

05

## Исследование термовольтаического эффекта в гетероструктурах на основе твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

© В.В. Каминский, М.А. Гревцев, М.М. Казанин, Н.В. Шаренкова

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

E-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

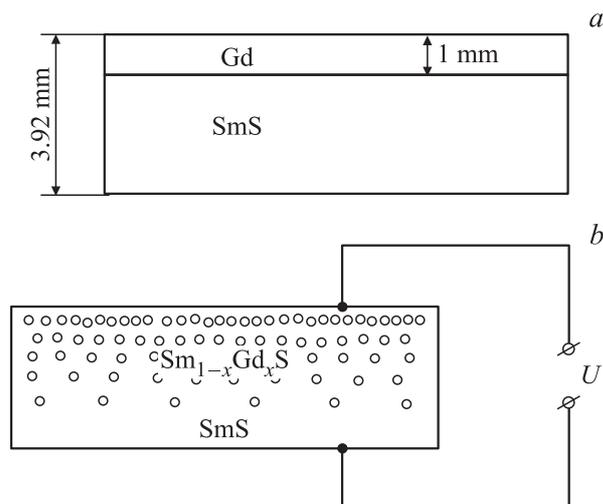
Поступило в Редакцию 28 апреля 2017 г.

Исследовано влияние на термовольтаический эффект допирования гадолинием моносulfида самария. Эксперименты проведены в интервале температур 300–450 К. Обнаружено и объяснено уменьшение величины эффекта с увеличением содержания гадолиния в гетероструктуре состава  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ , где  $x$  изменяется от 0 до 0.13. Получены формулы для расчета выходного сигнала в зависимости от величины допирования.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.23.45277.16842

Целью настоящей работы является исследование термовольтаического эффекта (ТВЭ) в  $\text{SmS}$  [1,2]. Следует отметить, что данный эффект наблюдался и в других полупроводниках [3,4]. В частности, было интересно оценить влияние допирования  $\text{SmS}$  различными примесями на величину эффекта с целью выявления возможности получения ее максимального значения. Гадолиний был выбран в качестве допирующего элемента, поскольку его добавление в  $\text{SmS}$  даже в сравнительно небольших количествах существенно влияет на свойства твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ , увеличивая концентрацию электронов в зоне проводимости и уменьшая критическое давление фазового перехода полупроводник–металл [5].

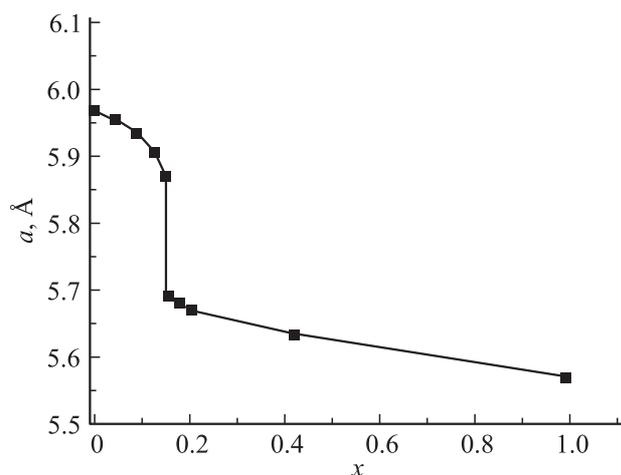
Нами была проведена термодиффузия Gd в  $\text{SmS}$ , определен состав образцов, полученных при послойном снятии материала исходного образца, и выполнены измерения ТВЭ на образцах различного состава. Исходный исследуемый образец представлял собой двухслойную структуру из sulfида самария и слоя гадолиния (рис. 1, а). Слой порошка  $\text{SmS}$  толщиной 2.92 mm спрессован со слоем порошка гадолиния толщиной 1 mm. При отжиге в течение 30 min в вакууме при



**Рис. 1.** Исследуемые гетероструктуры. *a* — схема двухслойного образца SmS/Gd до отжига, *b* — схема измерения выходного сигнала термовольтаического эффекта с гетероструктуры на основе Sm<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>S.

температуре  $T = 1240^\circ\text{C}$  происходило спекание слоев и диффузия Gd в SmS, S в Gd и Sm в Gd.

Состав образца исследовался методом рентгеноструктурного фазового анализа (дифрактометр ДРОН-2, Cu-анод,  $K_\alpha$ -излучение). Путем последовательного сошлифовывания поверхностных слоев со стороны Cd с помощью рентгеновского анализа поверхности были определены фазовый состав и параметры кристаллической решетки на шлифе полученных таким способом образцов. Анализ дифрактограмм показал, что основной фазой в каждом случае является Sm<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>S с разными значениями  $x$ . Величина  $x$  определялась исходя из зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  от количества гадолиния  $x$  в системе твердых растворов Sm<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>S, представленной на рис. 2, где в области  $0.13 \leq x \leq 0.16$  наблюдается изоструктурный фазовый переход полупроводник–металл. При больших  $x$  твердый раствор имеет металлические свойства, при меньших — полупроводниковые [5]. Полученные по этим данным зависимости состава от глубины его

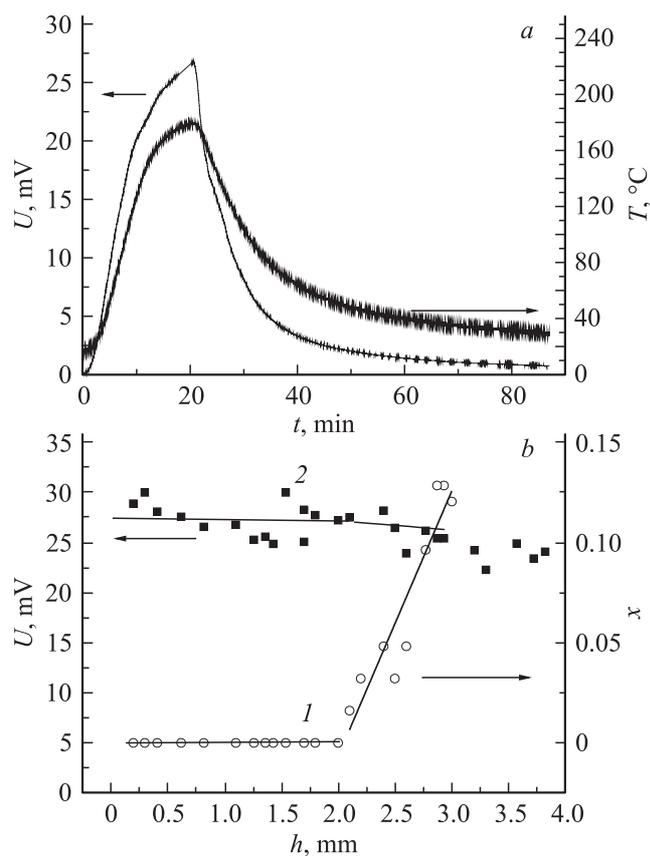


**Рис. 2.** Зависимость постоянной кристаллической решетки  $a$  от количества Gd  $x$  в системе твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  [5].

залегания  $h$  относительно исходной поверхности ( $h = 3.92 \text{ mm}$ ) представлены на кривой 1 на рис. 3, *b*. Эти данные относятся к однофазной полупроводниковой области образца  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  ( $x < 0.13$ ), поскольку исследуемый термовольтаический эффект возможен только в полупроводниках.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в верхних слоях образца (рис. 1) присутствуют GdS и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ , поэтому можно утверждать, что сера и некоторое количество самария продиффундировали в Gd до самой верхней границы образца. Рентгеновские данные позволили рассчитать коэффициенты диффузии. При оценке коэффициентов диффузии использовалась модель диффузии в полубесконечное тело из неограниченного источника. По результатам расчета коэффициенты диффузии при  $T = 1240^\circ\text{C}$  таковы: для S в Gd —  $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , для Sm в Gd —  $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , для Gd в SmS —  $3.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Измерения ТВЭ на полученных после каждого цикла шлифовки образцах проводились аналогично тому, как это было сделано в [6,7]. На рис. 3, *a* представлены типичные экспериментальные данные для одного из образцов ( $h = 2.5 \text{ mm}$ , состав шлифованной поверхности



**Рис. 3.** Измерение термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  — типичные зависимости генерируемого напряжения и температуры образца от времени;  $b$  — зависимость величины термовольтаического эффекта при  $T = 450$  К от параметров полученных структур:  $1$  — зависимость состава шлифованной поверхности образца от толщины оставшегося после шлифовки материала  $h$ ,  $2$  — зависимость генерируемого сигнала от  $h$ .

соответствовал  $\text{Sm}_{0.89}\text{Gd}_{0.11}\text{S}$ ). На рис. 3,  $b$  (кривая 2) показаны результаты измерений генерируемого при  $T = 450$  К напряжения на всех полученных шлифовкой образцах в зависимости от их толщины.

Величина электрического напряжения, генерируемого при термо-вольтаическом эффекте, описывается следующим соотношением [8]:

$$U = \frac{k(T - T_0)}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}, \quad (1)$$

где  $U$  — выходной сигнал,  $n_1$  и  $n_2$  — концентрации электронов проводимости в приконтактных областях,  $T_0$  и  $T$  — начальная и текущая температуры. Если воспользоваться выражением для концентрации электронов проводимости в невырожденном полупроводнике [9], то

$$n_{1,2} = \sqrt{2N_{1,2}} \frac{(2\pi m^* kT)^{3/4}}{h^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $E_i$  — энергия активации донорных уровней,  $N_1$  и  $N_2$  — концентрации донорных уровней в приконтактных областях. В нашем случае контакты присоединены к поверхности образца с составом SmS и противоположной ей с составом  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  соответственно (рис. 1, *b*). Поскольку области присоединения контактов при измерении термо-вольтаического эффекта находятся при одинаковой температуре, величина  $n_2/n_1 = (N_2/N_1)^{1/2}$  и от температуры не зависит.

Для того чтобы оценить значения генерируемого напряжения, необходимо в общем случае знать величины  $N_1$  и  $N_2$ . Однако в нашем случае можно воспользоваться другими соображениями. За величину  $n_1$  можно взять типичное для SmS при  $T = 300$  К значение:  $n_1 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Материал противоположной стороны образца был подвергнут механической полировке, переводящей приповерхностный слой SmS в металлическое состояние [5]. Как показано в [10], переход из полупроводникового в металлическое состояние SmS при полировке связан с увеличением дефектности приповерхностного слоя образца. Дефектность в прилегающем к металлическому полупроводниковом слое SmS (величина  $N_2$ ) близка к критической для перехода в металлическое состояние. Из результатов работы [9] известно, что критическая концентрация электронов проводимости для перехода любых полупроводниковых образцов SmS в металлическое состояние при  $T = 300$  К равна  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Соответствующая этому значению по формуле (2) величина  $N_2$  и должна фиксироваться в ближайшем к металлической фазе полупроводниковом слое полированного образца SmS [10]. В динамике при повышении температуры образца в рассматриваемом диапазоне температур (300–450 К) должно сохраняться

соотношение  $n_2/n_1 = 8 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} / 1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} = 8$ . Рассчитанная по формуле (1) при  $T - T_0 = 150 \text{K}$  зависимость сигнала от толщины и состава образца, представленная на рис. 3, *b*, хорошо совпадает с экспериментальными данными для всех толщин, при которых образец имеет стехиометрический состав ( $0 < h < 2 \text{mm}$ ,  $x = 0$ ). При  $h > 2 \text{mm}$   $x$  имеет значения от 0 до 0.13. В этом диапазоне мы наблюдаем понижение генерируемого напряжения с ростом  $h$  и  $x$ . Такое изменение легко отразить в формуле (1), если учесть тот факт, что при  $x > 0$  часть ионов Sm замещается ионами Gd, которые в отличие от ионов Sm не меняют валентность при повышении температуры и не участвуют в генерации выходного сигнала. Тогда формула (1) приобретает вид

$$U = \frac{k(T - T_0)}{e} \ln \frac{n_2 \sqrt{1-x}}{n_1}, \quad (3)$$

поскольку  $(N_2/N_1)^{1/2} = n_2/n_1$ , и при уменьшении величины  $N_2$  в  $(1-x)$  раз соответственно и соотношение  $n_2/n_1$  уменьшается в  $(1-x)^{1/2}$ . Рассчитанная по формуле (3) зависимость  $U(h)$  при  $2 < h < 3 \text{mm}$  и  $0 < x < 0.13$  представлена на рис. 3, *b* и также хорошо совпадает с экспериментальными данными. Следует отметить, что в формуле (3) соотношение  $n_2/n_1$  можно заменить соотношением  $(N_2/N_1)^{1/2}$ , а для случая малых изменений состава полупроводника в гетероструктуре можно заменить соотношением  $\sigma_2/\sigma_1$ , поскольку удельная электропроводность  $\sigma = eni$  и величина подвижности  $i$  может быть одинакова по всему объему образца. В разных экспериментах для расчета бывает удобно пользоваться той или иной формулой.

На основе результатов работы можно сделать вывод, что в генерации сигнала термовольтаического эффекта в гетероструктурах на основе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  принимает участие только ион самария, который в моносulfиде может быть как двух-, так и трехвалентным. Гадолиний, который в моносulfиде может быть только трехвалентным, в генерации сигнала участия не принимает. Можно предположить, что аналогичным образом ведут себя и твердые растворы с SmS других редкоземельных элементов, которые в моносulfидах трехвалентны. Это составы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ , где  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ . Дело в том, что для всех таких  $\text{LnS}$  характерна одна и та же схема валентно-нескомпенсированного строения типа  $(\text{Ln}^{3+}\text{S}^{2-})e^-$ , когда на ионах  $\text{Ln}$  локализовано такое же число  $4f$ -электронов, как и на трехзарядных ионах, а один электрон находится в зоне проводимости [11]. Эта

конфигурация с температурой не меняется. По-видимому, формула (3) справедлива для всех твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ .

## Список литературы

- [1] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 4. С. 136–138.
- [2] Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2011. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [3] Пронин И.А., Аверин И.А., Божина А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошиников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 19. С. 23–29.
- [4] Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каршиев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 21–27.
- [5] Оскотский В.С., Смирнов И.А. // Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977. С. 105–145.
- [6] Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьёв С.М., Голубков А.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 6. С. 142–144.
- [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.
- [9] Гребинский С.И., Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 6. С. 1874–1876.
- [10] Шаренкова Н.Н., Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 4. С. 598–602.
- [11] 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.