

УДК 538.945, 538.913

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ТЕЛЛУРИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

© 2021 г. Н. Н. Биккулова<sup>1,\*</sup>, Е. А. Горемычкин<sup>2,\*\*</sup>, Г. Р. Акманова<sup>3,\*\*\*</sup>,  
А. Р. Курбангулов<sup>1</sup>, Л. В. Биккулова<sup>1</sup>, Д. И. Сафаргалиев<sup>3</sup>, Г. Р. Нигматуллина<sup>3</sup>,  
член-корреспондент РАН М. И. Алымов<sup>4,\*\*\*\*</sup>

Поступило 20.03.2020 г.

После доработки 14.08.2021 г.

Принято к публикации 18.08.2021 г.

Впервые представлены результаты исследований теллуридов меди и серебра методом неупругого рассеяния нейтронов при температуре 300 К в несуперионной фазе. Впервые получены динамические структурные факторы, обобщенные плотности фононных состояний и определены величины низкоэнергетических мод данных соединений. Фононные спектры теллуридов меди и серебра имеют особенности, характерные для структурно-разупорядоченных соединений. Вид фононного спектра в несуперионном состоянии характеризуется большой плотностью фононных мод в области малых частот.

*Ключевые слова:* динамика решетки, неупругое рассеяние нейтронов, теллуриды меди и серебра, фононный спектр, суперионные проводники

DOI: 10.31857/S2686740021050011

Теллурид меди  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и теллурид серебра  $\text{Ag}_2\text{Te}$  относятся к суперионным проводникам, имеющим высокую ионную проводимость наряду с преимущественной электронной проводимостью. Некоторые исследователи связывают данное явление с особенностями самой кристаллической структуры вещества, дефектностью строения, разупорядоченностью решетки и т.д. В ряде работ возникновение высокоподвижного состояния катионов интерпретируется с особенностями строения зонной структуры, в частности, со степенью гибридизации d-уровней металла и уровней халькогена [1–4].

Изучение механизма ионного переноса в суперионных проводниках на основе детального исследования динамики решетки, кристаллической структуры, электронной зонной структуры представляет интерес как с практической, так и фундаментальной точки зрения.

Исходными материалами для получения халькогенидов меди и серебра служили сера (марки ОСЧ), теллур (марки ХЧ), медь и серебро чистой 99.99%. Взвешивание элементов производилось с точностью  $\pm 0.0001$  г, масса навесок составляла примерно 15 г. Синтез проводился прямым спеканием соответствующих эквимольных количеств элементов в кварцевых ампулах, вакуумированных до давления  $10^{-3}$  Па. Полученная шихта растиралась и затем в агатовой ступке отжигалась для гомогенизации. Метод неупругого рассеяния медленных нейтронов позволяет получить экспериментальные данные по динамике ионной решетки. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на двойном времяпролетном спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ (г. Дубна). Подробное описание данного спектрометра приведено в работах [5, 6].

Относительная нормировка детекторов проводилась с использованием стандартного образца ванадия. Для учета эффекта рассеяния на контейнере и фона быстрых нейтронов были выполнены измерения с пустыми контейнерами. Для каждого из спектров вычислялся спектр частот  $G(\epsilon)$  по

<sup>1</sup> Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, Россия

<sup>2</sup> Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

<sup>3</sup> Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

<sup>4</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

\*E-mail: bickulova@mail.ru

\*\*E-mail: goremychkin@jinr.ru

\*\*\*E-mail: grakmanova@mail.ru

\*\*\*\*E-mail: alymov.mi@gmail.com

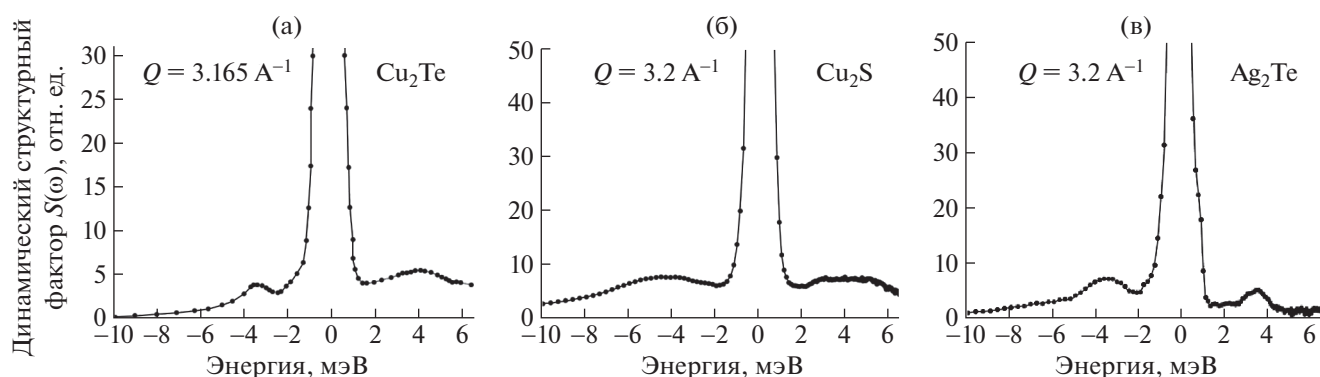


Рис. 1. Динамический структурный фактор соединений  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (а),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (б),  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (в) при температуре 300 К.

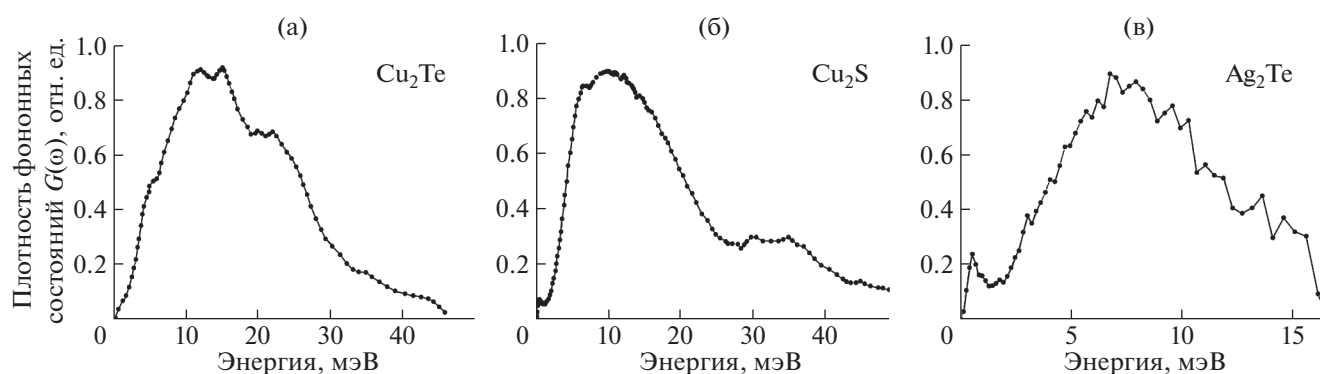


Рис. 2. Плотность фоновых состояний  $G(\omega)$  при комнатной температуре соединения  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (а),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (б),  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (в).

формуле для дважды дифференциального сечения однофононного некогерентного рассеяния нейтронов:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\sigma}{4\pi} \sqrt{E/E_0} e^{-2W} \frac{\hbar^2 Q}{2M \varepsilon (1 - e^{-\varepsilon/kT})} G(\varepsilon), \quad (1)$$

где  $Q$  – передача импульса нейтрона,  $e^{-2W}$  – фактор Дебая–Уоллера,  $M$  – масса ядра.

Исследования динамики решетки халькогенидов меди и серебра  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{Te}$  проводились впервые при комнатной температуре на образцах весом около 60 г, которые помещались в контейнеры из алюминиевой фольги размером  $3 \times 70 \times 110$  мм и устанавливались под углом  $60^\circ$  к пучку падающих нейтронов.

Динамический структурный фактор и обобщенные спектры неупругого рассеяния нейтронов при температуре 300 К в зависимости от переданной энергии  $\varepsilon$  приведены на рис. 1, 2 для соединений  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (а),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (б) и  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (в) соответственно. Для улучшения статистической точности спектры суммировались по нескольким углам рассеяния для каждой группы детекторов.

Результаты исследования динамики решетки соединения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  были ранее опубликованы в [6].

Для всех халькогенидов при комнатной температуре в несуперионной фазе наблюдаются низкочастотные колебания с энергиями  $\varepsilon \approx 3\text{--}5$  мэВ, соответствующие акустическим фононам.

Важность низкоэнергетических мод, которые дают основной вклад в тепловое движение из-за высокой плотности состояний и низкой энергии активации, является общепризнанной [7–10].

Фононные спектры исследованных соединений имеют особенности, характерные для структурно-разупорядоченных соединений.

Низкоэнергетические возбуждения наблюдаются у всех соединений в виде отдельных максимумов (рис. 1). Плотности фоновых состояний  $G(\omega)$  для исследованных халькогенидов характеризуются большой плотностью фоновых мод в области малых энергий и выраженными максимумами при комнатной температуре с энергией  $\varepsilon \sim 10$  мэВ для  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ , энергией  $\varepsilon \sim 8$  мэВ для  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

Впервые был выполнен расчет фононного спектра теллурида серебра в рамках теории функционала электронной плотности с помощью метода псевдопотенциала в базисе плоских волн, реализованный в программном пакете Quantum

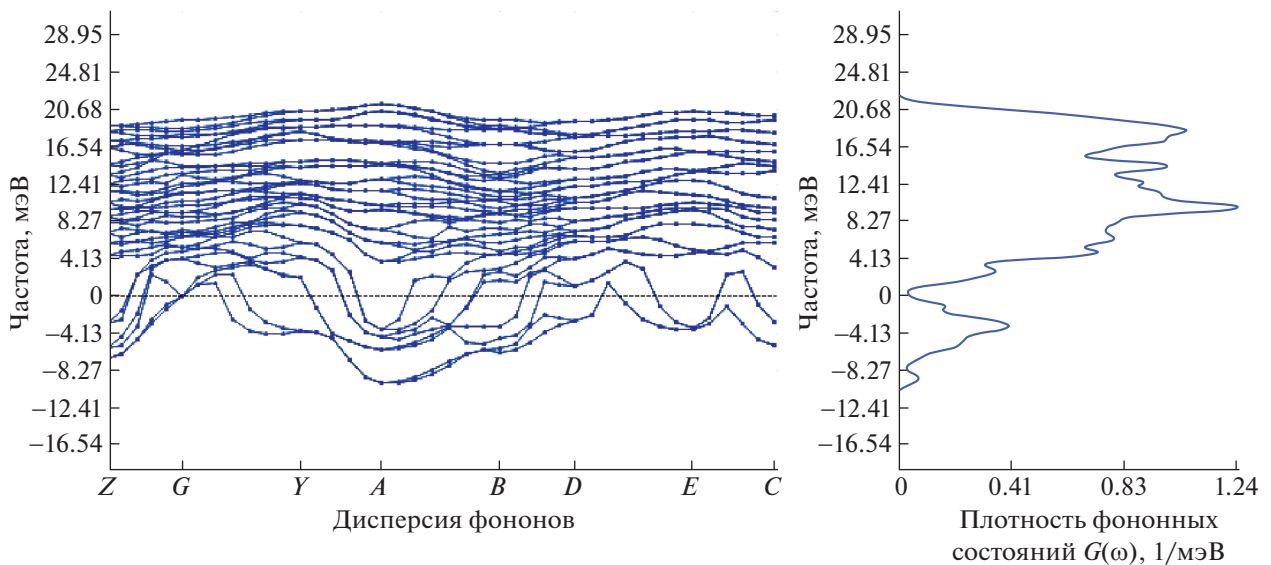


Рис. 3. Фононный спектр соединения  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

Espresso [12]. При расчете были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для серебра, для теллурида – псевдопотенциалы, сохраняющие норму, которые сгенерированы данной программой [13]. 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  $8 \times 8 \times 8$ .

Самыми замечательными особенностями расчетных акустических мод являются низкие частоты и нестабильность на большой площади взаимных колебаний (рис. 3, 4). Сравнение теории и эксперимента (рис. 4) демонстрирует согласие эксперимента с расчетом в низкочастотной области ( $< 5$  мэВ). Расхождение теоретических расчетов и экспериментальных данных в области 15–22 мэВ может быть обусловлено несовершенством теоретической модели, основанной на гармоническом приближении, в котором не учитывается ангармонизм колебаний. Акустические моды нестабильны и переходят в отрицательные значения вблизи центра зоны Бриллюэна. Это указывает на то, что стехиометрическое соединение является динамически нестабильным.

Теоретические расчеты предсказывают нестабильность фаз из-за наличия отрицательных фононных частот на границе зоны Бриллюэна. В то время как фононная дисперсия фаз стабильна во всей зоне Бриллюэна. Область вокруг точки  $G$  в структуре фононного спектра фаз показывает отрицательные частоты. Это указывает на динамическую нестабильность систем и предполагает,

что при смещении ионов в соответствии с волновым вектором в точке  $G$ , в системе не возникает возвращающей силы, которая приводит систему в положение равновесия, также смещение ведет к снижению полной энергии. Для этих соединений характерен анизотропный характер колебаний и применение гармонического приближения, используемое при расчетах, приводит к появлению отрицательных частот в фононном спектре. Этот факт можно использовать как один из возможных

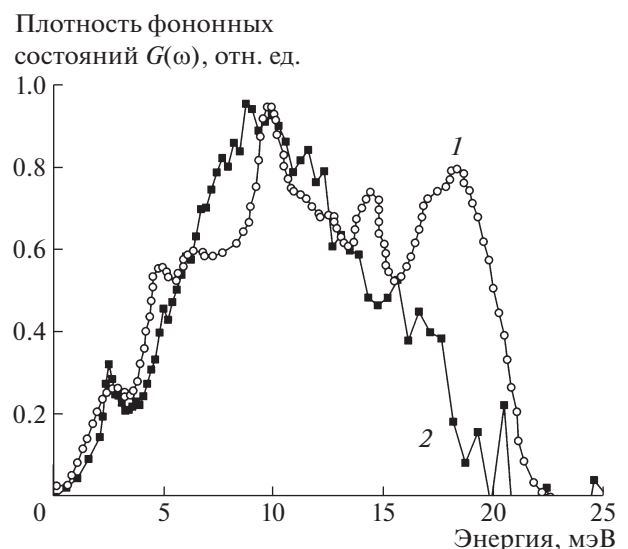


Рис. 4. Расчетная (1) и экспериментальная (2) плотности фононных состояний  $G(\omega)$  при комнатной температуре соединения  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

критериев для оценки и предсказания наличия ионной проводимости в соединениях.

Впервые исследованы обобщенные плотности фононных состояний  $G(\omega)$  для смешанных ионно-электронных проводников в зависимости от состава при комнатной температуре. Установлено, что в несуперионной фазе наблюдается высокая плотность фононов в области малых частот. Вид фононного спектра в несуперионном состоянии определяется совместным влиянием локального окружения атомов и взаимодействием подвижной и жесткой подрешеток, находящихся в динамическом равновесии и обусловлено ангармонизмом колебаний.<sup>7</sup>

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90216.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилкин С.А., Биккулова Н.Н., Семенов В.А., Ядровский Е.Л., Ягафарова З.А., Гареева М.Я. Низкочастотные колебательные моды в суперионном проводнике  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  // Вестн. Башкирского ун-та. 2000. № 1. С. 33.
2. Биккулова Н.Н., Степанов Ю.М., Биккулова Л.В., Курбангулов А.Р., Кутов А.Х., Карагулов Р.Ф. Размытый фазовый переход из суперионного в несуперионное состояние в монокристалле  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 603.
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. Davletshina A.D., Yakshibaev R.A., Bikkulova N.N., Stepanov Yu.M., Bikkulova L.V. Ab initio calculations of band structure of solid solutions of copper and silver chalcogenides // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 29–31.
5. Калинин И.В., Морозов В.М., Новиков А.Г., Пучков А.В., Савостин В.В., Сударев В.В., Булкин А.П., Калинин С.И., Пусенков В.М., Ульянов В.А. Характеристики спектрометра ДИН-2ПИ с нейтронным концентратором // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 2. С. 155–158.
6. Биккулова Н.Н., Степанов Ю.М., Давлетшина А.Д., Биккулова Л.В. Моделирование динамики решетки суперионных проводников  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$  // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 2. С. 87–90.
7. Sakuma T., Shibata K. // J. Phys. Society of Japan. 1989. V. 58. P. 3061.
8. Sakuma T., Aoyama T., Takahashi H., Shimojo Y., Morii Y. // J. Physica B. 1995. V. 213. P. 399.
9. Биккулова Н.Н., Бескровный А.И., Ядровский Е.Л., Скоморохов А.Н., Степанов Ю.М., Миколайчук А.Н., Сагдаткиреева М.Б., Каримов Л.З. Динамика решетки и ионный перенос в структурно-разупорядоченных халькогенидах меди и серебра // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 3. С. 474–476.
10. Wakamura K. Origin of the low-energy mode in superionic conductors // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 5. P. 3560–3567.
11. Wakamura K. Roles of phonon amplitude and low-energy optical phonons on superionic conduction // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 18. P. 11593–11599.
12. Quantum-ESPRESSO [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.quantum-espresso.org>.
13. Pseudopotentials Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pwscf.org>.

## COPPER AND SILVER TELLURIDE LATTICE DYNAMICS

N. N. Bikkulova<sup>a</sup>, E. A. Goremychkin<sup>b</sup>, G. R. Akmanova<sup>c</sup>, A. R. Kurbangulov<sup>a</sup>, L. V. Bikkulova<sup>a</sup>, D. I. Safargaleev<sup>c</sup>, G. R. Nigmatullina<sup>c</sup>, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, Russian Federation

<sup>b</sup> International Intergovernmental Organization Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, Russian Federation

<sup>c</sup> Bashkir State University, Ufa, Russian Federation

<sup>d</sup> Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

This article presents the results of inelastic scattering studies of neutrons, copper and silver chalcogenides at a temperature of 300 K in the non-superionic phase. We were the first to obtain dynamic structural factors and generalized phonon densities of states of these compounds. Inelastic peaks observed at energies of 3–5 meV presumably correspond to the acoustic vibrations of phonons. Phonon spectra of copper and silver chalcogenides have features characteristic of compounds structurally disordered.

**Keywords:** lattice dynamics, inelastic neutron scattering, copper and silver chalcogenides, phonon spectrum, superionic conductors