**Низкочастотные колебательные моды в суперионном проводнике CU2-dSE**

Биккулова Н.Н., Данилкин С.А., Семенов В.А., Ядровский Е.Л., Ягафарова З.А., Гареева М.Я.

**Введение**

Селенид меди Cu2-dSe является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности (0<d<0,25) и обладает смешанным ионно-электронным типом проводимости. По своим электронным свойствам он является полупроводником р-типа, степень вырождения которого увеличивается с отклонением от стехиометрического состава. По ионным свойствам высокотемпературная модификация селенида меди принадлежит к классу суперионных проводников со структурным разупорядочением [1, 2].

Селенид меди выше 130° С переходит в высокотемпературную ГЦК фазу и является суперионным проводником при температуре 400° С с ионной проводимостью d=2 Ом-1см-1, коэффициентами химической диффузии =10-1 см-1/с и самодиффузии ~10-5 см2/с. С отклонением от стехиометрии температура фазового перехода снижается, и Cu1,75Se и Cu1,8Se уже при комнатной температуре имеют ГЦК структуру.



Исследования методом ЯМР Cu2Se и Cu1,75Se показали, что при комнатной температуре начинает формироваться суперионное состояние в Cu2Se.

Сужение линий ЯМР наблюдается как с повышением температуры, так и с увеличением отклонения от стехиометрии при комнатной температуре. Для Cu1,75Se линии узкие, что свидетельствует о большой подвижности ионов меди при комнатной температуре [2].

Можно ожидать, что отклонение от стехиометрии будет влиять на динамику решетки.

Образцы для исследований Cu2Se и Cu1,75Se были получены методом ампульного синтеза с последующей гомогенизацией в течение 100 часов.

**Эксперимент**

Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов (НРН) проводились на спектрометре по времени пролета ДИН-2ПИ на реакторе ИБР-2 [3]. Начальная энергия нейтронов E0 составляла 10.3 мэВ. Рассеянные нейтроны регистрировались одновременно двумя группами детекторов на углах рассеяния 2J1=71, 76, 81, 86, 91° и 2J2=114, 119, 124, 129, 134°. Измерения проводились при комнатной температуре. Исследовались составы Cu2Se и Cu1.75Se. Порошкообразные образцы весом около 65 г. помещались в контейнеры из алюминиевой фольги размером 3ґ70ґ110 мм3. Образцы устанавливались в геометрии «на отражение» с углом »60° к пучку падающих нейтронов.

**Обработка данных и экспериментальные результаты**

Вначале из спектров НРН вычитался фон быстрых нейтронов (фон от контейнера был мал вне области упругого рассеяния и не учитывался). Анализ измеренных спектров НРН показал, что спектры слабо зависят от угла рассеяния в каждой группе детекторов 2J1 и 2J2, но для разных групп разница довольно значительная. Поэтому, в том числе и с целью улучшения статистической точности, спектры суммировались по пяти углам рассеяния для каждой группы детекторов. Полученные таким образом спектры НРН в зависимости от переданной энергии e (hw=e=E-E0, где E0 и E - энергии нейтронов до и после рассеяния) приведены на рис. 1 и 2, на которых указаны диапазоны углов рассеяния для каждой группы.

(Комментарий: На рисунках представлены спектры рассеянных нейтронов I(e) в зависимости от передачи энергии, не переведенные в энергетическую шкалу, то есть без умножения на фактор dt/dE~E-3/2t (t - ширина канала времяпролетного анализатора). Это сделано специально, чтобы показать исходные спектры, в которых хорошо видны пики при энергиях 3-4 мэВ. Указанный фактор учитывается при вычислении спектров частот и наряду с другими (см. формулу (1)) преобразует исходный спектр так, что сильно увеличивается интенсивность при больших передачах энергии).



Рис. 1. Спектры нейтронов, рассеянных Cu2Se и просуммированных по углам рассеяния



=71-91° (a); =114-134° (b)



Рис. 2. Спектры нейтронов, рассеянных Cu1.75 Se и просуммированных по углам рассеяния

=71-91° (a); =114-134° (b)



Далее, для каждого из спектров вычислялся спектр частот G(e) по формуле для дважды-дифференциального однофононного некогерентного рассеяния нейтронов:

(1),



где Q - передача импульса нейтрона, - фактор Дебая-Валлера, M - масса ядра.



При вычислениях фактор Дебая-Валлера полагался равным 1. Полученные спектры приведены на рис. 3 и 4.



Рис. 3. Спектр частот Cu2Se для



=71-91° (a); =114-134° (b)



Рис.4. Спектр частот Cu1,75Se для

=71-91° (a); =114-134° (b)



Обсуждение результатов

а) Спектры НРН

Спектры НРН для Cu2Se и Cu1.75Se имеют подобную структуру. Для углов рассеяния 2J1 (рис. 1а и 2а) в спектрах наблюдаются пики при e»3ё4 мэВ. Это согласуется с данными, приведенными в работе [4], в которой низкочастотные моды связывались с локализованными бездисперсионными колебаниями ионов меди. Интенсивность этих пиков (рис. 1, 2) значительно выше рассеяния от акустических и оптических мод кристалла, которые имеют частоты до 30ё40 мэВ. На больших углах рассеяния 2J2 (рис. 1б и 2б) также наблюдаются пики локализованных колебаний, но их вклад значительно меньше по сравнению с решеточными модами. Из рис. 1а и 2а видно, что пик локализованных колебаний в Cu1.75Se шире и несколько сдвинут в сторону более высоких частот по сравнению с Cu2Se.

б) Спектры частот

Спектры частот Cu2Se и Cu1.75Se приведены на рис. 3 и 4 отдельно для каждой из групп детекторов.

(Комментарий: обычно спектры частот когерентно рассеивающих материалов вычисляются усреднением (сложением) спектров, измеренных на различных углах рассеяния. При этом, чем больше область обратной решетки в шаровом слое с радиусами Qmin и Qmax, тем лучше усреднение так называемых когерентных эффектов. Поэтому для получения спектра частот Cu2Se и Cu1.75Se вообще-то надо сложить спектры, измеренные на всех углах. Однако в нашем случае представляется целесообразным приводить спектры для двух групп детекторов отдельно, поскольку мы анализируем именно локализованные моды, чья интенсивность зависит от угла рассеяния, и их просто плохо видно на больших углах). Видно, что при вычислении спектров частот, когда элиминируются факторы экспериментального метода и получается частотное распределение, происходит сильная модификация исходных времяпролетных спектров и низкочастотные моды уже не проявляются так ярко. как на рис. 1, 2. Тем не менее эти пики наблюдаются в спектрах частот в виде отдельного максимума при e~3.5 мэВ в Cu2Se (рис. 3а) и практически сливающегося с максимумом акустических мод решетки при e~4 мэВ в Cu1.75Se (рис. 4а).

Пики в спектрах при e~12 и 24 мэВ очевидно соответствуют акустическим и оптическим колебаниям решетки селенида меди. Граница спектра, по-видимому, составляет около 30 мэВ, а конечная плотность состояний при e>30 мэВ связана, вероятно, с многофононным рассеянием, хотя не исключена возможность наличия оптической моды при e~35 мэВ. В частности, в спектре частот PbF2 наблюдаются пики при 15, 25 и 38 мэВ, причем интенсивность пика при 38 мэВ значительно меньше, чем других [5]. Точно подтвердить наличие такой моды в селениде меди могут измерения дисперсионных кривых.

Для определения параметров пиков локализованных колебаний низкочастотная часть спектра аппроксимировалась функцией, представляющей собой сумму спектра акустических мод (пропорционален e2 при низких частотах и функции Лоренца):

(2).



Результаты подгонки методом наименьших квадратов показаны на рис. 5 для спектров частот Cu2Se и Cu1.75Se, измеренных на углах рассеяния 2J1=71, 76, 81, 86, 91°, где локализованные колебания проявляются сильнее. Параметры пиков приведены в таблице.

Таблица. Параметры пиков локализованных колебаний

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Состав | Амплитуда (A2) | Положение (e0) | Ширина  (w) |
| Cu2Se | 49±8 | 3.56±0.08 | 2.1±0.3 |
| Cu1.75 Se | 67±14 | 4.07±0.08 | 2.4±0.2 |



Рис. 5. Спектры частот Cu1.75Se (a) и

Cu2Se (b), измеренных на углах рассеяния

= 71°, 76°, 81°, 86°, 91°.



Как видно из приведенных данных, амплитуды пиков в Cu2Se и Cu1.75Se равны в пределах экспериментальных ошибок. Доля этих мод составляет 5-7 % от числа всех колебательных мод (спектры нормировались на 1, граничную частоту спектра считали равной 32 мэВ). Энергия и ширина локального пика выше в Cu1.75Se, который при комнатной температуре имеет структуру высокотемпературной a-фазы.

**Выводы**

Как следует из результатов исследований, отклонение от стехиометрии приводит к уширению и росту интенсивности локализированной моды. Эти результаты находятся в полном согласии с результатами исследований Cu2Se и Cu1,75Se методами ЯМР при комнатной температуре [2]. Сужение спектра ЯМР, вызванное диффузионным движением резонирующих ядер, наблюдается уже при комнатной температуре для Cu2-dSe. При переходе к образцам состава Cu1,75Se изменяется форма линий спектра, и линии становятся уже. Это свидетельствует о том, что ионы меди в Cu1,75Se более подвижны, чем в Cu2Se.

Отклонение от стехиометрии в Cu2Se приводит к тем же эффектам, что и повышение температуры в CuJ: при переходе в суперионную фазу происходит уширение и рост локализованной моды [6].

В этой работе отмечается, что именно увеличение локализованной моды может быть связано с ионной проводимостью. Ширина моды отражает ангармоничность колебаний.

**Список литературы**

Sakuma T. Bulletin of Electrochemistry. 11 (1995) 57.

Neutron experimental facilities for condensed matter investigations at FLNP JINR. User Guide. JINR. Dobna, 1997. Ð. 25.

Sakuma T., Shibata K. J. Phys. Soc. Japan. 58 (1989) 3061.

Dickens M.N., Hutchings M.T. J. Phys. C. 11 (1978) 461.

Sakuma T.,. Shibata K, Hoshino S. Solid State Ionics. 40/41 (1990) 337.