

06

Термовольтаический эффект в поликристаллическом SmS

© В.В. Каминский, В.А. Дидик, М.М. Казанин,
М.В. Романова, С.М. Соловьёв

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

Поступило в Редакцию 26 мая 2009 г.

Впервые наблюдался термовольтаический эффект в поликристаллическом образце SmS с искусственно созданным градиентом концентрации избыточных относительно стехиометрического состава ионов самария. Генерация электрического напряжения 12–22.5 mV наблюдалась в интервале температур 370–485 К. Показано, что специфическая для SmS генерация электрического напряжения за счет термовольтаического эффекта может возникать в температурном интервале 100–1800 К.

PACS: 72.15.Jf, 73.40.Sx, 68.35.Fx

Известно, что при равномерном нагревании образцов SmS в условиях отсутствия внешних градиентов температуры возникает электрическое напряжение. Необходимым условием для этого является наличие в образце градиента концентрации дефектных, избыточных относительно стехиометрического состава ионов самария [1]. В [2] термовольтаический эффект наблюдался на тонкопленочной двухслойной структуре типа сэндвич, изготовленной на основе SmS, где для создания градиента использовались различные отклонения от стехиометрического состава слоев. В настоящем сообщении описаны результаты различных экспериментов по наблюдению термовольтаического эффекта в объемном образце SmS с градиентом концентрации избыточных относительно стехиометрического состава ионов самария, полученным путем термодиффузии.

Для изготовления образца был использован поликристалл в форме параллелепипеда с размерами $4.4 \times 6.8 \times 7.7$ mm. Он имел типичные для моносульфида самария электрические свойства, параметр кристаллической решетки и величину области когерентного рассеяния (ОКР)

рентгеновского излучения $\sim 800 \text{ \AA}$. На одну из граней поликристаллического образца наносился раствор соли SmCl_3 . После этого образец сушился и нагревался в атмосфере аргона при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Время и температура отжига подбирались таким образом, чтобы глубина проникновения диффундирующих избыточных ионов самария (x) составляла $\sim 0.5 \text{ mm}$:

$$x = \sqrt{2Dt}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии самария в SmS. Поскольку величина D для Sm в SmS пока не измерена, для оценки глубины проникновения мы воспользовались таковой для диффузии европия в SmS $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3], так как Eu является ближайшим аналогом Sm, имея близкий атомный вес, электронную структуру и одинаковый параметр кристаллической решетки моносульфида ($a_{\text{EuS}} \approx a_{\text{SmS}} \approx 5.97 \text{ \AA}$). После проведения диффузии на противоположные грани образца (расстояние 4.4 mm) напылялись контактные площадки из никеля.

Эксперимент проводился следующим образом. Образец прижимался одной из граней с напыленным контактом к плоскому нагревателю резистивного типа. Выходной сигнал снимался с контактных площадок с помощью прижимных токовыводов. Температура образца измерялась с помощью двух термопар, прикрепленных к контактным площадкам. Вся система находилась в форвакууме. Нагрев происходил плавно при неизменной мощности, выделяемой на нагревателе. Выходной сигнал с образца, а также сигналы с термопар подавались на АЦП персонального компьютера в непрерывном режиме. Разница в показаниях термопар составляла при различных температурах от 0 до 3 К. Зависимость выходного сигнала от усредненной по показаниям двух термопар температуры представлена на рис. 1. Она получена при плавном повышении температуры.

Наблюдается скачкообразное увеличение выходного сигнала при $T_1 = 373 \text{ K}$ и его резкое падение при $T_2 = 485 \text{ K}$. На основании имеющейся модели термовольтаического эффекта следует полагать, что в обоих случаях скачки электрического напряжения связаны с экранировкой кулоновского потенциала избыточных ионов самария электронами проводимости. В результате при $T = T_1$ происходит спонтанная коллективная активация электронов с примесных уровней в зону проводимости в области образца с максимальной локальной концентрацией этих уровней $N_{i \text{ max}}$. По мере повышения температуры активация

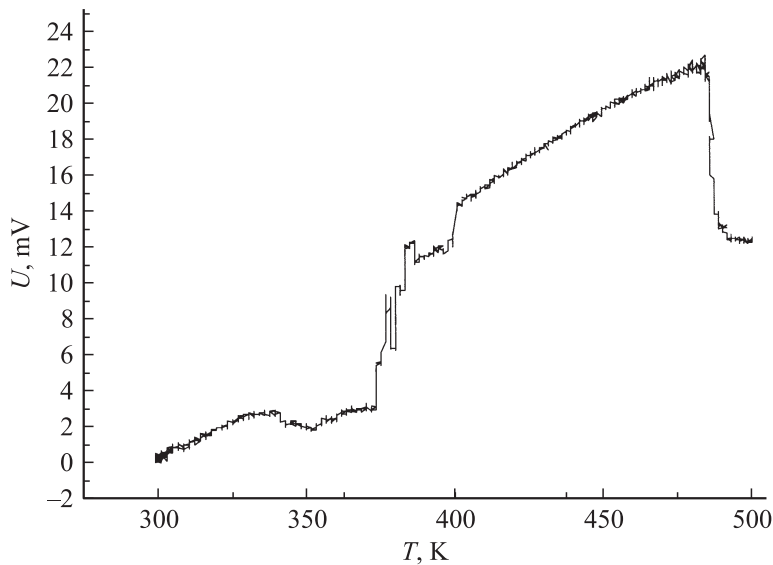


Рис. 1. Зависимость напряжения, генерируемого в SmS за счет термовольтаического эффекта от температуры образца.

электронов происходит в областях со все меньшими значениями N_i . При $T = T_2$ область генерации электрического напряжения выходит из зоны градиента N_i . При этом реализуется ситуация, когда $N_i = N_{i0}$, где N_{i0} — значение концентрации примесных донорных уровней в исходном образце SmS. Согласно [4], напряженность возникающего при термовольтаическом эффекте электрического поля

$$E = K \text{grad} N_i, \quad (2)$$

где K — коэффициент эффекта. При достижении температуры T_2 , при которой начинается коллективная активация электронов по всему объему образца (а не только в части образца, где $\text{grad} N_i \neq 0$), термовольтаический эффект прекращается. Таково объяснение наблюдаемой на рис. 1 генерации электрического напряжения на качественном уровне.

С использованием модельных представлений, основанных на равенстве боровского и дебаевского радиусов дефектных (избыточных) ионов

в момент начала генерации [5], можно провести оценочные расчеты различных особенностей термовольтаического эффекта. Правильность этих представлений была проверена на расчете давлений фазового перехода полупроводник–металл в SmS при сопоставлении результатов с экспериментальными данными [6].

Обращает на себя внимание такая особенность эффекта, как возможность его возникновения при весьма низких температурах, начиная от $T = 300$ К. Особенно ярко она проявляется в тонкопленочных структурах [7], проявилась она и в данном эксперименте. Известно, что энергия активации примесных уровней E_i в материалах на основе SmS (например, в материалах с избытком самария в области гомогенности) может изменяться вплоть до $E_i = 0$ eV [8]. В связи с этим нами были исследованы зависимости температуры начала генерации (T_1) от величины E_i , поскольку представляет интерес определить, в каких пределах может изменяться величина T_2 .

Поскольку по литературным данным для SmS стехиометрического состава $E_i = (0.045 \pm 0.015)$ eV, были рассчитаны кривые зависимостей T_1 от E_i в этом интервале энергий. Методика расчета была аналогична примененной в [4]. Генерация эдс начинается тогда, когда при повышении температуры значение эффективного борковского радиуса примеси a_B и дебаевского радиуса экранирования электрического потенциала этой примеси электронами проводимости a_D становятся равными друг другу:

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}, \quad a_D = \left[\frac{4\sqrt{2} e^2 m^{*3/2} (k_0 T)^{1/2}}{\pi \varepsilon_0 \hbar^3} F_{1/2}(\mu) \right]^{-1/2}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = 18$ — статическая диэлектрическая проницаемость SmS,

$$F_{1,2}(\mu) = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial x) x^{1/2} dx, \quad f_0(x, \mu) = [1 + \exp(x - \mu)]^{-1}$$

— интеграл Ферми, μ — приведенный химический потенциал. Из условия $a_B = a_D$ при значениях $m^* = m_0$, $E_i = 0.03$ – 0.06 eV, приведенных выше, в результате численного расчета были найдены значения T , при которых происходит делокализация электронов с уровней E_i , для случая произвольного вырождения при различных значениях N_i .

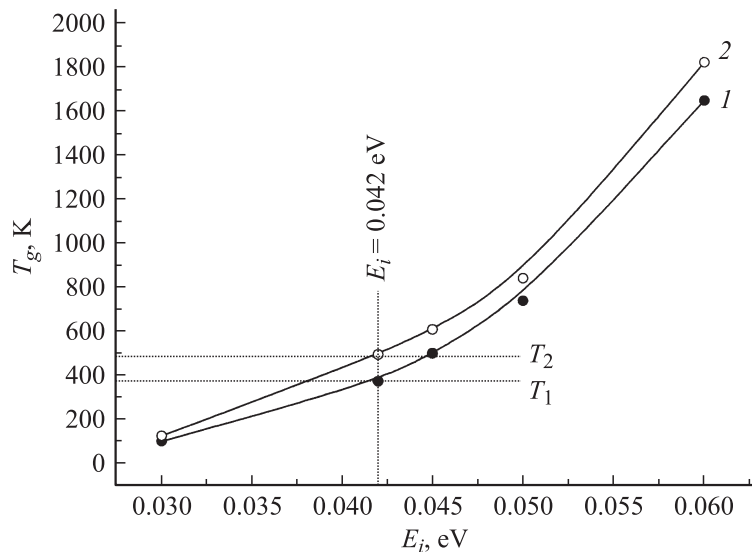


Рис. 2. Расчетные зависимости температуры возникновения генерации от глубины залегания примесных уровней. Расчет по модели: 1 — $N_i = 10^{21}$, 2 — $N_i = 5 \cdot 10^{20}$. Пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения T_1 , T_2 и E_i .

Имея такое семейство кривых (рис. 2), можно оценить не только температурный интервал проявления термовольтаического эффекта в SmS, но и величину K в формуле (2) для исследуемого образца. Для этого необходимо знать величину E_i и величины N_{\max} и N_{i0} . Энергия активации электронов проводимости в температурном интервале возникновения эффекта была определена из измерений температурной зависимости электросопротивления. Они были измерены после проведения диффузии по стандартной методике четырехзондовым методом на постоянном токе. Результаты приведены на рис. 3. Полученная энергия активации $E_i = 0.042$ eV. Это хорошо согласуется с величиной E_i для SmS стехиометрического состава [5] без искусственно созданного $\text{grad}N_i$. Результат этот можно понять, только если предположить, что избыточные ионы самария становятся в кристаллической структуре образца на те же позиции, на которых находятся дефектные ионы самария в SmS стехиометрического состава, т.е. на границах ОКР [9].

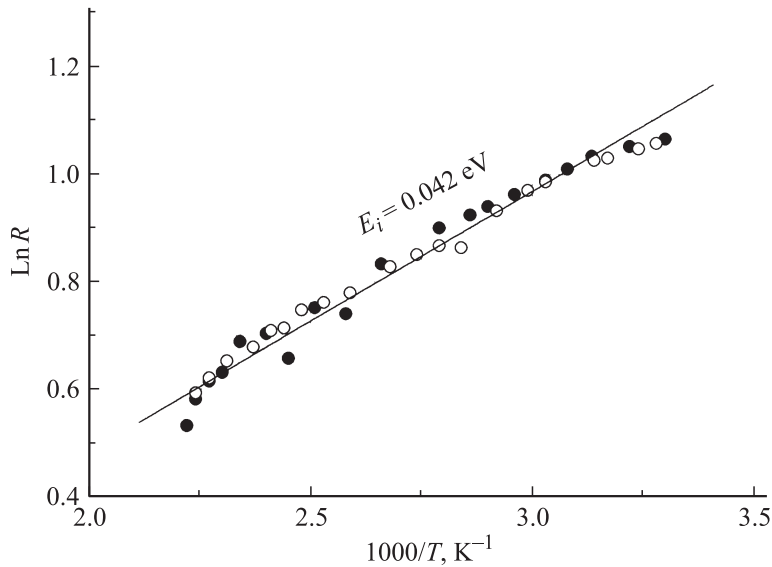


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления поликристалла SmS с градиентом концентрации примесных уровней N_i . Черные кружки — данные, снятые в процессе нагрева, белые — в процессе охлаждения.

Величина N_{i0} может быть оценена по величине ОКР. Согласно полученной в [10] зависимости величины N_i от размера ОКР, при величине ОКР, равной $\sim 800 \text{ \AA}$, $N_i \sim 7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, что и соответствует значению N_{i0} . С другой стороны, величины N_{max} и N_{i0} могут быть определены из рис. 2 по экспериментальным значениям T_1 , T_2 и E_i . Рассматривая N_i как параметр, через экспериментальные точки в координатах T от E_i можно провести соответствующие расчетные кривые (см. рис. 2), определив таким образом величины N_i . В нашем случае эти величины равны $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует значениям N_{i0} и $N_{i\text{max}}$. Из рис. 2 видно, что генерация может начинаться при $T = 100 \div 1800 \text{ K}$.

Пользуясь этими данными, можно оценить градиент концентрации избыточных ионов самария:

$$\text{grad}N_i = \frac{N_{i\text{max}} - N_{i0}}{x} = 10^{22} \text{ cm}^{-4}. \quad (4)$$

Если взять среднее значение величины генерируемого напряжения $U = 17 \text{ mV}$, то величина напряженности электрического поля

$$E = \frac{U}{x} = 0.34 \text{ V/cm}. \quad (5)$$

Тогда

$$K = \frac{E}{\text{grad}N_i} = 3.4 \cdot 10^{-23} \text{ V} \cdot \text{cm}^3. \quad (6)$$

Степень общности полученного результата пока не ясна, поскольку величина K оценена впервые. Сложность здесь состоит в определении $\text{grad}N_i$. Как показано в [4], эффективным в смысле повышения величины эффекта (E) может быть допирование SmS лишь в пределах 50.5 at.% самария (состав $\text{Sm}_{1.02}\text{S}$). В то же время современная техника позволяет регистрировать не менее 1 at.% избыточного самария в SmS.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00289) и ООО „Эс эм Эс — тензо“ (Санкт-Петербург).

Список литературы

- [1] Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [2] Каминский В.В., Казанин М.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 8. С. 92–94.
- [3] Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В., Скорятина Е.А., Усачёва В.П., Шаренкова Н.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1192–1194.
- [4] Голубков А.В., Каминский В.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 3. С. 1501–1505.
- [5] Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 6. С. 997–999.
- [6] Каминский В.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 4. С. 685–688.
- [7] Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М., Павлов И.В., Соловьёв С.М., Шаренкова Н.В. // Патент № 2303834, зарег. 27.07.2007 (приоритет от 22.06.2005).
- [8] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жүзе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов РЗЭ. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [9] Васильев Л.Н., Каминский В.В., Романова М.В., Шаренкова Н.В., Голубков А.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 10. С. 1777–1778.
- [10] Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Романова М.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 7. С. 1158–1161.