

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СПЛАВОВ КРЕМНИЙ – ГЕРМАНИЙ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Инглизьян П. Н., Лазба Б. А., Михеев В. К., Новиньков В. В., Снапян А. Х., Щедров Е. Р.

ООО «ЭРА СФТИ» Абхазия
E-mail: sfti-era@mail.ru

Известно, что коэффициент полезного действия термогенератора тем больше, чем выше температура горячих спаев термоэлемента. В связи с этим, одной из проблем термоэлектрического метода преобразования является разработка высокотемпературных термоэлектрических материалов для интервала температур от 800-900°K до 1500-1800°K. Несмотря на заметные успехи в создании таких материалов, в настоящее время единственными надежно исследованными и практически используемыми высокотемпературными сплавами являются твердые растворы кремния с германием. Однако сплавы кремний – германий исследуются и, в основном, используются до температур 1200 - 1300°K, хотя по своим химико-технологическим свойствам они могли бы применяться в преобразователях до температуры ~1500°K. В связи с этим, представляет интерес исследование термоэлектрических характеристик сплавов кремний – германий до предельных температур, при которых они могут быть использованы.

Для высокотемпературной части термоэлементов могут быть использованы сплавы, близкие по составу основных компонентов к кремнию и обладающие высокими значениями температуры плавления и ширины запрещенной зоны.

В настоящей работе были измерены коэффициенты термо-э.д.с. α , теплопроводность χ и удельное сопротивление сплавов кремний – германий с 15 ат. % содержанием германия n- и p-типа проводимости с концентрациями носителей, близкими к оптимальным, до температуры 1450°K. Образцы были получены металлокерамическим способом. В качестве легирующих примесей использовались фосфор и бор для материалов n- и p-типа, соответственно.

Измерения проводились на установке со стационарным абсолютным методом измерения теплопроводности, с тепловыми экранами и

теплоизоляцией из пеношамотной засыпки [1]. Было проведено усовершенствование установки. В конструкцию были внесены изменения, позволившие повысить верхнюю границу рабочего интервала температур до 1500°K [2]. Эти изменения относятся, в основном, к конструкции внешнего нагревателя, задающего общую температуру, к конструкции печи, задающей тепловой поток через образец, а также к выбору материала деталей головки установки, находящейся в зоне высоких температур.

Результаты измерений α , ρ , χ (рисунок 1) показывают, что влияние эффектов, связанных с появлением носителей второго знака, становится заметным, начиная с температуры ~1100°K, и в области температур более 1300°K это влияние выражено довольно четко. Это позволило по имеющимся экспериментальным данным α , ρ , χ рассчитать термическую ширину запрещенной зоны в области температур 1300°K по методу Кутасова – Мойжеса – Смирнова [3]. На рисунке 2 приведены результаты наших расчетов, а так же приведены имеющиеся в литературе [4] данные по ширине запрещенной зоны для исследуемого сплава и температурная зависимость ширины запрещенной зоны для сплава, близкого по составу основных компонентов к исследуемому.

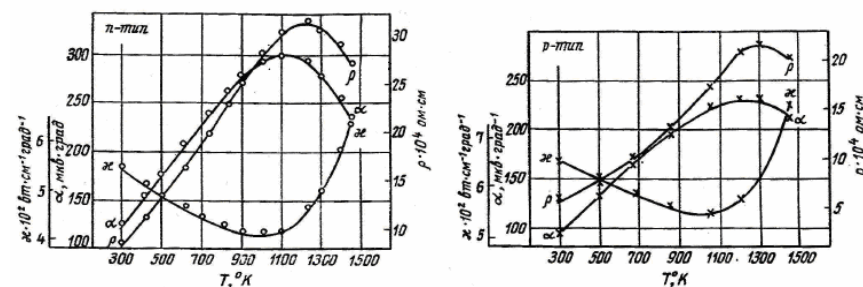


Рис. 1. Температурные зависимости α , ρ , χ сплавов $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$

Необходимо отметить, что литературные данные по ΔE ограничиваются областью температур до 300°K. Кроме того, из рисунка видно что имеющаяся по литературным данным тенденция к уменьшению ΔE с температурой при 200–300°K сохраняется при более высоких температурах. Ширина запрещенной зоны в области 900-1200°K оказалась равной 0,75 эв. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны для области температур ~1300°K оказался равным $3,5 \cdot 10^{-4}$ эв/град.

Экспериментальные данные по α , ρ , χ позволили рассчитать Z исследуемых сплавов. Средние по n- и p-типу значения Z для области температур выше 800°K приведены на рисунке 3. При температуре ~1000°K $Z_{cp}=0,62 \cdot 10^{-3}$ 1/град, при 1450°K $Z_{cp}=0,3 \cdot 10^{-3}$ 1/град.

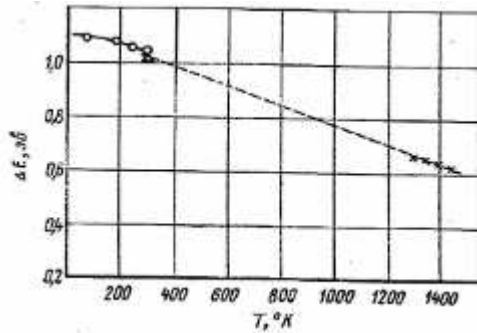


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны сплавов SiGe: x – данные эксперимента; Δ – данные работы [3] для сплава $Si_{0,85}Ge_{0,15}$; o – данные работы [3] для сплава 31,15% Si – 8,85% Ge.

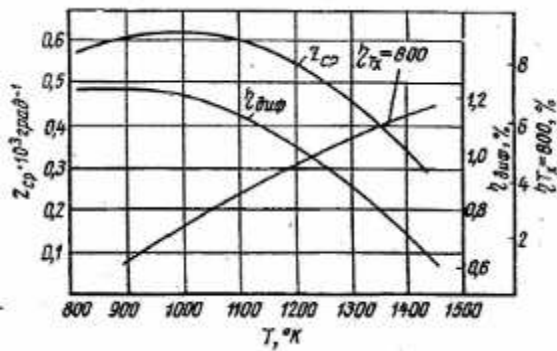


Рисунок 3. Энергетические характеристики сплавов $Si_{0,85}Ge_{0,15}$: Z_{cp} – среднее значение эффективности для n- и p-типа сплавов; η_{diff} – дифференциальный к. п. п. при $\Delta T=100^\circ K$; $\eta_{T\chi=800}$ – к. п. д. при температуре холодных спаев термоэлемента 800°K.

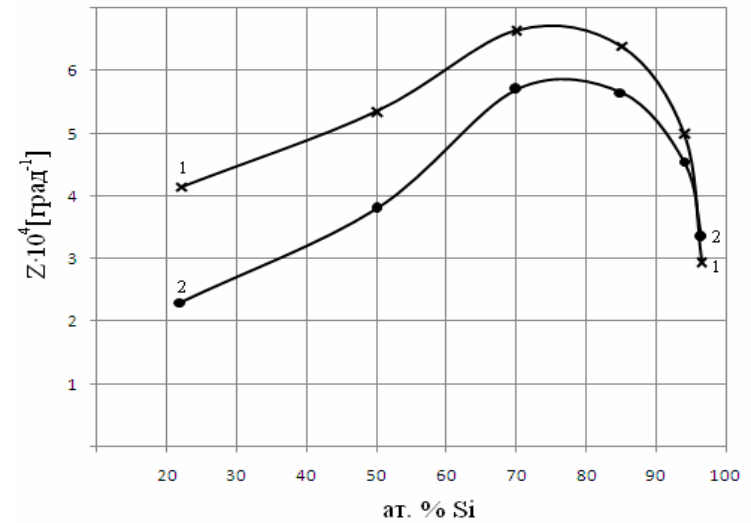


Рис. 4 Зависимость термоэлектрической эффективности Z от состава основных компонент сплавов n-SiGe с концентрациями носителей, близкими к предельным. 1-500°С, 2-900°С.

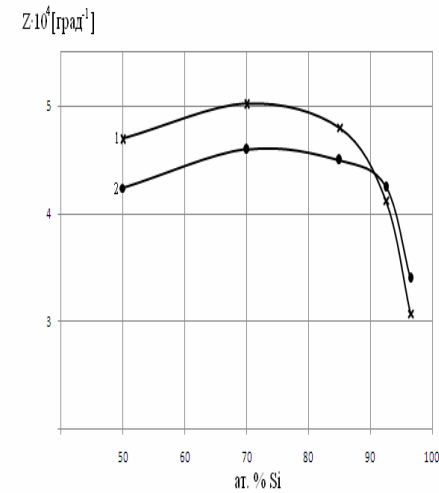


Рис. 5 Зависимость термоэлектрической эффективности Z от состава основных компонент сплавов p-SiGe с концентрациями носителей, близкими к предельным. 1-500°С, 2-900°С.

При $\Delta T=100^\circ\text{K}$ $\eta_{\text{дифф}}$ в области температур 800–1200°K превышает 1%; в области температур 1200–1450°K дифференциальный к. п. д. монотонно уменьшается с температурой от 1% до 0,6%. Максимальный к. п. д. по веществу для n- и p-типа сплавов при $T_x=800^\circ\text{K}$ и $\Delta T=650^\circ$ достигает величины 6,7%.

Были получены экспериментальные данные по термоэлектрической эффективности для n- и p-типов сплавов в зависимости от содержания основных компонент (n-тип (рис. 4) p-тип (рис. 5)) Такие данные позволяют построить зависимость Z от состава основных компонент для заданных температур (например, на рис.6 n-тип, рис.7 p-тип при температуре 773 и 1173°С).

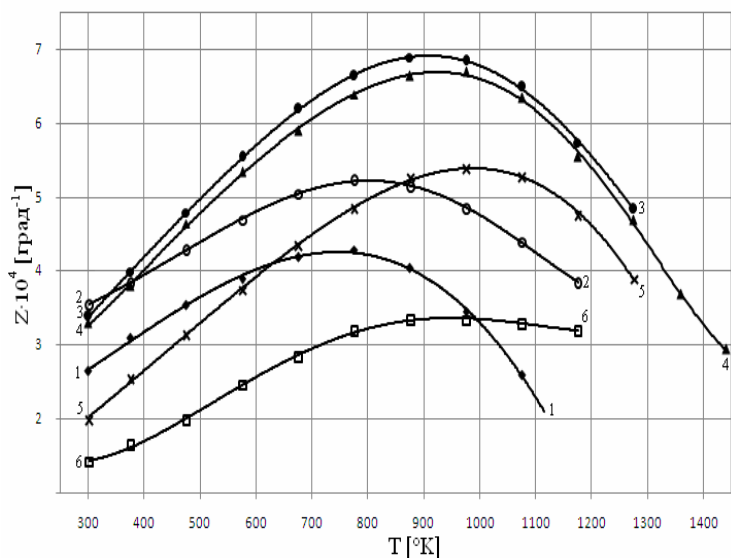


Рис. 6 Температурные зависимости эффективности Z на сплавах n-SiGe.
1-Si_{0,22}Ge_{0,78}; 2-Si_{0,5}Ge_{0,5}; 3-Si_{0,68}Ge_{0,32}; 4-Si_{0,85}Ge_{0,15}; 5-Si_{0,93}Ge_{0,07}; 6-Si_{0,97}Ge_{0,03}

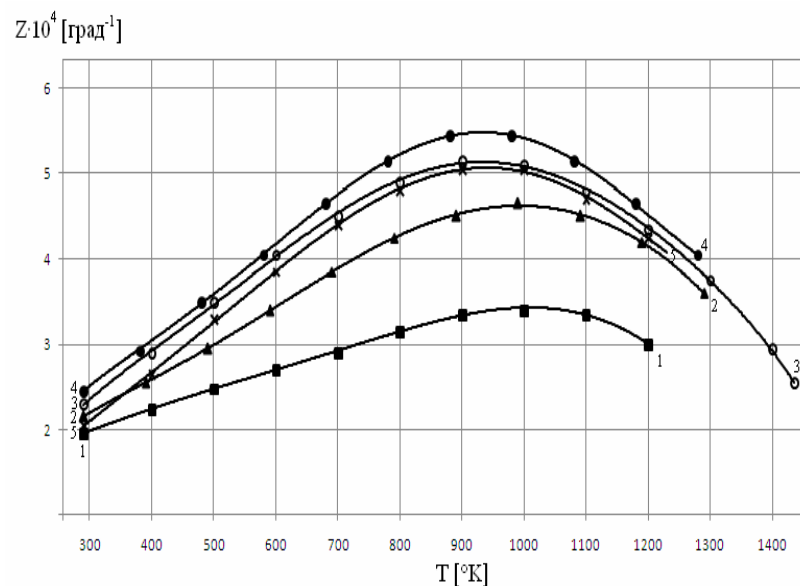


Рис. 7 Температурные зависимости эффективности Z на сплавах p-SiGe
1- Si_{0,97}Ge_{0,03}; 2-Si_{0,93}Ge_{0,07}; 3-Si_{0,85}Ge_{0,15}; 4-Si_{0,7}Ge_{0,3}; 5- Si_{0,5}Ge_{0,5}

Такие характеристики кремний-германиевых сплавов с учетом их положительных физико-химических и механических свойств могут в ряде случаев оказаться вполне достаточными для успешного их использования вплоть до температур ~1500°K.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. В. В сб. Термоэлектрические свойства полупроводников. М. Л., Издательство АН СССР, 1963.
2. Жуков В. Ф., Инглизьян П. Н., Наморадзе В. А., Шевченко Я. М. ПТЭ, №5, 1980 г. Стр. 261.
3. Кутасов В. А., Мойжес Б. Я., Смирнов И. А. ФТТ, 1965, 7, 1065.
4. Braunstein R., Moore A. R. Herman F. Phys. Rev., 1958, 109, 695.