НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 1, с. 3–8

УДК 537.311.1:544.6.018.42-16

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

© 2020 г. Г. Р. Акманова[1, *], Р. А. Якшибаев[1], А. Д. Давлетшина[2], Н. Н. Биккулова[3]

[1]*Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия*

[2]*Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450062 Россия*

[3]*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, просп. Ленина, 49, Стерлитамак, 453103 Россия*

**e-mail: graktanova@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.
После доработки 24.06.2019 г.
Принята к публикации 16.07.2019 г.

Выполнены расчеты распределения электронной плотности в твердых растворах халькогенидов меди и серебра в высокотемпературной кубической фазе. Использована теория функционала электронной плотности, реализованная в программном пакете Quantum Espresso. Установлено, что при катионном замещении Cu–Ag и анионном замещении S–Se–Te происходит уменьшение перекрытия электронных оболочек.

Ключевые слова: суперионные проводники, селениды меди и серебра, твердые растворы, зонная структура, электронная плотность, ионный перенос

DOI: 10.31857/S0002337X20010017

ВВЕДЕНИЕ

Селенид меди является перспективным материалом для термоэлектрических генераторов и обладает исключительно высокой термоэлектрической эффективностью. В ряде работ [1, 2] сообщалось о получении Cu_2Se с добротностью от 1.2 до 1.6 при температурах 800–1000 K. Селенид меди относится к полупроводниковым соединениям, в которых обнаружена высокая ионная проводимость [3–7]. Помимо высокой ионной проводимости (σ_i), селениды меди характеризуются высокими значениями коэффициентов химической диффузии ($\tilde{D}$) и самодиффузии (D_i) [3–7]. Среди современных термоэлектрических материалов селенид меди (Cu_2Se) имеет высокий коэффициент термоэлектрической эффективности, и он менее токсичен по сравнению с термоэлектрическими материалами на основе свинца. Хорошие термоэлектрические характеристики Cu_2Se связаны с его суперионным поведением в высокотемпературной β-фазе, так как его удельная теплоемкость при постоянном объеме меньше, чем у обычных твердых кристаллов. Для эффективного поиска таких веществ требуются новые теоретические подходы к изучению явлений аномально быстрого ионного переноса в конденсированных средах и развитие специальных современных экспериментальных методик.

Селенид меди $Cu_{2-x}Se$ существует в двух модификациях. При температуре ~403 K для стехиометрического состава селенида меди наблюдается полиморфное превращение низкотемпературной α-фазы в суперионную β-фазу с ГЦК-структурой [3]. Температура фазового перехода в $Cu_{2-x}Se$ понижается с увеличением степени нестехиометричности ($0 \le x \le 0.25$). Переход в суперионное состояние сопровождается разупорядочением катионной подрешетки [3].

Перспективными соединениями являются твердые растворы на основе ГЦК-модификации $M_{2-\delta}X$ (M = Cu, Ag; X = S, Se, Te) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), которые проявляют высокую ионную проводимость наряду с преимущественной электронной проводимостью. Структура и параметры элементарных ячеек твердых растворов представлены на рис. 1 и в табл. 1. Большое разнообразие физических и физико-химических свойств, возможность управления этими свойствами путем контролируемого изменения состава при гомовалентном замещении катионов, простота кристаллической структуры делают эти системы модельными при исследовании свойств широкого класса материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью [8–13]. Электронные свойства халькогенидов меди и серебра и их твердых растворов соответствуют полупроводникам [14–17].

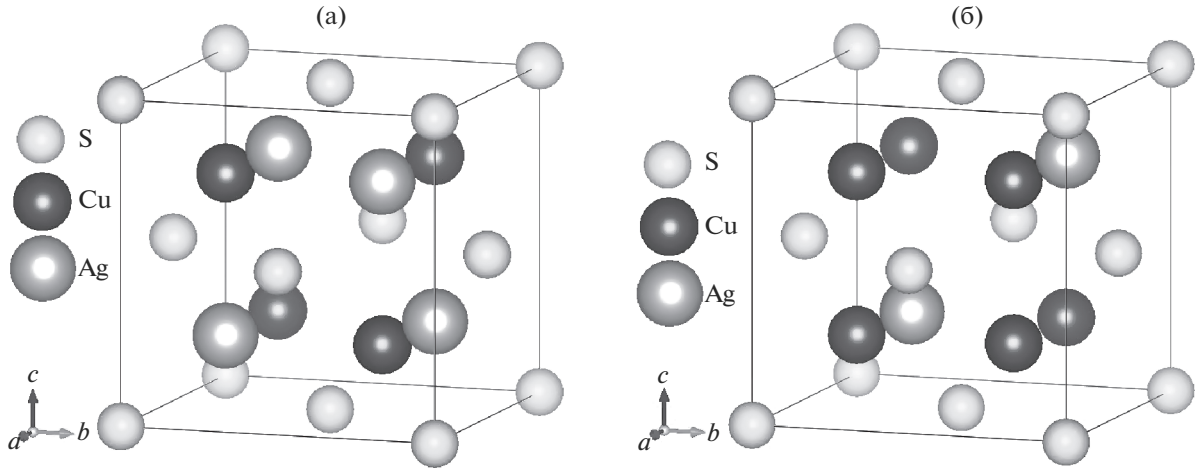

Рис. 1. Кристаллическая структура AgCuS (а), $Ag_{0.5}Cu_{1.5}S$ (б).

В настоящее время не существует единой теории, объясняющей явление перехода в суперионное состояние. Переход в суперионное состояние, как правило, происходит через фазовый переход. Согласно [14, 15], при фазовом переходе происходит трансформация строения зонной структуры, связанная с изменением степени гибридизации *d*-уровней металла и *p*-уровней халькогена, что в свою очередь приводит к изменению подвижности катионов. Отсутствие системного подхода при рассмотрении высокой подвижности катионов с точки зрения электронной структуры и особенностей химической связи в суперионном состоянии делает актуальными исследования в данной области. Следует отметить, что исследование зонной структуры и ее особенностей с изменением состава соединения имеет и самостоятельную ценность, так как позволяет интерпретировать электрические свойства данных полупроводниковых халькогенидных систем.

Цель настоящей работы – изучение характера химической связи в твердых растворах халькогенидов меди и серебра в зависимости от их состава.

Таблица 1. Параметры решетки соединений $M_{2-\delta}X$ (M = Cu, Ag; X = S, Se, Te)

Соединение	Параметр решетки, Å
AgCuS	5.729 [9]
AgCuSe	6.085 [10]
AgCuTe	6.375 [10]
$Ag_{0.5}Cu_{1.5}S$	5.825 [9]
$Ag_{0.5}Cu_{1.5}Se$	5.963 [10]
$Ag_{1.5}Cu_{0.5}S$	6.089 [9]
$Ag_{1.5}Cu_{0.5}Te$	6.490 [10]
$Ag_{0.5}Cu_{1.5}Te$	6.260 [10]

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет распределения электронной плотности халькогенидов меди и серебра был выполнен в рамках теории функционала электронной плотности с помощью метода псевдопотенциала в базисе плоских волн, реализованный в программном пакете Quantum Espresso [18]. При расчете были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для серебра и меди, для халькогенов – псевдопотенциалы, сохраняющие норму, которые сгенерированы данной программой [19]. Энергия обрезки плоских волн имела величину 85–100 Ry. При расчетах данным методом учитываются валентные электроны атомов. Использовался автоматический выбор точек обратной решетки (*k*-точек) при помощи метода Монкхорста–Пака на сетке 8 × 8 × 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета зонной структуры в исследуемых соединениях представлены на рис. 2 и 3.

Для соединения AgCuS (рис. 2) в интервале от –7.7 эВ до уровня Ферми расположены гибридизованные *p*-состояния серы и *s*- и *d*-состояния серебра и меди. Анализ плотности электронных состояний свидетельствует о том, что в интервале от –7.7 до –5.7 эВ преобладает вклад *d*-состояний Ag, а в интервале от –5.7 эВ до уровня Ферми – *d*-состояний Cu.

В зонной структуре твердых растворов с различным содержанием атомов серебра и меди (рис. 3) расположение энергетических уровней подобно расположению энергетических уровней для твердых растворов с равным содержанием атомов серебра и меди (рис. 2).

Для $Ag_{0.5}Cu_{1.5}S$ максимальной плотности состояний соответствуют *d*-состояния меди, а для $Ag_{1.5}Cu_{0.5}S$ – *d*-состояния серебра. Зависимость энергии от волнового вектора для твердых рас-

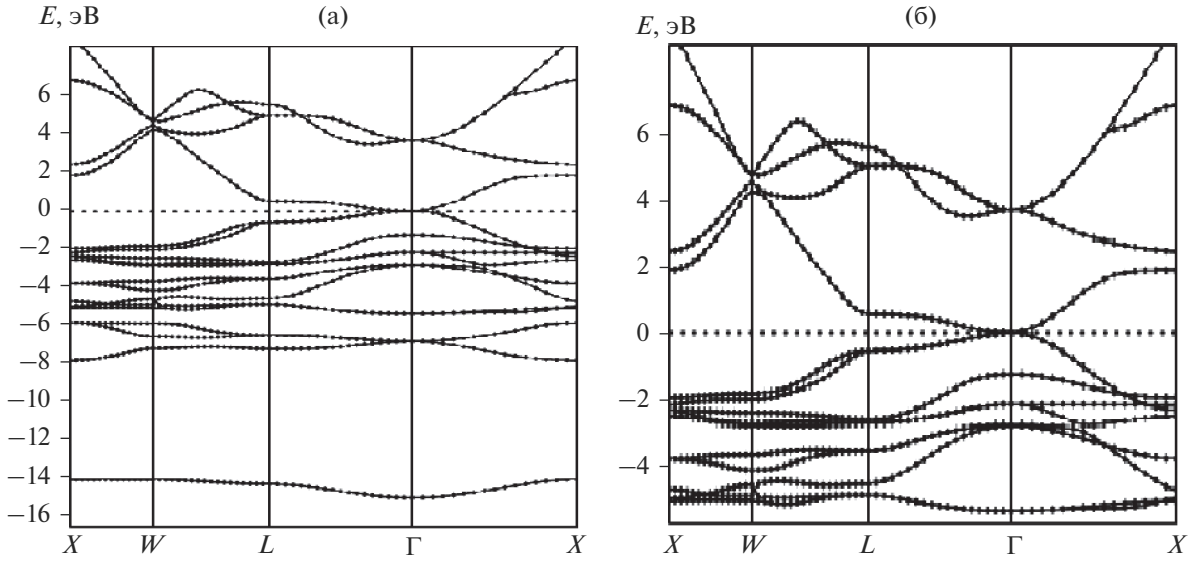

Рис. 2. Зонная структура AgCuS.

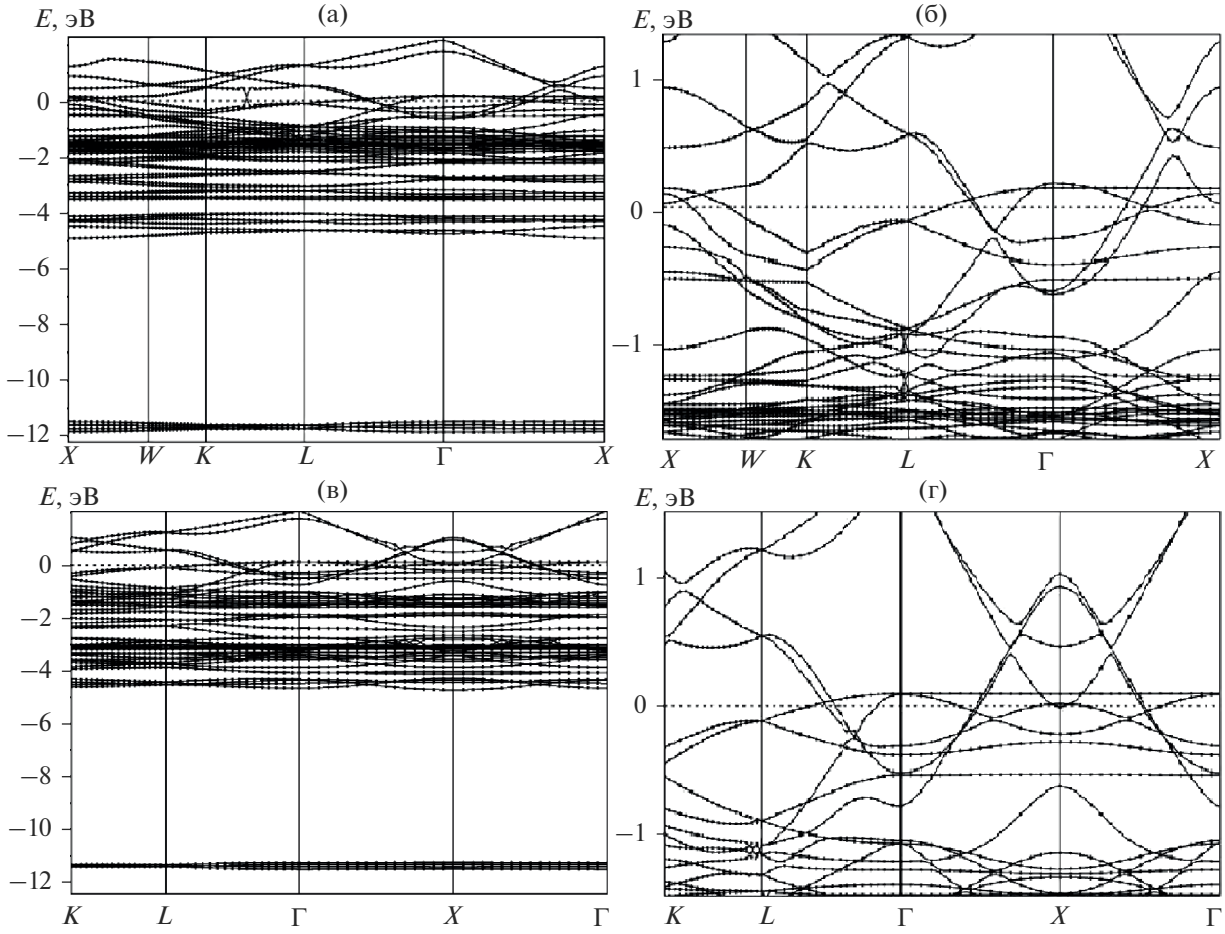

Рис. 3. Зонная структура в $Ag_{0.5}Cu_{1.5}S$ (а, в), $Ag_{1.5}Cu_{0.5}S$ (б, г).

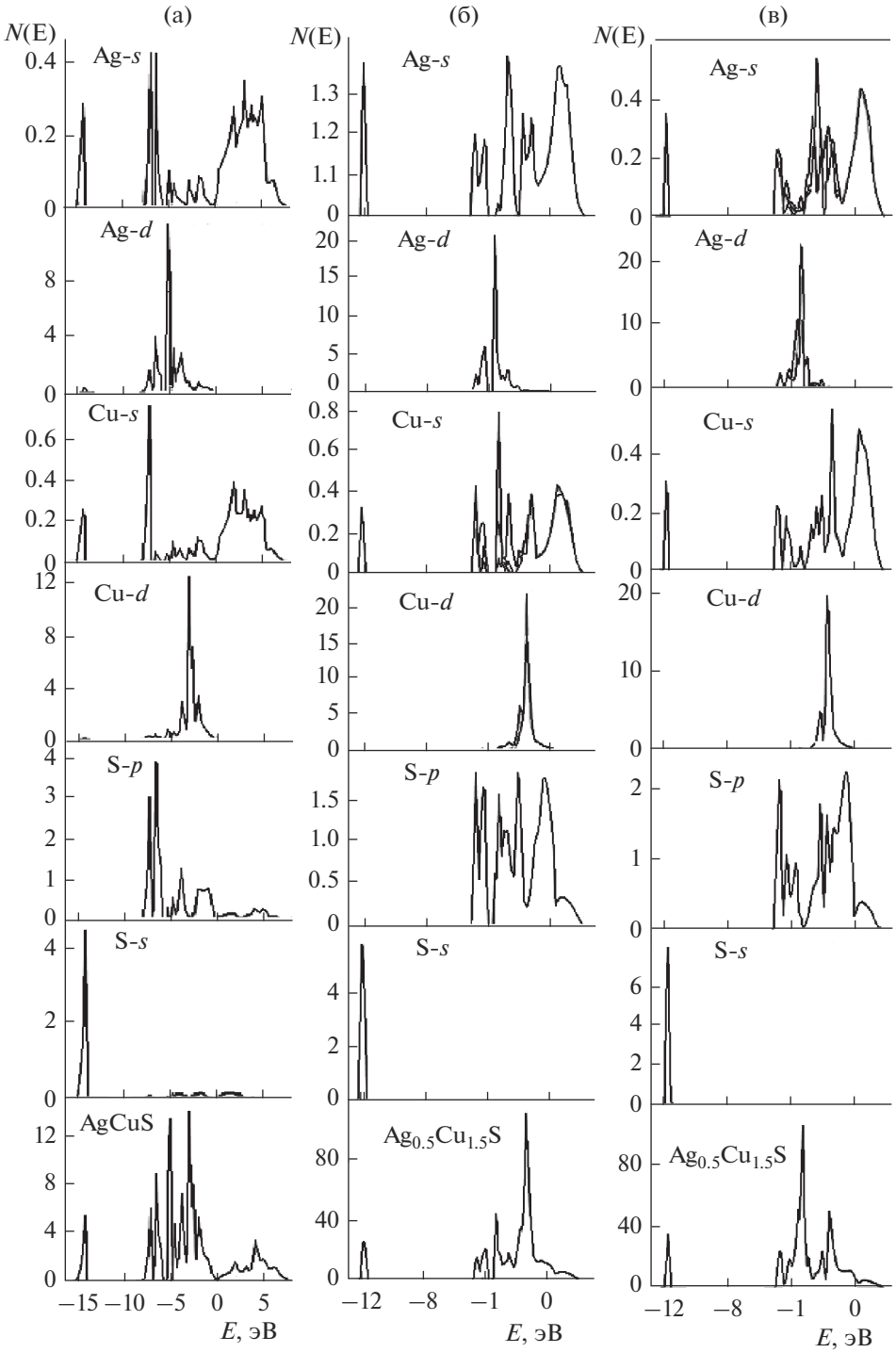

Рис. 4. Полные и парциальные плотности состояний AgCuS (а), $Ag_{0.5}Cu_{1.5}S$ (б), $Ag_{1.5}Cu_{0.5}S$ (в).

творов с различным содержанием атомов серебра и меди имеет одинаковый характер.

Сравнение зависимости энергии от волнового вектора для соединений $(Ag_{1-x}Cu_x)_2X$ (X = S, Se, Te) свидетельствует о сужении валентной зоны при анионном замещении Se–S–Te и при увеличении содержания атомов серебра.

Из анализа полученных результатов зонных структур, полной и парциальных плотностей состояний (рис. 4) следует, что в халькогенидах серебра в образовании ковалентной связи участвует большее количество *p*-уровней халькогена и *d*-уровней металла, чем в халькогенидах меди.

Для получения детальной информации о гибридизации энергетических уровней катиона и

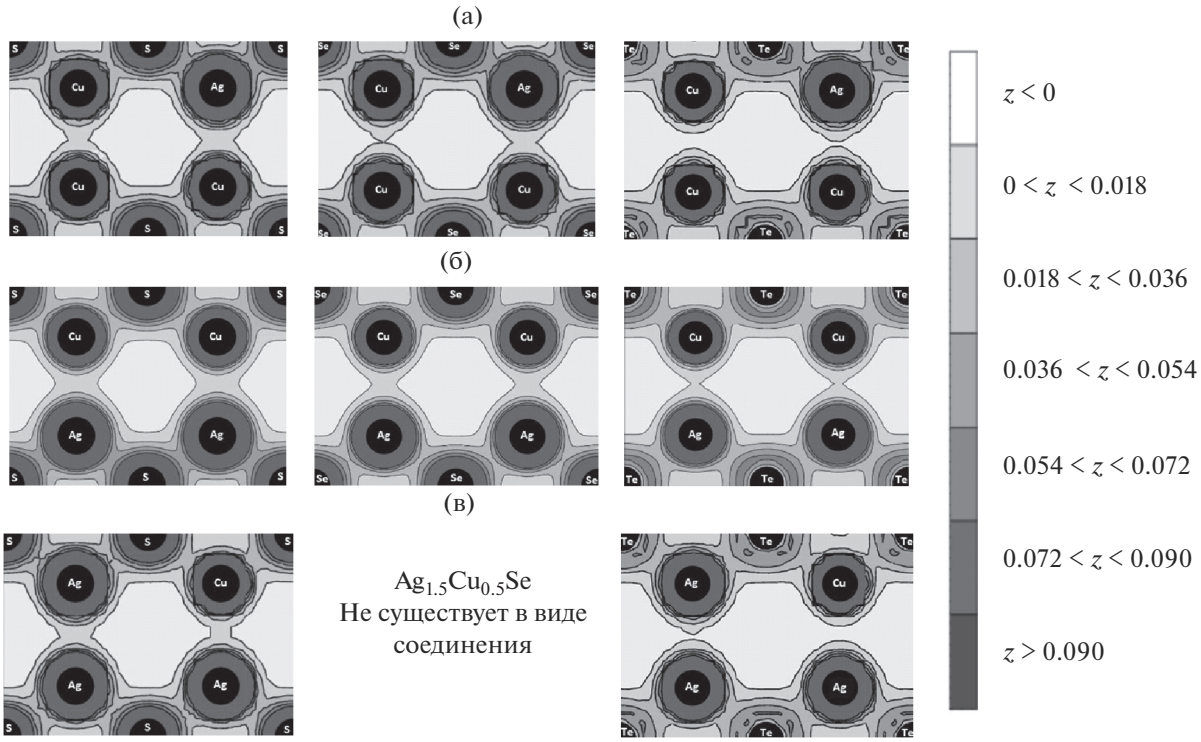

Рис. 5. Распределение электронной плотности в $Ag_{0.5}Cu_{1.5}S$, $Ag_{0.5}Cu_{1.5}Se$, $Ag_{0.5}Cu_{1.5}Te$ (а); AgCuS, AgCuSe, AgCuTe (б); $Ag_{1.5}Cu_{0.5}S$, $Ag_{1.5}Cu_{0.5}Te$ (в).

аниона, а также о характере химической связи необходимо рассмотреть распределение электронной плотности.

На рис. 5 представлены распределения электронной плотности в плоскости (110) в халькогенидах меди и серебра и их твердых растворах. Электронная плотность $\rho(r)$ в исследуемых соединениях характеризуется наличием общих контуров электронных оболочек, что подтверждает существование гибридизации электронных состояний катиона и аниона.

Из распределения электронной плотности следует, что химическая связь, действующая между атомами, имеет преимущественно ковалентный характер. Характер взаимодействия атомов меди и халькогена при анионном замещении S–Se–Te практически не меняется. Однако при данном замещении происходит уменьшение общих контуров между катионами, свидетельствующее об уменьшение ковалентной и увеличении ионной связи в направлении Cu–Cu. Параметры ионного переноса свидетельствуют о том, что увеличение ионности связи приводит к закономерному уменьшению ионной проводимости, коэффициентов сопряженной диффузии (табл. 2).

В твердых растворах с малым содержанием серебра $Ag_{0.5}Cu_{1.5}X$ наблюдается меньшее перекрытие электронных оболочек в направлении Cu-Cu, чем в направлении Ag–Cu (рис. 5а). Причем при изменении состава по халькогену в направлении S–Se–Te закономерность сохраняется, но становится более ярко выраженной, а также происходит уменьшение перекрытия электронных оболочек в направлении металл–халькоген.

Для составов с эквиатомным содержанием меди и серебра AgCuX (рис. 5б) значения электронных плотностей вдоль линий Ag–Cu и металл–

Таблица 2. Параметры ионного переноса для твердых растворов $(Cu_{1-x}Ag_x)_2X$ (X = Se, Te) при 523 K и $(Cu_{1-x}Ag_x)_2S$ при 573 K [9, 13, 20]

Состав	σ_i, См/см	D_{Ag}*, 10^{-5} см^2/с
AgCuTe	0.78	0.41
AgCuSe	2.04	0.56
AgCuS	2.38	1.29
$Ag_{0.4}Cu_{1.6}S$	1.98	1.06
$Ag_{0.8}Cu_{1.2}S$	2.25	1.26
$Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$	2.65	1.54
$Ag_{0.25}Cu_{1.75}Se$	0.92	0.38
$Ag_{1.5}Cu_{0.5}Te$	1.60	0.60

* Коэффициент сопряженной диффузии.

халькоген идентичны, но при изменении состава в направлении S–Se–Te наблюдается уменьшение перекрытия электронных оболочек в направлении катион–катион.

Дальнейшее увеличение содержания серебра приводит к уменьшению перекрытия электронных оболочек как атомов Cu и Ag, так и атомов металл–халькоген при сохранении общей закономерности с изменением состава по халькогену (рис. 5в). При увеличении содержания катионов Ag электронная плотность остается постоянной, но наблюдается увеличение общих контуров электронной оболочки катионов одного типа, т.е. при этом происходит увеличение связи между катионами одного типа и становится ясно, почему при изовалентном замещении катионов вклад "гостя" в общую ионную проводимость больше в суперионном состоянии, даже при одинаковой концентрации катионов [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сформулировать следующие общие закономерности изменения электронной плотности с изменением состава. При анионном замещении S–Se–Te происходит уменьшение перекрытия электронных оболочек атомов меди и серебра, а также атомов металла и халькогена.

Изменение состава по катионной подрешетке Cu–Ag приводит к увеличению перекрытия электронных оболочек между катионами одного типа и к уменьшению перекрытия электронных оболочек катиона и аниона, что коррелирует с изменениями ионной проводимости с изменением состава и вкладом катионов в общую ионную проводимость в суперионном состоянии для твердых растворов на основе ГЦК-решетки, образованной халькогеном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J.* Copper Ion Liquid-like Thermoelectrics // Nature Mater. 2012. V. 11. № 5. P. 422–425. https://doi.org/10.1038/nmat3273
2. *Булат Л.П., Освенский В.Б., Иванов А.А., Сорокин А.И., Пшенай-Северин Д.А., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю., Панченко В.П., Лаврентьев М.Г.* Экспериментальные и теоретические исследования термоэлектрических свойств селенида меди // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 892–895. https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44635.21
3. *Ischikawa I., Miyatani S.* Electronic and Ionic Conduction in $Cu_{2-\delta}Se$, $Cu_{2-\delta}S$, $Cu_{2-\delta}(S, Se)$ // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V. 4-2. № 1. P. 159–167.
4. *Kadrgulov R.F., Livshits A.I., Yakshibaev R.A.* Structural Features and Diffusive Motion of Copper Ions in Ag_2Se–Cu_2Se Superionic Conducting Alloys from NMR Data // Phys Solid State. 1992. V. 34. P. 2143–2147.
5. *Balapanov M.Kh., Urazaeva E.K., Zinnurov I.B., Yakshibaev R.A., Musalimov R.Sh.* Influence of Grain Sizes on the Ionic Conductivity and the Chemical Diffusion Coefficient in Copper Selenide // Ionics. 2006. V. 12. № 3. P. 205–209.
6. *Vucic Z., Horvatic V., Milat O., Ogorelec Z.* Influence of the Cation Disordering on the Electronic Conductivity of Superionic Copper Selenid // J. Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 3539–3546. https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/16/013
7. *Oliveria M., Mcmullan R.K., Wuensch B.J.* Signle Crystal Neutron Diffraction Analysis of the Cation Distribution in the High-Temperature Phases α-$Cu_{2-x}S$, α-$Cu_{2-x}Se$ and α-Ag_2Se // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 1332–1337. https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90382-7
8. *Кадргулов Р.Ф., Якшибаев Р.А.* Особенности ионного переноса в твердом электролите с двумя сортами подвижных катионов // Вестн. Башкирского ун-та. 2001. № 3. С. 13–14.
9. *Kadrgulov R.F., Yakshibaev R.A., Khasanov M.A.* Phase Relations, Ionic Conductivity and Diffusion in the Alloys of Cu_2S and Ag_2S Mixed Conductors // Ionics. 2001. V. 7. № 1. P. 156–160.
10. *Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Мухамадеева Н.Н., Балапанов М.Х.* Фазовые соотношения и области гомогенности сплавов Cu_2Se с Ag_2Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 3. С. 501–503.
11. *Miyatani S.* Electronic and Ionic Conduction in $(Ag_xCu_{1-x})_2Se$ // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V. 34. № 2. P. 422–432.
12. *Miyatani S., Miura J., Ando H.* Mixed Conduction in AgCuSe // J. Phys. Soc. Jpn. 1979. V. 46. № 6. P. 1825–1832.
13. *Якшибаев Р.А., Конев В.Н., Балапанов М.Х.* Ионная проводимость и термо-эдс в сплавах суперионных проводников Ag_2S–Cu_2S // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 937–939.
14. *Kikuchi H., Iyetomi H., Hasegawa A.* Yhe p-d Hybridization in the Electronic Structure of α-Ag_2Te // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 6031–6048.
15. *Kikuchi H., Iyetomi H., Hasegawa A.* Insight into the Origin of Superionic Conductivity from Electroninic Structure Theory // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 11439–11448.
16. *Горбачев В.В.* Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{IV}$. М.: Металлургия, 1980. 132 с.
17. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
18. Quantum-ESPRESSO [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.quantum-espresso.org.
19. Pseudopotentials Database [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.pwscf.org
20. *Yakshibaev R.A., Balapanov M. Kh., Mukhamadeeva N.N., Akmanova G.R.* Partial Coductivity of Cations of Different Kinds in the Alloys of Ag_2X–Cu_2X (X = Se, Te) Mixed Conductors // Phys. Status Solidi. A. 1989. V. 112. P. 97–100.