

05;12

## Наблюдение термовольтаического эффекта в структурах на основе сульфида самария

© В.В. Каминский, М.М. Казанин, А.Н. Клишин, С.М. Соловьев, А.В. Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 18 ноября 2010 г.)

Рассмотрен термовольтаический эффект в объемных гетероструктурах на основе сульфида самария с составами  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  в интервале значений температуры 300–460 К. Показано, что эффект может наблюдаться в условиях отсутствия внешнего градиента температур, т.е. при одинаковых значениях температуры образца вблизи контактов, с которых снимается генерируемое напряжение. При этом температура измерялась с помощью термопар, а также бесконтактным способом с помощью тепловизора.

В работах [1–3] был обнаружен и описан термовольтаический эффект в сульфиде самария ( $\text{SmS}$ ). Суть его заключается в том, что в полупроводниковом образце при наличии градиента локальной концентрации донорной примеси в направлении этого градиента при нагревании образца возникает электрическое напряжение. При этом не имеет значения наличие или отсутствие разницы температур контактов, с которых снимается это напряжение. Последнее часто вызывает недоверие при знакомстве с материалами экспериментов. Задача настоящей работы состояла в том, чтобы наглядно показать возможность генерации электрического напряжения в условиях отсутствия внешнего градиента температуры (в отличие от эффекта Зеебека).

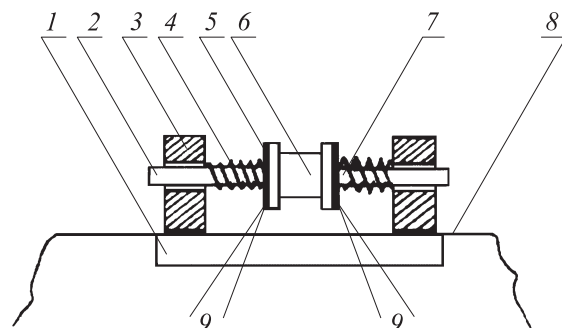
В экспериментах были использованы поликристаллические образцы состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ , в которых  $x$  монотонно изменяется по толщине образца от нуля до единицы, а также состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ , где  $x$  изменяется по толщине образца от 0 до 0.1. В результате образцы имели градиент концентрации ионов самария, направленный вдоль направления изменения  $x$ . Вдоль этого же направления были расположены контакты, с которых снималось выходное напряжение. Образцы были получены путем спекания слоев с разными значениями  $x$  и последующего отжига. Контроль состава по толщине осуществлялся путем послойного снятия материала и рентгеноструктурного анализа поверхностей.

Были проведены эксперименты двух типов. Эксперименты первого типа проводились в сушильном шкафу, в атмосфере воздуха. Образец состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  ( $0 < x \leq 1$ ) представлял собой параллелепипед размером  $15 \times 6.5 \times 5.35$  мм, градиент примеси был направлен вдоль направления, характеризующего длину 5.35 мм. Образец зажимался вдоль направлений градиента состава между двумя достаточно массивными медными пластинами, служившими одновременно электродами. К пластине были прижаты через изолирующий слой спаи термопар хромель–алюмель. К этим же пластинам были прикреплены провода для измерения выходного сигнала. Образец зажимался вдоль направлений

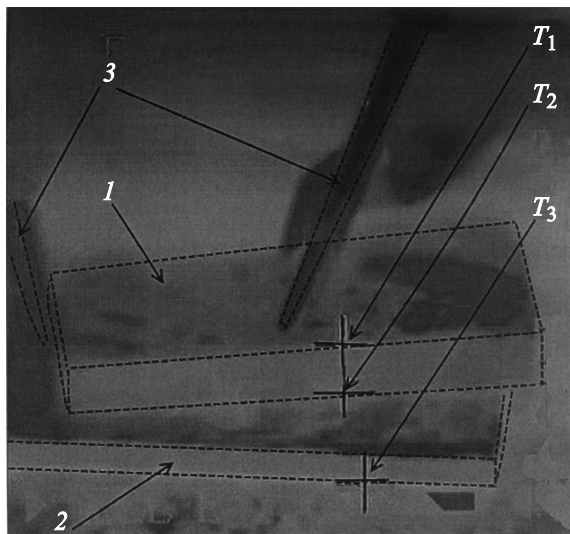
длиной 5.35 мм. На противоположных гранях образца были напылены контакты из никеля.

Блок образца схематически изображен на рис. 1. Он был подвешен на проводах внутри сушильного шкафа диаметром 35 см. Температура воздуха в замкнутом объеме внутри шкафа контролировалась также ртутным термометром. Показания термопар и величина выходного напряжения выводились на аналогово-цифровой преобразователь персонального компьютера.

Эксперимент второго типа проводился также на воздухе. Образец размером  $14.5 \times 6.4 \times 2.3$  мм с градиентом примеси, ориентированным вдоль направления, характеризующего длиной 2.3 мм, нагревался резистивной печкой со стороны плоскости  $14.5 \times 6.4$  мм. Температура образца и его частей контролировалась с помощью тепловизора SDS HotFind-D с рабочим диапазоном от  $-20$  до  $+250^\circ\text{C}$ . Выходной сигнал снимался с плоского контакта, напыленного на образец со стороны плоскости  $14.5 \times 6.4$  мм и прижимного контакта на противоположной грани с помощью мультиметра. Тепловизором измерялись значения температуры областей вблизи контактов, с которых снимался выходной сигнал.



**Рис. 1.** Блок образца: 1 — диэлектрическое основание измерительной ячейки; 2 — подвижные медные контакты; 3 — медные держатели контактов; 4 — прижимающие подвижные контакты пружины; 5 — изолирующая эмалевая пленка; 6 — образец  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ ; 7 — изолирующая эмалевая пленка; 8 — токовыводы; 9 — две прижимаемые к медным контактам хромель-алюмелевые термопары.



**Рис. 2.** Блок образца в эксперименте с тепловизором: 1 — образец  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ; 2 — нагреватель; 3 — зонды для снятия выходного сигнала.  $T_1 = 464$ ,  $T_2 = 464$ ,  $T_3 = 510$  К.

Блок образца представлен на рис. 2. Он представляет собой изображение образца, нагревателя и зондов для снятия выходного сигнала на экране тепловизора (представлен один кадр съемки). На этом изображении контуры различных объектов обведены пунктирными линиями для лучшего их различия. Крестиками обозначены точки измерения температур.  $T_1$  и  $T_2$  — температуры граней образца, с которых снимался выходной сигнал,  $T_3$  — температура печи.

Результаты первого эксперимента представлены на рис. 3, *a*. Наблюдается практически полное совпадение показаний термопар, т.е. равенство температур при контактных областях образца. При этом сигнал растет со временем до момента отключения нагрева. Обратная ситуация наблюдается при уменьшении температуры. Таким образом, имеется генерация электрического напряжения величиной до 3.25 мВ при практическом отсутствии градиента температуры. На рис. 3, *b* представлена полученная из данных рис. 3, *a* зависимость напряжения выходного сигнала от температуры. Наблюдается монотонное повышение выходного сигнала при повышении температуры. При этом прямой и обратный ход совпадают. Это находится в хорошем соответствии с формулой, полученной в работе [4] для такого случая (невырожденный полупроводник, отсутствие скачков генерируемого напряжения, вызванных спонтанными коллективными забросами электронов с примесных уровней [5]):

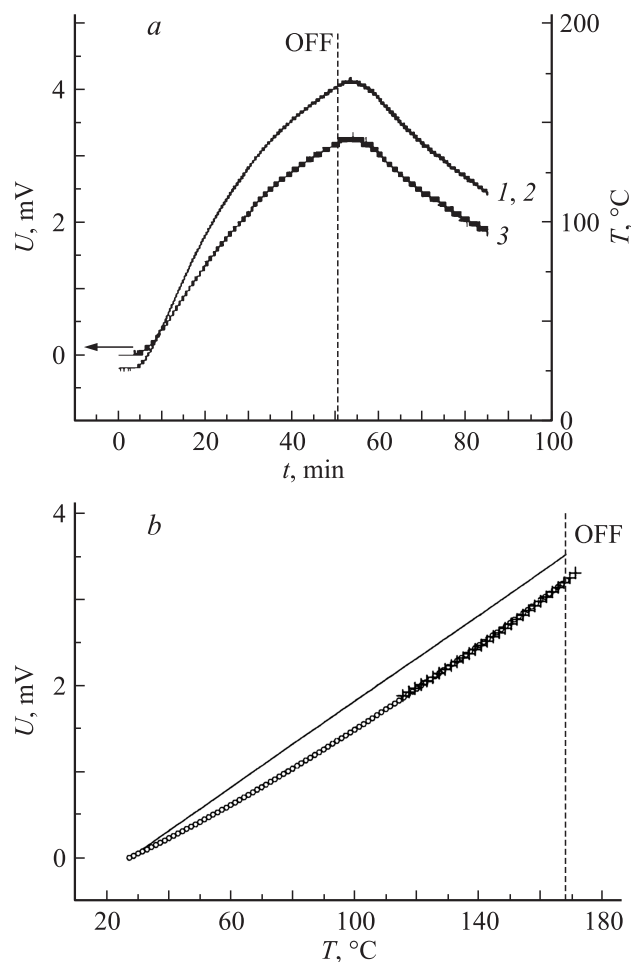
$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + \frac{N_2}{N_f} \exp \frac{E_f - E_i}{kT}}{1 + \frac{N_1}{N_f} \exp \frac{E_f - E_i}{kT}}, \quad (1)$$

где  $N_1, N_2$  — концентрация примесей на краях образца (места присоединения токовыводов);  $N_f$  — концентрация  $4f$ -уровней ионов самария в  $\text{SmS}$ ;  $E_i$  — энергия примесных уровней;  $E_f$  — энергия  $4f$ -уровней ионов

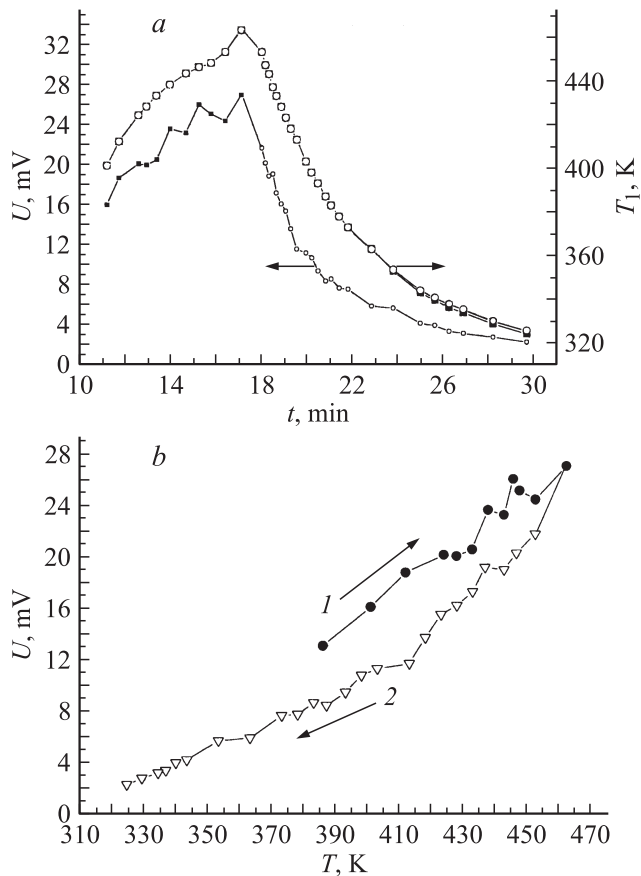
самария, находящихся в регулярных узлах кристаллической решетки;  $T$  — температура образца, отсчитываемая от температуры в момент начала его нагрева в эксперименте.

Можно оценить ход зависимости  $U$  от  $T$ , используя типичные по порядку величины для  $\text{SmS}$  значения параметров:  $E_f = 0.23$  эВ,  $N_f = 1.8 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ ,  $E_i = 0.045$  эВ,  $N_1 = 1.5 \cdot 10^{20}$ ,  $N_2 = 2 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$  [6]. На рис. 3, *b* представлена эта расчетная зависимость. Она показывает монотонный ход зависимости  $U(T)$ . Столь хорошее совпадение расчетной кривой и экспериментальных данных следует признать случайным, однако это свидетельствует о правильности выбранной модели расчета и о том, что имеет место действительно термовольтаический эффект.

Результаты второго эксперимента представлены на рис. 4, *a*. Наблюдается примерное равенство значений температуры вблизи контактов (точность измерения



**Рис. 3.** Результаты эксперимента по наблюдению термовольтаического эффекта в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ : *a* — зависимости выходного сигнала и температуры различных областей образца от времени: 1, 2 — показания термопар; 3 — выходной сигнал; *b* — зависимости выходного сигнала от температуры образца. Точки — эксперимент:  $\circ$  — нагрев;  $+$  — остывание. Пунктирная вертикальная прямая — момент выключения нагрева; сплошная кривая — расчет по формуле (1).



**Рис. 4.** Результаты эксперимента по наблюдению термольтайического эффекта в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  с помощью тепловизора. *a* — зависимости выходного сигнала и температуры различных областей образца от времени; *b* — зависимости выходного сигнала от температуры образца: 1 — при нагреве, 2 — при остывании.

не ниже 1 K), и при этом выходной сигнал доходит до 27 mV. На рис. 4, *b* представлена полученная из данных рис. 4, *a* зависимость выходного напряжения от температуры. Она, как и в первом эксперименте, имеет монотонный характер и характеризуется повышением выходного напряжения при повышении температуры, соответствуя формуле (1).

Следует отметить, что формула (1), в принципе, пригодна и для других полупроводников и полупроводниковых структур. Дело в том, что роль запрещенной зоны в  $\text{SmS}$  играет энергетический зазор между  $4f$ -уровнями и дном зоны проводимости (эффект самолегирования [7]). Поэтому все рассуждения, использованные при выводе (1), справедливы и для других полупроводников при замене глубины залегания  $4f$ -уровней на ширину запрещенной зоны какого-либо проводника.

В результате этих двух экспериментов можно видеть, что генерация электрического напряжения в данном случае происходит практически без наличия внешнего градиента температур между контактами, с которых снимается напряжение. Важно, чтобы полупроводник в этих зонах имел различные свойства, различную зонную

структуру с тем, чтобы при одинаковой температуре в запрещенную зону попадало различное количество электронов. Наиболее близким аналогом данного эффекта является фотовольтаический эффект Дембера [8,9]. В этом случае разница концентрации носителей в различных зонах полупроводника создается за счет различной их освещенности. Следует отметить, что математический аппарат, которым описывается эффект Дембера, хорошо подходит и для термольтайического эффекта.

Авторы благодарны Н.В. Шаренковой за рентгеноструктурный анализ образцов.

Работа выполнена при поддержке ООО „Эс эм Эс—тензо“ (Санкт-Петербург).

## Список литературы

- [1] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 136–138.
- [2] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 423–426.
- [3] Каминский В.В., Дидик В.А., Казанин М.М., Романова М.В., Соловьев С.М. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 21. С. 16–22.
- [4] Kaminski V.V., Kazanin M.M., Soloviev S.M., Shalaev B.N. // 25th Int. Conf. on Defects in Semiconductors. S.-Petersburg, 2009. P. 323.
- [5] Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 6. С. 997–999.
- [6] Васильев Л.Н., Каминский В.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 4. С. 1172–1175.
- [7] Смирнов И.А., Оскотский В.С. // УФН. 1978. Т. 124. Вып. 2. С. 241–279.
- [8] Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 452 с.
- [9] Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 496 с.