

УДК 539.1.074

Г.В. БОКУЧАВА<sup>1</sup>, Г.С. КАРУМИДЗЕ<sup>2</sup>, Б. М. ШИРОКОВ<sup>3</sup><sup>1</sup>Сухумский физико-технический институт им. И. Векуа, Грузия<sup>2</sup>Национальный центр высоких технологий Грузии, Грузия<sup>3</sup>Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт», Украина**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР**

В статье рассматривается возможность создания эффективного высокотемпературного термоэлектрического генератора, на основе  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  (ветвь p-типа) и  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  (ветвь n-типа). Измерены температурные зависимости параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность  $Z$  материалов. Рабочая температура составляет  $\geq 1000$  К; механическая, химическая и радиационная стойкость намного превышают аналогичные характеристики других термоэлектрических материалов. Такие генераторы могут быть использованы на космических аппаратах в качестве автономных источников питания.

**Ключевые слова:** термоэлектрический генератор, карбид бора,  $\text{SiGe}$ , космические аппараты.

**Введение**

Разработка компактных и долговечных автономных источников электрической энергии, предназначенных для питания бортового оборудования космических аппаратов, траектории которых находятся как вблизи Земли, так и в дальнем космосе, в настоящее время остается одной из самых актуальных задач. Одними из самых перспективных автономных источников питания для работы в космосе являются термоэлектрические генераторы (ТЭГ), в которых термопреобразователи непосредственно сопряжены с компактным ядерным реактором, используемым в качестве источника тепла.

Однако, полупроводниковые материалы, пригодные для создания термоэлектродгенераторов, эксплуатирующихся при температурах больше 900 К с высокой термоэлектрической эффективностью, находятся только в стадии разработки. Как известно, термоэлектрическая эффективность  $Z$  выражается формулой:

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\chi}, \quad (1)$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека;

$\sigma$  – удельная электропроводность;

$\chi$  – коэффициент теплопроводности.

Следовательно, разрабатываемый материал должен обладать определенным сочетанием параметров, обеспечивающих максимум  $Z$ . Кроме того, материал также должен обладать высокой механической, химической и радиационной стойкостью. Эти требования вытекают из сложных условий теп-

ловыделения ТЭГ-ов, а также из того факта, что их работа протекает в условиях радиационного облучения. Особенно актуальны эти требования тогда, когда необходимо создавать источники энергии мощностью  $\geq 5$  кВт.

Установлено, что карбид бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ) – перспективный высокотемпературный термоэлектрический материал [1].  $\text{B}_4\text{C}$  имеет электронную структуру с недостатком электронов и формируется как полупроводник дырочной проводимости с шириной запрещенной зоны  $\Delta E = 1,2 \text{ эВ}$ . Носители заряда в  $\text{B}_4\text{C}$  – биполярны, и их концентрация достигает  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Теплоперенос осуществляется фононами и сильно зависит от взаимного размещения атомов бора и углерода.

В [2] показано, что теплопроводность  $\chi$  карбида бора изменяется при изменении входящего в него изотопного состава бора (рис. 1).

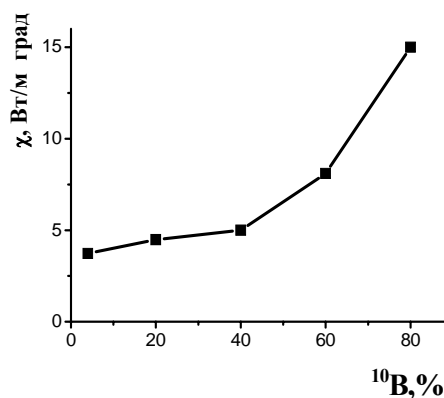


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\text{B}_4\text{C}$  от изотопного состава бора

В частности, повышение содержания В-11 в В<sub>4</sub>С с 80 до 98 % вызывает уменьшение  $\chi$  примерно на 20 %, что благоприятствует повышению Z. Было также установлено, что при этом изменяется упругость, скорость звука и микротвердость [3, 4].

В работе [5] были выполнены исследования по определению термоэлектрических параметров ( $\sigma$ , S,  $\chi$ ) образцов <sup>11</sup>В<sub>4</sub>С, с различным содержанием изотопа В-11 в зависимости от температуры (рис. 2).

Высокое содержание изотопа <sup>11</sup>В в образцах карбида бора обеспечивает их радиационную стойкость, поскольку изотоп <sup>11</sup>В имеет по сравнению с изотопом <sup>10</sup>В ничтожно малое сечение захвата нейтронов. Это имеет существенное значение в случае применения в качестве источника тепла ядерного реактора.

В этой же работе было установлено, что при увеличении концентрации бора до состава В<sub>6,5</sub>С значение  $\chi$  при температуре 1300 К понижается приблизительно в два раза по сравнению с составом В<sub>4</sub>С.

Принимая во внимание высокую концентрацию носителей заряда ( $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>), фактически невозможно получить В<sub>4</sub>С с электронной проводимостью, не ухудшая параметры, включенные в уравнение (1) [6].

В качестве материала с электронной проводимостью мы предлагаем сплав Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> (с использованием фосфора в качестве легирующего материала). Этот сплав позволяет получить ветвь термоэлемента n-типа с эффективностью (КПД) Z, соответствующей эффективности В<sub>4</sub>С при высокой температуре. Материал механически и химически устойчив при высоких температурах ( $\geq 1300$  К) и имеет хорошие значения параметров  $\sigma$ ,  $\chi$  и S при высоких температурах (рис. 3). Кроме того, Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> n-типа – радиационно-стойкий материал [7].

С целью определения термоэлектрической совместимости этих двух материалов был проведён расчёт и сравнение термоэлектрической эффективности сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> n-типа и карбида бора В<sub>4</sub>С и В<sub>6,5</sub>С р-типа разной плотности.

Известно, что значение эффективности Z<sub>max</sub> для материалов с нормальной проводимостью (Si-Ge) может быть получено из следующего выражения [8]:

$$Z_{\max} = \frac{8K^2(2\pi m^*KT)^{3/2}}{eh^3} \frac{u}{\chi\rho} e\tau, \quad (3)$$

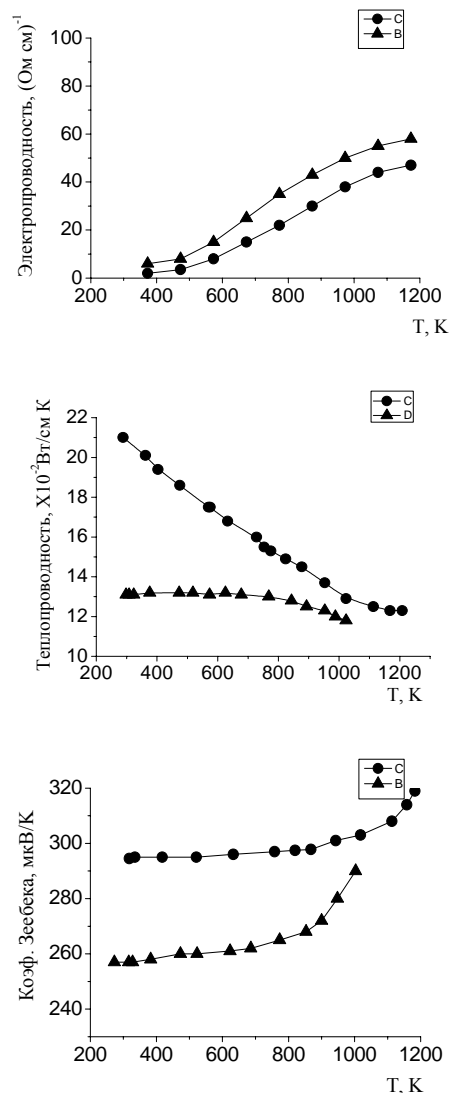
- где m\* – эффективная масса плотности состояний;
- $\chi$  – теплопроводность кристаллической решетки;
- T – абсолютная температура;
- $\mu$  – подвижность носителей заряда;
- g – характеристика механизма рассеяния.

Для расчета Z<sub>max</sub> материалов с нестандартной удельной электропроводностью, к которым принадлежит В<sub>4</sub>С, было получено следующее уравнение [9]:

$$Z_{\max} = \frac{\chi^2 U}{eh^3} N \cdot u, \quad (4)$$

где N – номер локального состояния места расположения носителей заряда.

Показано, что максимальная эффективность сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> достигается при температуре 1000 – 1050 К (рис. 4). В то же время максимум эффективности для карбидов бора В<sub>4</sub>С и В<sub>6,5</sub>С лежит при температурах >1300 К. Наиболее оптимальным по совместимости с Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> n-типа по Z является образец карбида бора (p-типа), изготовленный на основе



- – В<sub>4</sub>С,  $\gamma=2,19$  г/см<sup>3</sup>, (<sup>10</sup>В 86 %, <sup>11</sup>В 14 %),
- ▲ – В<sub>4</sub>С,  $\gamma=2,16$  г/см<sup>3</sup>, (<sup>10</sup>В 98 %, <sup>11</sup>В 2 %)

Рис. 2. Температурные зависимости S(T),  $\sigma$ (T) и  $\chi$ (T) для В<sub>4</sub>С с разной плотностью и различным содержанием изотопа В-11

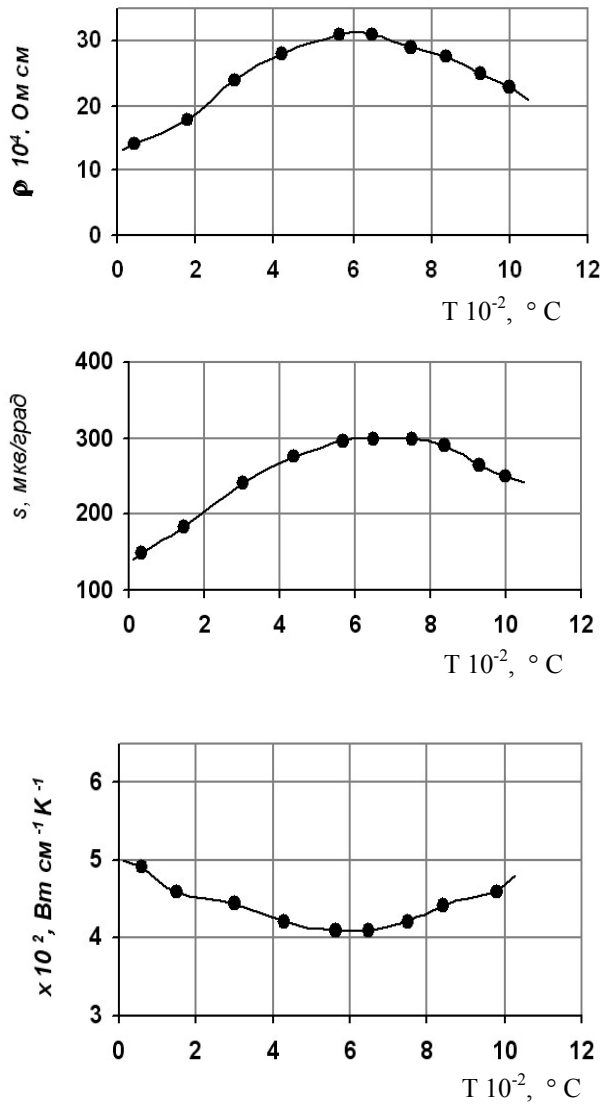


Рис. 3. Зависимости  $S(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  для  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$

В-11 и с большим содержанием бора, т.е.  $\text{B}_x\text{C}$ , где  $x \geq 6,5$ . Анализ термомеханической совместимости показал, что различие к.т.р. сплава  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  и карбида бора не является критическим для конструирования термоэлементов на их основе. Следовательно, термоэлектрические материалы из сплава  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  и  $\text{B}_{6,5}\text{C}$  ( $^{11}\text{B}98\% + ^{10}\text{B}2\%$ ), полученные методом горячего прессования, термоэлектрически и теплофизически удовлетворительно согласованы друг с другом.

Исходя из выше изложенного, предложена другая конструкция термоэлемента с ядерным реактором в качестве источника тепла (рис. 5).

В этой схеме высокотемпературная ветвь, представляющая собой термостолбик из  $^{11}\text{B}_{6,5}\text{C}$  (материал р-типа), работает в интервале температур 1000-1350 К, а низкотемпературная, состоящая из  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  (материал п-типа) – в интервале температур

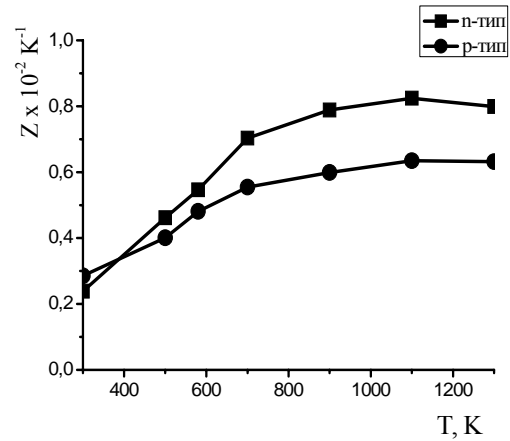


Рис. 4. Зависимость термоэлектрической эффективности (КПД)  $Z$  твердых сплавов  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  п- и р-типа от температуры

800-1000 К. Высокотемпературный сегмент прижимается одним концом непосредственно к источнику тепла, а вторым концом подсоединен посредством коммутационного узла к низкотемпературному сегменту, через который и происходит сброс тепла.

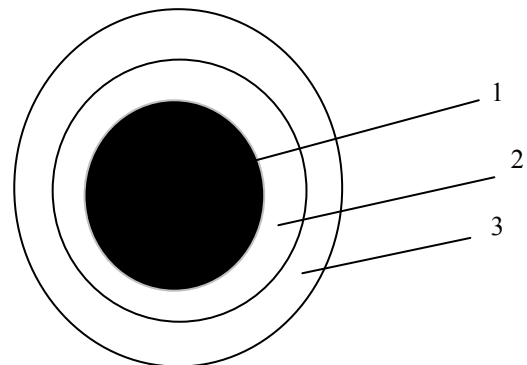


Рис. 5. Принципиальная схема высокотемпературного термоэлектрического генератора. 1 – активная зона реактора; 2 – ветвь р-типа из  $^{11}\text{B}_4\text{C}$ ; 3 – ветвь п-типа из  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$

Необходимо отметить, что ветвь из карбида бора расположена близко к источнику тепла; Si-Ge п-типа более удален и находится в более мягких радиационных условиях.

Была произведена оценка к.п.д. такого термоэлемента при  $T_1=1500 \text{ K}$ ,  $T_x=800 \text{ K}$  и  $T_0 = 1000 \text{ K}$  без учёта коммутационных потерь. Она дала для р-ветви значение  $\sim 1,8 \%$ , для п-ветви –  $\sim 2,7 \%$ . В сумме в интервале температур 800-1500 К к.п.д. всей системы достигает  $\sim 4,5 \%$ .

Таким образом, создание на основе материалов  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  и  $\text{B}_{6,5}\text{C}$  с повышенным содержанием изотопа В-11 высокотемпературного радиационностойкого эффективного термоэлектрического генератора

для эксплуатации в среде потока нейтронов – вполне реальная и выполнимая задача.

### Литература

1. Wood Ch. Borides and Related Compounds / Ch. Wood // *Proceedings of the International Symposium on Boron*. Duisburg, 1987. – Vol.3. – P. 236-248.
2. Karumidze G. Azlactones derived from substituted / G. Karumidze, L. Kekelidze, L. Shengelia // *American Institute of Physics*. – 1996. – Vol. B124. – P. 1063-1086.
3. Pat. 60384 Georgia, MKI H01J 035/06. The Method of Boron Carbide Production / Karumidze G. et.al. – *Pat.* 30.09.99. – P. 2515-2539.
4. Karumidze G. Structure and properties of refractory compounds deposited by electron beam evaporation / G. Karumidze et al. // *Физика и техника полупроводников*. – 1996. – Vol.12, No 28. – P. 110-115.

5. Бокучава Г.В. Термоэлектрические свойства карбида бора, полученного различными методами / Г.В. Бокучава, Г.С. Карумидзе, А.Ф. Корж, Б.М. Широков и др. // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2008. – № 2 (49). – С. 60-64.

6. Кислый П.П. Карбид бора / П.П. Кислый и др. – К.: Наукова думка, 1988. – 152 с.

7. Slack G.A. The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators / G.A. Slack, M.A. Hussain // *J. Appl. Phys.* – 1991. – 70 (5). – P. 2694-2718.

8. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания / Е.К. Иорданишвили. – М.: Сов. радио, 1968. – 224 с.

9. Голикова О.А. Методики измерения теплопроводности в полупроводниках при высоких температурах / О.А. Голикова и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 1972. – Т.5, № 6. – С. 110-119.

Поступила в редакцию 27.05.2008

**Рецензент:** д-р физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., нач. лаб. В.М. Хороших, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков.

### ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ГЕНЕРАТОР

*Г.В. Бокучава, Г.С. Карумидзе, Б.М. Широков*

В статті розглядається можливість створення ефективного високотемпературного термоелектричного генератора, на основі  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  (гілка р-типу) і  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  (гілка n-типу). Виміряно температурні залежності параметрів, що визначають термоелектричну ефективність  $Z$  матеріалів. Робоча температура складає  $\geq 1000$  К; механічна, хімічна і радіаційна стійкість набагато перевищують аналогічні характеристики інших термоелектричних матеріалів. Такі генератори можуть бути використані на космічних апаратах у якості автономних джерел живлення.

**Ключові слова:** термоелектричний генератор, карбід бору, SiGe, космічні апарати.

### HIGH-TEMPERATURE THERMOELECTRIC GENERATOR

*G.V. Bokuchava, G.S. Karumidze, B.M. Shirokov*

The opportunity of creation of the effective high-temperature thermoelectric generator, on the basis of  $^{11}\text{B}_4\text{C}$  (a branch of p-type) and  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  (a branch of n-type) is considered. Temperature dependences of the parameters determining thermoelectric efficiency  $Z$  of materials are measured. The working temperature is  $\geq 1000$  K; mechanical, chemical and radiating resistance much more exceed similar characteristics of other thermoelectric materials. Such generators can be used on space vehicles as independent power supplies.

**Key words:** thermoelectric generator, boron carbide, SiGe, space vehicles.

**Бокучава Гурам Варламович** – канд. техн. наук, начальник отдела Сухумского физико-технического института им. И. Векуа, Тбилиси, Грузия, e-mail: [sipt@sipt.org](mailto:sipt@sipt.org).

**Карумидзе Гурам Семенович** – д-р техн. наук, старший научный сотрудник, начальник лаборатории Национального центра высоких технологий Грузии, Тбилиси, Грузия.

**Широков Борис Михайлович**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, начальник отдела Национального Научного Центра «Харьковский Физико-технический Институт», Харьков, Украина, e-mail: [Shirokov@kipt.kharkov.ua](mailto:Shirokov@kipt.kharkov.ua).