

Термоэлектрические свойства и ширина запрещенной зоны сплавов кремний–германий в области высоких температур

© П.Н. Инглизьян, В.К. Михеев, В.В. Новиньков, Е.Р. Щедров

Общество с ограниченной ответственностью „ЭРА-СФТИ“,
354000 Сухум, Республика Абхазия

E-mail: sfti-era@mail.ru

(Получена 15 октября 2014 г. Принята к печати 23 сентября 2015 г.)

Для сплавов $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ n - и p -типа проводимости определены термоэлектрические свойства (термоэдс, удельное сопротивление, теплопроводность и термоэлектрическая эффективность) в области температур от комнатной до 1200°C . Измерения проводили на усовершенствованном приборе [1] абсолютным и стационарным методами с тепловыми экранами. Прибор был усовершенствован для расширения рабочего интервала температур до $\sim 1500\text{ K}$. На основании этих данных проведена оценка энергетических возможностей сплава; рассчитана термическая ширина запрещенной зоны в области температур $\sim 1300\text{--}1400^\circ\text{K}$.

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 $800\text{--}900$ до $1500\text{--}1800\text{ K}$. 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 исследованы и в основном используются до температур $1200\text{--}1300\text{ K}$, хотя по своим химико-технологическим свойствам они могли бы применяться в преобразователях до температуры $\sim 1500\text{ K}$. 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 термоэдс α , теплопроводности χ и удельное сопротивление ρ 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 металллокерамическим способом. В качестве легирующих примесей использовались фосфор и бор для материалов n - и p -типа соответственно.

Измерения проводились на установке, подобной установке Петрова [1]. В конструкцию установки (со стационарным абсолютным методом измерения теплопроводности и с тепловыми экранами) были внесены изменения, позволившие повысить верхнюю границу рабочего

интервала температур до $1500\text{--}1600\text{ K}$. Эти изменения относятся в основном к конструкции внешнего нагревателя, задающего общую температуру, к конструкции термостата, задающей тепловой поток через образец, а также к выбору материала деталей головки установки, находящейся в зоне высоких температур.

Результаты измерений α , ρ , χ (рис. 1) показывают, что влияние эффектов, связанных с появлением носителей второго знака, становится заметным, начиная с температуры $\sim 1100\text{ K}$ и в области температур выше 1300 K оно 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 [2]. На рис. 2 приведены результаты наших расчетов, а также представлены имеющиеся в литературе [3] данные по ширине запрещенной зоны для исследуемого сплава и температурная зависимость ширины запрещенной зоны для сплава, близкого по составу основных компонентов к исследуемому.

Необходимо отметить, что литературные данные о ΔE ограничиваются областью температур до 300 K . Кроме того, из рисунка видно, что имеющаяся по литературным данным тенденция к уменьшению ΔE с температурой при $200\text{--}300\text{ K}$ сохраняется при более высоких температурах. Температурный коэффициент запрещенной зоны для области температур $300\text{--}1450\text{ K}$ оказался равным $3.5 \cdot 10^{-4}\text{ эВ/град}$.

Экспериментальные данные по α , ρ , χ позволили рассчитать значение термоэлектрической эффективности Z исследуемых сплавов. Средние значения Z для n - и p -типа в области температур выше 800 K приведены на рис. 3. При температуре $\sim 1000\text{ K}$ — $Z_{av} = 0.62 \cdot 10^{-3}\text{ град}^{-1}$, при 1450 K — $Z_{av} = 0.3 \cdot 10^{-3}\text{ град}^{-1}$. Рассчитанный по формуле Зинера дифференциальный коэффициент полезного действия (η_{diff}) при $\Delta T = 100\text{ K}$ в области температур $800\text{--}1200\text{ K}$ превышает 1%; в области температур

1200–1450 К дифференциальный КПД монотонно уменьшается с температурой от 1 до 0.6%. Максимальный КПД по веществу для *n*- и *p*-типа кремний-германиевых

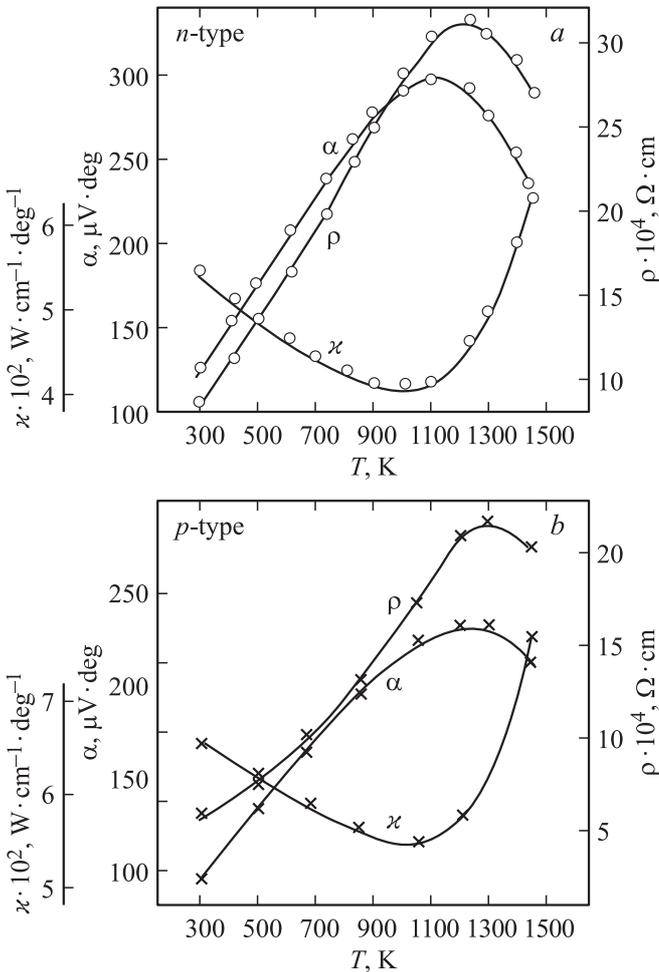


Рис. 1. Температурные зависимости α , ρ , χ сплавов $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$.

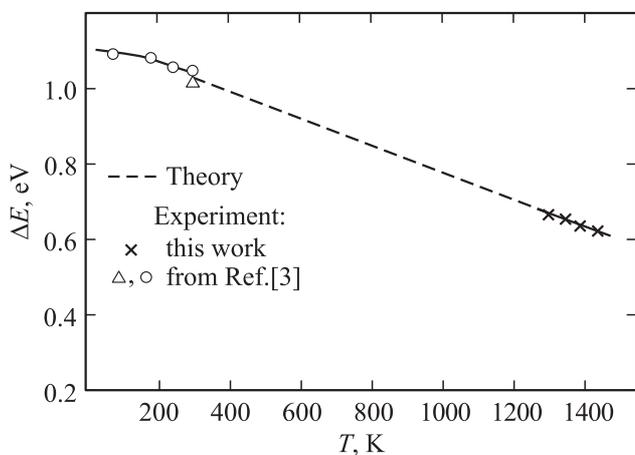


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны сплавов SiGe: \times — данные эксперимента; Δ — данные работы [2] для сплава $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$; \circ — данные работы [2] для сплава 31.15% Si–8.85% Ge.

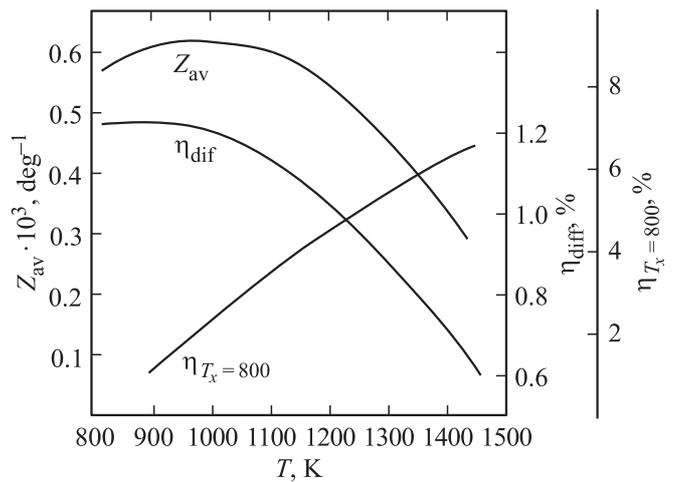


Рис. 3. Энергетические характеристики сплавов $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$: Z_{cp} — среднее значение эффективности по *n*- и *p*-типу сплавам; η_{dif} — дифференциальный КПД при $\Delta T = 100$ К; $\eta_{T_x=800}$ — КПД при температуре холодных спаев термоэлемента 800 К.

при $T_{cold} = 800$ К сплавов при $\Delta T = 650$ К достигает величины 6.7%.

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 К.

В заключение следует отметить, что сплавы кремний-германий — единственные высокотемпературные термоэлектрические материалы, которые исследованы и практически используются до 800–1000 К. По своим физико-химическим свойствам они могут быть использованы до температур ~ 1200 К. Однако при таких высоких температурах в литературе отсутствуют данные об их термоэлектрических характеристиках. В данной работе определены термоэлектрические характеристики α , ρ , χ , Z сплавов $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ *n*- и *p*-типа проводимости в области температур от 300 до 1200 К, дана оценка энергетических возможностей сплава, рассчитана термическая ширина запрещенной зоны в области температур ~ 1300 –1450 К.

Список литературы

- [1] А.В. Петров. В сб.: *Термоэлектрические свойства полупроводников* (М., Л., Изд-во АН СССР, 1963).
- [2] В.А. Кутасов, Б.Я. Мойжес, И.А. Смирнов. *ФТТ*, **7**, 1056 (1965).
- [3] R. Braunstein, A.R. Moore, F. Herman. *Phys. Rev.*, **109**, 695 (1958).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric properties and silicon–germanium alloy band gap the high-temperature range

P.N. Ingilizian, V.K. Mikheyev, V.V. Novikov, E.R. Shchedrov

LLC „ERA-SPhTI“,
354000 Sukhum, Abkhazia

Abstract Thermoelectric properties α , ρ , χ , Z of n - and p -type $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ alloys have been defined within the temperature range from room to 1200°C .

Measurements were conducted with an improved device was improved to widen the range of operating temperatures up to $\sim 1200^\circ\text{C}$. On the basis of these data we estimated alloy energy performance; calculated the thermal band gap within the $\sim 1300\text{--}1400\text{ K}$ temperature range.