

На правах рукописи

Соловьёв Сергей Михайлович

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПЕРЕМЕННОЙ
ВАЛЕНТНОСТЬЮ ИОНОВ САМАРИЯ.

01.04.10 - Физика полупроводников

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2007

Работа выполнена в Ордена Ленина физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН.

Научный руководитель:
Доктор технических наук
старший научный сотрудник

В.В. КАМИНСКИЙ

Официальные оппоненты:
Доктор физико-математических наук
профессор

В.М. ГРАБОВ

Кандидат физико-математических наук
старший научный сотрудник

В.В. ПОПОВ

Ведущая организация:
Санкт-Петербургский Государственный Электро-Технический Университет
«ЛЭТИ» им. Ульянова-Ленина

Защита состоится «24» мая 2007 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета К 002.205.01 в Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН по адресу: 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «24» апреля 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

к.ф-м.н.

С.И. Бахолдин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Физика редкоземельных полупроводников (РЗП) сформировалась к настоящему времени как отдельное направление в физике полупроводников. Она изучает свойства соединений на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), к которым относятся лантаноиды, а также иттрий и скандий. На долю РЗЭ приходится 17% всех известных элементов, и комбинации РЗЭ с другими элементами дают огромное число возможных соединений. Эти соединения отличаются не только многочисленностью, но и разнообразием и специфичностью свойств. Среди них есть, в зависимости от расположения f-уровней ионов РЗЭ относительно зоны проводимости, металлы, диэлектрики и полупроводники. Последние обладают наибольшим разнообразием свойств.

Редкоземельный полупроводниковый материал моносульфид самария (SmS) является наиболее хорошо изученным среди РЗП, поскольку обладает рядом уникальных свойств, выделяющих его не только среди редкоземельных полупроводников, но и среди полупроводниковых материалов вообще. К таким свойствам относятся: рекордно низкое давление изоструктурного, NaCl-NaCl, фазового перехода полупроводник-металл (6,5 кбар при 300К), связанное с переходом SmS в состояние с промежуточной валентностью иона самария ($Sm^{2+} \rightarrow Sm^{2,7+}$); возможность перевода приповерхностного слоя образца в металлическое состояние путём полировки; наличие фазового перехода полупроводник-металл при одноосном сжатии монокристалла; а также рекордно большая величина пьезо- и тензорезистивного эффектов (коэффициент пьезосопротивления при гидростатическом сжатии $\pi_g \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$, коэффициент тензочувствительности $K \leq 260$).

Сравнительные характеристики SmS и других полупроводников.

Материал	Чувствительность к давлению, π_g , 10^{-3} МПа^{-1}	Чувствительность к температуре, α , $10^{-4} \text{ град}^{-1}$	Температурная погрешность, α/π_g , МПа/град
n - GaAs	3,9	220	5,6
n - InSb	3,1	150	4,8
Te	1,1	30	2,7
SmS	6,0	50	0,8
SmS, оптимизированный	3,3	0	0

Последнее позволило применить материалы на основе SmS для изготовления тензорезисторов и тензорезистивных датчиков всевозможных механических величин (давлений, деформаций, перемещений, ускорений, вибраций и т.п.). Развитие этого направления доведено до уровня коммерческого производства.

В основе перечисленных свойств SmS лежат такие особенности данного соединения, как переменная валентность ионов самария, эффект самолегирования, фазовые переходы мотовского типа. Их изучение именно в SmS актуально по той причине, что в этом материале указанные особенности проявляются наиболее ярко по сравнению с другими РЗП. SmS является

модельным материалом для их изучения. Подход к изучению, предлагаемый в данной работе, основан на расширении диапазона обследуемых температур в сторону их повышения. Этот подход обещал быть плодотворным по той причине, что за проявление вышеперечисленных уникальных свойств SmS при $T \lesssim 300$ К ответственны примесные донорные уровни $E_i \sim 0,045$ эВ с концентрацией $N_i \sim 10^{20}$ см⁻³, которые при повышении температуры должны истощаться и характер свойств должен изменяться.

Проведение таких исследований актуально также и с прикладной точки зрения. Несмотря на высокую температурную стойкость SmS ($T_{пл} \sim 2300^\circ\text{C}$), тензорезисторы и датчики на его основе применяются сейчас лишь в климатическом интервале температур ($\pm 50^\circ\text{C}$). В то же время для техники стали актуальны измерения при температурах $+120^\circ\text{C}$ и выше, а также в условиях жёстких облучений. Можно было предположить, что SmS должен обладать высокой радиационной стойкостью, поскольку она, как правило, коррелирует с термостойкостью материалов. И, наконец, имея данные по электрическим свойствам SmS при высоких температурах, можно было затронуть ещё одну задачу, решение которой всегда актуально – преобразование тепловой энергии в электрическую.

Цель и основные задачи

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование электрических и термоэлектрических свойств сульфида самария, а также полупроводниковых материалов и структур на их основе при высоких температурах, теоретическое осмысление этих свойств.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Усовершенствовать методики и создать соответствующие экспериментальные установки для изготовления тонких плёнок и тонкоплёночных структур, а также для измерения различных электрических параметров объёмных и тонкоплёночных образцов исследуемых материалов в условиях повышенных и высоких температур.
2. Провести высокотемпературные измерения электропроводности, термо-ЭДС, эффекта Холла и тепловых эффектов, возникающих при нагреве материалов на основе SmS.
3. Выявить и показать влияние переменной валентности ионов самария и фазовых переходов на электрические и тепловые свойства SmS при высоких температурах.
4. Установить причины высокой радиационной стабильности электрических параметров SmS.
5. Оценить предельные возможности использования тензочувствительных материалов на основе SmS в области высоких температур.

Научная новизна

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Обнаружено аномальное поведение термо-ЭДС в SmS при высоких температурах и показаны причины его возникновения.
2. Обнаружено возникновение электрического напряжения в SmS при нагреве в условиях отсутствия внешних градиентов температур (термовольтаический эффект).
3. Обнаружены эффекты теплопоглощения, возникающие при нагреве монокристаллов SmS, и выявлены их механизмы.
4. Впервые исследовано влияние гамма-облучения на электрические параметры структур на основе SmS и установлены причины стабильности этих параметров при облучении.
5. Впервые исследованы электрические свойства тонких плёнок SmS при высоких температурах и выявлено влияние на них переменной валентности ионов самария.

Практическая значимость.

Результаты работ позволили расширить диапазоны рабочих температур датчиков механических величин и температуры на основе SmS. Эффекты теплопоглощения, возникающие при нагреве SmS, могут при дальнейшем изучении оказаться перспективными при использовании с целью охлаждения объектов микроэлектроники в процессе их эксплуатации. Полученные данные о радиационной стабильности структур на основе SmS и её механизме могут быть применены при создании радиационно-стойких датчиков механических величин и преобразователей энергии. В ходе диссертационной работы были изготовлены, испытаны и использованы на практике также и некоторые конкретные приборы: работоспособные при высоких температурах датчики напряжённого состояния пластмассовых, композитных и бетонных конструкций; прибор для измерения динамики полимеризации пластмасс при высоких температурах; плёночные высокотемпературные терморезисторы на основе SmS.

Основные защищаемые положения

1. Обнаружено аномальное повышение термо-ЭДС, возникающее в монокристаллах SmS при $T \geq 400\text{K}$.
2. Возникновение электрического напряжения в монокристаллах SmS при их нагреве обусловлено скачкообразным изменением валентности ионов самария находящихся вне регулярных узлов подрешётки самария ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$) в результате их экранировки электронами, активированными в зону проводимости, и наличием градиентов этих ионов по объёму образца. Этот же эффект лежит в основе особенностей поведения электрических параметров тонких поликристаллических плёнок SmS при высоких температурах.
3. Показано, что стабильность электрических параметров тонких поликристаллических плёнок SmS и структур на их основе при воздействии гамма-облучением обусловлена существованием канала релаксации радиационных возбуждений, связанного с наличием разновалентных ионов самария ($\text{Sm}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$).

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на 2-й Научной молодёжной школе «Поверхность и границы раздела структур микро- и наноэлектроники» (Санкт-Петербург, 1999), на Международном семинаре «Российские технологии для индустрии» (Санкт-Петербург, 2000), на II Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург 2000 г.), на Всероссийской научной конференции «Физика Полупроводников и Полуметаллов» (Санкт-Петербург, 2002), на международном семинаре МНТЦ: Fifth ISTC scientific Advisory Committee Seminar “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology” (Санкт-Петербург, 2002), на Седьмой Санкт-Петербургской ассамблее молодых учёных и специалистов (Санкт-Петербург, 2002).

Работа была поддержана грантами: РФФИ №940206251, РФФИ №00-02-16947, РФФИ № 07-08-00289, администрации Санкт-Петербурга №М02-2.4К-402.

Публикации.

По результатам, представленным в диссертации опубликовано 10 научных работ в реферируемых журналах и 8 в тезисах докладов, получен патент на изобретение .

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 100 страниц, включая 43 рисунка и 3 таблицы. Библиография содержит 63 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, охарактеризованы её новизна и практическая значимость, приведены основные защищаемые положения.

В первой главе представлены обзор литературных данных по теме диссертации, имеющих отношение к дальнейшему изложению содержания проведённой работы.

Рассмотрены общие свойства РЗС и та роль, которую играет ион РЗЭ, имеющий незаполненную 4f-оболочку. Эти оболочки при образовании соединений не перекрываются друг с другом, а образуют локализованные уровни с концентрацией $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Свойства РЗС определяются в первую очередь тем, куда попадают по энергии эти уровни (в валентную зону, зону проводимости либо в запрещённую зону). Рассмотрена зонная структура SmS и экспериментальные данные, на основании которых она построена. Описаны электрические свойства SmS как стехиометрического состава так и в области гомогенности. Изложен механизм пьезо- и тензорезистивного эффекта в SmS и полупроводниковых соединениях на его основе, заключающееся в изменении электросопротивления под действием давления или деформации за счёт

изменения концентрации электронов проводимости. Рассмотрена модель изоструктурного фазового перехода I рода полупроводник-металл в SmS под действием давления, основанная на накоплении в зоне проводимости критической концентрации электронов при приближении примесных и 4f-уровней к дну зоны проводимости за счёт их барического сдвига. Описаны состояния иона самария с переменной валентностью, встречающиеся в сульфидах самария с различной структурой (Th_3P_4 , NaCl). Приведены литературные данные, позволяющие предположить высокую радиационную стойкость тонкоплёночных структур на основе SmS.

При изложении перечисленных вопросов акцентируется внимание на имеющихся в той или иной области пробелах, как в экспериментальных данных, так и в их интерпретации. Как результат такого анализа в конце главы сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе кратко рассмотрены способы приготовления образцов, исследовавшихся в работе, а также методика проводившихся экспериментов.

Образцы SmS синтезировали из простых веществ самария и серы. Монокристаллы SmS выращивались методом направленной кристаллизации из расплава. Тонкие (0,1÷1 мкм) поликристаллические плёнки моносulfида самария напылялись на различные подложки методом взрывного (дискретного) испарения порошка SmS в вакууме. При изготовлении различных тонкоплёночных структур пары SmS и металла контактных площадок осаждались на подложку через маски.

Описана установка для измерения температурных зависимостей от $T \leq 1300\text{K}$ теплопроводности и термо-ЭДС на основе тигельной вакуумной электропечи ТГВ-1М. Приведена схема и описана методика измерений эффекта Холла и электропроводности при высоких температурах (до 700K) в вакууме. Изложена методика экспериментов по измерению электрического напряжения, возникающего при нагревании образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры и сопутствующих тепловых эффектов (в вакууме и в среде вакуумного масла, на объёмных образцах и тонких плёнках). Описаны методические приемы, применённые для максимального устранения градиентов температуры, возникающих в образце при его нагреве внешним источником (помещение образца в жидкую среду и меры по устранению конвекции в ней, специальные контейнеры с несколькими оболочками, заключение образца внутри массивного алюминиевого контейнера, и т.д.). Описана методика исследования радиационной стабильности электрических параметров тонкоплёночных резисторов на основе SmS при гамма-облучении на установке "Исследователь" с источником излучения ^{60}Co . Кратко изложена методика проведения измерения напряжённого состояния с помощью тонкоплёночных тензорезистивных датчиков на основе SmS при прочностных испытаниях пластмассовых, композитных и бетонных образцов. При описании перечисленных методик проведены оценки погрешности измерений.

В третьей главе рассмотрены особенности свойств сульфида самария, связанные с переменной валентностью иона самария. Проведены исследования

электропроводности, эффекта Холла, термо-ЭДС, тепловых эффектов. Эксперименты проведены на объёмных образцах.

В разделе 3.1 описаны исследования термо-ЭДС в монокристаллах SmS в интервале температур 300÷530К. Обнаружено аномальное повышение термо-ЭДС при T=435÷455К. При этом величина дифференциальной термо-ЭДС достигает 860 мкВ/К (рис.1).

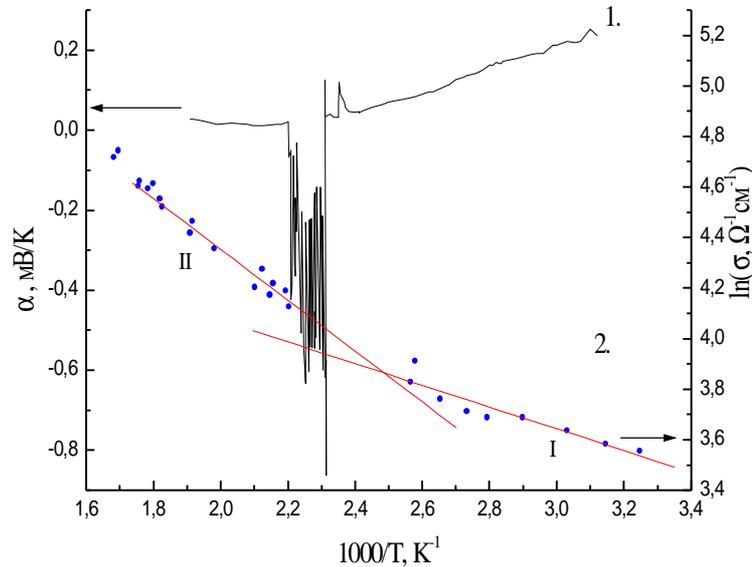


Рис.1. Температурная зависимость дифференциальной термо-ЭДС SmS (1); 2 – электропроводность; I – энергия активации 0,056эВ; II – энергия активации 0,18эВ.

Показано, что эффект обусловлен некогерентным изменением валентности ионов самария ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e$). При $T < 435\text{К}$ имеет место обычное для полупроводников уменьшение α при увеличении T . При $T > 455\text{К}$ повышение термо-ЭДС (α) может быть объяснено с привлечением прыжкового механизма электропереноса.

В разделе 3.2 дано описание экспериментальных данных, полученных в ходе исследования особенностей эффекта возникновения электрического напряжения на образце при равномерном нагреве SmS в условиях отсутствия внешних градиентов температуры. Были приняты все доступные меры для предотвращения градиентов температуры на образце и в теплопередающей среде при нагревании. Полученные результаты позволяют предполагать, что причиной возникновения электрического напряжения является спонтанное коллективное изменение валентности ионов самария, находящихся вне регулярных узлов подрешётки металла, Sm_i , в результате их экранировки электронами, активированными в зону проводимости. Это явление можно назвать термовольтаическим эффектом (ТВЭ). Оценена энергия, поглощаемая при данном процессе, которая составляет 46 Дж/см³, что на 2 порядка меньше энергии фазового перехода металл-полупроводник в SmS и соответствует соотношению количества ионов Sm_i и основных ионов Sm^{2+} ($\sim 10^{20}$ и 10^{22} см⁻³, соответственно). В ходе экспериментов получены импульсы напряжения с амплитудой до 2,5В длительностью 1,3 сек. при $T \sim 460\text{К}$ (рис.2).

Раздел 3.3. На основании данных по изменению холловской концентрации электронов проводимости при повышении T , которая скачкообразно повышается

при $T > 430\text{K}$ (рис.3), и теоретического рассмотрения ситуации в рамках модели мелкого примесного уровня, показывающего, что при $T > 430\text{K}$ борковский радиус дефекта начинает превышать дебаевский радиус экранирования (рис.4), сделан вывод, что в основе возникновения электрического напряжения лежит накопление критической концентрации свободных электронов, приводящей к экранированию кулоновского потенциала ионов Sm_i , ответственных за образование в запрещённой зоне донорных уровней с энергией активации $0,045\text{эВ}$. В результате уровни E_i , связанные с ионами Sm_i и имеющие концентрацию $N_i \sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$, синхронно опустошаются. Поскольку примесные ионы неравномерно распределены по объёму образца, возникают градиенты n и, как следствие, возникновение электрического напряжения. Таким образом, для возникновения ТВЭ необходимым условием является наличие градиента Sm_i по объёму образца.

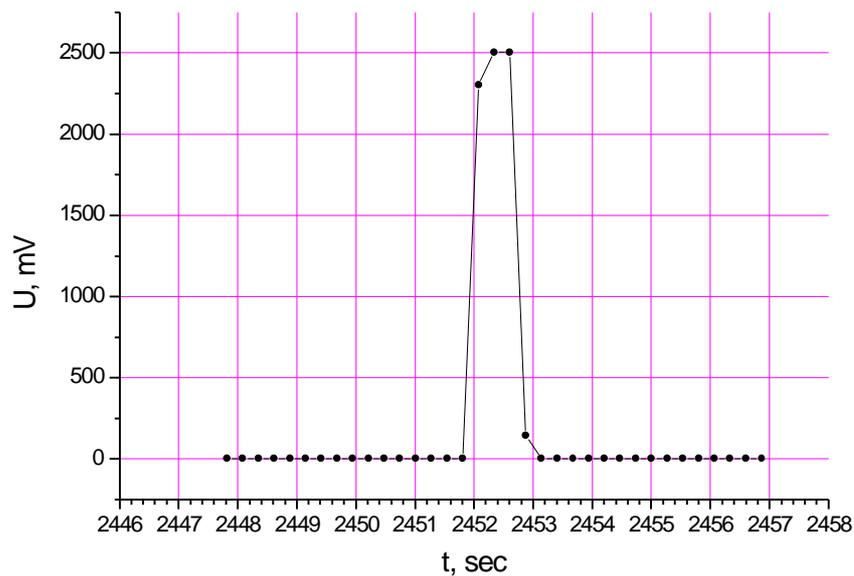


Рис.2. Максимальный импульс электрического напряжения, полученный при нагревании монокристалла SmS .

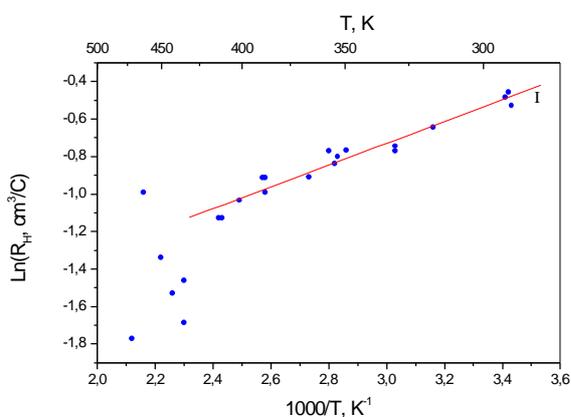


Рис.3. Температурная зависимость коэффициента Холла монокристалла SmS . Прямая 1 соответствует энергии активации электронов проводимости $0,046\text{эВ}$.

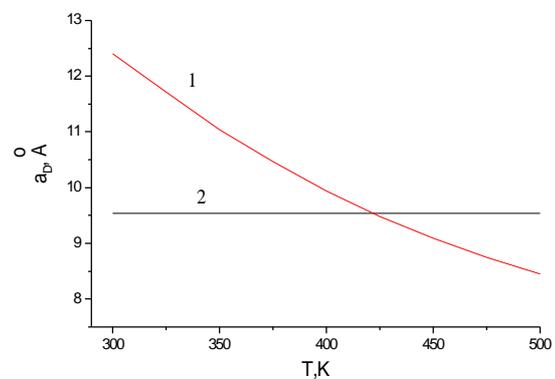


Рис.4. Сравнение величин дебаевского радиуса экранирования при различных температурах (1), рассчитанных для уровней ионов Sm_i в SmS , с величиной борковского радиуса (2) этих же уровней.

Раздел 3.4 посвящён исследованию поведения температурной зависимости постоянной кристаллической решётки SmS в образцах с ярко выраженным ТВЭ при нагреве в интервале температур, соответствующем возникновению эффекта. На одних и тех же образцах снимались зависимости возникающего электрического напряжения и постоянной решётки a от температуры (рис.5). Показано, что зависимость $a(T)$ имеет излом в сторону уменьшения a при температурах, соответствующих началу возникновения напряжения. Можно описать механизм появления этого излома исходя из предлагаемой модели возникновения электрического напряжения. Ионы самария Sm_i при генерации меняют свою валентность: $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$. Так как ионный радиус Sm^{3+} меньше, чем Sm^{2+} (0,96 и 1,14Å соответственно), при увеличении количества Sm^{3+} рост величины a с температурой замедляется. Уменьшения a не происходит потому, что количество ионов Sm_i составляет лишь ~1% от общего количества ионов самария. Таким образом, поведение $a(T)$ подтверждает предлагаемую модель эффекта возникновения напряжения

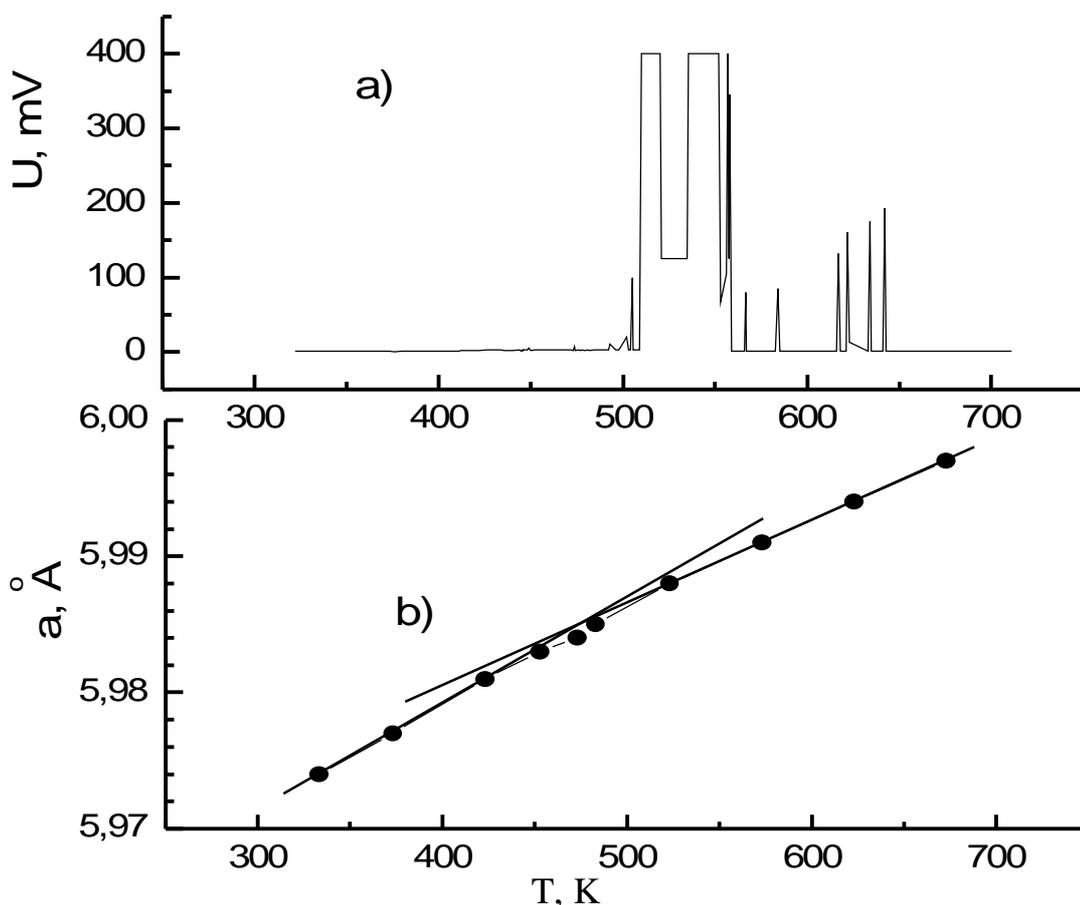


Рис.5. Особенности поведения параметров SmS при возникновении электрического напряжения: а – возникающее при нагреве электрическое напряжение, б – температурная зависимость параметра решётки.

В четвёртой главе рассмотрены особенности свойств тонких плёнок моносulfида самария, связанные с изменением валентности иона самария. Проведены исследования электропроводности, термо-ЭДС, вольт-амперных

характеристик при высоких температурах, а также исследования электрических параметров в условиях гамма-облучения, которое по своему воздействию на вещество до некоторой степени сходно с воздействием высоких температур, да к тому же сопровождается разогревом образцов.

В разделе 4.1 рассмотрены электрические свойства тонких плёнок SmS при высоких (до 580K) температурах. Наиболее важной, не только с теоретической, но и с практической точки зрения, особенностью температурных зависимостей электропроводности тонких плёнок SmS является обнаруженное резкое изменение их характера при $T > 460\text{K}$. На основании результатов экспериментов по воздействию давлением сферического индентора вблизи одного из контактов на плёнку SmS (рис.6), а также из исследования вольт-амперных характеристик сделан вывод, что за изменение поведения электропроводности ответственен механизм, описанный в 3.3. При повышении температуры концентрация электронов проводимости достигает критического значения и примесные донорные уровни E_i , определяющие зависимость электропроводности $\sigma(T)$ при $T < 460\text{K}$, опустошаются вследствие экранировки. Из полученных результатов можно заключить, что применение тонких плёнок SmS в датчиках механических величин и температуры резисторного типа ограничено температурой $190\text{ }^\circ\text{C}$.

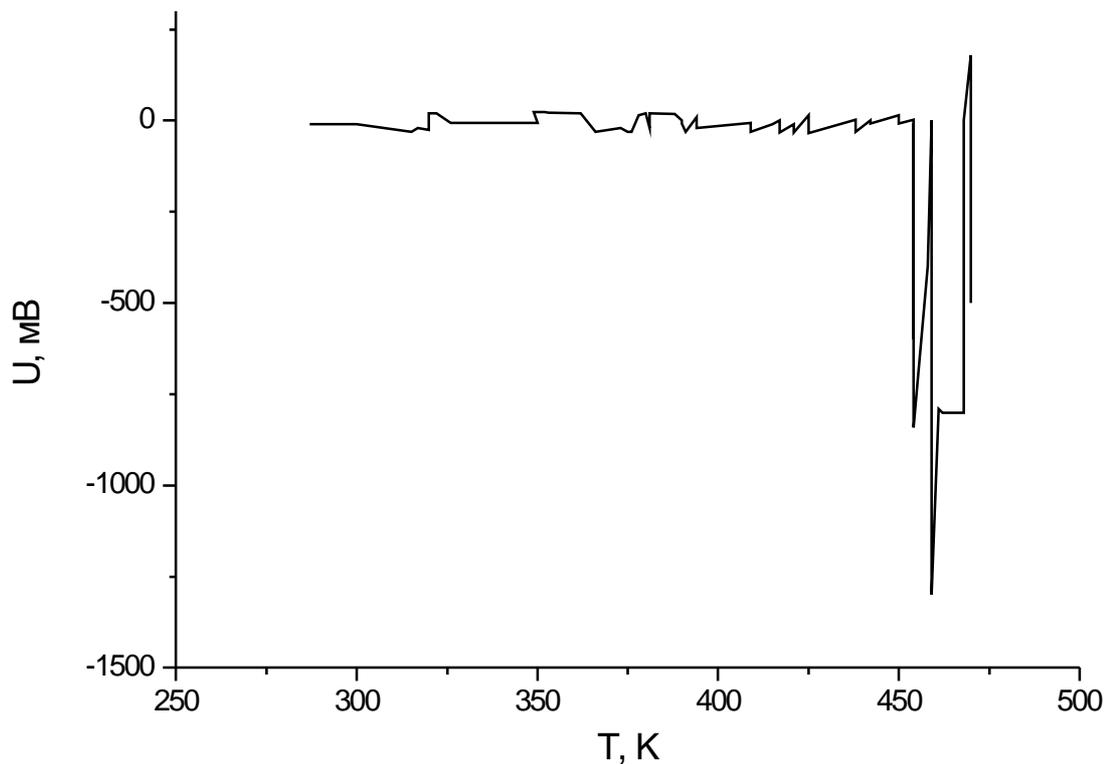


Рис.6. Зависимость электрического напряжения, возникающего в тонкой поликристаллической плёнке SmS (толщина 0,5 мкм) при её нагревании, от температуры. Давление осуществляется сферическим индентором ($r=30\text{ мкм}$, $F=0,5\text{ Н}$).

В разделе 4.2 показано, что за высокую радиационную стойкость поликристаллических плёнок SmS и их электрических параметров ответственно

также изменение валентности ионов самария. При поглощении γ -кванта ион Sm^{2+} переходит в состояние Sm^{3+} , а освободившийся при этом электрон поглощается ближайшим ионом Sm^{3+} , который переходит в двухвалентное состояние. Ионы Sm^{2+} и Sm^{3+} меняются местами, однако, общее соотношение их концентраций, которое определяет электрические параметры поликристаллических плёнок SmS, остаётся неизменным. Указанный механизм был обнаружен при исследовании радиационной стойкости электросопротивления плёнок с различными a . Для анализа экспериментальных данных была предложена феноменологическая модель изменения концентрации разновалентных ионов Sm под действием облучения. Она заключается в том, что если при данной интенсивности облучения концентрация возникающих неравновесных электронно-дырочных пар поддерживается постоянной, то можно ввести вероятности образования ионов Sm^{2+} из Sm^{3+} при захвате носителей соответствующих знаков (p^\pm) и вероятности обратных процессов под влиянием излучения (q^\pm) и температуры (q_T^\pm). Тогда можно записать следующие уравнения для изменения концентраций 2- и 3-валентных ионов самария (n^{2+} и n^{3+} соответственно):

$$dn^{2+} = \left[(N - n^{2+})p^+ - n^{2+}(q^+ + q_T^+) \right] dD, \quad (1)$$

$$dn^{3+} = \left[(N - n^{3+})p^- - n^{3+}(q^- + q_T^-) \right] dD, \quad (2)$$

где $N = n^{2+} + n^{3+}$ — суммарная концентрация ионов самария; D — экспозиционная доза облучения, пропорциональная времени.

Считая начальное распределение 2- и 3-валентных ионов самария по толщине пленки однородным и вероятности p^\pm , q^\pm и q_T^\pm постоянными по объёму плёнки, можно получить решения уравнений (1) и (2) в виде

$$n^{2+} = n_0^{2+} + \left(\frac{Np^+}{p^+ + q^+ + q_T^+} - n_0^{2+} \right) \times \left\{ 1 - \exp[-(p^+ + q^+ + q_T^+)D] \right\}, \quad (3)$$

$$n^{3+} = n_0^{3+} + \left(\frac{N \cdot p^-}{p^- + q^- + q_T^-} - n_0^{3+} \right) \times \left\{ 1 - \exp[-(p^- + q^- + q_T^-)D] \right\}, \quad (4)$$

где n_0^{2+} и n_0^{3+} — концентрации ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} до начала облучения. На рис.7 приведены получающиеся при этом для концентраций разновалентных ионов характерные кривые с насыщением. В результате мы имеем стабилизацию соотношения концентраций 2- и 3-валентных ионов самария. Показано, что при облучении γ -квантами источника ^{60}Co с энергией 1,25МэВ и мощностью экспозиционной дозы $7 \cdot 10^5$ Р/час плёнки SmS сохраняют свою работоспособность (т.е. их электрические параметры изменяются не более, чем на 1%) до набора экспозиционной дозы $\sim 10^{10}$ Р.

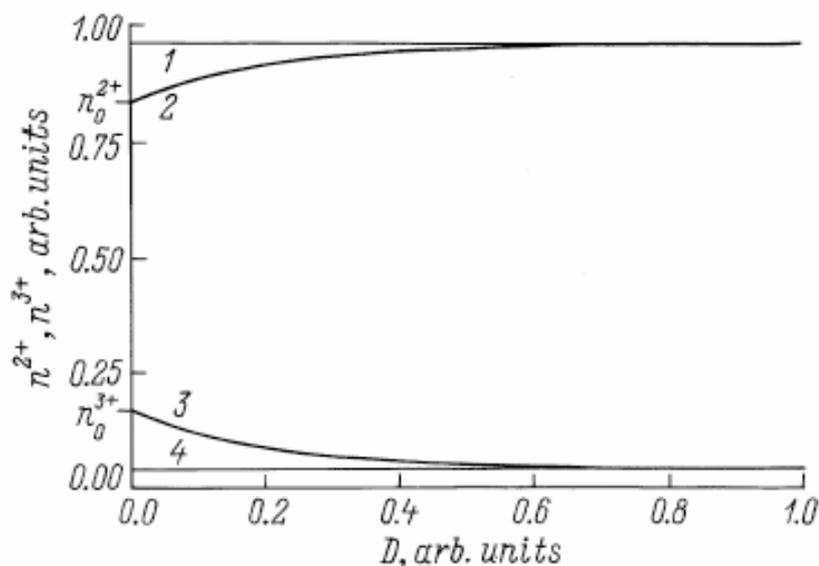


Рис. 7. Зависимости концентраций ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} от экспозиционной дозы γ -облучения, рассчитанные из (3), (4). 2,3 – зависимости n^{2+} и n^{3+} от D ; 1,4 – предельные концентрации ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} для данного режима облучения $n^{2+} = Np^+ / (p^+ + q^+ + q_T^+)$ и $n^{3+} = Np^- / (p^- + q^- + q_T^-)$ соответственно.

В пятой главе рассмотрены новые возможности применения сульфидов самария и полупроводниковых материалов на их основе, связанные с обнаруженными в ходе высокотемпературных исследований новыми свойствами этих соединений. Полученные новые данные об электрических свойствах исследуемых соединений при высоких температурах были использованы прежде всего при изготовлении высокотемпературных термосопротивлений. Были изготовлены и выпущены мелкими сериями ряд новых резисторов на твёрдых растворах $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ и $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$, на основе тонких поликристаллических плёнок SmS , на основе тонкоплёночных структур сэндвичевого типа со слоями SmS и EuS . Они были разработаны для решения конкретных задач и представляют интерес лишь с технической и технологической точек зрения.

Раздел 5.1. Расширенный в результате проведённых исследований высокотемпературный предел работоспособности тензорезисторных датчиков механических величин (от $+50^\circ\text{C}$ до $+190^\circ\text{C}$) позволил разработать новые типы датчиков внутренних напряжений пластмассовых, композитных и бетонных конструкций на основе сульфида самария. Тензорезисторы для бетона работоспособны до $T=190^\circ\text{C}$, имеют коэффициент тензочувствительности $K=20 \div 100$ и чувствительность электросопротивления (R) к всестороннему сжатию $1 \div 3\%$ на 10МПа (100 атм.). Обладают высокой временной стабильностью (свыше 12 лет) и рекордной среди известных полупроводниковых датчиков радиационной стойкостью. Датчики для измерения пластмасс и композитов по конструкции аналогичны датчикам для бетона и отличаются тем, что активный слой SmS нанесён на специальную подложку, наличие которой не вносит искажений в поле напряжений исследуемого образца (рис.8). Тензорезисторы выдерживают деформацию до $1,5\%$, имеют $R=10^2 \div 10^4$ Ом. Линейность с точностью до 1% во всём рабочем диапазоне. Высокое значение K позволяет

измерять напряжения возникающие не только при нагружении, но и при изменении температуры. Испытания проводились до $+120^{\circ}\text{C}$, что даже выше температур, при которых эксплуатируются исследованные материалы. Высокая термостойкость позволяет измерять с их помощью напряжение и ход затвердевания при полимеризации пластмасс. Изготовлен прибор, позволяющий оценивать скорость полимеризации синтетических покрытий в процессе их термообработки при $T=160\div 180^{\circ}\text{C}$.

Раздел 5.2 посвящён исследованию возможности создания термопреобразователя на основе сульфида самария. Если обычные термоэлектрические свойства полупроводников предполагают применение этих материалов в термоэлектрических элементах сконструированных по классической схеме (*n*-ветвь, *p*-ветвь, горячий и холодный спай), то обнаруженный термовольтаический эффект при нагреве образца SmS в условиях отсутствия внешних градиентов температуры требует создания особой конструкции термоэлемента. Основная задача состоит в создании искусственного градиента избыточных ионов самария в SmS. Созданный макетный образец термоэлемента имел внутреннее сопротивление ~ 1 Ом, Рабочие температуры $130\div 440^{\circ}\text{C}$, генерируемое напряжение $\sim 0,5\text{В}$ (рис.9).

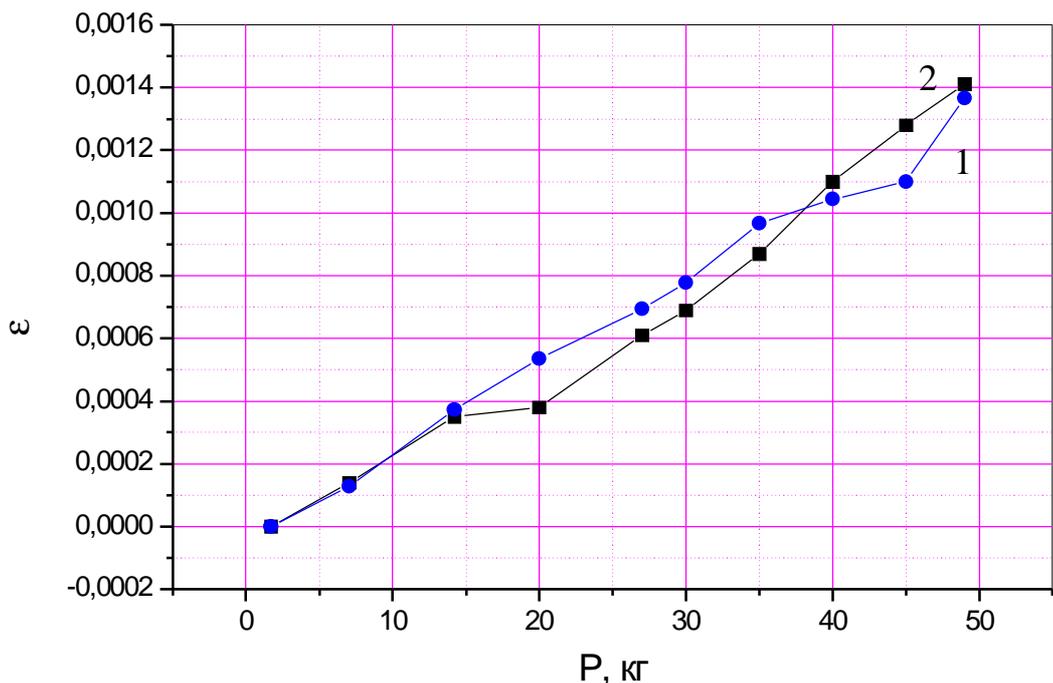


Рис.8. Зависимости относительной деформации от нагрузки для пластмассового образца, полученные с помощью датчика на SmS (1) и на испытательной машине “Instron 1342” (2).

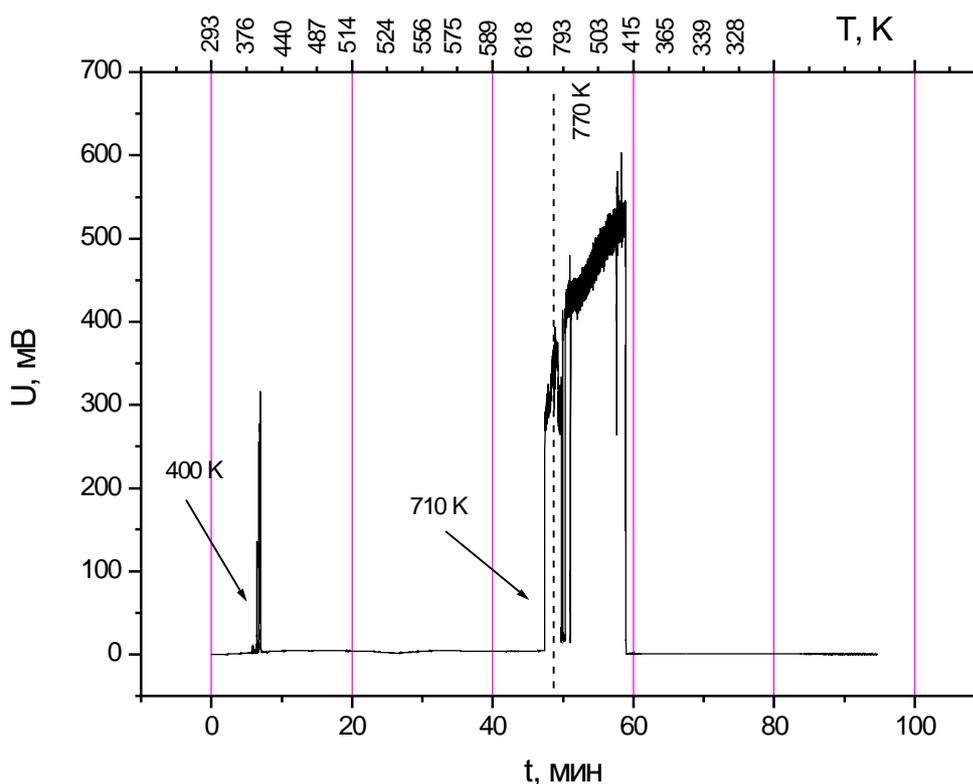


Рис.9. Зависимость возникшего в макете термоэлемента на основе SmS электрического напряжения от времени и температуры среды. Пунктирная линия – момент прекращения внешнего нагрева при максимальной температуре среды 770К. Также отмечены начальные температуры областей возникновения напряжения.

Был создан также тонкоплёночный макет термопреобразователя на основе ТВЭ в SmS. Он представлял собой сэндвичевую структуру, состоящую из двух слоёв, SmS и $Sm_{1.10}S$, напылённых последовательно один на другой на металлической подложке, служившей одним из токовыводов. Другой токовывод крепился к верхнему слою. Макет генерировал напряжение до 4,5В в виде пиков длительностью от 1 до 3,5 с. в интервале температур $80 \div 200^\circ\text{C}$. Мощность выходного сигнала составляла 7 мкВт при $148 \div 165^\circ\text{C}$ при нагрузке 10 кОм. Максимальная пиковая мощность – 70мкВт при нагрузке 10кОм. Проверка на соответствие полученных результатов 1-му началу термодинамики была проведена следующим образом. Из кривых зависимостей мощности от времени были подсчитаны энергии различных импульсов выходного электрического сигнала и полученные величины сопоставлены с энергией, поглощаемой при генерации (46 Дж/см^3). Генерируемые мощности составили $26 \div 89\%$ от поглощаемой энергии, что не противоречит 1-му началу термодинамики.

В заключении приводятся основные результаты и выводы, вытекающие из приведённого исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено аномальное повышение термо-ЭДС в монокристаллах SmS при $T > 400\text{K}$ до величин $\sim 1\text{В}$.
2. Показано, что при нагреве в условиях отсутствия внешних градиентов температуры образцов SmS с градиентом ионов самария, находящихся вне регулярных узлов подрешётки самария, имеет место возникновение импульсного электрического напряжения на образце. Это не противоречит 2-му началу классической термодинамики, поскольку эффект, будучи существенно неравновесным, относится к области неравновесной термодинамики.
3. Эффект возникновения электрического напряжения в SmS (термовольтаический эффект) сопровождается поглощением энергии в количестве $\sim 46\text{ Дж/см}^3$.
4. Возникновение электрического напряжения в монокристаллах SmS при их нагреве обусловлено скачкообразным изменением валентности ионов самария находящихся вне регулярных узлов подрешётки самария ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$) в результате их экранировки электронами, активированными в зону проводимости, и наличием градиентов этих ионов по объёму образца.
5. Показано, что особенности электрических свойств тонких поликристаллических плёнок SmS связаны с тем, что при повышении температуры концентрация электронов проводимости достигает критического значения и примесные донорные уровни при $T \sim 460\text{K}$ опустошаются вследствие экранировки кулоновского поля ионов самария, находящихся вне регулярных узлов подрешётки самария.
6. Показано, что эффект возникновения электрического напряжения в SmS с градиентом ионов самария, находящихся вне регулярных узлов подрешётки самария, сопровождается изменением хода температурной зависимости постоянной кристаллической решётки, связанным с резким повышением количества ионов Sm^{3+} .
7. Показано, что стабильность электрических параметров тонких поликристаллических плёнок SmS при воздействии гамма-облучения обусловлена специфическим механизмом, связанным с наличием разновалентных ионов самария ($\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$).
8. Сульфид самария может быть применён для изготовления тензорезисторных датчиков внутренних напряжений пластмассовых, композитных и бетонных конструкций, работоспособных до 190°C .
9. Принципиально возможно преобразование тепловой энергии в электрическую на основе термовольтаического эффекта в SmS.

В приложении дано краткое описание прибора для измерения механических характеристик полимеров и полимерных покрытий, созданного на основе высокотемпературных тензорезисторов из SmS.

ПУБЛИКАЦИИ

1. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Горнушкина Е.Д., Соловьёв С.М., Сосова Г.А., Перспективы применения редкоземельных полупроводников в высокотемпературных и радиационностойких датчиках температуры. деп. статья, 1994 г., ВИНТИ №2999-В94, с. 25
2. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Горнушкина Е.Д., Соловьёв С.М., Сосова Г.А., Володин Н.М. Влияние γ -облучения на электрические параметры тонких плёнок SmS. ФТП, 1995, т.29, №2, с. 306 – 308.
3. М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. Аномальная термоэдс в моносulfиде самария. ЖТФ, 2000, т.70, в. 5, стр. 136-138.
4. Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова. Механизм высокой радиационной стойкости электрических параметров тонких плёнок SmS. ФТП, 2000, том. 34, вып.9, стр. 1066-1068.
5. В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS. ФТТ, 2001, т. 43, в. 3, стр. 423-426.
6. В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьёв. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS. ФТТ, 2001, том 43, в. 6, стр. 997-999.
7. В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, П.В. Дубровин, С.М. Соловьёв, В.В. Шпейзман. Датчики внутренних напряжений пластмассовых, композитных и бетонных конструкций на основе сульфида самария. Микросистемная Техника, 2001, №10, стр. 7-9.
8. В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, А.В. Голубков. Генерация электродвижущей силы при однородном нагреве полупроводниковых образцов моносulfида самария. Письма в ЖТФ, 2002, т.28, в.6, стр. 29-34.
9. В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьёв. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решётки SmS. ФТТ, 2005, т.47, в.2, стр. 217-219.
10. В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, Н.М. Володин. Влияние эффекта генерации электродвижущей силы на электрические свойства тонких плёнок сульфида самария. ФТП, 2006, т.40, вып.6, с.672-675
11. В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора, – Заявка на изобретение №2005120519/28 от 22.06.2005. Полож. реш. от 16.06.2006
12. С.М. Соловьёв, П.В. Дубровин, Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский. Исследования процесса формирования поликристаллических плёнок SmS и их применение в тензорезисторах. 2-я научная молодёжная школа «Поверхность и границы раздела структур микро- и нанoeлектроники». С.-Петербург, 2-4 ноября 1999 г., Тезисы докладов, стр. 47
13. Дубровин П.В., Каминский В.В., Васильев Л.Н., Соловьёв С.М., Шпейзман В.В. Датчики внутренних напряжений пластмассовых,

- композитных, и бетонных конструкций на основе сульфида самария. Международный семинар «Российские технологии для индустрии», С.-Петербург, 2000, 29-31 мая, Сборник тезисов, стр. 46.
14. С.М. Соловьёв, В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, Г.А. Сосова. Причины высокой радиационной стойкости электрических параметров полупроводниковых поликристаллических плёнок SmS. II Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург 3-5 июля 2000 г. Тезисы докладов; стр. 125.
15. С.М. Соловьёв, В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, Г.А. Сосова, П.В. Дубровин. Влияние переменной валентности ионов самария на электропроводность поликристаллических плёнок SmS. II Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург 3-5 июля 2000 г. Тезисы докладов, стр. 135.
16. Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьёв С.М., Шаренкова Н.В., Васильев Л.Н. Влияние эффекта генерации ЭДС на электрические свойства тонких плёнок сульфида самария. Всероссийская научная конференция «Физика полупроводников и полуметаллов», С.-Петербург, 4-6 февраля 2002, Тезисы докладов, стр. 25-27.
17. V.V.Kaminski, L.N.Vasil'ev, M.M.Kazanin, S.M. Solov'ev and A.V.Golubkov "Electromotive force generation in SmS based nanostructures" – Fifth ISTC scientific Advisory Committee Seminar "Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology", St.Petersburg, May 27-29 2002, p.131-134.