

UOT 538.93

**(AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175} BƏRK MƏHLULUNUN
TERMOELEKTRİK EFFEKTİVLİYİ****SƏDDİNOVA A.A.***Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu
Bakı, Az-1143, H.Cavid pr., 131
saddinova.aynur@mail.ru*

AgSbSe₂ birləşməsinin və (AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175} bərk məhlul nümunəsinin termoelektrik xassələri 300-550K temperatur intervalında tədqiq olunmuş və hər bir nümunə üçün termoelektrik effektivliyi hesablanmışdır. PbTe ilə aşqarlanma zamanı termoelektrik effektivliyinin qiymətinin artdığı müşahidə olunmuşdur.

Açar sözlər: termoelektrik material, termoelektrik effektivliyi, istilikkeçirmə, termoe.h.q.

Giriş. Son illərdə aktual məsələlərdən biri alternativ və bərpa olunmayan enerji mənbələrinin işlənilməsi və hazırlanmasıdır. Bu nöqteyi-nəzərdən, termoelektrik materiallar istiliyin birbaşa elektrik enerjisinə və əksinə çevrilməsini yerinə yetirən alternativ enerji mənbələri üçün mühüm rol oynayırlar. Termoelektrik materiallar həmçinin, daşına bilən kiçikölçülü soyuducu sistemlərin yaradılmasının əsasını təşkil edirlər [1, 2]. Bu sahədə əsas məsələ yüksək termoelektrik effektivliyinə malik olan yeni termoelektrik materialların alınması və onların tədqiq edilməsidir. Termoelektrik materialların effektivliyi

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k}$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada, S -termoelektrik hərəkət qüvvəsi, σ - xüsusi elektrik keçiriciliyi, k - ümumi istilikkeçirmədir [3,4, 5]. Göründüyü kimi, termoelektrik effektivliyini Z artırmaq üçün böyük güc faktoruna (σ^2) və ya kiçik istilikkeçirməyə (k), ya da hər ikisinə malik materiallar almaq lazımdır.

A^IB^VC^{VI} qrupuna aid olan AgSbSe₂ və ona yaxın olan digər üçqat yarımkeçirici materiallar yuxarıda qeyd olunan xüsusiyyətlərə və üstün termoelektrik xassələrə malik olduqlarından böyük maraq kəsb edirlər. Bu məqsədlə, bu tip materialların elektrikkeçirməsi, termoelektrik hərəkət qüvvəsi və istilikkeçirməsi bir sıra işlərdə ətraflı tədqiq edilmişdir [6, 7]. Son zamanlar bu birləşmələrin termoelektrik xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə Pb, Te, S, Bi, Sn və s. aşqarlarla intensiv tədqiqat işləri aparılır [8, 9].

Termoelektrik effektivliyi qəfəs istilikkeçirməsinin fononların nano və mezostrukturlardan səpilməsi, qəfəs qüvvələrinin anharmonikliyi hesabına azalması nəticəsində yaxşılaşdırıla bilər [5, 10, 11]. Qəfəs istilikkeçirməsinin qiymətinin azaldılmasına, həmçinin bərk məhlulların alınması, aşqarların əlavə edilməsi vasitəsilə nail olmaq olar. Bu nöqteyi-nəzərdən, termoelektrik materiallarda termoe.h.q-nin, elektrikkeçirmə və istilikkeçirmənin tədqiqi olduqca vacib məsələlərdən biridir.

Məlum olduğu kimi, AgSbSe₂ və PbTe orta temperatur intervalında (400-800K) istifadə etmək üçün yaxşı termoelektrik materiallar hesab olunurlar [12, 13]. Eyni zamanda, AgSbSe₂ birləşməsinin PbTe kimi kubik quruluşda kristallaşması bir sıra bərk məhlulların alınmasına imkan yaradır.

AgSbSe₂ birləşməsinin termoelektrik xassələrinə PbTe əlavəsinin təsirini öyrənmək məqsədilə, (AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175} bərk məhlul nümunəsinin sintez olunmuş və 300-550K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir.

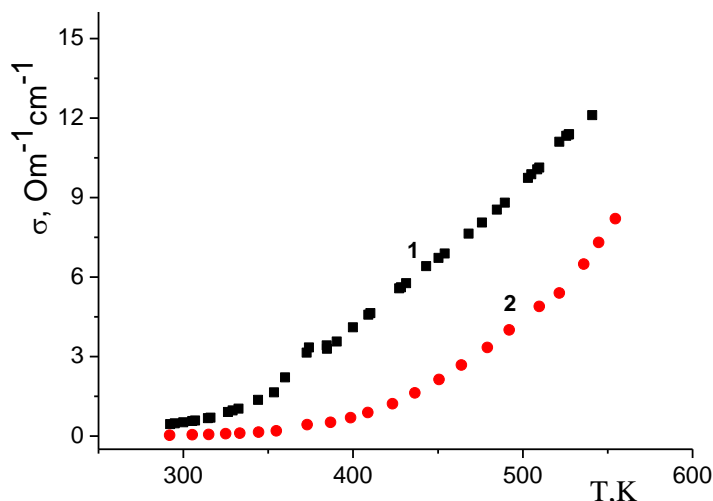
Təcrübi nəticələr və onların analizi. Tədqiq olunan nümunələrin sintezi təmizliyi 99,99 % olan və stexiometrik nisbətdə götürülmüş ilkin komponentlərin (Ag, Sb, Se, Te, Pb) birbaşa əridilməsi metodulə aparılmışdır. İçərisində maddələrin olduğu ampula 1K/dəq sürətlə ərimə temperaturundan (970K) yuxarı temperatura kimi yavaş-yavaş qızdırılır və sonra 1000K temperaturda təxminən 10 saat tablanır. Tablanmadan sonra ampula eyni sürətlə otaq temperaturuna qədər yavaş-yavaş soyudulur.

Alınmış nümunələrin difraktoqramları XRD BRUCKER_D8 ADVANCE qurğusunda $\text{CuK}\alpha$ şüalanmasından istifadə etməklə $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ bucaq intervalında sabit çəkiliş rejimində (cərəyan 40mA, boruda gərginlik 40kV) alınmışdır. Hesablamalar EVA və TOPAS proqramları əsasında aparılmışdır. Tədqiqatlar nəticəsində alınmış nümunələrin monofazlı olduğu və əlavə fazaların müşahidə olunmadığı məlum olmuşdur. Nümunələrfəza qrupu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ olan NaCl tip səthə mərkəzləşmiş kubik quruluşa malikdirlər və ədəbiyyatla [6, 14] yaxşı uzlaşırlar. Aparılmış rentgen quruluş analizi AgSbSe_2 birləşməsinin qəfəs sabitinin $a=5,763 \text{ \AA}$, $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsinin qəfəs sabitinin isə $a=5,861 \text{ \AA}$ qiymətə malik olduğunu göstərmişdir.

Məlum olduğu kimi, Pb və Te elementlərinin ion radiusları Sb elementinin ion radiusundan böyükdür. Buna görə də, AgSbSe_2 birləşməsinə PbTe əlavə etdikdə elementar özək sistematik olaraq genişlənməyə məruz qalır və nəticədə qəfəs sabitlərinin artmasına səbəb olur [7].

AgSbSe_2 birləşməsinin və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsinin elektrik xassələri 300-550K temperatur intervalında, sabit cərəyanda, dördzondlu potensiometrlik metodla tədqiq edilmişdir.

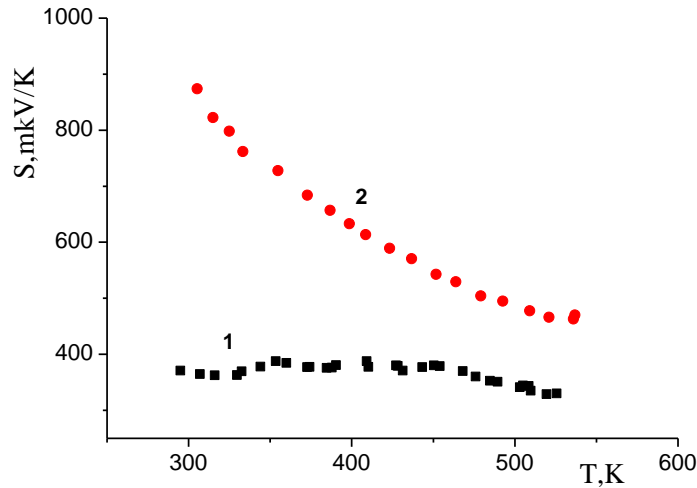
Şəkil 1-də AgSbSe_2 birləşməsinə və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsində 300-550K temperatur intervalında xüsusi elektrik keçirmənin temperatur asılılıqları göstərilmişdir.



Şək. 1. AgSbSe_2 -də (1) və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsində (2) elektrik keçirmənin temperatur asılılıqları.

Şəkildən görüldüyü kimi, AgSbSe_2 birləşməsinin və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsinin elektrik keçirməsi temperaturdan asılı olaraq artır. Eyni zamanda, $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsində elektrik keçirmənin qiyməti AgSbSe_2 üçün alınmış qiymətlə müqayisədə azalır. Elektrik keçirmə üçün maksimum qiymət AgSbSe_2 birləşməsinə 540K temperaturda ($\sigma=12,1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsində isə 550K temperaturda ($\sigma=8,2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) alınmışdır.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, termoelektrik effektivliyini təyin etmək üçün lazım olan digər əsas kəmiyyətlərdən biri də termoelektrik hərəkət qüvvəsidir. Bu məqsədlə, AgSbSe_2 birləşməsinin və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsinin termoe.h.q 300-550K temperatur intervalında tədqiq olunmuş və $S(T)$ asılılıqları şəkil 2-də müqayisəli şəkildə göstərilmişdir.



Şək. 2. AgSbSe_2 -də (1) və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsində (2) termoe.h.q-nin temperatur asılılıqları.

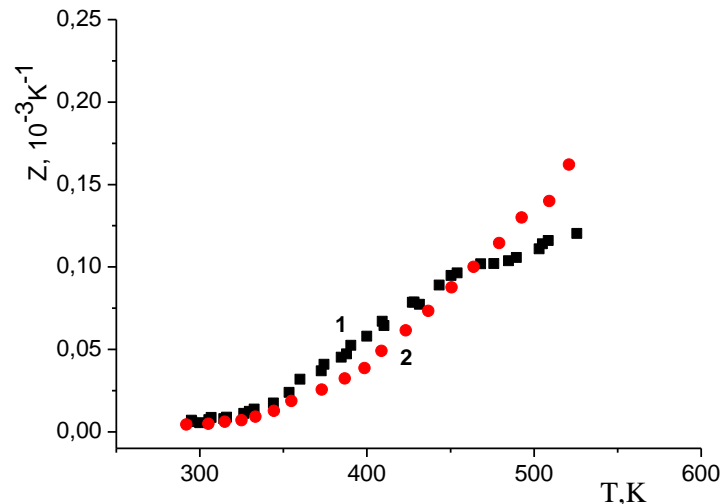
Şəkildən görüldüyü kimi, AgSbSe_2 birləşməsinin və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsinin termoe.h.q temperatur artdıqca yavaş-yavaş azalır. Termoe.h.q üçün maksimum qiymət hər iki birləşmədə otaq temperaturunda müşahidə edilmiş və AgSbSe_2 üçün $S=364$ mkV/K, $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsi üçün isə $S=840$ mkV/K alınmışdır.

Göründüyü kimi, AgSbSe_2 birləşməsinə PbTe əlavə edildikdə $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ bərk məhlul nümunəsində elektrikkeçirmənin qiyməti təmiz nümunə ilə müqayisədə azalır, termoe.h.q-nin qiyməti isə artır.

Məlum olduğu kimi, istilikkeçirmənin tədqiqi termoelektrikliyin əsas məsələlərindən biridir. AgSbSe_2 birləşməsinin istilikkeçirməsi bir sıra işlərdə [7, 8, 15, 16] tədqiq edilmişdir. Sadalanan işlərdə qeyd olunur ki, bu birləşmənin istilikkeçirməsi çox kiçik qiymətə malikdir. AgSbSe_2 birləşməsinin istilikkeçirməsinin qiymətinin kiçik olmasına nizamsızlıq, nöqtəvi defektlər və quruluş tərkibləri kimi bir sıra amillər səbəb ola bilər. Məlumdur ki, AgSbSe_2 birləşməsi Ag və Sb ionlarının nizamsız paylandığı NaCl tipli kubik quruluşa malikdir [14]. Kimyəvi cəhətdən müxtəlif olan bu atomlar eyni kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşirlər, lakin valent elektronların konfigurasiyalarına görə fərqlənirlər. Bu kristal qəfəsin təhrif olunmasına səbəb olur və nəticədə, kristal qəfəsdəki Ag/Sb nizamsızlığı istilikkeçirmənin qiymətinin çox kiçik olmasına gətirib çıxarır.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alsaq, PbTe ilə aşqarlanma zamanı AgSbSe_2 birləşməsində istilikkeçirmənin qiymətinin azalmasını gözləmək olar. Doğrudan da, [16] işində AgSbSe_2 birləşməsindən bərk məhlullara keçid zamanı istilikkeçirmənin qiymətinin azaldığı müşahidə edilmişdir.

Termoe.h.q-nin, elektrikkeçirmənin və istilikkeçirmənin təcrübədən alınmış qiymətlərinə əsasən, AgSbSe_2 və $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ üçün müxtəlif temperaturalarda termoelektrik effektivliyi hesablanmış və termoelektrik effektivliyinin temperatur asılılıqları şəkil 3-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, hər iki birləşmə üçün Z temperaturdan asılı olaraq artır.



Şək.3. AgSbSe₂-də (1) və (AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175}bərk məhlul nümunəsində (2) termoelektrik effektivliyinin temperatur asılılıqları.

AgSbSe₂ birləşməsi üçün termoelektrik effektivliyinin maksimum qiyməti 500K temperaturda ($Z=0,12 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$), (AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175} bərk məhlul nümunəsi üçün isə 520K temperaturda ($Z=0,16 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$) alınmışdır. Nəticələrdən də görüldüyü kimi, AgSbSe₂ birləşməsi PbTe ilə aşqarlandığı zaman tərkibdə PbTe artdıqca Z-in qiyməti artır. Termoelektrik xassələrin yaxşılaşmasına PbTe ilə aşqarlanma nəticəsində konsentrasiyanın artması səbəb olur.

NƏTİCƏ:

AgSbSe₂ birləşməsində və (AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175} bərk məhlul nümunəsində termoelektrik effektivliyi temperaturdan asılı olaraq artır. (AgSbSe₂)_{0,825}(PbTe)_{0,175} bərk məhlul nümunəsində termoelektrik effektivliyinin maksimum qiyməti T=520K temperaturda alınır və bu qiymət AgSbSe₂ birləşməsi üçün T=500K temperaturda alınmış maksimum qiymətlə müqayisədə 1,3 dəfə böyükdür.

1. Rowe D.M. Thermoelectric Handbook: Macro to Nano, Taylor and Francis Group, 2006
2. Bell L.E. Cooling, heating, generating, power and recovering waste heat with thermoelectric systems// Science-2008, 321, p. 1457-1461
3. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // Nat. Mater.- 2008, 7, 105
4. Дмитриев А. В., Завягин И. П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН- 2010, т.180, №8, с. 821-837
5. Ragimov S.S., Babayeva A.E., Aliyeva A.I. On the thermal conductivity of AgSbTe₂ and Ag_{0,82}Sb_{1,18}Te_{2,18} // Low Temp. Phys.-2018, 44, 11, p. 1195-1197
6. Wojciechowski K., Tobola J., Schmidt M., Zybala R. Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe₂ and AgSbTe₂ // Journal of Physics and Chemistry of Solids.- 2008, 69, p.2748-2755
7. Guin S.N., Chatterjee A., Sing N.D., Datta R. and Biswas K. High thermoelectric performance in tellurium free p-type AgSbSe₂// Energy Environ. Sci.- 2013, 6, p. 2603-2608
8. Li.D, Qin X.Y., Zou T.H., Zhang J. et al. High thermoelectric properties for Sn-doped AgSbSe₂// Journal of Alloys and Compounds- 2015, 635, p. 87-91

9. *Ragimov S.S., Saddinova A.A.* Transport properties of $(\text{AgSbSe}_2)_{0,9}(\text{PbTe})_{0,1}$ // *Fizika-2016*, vol. XXII №4, section: En
10. *Biswas K., He J., Blum I.D., Wu C.I. et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures // *Nature*- 2012, 489, p. 414
11. *Morelli D.T., Jovovic V., Heremans J.P.* Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI₂ semiconductors.// *Phys.Rev.Lett.*- 2008, 101, 035901
12. *Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q., Wu C.I. et al.* All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance // *Energy Environ. Sci.*- 2013, 6, p.3346-3355
13. *Biswas K., He J., Wang G., Lo S.H. et al.* High thermoelectric figure of merit in nanostructured *p*-type PbTe-MTe (M=Ca, Ba)// *Energy Environ. Sci.*- 2011, 4, p. 4675-4684
14. *Дудкин Л.Д., Острица А.Н.* Тройные полупроводниковые соединения A^IB^VC₂V^{VI}// Доклады АН СССР- 1959, 124, №1, с. 94-97
15. *Nielsen M. D., Ozolins V. and Heremans J.P.* Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity// *Energy and Environmental Sci.*- 2013, 6, p. 570-578
16. *Рагимов С.С., Саддинова А.А., Алиева А.И.* Механизм электропроводности и теплопроводности в AgSbSe_2 // *Изв.Вуз. Физика-2019*, т.62, №6 (738), с.139-143

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$

САДДИНОВА А.А.

Проведено исследование термоэлектрических свойств AgSbSe_2 и твердого раствора $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ в интервале температур 300-550К и для каждого состава рассчитана термоэлектрическая эффективность. Показано, что введение PbTe в AgSbSe_2 приводит к увеличению значения термоэлектрической эффективности.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, теплопроводность, термоэдс, термоэлектрическая эффективность.

THERMOELECTRIC EFFICIENCY IN SOLID SOLUTION $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$

SADDINOVA A.A.

The thermoelectric properties of AgSbSe_2 and solid solution $(\text{AgSbSe}_2)_{0,825}(\text{PbTe})_{0,175}$ were investigated at temperature range of 300-550K and the thermoelectric efficiency was calculated for each sample. It was shown that the introduction of PbTe into AgSbSe_2 leads to increase the value of thermoelectric figure of merit.

Keywords: thermoelectric material, thermal conductivity, thermal power, thermoelectric figure of merit.