

УДК 536.21,537.611.44544.163 621.315.592

ТРАНСПОРТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$

Р.Н.РАГИМОВ^а, А.С.КАХРАМАНОВА^а, Д.Г.АРАСЛЫ^а, А.А.ХАЛИЛОВА^а,
И.Х.МАМЕДОВ^с, А.М. ЖИВУЛЬКО^б, В.И.МИТЮК^б, К.И.ЯНУШКЕВИЧ^б

Министерство Науки и Образования, Институт Физики^а

AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г.Джавида, 131

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»^б

220072, Беларусь, г. Минск, ул. П.Бровки, 19

Национальная академия авиации Азербайджана^с

AZ 1045, Азербайджан, Баку, пр. Мардакан, 30

Получена: 21.06.2024

Принята к печати: 02.10.2024

Ключевые слова: твердый раствор, электропроводность, теплопроводность, удельная намагниченность, магнитная восприимчивость.

РЕФЕРАТ

Образцы твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ с содержанием марганца $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ были изготовлены сплавлением в условиях вакуума 10^{-2} Па. Рентгенофазовый анализ системы $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ проведен при комнатной температуре, а калориметрические исследований при температурах 100-900К. Исследованы электрические, тепловые свойства растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ в широком интервале температур. В интервале температур 80-750К изучены особенности полевых зависимостей удельной намагниченности $\sigma_m = f(B)$, а также восприимчивости состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$. Определена температура магнитного фазового превращения «магнитный порядок-магнитный беспорядок» состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых магнитных материалов сложного состава, в которых особым образом взаимосвязаны магнитные, электрические и оптические свойства, обусловленные особенностями кристаллической структуры и электронно-зонного строения, является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Магнитные полупроводники, претерпевающие фазовые переходы типа металл-диэлектрик и магнитные фазовые превращения как по температуре, так и по концентрации являются перспективными материалами для создания нового поколения устройств микроэлектроники [1]. Тройное соединение Ag_8GeTe_6 со сложной кристаллической структурой и сравнительно большой по размерам элементарной ячейкой имеет низкую теплопроводность (0,25Вт/мК) и ширину запрещенной зоны

0,4эВ [2-6]. Элементарная ячейка соединения Ag_8GeTe_6 принадлежит пространственной группе $F4\bar{3}m$ с кубической сингонией параметром $a=11,58\pm0,02\text{\AA}$ [2]. В Ag_8GeTe_6 наблюдались четыре фазовые превращения: два первого рода (структурные) при 223К и 245К и переходы второго рода при 156К и 170К. В публикациях [7,8] указывается на тот факт, что все фазовые превращения связаны либо с кубической структурой ($F4\bar{3}m$), либо с псевдокубической (R3). Это объяснено следствием неравномерного распределения ионов Ag^+ по междоузлиям кристаллической ячейки. Изменения основных кинетических параметров при полиморфных превращениях создают условия использования таких составов при разработке электрических переключателей, усилителей напряжения, устройств для преобразования тепловой энергии в электрическую, а также в

качестве веществ для аккумуляции энергии в батареях накопителей [5-8].

Несомненный интерес представляют твердые растворы замещения на основе соединения Ag_8GeTe_6 , например, замещение германия марганцем. Известно, что, изменяя состав твердого раствора, можно управлять параметрами кристаллической структуры и температурой фазовых переходов. Элементы примеси замещения приводят к нарушению потенциального поля и периодичности в кристалле. Вокруг дефектов и атомов примеси образуется область деформации, искажающая кристаллическую решетку. Такие дефекты в ионных кристаллах значительно уменьшают свободный пробег фононов, что приводит к низкой теплопроводности. Выбор марганца в качестве ионов замещения обусловлен необходимостью получения *p*-типа проводимости, с одной стороны, а с другой, марганец, как магнитная примесь, приведет к более значительной деформации кристаллической решетки и, следовательно, к уменьшению теплопроводности.

В работе [9] при добавлении марганца к тройному соединению Ag_8GeTe_6 нами получены твердые растворы замещения. Рентгеноструктурными исследованиями показано, что с увеличением содержания катионов марганца в твердых растворах $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ рентгеновские рефлексы смещаются в сторону меньших углов, демонстрируя увеличение размеров элементарной кристаллической ячейки основной фазы. Все образцы *p*-типа приобретают высокое сопротивление ниже перехода при температурах 180-220К. Электропроводность всех составов в диапазоне 220-300К увеличивается за счет прыжкового механизма, а при температурах $T > 320\text{K}$ наблюдается полупроводниковая характеристика. Исследованием спектров импеданса образцов установлено, что при 80К твердые растворы ведут себя как однородный диэлектрический материал. При высоких температурах и частотах внешнего электрического поля выявлена существенная роль границ зерен в проводимости. Диэлектрическая аномалия, возникающая на низких частотах, также связана с эффектом, проявляющимся в границе зерен.

В настоящей работе исследованы электрические, тепловые и магнитные свойства растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$. Из-за слабости магнетизма меньших составов изучены удельная намагниченность и магнитная восприимчивость только состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}_6$ в диапазоне температур 5-600К в магнитных полях с индукцией $B = \pm 14\text{Тесла}$.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ с различной концентрацией марганца ($x=0; 0,05; 0,1; 0,2$) синтезировались в два этапа. На первом этапе элементы Ag, Ge, Te и Mn в стехиометрическом соотношении помещались в ампулу, затем вакуумировались до давления 1,3МПа и запаивались. Ампула вибрировалась и постепенно нагревалась до температуры 1250К, в течение 4 часов выдерживалась при этой температуре, а затем отжигалась при 900К в течение 50 часов. На втором этапе синтезированный материал измельчался в агатовой ступке и просеивался через сито 100мкм. Затем прессованием его порошка под давлением 0,6ГПа были получены образцы круглой и параллелепипедной формы. Образцы гомогенизировались при температуре ~800К в течение 50 часов.

Для аттестации образцов были выполнены рентгеноструктурный и дифференциально-сканирующий калориметрический анализы. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D2 Phaser в диапазоне углов от 5 до 80 градусов с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Калориметрические исследования проводились в диапазоне температур 100-900К на сканирующем дифференциальном калориметре (ДСК) «NETZSCH DSC 204F1» (Германия) в атмосфере аргона. В качестве эталонного вещества был выбран сапфир, скорость нагрева составляла 10К/мин, скорость подачи инертного газа (аргона) - 20мл/мин. Микроструктурный и элементный анализы проводились на электронном микроскопе SEM JEOL 6610 LV, оснащенном энер-

годисперсионной рентгеновской спектроскопией EDX.

Электрические параметры измерены методом компенсации в интервале температур 200-700K. При измерении вольфрамовые зонды использованы как электрические контакты. Световым импульсным нагревом [10] измерены температурные зависимости температуропроводности. При измерении использована фотовспышка мощностью 120Дж, продолжительность вспышки составлял 10^{-3} секунд. Между образцом и лампой-вспышкой помещали кварцевый световод. Поверхность образца была зачернена сажей для увеличения поглощения света, а также предотвращения появления фотоэффекта. Нагрев образца достигался при 1-2K после вспышки света.

Измерена пондеромоторным методом удельная намагниченность и магнитная восприимчивость твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ в интервале температур 80-750K. Погрешность измерения пондеромоторным методом (использована сертифицированная установка) величины удельной намагниченности σ_m составляет $\sim 0.05 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{кг}$, а удельной магнитной восприимчивости $\chi = 10^{-11} \text{ м}^3 / \text{кг}$. Термостат установки позволяет изучать зависимости $\chi = f(T)$ и $\sigma_m = f(T)$ в условиях непрерывного режима измерений без переустановки образца в диапазоне температур от ~ 80 до 1400K. Полевые зависимости удель-

ной намагниченности $\sigma_m = f(B)$ изучены в магнитных полях с индукцией ± 14 Тесла при температурах 4.6, 40, 80 и 295K с использованием измерительного комплекса, созданного компанией Cryogenic Ltd [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x=0; 0.05; 0.1; 0.2$) представлены на Рис.1. Анализ показал, что полученные растворы имеют структуры, идентичные соединению Ag_8GeTe_6 , однако при содержании 10% и 20% марганца рефлексy незначительно смещаются в сторону малых углов, т.е. введение атомов марганца приводит к сжимаемости решетки [12]. Все рефлексy образца $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ идентичны тройному соединению Ag_8GeTe_6 , кроме рефлекса при угле 28.8 градусов, который соответствует соединению MnTe_2 [13], однако из-за его малого количества он слабый.

Результаты анализа ДСК для образцов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ при $x = 0; 0.05; 0.1$ и 0.2 показаны на Рис.2. Как видно, ниже комнатной температуры есть только два эндотермических пика (225K; 243K), а выше комнатной обнаружены еще три эндотермических пика при 303; 418 и 638K для соединения Ag_8GeTe_6 .

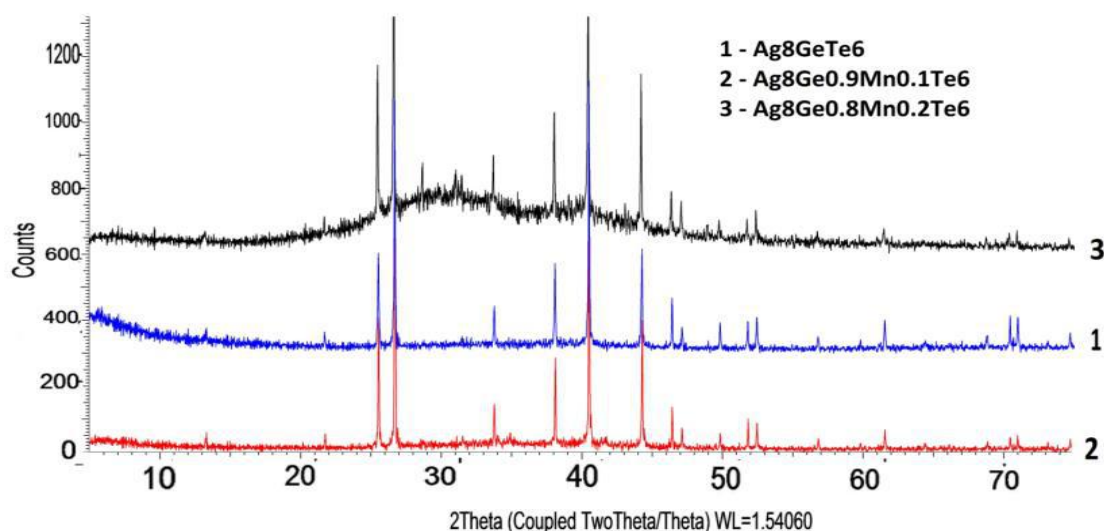


Рис.1

Дифрактограммы твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

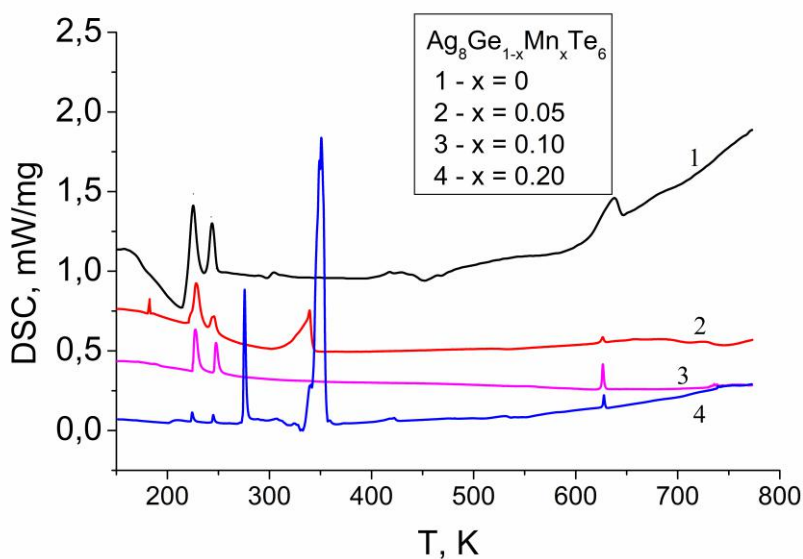


Рис.2

DSC анализ твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

Следует отметить, что сведения о низкотемпературной структуре Ag_8GeTe_6 неоднозначны, сведения о высокотемпературной структуре отсутствуют. По данным авторов [3,4] соединение Ag_8GeTe_6 принадлежит пространственной группе $F4\bar{3}m$ с $Z=4$, а постоянная решетки $a=11,58\pm0,02\text{\AA}$. По данным Каваджи и Атаке [6] в соединении Ag_8GeTe_6 наблюдаются четыре перехода: переходы первого рода (структурные) при 223K и 245K и переходы второго рода при 156K и 170K.

В образцах $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ниже комнатной температуры мы наблюдали те же два эндотермических пика, что и в соединении Ag_8GeTe_6 .

Для получения качественной информации об элементном составе образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) модели JEOL, оборудованный энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX). Элементные анализы, проведенные на SEM микроскопе, соответствуют составу твердого раствора [9].

Измерениями коэффициента Холла и термо-эдс в области температур 100-650K выявлен p-тип проводимости для исследуемых кристаллов. Как отмечено в [6,7], при меньшем или большем отклонении от стехиометрического состава атомов Te образцы сплава

Ag_8GeTe_6 были получены как n-типа, так и p-типа. Основная причина того, что у нас получены кристаллы Ag_8GeTe_6 p-типа, связана с испарением небольшой части атомов Te при плавлении образца, а то, что твердые растворы $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ также имеют проводимость p-типа, связано с электронной конфигурацией атомов Mn.

На Рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности сплавов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$. Все образцы приобретают высокое сопротивление ниже перехода при температурах 180-220K. Электропроводность в диапазоне 220-300K увеличивается, а при температурах $T>320\text{K}$ во всех составах наблюдается полупроводниковый ход.

Согласно теории Мотта [15] электрическая проводимость в диапазоне 220-300K происходит по прыжковому механизму из локализованного состояния, расположенного в узкой энергетической зоне близкой к уровню Ферми. Транспорт через локализованные состояния происходит в результате перескока носителей заряда от одного локализованного центра к другому. Прыжковая проводимость возникает в компенсированных полупроводниках при переходе между ближайшими соседними центрами при низких температурах.

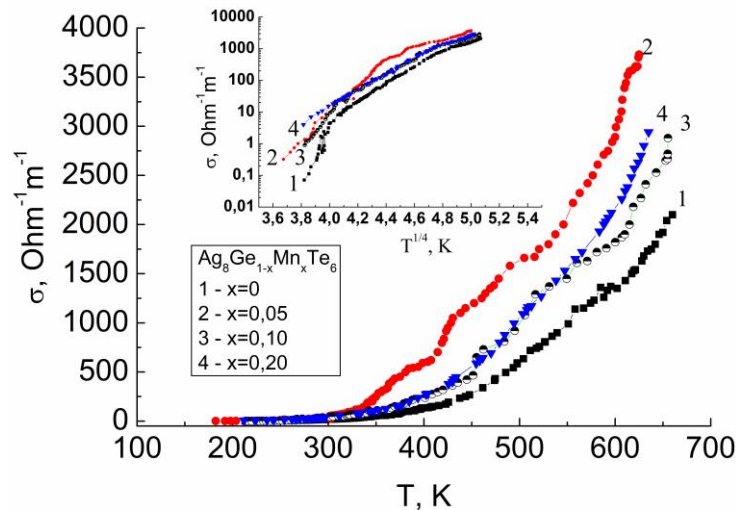


Рис.3

Электропроводность растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$. На вставке зависимость $\ln [\sigma(T^{1/4})]$.

При слабой компенсации доноров в примесной зоне энергетическая зависимость плотности состояний проходит через максимум. Это происходит при энергии ионизации максимально изолированного донора. Когда начальный и конечный центры перескока близки, они имеют энергии близкие к максимальной плотности состояний. Чтобы прыжок состоялся, следующий центр должен быть пустым. Прыжковая проводимость сильно зависит от концентрации примесей, и такое изменение обычно описывается как экспоненциальная зависимость. Следует отметить, что экспоненциальная зависимость проводимости от концентрации примесей является основным экспериментальным свидетельством прыжковой проводимости. Мы проанализировали температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ в интервале температур 220-300K с использованием соотношения Мотта [15,16].

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

где $T_0 = \beta / g(\mu) r^3 k_B$, $g(\mu)$ - плотность уровней Ферми локализованных состояний, r - радиус локализованных состояний вблизи уровня Ферми, k_B - постоянная Больцмана, а β зависит от размерности системы ($\beta=21$) [16].

Было обнаружено, что данные дают линейные графики Мотта в определенном диапазоне температур. Структурный беспорядок, примеси внедрения, вакансии и дислокации искажают периодичность кристаллической структуры, создавая локализованные состояния с энергией, попадающей в запрещенную зону идеального кристалла.

На вставке к Рис. 3 показана зависимость $\ln \sigma(T^{1/4})$. Как видно, в интервале температур 220-300K для твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ выполняется моттовская зависимость (1). Величина T_0 определяется наклоном линии в координатах $\ln \sigma(T^{1/4})$. Используя представленные экспериментальные данные, мы рассчитали плотность уровней Ферми локализованных состояний для $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$: $g(\mu)=1.378 \cdot 10^{18}$ ($x=0$); $1.684 \cdot 10^{19} \text{B}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ($x=0.05$); $6.381 \cdot 10^{18} \text{B}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ($x=0.10$) и $3.274 \cdot 10^{19} \text{B}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ($x=0.20$).

Полученные данные дают возможность предположить, что в этом интервале температур перенос заряда в этих материалах обусловлен перескоками носителей заряда между локализованными состояниями в узкой энергетической зоне вблизи уровня Ферми.

На основе данных $a(T)$ при температурах 300-550K по формуле $\kappa = a\rho C$, (где ρ - плотность вещества, C -теплоемкость образца) вычислена теплопроводность образцов. Темпера-

турные зависимости теплопроводности представлены на Рис.4. Как видно, до температуры 200К зависимость $k(T)$ уменьшается, в интервале температур 214-238К происходит фазовый переход, а в интервале 240-340К она аномально возрастает, в интервале 340-360К стабилизируется и при $T > 360$ К слабо уменьшается.

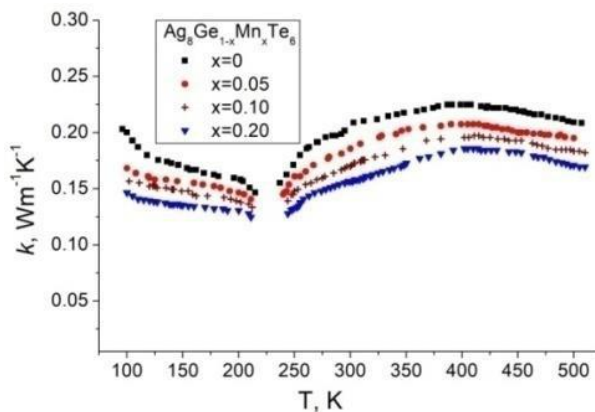


Рис.4

Теплопроводность твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

Вклад носителей в теплопроводность рассчитан по формуле Видемана-Франца

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

где k_{el} - теплопроводность, обусловленная носителями заряда, k_B - постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), σ - электропроводность, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж - энергия носителя заряда. Теплопроводность, обусловленная носителями заряда увеличивается с 10^{-5} до $6 \cdot 10^{-4}$ и ее значение ближе к добавочной теплопроводности.

Из-за большого количества атомов в элементарной ячейке (более 60) при более высоких температурах в фоновом спектре количество оптических фононов больше, чем количество акустических фононов. Ангармонизм колебаний приводит к корреляции движения атомов и атомных множеств в эквивалентных точках кристаллической решетки. В результате этого механизм распространения колебаний в кристалле нарушается, каждый атом колеблется независимо от другого и происходит локализация высокочастотных колебаний.

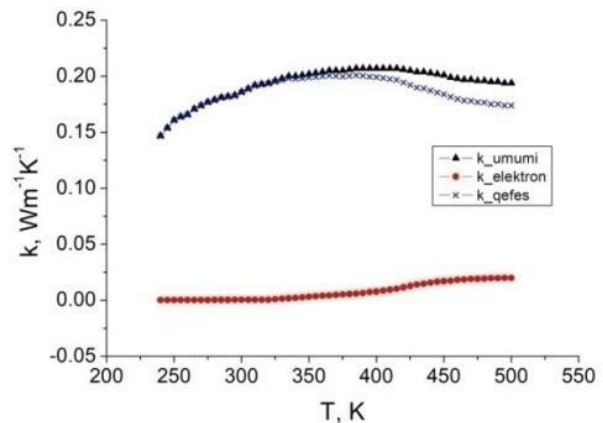


Рис.5

Электронный часть теплопроводности твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

Если длину свободного пробега фононов l рассчитать по формуле

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

а C_p определить по закону Дюлонга-Пти по формуле

$$C_p (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 3nR, \quad (4)$$

где n - количество атомов, R - постоянная Ридберга $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ и значение теплопроводности (вычисленные по данным теплопроводности) при комнатной температуре $k = 0.15-0.2 \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, скорость распространения звука в кристалле $1750 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [6 или 7], то по формуле (3) получается: $l = 4.7-5.2 \text{ Å}$. Как видно, длина свободного пробега фононов в два-три раза меньше постоянной решетки (11.58 Å) [8]. В веществе, если свободный пробег фононов в пределе постоянной решетки или меньше, тепло передается, в основном, за счет обмена энергией соседних атомов. Температурная зависимость теплопроводности в таких кристаллах такая же, как и в аморфных веществах при более высоких температурах.

Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma_m = f(T)$ и обратной величины удельной магнитной восприимчивости $10^{-2} \chi = f(T)$ твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ в интервале температур 5-300К представлены на Рис.6 и Рис.7. На вставках рисунков приведены

эти же зависимости для интервала температур 300-600К.

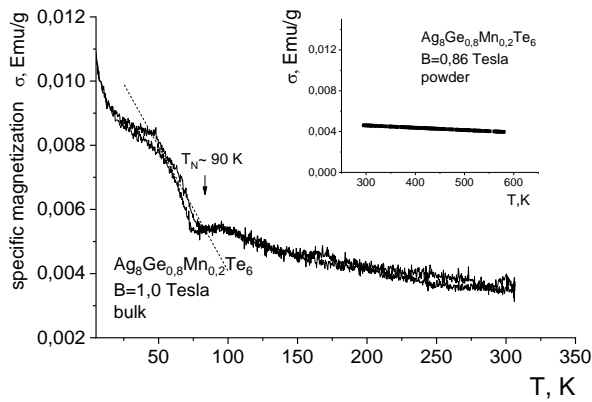


Рис.6

Температурные зависимости удельной намагниченности $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$.

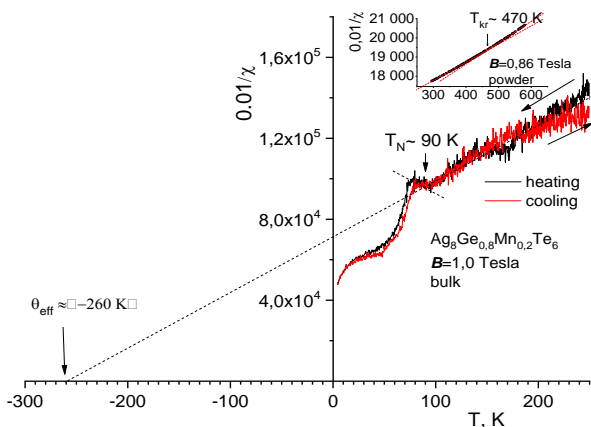


Рис.7

Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$.

Ход зависимости $0,01/\chi=f(T)$ в интервале температур 65-600 К позволяет сделать вывод о существовании в низкотемпературной области антиферромагнитного упорядочения с температурой магнитного фазового превращения «магнитный порядок - магнитный беспорядок» при $T_N \sim 90\text{K}$. Эффективная температура Кюри-Вейсса состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ по модулю составляет $\theta_{\text{yaa}} \approx -260\text{K}$, а эффективным магнитный момент антиферромагнитного упорядочения

составляет $\mu_{\text{eff}} \approx 0,7\mu_B$ магнетонов Бора в соответствии с соотношением

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{MC}\mu_B, C = \frac{1}{Tg\alpha}, \quad (5)$$

где M - молекулярный вес, α - угол наклона экстраполяции прямолинейной части парамагнитной составляющей выше T_N зависимости $0,01/\chi = f(T)$ к оси температур до θ_{eff} Кюри-Вейсса.

Обе температурные зависимости, как удельной намагниченности $\sigma_m=f(T)$, так и обратной величины магнитной восприимчивости $0,01/\chi=f(T)$ указывают на температуру перехода состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ в парамагнитное состояние при $T_N \sim 90\text{K}$.

Анализируя фрагмент зависимости $0,01/\chi=f(T)$ в интервале температур 300-600К на вставке Рис.7 твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$, можно видеть небольшое изменение её наклона при температуре 470К. Это является следствием проявления наличия полиморфного превращения из ромбической сингонии в кубическую, характерного для Ag_8GeTe_6 при температуре $T \sim 500\text{K}$.

На Рис.8 представлены полевые зависимости $\sigma_m=f(B)$ удельной намагниченности твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ при температурах 5К, 40К, 80К и 300К.

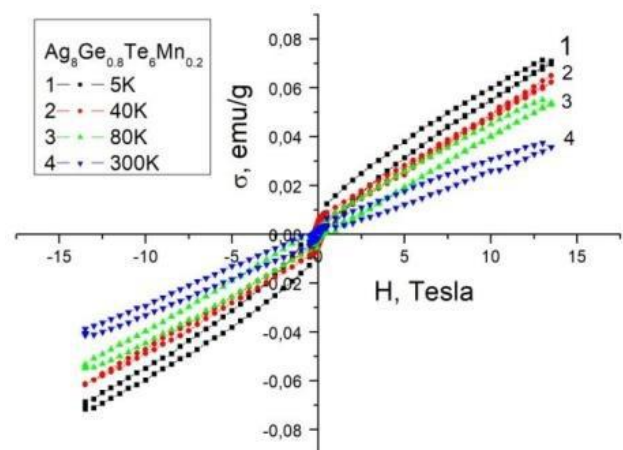


Рис.8

Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma=f(B)$ $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ при температурах 5 К, 40 К, 80 К и 300 К.

В магнитных полях до 0,05Тесла имеет место проявление эффекта магнитного гистерезиса небольшой величины, сопровождающиеся малыми значениями изменения остаточной удельной намагниченности (до 0,01Еmu/g) и величин коэрцитивной силы в единицах магнитной индукции Тесла (до 0,03Тесла).

В Таблице 1 приведены остаточная удельная намагниченность и коэрцитивная сила петель магнитного гистерезиса при температурах 5, 40, 80 и 300К. Эксперимент демонстрирует, что полевые зависимости не выходят на насыщение даже в поле с индукцией $B=15$ Тесла.

Таблица 1

Остаточная удельная намагниченность и коэрцитивная сила петель магнитного гистерезиса.

Т, К	5 К	40 К	80 К	300 К
Остаточная удельная намагниченность, Еmu/g	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Коэрцитивная сила, kOe	2,4	2,2	2	1,4

Это позволяет сделать вывод, что компоненты, образующие твердый раствор $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$, не обладают дальним магнитным порядком со строгим упорядочением магнитных моментов небольшой величины. Эксперимент показывает, что при температурах $T < 90\text{К}$ для твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$, вероятнее всего, характерен только слабый ближний магнитный порядок разкомпенсированного антиферромагнитного состояния с преобладанием парамагнитной составляющей в исследуемом составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы твердые растворы $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x=0; 0.05; 0.1; 0.2$) с кубической сингонией упаковки атомов. Путем рентгеноструктурных исследований установлена идентичность структур твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x=0; 0.05; 0.1; 0.2$) с тройным соединением Ag_8GeTe_6 .

Длина свободного пробега фононов в 2-3 раза меньше постоянной решетки, и поэтому свободный пробег фононов находится в пределах постоянной решетки или меньше, тепло передается, в основном, за счет обмена энергией между соседними атомами. Поэтому температурная зависимость теплопроводности в таких кристаллах такая же, как и в аморфных веществах при более высоких температурах и ее увеличение с температурой связано с вкладом носителей заряда.

Показано, что введение марганца приводит к сжимаемости решетки Ag_8GeTe_6 , появление деформационного поля нарушает периодичность решетки, что усиливает рассеяние носителей тока и фононов. Миграция ионов также усиливает деформационное поле, и в результате длина свободного пробега фононов уменьшается и становится в 2,5 раза меньше, чем постоянная кристаллической решетки. Из-за ангармонизма колебаний решетки сплавы проявляют низкую теплопроводность.

В интервале температур 80-750К определены величины удельной намагниченности и магнитной восприимчивости. Исследованы особенности полевых зависимостей удельной намагниченности $\sigma=f(B)$ состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ при температурах 5К, 40К, 80К и 300К. Установлено, что температура магнитного фазового превращения «магнитный порядок-магнитный беспорядок» у состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ равна $T_N \sim 90\text{К}$, а эффективная температура Кюри- Вейса $\theta_{\text{eff}} = |-260\text{К}|$, что указывает на наличие антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ при $T < 90\text{ К}$.

1. O.B.Romanova, S.S.Aplesnin, M.N.Sitnikov, L.V.Udod, A.V.Shabanov, K.I.Yanushkevich, A.I.Galyas, A.M.Zhivulko. *Structural and electronic transitions in thulium-substituted manganese selenide*, *Ceramics International*, **48** (2022) 29822-29828.
2. R.Bendorius, A.Irzikevicius, A.Kindurys, E.V.Tsvetkova. *The absorption spectra of $\text{Ag}_8\text{M}_4\text{Se}_6$ and Ag_8GeX_6 VI compounds*, *Physica Stat. Sol. A*, **28** (1975) K125-K127.
3. N.Rysanek, P.Laruelle, A.Katty. *Structure cristalline de Ag_8GeTe_6 (γ)*, *Acta Crystallogr.*, **B32** (1976) 692-696.
4. S.Geller. *The crystal structure of γ Ag_8GeTe_6 , a potential mixed electronic-ionic conductor*, *Zeitschrift für Kristallographie*, **149** (1979) 31-4.
5. M.Fujikane, K.Kurosaki, H.Muta, S.Yamanaka. *Thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6* , *Journal of Alloys and Compounds*, **396** (2005) 280-282.
6. H.Kawaji, T.Atake. *Heat capacity measurement and thermodynamic study of Ag_8GeTe_6* , *Sol. State Ionics*, **70/71** (1994) 518-521.
7. A.Charoenphakdee, K.Kurosaki, H.Muta, M.Uno, S.Yamanaka. *Reinvestigation of the thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6* , *Phys. Status Solidi, RRL*, **2**(2008) 65-67.
8. T.J.Zhu, S.N.Zhang, S.H.Yang, X.B. Zhao. *Improved thermoelectric figure of merit of self-doped $\text{Ag}_{8-x}\text{GeTe}_6$ compounds with glass-like thermal conductivity*, *Phys. Status Solidi, RRL*, **4** (2010) 317-319.
9. R.Rahimov, A.Gahramanova, D.Arasly, A.Halilova, I.Mammadov, *Features of the Conductivity of the $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ Solid Solutions*, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **10** (2022) 16-28.
10. W.J.Parker, R.J.Jenkins, C.P.Butler, G.L.Abbott. *Flash method of determining thermal diffusivity. Heat capacity and conductivity*, *J.Appl.Phys.*, **32** (1961)1679-1684.
11. A.M.Zhivulko, K.I.Yanushkevich, E.G.Danilenko, F.V.Zelenov, O.N.Bandurina. *Magnetizing properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ Solid Solutions*, *Siberian Aerospace Journal*, **23** (2022) 748-755.
12. A.Gahramanova, V.Qasymov, A.Khalilova, R.Rahimov. *Proc.7th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics"*, (Rostock, Germany 2018)
13. Y.Xu, W.Li, C.Wang, Z.Chen, Y.Wu, X.Zhang, J.Li, S.Lin, Y.Chen, Y.Pei, *MnTe_2 as a novel promising thermoelectric material*, *Journal of Materials*, **4** (2018) 215.
14. F.Boucher, M.Evain, R.Brec. *Single-crystal structure determination of γ - Ag_8SiTe_6 and powder X-ray study of low-temperature α and β phases*, *J. Solid State Chem.*, **107** (1993) 332.
15. N.F.Mott. *Conduction in non-crystalline materials*, *Philosophical Magazine*, **19** (160):835-852 (1969).
16. M.P.Fateev. *Thermoelectric Properties of Ag_8GeTe_6* , *Solid State*, **52** (2010) 1123.
17. S.S.Ragimov, A.A.Saddinova, A.I.Alieva, R.I.Selim-zade, *Hopping Conduction in AgSbSe_2 and $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$* . *Inorg. Mater.*, **56** (2020) 779.
18. G.A.Slack, D.W.Oliver, F.H.Horn, *Thermal Conductivity of Boron and Some Boron Compounds*. *Phys.Rev.*, **B4** (1971)1714.

$\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ БӨРК МӨХЛУЛЛАРИН ТРАНСПОРТ ВӨ МАҚНІТ ХАССӨЛӨРІ

R.N.RƏHİMOV, A.S.QƏHRƏMANOVA, D.H.ARASLI, A.Ə.XƏLİLOVA, İ.X.MƏMMƏDOV
A.M.JİVULKO, V.İ.MİTYUK, K.İ.YANUŞKEVİÇ

Tərkibində müxtəlif miqdarda manqan olan $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x=0, 0,05, 0,1, 0,2$) bərk məhlullar 10^{-2} Pa qədər havası sovrulmuş ampullarda 5 saat titrəyişlə əridilib. Nümunələrin rentgen analizi otaq temperaturunda, kalorimetrik analizi isə $100\div 900\text{K}$ temperaturlarda aparılıb.

Alınmış kristallarda elektrik və istilik xassələri geniş temperatur bölmündə tədqiq olunub. $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ tərkibli kristalda $80\text{-}750\text{K}$ temperatur bölmündə, həmçinin $5, 40, 80$ və 300K temperaturlarda xüsusi maqnitlənmənin maqnit sahəsindən asılılığı ($\sigma=f(B)$) öyrənilib. "Maqnit nizamdan - maqnit nizamsızlığa" faza keçidin temperaturu müəyyən edilib.

**TRANSPORT AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$
SOLID SOLUTIONS**

**R.N.RAHIMOV, A.S.KAHRAMANOVA, D.G.ARASLY, A.A.KHALILOVA, I.Kh.MAMEDOV,
A.M.ZHIVULKO, K.I.YANUSHKEVICH**

Samples of $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ solid solutions with manganese content $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ were prepared by fusion under vacuum conditions of 10^{-2}Pa . X-ray phase analysis was carried out at room temperature, and calorimetric studies were carried out at temperatures of 100-900K.

Electrical and thermal properties of $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ solutions were studied in a wide temperature range. The magnetic properties in the temperature range 80-750K and the field dependences of the specific magnetization $\sigma=f(B)$ at temperatures of 5K, 40K, 80K and 300K were studied. The temperature of the magnetic phase transformation “magnetic order - magnetic disorder” of the composition $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}_6$ was determined.