

## РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ СЕЛЕНИДОВ И ТЕЛЛУРИДОВ МЕДИ В СУПЕРИОННОМ И НЕСУПЕРИОННОМ СОСТОЯНИИ

Ю.М. Степанов<sup>1</sup>, Н.Н. Биккулова<sup>1</sup>, Р.Р. Баширов<sup>1</sup>, Д.М. Хуснутдинов<sup>1</sup>,  
Р.З. Шайхитдинов<sup>1</sup>, А.В. Биккулова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,  
Стерлитамак, Российская Федерация;

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Москва, Российская Федерация;  
E-mail: [bickulova@mail.ru](mailto:bickulova@mail.ru)

## CALCULATION OF BAND STRUCTURE AND LATTICE DYNAMICS OF SELENIDES AND TELLURIDES OF COPPER IN SUPERIONIC AND NONSUPERINIC STATE

Yu.M. Stepanov<sup>1</sup>, N.N. Bikkulova<sup>1</sup>, R.R. Bashirov<sup>1</sup>, D.M. Khusnutdinov<sup>1</sup>, R.Z. Shaihitdinov<sup>1</sup>,  
A.V. Bikkulova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sterlitamak Branch of Bashkir State University,  
Sterlitamak, Russian Federation;

<sup>2</sup>Moscow State University n.a. M.V. Lomonosov, Moscow, Russian Federation;  
E-mail: [bickulova@mail.ru](mailto:bickulova@mail.ru)

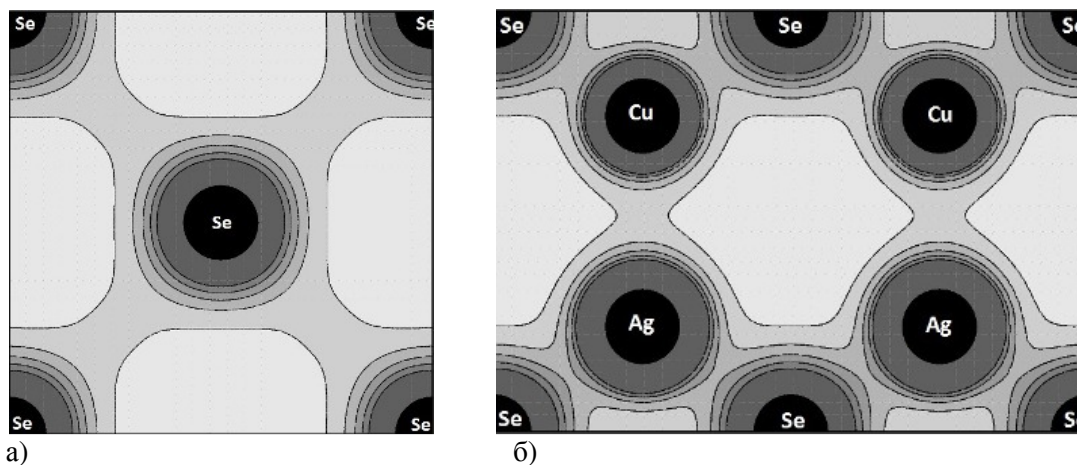
Представлены результаты расчетов зонной структуры и динамики решетки селенида и теллурида меди и твердых растворов на их основе. Расчеты проведены для суперионной и несуперионной фазы с целью выявления особенностей суперионного состояния, характеризующегося структурным разупорядочением катионов. Рассчитана электронная плотность состояний. На основе анализа полученных результатов сделано предположение, что spd-гибридизация способствует появлению анизотропии, что связано с ослаблением связей катионов с анионным остовом в определенных направлениях.

The results of calculations of the band structure and lattice dynamics of copper selenide and telluride and solid solutions based on them have been presented. The calculations have been carried out for the superionic phase and nonsuperionic phase in order to reveal the features of superionic condition characterized by structural disorder of cations. The electron density of states has been calculated. It has been suggested on the basis of the obtained results that spd-hybridization promotes the occurrence of anisotropy due to the weakening of the cations' bonds with the anionic backbone in certain directions.

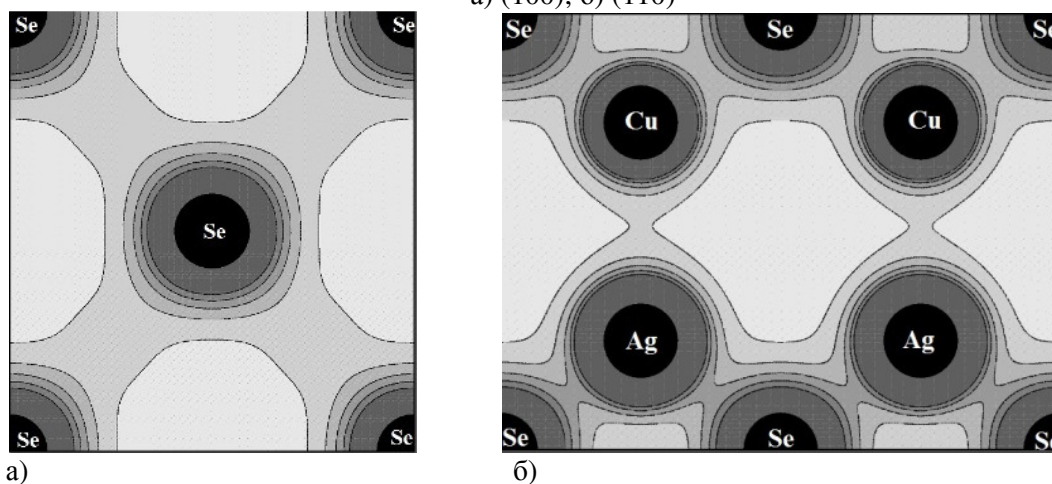
Возрождение интереса к физическим и физико-химическим свойствам суперионных проводников стимулируется большим разнообразием их использования в электронной технике. Для фундаментальных исследований и прикладных разработок они представляют особый интерес и находят широкое применение в качестве электродных материалов, составных элементов аналоговых интеграторов, твердотельных топливных элементов, ионистров, электрохромных визуализаторов, ионоселективных электродов, функциональных датчиков, причем область их использования постепенно расширяется. Наличие высокоподвижной ионной и электронной подсистем в смешанных проводниках и их взаимодействие при наложении внешних полей приводит к принципиально новым эффектам, что существенно расширяет область возможных применений суперионных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Расчеты зонной структуры и динамики решетки проводились с помощью Quantum Espresso (QE) - программного пакета с открытым компьютерным кодом, который основан на теории функционала плотности. [1] Расчеты проводились в базе плоских волн с использованием сепарабельных сохраняющих норму (Гаманн-Шлютер-Чинг, Труллер-Мартинс

и др. типов) или ультрамягких псевдопотенциалов, а также метода PAW. В программе предусмотрена возможность использования обменно-корреляционных функционалов различного вида: от приближения локальной плотности (LDA), до обобщенно-градиентного приближения (GGA). Для работы с QE существует обширная библиотека псевдопотенциалов различных атомов [2].



**Рис.1** - Электронная плотность AgCuSe в кубической фазе в плоскости: а) (100); б) (110)



**Рис.2** - Электронная плотность AgCuSe в тетрагональной фазе в плоскости: а) (100); б) (110)

Распределения электронной плотности AgCuSe для высокотемпературной кубической и низкотемпературной тетрагональной фазы приведенные на рис. 1-2. В тетрагональной и кубической фазах для AgCuSe наблюдается перекрытие электронных оболочек атомов серебра и халькогена, меди и халькогена, а также электронных облаков атомов меди и серебра. Однако, если в высокотемпературной фазе катионы находились в более связанном состоянии, а анионы и катионы были менее связаны, то в низкотемпературной фазе наблюдается большее перекрытие электронных облаков атомов металла и халькогена, а катионы находятся в менее связанном состоянии. Наличие общих контуров металла и халькогена говорит о существовании гибридизации, как и в высокотемпературной кубической фазе, что свидетельствует о существовании суперионного состояния при дальнейшем переходе в высокотемпературную фазу.

Для распределения электронной плотности рассматриваемых твердых растворов халькогенидов меди и серебра есть одно общее свойство, которое заключается в следующем. Наблюдается большее перекрытие электронных оболочек атомов серебра и халькогена по сравнению с таким же перекрытием для атомов меди и халькогена, т.е. между атомами серебра и халькогена более высокая степень гибридизации, чем между атомами меди и халькогена. Данный вывод также подтверждается расчетами зонной структуры, полной и парциальной плотности состояний.

Сравнение параметров ионного переноса для исследуемых соединений и полученных результатов в данной работе приводит к выводу, что одним из факторов, определяющих высокую ионную проводимость, является высокая степень ковалентности химической связи.

**Список использованных источников:**

1. *Gianozzi P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open source software project for quantum simulations of materials* // J. Phys.: Condes. Matter. 2009. V. 21.No 39. 395-502.
2. База псевдопотенциалов // Quantum Espresso. URL: <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>.