

## AgSbSe<sub>2</sub> və (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> BƏRK MƏHLULUNUN EFFEKTİV KÜTLƏSİ

A.A. SƏDDİNOVA, R.İ. SƏLİM-ZADƏ

ARETN-nin Fizika İnstitutu, AZ-1143, H.Cavid pr.131

e-mail: saddinova.aynur@mail.ru

AgSbSe<sub>2</sub> və (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunda 80-350K temperatur intervalında elektrikkeçiriciliyinin və termoe.h.q-nin temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. PbTe əlavə edilmiş tərkibdə elektrikkeçiriciliyinin qiymətinin AgSbSe<sub>2</sub> ilə müqayisədə azaldığı və termoe.h.q-nin işarəsinin inversiyası ( $n \rightarrow p$ ) müşahidə olunmuşdur. Tədqiq olunan tərkiblərdə effektiv kütlə hesablanmış və (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunda effektiv kütlənin qiymətinin AgSbSe<sub>2</sub> ilə müqayisədə artması müəyyən edilmişdir.

**Açar sözlər:** termoelektrik material, elektrikkeçiriciliyi, termoelektrik hərəkət qüvvəsi, effektiv kütlə.

**PACS:** 71.20.Nr

### GİRİŞ

AgSbSe<sub>2</sub> üçqat birləşməsi termoelektrik xassələrinə, xüsusilə kiçik qəfəs istilikkeçirməsinə malik olduğuna görə, yaxşı termoelektrik material hesab olunur [1, 2]. AgSbSe<sub>2</sub>  $p$ -tip keçiriciliyə malik darzolaqlı yarımkəçiricidir. AgSbSe<sub>2</sub> üçün qadağan olunmuş zonanın eninin optik metodla təyin olunmuş qiyməti 0.3-1.1eV aralığındadır [3, 4]. Kiçik istilikkeçirməyə və uyğun elektron zona quruluşuna malik olması AgSbSe<sub>2</sub> birləşməsinin orta temperatur oblastında (500-700K) işləyən perspektiv material edir [5, 6]. Bundan başqa, AgSbSe<sub>2</sub>-nin kristal quruluşu IV-VI qrupa aid olan birləşmələrin (PbTe, PbSe) quruluşu ilə çox oxşardır və NaCl tipli kristal quruluşu malikdirlər. Buna görə də, I-V-VI<sub>2</sub> qrupuna aid olan birləşmələrin əsasında bərk məhlulların alınmasında bu birləşmələrdən istifadə oluna bilər [7, 8].

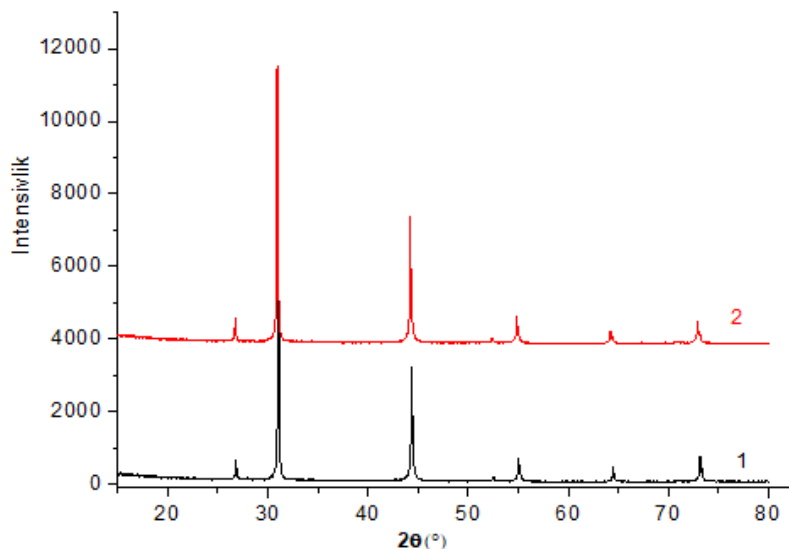
Təqdim olunan işdə PbTe əlavəsinin AgSbSe<sub>2</sub>-nin termoelektrik xassələrinə, xüsusilə zona parametrlərinə təsirini araşdırmaq məqsədilə, (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulu 80-350K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir.

### TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN ANALİZİ

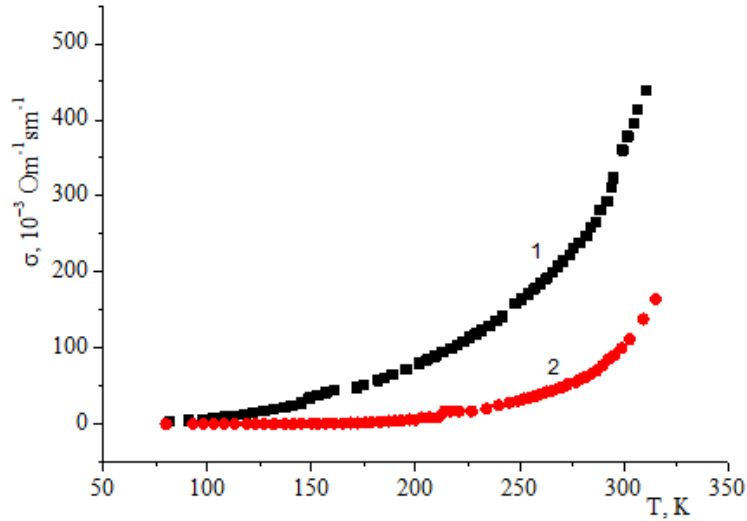
Tədqiq olunan nümunələr yüksək təmizlikli (99,99%) və stexiometrik nisbətdə götürülmüş ilkin komponentlərin birbaşa əridilməsi metodu ilə alınmışdır. Nümunələr sabit cərəyanda, dördzondlu potensiometrlik metodla tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan nümunələrin ölçüləri 12x5,2x2,4 mm olmuşdur.

Nümunələrin rentgen quruluş analizi XRD Brucker\_D8 Advance qurğusunda aparılmış və alınmış difraktoqramlar şəkil 1-də göstərilmişdir. Tədqiq olunan nümunələrin fəza qrupu Fm3m olan NaCl tip quruluşu malik monofazalı nümunələr olduğu təsdiqlənmişdir. AgSbSe<sub>2</sub> birləşməsinin qəfəs sabiti  $a=5,76\text{Å}$ , (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunun qəfəs sabiti isə  $a=5,83\text{Å}$  qiymətinə malikdir. Göründüyü kimi, AgSbSe<sub>2</sub> birləşməsinə PbTe əlavə etdikdə qəfəs sabiti-nin qiyməti artır. Buna Pb-un (Te-un) ion radiusunun Sb-un ion radiusundan böyük olması nəticəsində elementar özəyin genişlənməsi səbəb olur [5].

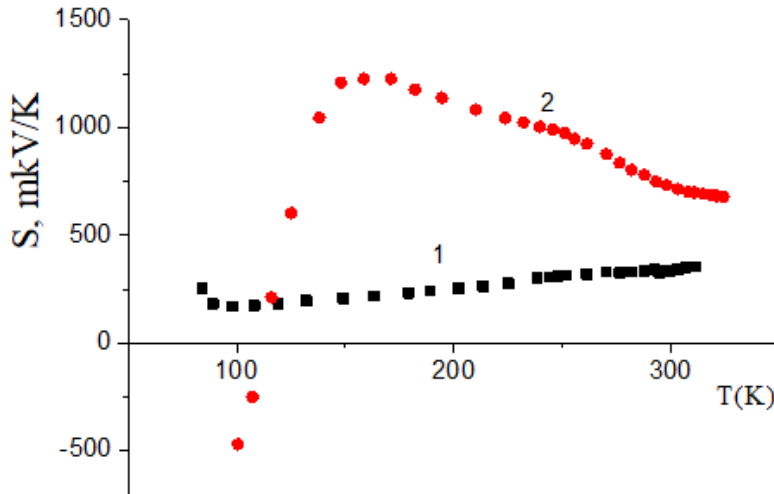
Şəkil 2-də (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunun xüsusi elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı AgSbSe<sub>2</sub> ilə müqayisəli şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 1. AgSbSe<sub>2</sub> (1) və (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunun difraktoqramları.



Şəkil 2.  $\text{AgSbSe}_2$  (1) və  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  (2) bərk məhlulunda xüsusi elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı.



Şəkil 3.  $\text{AgSbSe}_2$  (1) və  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  (2) bərk məhlulunda termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı.

Şəkildən görüldüyü kimi, otaq temperaturundan aşağı temperaturlarda nümunələrin elektrikkeçiriciliyi nisbətən kiçikdir və çox dəyişmir. Temperatur artdıqca elektrikkeçiriciliyinin qiyməti temperaturdan asılı olaraq artmağa başlayır, lakin PbTe əlavə edilmiş tərkibdə elektrikkeçiriciliyinin qiyməti  $\text{AgSbSe}_2$  ilə müqayisədə azalır.  $\text{AgSbSe}_2$  birləşməsinə PbTe əlavə etdikdə kristal qəfəsdə defektlərin sayı artır. Bu isə yükdaşıyıcıların səpilmə mərkəzlərinin artmasına və nəticədə yürüklüyün qiymətinin azalmasına səbəb olur. Beləliklə,  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  bərk məhlulunda elektrikkeçiriciliyinin qiymətinin azalması müşahidə edilir.

$\text{AgSbSe}_2$  və  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  bərk məhlulunun termoe.h.q-nin temperatur asılılıqları şəkil 3-də göstərilmişdir.

Məlum olduğu kimi,  $\text{AgSbSe}_2$  birləşməsi *p*-tip keçiriciliyə malik materialdır [1, 2]. Şəkildən görüldüyü kimi, tədqiq olunan 80-350K temperatur intervalında  $\text{AgSbSe}_2$  *p*-tip keçiricilik nümayiş etdirir. Lakin  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  bərk məhlulunda otaq temperaturundan aşağı temperaturlarda termoe.h.q-nin işarəsi mənfidir və *n*-tip keçiricilik müşahidə olunur. Temperatur artdıqca termoe.h.q. işarəsini dəyişir və müsbət

olur. Termoe.h.q-nin işarə inversiyasının (*n*→*p*) baş verdiyi keçid temperaturu  $T \approx 110\text{K}$ -dir. *p*-tip keçiriciliyə malik olan  $\text{AgSbSe}_2$  birləşməsinə PbTe əlavə etdikdə donor mərkəzi rolunu oynayan aşqar səviyyələri yaranır. Bu isə keçiricilikdə yürüklüyü dəşiklərin yürüklüyünə nisbətən böyük olan elektronların iştirak etməsinə gətirib çıxarır. Nəticədə  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  bərk məhlulunda  $T < 110\text{K}$  temperaturlarda termoe.h.q-nin işarəsi mənfi olur. Daha sonra temperatur artdıqca dərin akseptor mərkəzlərinin ionlaşması nəticəsində dəşiklərin konsentrasiyasının artması işarənin inversiyasına səbəb olur. Digər tərəfdən, PbTe əlavə edilmiş tərkibdə temperatur artdıqca termoe.h.q-nin qiymətinin artması müşahidə olunur. Otaq temperaturunda  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  bərk məhlulunda termoe.h.q-nin qiyməti  $\text{AgSbSe}_2$  ilə müqayisədə  $\approx 2$  dəfə artır.

Eyni zamanda, tək parabolik zona modelini fərz edərək, termoe.h.q-nin və yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının qiymətlərindən istifadə etməklə,  $\text{AgSbSe}_2$  və  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  bərk məhlulu üçün dəşiklərin effektiv kütləsinin  $m^*$  qiyməti hesablanmışdır. Səpilmə

mexanizmi olaraq, akustik fonlardan səpilmə ( $r=0$ ) nəzərdə tutulmuşdur. Hesablama zamanı aşağıda verilmiş ifadələrdən istifadə edilmişdir [9]:

$$p = \frac{(2m^*k_B T)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} F_{3/2}(\eta^*) \quad (1)$$

$$m^* = \frac{(3\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{2k_B T [F_{3/2}(\eta^*)]^{2/3}} \quad (2)$$

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) x^r dx \quad (3)$$

burada,  $\eta^*$ - kimyəvi potensial,  $F_r(\eta)$ - bir parametrlı Fermi inteqralı,  $k_B$ - Bolsman sabiti,  $\hbar$ - Plank sabiti,  $r$ - səpilmə faktorudur.

Hesablamalar nəticəsində, AgSbSe<sub>2</sub> və (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunun effektiv kütləsi üçün uyğun olaraq,  $m^*=0,13m_0$ ,  $m^*=3,82m_0$  qiymətləri alınmışdır. AgSbSe<sub>2</sub> əsaslı bərk məhlullarda termoe.h.q-nin və effektiv kütlənin artması halına ədəbiyyatda da rast gəlinir [10, 11]. Effektiv kütlənin qiymətinin artmasına səbəb olaraq, aşqarlanmış tərkiblərdə termoe.h.q-nin qiymətinin təmiz AgSbSe<sub>2</sub>-nin termoe.h.q-nin qiymətilə müqayisədə daha böyük olması göstərilmişdir. Müəlliflər güclü aşqarlanma nəticəsində yaranan

yükdaşıyıcıların çoxlu sayda cırlaşmış valent zonalarda yenidən paylana biləcəyini və bunun nəticədə zonaların effektiv birləşməsinə gətirib çıxardığını fərz ediblər. Pb ilə aşqarlanmış nümunədə yükdaşıyıcıların çox ekstremumlu valent zonalarda yerləşməsinin artması termoe.h.q-nin və effektiv kütlənin qiymətinin artmasına gətirib çıxarmış, bu da nəticədə termoe.h.q-nin artmasına səbəb olmuşdur [10].

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, otaq temperaturunda (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunda termoe.h.q-nin qiyməti AgSbSe<sub>2</sub> ilə müqayisədə artmışdır. Termoe.h.q-nin qiymətinin böyük olması (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunda effektiv kütlənin qiymətinin artmasına səbəb olmuşdur.

## NƏTİCƏ

(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunda 80-350K intervalında elektrikkeçiriciliyinin qiyməti AgSbSe<sub>2</sub> ilə müqayisədə azalmışdır. (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> bərk məhlulunda  $T>110K$  temperaturalarda dərin akseptor mərkəzlərinin ionlaşması nəticəsində termoe.h.q-nin işarəsinin inversiyası ( $n \rightarrow p$ ) müşahidə edilmişdir. Tədqiq olunan tərkiblərdə effektiv kütlə hesablanmışdır. PbTe əlavə edilmiş tərkibdə effektiv kütlənin qiyməti AgSbSe<sub>2</sub> ilə müqayisədə artmışdır.

- 
- |   |   |
|---|---|
| <p>[1] Y. Sun, F. Guo, H. Qin et al. Enhanced thermoelectric performance of AgSbSe<sub>2</sub> via manganese doping. <i>Journal of Alloys and Compounds</i>, 2021. 859, p. 157844.</p> <p>[2] X. Tan, J. Ding, H. Luo et al. High thermoelectric performance of AgSb<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> prepared by fast nonequilibrium synthesis. <i>ACS Applied Materials and Interfaces</i>, 2020. 12, p. 41333-41341.</p> <p>[3] V. Jovovic, J.P. Heremans. Measurements of the energy band gap and valence band structure of AgSbTe<sub>2</sub>. <i>Physical Review B</i>, 2008. 77, p.245204.</p> <p>[4] С.С. Рагимов, В.Э. Багиев, А.И. Алиева и др. О ширине запрещенной зоны AgSbSe<sub>2</sub>. <i>ФТП</i>, 2021. 55(4), с. 291-298.</p> <p>[5] S.N. Guin, A. Chatterjee, K. Biswas. Enhanced thermoelectric performance in p-type AgSbSe<sub>2</sub> by Cd- doping. <i>Royal Society of Chemistry Advances</i>, 2014. 4 (23), p. 11811-11815.</p> <p>[6] X.-C. Liu, Y.-M. Wang, M.-L. Qi et al. Enhanced thermoelectric properties in Ag-rich AgSbSe<sub>2</sub>.</p> | <p><i>Journal of Solid State Chemistry</i>, 2020. 288, p. 121454.</p> <p>[7] Y. Xiao, L.-D. Zhao. Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials. <i>npj Quantum Materials</i>, 2018. 3(55), p. 1-12.</p> <p>[8] H.Z. Wang, Q.Y. Zhang, B. Yu et al. Transmission electron microscopy study of Pb-depleted disks in PbTe-based alloys. <i>Journal of Materials Research</i>, 2011. 26(7), p. 912-916.</p> <p>[9] Б.М. Аккерев. Электронные явления переноса в полупроводниках. Москва: Наука, 1985, 320 с.</p> <p>[10] S.N. Guin, C. Arindom, D. Devendra et al. High thermoelectric performance in tellurium free p-type AgSbSe<sub>2</sub>. <i>Energy Environ. Sci.</i>, 2013. 6(9), 2603-2608.</p> <p>[11] D. Li, X.Y. Qin, T.H. Zou et al. High thermoelectric properties for Sn-doped AgSbSe<sub>2</sub>, <i>Journal of Alloys and Compounds</i>, 2015. 635, p. 87-91.</p> |
|---|---|

**A.A. Saddinova, R.I. Salim-Zadeh**

### THE EFFECTIVE MASS OF AgSbSe<sub>2</sub> AND (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> SOLID SOLUTION

The temperature dependences of electrical conductivity and thermoelectric power of AgSbSe<sub>2</sub> and (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> solid solution were investigated in the 80-350K temperature range. The value of electrical conductivity of PbTe added composition decreased compared to AgSbSe<sub>2</sub> and the inversion of the sign of thermoelectric power ( $n \rightarrow p$ ) was observed. The effective mass of the studied composition has been calculated. It has been determined that the value of effective mass in (AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(PbTe)<sub>0.1</sub> solid solution increased compared to AgSbSe<sub>2</sub>.

**А.А. Садинова, Р.И. Селим-заде**

**ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА  $\text{AgSbSe}_2$  И ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$**

Проведено исследование температурной зависимости электропроводности и термо-эдс  $\text{AgSbSe}_2$  и  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  в интервале температур 80-350К. Величина электропроводности состава с добавлением PbTe уменьшается по сравнению с  $\text{AgSbSe}_2$  и наблюдается инверсия знака термо-эдс ( $n \rightarrow p$ ). Рассчитана эффективная масса исследуемых составов. Установлено, что значение эффективной массы в твердом растворе  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$  увеличивается по сравнению с  $\text{AgSbSe}_2$ .

*Qəbul olunma tarixi: 03.09.2024*