

07

## Динамика термовольтаического эффекта в SmS

© В.В. Каминский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2013 г.

Дано краткое описание термовольтаического эффекта в полупроводниковом редкоземельном соединении – сульфиде самария (SmS). Описан механизм его возникновения. Представлена качественная динамическая модель эффекта, позволяющая объяснить возможность долговременной генерации электрического напряжения на основе термовольтаического эффекта. Модель основана на сочетании тепловых и электронных процессов.

Несколько лет назад было обнаружено новое физическое явление, заключающееся в возникновении электрического напряжения между противоположными гранями образца при его нагреве до 400–500 К [1,2]. Величина напряженности возникающего электрического поля слабо зависела от наличия или отсутствия градиента температуры вдоль направления расположения электродов на образце при нагреве, и эффект не может быть объяснен классическим термоэлектрическим эффектом Зеебека. Принимались все возможные меры для устранения градиентов температуры при нагреве [2], но это практически не отражалось на величине возникающего электрического напряжения. Эффект был обнаружен на редкоземельном полупроводниковом соединении — моносульфиде самария. Величина генерируемого напряжения на монокристаллах SmS доходила до 2.5 V [2]. Благодаря некоторому сходству при математическом описании с фотовольтаическим эффектом обнаруженный эффект был назван термовольтаическим.

Для понимания механизма возникновения термовольтаического эффекта в SmS об этом материале необходимо знать следующее. Полупроводниковый SmS имеет кристаллическую структуру типа NaCl. SmS может обладать только *n*-типом проводимости. В запрещенной зоне на расстоянии 0.23 eV находятся локализованные 4*f*-уровни ионов Sm

с концентрацией  $N_f = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , которые связаны с ионами самария, находящимися в регулярных узлах кристаллической решетки. Ширина самой запрещенной зоны велика (2.3 eV) и на явлениях электропереноса при рассматриваемых температурах не сказывается. Наиболее важной деталью является наличие примесных донорных уровней с глубиной залегания  $E_i = (0.045 \pm 0.015) \text{ eV}$  и концентрацией  $N_i = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , которые связаны с ионами  $\text{Sm}^{2+}$ , располагающимися не в регулярных узлах подрешетки самария, а, как правило, в вакансиях подрешетки серы [3]. Возникновение таких дефектов связано с особенностями технологии изготовления образцов. Наличие уровней  $E_i$  является определяющим для величины концентрации электронов проводимости  $n$  при  $T = 500 \text{ K}$ . Образцы SmS стехиометрического состава имеют  $n = (0.5 - 3.5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

Для объяснения термовольтаического эффекта было выдвинуто предположение, что дефектные ионы  $\text{Sm}^{2+}$  распределены не равномерно по объему образца, а с некоторым градиентом концентрации. При этом направление градиента приблизительно совпадает с направлением расположения электродов на образце. В результате нагрева в области образца, прилегающей к одному из электродов, имеющей большее значение  $N_i$ , возникнет большая локальная концентрация электронов проводимости и градиент  $n$  по всему образцу. Вследствие диффузии носителей тока в образце возникнет электрический ток с плотностью

$$j = eD \text{ grad } n, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии электронов в SmS. Если учесть, что удельное сопротивление SmS при температуре нагрева  $\rho \approx (e\bar{n}u)^{-1}$ , где  $\bar{n}$  — концентрация электронов проводимости, усредненная по объему образца, то напряженность возникающего электрического поля будет

$$E = \frac{D}{\bar{n}u} \text{ grad } n, \quad (2)$$

где  $u$  — подвижность электронов проводимости.

Формулы (1), (2) могут быть справедливы для различных полупроводниковых материалов и не отражают специфики SMS и термовольтаического эффекта в этом полупроводнике. Последняя заключается в импульсном характере возникающего электрического напряжения [4], что формула (2) никак не отражает.

Специфика SmS заключается в следующем. При нагревании образца до температуры, при которой возникают импульсы электрического напряжения ( $T_b$ ), в зоне проводимости достигается некоторая критическая концентрация электронов ( $n_b$ ). Величина  $n_b$  такова, что она оказывается достаточной для того, чтобы заэкранировать кулоновский потенциал дефектных ионов до степени, необходимой для полной делокализации электронов с уровней  $E_i$  и перехода всех примесных ионов самария в трехвалентное состояние. Этот коллективный процесс имеет скачкообразный характер [2]. Он происходит прежде всего в области образца, имеющей максимальное значение  $N_i$ , и приводит к возникновению в данной области высокой локальной концентрации электронов проводимости  $n = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Это приводит к скачкообразному повышению величины  $\text{grad } n$  и, согласно (2), величине  $E$ .

Такой моделью может быть объяснен лишь механизм возникновения термовольтаического эффекта, механизм появления единичного импульса напряжения. Однако эксперименты показывают, что процесс генерации импульсов может продолжаться неопределенно долго. Для объяснения этого необходимо принять во внимание тепловые эффекты, сопровождающие возникновение импульсов напряжения в образце SmS. Было обнаружено, что импульсы напряжения сопровождаются скачкообразным понижением температуры образца. Величина температурного скачка в отдельных экспериментах достигала 125 K, измеренное теплоспоглощение составляло в монокристаллах SmS  $1.41 \text{ J/cm}^3$  [2,5]. Поглощение связано главным образом с увеличением энергии электронов при их коллективном переходе с локализованных энергетических уровней в зону проводимости. Процесс генерации импульсов электрического напряжения можно представить теперь следующим образом (см. рисунок). При нагревании образца до температуры  $T_b$  в области образца с наибольшим значением  $N_i$  скачкообразно увеличивается концентрация электронов в зоне проводимости до величины  $n \approx N_i$  и соответственно величина  $\text{grad } n$ . В результате этого, согласно (2), возникает импульс напряжения. Сопровождающее этот импульс поглощение тепла понижает температуру образца до  $T_0 < T_b$ . В итоге образец оказывается подготовленным для генерации следующего импульса. Нагреватель продолжает работать, температура образца снова поднимается до величины  $T_b$  и процесс повторяется. На рисунке схематически представлены динамика поведения температуры и локальной концентрации электронов в зоне проводимости в области образца с максимальной

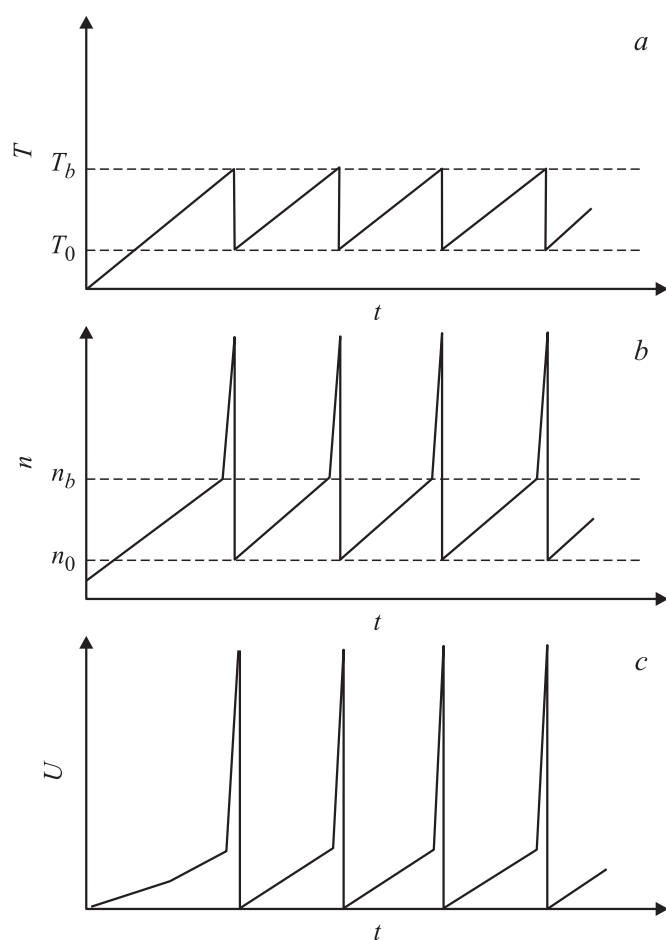
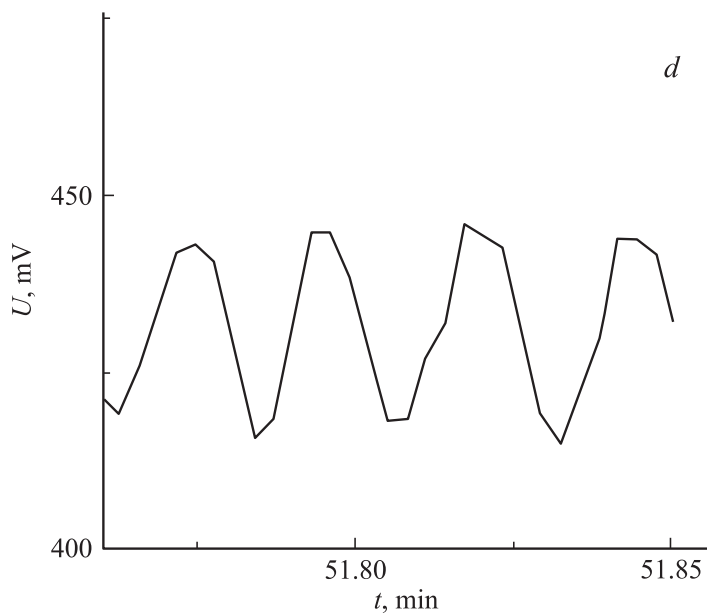


Схема возникновения генерации импульсов электрического напряжения при термовольтаическом эффекте в SmS: *a* — динамика изменения температуры образца в области с максимальным значением концентрации примеси; *b* — динамика изменения локальной концентрации свободных электронов в этой области; *c* — импульсы электрического напряжения; *d* — импульсы электрического напряжения, полученные экспериментально (частота импульсов 0.75 Hz, частота измерений 6 Hz).



*Продолжение рисунка.*

величиной  $N_i$ , а также генерируемого напряжения. Наблюдавшиеся в экспериментах частоты импульсов напряжения находились в интервале 0.7–12 Hz.

Рассмотренные термольтайческие эффекты являются в известной степени аналогами фотовольтаических эффектов [6]. Отличие в том, что если при фотовольтаических эффектах возникновение электрического напряжения между различными частями образца основано на различной степени поглощения ими световой энергии, то при термольтайческих — на различной степени поглощения тепловой энергии. Термольтайческий эффект, который можно наблюдать в обычных полупроводниках, аналогичен фотовольтаическому эффекту Дембера. Специфический термольтайческий эффект, характерный для SmS, прямых аналогов пока не имеет.

Автор благодарен Ю.В. Марковой за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-08-00583-а, а также ООО „СМС тензотерм Рус“.

### Список литературы

- [1] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
- [2] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [3] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1501–1505.
- [4] Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 6. С. 29–34.
- [5] Егоров В.М., Каминский В.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 8. С. 1521–1522.
- [6] Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 452 с.