

(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> BƏRK MƏHLULUNUN TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİS.S. RƏHİMOV<sup>1,2</sup>, A.A. SƏDDİNOVA<sup>2</sup>, T.T. BAĞIROV<sup>2</sup><sup>1</sup>Bakı Dövlət Universitetinin Fizika Problemləri İnstitutu, Bakı, AZ-1148, Z. Xəlilov küçəsi- 23<sup>2</sup>Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika İnstitutu,

Bakı, AZ-1143, H. Cavid pr., 131

sadiyar.raqimov@bsu.edu.az, sadiyar@mail.ru

(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul kristalında 300-550K temperatur intervalında elektrikkeçirmənin və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Bundan əlavə, kristalın rentgen quruluş və differensial skaner kalorimetriyası analizləri aparılmış, onun kristal quruluşu və qəfəs sabitləri təyin edilmişdir.  $T \approx 335-435K$  temperatur intervalında maksimumu  $T \approx 376,2K$  temperaturda olan endoeffekt,  $T \approx 375K$ -dən yuxarıda elektrikkeçirmənin qiymətinin kəskin azalması və  $T \approx 430K$  ətrafında keçiriciliyin tipinin dəyişməsi müşahidə edilmişdir.

**Açar sözlər:** termoelektrik material, elektrikkeçirmə, termoelektrik hərəkət qüvvəsi, endotermik effekt

**PACS:** 72.20.Pa

## GİRİŞ.

Məlum olduğu kimi, alternativ enerji mənbələrinin axtarılması və onlardan istifadə olunması son dövrlərin aktual məsələlərindən biridir [1-4]. Bu nöqteyi-nəzərdən, istilik enerjisinin elektrik enerjisinə çevrilməsini təmin edən termoelektrik çeviricilərin tətbiqi böyük maraq kəsb edir. Bu tip çeviricilər onlara qoyulan əsas tələblərdən biri ilə- yüksək effektivliklə yanaşı, həm də onların ekoloji cəhətdən daha səmərəli olması ilə fərqlənirlər.

Yüksək termoelektrik effektivliyinə malik materiallarda istilikkeçirmənin qiyməti kiçik, elektrikkeçirmə və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin qiymətləri isə böyük olmalıdır. Buna görə də, son zamanlar istifadə olunan əsas istiqamətlərdən biri ilkin materiallar əsasında yeni bərk məhlulların yaradılması və aşqarlamasının köməyiylə termoelektrik xassələrin optimallaşdırılmasıdır.

AgSbSe<sub>2</sub> birləşməsinin A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VI</sup> qrupuna aid olan digər termoelektrik maddələrlə müqayisədə daha kiçik istilikkeçirməyə malik olması onu tətbiq nöqteyi-nəzərdən daha cəlbedici material edir [5-8]. Digər tərəfdən, PbTe orta temperaturlarda (400K-800K) işləyən yaxşı termoelektrik material kimi tanınır [9-11]. AgSbSe<sub>2</sub> və PbTe birləşmələrinin kubik quruluşda kristallaşması onların əsasında bir sıra bərk məhlulların alınmasına imkan yaradır [5, 7-10].

AgSbSe<sub>2</sub> birləşməsinin termoelektrik xassələrini daha da yaxşılaşdırmaq məqsədilə, ona PbTe əlavə etməklə (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul kristalı alınmışdır. Təqdim olunan işdə, (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul kristalının termoelektrik hərəkət qüvvəsinin və elektrikkeçirmənin temperatur asılılıqları, rentgen quruluş və differensial skaner kalorimetriyası (DSK) analizlərinin nəticələri verilmişdir.

## TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN ANALİZİ.

(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul kristalı təmizliyi 99,99 % olan ilkin komponentlərin (Ag, Sb, Se, Te, Pb) birbaşa əridilməsi metodu ilə sintez olunmuşdur.

Bu zaman içərisində maddələr olan ampulanın temperaturu 1K/dəq sürətlə ərimə temperaturundan 100K yuxarıya temperaturu kimi yavaş-yavaş artırılmış, 1000K temperaturda təxminən 10 saat tablanmış, daha sonra ampula yenidən eyni sürətlə otaq temperaturuna qədər yavaş-yavaş soyudulmuşdur.

Sintez olunmuş külçə gümsü parıltılı və səthi məsaməli alınmışdır. Alınmış külçədən ölçüsü 6x2,4x2mm olan paralelopiped şəklində nümunə hazırlanmış və tədqiqatlar bu nümunə üzərində aparılmışdır.

İlkin olaraq, alınmış kristalın rentgen quruluş və differensial skaner kalorimetriyası (DSK) analizləri aparılmışdır.

Rentgen quruluş analizi XRD BRUCKER\_D8 ADVANCE qurğusunda aparılmış və alınmış difraktoqram şəkil 1-də göstərilmişdir. (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul kristalının qəfəs sabiti  $a = 5,8723 \text{ \AA}$ , fəza qrupu Fm3m olan NaCl tip səthə mərkəzləşmiş kubik quruluşa malik olduğu müəyyən edilmişdir.

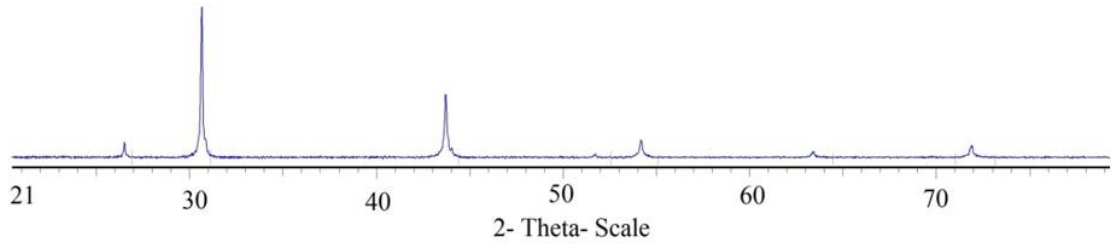
DSK analizi 173-573K temperatur intervalında, DSC 204F1 Phoenix firmasının "NETZSCH-Geratebau GmbH (Germany)" qurğusunun köməyiylə yerinə yetirilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində, birləşmənin şəkil 2-də göstərilmiş DSK əyrisində  $T \approx 335-435K$  temperatur intervalında maksimumu  $T \approx 376,2K$  temperaturda olan endoeffekt müşahidə edilmişdir. Bu effekt zamanı udulan enerjinin qiyməti  $E = 0,6J/q$  olmuşdur.

Tədqiq olunmuş tərkibdə belə bir endoeffektin müşahidə edilməsi, qeyd olunan temperatur intervalında istiliyin udulması ilə gedən hər hansı bir prosesin olmasını göstərir. Belə hal adətən, struktur fəza keçidləri baş verdikdə müşahidə edilir və bu halda udulan enerji bir strukturun dağıdılması və digərinin yaradılmasına sərf olunur.

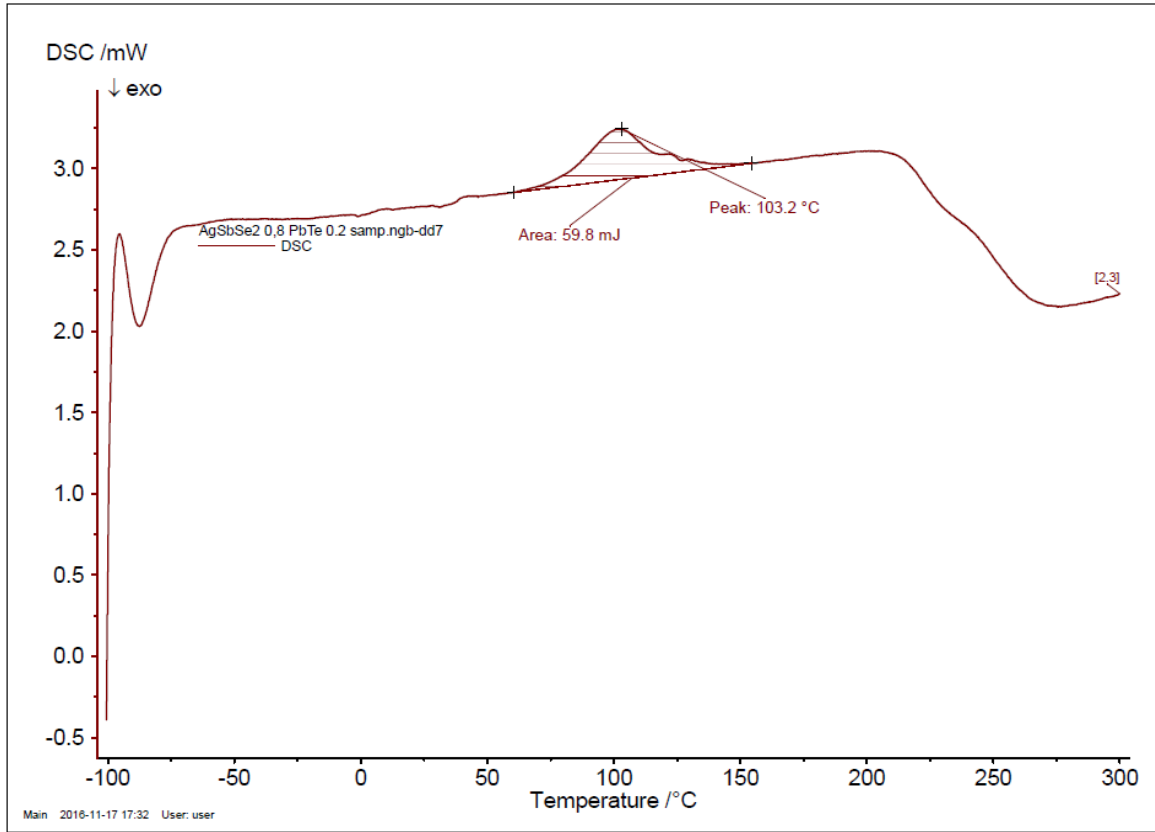
(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlulunun termoelektrik xassələri  $T = 300-550K$  temperatur intervalında, sabit cərəyanda, dördzondlu potensiometrik metodla tədqiq edilmişdir.

(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlulunun elektrikkeçirməsinin temperatur asılılığı şəkil 3-də göstərilmişdir.

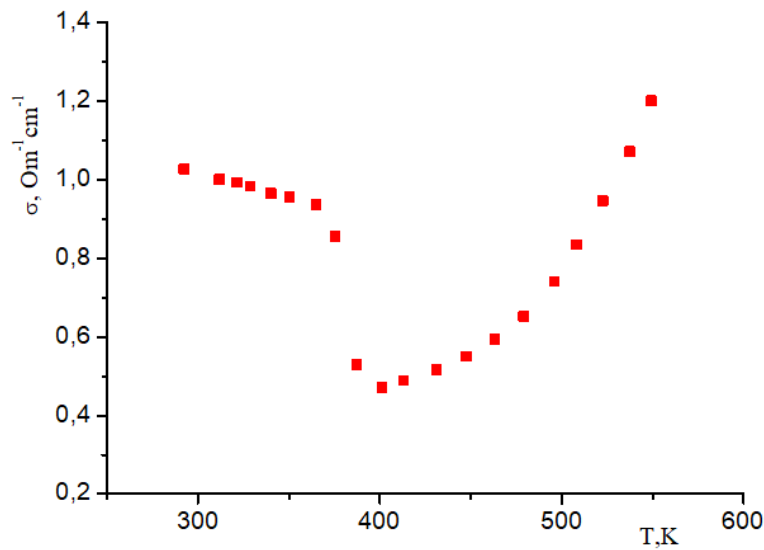
**(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> BƏRK MƏHLULUNUN TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ**



Şəkil 1. (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul kristalının difraktoqramı.



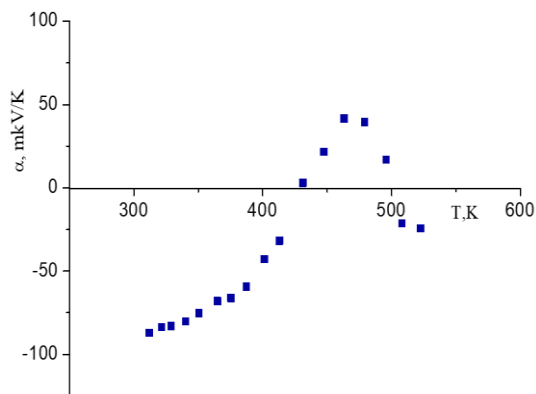
Şəkil 2. (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlul nümunəsinin DSK əyrisi.



Şəkil 3. (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0,8</sub>(PbTe)<sub>0,2</sub> bərk məhlulunun elektrikkeçirməsinin temperatur asılılığı.

Şəkildən görüldüyü kimi,  $(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlulunda elektrikkeçirmənin qiyməti otaq temperaturundan  $T \approx 375\text{K}$  temperaturla kimi yavaş-yavaş, sonra isə daha kəskin azalmağa başlayır.  $T \approx 400\text{K}$ -dən sonra isə elektrikkeçirmə temperaturdan asılı olaraq artır. Elektrikkeçirmənin qiymətinin temperaturdan asılı olaraq belə kəskin dəyişməsi DSK əyrisində müşahidə edilən endoeffektin temperatur oblastına düşür. Qeyd etmək lazımdır ki, həm  $\text{AgSbSe}_2$ , həm də  $\text{PbTe}$  eyni tip kristallik quruluşa malikdir. Bu baxımdan, ilkin yaxınlaşmada  $(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlul kristalında faza keçidinin olmasına heç bir əsas yoxdur. Bundan əlavə, ayrı-ayrılıqda ya  $\text{AgSbSe}_2$ -də, ya da  $\text{PbTe}$ -də verilmiş temperatur intervalında faza keçidləri müşahidə edilmir [12, 13]. Buradan belə bir qənaətə gəlmək olar ki, təcrübədə müşahidə olunan dəyişmələr struktur faza keçidinin nəticəsi deyildir. Lakin  $\text{Te}$  və  $\text{Se}$ -nin ion radiuslarının müxtəlifliyi kristallik qəfəsin düyünlərində  $\text{Se}$  atomunun simmetrik dayanıqlı yerləşməsinə təsir edəcək.

Şəkil 4-də  $(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlulunun termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 4.  $(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlulunun termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı.

Şəkildən görüldüyü kimi,  $(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlul nümunəsi otaq temperaturundan  $T \approx 430\text{K}$  temperaturla kimi  $n$ -tip keçiriciliyə malik olur. Termo e.h.q-nin işarəsinin mənfi olması bu tərkibdə dayaz donor səviyyələrin olmasını göstərir.  $T \approx 430\text{K}$  temperaturdan sonra isə nümunənin termoelektrik hərəkət qüvvəsinin işarəsinin inversiyası baş verir və nümunə  $p$ -tip keçiricilik nümayiş etdirir.  $T \approx 505\text{K}$  temperaturdan sonra isə yenidən işarəsinə dəyişərək  $n$ -tip keçiriciliyə malik olur. Termo e.h.q-nin temperatur asılılığında müşahidə olunan tip dəyişməsi, keçiricilikdə həm elektronların, həm də deşiklərin iştirak etməsini göstərir.

Qeyd edildiyi kimi,  $\text{AgSbSe}_2$   $\text{NaCl}$  tipli səthə mərkəzləşmiş kubik quruluşda kristallaşır. Bu quruluşda  $\text{Se}$  atomları periodik alt qəfəs yaradır,  $\text{Ag}$  və  $\text{Sb}$

atomları isə qeyri-nizamlı şəkildə  $\text{Na}$  atomlarının yerlərini tuturlar. Qeyri halkogen atomların sərbəst paylanması  $\text{Ag}^-$ - $\text{Ag}^-$  və  $\text{Sb}^{3+}$ - $\text{Sb}^{3+}$  ionlarının energetik olaraq qeyri əlverişli vəziyyətlərdə yerləşməsinə səbəb olur. Bununla yanaşı, gümüş və stibium ionları enerji cəhətdən əlverişli olan  $\text{Ag}^-$ - $\text{Sb}^{3+}$  vəziyyətlərində də yerləşə bilirlər. Beləliklə,  $\text{Ag}$ - $\text{Sb}$  alt qəfəsində  $\text{Ag}^-$  və  $\text{Sb}^{3+}$  ionlarının enerji cəhətdən əlverişli olan və olmayan oblastları mövcud ola bilər. Digər tərəfdən, temperaturun artması nəticəsində, gümüş ionlarının yerləşdikləri vəziyyətlərindən enerji cəhətdən daha əlverişli olan vəziyyətlərə miqrasiya prosesi də mümkündür. Təbii ki, bu tip proseslər enerji tələb edir və nəticədə, DSK əyrisində müşahidə olunan endotermik maksimuma səbəb olur.

$(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlul kristalında  $\text{Pb}$  atomlarının  $\text{Ag}$  atomlarının yerlərini tutması maraqlı bir hala səbəb olur. Kristal qəfəsin kation düyünündə yerləşən  $\text{Ag}$  atomu birqat akseptor, düyünlərarası  $\text{Pb}$  atomu isə ikiqat donordur. Belə halda, gümüşün akseptor təsiri az olduğundan material  $n$ -tip keçiriciliyə malik olacaq. Digər tərəfdən, yuxarıda da qeyd edildiyi kimi,  $\text{AgSbSe}_2$  birləşməsində gümüş və stibium atomları kation alt qəfəsində yerləşir. Gümüş atomlarının akseptor, stibium atomlarının isə donor təbiətli olduğu nəzərə alındıqda, bunlar qarşılıqlı şəkildə bir-birinin elektrik təsirini tarazlaşdırır və yükdaşıyıcıların konsentrasiyasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir. Konsentrasiyaya əsasən, əlavə qurğuşun və halkogen atomları təsir göstərir.

Beləliklə,  $T \approx 400\text{K}$ -ə qədər, temperaturun artması ilə gümüş atomlarının yerdəyişməsi nəticəsində, yükdaşıyıcıların konsentrasiyası və uyğun olaraq, elektrikkeçirmənin qiyməti azalacaq.

Təcrübə nəticələrin izahı zamanı biz  $(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlul kristalında 20%  $\text{PbTe}$  olmasını nəzərə almışıq. Qeyd edək ki, termo e.h.q-nin tipinin temperaturdan asılı olaraq  $n$ -dən  $p$ -yə dəyişməsi [14] işində də müşahidə edilmişdir. Müəlliflər temperaturdan asılı olaraq,  $\text{PbTe}$  monokristalında tellurun qeyri-bircins paylanması nəticəsində, elektrik xassələrində müxtəliflik müşahidə etmiş və bunu dayaz akseptor və donor səviyyələri ilə birlikdə aktivləşmə enerjisi  $0,1\text{eV}$  olan dərin akseptor səviyyəsinin də olması ilə izah etmişlər.

## NƏTİCƏ.

$(\text{AgSbSe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$  bərk məhlul kristalında  $T \approx 335$ - $435\text{K}$  temperatur intervalında gümüş ionlarının enerji cəhətdən əlverişli olan vəziyyətlərə miqrasiya prosesi nəticəsində, DSK əyrisində endotermik effekt, yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının və uyğun olaraq, elektrikkeçirmənin qiymətinin azalması və  $T \approx 430\text{K}$ -də keçiriciliyin tipinin dəyişməsi müşahidə edilmişdir.

- [1] A.B Дмитриев, И.П. Заявлин. Успехи Физических наук, 2010, т. 180, №8, с. 821-837.  
 [2] F.J. DiSalvo. Thermoelectric cooling and power generation. Science, 285 (5428), 1999, p. 703-706.

- [3] K. Biswas. Advances in thermoelectric materials and devices for energy harnessing and utilization. Proceedings of the Indian National Science Academy, 2015, 81 (4), p.903-913.

- [4] *J.B. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48 (46), p. 8616-8639.
- [5] *D.T. Morelli, V. Jovovic, J.P. Heremans.* *Physical Review Letters*, 2008, 101 (3), p.035901- 035904.
- [6] *S.S. Ragimov, A.A. Saddinova, A.İ. Aliyeva.* *Russian Physics Journal*, 2019, 62 (6), p.1077-1081.
- [7] *S.N. Guin, A. Chatterjee, D.S. Negi et al.* *Energy Environmental Science*, 2013, 6(9), p. 2603-2608.
- [8] *M. Schmidt, R. Zybala, K.T. Wojciechowski.* *Ceramic materials*, 2010, 62(4), p. 465-470.
- [9] *K.Biswas, J. He, G. Wang et al.* *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(11), p. 4675-4684
- [10] *H.Z. Wang, Q.Y. Zhang, B. Yu et al.* *Journal of Materials Research*, 2011, 26(7), p. 912-916.
- [11] *L. Xu, H. Wang, J. Zheng.* *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40 (5), p. 641-647.
- [12] *Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов.* *Письмо в ЖЭТФ*, 2004, т.80, вып.10, с. 143-149.
- [13] *Y. Xiao, L.D. Zhao.* Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials. *npj Quantum Materials*, 2018, 3(55), p.1-12, doi:10.1038/s41535-018-0127-y.
- [14] *Н.Б. Мустафаев, Г.З. Багиева, Г.А. Ахмедова, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов.* *ФТП*, 2009, т.43, вып.2, с. 149-151.

**S.S. Ragimov, A.A. Saddinova, T.T. Bagirov**

### **THERMOELECTRIC PROPERTIES OF (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(PbTe)<sub>0.2</sub> SOLID SOLUTION**

Temperature dependences of electrical conduction and thermal e.m.f. in the temperature interval 300-550K in (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(PbTe)<sub>0.2</sub> solid solution are studied. In addition, X-ray structure and differential scanner calorimetric analyses are carried out, and its crystal structure and lattice parameters are determined. An endoeffect with maximum at  $T=376,2\text{K}$  in the temperature interval  $T=335-435\text{K}$  and also the strong decrease of electrical conduction value above  $T\approx 375\text{K}$  and the change of conduction type near  $T\approx 430\text{K}$  are observed.

**С.С. Рагимов, А.А. Садинова, Т.Т. Багиров**

### **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(PbTe)<sub>0.2</sub>**

Проведены исследования температурных зависимостей электропроводности и термоэдс в твердом растворе (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(PbTe)<sub>0.2</sub> в температурном интервале 300-550K. Проведены также рентгеноструктурный и дифференциально сканирующий калориметрический анализы указанного раствора и определены его кристаллическая структура и параметры решетки. Обнаружены эндоэффект с максимумом при  $T\approx 376,2\text{K}$  в температурном интервале  $T\approx 335-435\text{K}$ , а также резкое уменьшение значения электропроводности выше  $T\approx 375\text{K}$  и изменение типа проводимости вблизи  $T\approx 430\text{K}$ .

*Qəbul olunma tarixi: 08.06.2020*