



УДК 537.311.1 +544.6.018.42-16

*А.Д. Давлетшина, Р.А. Якшибаев, Н.Н. Биккулова***ЗОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА***A.D. Davletshina, R.A. Yakshibaev, N.N. Bickulova*Bashkir State University,
32 Zaki Validi St., Ufa, 450000, Baskortostan, Russia.**THE BAND STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS
OF COPPER AND SILVER CHALCOGENIDES**

Выполнен расчет зонной структуры твердых растворов халькогенидов меди и серебра с помощью программного пакета Quantum Espresso. Указанная структура была рассчитана для высокотемпературной кубической фазы. Установлено, что для всех рассмотренных соединений зонная структура имеет сходный вид.

СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ. ЗОННАЯ СТРУКТУРА. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. ГИБРИДИЗАЦИЯ.

The band structure of solid solutions of copper and silver chalcogenides has been investigated theoretically using the Quantum Espresso software package. That structure was calculated for the high-temperature cubic phase. For all compounds the band structure was established to be of the same kind.

SUPERIONIC CONDUCTION. BAND STRUCTURE. SOLID SOLUTIONS. HYBRIDIZATION.

Полупроводниковые соединения $Me_{2-\delta}X$ ($Me = Cu, Ag; X = S, Se, Te$) проявляют большое разнообразие физических и физико-химических свойств, что выдвигает их в число перспективных материалов для электронной техники [1, 2]. Широкий спектр электрофизических и теплофизических свойств, возможность управления этими свойствами путем контролируемого отклонения δ от стехиометрии, высокие параметры ионного переноса делают эти объекты удобными модельными системами при изучении явлений переноса в смешанных ионно-электронных проводниках [3 – 5]. Следует отметить, что высокая катионная проводимость и высокие значения коэффициентов самодиффузии, сравнимые с проводимостью и диффузией в жидких электролитах, проявляются на фоне преимущественной электронной проводимости [6 – 8].

Фазовые соотношения бинарных халькогенидов в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии, а также их электрофизические свойства изучены достаточно хорошо [2].

Наиболее общим электрофизическим свойством бинарных халькогенидов является полупроводниковый характер зависимости $\sigma_e(T)$ для составов, близких к стехиометрическим. Отклонение δ от стехиометрии сильно влияет на величину электропроводности, и такие, даже незначительные, отклонения приводят к вырождению электронного газа и изменению характера проводимости от полупроводникового до металлического. Изменение характера проводимости в некоторых системах происходит и в результате полиморфных превращений с изменением температуры для фиксированных составов [1].

Особый интерес к исследованию халькогенидов меди и серебра также обусловлен тем, что в данных системах катионы проявляют аномально высокую подвижность. В ряде работ сделаны попытки объяснить возникновение высокоподвижного состояния катионов особенностями строения зонной структуры, в частности степенью гибридизации d -уровней металла и p -уровней халькогена. Такой подход выходит на более высокий уровень трактовки формирования свойств ионного переноса в подобных системах, чем кристаллохимический, и представляется перспективным. Поэтому, наряду с попыткой объяснить особенности электронного переноса на основе построения зонной структуры таких систем, мы также будем обращать внимание и на возможное влияние dp -гибридизации на делокализацию катионов и повышение их подвижности.

Исследования зонной структуры халькогенидов меди и серебра проведены различными методами [9 – 12]. В работе [9] был проведен расчет зонной структуры халькогенидов серебра методом присоединенных плоских волн. Были получены абсолютные величины эффективной массы электронов, которые находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Абсолютные величины эффективной массы электронов, рассчитанные для халькогенидов серебра со структурами перовскита, хлорида натрия и флюорита составляют около $0,1m_0$ (m_0 – масса свободного электрона) независимо от структуры, в то время как экспериментально определенные эффективные массы электронов лежат в интервале $(0,05 – 0,24)m_0$. Непараболичность зоны проводимости вблизи дна объясняется эффектом ss -гибридизации. Также расчеты показывают, что эффективная масса дырок зависит от гибридизации $4d$ -состояний серебра и p -состояний халькогена, а ширина запрещенной зоны – от ss - и pd -гибридизации.

Зонная структура для Ag_2Te и Cu_2Te рассчитана методом линейаризованных присоединенных плоских волн [10, 11]. В работе [10] рассмотрено явление pd -гибридизации и его влияние на зонную структуру теллурида серебра, рассчитаны также эффективные

массы электронов и дырок, которые равны, соответственно, $0,039m_0$ и $(1,3 – 2,1)m_0$. Было показано, что уменьшение степени гибридизации между d -зонами серебра и p -зонами теллура не влияет на характеристики зонной структуры вблизи энергетической щели. На основе полученных результатов авторы делают вывод, что pd -гибридизация не оказывает существенного влияния на динамику ионов в соединении α - Ag_2Te . Оценка степени pd -гибридизации в теллуридах Ag_2Te и Cu_2Te проведена в работе [11]. В Cu_2Te d -зоны более тесно связаны с p -зоной, по сравнению с такой связью в Ag_2Te . Меньшая степень pd -гибридизации обуславливает, по мнению авторов, более быструю диффузию катионов в теллуриде Ag_2Te , чем в Cu_2Te .

Изучение электронной структуры для Ag_2S проведено в работе [12] экспериментально с помощью фотоэлектронной спектроскопии и теоретически с использованием расчета FP-LMTO (Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital). При комнатной температуре сульфид Ag_2S имеет моноклинную структуру (β -фаза) и при температуре 453 К переходит в кубическую (α -фаза). Для β - Ag_2S фотоэмиссионные данные качественно согласуются с рассчитанной плотностью состояний. Зонная структура рассчитана для α - и β -фаз. В модифицированной объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуре атомы серебра занимают две различные позиции: октаэдрические и тетраэдрические, причем в первом случае только октаэдрические (все четыре атома), а во втором четыре атома серебра распределены по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям с равной вероятностью. Распределение атомов серебра по указанным позициям влияет на ширину запрещенной зоны. В первом случае энергетическая щель вообще отсутствует, во втором – ширина запрещенной зоны имеет значение около 2 эВ.

Сводные данные по определению параметров зонной структуры и величин эффективных масс халькогенидов меди и серебра приведены в табл. 1 [13].

Исследований зонной структуры твер-

Таблица 1

Величины зонных параметров халькогенидов меди и серебра [13]

Соединение	Кристаллическая структура	E_g , эВ	m_n/m_0	m_p/m_0
Ag_2S	МФ	1,0	4,55 (m_d)	7,8 (m_d)
	Та же при низкой температуре (0 К)	1,3		
	ОЦК (73–179 °С)	–		
	ГЦК (571–622° С)	–		
Ag_2Se	ОФ	–	0,2	0,54
	(низкие температуры) ОЦК (130 –140°С)	0,15	–	–
Ag_2Te	МФ	0,67	0,026 – 0,034	–
	(низкие температуры) ГЦК(105 – 145°С)	0,2	0,11	1,5
	ОЦК(689 – 802°С)		0,039 [11]	1,3 – 2,1 [11]
Cu_2S	ОФ	1,3	–	1,8
	(низкие температуры) ГФ (103 – 110°С)			
	ГЦК (420 – 470°С)			
Cu_2Se	МФ			
	(низкие температуры) ГЦК (130 – 900°С)	1,25		
Cu_2Te	ГФ	0,5	–	0,5
	(низкие температуры) ГЦК (520 – 640°С)		0,9	0,8

Обозначения: МФ, ОФ – моноклинная и орторомбическая фазы; ОЦК, ГЦК – объемно-центрированная и гранецентрированная кубические решетки; m_n , m_p – эффективные массы электронов и дырок; m_d – эффективная масса плотности состояний электронов или дырок; m_0 – масса свободного электрона.

дых растворов к настоящему времени не проводилось. В данных соединениях ионная проводимость осуществляется как катионами Ag^+ , так и Cu^+ [6, 7].

Методика расчета

Расчет зонной структуры был выполнен в рамках теории функционала электронной плотности с помощью метода псевдопотенциала в базисе плоских волн, реализованный в программном пакете Quantum Espresso [14]; обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении локальной плотности (LDA). При расчетах

данным методом для меди учитываются 3d- и 4s-электроны, для серебра – 4d- и 5s-, для серы – 3s-, 3p-, для селена – 4s-, 4p-, для теллура – 5s-, 5p-электроны. Были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы для серебра и меди, а для халькогенов – псевдопотенциалы, сохраняющие норму [15]. Кинетическая энергия обрезки плоских волн имела величину 35 Ry (476 эВ). Использовался автоматический выбор точек обратной решетки (k -точек) при помощи метода Монкхорста – Пака [16] на сетке 4×4×4 (со сдвигом от начала координат). При самосогласованных вы-

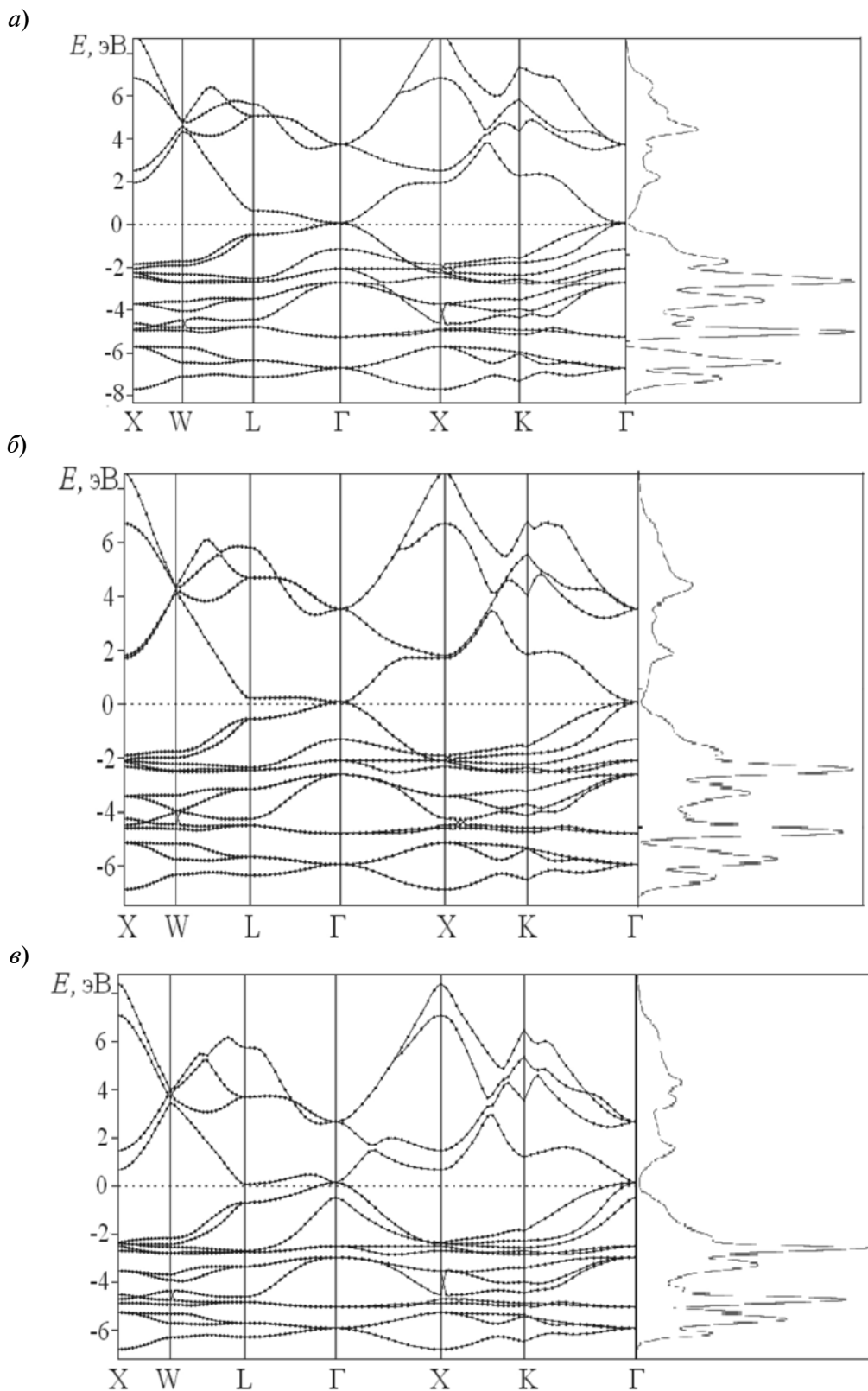


Рис. 1. Зонные структуры твердых растворов AgCuS (а), AgCuSe (б), AgCuTe (в). В правых частях рисунков представлены плотности электронных состояний



числениях уровень сходимости по полной энергии определялся величиной 10^{-9} Ry.

Результаты и их обсуждение

Твердые растворы AgCuX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) при температурах выше 473 К переходят в суперионную фазу с кубической структурой [2, 17, 18]. Данное состояние характеризуется разупорядоченностью катионов, занимающих тетраэдрические позиции в ГЦК-решетке халькогена. Параметры решетки для высокотемпературной фазы данных соединений приведены в табл. 2.

Результаты расчетов зонной структуры исследуемых соединений представлены на рис. 1.

Точки зоны Бриллюэна имеют следующие координаты в единицах векторов обратной решетки: $\Gamma(0, 0, 0)$, $W(1/2, 0, 1)$, $L(1/2, 1/2, 1/2)$, $X(0, 0, 1)$, $K(3/4, 0, 3/4)$. За нуль энергии принято последнее заполненное состояние. Энергетический уровень, соответствующий -14 эВ, образован s -зоной халькогена с незначительным вкладом s -, d -уровней металла обоих типов (на рис. 1 не приведен). В интервале от $-7,7$ эВ до уровня Ферми расположены гибридные p -состояния серы, а также s - и d -состояния серебра и меди. Анализ плотности состояний показывает, что в интервале от $-7,7$ до $-5,7$ эВ преобладает вклад d -состояний серебра, а в интервале от $-5,7$ эВ до уровня Ферми — d -состояний меди.

Зависимость энергии от волнового вектора во всех случаях имеет на качественном уровне примерно одинаковый характер. В зонной структуре твердого раствора AgCuS (см. рис. 1, а) наблюдается отсутствие запрещенной зоны, что является характерной особенностью всех исследуемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения АПВVI [Текст] / В.В. Горбачев. — М.: Металлургия, 1980. — 132 с.
2. Полупроводниковые халькогениды, сплавы на их основе [Текст] / Под ред. Н.Х. Абрикосова. — М.: Наука, 1975. — 220 с.
3. Кадргулов, Р.Ф. Особенности ионного

Таблица 2
Параметры решетки твердых растворов

Состав	Параметр решетки, Å
AgCuS	5,729
AgCuSe	6,085
AgCuTe	6,375

В случаях соединений AgCuSe (рис. 1, б) и AgCuTe (рис. 1, в) наблюдается сужение валентной зоны по сравнению с соответствующей зоной AgCuS .

Дно зоны проводимости для всех соединений образуется из s -состояний катионов и p -состояний аниона.

Как известно, при уменьшении степени ионности химической связи уменьшается ширина запрещенной зоны. Отсутствие запрещенной зоны в системах AgCuX для высокотемпературных фаз указывает на увеличение степени металличности химической связи. По своим электрофизическим свойствам данные системы относятся к полуметаллам.

Таким образом, в данной работе был выполнен расчет зонной структуры твердых растворов AgCuX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), которые проявляют высокую ионную проводимость в высокотемпературной кубической фазе. Расчеты показали, что при переходе из низко- в высокосимметричную фазу имеет место изменение характера химической связи. В частности, происходит уменьшение ионной и увеличение ее металлической составляющих. Наблюдаемая pd -гибридизация приводит к уменьшению эффективного радиуса катионов, что обуславливает их делокализацию и повышение их подвижности.

Твердые растворы AgCuX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в высокотемпературной фазе являются бесцелевыми полупроводниками.

переноса в твердом электролите с двумя сортами подвижных катионов [Текст] / Р.Ф. Кадргулов, Р.А. Якшибаев // Вестник Башкирского университета. — 2001. — № 3. — С. 13–14.

4. Kadrgulov, R.F. Phase relations, ionic conductivity and diffusion in the alloys of Cu_2S and Ag_2S mixed conductors [Text] / R.F. Kadrgulov,

R.A. Yakshibaev, M.A. Khasanov // Ionics. – 2001. – Vol. 7. – № 1, 2. – P. 156–160.

5. **Якшибаев, Р.А.** Фазовые соотношения и области гомогенности сплавов Cu_2Se с Ag_2Se [Текст] / Р.А. Якшибаев, В.Н. Конев, Н.Н. Мухамадеева, М.Х. Балапанов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1988. – Т. 24. – № 3. – С. 501–503.

6. **Miyatani, S.** Electronic and ionic conduction in $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{Se}$ [Text] / S. Miyatani // J. Phys. Soc. Japan. – 1973. – Vol. 34. – № 2. – P. 422–432.

7. **Miyatani, S.** Mixed conduction in AgCuSe [Text] / S. Miyatani, J. Miura, H. Ando // J. Phys. Soc. Japan. – 1979. – Vol. 46. – № 6. – P. 1825–1832.

8. **Якшибаев, Р.А.** Ионная проводимость и термо-эдс в сплавах суперионных проводников $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ [Текст] / Р.А. Якшибаев, М.Х. Балапанов, В.Н. Конев // ФТТ. – 1987. – Т. 29. – № 3. – С. 937–939.

9. **Hasegawa, A.** On the electronic structure of Ag chalcogenides [Text] / A. Hasegawa // Solid State Ionics. – 1985. – Vol. 15. – P. 81–88.

10. **Kikuchi, H.** The p-d hybridization in the electronic structure of $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ [Text] / H. Kikuchi, H. Iyetomi, A. Hasegawa // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 6031–6048.

11. **Kikuchi, H.** Insight into the origin of

superionic conductivity from electronic structure theory [Text] / H. Kikuchi, H. Iyetomi, A. Hasegawa // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10. – P. 11439–11448.

12. **Kashida, S.** Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy [Text] / S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 158. – P. 167–175.

13. Физические величины [Текст]: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихой. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

14. Quantum-ESPRESSO [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.quantum-espresso.org>

15. Pseudopotentials Database [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.pwscf.org>

16. **Monkhorst, H.J.** Special points for Brillouin-zone integrations [Text] / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – № 12. – P. 5188–5192.

17. **Yalverde, N.** Untersuchungen zur Thermodynamik des Systems Kupfer-Silber-Selen [Text] / N. Yalverde // Z. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 61. – P. 92–107.

18. **Нуриев, И.Р.** Исследование фаз в системе $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cu}_2\text{Te}$ [Текст] / И.Р. Нуриев, Э.Ю. Салаев, Р.Н. Набиев // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1983. – Т. 19. – № 9. – С. 1074–1076.

ДАВЛЕТШИНА Алиса Данисовна – аспирантка кафедры общей физики Башкирского государственного университета.

450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
daletshinaalisa@rambler.ru

ЯКШИБАЕВ Роберт Асгатович – доктор физико-математических наук, профессор, директор Физико-технического института Башкирского государственного университета.

450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
fti_bsu@mail.ru

БИККУЛОВА Нурия Нагимьяновна – доктор физико-математических наук, профессор, заведующая кафедрой общей физики Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета.

453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49
bickulova@mail.ru