

Цигода В. В.,
Кириленко К. В.,
Петровський В. Я.

АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИНИКНЕННЯ ПОТЕНЦІАЛІВ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ БЕЗКИСНЕВИХ СПЛУК (ЧАСТИНА 1)

Встановлено, що на формування функціональної зони приладу нелінійним чином впливають технологічні фактори, такі як: тип біндера, температура, час ізотермічної витримки та склад газового середовища. Показано, що з різними біндерами морфологія мікроструктури формується по-різному. Встановлено, що з 13 % концентрацією HfC ТКО (температурний коефіцієнт опору) переходить через «0».

Ключові слова: біндер, карбід гафнію, температура, каучук, карбометилцелюлоза, концентрація, морфологія, мікроструктура.

1. Вступ

Знання поведінки різниці потенціалів залежно від концентрації та температури матеріалу надзвичайно важливе як в теорії, так і на практиці. З теоретичної точки зору, вивчення поведінки термо-е. р. с. відкриває нові перспективи у вивченні явищ електроперенесення і формуванні різниці потенціалів у багатокомпонентних композитах. З практичної точки зору, на підставі теоретичних даних, які будуть наведені у цій роботі, можна виготовити терморезистори, які працюватимуть за високих температур без перегріву, будуть чутливі до перепаду температур та матимуть високу відтворюваність [1].

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є формування функціональної зони багатокомпонентного керамічного композиту на основі тугоплавких безкисневих сполук.

Для вивчення даного явища проводився технологічний аудит, ціль якого визначити як впливають на формування функціональної зони приладу технологічні фактори, такі як: тип біндера, температура, час ізотермічної витримки та склад газового середовища.

Дослідження проводилися на базі Інституту проблем матеріалознавства НАН України з використанням промислових порошків нітриду кремнію $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Бакинський завод порошкової металургії, Азербайджан) і $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (H. C. Starck Inc., Німеччина); порошку карбиду перехідних металів: HfC (Донецький завод хімічних реактивів, Україна). Гомогенізація і подрібнення шихти здійснювалися в планетарному млині типу Fritsch (барбан і кулі Si_3N_4) протягом 40 хв в етиловому спирті. Відношення маси куль до маси порошку складало 5:1.

Використано метод пластичного формування стрічки на шпиндельному станку. У якості біндеру для цього методу використано сполуку карбометилцелюлоза (КМЦ) в поєднанні з пластифікатором — гліцери-

ном чи каучуком. Для дослідів були виготовлені зразки у вигляді пластин $100 \times 7 \times 6$ мм.

Досліджувані зразки нітридокремнієвих композиційних матеріалів на основі SiAlON ів були отримані методом гарячого пресуванням підготовлених керамічних стрічок із застосуванням індукційного методу нагрівання прес-форми.

До недоліків об'єкту дослідження в існуючих умовах експлуатації слід віднести велику інерційність, яка проявляється у тому, що виготовлені функціональні пристрої не відчувають різких пікових змін температури.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є встановлення кореляції між параметрами технологічного процесу, механізмами електропровідності та функціональним параметром твердотільних шаруватих багатокомпонентних керамічних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

1. Виготовити бінарну композитну систему у вигляді пластини $100 \times 7 \times 6$ мм із використанням HfC .
2. Визначити вплив основних технологічних чинників (біндер, варіації температури та тривалість ізотермічної витримки) на формування функціональної зони приладу.
3. Встановити кореляцію між величиною ТКО та розмірами частинок і концентрацією HfC .

4. Аналіз літературних даних

Теорію та практику виникнення різниці потенціалів дуже добре досліджено для одноточкового контакту двох дотичних високоякісних металевих чи напівпровідникових матеріалів. На дослідженні поведінки та причин виникнення різниці потенціалів у керамічних та неметалевих матеріалах також зосереджено багато уваги [2]. Так, у роботі [3] досліджується термо-е. р. с. біморфного карбиду кремнію, у роботі [4] — термо-е. р. с.

полярних некристалічних матеріалів, у роботі [5] — температурні залежності термо-е. р. с. неупорядкованих напівпровідників.

Композиційні матеріали відрізняються від інших матеріалів тим, що їхні функціональні властивості залежать від концентрації доданих домішок. Основною такою властивістю є електричний опір. Вивченню концентраційної залежності електричного опору, за наявності різних видів домішок, їхньої величини, а також форми частинок, присвячено багато публікацій, наприклад [6, 7]. Слід зазначити, що характерною особливістю композитів типу провідник-діелектрик є так званий поріг протікання — різкий перехід від стану високого до стану низького опору, якщо концентрації провідної добавки певного значення перевищено. Теорії, що існують, розглядають поріг протікання як момент, коли частинка провідника вступає в безпосередній контакт і утворює безперервний провідний ланцюг через увесь об'єм композита — нескінченний провідний кластер. Така модель досить добре вивчена, але вона передбачає, що характер провідності композита є омичним, тобто величина опору не залежить від густини струму, який проходить через матеріал. Однак публікації [8–10] демонструють, що це не так. Причини, які призводять до подібних неомічних явищ, як і їхній зв'язок з мікροструктурою композита, потребують більш детальних досліджень.

Зі збільшенням концентрації провідної добавки мікροструктура зазнає суттєвих змін, через що в композиті можливе виникнення певних порогів, біля яких властивості матеріалу не відповідатимуть очікуванім. В області порогу протікання в композитах спостерігаються нехарактерні для резистивних матеріалів цього типу ефекти: позитивний температурний коефіцієнт опору та аномально високий розігрів під дією електричного струму [11, 12].

У літературі наводяться дані про неомічну поведінку напівпровідникових матеріалів у вигляді тонких плівок. Оскільки товщина шару в багатокомпонентних композитах становить декілька мікрон, а товщина зернограничних функціональних областей становить кілька десятків або кілька сотень ангстрем, то можна встановити механізм переносу заряду за аналогією з механізмами переносу заряду у тонких плівках. Але в літературі немає даних щодо поведінки вольт-амперних характеристик резистивних композитів залежно від технологічних факторів: концентрації домішки, типу біндера, напрямку проходження струму під час гарячого пресування чи виниклої різниці потенціалів. У роботі [13] описано процес формування керамічних стрічок, які використовуються для виготовлення багатокомпонентних композитів на основі шарувато-градієнтної технології. З неї очевидно, що сформувати керамічну стрічку без використання біндера та пластифікатора неможливо, але ці технологічні компоненти бувають різними. Тож чи впливає вид біндера та пластифікатора на виникнення термо-е. р. с. невідомо. Для управління функціональними можливостями пристрою можна змінювати морфологію мікροструктури зернограничних областей і, таким чином, контролювати механізми електропереносу. Основне завдання такого контролю — визначити, який із механізмів відображає ту мікροструктуру, що дозволяє отримати максимальне значення термо-е. р. с.

5. Матеріали та методи дослідження

Використано промислові порошки нітриду кремнію β -Si₃N₄ (Бакинський завод порошкової металургії, Азербайджан) і α -Si₃N₄ (H. C. Starck Inc., Німеччина); порошки карбідів перехідних металів: HfC (Донецький завод хімічних реактивів, Україна). Гомогенізація і подрібнення шихти здійснювалися в планетарному млині типу Fritsch (барабан і кулі Si₃N₄) протягом 40 хв в етиловому спирті. Відношення маси куль до маси порошку складало 5:1.

Використано метод пластичного формування на шпиндельному станку, коли зі згустку пластичної маси формується плаский диск [13]. Як біндер для цього методу використано сполуку карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) в поєднанні з пластифікатором — гліцерином чи каучуком. Для дослідів були виготовлені зразки у вигляді пластин 100×7×6 мм.

Досліджувані зразки нітридокремнієвих композиційних матеріалів на основі SiALONів були отримані методом гарячого пресуванням підготовлених керамічних стрічок із застосуванням індукційного методу нагрівання прес-форми, який дозволяє отримати її рівномірне нагрівання незалежно від електричних властивостей використовуваного графіту і швидкості нагрівання. Незважаючи на те, що тепловий потік направлений від периферії до центру, і температура зовнішнього графітового циліндра (рис. 1) перевищує температуру заготовки приблизно на 140 °С (рис. 1), швидкість усадки і відносна щільність зразків, що розташовувалися на різній відстані від зони нагрівання, суттєво не відрізнялася. Інерційність системи конвекційного теплообміну матриці і вищеописаного циліндра (температура всередині матриці встановлюється через 5–15 хвилин після встановлення температури графітового циліндра) призводить до того, що тимчасове (до 1 хв) відхилення температури нагрівача може не впливати на температуру внутрішніх зон прес-форми.

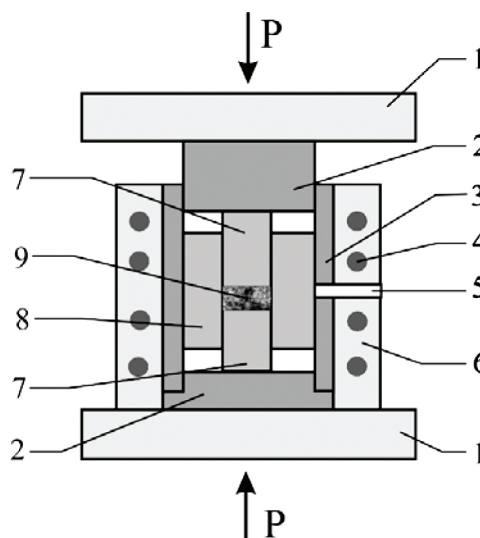


Рис. 1. Установа гарячого пресування: 1 — водоохолодні плити преса; 2 — графітові підставки; 3 — графітова труба; 4 — високочастотний індуктор; 5 — отвір для вимірювання температури; 6 — засипка ZrO₂; 7 — пуанسونи; 8 — матриця; 9 — порошок

Використовувалась прес-форма, виготовлена з електричного щільного і силіцovanого графіту, робоча поверхня

якого була захищена тонким шаром обмазки на основі нітриду бору з метою запобігання прилипання зразків до матриці. Для забезпечення рівномірного і швидкого прогрівання прес-форма зовні футерувалась засипкою з оксиду цирконію. Температура пресування контролювалася оптичним пірометром по стінці графітової матриці через отвір в екрані з точністю $\pm 10^\circ\text{C}$. У всіх випадках була можливість регулювати швидкість нагрівання зразків в межах 5–40 град/хв. Швидкість охолодження підтримувалася в межах 20–40 град/хв.

Згідно теорії про термоелектричні явища в двокомпонентних композитах [14], створити бінарну композитну систему, чії властивості залежатимуть від концентрації термоелектричного матеріалу. Опіраючись на результати термоелектричного моделювання Скала [15], найбільш ефективними термоелектричними перетворювачами можна вважати керамічні композити, що відрізняються за величиною теплопровідності термоелектричної фази і матриці. Тому для матеріалів термоелектродів було відібрано матеріали матриці і добавки, які мають як близькі значення коефіцієнтів теплопровідності матриці і наповнювача (термоелектричної фази), так і ті, що суттєво відрізняються (табл. 1).

Таблиця 1

Коефіцієнт термо-е. р. с. $\alpha_{\text{абс}}$ матеріалів

Матеріал	Коефіцієнт термо-е. р. с. $\alpha_{\text{абс}}$, мкВ/град	Теплопровідність, Вт/м·К	Посилання
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	—	126	[14]
WC	-23,3	30	[15, 16]
TiB ₂	-5,1	65	
ZrC	-11,3	27	
TaN	-2,3	23	
HfC	-11,7	16	
B ₄ C	+80,0	46	[17, 18]
Вуглецеве волокно	+14,0	5,7	[19, 20]
Сажа	+4,0	1,6	[21, 22]

Важливе значення для стабільної роботи енергоперетворювальних пристроїв має стійкість матеріалу функціональної зони до впливу агресивного середовища і, насамперед, стійкість компонент до окислення. У табл. 2 наведено дані стійкості безкисневих тугоплавких з'єднань до окислення.

Таблиця 2

Стійкість виробів з безкисневих тугоплавких сполук до окислення на повітрі

Матеріал	Температура початку активного окислення, $^\circ\text{C}$	Посилання
WC	500–800	[4]
TiB ₂	1100–1300	
ZrC	1100–1200	
TaN	500–800	
HfC	1100–1200	
B ₄ C	800–1000	

Згідно з табл. 1, 2, одне з найбільш негативних значень коефіцієнта термо-е. р. с., а також велику стійкість до окислення має матеріал HfC (-11,7 мкВ/град та

1200 $^\circ\text{C}$ відповідно). Саме тому для досліджень була виготовлена термоелектрична система HfC-Si₃N₄. Як корпус використано SIALON, який добре зарекомендував себе як високотемпературний, стійкий до агресивних середовищ матеріал [21].

Хімічний склад вихідної сировини і зразків визначався в хімічній лабораторії ІІМ НАН України стандартними методами з точністю до 0,01 %.

Рентгенофазовий аналіз також проводився в ІІМ НАН України. Мікроструктурні характеристики вивчалися на рентгенографічних апаратах типу УРС-2, ДРОН-2, ДРОН-5. Швидкість обертання лічильника дифрактометра 0,5 град/хв, ширина використовуваних щілин – 0,5; 0,5 і 0,25 мм. Порошкові рентгенограми знімалися за методом Дебая-Шеррара, діаметр зразків – 0,5–0,6 мм. У всіх випадках зйомка рентгенограм проводилася в мідному випромінюванні з нікелевим фільтром. Ідентифікація рентгенограм здійснювалася з допомогою таблиць міжплощинних відстаней [22] і даних в поточній періодичній науковій літературі.

Електронно-мікроскопічні дослідження порошків виконувалися на просвітлювальному електронному мікроскопі НІ-200F з використанням прискорюваної напруги 200 кВ. Досліджувані частинки розміщували на плівці з аморфного вуглецю товщиною 70 ангстрем, яка, в свою чергу, поміщалася на мідну сітку. Зернову структуру спечених зразків досліджували методом електронної мікрофрактграфії за допомогою вугільних реплік з природних зламів з використанням прискорюваної напруги 150 кВ під мікроскопом НІ-200F. Відтінювання вугільних реплік проводили хромом.

Рентгеноспектральний зондовий мікроаналіз порошків і спечених керамічних матеріалів проводили під растровим електронним мікроскопом з мікрорентгеноспектральним аналізатором – Camebax SX-5, розмір (приладовий) мікрозонда складає 500 Å.

Кількісний металографічний аналіз морфології мікроструктури керамічних композитів виконували з допомогою оптичного мікроскопа зі збільшувальною здатністю $\times 100\text{--}2500$. Кількісні обчислення за фотографіями мікроструктур проводили з використанням програмного забезпечення «SIAMS-3000», яке забезпечило визначення об'ємної концентрації кожної з досліджуваних фаз, лінійних розмірів кристалітів, агрегатів, дефектів і фрактальної розмірності. Кількісні характеристики визначали за формулами, які наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Розрахункові формули мікроструктурних параметрів

Параметр	Фізичний зміст параметра	Розрахункова формула
V_v	Об'ємна доля частинок, яка визначається співвідношенням загальної площі частинок фази S_p до площі вікна вимірювання S_0	$V_v = \frac{S_p}{S_0}$
L_1	Середня ефективна хорда частинок	$L_1 = \frac{4 \cdot V_v}{S_v}$
L	Середня ефективна відстань між частинками	$L = \frac{4 \cdot (1 - V_v)}{S_v}$

Оцінку рівномірності розподілу фази проводили на основі результатів зйомки об'єкта під час одиничного збільшення в різних місцях та під час багаторазового

збільшення в одному місці. Розраховані значення об'ємної концентрації досліджуваної фази порівнювали з макроскопічним значенням її концентрації з даних інших експериментів чи протоколів технологічних операцій. Як правило, оцінка рівномірності розподілу фази проводилася в різноманітних геометричних напрямках об'єкта.

Оцінку середнього розміру частинок можна дати як за значенням середньої хорди, так і за середнім діаметром Фере. Як правило, середня хорда частинки менша середнього діаметра Фере; під час визначення розміру частинок неправильної форми середній діаметр Фере дає більшу похибку, ніж значення середньої ефективної хорди. Тож розмір металоподобних включень визначали за середнім діаметром Фере, а розміри структурних фрагментів домішкових фаз і фази матриці – за середнім значенням ефективної хорди. Середні розміри частинок і міжчастинкових відстаней наведено для збільшень 600–800, оскільки ці параметри, визначені під час збільшень 120–400, як правило, були завищені через те, що з розрахунків випадають дані для частинок, розмір яких можна порівняти з роздільною здатністю обладнання.

Діаметр Фере (D_f) розраховується як середнє значення діаметрів проєкцій частинок на 20 напрямків (від 0° до 171° з кроком 9°).

Для досягнення мети дослідження за основу взято модель дифузійно-обмеженої агрегації, проте до неї були внесені істотні зміни.

У поле розміром 250×250 у точку з координатами (125;125) вміщується кругла частка з радіусом 1. У випадкову точку поля вміщується наступна частинка. Якщо цю точку вже зайнято, процес вміщення частинки повторюється. Далі частинка випадковим чином переміщується в одному з 4-х напрямків (вправо, вліво, вгору, вниз). Кількість таких переміщень обмежено і задано як параметр моделі. Такий рух частинки по полю призводить до одного з трьох варіантів:

- 1) частинка вийде за межі поля, тоді вона виключається з розгляду;
- 2) частинка «доторкнеться» до іншої частинки, тобто зустрінє частинку, обидві координати якої відрізняються не більше, ніж на 1; тоді частинка, яка переміщується, фіксується в останньому положенні;
- 3) у частинки закінчаться переміщення, тоді вона залишається в останній точці.

Після цього в поле випадковим чином вміщується наступна частинка. Процедура повторюється до того часу, поки в такий спосіб не будуть опрацьовані всі частинки (їх кількість задається відповідним параметром моделі).

Для визначення характеристик отриманого зображення у процесі моделювання здійснюється підрахунок частинок, які залишилися в полі, а кількість утворених кластерів визначається візуально.

Для отримання модельних результатів був розроблений і написаний алгоритм для математичного редактора MapleSoft 10.0.

Для визначення характеристик отриманих зображень моделювання було використано наступні параметри:

1. Концентрація частинок у вікні:

$$X = \frac{N_q}{S_{\text{окна}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де N_q – кількість частинок; $S_{\text{окна}}$ – площа вікна ($S_{\text{окна}} = 250 \times 250 = 62500$).

2. Середня кількість частинок у фракталі:

$$\bar{N}_q = \frac{N_q}{N_\phi}, \quad (2)$$

де N_ϕ – кількість фракталів.

3. Середня площа фрактала:

$$\bar{S}_\phi = \frac{\sum S_\phi}{N_\phi}, \quad (3)$$

де S_ϕ – площа одного фрактала.

4. Середня концентрація частинок у фракталі:

$$\bar{X}_\phi = \frac{\bar{N}_q}{\bar{S}_\phi} \cdot 100\%. \quad (4)$$

6. Результати досліджень

Основними технологічними чинниками, які враховувалися в цьому експерименті, були біндер, варіації температури та тривалість ізотермічної витримки. Біндер (сполучний матеріал) був необхідний для створення функціональної зони приладу. Склад газового середовища є інструментом управління процесом структуро- і фазоутворення, а відповідно, і фізичних властивостей композитів на основі нітриду кремнію.

Відомо, що збільшення вмісту кисню з одночасним зниженням вмісту азоту призводить до виникнення напруженої структури, під час чого на околицях включень виникають локальні напруги, форма яких наближена до сферичної. Це говорить про те, що спікання матеріалу відбувалося в присутності взаємодії рідкої фази, кількість і склад якої визначалась як шихтовим складом компоненти, так і газовим складом середовища спікання. Регулювання вмісту кисню в атмосфері спікання здійснювалося шляхом застосування кисневмісних біндерів.

Як біндери і пластифікатори застосовувалися органічні речовини (каучук, карбоксиметилцелюлоза, гліцерин), які мають різне співвідношення вуглецю, водню і кисню (табл. 4). Залежно від параметрів нагріву сформованої заготовки і режиму процесів в цілому, хімічні реакції за участю біндерів можуть принципово міняти хімізм гетерофазних чи твердофазних реакцій.

Так, в азотному середовищі розкладання каучуку відбувається за зразком реакції утворення аміаку. Аміак взаємодіє з активатором (Al_2O_3) та утворює AlN , внаслідок чого в сіалонівій системі з'являються $27R-AlN$ політипи, які призводять до появи сітки тріщин на виробі. Розкладання каучуку у середовищі CO призводить до збільшення науглецювання композита тим сильніше, чим менше SiO_2 буде присутнім в зоні реакції. Збільшення кількості оксиду кремнію можливе за рахунок реакцій гідратації нітриду кремнію в присутності продуктів розкладання кисневмісних пластифікаторів.

Розкладання різноманітних пластифікаторів під час нагріву заготовки відбувалося з різною інтенсивністю (рис. 2). Карбоксиметилцелюлоза у сполученні з гліцерином розкладалась суттєво повільніше, однак, досягнувши температури в $800^\circ C$, сухий залишок обох пластифікаторів дорівнював нулю.

Таблиця 4

Пластифікатори та їхні основні характеристики

Пластифікатор	Хімічна формула	Густина, г/см ³	Температура піролізу, °С	Співвідношення С:О:Н (мас. %)
Каучук натуральний	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-]_n$	0,91	300	88,2-11,8
Каучук штучний	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-]_n$	1,2	280	88,2-11,8
Карбометил-целюлоза	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-x(\text{OCH}_2\text{COOH})x]_n$	1,59	170	43,6-50,9-5,45
Гліцерин	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	1,26	290	36-48-8

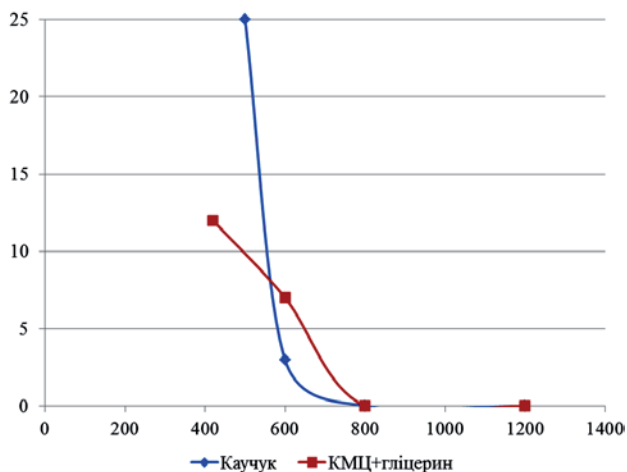


Рис. 2. Розкладання пластифікаторів під час нагрівання заготовки

Попри це, склад вуглецю та кисню у готовому матеріалі суттєво відрізнявся. Причому матеріал, отриманий з використанням КМЦ та гліцерину, відрізнявся більшим вмістом як кисню, так і вуглецю (табл. 5).

Таблиця 5

Відносний вміст елементів у спеченому матеріалі

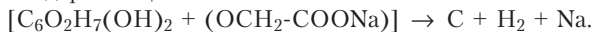
Елемент	Тип біндера, який використовувався як зв'язка	
	Каучук	КМЦ + Гліцерин
C	90	125
O	63	75
N	44	37
Si	3387	3400

Це явище ми пов'язуємо із різним протіканням хімічних реакцій в газовій фазі до початку процесу консолідації заготовки.

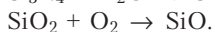
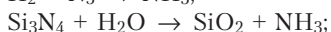
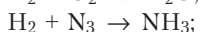
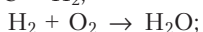
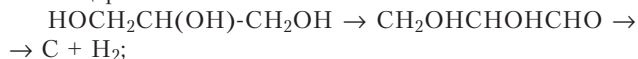
Біндер-каучук:



Біндер-КМЦ:



Гліцерин:



Для зразків, що містять в шихті більше 3 % SiO₂, утворення SiC відбувається дуже слабо (1–1,5 %) навіть під час перевищення оптимальної температури процесу. Збільшення температури гарячого пресування призводить до порогового зростання концентрації SiC, причому

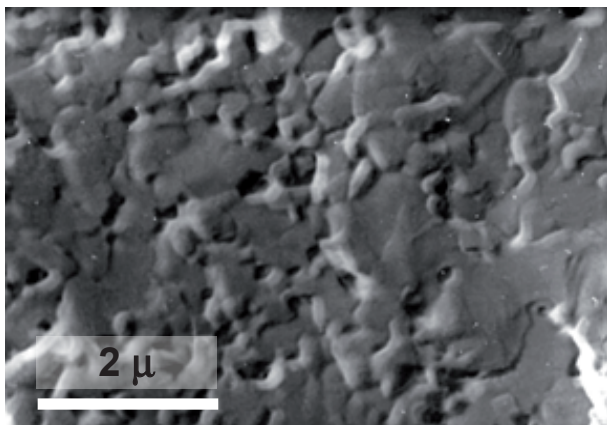
му одночасно зі зростанням концентрації SiC зростає й вміст SiO₂. Виділення вуглецю відбувається на поверхні пори в присутності заліза.

Через інтенсивне газовиділення і високу швидкість ущільнення матеріалу навколо великих і середніх частинок включень можливе утворення порожнин, заповнених азотом або оксидом азоту. Інтенсифікація цієї взаємодії може посилюється зі збільшенням дисперсності порошку добавки. Однак щодо цього існує оптимум із залученням частинок фази включень в процеси розчинення-осадження. У цьому випадку дрібні частинки порошку, йдучи масо-транспортними потоками, спрямовуються до великих частинок, беруть участь в хімічних реакціях і утворюють нову форму частинок фази включення. Встановлено, що вміст найдрібнішої фракції в порошку добавки не повинен перевищувати 10 %. Занадто висока дисперсність добавки, особливо в присутності невеликих кількостей кисню (наприклад, як продукту розкладання КМЦ), навпаки, знижує інтенсивність взаємодії. Під час процесу гарячого пресування в середовищі азоту сумарна частка рідкої фази в системі, що реагує, стає малою, а основним продуктом реакції є оксикарбонітрид гафнію. Карбід кремнію в цьому випадку не утворюється. Тільки ті дрібні частинки, які перебувають у безпосередній близькості до великих, беруть участь в процесі агрегації зерен добавки в той час, як велика частина дуже дрібних статистично розподіляється в об'ємі міжзеренної ізоляційної фази.

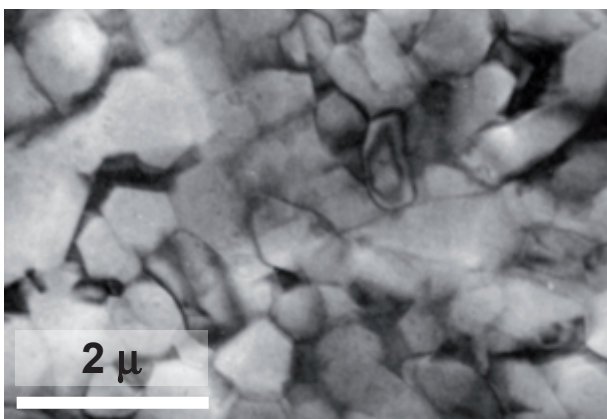
Кінетика реакцій в досліджуваній системі визначається більшою мірою температурою процесу і меншою — його тривалістю. Це пов'язано з тим, що утворення нових фаз лімітується вмістом тих чи інших продуктів в системі, а сумарна кількість продуктів реакції не перевищує 15 %. Сумарна швидкість взаємодії експоненціально зростає з підвищенням температури.

В цілому, у присутності продуктів піролізу КМЦ утворення структури протікає так само, як і в присутності продуктів піролізу каучуку з тією різницею, що розміри включень у провіднику більші, а в зоні, що оточує частинку включень, відсутнє залізо. Крім того, розмір області проникнення гафнію в матрицю дещо менший, ніж у зразку з каучуком. Резистивний композит на базі HfC відрізняється тим, що відбувається дифузія Hf (близько 0,5 %) в нітрид кремнію, а кремній і азот дифундують в карбід гафнію з утворенням карбіду кремнію і карбонітриду гафнію. Близько 1,5 % кремнію розчиняється. Міжзеренної взаємодії в системі Si₃N₄-SiC не відбувається.

Як показало електронно-мікроскопічне дослідження, матриця Si₃N₄ характеризується дрібнозернистою будовою і містить міжзеренну фазу у всіх зразках (рис. 3). Зерна мають добре виражене полієдричне гранкування, що свідчить про наявність вторинної рекристалізації нітриду кремнію в процесі гарячого пресування.



a



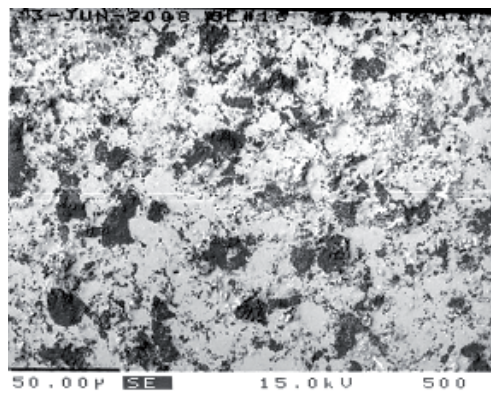
б

Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення гарячепресованої діелектричної фази ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$): *a* — ПЕМ; *б* — зображення репліки зламу

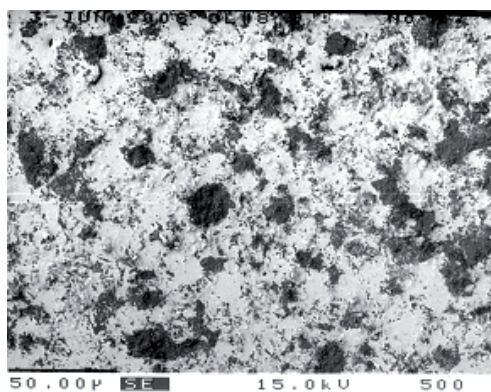
Правильне гранкування зерен (у формі гексагонів) виявляється в областях з підвищеним вмістом міжзеренної зв'язки, де рекристалізація йшла за участю рідкої фази. В результаті електронно-мікроскопічного дослідження мікроструктури зразків, отриманих з добавками карбідів цирконію та гафнію і різних біндерів, було встановлено, що для всіх типів зразків мікроструктура є якісно подібною. Типові електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури наведено на рис. 4. На фотографії мікроструктури зразка резистивного матеріалу з добавкою 17 % HfC можна знайти всі описані на підставі металографічного аналізу види неоднорідностей розподілу провідникової фази: ізольовані частинки, ланцюжки окремих включень, агрегати та агломерати.

Резистивний матеріал на основі Si_3N_4 з добавкою HfC містить як окремі дрібні (0,5–3 мкм) включення зерен провідникової фази в матриці, так і великі агломерати розміром 10–30 мкм. Ці агломерати мають переважно анізотричну форму, і розподілені в матриці досить однорідно.

На зображенні зламу (рис. 5, *a*) видно, що включення карбіду гафнію полікристалічні і складаються з частинок розміром 0,5–3 мкм. Також помітно ознаки правильної огранки окремих зерен HfC, що утворюють агломерат. Це свідчить про те, що в процесі спікання присутня часткова перекристалізація HfC через рідку фазу-зв'язку.

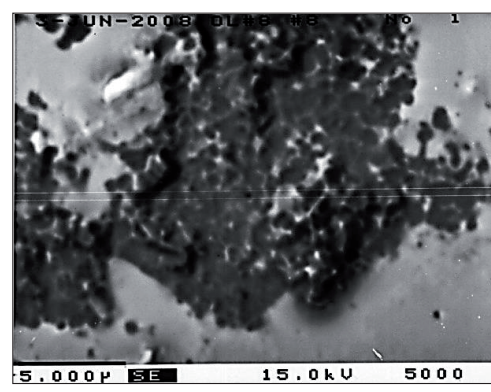


a

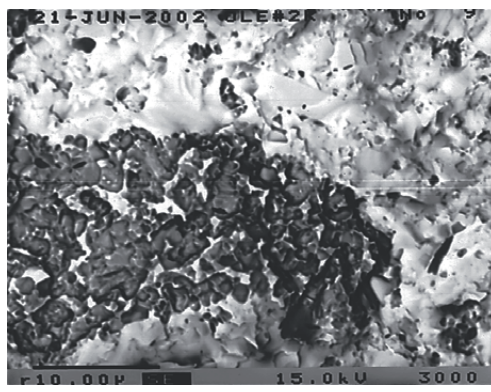


б

Рис. 4. Загальний вигляд розподілу включень провідникової фази в діелектричній матриці на основі Si_3N_4 для зразків з добавкою HfC: *a* — каучук; *б* — КМЦ; зображення шліфів в ПЕМ



a



б

Рис. 5. Зображення включення провідникової фази у зразку Si_3N_4 -HfC: *a* — зображення зламу; *б* — зображення шліфа

Загальною особливістю мікроструктури зразків також є те, що не тільки зерна Si_3N_4 , але і полікристалічні агрегати провідникової фази містять міжзеренний зв'язок, який відрізняється за складом від діелектричної матриці. Суцільні прошарки міжзеренної фази виразно виявляються на збільшеному зображенні полікристалічного включення на основі HfC (рис. 5, б). У процесі експерименту було використано чистий порошок карбіду гафнію без сторонніх домішок (рис. 6).

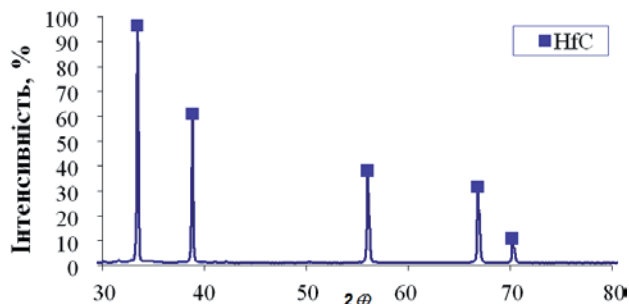


Рис. 6. Дифрактограма порошку HfC

До найбільш суттєвих змін фазового складу провідникової фази можна віднести утворення карбонітриду гафнію, про що свідчить розщеплення дифракційних ліній карбіду гафнію зі зсувом однієї з них в бік більших кутів (рис. 7, а). Як видно з рис. 7, в карбонітрид перетворюється значна частина карбіду гафнію. Кількість утвореного карбонітриду гафнію корелює з кількістю введеного карбіду. Якщо оцінювати ступінь перетворення карбіду гафнію в карбонітрид за зсувом дифракційних ліній, то утворюється карбонітрид $\text{Hf}_2\text{C}_x\text{N}_{1-x}$, збагачений вуглецем, бо дифракційна лінія не досягає положення, що відповідає карбонітриду Hf_2CN .

Згідно дифрактограми композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ (рис. 7, в), у процесі гарячого пресування утворюються оксидні фази, проте через накладання дифракційних ліній їх складно однозначно ідентифікувати і розділити внесок SiO_2 (α -квистобаліт) і моноклінного HfO_2 в рентгєнський спектр. Моноклінному оксиду гафнію відповідають дифракційні лінії 24,2; 24,6; 45,8 і 55,7 град. Ідентифікацію оксиду кремнію можна якоюсь мірою здійснити за дифракційною лінією 44,9 град. Через накладання ліній у спектрі не вдається вирішити питання про наявність у гарячепресованому матеріалі оксинітриду кремнію.

Кількісний аналіз мікроструктури показав принципову різницю її морфології для зразків, отриманих без використання пластифікатора і з використанням каучуку або КМЦ (табл. 6).

За допомогою програмного пакету SIAMS було визначено залежності розміру частинок і міжчастинкових відстаней від концентрації провідникової фази для досліджених зразків (рис. 8 і рис. 9). Розміри частинок і міжчастинкових відстаней оцінювалися зі збільшенням $\times 465$.

Таблиця 6

Результати кількісного аналізу мікроструктури

(15 % HfC)	Використання каучуку як біндера ($\times 465$)	Використання КМЦ як біндера ($\times 465$)	Без використання пластифікатора ($\times 465$)
Площина (перпендикулярно до напрямку пресування)			
Торець (паралельно до напрямку пресування)			

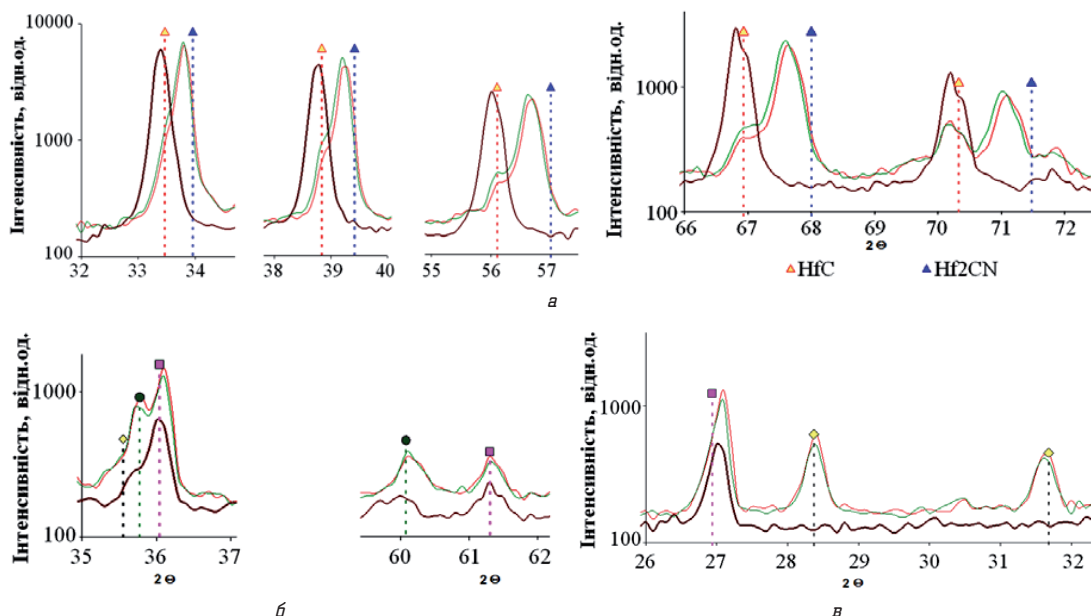


Рис. 7. Зміни фазового складу резистивних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ в процесі гарячого пресування: а — зміщення та розщеплення дифракційних ліній HfC (ліві смуги) внаслідок утворення Hf_2CN ; б — зростання інтенсивності смуг SiC ; в — поява смуг HfO_2 внаслідок окислення HfC

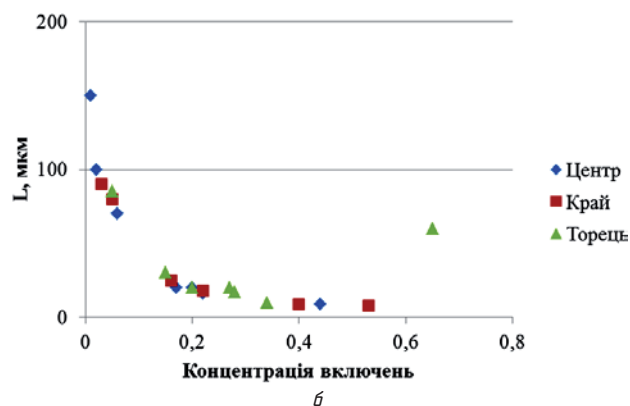
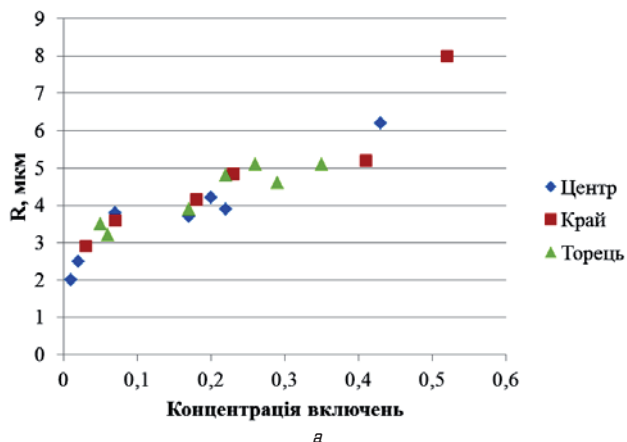


Рис. 8. Залежність середнього розміру частинок R (а) та міжчастинкових відстаней L (б) від концентрації провідникової фази для зразків з НІС, отриманих з використанням каучуку

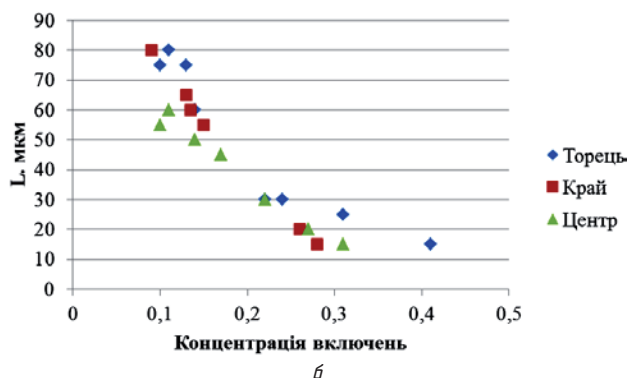
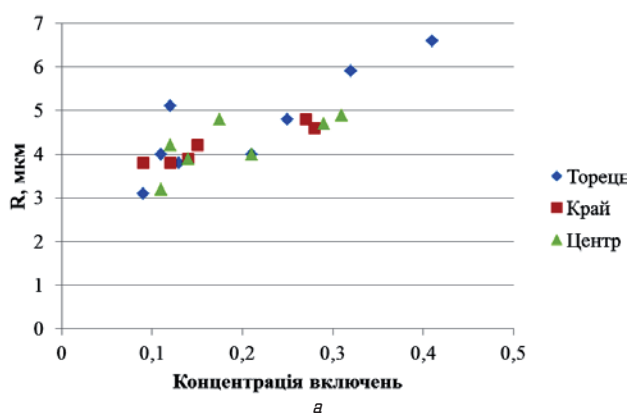


Рис. 9. Залежність середнього розміру частинок R (а) та міжчастинкових відстаней L (б) від концентрації провідникової фази для зразків з НІС, отриманих з використанням КМЦ

Під час аналізу даних слід враховувати, що частинки, які контактують між собою, сприймаються аналізатором як одна. Це є причиною певного завищення середніх розмірів частинок (еквівалентного діаметра зображення частинки).

Зі збільшенням концентрації провідникової добавки в композиті спостерігається зростання вимірюваного розміру частинок. Так, матеріал зразків, отриманих з використанням каучуку як біндера, характеризується лінійним зростанням розмірів частинок у 4 рази зі збільшенням концентрації включень (рис. 8), причому якщо вона збільшується на 35 %, інтенсивність зростання розмірів частинок також дещо збільшується, що дозволяє говорити про переважання процесів агрегування в еволюції мікроструктури в цій області концентрацій.

Для зразків, отриманих із застосуванням КМЦ як біндера, зростання агрегування з ростом концентрації провідникової фази також присутнє, однак виражене дещо слабше, як і зростання міжчастинкових відстаней L (рис. 9).

Як показує візуальний аналіз мікроструктури досліджуваних матеріалів, для них характерне порушення однорідності розподілу провідникових включень з утворенням складних структур, таких як ланцюжки провідних включень, їхні агрегати та агломерати.

Основний результат дослідження полягає в тому, що для кожного структурного утворення характерним є певний діапазон локальних концентрацій включень, розмірів частинок і міжчастинкових відстаней (рис. 10). Ланцюжкам з дрібних (<0,5 мкм) включень, відстань між якими в 50–100 перевищує їхній середній розмір, відповідає локальна об'ємна концентрація провідникової фази від 2,5 % до 7,5 %. Областям з високою локальною щільністю включень і агрегатом з формою, близькою до ізометричної, відповідають концентрації провідникової добавки $X_m > 7,5$ %. Кількість і розмір агрегатів зростає зі збільшенням X_m до 11–12 %. Першим великим агломератам відповідають X_m більше 14–17 %.

У досліджуваних матеріалах, як і в раніше описаних резистивних керамічних матеріалах на основі Si_3N_4 , присутня анізотропія мікроструктури, пов'язана з неізометричністю частинок провідникової фази та їхньою неізотропною орієнтацією в гарячепресованих матеріалах (рис. 11).

Видима концентрація провідникових частинок в напрямку, перпендикулярному до ГП, значно перевищує їхню концентрацію в напрямку, паралельному до ГП, що саме по собі вже має спричинити відмінність в електричних опорах в різних напрямках.

Крім того, внаслідок витягнутої форми провідникових частинок їхня орієнтація призводить до суттєвого полегшення формування наскрізного провідного кластера перпендикулярно до напрямку тиску при ГП. З урахуванням різкої концентраційної залежності електричного опору поблизу порогу протікання можна чекати розходження поздовжнього і поперечного опорів.

Зазначені особливості формування структури резистивних композитів будуть, з урахуванням впливу розмірів та орієнтації частинок на закономірності утворення нескінченного провідникового кластера, позначатися на їхніх електрофізичних властивостях.

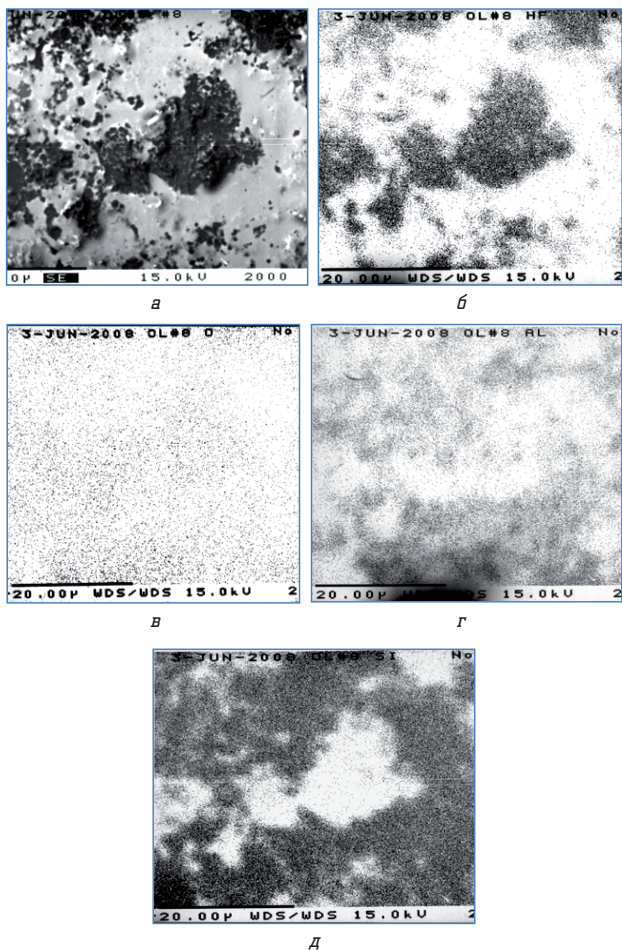


Рис. 10. Ділянки мікроструктури зразка складу (Si₃N₄-HfC) в оптичному зображенні (а) та в характеристичному випромінюванні Hf (б), O (в), Al (r), Si (д)

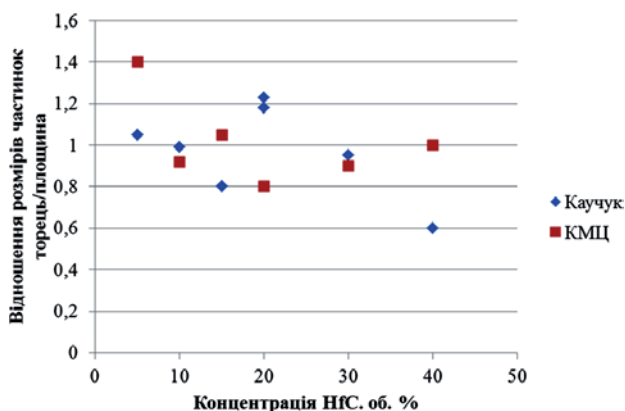


Рис. 11. Залежність анізотропії частинок провідникової фази від концентрації добавки з використанням різних біндерів

Як показало електронно-мікроскопічне дослідження, матриця Si₃N₄ характеризується дрібнозернистою будовою і містить міжзеренну фазу у всіх зразках (рис. 3). Зерна мають добре виражене поліедричне гранкування, що свідчить про наявність вторинної рекристалізації нітриду кремнію в процесі гарячого пресування. Правильне гранкування (у формі гексагонів) зерен виявляється в областях з підвищеним вмістом міжзеренної зв'язки, де рекристалізація відбувалась за участю рідкої фази. В результаті електронно-мікроскопічного дослідження

мікроструктури зразків, отриманих з добавками карбідів цирконію та гафнію і різних біндерів, було встановлено, що для всіх типів зразків мікроструктура є якісно подібною.

Вимірювання опору та його температурної залежності композитів під дією технологічних факторів описано нижче.

На рис. 12 показана закономірність зміни опору гіперкомпозита Si₃N₄-HfC, який сформований із використанням каучуку і карбометилцелюлози. Під час використання КМЦ та каучуку зміни питомого опору відбуваються в одному та іншому напрямках гарячого пресування, причому вони принципово відрізняються.

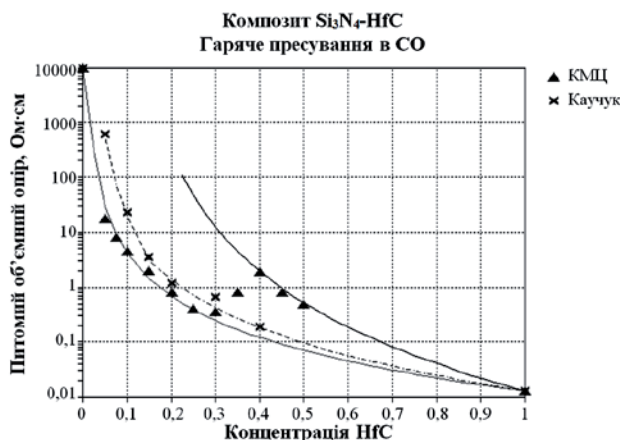


Рис. 12. Результати вимірювання питомого опору композиційних матеріалів системи Si₃N₄-HfC з використанням КМЦ та каучуку

Для зразків, отриманих з використанням каучуку в якості біндера, питомий опір в паралельному до осі пресування напрямку, за малої концентрації включень, перевищує питомий опір в перпендикулярному до осі пресування напрямку більш ніж на порядок (рис. 13). Зі збільшенням концентрації добавки відношення цих опорів зростає до 50–80. Для композитів, сформованих з використанням КМЦ, величини опорів у взаємно перпендикулярних напрямках можуть відрізнятися більш ніж в 200 разів.

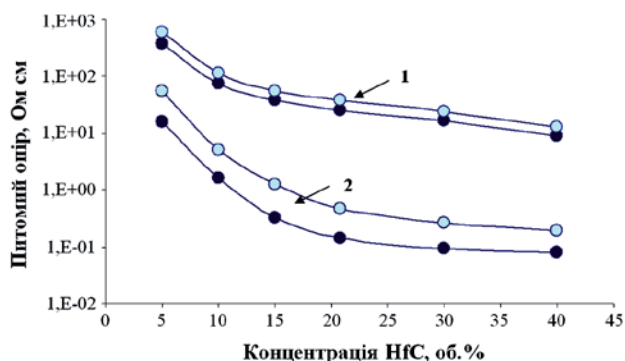


Рис. 13. Результати вимірювання питомого опору композиційних матеріалів системи Si₃N₄-HfC (1 — в напрямку, паралельному осі гарячого пресування; 2 — перпендикулярно осі пресування; біндер: ● — КМЦ; ○ — каучук)

У результаті деформації провідникової фази її концентрація в перпендикулярному до ГП напрямку збільшується. Незначного підвищення концентрації в при-

пороговій області досить для того, щоб провідність значно збільшилась.

Для кількісного аналізу нелінійності досліджуваних композитів було використано відношення опорів зі струмами 30 і 100 мА R_{30}/R_{100} , яке показує залежність нелінійності композита від концентрації провідникової добавки (рис. 14).

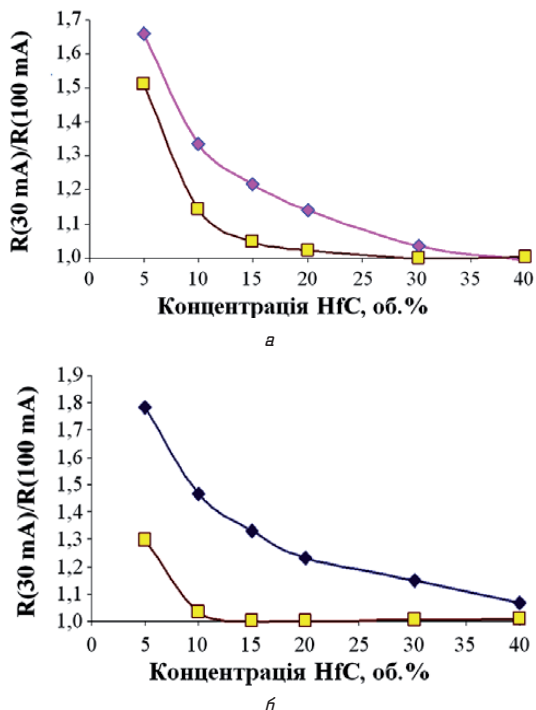


Рис. 14. Концентраційна залежність нелінійності опору резистивних композиційних матеріалів системи Si_3N_4 -HfC: а — каучук; б — КМЦ

Для зразків, отриманих із застосуванням каучуку, нелінійність вольтамперних характеристик зберігається до 30 % концентрацій. У паралельному напрямку пресування вона більша, ніж у перпендикулярному. Максимальне значення відношення R_{30}/R_{100} в паралельному напрямку становить 1,65 для 5 % провідної добавки, а в перпендикулярному — 1,5.

Для зразків із КМЦ в напрямку, перпендикулярному до напрямку гарячого пресування, максимальне значення відношення R_{30}/R_{100} становить 1,68, а з концентраціями 15 % і вище дорівнює 1, тобто нелінійність відсутня. У напрямку, паралельному пресуванню, максимальне значення досягає 1,8 і залишається більшим за 1 у всьому діапазоні концентрацій.

Зі збільшенням розміру зерна мінімальне значення ТКО, зменшуючись, стає негативним вже з середнім розміром зерен більше 10 мкм, і досягає значення $-1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ добавки з середнім розміром зерен 45 мкм (рис. 15).

На відміну від концентраційних залежностей ТКО, де мінімум ТКО спостерігався за близьких до 500 °С температур для всіх досліджених концентрацій, мінімальне значення ТКО із збільшенням розміру зерна зміщується в бік вищих температур. Таким чином, ТКО залежить від концентрації HfC (рис. 16) та розміру частинок.

У роботі спостерігаються протиріччя: за маленького розміру частинок ТКО має позитивне значення, а з їх збільшенням ТКО стає негативним.

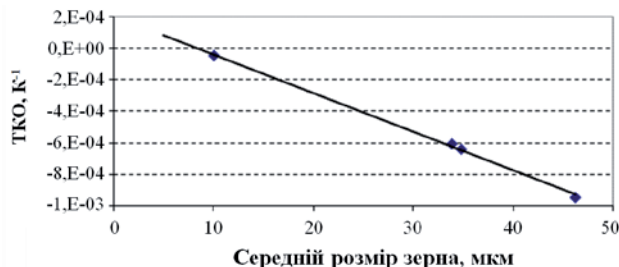


Рис. 15. Залежність мінімального значення ТКО від середнього розміру зерна наповнювача

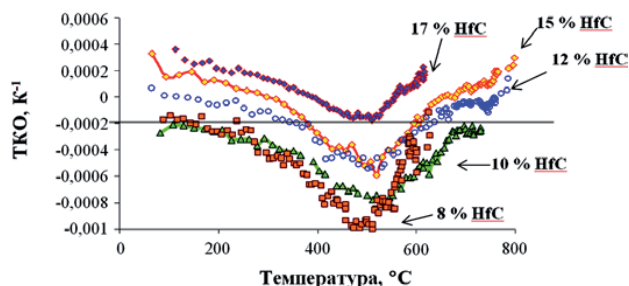


Рис. 16. Температурні залежності ТКО резистивного шару за різної концентрації добавки HfC

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Серед сильних сторін даного дослідження необхідно відмітити отримані результати по технологічним факторам формування функціональної зони приладу, а саме: типу біндера, температурі, часу ізотермічної витримки та складу газового середовища. На користь даного твердження свідчать наведені вище результати аналізу світової наукової періодики, в яких дані дослідження не проводилися. Використання отриманих даних дозволяє створювати термоелектричні перетворювачі із наперед заданими параметрами.

Weaknesses. Слабі сторони даного дослідження зумовлені тими обставинами, що в отриманих рішеннях не приводяться рекомендації по вибору оптимального типу біндера, температурі та часу ізотермічної витримки для отримання функціональної зони приладу, який би був високоефективним термоелектричним перетворювачем.

Opportunities. З допомогою даних досліджень стало можливим виготовлення термоелектричних систем HfC- Si_3N_4 , визначення їх термоелектричних властивостей з метою визначення основних факторів, що впливають на отримання максимального значенням коефіцієнту термо-е. р. с.

Threats. Складності з проведенням подальших досліджень пов'язані з тим, що порошки для експериментів закупуються за кордоном і їхня вартість зафіксована у доларах США. У зв'язку з нестабільним курсом гривні до долару США можливе значне подорожчання вартості проведення експериментів.

8. Висновки

1. Показано, що для зразків, отриманих з використанням каучуку як біндера, питомий опір в паралельному до осі пресування напрямку, за малої концентрації включень, перевищує питомий опір в перпендикулярному до осі пресування напрямку більш ніж на порядок.

Зі збільшенням концентрації добавки відношення цих опорів зростає до 50–80. Для композитів, сформованих з використанням КМЦ, величини опорів у взаємно перпендикулярних напрямках можуть відрізнятися більш ніж в 200 разів. Це пов'язано з тим, що з різними біндерами морфологія мікроструктури формується по-різному. Йдеться про співвідношення висоти металевих частинок до їхнього діаметру.

2. Встановлено, що на формування функціональної зони приладу нелінійним чином впливають технологічні фактори, такі як: тип біндера, температура, час ізотермічної витримки та склад газового середовища. Зниження ізотермічної температури витримки призводить до збільшення нерівномірності величини опору по об'єму функціонального елемента зі зниженням чи перевищенням оптимальної температури витримки. Біндер, склад біндера і газова температура середовища суттєво впливає на анізотропію і розмірність провідникового кластера, що утворюється.

3. Встановлено кореляцію між величиною ТКО та розмірами частинок і концентрацією HfC. З 13 % концентрацією HfC ТКО переходить через «0».

Література

- Цигода, В. В. Застосування термоелектричних перетворювачів на основі тугоплавких безкисневих сполук для вимірювання температури агресивних середовищ [Текст] / В. В. Цигода, Ю. В. Кристич, В. Я. Петровський // *Керамика: наука і життя*. — 2015. — № 1 (26). — С. 4–20.
- Лабенский, А. В. Влияние технологических факторов на термо-э.д.с. бинарных систем на основе SiC и композитов Si₃N₄-В₄C [Текст] / А. В. Лабенский, Е. В. Кириленко, В. А. Курка, В. Я. Петровський // *Керамика: наука и жизнь*. — 2011. — № 2 (12). — С. 63–74.
- Смирнов, И. А. Термо-э.д.с. биморфного карбида кремния [Текст] / И. А. Смирнов, Е. Н. Молохов, Cz. Sulkowski, H. Misiorek, A. Jezowski, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez // *ФТТ*. — 2008. — Т. 50, Вып. 8. — С. 1355–1358.
- Гудаев, О. А. Температурная зависимость термо-э.д.с. в полиарных некристаллических материалах [Текст] / О. А. Гудаев, В. К. Малиновский // *ФТТ*. — 2002. — Т. 44, Вып. 12. — С. 1041–1045.
- Парфенов, О. Е. О температурной зависимости термо-э.д.с. неупорядоченных полупроводников [Текст] / О. Е. Парфенов, Ф. А. Шклярчук // *ФТП*. — 2007. — Т. 41, Вып. 9. — С. 1041–1045.
- McLachlan, D. S. Electrical Resistivity of Composites [Text] / D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1990. — Vol. 73, № 8. — P. 2187–2203. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x
- Скороход, В. В. Матричность структуры и размерность проводящего кластера в композите типа изолятор-проводник [Текст] / В. В. Скороход, О. Ф. Бойцов, В. Я. Петровський; pod. red. J. Ranacjwski, J. Raabe, W. Petrovski // *Nowe kierunki technologii i badan materialowych*. — Warszawa: ATOS, 1998. — 540 p.
- Chen, I.-G. Non-ohmic I–V behaviour of random metal-insulator composites near their percolation threshold [Text] / I.-G. Chen, W. B. Johnson // *Journal of Materials Science*. — 1992. — Vol. 27, № 20. — P. 5497–5503. doi:10.1007/bf00541611
- Shimoni, N. Voltage Induced Electrical Connectivity on a Percolation Cluster [Text] / N. Shimoni, D. Azulay, I. Balberg, O. Millo // *Physica Status Solidi (b)*. — 2002. — Vol. 230, № 1. — P. 143–150. doi:10.1002/1521-3951(200203)230:1<143::aid-pssb143>3.0.co;2-7
- Toker, D. Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials [Text] / D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, № 4. — P. 1–4. doi:10.1103/physrevb.68.041403
- Petrovsky, V. Y. Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄-TaN composites. Part I: Densification and microstructure [Text] / V. Y. Petrovsky, Z. S. Rak // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 21, № 2. — P. 219–235. doi:10.1016/s0955-2219(00)00198-9
- Petrovsky, V. Y. Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄-TaN composites. Part II: Electrical and mechanical properties [Text] / V. Y. Petrovsky, Z. S. Rak // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 21, № 2. — P. 237–244. doi:10.1016/s0955-2219(00)00199-0
- Цыгода, В. В. Формование керамических лент активных слоев и оболочки слоистых термонар методом прокатки [Текст] / В. В. Цыгода, В. Я. Петровський // *Керамика: наука и жизнь*. — 2013. — № 2 (20). — С. 12–20.
- Петровський, В. Я. Фізико-технічні основи та технологічні принципи одержання функціональних градієнтних керамічних матеріалів на базі безкисневих тугоплавких сполук [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук / В. Я. Петровський. — Київ: Інститут проблем матеріалознавства НАН України, 1999. — 27 с.
- Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения [Текст] / Г. В. Самсонов. — М.: Металлургиздат, 1963. — 400 с.
- Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения [Текст]: справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. — 2-е изд. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
- Самсонов, Г. В. Электронный спектр и физические свойства диборидов титана, ванадия и хрома [Текст] / Г. В. Самсонов и др. // *Известия вузов СССР. Физика*. — 1972. — № 6. — С. 37–42.
- Попов, В. В. Электрические и термоэлектрические свойства нанопористого углерода [Электронный ресурс] / В. В. Попов, С. К. Гордеев, А. В. Гречинская, А. М. Данишевский // *Физика твердого тела*. — 2002. — Т. 44, Вып. 4. — Режим доступа: \www/URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39511>
- Бабичев, А. Н. Физические величины [Текст]: справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
- Парфеньева, Л. С. Теплоемкость и коэффициент термо-э.д.с. биоуглеродной матрицы дерева сапели [Электронный ресурс] / Л. С. Парфеньева, Б. И. Смирнов, И. А. Смирнов, D. Wlosewicz, H. Misiorek, Cz. Sulkowski, A. Jezowski, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez // *Физика твердого тела*. — 2009. — Т. 51, Вып. 11. — Режим доступа: \www/URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3877>
- Петровський, В. Я. Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе бескислородной керамики [Текст] / В. Я. Петровський, В. В. Скороход // *Порошковая металлургия*. — 1999. — № 3/4. — С. 3–16.
- Горелик, С. С. Рентгено-фазовый и электронно-оптический анализ. Приложения [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Распортуев, Ю. А. Скаков. — М.: Металлургия, 1970. — 106 с.

АНАЛІЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БЕЗКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ЧАСТЬ 1)

Установлено, что на формирование функциональной зоны устройства нелинейным образом влияют технологические факторы, такие как: тип биндера, температура, время изотермической выдержки и состав газовой среды. Показано, что с различными биндерами морфология микроструктуры формируется по-разному. Установлено, что с 13 % концентрацией HfC ТКС (температурный коэффициент сопротивления) переходит через «0».

Ключевые слова: биндер, карбид гафния, температура, каучук, карбометилцеллюлоза, концентрация, морфология, микроструктура.

Цыгода Владислав Владиславович, аспирант, кафедра мікроелектроніки, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна, e-mail: tsygoda@gmail.com.

Кириленко Катерина Всеволодівна, асистент, науковий співробітник, кафедра відновлюваних джерел енергії, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна.

Петровський Віталій Ярославович, доктор технічних наук, професор, кафедра мікроелектроніки, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна.

Цыгода Владислав Владиславович, аспирант, кафедра мікроелектроніки, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна.

ны «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.

Кириленко Екатерина Всеволодовна, ассистент, научный сотрудник, кафедра возобновляемых источников энергии, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.

Петровский Виталий Ярославович, доктор технических наук, профессор, кафедра микроэлектроники, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.

Tsygoda Vladyslav, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: tsygoda@gmail.com.

Kyrylenko Kateryna, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Petrovsky Vitaly, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine