

УДК 621.315.592

Гурам Бокучава¹, Карло Барбакадзе¹, Гіоргій Дарсавелідзе¹,
Борис Широков²

¹Сухумський Фізико-Технічний Інститут ім. І. Векуа
вул. Мінделі 7, Тбілісі, 0186, Грузія;

²Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
вул. Академічна 1, Харків, 61108, Україна

ДОСЯГНЕННЯ СУХУМСЬКОГО ФІЗИКО-ТЕХНІЧНОГО
ІНСТИТУТУ ІМ. І. ВЕКУА В ОБЛАСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
Й ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

У роботі представлені етапи розробки й виготовлення термоелектричних генераторів різного призначення в Сухумському фізико-технічному інституті ім. Іллі Векуа. Аналітичні і експериментальні дослідження, проведені в СФТІ наприкінці 1950-х років, виявили великі перспективи для створення високоефективних термоелектричних генераторів для ядерних енергетичних установок (ЯЕУ) наземного й космічного призначення. В 1964 році в СФТІ був створений термоелектричний перетворювач для першої у світі ядерної енергетичної установки «Ромашка». В 1965 році був створений однокаскадний термоелектричний перетворювач «БУК», а в 1969 році створений двокаскадний ТЕГ «БУК» з електричною потужністю 2,8 кВт. З початку 2000 року в інституті були відновлені роботи зі створення високотемпературних термоелектричних матеріалів і пристроїв на основі SiGe. Був проаналізований вплив реакторного випромінювання на термоелектричні характеристики SiGe і інших матеріалів. Для розробки радіаційно-стійких матеріалів високотемпературних термоелектричних елементів були відібрані В4С р-типу й Si_{0,7}Ge_{0,3} n-типу. Ведуться розробки нових термоелектричних перетворювачів на основі відносно недороговартісних сплавів SiGe, що містять 5 – 10 ат. % Ge.

Ключові слова: термоелектрогенератор, сплави SiGe, «Ромашка», «Бук», радіоізотопне паливо, карбід бору.

The paper presents the stages of the development and manufacture of various-purpose thermoelectric generators at Sukhumi Ilia Vekua Institute of Physics and Technology (SIPT). Analytical and experimental studies conducted at SIPT in the late 1950s revealed great prospects for the creation of high-efficiency thermoelectric generators for nuclear power plants of terrestrial and space application. In 1964, a thermoelectric converter for the world's first nuclear power plant, "Romashka," was built at SIPT. In 1966, a single-stage thermoelectric converter "Buk" was created, followed in 1969 by a two-stage TEG "Buk" with an electric power of 2.8 kW. Since the beginning of 2000, the institute has resumed work on the development of high-temperature thermoelectric materials and devices based on SiGe. The effect of reactor radiation on the thermoelectric characteristics of SiGe and other materials was analyzed. To develop radiation – resistant materials for high-temperature thermoelements, p-type B₄C and n-type Si_{0.7}Ge_{0.3} were

chosen. New thermoelectric converters are being developed on the basis of relatively inexpensive SiGe alloys containing 5 – 10 at. % Ge.

Key words: thermoelectric generator, SiGe alloys, “Romashka”, “Buk”, radioisotope fuel, boron carbide.

Вступ

У хронологічній послідовності викладені основні досягнення СФТІ в області термоелектричного матеріалознавства й приладобудування: одержання об'ємних кристалів Ge, Si і SiGe (1955 – 1958 рр.), синтез термоелектричних сплавів, розробка технології одержання високотемпературних комутаційних переходів, створення високотемпературних термоелектричних батарей разом з Інститутом Ядерної енергії ім. І. Курчатова, Подольським Науково-Дослідним Інститутом і Харківським Фізико-Технічним Інститутом, розробка й створення ядерно-енергетичної установки «Ромашка» (1964 р.), створення експериментального зразка однокаскадного термоелектричного генератора «Бук» (1966 р.). Успішно вирішена проблема розробки низькоомних і стабільних комутаційних переходів до телуридів Pb і Ge, одержання термостійких віток термоелементів і створення високоефективної термоелектричної батареї з антисублімаційним покриттям. Результати проведених робіт були використані при створенні двокаскадного термоелектричного генератора для ядерної енергетичної установки (ЯЕУ) космічного призначення «Бук».

В 70-х роках у СФТІ створений цілий ряд ТЕГ, що працюють на радіоізотопному паливі в різних діапазонах температур.

В 80-х роках ХХ сторіччя розроблені малопотужні ТЕГ для використання в мікроелектроніці, медицині й військовій області. Розроблені також ТЕГ «Гамма» для роботи в глибоководних умовах, екологічно чисті холодильні пристрої, мікро-холодильні пристрої, що забезпечують стабілізацію температури фотоприймачів з високою чутливістю.

В 2003-2013 роках виконаний ряд міжнародних проектів, що стосуються проблем термоелектричного приладобудування й оптоелектронних пристроїв на базі SiGe.

У даний час розробляються термоелектричні батареї й генератори на базі сплавів SiGe з відносно низьким вмістом Ge (5 – 10 ат. %) у ТЕГ-ах, призначених для застосування в опалювальних печах у системах центрального газового опалення, а також катодного захисту магістральних трубопроводів енергоносіїв; ведеться розробка спільного проекту по створенню трьохкаскадного термоелектричного генератора за участю СФТІ ім. І. Векуа, Інституту Термоелектрики НАН України й Національного Наукового Центру «Харківський Фізико-Технічний Інститут» НАН України.

На початку 1950-х років Сухумський фізико-технічний інститут (СФТІ) почав дослідження в області фізики й технології напівпровідникових матеріалів. Це було обумовлено необхідністю створення нових високочистих матеріалів – германія й кремнію – для напівпровідникової електроніки, що швидко розвивається.

SiGe сплави, у якості термоелектричного матеріалу, уперше були запропоновані А. Ф. Іоффе в 1954 році [1]. В 1956 році вперше в СФТІ розпочаті дослідження в технології для виробництва сплавів Ge-Si. Роботи були продовжено декількома дослідниками СРСР і США.

В 1958 році, у зв'язку з необхідністю освоєння космічного простору, Інституту було доручено розробити термоелектричний перетворювач енергії, що працює на ядерному паливі. Вибір СФТІ для виконання цього завдання був обумовлений його успіхами й досягненнями в одержанні напівпровідникової чистоти германію й кремнію й германій-кремнієвих сплавів,

одержанням уперше в СРСР монокристала германія в 1954 році й монокристала кремнію в 1956 році. В 1958 – 1960 рр. були розроблені й виготовлені пристрої й устаткування для синтезу й дослідження сплавів $SiGe$; отримані ефективні термоелектричні сплави $Si_{0.93}Ge_{0.07}$ n- і p-типу провідності; розроблена технологія одержання високотемпературних комутаційних переходів (~ 1000 °C) і виготовлені високотемпературні термоелектричні батареї. В 1964 році вперше у світі під керівництвом І. Гвердцители був розроблений і створений термоелектричний генератор для ядерної енергетичної установки «Ромашка» (рис. 1).

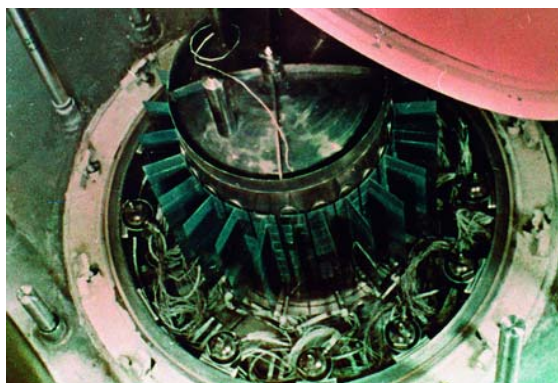


Рис. 1. «Ромашка».

У створенні «Ромашки» разом зі СФТІ брали участь: Інститут ядерної енергії ім. І. Курчатова, Подольський Науково-дослідний інститут і Харківський фізико-технічний інститут.

Джерелом теплової енергії установки «Ромашка» служив ядерний реактор, що працює на швидких нейтронах. Виділювана тепла енергія за допомогою термоелементів перетворювалася в електричну енергію. Випробування установки «Ромашка» підтвердили високу надійність усієї системи й стабільність основних робочих параметрів. В 1964 році результати цих робіт були представлені в Женеві на III Міжнародному симпозиумі по мирному використанню атомної енергії (Доповідь #873) і викликали великий інтерес відомих у світі фахівців. Ці матеріали були опубліковані у відомому науковому журналі [2].

Термоелектричне матеріалознавство й приладобудування в СФТІ розвивалося у двох напрямках. Перше – створення потужних ТЕГ космічного призначення для ЯЕУ і їх серійного виробництва. Друге – виготовлення ТЕГ середньої й низької потужності, що працюють на теплих ізотопах для потреб різних секторів економіки.

В 1962 році почалися дослідження зі створення термоелектричного генератора для космічного енергетичного пристрою «БУК». Були розроблені високоефективні сплави $Si_{0.68}Ge_{0.32}$ n- і p-типу провідності, низькоомні комутаційні переходи й термоелектричні батареї з високою механічною міцністю. На їхній основі в 1966 році був створений і успішно випробуваний однокаскадний експериментальний термоелектричний генератор «БУК» (рис. 2).

Після його випробування було вирішено створити більш ефективний двокаскадний ТЕГ для «БУК». Його перший каскад повинен був бути виконаний зі сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ n- і p-типу провідності, а другий каскад – на основі термоелектричних сплавів $PbTe$ (n) і $GeTe$ (p). Проблема полягала в розробці низькоомних і стабільних комутаційних переходів до сплавів $PbTe$ і $GeTe$, одержання термостійких віток термоелементів і в створенні на їхній основі високоефективної термоелектричної батареї з антисублімаційним покриттям. Ці проблеми були успішно вирішені, і в 1968 році був створений високоефективний двокаскадний ТЕГ для установки «БУК», потужністю 2.8 кВт. Його перший каскад працював у діапазоні температур

715-530 °С, а другий – 530 – 350 °С. На відміну від «Ромашки», в установці «БУК» реактор був відділений від ТЕГ і пов'язаний з ним двоконтурним теплоносієм (теплоподаючим і тепловідвідним) на основі *Li-K*. Це дозволило практично виключити вплив радіаційного випромінювання на структурні вузли ТЕГ.

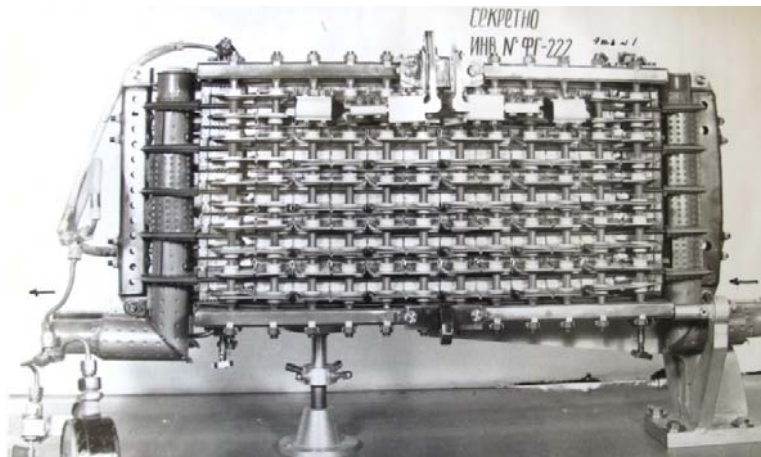


Рис. 2. «БУК».

В 1975 після багаторічних і комплексних досліджень «БУК» був введений у серійне виробництво й більше 30 зразків успішно працювали в космічних апаратах серії «Космос».

В 1972 році в СФТІ була розроблена технологія виробництва низькотемпературних термоелектричних матеріалів (Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 *n*-типу й Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 *p*-типу) для виготовлення термоелектричних батарей на їхній основі, що значно розширило діапазон робочих температур ТЕГ, розроблених у СФТІ. В 1975 році був створений цілий ряд ТЕГ («Лимон», «Бета», «Реут», «Гонг», «Горн» і т.д.), що працюють на радіоізотопним паливі в різних температурних діапазонах, з вихідною потужністю 8 – 70 Вт.

В 80-х роках СФТІ займався роботами на малопотужних ТЕГ «Гермес», «Сигнал» і т.д. для використання в мікроелектроніці, медицині й військовій області.

В 1989 році в Інституті був завершений і введений у серійне виробництво модернізований ТЕГ «БУК» з подвоєним ресурсом експлуатації, за рахунок поліпшення комутаційних переходів.

У термоелектричному приладобудуванні значним етапом було розробка ТЕГ «Гама» на основі низькотемпературних термоелектричних матеріалів для роботи в глибоководних умовах. У ньому використовувався розроблений в Інституті термоелектричний кільцевий модуль. Наприкінці 80-х років СФТІ, у співробітництві з іншими інститутами, почав розробку програми, аналогічної американській SP-100. Програма включала створення ТЕГ з потужністю ~ 100 кВт, з 7-літнім ресурсом. У цьому напрямку була створений блоковий ТЕГ «Глорія», здатна генерувати різні потужності при тиражуванні. Роботи були припинені через конверсію.

Наприкінці 1980-х років СФТІ приступив до розробки екологічно чистих холодних пристроїв, заснованих на ефекті Пельтьє, із застосуванням вискоелективних низькотемпературних термоелектричних батарей. Були розроблені й виготовлені мікрохолодильні пристрої, що містять до 100 термопар, які забезпечують стабілізацію температури фотоприймачів при їхній високій чутливості.

У роботі [3] викладені основні результати реакторних випробувань сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ при температурах у діапазоні 773...973 К з набором флюенса по швидких нейтронах до $\sim 4 \cdot 10^{20}$ см⁻².

Дослідження проводилися на водо-водяному енергетичному реакторі (ВВР-М) Інституту Ядерних Досліджень (ІЯД) Академії Наук України в умовах, максимально наближених до реальних умов роботи ядерних енергетичних установок. У якості донорної домішки зразків сильнолегованого сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ з електронною провідністю (n -типу) застосовувався фосфор (P), а сплав з дірковою провідністю (p -типу) був легований бором (B).

Підсумовуючи отримані експериментальні результати, можна зробити наступні практично важливі висновки. Граничні значення флюенсів швидких нейтронів, по досягненню яких у кремній-германієвих сплавах починається різке зростання електроопору термоелектрорушійної сили, становлять $\Phi = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ для електронного матеріалу й $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ – для діркового. Уперше для сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ спостерігався вихід на насичення дозових залежностей $\alpha = f(\Phi)$ і $\rho = f(\Phi)$ при флюенсах $\Phi \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ в електронному матеріалі й $\Phi \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ – у дірковому. До кінця реакторного опромінення коефіцієнти терморушійної сили збільшилися у ~ 1.8 -2 рази в електронному в 1.4-1.7 рази – у дірковому матеріалі, у порівнянні з початковим значенням; електроопір в електронному матеріалі збільшився в 20-23 рази, а в дірковому – в 6-8 разів. Радіаційну стійкість діркового сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$, легovanого бором, можна значно підвищити шляхом заміни ізотопу ^{10}B на ізотоп ^{11}B . Можна припустити, що термоелектричні модулі зі сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ у полі радіації реактора будуть відрізнятися ресурсоспроможністю, яку можна додатково збільшити шляхом програмованих внутрішньозонних відновлюючих відпалів.

Відомо [4], що карбід бору (B_4C) являє собою перспективний високотемпературний термоелектричний матеріал з хорошими властивостями переносу. Біполярони є носіями заряду в B_4C і їх концентрація становить $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Електропровідність активується з температурою. Передача тепла здійснюється фононами й сильно залежить від локалізації атомів бору й вуглецю (стехіометрія). Для зменшення χ концентрація бору була збільшена до $B_{6.5}C$. Коефіцієнт Зеєбека для карбиду бору вже досягає $\sim 180 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$ при температурі 300 К, а σ збільшується зі збільшенням температури.

Можна зробити висновок, що термоелемент, створений на базі $^{11}B_4C$, буде не тільки більш ефективним, але можливо буде стійкий і до радіації. Крім того, B_4C має електронну дефектну структуру й характеризується як напівпровідник акцепторного типу із забороненою зоною $\Delta E = 1.2 \text{ eV}$ без погіршення термоелектричних параметрів.

Беручи до уваги все вищевикладене, стає можливим створення високоефективних високотемпературних ($\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) радіаційно-стійких ТЕГ на основі $^{11}B_4C$ p -типу й $SiGe$ n -типу шляхом зміни параметрів робочих умов. Зрозуміло, що проблема зв'язку між термоелементами повинна бути вирішена. З метою реалізації пропозицій були проведені дослідження теплової ефективності (ZT), отриманих на основі ізотопу ^{11}B при високих температурах B_4C . Були досліджені всі термоелектричні параметри (ρ , S , χ). Була показана можливість створення високотемпературного термоелектричного генератора на основі матеріалів B_4C і $SiGe$ [5].

Основна проблема, з якою зустрічаються дослідники під час їх досліджень і розробок термоелектричних перетворювачів з ядерним джерелом тепла, полягає в поліпшенні або створенні високоякісних матеріалів: як з високою ефективністю перетворення Z при високих температурах, так і високою радіаційною стійкістю. Виробництво матеріалів здійснювалося за допомогою двох методів: гарячого пресування у вакуумі й кристалізації, викликаної CVD. Для p -віток термоелектричного перетворювача був використаний карбід бору, а для n -віток термоелектричного перетворювача – радіаційно-стійкий $Si-Ge$ сплав, легований фосфором.

Ця ідея була реалізована двома інститутами: Національним Науковим Центром - «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ-ХФТІ) і Сухумським фізико-технічним інститутом (СФТІ) у рамках проекту УНТЦ № Gr-20j «Розробка радіаційно-стійких термоелектричних елементів на основі карбіду бору (B_4C) і кремній-германієвих (SiGe) сплавів» (2003 – 2005, колаборатор - проф. Фернанд Д.С. Маркіз, США).

ННЦ ХФТІ проводив роботи з розробки процесів одержання карбіду бору й кремній-германієвих сплавів газофазним і плазмохімічним методами, СФТІ – по одержанню карбіду бору й кремній-германієвих сплавів гарячим пресуванням у вакуумі, а також по дослідженню тепло- і електрофізичних властивостей отриманих матеріалів. Вивчався вплив вмісту бору на термоелектричні властивості зразків карбіду бору, отриманих методом гарячого пресування й газофазним (у тому числі й плазмохімічним) методом.

За результатами вимірів термоелектричних характеристик розраховувалася добротність Z матеріалів зразків, отриманих методами гарячого пресування, а також методами газофазного й плазмохімічного осадження. У всьому дослідженому діапазоні температур (300 – 1300 К) добротність зразків карбіду бору, отриманих CVD-методами, перевищує добротність гарячепресованих зразків, причому з підвищенням температури відмінність трохи збільшується. Зразки, отримані CVD-методами, мають близькі значення Z , однак добротність плазмохімічних зразків на 10 – 15 % вище добротності зразків, отриманих газофазним методом.

Встановлено, що для сполуки $B_{6.5}C$ добротність p -вітки досягає $1 \cdot 10^{-4}$ 1/град для газофазного методу одержання й $1.3 \cdot 10^{-4}$ 1/град – для плазмохімічного. Добротність пари $(Si_{0.7}Ge_{0.3} + 0.3 \% P)_{газ} - (B_{6.5}C)_{газ}$ становить $2.2 \cdot 10^{-4}$ 1/град, а ККД – 4.4%. При виконанні p -вітки із плазмохімічного $B_{6.5}C$ добротність такої пари становить $2.5 \cdot 10^{-4}$ 1/град, а ККД – 5.0 % [6].

З метою визначення термоелектричної сумісності проведений розрахунок термоелектричної ефективності сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ n -типу й карбіду бору B_4C і $B_{6.5}C$ p -типу різної густини. Найбільш оптимальним по сумісності з $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ n -типу по Z є зразок карбіду бору (p -типу), виготовлений на основі ^{11}B з більшим вмістом бору, тобто B_xC , де $x \geq 6.3$. Ізотоп ^{11}B в зразках карбіду бору забезпечує також високу радіаційну стійкість, що має істотне значення у випадку їх застосування в якості джерела тепла ядерного реактора.

В 2008 – 2010 роках був виконаний міжнародний проект STCU/GNSF №4655 «Розробка технології й створення дослідного зразка високотемпературного геліотермоелектрогенератора». Був розроблений експериментальний геліотермоелектрогенератор (НТЕГ). НТЕГ (до 1000 °С) був створений на основі сильноконцентрованої оптичної системи Кассегрен і термоелектричного генератора на базі сплавів $Si_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.05 - 0.10$) для одержання електричної енергії.

Термоелектричні батареї з 32 вітками були виготовлені методом колективної комутації. Вивчені їхні енергетичні й термомеханічні властивості.

Були виготовлені двоступінчасті оптичні печі типу Кассегрен і були вивчені їхні енергетичні й термомеханічні характеристики.

В 2009-2010 роках був виконаний проект STCU/GNSF № 4996 «Розробка наноструктурних сплавів Si-Ge методом вибухового компактування й створення на їхній основі енергоефективних термоелектричних батарей». У якості вихідних матеріалів використовувалися порошки стандартного наноструктурованого Si і Ge, отримані подрібнюванням.

Створені експериментальні термоелементи й батареї. Досліджені їхні структурні й термоелектричні параметри.

У даний час Інститут розробляє термоелектричні сплави SiGe n - і p -типу з низьким вмістом Ge (5-10 ат. %). Відомо [7], що тепловий опір сплавів Si-Ge, що містять до 10 ат. % Ge,

різко зростає зі збільшенням вмісту *Ge*. Цей матеріал є перспективним для створення термоелектричних генераторів, де відпрацьоване ТЕГом тепло використовується по прямому призначенню, в опалювальних печах і в системах центрального газового опалення. Такий термоелектричний генератор може працювати на відкритому повітрі й виробляти електричну потужність ~ 1 Вт із робочої площі 1 см^2 . Генерована електрична енергія може використовуватися для експлуатації цих систем, а також для індивідуальних потреб споживачів.

Зазначені сплави отримані шляхом спільного подрібнювання вихідних компонентів в ультрадисперсний порошок і гарячого пресування у вакуумі 10 Па при $1250 - 1370 \text{ }^\circ\text{C}$ під тиском $480 \text{ кГ}\cdot\text{см}^2$ протягом 20-40 хв. У якості основних компонентів сплавів використані полікристалічні *Si* і *Ge*, а легуючими компонентами для сплаву р-типу був аморфний *B*, а для сплаву *n*-типу – аморфний фосфор і полікристалічний *GaP*. Гомогенізуючий ізотермічний відпал зразків проводили при $1200 - 1360 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20-100 годин у вакуумі й на відкритому повітрі.

На рис. 1 показані рентгенівські профілі дифракційного максимуму (444) зразків сплаву $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ до й після відпалу при $1360 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 34 годин. Сплав пресували при $1355 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 40 хв. Пористість матеріалу становить 2 %. Перед відпалом дифракційний максимум зразка відповідає сплаву *Si-Ge* зі вмістом *Ge* 6 ат. % і чистому *Si*. Після відпалу зразок є гомогенним сплавом *Si-Ge* зі вмістом *Ge* 4.6 ат. %. У результаті високотемпературного пресування дрібні частки порошку збираються разом і утворюють більші зерна сплавів з розмірами до 10 мкм.

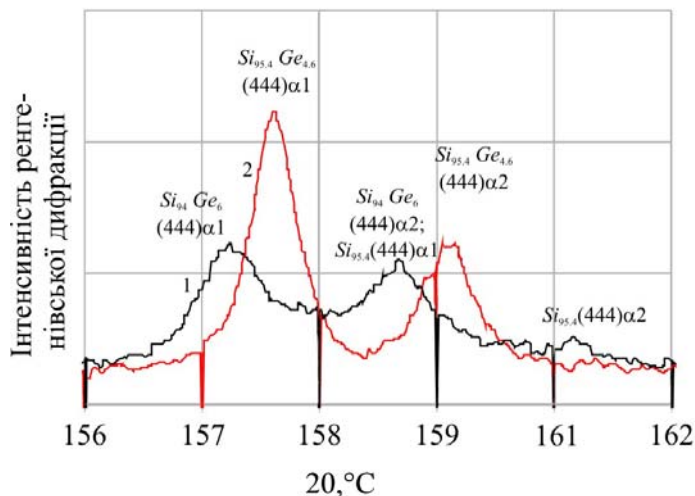


Рис. 3. Рентгенівські профілі дифракційних максимумів (444) зразка:
1 – до відпалу; 2 – після відпалу.

Мікротвердість цього зразка змінюється в межах 10.64 – 11.86 ГПа (середнє значення 11.29 ГПа), а мікротвердість розплавленого сплаву $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ становить 11.30 ГПа [8]. Відповідно до мікротвердості, цей матеріал є досить гомогенним сплавом.

На рис. 2 показана мікроструктура сплаву $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05} + \text{GaP}$ 3 %, пресованого при $1290 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв, до й після відпалу при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 25 годин. Пористість матеріалу становить 17 %. Перед відпалом зразок містить дрібні частки й пори. Навколо більших пор розташовані великі однорідні райони, збагачені германієм. Після відпалу структура матеріалів є однорідною й містить пори до 20 мкм.

У табл. 1 наведені результати дослідження концентрації n і рухливості μ носіїв струму й електропровідності σ сплавів $Si_{0.95}Ge_{0.05}$, легованих B , P або GaP . Сплави пресували при $1335\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Пористість матеріалу становить 3%. З отриманих результатів при пресуванні порошоків відбувається глибоке розчинення домішок. Значення вимірюваних параметрів відповідають результатам відомих досліджень, але рухливість дірок зразка p -типу в 3 рази більша [9]. У результаті ізотермічного відпалу при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 годин значення n , μ і σ досліджених зразків суттєво не змінилися.

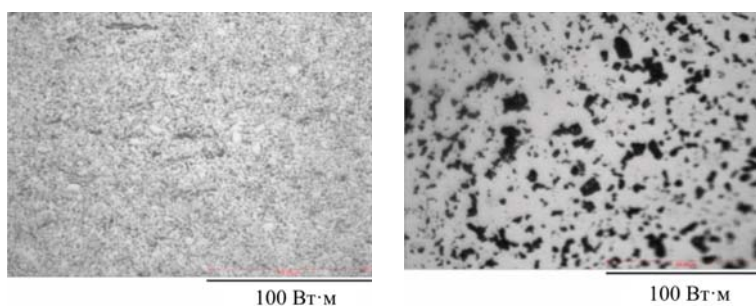


Рис. 4. Мікроструктура зразків: а) до відпалу; б) після відпалу

Таблиця 1

Електрофізичні характеристики сплавів Si-Ge

Сплави	Тип	n , $10^{20}\cdot\text{см}^{-3}$	μ , $\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
$Si_{0.95}Ge_{0.05} + B$ 0.2 w. %	p	0.6	250	1725
$Si_{0.95}Ge_{0.05} + P$ 0.5 w. %	n	2.0	74	2000
$Si_{0.95}Ge_{0.05} + GaP$ 2w. %	n	1.6	67	1400

Температурні залежності α , σ , λ і Z були виміряні для трьох зразків кожного з отриманих сплавів $Si_{0.95}Ge_{0.05} + GaP$ 3w. % і $Si_{0.95}Ge_{0.05} + B$ 0.2w. %, пресованих при $1325\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Пористість матеріалу становить 7%. Дані, отримані від одного зразка сплаву n -типу й одного зразка сплаву p -типу, показані на рис. 5 і 6. Ефективність Z розраховується по наступній формулі $Z = \alpha^2\sigma / \lambda$.

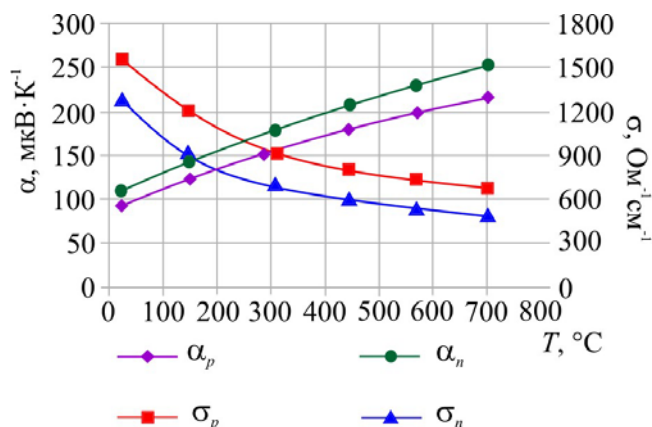


Рис. 5. Температурна залежність σ і α зразків n - і p -типу.

Характер змін вимірюваних параметрів, що залежать від температури досліджуваних матеріалів, аналогічний характеру таких змін тих же параметрів усіх інших термоелектричних сплавів *Si-Ge*. Ефективність досліджених сплавів на 20 % нижча, ніж у сплавів $Si_{0.68}Ge_{0.32}$ *n*- і *p*-типу, що містять в 6.4 рази більше германія. Значення α і λ розглянутого сплаву *n*-типу близькі до наноструктурного сплаву $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ *n*-типу [10], але його електропровідність в 1.8 рази менше. Причиною цього є окислення отриманого ультратонкого порошку, оскільки операції його виготовлення й використання здійснювалися на повітрі.

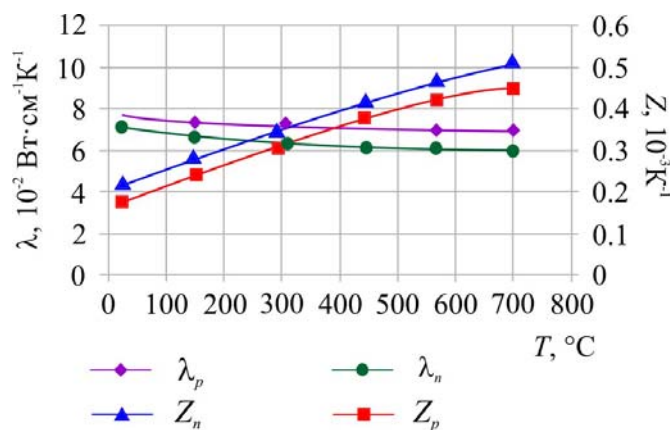


Рис. 6. Температурна залежність λ і Z зразків *n*- і *p*-типу.

Подальша оптимізація концентрації носіїв струму й технологічних режимів досліджуваних сплавів підвищить їхню ефективність. Описаний спосіб одержання сплавів не вимагає дорогого устаткування й легко реалізується. Застосування термоелектричного сплаву *SiGe*, синтезованого цим методом, підходить як для прямого використання (створення термоелектричних перетворювачів), так і для виробництва наноструктурованих матеріалів.

В Інституті проводяться дослідження з одержання полікристалічних і монокристалічних сплавів *SiGe* з вмістом до 10 ат. % *Ge* методом Чохральського, призначених для термоелектричних перетворювачів і оптоелектронних пристроїв.

З врахуванням нових теоретичних розробок [11] і накопиченого багатого досвіду по створенню двокаскадних термоелектричних генераторів у наш час розробляється спільний проект трьохкаскадного термоелектричного генератора на базі високоефективних термоелектричних матеріалів за участю Сухумського Фізико-Технічного Інституту ім. І. Векуа, Інституту Термоелектрики НАН України й Національного Наукового Центру «Харківський Фізико-Технічний Інститут» НАН України.

Висновки

У роботі дається огляд результатів досліджень в області матеріалознавства й термоелектричного приладобудування, проведених у СФТІ ім. І. Векуа з 50-х років минулого сторіччя до нинішнього часу.

З початку 50-х років XX сторіччя сконструйовані технологічні пристрої й отримані напівпровідникові об'ємні кристали *Ge*, *Si* і *SiGe*, розроблені методи синтезу й наступного гарячого пресування термоелектричних сплавів *SiGe*, використовуваних надалі при створенні високотемпературних термоелектричних генераторів для ядерної енергетичної установки

«Ромашка» (1964 р.), а також для конструювання однокаскадного (1966 р.) і двокаскадного (1972 р.) термоелектрогенераторів для ЯЕУ «Бук».

Протягом тривалого часу (1970 – 1990 рр.) розроблені й створені різноманітні термоелектричні перетворювачі, що працюють у низькій, середній й високотемпературній областях та мають різні застосування.

У перші роки нашого сторіччя разом з Харківським Фізико-Технічним Інститутом показана принципова можливість створення високотемпературних термоелектричних перетворювачів з p - і n -вітками, виготовленими з карбїду бору й сплавів $SiGe$, отриманих різними методами.

Разом з Інститутом Ядерних Досліджень НАН України проведені реакторні випробування сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ у діапазоні температур від 773 до 973 К з набором флюенса по швидких нейтронах до $4 \cdot 10^{20}$ см⁻² і визначені порогові значення флюенсів для p - і n -віток термоелектричних перетворювачів. Оцінені можливості підвищення їх радіаційної стійкості й ресурсоздатності.

В останні роки розроблена технологія для створення високотемпературного геліотермоелектрогенератора на основі сильноконцентрованої оптичної системи Кассагрена й термоелектричних сплавів $Si_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.05-0.10$).

Методом вибухового компактування розроблені наноструктурні сплави $SiGe$ і на їхній основі створені енергоефективні термоелектричні батареї. Досліджені їхні структурні й термоелектричні параметри.

Література

1. Ioffe A. V. and Ioffe A. F., *Dokl. Akad Nauk SSSR* 98, 5(1954), P. 757.
2. Millionshikov M.L., Abramov A.S., Gverdtsiteli I.G., Gorlov L.V. and etc. Hightemperature reactor-converter “Romashka” *J. Nuclear Energy*, vol.17, 35, 1964, 329-335 (In Russian).
3. Bokuchava G., Murgulia G., Kashia V.. Study of Reactor Irradiation on Thermoelectric Properties of Highly Doped n - and p - $Si_{0.7}Ge_{0.3}$. *Atomic Science and Engineering Issues, Series “Radiation defects physics and radiational material science”* 86, Ukraine, NSC “Kharkiv Institute of Physics and Technology”. 3 (2005), 68-72.
4. Ch. Wood. Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Duisburg, 3, 236-248, 1987.
5. G. Bokuchava, G. Karumidze, B. Shirokov. To the Problem of Creation of High Temperature Thermoelectric Generator. *Georgian International Journal of Science and Technology*, 1, 3, (2008), 19-24.
6. Журавлёв А., Широков Б., Шиян А., Бокучава Г., Дарсавелідзе Г.. Газофазные методы в разработках термоэлектрических преобразователей и гетероэпитаксиальных структур. Сборник Докладов Международной Конференции «Современные Материалы и Технологии», стр. 115-119, Октябрь 21-23, 2015, Тбилиси, Грузия.
7. J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, and D. S. Beers, *J. Appl. Phys.* 35 (1964), 2899.
8. M.Kekua, E.Khutsishvili, *Semiconducting Solutions of Ge-Si System*, Tbilisi, “Metsniereba” 1985, 156.
9. O. Golikova, E.Iordanishvili, A. Petrov. *Fiz.Tverd.Tela* 8(1956), 500 [*Sov. Phys. Solid State* 8(1966), 397] (in Russian).

10. G.Zhu, H. Lee, Y.Lan, X.Wang, G. Joshi, D.Wang, J. Yang, D. Vashace, H. Guilbert, Pillitteri, M. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. PRL, 102 (2009), 196803.
11. Анатычук Л. И., Вихор Л. Н.. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Издательство «Букрек», г. Черновцы. Украина. 2012. 180 с.

Надійшла до редакції 29.11.2016