

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 621.315.592

PACS 72.20.PA

КОЕФІЦІЄНТ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ДОБРОТНОСТІ КРИСТАЛІВ



П. Д. Мар'янчук, Г. О. Андрущак

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. М. Коцюбинського 2, 58012, Чернівці, Україна
e-mail: p.maryanchuk@chnu.edu.ua

КОЕФІЦІЄНТ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ДОБРОТНОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ i $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$

П. Д. Мар'янчук, Г. О. Андрущак

Анотація. В даній роботі на основі досліджень електропровідності і термо-е.р.с. проведена оцінка величини коефіцієнта термоелектричної добротності (Z) кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ i $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$. На основі одержаних значень Z можна робити висновки про можливості використання цих матеріалів у термоелектричних пристроях.

Ключові слова: напівпровідник, термоелектрична добротність, електропровідність

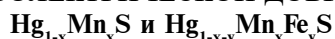
COEFFICIENT OF CRYSTALS' $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ and $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ THERMOELECTRICAL QUALITY

P. D. Maryanchuk, G. O. Andrushchak

Abstract. In this work we have valued the coefficient of crystals' $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ and $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ thermoelectrical quality on the basis of electric conductivity and termo e.m.p. research. On the basis of the received values Z we can draw the conclusion as for the possibility of usage of these materials in thermoelectrical devices.

Keywords: semiconductor, thermoelectrically quality, conduction

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ



П. Д. Мар'янчук, Г. О. Андрущак

Аннотация. В данной работе на основе исследований электропроводности и термо-э.р.с. проведена оценка величины коэффициента термоэлектрической добротности (Z) кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$. На основе полученных значений Z можно сделать заключения о возможности использования указанных материалов в термоэлектрических устройствах.

Ключевые слова: полупроводник, термоэлектрическая добротность, электропроводимость

В даний час іде інтенсивний пошук нових термоелектричних матеріалів, які б володіли високим коефіцієнтом термоелектричної добротності, з метою їх застосування при виготовленні термоелектричних пристроїв. Більшість відомих термоелектричних матеріалів на основі халькогенідів ртуті характеризуються порівняно низьким коефіцієнтом термоелектричної добротності [1].

Метою даної роботи було покращення термоелектричних властивостей твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті шляхом зміни атомарного складу кристалічної ґратки твердого розчину та впливу термообробки на термоелектричні властивості кристалів.

Напівмагнітні напівпровідникові тверді розчини $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, область існування яких ($0 < x \leq 0,375$) [2], і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ отримані нами методом Бріджмена, володіють провідністю n-типу (концентрація електронів $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Дослідження кінетичних властивостей кристалів показало, що термо-е.р.с. $|\alpha|$ кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ (рис. 1) (як і кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [3,4]) зростає з підвищенням температури, оскільки при збільшенні T зменшується ступінь виродження електронного газу в зразках. Електропровідність (σ) зразків $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ (рис. 2) (так само як і $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [3,4]) до і після термообробки в парах S і Hg має металічний характер, тобто зростає із зниженням температури. Після термообробки в парах ртуті і сірки електропровідність зразків $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ зменшується (особливо при низьких температурах) (рис. 2). Крім цього відпал у парах ртуті приводить до зменшення концентрації електронів і збільшення їх рухливості, а в парах сірки до збільшення концентрації електронів і зменшення їх рухливості.

Провівши виміри термо-е.р.с. (α), питомої електропровідності (σ) і знаючи теплопровідність (λ), можна визначити коефіцієнт термоелектричної добротності $Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda}$ кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$, а також оцінити можливість їх використання як матеріалу для термоелектричних пристроїв.

Відсутність у літературі даних про величину теплопровідності (λ) твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ і HgS обумовило використання при оцінці параметрів Z величини λ такої ж як і для HgSe . Справа в тому, що для халькогенідів ртуті із структурою сфалериту

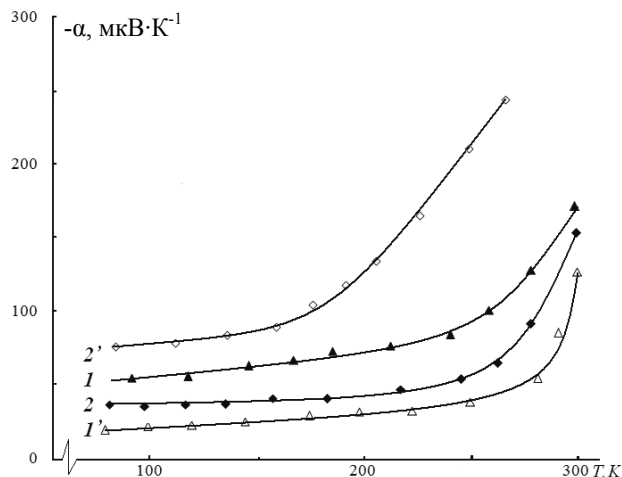


Рис. 1. Температурна залежність термо-е.р.с. зразків $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$: 1,1' — $(x+y)_M=0,06$; 2,2' — $(x+y)_M=0,1$; 1 — до відпалу в парах S; 1' — після відпалу в парах S; 2 — до відпалу в парах Hg; 2' — після відпалу в парах Hg.

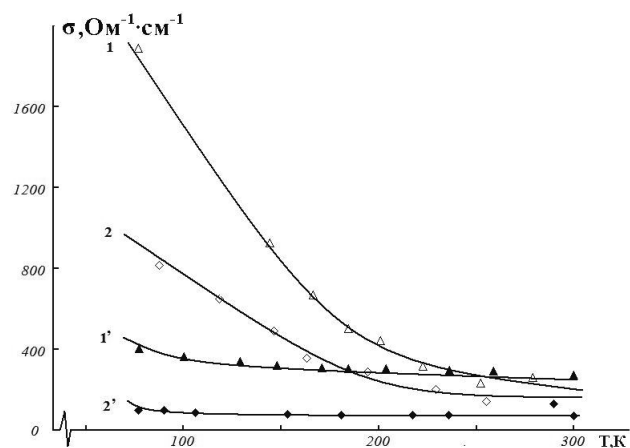


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності зразків $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$: 1,1' — $(x+y)_M=0,06$; 2,2' — $(x+y)_M=0,1$; 1 — до відпалу в парах S; 1' — після відпалу в парах S; 2 — до відпалу в парах Hg; 2' — після відпалу в парах Hg.

значення ґраткової теплопровідності $\lambda_r \approx 0,02$ Вт/см·град [5] для HgTe , а для HgSe $\lambda_r \approx 0,019$ Вт/см·град [5]. Оскільки ці значення λ_r для HgTe і HgSe мало відрізняються, то можна припустити, що і для HgS (з структурою сфалериту) λ_r буде приблизно такою ж (або ще меншою). Враховуючи також те, що все-таки HgS ближчий за властивостями до HgSe , тому приймаємо $\lambda(\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}) \approx \lambda(\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}) = \lambda_r(\text{HgS}) \approx \lambda_r(\text{HgSe}) = 0,019$ Вт/см·град, де $\lambda_r(\text{HgSe})$ — ґраткова теплопровідність HgSe (при $T \approx 300$ К). Врахування електронної теплопровідності (λ_e) збільшило би $\lambda(\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}) \approx \lambda_r(\text{HgS}) + \lambda_e$, а врахування характерної особливості ґраткової те-

плопровідності твердих розчинів, яка полягає в значному зменшенні її величини в порівнянні з вихідними компонентами [5], привело би до зменшення λ на $\Delta\lambda_r$ і тоді $\lambda(\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}) \approx \lambda_r(\text{HgS}) - \Delta\lambda_r + \lambda_e$. З огляду на те, що $\Delta\lambda_r$ і λ_e величини одного порядку, але протилежні за знаком, приймаємо для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$, що $\lambda(\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}) \approx \lambda(\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}) \approx \lambda_r(\text{HgS}) \approx \lambda_r(\text{HgSe}) = 0,019 \text{ Вт/см}\cdot\text{град}$ (для малих складів "x" близьких до HgS).

Отримані в такий спосіб значення Z (при $T \approx 300 \text{ K}$) представлені в таблиці 1 для зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ і в таблиці 2 для зразків $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$. З таблиць 1 і 2 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, $x_m = 0,12$ і $(x+y)_m = 0,1$).

Таблиця 1
Коефіцієнт термоелектричної добротності кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

x_m	$n \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$-\alpha, \text{мкВ/град}$	$Z \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	Відпал
0,017	1,1	184	200	0,37	до відпалу
0,027	0,9	76	155	0,09	до відпалу
	2,7	49	79	0,15	до відпалу
0,03	2,7	594	78	0,18	відпал в парах ртуті
	12	488	95	0,22	до відпалу
0,03	2,4	593	154	0,7	відпал в парах сірки
0,046	0,9	69	120	0,05	до відпалу
0,069	0,5	25	210	0,06	до відпалу
0,12	5,9	78	180	0,13	до відпалу

Склади зразків x_m і $(x+y)_m$ одержували на основі вимірів магнітної сприйнятливості $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ [3,4,6].

Таблиця 2
Коефіцієнт термоелектричної добротності кристалів $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$

$(x+y)_m$	$n \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$-\alpha, \text{мкВ/град}$	$Z \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	Відпал
0,037	14	464	50	0,06	до відпалу
0,06	1,6	360	120	0,26	до відпалу
	2,1	320	160	0,41	відпал в парах сірки
0,1	42	120	450	1,22	до відпалу
	2,1	72	170	0,1	відпал в парах ртуті

На завершення ще раз відзначимо, що отримані великі значення коефіцієнта термоелектричної добротності (Z) кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ (нехарактерні для інших твердих розчинів на основі халькогенідів ртуті) носять оціночний характер, дійсні значення Z можна було б отримати при наявності експериментальних результатів по дослідженню теплопровідності (λ) кристалів $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ і $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{S}$.

Список літератури

1. Э. В. Осипов Твердотельная криогеника. К.: Наукова думка 1977 — 236 с.
2. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. — Киев: Наукова думка, 1982. 168с.
3. Мар'янчук П. Д., Андрущак Г. О., Майструк Е. В. // Фізика і хімія твердого тіла. 2008. Т.9 №4. С. 706-710.
4. Мар'янчук П. Д., Андрущак Г. О. // Нові технології. 2008. Т.20 № 2. С. 129–134.
5. Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. — М.: Наука, 1972. — 536с.
6. Мар'янчук П. Д., Андрущак Г. О. // Изв. вузов. Физика. 2008 Т.51. №3. — С. 59-63.