

Импульсная генерация электрического напряжения при термольтайческом эффекте в SmS

© В.В. Каминский, В.А. Дидик, М.М. Казанин, С.М. Соловьев

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

(Поступило в Редакцию 29 августа 2013 г. В окончательной редакции 14 октября 2013 г.)

Проведены измерения термольтайческого эффекта в SmS на повышенных частотах ~ 1000 Hz. Обнаружена и объяснена импульсная генерация электрического напряжения при термольтайческом эффекте. Измерены максимальная величина генерируемого напряжения (6.3V) и мощность генерируемого сигнала (~ 1 W). Эти величины достигаются при $T \sim 130^\circ\text{C}$.

Несколько лет назад нами было обнаружено физическое явление, заключающееся в возникновении электрического напряжения между противоположными гранями полупроводникового образца сульфида самария (SmS) при его нагреве до 400–500 K [1,2]. Эффект проявлялся при наличии градиента концентрации донорной примеси, направленного в направлении расположения этих граней. Электрическое напряжение возникало при отсутствии градиента температуры вдоль направления расположения электродов на образце при нагреве, и поэтому не могло быть объяснено 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. 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 термольтайческим. С целью углубленного исследования физического механизма данного эффекта в настоящей работе нами были проведены его измерения при повышенных частотах.

Для понимания механизма возникновения термольтайческого 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 *4f*-уровни ионов Sm с концентрацией $N_f = 1.8 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 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 $N_i = 10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$, которые связаны с ионами 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 об-

разцов. Наличие уровней E_i является определяющим для величины концентрации электронов проводимости *n*. Образцы SmS стехиометрического состава имеют $n = (0.5 - 3.5) \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ при $T = 300$ K. Зонная структура SmS представлена на рис. 1.

Схема возникновения эффекта представлена на рис. 2. Эксперименты по такой схеме проводились в [4]. Здесь мы имеем нагреватель и образец, расположенные так, что тепловой поток перпендикулярен градиенту концентрации примеси, и измерение напряжения происходит в направлении этого градиента. Такая схема пригодна для измерения термольтайческого эффекта в любом полупроводниковом материале, имеющем гра-

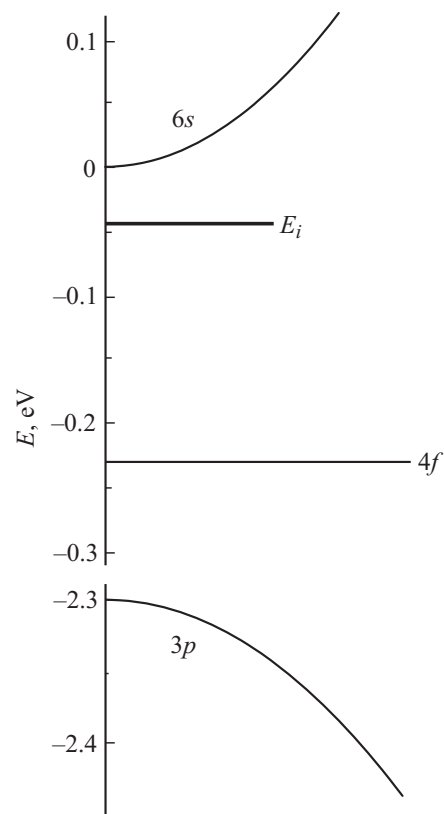


Рис. 1. Зонная структура SmS.

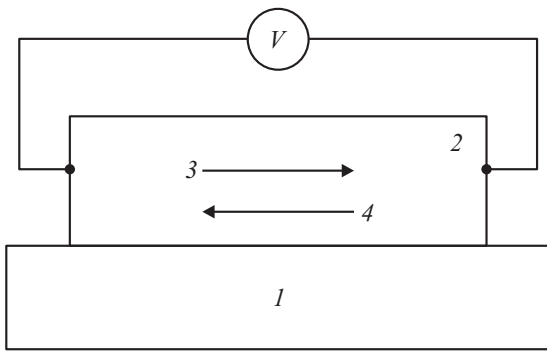


Рис. 2. Схема измерения термовольтаического эффекта в полупроводнике: 1 — нагреватель, 2 — образец, 3 — направление градиента концентрации донорной примеси, 4 — направление потока электронов, возникающего за счет термовольтаического эффекта при нагревании образца.

диент легирующей примеси. На рис. 3 представлена генерация напряжения на основе термовольтаического эффекта (U) в поликристаллическом образце SmS с градиентом избыточных ионов самария в процессе нагрева в стационарном режиме. Нагрев длился более 5 h. Мы видим, что в течение нескольких часов при постоянной температуре 190°C генерируется электрическое напряжение 27.5 mV . Данные результаты измерялись с частотой ~ 6 измерений в секунду. Такие низкие частоты не позволяют рассмотреть тонкую структуру генерируемого сигнала.

Для объяснения термовольтаического эффекта обратимся к схеме рис. 2. 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

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

где D_e — коэффициент диффузии электронов в SmS. Если учесть, что удельное сопротивление SmS при

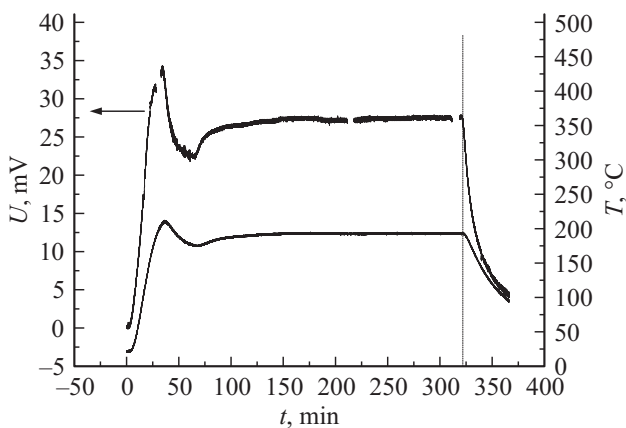


Рис. 3. Генерация электрического напряжения образцом SmS при нагревании: t — время от включения нагрева, пунктир — момент отключения нагрева.

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

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

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 [5], что формула (2) никак не отражает.

Механизм специфического поведения 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 ведет к скачкообразному повышению величины $\text{grad } n$ и, согласно (2), величины напряженности электрического поля. Следует отметить, что механизм коллективной делокализации электронов с уровней E_i в SmS выдвинут не впервые. Именно он объясняет рекордно низкое для физики твердого тела давление всестороннего сжатия, приводящее к фазовому переходу полупроводник–металл ($6.5 \cdot 10^2\text{ MPa}$) в сульфиде самария [6].

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 [7]. Было обнаружено, что импульсы напряжения сопровождаются скачкообразным понижением температуры образца. Величина температурного скачка в отдельных экспериментах достигала 125 K , измеренное тепловое поглощение составляло в монокристаллах SmS 1.4 J/cm^3 [2,8]. Поглощение тепла 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 себе теперь следующим образом (рис. 4). 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 рис. 4 схематически представлены динамика поведения температуры и локальной концентрации электронов в зоне проводимости в области образца с максимальной величиной N_i , а также генерируемого напряжения. Наблюдавшиеся в экспериментах частоты импульсов напряжения находились в интервале 0.7–12 Hz.

По всей видимости, измеренные импульсы напряжения (рис. 4, *d*) отражают ту часть сигнала, которая характеризуется величинами концентрации электронов проводимости, лежащими в интервале от n_0 до n_b (рис. 4, *b*). Они не отражают всплесков концентрации электронов и напряжения, имеющих место в конце каждого длительного импульса (рис. 4, *c*). Для выявления наличия этих коротких импульсов высокого напряжения нами была применена другая аппаратура, позволяющая увеличивать частоту измерений до нескольких тысяч герц.

Эксперименты были проведены на поликристаллических образцах SmS с размерами $8 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$, в которых методом термодиффузии из нанесенной на поверхность тонкой пленки Sm был получен градиент концентрации избыточных ионов самария. Самарий наносился на грань образца с наибольшей площадью ($8 \times 7 \text{ mm}^2$). Согласно оценке глубины проникновения диффундирующих избыточных ионов самария по формуле $x = \sqrt{2Dt}$, она составляла около 0.6 mm. Здесь $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ — коэффициент диффузии самария в SmS, t — время отжига.

Для измерений генерируемого напряжения был использован вольтметр RIGOL DM3061 и программа UltraLogger, поставляемая вместе с вольтметром, для регистрации данных компьютером.

На рис. 5, *a* представлена полученная при $f = 1000 \text{ Hz}$ зависимость величины выходного сигнала от времени и температуры. Наблюдается сигнал, представляющий собой совокупность импульсов, величина которых пропорциональна температуре, она достигает 6.3 V. Эта величина достигается при $T \sim 130^\circ\text{C}$ и далее остается постоянной при повышении температуры до 150°C и снижении ее до $\sim 140^\circ\text{C}$. Такое постоянное значение U при изменении температуры связано с тем, что все электроны с уровней N_i переходят в зону проводимости (наступает их истощение), и хорошо согласуются с предлагаемым механизмом эффекта. На рис. 5, *b* представлена растянутая область от 8.2 до 11.5 min. Мы наблюдаем острые пики высотой 6.3 V в количестве, соответствующем частоте их возникновения 0.7 Hz, что примерно равно частоте возникновения низких пиков

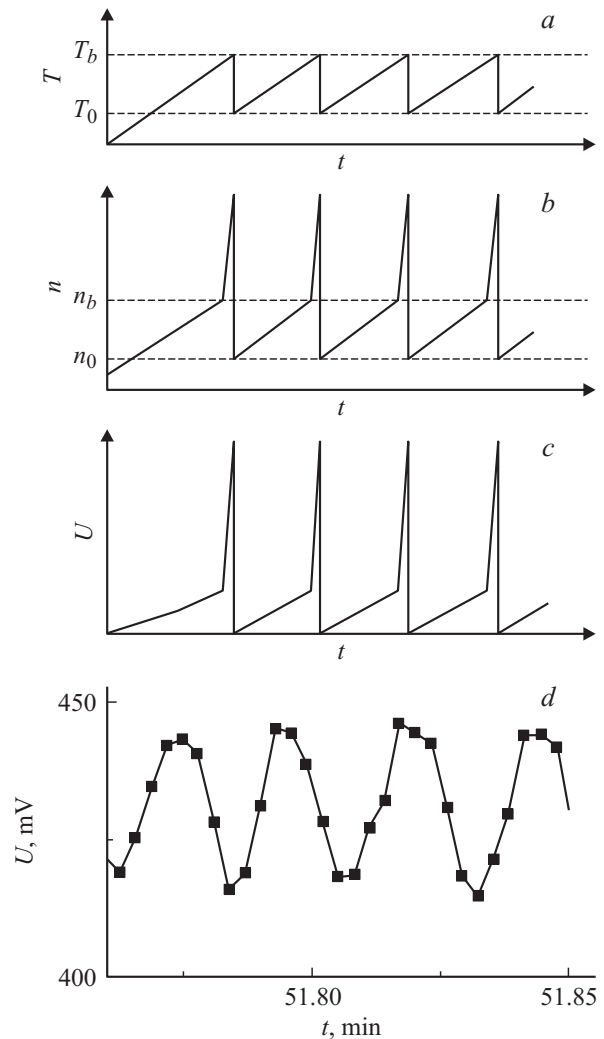


Рис. 4. Схема возникновения генерации импульсов электрического напряжения при термовольтаическом эффекте в SmS: *a* — динамика изменения температуры образца в области с максимальным значением концентрации примеси, *b* — динамика изменения локальной концентрации свободных электронов в этой области, *c* — импульсы электрического напряжения, *d* — импульсы электрического напряжения, полученные экспериментально (частота импульсов 0.75 Hz, частота измерений 6 Hz).

на рис. 4, *d*. Данный факт свидетельствует в пользу того, что высокие пики являются всплесками напряжения, имеющими место на фоне длительных импульсов. Длительность этих всплесков, согласно нашим оценкам, по осциллограммам оказалась не более 10^{-7} s . Эти периодические выбросы напряжения имеют место на фоне более медленно меняющегося напряжения величиной 24 mV (рис. 6), как это показано согласно предлагаемой модели эффекта на рис. 4, *c*.

Была измерена также мощность электрического сигнала в генерируемых импульсах. Для этого параллельно образцу было включено сопротивление 10Ω , с которого и снимался выходной сигнал при генерации. Форма полученных зависимостей была аналогична представленной на рис. 5, *a*. Однако максимальный сигнал со-

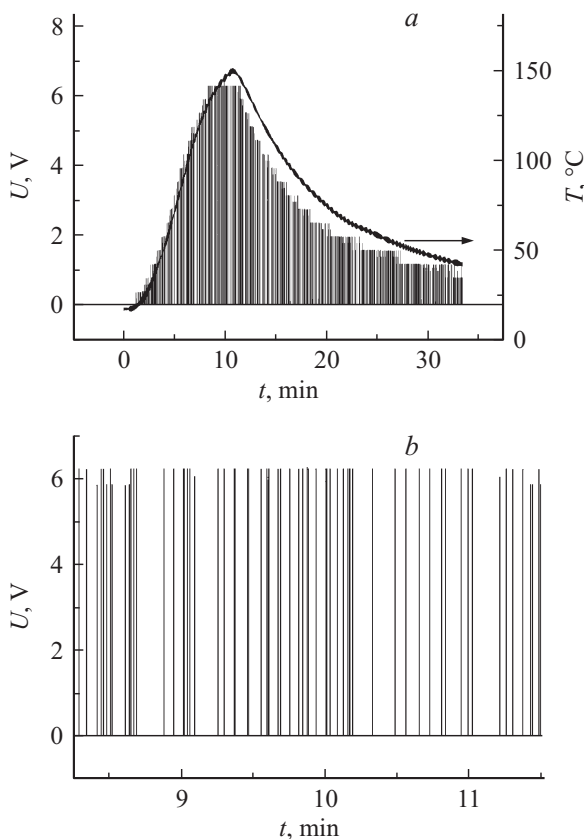


Рис. 5. Зависимость температуры и величины выходного сигнала при частоте измерений 1000 Hz от времени в широком (а) и узком (б) интервалах.

ставил 3.14 V. Отсюда мощность генерируемого сигнала $P = U^2/R = 3.14^2/10 = 0.99$ W. Такая величина мощности является пока рекордной из всех зафиксированных на термовольтаическом эффекте. Она была получена при $T = 131^\circ\text{C}$ и далее оставалась постоянной при повышении температуры до 160°C и при понижении температуры до 148°C . Площадь соприкосновения образца с нагреваемой поверхностью составляла 56 mm^2 .

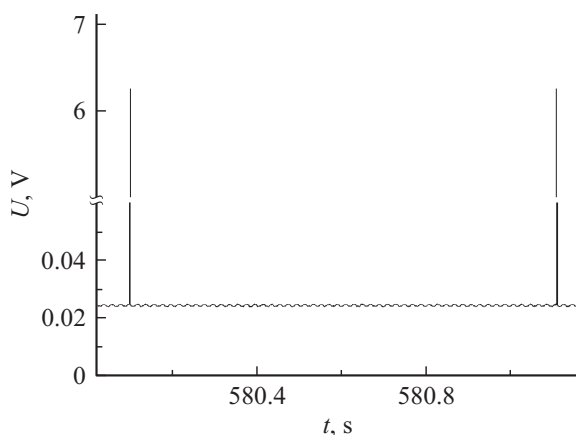


Рис. 6. Два импульса высокого напряжения на фоне малого, медленно меняющегося напряжения.

Таким образом, обнаруженные пики генерируемого напряжения подтверждают модель генерации электрического напряжения при термовольтаическом эффекте, выдвинутую в [7]. Суть ее заключается в чередовании циклических изменений температуры и концентрации электронов проводимости в области образца с максимальной концентрацией донорной примеси E_i .

С учетом того, что проведенные нами ранее исследования КПД преобразования тепловой энергии в электрическую на основе термовольтаического эффекта дали величины до 28% [9], из полученных результатов можно сделать вывод, что на основе термовольтаического эффекта в SmS может быть осуществлено преобразование тепловой энергии в электрическую. При этом экспериментально достигнутые к настоящему времени значения параметров преобразования таковы: максимальное генерируемое напряжение 6.3 V, максимальная мощность ~ 1 W.

Рассмотренные термовольтаические эффекты являются в известной степени аналогами фотовольтаических эффектов [10]. 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 термовольтаических — на различной степени поглощения тепловой энергии. Термовольтаический эффект, который можно наблюдать в обычных полупроводниках, аналогичен фотовольтаическому эффекту Дембера [11]. Прямые аналоги специфического термовольтаического эффекта, характерного для SmS, нам не известны.

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., Соловьёв С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 136–138.
- [2] Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 423–426.
- [3] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 8. С. 1501–1505.
- [4] Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьёв С.М., Голубков А.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 142–144.
- [5] Каминский В.В., Соловьёв С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 6. С. 29–34.
- [6] Каминский В.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 12. С. 3568–3572.
- [7] Каминский В.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 15. С. 12–17.
- [8] Егоров В.М., Каминский В.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1521–1522.
- [9] Егоров В.М., Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьёв С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 14. С. 57–61.
- [10] Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Советское радио, 1967. 452 с.
- [11] Dember H. // Phys. Zs. 1931. Vol. 32. N 554. P. 856.