

UOT: 536.21; 537.222.22; 621.315.592

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ƏRİNTİLƏRİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ

R.N.RƏHİMOV, D.H.ARASLI, A.Ə.XƏLİLOVA, A.S.QƏHRƏMANOVA, İ.X.MƏMMƏDOV

AMEA Fizika institutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 131
rashad@physics.science.az

Daxil olub: 11.02.2019
Çapa verilib 01.03.2019

REFERAT

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2$) bərk məhlulları sintez edilmiş, rentgen difraksiya analizi ilə $x \leq 0,1$ tərkibli ərintilərin strukturunun Ag_8GeTe_6 üçlü birləşməsi ilə eyni olduğu göstərilib. Diferensial darayıcı kalorimetrdə faza keçidlərin temperaturu və keçidə sərf olunan istilik enerjisi müəyyən olunub. Elektrik xassələrin tədqiqinə əsasən ərintilərin $T \leq 180\text{K}$ temperaturlarda böyük müqavimətli dielektrik, otaq temperaturundan yuxarıda isə yarımkeçirici xassəyə malik olduğu göstərilib.

Açar sözlər: rentgen difraksiya analizi, diferensial kalorimetriya, faza keçidi, elektrik keçiriciliyi, Holl effekti

GİRİŞ

Ag_8GeTe_6 üçlü birləşmə polimorf çevrilmələri ilə xarakterizə olunur [1-5]. Mürəkkəb kristal quruluşuna görə çox sayda atomdan təşkil olunan və böyük ölçülü elementar özəyə malik olan bu birləşmənin bir çox xüsusiyyətləri var - istilik keçiriciliyi aşağıdır və temperatur yüksəldikcə artır, 500K və yuxarı temperaturalarda superior keçiriciliyi göstərir və perspektivli termoelektrik material sayılır [5-7]. qadağan olunmuş zonanın eni $0,4 \div 0,47\text{eV}$ tərtibindədir [1]. Ag_8GeTe_6 birləşmənin belə xassələri və yüksək temperaturda gümüş ionlarının miqrasiyası onun mürəkkəb kristal quruluşu ilə əlaqəlidir [1, 3, 4]. Faza keçidləri zamanı bu materialın kinetik parametrlərində baş verən kəskin dəyişikliklər onların əsasında elektrik açarları, gərginlik gücləndiriciləri və digər sensorlarda çevirici element kimi istifadəsinə geniş imkan yaradır.

Məlumdur ki, bərk məhlulun tərkibini dəyişməklə onun parametrləri və baş verən faza keçidlərin temperaturu idarə oluna bilər. Bu məqsədlə Ag_8GeTe_6 üçlü birləşməyə yüksək həllolma və diffuziya qabiliyyətli manqan elementi əlavə edilərək ərintilər alınıb, X-şüaların difraksiya spektri və diferensial darayıcı kalorimetrdə termograflar analiz edilib, geniş temperatur bölümündə elektrik keçiriciliyi və Holl əmsalı tədqiq olunaraq manqan elementinin yaratdığı dəyişikliklər araşdırılıb.

EKSPERİMENTİN APARILMASI

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2$) bərk məhlulları iki mərhələdə alınmışdır. Birinci mərhələdə Ag, Ge, Te və Mn elementləri stexiometrik nisbətdə kvarts ampula doldurulur və 1.3MPa təzyiqdək havası sovrularaq germetiklik yaradılır. Ampul tədricən 1250K temperatura qədər qızdırılır, bu temperaturda 4 saat titrəyişlə saxlanılır və sonra 900K temperaturda 50 saat saxlanaraq tabı alınır. İkinci mərhələdə sintez olunan ərinti aqat həvəngində üyüdülrək 100 mikronlu ələkdən keçirilir. Alınmış ovuntu 40MPa təzyiq altında paralelepiped şəkilli polad qəlibdə sıxılaraq bərk hala gətirilir. $15 \times 5 \times 2\text{mm}^3$ ölçülü nümunələr 50 saat ərzində $\sim 800\text{K}$ temperaturda tabı alınaraq homogenləşdirilir.

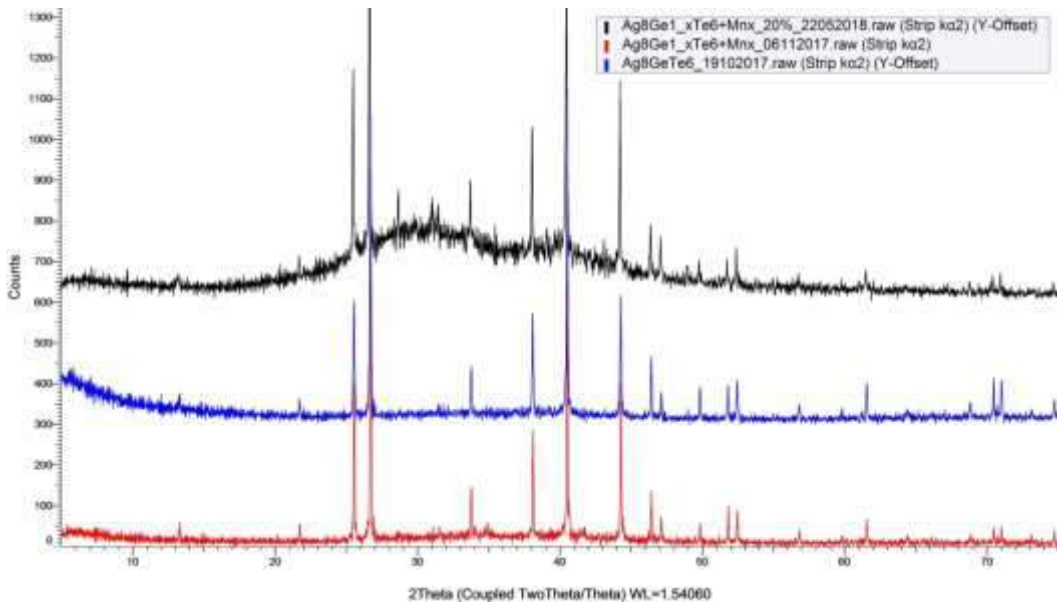
Nümunələrin attestasiyası üçün rentgen-difraksiya və kalorimetrik analizlər aparılıb. Nümunələrin $5^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ bucaqlarda rentgen faza analizi Bruker D2 Phaser difraktometrində Cu K_α şüalanması ilə aparılıb. "NETZSCH DSC 204F1" (Almaniya) diferensial darama kalorimetrin tətbiqi ilə arqon atmosferində aparılan kalorimetrik tədqiqatlarda etalon kimi safir götürülüb, $100 \div 900\text{K}$ temperatur bölümündə nümunənin qızma sürəti 10K/dəq və arqon qazının axma sürəti -20ml/dəq seçilib.

Elektrik keçiriciliyi və Holl sabiti 80-700K temperatur bölümündə volfram zondlardan istifadə olunaraq kompensasiya üsulu ilə ölçülüb.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

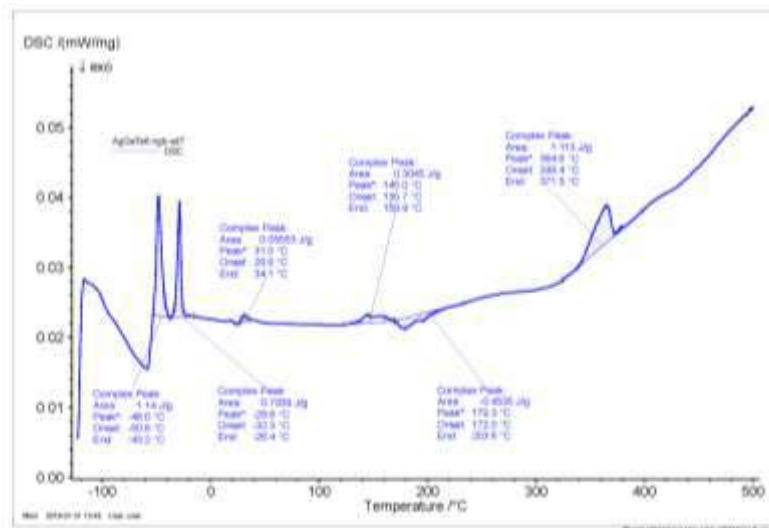
Ag₈GeTe₆ birləşmənin və Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0,05; 0,1; 0,2) ərintilərin difraktoqramları 1-ci Şəkilə verilib. Müstəvilər arası məsafə və ondakı dəyişiklik 1-ci Cədvəldə verilib. Araşdırmalar göstərir ki, x≤0.10 tərkibli ərintilər

Ag₈GeTe₆ üçlü birləşmə ilə eyni struktura malikdir. Ərintilərdə yaranan bəzi reflekslər kiçik bucaqlara doğru, bəziləri isə böyük bucaqlara doğru sürüşür, başqa sözlə manqan atomlarının daxil olması qəfəsdə cüzi dəyişiklik yaradır. x=0,20 tərkibli nümunədə bütün intensiv reflekslər Ag₈GeTe₆ üçlü birləşməyə uyğundur, 28,8 və 31.5 dərəcədə nisbətən güclü görünən və digər zəif reflekslərin MnTe₂ [8] birləşməsinə uyğun gəldiyi ehtimal olunur.



Şəkil 1

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0.1; 0.2) üçün rentgen difraksiya mənzərəsi.



Şəkil 2

Ag₈GeTe₆ üçlü birləşmənin DSC əyrisi.

Ge_{1-x}Mn_xTe₆ üçün müstəvilər arası məsafə.

d x=0	d x=0.10	d x=0.20	d ₀ -d _{0,10} x=0.10	d ₀ -d _{0,20} x=0.20
4.088	4.094531	4.093599	-0.00653	-0.0056
3.48625	3.487381	3.495052	-0.00113	-0.0088
3.33784	3.337084	3.346064	0.000756	-0.00822
		3.112074		
2.89065	2.840049	2.878192	0.050601	0.012458
2.65264	2.651689	2.659099	0.000951	-0.00646
2.58548	2.576952		0.008528	
2.36021	2.361646	2.364336	-0.00144	-0.00413
2.22523	2.225849	2.229486	-0.00062	-0.00426
2.044	2.045361	2.047514	-0.00136	-0.00351
1.95444		1.957282		-0.00284
1.9271				
1.82821	1.828979	1.83211	-0.00077	-0.0039
1.76328	1.764337		-0.00106	
1.74313	1.74412	1.746441	-0.00099	-0.00331
1.66892			1.66892	
1.61909	1.620145	1.621741	-0.00106	-0.00265
1.60344				
1.54512	1.545676		-0.00056	
1.50532	1.506609	1.507825	-0.00129	-0.0025

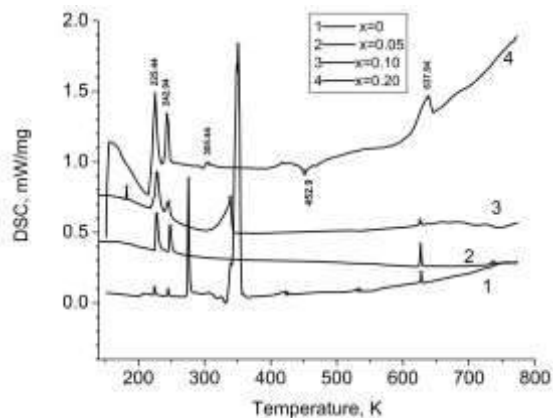
Qeyd edək ki, ədəbiyyatda Ag₈GeTe₆-nin aşağı temperaturu strukturu barədə məlumatlar bir mənalı deyil, yüksək temperaturu struktur haqda isə məlumat yoxdur. Gellerin tədqiqatlarına [3] əsasən Ag₈GeTe₆ birləşməsi F43m fəza qrupuna aiddir və Z=4, qəfəs sabit a=11.58±0.02Å təşkil edir. [9-11] işlərdə Argyrodite ailəsinə daxil olan birləşmələrin otaq temperaturundan aşağı temperaturlarda bir çox struktur keçidlərə malik olduğu göstərilir. Kawaji və Atackın tədqiqatlarına görə Ag₈GeTe₆ birləşmədə dörd keçid müşahidə edilir: 223K və 245K temperaturlarda birinci tərtibli (struktur) keçidlər, 156K və 170K temperaturlarda isə ikinci tərtibli keçidlərin olduğu göstərilir [12]. Bəzi müəlliflər isə bütün keçidlərin birinci tərtibli olduğunu, digərləri isə bu keçidlərin Ag⁺ ionların nizamlanması ilə bağlı olduğunu ehtimal edirlər [11, 13].

Araşdırdığımız Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ərintilərdə Mn elementinin yaratdığı dəyişikliyi ayırd etmək üçün Diferensial Darama Kalorimetrindən (DSC) istifadə olunaraq nümunələrdə istilik selinin dəyişmə sürəti tədqiq olunub. 3-cü Şəkildə Ag₈GeTe₆ üçlü birləşmənin, 4-cü Şəkildə isə Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0,05; 0,1; 0,2) bərk məhlulların DSC əyriyələri

verilib. Ərintinin hər bir tərkibində müşahidə olunan keçid temperaturu və onlara sərf olunan enerjinin miqdarı 2-ci Cədvəldə verilib. Araşdırmalar göstərir ki, Ag₈GeTe₆ birləşməsində otaq temperaturundan aşağıda ancaq iki endotermik pik (225K; 243K) və otaq temperaturundan yuxarıda daha üç endotermik pik (304K; 418K; 638K) və bir ekzotermik pik (452K, E_k=-0,4535J/K) müşahidə olunur. Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0,05; 0,1; 0,2) ərintilərində otaq temperaturdan aşağı temperaturlarda Ag₈GeTe₆ üçlü birləşmədə olduğu kimi eyni iki endotermik pik müşahidə olunur, yuxarı temperaturlarda isə hər bir tərkibdə müşahidə olunan endotermik piklər fərqlidir: x=0.05 üçün piklər 339.18; 626.25, x=0.1 üçün pik 626.76-da və x = 0.2 üçün piklər 351.6; 421.69; 626.69K temperaturlarda müşahidə olunur.

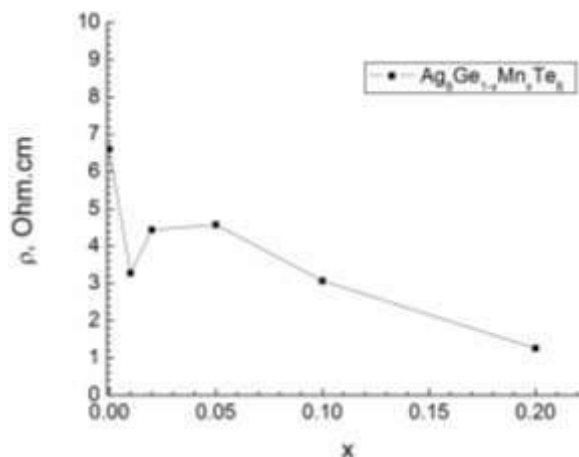
Cədvəldən görüldüyü kimi tərkibi x=0÷0.1 olan ərintilərdə keçidin temperaturu və keçidə sərf olunan enerji artır, təkcə x=0.05 tərkibli nümunədə 4-cü və 5-ci keçidlər müşahidə olunmur. x=0.20 tərkibli nümunədə 1-ci, 2-ci və 6-cı keçidlər Ag₈GeTe₆ üçlü birləşməyə uyğun gəlsə də 3, 4 və 5-ci keçidlərin həm temperaturu və həm də keçidə sərf olunan enerji fərqli alınır. Rentgen-difraksiya

analizindən alınan nəticələrə əsaslanaraq 0.20 tərkibli nümunənin istilik selinin sürətində yaranan dəyişikliyin MnTe₂ fazanın yaranması ilə bağlı olduğunu ehtimal etmək olar.



Şəkil 3

150-800K temperatur bölümündə Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0,5; 0,10; 0,20) ərintilərin DSC ayrılışı.

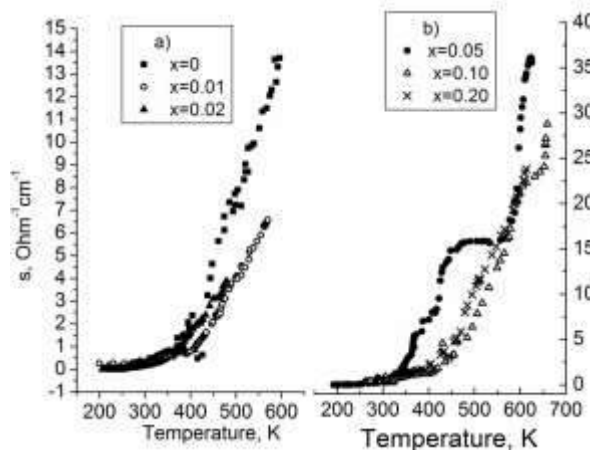


Şəkil 4

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ərintilərinə xüsusi müqavimətin tərkibdən asılılığı

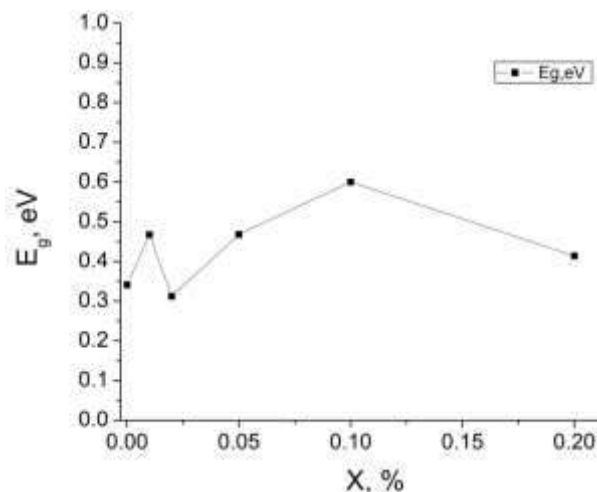
Ərintilərdə baş verən struktur keçidləri kinetik parametrlərin temperatur asılılığında da özünü göstərməlidir. Ona görə də biz 100-650K temperatur bölümündə elektrik keçiriciliyi və Hall sabitini tədqiq etmişik. Bütün ərintilər p-tip keçiricilik göstərir. 4-cü Şəkildən görünür ki, Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0.01; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2) bərk məhlulun xüsusi müqaviməti tərkibdən asılı olaraq otaq temperaturunda 70m.sm-dən 10m.sm-ə qədər dəyişir. T<180K temperaturlarda bütün nümunələr faza keçidindən sonra yüksək müqavimətli dielektrikə çevrildiyindən

onlarda gərginlik düşküsünü ölçmək mümkün olur. T>230K temperaturalarda bərk məhlulun göstərilən tərkiblərində bir neçə keçid müşahidə olunur, lakin onların temperaturu hər bir tərkib üçün fərqlənir (3-cü Cədvəl). Ərintilərin elektrik keçiriciliyi otaq temperaturundan yuxarıda birinci faza keçidinə qədər temperaturdan zəif asılı olur, keçid bölümündə isə ya azalır, ya da zəif artır, keçiddən sonra asılılıq güclənir.



Şəkil 5

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ərintilərinə elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığı.



Şəkil 6

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ərintilərdə E_g-nin tərkibdən asılı olaraq dəyişməsi.

Cədvəl 2

$Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ərintilərin keçid temperaturları və keçidlərə sərf olunan enerji.

x=0	T_{peak}, K	225	244	304	418	452	637
	$E_k, J/g$	1,14	0,794	0,0555	0,3045	-0,4535	1,113
x=0,05	T_{peak}, K	228	246	339			626
	$E_k, J/g$	2.018	0.759	6.464			0.2045
x=0,10	T_{peak}, K	228	248	339	422		627
	$E_k, J/g$	4.7975	4.2719	2.2075	0.45834		2.2075
x=0,20	T_{peak}, K	224,2	244,8	275,5	350,6	421,9	627,5
	$E_k, J/g$	0.7905	0.6887	15.86	90,8	0.8865	0.908

Cədvəl 3

$Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ərintilərin elektrik keçiriciliyində müşahidə olunan keçid temperaturları.

Keçid bölmələri, K						
x	0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20
T, K	404-422	375-406	280-300	372-413	264-288	393-470
T, K	504-517		350-385	447-571	369-401	

$T > 400K$ temperaturlarda faza keçidi olmayan bölgələrdə $\sigma(1000/T)$ asılılıqdan qadağan olunmuş zonanın eni müəyyən edilib. Məlumdur ki, yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyi $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / 2kT)$, müqaviməti isə $R = R_0 \exp(\Delta E / 2kT)$ kimi ifadə olunur. Burada $R_0 = 1 / \sigma_0 s$, s- nümunənin en kəsiyidir. $\ln R$ və $1/T$ koordinatlarında qurulmuş asılılığın meylinin tangensi aşağıdakı kimi ifadə olunur: $tg \alpha = \frac{\ln R(T_2) - \ln R(T_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\Delta E}{2k}$, onda qadağan olun-

muş zonanın eni aşağıdakı formula ilə təyin olunacaq: $\Delta E = 2k \frac{\ln R(T_2) - \ln R(T_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$, burada T_1 və T_2

$\sigma(T)$ asılılığın məxsusi bölgəsində istənilən iki nöqtənin temperaturudur. Qadağan olunmuş zonanın eninin tərkibdən asılılığı 5-ci şəkildə verilib. Şəkildən göründüyü kimi birfazlı $x=0 \div 0.1$ tərkiblərdə $E_g 0.34eV$ ilə $6eV$ arasında dəyişir, ikifazlı $x=0.2$ tərkibdə isə E_g yenidən azalır və üçlü birləşmənin qiyməti ilə eyni olur.

NƏTİCƏ

Ag_8GeTe_6 birləşməsinə manqan elementi qatılaraq $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ($x=0.01; 0.02; 0.05; 0.1$ və 0.2) ərintiləri alımb. Rentgen difraksiya analizi

ilə $x \leq 0.1$ tərkiblərdə birfazlı ərintilərin yarandığı göstərilib. DSC tədqiqatları ilə otaqdan aşağı temperaturlarda həm Ag_8GeTe_6 üçlü birləşmədə və həm də $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ərintilərdə iki endotermik pik müşahidə olunub. Otaqdan yuxarı temperaturlarda Ag_8GeTe_6 üçlü birləşmədə üç endotermik ($304K, 418K, 637K$) və bir ($452K$) ekzotermik pik müşahidə olunub. $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ərintilərdə $300-650K$ temperatur bölümündə hər bir tərkibdə müşahidə olunan endotermik piklər fərqlidir: $x=0.05$ tərkibdə piklər $339.18K; 626.25K$, $x=0.1$ tərkibdə pik yalnız $626.76K$ -də və $x=0.2$ tərkibdə piklər $351.6K; 421.69K; 626.69K$ temperaturlarda müşahidə olunur. Bütün ərintilər p-tip keçiricilik göstərir, onların elektrik müqaviməti tərkibdən asılı olaraq otaq temperaturunda $70m.sm$ -dən $10m.sm$ -ə qədər, temperaturdan asılı olaraq $0.030m.sm$ -dən $10000m.cm$ -ə qədər dəyişir. Qadağan olunmuş zonanın eni tərkibə görə $0,34 eV$ -dan $0,6eV$ -ə qədər dəyişir.

Rentgen difraksiya spektrlərin analizində prof. İmadəddin Əmiraslanova, DSC spektrlərin izahında prof. Mirzə Qurbanova dəyərli məsləhətlərinə görə təşəkkür edirik.

1. R.Bendorius, A.Irzikevicius, A.Kindurys, E.V.Tsvetkova. *The absorption spectra of Ag₈M₄Se₆ and Ag₈GeX₆ VI compounds. Physica Stat. Sol. A*, **28** (1975) K125-K127.
2. N.Rysanek, P.Laruelle, A.Katty. *Structure cristalline de Ag₈GeTe₆ (γ)*, *Acta Crystallogr.*, **B32** (1976) 692-696.
3. S.Geller. *The crystal structure of γ Ag₈GeTe₆, a potential mixed electronic-ionic conductor” Zeitschrift für Kristallographie*, **149** (1979) 31-47.
4. F.Boucher, M.Evain, R.Brec. *Distribution and Ionic Diffusion Path of Silver in γ-Ag₈GeTe₆: A Temperature Dependent Anharmonic Single Crystal Structure Study*, *J.Solid State Chem.*, **107** (1993) 332-346.
5. M.Fujikane, K.Kurosaki, H.Muta, Sh.Yamanaka. *Thermoelectric properties of Ag₈GeTe₆*, *Journal of Alloys and Compounds*, **396** №1-2 (2005) 280-282.
6. A.Charoenphakdee, K.Kurosaki, H.Muta, M.Uno, S.Yamanaka. *Reinvestigation of the thermoelectric properties of Ag₈GeTe₆*, *Phys. Status Solidi RRL*, **2**(2008) 65–67.
7. T.J.Zhu, S.N.Zhang, S.H.Yang, X.B.Zhao. *Improved thermoelectric figure of merit of self-doped Ag_{8-x}GeTe₆ compounds with glass-like thermal conductivity*, *Phys. Status Solidi RRL*, **4** (2010) 317-319.
8. N.Gonzalez Szwacki, E.Przedziecka, E.Dynowska, P.Bogusławski, J.Kossut. *Structural Properties of MnTe, ZnTe, and ZnMnTe Vol. ACTA PHYSICA POLONICA A*, **106** №2 (2004) 233-238.
9. E.Gaudin, F.Boucher, V.Petricek, F.Taulellec, M.Evain. *Structures and phase transitions of the A₇PSe₆ (A=Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. I. Ag₇PSe₆*, *Acta Cryst.*, **B54** (1998) 376-383.
10. E.Gaudin, F.Boucher, V.Petricek, F.Taulellec, M.Evain. *Structures and phase transitions of the A₇PSe₆ (A=Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. II. β- and γ-Cu₇PSe₆*, *Acta Cryst.*, **B56** (2000) 402-408.
11. E.Gaudin, F.Boucher, V.Petricek, F.Taulellec, M.Evain. *Structures and phase transitions of the A₇PSe₆ (A=Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. III. α-Cu₇PSe₆*, *Acta Cryst.*, **B56** (2000) 972-979.
12. H.Kawaji, T.Atake. *Heat capacity measurement and thermodynamic study of Ag₈GeTe₆*, *Sol. State Ionics*, **70/71** (1994) 518-521.
13. A.Katty et al. *Etude Radiocristallographique et calorimetrique des transitions de phase de Ag₈GeTe₆*, *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 259-263.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ALLOYS

R.N.RAHIMOV, D.H.ARASLY, A.A.KHALILOVA, A.S.QAHRAMANOVA, I.Kh.MAMMADOV

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0.01; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2) alloys have been synthesized. X-ray diffraction studies showed that their structure was identical to the Ag₈GeTe₆ ternary compound. Based on the thermographic study (DSC) the temperatures and energies of phase transition have been determined. By the studies the electrical properties showed that the alloys at T≤180K behave like dielectrics with high resistance, and above room temperature have semiconductor characteristics.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆

Р.Н РАГИМОВ, Д.Г. АРАСЛЫ, А.А. ХАЛИЛОВА, А.С. КАХРАМАНОВА, И.Х. МАМЕДОВ

Синтезированы сплавы Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2) и рентгенодифракционными исследованиями показана идентичность структур сплавов Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ при x≤0,10 и тройного соединения Ag₈GeTe₆. На основе термографических исследований определены температуры и энергии переходов. Исследованием электрических свойств показано, что сплавы при T≤180K ведут себя как диэлектрики с высоким сопротивлением, а выше комнатной температуры обладают полупроводниковыми характеристиками.