

UOT: 536.21; 621.315.592

## Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> ƏRİNTİLƏRİN TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

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

*Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu  
AZ 1143, Bakı şəh., H.Cavid pr., 131  
rashad@physics.science.az*

Daxil olub: 14.01.2020  
Çapa verilib 28.02.2020:

Açar sözlər: istilik keçiriciliyi, termoelektrik hərəkət qüvvəsi, termoelektrik effektivlik.

### REFERAT

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> (x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2) bərk məhlulların istilik keçiriciliyi, elektrik keçiriciliyi və termoelektrik hərəkət qüvvəsi tədqiq olunaraq termoelektrik faydalılıq əmsalı hesablanmış. Tərkibində 5% Mn olan bərk məhlulda termoelektrik effektivlik yüksək olub. İstilik keçiriciliyin temperaturdan asılı olaraq anormal dəyişməsi fonon sistemin amorflaşması ilə izah olunub.

### GİRİŞ

Böyük ölçüdə elementar özəyi olan Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> üçlü birləşmə 0.4÷0.47eV qadağan olunmuş zonaya malik yarımkəçirici kimi 500K-dən yuxarı temperaturlarda superior keçiriciliyi göstərir və perspektivli termoelektrik material sayılır [1-6]. Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşmənin mürəkkəb kristal quruluşu araşdırılmış, yüksək temperaturlarda göstərdiyi qeyri-adi xüsusiyyətlər gümüş ionlarının miqraasiyası ilə izah olunub [2-4]. Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub>-birləşməsinin aşağı temperaturlu strukturu barədə elmi ədəbiyyatda verilən məlumatlar bir mənalı olmamış və yüksək temperaturlu struktur haqda məlumat verilməmişdir. Gellerin tədqiqatlarında Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşməsinin F43m (Z=4) fəza qrupuna aid olduğu, qəfəs sabiti üçün a=11.58±0.02Å göstərilib [3]. Bəzi müəlliflər argyrodite ailəsinə daxil olan birləşmələrin otaqdan aşağı temperaturlarda bir çox struktur keçidlərə malik olduğunu göstərirlər [7-9]. Kawaji və Atakenin [10] tədqiqatlarına görə Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşmədə dörd keçidin (223 və 245K temperaturlarda birinci növ struktur keçidlər), 156 və 170K temperaturlarda isə ikinci növ keçidlərin olduğunu, digərləri isə Ag<sup>+</sup> ionların nizamlanması ilə bağlı bütün keçidlərin birinci növ olduğunu göstərmişlər [11].

Bizim ilkin işlərdə [12,13] Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> üçlü birləşməyə Mn elementi daxil edilərək Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> (x=0÷0,2) bərk məhlulları sintez

edilmiş, rentgen difraksiya analizi ilə x≤0.1 tərkibli ərintilərin strukturunun Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> üçlü birləşməsi ilə eyni olduğu göstərilib. Rentgen spektrində bəzi reflekslərin dəyişməsi manqan atomlarının qəfəsdə yaratdığı deformasiya ilə izah olunub. x=0,20 tərkibli nümunədə 2θ=28,8 və 31.5 bucaqlarda müşahidə olunan reflekslər cüzi miqdarda MnTe<sub>2</sub> fazanın [14] yarandığını göstərib.

Diferensial Darama Kalorimetrində (DSC) apardığımız araşdırmalara əsasən Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşməsində otaq temperaturundan aşağıda ancaq iki endotermik (225K; 243K), otaq temperaturundan yuxarıda isə üç endotermik (304K; 418K; 638K) və bir ekzotermik pikin (452K) müşahidə olunduğu göstərilib. Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> (x=0,05; 0,1; 0,2) ərintilərində isə otaq temperaturdan aşağı temperaturlarda iki, yuxarı temperaturlarda isə bir neçə endotermik piklərin müşahidə olunduğu göstərilib. [12] işində həmçinin Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> (x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2) bərk məhlullarında termografiya tədqiq olunaraq faza keçidlərin temperaturu və keçidə sərf olunan istilik enerjisi müəyyən olunub.

Elektrik xassələrin tədqiqinə əsasən ərintilər T≤180K temperaturlarda böyük müqavimətli dielektrik, T>200K temperaturlarda yarımkəçirici olduğu göstərilib. σ(T) asılılığında bir neçə keçid müşahidə olunub.

İndiki işdə nümunələrin istilik keçiriciliyi, elektrik keçiriciliyi və termoelektrik hərəkət qüv-

vəsi tədqiq olunub, termoelektrik effektivlik əmsalı hesablanıb.

### EKSPERİMENTİN APARILMASI

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> (x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2) bərk məhlulları 1250K temperaturda ərinti üsulu ilə alınmış, 900K temperaturda uzun müddətdə tabı alınıb. Alınmış ərintilər aqat həvəngində üyüdüülərək ovuntu halına salınaraq 100 mikronlu ələkdən keçirilib. Alınan ovuntu 40MPa təzyiq altında paralelepiped formalı polad qəlibdə sıxılaraq bərk hala gətirilib. 15×5×2mm<sup>3</sup> ölçülü nümunələr 50 saat ərzində ~ 800K temperaturda tabı alınaraq homogenləşib.

Nümunələrin attestasiyası üçün rentgen-difraksiya və kalorimetrik analizlər aparılıb.

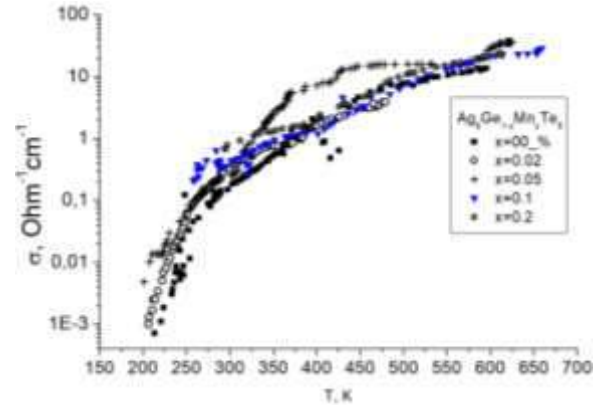
Elektrik keçiriciliyi və Holl sabiti 180÷600K temperatur bölümündə volfram zondlardan istifadə olunaraq kompensasiya üsulu ilə ölçülüb. T<180K temperaturalarda kristallar yüksək müqavimətli olduğuna görə tətbiq etdiyimiz üsulla bu bölgə tədqiq olunmayıb. Nümunədə yaranan temperatur qradienti onun alt və üst oturacağında qoyulmuş xromel-kopel termocütlərlə, termoelektrik hərəkət qüvvəsi isə termocütlərlə yanaşı qoyulmuş mis zondlarla ölçülüb. Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> bərk məhlulların elektrik keçiriciliyi 180÷600K temperatur bölümündə, termoelektrik hərəkət qüvvəsi 280÷500K bölümündə və istilik keçiriciliyi 90÷400K bölümündə tədqiq olunub.

### NƏTİCƏLƏRİN ANALİZİ

180K temperaturdan yuxarıda nümunələrin elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca sürətlə yüksəlir (1-ci Şəkil). 180÷300K temperatur bölümündə  $\sigma(T)$  asılılığı Mott qaydasına uyğun olaraq sıçrayışla artır  $\sigma(T) \sim \exp(T^{-1/4})$ .  $\sigma(T)$  asılılığında müşahidə olunan keçidlər DSC analizində müşahidə olunan keçidlərlə yaxşı uzlaşır [12].

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> kristalların termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı 2-ci Şəkilə verilib. Kristalların p-tip keçiricilik göstərməsi Holl əmsalının ölçüləri ilə təsdiqlənib. Elmi ədəbiyyatda Te atomların miqdarını stexiometrik miqdardan az və çox götürməklə Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> ərintisinin həm n-tipli, həm də p-tipli nümunələrinin alındığı

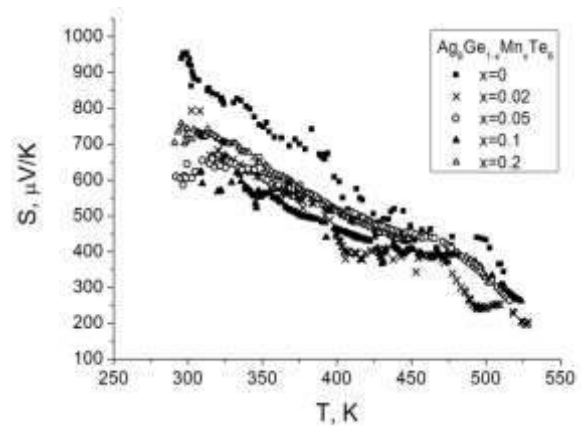
göstərib [5,6]. Aldığımız Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> kristalın p-tipli olmasının əsas səbəbi nümunəni əridərkən Te atomların cüzi bir hissəsinin buxarlanması hesabına ola bilər. Ümumiyyətlə Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> ərintisinin bu xüsusiyyətindən istifadə edərək n- və ya p-tip kristallar almaq mümkündür. Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> (x=0,05;0,1;0,2) bərk məhlulların p-tipli olmasının səbəbi Mn atomların elektron konfigurasiyası ilə bağlıdır.



Şəkil 1

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> bərk məhlulunun elektrik keçiriciliyi.

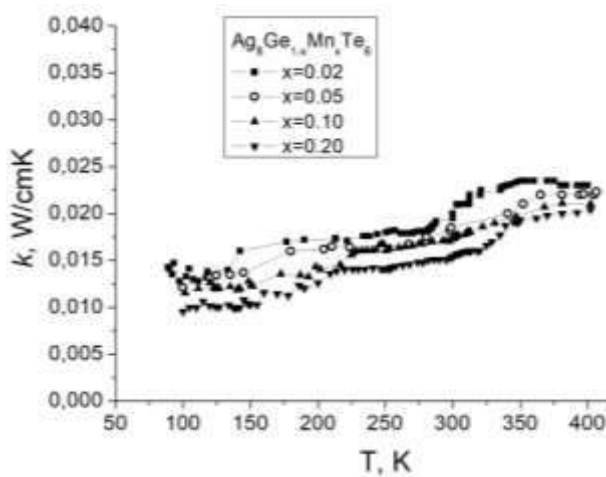
2-ci şəkildən görüldüyü kimi temperatur artdıqca termo-ehq 800μV/K-dən 300μV/K-dək azalır. Belə azalma p-tip yarımkəçiricilərə xasdır. Temperatur artdıqca yaranan yeni elektronlar hesabına dəşiklər neytrallaşır və termo-ehq azalır.



Şəkil 2

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> bərk məhlulunun termoelektrik hərəkət qüvvəsi.

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$  kristalların istilik keçiriciliyi 3-cü Şəkildə verilib. Şəkildən görüldüyü kimi 80÷320K temperatur bölümündə  $k(T)$  asılılığı anomal olaraq artır, daha yüksək temperaturlarda isə asılılıq dəyişir.  $k(T)$  asılılığında müşahidə olunan artıma səbəb istiliyin foton seli və biopolyar yük daşıyıcıların diffuziyası ilə daşınması ola bilər. Tədqiq etdiyimiz ərintilərin şəffaflığı otaq temperaturu ətrafında kifayət qədər deyil. Ona görə də foton selinin daşdığı istilik payı çox cüzdür.  $T < 350\text{K}$  temperatur bölgəsində nümunələrin elektrik keçiriciliyi kiçik olduğuna görə biopolyar yükdaşıyıcıların hesabına daşınan istilik seli də cüzi olacaq. Yuxarı temperaturlarda isə  $k(T)$  asılılığında artım müşahidə olunmur.



**Şəkil 3**

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$  bərk məhlulunun istilik keçiriciliyi.

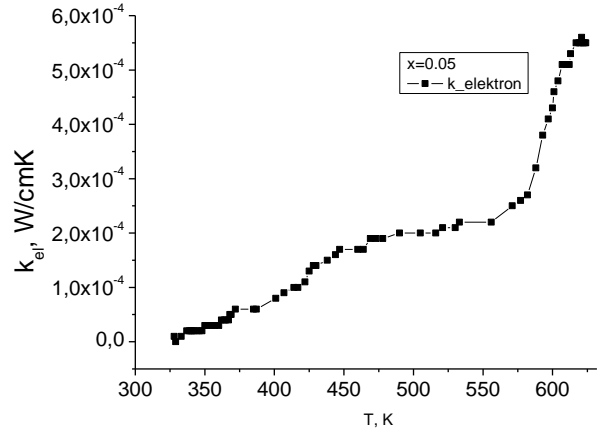
Yükdaşıyıcıların payına düşən istilik keçiriciliyi Videman Frans formulu ilə hesablanıb

$$k_{el} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{\pi^2}{3} \sigma T, \quad (1)$$

burada  $k_{el}$  - yükdaşıyıcılar hesabına yaranan istilik keçiriciliyi,  $k_B$  - Boltsman sabiti ( $1.38 \cdot 10^{-23}\text{J/K}$ ),  $\sigma$  - elektrik keçiriciliyi,  $e$  ( $1.6 \cdot 10^{-19}\text{J}$ ) yükdaşıyıcının enerjisidir.

Elektrik keçiriciliyi 5%-li ərintilərdə daha çox olduğuna görə yükdaşıyıcıların payına düşən istilik keçiriciliyi ancaq bu tərkib üçün hesablanmış və nəticələr 4-cü Şəkildə verilib. Şəkildən görüldüyü kimi yükdaşıyıcıların payına düşən istilik keçiriciliyi  $10^{-5}$ -dən  $6 \cdot 10^{-4}$  qiymətinə qədər artır,

lakin onun qiyməti ümumi istilik keçiriciliyin qiymətindən iki tərtib azdır. 80÷320K temperatur bölümündə  $k(T)$  asılılığın artması harmonikliyin artması hesabına ola bilər.



**Şəkil 4**

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_6$  bərk məhlulunda elektron istilik keçiriciliyi.

$T > 350\text{K}$  temperaturlarda  $k(T)$  asılılığın dəyişməz qalması daha çox ərintilərin kristal quruluşunun mürəkkəb olması ilə bağlıdır. Elementar özəkdə çox sayda atom yerləşdiyindən (60-dan çox atom) yuxarı temperaturlarda fonon spektrində optik fononların sayı akustik fononların sayından daha çox olur. Elementar özəyin böyük olması və rəqslərin anharmonikliyi səbəbindən bu birləşmələrdə qəfəsin ekvivalent nöqtələrində yerləşən atomların və atom toplularının hərəkət korrelyasiyası pozulur. Nəticədə kristalda rəqslərin yayılma mexanizmi pozulur, hər bir atom digərindən asılı olmadan rəqs edir və yüksək tezlikli rəqslərin lokallaşması baş verir [15]. Maddədə fononların sərbəst qaçış yolu qəfəs sabiti tərtibində və ya ondan kiçik olarsa istilik əsasən qonşu atomların enerji mübadiləsi ilə ötürülür. Belə kristallarda istilik keçiriciliyin temperatur asılılığı yuxarı temperaturlarda amorf maddələrdəki kimi olur.

Fononların sərbəst qaçış yolu aşağıdakı düstur ilə hesablanıb

$$k = C_p v l / 3, \quad (2)$$

burada  $l$  - fononların sərbəst qaçış yolu,  $C_p$  - sabit təzyiqdə istilik tutumudur.

Dulong-Petit qanununa görə  $C_p$  aşağıdakı düsturla hesablanır

$$C_p \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}=3nR, \quad (3)$$

burada  $n$  - hər formula düşən atomların sayı,  $R$  - qaz sabitidir (Ridberq sabiti  $R=8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

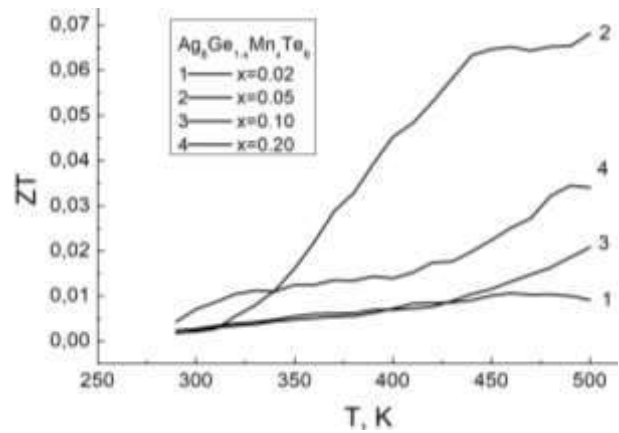
(3) düsturu ilə istilik tutumunu hesabladıqda onun qiyməti üçün  $C_p=0.68\text{JK}^{-1}\text{cm}^{-1}$  alınır. İstilik keçiriciliyin otaq temperaturundakı qiymətini ( $k=1.5\text{VtK}^{-1}\text{m}^{-1}$ , 3-cü Şəkil) və səsin kristalda yayılma sürəti üçün  $1700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [6] qəbul etdikdə (2) formuluna görə  $l=3.6\text{Å}$  alınır. Göründüyü kimi fononların sərbəst qaçış yolu qəfəs sabitindən ( $11.58\text{Å}$ ) üç dəfə kiçikdir. Məhlulda fonon sistemi amorf halına keçir, istilik keçiriciliyi minimum qiymət alır və temperaturdan asılı olmur.

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> kristalların elektrik keçiriciliyi, istilik keçiriciliyi və termoelektrik hərəkət qüvvəsi üçün eksperimental alınmış qiymətlərdən istifadə edərək termoelektrik effektivlik əmsalı hesablanır

$$ZT = \frac{T\sigma\alpha^2}{k}. \quad (4)$$

5-ci şəkildə ZT asılılığı verilib. Göründüyü kimi termoelektrik faydalılıq əmsalı 300÷500K temperatur bölümündə 0.01-dən 0.06-yə kimi yüksəlir. Ag<sub>8</sub>Ge<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Te<sub>6</sub> məhlulu üçün termoe-

lektrik effektivlik əmsalı daha yüksək olub və 450 K temperaturda  $ZT=0.06$  qiyməti alınır.



**Şəkil 5**

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> bərk məhlulu üçün termoelektrik faydalılıq əmsalı.

## NƏTİCƏ

Ag<sub>8</sub>Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> ( $x=0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2$ ) örneklərində daşınma hadisələri öyrənilib. Yüksək temperaturalarda fonon sistemin amorflaşdığı və istilik keçiriciliyin temperaturdan asılı olaraq dəyişmədiyini göstərilir. Nümunələrin termoelektrik faydalılıq əmsalı hesablanaraq onların yaxşı termoelektrik material olduğu göstərilir.

1. R.Bendorius, A.Irzikevicius, E.V.Tsvetkova, A.Kindurys, *The absorption spectra of Ag<sub>8</sub>M<sub>4</sub>Se<sub>6</sub> and Ag<sub>8</sub>GeX<sub>6</sub> VI compounds. Physica Stat. Sol. A*, **28** (1975) K125-K127.
2. N.Rysanek, P.Laruelle, A.Katty. *Structure cristalline de Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> (γ)*, *Acta Crystallogr.*, **B32** (1976) 692-696.
3. S.Geller. *The crystal structure of γ Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub>, 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-Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub>: A Temperature Dependent Anharmonic Single Crystal Structure Study*, *J. Solid State Chem.*, **107** (1993) 332-346.
5. M.Fujikane, K.Kurosaki, H.Muta, S.Yamanaka. *Thermoelectric properties of Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub>*, *Journal of Alloys and Compounds*, **396** (2005) 1-2, 280-282.
6. A.Charoenphakdee, K.Kurosaki, H.Muta, M.Uno, S.Yamanaka. *Reinvestigation of the thermoelectric properties of Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub>*, *Phys. Status Solidi RRL*, **2** (2008) 65-67.
7. 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.
8. E.Gaudin, F.Boucher, V.Petricek, F.Taulellec, M.Evain. *Structures and phase transitions of the A<sub>7</sub>PSe<sub>6</sub> (A=Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. I. Ag<sub>7</sub>PSe<sub>6</sub>*, *Acta Cryst.*, **B54** (1998) 376-383.
9. E.Gaudin, F.Boucher, V.Petricek, F.Taulellec, M.Evain. *Structures and phase transitions of the A<sub>7</sub>PSe<sub>6</sub> (A=Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. II. β- and γ-Cu<sub>7</sub>PSe<sub>6</sub>*, *Acta Cryst.*, **B56** (2000) 402-408.

10. H.Kawaji, T.Atake. *Heat capacity measurement and thermodynamic study of  $Ag_8GeTe_6$* , *Sol. State Ionics*, **70/71** (1994) 518-521.
11. A.Katty et al. *Etude Radiocristallographique et calorimetrique des transitions de phase de  $Ag_8GeTe_6$* , *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 259-263.
12. R.N.Rəhimov, D.H.Arasli, A.S.Qəhrəmanova, A.Ə.Xəlilova, İ.X.Məmmədov.  *$Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$  ərintilərin elektrofiziki xassələri*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXXIX** №2 (2019) 132-137.
13. A.Gahramanova, V.Qasymov, A.Khalilova, R.Rahinov, *Thermodynamic properties of  $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$  alloys*, *7th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics"*, Rostock, Germany, 26-27 July (2018) 73-74.
14. N.G.Szwacki, E.Przezdziecka, E.Dynowska, P.Bogusławski, J.Kossut. *Structural Properties of  $MnTe$ ,  $ZnTe$ , and  $ZnMnTe$* , *Acta Physica Polonica A*, **106** №2 (2004) 233-238.
15. А.Ф.Иоффе. *Два механизма теплопроводности*, *Физика Твёрдого Тела*, **1** (1959) 160-163.

#### THERMOELECTRICAL INVESTIGATION OF $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ALLOYS

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

The thermal conductivity, electrical conductivity, and thermoelectric power of  $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$  solid solutions ( $x=0; 0.01; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2$ ) were studied and the thermoelectric figure of merit was evaluated. The highest thermoelectric figure of merit is obtained for alloys containing 5% Mn. The anomalous change in thermal conductivity as a function of temperature was explained by amorphization of the phonon system.

#### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$

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

Исследована теплопроводность, электропроводность и термоэлектрическая движущая сила твердых растворов  $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$  ( $x=0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2$ ) и оценена термоэлектрическая эффективность. Наибольшая термоэлектрическая эффективность получены для сплава, содержащего 5% Mn. Аномальное изменение теплопроводности в зависимости от температуры объясняется аморфизацией фононной системы.