

05

Термовольтаический эффект в полупроводнике церия

© В.В. Каминский¹, С.М. Соловьёв¹, Н.В. Шаренкова¹,
Shinji Hirai², Yohei Kubota²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Muroran Institute of Technology, Muroran, Hokkaido, Japan
E-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2018 г.

Обнаружен термовольтаический эффект в полупроводнике церия (Ce_2S_3). Измерения проведены в температурном интервале 300–455 К. Максимальная величина генерируемого напряжения составила ~ 60 мВ, однако на долю термовольтаического эффекта пришлось 37 мВ.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47014.17235

Термовольтаический эффект впервые был найден в редкоземельном полупроводниковом соединении SmS [1]. Впоследствии эффект был обнаружен также в ZnO [2], соединениях Ge и Si [3] и некоторых других полупроводниках. Термовольтаический эффект перспективен для преобразования тепловой энергии в электрическую, и поэтому поиски новых материалов с большой величиной генерируемого напряжения актуальны.

Известно, что полупроводники церия с небольшим отклонением от стехиометрии $\text{Ce}_{2+x}\text{S}_3$, где $0 < x < 0.225$, являются невырожденными полупроводниками, сопротивление которых при $T = 300$ К резко уменьшается (на несколько порядков величины) при увеличении x . При этом концентрация электронов проводимости изменяется в интервале $(0.05 - 140) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [4]. Это свойство указанных соединений позволяет надеяться на возможность создания на их основе гетероструктур с большим градиентом электрических параметров, и, как указано в [5], такие структуры могут быть применены для исследования термовольтаического эффекта [6]. Настоящая работа посвящена выяснению

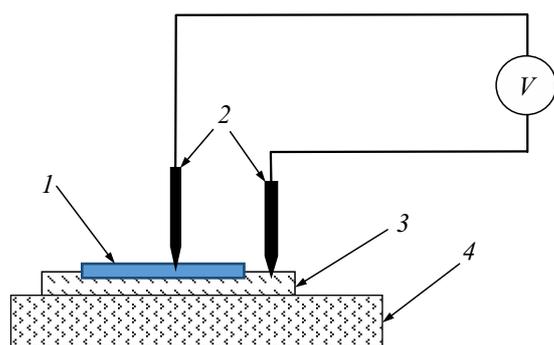


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — поликристаллический образец Ce_2S_3 , 2 — прижимные контакты, 3 — металлическая подложка, 4 — нагреватель.

возможности обнаружения термовольтаического эффекта в полуторных сульфидах церия.

Порошок Ce_2S_3 был синтезирован способом, описанным в [5]. По результатам рентгеноструктурного фазового анализа синтезированный порошок имел следующий состав: γ -фаза $\text{Ce}_2\text{S}_3 \sim 40\%$, β -фаза $\text{Ce}_2\text{S}_3 \sim 30\%$, $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O} \sim 30\%$. Последнее соединение имеет такую же тетрагональную структуру, как и β -фаза. Таким образом, мы имеем состав, соответствующий химической формуле Ce_2S_3 , в котором примерно каждый пятидесятый ион заменен ионом кислорода. Характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения составляли около 800 \AA для γ -модификации Ce_2S_3 и 400 \AA для β -модификации Ce_2S_3 и $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Образец Ce_2S_3 был спрессован из порошка под давлением 15 МПа . Полученный поликристалл имел следующие размеры: толщина 0.25 мм и диаметр 6 мм . Его удельное электросопротивление при $T = 300 \text{ К}$ составляло $1.5 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$.

На рис. 1 представлена схема эксперимента по измерению термовольтаического эффекта. Образец 1 помещен на металлическую пластину 3. Пластина расположена на нагревателе 4 и служит нижним контактом к образцу. Выходной сигнал снимается токовыводами 2, подключенными к вольтметру V. Вольтметр и нагреватель подключены через порты USB и RS232 к управляющему компьютеру. Управление экспериментом осуществлялось при помощи программы LabVIEW.

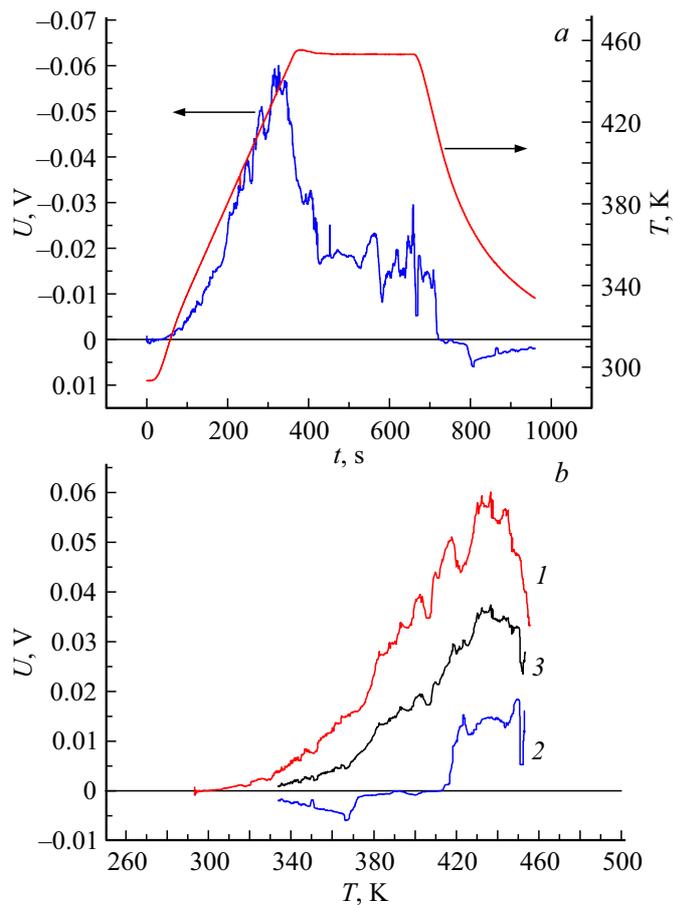


Рис. 2. Результаты измерения термовольтаического эффекта в Se_2S_3 . *a* — экспериментальная зависимость генерируемого напряжения в режиме реального времени; *b* — зависимости генерируемого образцом напряжения от температуры: 1 — нагревание, 2 — охлаждение, 3 — температурная зависимость термовольтаического эффекта.

Полученный результат отображался на мониторе в режиме реального времени. Результаты приведены на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* показаны

полученные из рис. 2,а температурные зависимости генерируемого образцом напряжения при нагревании (кривая 1) и охлаждении (кривая 2). Эти кривые представляют собой сумму выходного сигнала от термовольтаического эффекта и эффекта Зеебека. Ввиду того что термовольтаический эффект при нагревании и охлаждении не изменяет своего направления, так как не меняет своего направления градиент концентрации донорных примесей, а эффект Зеебека меняет направление на противоположное при изменении направления градиента температуры при нагревании и охлаждении образца, температурная зависимость термовольтаического эффекта будет иметь вид кривой 3, представляющей собой среднеарифметическое кривых 1 и 2 [7]. Таким образом, термовольтаический эффект достиг величины 37 mV при температуре 436 К (163°C).

Для того чтобы оценить максимально возможное значение генерируемого за счет термовольтаического эффекта напряжения в полупроводниках сульфидов церия можно воспользоваться формулой из работы [8]:

$$U = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right), \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — концентрации электронов при температуре T в приконтактных областях образца. Величину T следует понимать как разницу между текущей температурой и температурой начала эксперимента. Если представить себе, что исследуемый нами образец может иметь в своем составе области с минимальным и максимальным для Ce_2S_3 значениями n , которые равны $0.05 \cdot 10^{19}$ и $140 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (см. выше), то в этом случае за величины n_1 и n_2 можно принять указанные значения, и при $T = 436 \text{ K}$ получим максимальную величину генерируемого напряжения (95 mV), которую можно получить на поликристалле Ce_2S_3 . Найденная нами величина 37 mV вполне согласуется с расчетными данными, поскольку получение максимальной расчетной величины могло бы произойти только случайным образом. Целенаправленное создание образца с максимальной разницей между n_1 и n_2 представляет собой сложную технологическую задачу.

Таким образом, показана возможность обнаружения большого по величине термовольтаического эффекта в Ce_2S_3 при достаточно низких и удобных для исследования температурах (300–455 К). Это позволяет продолжить исследования в данном направлении.

Список литературы

- [1] Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [2] Пронин И.А., Аверин И.А., Божина А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 19. С. 22–28.
- [3] Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каршиев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 21–27.
- [4] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [5] Zalessky V.G., Kaminski V.V., Hirai S., Kubota Y., Sharenkova N.V. // ФТП. 2018. Т. 52. В. 4. С. 435–438.
- [6] Каминский В.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 15. С. 12–17.
- [7] Каминский В.В., Казанин М.М., Романова М.В., Каменская Г.А., Шаренкова Н.В. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 9. С. 1163–1166.
- [8] Каминский В.В., Степанов Н.Н., Соловьёв С.М. // Физика и техника высоких давлений. 2015. Т. 25. № 3-4. С. 74–81.