

05

Термовольтаический эффект в SmS при деформации, создаваемой сферическим индентором

© В.В. Каминский, А.А. Молодых, И.С. Полухин,
С.М. Соловьев, К.В. Шуваев

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

Поступило в Редакцию 15 ноября 2013 г.

Исследована возможность возникновения термовольтаического эффекта в образце сульфида самария (SmS) стехиометрического состава при наличии в нем деформации, созданной давлением сферического индентора. Эксперименты проведены в интервале температур 300–475 К. Обнаружена генерация электрического напряжения величиной до 13 мВ при $T = 473$ К. Ее наличие объяснено возникновением градиента концентрации ионов Sm^{2+} в образце и изменением глубины залегания донорных уровней из-за образования областей сжатия при надавливании на поверхность образца индентором.

Термовольтаический эффект заключается в том, что при наличии в полупроводнике градиента концентрации донорной примеси, при нагреве образца в направлении этого градиента возникает электрическое напряжение. При этом напряженность возникающего электрического поля будет

$$E = \frac{D_e}{\bar{n}u} \text{grad } n, \quad (1)$$

где n — концентрация электронов проводимости, D_e — коэффициент диффузии электронов в SmS, u — подвижность электронов проводи-

мости, \bar{n} — концентрация электронов проводимости, усредненная по объему образца [1].

Главная особенность этого эффекта заключается в том, что электрическое напряжение возникает в отсутствие градиента температуры. Наиболее ярко эффект проявляется в сульфиде самария, где он и был обнаружен [2,3].

Необходимый для возникновения термовольтаического эффекта градиент концентрации донорной примеси в образце может быть получен различными способами: термодиффузией, спеканием слоев различного состава [4], напылением пленок SmS при изменяющихся условиях их осаждения [5] и др. Переменная валентность ионов самария дает возможность в случае SmS воспользоваться специфическим методом.

Как показано в [6], при деформации, создаваемой сферическим индентором, в SmS может происходить фазовый переход полупроводник—металл. Это происходит потому, что в области образца под индентором образуется локальное повышение концентрации электронов проводимости. Такое изменение концентрации электронов проводимости в SmS при механическом воздействии на образец обусловлено изменением его объема и не зависит от вида напряженного состояния, приведшего к этому изменению [7]. Таким образом, при всей сложности геометрии напряжений под индентором, проанализированной в [8], в момент нагружения мы имеем градиент концентрации n с максимумом непосредственно под индентором и минимумом на периферии. В возникшем после этого в образце напряженном состоянии мы будем иметь градиент концентрации ионов Sm^{2+} с минимальным значением в области под индентором. Этот градиент возникает за счет того, что часть ионов самария под действием деформации сжатия переходит в трехвалентное состояние. Следует отметить, что ионы Sm^{2+} неравноценны. По мере приближения к области под индентором глубина залегания $4f$ -уровней ионов самария ($E_f = 0.23 \text{ eV}$) и примесных донорных уровней ($E_i = 0.045 \text{ eV}$) уменьшается по мере увеличения сжатия материала образца из-за существенного барического сдвига [9]. Таким образом, при нагревании системы образец—индентор должен возникать некий $\text{grad } n$ и, согласно формуле (1), электрическое напряжение, что и может явиться причиной возникновения электрического напряжения при деформации, создаваемой сферическим индентором. Это предположение было проверено нами экспериментально.

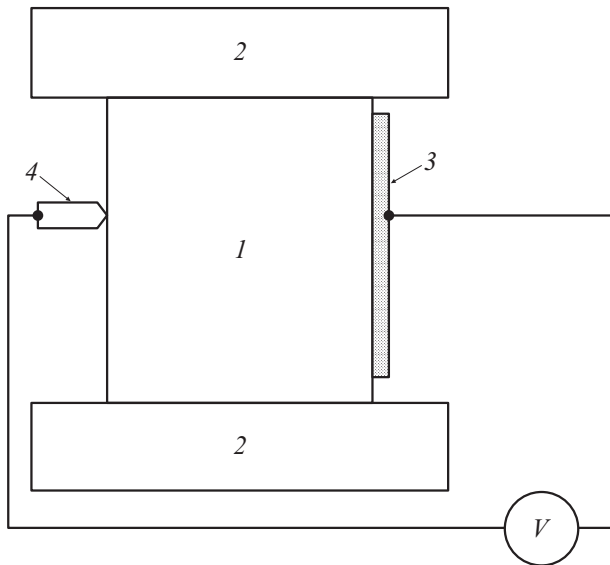


Рис. 1. Схема эксперимента (обозначения в тексте).

Эксперименты были проведены на поликристаллических образцах SmS стехиометрического состава с размерами $6 \times 6 \times 2$ mm. Образцы были приготовлены по известной [10] методике: синтез из простых веществ Sm и S, брикетирование, гомогенизирующий отжиг. Они имели обычные для поликристаллов SmS параметры: постоянная кристаллической решетки типа NaCl $a = 5.96 \text{ \AA}$, размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения $600\text{--}700 \text{ \AA}$.

Схема проведения экспериментов представлена на рис. 1. Образец 1 помещался между двумя резистивными печками 2, нагреваемыми до одинаковой температуры. Выходной сигнал снимался с двух различных контактов: 3 — представлял собой медную пластину, прижатую к образцу, 4 — стальной покрытый медным сплавом индентор, который имел радиус закругления 40 \mu m и прижимался к образцу с силой $\sim 1 \text{ N}$. Регулировка температуры и съем сигнала проводились с помощью специально разработанного измерительного комплекса на основе программной среды LabView. Схема эксперимента позволяла менять местами

медную пластину и индентор, оставляя положение образца неизменным, а также ставить пластины на оба контакта.

На рис. 2, *a*, *b* представлены выходные сигналы, снятые на одном и том же образце при одинаковой температуре нагревателей (200°C), но с противоположным относительно друг друга расположением контактов. Мы наблюдаем смену знака сигнала при примерно одинаковой его величине $\sim 12\text{ mV}$. Был также снят сигнал при конфигурации эксперимента, когда пластинки стоят на обоих контактах и индентор отсутствует. Наблюдался малый сигнал величиной до 1 mV , наличие которого может быть объяснено наличием случайных градиентов температуры или концентрации донорных примесей (термовольтаический эффект). Полученные результаты показывают, что наличие эффекта генерации электрического напряжения зависит от наличия индентора, а направление напряжения — от места его расположения.

Чтобы показать отсутствие эффекта Зеебека в наших экспериментах, была снята аналогичная кривой на рис. 2, *a* зависимость, но при одновременном измерении температур контактов с помощью термопар. Результаты показали разницу температур $\sim 3^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Для объяснения механизма возникновения электрического напряжения в наших экспериментах следует рассмотреть структуру напряженного состояния в образце. Как показано в [6], в центре зоны под индентором имеет место область максимального уменьшения объема образца ΔV :

$$\Delta V_{\max} = 0.68 P/E, \quad 2$$

где $P = \frac{3}{2} \frac{F^{1/3}}{\pi(RD)^{2/3}}$ — максимальное давление в центре области соприкосновения индентора и поверхности образца, D — параметр, равный для случая стали и SmS $0.945 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$, $R = 40 \mu\text{m}$, — радиус индентора, $F = 1 \text{ N}$ — сила, приложенная к индентору, $E = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ — модуль Юнга SmS [6].

Расчет, проведенный по формуле (2), дал для нашего случая величину $\Delta V \approx 5\%$. Согласно [6], при уменьшении под действием приложенного напряжения объема на 4–5% в SmS имеет место фазовый переход полупроводник–металл. Это означает, что под индентором мы имеем зародыш металлической фазы SmS, которую окружает область сжатого материала. Если в металлической фазе $E_f = 0$ и $E_i = 0$, то в области сжатого SmS значения E_f и E_i постепенно увеличиваются до своих нормальных значений 0.23 eV и 0.045 eV . Согласно оценке,

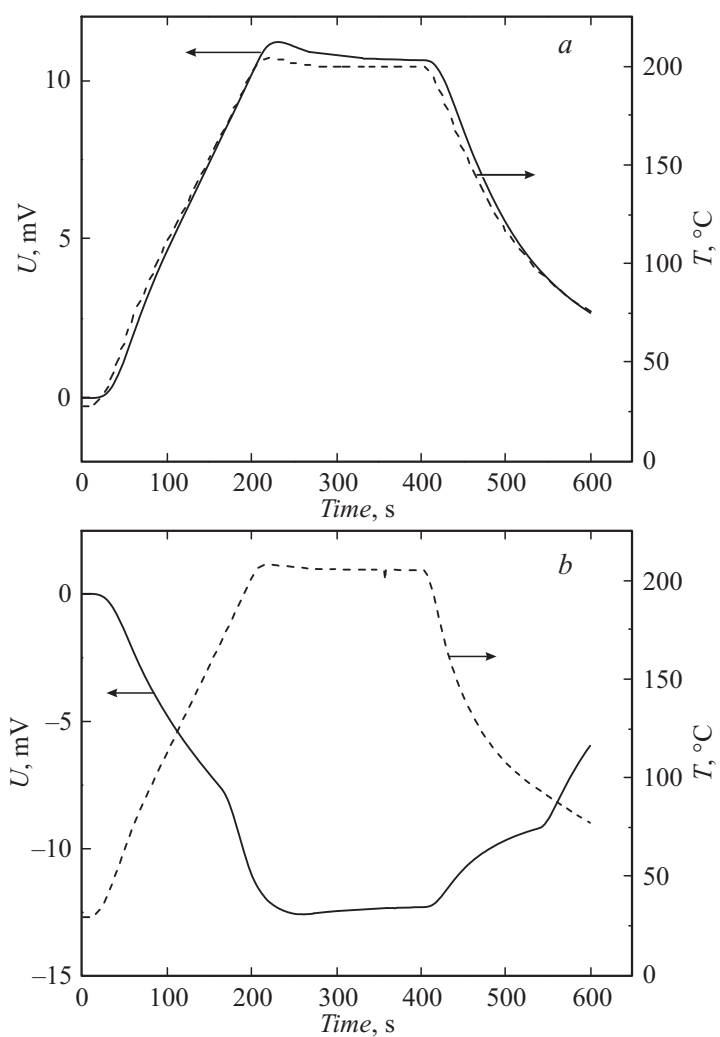


Рис. 2. Зависимости выходных сигналов и температур, снятые при двух конфигурациях эксперимента, отличающихся переменной мест индентора и пластины, от времени.

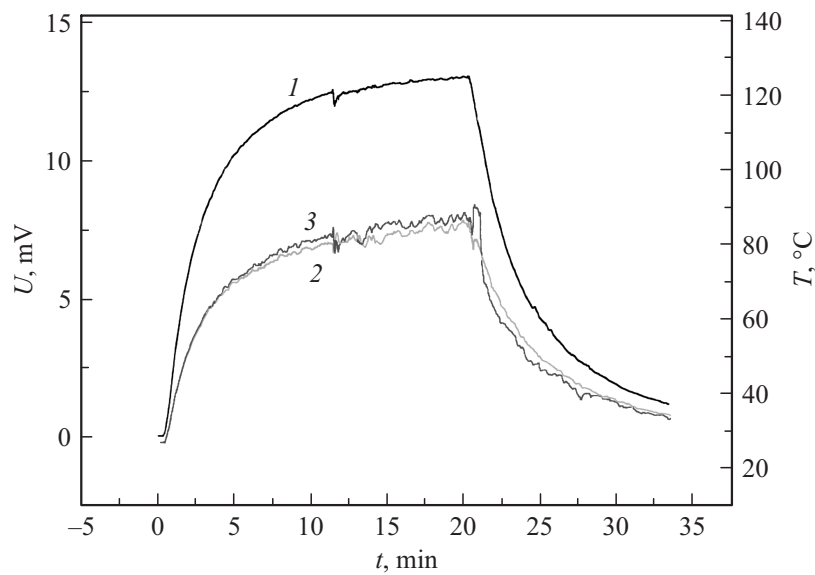


Рис. 3. Зависимости выходного сигнала (1) и температур образца в областях индентора (2) и медной пластины (3) от времени.

проведенной по данным работы [8], сжатая область простирается под индентором на глубину $\sim 3.5a$, где

$$a = (RFD)^{1/3}. \quad (3)$$

В нашем случае $a = 7.2 \mu\text{m}$ и материал деформирован до глубины $\sim 25 \mu\text{m}$. В этой области при нагревании будут образовываться дополнительные электроны проводимости из-за более мелкого залегания донорных уровней. Они и обуславливают возникновение $\text{grad}n$ и термовольтаического эффекта. Если бы эдс возникала за счет эффекта Зеебека, то разность температур на противоположных краях деформированной зоны должна была составить $\sim 60^\circ\text{C}$, что весьма маловероятно при размере зоны $25 \mu\text{m}$ ($\Delta T = U/\alpha$, где α — коэффициент термоэдс $\sim 200 \mu\text{V/K}$).

Таким образом, нами показана возможность возникновения термовольтаического эффекта в образце SmS стехиометрического состава при

наличию в нем деформации, созданной давлением сферического индентора. Воздействие индентором является, по существу, еще одним методом получения градиента концентраций донорной примеси и электронов проводимости, необходимых для возникновения термовольтаического эффекта. Обнаруженный эффект в какой-то степени является аналогом эффекта Зеебека с той разницей, что если при возникновении последнего необходимо, чтобы приконтактные области образца находились при различных температурах, то для возникновения обнаруженного в данной работе эффекта необходимо, чтобы приконтактные области были по-разному продеформированы.

Работа выполнена при поддержке фирмы ООО „СмС тензотерм Рус“ и РФФИ (грант № 11-08-00583-а).

Список литературы

- [1] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1501–1505.
- [2] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
- [3] Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [4] Каминский В.В., Казанин М.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 8. С. 92–94.
- [5] Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М., Павлов И.В., Соловьёв С.М., Шаренкова Н.В. Патент РФ № 2303834 от 22.06.2005.
- [6] Каминский В.В., Лани Ш. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 3. С. 53–57.
- [7] Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 6. С. 1805–1807.
- [8] Васильев Л.Н., Каминский В.В., Лани Ш. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 3. С. 577–579.
- [9] Васильев Л.Н., Каминский В.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 4. С. 1172–1175.
- [10] Голубков А.В., Гончарова Е.И., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов резкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.