

05

Генерация электродвижущей силы при однородном нагреве полупроводниковых образцов моносulfида самария

© В.В. Каминский, С.М. Соловьев, А.В. Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Vladimir.Kaminski@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 18 октября 2001 г.

Впервые снята зависимость величины генерируемой электродвижущей силы от температуры при нагреве образца SmS в условиях отсутствия внешних градиентов температуры в широком интервале температур от комнатной до 712 К. При этом обнаружены эффект саморазогрева образца до $T = 866$ К и генерация электродвижущей силы после прекращения внешнего нагрева. Полученная в экспериментах генерация $0.4 \div 0.6$ В в течение 12 min (из них 10 min без внешнего нагрева) позволяет надеяться на возможность применения эффекта в целях преобразования тепловой энергии в электрическую.

В работе [1] нами было обнаружено аномальное повышение термоэдс в монокристаллах моносulfида самария (SmS) при $T \sim 440$ К. Проведенное в [2] исследование показало, что в данном случае имеет место генерация электродвижущей силы U , возникающая при нагревании образца SmS вне зависимости от наличия внешнего градиента температуры. Настоящее сообщение посвящено демонстрации возможностей эффекта в смысле генерации U , а также описанию температурных режимов, сопровождающих генерацию. Физический механизм эффекта генерации описан нами в [2,3].

Монокристаллические образцы SmS были получены методом направленной кристаллизации из расплава, обычно применяемым для этой цели [4]. Электрические и структурные параметры образцов также имели типичные значения, соответствующие литературным данным: концентрация электронов проводимости $\sim 10^{19}$ см⁻³, постоянная кристаллической решетки 5.97 Å.

Для повышения надежности результатов схема экспериментов была максимально упрощена. Крупный монокристаллический образец SmS объемом $\sim 0.5 \text{ cm}^3$ помещался в алюминиевый контейнер, необходимый для выравнивания внешних градиентов температуры при нагревании. Контейнер засыпался порошком Al_2O_3 и помещался в кварцевую пробирку. Пробирка подогревалась в огне спиртовки. Температура измерялась термопарой медь–константан, либо хромель–алюмель, которая помещалась в засыпку вблизи контейнера. Сигнал с термопары, а также выходное напряжение с образца подавались на аналогово-цифровой преобразователь персонального компьютера. Полученные зависимости представлены на рис. 1, 2. Частота измерений напряжения генерации и температуры 7 Hz.

Генерация в представленном эксперименте началась через 8 min после начала нагревания при $T \approx 400 \text{ K}$, продолжалась $\sim 1 \text{ min}$ и имела максимальное значение амплитуды $U = 0.32 \text{ V}$. Второй период генерации начался через 47 min после начала нагрева при $T \approx 710 \text{ K}$, продолжался 12 min и имел максимальное значение $U = 0.61 \text{ V}$. Обе температуры начала генерации соответствовали интервалу таковых, оцененному из соотношений, выведенных нами в [3] ($T = 400 \div 700 \text{ K}$). Величина T зависит от концентрации дефектных (избыточных по отношению к стехиометрическому составу) ионов самария в SmS. Поэтому следует считать, что генерация начиналась в различных областях образца, имеющих различную концентрацию дефектных ионов самария. Для иллюстрации эффекта нами выбраны данные именно этого образца по той причине, что на нем наиболее четко просматриваются минимальное и максимальное значения возможных величин T . На других образцах генерация начиналась при различных значениях T , но всегда внутри означенного интервала.

На зависимости величины генерируемой U от температуры среды, окружающей образец (рис. 2), обращают на себя внимание две особенности. Во-первых, импульсы генерируемой U сопровождаются скачкообразным повышением температуры. Во-вторых, генерация прерывается и после прекращения нагрева.

Скачки температуры в сторону ее повышения на величины $\Delta T \leq 100 \text{ K}$, наблюдаемые при внешнем нагревании образца, сопровождаются скачкообразным повышением U . Они соответствуют по величине и направлению наблюдавшимся нами в [2] и поэтому, по аналогии, могут быть связаны со структурными изменениями в SmS

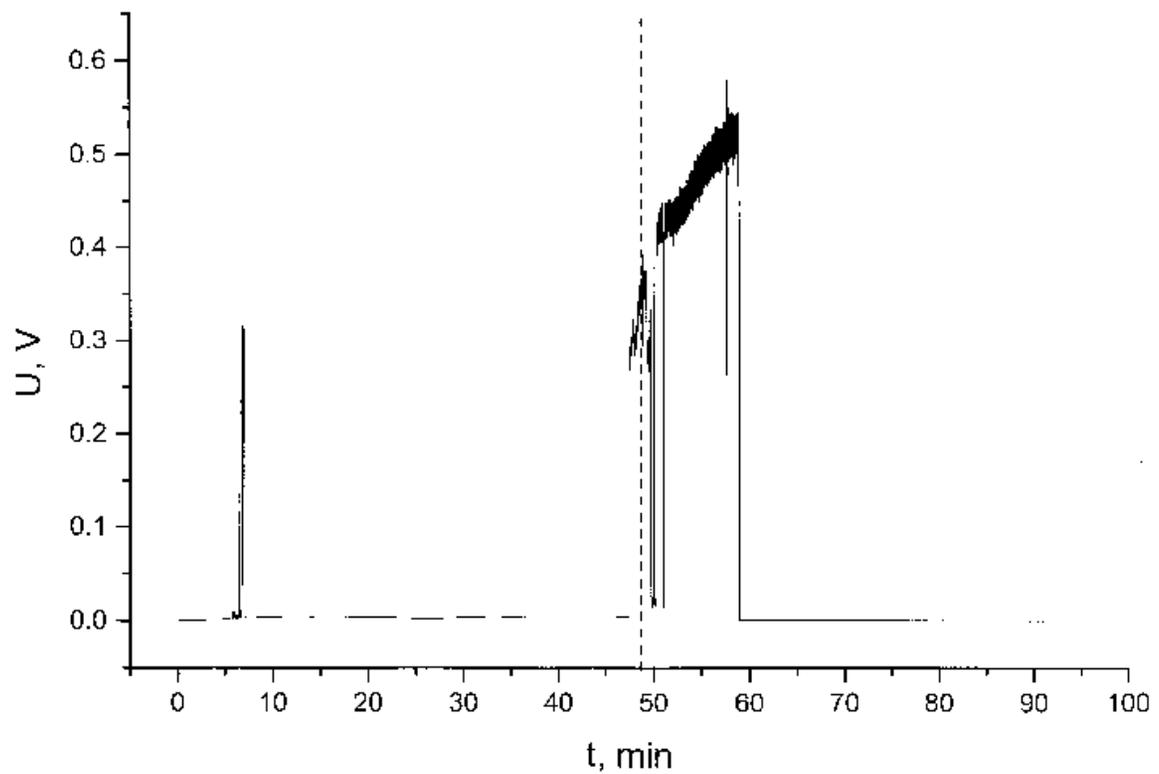


Рис. 1. Зависимость генерируемой при нагревании образца SmS электродвижущей силы от времени. Пунктирная линия — момент прекращения внешнего нагрева.

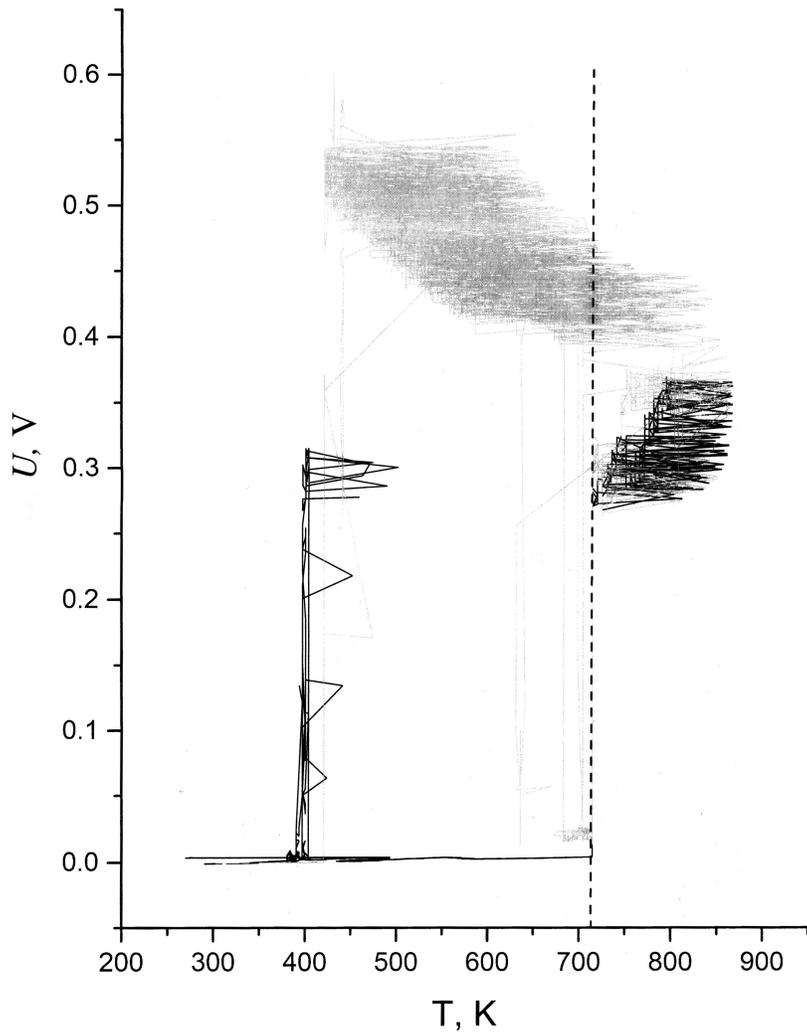


Рис. 2. Изменения генерируемого образцом SmS напряжения и температуры системы среда-образец в процессе генерации: черная линия — при равномерном внешнем нагреве, серая — при отсутствии внешнего нагрева. Пунктир — момент прекращения внешнего нагрева.

при изменении зарядового состояния дефектных ионов. Температурные скачки сопровождаются возбуждением электронов в зону проводимости: $\text{SmS}^{2+} \rightarrow \text{SmS}^{3+} + \bar{e} + Q$, где $Q \sim 50 \text{ J/cm}^3$ [2].

Продолжение генерации после прекращения нагрева может быть объяснено саморазогревом образца за счет выделения тепловой энергии Q в процессе генерации. При этом в процесс генерации включаются новые области образца, соседние с теми, где уже идет генерация. В результате уровень генерации U постепенно повышается. Изменение температуры системы образец–среда происходит под влиянием двух конкурирующих процессов: естественное остывание среды и импульсный разогрев образца при генерации, как это явствует из рис. 2. Прекращение генерации U в данном эксперименте происходит при понижении температуры до ее значения, соответствующего началу генерации.

Все особенности полученных экспериментальных данных полностью согласуются с нашей моделью эффекта [2,3]. Коротко ее можно сформулировать так. При нагревании образца SmS до температуры T в зоне проводимости достигается критическая концентрация электронов, возбужденных главным образом с примесных уровней $E_i \sim 0.045 \text{ eV}$. Эти уровни соответствуют дефектным ионам Sm^{2+} , место расположения которых в кристаллической решетке SmS (тип NaCl) не вполне ясно [5]. Концентрация электронов оказывается достаточной для того, чтобы заэкранировать кулоновский потенциал дефектных ионов до степени, необходимой для полной делокализации электронов с уровней E_i . Этот коллективный процесс имеет скачкообразный характер. Однако дефектные ионы распределены неравномерно по объему образца, и поэтому указанный процесс происходит неодновременно во всем образце. В результате возникают большие градиенты концентрации электронов проводимости, что и приводит к возникновению электродвижущей силы.

Обращают на себя внимание большие перепады температур (ΔT до 200 К при генерации во время охлаждения), возникающие в ходе эффекта. Это связано с выделением больших энергий, сравнимых по величине с энергиями фазовых переходов.

На основании полученных результатов можно прийти к выводу, что обнаруженный новый физический эффект может оказаться перспективным для применения в целях преобразования тепловой энергии в электрическую, причем даже в низкотемпературной области ($T \sim 400 \text{ K}$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00–02–16947.

Список литературы

- [1] *Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
- [2] *Каминский В.В., Соловьев С.М.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 39–42.
- [3] *Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В.* и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 6. С. 997–999.
- [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., 1973. С. 304.
- [5] *Голубков А.В., Картенко Н.Ф., Сергеева В.М.* и др. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 1. С. 228–231.