



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

## АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИНИКНЕННЯ ПОТЕНЦІАЛІВ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ БЕЗКИСНЕВИХ СПЛУК (ЧАСТИНА 2)

Доведено, що для отримання максимального значення коефіцієнту термо-е. р. с. металеві включення повинні мати витягнуту циліндричну і об'ємну форму. Поріг перколяції повинен бути близько 2, а фрактальна розмірність кластера повинна приймати значення близько 2,4. Отримані значення суперечать існуючій теорії виникнення термо-е. р. с. у багатокомпонентних композитах та потребують подальших досліджень.

**Ключові слова:** теорія перколяція, теорія Скала, термо-е. р. с., карбід гафнію, коефіцієнт термо-е. р. с., металеві включення.

### 1. Вступ

Надзвичайно важливе знання поведінки різниці потенціалів залежно від температури та концентрації матеріалу 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 були наведені у роботі [1] та будуть продовжені у даній роботі, можна виготовити термопари, які матимуть високу відтворюваність, працюватимуть за високих температур без перегріву та будуть чутливі до перепаду температур [2].

### 2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є фізична природа термоелектричних явищ у керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук.

Для вивчення даного явища проводився технологічний аудит, ціль якого визначити як впливають на формування термо-е. р. с. такі фактори як: тип біндеру, форма металевих включень у композиті, поріг перколяції та фрактальна розмірність кластера.

### 3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи є встановлення кореляції між формою металевих включень, порогом перколяції, фрактальною розмірністю та функціональним параметром твердотільних шаруватих багатокомпонентних керамічних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Визначити вплив основних технологічних чинників (біндер, концентрація НfС, форма металевих включень

у композиті, поріг перколяції та фрактальна розмірність кластеру) на формування термо-е. р. с.

2. Встановити фактори, які дозволять підвищити термоелектричну добротність пари.

### 4. Аналіз літературних даних

Різниця потенціалів виникає у випадку формування бар'єра всередині структури. У композитних та неметалевих матеріалах існує кілька видів різниці потенціалів: контактна різниця та термо-е. р. с. Під контактною розуміють таку різницю потенціалів, яка установлюється за рівноважного стану у випадку контакту на бар'єрі між двома металами [3]. Вона залежить від природи дотичних матеріалів й температури спаю на кінцях ланцюжка різномірних металів та не залежить від природи проміжних ланок і визначається тільки крайніми металами [4]. У замкненому кільці різномірних металів, відповідно до законів термодинаміки, контактна різниця потенціалів дорівнює нулю. Але якщо два спаї такого кільця мають різні температури, то в ньому виникає термоелектрорушійна сила, яка залежить виключно від матеріалу термоелектродів і від температури спаїв [5–7].

Теорію та практику виникнення різниці потенціалів дуже добре досліджено для односточкового 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 [8]. Так, у роботі [9] досліджується термо-е. р. с. біморфного карбиду кремнію, у роботі [10] — термо-е. р. с. полярних некристалічних матеріалів, у роботі [11] — 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 [12, 13]. 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 [14–16] демонструють, що це не так. Причини, які призводять до подібних неомічних явищ, як і їхній зв'язок з мікроструктурою композита, потребують більш детальних досліджень.

Зі збільшенням концентрації провідної добавки мікроструктура зазнає суттєвих змін, через що в композиті можливе виникнення певних порогів, біля яких властивості матеріалу не відповідають очікуванню. 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 [17, 18].

Для теорії виникнення термо-е. р. с. у композитних матеріалах з багаточастковим контактом різномірних матеріалів, які поміщено в ізоляційну матрицю, на відміну від теорії перколяції, ні теоретичного, ні практичного обґрунтування на сьогодні немає. Важливий теоретичний вклад у вивчення поведінки термо-е. р. с. бінарних сполук внесено у публікаціях [19, 20]. У роботі [19] розглянуто композит, що складається з двох матеріалів з різними електро- та теплопровідностями. Доведено, що за великих відношень електропровідностей і близьких відношень теплопровідностей компонент критична поведінка термо-е. р. с. визначається критичною поведінкою шунтуючого ефективного опору і має ті ж індекси. За великих відношень теплопровідностей компонент виникають «активні точки» термо-е. р. с., які дають великий вклад в ефективний коефіцієнт Зеєбека.

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 [21] 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 функціо-

нальними можливостями пристрою можна змінювати морфологію мікроструктури зернограничних областей і, таким чином, контролювати механізми електропереносу. Основне завдання такого контролю — визначити, який із механізмів відображає ту мікроструктуру, що дозволяє отримати максимальне значення термо-е. р. с.

### 5. Матеріали та методи дослідження

Матеріали та методи для початкового етапу досліджень описані у [1, 4, 12–27]. У табл. 1 наведено характеристики виготовлених зразків.

Таблиця 1

Виготовлені для досліджень зразки

№ партії	Концентрація НІС, %	Пластифікатор
1	5	2,8 об. % КМЦ та 5 об. % гліцерин
	10	
	30	
	40	
2	5	2,8 об. % КМЦ та 5 об. % гліцерин
	10	
	15	
	20	
	30	
3	5	3 об. % каучук
	10	
	30	
	40	
4	5	3 об. % каучук
	10	
	15	
	20	
	30	
5	5	без пластифікатора
	10	
	15	
	20	
	30	
	40	

Вивчення термоелектричних властивостей проводилось методом нагріву всього зразка. Він розміщувався в пічці, збільшення швидкості нагрівання якої підтримувалося в межах 4 град/хв, з точністю  $\pm 0,2\%$ . Температура печі паралельно контролювалася платиново-платинородієвою термопарою.

Схематичне зображення установки для проведення нагріву наведено на рис. 1.

Показник величини термо-е. р. с. використовуваної структури знімався за допомогою мідних дротів, які були затиснуті механічним способом. Для визначення напруги використовувалася цифровий мультиметр, технічні характеристики якого представлені у табл. 2.

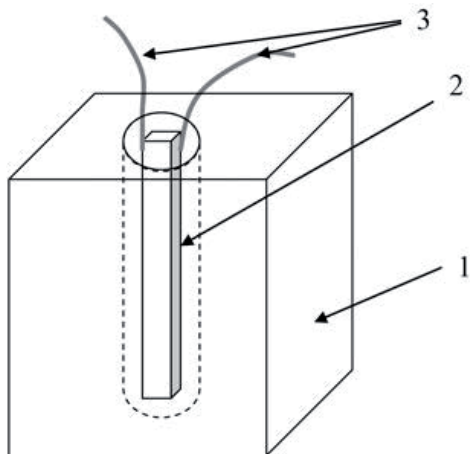


Рис. 1. Установка для нагріву зразка: 1 — пічка; 2 — зразок; 3 — контакти

Залежно від концентрації провідника і розміру зерен провідних включень для довільного резистивного композита, а також від комплексу умов температурної обробки, реалізується наявність декількох порогових концентрацій  $X_c$ . Проаналізуємо можливі причини цього явища.

Для того, щоб в'ясувати, чому спостерігається декілька порогових значень  $X_c$  при неперервній зміні концентрації наповнювача, необхідно розглянути низку рівнянь. Ймовірність того, чи належать деякі частинки до провідного кластера, можна розрахувати за допомогою цього рівняння:

$$\frac{N_m^{net}}{N_m^{all}} = \frac{X_m^2 \cdot \frac{R_d}{R_m}}{X_m^2 \cdot \left(\frac{R_d}{R_m} - 1\right) + 1}, \quad (1)$$

Таблиця 2

Технічні характеристики мультиметра

Параметр	Похибка (не більше вказаного значення)
Похибка вимірювання постійної напруги:	—
до 40 мВ	$(0,0006 \cdot U_{изм} + 8d)$
до 400 мВ	$(0,0006 \cdot U_{изм} + 4d)$
до 400 В	$(0,0006 \cdot U_{изм} + 2d)$
Вхідний опір	10 МОм
Час вимірювання	20 мс

Примітка:  $d$  — розрядність останньої цифри

Результати проведених досліджень представлені у розділі нижче.

## 6. Результати досліджень

Вимірювання термо-е. р. с. композитів під дією технологічних факторів описано на рис. 2–4. У роботі [1] доведено, що найкращі значення термо-е. р. с. мають вироби, у яких в якості пластифікатора використовували КМЦ і гліцерин, а також каучук. Рис. 2–4 підтверджують правильність попередніх експериментів. Саме для цих зразків було визначено зв'язок між порогом перколяції  $X_c$ , структурним параметром  $t$ , характерними розмірами структурних фрагментів та термо-е. р. с.

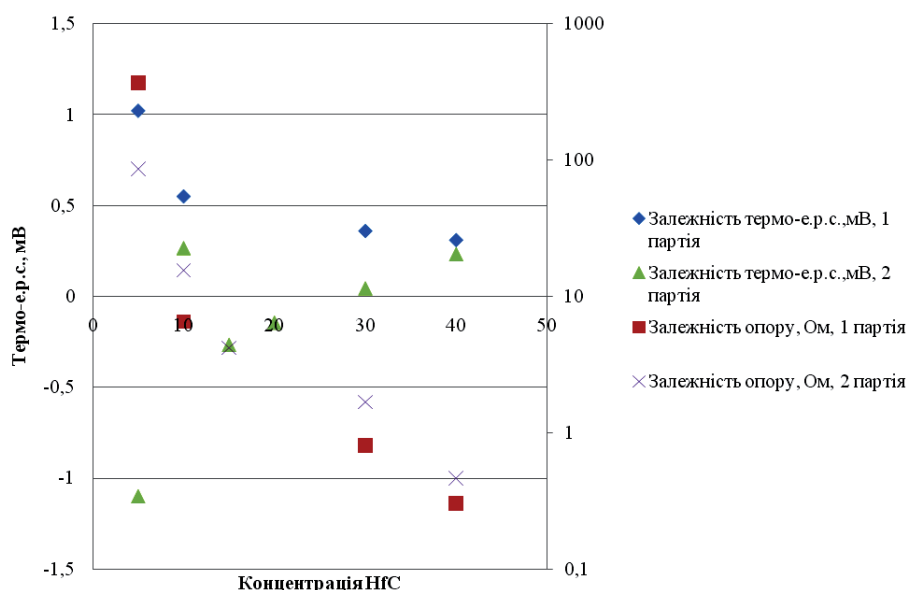


Рис. 2. Залежність термо-е. р. с. та опору від концентрації НіС, 1 та 2 партії виробів (пластифікатор: КМЦ та гліцерин)

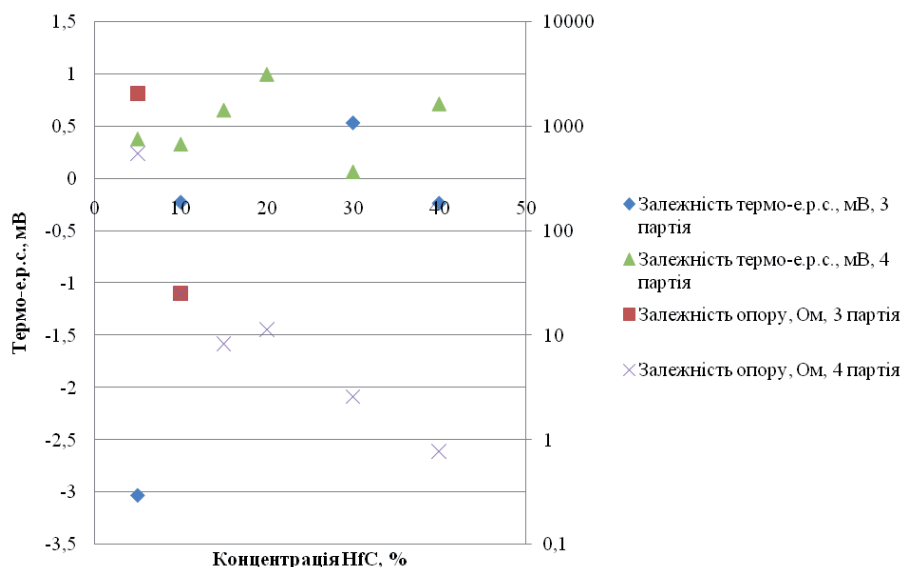


Рис. 3. Залежність термо-е. р. с. та опору від концентрації НіС, 3 та 4 партії виробів (пластифікатор: каучук)

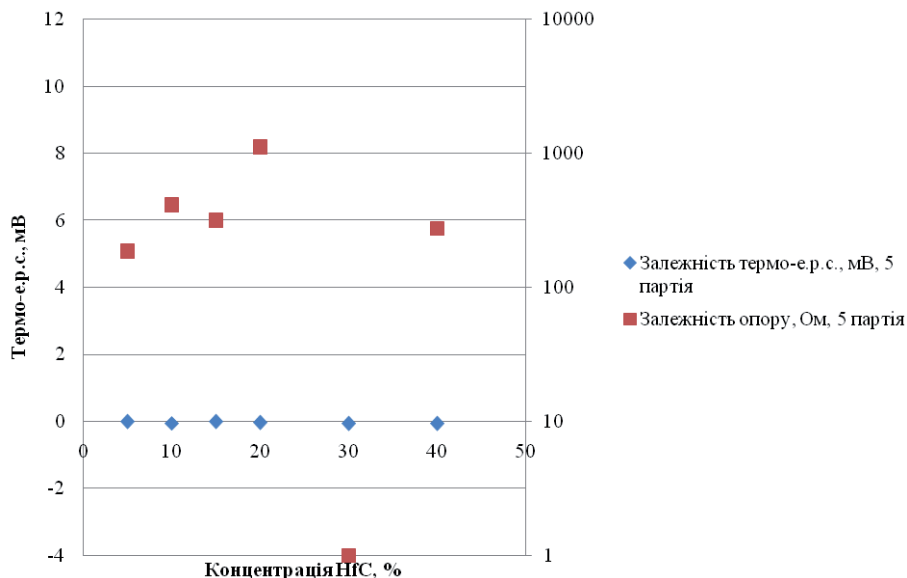


Рис. 4. Залежність термо-е. р. с. та опору від концентрації НІС, 5 партія виробів (без пластифікатора)

Ефективне значення порога протікання різко зменшується зі зменшенням розміру частинок провідника і збільшенням розміру ансамблів ізоляційних частинок. Характеристичні зміни величини критичної концентрації  $X_c$  залежно від відношення  $R_d/R_m$  пояснюються цією «сотовою» сегрегаційною моделлю:

$$X_c = \frac{\pi\sqrt{3}}{4 \cos 30^\circ} \cdot \frac{R_m}{R_d + R_m} \cdot \frac{N_m^{net}}{N_m^{all}}, \quad (2)$$

де перший дріб — це постійний коефіцієнт, який характеризує геометричні аспекти взаємного розташування частинок ізолятора і провідника; другий дріб — це ефективна концентрація включень в області сегрегації; останній дріб — це відношення числа частинок, які увійшли до складу провідного кластера  $N_m^{net}$ , до загального числа частинок провідника в композиті  $N_m^{all}$ .

Якщо вираз (1) підставити у вираз (2) і замінити перший співмножник цього рівняння на значення координатного числа упаковки частинок провідника  $z_m$ , то отримаємо:

$$X_c = z_m \frac{R_m}{R_d + R_m} \cdot \frac{R_d}{R_d + \left(\frac{1 - X_m^2}{X_m^2}\right) R_m}. \quad (3)$$

У вказаному виразі перший співмножник має фізичний зміст координатного числа упаковки частинок фази високої провідності у межах провідного зв'язку в сегрегованій області, другий має фізичний зміст ефективної концентрації включень, а третій — це коефіцієнт матричності структури фази включення.

Таким чином, стає очевидно, що порогова концентрація, яка входить у перколяційні рівняння, є структурно чутливою величиною, зв'язок якої з параметрами технологічного процесу здійснюється через характеристичні розміри структурних фрагментів  $R_m$  і  $R_d$  спечених матеріалів, а через концентрацію фази високої провідності — зі складом матеріалу.

Зі збільшенням концентрації провідника  $X_m$  після утворення провідного кластера настає ситуація, за якої критична концентрація  $X_c$  не буде залежати від відношення  $R_d/R_m$  до того часу, поки не відбудеться стрибкоподібна зміна розміру ансамблю ізоляційних частинок.

Експоненціальний перколяційний коефіцієнт  $t$  має фізичний зміст фрактальної розмірності  $d$  провідного кластера і залежить від геометричного розміру простору ( $a, b, c$ ), в якому знаходиться резистивний композит (тобто розміру функціональної зони градієнтного композита чи розміру зразка).

$$t \cong \frac{\ln\left(\frac{N_m^{net}}{k}\right) + \ln\left(\frac{R_d}{R_d + \left(\frac{1 - X_m^2}{X_m^2}\right) R_m}\right)}{\ln\left(\frac{\sqrt{ab}}{R_m}\right)}. \quad (4)$$

Як видно з формули (4), показник ступеню  $t$  залежить від співвідношення розмірів зразка (чи функціональної зони градієнтного композита), розмірів та концентрації провідних включень. Оскільки співвідношення  $R_d/R_m$  немонотонно залежить від концентрації включень  $X_m$ , критичний індекс  $t$  також немонотонно залежить від концентрації провідних включень. У зв'язку з тим, що індекс  $t$  має фізичний зміст «фрактальної розмірності провідного кластера», для реальних об'єктів він корелює з фрактальною розмірністю оптичного зображення розподілу провідних частинок в ізоляційній матриці, і його максимальне значення не може бути більше 3 (максимальна фізична розмірність простору).

Таким чином, у реальних резистивних композитах порогова концентрація є періодичною функцією відношення розмірів одиничних структурних фрагментів системи  $R_d/R_m$  (розмірів ізоляційних ансамблів до дійсних розмірів частинок провідника). Порогова концентрація не залежить від розміру резистивного композита, а визначається ступенем подрібнення фази включення і співвідношенням активностей під час спікання ізоляційної і провідної фаз.

Показник ступені  $t$  також є періодичною функцією  $R_d/R_m$  і залежить від кількості частинок, які належать провідному кластеру, і від розміру цих частинок ( $R_m$ ). Порогова зміна  $t$  відбувається дещо пізніше, ніж зміна такого ж  $X_c$  (під час руху вздовж осі  $R_d/R_m$  справа наліво). Крім того, критична експонента  $t$  є функцією розміру частинок провідника та функцією розміру резистивного композита.

Отримані в роботі значення для різних партій виробів для термо-е. р. с. зображено на рис. 5.

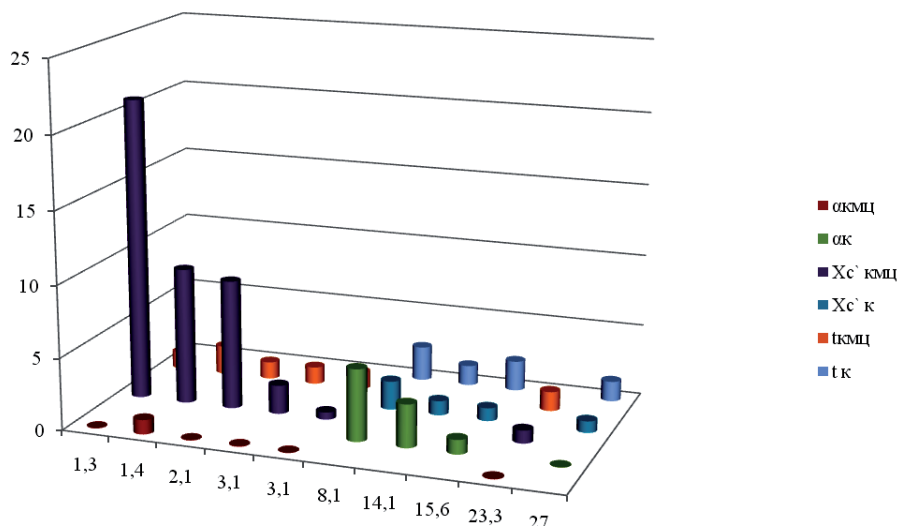


Рис. 5. Залежність термо-е. р. с. від форми частинок, порогу перколяції та показника ступеню  $t$

З рис. 5 зрозуміло, що для отримання максимального значення термо-е. р. с. повинні виконуватися такі умови:

1. Відношення висоти металевих частинок до їх діаметру повинно бути близько 8, тобто частинки повинні набути витягнутої циліндричної і об'ємної форми.
2. Поріг перколяції повинен бути близько 2, а фрактальна розмірність кластера повинна набути значення близько 2,4.

Результати експерименту суперечать теорії Скала і потребують подальших досліджень. Слід зазначити, що на сьогодні ніхто, окрім Скала, не досліджував цю наукову проблему.

Мікροструктура композитів, що містять каучук, формується під впливом гетерофазних реакцій, в той час як в присутності КМЦ протікають реакції за участю взаємодійної рідкої фази.

Ці обставини визначають закономірності спікання і зростання як ізоляційних, так і провідних частинок, причому останніх більшою мірою. За гетерофазних реакцій в провідному композиті формується, як правило, квазідвимірний ланцюжок включень.

Участь рідкої фази істотно полегшує формування тривимірної сітки провідних включень. Ключові зображення фрактальних структур зображені на рис. 6.

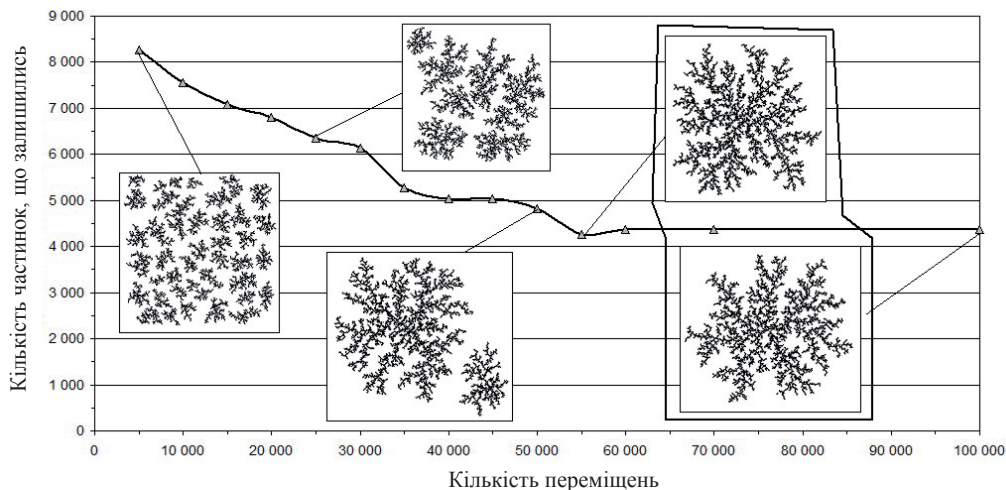


Рис. 6. Зображення фрактальних структур

Такі шаруваті структури як метал-нітрид, кремнію-оксид, кремнію-напівпровідник МНОН та МОН-структури із самопоєднаними затворами добре відомі у мікроелектроніці. Вони можуть локалізувати електричний заряд у пастці захоплення і зберігати його протягом багатьох років. На думку авторів роботи, найбільш ймовірною причиною нерівномірного, проте важливого для технологічного використання, фізичного явища є формування наноструктурованих об'єктів (МДН структур) з резистивним матеріалом — матрицею нітриду кремнію.

В роботі спостерігалось формування дрібних пасток між рівнями від 0,1–0,5 і 1,2–1,5 еВ над дном зони провідності протягом

хімічних процесів синтезу нітриду кремнію в контрольованому середовищі. Ці шари розділені тунельно-прозорими бар'єрами і можуть бути заповнені носіями за відносно низької напруги (до 10 В).

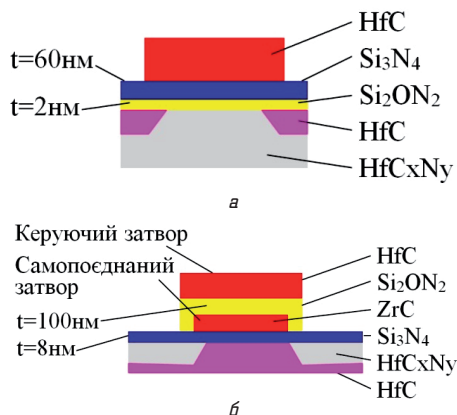
Заряди можуть зберігатися протягом трьох років, і час їх зберігання можна розрахувати за формулою:

$$t_s = \tau_0 \exp \left[ \frac{E_t - \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}} \cdot \sqrt{\vartheta}}{kT} \right], \tag{5}$$

де  $\tau_0$  — це час дрейфу через тонкий шар нітриду кремнію;  $E_t$  — глибина поверхневої пастки, що розраховується по дну зони провідності;  $e$  — заряд електрону;  $k$  — стала Больцмана;  $T$  — температура;  $\epsilon$  — діелектрична проникність нітриду кремнію;  $\vartheta$  — середнє електричне поле у середині шару нітриду кремнію.

Глибина поверхневої пастки може регулюватися протягом процесу синтезу за допомогою контролю температури і розмірів атомів або протягом їх втрати чи заміщення атомами кисню. Значення поля всередині шару нітриду кремнію залежить від величини напруженості та товщини ізолюючого шару. У резистивних матеріалах ці величини залежать від концентрації та форми провідних частинок включення.

Таким чином, два типи МДН-структур формуються у резистивних матеріалах під час досліджень: залежні від потужності постійних накопичувальних пристроїв (МНОН) та накопичувальні пристрої з плаваючим затвором (рис. 7).



**Рис. 7.** Ескіз двох можливих нанорозмірних мікроструктур на базі МОН структур (Метал-Нітрид-Оксид-Напівпровідник (гафній карбонітрида), аббревіатура МНОН — а та МНОН-структура з плаваючим затвором — б), які можуть бути сформовані протягом спікання при багатоконпонентному матеріалі з керамічної матриці

У обох приладах бар'єрні шари, розподілені в матриці, реалізовано за рахунок вторинного покриття поверхні металоподібних частинки нітридом кремнію. У МНОН-структурах із плаваючим затвором два бар'єри ізоляційних шарів мають бути виготовлені з нітриду кремнію чи оксиднітриду. З одного боку, металоподібні частинки повинні бути не товщі 8 нм, з іншого, товщина нітриду кремнію-оксиднітриду кремнію може досягати товщини до 100 нм. Ізоляційний шар нітриду кремнію є активним елементом. Пастки формуються всередині забороненої зони нітриду кремнію. Висота енергетичного бар'єру оксиднітриду-металу чи нітриду-металу відрізняється. Ця різниця контролюється захватом заряду та невеликою напругою (в середньому 1–10 В). Далі завдяки бар'єрному тунелюванню захоплені заряд починає рух від пасток через шар оксиднітриду. Низька напруга заряду захопту зменшує певну кількість носіїв заряду, які можуть спричинити електропровідність та дають слабкий ефект позитивного ТКО.

МНОН-структури складаються з бар'єра нітриду кремнію та металоподібних частинки. Відносно великі металеві частинки оточені ізоляційною матрицею з двошарового бар'єру із нітриду кремнію до 60 нм товщиною і оксиднітриду кремнію товщиною 2 нм. У цьому випадку нітрид кремнію також є активним елементом. Заповнення пасток відбувається за більшої напруги (близько 30 В). Якщо шар оксиднітриду відносно товстий, то тунельний струм відсутній. Спостерігався великий ефект позитивного ТКО і найнижчий ефект економії енергії. В іншому випадку, якщо товщина шару оксиднітриду відносно мала, стає можливим збільшення кількості зарядів захопту шляхом тунелювання указанного. За відсутності наноструктурованих станів спостерігався прямий контакт між металевими частинками та провідністю згідно закону Ареніуса (6).

$$\gamma = \gamma_0 \exp \left( -\frac{\Delta E}{kT} \right) \tag{6}$$

Якщо протягом процесу отримання резистивних матеріалів шар оксиду чи оксиднітриду тонкий для того, щоб бути доступним для тунелювання захопченими носіями, МНОН чи МНОН-структури із плаваючим затвором звільняються тунельними електронами із пасток через тонкий шар ізолятора оксиднітриду. Перехід тунельного струму спричиняє локальне нагрівання матеріалу, зростання температури поверхні керамічної матриці без виділення додаткової потужності. Цей неомічний процес може бути підсилений, якщо оптимальна щільність заряду буде створена на межі «супер-тонкого нітриду оксиду». Отже, часу для збереження резервних зарядів у пастці з одного боку недостатньо, однак провідні включення не скорочують тунельно-прозорий шар з іншого. Ця умова може бути досягнута за допомогою регулювання ступеню хімічної взаємодії у резистивному матеріалі протягом термічної обробки.

Формування вторинного шару нітриду кремнію можна контролювати через зменшення-роз'єднання протягом гарячого пресування у середовищі СО. Якщо щільність центрів пасток сформована, товщина шарів оксиду-оксиднітриду в матриці нітриду кремнію може регулюватися процесом гарячого пресування в ам'яці чи в комбінованому середовищі, яке складається з обох реагентів СО та NH<sub>3</sub>.

Починаючи із поєднання явищ під час дослідження, можна зробити висновок, що потік носіїв в резистивних композитах з позитивним ТКО виникає внаслідок тунельного струму завдяки розряджанню рівня пасток через тунельно-прозору міжзеренну межу. В той же час, обидва енергозберігаючі ефекти та ефект позитивного температурного коефіцієнту опору відповідно зумовлені меншою мірою властивостями металоподібних включень, а більшою — особливістю структури матриці нітриду кремнію.

На підставі наведених вище даних та формули визначення термоелектричної добротності:

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \tag{7}$$

де  $\alpha$  — термоелектрична здатність пари ( $E = \alpha(T_1 - T_2)$ );  $\lambda$  і  $\sigma$  — теплопровідність і електропровідність гілок термоелемента.

Можна зробити такий висновок:

1. Для збільшення термоелектричної добротності потрібно збільшувати електропровідність гілок термоелементу та зменшувати теплопровідність.
2. Збільшення електропровідності легко реалізувати, але, як правило, для композитних матеріалів це призводить до зменшення термоелектричної здатності пари.
3. Використовуючи ефект накопичення та зберігання заряду під час їх вивільнення, можна збільшити електропровідність, не зменшуючи термоелектричну здатність пари.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

**Strenghts.** Серед сильних сторін даного дослідження необхідно відмітити отримані результати по отриманню максимального значення коефіцієнту термо-е. р. с. 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 отримані результати експерименту суперечать теорії Скала та потребують подальшого досліджень. Окрім Скала дану наукову проблематику ніхто не вивчав.

**Opportunities.** З допомогою даних досліджень стало можливим виготовлення ефективних термоелектричних систем  $\text{HfC-Si}_3\text{N}_4$  та визначення основних факторів, що впливають на отримання максимального значення коефіцієнту термо-е. р. с.

**Threats.** Складності з проведенням подальших досліджень пов'язані з тим, що порошки для експериментів закупаються за кордоном і їхня вартість зафіксована у доларах США. У зв'язку з нестабільним курсом гривні до долара США можливе значне подорожчання проведення експериментів. До загроз слід віднести і застрілу матеріально-технічну базу часів Радянського Союзу, на якій проводяться експерименти. Обладнання періодично виходить з ладу і для його ремонту потрібно купувати деталі, вартість яких також прив'язана до долара США.

## 8. Висновки

1. Доведено, що для отримання максимального значення коефіцієнту термо-е. р. с. металеві включення повинні мати витягнуту циліндричну і об'ємну форму. Поріг перколяції повинен бути близько 2, а фрактальна розмірність кластера повинна приймати значення близько 2,4. Отримані значення суперечать теорії Скала та потребують подальших досліджень.

2. Доведено, що використовуючи ефект накопичення та зберігання заряду під час їх вивільнення, можна збільшити електропровідність, не зменшуючи термоелектричну здатність пари, що у свою чергу дозволить збільшити термоелектричну добротність.

## Література

- Цигода, В. В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук (частина 1) [Текст] / В. В. Цигода, К. В. Кириленко, В. Я. Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2016. — № 5/1 (31). — С. 51–62. doi:10.15587/2312-8372.2016.79874
- 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 // Кераміка: наука і життя. — 2015. — № 1 (26). — С. 4–20.
- Шалимова, К. В. Фізика полупроводників [Текст]: учебник / К. В. Шалимова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 247 с.
- Біленко, І. І. Фізичний словник [Текст] / І. І. Біленко. — К.: Вища школа, 1979. — 336 с.
- Самсонов, Г. В. Высокотемпературные неметаллические термодары и наконечники [Текст] / Г. В. Самсонов, П. С. Кислый. — К.: Наукова думка, 1965. — 180 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.
- Лабенский, А. В. Влияние технологических факторов на термо-э.д.с. бинарных систем на основе SiC и композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$  [Текст] / А. В. Лабенский, Е. В. Кириленко, В. А. Курка, В. Я. Петровський // Кераміка: наука і життя. — 2011. — № 2 (12). — С. 63–74.
- Smirnov, I. A. Thermopower of biomorphic silicon carbide [Text] / I. A. Smirnov, B. I. Smirnov, E. N. Mokhov, Cz. Sulkowski, I. H. Misiorek, A. Jezowski, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez // Physics of the Solid State. — 2008. — Vol. 50, № 8. — P. 1407–1411. doi:10.1134/s1063783408080039
- Gudaev, O. A. Temperature dependence of thermopower in polar noncrystalline materials [Text] / O. A. Gudaev, V. K. Malinovskii // Physics of the Solid State. — 2002. — Vol. 44, № 12. — P. 2219–2223. doi:10.1134/1.1529914
- Parfenov, O. E. On the temperature dependence of the thermoelectric power in disordered semiconductors [Text] / O. E. Parfenov, F. A. Shklyaruk // Semiconductors. — 2007. — Vol. 41, № 9. — P. 1021–1026. doi:10.1134/s1063782607090035
- 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
- Скориход, В. В. Матричність структури і розмірність проводячого кластера в композиті типу ізолятор-проводник [Текст] / В. В. Скориход, О. Ф. Бойцов, В. Я. Петровський; под. ред. J. Ranaćjwski, 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-ssb143>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  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$  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
- Petrovsky, V. Y. Densification, microstructure and properties of electroconductive  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$  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
- Скал, А. С. Критическое поведение термо-э.д.с. бинарных композитных материалов [Текст] / А. С. Скал // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 1985. — Т. 88, Вып. 2. — С. 516–521.
- Скал, А. С. Вычисление термо-э.д.с. в моделях теории протекания [Текст] / А. С. Скал // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 1982. — Вып. 2. — С. 405–406.
- Цыгода, В. В. Формование керамических лент активных слоев и оболочки слоистых терморпар методом прокатки [Текст] / В. В. Цыгода, В. Я. Петровський // Кераміка: наука і життя. — 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. Электронный спектр и физические свойства дигоридов титана, ванадия и хрома [Текст] / Г. В. Самсонов и др. // Известия вузов СССР. Физика. — 1972. — № 6. — С. 37–42.
- Popov, V. V. Electrical and thermoelectric properties of nanoporous carbon [Text] / V. V. Popov, S. K. Gordeev, A. V. Grechinskaya, A. M. Danishevskii // Physics of the Solid State. — 2002. — Vol. 44, № 4. — P. 789–792. doi:10.1134/1.1470577
- 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.

26. Parfen'eva, L. S. Heat capacity and thermopower coefficient of the carbon preform of sapele wood [Text] / L. S. Parfen'eva, B. I. Smirnov, I. A. Smirnov, D. Wlosewicz, H. Misiorek, Cz. Sulkowski, A. Jezowski, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez // Physics of the Solid State. — 2009. — Vol. 51, № 11. — P. 2252–2256. doi:10.1134/s1063783409110092
27. Петровский, В. Я. Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе бескислородной керамики [Текст] / В. Я. Петровский, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. — 1999. — № 3/4. — С. 3–16.

**АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БЕЗКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ЧАСТЬ 2)**

Доказано, что для получения максимального значения коэффициента термо-э. д. с. металлические включения должны иметь вытянутую цилиндрическую и объемную форму. Порог перколяции должен быть около 2, а фрактальная размерность кластера должна принимать значение около 2,4. Полученные значения противоречат существующей теории возникновения термо-э. д. с. в многокомпонентных композитах и требуют дальнейших исследований.

**Ключевые слова:** теория перколяции, теория Скала, термо-э. д. с., карбид гафния, коэффициент термо-э. д. с., металлические включения.

*Цыгода Владислав Владиславович, аспирант, кафедра микроэлектроники, Национальный технический университет Украины*

*ни «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 микроэлектроники, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.*

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

*Петровський Віталій Ярославович, доктор технічних наук, професор, кафедра мікроелектроніки, Національний технічний університет України «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*

UDC 66.048.6-542.41

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.85137

Suchikova Y.

**DEVELOPMENT OF EFFICIENCY IMPROVEMENT METHOD OF PHOTOVOLTAIC CONVERTERS BY NANOSTRUCTURIZATION OF SILICON WAFERS**

*Визначено технологічні режими отримання шару поруватого кремнію. Поруватий кремній доцільно формувати методом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти. Встановлено, що товщина пористого шару корелює з часом травлення. Пористість демонструє майже лінійну залежність від щільності струму. Визначено доцільність використання пористого кремнію у якості основного матеріалу для виготовлення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП).*

**Ключові слова:** фотоелектричні перетворювачі, пористий кремній, коефіцієнт відбиття, електрохімічне травлення, наноструктури.

**1. Introduction**

Modern social, environmental and economic trends of society development determine the key role of energetics in transition the strategy of society transition to sustainable development. Energy issues serve as key global issues of the day, the nature of which decision directly determines not only overcoming the ecological crisis, but construction of the global economy and development strategies. Hence, the urgency to find alternative ways to provide human by energy is followed.

The growth of the industrial capacity of mankind is based mainly on the progress in the field of energy technolo-

gies. Energetics plays a central role, as in the emergence of ecological crisis and to overcome it. Most important mechanism for harmonization of «society-energy-biosphere» system is a gradual transition to large-scale implementation of alternative energy sources in the energetics.

The most promising method of alternative energy is photovoltaic solar energy conversion method through existing advantages:

- 1) direct energy conversion of light photons into electricity;
- 2) diversity of basic framework for the production of solar cells;
- 3) ability to create modular systems of different capacities;