

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Nr, 71.70.Ch

ПРОВОДИМОСТЬ ПО ЛОКАЛИЗОВАННЫМ СОСТОЯНИЯМ СОЕДИНЕНИЯ Ag_8SiSe_6

Р.М.САРДАРЛЫ^{1,3}, М.Б.БАБАНЛЫ², Н.А.АЛИЕВА¹, Л.Ф.МАШАДИЕВА²
Р.А.МАМЕДОВ¹, Р.Ш.РАГИМОВ⁴, Дж.Г.ДЖАББАРОВ⁴

Министерство Науки и Образования, Институт Радиационных Проблем¹

AZ 1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Б.Вахабзаде, 9

Министерство Науки и Образования, Институт Катализа и Неорганической Химии²

AZ 1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г.Джавида, 113

Национальная Академия Авиации³

AZ 1045, Азербайджан, г. Баку, пр. Мардаканский, 30

Бакинский Государственный Университет⁴

AZ 1143, Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23

sardarli@yahoo.com

Получена: 07.01.2024

Принята к печати: 02.03.2024

РЕФЕРАТ

В постоянном и переменном электрических полях исследованы температурные зависимости проводимости ($\sigma(T)$) соединения Ag_8SiSe_6 . Показано, что выше температуры 320K и в исследованном интервале частот ($25\text{--}10^6\text{Гц}$) проводимость соединения Ag_8SiSe_6 определяется прыжками носителей по локализованным состояниям. Определена энергия активации проводимости, оценены плотность состояния в окрестности уровня Ферми, их разброс, радиус локализации, среднее расстояние прыжков носителей при различных температурах.

Ключевые слова: прыжковая проводимость, ас-проводимость, локализованные состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Получение и исследование новых материалов, пригодных для создания накопителей электрической энергии, которые широко применяются в настоящее время (суперконденсаторы ионистры, ионные проводники, Li-ионные аккумуляторы и другие приборы), зависит от поиска новых соединений, в которых носителями заряда являются отличные от лития ионы. К перспективным материалам для этих целей можно отнести соединение Ag_8SiSe_6 , в котором обнаружена ионная проводимость [1]. Фотоиндуцированная миграция Ag в этих соединениях дает возможность использовать эти материалы в качестве чувствительного элемента в радиационной дозиметрии [1,2].

Соединения семейства аргиродита с общей формулой $\text{A}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ (A^{I} - Ag, Cu; B^{IV} {Si,

Ge, Sn; X - S, Se), которые являются синтетическими аналогами минерала Ag_8GeSe_6 , а также стеклообразные фазы систем $\text{Ag-B}^{\text{IV}}\text{-Se}$ [1-6] являются перспективными материалами для создания накопителей электрической энергии, ионисторов и ионных проводников. Недавние исследования показали, что соединения $\text{A}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ и фазы на их основе эффективны и экологичны, обладают рядом ценных функциональных свойств и интенсивно изучаются многими исследовательскими группами [8-10]. На сегодняшний день огромное количество аргиродитов известны из-за разнообразия возможностей замещения в разных кристаллографических позициях. Большинство этих соединений имеют фазовые переходы, которые наблюдаются в температурной области (310-520K). Как правило, их высокотемпературная

фаза кристаллизуются в кубической сингонии и обладает высокой ионной проводимостью из-за уникальной кристаллической структуры, состоящей из жестких анионных каркасов $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ и мобильных катионов (Ag^+/Cu^+) [11-14]. Скачок ионной составляющей проводимости при фазовых переходах обусловлен кооперативными эффектами взаимодействия подвижных ионов Ag^+/Cu^+ с вакансиями. Целью настоящей работы явилось установление особенностей температурной и частотной зависимости проводимости в постоянном и переменном поле соединения Ag_8SiSe_6 . Как отражено в литературных материалах [15-17], для исследования указанных особенностей исследователи использовали метод импедансной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы соединения Ag_8SiSe_6 синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99.99) в вакуированных кварцевых ампулах. Для гомогенизации состава полученные образцы отжигались при 900К. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Для измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электропроводности образцов соединения Ag_8SiSe_6 были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов, которые представляли спрессованные таблетки из размельченного в порошок соединения Ag_8SiSe_6 . Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследование комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности проводились цифровым измерителем иммитанса Е7-25 в частотной области $25 \div 10^6$ Гц в интервале температур $200 \div 450$ К. Амплитуда измерительного поля была в пределах $1-5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Убывающий с ростом частоты характер действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих

комплексной диэлектрической проницаемости, характерен для проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка с участием фононов в сильно разупорядоченных системах. Исследуемые образцы соединения Ag_8SiSe_6 относятся к соединениям, в которых отсутствует дальний порядок, то есть структура является сильно разупорядоченной. В этом случае мы вправе провести анализ проводимости в приближении Мотта [7].

При приложении переменного электрического поля на ячейку с неупорядоченной структурой возможна реализация трех механизмов переноса заряда [8-12]: перенос носителей заряда за край подвижности по делокализованным состояниям; прыжковый перенос носителей заряда вблизи краев подвижности, возбужденных в локализованные состояния; прыжковый перенос по локализованным состояниям, то есть (в нашем случае), преимущественно ионный перенос заряда. Частотная зависимость прыжковой проводимости согласно [8,12] описывается следующей зависимостью: $\sigma(f) \sim f^s$, где $0.7 < s < 1$.

Значения параметров, рассчитанные в координатах Мотта в переменном и постоянном электрическом поле, приведены в Таблице 1. На основе приближения Мотта определены параметры прыжковой проводимости: плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми (N_F), концентрация глубоких ловушек (N_t), разность энергий между локализованными состояниями (ΔE), а также среднее значение длины скачков носителей заряда (R), рассчитанные в переменном и постоянном электрическом поле.

Таблица 1

Значения параметров N_F , R , ΔE и N_t , рассчитанные в приближении Мотта.

	$N_F (\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3})$	$R (\text{\AA})$	$\Delta E (\text{eV})$	$N_t (\text{cm}^{-3})$
Ag_8SiSe_6 (dc)	$2,4 \cdot 10^{19}$	53	0,049	$1,3 \cdot 10^{18}$
Ag_8SiSe_6 (ac)	$4,3 \cdot 10^{19}$	82	0,023	$8,3 \cdot 10^{17}$

Перенос заряда в переменном поле ограничен потенциальными барьерами, возникающими на межзеренных границах образцов, полученных, как отмечалось выше, путем прессования размельченного в порошок Ag_8SiSe_6 . При высоких частотах приложенного к образцу поля растут диэлектрические потери, связанные с перескоком носителей заряда в новые положения, это, в свою очередь, приводит к росту проводимости. Показатель степени s укладывается в область $0.7 < s < 1$, что указывает на прыжковый характер переноса носителей заряда. Согласно [8-12], перенос заряда в переменном поле осуществляется согласно выражению

$$\sigma(f) = \frac{\pi^3 e^2 k T [g(E_F)]^2}{96} \alpha^{-5} f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где $g(E_F)$ - плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, k - постоянная Больцмана, α - постоянная затухания волновой функции электронов в локализованном состоянии, v_{ph} - частота фонона, e - заряд электрона.

На Рис.1 приводится температурная зависимость проводимости на частоте $f=10^5 \text{ Hz}$. На вставке к рисунку приводится та же зависимость в координатах Мотта. При этом температурная зависимость проводимости имеет вид

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]. \quad (2)$$

Как видно из рисунка, экспериментальные точки на кривой хорошо спрямляются в координатах Мотта. Это свидетельствует о том, что перенос заряда в соединении Ag_8SiSe_6 осуществляется путем прыжковой проводимости носителей с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим вблизи уровня Ферми. Эти состояния в соединении Ag_8SiSe_6 могут быть созданы межзеренными границами, дефектами, имеющими различную природу, дислокациями. Рассчитаны параметры прыжковой проводимости (сведены в Таблице).

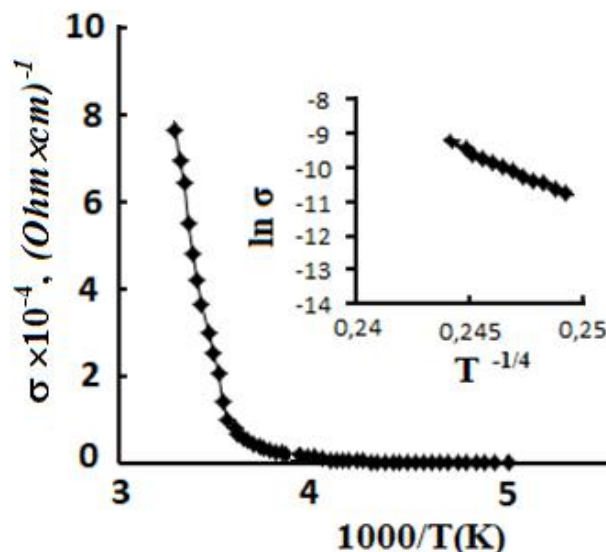


Рис.1

Температурная зависимость проводимости Ag_8SiSe_6 в Арениусовых координатах, измерения выполнены на частоте 100кГц; на вставке температурная зависимость проводимости в приближении Мотта.

На Рис.2. приводится частотная зависимость проводимости Ag_8SiSe_6 .

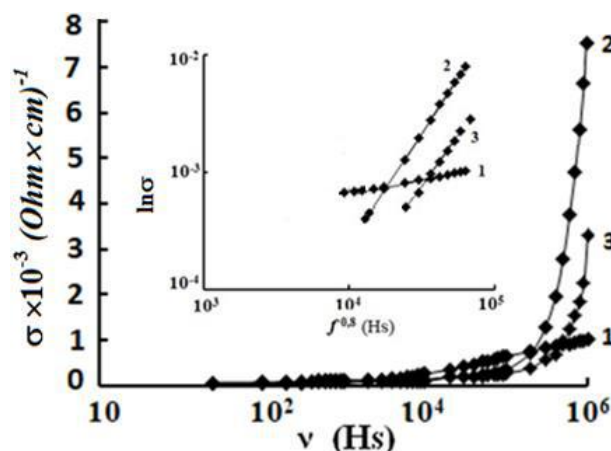


Рис.2

Частотная зависимость проводимости Ag_8SiSe_6 . На вставке к рисунку показана зависимость $\ln \sigma$ от $f^{0.8}$, измерения выполнены при температурах 1 - 300, 2 - 350 и 3 - 400K.

В частотной области 10^2 - 10^6 Hz проводимость Ag_8SiSe_6 при 300K изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. σ_{ac} -проводимость имела аналогичную зависимость при 350K в частотном интервале $5 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ и в температурной области $5 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ при 400K. Полученные результаты указывают частотный интервал, в котором

проводимость осуществляется по закону $\sigma_{ac} \sim \Gamma^{0.8}$, то есть о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми (вставка к Рис.2). Как известно, проводимость по делокализованным состояниям является частотно независимой вплоть до 10^{10} Гц.

По многим свойствам ионные проводники сходны с примесными полупроводниками. В ионных проводниках основную роль в электропроводности играют ионы, в зависимости от механизма ионной проводимости это могут быть примесные ионы, слабо связанные ионы, разупорядоченные системы и другие. При наличии каналов проводимости ионы могут

оказаться центрами локализации и соответственно прыжковыми центрами. В этом случае проводимость целиком определяется ионами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в постоянном электрическом поле выше 300К проводимость имеет ионный характер, при этом механизм проводимости описывается в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, прыжки осуществляются по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Определены параметры, характеризующие проводимость по локализованным состояниям.

1. A.Zeidler, P.S.Salmon, D.A.J.Whittaker, A.Piarristeguy, A.Pradel, H.E.Fischer, C.J.Benmore, O.Gulbiten. *Structure of semiconducting versus fast-ion conducting glasses in the Ag-Ge-Se system*, *R. Soc. open sci.*, **5** (2018) 171401, 1-21.
2. P.Dandamudi, M.N.Kozicki, H.J.Barnaby, Y.Gonzalez-Velo, M.Mitkova, K.E.Holbert, M.Ailavajhala, W.Yu. *Sensors based on radiation-induced diffusion of silver in germanium selenide glasses*. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **60** (2013) 4257-4264; DOI:10.1109/TNS.2013.2285343
3. K.Prasai, D.A.Drabbold. *Simulations of silver-doped germanium-selenide glasses and their response to radiation*, *Nanoscale Res. Lett.*, **594** (2014) 1-9; DOI:10.1186/1556-276X-9-594.
4. H.Iyetomi, P.Vashishta, R.K.Kalia. *Incipient phase separation in Ag/Ge/Se glasses: clustering of Ag atoms*, *J. Non-Cryst. Solids* **262** (2000) 135-142; DOI:10.1016/S0022-3093(99)00692-4.
5. A.A.Piarristeguy, G.J.Cuello, A.Fernandez-Martinez, V.Cristiglio, M.Johnson, M.Ribes, A.Pradel. *Short range order and Ag diffusion threshold in $Ag_x(Ge_{0.25}Se_{0.75})_{100-x}$ glasses*, *Phys. Status Solidi B*, **249** (2012) 2028-2033; DOI:10.1002/pssb.201200384.
6. М.Б.Бабанлы, Ю.А.Юсифов, В.Т.Абишев. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*, Баку, БГУ, (1993) 342.
7. Н.Мотт, Э.Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М., Мир, **1** (1982).
8. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*, М., Наука, (1979).
9. M. Pollak and T.H. Geballe. *Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon*. *Phys. Rev.*, **122** (1961) 1742.
10. В.В.Брыксин, П.Кляйнерт. *Частотная зависимость перескоковой проводимости двумерных неупорядоченных систем*. ФТТ, **37**, (1995) 1637.
11. В.Н. Андреев, В.А. Климов. *Фазовый переход металл-диэлектрик в тонких пленках диоксида ванадия, легированного вольфрамом*. ФТТ, **61** (2019) 1519.
12. В.Ф.Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. М., Физматлит, (2013) 288.
13. Р.М.Сардарлы, А.П.Абдуллаев, Н.А.Алиева, Ф.Т.Салманов, М.Ю.Юсифов, А.А.Оруджева. *Суперионная проводимость твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$* ФТП, **52** (2018) 1111.
14. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.П.Абдуллаев, Э.К.Гусейнов, Ф.Т.Салманов, Г.Р.Сафарова. *Особенности проводимости галта-облученных кристаллов $TlGaTe_2$ с наноцепочечной структурой*. ФТП, **44** (2010) 610.
15. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.П.Абдуллаев, Ф.Т.Салманов, О.З.Алекперов, Э.К.Гусейнов, Н.А.Алиева. *Суперионная проводимость, эффекты переключения и памяти в кристаллах $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$* . ФТП, **45** (2011) 1441.
16. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, Н.А.Алиева, А.П.Абдуллаев, Э.К.Гусейнов, Ф.Т.Салманов. *Проводимость по локализованным состояниям системы твердых растворов $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$* , ФТП, **49** (2015) 1704.

17. R.M.Sardarli, F.T.Salmanov, N.A.Alieva, R.Abbasly. *Impedance spectroscopy of solid solutions $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ in the radio range*. Modern

Physics Letters B, **34** (2020) 2050113;
<https://doi.org/10.1142/S0217984920501134>.

Ag_8SiSe_6 BİRLƏŞMƏLƏRİN LOKALLAŞMIŞ HALLAR ÜZRƏ KEÇİRİCİLİYİ

**R.M.SƏRDARLI, M.B.BABANLI, N.Ə.ƏLİYEV, L.F.MƏŞƏDİYEV,
R.A.MƏMMƏDOV, R.Ş.RAHİMOV, C.H.CABBAROV**

Sabit və dəyişən elektrik sahələrində Ag_8SiSe_6 birləşməsinin keçiriciliyinin ($\sigma(T)$) temperaturdan asılılıqları tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 320 K-dən yuxarı temperaturda və tədqiq edilmiş tezlik diapazonunda ($25\text{-}10^6\text{ Hz}$) Ag_8SiSe_6 birləşməsinin keçiriciliyi lokallaşdırılmış hallarda (Ag^{+1}) yükdaşıyıcının sıçrayışı ilə müəyyən edilir. Keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi müəyyən edilmiş, Fermi səviyyəsinə yaxınlığında hallar sıxlığı, onların səpilməsi, lokalizasiya radiusu və müxtəlif temperaturlarda yükdaşıyıcının sıçrayışının orta məsafəsi hesablanmışdır.

LOCALIZED STATES CONDUCTIVITY OF Ag_8SiSe_6 COMPOUNDS

**R.M.SARDARLI, M.B.BABANLI, N.A.ALIYEVA, L.F.MASHADIYEVA,
R.A.MAMMADOV, R.Sh.RAHIMOV, J.H.JABBAROV**

Temperature dependences of conductivity ($\sigma(T)$) of Ag_8SiSe_6 compound in constant and variable electric fields were studied. It is shown that the conductivity of the Ag_8SiSe_6 compound at temperatures above 320 K and in the studied frequency range ($25\text{-}10^6\text{ Hz}$) is determined by carrier hopping in localized cases (Ag^{+1}). The activation energy of the conductivity was determined, the density of states near the Fermi level, their scattering, the localization radius and the average distance of the carrier jump at different temperatures were calculated.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + 0,08\text{вес.}\% \text{CdCl}_2$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 3,7\text{вес.}\% \text{Te}$ (эти составы имеют наибольшую термоэлектрическую эффективность при $\sim 300\text{K}$) проводился в кварцевых ампулах под вакуумом $\sim 10^{-3}\text{Па}$ совместным расплавлением компонентов при $\sim 875\text{K}$. В качестве исходных материалов использовались висмут марки Ви-000, селен марки В₅, теллур марки Т-сЧ, сурьма марки Су-0000. Исходные компоненты как в данном, так и в других случаях предварительно были очищены от поверхностной окисной пленки, а теллур также от возможных примесей методом зонной плавки. Монокристаллы данных твердых растворов были выращены методом Бриджмена в установленном режиме.

Монокристаллы $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ выращивались методом вытягивания по Чохральскому, а PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ были выращены методом Бриджмена из элементов свинца марки С-0000, олова марки ОСЧ-000, теллура марки Т-сЧ. Синтез составов PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ проводили в вакуумированных до 10^{-3}Па кварцевых ампулах с конусообразным концом совместным сплавлением исходных компонентов при $\sim 1245\text{K}$ в течение 6 часов. Внутренняя поверхность кварцевых ампул во всех случаях предварительно графитизировалась. Монокристаллы выращивались в тех же ампулах, в которых осуществлялся синтез составов.

Монокристалличность выращенных слитков соединений и твердых растворов была подтверждена рентгеновской дифракцией, их однофазность и однородность микроструктурным анализом и измерением электрического сопротивления различных участков выращенных слитков.

Из монокристаллических слитков на электроискровой установке были вырезаны экспериментальные образцы в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами $3 \times 6 \times 12\text{мм}$, а также ветви термоэлементов с различными геометрическими размерами. Удаление нарушенного слоя, образующегося на боковых и торцевых поверхностях образцов и

ветвей при резке, осуществлялось электрохимическим травлением в специальном растворе.

Термоэлектрические параметры образцов ветвей, термоэлементов и созданных на их основе охладителей определялись методами, описанными в [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термоэлектрические параметры (электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и теплопроводности χ) выращенных кристаллов исследовали в интервале температур от ~ 90 до 300K . Результаты исследований приведены в Таблице 1.

Как следует из данных таблицы, в температурном интервале ~ 90 - 180K наивысшей термоэлектрической эффективностью обладают монокристаллы $n\text{-Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. С ростом температуры эффективность этого материала падает и при $\sim 300\text{K}$ составляет $1,4 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$. Выше $\sim 180\text{K}$ эффективность монокристаллов твердых растворов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ превосходит термоэлектрическую добротность кристаллов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ и при $\sim 300\text{K}$ достигает значений $3,18 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ и $3,14 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$, соответственно. Эти значения Z при 300K не уступают соответствующим значениям термоэлектрической эффективности для данных материалов, имеющих в литературе [9-11]. Термоэлектрическая эффективность кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с $1,0\text{ат.}\%$ сверхстехиометричного свинца с ростом температуры растет и в области температур 250K достигает значения $1,91 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$, а при 300K $\sim 1,70 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$. Значения эффективности для твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ в порядке значений для термоэлектрической эффективности кристаллов PbTe при 500 - 600K [4,5].