

УДК 538.93

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.4.6

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ МЕДИ И СЕРЕБРА $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

© А. Д. Давлетшина*, Р. А. Якшибаев

Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: davletshinaalisa@rambler.ru

В данной работе проведены расчеты энергии связи в халькогенидах меди и серебра $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с использованием программного пакета BIOVIA Materials Studio DMol³. Установлено, что одним из факторов, влияющих на величину ионной проводимости, является энергия связи. При анионном замещении $\text{Te}-\text{Se}-\text{S}$ в соединениях $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ происходит уменьшение энергии связи, что способствует переходу катионов в подвижное состояние и соответственно приводит к росту ионной проводимости.

Ключевые слова: энергия связи, ионная проводимость, халькогениды.

Интерес к исследованию явлений электронного и ионного переноса в халькогенидах меди и серебра и их твердых растворах обусловлен тем, что они, обладая полупроводниковыми свойствами, являются перспективными материалами для полупроводниковой электроники [1–3]. Особенностью этих систем является то, что наряду с преимущественной электронной проводимостью в них наблюдается аномально высокая ионная проводимость ($\sim 1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), обусловленная одновалентными катионами меди и серебра [4–10]. В настоящее время накоплен богатый экспериментальный материал по исследованию электронной и ионной проводимости [1–10], по исследованию явлений самодиффузии, химической диффузии и термодиффузии [6; 8; 11–13]. Изучены фазовые соотношения в широком интервале составов и определены типы кристаллических структур, температурные интервалы их стабильности [9; 14–15].

Соединения $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) обладают простой кристаллической решеткой, что выдвигает их в число модельных систем при различных расчетах.

Ионная составляющая проводимости в данных системах меняется при изменении состава по анионной и катионной подрешеткам. Проблема аномально высокой ионной проводимости в подобных системах и факторы, обуславливающие подобное явление, не до конца выяснены.

В данной работе представлены результаты расчета энергии связи в халькогенидах меди и серебра различных составов в высокотемпературной кубической фазе с целью выяснения роли катион-анионного взаимодействия на величину и характер изменения ионной проводимости.

Методика расчета

Расчеты энергии связи в исследуемых соединениях были проведены с использованием программного пакета BIOVIA Materials Studio DMol³ [16], которая основана на теории функционала электронной плотности. При расчете обменно-корреляционные эффекты учитывались в meta-general-gradient-approximation (m-GGA). Значения k -точек обратной решетки задаются при помощи метода Монкхорста–Пака [17] на сетке $2 \times 2 \times 2$.

Расчеты энергии связи были проведены для $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в кубической фазе $Fm\bar{3}m$ и $Ia\bar{3}$ с параметрами решетки, которые были определены в работах [18–19].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчета энергии связи в тройных халькогенидах меди и серебра $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) представлены в табл., где также приведены литературные данные по параметрам элементарной ячейки и по значениям ионной составляющей проводимости.

Таблица

Энергия связи в соединениях $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$, параметры решетки и величина ионной проводимости

Соединение	E_{cb} , эВ/пару ионов	$a, \text{\AA}$	$\sigma_i, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
AgCuS	18,39	5,729 [18]	2,38 [5]
AgCuSe	19,85	6,085 [19]	2,04 [21]
AgCuTe	21,72	6,375 [19]	0,78 [21]
Ag_3CuS_2	20,32	12,178 [18]	-
Ag_3CuTe_2	23,51	12,98 [19]	-
AgCu_3S_2	17,46	11,65 [18]	-
AgCu_3Se_2	18,78	11,926 [19]	-
AgCu_3Te_2	20,65	12,524 [19]	0,92 [21]
Ag_2Te	24,79	6,615 [19]	1,25 [22]
Cu_2Te	19,03	6,109 [20]	0,30[22]

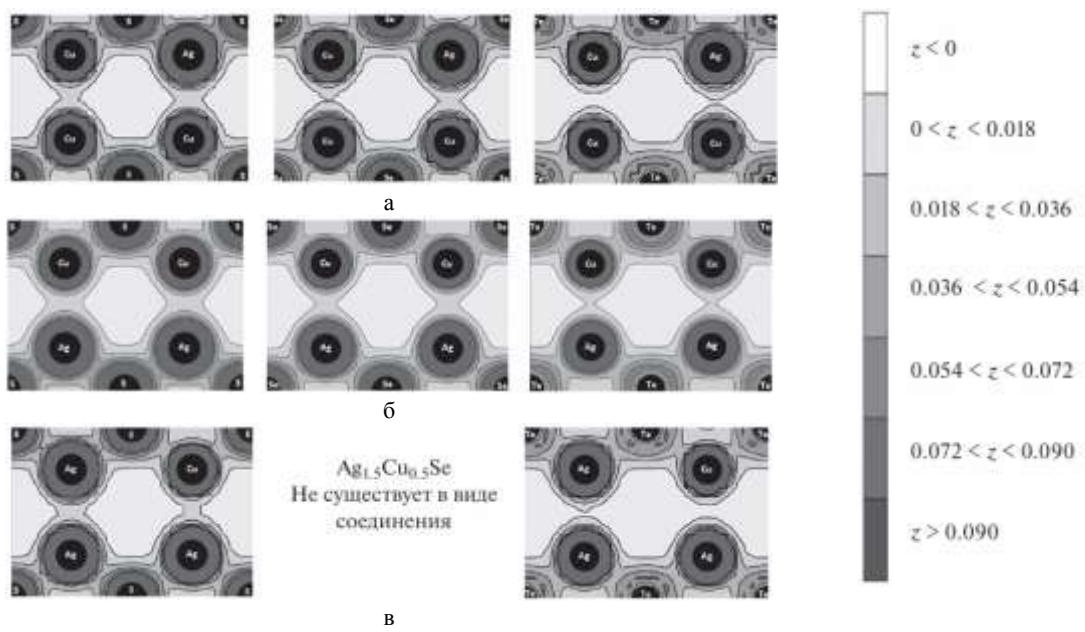


Рис. 1. Распределение электронной плотности в а) $\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, $\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Se}$, $\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Te}$, б) AgCuS , AgCuSe , AgCuTe , в) $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{S}$, and $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Te}$.

Сравнение полученных результатов расчета показывает, что в ряду S-Se-Te наибольшей энергией связи обладают теллуриды. При увеличении содержания катионов серебра энергия связи на пару ионов становится больше (табл.).

Сравнение полученных результатов с величиной ионной проводимости [20] показывает, что замещение халькогена в ряду S-Se-Te приводит к уменьшению ионной проводимости и в этом же направлении увеличивается энергия связи на пару ионов. Это мы связываем с увеличением степени ковалентности связи в ряду S-Se-Te. Увеличение степени ионности связи при замещении теллура селеном или серой приводит к уменьшению эффективного радиуса катионов меди и серебра, что влечет за собой уменьшение энергии активации и, соответственно, приводит к росту ионной проводимости.

Согласно распределению электронной плотности (рис. 1), в направлении $\text{Ag}/\text{Cu}-\text{X}$ электронная плотность остается практически постоянной при анионном замещении Te-Se-S, однако при этом происходит увеличение перекрытия электронных облаков в направлении Cu-Cu и Ag-Cu. Увеличение энергии связи на пару ионов при анионном замещении S-Se-Te и катионном замещении Cu-Ag хорошо согласуется с литературными данными по степени ионности химической связи, оцененными по соотношению электроотрицательностей [9].

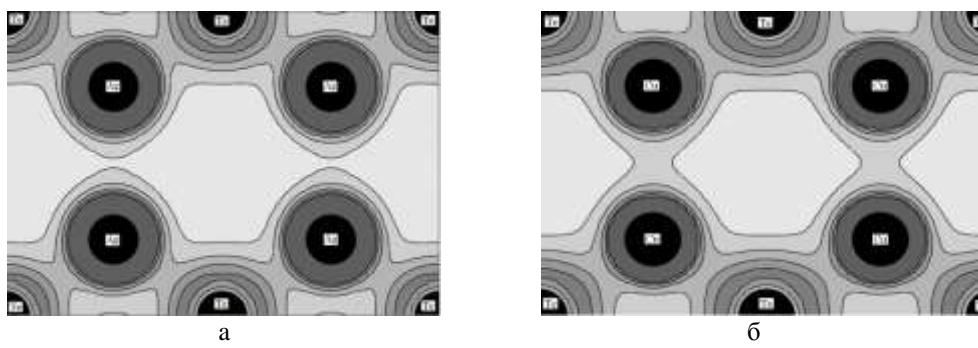


Рис. 2. Распределение электронной плотности в а) Ag_2Te и б) Cu_2Te .

С целью выяснения зависимости ионной проводимости от энергии связи при частичном катионном замещении Cu-Ag проведены расчеты энергии связи и распределения электронной плотности в Ag_2Te и Cu_2Te (рис. 2), которые при высоких температурах имеют ГЦК решетку. Из рис. 2 видно, что распределение электронной плотности в направлении катион-анион имеет на качественном уровне примерно одинаковый характер, но в направлении катион-катион при замещении происходит увеличение перекрытия электронных облаков, но энергия связи уменьшается. Увеличение ионной проводимости с увеличением энергии связи при замещении Cu-Ag связано с тем, что электроны более локализованы в направлении катион-анион, чем в направлении катион-катион из-за

меньшей разности электроотрицательностей ионов в Ag_2Te , чем в Cu_2Te . Меньшая электронная плотность обуславливает более легкий переход катионов между тетраэдрическими позициями.

Заключение

На основе полученных данных по расчету энергии связи можно сделать следующие выводы:

- Показано, что одним из факторов, влияющих на величину ионной проводимости, является энергия связи.

При анионном замещении $\text{Te}-\text{Se}-\text{S}$ в соединениях $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ происходит уменьшение энергии связи, что способствует переходу катионов в подвижное состояние и соответственно приводит к росту ионной проводимости.

- При катионном замещении $\text{Cu}-\text{Ag}$ в соединениях $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{Te}$ происходит более сильная локализация электронов в направлении катион-анион по сравнению с направлением катион-катион, что обуславливает более легкий переход катионов между тетраэдрическими позициями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Deng Ph., Rabenbauer A., Vosseler K., Venturini J., Nilges T. AgCuS : a single material diode with fast switching times // Advanced Functional Materials. 2023. Vol. 33. Art. 2214882. DOI: 10.1002/adfm.202214882.
2. Tee S. Y., Ponsford D., Lay C. L., Wang X., Wang X., Neo D. C. J., Thitsartarn W., Yeo J. C. C., Lee T.-C., Han M.-Y. Thermoelectric silver-based chalcogenides // Advanced Science. 2022. No. 9. Art. 2204624. DOI: 10.1002/advs.202204624.
3. Liu F., Yu H., Fu J., Zhang X. Good thermoelectric performance and stability in copper sulfide synthesized by hydrothermal method and densified by HP technique // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. Vol. 34. Art. 1163. DOI: 10.1007/s10854-023-10581-w.
4. Kobayashi M., Ishikawa K., Tachibana F., Okazaki H., Diffusion path and Haven's ratio of mobile ions in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ // Physical Review B. 1988. Vol. 38. P. 3050–3055. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.3050.
5. 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. No. 7. P. 156–160. DOI: 10.1007/BF02375484.
6. Yakshibaev R. A., Mukhamadeeva N. N., Almukhametov R. F. Phase transformations and ionic transport in the $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ superionic conductor // Physica Status Solidi (a). 1988. Vol. 108. P. 135–141. DOI: 10.1515/9783112501306-012.
7. Yakshibaev R. A., Mukhamadeeva N. N., Kadrgulov R. F. Phase relations, ionic transport, and diffusion in the alloys of $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cu}_2\text{Te}$ mixed conductors // Physica Status Solidi (a). 1990. Vol. 121. P. 111–117. DOI: 10.1002/pssa.2211210113.
8. Ishikawa T., Miyatani S. Electronic and ionic conduction in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ and $\text{Cu}_{2-\delta}$ (Se, S) // Journal of the Physical Society of Japan. 1977. Vol. 42. P. 159–167. DOI: 10.1143/JPSJ.42.159.
9. Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения $A_2^I B^{VI}$. М.: Металлургия, 1980. 132 с. [Gorbachev V. V. Semiconductor compounds $A_2^I B^{VI}$. Moscow: Metallurgiya, 1980. 132 p.].
10. 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. [Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. Semiconductor chalcogenides and alloys based on them. Moscow: Nauka, 1975. 220 p.].
11. Becker K. D., Schmalzried H., von Wurb V. The chemical diffusion coefficient in (low temperature) $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ determined by an electrochemical relaxation method // Solid State Ionics. 1983. Vol. 11. P. 213–219. DOI: 10.1016/0167-2738(83)90026-7.
12. Burgermeister A., Site W. Chemical diffusion in $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ // Solid State Ionics. 2001. Vol. 35. P. 331–334. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00745-7.
13. Bucur R. V., Berger R. Electrochemical potentiometric determination of the diffusion coefficient of copper in low digenite, a copper sulfide // Solid State Ionics. 1995. Vol. 76. P. 291–296. DOI: 10.1016/0167-2738(94)00298-7.
14. Tsushiyama Y. The diffuse X-ray scattering of silver-chalcogenide-type fast-ion conductors // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1986. Vol. 19. P. 637–641. DOI: 10.1088/0022-3719/19/28/001.
15. Cava R. J., Reidinger F., Wuensch B. J. Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu_2S // Solid State Ionics. 1981. Vol. 5. P. 501–504. DOI: 10.1016/0167-2738(81)90302-7.
16. Dassault Systems BIOVIA Corp. BIOVIA Materials Studio [webpage]. URL: <https://biovia-materials-studio-2017.updatestar.com/>
17. Monkhurst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192. DOI: 10.1103/physrevb.13.5188.
18. Кадргулов Р. Ф. Ионный перенос в твердых растворах системы $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$): дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Уфа. 1993. [Kadrgulov R. F. Ion transport in solid solutions of the $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) system: Diss. of Cand. of phys. and mathematics: 01.04.07. Ufa, 1993].
19. Биккулова Н. Н. Кристаллическая структура, динамика решетки и ионный перенос в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра: дисс. ... д-р физ.-мат. наук: 01.04.07. Уфа. 2005. [Bikkulova N. N. Crystal structure, lattice dynamics and ion transport in superionic conductors based on copper and silver chalcogenides: Diss. of Doctor of physical and mathematical sciences: 01.04.07. Ufa. 2005].
20. Сорокин Г. П., Идрисян Г. З., Сорокина З. М. Электрическая активность вакансий меди в кристаллах $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ // Известия АН СССР, Неорганические материалы. 1979. Т. 15. №.1. С.159–160. [Sorokin G. P., Idrisyan G. Z., Sorokina Z. M. Electrical activity of copper vacancies in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ crystals // Bulletin of the USSR Academy of Sciences, Inorganic Materials. 1979. Vol. 15. No. 1. P. 159–160].
21. Yakshibaev R. A., Balapanov M. Kh., Mukhamadeeva N. N., Akmanova G. R. Partial conductivity of cations of different kinds in the alloys of $\text{Ag}_2\text{X}-\text{Cu}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) mixed conductors // Phys. Status Solidi (A). 1989. Vol. 112. P. 97–100. DOI: 10.1002/pssa.2211120264.
22. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела в 2-х тт. 2 т. СПб.: изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 2010. 1000 с. [Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. Solid State Ionics in 2 volumes. Vol. 2. St. Petersburg: St. Petersburg University, 2010. 1000 p.].

Поступила в редакцию 11.09.2025 г.

**BINDING ENERGY AND IONIC CONDUCTIVITY IN COPPER
AND SILVER CHALCOGENIDES $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ (X = S, Se, Te)****© A. D. Davletshina*, R. A. Yakshibaev***Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: davletshinaalisa@rambler.ru*

In this paper, calculations of the binding energy in copper and silver chalcogenides $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ (X = S, Se, Te) were performed using the BIOVIA Materials Studio DMol³ software package. It was found that one of the factors affecting the ionic conductivity is the binding energy. With anionic substitution of Te-Se-S in $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Cu}_\delta\text{X}$ compounds, the binding energy decreases, which promotes the transition of cations to a mobile state and, accordingly, leads to an increase in ionic conductivity.

Keywords: binding energy, ionic conductivity, chalcogenides.*Received 11.09.2025.***Об авторах / about the authors****ДАВЛЕТШИНА Алиса Данисовна**

канд. физ.-мат. наук,
доцент кафедры общей физики
Уфимского университета науки и технологий
Email: davletshinaalisa@rambler.ru

ЯКШИБАЕВ Роберт Асгатович,

доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры общей физики
Уфимского университета науки и технологий.
Email: YAkshibaevRA@uust.ru

DAVLETSHINA Alisa Danisovna

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Assistant Professor of the Department of General Physics,
Ufa University of Science and Technology
Email: davletshinaalisa@rambler.ru.

YAKSHIBAEV Robert Asgatovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Professor of the Department of General Physics,
Ufa University of Science and Technology
Email: YAkshibaevRA@uust.ru.