

## Электрические свойства твердых растворов халькогенидов самария в среднетемпературном интервале

© С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, Г.А. Каменская, М.А. Гревцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Serge.soloviev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 мая 2023 г.

В окончательной редакции 16 августа 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Проведены исследования на твердых растворах системы SmS–SmSe с целью определения оптимального состава для создания гетероструктур для изучения термовольтаического эффекта в среднетемпературном интервале. Проведенные эксперименты показали, что оптимальными составами будут растворы SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, где  $0.2 \leq x \leq 0.3$ .

**Ключевые слова:** самарий, халькогениды, термовольтаический эффект.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56852.144A

Исследование термоэлектрических свойств SmS привело к обнаружению в нем термовольтаического эффекта (ТВЭ) [1]. Впоследствии ТВЭ был обнаружен и в других полупроводниковых материалах (ZnO [2], Ge, Si [3]). ТВЭ представляет собой один из новых принципов преобразования тепловой энергии в электрическую. Эффект наблюдается на полупроводниковых образцах, находящихся в однородном температурном поле без какого-либо градиента температуры и имеющих градиент концентрации донорных уровней  $N_i$  по объему. Именно наличие градиента концентрации примесных уровней  $N_i$  с энергией активации 0.04 eV по объему образца и вызывает наличие ТВЭ [4]:

$$E = K \text{grad } N_i, \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность генерируемого электрического поля. Коэффициент эффекта  $K$  сложным образом зависит от температуры и параметров полупроводника.

Изучение эффекта на образцах SmS показало, что генерация электродвижущей силы (ЭДС) в SmS происходит при нагреве до температуры  $\sim 470$  К. При дальнейшем нагреве образцов SmS происходит истощение примесных уровней. Одним из путей решения для увеличения величины выходного сигнала исходя из формулы ЭДС эффекта [5] является заглубливание примесных донорных уровней. В [6] задача решалась легированием SmS ионами европия и иттербия.

В настоящей работе для заглубливания уровней  $N_i$  изготавливались твердые растворы SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. Глубина залегания 4f-уровней самария в SmSe равна 0.7 eV. Увеличение энергии 4f-уровней по сравнению с таковой в SmS (0.23 eV) вызвано увеличением параметра кристаллической решетки (NaCl):  $a_{\text{SmS}} = 5.967 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{SmSe}} = 6.200 \text{ \AA}$ . Поэтому в твердых растворах системы SmS–SmSe должно также происходить заглубливание примесных донорных уровней. Возрастание энергии активации проводимости с увеличением значения  $x$  в SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> наблюдалось ранее в [7]. Оценка эффекта

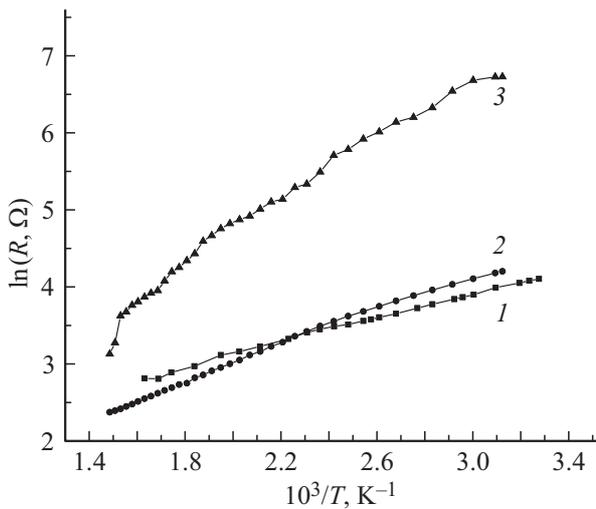
увеличения выходного сигнала, который может быть получен при таком заглубливании, может быть сделана исходя из формулы, справедливой для невырожденных полупроводников [6]:

$$U = \frac{k(T - T_0)}{e} \left[ \frac{1}{2} \left( \ln \left( \frac{N_{i2}}{N_{i1}} \right) + \frac{E_{a1} - E_{a2}}{kT} \right) \right], \quad (2)$$

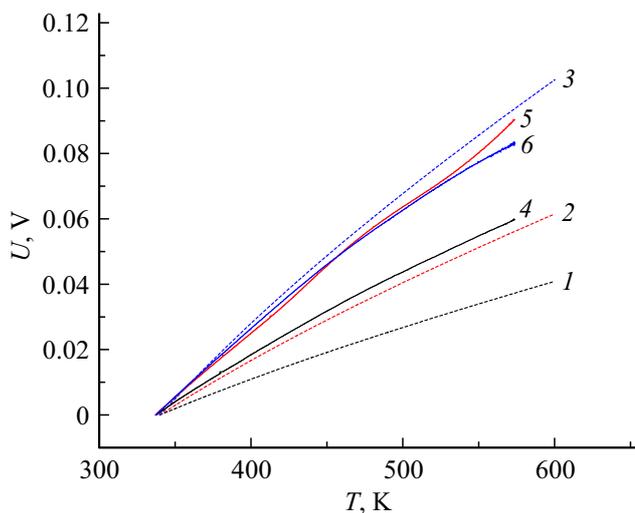
где  $N_{i1}$ ,  $N_{i2}$  — концентрации донорных уровней с энергией активации  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$ , находящихся в приконтактных областях,  $T_0$  и  $T$  — исходная температура и температура генерации.

Образцы SmX (где  $X = \text{S, Se}$ ) изготавливались методом синтеза из простых веществ Sm и X [6]. Твердые растворы SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (где  $x = 0, 0.2, 0.3, 0.5$ ) были созданы путем смешения порошков SmS и SmSe, взятых в количествах, соответствующих требуемым значениям  $x$ , которые затем брикетировались и отжигались в вакууме при  $T = 1600^\circ\text{C}$ . Двухслойные гетероструктуры с градиентом концентрации ионов халькогенов (SmS/SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>) изготавливались путем совместного прессования слоев порошков SmS и SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> и отжига брикетов в вакууме при  $T = 1600^\circ\text{C}$  в течение 30 min. Контроль состава образцов осуществлялся методом рентгенофазового анализа. Размер брикетов  $15 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ .

Измерения образцов проводились в вакууме (для этого использовался вакуумный универсальный пост ВУП-5). Схема эксперимента была аналогичной приведенной в [6]. Результаты измерения удельного сопротивления твердых растворов системы SmS–SmSe приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением содержания Se в твердом растворе происходит увеличение заглубливания донорных примесных уровней. Из основ электроники известно, что идеальный источник ЭДС — это источник, внутреннее сопротивление которого принято считать бесконечно малым. Удельное сопротивление SmS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> при  $x = 0.2$  составляет  $0.29 \Omega \cdot \text{cm}$ , при  $x = 0.3$  оно равно  $1.44 \Omega \cdot \text{cm}$ , а при  $x = 0.5$  уже равно  $18.7 \Omega \cdot \text{cm}$ .



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов  $\text{SmS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  (1),  $\text{SmS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$  (2),  $\text{SmS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  (3).



**Рис. 2.** Расчетные (1–3) и экспериментальные (4–6) температурные зависимости выходного сигнала гетероструктур  $\text{SmS}/\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$ .  $x = 0.2$  (1, 4),  $0.3$  (2, 5),  $0.5$  (3, 6).

Собственно, на рис. 1 заметно, насколько существенна разница сопротивлений между образцами с  $x = 0.2, 0.3$  и образцом с  $x = 0.5$ .

Проведенные по формуле (2) расчеты представлены на рис. 2 (кривые 1–3). Видно, что величина выходного сигнала должна увеличиваться с ростом  $x$ . На том же рисунке приведены экспериментальные результаты (кривые 4–6). Из представленных кривых близкой к расчетной является экспериментальная кривая состава с  $x = 0.5$  (кривые 3 и 6 соответственно). При температуре 570 К  $U_{calc} = 92 \text{ mV}$  и  $U_{exp} = 83 \text{ mV}$ . Остальные экспериментальные кривые показали более высокие значения, чем расчетные. Объяснить данное поведение можно, если предположить, что в процессе формирова-

ния двухслойных образцов в них произошли изменения в распределении энергетических уровней. Как видно из формулы (2), логарифм отношения концентраций вносит наименьший вклад в расчетах выходного сигнала. Соответственно больший вклад вносит разница между примесными уровнями. По всей видимости, уровни области твердого раствора при формировании последнего заняли более низкое положение. Такое вполне возможно, если предположить, что при спекании образцов с  $x = 0.2$  и  $0.3$  произошло изменение фазового состава. Одной из причин изменения фазового состава может служить наличие кислорода в ампуле с образцом. В этом случае при спекании часть Sm могла окислиться, и тогда содержание Se в образце могло увеличиться. Но это технологические вопросы, требующие отдельной работы. Еще одним вариантом объяснения может служить несовершенство теории, объясняющей термовольтаический эффект. В настоящее время работы по развитию теории и соответственно выводу формулы расчета выходного сигнала ТВЭ продолжаются. Тем не менее на данный момент по результатам экспериментов видно, что генерируемый гетероструктурой  $\text{SmS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$  выходной сигнал практически повторяет сигнал с  $\text{SmS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ . Исходя из этого мы предполагаем, что из-за высокого удельного сопротивления при  $x = 0.5$  мы достигли возможного максимума содержания Se в твердом растворе для создания преобразователя тепловой энергии в электрическую. Таким образом, из исследованных образцов для преобразования энергии лучше всего подойдут образцы с содержанием Se  $0.2 \leq x \leq 0.3$ .

Подводя итоги работы, мы приходим к следующим выводам.

1. Гетероструктуры  $\text{SmS}/\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$  действительно работают при температурах выше 470 К.
2. Выходной сигнал, генерируемый подобными структурами, имеет значения более высокие, чем на ранее исследуемых образцах SmS.
3. Основываясь на постулате идеального источника питания и результатах экспериментов, приходим к выводу, что оптимальными составами для преобразователей тепловой энергии в электрическую могут являться материалы с  $0.2 \leq x \leq 0.3$ .

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, ФТТ, **43** (3), 423 (2001). [V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev, Phys. Solid State, **43** (3), 439 (2001). DOI: 10.1134/1.1356116].
- [2] И.А. Пронин, И.А. Аверин, А.С. Божинова, А.Ц. Георгиева, Д.Ц. Димитров, А.А. Карманов, В.А. Мошников, К.И. Папазова, Е.И. Теруков, Н.Д. Якушова, Письма в ЖТФ, **41** (19), 22 (2015). [I.A. Pronin, I.A. Averin, A.S. Bozhinov, A.Ts. Georgieva, D.Ts. Dimitrov,

- A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, K.I. Papazova, E.I. Terukov, N.D. Yakushova, *Tech. Phys. Lett.*, **41** (10), 930 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015100132].
- [3] А.С. Саидов, А.Ю. Лейдерман, А.Б. Каршиев, *Письма в ЖТФ*, **42** (14), 21 (2016). [A.S. Saidov, A.Yu. Leyderman, A.B. Karshiev, *Tech. Phys. Lett.*, **42** (7), 725 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016070270].
- [4] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, *ФТТ*, **44** (8), 1501 (2002). [V.V. Kaminskii, A.V. Golubkov, L.N. Vasil'ev, *Phys. Solid State*, **44** (8), 1574 (2002). DOI: 10.1134/1.1501362].
- [5] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, S. Hirai, Y. Kubota, *Письма в ЖТФ*, **44** (23), 85 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47014.17235 [V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev, N.V. Sharenkova, S. Hirai, Y. Kubota, *Tech. Phys. Lett.*, **44**, (12) 1087 (2018). DOI: 10.1134/S106378501812026X].
- [6] V.V. Kaminskii, S.M. Soloviev, N.M. Sudak, M.I. Zaldastanishvili, N.V. Sharenkova, M.M. Kazanin, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1400** (6), 066056 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1400/6/066056
- [7] Н.Н. Степанов, *Электрические свойства и фазовые переходы в редкоземельных соединениях при высоких давлениях*, автореф. докт. дис. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб., 2018).