
КОЕФІЦІЄНТ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ДОБРОТНОСТІ КРИСТАЛІВ

$Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$

Марьянчук П.Д., Андрущак Г.О., Майструк Е.В.

*(Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. М. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна)*

- У даній роботі приведені результати досліджень температурних залежностей електропровідності й термоЕРС, а також проведена оцінка величини коефіцієнта термоелектричної добротності Z кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ до й після термообробки зразків у парах компонентів. На основі отриманих значень Z можна зробити висновки про можливість використання зазначених матеріалів у термоелектричних пристроях.

Вступ

Напівмагнітні напівпровідникові тверді розчини $Hg_{1-x}Mn_xS$, область існування яких ($0 < x \leq 0.375$) [1], $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ отримані нами методом Бріджмена, мають провідність n -типу (концентрація електронів $n \sim 10^{18} \text{см}^{-3}$). У даній роботі проведена оцінка величини коефіцієнта термоелектричної добротності Z кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$. На основі отриманих значень Z можна зробити висновок про можливість використання указаних матеріалів у термоелектричних пристроях.

Експеримент і його результати

Дослідження кінетичних явищ за $T = 77 - 300 \text{ K}$ проводилися на постійному струмі.

Для виготовлення зразків використовувалися шайби, вирізані перпендикулярно осі зростання кристала. Зразки вирізані так, щоб кожний з них полягав тільки з одного блоку й мав форму паралелепіпеда зі сторонами: $l \sim 8 \text{ мм}$; $a \sim 1.2 \text{ мм}$, $b \sim 1 \text{ мм}$. Шліфування проводили на плоскому склі з використанням емульсії шліфувальних порошоків при послідовному зменшенні розміру зерна порошка з 28 до 5 мкм. Після шліфування зразки полірували на шовковій тканині за допомогою алмазних паст, після чого промивали спиртом.

Для вимірів до поверхні зразка припаюють дві пари холлівських зондів. Матеріалом для контактів служить, наприклад, індій. Струмові контакти повинні повністю покривати торці зразка, потенціальні контакти повинні бути розташовані в площині, перпендикулярній напрямку **H**, а відстань між ними повинно задовольняти нерівності $(c/r) \gg 1$, де r – радіус контактів, c – відстань між їхніми центрами. Склад зразків контролювали методом магнітної сприйнятливості.

Дослідження кінетичних властивостей кристалів показало, що термоЕРС $|\alpha|$ кристалів $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ (рис. 1) (як і кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ [2, 3, 4]) зростає з підвищенням температури T , оскільки при збільшенні T зменшується ступінь виродження електронного газу в зразках. Електропровідність (σ) зразків $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ (рис. 2) (так само як і $Hg_{1-x}Mn_xS$, [2, 3]) до й після термообробки в парах S і Hg має металевий характер, тобто зростає зі зниженням температури, а в $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ вона має напівпровідниковий характер [4]. Після термообробки в парах ртуті й сірки електропровідність зразків $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ при низьких температурах значно зменшується (рис. 2). Крім цього, відпал у парах ртуті

призводить до зменшення концентрації електронів і збільшенню їх рухливості, а в парах сірки до збільшення концентрації електронів і зменшення їх рухливості.

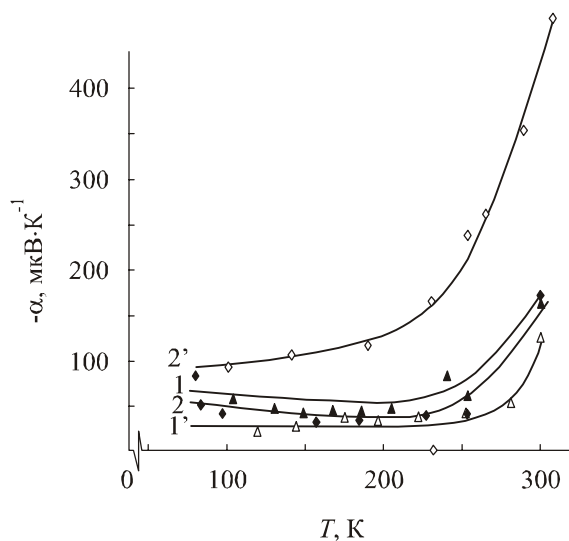


Рис. 1. Температурна залежність термоЕРС зразків $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$

1, 1' – $(x+y) = 0.06$; 2, 2' – $(x+y) = 0.1$; 1 – до відпалу в парах S; 1' – після відпалу в парах S; 2 – до відпалу в парах Hg; 2' – після відпалу в парах Hg.

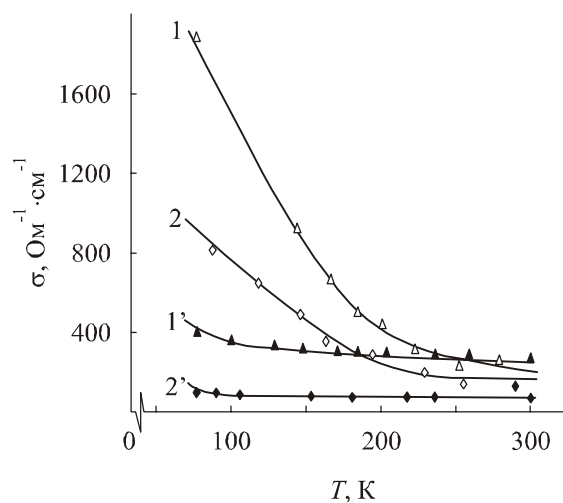


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності зразків $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$

Провівши вимірювання термоЕРС α кристалів, питомої електропровідності σ і знаючи теплопровідність λ , можна визначити коефіцієнт термоелектричної добротності $Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda}$ кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$, а також оцінити можливість їх використання як матеріалу для термоелектричних пристроїв.

Відсутність у літературі відомостей про величину теплопровідності λ твердих розчинів $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ і HgS обумовило використання при оцінці параметрів Z величини λ такої ж як і для $HgSe$. Справа в тому, що для халькогенідів зі структурою сфалериту значення ґраткової теплопровідності $\lambda_p \approx 0.02$ Вт/см·К [5] для $HgTe$, а для $HgSe$ $\lambda_p \approx 0.019$ Вт/см·К [5]. Оскільки ці значення λ_p для $HgTe$ і $HgSe$ дуже мало відрізняються, то можна припустити, що й для HgS (зі структурою сфалериту) λ_p буде приблизно таким же (або ще меншим). Враховуючи також те, що HgS все-таки ближче за властивостями до $HgSe$, тому приймаємо $\lambda(Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS) \approx \lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) = \lambda_p(HgS) \approx \lambda_p(HgSe) = 0.019$ Вт/см·К, де $\lambda_p(HgSe)$ – ґраткова теплопровідність $HgSe$ (при $T \approx 300$ К). Урахування електронної теплопровідності λ_e збільшило би $\lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) \approx \lambda_p(HgS) + \lambda_e$, а урахування характерної особливості ґраткової теплопровідності твердих розчинів, яка полягає в значному зменшенні її величини в порівнянні з вихідними компонентами [5], привело би до зменшення λ на $\Delta\lambda_p$ і тоді $\lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) \approx \lambda_p(HgS) - \Delta\lambda_p + \lambda_e$. Враховуючи, що $\Delta\lambda_p$ і λ_e величини одного порядку, але протилежні за знаком, приймаємо для $Hg_{1-x}Mn_xS$ и $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, що $\lambda(Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS) \approx \lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) \approx \lambda_p(HgS) \approx \lambda_p(HgSe) = 0.019$ Вт/см·К (для малих сполук « α » близьких до HgS).

Отримані в такий спосіб значення Z (при $T \approx 300$ К) представлено в таблиці 1 для зразків $Hg_{1-x}Mn_xS$, у таблиці 2 для зразків $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ і в таблиці 3 для $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$. З таблиць 1–3

видно, що відпал приводить до збільшення коефіцієнта термоелектричної добротності, а введення атомів Fe у твердий розчин також приводить до різкого збільшення Z (табл. 1 і 2, $x = 0.12$ і $(x + y) = 0.1$).

Таблиця 1

Коефіцієнт термоелектричної добротності
 кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$ ($T = 300 K$)

x	$n \cdot 10^{-18},$ cm^3	$\sigma,$ $Om^{-1}cm^{-1}$	$-\alpha,$ мкВ/К	$Z \cdot 10^3,$ K^{-1}	відпал
0.017	1.1	184	200	0.37	до відпала
0.027	0.9	76	155	0.09	до відпала
0.03	2.7	49	79	0.15	до відпала
	2.7	594	78	0.18	відпал у парах ртуті
0.03	12	488	95	0.22	до відпала
	2.4	593	154	0.7	відпал у парах сірки
0.03	2.5	119	92	0.05	до відпала
	4.9	88	60	0.02	відпал у парах ртуті
0.046	0.9	69	120	0.05	до відпала
0.069	0.5	25	210	0.06	до відпала
0.12	5.9	78	180	0.13	до відпала

Таблиця 2

Коефіцієнт термоелектричної добротності
 кристалів $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ ($T = 300 K$)

$(x + y)$	$n \cdot 10^{-18},$ cm^{-3}	$\sigma, Om^{-1}cm^{-1}$	$-\alpha,$ мкВ/К	$Z \cdot 10^3, K^{-1}$	відпал
0.037	14	464	50	0.06	до відпала
0.06	1.6	360	120	0.26	до відпала
	2.1	320	160	0.41	відпал у парах сірки
0.1	42	120	450	1.22	до відпала
	2.1	72	170	0.1	відпал у парах ртуті

Таблиця 3

Коэффициент термоэлектрической добротности
 кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ ($x \sim 0.001$).

y	T, K	$\alpha, \mu V/K$	$\sigma, \Omega^{-1}cm^{-1}$	λ Вт/см·К	$Z \cdot 10^3, K^{-1}$	відпал
0.01	100	30	100	0.092	0.001	до відпала
	300	-120	750	0.02	0.540	
0.05	100	-25	144	0.092	0.001	до відпала
	300	-137	750	0.02	0.704	
0.05	100	-20	130	0.092	0.0005	до відпала
	300	-120	830	0.02	0.598	
	100	-70	530	0.092	0.026	відпал у парах ртуті
	300	-100	1440	0.02	0.720	
	100	-80	590	0.092	0.038	відпал у парах сірки
	300	-120	1700	0.02	1.224	
0.1	100	20	90	0.092	0.0004	до відпала
	300	-140	650	0.02	0.637	
	100	50	270	0.092	0.007	відпал у парах сірки
	300	-200	1070	0.02	2.140	
0.1	100	-60	260	0.092	0.010	до відпала
	300	-110	2150	0.02	1.300	
	100	-80	1260	0.092	0.088	відпал у парах ртуті
	300	-140	2600	0.02	2.550	
	100	70	990	0.092	0.053	відпал у парах сірки
	300	-145	2500	0.02	2.628	

Склади зразків x і $(x + y)$ одержували на основі вимірів магнітної сприйнятливості $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ [2, 4, 6].

Збільшення вмісту сірки в $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$, що обумовлює зростання електронної складової кінетичних коефіцієнтів, і термообробка зразків у парах сірки приводять до збільшення коефіцієнта термоелектричної добротності, що досягає великих значень ($Z \sim 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), нехарактерних для інших твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті.

Висновки

На закінчення ще раз відзначимо, що отримані великі значення коефіцієнта термоелектричної добротності Z кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ (нехарактерні для інших твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті) носять оцінний характер. Дійсні значення Z можна було б одержати за наявності експериментальних результатів з дослідження теплопровідності λ кристалів $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ і вони, внаслідок викладених вище причин, були б ще більше.

Література

1. Томашик В.Н. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ / В.Н. Томашик, В.И. Грыщив – К.: Наукова думка, 1982. – 168 с.
2. Мар'янчук П.Д. Магнітні та кінетичні властивості $Hg_{1-x}Mn_xS$ / П.Д. Мар'янчук, Г.О. Андрущак, Е.В. Майструк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 706 – 709.
3. Мар'янчук П.Д. Фізичні явища в $Hg_{1-x}Mn_xS$ та управління параметрами кристалів / П.Д. Мар'янчук, Г.О. Андрущак // Нові технології. – 2008. – № 2 (20). – С. 129 – 134.
4. Майструк Е.В. Магнітні, кінетичні і оптичні властивості кристалів $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ та $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yTe$: дис. кандидата фіз. – мат. наук: 01.04.10 / Майструк Едуард Васильович. – Чернівці, 2008. – 167 с.
5. Могилевский Б.М. Теплопроводность полупроводников / Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский – М.: Наука, 1972. – 536 с.
6. Мар'янчук П.Д. Магнитные свойства кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$ / П.Д. Мар'янчук, Г.О. Андрущак // Изв. Вузов. Фізика. – 2008. – Т. 51, № 3. – С. 59 – 63.

Надійшла до редакції 23.01.2012.