

На правах рукописи



Тимофеев Вячеслав Сергеевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) СО
СТРУКТУРОЙ АНТИХАЛЬКОПИРИТА**

специальность 1.4.4. — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Кемерово – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Гордиенко Алексей Болеславович**

Официальные оппоненты: **Полетаев Геннадий Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», ведущий научный сотрудник.

Дугинова Екатерина Борисовна
кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», доцент.

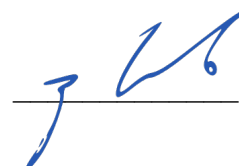
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии» Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится 30 июня 2026 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.315.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6, ауд. 1118.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» <https://kemsu.ru/science/dissertation-councils/diss-24-2-315-09/protects/131991/>

Автореферат разослан «12» мая 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор

 А.А. Звеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современное материаловедение активно исследует новые химические соединения с целью расширения спектра технологических решений. Основное внимание сосредоточено на полупроводниковых соединениях. В связи с этим ключевая задача физической химии заключается в разработке соединений с заданными параметрами и свойствами.

Экспериментальный поиск новых соединений дорог и опасен, особенно при работе с токсичными веществами. Теоретическое моделирование помогает исследовать свойства кристаллов и оптимизировать синтез. В этом исследовании рассматриваются тройные кристаллы со структурой антихалькопирита, структурно похожей на халькопирит, имеющий важное значение в прикладных областях.

Антихалькопирит открывает перспективы для разработки новых материалов для функциональных устройств, включая источники излучения, фоточувствительные элементы и компоненты оптоэлектроники. Поэтому исследование физико-химических свойств двух изокатионных рядов тройных алмазоподобных соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита является актуальной задачей.

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью идентификации и разработки новых тройных алмазоподобных соединений со структурой антихалькопирита для создания функциональных материалов в оптоэлектронике и других высокотехнологичных областях.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на значительное число публикаций, посвящённых моделированию физико-химических свойств соединений со структурой халькопирита (более 10 000 работ), структура антихалькопирита, выделенная в отдельный класс в 2014 году Ю. М. Басалаевым, представлена лишь в нескольких научных публикациях, включая работы соискателя.

Структура анти- LiFeO_2 , наиболее приближенная к структуре антихалькопирита среди уже синтезированных кристаллов в рядах X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), впервые была описана в 1970 году С. Андерсоном для кристалла Mg_2NF . Впоследствии, в 2012 году, М. Бруган уточнил данные о структуре Mg_2NF , используя метод порошковой дифракции рентгеновских лучей. В 2014 году, в рамках этой же структурной модели, Ю. Ли осуществил синтез кристалла Ca_2NF .

Следует отметить, что кристаллы составов Mg_2NCl , Ca_2NCl и Ca_2NBr были синтезированы с гексагональной кристаллической структурой типа анти- α - NaFeO_2 , что подробно описано в публикациях Ю. Ли и К. Хаденфельдта. В другой работе К. Хаденфельдт классифицировал кристалл состава Ca_2NI как принадлежа-

щий к структуре анти- β -RbScO₂. Так как они значительно отличаются от структуры антихалькопирита, то в настоящей работе они не рассматривались.

Цель диссертационного исследования.

Систематическое исследование физико-химических свойств двух изокатионных рядов тройных алмазоподобных соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита, а также их взаимосвязи с существующими системами методами компьютерного моделирования, основанными на теории функционала плотности.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи диссертационной работы**:

1. В рамках подготовительной работы, для получения первичного представления о кристаллах группы $\text{II}_2\text{-N-VII}$ рассматриваемых в структуре антихалькопирита, определить наличие равновесной геометрии и физико-химические свойства изокатионного ряда Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$).
2. Определить параметры равновесной геометрии для кристаллической структуры соединений типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита и реальных кристаллов с решеткой анти-LiFeO₂, и исследовать рядовые зависимости этих параметров, обусловленные заменой катионов или анионов.
3. Рассчитать и проанализировать зонные спектры и плотности электронных состояний, тензоры эффективных зарядов и диэлектрической проницаемости, фононные спектры и плотность фононных состояний, зависимость молярной теплоемкости от температуры, упругие константы и механические параметры, зависимость показателя преломления, коэффициента поглощения и отражательной способности от энергии падающего излучения для соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита.
4. Провести качественный и количественный анализ химической связи для соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита.
5. Рассмотреть возможность перехода структуры антихалькопирита в структуру типа анти-LiFeO₂, предварительно оценив стабильность соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) в структуре типа анти-LiFeO₂.

Научная новизна. Впервые теоретически исследованы алмазоподобные кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), относящиеся к структурному типу антихалькопирита с расчетом параметров кристаллической и электронной структуры, определением характера химической связи, расчетом колебательных, ди-

электрических, упругих и оптических постоянных, а также молярных теплоемкостей этих материалов.

Впервые в ряду соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита на основе анализа рассчитанных колебательных спектров и упругих постоянных определены устойчивые соединения.

Впервые теоретически исследован переход в соединениях X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы. Расширена область знаний о тройных алмазоподобных соединениях группы $\text{II}_2\text{-V-VII}$ в новой структуре антихалькопирита. Получен спектр физико-химических параметров соединений типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), позволяющий прогнозировать возможности их синтеза в структуре антихалькопирита. Исследуемые соединения типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) обладают низкой симметрией и могут применяться в оптоэлектронике, фотовольтаике, устройствах нелинейной оптики. Выполненный в диссертации цикл расчетов позволяет оценить возможность получения отдельных представителей в структуре антихалькопирита в структуре анти- LiFeO_2 через лабильную структуру антихалькопирита.

Методы диссертационного исследования. Исследование свойств группы соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита осуществлялось с использованием методов теории функционала плотности, реализованных в программном пакете Quantum ESPRESSO. Для целей визуализации, а также решения некоторых вспомогательных задач также использовались программы VESTA и XCrySDen.

Для расчета механических свойств использовался программный пакет thermo_pw, который представляет собой драйвер для Quantum ESPRESSO.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для всех кристаллов состава X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) существует равновесная конфигурация с решеткой антихалькопирита. Результаты расчета фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и упругих констант, демонстрируют динамическую стабильность кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита.
2. Для всех соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита характеристики и особенности их электронной структуры, включая зонные структуры, распределение электронной плотности, эффективные заряды, структура и форма функций Ванье и электронной локализации, указывают на преимущественно ионный тип химической связи. Рассчитанные величины ширины запрещенной зоны подчиняются закономерности

стям Велькера, увеличиваясь при движении вдоль изокатионных и изоанионных рядов в направлении роста заряда ядра.

3. Для динамически стабильных в структуре типа анти- LiFeO_2 кристаллов $X_2\text{NF}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$) возможен твердофазный переход из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , а кристаллы $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) являются динамически нестабильными в структуре типа анти- LiFeO_2 .

Степень достоверности научных результатов. Высокая степень достоверности результатов, проведенных соискателем исследований обоснована использованием проверенных и хорошо зарекомендовавших себя методов физической химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты также согласуются с расчётными данными о других соединениях в структуре антихалькопирита. Выводы, сделанные в работе, не содержат внутренних противоречий и согласованы между собой. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе индексируемых международными базами Scopus и Web of Science и представлены на конференциях всероссийского и международного уровня.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования были представлены на конференциях всероссийского и международного уровней в 2022–2024 годах. В 2022 году на XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в Кемерово и на Двадцать шестой всероссийской научной конференции студентов-физиков в Екатеринбурге, Ростове-на-Дону и Уфе, а также на 60-й Международной научной студенческой конференции в Новосибирске. В 2023 году на 81-й международной научно-технической конференции в Магнитогорске и на Двадцать седьмой всероссийской научной конференции студентов-физиков в Екатеринбурге и Ростове-на-Дону. В 2024 году на Двадцать восьмой всероссийской научной конференции студентов-физиков в Новосибирске.

Публикации. Основные результаты представлены в 10 публикациях: 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и 6 тезисов в сборниках конференций.

Личный вклад соискателя. В сотрудничестве с научным руководителем были определены цель и задачи исследования, а также выбраны методы их решения.

Все расчеты и анализ полученных данных были выполнены автором лично. Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем. В совместных публикациях автор самостоятельно фор-

мулировал выводы, которые легли в основу положений, выносимых на защиту, а также основных результатов и выводов исследования.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 141 страница, в том числе 40 рисунков и 21 таблица. Список литературы включает 182 наименований работ.

Соответствие специальности 1.4.4. «Физическая химия». Диссертация соответствует пунктам паспорта специальности № 11, № 12 и № 5.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, рассматривается степень ее разработанности, формулируются цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описываются методы исследования, положения, выносимые на защиту, оценивается достоверность результатов и степень апробации работы.

В первой главе группа соединений $\text{II}_2\text{-V-VII}$ рассмотрена в историческом контексте для определения места исследования в современной физической химии ионных соединений.

В первом разделе анализируются структуры кристаллов состава $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca; A} = \text{F, Cl, Br, I}$) с выявлением склонности к антиструктурам с обратным порядком заполнения подрешеток.

Второй раздел посвящен истории изучения антихалькопирита.

Третий раздел содержит исследование кристаллической и электронной структуры, типа химической связи, диэлектрических свойств и динамики решетки изокатионного ряда Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$). Отмечается перспективность изучения данной группы для создания широкозонных полупроводниковых соединений.

Во второй главе рассматриваются методы описания многоэлектронных систем с использованием приема сведения задачи к решению одночастичных уравнений с поправками на обмен и корреляцию для определения физико-химических свойств твердых тел. Обсуждаются методы анализа химической связи, такие как функции электронной локализации и максимально локализованные функции Ванье. Также рассматриваются теория возмущений функционала плотности и метод проталкивания эластичной ленты.

В третьей главе рассматриваются основные результаты исследования кристаллической и электронной структуры, особенности химической связи и физико-

химические свойства нитрид галогенидов щелочноземельных металлов и их обсуждение.

В первом разделе анализируются параметры псевдопотенциального расчёта в теории функционала плотности в трёх приближениях: PZ ($E_{\text{cutwfc}} = 160$ Ry, $E_{\text{cutrho}} = 640$ Ry), PW ($E_{\text{cutwfc}} = 80$ Ry, $E_{\text{cutrho}} = 320$ Ry) и PBE ($E_{\text{cutwfc}} = 60$ Ry, $E_{\text{cutrho}} = 420$ Ry). Размерность $\vec{k}$ -сетки — $4 \times 4 \times 4$. В автореферате будут представлены результаты только в приближении PBE.

Во втором разделе описывается кристаллическая структура антихалькопирита и определяются оптимальные параметры решетки для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$).

Кристаллы X_2NA имеют тетрагональную решётку, пространственная группа симметрии — $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12} , № 122), атомы занимают позиции Уайкоффа: X — 8d ($1/4, -x, 7/8$), N — 4b ($0, 0, 1/2$), A — 4a ($0, 0, 0$), рис. 1.

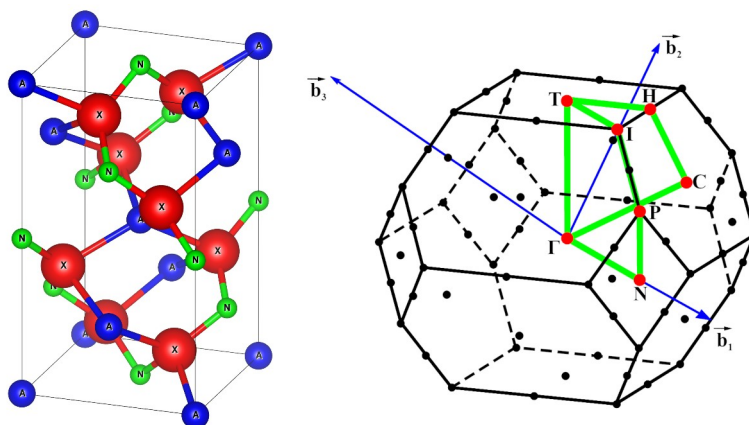


Рисунок 1 – Кристаллографическая ячейка X_2NA со структурой антихалькопирита и зона Бриллюэна тетрагональной решетки

Геометрия была оптимизирована методом BFGS с начальными значениями по Яффе и Зунгеру, дополненными условием Абрахамса и Бернштейна (табл. 1).

Третий раздел содержит результаты исследования электронной структуры. Зонные спектры и плотности состояний показаны на рисунках 2 и 3. Валентная область кристаллов X_2NA включает четыре полосы, которые при замене галогена могут сливаться. Общие зоны для всех соединений имеют энергии -11 и 0 эВ и содержат 2s- и 2p-состояния азота.

Таблица 1 – Структурные параметры для кристаллов X_2NA с решеткой антихалькопирита

X_2NA	a, Å	c, Å	c/a	x	X-N, Å	X-A, Å	X-X, Å	ρ , г/см ³
Mg ₂ NF	4,681	10,008	2,138	0,285	1,987	2,172	3,320	2,472
Mg ₂ NCl	5,433	9,760	1,797	0,351	1,997	2,640	3,310	2,261
Mg ₂ NBr	5,691	9,634	1,693	0,372	2,002	2,819	3,304	3,034
Mg ₂ NI	6,044	9,535	1,577	0,402	2,013	3,101	3,308	3,614
Ca ₂ NF	5,281	11,149	2,111	0,271	2,269	2,395	3,765	2,417
Ca ₂ NCl	6,535	8,693	1,330	0,328	2,263	2,904	3,550	2,319
Ca ₂ NBr	6,719	8,838	1,315	0,344	2,268	3,063	3,568	2,897
Ca ₂ NI	6,972	9,084	1,303	0,367	2,278	3,297	3,600	3,325

В изокатионных рядах сближаются $2s$ -состояния азота и галогена. Нижняя часть зоны проводимости Mg_2NA формируется $3s$ -состояниями магния, а в Ca_2NA к $4s$ -состояниям кальция добавляется вклад $3p$ -состояний.

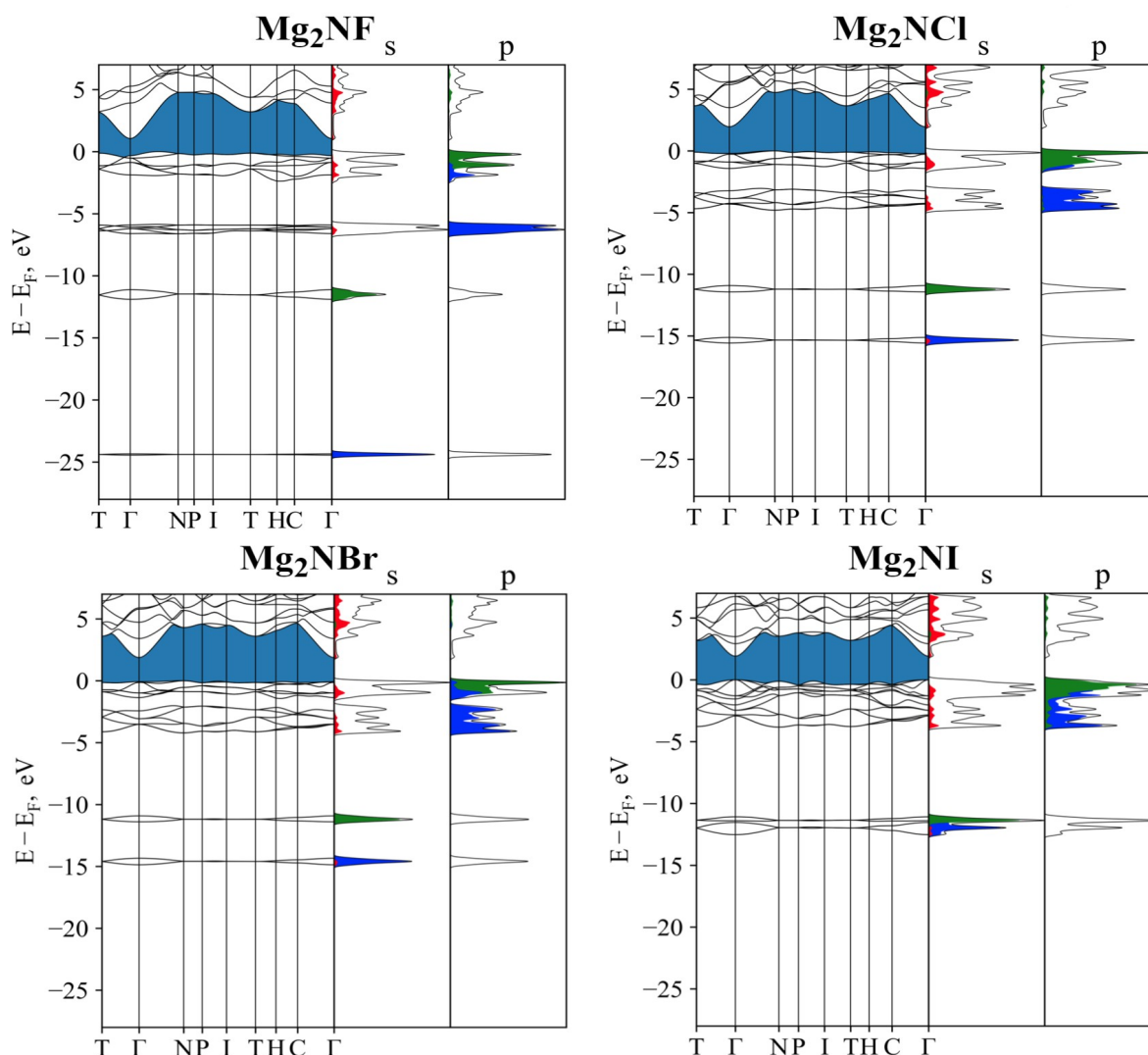


Рисунок 2 – Зонная структура и плотности состояний кристаллов Mg_2NA . Для плотности:

полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, A – синим

Ширина запрещенной зоны (PBE): Mg_2NF – 1,052 эВ, Mg_2NCl – 1,955 эВ, Mg_2NBr – 1,875 эВ, Mg_2NI – 1,913 эВ, Ca_2NF – 0,777 эВ, Ca_2NCl – 1,246 эВ, Ca_2NBr – 1,12 эВ, Ca_2NI – 1,266 эВ.

В четвертом разделе проводится качественный и количественный анализ химической связи кристаллов X_2NA ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита.

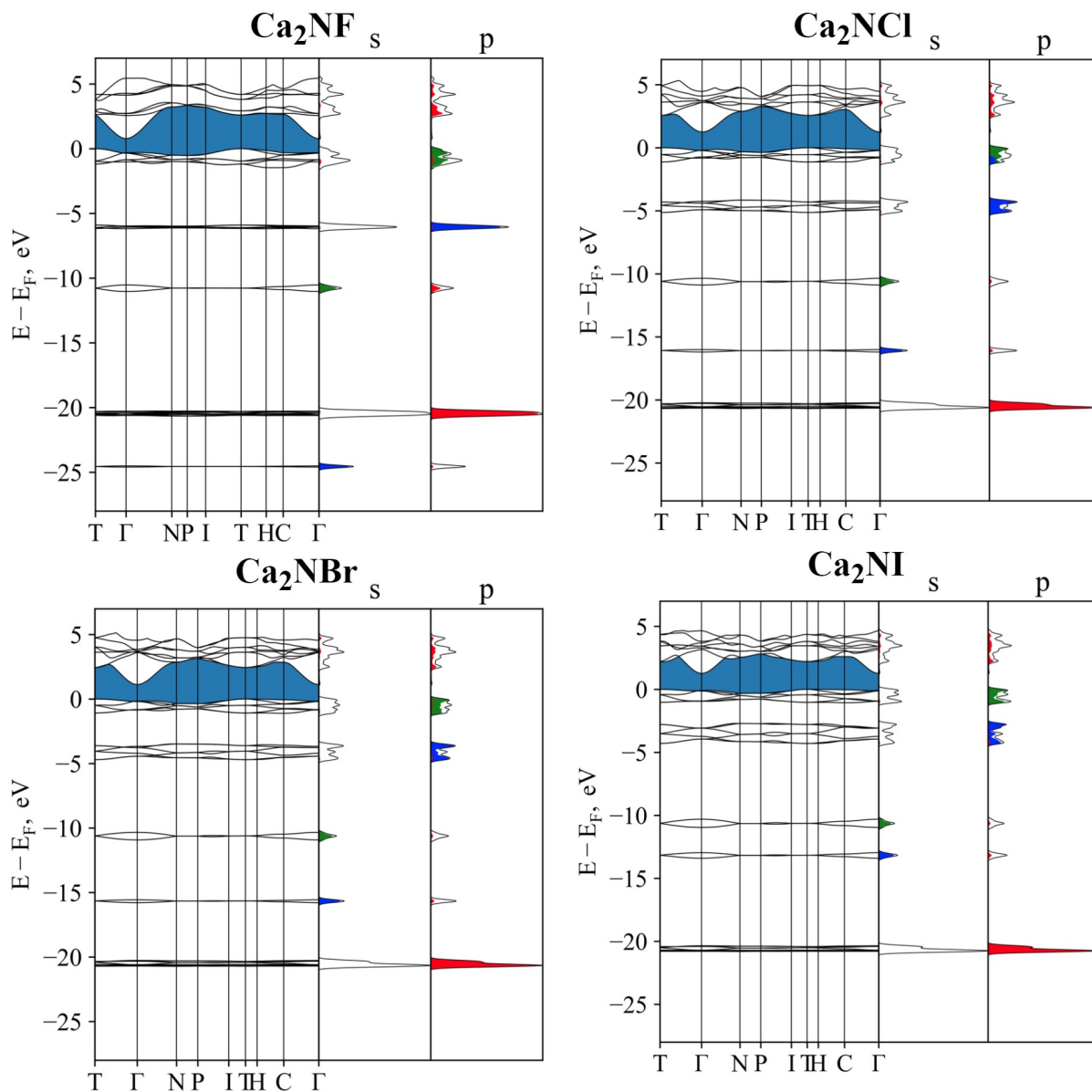


Рисунок 3 – Зонная структура и плотности состояний кристаллов Ca_2Na . Для плотности:

полная – черным, Са – красным, N – зеленым, А – синим

Электронная плотность указывает на ионный характер связи с ковалентным вкладом вдоль связи азота с катионом. Функция электронной локализации (ELF) подтверждает ионность, показывая высокую вероятность нахождения электронов с разным спином на атомах (рис. 4).

Количественный анализ степени ионности с использованием функции Ванье показывает, что она превышает 77 % для всех соединений.

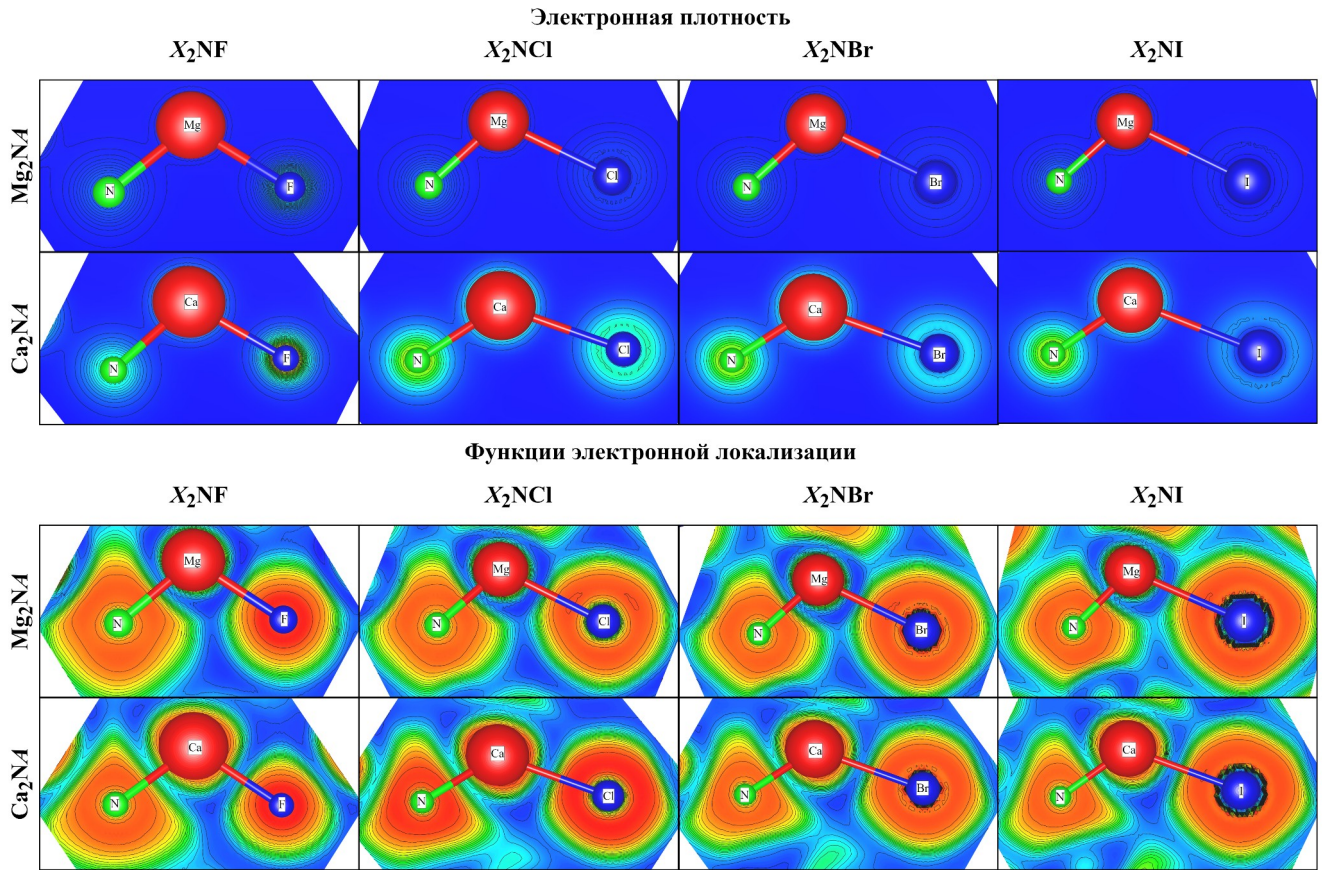


Рисунок 4 – Электронная плотность и функции электронной локализации для кристаллов X_2NA со структурой антихалькопирита в PBE приближении

В пятом разделе были рассчитаны тензоры эффективных зарядов и диэлектрической проницаемости для кристаллов X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) с решеткой антихалькопирита (приведены в таблице 2 для X_2NF).

Таблица 2 – Тензоры эффективных зарядов по Борну и диэлектрические константы кристаллов X_2NF , включая изотропные части $\langle Z_{atom} \rangle = (\sum_i Z_{atom,ii}) / 3$ (выделены жирным шрифтом) и $\epsilon = (2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}) / 3$

X_2NA	X	N	A	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{\parallel}$	ϵ
Mg_2NF	$\begin{pmatrix} 1,74 & 0 & 0 \\ 0 & 1,8 & 0,17 \\ 0 & 0,28 & 1,74 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2,03 & -0,01 & 0 \\ 0,01 & -2,03 & 0 \\ 0 & 0 & -2,12 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1,55 & -0,02 & 0 \\ 0,02 & -1,55 & 0 \\ 0 & 0 & -1,36 \end{pmatrix}$	4,55	4,00	4,36
	1,76	-2,06	-1,49			
Ca_2NF	$\begin{pmatrix} 1,64 & 0 & 0 \\ 0 & 2,14 & 0,4 \\ 0 & 0,28 & 2,08 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2,4 & 0,15 & 0 \\ -0,15 & -2,4 & 0 \\ 0 & 0 & -3,08 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1,39 & -0,04 & 0 \\ 0,04 & -1,39 & 0 \\ 0 & 0 & -1,09 \end{pmatrix}$	4,63	4,79	4,68
	1,95	-2,63	-1,29			

Также были получены фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями фононных состояний (рис. 5 и 6).

В спектрах кристаллов X_2NA видны две зоны, разделенные запрещенной зоной. Для Mg_2NA зона смещается с 600 до 500 cm^{-1} , а для Ca_2NA остается на уровне 400 cm^{-1} . Верхняя зона связана с колебаниями азота, нижняя — катиона и галогена. Ширина спектра для Mg_2NA снижается с 900 до 700 cm^{-1} , для Ca_2NA — около 600 cm^{-1} . ТО/ЛО расщепление уменьшается при замене галогена.

Спектры соединений Ca_2NA содержат мнимые частоты порядка 30 cm^{-1} , что указывает на динамическую нестабильность или необходимость учета ангармонических эффектов. Требуется отдельный детальный анализ мнимых частот, запланированный в будущих работах.

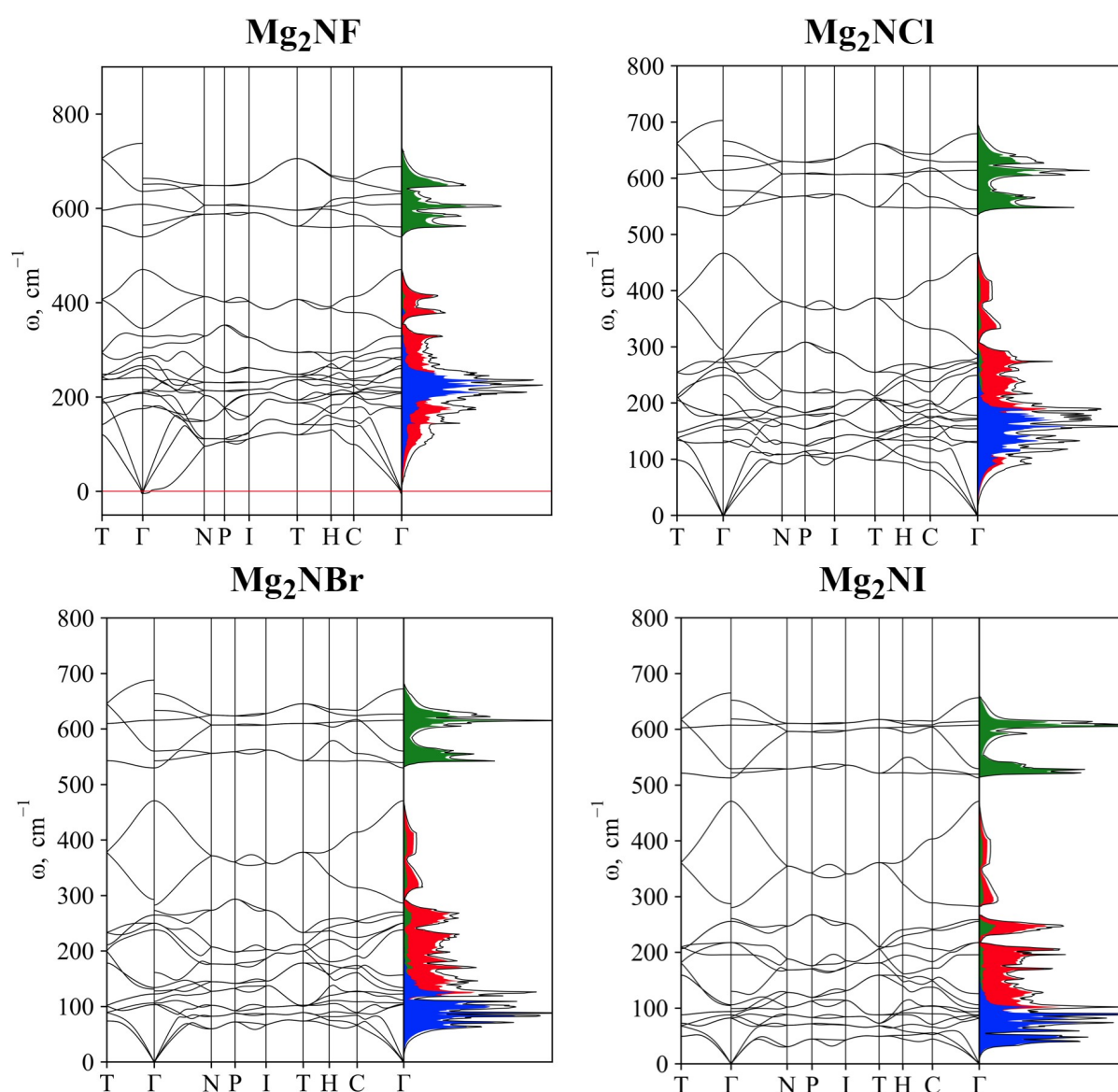


Рисунок 5 – Фононные спектры и плотности фононных состояний кристаллов Mg_2NA . Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, A – синим

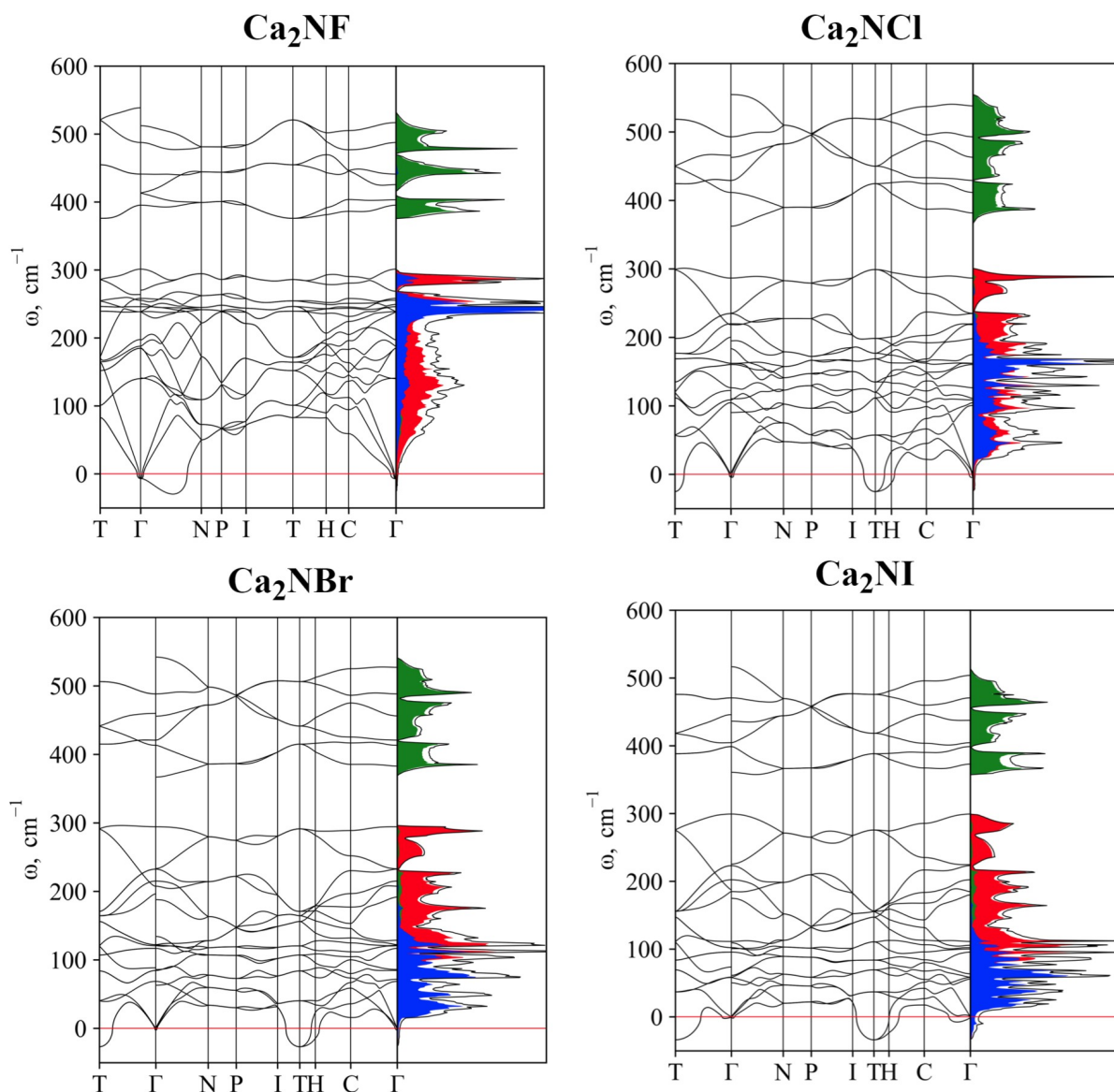


Рисунок 6 – Фононные спектры и плотности фононных состояний кристаллов Ca_2NA . Для

плотности: полная – черным, Ca – красным, N – зеленым, A – синим

В шестом разделе исследованы механические свойства кристаллов X_2NA . Матрицы упругих констант положительно определены, подтверждая их механическую стабильность. Судя по коэффициенту Пуассона ($\geq 0,26$ — пластичный, $\leq 0,26$ — хрупкий) все кристаллы, кроме Ca_2NCl , пластичные.

Соотношение G/B ($> 0,8$ — ковалентная связь, $\leq 0,8$ — ионная) указывает на ионный тип связи в соединениях X_2NA .

В седьмом разделе рассматриваются оптические свойства на примере зависимостей показателя преломления, коэффициента поглощения и отражательной способности от энергии излучения в диапазоне от 0 до 10 эВ.

Из положений полос поглощения следует, что Mg_2NF и Ca_2NF эффективны для поглощения излучения низкой энергии (ИК, видимый свет, радиоволны), Ca_2NCl и Ca_2NBr — для отражения высокоэнергетических фотонов (рентген, гамма).

В четвертой главе рассматривается связь структуры антихалькопирита с структурой типа анти- LiFeO_2 на основе построения минимального энергетического пути твердофазного перехода методом проталкивания эластичной ленты. Данная глава содержит три раздела.

В первом разделе представлено описание кристаллической структуры типа анти- LiFeO_2 , наиболее близкой к структуре антихалькопирита, которую имеют синтезированные кристаллы Mg_2NF и Ca_2NF .

Кристаллографическая ячейка $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) типа анти- LiFeO_2 показана на рисунке 7. Пространственная группа — $I4_1/amd$ (№ 141). Позиции Уайкоффа: для Mg_2NF : Mg — $8e$ (0, 0, z), N — $4b$ (0, 0, $1/2$), F — $4a$ (0, 0, 0). Для Ca_2NF : Ca — $8e$ ($1/2$, $-1/4$, $z + 1/2$), N — $4b$ (0, $-1/4$, $5/8$), F — $4a$ ($1/2$, $1/4$, $5/8$).

Результаты оптимизации (табл. 3) в РВЕ-приближении с точностью около 2% показывают ожидаемые зависимости для структурных параметров: замена галогена увеличивает их, причем a растет быстрее c , что снижает тетрагональное сжатие c/a .

Таблица 3 – Структурные параметры для кристаллов $X_2\text{NA}$ с решеткой типа анти- LiFeO_2

$X_2\text{NA}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	z	$X\text{-N} (1), \text{\AA}$	$X\text{-N} (2), \text{\AA}$	$X\text{-A} (1), \text{\AA}$	$X\text{-A} (2), \text{\AA}$	$X\text{-X}, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Mg_2NF	4,21	10,14	2,41	0,29	2,15	2,14	2,92	2,14	2,75	3,01
Mg_2NCl	4,71	10,36	2,20	0,30	2,06	2,42	3,12	2,42	2,81	2,83
Mg_2NBr	4,87	10,58	2,17	0,31	2,04	2,51	3,25	2,51	2,83	3,77
Mg_2NI	5,06	10,97	2,17	0,32	2,00	2,63	3,48	2,63	2,83	4,48
Ca_2NF	4,90	10,43	2,13	0,15	2,46	2,37	2,85	2,46	3,58	3,00
Ca_2NCl	5,37	10,81	2,02	0,16	2,71	2,30	3,11	2,71	3,28	2,77
Ca_2NBr	5,58	10,96	1,96	0,17	2,83	2,27	3,21	2,83	3,32	3,38
Ca_2NI	5,92	11,24	1,90	0,18	3,02	2,22	3,40	3,02	3,38	3,73

Второй раздел рассматривает динамическую и механическую стабильность кристаллов $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой анти- LiFeO_2 . Дисперсия фононов кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представлена на рис. 8, для Ca_2NA спектры схожи, они представлены в тексте диссертации. Спектры для Mg_2NF и

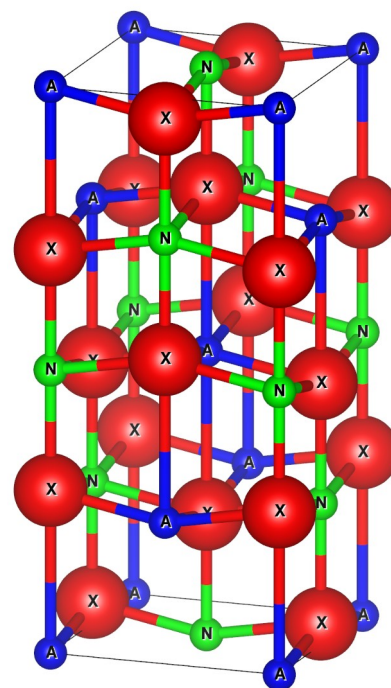


Рисунок 7 – Кристаллографическая ячейка структуры анти- LiFeO_2 для кристаллов $X_2\text{NA}$

Ca_2NF сопоставимы с антихалькопиритом, но при этом акустические моды остальных кристаллов X_2NA ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) находятся в области мнимых частот, указывая на их динамическую нестабильность. Упругие константы удовлетворяют условиям механической стабильности, что делает кристаллы прочными на макроскопическом уровне. Несоответствие динамической и механической стабильности может быть связано с глубоким энергетическим минимумом и ангармоническими эффектами.

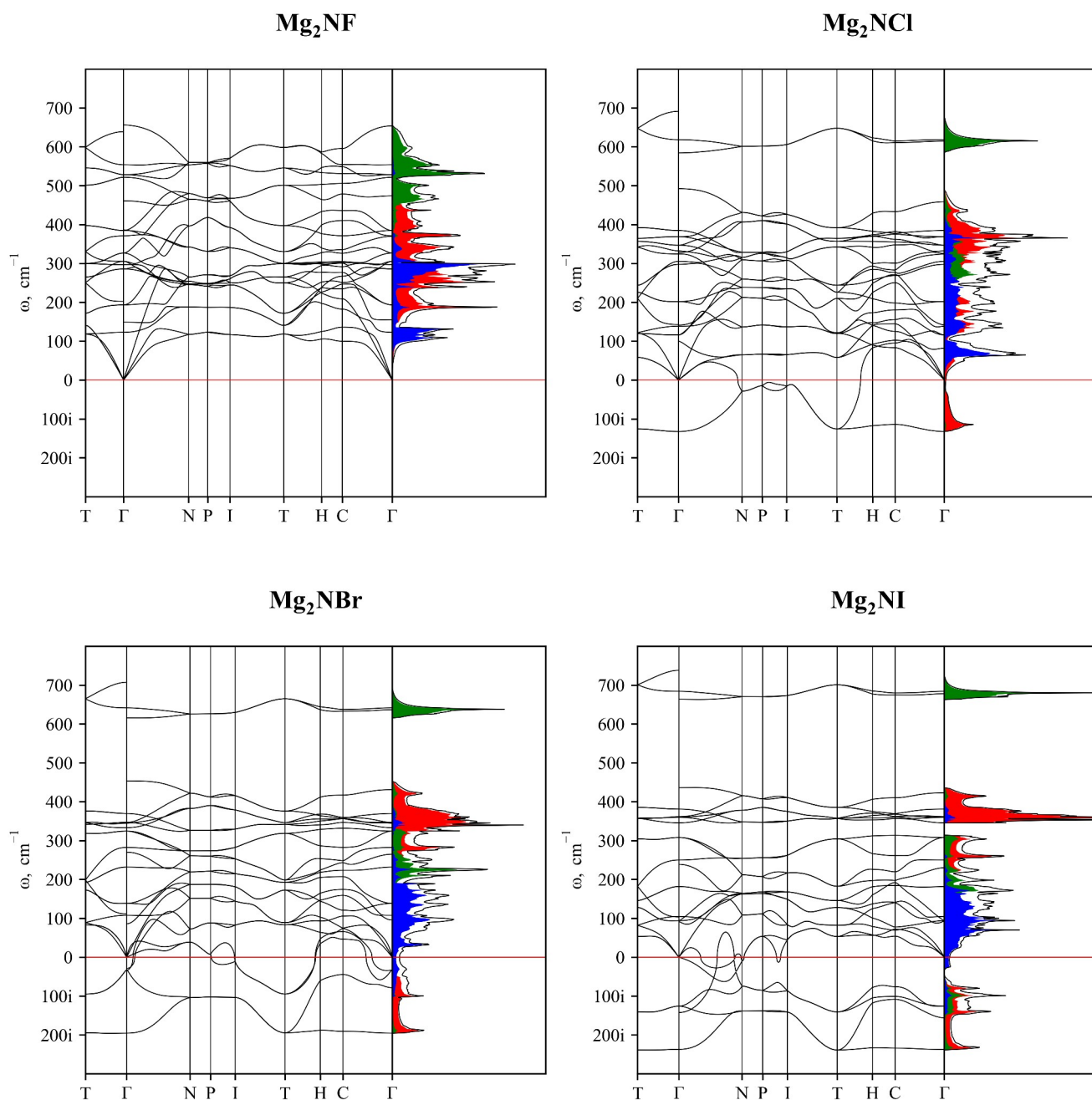


Рисунок 8 – Фононные спектры, полная и проектированные плотности фононных состояний кристаллов Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2 . Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, A – синим

Кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2 являются хрупкими, за исключением Mg_2NI с $n = 0,26$ и $B/G = 1,76$, который проявляет пластичные свойства. Для этих соединений соотношение G/B составляет менее 0,8, что указывает на преимущественно ионный характер химической связи.

В третьем разделе рассмотрены твердофазные переходы в двух вариантах: поиск более глубокого локального минимума для динамически нестабильных кристаллов типа анти- LiFeO_2 и связь структуры антихалькопирита с анти- LiFeO_2 для динамически стабильных соединений $X_2\text{NF}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$).

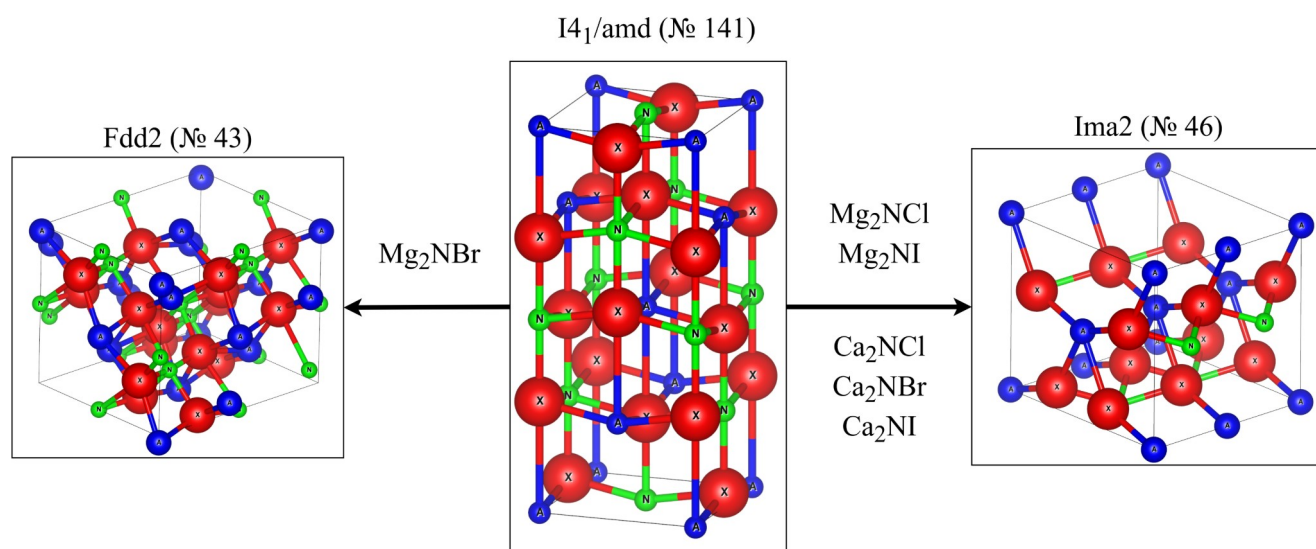


Рисунок 9 – Визуализация структур локального минимума энергии для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

В динамически нестабильных кристаллах найден новый локальный минимум при смещении атомов вдоль вектора первой акустической моды. Структуры, соответствующие этому минимуму, показаны на рисунке 9.

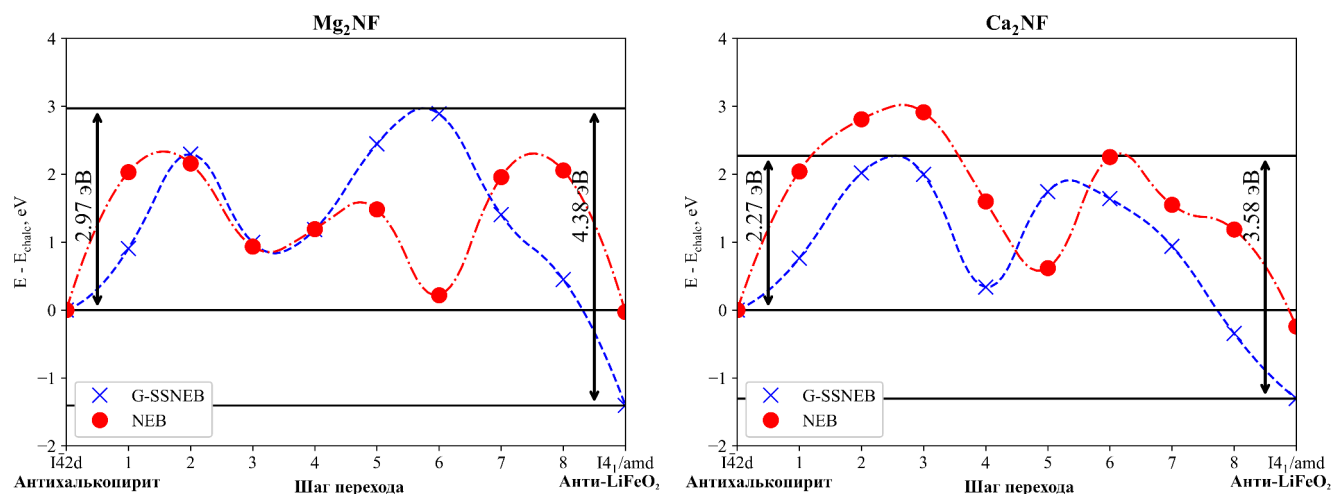
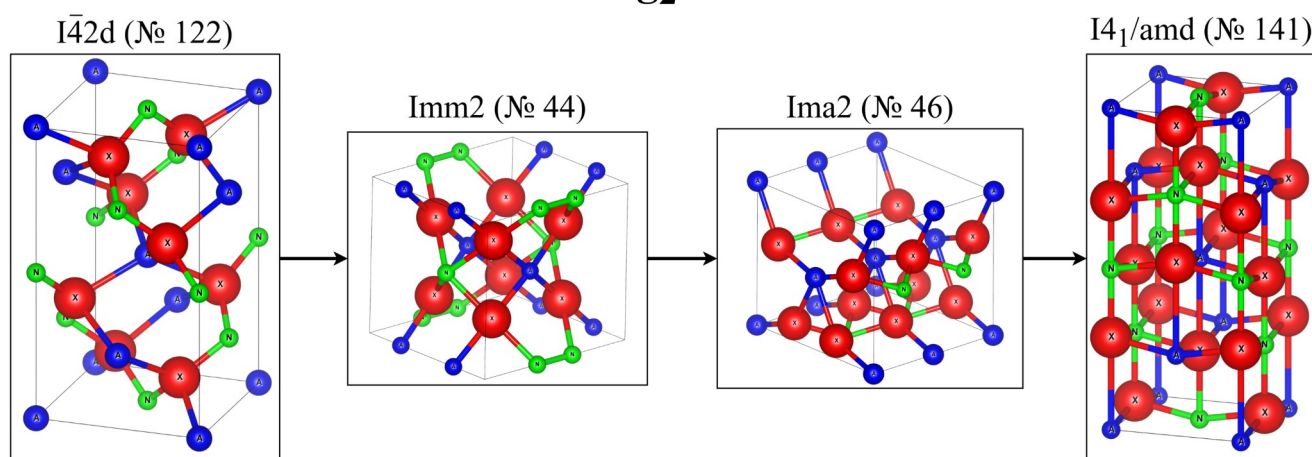


Рисунок 10 – Минимальный энергетический путь фазового перехода структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 для кристаллов $X_2\text{NF}$

Взаимосвязь реальных кристаллов X_2NF ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$) с решеткой анти-LiFeO₂ и антихалькопиритом исследовалась методами NEB и G-SSNEB. Первый метод лучше различает промежуточные состояния, второй дает более реалистичные энергетические оценки, рис. 10. Промежуточные структуры представлены на рис. 11.

Mg_2NF



Ca_2NF

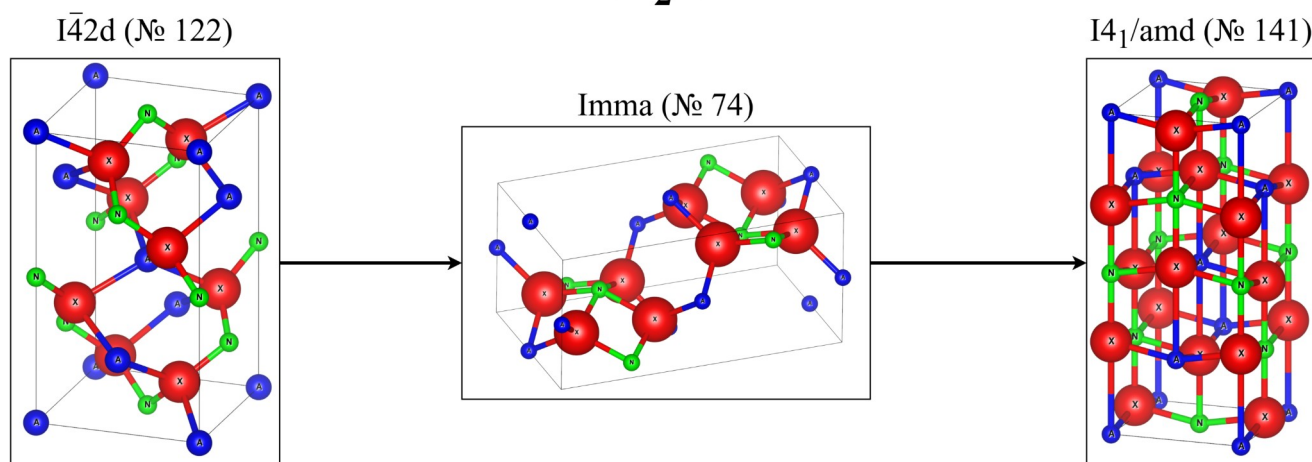


Рисунок 11 – Визуализация твердофазного перехода вдоль пути минимальной энергии для кристаллов X_2NF ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$)

Твердофазный переход между структурами антихалькопирита и анти-LiFeO₂ для Mg_2NF включает две экстремальные точки. При расчёте G-SSNEB второе состояние слабо заметно. Энергия активации 2,97 эВ для прямого перехода и 4,38 эВ для обратного. Прямой переход более вероятен.

Для Ca_2NF наблюдается один локальный минимум, принадлежащий структуре Imma . Энергия активации твердофазного перехода из структуры антихалькопирита ($I\bar{4}2d$) в анти-LiFeO₂ ($I4_1/\text{amd}$) в этом случае равна 2,27 эВ, энергия обратного перехода — 3,58 эВ.

Показанные структуры были оптимизированы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В процессе получения первичных сведений о соединениях группы $\text{II}_2\text{-N-VII}$ состава Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) было установлено, что данная группа соединений может быть классифицирована как ионные динамически стабильные соединения с широкой запрещенной зоной.
2. Было показано, что для всех кристаллов $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита существует равновесная кристаллическая структура. Положения атомов в тетрагональной ячейке с пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12} , № 122) следующие (позиции Уайкоффа в дробных координатах параметров решетки): $X = \text{Mg, Ca} - 8d$ ($1/4, -x, 7/8$), $N - 4b$ ($0, 0, 1/2$), $A = \text{F, Cl, Br, I} - 4a$ ($0, 0, 0$).
3. Из полученных результатов можно сделать вывод, что все кристаллы $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита относятся к полупроводникам со следующими значениями ширины запрещенной зоны: для $\text{Mg}_2\text{NF} - 1,3$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NCl} - 2,1$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NBr} - 2$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NI} - 2$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NF} - 1,3$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NCl} - 1,7$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NBr} - 1,5$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NI} - 1,7$ эВ. Фононные спектры кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с антихалькопиритовой решеткой не содержат мнимых частот, подтверждая динамическую стабильность данных соединений. Упругие константы соответствуют условиям механической устойчивости. Фононные спектры кристаллов Ca_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) содержат мнимые частоты вне точки Γ , что указывает на динамическую нестабильность или необходимость учёта ангармонических эффектов. Упругие матрицы этих кристаллов положительно определены. Соединения $X_2\text{NA}$ с решеткой антихалькопирита имеют $B/G > 1,75$ и $n > 0,26$, что указывает на их пластичность. Исключение — Ca_2NCl , демонстрирующий хрупкость.
4. Доказано, что соединения $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита обладают преимущественно ионным типом химической связи.
5. В ходе исследования было выявлено, что существует возможность твердофазного перехода из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , а также определены значения энергии активации для прямого и обратного переходов. Для структуры Mg_2NF эти величины составляют 2,97 эВ (прямой), 4,38 эВ (обратный), для Ca_2NF соответственно, 2,27 эВ (прямой), 3,58 эВ (обратный), что указывает на большую вероятность перехода из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Публикации в рецензируемых научных журналах, из перечня ВАК:

1. Гордиенко, А. Б. Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита / А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев, **В. С. Тимофеев** // Физика твердого тела. — 2023. — № 1 (65). — С. 76–82. DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53926.495.
2. **Тимофеев, В. С.** Исследование структуры и особенностей химической связи тройных соединений бериллия Be_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с использованием функций Ванье / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев // Известия вузов. Физика. — 2024. — № 2 (67). — С. 124–127. DOI: 10.17223/00213411/67/2/14.
3. **Тимофеев, В. С.** Первопринципное исследование структуры и химической связи группы гипотетических соединений Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Журнал структурной химии. — 2024. — № 6 (65). — С. 127724. DOI: 10.26902/JSC_id127724.
4. **Тимофеев, В. С.** DFT-исследование динамики решетки и фазовых переходов соединений Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структурах антихалькопирита и анти- LiFeO_2 / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Журнал структурной химии. — 2025. — № 8 (66). — С. 149776. DOI: 10.26902/JSC_id149776.

Другие публикации:

1. **Тимофеев, В. С.** Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2AB со структурой анти-халькопирита / **В. С. Тимофеев** // Фундаментальные и прикладные исследования в физике, математике и информатике : Материалы симпозиума в рамках XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 21 апреля 2022 года / Сост. Ю.А. Степанов, С.Ю. Завозкин, В.В. Илькевич. Том Выпуск 23. — Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2022. — С. 69–72.
2. **Тимофеев, В. С.** Электронное строение и динамика решетки Be_2NCl / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : Материалы конференции, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 25–26 марта 2022 года. Том 2. — Екате-

- ринбург, Ростов-на-Дону, Уфа : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных, 2022. — С. 31–32.
3. **Тимофеев, В. С.** Электронная структура и динамика решетки Be_2NF / **В. С. Тимофеев** // МНСК-2022 : материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–20 апреля 2022 года. — Новосибирск : Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. — С. 211.
 4. **Тимофеев, В. С.** Функции Ванье для соединений Be_2NA ($\text{A}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита / **В. С. Тимофеев** // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 17–21 апреля 2023 года. Том 2. — Магнитогорск : Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2023. — С. 354.
 5. **Тимофеев, В. С.** Электронное строение кристаллов Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}$) с решеткой антихалькопирита / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Сборник тезисов, материалы Двадцать седьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27) : материалы конференции, тезисы докладов, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, 03–06 апреля 2023 года. Том 1. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону : Ассоциация студентов – физиков и молодых ученых России, 2023. — С. 54–55.
 6. **Тимофеев, В. С.** Структура и зонный спектр кристалла Ca_2NF с решеткой антихалькопирита / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28) : Материалы конференции. Информационный бюллетень. Сборник тезисов докладов. В 1 т., Новосибирск, 01–06 апреля 2024 года. — Новосибирск : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, 2024. — С. 72–73.

Подписано в печать 21.04.26. Формат 60× 84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура TimesNewRoman.

Печ. л. 1,0. Тираж 80 экз. Заказ № 62.

Оригинал-макет изготовлен в Центре книгоиздания

Кемеровского государственного университета.

650000, г. Кемерово, пр. Советский, 73.

Отпечатано в Центре книгоиздания

Кемеровского государственного университета.

650000, г. Кемерово, пр. Советский, 73.