных параметров и ширины запрещенных зон цианмидов.

Выявлена отрицательная линейная сжимаемость  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  для оси, вдоль которой расстояния между анионами и их размеры увеличиваются, что вызвано увеличением угла между анионами и катионом ( $\angle(\text{N-Zn-N})$ ) и вращением анионов с ростом давления. Впервые построены зависимости линейной сжимаемости от направления, а также определены линейные сжимаемости вдоль кристаллографических осей цианмидов  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$

и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$ . Показано, что  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  почти несжимаем в направлении, близком к направлению связей C-N в анионах.

Межатомные взаимодействия в  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  изучены на основе квантово-топологического анализа электронной плотности. Вычислены энергии связывающих взаимодействий Zn-N, Na-N, Sc-N между катионами металлов и цианмид-анионами. Связи Zn-N и Sc-N имеют частично ковалентный характер, тогда как связи Na-N обусловлены электростатическими взаимодействиями типа закрытых оболочек. В анионах между атомами углерода и азота имеют место ковалентные связи. Энергия связей Zn-N, Sc-N, а также электронная плотность в критических точках Zn-N, Sc-N и C-N связей возрастают при увеличении внешнего давления.

Ширины запрещенных зон цианмидов  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  и  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  являются непрямыми и отвечают диапазону 4.57–5.53 eV (224–271 nm), который соответствует широкозонным полупроводникам. Верхние валентные и нижние незанятые зоны цианмида цинка соответствуют анионным состояниям, тогда как нижние незанятые зоны  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$  отвечают состояниям катионов скандия. Расчеты с использованием гибридного функционала показали, что при увеличении внешнего давления ширина запрещенной зоны  $\text{Zn}(\text{CN}_2)$  возрастает. Что касается  $\text{NaSc}(\text{CN}_2)_2$ , наоборот, внешнее давление вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны.

## Благодарности

Расчеты были выполнены в центре коллективного пользования „Высокопроизводительные параллельные вычисления“ КемГУ ([icr.kemsu.ru](http://icr.kemsu.ru)).

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кемеровской области — Кузбасса, проект № 22-22-20026, <https://rscf.ru/project/22-22-20026/> (<https://rscf.ru/en/project/22-22-20026/>).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Becker, M. Jansen. *Acta Cryst. C* **57**, 347 (2001).
- [2] A. Corkett, R. Dronskowski, K. Chen. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2596 (2020).
- [3] Ю.М. Басалаев, А.М. Емельянова, А.В. Сидорова. *Журн. структ. химии* **59**, 1827 (2018).
- [4] K. Dolabdjian, A. Kobald, C.P. Romao, H.J. Meyer. *Dalton Trans.* **47**, 10249 (2018).
- [5] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- [6] A.R. Oganov, C.J. Pickard, Q. Zhu, R.J. Needs. *Nature. Rev. Mater.* **4**, 331 (2019).

- [7] E. Zurek, W. Grochala. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2917 (2015).
- [8] D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. Solids.* **87**, 38 (2015).
- [9] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ.* **59**, 248 (2017).
- [10] I.A. Fedorov. *Comput. Mater. Sci.* **139**, 252 (2017).
- [11] Д.В. Корабельников, И.А. Федоров. *ФТТ.* **64**, 1514 (2022).
- [12] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. A.* **121**, 6481 (2017).
- [13] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman. *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1287 (2014).
- [14] D. Vilela Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **40**, 2364 (2019).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [17] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [18] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 1753 (2009).
- [19] R. Gaillac, P. Pullumbi, F-X. Coudert. *J. Phys. Condens. Matter.* **28**, 275201 (2016).
- [20] R.F.W. Bader. *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).
- [21] C. Gatti. *Z. Kristallogr.* **220**, 399 (2005).
- [22] V.G. Tsirelson. *Recent Advances in Quantum Theory of Atoms in Molecules.* Weinheim: Wiley-VCH (2007).
- [23] E.A. Zhurova, A.I. Stash, V.G. Tsirelson, V.V. Zhurov, E.V. Bartashevich, V.A. Potemkin, A.A. Pinkerton. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14728 (2006).
- [24] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *RSC Advances.* **9**, 12020 (2019).
- [25] A.O. Borissova, A.A. Korlyukov, M.Y. Antipin, K.A. Lyssenko. *J. Phys. Chem. A.* **112**, 11519 (2008).
- [26] F. Mouhat, F-X. Coudert. *Phys. Rev. B.* **90**, 224104 (2014).
- [27] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* **65**, 349 (1952).
- [28] S.F. Pugh. *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [29] S. Masys, V. Jonauskas. *Comput. Mater. Sci.* **108**, 153 (2015).
- [30] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *Mater. Sci. Eng. B.* **293**, 116468 (2023).

*Редактор Т.Н. Василевская*