

## Моделирование динамики решетки суперионных проводников $\text{Cu}_2\text{Se}$ и $\text{Cu}_2\text{Te}$

Биккулова Н.Н.<sup>†</sup>, Степанов Ю. М., Давлетшина А. Д., Биккулова Л.В.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак

<sup>†</sup>bickulova@mail.ru

## Simulation of the lattice dynamics of $\text{Cu}_2\text{Se}$ and $\text{Cu}_2\text{Te}$ superionic conductors

N.N. Bikkulova, Yu. M. Stepanov, A.D. Davletshina, L.V. Bikkulova

Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak

Представлены результаты исследования динамики решетки суперионных проводников – халькогенидов меди и серебра с помощью метода неупругого рассеяния нейтронов. Из первых принципов рассчитана зонная структура в суперионном состоянии. Проведено сравнение полученных экспериментальных спектров с теоретическими расчетами для данных соединений.

**Ключевые слова:** динамика решетки, суперионные проводники, фазовые переходы, зонная структура.

The results of the study of the lattice dynamics of superionic conductors – copper and silver chalcogenides by using inelastic neutron scattering are presented. The band structure in the superionic state is calculated by *ab initio* methods. The experimental spectra are compared with the theoretical calculations for these compounds.

**Key words:** lattice dynamics, superionic conductors, phase transitions, band structure.

### 1. Введение

Интерес к исследованию динамики кристаллической решетки в суперионных проводниках обусловлен ее тесной взаимосвязью с явлением суперионной проводимости. Суперионные проводники обладают рядом уникальных физических свойств: аномально высокой ионной проводимостью, низкой энергией активации ионной проводимости, высокими значениями коэффициентов диффузии и т.д. Это обусловлено формированием в таких материалах особого суперионного состояния, характеризующегося структурным разупорядочением кристаллической решетки. До настоящего времени не предложена единая модель, объясняющая, почему в одних соединениях проявляется ионная проводимость, а в других – нет.

Фазовые переходы в кристаллах с перестройкой кристаллической решетки вызывают изменения фононного спектра и зонной структуры. Исследования суперионных проводников методами неупругого рассеяния нейтронов обнаруживают наличие мягких фононных мод в несуперионной фазе различных твердых электролитов, природа которой не ясна, и разные исследователи связывают ее с подвижными катионами, участвующими в ионной проводимости.

Изучение зонной структуры суперионных проводников может стать еще одной ступенью к более полному пониманию возникновения механизма ионной проводимости. Зонная структура дает картину электронного

строения твердого тела, позволяющую интерпретировать экспериментальные данные и делать прогнозы по его проводимости. Для халькогенидов меди и серебра существуют литературные данные по зонной структуре [1-4].

Микроскопический подход к вычислению электронного вклада в динамику решетки основан на очень давней идее Борна и Оппенгеймера об адиабатическом разделении медленного движения ядер и быстрого движения электронов при расчете энергии молекул. Позднее аналогичный подход был обобщен на кристаллы. Сила, действующая на ядро при его смещении в кристалле, имеет чисто электростатическое происхождение и, на первый взгляд, может быть легко найдена, если известно распределение электронной плотности  $\rho(r)$ . Фактически же вычисление функции  $\rho(r)$  в кристалле оказывается совсем не простой задачей.

Многочастичный подход к теории динамики кристаллической решетки приводит к простым и физически ясным выражениям для электронного вклада в силы, действующие на ядра, и в динамическую матрицу. Однако этот подход весьма неконструктивен для проведения реальных первопринципных расчетов. Силы и динамическая матрица определяются лишь распределением электронного заряда в идеальном кристалле и изменениями этой величины, возникающими под действием сдвига ядер или ионных остовов. Наиболее общим и строгим подходом к расчету именно этих величин является в настоящее время метод функционала плотности,

предложенный в работах Кона, Хохэнберга и Шэма [7, 8]. Несомненным достоинством этого метода является разработанная в его рамках практическая методика для проведения конкретных вычислений. Кратко суть этого метода определяется следующей теоремой: энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем поле, является однозначным функционалом распределения электронной плотности  $\rho(r)$ . Этот функционал экстремален при варьировании  $\rho(r)$  и достигает своего минимума на правильном распределении электронной плотности.

## 2. Эксперимент

Эксперименты по неупругому рассеянию медленных нейтронов на образцах  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$  проводились на двойном времяпролетном спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ, который расположен на одном из нейтронных пучков импульсного быстрого реактора ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ (г. Дубна).

Измерения проводились при комнатной температуре на образцах составов  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  [9]. Порошкообразные образцы весом около 65 г помещались в контейнеры из алюминиевой фольги размером  $3 \times 70 \times 110$  мм<sup>3</sup>. Образцы устанавливались в геометрии на отражение с углом 600 к пучку падающих нейтронов.

## 3. Метод расчета

Расчеты зонной структуры и кривых дисперсии фононов были выполнены с помощью программного пакета Quantum Espresso [10].

При расчетах зонной структуры и кривых дисперсии фононов были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для Ag и Cu, а для халькогенов – сохраняющие норму, генерированные данной программой. Энергия обрезки плоских волн имела величину, равную 476 эВ. Использовался автоматический выбор точек обратной решетки (k-точек) при помощи метода Монкхорста-Пака. Размерность k-сетки для интегрирования по зоне Бриллюэна составляла  $4 \times 4 \times 4$ . Данный выбор величин обеспечивает достаточно высокий уровень точности вычислений.

## 4. Обсуждение результатов

Анализ измеренных спектров неупругого рассеяния нейтронов на образцах  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  показал, что спектры слабо зависят от угла рассеяния в каждой группе детекторов  $2\theta_1$  и  $2\theta_2$ , но для разных групп разница довольно значительная. С целью улучшения статистической точности, спектры суммировались по пяти углам рассеяния для каждой группы детекторов. Для углов рассеяния  $2\theta_1$  в спектрах  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  наблюдаются пики при  $\epsilon \approx 3-4$  мэВ. Это согласуется с данными, приведенными в работах Сакумы [11, 12], в которых низкочастотные моды связывались с локализованными бездисперсионными колебаниями атомов меди. Интенсивность этих пиков значительно выше интенсивности

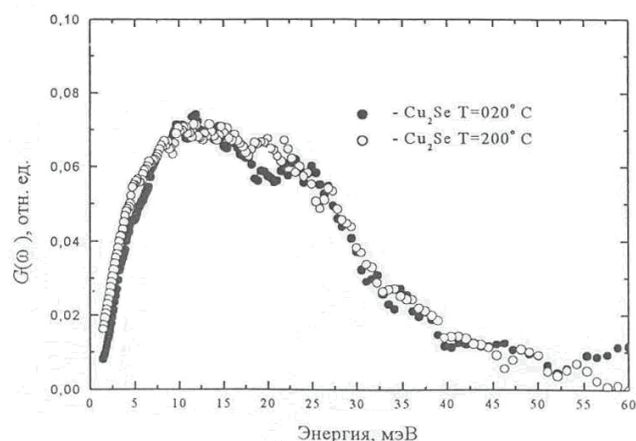


Рис. 1. Плотность фононных состояний  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в низкотемпературной ( $T=20^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературной ( $T=200^\circ\text{C}$ ) фазах. Спектры  $G(\omega)$  нормированы на единицу по площади в интервале энергий 0 – 30 мэВ.

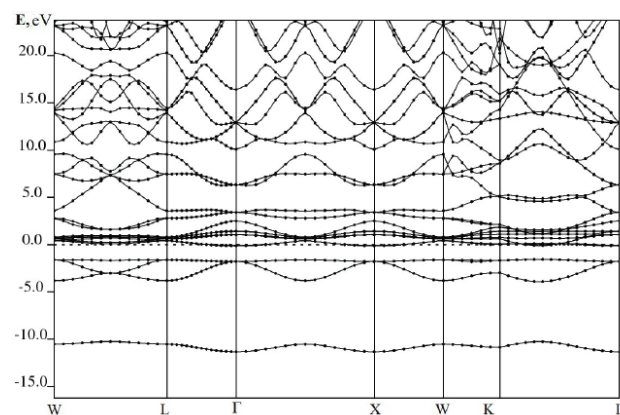


Рис. 2. Зонная структура  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

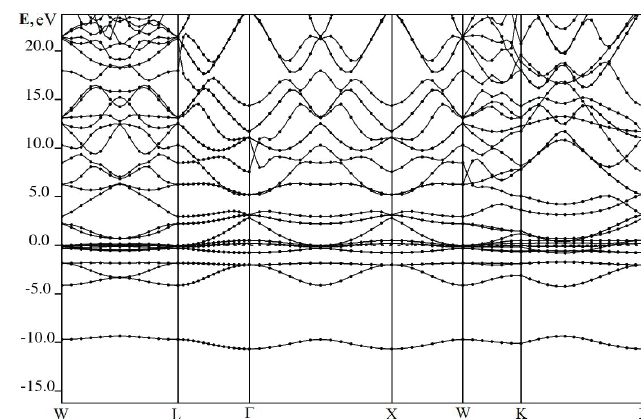
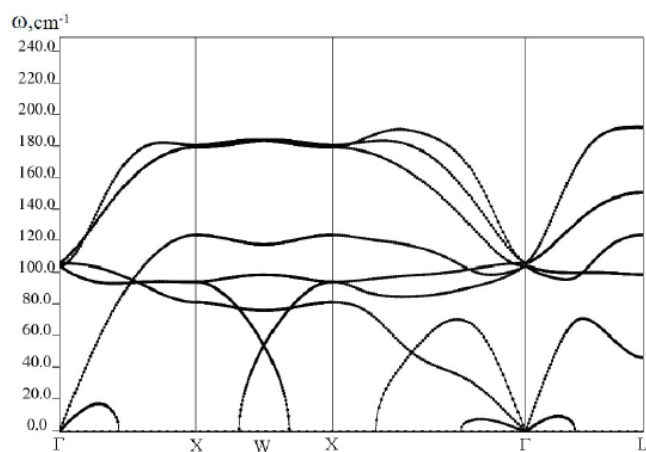
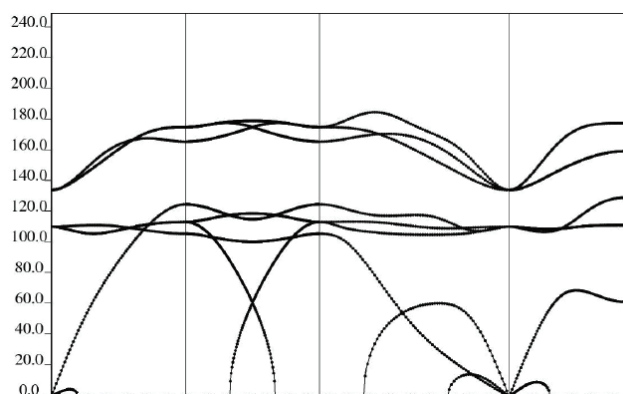


Рис. 3. Зонная структура  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

рассеяния от акустических и оптических мод. Низкоэнергетические возбуждения наблюдаются как в несуперионной ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), так и в суперионной фазе ( $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ) селенида меди. Параметры низкоэнергетической моды (интенсивность, положение и полуширина) проявляют зависимость от передачи волнового вектора, но близки по значению в обеих фазах. Квазиупругий пик  $S(Q, \omega)$  был описан лоренцианом с учетом функции разрешения. Поскольку ширина квазиупругого пика сравнима с функцией разрешения, возможна оценка только верхнего предела собственной полуширины лоренциана. Коэффициент диффузии, соответствующий этим полу-

Рис. 4. Кривые дисперсии фононов в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .Рис. 5. Кривые дисперсии фононов в  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

ширинам квазиупругого пика, не превышает  $10^{-5} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$  для  $\alpha$  и  $\beta$  фаз.

Обобщенная плотность фононных состояний для несуперионной фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при комнатной температуре и при  $200^\circ\text{C}$  приведена на рис. 1. Плотность фононных состояний в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при  $\alpha$ - $\beta$  переходе меняется незначительно. Низкочастотная часть спектра, которую можно связать с колебаниями в подвижной подсистеме катионов меди, в основном сохраняет свой вид. Наблюдаются некоторые изменения в высокочастотной части спектра – 20-30 мэВ. В спектрах частот неупругого рассеяния нейтронов  $\text{Cu}_2\text{Te}$  низкочастотные моды наблюдаются в виде отдельного максимума при  $\epsilon \sim 4$ -4,5 мэВ.

Расчет зонной структуры и кривых дисперсии фононов селенида и теллурида меди проводился для суперионной ГЦК фазы этих соединений. Результаты расчета зонной структуры  $\text{Cu}_2\text{Se}$  представлены на рис. 2 для направлений  $\Lambda$ ,  $\Delta$ ,  $\Sigma$ . Энергетический уровень, соответствующий -10.6 эВ, образован 1s-орбиталью селена, который отделен от других уровней достаточно большим интервалом энергии. В интервале от -1.8 до -3.7 эВ расположены гибридные s- и p-состояния Se. Сильно гибридные s- и p-состояния Se и s- и p-состояния Cu образуют более высокие энергетические уровни. В области энергий выше 1 эВ в гибридизации участвуют s-, p- и d-состояния меди с p- и d-состояниями селена, где наблюдается сильная зависимость от волнового вектора.

Для зонной структуры  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (рис. 3) имеется незначительное смещение энергетических уровней. Уровень энергии, образованный 1s-орбиталью теллура, распола-

гается в области более высоких значений энергии, чем в предыдущем случае. А сильно гибридные s- и p-состояния Te и s- и p-состояния Cu смещаются в область меньших энергий. В энергетические зоны, расположенные выше 1 эВ, анион вносит больший вклад по сравнению с катионом.

На рис. 4 приведены кривые дисперсии фононов в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Расчетные и экспериментальные кривые дисперсии фононов  $\text{Cu}_2\text{Se}$  представлены в работе Данилкина С.А. [13], в которой для расчетов был использован программный пакет Vasp 5.2.

Отличительной особенностью полученных в указанной работе кривых дисперсий является нестабильность низкочастотных акустических ветвей и их переход в отрицательную область. В наших расчетах такая особенность также присутствует (на рис. 4 область отрицательных частот не показана). Низкоэнергетические акустические ветви в фононном спектре  $\text{Cu}_2\text{Se}$  соответствуют энергии около 5 мэВ, что несколько выше экспериментальных данных – 3,5-4 мэВ. Низкоэнергетические акустические ветви в фононном спектре  $\text{Cu}_2\text{Te}$  также соответствуют энергии 5 мэВ, что совпадает с экспериментальными данными – 4,5-5 мэВ.

## 5. Выводы

Таким образом, систематически исследованы обобщенные плотности фононных состояний  $G(w)$  для смешанных ионно-электронных проводников в зависимости от температуры и состава. Разупорядочение кристаллической решетки приводит к значительному размытию пиков в более высокочастотной области спектра и смещению спектра в область более высоких частот, что связывается с увеличением жесткости остова в суперионном состоянии. Установлено, что низкоэнергетические моды, которые считаются в ряде работ бездисперсионными, в смешанных ионно-электронных проводниках имеют акустическую природу. Рассчитанные кривые дисперсии фононов для  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В халькогенидах меди и серебра экранирование эффективного поля катионов обуславливается взаимодействием электронной, катионной и анионной подсистем, приводящим к понижению активационного барьера. В решетке типа алмаза (ГЦК структура) s-, p- и d- электроны легко подвергаются так называемой s-p-d-гибридизации. Резонансное взаимодействие d-состояний меди и p-состояний халькогена в валентной зоне двойных и тройных халькогенидов меди ведет к расщеплению p-полосы халькогена на две компоненты и выталкиванию этих состояний из области локализации d-состояний меди. Величина такого расщепления прямо пропорциональна процентному содержанию меди в соединении. При этом происходит подъем потолка валентной зоны, который представлен одной из компонент расщепления p-зоны с примесью d-состояний меди. Это ведет к сужению запрещенной зоны. После этого в силу вступает экранирование электрического поля основной решеткой кристалла. Данные закономерности хорошо описываются моделью d-p-резонанса. Не во всех соединениях реа-

лизуется такое состояние – AgCl, CuCl не являются суперионными проводниками. Величина энергии активации, частота мягкой моды и соответственно величина ионной проводимости определяются электронным строением, соотношением масс подвижного катиона и аниона, поляризуемостью и степенью ионности их связи.

Авторы благодарят Данилкина С.А. (Институт Брэгга, Австралийская организация ядерной физики и технологий, Австралия), Скоморохова А.Н. (Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпуновского, г. Обнинск), Семенова В.А. (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна) за помощь при проведении экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов.

## Литература

1. Hasegawa A. On the electronic structure of Ag chalcogenides. Solid State Ionics, 1985., V. 15, P. 81-88.
2. Kikuchi H., Iyetomi H., Hasegawa A. The p-d hybridization in the electronic structure of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te. J. Phys.: Condens. Matter, 1997, V. 9, P. 6031-6048.
3. Kikuchi H., Iyetomi H., Hasegawa A. Insight into the origin of superionic conductivity from electronic structure theory. J. Phys.: Condens. Matter, 1998, V. 10, P. 11439-11448.
4. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H. Electronic structure of Ag<sub>2</sub>S, band calculation and photoelectron spectroscopy. Solid State Ionics, 2003, V. 158, P. 167-175.
5. Биккулова Н.Н., Якшибаев Р.А., Сагдаткиреева М.Б., Асылгужина Г.Н. Суперионная проводимость в твердых растворах халькогенидов меди и серебра. Известие РАН, серия физическая, 2003, Т.67, № 7, С. 915-917.
6. Биккулова Н.Н. Ионный перенос в халькогенидах меди и серебра. Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, 2006. С. 1-3.
7. Hohenberg P. and Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev., 1964, V. 136, B864-B871.
8. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev., 1965, V.140, A1133-A1138.
9. Danilkin S.A., Skomorochov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevs V., Bickulova N.N. Crystal structure and lattice dynamics of superionic copper selenide Cu<sub>2</sub>-δSe. J. Alloys and Compounds, 2003, V.361, P. 57-61.
10. Quantum-ESPRESSO: <http://www.quantum-espresso.org>.
11. Sakuma T., Shibata K. Low-Energy Excitation in b-Cu<sub>2</sub>Se. J. Phys.Society of Japan, 1989, V. 58, № 9, P. 3061-3064.
12. Sakuma T., Aoyama T., Takahashi H., Shimojo Y., Morii Y. Diffuse neutron scattering from the superionic phase of Cu<sub>2</sub>Se. J.Physica B., 1995, V. 213-214, P. 399-401.
13. Danilkin S.A., Mohana Y. and Gordon J. Kearley. Phonon Dispersion in Superionic Copper Selenide – Observation of Soft Phonon Modes in Superionic Phase Transition. J. Phys. Soc. Jpn., 2010, V.79, P. 25-28.