

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ MƏHLULLARIN ALINMASI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

R.N. RƏHİMOV, A.S. QƏHRƏMANOVA, A.Ə. XƏLİLOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası,

Fizika İnstitutu

rashad@physics.science.az

UOT:536.6

GİRİŞ

Ag₈GeTe₆ üçlü birləşməsi polimorf çevrilmələri və elementar özəkdə atomların sayının çoxluğu səbəbindən bir sıra qeyri-adi xassələrə malikdir. Bu birləşmə aşağı istilik keçiriciliyinə, kiçik enerji zolağına, T_≥500K temperaturlarda ion keçiriciliyinə və həmçinin yüksək temperaturlarda perspektivli termoelektrik material kimi xarakterizə olunur [1]. Bu birləşmə parametrləri Z=4 və a=11.58±0.02 olan F43m faza qrupuna aiddir [2]. Tellur atomları MgCu₃ tipli kubik fazada həm Mg həm də Cu atomlarının yerini tutaraq paylanır. Belə kipləşmə nəticəsində hər bir elementar özəyə 136 tetraedr düşür və onlardan dördü Ge atomları ilə zəbt olunub.

Ag₈GeTe₆ birləşməsində yaranan qeyri adi xüsusiyyətlər gümüş ionların yüksək temperaturlarda miqrasiyası ilə bağlıdır. Kristal quruluşunda yaranan çevrilmələr ya kubik (F43m), ya da psevdokubik (R3) simmetriyalar ilə izah olunur. Otaq temperaturunadək baş verən birinci dəyişiklik 240 ilə 250K arasında, ikincisi isə 210-220K arasında baş verir. Birinci çevrilmə struktur keçidi ilə, ikinci isə ikinci növ keçidlə bağlı baş verir [2].

Yüksək həllolma və diffuziya etmə qabiliyyətinə malik olan Mn elementini daxil etməklə Ag₈GeTe₆ birləşməsi əsasında bərk məhlul alaraq faza keçidlərin temperaturunu, onun parametrlərini dəyişmək və ya tənzimləmək mümkündür. Bu məqsədlə işdə Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ bərk məhlullar sintez olunmuş, onların rentgen-faza və diferensial termik analizləri aparılmışdır.

EKSPERİMENTİN APARILMASI

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ bərk məhlulları sintez etmək üçün x=0; 0.01; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2 tərkiblərə uyğun Ag, Ge, Te və Mn elementləri kvarts ampulaya doldurulmuş və 0.01 Pa təzyiqlə qədər havası sovrularaq bağlanmışdır. Ampulalar 4-5 saat titrəyişlə 1200K temperaturu sobada saxlandıqdan sonra otaq temperaturunadək soyudulmuşdur. Maddələrin homogenləşməsi üçün ampulalar 500K temperaturda 48 saat saxlanaraq tabı alınmışdır. Nümunələrin ovuntusunda rentgen-faza analizi Broker D2 Phaser cihazında CuK_α- şüalanması ilə 2θ=5÷80 dərəcə bucaq bölümündə aparılıb. 200÷800K temperatur bölümündə "NETZSCH DSC 204F1" (Diferensial darəmə kalorimetri) cihazında diferensial termik analiz aparmaq üçün nümunələr ovuntu halında alüminium yuvacığa doldurulub, nümunənin qızma sürəti 10 K/dəq, arqon qaz

axınının sürəti 20 ml/dəq seçilib, etalon nümunə kimi safpir götürülüb.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0.05; 0.1; 0.2) bərk məhlulların ovuntusundan alınmış rentgen şüaların difraksiya mənzərəsi 1-ci şəkildə verilib. 2-ci şəkildə reflekslərin sürüşməsi göstərilib. Şəkildən görüldüyü kimi Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ bərk məhlullardan alınan reflekslər Ag₈GeTe₆ birləşməsinin reflekslərinə oxşar alınsa da müstəvilər arası d məsafəsi (1-ci cədvəl) tərkib artıqca azalır və reflekslər kiçik bucaqlara tərəf sürüşür, başqa sözlə Mn atomlarının daxil olması ilə qəfəs sıxılır.

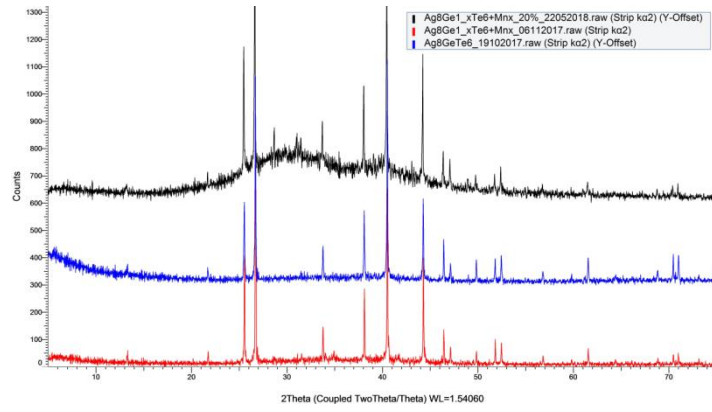
Ag₈Ge_{0.8}Mn_{0.2}Te₆ nümunəsində 28.8 dərəcədə yaranan refleksdən başqa bütün reflekslər Ag₈GeTe₆ birləşməsinin reflekslərinə oxşardır. 28.8 dərəcədə yaranan refleksin kiçik miqdarda yaranmış MnTe birləşməsinə uyğun gəldiyini güman etmək olar [3]. Diferensial termik analizin nəticələri 3-cü şəkildə verilib. Görüldüyü kimi x=0.05 tərkib üçün 185K, 225K, 228K, 246K, 339K, 626K temperaturlarda, x=0.1 tərkibdə 171K, 190K, 223K, 228K, 248K, 627K temperaturlarda, x=0.2 tərkibdə isə 224K, 245K, 276K, 350K, 422K, 628K temperaturlarda endotermik keçidlər və 332K temperaturda ekzotermik keçid baş verir. Hər bir faza keçidində çevrilmənin entalpiyası müəyyən olunub. Qeyd edək ki, Ag₈GeTe₆ birləşməsində kalorimetrik tədqiqatlar aparılaraq 156 K, 169 K, 223 K, 245 K temperatur bölümündə iki endotermik və iki ekzotermik keçidlərin baş verdiyi göstərilib [4]. Hər bir tərkib üçün keçidin temperaturu və keçidə sərf olunan enerjinin qiyməti 2-ci Cədvəldə verilib.

İstilik selinin dəyişmə əyrisindən (şəkil 3) və aşağıda verilmiş ifadədən istifadə olunaraq ayrı-ayrı fazalarda xüsusi istilik tutumu hesablanmış:

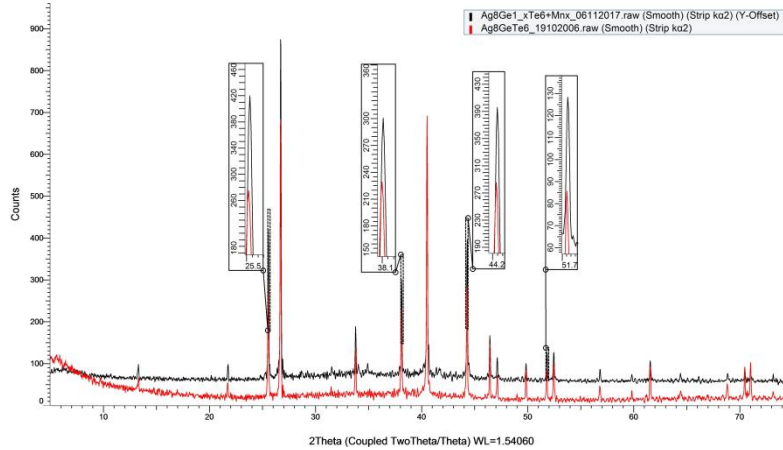
$$C_p = \frac{m_{St}}{m_{Sample}} \cdot \frac{DSC_{Sample} - DSC_{Bas}}{DSC_{St} - DSC_{Bas}} C_{pSt}$$

burada C_p, C_{p,St} - nümunənin və etalonun T temperaturundakı istilik tutumu; m_{St} və m_{Sample} uyğun olaraq etalonun və nümunənin kütləsi; DSC_{St}- standart əyridə DSC signalın T temperaturdakı qiyməti; DSC_{Bas}-baza xətdə DSC signalın T temperaturdakı qiymətidir. Hesablamaların nəticələri 4-cü şəkildə verilib.

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ MƏHLULLARIN ALINMASI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ



Şəkl. 1 Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0; 0.05; 0.1; 0.2) üçün rentgen şüaların difraksiya mənzərəsi.



Şəkl.2 Ag₈GeTe₆ birləşməsinə nisbətən Ag₈Ge_{0.9}Mn_{0.1}Te₆ ərintisində reflekslərin sürüşməsi.

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0, 0.1, 0.2) üçün müstəvilər arası məsafə

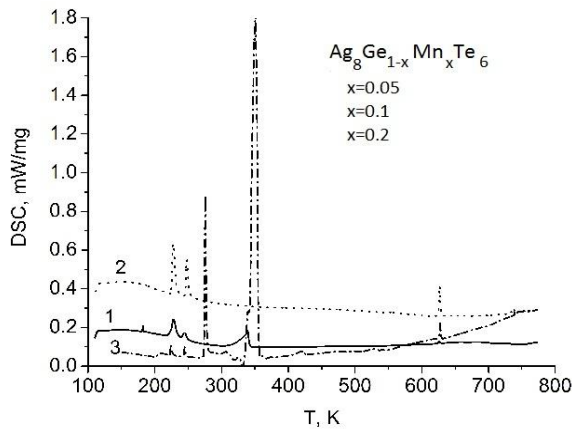
Cədvəl 1

d, x=0	3.48534	3.33707	2.22531	2.04417	1.95455	1.76336	1.50528	1.32629
d, x=0.1	3.48256	3.33463	2.22433	2.04316	1.95169	1.76182	1.50416	1.32579
d, x=0.2	0.00278	0.00244	0.00098	0.00101	0.00286	0.00154	0.00112	0.0005

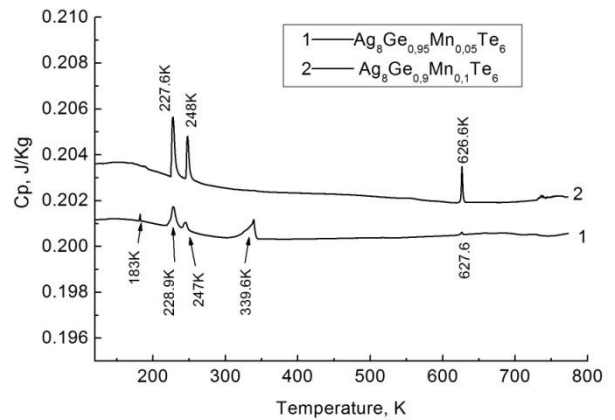
Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ (x=0, 0.1, 0.2) üçün keçidlərə sərf olunan enerji.

Cədvəl 2.

	Ag ₈ Ge _{0.95} Mn _{0.05} Te ₆						Ag ₈ Ge _{0.9} Mn _{0.1} Te ₆					
T, K	184.8	224.8	227.9	245.6	339.2	626.2	171.2	189.9	223.4	227.7	247.9	626.8
J/g	0.1538	1.197	2.018	0.759	6.464	0.2045	0.0495	0.0512	1.144	4.7975	4.2719	2.2075
	Ag ₈ Ge _{0.8} Mn _{0.2} Te ₆											
T, K	224.2	244.8	275.5	331.6	350.6	421.9	627.5					
J/g	0.7905	0.6887	15.86	-2.318	90.8	0.8885	0.908					



Şəkl. 3. Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ərintilərin DSC əyriləri



Şəkl. 4 Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ ərintilərin istilik tutumu

YEKUN.

Ag₈Ge_{1-x}Mn_xTe₆ sistemində Mn atomlarının miqdarı artdıqca rentgen spektrində reflekslər kiçik bucaqlara tərəf sürüşür (müstəvilər arası məsafənin qiymətləri azalır) və

Mn atomları qəfəsin sıxılmasına gətirir. Ag₈Ge_{0.8}Mn_{0.2}Te₆ bərk məhlulun rentgen spektrində əlavə refleksin və DSC əyrisində əlavə endotermik və ekzotermik piklərin yaranması ərintidə əlavə MnTe birləşməsinin yaranması ilə bağlı olduğu güman edilir.

-
- [1] *Masaki Fujikane, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka* Thermoelectric properties of Ag₈GeTe₆. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 396, Issues 1–2, 21 June 2005, pp 280–282
- [2] *S.Geller* The crystal structure of γ Ag₈GeTe₆, a potential mixed electronic-ionic conductor. *Zeitschrift für Kristallographie* 1979, v149, pp31-47 @by Akademische Verlagsgesellschaft 1979.
- [3] *N. Gonzalez Szwacki, E. Przewdziecka, E. Dynowska, P. Bogusławski and J. Kossut.* Structural Properties of MnTe, ZnTe, and ZnMnTe *Acta Physica Polonica A*, 2004 V.106, no 2, pp233-238.
- [4] *H. Kawaji and T. Atake*, “Heat capacity measurement and thermodynamic study of Ag₈GeTe₆” *Sol. State Ionics* 1994, **70/71**, pp518-521.