

Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$

© Р.Н. Рагимов¹, А.С. Кахраманова¹, Д.Г. Араслы¹, А.А. Халилова¹, И.Х. Мамедов², А.Р. Халилзаде³

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ1143 Баку, Азербайджан

² Национальная академия авиации Азербайджана, AZ1045 Баку, Бина, Азербайджан

³ University of Waterloo, 200 University Ave W, Waterloo, ON N2L 3G1, Canada

E-mail: rashad@physics.science.az

Поступила в Редакцию 18 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 18 января 2022 г.

Принята к публикации 10 июня 2022 г.

Твердые растворы $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ с различным содержанием марганца ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) были изготовлены сплавлением и дальнейшим прессованием порошков под давлением 0.6 ГПа. Методом рентгеновской дифракции показано, что введение атомов марганца приводит к сжимаемости решетки Ag_8GeTe_6 . Все образцы p -типа имели высокое сопротивление ниже перехода при температурах 180–220 К. Увеличение электропроводности в диапазоне 220–300 К было проанализировано по соотношению Мотта, при температурах $T > 320$ К во всех составах наблюдается полупроводниковый характер. Наибольшее значение термоэлектрической эффективности $ZT = 0.7$ при температуре 550 К получено для твердого раствора состава $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x = 0.05$).

Ключевые слова: твердые растворы $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$, термоэлектрическая эффективность, аморфизация, низкая теплопроводность.

DOI: 10.21883/FTP.2022.09.53406.9760

1. Введение

Одна из актуальных проблем — преобразование потерь энергии в электрическую с помощью термоэлектрических преобразователей. Для создания термоэлектрических генераторов требуются материалы с большим коэффициентом Зеебека (S), высокой электропроводностью (σ) для обеспечения высокого силового фактора ($\alpha^2\sigma$) и низкой теплопроводностью (k) для уменьшения теплового потока в точках перехода [1]. Проводимость и коэффициент Зеебека являются основными параметрами в термоэлектрических материалах, а теплопроводность считается ключом преобразователей. Поэтому в настоящее время поиск материалов с низкой теплопроводностью актуален. Исследования показывают, что хорошие термоэлектрические материалы обычно представляют собой сильнолегированные полупроводники с концентрацией носителей от 10^{19} до 10^{21} см³ [2]. В полупроводниках теплопроводность обычно высока, потому что длина свободного пробега фононов больше постоянной решетки. Нарушение периодичности или возникающие дефекты рассеивают фононы, уменьшая их свободный поток, и, как следствие, снижается теплопроводность. Исследования показали, что ионные кристаллы как смешанные проводники также являются термоэлектрическими материалами из-за очень низкой теплопроводности решетки [3,4]. Тройное ионное соединение Ag_8GeTe_6 из-за сложной кристаллической структуры и большой элементарной ячейки обладает многими необычными свойствами: низкой теплопроводностью и малой вели-

чиной запрещенной зоны [5–8]. Это соединение проявляет суперионную проводимость и считается превосходным материалом как в качестве преобразователя тепла в электричество, так и для накопления электричества [9–11]. Из-за своей более высокой молярной теплоемкости (30 Дж/моль·К при комнатной температуре) Ag_8GeTe_6 — это нестабильная система и смешанный проводник с низкой теплопроводностью. В работе [11] авторы путем получения нестехиометрического состава этого материала сумели уменьшить теплопроводность и за счет этого повысить термоэлектрическую эффективность. Уменьшение теплопроводности авторы связывают с остеклением или аморфизацией фононной системы в Ag_8GeTe_6 .

Известно, что, изменяя состав твердого раствора, можно управлять его параметрами и температурой происходящих фазовых переходов. Примесные атомы, входящие в состав сплава, 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 еще больше уменьшают свободный пробег фононов, что приводит к низкой теплопроводности. В данной работе путем добавления хорошо растворимого и диффузионного марганца к тройному соединению Ag_8GeTe_6 получены новые сплавы. Выбор марганца связан в основном с получением p -типа проводимости. С другой стороны, Mn как магнитная примесь приведет к большему искажению решетки и, следовательно, к уменьшению теплопроводности. Изучено его

влияние на кинетические параметры твердого раствора $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ и на термоэлектрическую добротность.

2. Эксперимент

Твердые растворы $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ с различным содержанием марганца ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) получены методом сплавления [10]. Синтезированный материал измельчался и просеивался через сито и прессовался в стальной колодке параллелепипедной формы под давлением 0.6 ГПа. Полученные образцы стального цвета размером $15 \times 5 \times 2$ мм гомогенизировали при ~ 800 К в течение 10 ч.

Для аттестации образцов проведены рентгенодифракционный и микроструктурный анализы. Дифракционный анализ образцов проведен на дифрактометре „D2 Phaser“ фирмы Брукер при углах $5 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с $Cu-K\alpha$ -излучением. Микроструктурный и элементный анализ проведен на электронном микроскопе SEM JEOL 6610LV, оборудованном энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией EDX). Исследования электропроводности и термоэдс проведены в области температур 80–700 К компенсационным методом с использованием прижимных вольфрамовых зондов. С помощью светового импульсного нагрева [12] измерены температурные зависимости температуропроводности. При измерении использована фотовспышка мощностью 120 Дж, продолжительность вспышки 10^{-3} с. Между образцом и лампой-вспышкой помещали кварцевый световод.

3. Результаты и обсуждение

Анализ дифрактограмм твердого раствора $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) показал, что полученные растворы имеют структуры, идентичные соединению Ag_8GeTe_6 (рис. 1), однако при содержании 10 и 20% марганца рефлексы незначительно смещаются в сторону малых углов, т.е. введение атомов марганца приводит к сжимаемости решетки [13]. Все рефлексы образца $Ag_8Ge_{0.8}Mn_{0.2}Te_6$ идентичны тройному соединению Ag_8GeTe_6 , кроме рефлекса

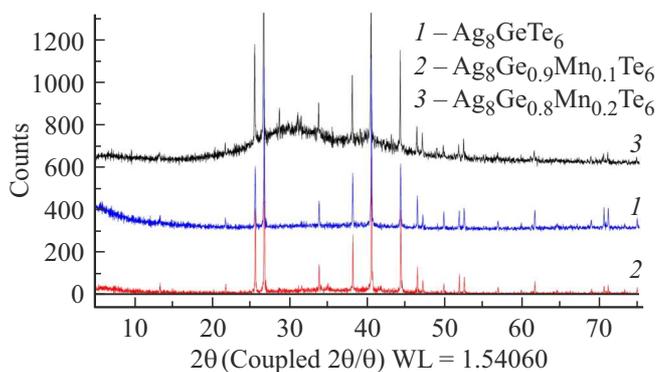


Рис. 1. Рентгенограммы твердого раствора $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$.

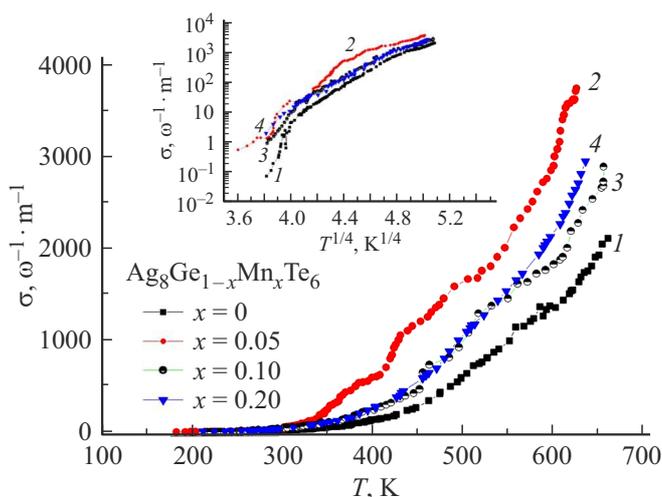


Рис. 2. Электропроводность твердого раствора $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$. На вставке — зависимость $\ln(\sigma(T^{1/4}))$.

при угле 28.8° , который соответствует соединению $MnTe_2$ [14], однако из-за его малого количества он слабый. Элементные анализы, проведенные на SEM микроскопе, соответствуют составу твердого раствора.

С помощью измерений коэффициента Холла и термоэдс в области температур 100–650 К выявлен p -тип проводимости для исследуемых кристаллов.

На рис. 2 представлены температурные зависимости электропроводности сплавов $Ag_8Ge_{1-x}Mn_xTe_6$. Все образцы имеют высокое сопротивление ниже перехода при температурах 180–220 К. Электропроводность в диапазоне 220–300 К увеличивается, а при $T > 320$ К во всех составах наблюдается полупроводниковый ход.

Согласно теории Мотта [15,16], электрическая проводимость в диапазоне 220–300 К происходит по прыжковому механизму из локализованного состояния, расположенного в узкой энергетической зоне, близкой к уровню Ферми. 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 220–300 К с использованием соотношения Мотта [15–17]

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

где $T_0 = \beta/g(\mu)r^3k_B$, $g(\mu)$ — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, r — радиус локализованных состояний, k_B — постоянная Больцмана, а β зависит от размерности системы ($\beta = 21$ [18]). Обнаружено, что данные дают линейные графики Мотта в определенном диапазоне температур. Структурный беспорядок, примеси внедрения, вакансии и дислокации искажают периодичность кристаллической структуры,

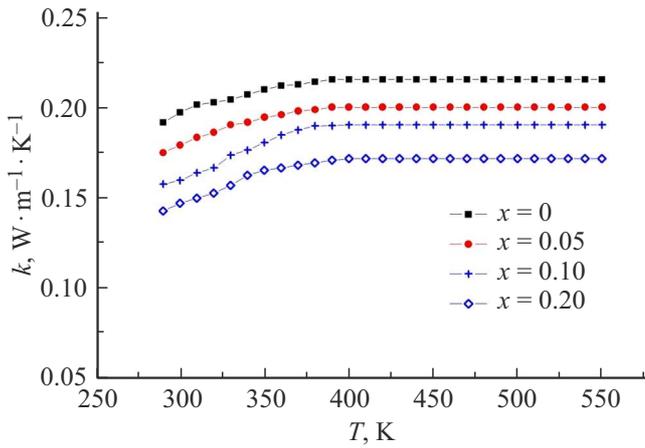


Рис. 3. Теплопроводность твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

создавая локализованные состояния с энергией, попадающей в запрещенную зону идеального кристалла.

На вставке к рис. 2 показана зависимость $\ln \sigma(T^{1/4})$. Как видно, в интервале температур 220–300 К 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 локализованных состояний вблизи уровня Ферми для $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$: $g(\mu) = 1.378 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x=0$); $1.684 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x=0.05$); $6.381 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x=0.10$) и $3.274 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x=0.20$). Полученные данные дают возможность предположить, что в этом интервале температур перенос заряда обусловлен перескоками носителей заряда между локализованными состояниями в узкой энергетической зоне вблизи уровня Ферми.

Теплопроводность образцов вычислена на основе данных теплопроводности при температурах 300–550 К по формуле $k = \alpha \rho C_p$, где ρ — плотность вещества, C_p — теплоемкость образца (рис. 3).

Вклад носителей в теплопроводность, рассчитанный по формуле Видемана–Франца [19], увеличивается с 10^{-3} до $6 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, и его значение ближе к добавочной теплопроводности.

В твердых растворах $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ из-за большого количества атомов в элементарной ячейке (60 атомов) при более высоких температурах в фоновом спектре количество оптических фононов больше. Известно, что 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. Следует отметить, что в модели „фонон стекло–электрон кристалл“ теплопроводность зависит от кристаллической

структуры и силы связей [20]. Если элементарная ячейка большая, а средняя масса атомов высокая, то ожидается низкая теплопроводность. Рассчитывая длину свободного пробега фононов l по формуле

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

C_p — по закону Дюлонга–Пти:

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

где n — количество атомов, R — постоянная Ридберга $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, учитывая теплопроводность при комнатной температуре $k = 0.15\text{--}0.2 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и скорость распространения звука в кристалле $1750 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [10], то по формуле (2) $l = 4.7\text{--}5.2 \text{ \AA}$. Как видно, длина свободного пробега фононов в 2–3 раза меньше постоянной решетки (11.58 \AA [11]). В веществе, если свободный пробег фононов в пределе постоянной решетки или меньше, тепло передается в основном за счет обмена энергией между соседними атомами. Поэтому температурная зависимость теплопроводности в

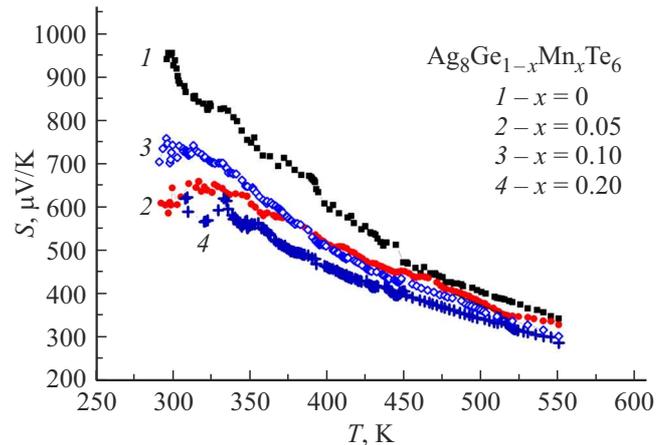


Рис. 4. Коэффициент Зеебека твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

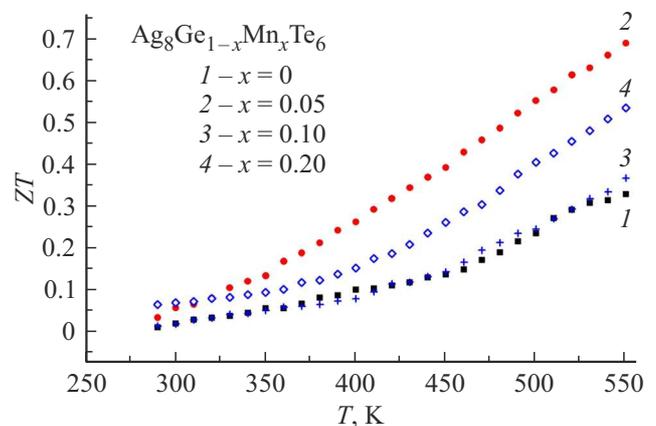


Рис. 5. Термоэлектрическая эффективность твердого раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$.

таких кристаллах такая же, как и в аморфных веществах при более высоких температурах.

Температурные зависимости термоэдс кристаллов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ представлены на рис. 4. Наблюдаемое уменьшение термоэдс от 900 до 300 мкВ/К при повышении температуры характерно для полупроводников p -типа.

Используя экспериментально полученные значения электропроводности, термоэдс и теплопроводности, рассчитан коэффициент термоэлектрической эффективности (ZT) для твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ и представлен на рис. 5. Как видно из рисунка, термоэлектрическая эффективность для раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_6$ самая высокая и достигает значения 0.7 при температуре 550 К. Это значение на 60% больше по сравнению с нестехиометрическим составом $\text{Ag}_{8-x}\text{GeTe}_6$ ($x = 0, 0, 01$), где $ZT = 0.4$ при 550 К [11].

4. Заключение

В исследуемых твердых растворах $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ с проводимостью p -типа путем рентгеноструктурных исследований установлена идентичность структур твердых растворов $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) и соединения Ag_8GeTe_6 . 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. Для раствора $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x = 0.05$) при температуре 550 К получена высокая термоэлектрическая эффективность $ZT = 0.7$.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.M. Rowe (ed.). *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, N.Y., 1995).
- [2] G. Jeffrey Snyder. *Nature Mater.*, **7** (2), 105 (2008).
- [3] M.S. Whittingham. *MRS Bulletin*, **14**, 31 (1989).
- [4] F. Boucher, M. Evain, R. Brec. *J. Solid State Chem.*, **107**, 332 (1993).
- [5] R. Bendorius, A. Irzikevicius, A. Kindurys, E.V. Tsvetkova. *Phys. Status Solidi A*, **28**, K125 (1975).
- [6] N. Rysanek, P. Laruelle, A. Katty. *Acta Crystallogr.*, **B32**, 692 (1976).
- [7] S. Geller. *Zeitschrift. Kristallogr.*, **149**, 31 (1979).
- [8] H. Kawaji, T. Atake. *Solid State Ionics*, **70/71**, 518 (1994).
- [9] M. Fujikane, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka. *J. Alloys Compd.*, **396** (1), 280 (2005).
- [10] A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. *Phys. Status Solidi RRL*, **2**, 65 (2008).
- [11] T.J. Zhu, S.N. Zhang, S.H. Yang, X.B. Zhao. *Phys. Status Solidi RRL*, **4**, 317 (2010).
- [12] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott. *J. Appl. Phys.*, **32** (9), 1679 (1961).
- [13] Aynur Gahramanova, Vagif Qasymov, Almaz Khalilova, Rashad Rahinov. *Proc. 7th Rostocker Int. Conf.: „Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics“* (Rostock, Germany 2018) p. 73.
- [14] Y. Xu, W. Li, C. Wang, Z. Chen, Y. Wu, X. Zhang, J. Li, S. Lin, Y. Chen, Y. Pei. *J. Materiomics*, **4**, 215 (2018).
- [15] N.F. Mott. *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 1 (1968).
- [16] N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **19**, 835 (1969).
- [17] М.П. Фатеев. *ФТТ*, **52** (6), 1053 (2010).
- [18] С.С. Рагимов, А.А. Саддинова, А.И. Алиева, Р.И. Селимзаде. *Неорг. матер.*, **56** (8), 823 (2020).
- [19] И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках* (Л., Наука, 1977).
- [20] G.A. Slack, D.W. Oliver, F.H. Horn. *Phys. Rev. B*, **4**, 1714 (1971).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric Properties of $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ Solid Solutions

R.N. Rahimov¹, A.S. Qahramanova¹, D.H. Arasly¹, A.A. Khalilova¹, I.Kh. Mammadov², A.R. Khalilzade³

¹ Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences, AZ1143 Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan National Academy of Aviation, AZ1045 Baku, Bina, Azerbaijan

³ University of Waterloo, N2L 3G1 Waterloo, Canada

Abstract $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ solid solutions with different manganese content ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) were prepared by alloying and further pressing the powders under a pressure of 0.6 GPa. X-ray diffraction studies have shown that the introduction of manganese atoms leads to the compressibility of the $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ lattice. All p -type samples had high resistance below the transition at temperatures of 180–220 K. An increase in electrical conductivity in the range of 220–300 K was analyzed using the Mott ratio; at temperatures $T > 320$ K, semiconductor behavior is observed in all compositions. The highest thermoelectric figure of merit $ZT = 0.7$ at 550 K was obtained for a solid solution of the composition $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_6$ ($x = 0.05$).