

UOT: 536.21; 621.315.592

Cu_8GeS_6 ÜÇLÜ BİRLƏŞMƏDƏ DAŞINMA HADİSƏLƏRİ

A.S.QƏHRƏMANOVA, H.İ.BAĞIROVA

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

Daxil olub: 12.01.2022
Çapa verilib: 04.03.2022

Açar sözlər: elektrik keçirmə, istilik keçirmə, termoelektrik hərəkət qüvvəsi, termoelektrik effektivlik.

REFERAT

Cu_8GeS_6 üçlü birləşməsi ərimə üsulu ilə sintez olunmuş, onun elektrik keçirməsi, termoelektrik hərəkət qüvvəsi, istilik keçirməsi tədqiq olunub və termoelektrik effektivliyi hesablanıb

GİRİŞ

Polimorfizmin xas olduğu və hər atoma düşən elektron konsentrasiyası 3.2el/atom olan üçlü A_8MX_6 (A-Ag, Cu; M-Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) birləşmələrin tədqiqi yarım əsrdən çox bir müddətdə öyrənilir. Son onillikdə bu maddələrin öyrənilməsi daha çox onların yüksək termoelektrik effektivliyi göstərməsi və şüşəvarı kristallar kimi informasiya daşıyıcı qurğularda tətbiqinin mümkünlüyü ilə bağlıdır. [1-3] işlərində A_8MX_6 birləşmələrin kristal quruluşu tədqiq olunub. Bu birləşmələrin hər biri müəyyən şəraitdə faza çevrilməsinə məruz qalır, qəfəsdə yenidən düzülüş gedir və nəticədə birləşmə aşağı fazadan yuxarı fazaya keçir. A_8MX_6 (M-Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) birləşmələrin alınma texnologiyası, faza diaqramı və rentgen struktur analizi [3] işində aparılıb. Bu birləşmələrin aşağı temperaturlu fazası həcmi mərkəzləşmiş kubik, yüksək temperaturlu fazası isə tili mərkəzləşmiş kubik olur. Cu_8GeS_6 birləşməsində kristallaşma 1253K temperaturda gedir, 328K temperaturda isə I növ faza keçidi baş verir və aşağı temperaturlu α modifikasiyası monoklin qəfəsə sahib olur. Elementar qəfəsdə 4 molekul (və ya 60 atom) yerləşir; qəfəs parametrləri: $a=b=c=9,90\text{\AA}$ və $\gamma=90^\circ$ bərabərdir [3,4]. Cu_8GeS_6 birləşmənin aşağı və yuxarı temperaturlu α -modifikasiyası qara tünd rəngdə və sıxlığı $5,28\text{q/cm}^3$ və $5,35\text{q/cm}^3$ olur. 10-cu işdə Cu_8GeS_6 birləşməsində infraqırmızı şüaların udma spektri araşdırılıb və 320-360K temperatur bölmündə faza keçidinin olduğu müəyyən

olunub. 11-ci işin müəllifləri Cu elementin vakansiyasını yaratmaq məqsədi ilə $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_6$ ($x=0.03, 0.05, 0.08, 0.10$) bərk məhlullarını sintez etmiş, və 800K temperaturda termoelektrik effektivliyin 0.29 olduğunu göstərmişlər.

İndiki işdə Cu_8GeS_6 birləşməsi sintez olunub, onun elektrik və istilik keçiriciliyi, termoelektrik hərəkət qüvvəsi (Zeebek əmsalı) tədqiq olunaraq termoelektrik effektivliyi hesablanıb.

EKSPERIMENT

Cu_8GeS_6 birləşməsini almaq üçün tərkib elementləri stexiometrik miqdarda çəkilib kvars ampula doldurulub, yüksək vakuum yaradılaraq ağzı kiplənib. Ampul tədricən 573K temperaturadək qızdırılıb, 3 saat bu temperaturda saxlandıqdan sonra 1250K temperaturadək qızdırılıb, 5 saat bu temperaturda saxlandıqdan sonra tədricən soyudulub. Alınmış ərintilər aqat həvəngində üyüdülməklə ovuntu halına salınıb və 100 mikronlu ələkdən keçirilib. Alınan ovuntu 40MPa təzyiq altında paralepiped şəkilli polad qalibdə sıxılaraq bərk hala gətirilib. $15\times 5\times 2\text{mm}^3$ ölçülü nümunələr 50 saat ərzində $\sim 800\text{K}$ temperaturda tabı alınaraq homogenləşib.

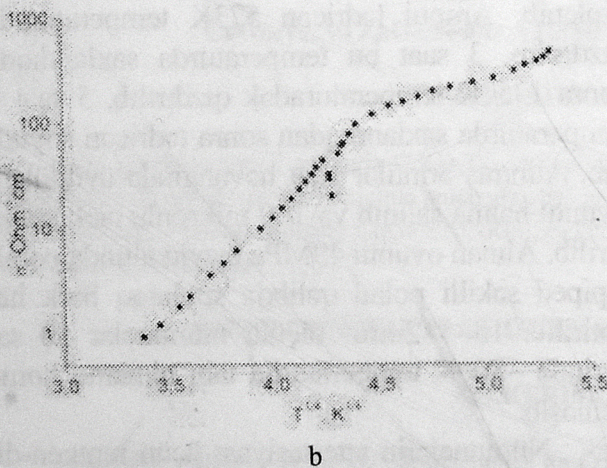
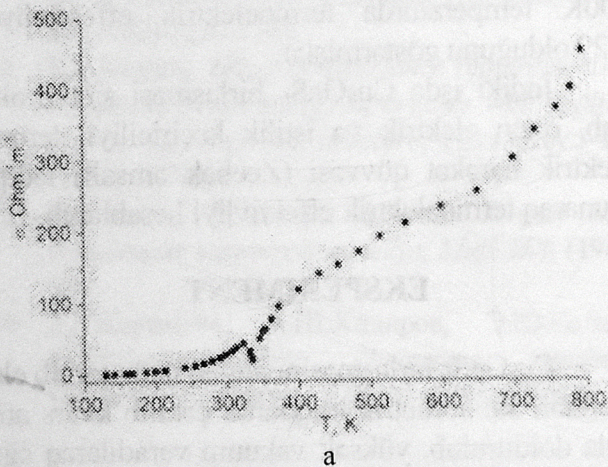
Nümunələrin attestasiyası üçün rentgen-difraksiya və kalorimetrik analizlər aparılıb. Elektrik keçiriciliyi və Holl sabiti 180-600K temperatur bölmündə volfram zondlardan istifadə olunaraq kompensasiya üsulu ilə ölçülüb. Nümunədə yaranan temperatur qradienti onun alt və üst oturaca-

ğında qoyulmuş xromel-kopel termocütlərlə, termoelektrik hərəkət qüvvəsi isə termocütlərlə yanaşı qoyulmuş mis zondlarla ölçülüb. Nümunələrin elektrik keçiriciliyi 130-600K temperatur bölümündə tədqiq olunub.

Temperatur keçiriciliyi işıq impulsu üsulu ilə ölçülüb [5]. Ölçü zamanı gücü 120J və davam etmə müddəti 10^{-3} saniyə olan foto lampadan istifadə olunub. Lampa ilə nümunə arasında kvars işıq ötürücüsü qoyulub. Nümunədə fotoeffekt yaranmasının deyə onun üzəri qara hislə örtülüb. Işıq impulsundan sonra səthin temperaturu 1-2K yüksəlir.

ALINAN NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Cu_8GeS_6 birləşmənin elektrik keçiriciliyi 1-ci Şəkilə verilib.



Şəkil 1

Cu_8GeS_6 birləşməsi üçün elektrik keçirmənin:
a - $\sigma(T)$ və b - $\ln \sigma(T)$ asılılıqları.

130-322K temperatur bölümündə elektrik keçirmənin yüksəlməsi Mottun verdiyi sıçrayış

mexanizmi ilə izah olunub. Bu nəzəriyyəyə görə yükdaşıyıcılar Fermi səviyyəsinə yaxın dar zolaqda yaranmış lokallaşmış hallardan sıçrayışla yuxarı səviyyələrə keçir və nəticədə elektrik keçirmə yüksəlir. Sıçrayış mexanizmi aşqarların konsentrasiyasından güclü asılı olur və onların dəyişməsi eksponensial asılılıqla ifadə olunur. Keçiriciliyin eksponensial asılılıqla dəyişməsi sıçrayış mexanizminin varlığının başlıca eksperimental sübutudur. Struktur nizamsızlığı, aşqar atomlar, düyün boşluqları və dislokasiyalar kristal quruluşun periodikliyi pozur və nəticədə kristalın qadağa zonasında lokallaşmış hallar yaradır. Sıçrayışın başlanğıc və son mərkəzləri yaxın olduqda onların enerjisi hal sıxlığının maksimumuna uyğun olur.

130-322K temperatur bölümündə $\sigma(T)$ asılılığı Mott ifadəsi əsasında analiz olunub [6, 7]:

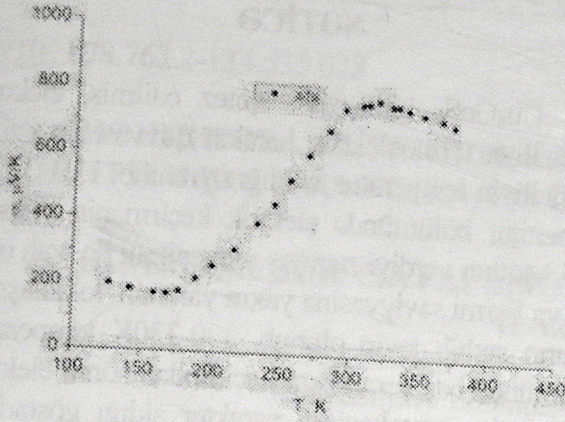
$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

burada, $T_0 = \beta / g(\mu) r^3 k_B$ kimi ifadə olunur, $g(\mu)$ - Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar sıxlığı, r - lokallaşmış halların radiusu, k_B - Boltsman sabiti, β isə sistemdəki ölçü vahidlərdən asılı olan kəmiyyətdir ($\beta=21$ [8]).

(1) asılılığın qrafiki temperaturun müəyyən bölümündə xətti olur (Şəkil 1b).

130-320K temperatur bölümündə Cu_8GeS_6 birləşməsində elektrik keçirmənin temperatur asılılığı (1) formuluna uyğun dəyişməsi 1-ci Şəkildən aydın görünür. $\ln \sigma (T^{14})$ koordinatlarında qurulmuş asılılıqdan (Şəkil 1b) T_0 parametri təyin olunub. Təcrübi bilgiler əsasında Cu_8GeS_6 birləşməsi üçün Fermi səviyyəsinə yaxın yaranan lokallaşmış halların sıxlığı $g(\mu)=6,182 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ sm}^{-3}$ təyin olunub. Alınan bilgiler Fermi səviyyəsinə yaxın lokallaşmış halların yarandığını deməyə əsas verir. 320-330K temperatur bölümündə baş verən faza keçidindən sonra $\sigma(T)$ asılılığı yarımkəçirici xarakter alır (Şəkil 1a).

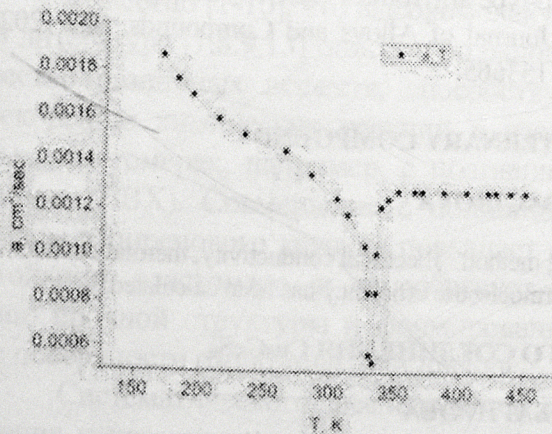
2-ci Şəkildə Zeebek əmsalının temperatur asılılığı verilib. Göründüyü kimi 130-190K temperatur bölümündə $\alpha(T)$ asılılığı cüzi azalır, 190-300K temperaturadək sürətlə artır, $T>300\text{K}$ temperaturlarda yenidən zəifləməyə başlayır.



Şəkil 2

Cu₈GeS₆ birləşmənin termoelektrik hərəkət qüvvəsi.

Yarımkəçirici maddələrdə önəmli parametrlərdən biri istilik keçiriciliyidir. Bu parametrlin köməyi ilə maddədə istiliyin daşınma mexanizmlərini araşdırmaq mümkündür. Mürəkkəb quruluşlu maddələrdə elementar özəkdə çox sayda atom yerləşməsi səbəbindən fonon sistemində amorflaşma gedir və istilik keçiriciliyi aşağı olur. Slackın “fonon şüşə-elektron kristal” modelində istilik keçirmənin kristal quruluşundan və əlaqə qüvvələrindən asılı olduğu göstərilib [9]. Elementar özək böyük və atomların orta kütləsi yüksək olarsa istilik keçirmənin aşağı olacağı gözlənilir. Bu səbəbdən Cu₈GeS₆ birləşmənin istilik keçiriciliyi stasionar üsulla təyin olunduqda xəta böyük olur. Temperatur qradientinin gec stabiləşməsi səbəbindən istilik itkiləri çox olur və alınan nəticə reallığı əks etdirmir. Ona görə də işıq impulsu üsulu ilə temperatur keçiriciliyi (və ya temperaturun diffuziyası) təyin olunur və istilik keçiriciliyi bu əmsala görə hesablanıb.



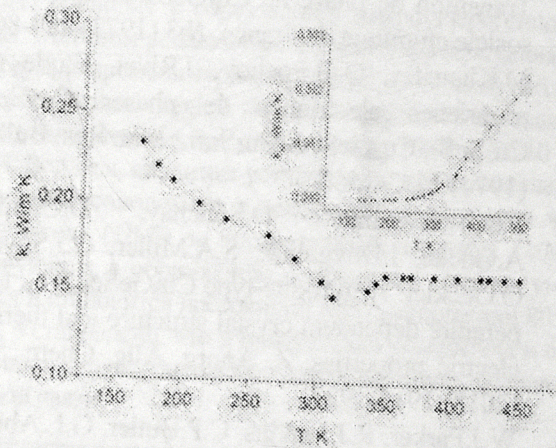
Şəkil 3

Cu₈GeS₆ birləşmənin temperatur keçirməsi.

4-cü Şəkildə Cu₈GeS₆ birləşmənin temperatur keçiriciliyi verilib. Şəkildən göründüyü kimi 320-360K bölümündə faza keçidi baş verir və α(T) asılılığı kəskin azalır və minimumdan keçir. T>360K temperaturlarda α(T) asılılığı dəyişməz qalır. α(T) asılılığı əsasında istilik keçiriciliyi hesablanıb və nəticələr 4-cü Şəkildə verilib. 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} -yük daşıyıcıların istilik keçiriciliyinə verdiyi pay, k_B - Boltsman sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), σ - elektrik keçiriciliyi, $e=1,6 \times 10^{-19}$ J -yük daşıyıcının enerjisidir. Hesablamalar göstərir ki, yük daşıyıcıların payına düşən istilik keçiriciliyi nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir. k_{el} üçün alınan nəticələr şəklində verilib.



Şəkil 4

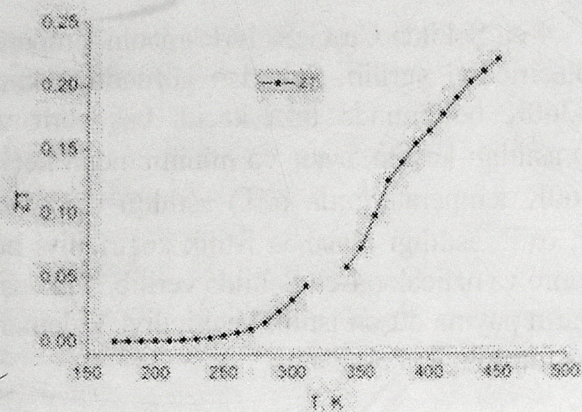
Cu₈GeS₆ birləşmənin istilik keçirməsi.

Maddənin termoelektrik effektivliyi (səmərəliliyi) aşağıdakı düsturla hesablanıb:

$$ZT = \sigma \alpha^2 T / k, \quad (2)$$

burada S - Zeebek əmsalı, σ - elektrik keçirmə, k - istilik keçirmə, ZT - termoelektrik faydalılıq əmsalıdır.

Termoelektrik effektivliyin temperatur asılılığı 5-ci Şəkildə verilib. Göründüyü kimi 400K temperaturda onun qiyməti 0,2 kimi yüksəlir.



Şəkil 5

Cu₈GeS₆ birləşmənin termoelektrik effektivliyi.

NƏTİCƏ

Cu₈GeS₆ birləşməsi sintez edilmiş, elektrik keçiriciliyi, termoelektrik hərəkət qüvvəsi və istilik keçiriciliyin temperatur asılılığı öyrənilib. 130-322K temperatur bölümündə elektrik keçirmənin yüksəlməsi Mottun verdiyi sıçrayış mexanizmi ilə izah olunub və Fermi səviyyəsinə yaxın yaranan lokallaşmış halların sıxlığı təyin olunub. 320-330K temperatur bölümündə baş verən faza keçidindən sonra elektrik keçirmənin yarımkəçirici xarakter aldığı göstərilib. 400K temperaturda termoelektrik effektivlik 0,2 olub.

1. O.Gorochov. The compounds Ag₂M^{IV}X₆ (M-Si, Ge, Sn and X-S, Se,Te), Bulletin de la societe chimique de France, №6 (1968) 2263-2275.
2. M.Khanafer, J.River, J.Tfahut. Etude du systeme Cu₂S-GeS₂. Surstructure du compoase Cu₂GeS₃. Transition de phase de Cu₈GeS₆. Bulletin de la societe chimique de France, №3 (1973) 859-862.
3. M.Khanafer, O.Gorochov, J.Rivet. Etude des proprietes electriques de phases Cu₂GeS₃, Cu₂SnS₃, Cu₈GeS₆ et Cu₄SnS₄, Mat. Res. Bull., 9 (1974) 1543-1552.
4. S.Schwarz Müller, D.Souchay, D.Günther, A.Gocke, I.Dovgaliuk, S.A.Miller, G.J.Snyder, O.Oeckler. Argyrodite-type Cu₈GeS_{6-x}Te_x: temperature dependent crystal structure and thermoelectric properties, Z. Anorg. Allg. Chem., 644 (2018) 1915-1922.
5. 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.
6. N.F.Mott. Conduction in non-crystalline materials, Philosophical Magazine, 19:160 (1969) 835-852
7. M.P.Fateev. Theory of Hopping Transfer in Disordered Systems, Phys. Solid State, 52 (2010) 1123-1130.
8. S.S.Ragimov, A.A.Saddanova, A.I.Alieva, R.I.Selim-zade. Hopping Conduction in AgSbSe₂ and (AgSbSe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1}, Inorg. Mater., 56 (2020) 779.
9. G.A.Slack, D.W.Oliver, F.H.Horn. Thermal Conductivity of Boron and Some Boron Compounds, Phys. Rev. B, 4 (1971) 1714-1720.
10. M.Ishii, M.Onoda, Xue-an Chen, H.Wada, K.Shibata. Vibrational spectra and phase transitions of Cu₈MX₆ (M=Si, Ge; X=S, Se) and Cu₄GeS₄, Solid State Ionics, 136-137 (2000) 403-407.
11. Yijing Fan, Guoyu Wang, Rui Wang, Bin Zhang and et all. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu₈GeS₆ through Cu vacancy, Journal of Alloys and Compounds, 822 (2020) 153665.

TRANSPORT PROPERTIES OF Cu₈GeS₆ TERNARY COMPOUND

A.S.QAHRAMANOVA, H.I.BAGIROVA

The Cu₈GeS₆ ternary compound has been prepared by the melting method. Electrical conductivity, thermal conductivity and thermo power have been investigated in the range of 80-400K and thermoelectric efficiency has been calculated.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu₈GeS₆

A.C.KAXPAMANOVA, X.I.BAGIROVA

Синтезировано тройное соединение Cu₈GeS₆ методом плавления. Исследованы температурные зависимости электропроводности, теплопроводности и термоэдс в интервале температур 80-400K, рассчитана термоэлектрическая эффективность соединения.