
КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

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 Э.В.

*(Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
ул. М. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина)*

- В данной работе приведены результаты исследований температурных зависимостей электропроводности и термоЭДС, а также проведена оценка величины коэффициента термоэлектрической добротности Z кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ до и после термообработки образцов в парах компонент. На основе полученных значений Z можно сделать выводы о возможности использования указанных материалов в термоэлектрических устройствах.

Введение

Полумангнитные полупроводниковые твердые растворы $Hg_{1-x}Mn_xS$, область существования которых ($0 < x \leq 0.375$) [1], $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ полученные нами методом Бриджмена, владеют проводимостью n -типа (концентрация электронов $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). В настоящей работе проведена оценка величины коэффициента термоэлектрической добротности Z кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$. На основе полученных значений Z можно сделать заключения о возможности использования указанных материалов в термоэлектрических устройствах.

Эксперимент и его результаты

Исследования кинетических явлений при $T = 77 - 300$ К проводились на постоянном токе.

Для изготовления образцов использовались шайбы, вырезанные перпендикулярно оси роста кристалла. Образцы вырезаны так, чтобы каждый из них состоял только из одного блока и имел форму параллелепипеда со сторонами: $l \sim 8$ мм; $a \sim 1.2$ мм, $b \sim 1$ мм. Шлифовку проводили на плоском стекле с использованием эмульсии шлифовочных порошков при последовательном уменьшении размера зерна порошка с 28 до 5 мкм. После шлифовки образцы полировали на шелковой ткани с помощью алмазных паст, после чего промывали спиртом.

Для измерений к поверхности образца припаивают две пары холловских зондов. Материалом для контактов служит, например, индий. Токовые контакты должны полностью покрывать торцы образца, потенциальные контакты должны быть расположены в плоскости, перпендикулярной направлению \mathbf{H} , а расстояние между ними должно удовлетворять неравенству $(c/r) \gg 1$, где r – радиус контактов, c – расстояние между их центрами. Состав образцов контролировали методом магнитной восприимчивости.

Исследование кинетических свойств кристаллов показало, что термоЭДС $|\alpha|$ кристаллов $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ (рис. 1) (как и кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ [2, 3, 4]) возрастает с повышением температуры T , поскольку при увеличении T уменьшается степень вырождения электронного газа в образцах. Электропроводность (σ) образцов $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ (рис. 2) (так же как и $Hg_{1-x}Mn_xS$, [2, 3]) до и после термообработки в парах S и Hg имеет металлический характер, т.е. возрастает с понижением температуры, а в $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ она имеет полупроводниковый характер [4]. После термообработки в парах ртути и серы электропроводность образцов $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ при низких температурах значительно

уменьшается (рис. 2). Кроме этого, отжиг в парах ртути приводит к уменьшению концентрации электронов и увеличению их подвижности, а в парах серы к увеличению концентрации электронов и уменьшению их подвижности.

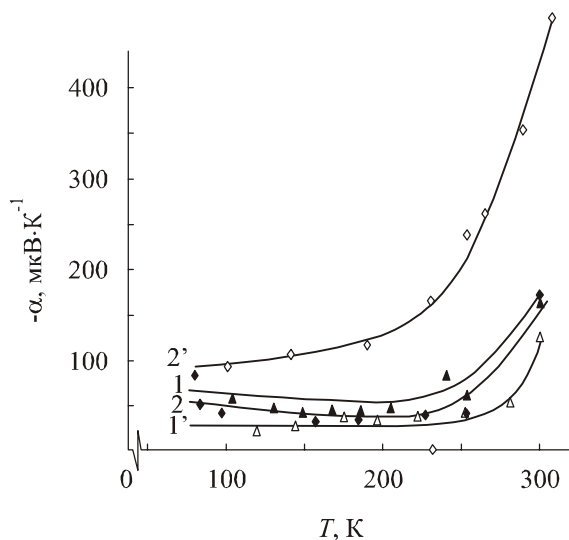


Рис. 1. Температурная зависимость термоЭДС образцов $Hg_{1-x}Mn_xFe_yS$.

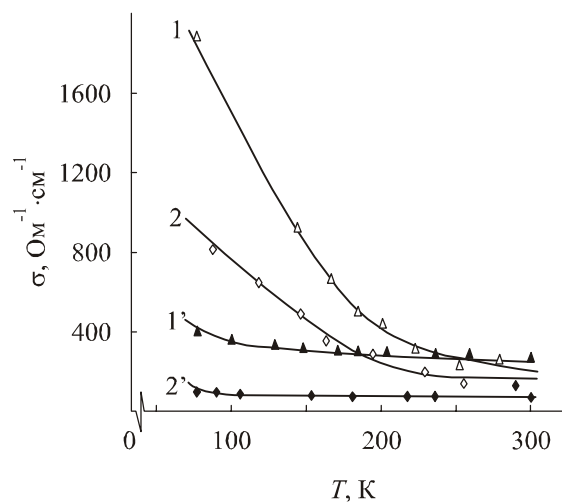


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности образцов $Hg_{1-x}Mn_xFe_yS$.

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

Проведя измерения термоЭДС α кристаллов, удельной электропроводности σ и зная теплопроводность λ , можно определить коэффициент термоэлектрической добротности $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \lambda$ кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$, а также оценить возможность их использования в качестве материала для термоэлектрических устройств.

Отсутствие в литературе сведений о величине теплопроводности λ твердых растворов $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и HgS обусловило использование при оценке параметров Z величины λ такой же как и для $HgSe$. Дело в том, что для халькогенидов со структурой сфалерита значения решеточной теплопроводности $\lambda_p \approx 0.02$ Вт/см·К [5] для $HgTe$, а для $HgSe$ $\lambda_p \approx 0.019$ Вт/см·К [5]. Поскольку эти значения λ_p для $HgTe$ и $HgSe$ очень мало отличаются, то можно предположить, что и для HgS (со структурой сфалерита) λ_p будет приблизительно таким же (или еще меньшим). Учитывая также то, что HgS все-таки ближе по свойствам к $HgSe$, поэтому принимаем $\lambda(Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS) \approx \lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) = \lambda_p(HgS) \approx \lambda_p(HgSe) = 0.019$ Вт/см·К, где $\lambda_p(HgSe)$ – решеточная теплопроводность $HgSe$ (при $T \approx 300$ К). Учет электронной теплопроводности λ_e увеличил бы $\lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) \approx \lambda_p(HgS) + \lambda_e$, а учет характерной особенности решеточной теплопроводности твердых растворов, которая состоит в значительном уменьшении ее величины по сравнению с исходными компонентами [5], привёл бы к уменьшению λ на $\Delta\lambda_p$ и тогда $\lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) \approx \lambda_p(HgS) - \Delta\lambda_p + \lambda_e$. Учитывая, что $\Delta\lambda_p$ и λ_e величины одного порядка, но противоположные по знаку, принимаем для $Hg_{1-x}Mn_xS$ и $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, что $\lambda(Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS) \approx \lambda(Hg_{1-x}Mn_xS) \approx \lambda_p(HgS) \approx \lambda_p(HgSe) = 0.019$ Вт/см·К (для малых составов «x» близких к HgS).

Полученные таким образом значения Z (при $T \approx 300$ К) представлены в таблице 1 для

образцов $Hg_{1-x}Mn_xS$, в таблице 2 для образцов $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ и в таблице 3 для $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$. Из таблиц 1 – 3 видно, что отжиг приводит к увеличению коэффициента термоэлектрической добротности, а введение атомов Fe в твёрдый раствор также приводит к резкому увеличению Z (табл. 1 и 2, $x = 0.12$ и $(x + y) = 0.1$).

Таблица 1

*Коэффициент термоэлектрической добротности
кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$ ($T = 300 K$)*

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

Таблица 2

*Коэффициент термоэлектрической добротности
кристаллов $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$ ($T = 300 K$)*

$(x + y)$	$n \cdot 10^{-18},$ $см^{-3}$	$\sigma, Ом^{-1}см^{-1}$	$-\alpha, мкВ/К$	$Z \cdot 10^3, К^{-1}$	Отжиг
0.037	14	464	50	0.06	до отжига
0.06	1.6	360	120	0.26	до отжига
	2.1	320	160	0.41	отжиг в парах серы
0.1	42	120	450	1.22	до отжига
	2.1	72	170	0.1	отжиг в парах ртути

Таблица 3

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

y	T, K	$\alpha, \text{мкВ/К}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lambda \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$	$Z \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	Отжиг
0.01	100	30	100	0.092	0.001	до отжига
	300	-120	750	0.02	0.540	
0.05	100	-25	144	0.092	0.001	до отжига
	300	-137	750	0.02	0.704	
0.05	100	-20	130	0.092	0.0005	до отжига
	300	-120	830	0.02	0.598	
	100	-70	530	0.092	0.026	отжиг в парах ртути
	300	-100	1440	0.02	0.720	
	100	-80	590	0.092	0.038	отжиг в парах серы
	300	-120	1700	0.02	1.224	
0.1	100	20	90	0.092	0.0004	до отжига
	300	-140	650	0.02	0.637	
	100	50	270	0.092	0.007	отжиг в парах серы
	300	-200	1070	0.02	2.140	
0.1	100	-60	260	0.092	0.010	до отжига
	300	-110	2150	0.02	1.300	
	100	-80	1260	0.092	0.088	отжиг в парах ртути
	300	-140	2600	0.02	2.550	
	100	70	990	0.092	0.053	отжиг в парах серы
	300	-145	2500	0.02	2.628	

Составы образцов x и $(x + y)$ получали на основе измерений магнитной восприимчивости $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ [2, 4, 6].

Увеличение содержания серы в $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$, обуславливающее рост электронной составляющей кинетических коэффициентов, и термообработка образцов в парах серы приводят к росту коэффициента термоэлектрической добротности, достигающего больших значений ($Z \sim 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), нехарактерных для других твёрдых растворов на основе халькогенидов ртути.

Выводы

В заключение еще раз отметим, что полученные большие значения коэффициента термоэлектрической добротности Z кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ (нехарактерные для других твердых растворов на основе халькогенидов ртути) носят оценочный характер. Действительные значения Z можно было бы получить при наличии экспериментальных результатов по исследованию теплопроводности λ кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$, $Hg_{1-x-y}Mn_xFe_yS$, $Hg_{1-x}Mn_xTe_{1-z}S_z$ и они, вследствие изложенных выше причин, были бы ещё больше.

Литература

1. Томашик В.Н. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ / В.Н. Томашик, В.И. Грыцив – 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. Марьянчук П.Д. Магнитные свойства кристаллов $Hg_{1-x}Mn_xS$ / П.Д. Марьянчук, Г.О. Андрущак // Изв. Вузов. Физика. – 2008. – Т. 51, № 3. – С. 59 – 63.

Поступила в редакцию 23.01.2012.