

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА
НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЦИГОДА ВЛАДИСЛАВ ВЛАДИСЛАВОВИЧ

УДК 621.362:621.762.5

Високотемпературні термоелектричні елементи на основі
багатокомпонентних безкисневих сполук

05.27.01 - Твердотільна електроніка (Технічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____Цигода В.В.

Науковий керівник д.т.н. Петровський Віталій Ярославович

КИЇВ – 2020

АНОТАЦІЯ

Цигода В.В. Високотемпературні термоелектричні елементи на основі багатокомпонентних безкисневих сполук – на правах рукопису.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка – виконана у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2020.

Дисертація присвячена встановленню впливу технологічних факторів на мікроструктуру та властивості нових провідникових матеріалів на основі шаруватих анізотропних композитів типу «ізолятор-провідник» у складі Si_3N_4 -карбіди перехідних металів, і використання цих матеріалів в термоелектричних функціональних елементах, що працюють при високих температурах (до 1100°C). Встановлено, що найбільш перспективними з таких композитів є $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$.

Вперше досліджено термоелектричні властивості композитів n-типу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-WC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$ та p-типу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$, і показано, що як термоелектроди, можуть використовуватись кластері перколяційні структури, а залежність термоелектрорушійної сили від концентрації термоелектричної добавки не описується тим же математичним апаратом, що і залежність електропровідності від концентрації. Доведено, що функціональні характеристики термоелектричних генераторі ЕРС суттєво залежать від концентрації добавки в активному шарі як негативної, так і позитивної гілок термоелектричного перетворювача. Найвищий рівень коефіцієнту Зеєбека 75 мкВ/град було досягнуто у функціональному приладі з позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » та негативною гілкою « Si_3N_4 -(15-17)% HfC ». Показано, що лінійність температурної залежності термоЕРС було досягнуто у функціональному приладі з позитивною гілкою з композиту

«60% Si_3N_4 -40% B_4C », а для функціональних приладів, в яких у якості позитивної гілки використовувались графітовмісні матеріали, спостерігався перелом в температурній залежності термоЕРС при температурі біля 400°C .

Досліджено, що коефіцієнт температуропровідності досліджуваних матеріалів становить від 1,2 до $4 \cdot 10^6$ $\text{м}^2/\text{с}$ і характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом у всьому температурному діапазоні. Виходячи із матеріалів досліджень у дисертаційній роботі встановлено, що на теплопровідність значно впливає пористість матеріалу. Встановлено значення теплопровідності тугоплавких безкисневих композитів у межах від 2,1 до 5,1 $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$. Показано, що для досліджуваних матеріалів характерний нелінійний характер залежності коефіцієнту теплопровідності від температури, що можна пояснити похибкою вимірювань. Особливих методів для зменшення теплопровідності із метою підвищення термоелектричної добротності у роботі не виявлено.

Досліджено, що термоелектричні сенсори мають непогану відтворюваність результатів у порівнянні з еталонними термопарами, але до недоліків виготовлених керамічних термоелектричних сенсорів слід віднести велику інерційність, яка проявляється у тому, що вироби не відчують різких пікових змін температури. Вперше розроблено новий метод формування фрагментів об'ємної макроструктури керамічних функціональних елементів із високою рівномірністю розподілення щільності порошкової маси по рівнотовщинній полосі, суттю якого є «волога» прокатка порошкової суміші, в яку добавляється біндер, пластифікатор та їх розчинник (вода), між валками, проміжок між якими зменшується в визначеній послідовності, проходячи послідовно 6-8 ступенів. На основі методу створено високотемпературний термоелектричний генератор ЕРС із максимальною робочою температурою до 2500°C і високою повторюваністю характеристик в агресивному середовищі та високотемпературний термоелектричний генератор струму з робочою температурою до 1200°C , термоелектричною добротністю ZT при температурах 600-1200 $^\circ\text{C}$ 1,2-1,6.

Показано, що розроблений високотемпературний термоелектричний генератор струму має різну ефективність у залежності від температурного перепаду гаряча-холодна сторона: у інтервалі температур 150-600 ° С його ефективність була 4-8%; у діапазоні температур 600-1000 ° С ККД становить близько $10 \pm 10\%$.

Показано, що взаємодія діелектричної матриці з добавкою в процесі високотемпературного ущільнення, суттєво впливає на термоелектричні властивості композиту: порушення стехіометрії викликає зростання термоелектрорушійної сили при зменшенні електропровідності зі зростанням дефектності для матеріалів n-типу, та зростання термоелектрорушійної сили при збільшенні електропровідності зі зростанням дефектності для матеріалів p-типу. В обох випадках спостерігається, зумовлена включенням в перколяційний кластер силіциду заліза FeSi_2 та напівпровідникового SiC , гістерезисна температурна залежність електропровідності (питомого опору), і екстремальна температурна залежність температурного коефіцієнту опору, а також нелінійність електропровідності в області малих концентрацій провідної фази в поєднанні з ефектом виникнення термоелектричної напруги. У роботі розроблено технологічні принципи отримання функціонального шаруватого керамічного елементу, за використання яких формується задана мікроструктура та фазовий склад провідного кластеру, які полягають: в оптимізації температури температурної обробки напівфабрикату, оптимізації виду біндеру та ступеню зволоження напівфабрикату, а також дисперсного складу і виду добавки. У процесі гарячого пресування утворюється також зерногранична фаза, яка містить елементи, що входять до складу як провідникової, так і діелектричної фаз. Згідно з результатами мікрорентгенофазового аналізу, вона збагачена гафнієм і цирконієм, причому на відміну від цирконію гафній проникає і в зерна діелектричної фази спечених матеріалів. Встановлено, що у мікроструктурі дисперсного композиту, який формувався у магнітному полі, під дією кінетичних процесів, і впливу магнітного поля, відбувається перегрупування частинок, і

утворюється кластерна мікроструктура провідника із високим рівнем анізотропії, яка залежить від фізичних властивостей матеріалу добавки, що утворює провідниковий кластер, а саме: (i) при використанні грубодисперсної діамантної добавки (MoSi_2) спостерігається утворення об'ємного кластеру при концентрації 8%, і високий рівень анізотропії (80); (ii) використання дрібнозернистої феромагнітної добавки уже в кількості 3% приводить до утворення двомірного кластеру із низьким рівнем анізотропії; (iii) при сумісному введенні діамантної та феромагнітної добавок (у співвідношенні 7:1) поріг двомірного кластеру утворюється при концентрації 4,5% з рівнем анізотропії 2-4.

Показано, що максимальне значення ТЕРС (30 мкВ/град) для композиту « Si_3N_4 -(MoSi_2 -12%Fe)» було отримано при зволоженні 10-12%, втратах маси 23-25% та концентрації комплексної добавки 8-18%. Для композиту « Si_3N_4 -(MoSi_2 -7.5% Fe)» у цілому були отримані подібні результати, тільки максимальне значення ТЕРС було дещо нижче (23 мкВ/град). Добавка до композиту « Si_3N_4 -(MoSi_2 -12%Fe) 4% нітриду бору таким чином, що його концентрація у провідному кластері була 0,25-1,0 об.% (у залежності від концентрації провідної добавки) привела до росту величини ТЕРС (в 2-2,5 рази), причому цей ріст не залежав від інтенсивності зволоження напівфабриката, але сильно залежав від температури ізотермічної витримки (втрат маси). Показано, що рівень анізотропії електричного опору не співпадає із анізотропією мікроструктури (за даними кількісного металографічного аналізу), що дозволяє припустити, що анізотропія питомого опору визначається не тільки морфологією мікроструктури частинок добавки, але і морфологією наноструктурних станів, які реально існують, невидимі на металографічних зображеннях, по яких проводився кількісний аналіз мікроструктури. Показано, що ключовим моментом для збільшення коефіцієнту ТЕРС композитів, що розглядаються, є реакції *in situ*, що протікають за участю H_2O при визначених температурах гарячого пресування (утворення Si_2ON_2), або незначні (0,25-1%) добавки

нітриду бору в склад провідного кластеру. Встановлено, що продукти хімічної взаємодії між провідниковою фазою, діелектричною матрицею та середовищем пресування, такі як SiC та FeSi₂, зсувають поріг протікання в область малих концентрацій введеної провідної фази на 5-10% і збільшують питомий опір резистивного кластеру в 10² - 10⁵ раз.

Ключові слова: *термоелектричні властивості, електрофізичні властивості Si₃N₄-(HfC+SiC, FeSi₂), Si₃N₄-(ZrC+SiC, FeSi₂), термонапори керамічні, перколяція.*

ABSTRACT

Tsygoda V. V. High-temperature thermoelectric elements based on multicomponent oxygen-free compounds. – Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

Thesis for the candidate of technical sciences degree in technical sciences (specialty no. 05.27.01, Solid State Electronics) was performed at National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» of the Ministry of Education and Science Ukraine, Kyiv, 2020.

The thesis' main goal is determination of the influence of technological factors on the microstructure and properties of new conducting materials based on layered anisotropic composites of the «insulator-conductor» type as a part of Si₃N₄-carbides of transition metals, as well as the employment of these materials in thermoelectric functional elements operating at high temperatures (up to 1100°C). It has been found that the most promising of such composites are the compositions of Si₃N₄-ZrC, Si₃N₄-HfC.

For the first time, the thermoelectric properties of *n*-type Si₃N₄-ZrC, Si₃N₄-HfC; Si₃N₄-ZrC, Si₃N₄-WC, Si₃N₄-TiB₂, Si₃N₄-TaC, Si₃N₄-Ta₂N₅ composites and *p*-type Si₃N₄-C, Si₃N₄-B₄C composites have been researched. It has been shown that cluster percolation structures can be used as thermoelectrodes; the dependence

between the thermoelectromotive force and the concentration of the thermoelectric additive is not described by the same mathematical apparatus, as the dependence between the electrical conductivity and the concentration.

It has been proved that the functional characteristics of the thermal emf generators essentially depend on the concentration of the additive in the active layer of both the negative and positive branches of the thermoelectric converter. The highest value of Seebeck coefficient of $75 \mu\text{V} / \text{h}$ was achieved in a functional device with a positive branch of "60% Si_3N_4 -40% B_4C " composite and a negative branch of " Si_3N_4 - (15-17)% HfC " composite. It has been shown that the linearity of the temperature dependence of thermal emf was achieved in a functional device with a positive branch of the "60% Si_3N_4 -40% B_4C " composite, and for functional devices in which graphite-containing materials were used as a positive branch, a change in the temperature dependence of the thermal emf value was observed at the temperature of about 400°C .

It was shown that the coefficient of thermal conductivity of the studied materials ranges from 1.2 to $4 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ and is characterized by a negative temperature coefficient over the entire temperature range. Basing on the research materials it was shown in the PhD thesis that the thermal conductivity is significantly influenced by the porosity of the material. It was determined that the thermal conductivity of refractory oxygen-free composites is in the range of 2.1 to $5.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

It was also shown that the studied materials are characterized by a nonlinear nature of the dependence between the coefficient of thermal conductivity and the temperature, which can be explained by the measurement error. No specific methods of thermal conductivity reducing in order to increase the thermoelectric figure of merit were found.

It was found that thermoelectric sensors have decent reproducibility of results in comparison with reference thermocouples, however the ceramic thermoelectric sensors are characterized by the large inertia, and these products do not experience sharp peak temperature change.

For the first time, a new method of formation of bulk macrostructure fragments of ceramic functional elements with a high uniformity of density distribution of the powder mass along an equal-thickness strip was developed. It is based on a "wet" powder mixture rolling and works as follows: a binder, a plasticizer and a solvent (water) are added to the mixture, and the latter is rolled between the rolls, the interval between which is reduced 6-8 times step by step.

Basing on the new method, a high-temperature thermal emf generator with a maximum operating temperature of up to 2500°C and high reproducible characteristics for an aggressive environment was created. Also a high-temperature thermoelectric current generator with an operating temperature of up to 1200 °C, and a ZT thermoelectric figure of merit of 1.2-1.6 at 600-1200°C was developed.

It was shown that the newly-developed high-temperature thermoelectric current generator has different efficiency depending on the temperature difference between the hot and the cold side: within the temperature range of 150-600°C its efficiency was 4-8%; in the temperature range of 600-1000°C the generator efficiency was about $10 \pm 10\%$.

It has been shown that the interaction between dielectric matrixes and an additive during the process of high-temperature compression significantly influences the thermoelectric properties of the composite. The violation of stoichiometry causes the growth of the thermoelectromotive force along with the decrease of the electrical conductivity and increase of the defectiveness of *n-type* materials, as well as growth of the thermoelectromotive force along with an increase both in electrical conductivity and defectiveness of *p-type* materials.

In both cases the hysteresis temperature dependence of electrical conductivity (resistivity), and the extreme temperature dependence of the temperature coefficient of resistance along with the nonlinearity of electrical conductivity in the area of small concentrations of the conductor phase, combined with the effect for the thermoelectric voltage is observed due to the inclusion of iron silicide (FeSi₂) and SiC semiconductor into the percolation cluster.

The technological principles of a functional layered ceramic element obtaining were developed in the thesis. Using these principles, a given microstructure and phase composition of a conductive cluster are formed. These principles are: the optimization of the temperature of semi-finished product processing, the optimization of the binder type and the degree of semi-finished product wetting, the dispersion and type of an additive.

During the increase of the conductive additive concentration, the formation of inhomogeneities of additive distribution is observed in the composites. In the agglomerates of the conductor phase the inclusions of dielectric phase and amorphous carbon can be found. During the hot process, a grain boundary phase, which contains elements that are part of both the conductor and dielectric phases, is also formed. According to the results of micro-X-ray phase analysis, it is enriched with hafnium and zirconium, and unlike zirconium, hafnium also penetrates into the grain of the dielectric phase of sintered materials.

By comparing the phase composition of the original charge and hot-pressed materials basing on the results of metallographic, electronographic, micro-X-ray studies and analysis of samples for characteristic hafnium radiation, it was found that in the process of hot pressing due to the chemical interaction of the charge components with each other and with the environment, silicon carbide, iron silicide, hafnium and zirconium carbonitrides appear *in situ* within the studied materials, and there is a slight surface oxidation of the conductor phase grains.

It has been found that in case the dispersed composite was formed in a magnetic field, under the influence of kinetic processes and the influence of a magnetic field, the particles are rearranged, and a cluster microstructure of a conductor with a high level of anisotropy is formed. The latter depends on the physical properties of the additive, namely:

(i) The formation of a bulk cluster at a concentration of 8% and a high level of anisotropy (80) are observed in case of a coarse dispersed diamagnetic additive (MoSi_2) using.

(ii) The use of a fine-grained ferromagnetic additive in the amount of 3% already leads to the formation of a two-dimensional cluster with a low level of anisotropy.

(iii) In case of the simultaneous addition of diamagnetic and ferromagnetic additives (7: 1 ratio), the 2D cluster threshold is formed at a concentration of 4.5% with an anisotropy level of 2-4.

It was shown that the maximum thermal emf value ($30 \mu\text{V}/\text{deg}$) for the " Si_3N_4 - (MoSi_2 -12% Fe)" composite was obtained at 10-12% moistening, 23-25% weight loss and 8-18% of the complex additive concentration. For the " Si_3N_4 - (MoSi_2 -7.5% Fe) " composite, the generally similar results were obtained, however the maximum thermal emf value was slightly lower ($23 \mu\text{V} / \text{deg}$).

The addition of 4% boron nitride to the composite " Si_3N_4 - (MoSi_2 -12% Fe)" in such a way that its concentration in the conductive cluster was 0.25-1.0 vol. % depending on the concentration of the conductive additive led to 2-2,5 times thermal emf value increase, and this growth did not depend on the intensity of the semi-finished product moisture, but strongly depended on the temperature of isothermal aging (mass loss). It has been shown that according to quantitative metallographic analysis the level of anisotropy of electrical resistance does not coincide with the microstructure anisotropy. This fact may indicate that the anisotropy of resistivity is determined not only by the morphology of the additive particles microstructure, but also by the morphology of the nanostructured states, which are real, but not visible on metallographic images.

It has been shown that the key factor for the coefficient of thermoelectromotive force of considered composites' increase is constituted by the *in situ* H_2O -involving reactions flowing at certain temperatures of hot pressing (formation of Si_2ON_2), or in case of adding minor (0.25-1%) additives of boron nitride into the leading cluster.

It has been found that the products of chemical interaction between the conductive phase, the dielectric matrix and the pressing area, such as SiC and FeSi_2 , shifted the reaction threshold into the area of small concentrations of the

introduced conductive phase by 5 - 10% and increased the resistive cluster resistance in 10^2 to 10^5 times.

Key words: *thermoelectric properties, electrophysical properties of Si_3N_4 -(HfC + SiC, FeSi₂), Si_3N_4 -(ZrC + SiC, FeSi₂), ceramic thermocouples, percolation.*

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Цыгода В. В. Влияние фрактальной размерности перколяционных кластеров на проводимость активных слоев керамических термопар / В.В.Цыгода, В.Я.Петровский // Керамика: наука и жизнь. – 2013. – №2 (20). – С. 33 – 42. *Особистий внесок здобувача полягає в розробці методики вивчення впливу фрактальної розмірності на провідність та організації і проведенні експерименту по її перевірці, а також узагальнені результатів моделювання.*

2. Цыгода В. В. Формование керамических лент активных слоев и оболочки слоистых термопар методом прокатки / В.В.Цыгода, В.Я.Петровский // Керамика: наука и жизнь. – 2013. – №2 (20). – С. 12 – 20. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні технологічного експерименту по оптимізації процесу вологої прокатки керамічних порошків з використанням біндеру та по виготовленню заготовок матеріалів термоелектронів та захисної оболонки.*

3. Цыгода В. В. Застосування термоелектричних перетворювачів на основі тугоплавких безкисневих сполук для вимірювання температури агресивних середовищ / В.В.Цыгода, Ю.В.Кристич, В.Я.Петровський // Керамика: наука и жизнь. – 2015. – №1 (26). – С. 4–20. *Особистий внесок здобувача полягає в виготовленні термоелектричних перетворювачів та отримання їх функціональних параметрів і їх повторюваності в реальних умовах експлуатації.*

4. Цыгода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких

безкисневих сполук, частина 1 / В.В.Цигода, К.В.Кириленко, В.Я.Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 5/1 (31). – С. 51 – 62. *Особистий внесок здобувача полягає в комп'ютерній обробці результатів оптичної металографії і класифікація мікроструктурних утворень.*

5. Цигода В. В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук, частина 2 / В.В.Цигода, К.В.Кириленко, В.Я.Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 6/1 (32). – С. 9 – 16. *Особистий внесок здобувача: розробка методики вимірювання локальних термоЕРС керамічних термододатків, проведення експериментальних досліджень і аналіз результатів.*

6. Tsygoda V. The influence of organic binders and their decomposition products on the microstructure and thermoelectric properties of conductive materials based on Si_3N_4 with transitional metal carbides additives / Tsygoda V., Kyrylenko E., Petrovsky V. // Technology audit and production reserves – 2020. – № 1/1(51). – Р. 11 – 18. *Особистий внесок дисертанта: дослідження формування функціональної зони багатокомпонентних керамічних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук.*

Наукові праці які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Tsygoda V. Thermo-electromotive force of multicomponent composites based on the refractory oxygen-free compounds/ V. Tsygoda, V. Petrovskiy// Book of abstracts “11-th conference for young scientists in ceramics”, October 21-24, 2015, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia, p. 91. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків термоелектричних матеріалів та дослідження їх електрофізичних характеристик, оптимізація параметрів технологічного процесу.*

2. Tsygoda V.V. Sensors of the temperature based on the high-temperature low-energy-gap polycrystalline semiconductors/ V. V. Tsygoda, V. Ya. Petrovskiy// Збірник наукових праць 16 міжнародної конференції молодих

учених з прикладної фізики, 15-18 червня 2016 р., м. Київ, Україна, с. 113. (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: виготовлення суцільно керамічних термопар та випробування повторюваності їх властивостей в порівнянні з традиційними металевими термопарами при вимірюванні температури до 1100 °C в технологічному обладнанні.*

3. Цигода В. Матеріали для виготовлення термоелектричних перетворювачів, які здатні вимірювати температуру в агресивних середовищах/В. Цигода, В. Петровський// Матеріали 8-ої Українсько - Польської науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології», 27-30 серпня 2016 р., Львів-Чинадієво, Україна, с. 164 . (Усна доповідь). *Особистий внесок здобувача: виготовлення експериментальних зразків та їх випробування для вимірювання температури агресивного середовища.*

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	6
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1.....	30
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	30
1.1. Огляд сучасних уявлень щодо ефективності термоелектричного перетворення енергії в високотемпературних пристроях.....	31
1.2. Огляд перспективних високотемпературних термоелектричних матеріалів	35
1.2.2. Вуглецевоподібні матеріали як перспективні матеріали термоелектродів	43
1.2.3. Вплив морфології мікроструктури та розмірних факторів матеріалів термоелектричного призначення на рівень їх властивостей	45
1.2.4. Дисперсні (перколяційні) матеріали для термоелектричних застосувань	46
1.3. Огляд сучасних уявлень про процеси формування мікроструктури високотемпературних термоелектричних матеріалів з діелектричною матрицею і реакційно здатними провідниковими добавками на основі тугоплавких сполук.....	58
1.3.1. Загальна характеристика реакційної здатності середовища пресування	60
1.3.2. Вибір вихідних матеріалів для провідникових композитів.....	62
Висновки по розділу 1	69
РОЗДІЛ 2	71
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	71
2.1. Вихідні матеріали та методи отримання зразків	71
2.2. Гомогенізація і подрібнення шихти	71
2.3. Розробка методу формування складових функціонального елемента для організації його об'ємної макроструктури	72
2.5. Апаратурне забезпечення та методи визначення характеристик порошків та спечених матеріалів	80

2.5.1. Підготовка зразків до дослідження	80
2.5.2. Дослідження властивостей зразків	81
2.6. Математичне моделювання електрофізичних властивостей і обробка результатів вимірювань	87
2.6.1. Методики моделювання концентраційних залежностей опору	87
2.6.2. Методики моделювання концентраційних залежностей опору при наявності наноструктурних станів та зовнішнього магнітного поля	88
2.6.3. Експериментальне встановлення фізичної природи перколяційного індексу	90
Висновки по розділу 2	91
РОЗДІЛ 3	93
СКЛАД І МОРФОЛОГІЯ МІКРОСТРУКТУРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ЯК ФУНКЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ.....	
3.1. Дисперсність, фазовий склад і морфологія мікроструктури вихідних шихтових компонент матеріалів термоелектричних електродів	94
3.1.1. Дисперсність і морфологія мікроструктури вихідних порошків	94
3.1.2. Мікроструктура і фазовий склад провідникових композитів з добавками карбіду цирконію	101
3.1.3. Мікроструктура і фазовий склад провідникових композитів з добавками карбіду гафнію	104
3.1.4. Кількісний металографічний аналіз провідникових матеріалів термоелектродів	106
Висновки по розділу 3	109
РОЗДІЛ 4	110
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕРМОЕЛЕКТРОДІВ У ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ З ЇХ МІКРОСТРУКТУРОЮ .	
4.1. Електричні та термоелектричні властивості дисперсних матеріалів за наявності та відсутності <i>in situ</i> фазоутворення у зовнішньому магнітному полі.....	111
4.1.1. Електричні властивості в кореляції з втратами маси при ГП композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe-MoSi}_2$	111

4.1.2. Електричні властивості дисперсних матеріалів в залежності від типу біндеру і розміру частинок добавки. Матеріали системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	124
4.2. Термоелектричні властивості композитів, що відрізняються МС та розміром частинок провідника	138
4.2.1. Термоелектричні властивості дисперсного матеріалу діаманетик (MoSi_2)-ковалентний ізолятор (Si_3N_4)	138
4.2.2. Термоелектричні властивості дисперсного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	147
Висновки по розділу 4	151
РОЗДІЛ 5	156
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ДИСПЕРСНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ГЕНЕРАТОРИ ЕРС ТА СТРУМУ З ОБ'ЄМНОЮ МАКРОСТРУКТУРОЮ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ В РЕАЛЬНИХ УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ	156
5.1. Високотемпературні термоелектричні генератори ЕРС з об'ємною мікроструктурою	156
5.1.1. Вплив матеріалів термоелектродів на величину TE_{ERC} та її температурну залежність	158
5.1.2. Робота термоелектричних генераторів ЕРС та струму в реальних умовах експлуатації. Повторюваність функціональних параметрів термоелектричного генератора ЕРС при циклах нагрівання-охолодження у різних середовищах	163
5.1.3. Дослідження теплопровідності багатокомпонентних керамічних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук методом лазерного спалаху	170
5.1.4. Деградація мікроструктури високотемпературних термоелектричних генераторів ЕРС у реальних умовах експлуатації	173
5.2. Високотемпературні термоелектричні генератори струму з об'ємною мікроструктурою	175
Висновки по розділу 5	179
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	182
Додаток 1. Деталізація процесу прокатки порошку	187
Додаток 2. Встановлення взаємозв'язку між перколяційним коефіцієнтом t і фрактальною розмірністю провідного кластера d	194

Додаток 3. Дослідження фазового складу вибраних вихідних порошків. Встановлення фазового складу та морфології мікроструктури спечених матеріалів термоелектричних електродів. Деталізація процесу піролізу біндеру і його вкладу у зміни складу середовища консолідації.	208
Додаток 4. Акт про використання результатів дисертаційної роботи у ТзОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження»	214
Список використаних джерел	215

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Умовне позначення	Значення	Розмірність
ТЕРС	Термоелектрорушійна сила, термоЕРС	мкВ/°С
ГП	Гаряче пресування	-
ВГЕРС	Високотемпературний генератор електрорушійної сили	-
ВГС	Високотемпературний генератор струму	-
ТГ	Термоелектричний генератор	-
ТКО	Температурний коефіцієнт опору	К ⁻¹
ТД	Термоелектрична добротність	-
ТП	Термоелектричний перетворювач	-
КТР	Коефіцієнт термічного розширення	К ⁻¹
ТГС	Тугоплавкі сполуки	-
ТМС	Термоелектричні сполуки	-
МС	Магнітна сприйнятливність	см ³ *моль ⁻¹
КРП	Контактна різниця потенціалів	В
ККД	Коефіцієнт корисної дії	-
ЕРС	Електрорушійна сила	мкВ
ПП	Поріг перколяції	-
ПС	Пічний синтез	-
КМЦ	Карбоксиметилцелюлоза	-
ПЗ	Програмне забезпечення	-
МП	Магнітне поле	-

ВСТУП

З технічної точки зору важливим є те, що термоелектричне перетворення енергії є прямим процесом, тобто таким, що реалізується в безмашинних пристроях. На основі узагальненої теорії термоелектричного перетворення енергії було показано [1, 2], що існує не менш ніж сто комбінацій середовищ і зовнішніх дій, які приводять до термоелектричного перетворення. Більшість із цих комбінацій є недослідженими, проте їх аналіз показує, що прогрес у термоелектриці пов'язаний із дослідженням та використанням складних середовищ, комплексною дією на них тиску, електричного та магнітного полів. Такі пристрої використовуються, чи можуть використовуватись, у багатьох галузях науки та техніки, наприклад, як для електричної індикації величини температури або кількості теплової енергії, що була поглинута поверхнею, так і для перетворення теплової енергії в електричну потужність. Серед сфер застосування: космічна та військова техніка, електроніка, радіо- та волоконний зв'язок, комп'ютерна техніка, вимірювальна техніка, приладобудування, метрологія, медицина, побутова техніка та інше.

Високі температури являються сприятливим фактором для термоелектричного перетворення теплової енергії в електричну [3]. У даний час широко відомі термоелектричні матеріали для роботи у діапазоні температур від кімнатної до 400 °С. Найбільш широко використовуються тверді розчини на основі Bi_2Te_3 . Ефективність термоелектричних перетворювачів у таких матеріалах досягає 7-8 %. Bi_2Te_3 є базовим матеріалом для використання у ТГ, що використовують відходи тепла промисловості, двигунів транспортних засобів, тепло згоряння органічних палив та інші.

Для перспективи застосування ТГ у високотемпературних установках літальних та космічних апаратів цього не достатньо. Відомо, що ефективність застосування термоелектричного перетворення залежить від

двох факторів: (i) максимально можливого перепаду температур гарячої та холодної поверхонь; (ii) величини ТД матеріалів термоелектродів [3, 4]. Саме в цьому напрямку зосереджено дослідження та інновації в галузі термоелектричних матеріалів [5, 6, 7]. Перспективним способом покращення термоелектричних властивостей на сьогодні є використання просторово-неоднорідних матеріалів із неоднорідностями, розміри яких споріднені з характерними довжинами хвиль електронів та фононів. Наноструктурування вважається ефективним способом зменшення решіткової теплопровідності за рахунок зменшення середньої довжини вільного пробігу фононів, що може привести до збільшення ТД щонайменше у 2 рази [8, 9, 10, 11].

Спостерігались спроби дослідження дрібнодисперсних систем типу «метал-діелектрик» з розмірами частинок кілька мікрометрів. Теоретично було показано, що впровадження діелектрика в простір між частинками провідника може привести до різкого збільшення потужності термоелектричного перетворювача [12]. Зараз активно ведуться пошуки альтернативних термоелектричних матеріалів, наприклад типу «електронний кристал-фононне скло»: матеріал, що має включення та неоднорідності, які суттєво знижують теплопровідність кристалічної ґратки, і практично не впливають на електричні властивості кристалу, а значить, і на фактор потужності [13, 14].

В Україні активно розвиваються дослідження штучно-анізотропних ТП, що виконані з монокристалів з анізотропією ТЕРС [15]. Такий елемент представляє собою вирізаний певним чином брусок із анізотропного матеріалу. ТЕРС, що розвивається залежить від геометрії бруска і може зростати при простому збільшенні відношення розмірів його перетину. Проте його критична робота температура також не перевищує 500 °С.

У низці публікацій було показано, що у провідникових матеріалах на базі безкисневих сполук спостерігається генерація ТЕРС, яка залежить від концентрації добавки у резистивному матеріалі і його мікроструктури, а також геометричних розмірів активної області [16, 17, 18]. Проте ці

дослідження носять фрагментарний характер, не встановлено вплив технологічних факторів на величину ТЕРС та ТД матеріалів на основі безкисневих сполук, надійно не доведена можливість використання композитів типу «ізолятор-металоподібна тугоплавка сполука» у якості термоелектродів, не визначено принципи відбору металоподібної тугоплавкої добавки в резистивний матеріал термоелектродів.

Роботи по створенню високоефективних термоелектричних матеріалів ведуться в ряді провідникових наукових організацій світу, в тому числі в Clemson University, California Institute of Technology (США), Kyoto University, Nagoya University (Японія), Université Montpellier (Франція), University of Stockholm (Швеція). В Україні такі роботи зосереджені в інституті термоелектрики (м. Чернівці), інституті проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України (м. Київ). Однак, у більшості випадків для створення термоелектричних матеріалів використано емпіричний підхід. Практично відсутні дослідження по зменшенню теплопровідності таких матеріалів, методам досягнення екстремальних значень їх добротності, не достатньо вивчено вплив легуючих добавок на підвищення ефективності матеріалів. Більш-менш теорію розроблено для штучно-анізотропних матеріалів [19].

В розв'язання проблем по створенню високоефективних термоелектричних матеріалів внесли значний вклад Анатичук Л. І., Кислий П. С., R. J. Buist, Vining C. B., Dashevsky Z, T. Kajikawa та інші.

Основною проблемою при розробці матеріалів термоелектричних електродів високотемпературних перетворювачів енергії є низька робоча температура термоелектричного композиту, його висока теплопровідність, а також висока електропровідність, що витікає з поняття ТД [3]. Підвищення робочої температури гарячої сторони температурного перетворювача можливе за рахунок вибору матеріалу, який буде стійким до роботи при високих температурах, окислення та до термічних ударів. Зниження теплопровідності може бути досягнуто за рахунок збільшення розсіяння

фононів, наприклад, на границях зерен дрібнодисперсних композиційних систем. Регулювання величини електропровідності та її температурної залежності можливе за рахунок управління дефектністю металоподобних перехідних металів через варіювання технологічних параметрів процесу високотемпературного ущільнення матеріалу за рахунок міжфазної взаємодії складових композиційного матеріалу: матеріалів діелектричної матриці, металоподобної добавки та газового складу середовища ущільнення. Величина коефіцієнту Зеєбека також залежить від усіх перерахованих факторів: матеріалу металоподобної добавки та досягнутого рівня його дефектності, мікроструктури дрібнодисперсної композиційної системи та об'ємної макроструктури перетворювача.

У зв'язку з цим актуальною є розробка нових багатокомпонентних високотемпературних композиційних матеріалів для термоелектричних електродів безмашинних перетворювачів теплової енергії в електричну, та вивчення впливу нових фаз, утворених *in situ* у результаті взаємодії складових композиційного матеріалу з середовищем високотемпературного ущільнення, на мікроструктуру, ТЕРС і електропровідність провідникового термоелектричного кластера.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до наукового напрямку відділу 48 «Фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитів» Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича: «Високотемпературні композиційні матеріали, неоксидна кераміка та кермети». Дослідження, виконані в рамках даної роботи, що відносились до розробки нових керамічних композитів функціонального призначення, проводилась відповідно до відомчих та цільових тем кафедри мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ:

- НДР «Розроблення технології синтезу високоефективних мультифункціональних наноструктурованих матеріалів для мікро- та альтернативної енергетики» (№ 2868, Держ. реєстраційний № 0115U000404, Держ. обліковий №0217U006207, 2016 р.).

- III-15-14 «Розробка шаруватих функціональних керамічних композитів з об'ємною архітектурою провідникових шарів, здатних до генерації термоелектричної напруги, для роботи при високих температурах в агресивному середовищі, та подальший розвиток методів моніторингу еволюції та деградації їх мікроструктури в процесах отримання та високотемпературної експлуатації» (2014-2017 р.р., номер держреєстрації 0114U001522).

- II-4-14 «Керамічні монолітні термопари» (2014-2017 р. р., номер держреєстрації 0114U000550).

Метою роботи є розробка багатокомпонентних теплопровідникових матеріалів на основі карбідів перехідних металів, встановлення впливу технологічних факторів на електрофізичні та термоелектричні властивості, використання розроблених матеріалів як високотемпературних термоелектродів в об'ємних функціональних приладах.

Об'єкт дослідження: процеси структуроутворення під час гарячого пресування у магнітному полі, електрофізичні та термоелектричні явища в багатокомпонентних теплопровідникових системах типу «діелектрик-карбід перехідного металу», фізичні процеси перетворення теплової енергії в електричну у шаруватих термоелементах.

Предмет дослідження: склад, мікроструктура, термоЕРС та електропровідність багатокомпонентних провідникових шаруватих керамічних композитів, отриманих методом високотемпературного ущільнення у магнітному полі діелектричної тугоплавкої сполуки (Si_3N_4), як основи, і металоподібних карбідів перехідних металів (HfC , ZrC , WC , SiC ,

TiB₂, TaC, TaN як компонент негативної гілки та C, B₄C – як компонент позитивної гілки).

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Визначити вплив введених провідникових фаз (HfC, ZrC, WC, B₄C, TaN, TaC, TiB₂, MoSi₂, MoSi₂+Fe, а також включення ізолятора BN у склад провідникового кластера MoSi₂+Fe), газового складу середовища ущільнення (продуктів термічного розкладання біндерів, контрольоване зволоження H₂O перед гарячим пресуванням), температури ізотермічної витримки на фазовий склад провідникових та напівпровідникових фаз, що утворилися *in situ* при високотемпературному ущільненні, а також на формування термоелектричних та електрофізичних характеристик багатокомпонентних шаруватих керамічних провідникових матеріалів для функціонального елемента ВГЕРС або ВГС.

2. Встановити, із урахуванням складу та дисперсності, як введених фаз, так і нових фаз, що утворюються *in situ*, фізичну модель концентраційної залежності ТЕРС, і порівняти її з відомою моделлю концентраційної залежності електропровідності в рамках теорії перколяції, та застосувати цю модель до оптимізації концентрації та дисперсності добавки металоподібного карбіду перехідного металу для випадку застосувань матеріалу, як в якості термоелектроду ВГЕРС (керамічної термопари), так і в якості термоелектроду відновлюваного джерела енергії (ВГС).

3. Розглянути взаємозв'язок інтенсивності генерації термоелектричного сигналу та зміни величини електричного опору термоелектроду (з оптимальним фазовим та дисперсним складом матеріалу) із його геометричними розмірами (відношенням ширини до товщини при фіксованій довжині) та на цій основі розробити об'ємну конструкцію функціонального приладу, як високотемпературного термоелектричного сенсора або джерела відновлювальної енергії.

4. На основі проведених досліджень оптимізувати фазовий та дисперсний склади термоелектродів, їх геометрію та технологічні параметри

отримання; виготовити на цій основі шаруваті керамічні термоелектричні перетворювачі як ВГЕРС (керамічна термопара) або джерело відновлювальної енергії (ВГС) та дослідити їх ефективність, стабільність і надійність у реальних умовах експлуатації.

Методи дослідження. Достовірність отриманих результатів підтверджується великою кількістю проведених технологічних експериментів, застосуванням загальноприйнятих методів дослідження мікроструктури, термоелектричних та електрофізичних властивостей. Для виготовлення провідникових матеріалів використовували традиційні методи керамічної технології. Гранулометричний склад вихідних порошків контролювався методом седиментаційного аналізу. Фазовий склад вихідних порошків та отриманих композитів досліджували методом рентгенофазового аналізу і локального мікрорентгеноспектрального аналізу. Морфологію вихідних порошків та мікроструктуру спечених композитів досліджували методами оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Електричні характеристики на постійному та змінному струмах досліджувались мостовим методом та методом вольтметра-амперметра. Моделювання концентраційних залежностей опору та ТЕРС термоелектричних провідникових матеріалів, та визначення кореляції термоелектричних та електричних властивостей шарів термоелектродів з їх геометричними розмірами проводили в програмному середовищі MathLab та StatGraph.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше реалізовано принцип створення нового функціонального елемента на основі багатокомпонентних композитів безкисневих тугоплавких сполук для високотемпературних термоелектричних генераторів ТЕРС та струму, який полягає у формуванні визначеної мікро- та макроструктури керамічних провідникових термоелектричних матеріалів з діелектричною матрицею і реакційно здатними провідниковими добавками, і утворення нових фаз, що формуються *in situ* при високотемпературному

ущільненні (ГП у магнітному полі соленоїда) у цих матеріалах за участю матриці, введених провідникових фаз та технологічних домішок, у залежності від гранулометричного, і фазового складу шихти, а також ступеню зволоження напівфабриката, використаного біндера, температури ізотермічної витримки при пресуванні, та геометрії термоелектродів для отримання визначених значень коефіцієнту та знаку ТЕРС, питомого опору і ТКО.

2. Розроблено конструкцію та технологію ефективних високотемпературних генераторів ЕРС та струму. Для їх виготовлення використано розроблені термоелектричні композити $ZrC-Si_3N_4/B_4C-Si_3N_4$, які відрізнялися лише концентраціями компонент композитів термоелектричних гілок. У конструкції термоелектричного генератора ТЕРС використано одну термоелектричну точку, тоді як для термоелектричного генератора струму створено каскадну макроструктуру, в якій у горизонтальній площині послідовно з'єднано 100 термоелектричних точок, а у вертикальній паралельно поєднано 50 відповідних конструкцій. Встановлено, що ці елементи можуть працювати ефективно при високих температурах, оскільки розрив контактів або поява тріщин не суттєво зменшує термоелектрорушійну силу. Наявність короткозамкнених кластерів у мікроструктурі лише підвищує їх ефективність, а захисна зовнішня керамічна оболонка є стійкою до дії агресивного середовища.

3. Доведено, що опір композиту у напрямку, перпендикулярному зусиллю пресування, контролюється морфологією мікроструктури кластерів карбиду кремнію, поєднаних із виділенням оксиду кремнію, що утворюються в результаті реакції з газовим середовищем (CO , як продукт горіння графіту та H_2O , як зволоження напівфабрикату), що приводить до пропорційного зменшенню питомого опору композиту. Повне припинення реакції з газовим середовищем із-за виснаження ізоляційної фази у вигляді нітриду кремнію приводить до агломерації провідникових включень і утворення нескінченного

кластеру із агрегованих провідникових частинок ($\text{SiC-ZrCN(HfCN)-FeSi}_2$) із певним порогом перколяції.

4. Вперше виявлено, досліджено, і пояснено роль ізоляційних, напівпровідникових та феромагнітних домішок на формування електричних та термоелектричних властивостей у композитах на основі нітриду кремнію з *in situ* сформованим перколяційним кластером провідникових частинок карбідів цирконію, гафнію, вольфраму, танталу, бору, нітриду танталу та бориду титану, а також вуглецю у вигляді сажі у діапазоні температур 20-1000 °C при різних концентраціях (8-40 об.%) та різних розмірах зерна (3-64 мкм) провідної фази, за присутності у перколяційному кластері SiC.

5. Обґрунтовано необхідні величини втрат маси при ізотермічній витримці у процесі гарячого пресування та необхідність зволоження напівфабрикату або введення не взаємодіючого діелектрика (нітриду бору) до складу перколяційного кластера для підвищення коефіцієнту TERC композитів термоелектричних гілок.

6. Дістало подальший розвиток уявлення про перебіг процесів при ГП $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, зокрема: (1) карбіду кремнію, (2) силіциду заліза FeSi_2 , (3) оксинітриду кремнію Si_2ON_2 , кількість якого визначається ступенню зволоження напівфабриката; концентрація яких зростає до 5 мас.% при збільшенні температури ізотермічної витримки.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети роботи, вибір методологічних підходів, узагальнення результатів виконані безпосередньо дисертантом за участю наукового керівника. У дослідженнях мікроструктури, термоелектричних та електрофізичних характеристик автору належить постановка задач, і безпосередня участь у проведенні експериментальних робіт, систематизація та аналіз результатів. Матеріали дисертаційної роботи не містять, без належного посилання, ідей і розробок, які б належали співавторам, з якими були написані опубліковані наукові роботи.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено новий провідниковий термоелектричний матеріал на основі Si_3N_4 із добавкою провідникових фаз HfC та ZrC , завдяки чому виявилось можливим уперше реалізувати високотемпературні шаруваті керамічні термоелементи з підвищеним, у порівнянні із металами, коефіцієнтом Зеебека до $120 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$, які здатні працювати при температурі гарячої сторони до 1100°C із температурним градієнтом до 850°C на повітрі чи в агресивному середовищі. Розроблені елементи використані для вимірювання температури газового потоку при індукційному спіканні установки гарячого пресування в діапазоні значень $1700\text{-}2400^\circ\text{C}$. Розроблена конструкція термопар дозволяє витримувати термічні удари при перепаді гарячий-холодний кінець до 850°C при температурі гарячого кінця до 2400°C . Результати дисертаційної роботи використані у ТзОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження».

За допомогу у проведенні структурних досліджень автор висловлює вдячність д. т. н. Олійник Г. С., ІПМ НАНУ, кількісного рентгенофазового аналізу – Prof. dr. M. Herrmann (Frounhofer Institut Keramische Technologien, Dresden, Germany), за вимірювання термоелектричних характеристик dr. S. Misak (University of Debrecen, Hungary), Prof. dr. D. Galusek (Institute of inorganic chemistry, Bratislava, Slovak).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 3 міжнародних конференціях: 11 Students' Meeting «Scool of Ceramics» (Novi Sad, Serbia, October 21-24, 2015); 16 міжнародна конференція молодих учених з прикладної фізики, (15-18 червня 2016 р., м. Київ, Україна); 8-а Українсько - Польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології», (27-30 серпня 2016 р., Львів-Чинадієво, Україна).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 6 наукових праць у наукових фахових виданнях України, які входять до наукометричних баз даних, та 3 тези доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел зі 148 найменувань. Робота має обсяг 7,08 авторських аркуша, з них 6,26 – основного тексту, що містить 75 рисунків та 19 таблиць.

РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Ефективні та недорогі системи збору теплової енергії необхідні для вирішення проблеми світової енергетичної кризи [20, 21, 22, 23, 24]. Геотермальне генерування енергії [25], генератор потужності, працюючий на основі ефекту Зеєбека [26], окислювально-відновлювальні термоелементи з холодними та гарячими контактами [27] можуть розглядатися як основні методи перетворення теплової енергії в електричну.

Термоелектричні функціональні пристрої при використанні одних і тих же фізичних засад за рахунок розробки певних технологічних аспектів можуть бути виконані у двох пристроях: генератори ТЕРС (при високому внутрішньому опорі та високому значенні коефіцієнту Зеєбека) – термоелектричні сенсори, та генератори струму (при оптимальній величині внутрішнього опору та помірно високій ТД) – термоелектричні генератори [28, 29].

У цій же галузі існує важлива проблема – контроль температури газового середовища термореактивних двигунів літальних апаратів. Термоелектричний сенсор повинен бути стійким до ерозійного винесення, витримувати температури до 1100-1300°C і термічні перепади температур гаряча-холодна сторона до 850 °C [30]. Сьогодні контроль температури газового середовища літальних апаратів – проблема, що не має ефективного рішення.

Існують інші процеси з агресивним середовищем, що потребують контролю температури [31], а саме:

- підвищення ефективності нафтових і газових свердловин (технології закінчення свердловин);
- забезпечення безпечного робочого стану промислових індукційних плавильних печей;

- контроль температури при хімічних процесах.

Інтенсивний розвиток технологій мікрохвильового спікання, сушіння, плавлення потребує ефективних сенсорів інтенсивності мікрохвильового поля в робочій зоні для оперативного управління процесами фазоутворення, структуроутворення та інше [32, 33]. Сьогодні вкрай мало пропозицій таких сенсорів [34, 35], а оскільки частина таких процесів відбувається при високих температурах або в агресивному середовищі, то це ще поглиблює проблему.

Ефективними можуть виявитись високотемпературні термоелектричні перетворювачі нового покоління на базі тугоплавких безкисневих сполук, про що ще в 1965 році говорили відомі вітчизняні науковці Самсонов Г. В. та Кислий П. С. [18]. Однак, технічно ефективного вирішення тоді не було знайдено. Розвиток функціональних елементів шаруватого типу на основі матриці з нітриду кремнію та резистивного функціонального шару з дрібнозернистого композиту нітрид кремнію-нітрид титану [36, 37] привів до встановлення того факту, що при певних умовах високотемпературного ущільнення формується перколяційний кластер, здатний генерувати термоелектричну напругу, і викликати процеси руху зарядів під впливом локального градієнту температур, здатних утворювати явище позитивного ТКО резистивного шару.

1.1. Огляд сучасних уявлень щодо ефективності термоелектричного перетворення енергії в високотемпературних пристроях

ТП енергії мають високу стабільність робочих параметрів і високу надійність. Можна сказати, що області їх застосування відносяться до умов, в яких застосування перетворювачів інших типів практично неможливо. В індустріальних застосуваннях певні надії пов'язуються з можливостями утилізації теплових втрат в промисловості (металургія, переробка сміття) та на транспорті.

Підвищення температури приводить до збільшення термодинамічного ККД, і, відповідно, підсумкового ККД перетворювача, що, приблизно, дорівнює половині термодинамічного ККД (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1.

**Залежність ККД термоелектричного перетворювача
в залежності від температури джерела за [3]**

Температура джерела тепла T_1	Температура приймача тепла T_2	Термодинамічний ККД, %	Підсумковий ККД перетворювача, %
400	350	15	5
450	300	30	15
800	350	55-65	20-25

Не у всіх пристроях збільшення робочих температур прийнятно (наприклад, двигуни внутрішнього згорання) [4, 38]. Проте інтегрування ТП у гібридний двигун привертає серйозну увагу розробників автомобілів. У високотемпературних енергоустановках, які вже містять джерело високопотенційного тепла, впровадження ТП у теплову схему не буде суттєво змінювати параметри основного робочого процесу.

Фактична кількість роботи розраховується на основі теплового балансу (таблиця 1.2) для фізичної схеми термоелементу (Рис. 1.1) та схеми його розташування на гарячій стінці.

Таблиця 1.2.

**Розрахунок підсумкового ККД термоелектричного
перетворювача на основі розрахунку теплового балансу за [3, 39]**

$E = S(T_1 - T_2)$	(1.1)	$Q_r = I^2 r$	(1.4)
$W = I^2 R$	(1.2)	$Q_1 = Q_{\text{ПІ}} + Q_T - \frac{1}{2} Q_r$	(1.5)

		$Q_T = \frac{\kappa F}{l} (T_1 - T_2)$	
$I = \frac{S(T_1 - T_2)}{R + r}$	(1.3)	$Q_2 = Q_1 - W$	(1.6)
$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{S^2 (T_1 - T_2)^2 R}{(R + r)^2} \frac{1}{ST \frac{S(T_1 - T_2)}{R + r} + K(T_1 - T_2) - \frac{S^2 (T_1 - T_2)^2 r}{2(R + r)^2}}$			(1.7)
$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{m}{1 + \frac{1}{ZT}(m+1)^2 - \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{1}{ZT}(m+1) - \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{1}{m+1}}$			(1.8)
$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{2}{ZT} - \frac{1}{4} \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \approx \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{2}{ZT}}$	(1.9)	$m_{\max} = M = \sqrt{\frac{T_2}{T_1} + \frac{1}{2} ZT}$	(1.10)
де E – термоелектрична напруга, S – ТЕРС, r – внутрішній опір термоелемента; R – електричний опір в зовнішньому ланцюзі; Q_T – джоулеве тепло у теплоелементі, Q_1 – теплота, що підводиться до гарячої поверхні; Q_2 – теплота, що відводиться від холодної поверхні; Q_{TP} – теплота Пельтьє; W – потужність в зовнішньому колі; η – підсумковий ККД; $m = r/R$; ZT – безрозмірна ТД; $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ – ТД; κ – теплопровідність; σ – електропровідність; $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$, F – площа поперечного перерізу термоелектричної гілки, l – її довжина.			

Дослідження виразу (1.8) на екстремум показує, що максимальному ККД відповідає відношення [3]:

$$m_{\max} = M = \sqrt{\frac{T_2}{T_1} + \frac{1}{2} ZT} \quad (1.11)$$

Очевидно, що при $ZT \gg 1$, максимум ККД досягається при $m = M \gg 1$, що не відповідає максимальній потужності, і, отже, не вигідно з точки зору питомих показників електрогенератора в цілому. З точки зору електротехніки, для всіх джерел струму, електрична потужність, що віддається зовнішньому навантаженню досягає максимуму при $m=1$, при цьому зовнішнє навантаження використовує 50% всієї потужності, що виробляється.

При значеннях m , що істотно відмінні від одиниці, по-перше, падає електротехнічна ефективність, а по-друге падає потужність. Із відношення (1.12) виходить, що при $ZT \gg 1$ і $m = M \gg 1$ ККД термоелемента прагне до ККД циклу Карно η_T , при $ZT \gg 1$ і $m = 1$ він досягає тільки $1/2\eta_T$. Ця обставина, можливо, в майбутньому буде представляти певну проблему використання ТГ. Для сьогоденних термоелектричних матеріалів граничні значення $ZT \approx 2$, і, отже, відмінність M від одиниці невелика.

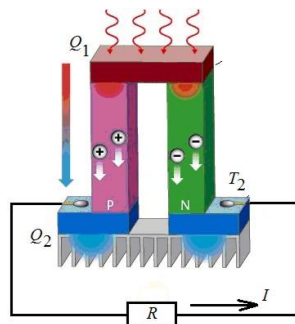


Рис. 1.1. Схема термогенеруючого функціонального елементу [40].

На основі наведених вище співвідношень, можна стверджувати, що ефективність застосування термоелектричного перетворення залежить від двох чинників: по-перше, як для машини теплової, для ТГ, необхідна максимально можлива різниця температури гарячої і холодної поверхонь, підвищити яку можна практично тільки традиційним способом, а саме за рахунок збільшення температури джерела теплоти; по-друге, необхідно збільшувати безрозмірну добротність ZT [41, 42]. Перший чинник

обмежується стійкістю матеріалів термоелектричних генераторів при високих температурах і ефективністю джерела тепла. Головним обмеженням другого чиннику є висока теплопровідність високотемпературних матеріалів, їх висока електропровідність і температурна залежність.

Оптимальної концентрації можна досягнути, розробляючи дрібнозернисті кластерні (перколяційні) багатокомпонентні композити, які будуть мати помірну електропровідність (відносно високий питомий опір) зі слабкою температурною залежністю (позитивним ТКО) і низьке значенням теплопровідності за рахунок інтенсифікації розсіювання фононів на дрібнозернистій структурі [12, 43]. При цьому розсіювання основних носіїв заряду буде відносно слабким. Саме це є одним з найбільш перспективних напрямків, в якому сьогодні сконцентровані дослідження та інновації в області термоелектричних матеріалів.

1.2. Огляд перспективних високотемпературних термоелектричних матеріалів

Можна виділити кілька видів найбільш досліджуваних високотемпературних термоелектричних матеріалів: 1) теллуриди; 2) сплави на основі магнію; 3) силіциди перехідних металів; 4) оксиди; 5) дисперсні та наноструктуровані матеріали; 6) штучно анізотропні матеріали з організованою макроструктурою [44, 45, 46, 47, 48, 49].

Напівпровідникові матеріали на основі телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) [50] широко використовуються в термоелектричних перетворювачах енергії, холодильниках, термостатах завдяки високим значенням термоелектричної ефективності [51, 52, 53].

Одним із кращих термоелектричних матеріалів, використовуваних для термоелектричних генераторів в діапазоні температур від 100 до 500 °C є PbTe [62] та сплави з SnTe і PbSe (потрійні або четверні тверді розчини) [61], а також аналогічні сплави $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$, звані TAGS за першими

літерами назв входять до них елементів, протягом багатьох років були кращими термоелектричними матеріалами для температур близько 400 °C [66]. На рис. 1.2 показано інтенсивність розвитку інноваційних вирішень по матеріалах для термоелектричних перетворювачів. Як видно, у період 1965-2000 роки відбувався певний «застій» в розробці нових термоелектричних матеріалів. В останнє десятиліття інтенсивно розвиваються матеріали з робочою температурою до 700 °C [61, 62, 54, 55, 56, 57, 58].

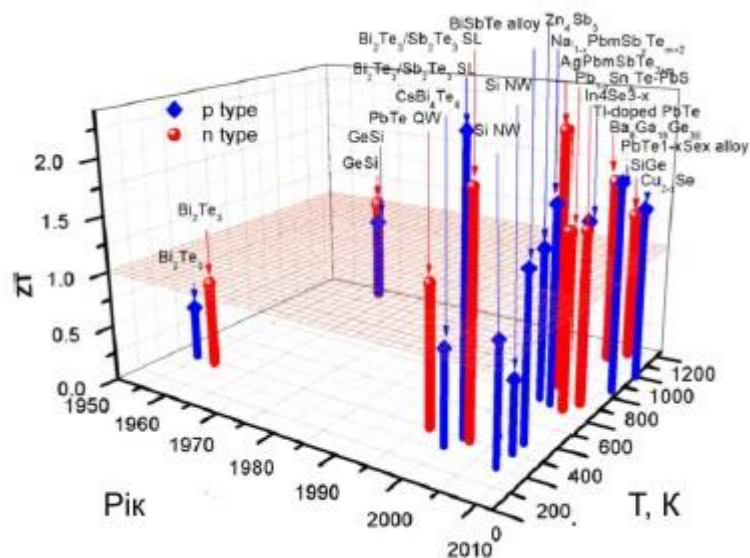
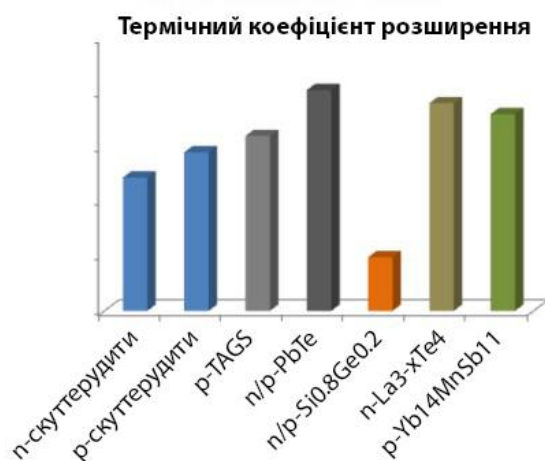


Рис. 1.2. Інтенсивність розвитку інноваційних вирішень по матеріалах для термоелектричних перетворювачів за [59, 60, 61, 62, 63].

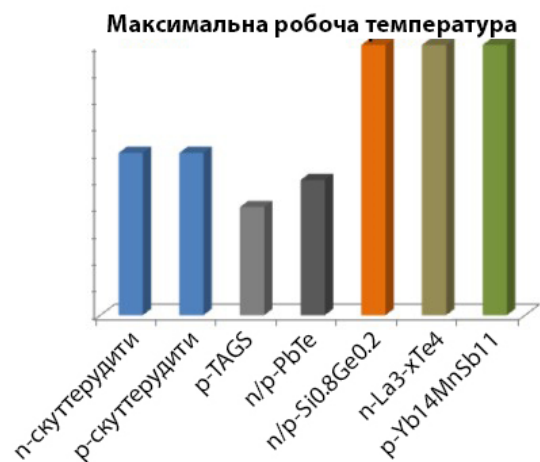
У даний час велика увага наділяється наноструктурованим матеріалам [64, 65, 66], активно ведуться пошуки матеріалів типу «електронний кристал-фононне скло» (electron crystal-phonon glass, ECPG) – матеріал, що містить включення і неоднорідності, істотно знижують теплопровідність решітки, але в той же час практично не впливають на електронні властивості. ECPG має електронні властивості кристала, а фононні – скла. В такому матеріалі ґраткова складова теплопровідності сильно зменшується без істотного падіння фактора потужності [67].

Із матеріалів, придатних для роботи при високих температурах NASA представило для дискусій перспективні матеріали і конструкції (Рис. 1.3) [68]. Серед них виділяють сплави Si-Ge, проте вони мають низький КТР і їх термоелектричні властивості погано суміщаються з властивостями інших матеріалів. Як найкращі високотемпературні матеріали розглядаються Z_{intl} та $La_{3-x}Te_4$ із високою концентрацією вакансій лантану, які ефективно розсіюють фонони; його теплопровідність від 0,5 до 0,9 Вт/(м*°C) в інтервалі температур від 300 до 1100 °C, термоелектрична добротність $ZT = 1.13$ при 1000 °C. Планується приділити достатню увагу розробці термоелектричних матеріалів на основі силіцидів перехідних металів.

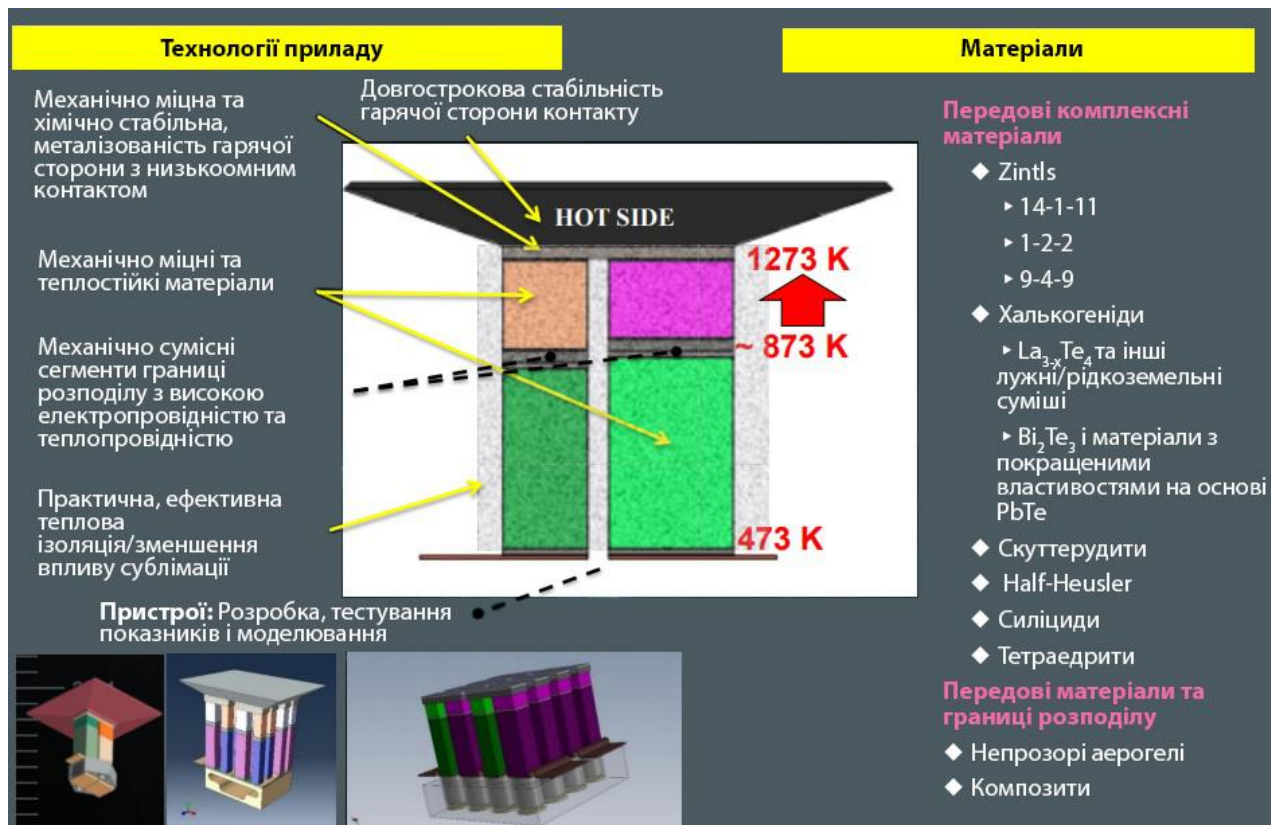
У цьому ряду з'являються публікації [12, 69], в яких надії на отримання високотемпературних термоелектричних матеріалів з високим значенням ТД пов'язуються із розвитком дисперсних (перколяційних) матеріалів, що складаються з частинок напівпровідника або металу, що впроваджуються в діелектричну матрицю і утворюють нескінченний провідниковий кластер. Така мікроструктура може привести до різкого зростання потужності перетворення теплової енергії в електричну.



а)



б)



в)

Рис. 1.3. Термічний коефіцієнт лінійного розширення та максимальна робоча температура перспективних з точки зору NASA термоелектричних матеріалів і конструкцій для високотемпературних застосувань [68].

1.2.1. Силіциди та нестехіометричні карбіди перехідних металів як перспективні матеріали термоелектронів

Силіциди останнім часом досліджуються досить інтенсивно, це викликано в першу чергу тим, що вони відрізняються високим рівнем коефіцієнту $TEPC$ (таблиця 1.3), і можуть працювати до відносно високих температур – 800 °С. Силіциди матеріалів відносяться до ТГС. Крім силіцидів, до ТГС відносяться і інші з'єднання металів (головним чином перехідних) з неметалами (бором, вуглецем, кремнієм, азотом, сіркою, фосфором), а також взаємні з'єднання неметалів та деяких металів. Усі ці з'єднання по характеру хімічного зв'язку між компонентами, по фізико-

хімічним властивостям можна розділити на три основних класи: з'єднання металів з неметалами (карбіди, нітриди, окисли, силіциди, фосфіди, сульфіді), взаємні з'єднання неметалів (карбіди, нітриди, сульфіді і фосфіди бора і кремнію) та інтерметаліди [70].

Металоподібними ТГС називаються з огляду на їх зовнішню та внутрішню схожість з металами, проте за своїми властивостями вони подібні до вузькозонних напівпровідників. Хімічний зв'язок між компонентами цих з'єднань здійснюється окрім s- і р-електронів також електронами більш глибоких недобудованих d- та f-рівнів. Якісним критерієм степені участі у зв'язку і визначення характеру розподілу електронної концентрації в решітці цих з'єднань може слугувати величина $1/Nn$ (де n – кількість електронів на добудовуваному рівні, N – головне квантове число рівня), а також здатність атомів неметалів до віддачі валентних електронів, яку можна характеризувати потенціалами іонізації цих атомів. Таким чином, у залежності від степені незаповненості оболонок металів і величини першого потенціалу іонізації металоїдних компонентів змінюється електронна концентрація між основами атомів у решітці і характер її розподілу, що обумовлює безперервно дискретний характер зміни типу зв'язку від металового до ковалентно-іонного, у зв'язку з чим багато тугоплавких з'єднань являються як типовими металами, так і напівпровідниками (карбід кремнію) або ізоляторами (нітрид кремнію, нітрид алюмінію, нітрид бору).

Таблиця 1. 3.

**Динаміка розвитку термоелектричних матеріалів на основі
силіцидів перехідних металів і інших тугоплавких сполук**

№, п/п	ТГС	Коефіцієнт ТЕРС, мкВ/°С	Рік	Джерело
1	MoSi ₂ , ZrSi, CrSi ₂ , Mo ₃ Si ₂ ZrB ₂ , TiB ₂ , LaB ₆ , TiC, MoC, Cr ₃ C ₂	+25; +7; +90÷120 +5; +7; +8 +4; +8; +9	1958	[71]

	TiN, MoN	+7; +16		
2	Дивись рис. 1.4.		1965	[72, 73]
3	FeSi ₂ крист. (легований Co, No, Pt) FeSi ₂ крист.(легований Mn,Cr,Al) FeSi _{2+x} (тонка плівка) при x=1,94, 2,05; 2,13;2,24	-100 ÷ -270 +280 ÷ +450 -100; -160; -260; -300	2001	[74] [75]
4	(CeSi ₂) _x (MnSi _{1.75}) _{1-x} (x = 0, 0.01, 0.03,0.045, 0.06, 0.08, 0.1)	+240; +200; +180; +150; +100; +140; +80	2008	[76]
5	Ru ₂ Si ₃	від -300 (20°C) до +500 (при 500°C)	2005	[77]
6	Cr _x Si _{1-x} , CrSi ₂ ;MnSi _{2.2}	+80; + 220;+ 70	2013	[78, 79]
7	WSi, W ₅ Si ₃ , TiSi ₂ , Ti ₅ Si ₃	+0.2; - +7.0	2016	[80]

Порівняння величин коефіцієнтів ТЕРС для вибраних ТГС приведені на рис. 1.4 за [72, 73]. Привертає увагу той факт, що нестехіометричні силіциди мають широкий діапазон значень ТЕРС у залежності від ступеня порушення стехіометричності (п. п. 3-4, табл. 1.3). Причому, величина ТЕРС не є лінійною функцією ступеню дефектності (п. 4 табл. 1.3). З іншого боку, як видно з табл. 1.3 та рис. 1.4, відомості про термоелектричні властивості ТГС носять фрагментарний характер, і достовірність деяких даних, щодо величини коефіцієнту ТЕРС, особливо отриманих у 60-ті роки 20 століття, інколи не співпадають у різних дослідників. На рис. 1.4 та в таблиці 1.3 приведені найбільш вірогідні дані.

Як видно, металоподібні ТМС діляться на ті, що мають ТЕРС n-типу (ті, в яких електричний струм на контакті сполука-свинець, іде від холодного краю до гарячого) і р-типу (ті, в яких електричний струм на контакті сполука-

свинець, іде від гарячого краю до холодного). Величина такого коефіцієнту залежить від багатьох факторів і на сьогодні немає ясної теорії, що пояснює таку різницю коефіцієнтів ТЕРС, тому уточнення характеристик нових ТГС на тему їх перспективності використання у високотемпературних термоелектричних матеріалах може відбуватись тільки дослідним шляхом. Проведення таких досліджень надасть новий поштовх поступальному розвитку фізиці, хімії та технології таких матеріалів, які на сьогодні є найбільш високотемпературними сполуками з усіх термоелектричних матеріалів.

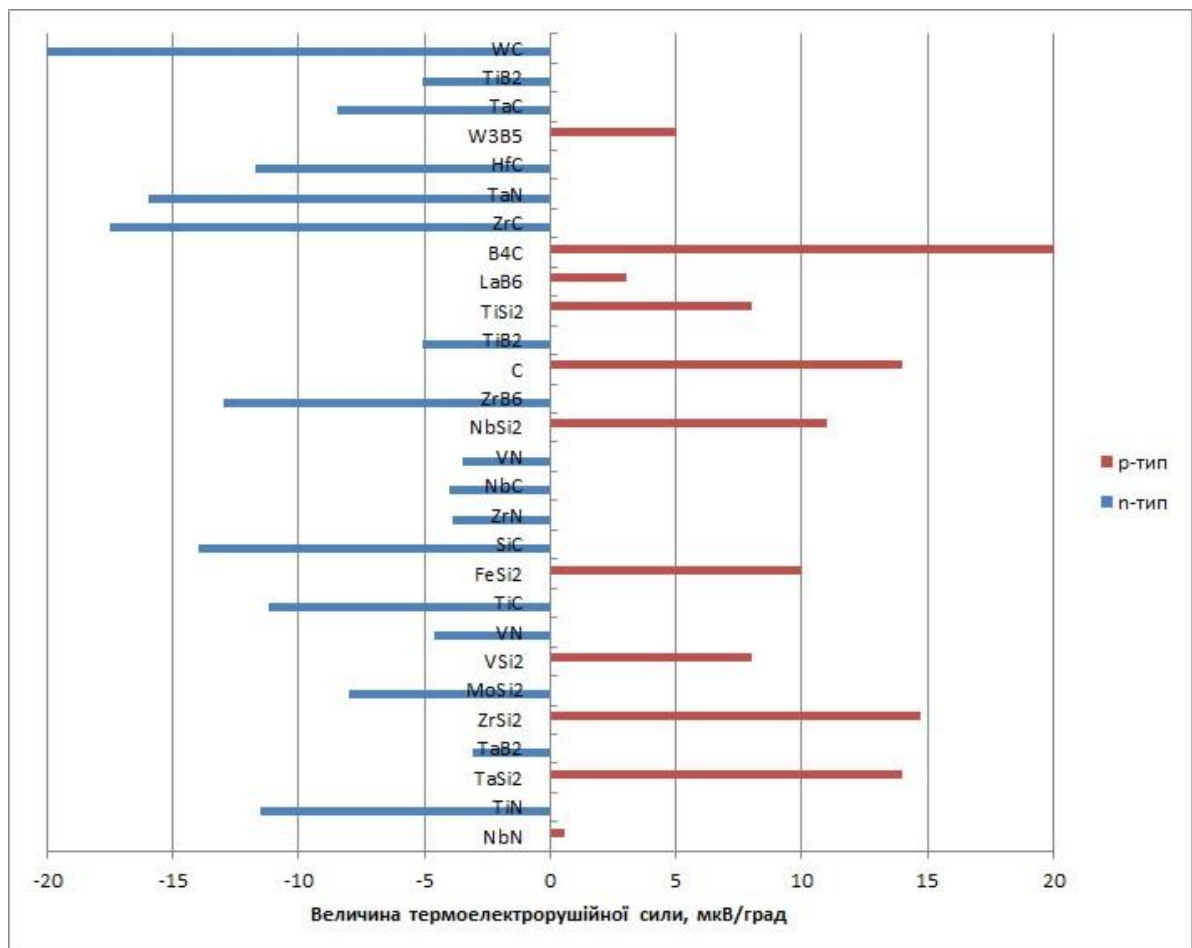


Рис. 1.4. Коефіцієнт Зеебека для вибраних безкисневих ТГС за [18].

Відомо [72, 73], що деякі з ТГС (у першу чергу карбіди гафнію, цирконію, титану) утворюють нестехіометричні сполуки з широкою областю

гомогенності, однак як електричні, так і магнітні, так і термоелектричні властивості таких матеріалів досліджені дуже слабо, або взагалі не досліджені.

КРП обумовлена різницею в питомій густині матеріалів, що хоч якось помітно проводять електричний струм. Атомна (молярна) густина визначає і щільність тіл, що складаються з цих атомів. КРП виникає не тільки між двома металами, а й між двома напівпровідниками, напівпровідником і металом, двома діелектриками і т. д., причому дотичні тіла можуть бути не тільки твердими, але і рідкими і навіть газоподібними при наявності різниці в щільності і різниці в площі контакту. Напрямок струму буде від менш густого до більш густого. Більш густе середовище природно і більш енергійне за рахунок більшої маси на одиницю об'єму, внутрішньої енергії відносного спокою. Даний потенціал вважається за позитивний (плюс), хоча логічніше вважати його негативним, по аналогії з термодинамікою.

При побудові даних табл. 1.3 та рис. 1.4 у координатах відносна густина-величина ТЕРС (Рис. 1.5) видно з рисунка, що певна частина тугоплавких матеріалів вкладається у вищенаведену концепцію (пряма лінія взаємозв'язку відношення питомої густини матеріалів-величина ТЕРС контактної пари).

Проте ряд матеріалів (карбіди цирконію, гафнію, вольфраму, нітрид танталу) відхиляються від встановленого взаємозв'язку, і причина такого відхилення на сьогодні не встановлена. Якщо виходити з того, що нітрид танталу, з утвореними у результаті взаємодії *in situ* силіцидів танталу та карбіду кремнію [36], то саме карбіди гафнію і цирконію, і, можливо, вольфраму, і слід вважати найбільш перспективними матеріалами для створення високотемпературних термоелектродів (негативної гілки). Додатки карбіду кремнію та карбіду і нітриду титану не можуть викликати цікавості в зв'язку з утворенням оксидної плівки по границях зерен.

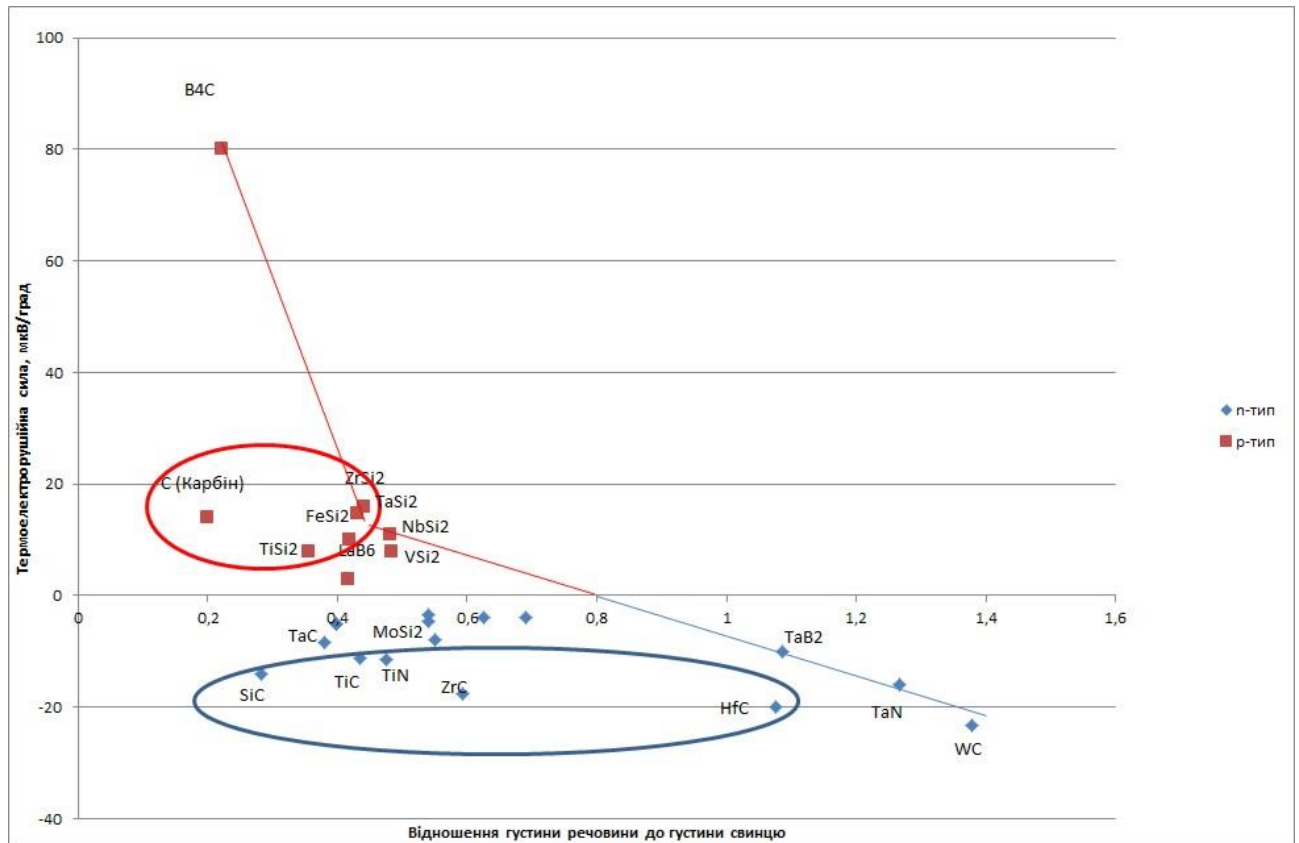


Рис. 1.5. Взаємозв'язок відношення густини контактної пари з величиною ТЕРС (за даними табл. 1.3 та Рис. 1.4).

1.2.2. Вуглецевоподібні матеріали як перспективні матеріали термоелектродів

Як видно з таблиці 1.3 та рис. 1.5, більшість тугоплавких безкисневих сполук мають від'ємний знак ТЕРС. Тому цікавим є використання вуглецевоподібних матеріалів у якості позитивних термоелектродів функціональних елементів – термоелектричних генераторів струму чи напруги. Термоелектричні властивості графітоподібних матеріалів представлені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4.

ТЕРС графітоподібних матеріалів

№ п/п	Характеристика графітоподібного матеріалу	Величина коефіцієнту ТЕРС, мкВ/°С	Посилання
1	Графіт і графітоподібних матеріали шаруватої будови	-3÷+(4÷12)	[81, 82]
2	Вуглецеві нанотрубки (згортки графенового листа)	+30÷+60	[83, 84]
3	Епітаксіальний графен	+350	[85]
4	Композит 10% вуглецевої нанотрубки в керамічній (Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃)матриці	+45	[86]
5	Ідеальна вуглецева нанотрубка Нанотрубка з розсіянням електронів на областях близького порядку Ідеальна нанотрубка після азотування	-10 +25 +50	[87]
6	Нанопористий вуглець	+16	[88]

Дослідження термоелектричних властивостей різних форм вуглецевих матеріалів, показують, що в пористих, легованих або епітаксіальних структурах, вуглецеві матеріали мають позитивне значення коефіцієнта Зеєбека, яке значно зростає для епітаксіальної наноструктури. Із порівняння даних табл. 1.4 видно, що поява пористості в термоелектричному матеріалі також приводить до збільшення коефіцієнту Зеєбека.

Основний механізм розсіяння носіїв, що приводять до низької їх рухливості, зв'язаний із розмірами наноструктурних кластерів. Особливості структури нанокластерів також приводять до пригнічення складової ТЕРС, що викликається фононним пришвидшенням носіїв [88]. Цікавим видається той факт, що ТЕРС композиту вуглецева нанотрубка-кераміка має більшу у

1,5 рази величину коефіцієнту Зеєбека, ніж у вуглецевої нанотрубки. З цього приводу цікаво розглянути сучасні уявлення про перколяційні (дисперсні) структури термоелектричної добавки у керамічній матриці (див. розділ 1.2.4).

1.2.3. Вплив морфології мікроструктури та розмірних факторів матеріалів термоелектричного призначення на рівень їх властивостей

Вплив пористості. Останнім часом проводяться дослідження про вплив мікроструктури термоелектричних матеріалів на величину їх коефіцієнту Зеєбека та ТД [89]. Було встановлено, що зі збільшенням товщини пористого шару в комбінації пористий-безпористий коефіцієнт GaAs коефіцієнт Зеєбека буде зростати, тому що теплопровідність пористого напівпровідника на порядок менше теплопровідності вихідного матеріалу. Причому при незначній зміні електропровідності електрохімічне формування в напівпровіднику низькорозмірного середовища викликає зміну енергетичних характеристик матеріалів, що приводить до багаторазового збільшення коефіцієнту Зеєбека. А саме, добротність пористого GaAs, отриманого електрохімічним травленням, перевищила добротність вихідного GaAs в 80 разів.

Формування пористої мікроструктури приводить також до значної анізотропії коефіцієнта ТЕРС. Так в [90] показано, що при формуванні в бета карбіді кремнію каналної пористої структури (43% пор) спостерігалось анізотропія ТЕРС (відношення поперечного до поздовжнього значення рівне біля 1,7), яка пояснювалась утворенням по границям каналів шару з підвищеною електропровідністю і утворенням штучно анізотропного матеріалу.

Штучно анізотропні термоелектричні матеріали. В однорідному ізотропному матеріалі різниця температур створює потенційне електричне поле. Умовою виникнення ТЕРС в однорідному матеріалі являється

неоднорідність, яка створюється в місці контакту двох різних, але однорідних матеріалів. У матеріалі, який має анізотропію ТЕРС, різниця (градієнт) температур створює поперечне електричне поле. Це поперечне електричне поле може призводити до виникнення електричного струму у зовнішньому колі однорідного провідника [91, 92]. Тому навіть однорідне термоелектрично анізотропне середовище може слугувати генератором ТЕРС.

1.2.4. Дисперсні (перколяційні) матеріали для термоелектричних застосувань

Дисперсні матеріали типу «діелектрик-провідник» широко відомі, і застосовуються в техніці як резистивні матеріали (електричні контакти, активні функціональні зони баластних резисторів та керамічних нагрівальних елементів). Їх особливістю є те, що можна штучно створити опір резистивного матеріалу такої величини, якої у природнього матеріалу немає або не може бути. На сьогодні широко розвинені як теорія, так і технологія таких матеріалів.

Теорія і практика концентраційних залежностей провідникових бінарних систем. Композитні матеріали викликають великий інтерес, тому що простою зміною концентрації складових компонентів і способу організації його мікроструктури (управління розміром і морфологією зерен вихідних матеріалів, морфологією мікроструктури спеченого матеріалу) можна домогтися різних унікальних результатів у широкому діапазоні властивостей [93]. Багато робіт присвячено розвитку методів моделювання електричних, термічних, оптичних та інших властивостей матеріалу, які можуть бути застосовані одночасно [94, 95]. Теорія ефективного середовища досить широко використовується при описанні властивостей неоднорідних середовищ, проте вона не дозволяє передбачити поведінку системи при переході ізолятор-провідник поблизу порогу протікання.

Теорія заснована на ідеї різкої зміни деяких властивостей системи, коли вона досягає так званого порога перколяції [96]. Таким порогом вважається момент, коли носій може переміститися від одного електроду до іншого. Існує три основних категорії перколяції: по вузлах, по зв'язках і безперервна. Перші два варіанти застосовуються до масивів і відбуваються, якщо утворився пов'язаний шлях (кластер) з вузлів або зв'язків. Безперервна перколяція застосовується до систем, для яких модель масивів неадекватна.

Найбільш простою є модель, в якій враховуються перенесення носія тільки по вузлах або тільки по зв'язках. Основні твердження теорії формуються зазвичай для ґраткових завдань. Нехай задана просторова решітка, що складається з вузлів (зв'язків). Причому кожен вузол (зв'язок) відкритий для перенесення з ймовірністю p і закритий з ймовірністю $(1 - p)$. Необмежена кількість відкритих вузлів називається нескінченним кластером. Порогом протікання p_c називається значення p , при якому ймовірність існування нескінченного кластера задовольняється формулами:

$$\begin{aligned} P_{\infty}(p < p_c) &= 0, \\ P_{\infty}(p > p_c) &\neq 0. \end{aligned} \quad (1.12)$$

де p – ймовірність, що вузол (зв'язок) заповнений,
 p_c – ПП.

Тоді загальна форма рівняння перколяції виглядає наступним чином:

$$\sigma_M \propto A(p - p_c)^s, \quad (1.13)$$

де, σ_M – деяка властивість системи,

A – деяка константа, що характеризує систему,

s – ступінь.

При утворенні безперервного кластеру p і p_c можуть бути представлені у вигляді об'ємних частин. У композиті з ізоляційною матрицею і добавками провідникових частинок p буде об'ємна частина провідної добавки, а p_c – критична об'ємна частина, необхідна для формування провідного шляху через матеріал.

З огляду на те, що теорія протікання може бути застосована тільки в області порога протікання, а теорія ефективного середовища – для до- і запорогової областей, McLachlan [97] вивів рівняння, яке об'єднує теорію ефективного середовища і теорію перколяції у єдине співвідношення:

$$(1 - f_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/s}} + f_c \frac{\sigma_c^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{\sigma_c^{1/t} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/t}} = 0 \quad (1.14)$$

де, σ_M – провідність композиту,

σ_i і σ_c – провідність ізоляційної та провідної фаз, відповідно,

f_c – об'ємна частка включень провідної фази,

φ_c – критична об'ємна частка провідної фази (ПП),

s і t – коефіцієнти, що характеризують ізоляційну та провідну фази відповідно.

В оригінальному, виведеному в [97], рівнянні приймалося $s = t$, однак, подальші [98, 99] публікації показали, що s і t не обов'язково рівні. Коли виконується ця рівність, то залежність симетрична щодо φ_c , тобто мікроструктури по обидві сторони від f_c – подібні. Це означає, що ПП досягається із однаковою швидкістю, як з боку ізолятора, так і провідника. Були зроблені спроби знайти фізичний зміст коефіцієнтів s і t . В [97, 98, 99] висловлено припущення, що s і t характеризують форму і розміри частинок фази добавки (проте при припущенні $s = t$) через деполяризаційні коефіцієнти:

$$t = \frac{1}{1 - L_c - L_i} \quad (1.16)$$

де, L_c і L_i – деполяризаційні коефіцієнти, які характеризують провідні та ізоляційні частинки відповідно.

Форма частинок співвідноситься з деполяризаційним коефіцієнтом наступним чином: сферичний деполяризацій коефіцієнт дорівнює $1/3$, для дисків – $<1/3$, для циліндричних – $>1/3$.

Вплив, який чинять на графік концентраційної залежності опору композиту індекси s і t представлено на рис. 1.6.

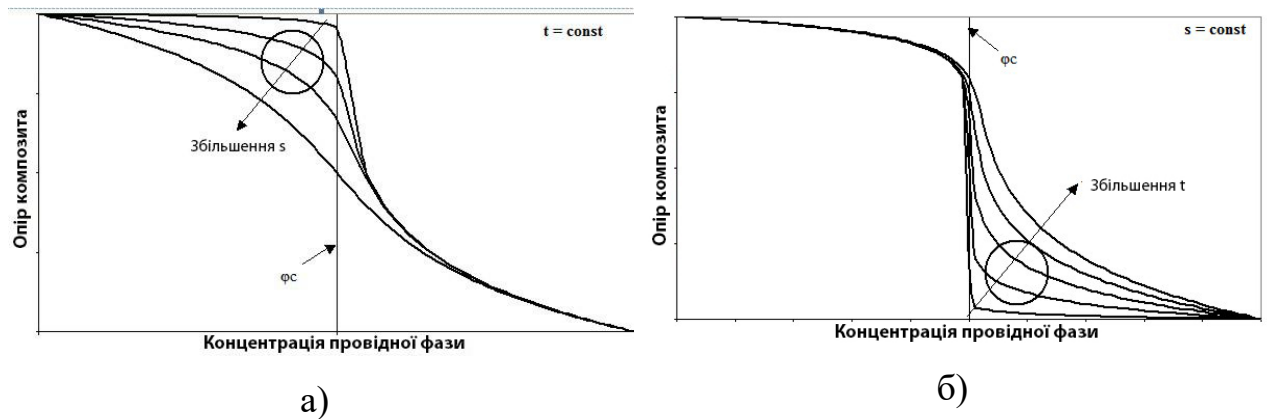


Рис. 1.6. Вигляд залежності питомого опору дисперсного композита від концентрації при зміні s (а) та при зміні t (б). Зона ліворуч ПП – зона «діелектричних сідловин точок», зона праворуч ПП – зона «металічних сідловин точок».

Із цих залежностей видно, що при постійній концентрації провідникових частинок і різних їх формах опір композиту може відрізняти на кілька порядків. У виділених на рис. 1.6, припорогових областях спостерігається аномально високий розкид значень опору і прояв неомічних ефектів (позитивний ТКО і ефект енергозбереження). Пояснення цих ефектів узагальнена теорія ефективного середовища не дає. Також відмічено [36], що ці ефекти проявляються, якщо перколяційні індекси s і t кривих, які порівняно точно описують експериментальні дані, відрізняються від універсальних значень 1,6-1,8 (значення для сферичних, ізометричних частинок). Однак не ясно більше чи менше значення цих індексів, тобто, яка зміна форми частинок і розмірності кластера, призводить до посилення зазначених ефектів. Змінюючи значення s , t і f_c можна отримати безліч різних форм кривої концентраційної залежності опору композиту, і, таким чином, змодельовати практично будь-яку ситуацію. Змінюючи елемент f_c , можливо отримати значення опору композиту у всьому діапазоні концентрації, а не тільки у разі низьких концентрацій як для теорії

ефективного середовища або в межах ПП – для теорії протікання. Однак, як видно з графіків, усі лінії сходяться в одній точці, що не дозволяє зробити точне моделювання розкиду експериментальних даних із метою встановлення приналежності одній структурі провідного кластера.

Тунельні ефекти в дисперсних композитах типу метал-діелектрик.

У роботі [100] автори спостерігали феномен зміни провідності композиту типу «провідник-діелектрик» подібний до того, який відбувається у напівпровідникових варисторах. Було припущено, що надлишковий просторовий заряд накопичується на діелектрику, який оточує частинки провідника, при накладенні зовнішнього електричного поля. Цей заряд і створює електрорушійну силу, яка старається компенсувати зовнішнє електричне поле. Оскільки напруженість електричного поля обернено пропорційна відстані між провідними частинками, то локальна напруженість поля може досягати значень, при яких накопичені носії здатні тунелювати через бар'єр і, таким чином, переносити певний (обмежений) заряд. При збільшенні значення зовнішнього електричного поля, локальне поле також збільшується, що викликає підвищення числа носіїв, що тунелюють, а значить, збільшення електропровідності. Далі провідність досягає насичення, коли швидкості генерації і рекомбінації цих надлишкових носіїв заряду зрівняються. Разом з ростом електропровідності наростає і ТЕРС.

Оскільки такі індуковані провідні шляхи випадковим чином розподілені по всьому об'єму композита, то джоулеве тепло, що генерується, не викликає перегрів зразка в цих локалізованих точках тунелювання.

У статті [101] виявлено поведінку, подібну до фазового переходу геометрично-статистичних властивостей на знімках «струмових острівців», що є поперечним перерізом гілок тривимірного перколяційного кластера. Залежність виходить за рамки відомих співвідношень між поперечним перерізом і реальним тривимірним перколяційним кластером. Такі результати автори пояснюють реалізацією «прихованого» провідного ланцюга.

Загалом даний ефект представлений на рис. 1.7, де лінійна залежність загальної площі «струмових острівців» від напруги спостерігається до 1,5 В (для струму відсічення $I_{co} = 2$ нА), а потім помітна тенденція до насичення. Залежність площі «струмових острівців» від струму відсічення також демонструє лінійний характер для $I_{co} > 2$ нА. Автори [101] припускають, що система складається з лінійних (омічних) і нелінійних (тунельних) елементів, і при збільшенні площі, і розгалуженості провідного кластера нелінійні елементи починають грати все більш важливу роль у сумарному опорі.

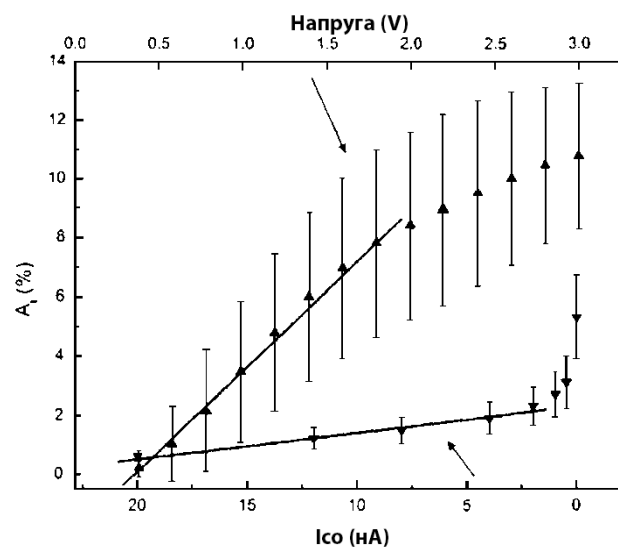


Рис. 1.7. Залежність нормалізованої площі «струмових острівців» від прикладеної напруги (V) і струму відсічення (I_{co}).

Пояснення цьому феномену дано в [102]: тип провідного кластеру для кожного значення струму відсічення різний. Найбільший внесок у високі значення I_{co} дають «низькоомні тунельні резистори», які утворюються головним чином із сусідніх провідникових частинок. У той же час, у разі малих значень I_{co} , спостерігаються додаткові «високоомні тунельні резистори», які утворені або шляхом виключення з провідного ланцюжка найближчих сусідів, або походять від більш віддалених сусідів. На рис. 1.8 представлена схема утворення таких «тунельних резисторів».

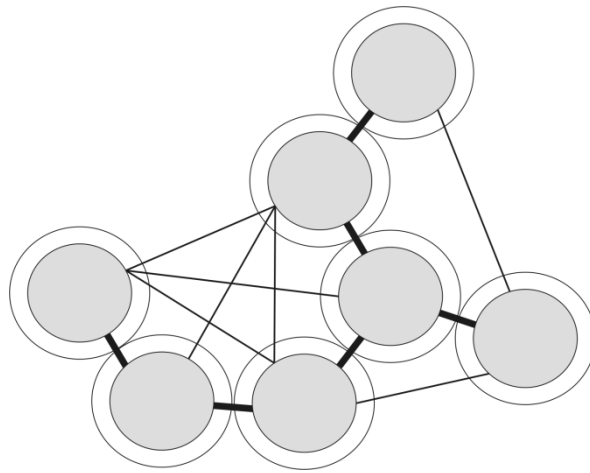


Рис. 1.8. Модель утворення «тунельних резисторів»: сірі кола представляють провідні частинки, велике коло – ефективний радіус тунелювання, жирні лінії – «низькоомні тунельні резистори», тонкі лінії – «високоомні тунельні резистори».

Таким чином, можна запропонувати наступну схему електропровідності композиту (Рис. 1.9), що складається з провідності безпосередніх контактів провідникових частинок і бар'єрної провідності, перенесення носіїв через яку відбувається тунелюванням або стрибками по рівням захоплення. Відповідно до цієї схеми характер провідності композиту визначається меншим компонентом, а ТЕРС – більшим.

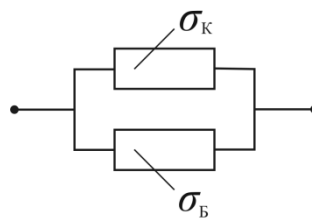


Рис. 1. 9. Еквівалентна схема електропровідності композиту:

σ_K – контактна провідність,

σ_B – бар'єрна провідність.

Оскільки зовнішнім проявом бар'єрних шарів є виникнення КРП, то в якості характеристики кількості та типу з'єднання цих бар'єрів можна використовувати явище ТЕРС.

Теорія і практика концентраційних залежностей термоелектричних бінарних систем. ТЕРС бінарних композитів типу провідник-діелектрик характеризується концентраційною залежністю, яка подібна до електропровідності. Однак в роботі [103] автор показав, що при вивченні ТЕРС слід розглядати два граничних випадки: коли компоненти мають близькі теплопровідності, або коли їх теплопровідності сильно відрізняються. І лише у разі близьких за величиною теплопровідності компонент можна використовувати формули узагальненої теорії ефективного середовища.

При проходженні електричного струму через композит, щільність потоку носіїв нерівномірно розподілена по усьому об'єму зразка, а сконцентрована в межах провідного кластера. Значить, майже все джоулеве тепло виділяється в «гарячих точках» – вузьких горловинах (містках) між кінцевими елементами кластера. Ділянки поверхні, у яких виділяється або поглинається тепло Пельтьє, також відповідальні за перетворення теплової енергії в електричну при проходженні термоструму, такі ділянки автор [103] назвав – «активними точками ТЕРС».

У роботі [104] було досліджено взаємозв'язок електропровідності і коефіцієнта ТЕРС для різних значень концентрації провідної добавки. Було встановлено, що поведінка системи визначається формування окремих точок дотику частинок у кластері провідної фази. Чим ближче концентрація кристалітів до порога протікання, тим менше число таких «активних точок ТЕРС», що викликає різке зниження коефіцієнта ТЕРС. В області за порогом протікання коефіцієнт ТЕРС плавно знижується зі збільшенням вмісту провідної добавки.

Проте такий висновок протирічить як деяким результатам експериментальних даних (наприклад, п. п. 4,7 табл. 1.5) або теоретичних (п. 3 табл. 1.5).

Таблиця 1.5.

**Сучасний рівень досліджень дисперсних
термоелектричних матеріалів типу «діелектрик-провідник»**

№ п/п	Рік	Предмет досліджень	Висновок	Джерело
1	1985	Вирішується задача теоретичного обґрунтування зміни з концентрацією величини ТЕРС в околиці ПП.	<p>Пропонується модель, згідно якої концентраційна залежність ТЕРС може проявлятися тільки за порогом протікання, цю залежність можна описати формулою, що подібна для формули концентраційної залежності електропровідності, за тим виключенням, що перколяційному індексу присвоюється стале значення.</p> $p \rightarrow p_c + 0, \alpha^{\text{еф}}(p) \sim (p - p_c)^{-k},$ $k = 2,0 \pm 0,1$ <p>Зроблено висновки, що ефективне значення ТЕРС на ПП буде зростати, якщо буде зростати відношення теплопровідностей компонент, і буде зменшуватись при зростанні відношення електропровідностей компонент.</p>	[103]
2	2004	Експериментальне дослідження SiC-30ваг.% B ₄ C композиту,	Отримано коефіцієнт Зеєбека близько 700 мкВ/°С при 900 °С. Пояснюється утворенням тонкої структури дефектів та дефектами	[105]

		отриманий ГП, при 2000°C без добавок і при 1800°C з добавкою Al_2O_3	упаковки.	
3	2007	Критичний огляд публікацій щодо концентраційної поведінки термо-електричних двофазних неупорядкованих середовищ поблизу ПП за період 1957-2007 років.	Показано, що в концентраційній залежності ТЕРС можуть існувати два ПП з екстремумом величини ТЕРС біля кожного порога. Концентраційна поведінка ТЕРС може відрізнитись у залежності від співвідношення величин теплопровідностей і електропровідностей (Рис. 1.20).	[106]
4	2007	Експериментальне дослідження композитів із наночастинок Co, CoFeZr, CoFeB та CoTaNb в матрицях Al_2O_3 , SiO_2 , CaF, LiNbO ₃ .	ТЕРС композитів до ПП менше ТЕРС композитів за ПП; за виключенням композитів із багатокомпонентними аморфними гранулами у простій діелектричній матриці, для яких ТЕРС до ПП вище ТЕРС композитів за порогом протікання. Показано, що до ПП ТЕРС визначається тунельною, а за ПП – дифузійною провідністю. Термічна обробка, що не призводить до кристалізації аморфної структури матриці, сприяє підвищенню абсолютних значень ТЕРС, що	[107, 108]

			пов'язується з релаксацією аморфної структури діелектричної матриці в області тунельної провідності, а в області дифузійної провідності – з релаксацією провідникових каналів металевої фази.	
5	2013	Теоретичний розрахунок Z дисперсного матеріалу, що складається з кульок напівпровідника n -типу упакованих в кубічну ґратку, розмір частинок багато менший лінійних розмірів матеріалу, фононна теплопровідність дорівнює нулю.	$Z \gg 1$, якщо розмір частинок напівпровідника або металу біля 1 мкм, простір між частинками заповнений діелектриком з низькою теплопровідністю, робота виходу на поверхні частинок напівпровідника менше $(1 - 1,5) \cdot 10^{19}$ Дж, а різниця робіт виходу діелектрика і напівпровідника менше цієї величини. Із ростом розміру частинок напівпровідника в діапазоні 1 мкм – 1 мм сила струму в зовнішньому колі зростає пропорційно розміру.	[109]
6	2014	Експериментальне дослідження плівок наносиліцидів хрому та марганцю в аморфній	На початковій стадії кристалізації нанокристалічна фаза електрично ізольована в аморфній матриці, при температурній обробці проходить стадії еволюції нанокристалічного стану.	[110]

		матриці.	1) Ізольовані нанокристали в аморфній матриці; 2) Стадія утворення перколяційного кластеру. Фактор термоелектричної потужності в нанокристалічному стані силіцидів хрому і марганцю перевищує фактор потужності в полікристалічних силіцидах того ж складу, що пов'язано зі збільшенням ТЕРС за рахунок сильної залежності амплітуди розсіювання носіїв заряду на межах нанокристалітів від їх енергії.	
7	2015	Експериментальне дослідження композиту $\text{Cu}_x (\text{a-C})_{100-x}$	Показано, що при ПП 54,3 ат.% Си залежність ТЕРС від атомної частки металевої фази має максимум в околиці ПП. У зразків з концентрацією x метавої фази в області від 15 до 54,3 ат. % Си (до ПП) електроперенос відбувається шляхом стрибкової провідності, при концентрації від 54,3 до 85 ат. % Си (за ПП) переважає металічна провідність з величиною ТКО біля 0.	[111]

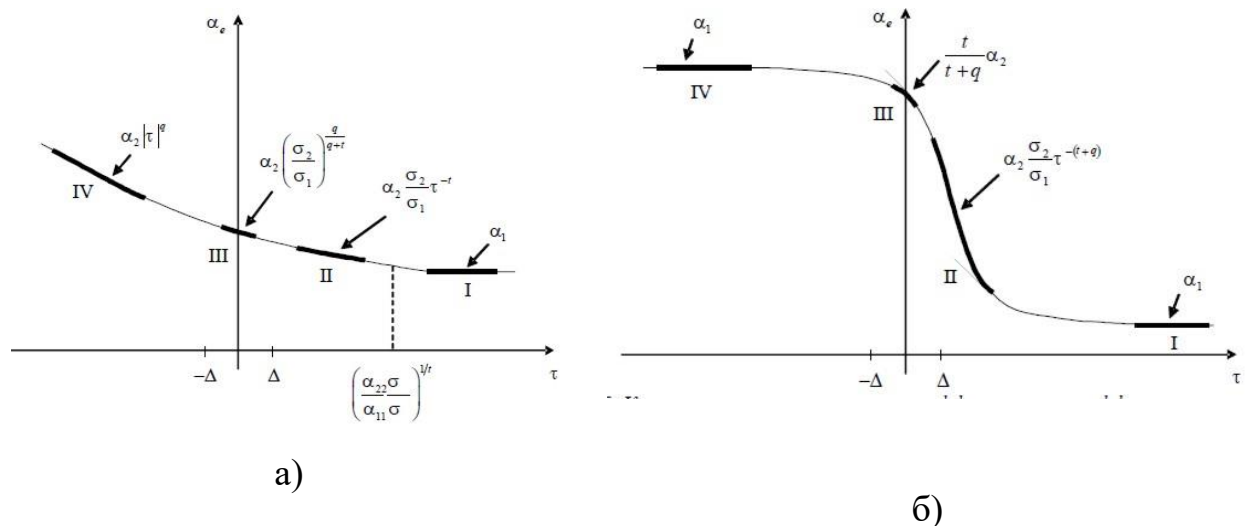


Рис. 1.10. Концентраційна залежність ефективного коефіцієнта ТЕРС у критичній області при близьких значеннях коефіцієнтів теплопровідності фаз (а) та при випадку, коли $\alpha_2 \gg \alpha_1$ і $\alpha_2 \sigma_2 \ll \alpha_1 \sigma_1$, і $\sigma_2/\sigma_1 = \kappa_2/\kappa_1$ (б), за [106].

1.3. Огляд сучасних уявлень про процеси формування мікроструктури високотемпературних термоелектричних матеріалів з діелектричною матрицею і реакційно здатними провідниковими добавками на основі тугоплавких сполук

Композиційні керамічні матеріали, одержувані з порошків методами технології дисперсних систем, відносяться до гетерофазних (багатофазних) систем. Основні труднощі рішення задачі розрахунку складу шихти для отримання необхідних властивостей таких багатофазних матеріалів обумовлені структурною чутливістю більшості фізичних властивостей композитів, тобто їх суттєвою залежністю не тільки від концентрації фаз, але і їх морфології мікроструктури, ступеня хімічної взаємодії і т. д. У свою чергу, усі ці параметри визначаються інтенсивністю гетерофазних реакцій, що протікають при температурній обробці композиту. Ефективність розрахунку, виконаного на основі будь-якої моделі, буде залежати від того, в якому ступені дана модель розрахунку шихтового складу враховує можливі перетворення матеріалів протягом технологічного циклу. При розробці

технологічних процесів зазвичай прагнуть до того, щоб один вид нерівноважних дефектів мав перевагу над іншими. Це дозволяє контролювати вплив на процеси взаємодії із твердою фазою, максимально ініціюючи їх в потрібному напрямку і добиваючись високої відтворюваності властивостей одержуваних матеріалів [112].

Основні параметри технологічного циклу, що впливають на інтенсивність хімічних і структурних перетворень у керамічному композиті при його консолідації:

- дисперсність вихідних порошків і гомогенність суміші (механічне активування твердофазних реагентів);
- спосіб формування заготовок (хімічна передісторія приготування реагенту);
- швидкість і середовище нагрівання заготовки до температури ізотермічної витримки (хімічне і термічне активування у перехідному процесі з отриманням метастабільних станів і утворенням з'єднань аномального хімічного складу із підвищеним хімічним потенціалом одного з компонент);
- спосіб температурної обробки заготовок для забезпечення ефективної консолідації порошкової суміші (активація із використанням мікродобавок і тиску).

У заготовках зразків при термічній обробці можливі хімічні реакції *in situ* у об'ємі заготовки між компонентами вихідної шихти, а також зміна фазового складу шихти у результаті процесів розкладання матеріалів твердофазних компонентів композиту що приводять до отримання не лише основного, але і побічних продуктів [113, 114, 115]. Це може привести до зміни концентрації і складу дисперсного композита, зростання рівня дефектності кристалічних структур, а отже, і до відхилення реальних значень ТЕРС, електричної чи теплової провідності композиту від розрахункових.

Важливою характеристикою процесу є утворення під дією температури нерівноважних дефектів (наностанів) та їх зберігання у нерівноважному стані до низьких температур – «заморожування». Використання цих перетворень для забезпечення потрібного рівня термоелектричних та електрофізичних властивостей резистивного композиту є однією з проблем, які будуть вирішені у даній роботі. У порівнянні з традиційними процесами спікання, отримання композитних матеріалів *in situ* характеризується простотою, меншими витратами енергії, однорідністю розподілу фаз, відсутністю забруднень на міжфазних границях, і т. д. [116]. Крім того, формування матеріалу *in situ* має такі переваги:

1. Більш широкий вибір джерел сировини: матриця, провідникова домішка, середовище термічної обробки, наявність органічних складових (біндерів).

2. Синтезована фаза може бути розташована безпосередньо у провідниковому кластері, при умові, що вона утворюється з провідної домішки, або може утворювати з кристалітом провідної фази структуру типу «ядро-оболочка».

Недоліком такого способу отримання багатокомпонентних провідникових матеріалів є деякі ускладнення з визначенням точного вмісту провідникових фаз, що утворилися, і його контролю в процесі високотемпературної консолідації матеріалу.

1.3.1. Загальна характеристика реакційної здатності середовища пресування

При нагріванні вуглецевої матриці, у якій проводиться термічна обробка заготовки, взаємодія вуглецю з киснем повітря починається вже при температурах близько 600 °C з утворенням CO₂ і CO. При горінні вуглецю при температурах вище 900 °C утворюється тільки оксид вуглецю, який вільно пронизує пористий зразок. У присутності деяких сполук (зокрема,

заліза і інших, які є каталізаторами відновлення вуглецю з оксиду), може відбуватися відкладання вуглецю в порах, а відкладений у порах вуглець може при певних температурах взаємодіяти з кремнієм або з SiO_2 з утворенням SiC [36].

Введені органічні домішки в композиційний матеріал необхідні для його формування, розкладаються у процесі температурної обробки (ГП) на твердий залишок і газоподібні продукти, які можуть вступати в хімічні реакції з газовим середовищем, а також в гетерофазні реакції з шихтовими компонентами. Склад продуктів розкладання використовуваних органічних зв'язок залежить від співвідношення $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ [117].

При розкладанні целюлозних матеріалів, навіть за відсутності кисню у навколишньому середовищі, основними леткими продуктами є кисневмісні з'єднання CO , CO_2 , H_2O , а також деяка кількість метану і CH_3COOH . Залишок, що утворюється при повному піролізі, є карбонізованою масою. Із підвищенням температури і міри деструкції вихід H_2O і CO_2 зменшується, а вихід смоли збільшується [117].

Гліцерин при нормальному атмосферному тиску кипить і переганяється без розкладання при температурі 290°C , при займанні – згорає полум'ям, що не копить. При термічному розкладанні у вакуумі гліцерин утворює акролеїн, який полімеризується в смоли чорного кольору, близькі за складом до сажі [117].

Основними леткими продуктами розкладання каучуку у вакуумі є ізопрен і дипентен (ізомер і димер молекули каучуку), які легко запалюються на повітрі. При нагріванні каучуку на протязі 30 хв. при температурі 390°C кількість летких продуктів складає 92–98%. Тверді залишки розкладання не вулканізованого каучуку є темно-коричневими склоподібними речовинами. За наявності в середовищі достатньої кількості кисню, можна чекати, що газоподібні продукти розкладання каучуку повністю окислюватимуться у процесі ГП з утворенням CO_2 і H_2O . При браку кисню можливе утворення CO і піроліз аж до утворення вуглецю і H_2 [117].

У середовищі CO, що утворюється при розкладанні каучуку, композит насичується вуглецем тим більше, чим менше SiO₂ в зоні [118]. Збільшення кількості оксиду кремнію внаслідок реакцій гідратації нітриду кремнію, що протікають у присутності продуктів розкладання кисневмісних зв'язок, сприяє утворенню O'-СІАЛОНу [119, 88].

Таким чином, для отримання резистивного композита з утворенням нових фаз *in situ*, як джерела реагентів, разом із провідниковою домішкою і діелектричною матрицею, можуть використовуватись продукти горіння матеріалу пресінструменту і піролізу біндера. Проте, вплив органічних біндерів і продуктів їх розкладу на мікроструктуру і, особливо, термоелектричні властивості нітридокремнієвих провідникових матеріалів з добавками карбідів перехідних металів у літературі висвітлені недостатньо, а тому буде розглянутий в дисертації більш детально.

1.3.2. Вибір вихідних матеріалів для провідникових композитів

Резистивний шар дисперсного термоелементу типу «діелектрик-провідник» складається з матричного діелектричного матеріалу та провідної домішки, яка повинна забезпечувати необхідний рівень питомого опору композиту та мати певну реакційну здатність, щоб могли утворюватися *in situ* нові сполуки, які підвищуватимуть питомий опір резистивного матеріалу до необхідного значення. Крім того, домішка повинна забезпечувати термостійкість нагрівального елементу, яка досягається, якщо температурні коефіцієнти лінійного розширення матеріалів матриці і резистивної добавки достатньо близькі.

Вибір матриці. Керамічний матеріал ізоляційної матриці повинен володіти обов'язковим поєднанням певної сукупності властивостей: мати високий рівень діелектричних властивостей (основна функціональна властивість) у поєднанні з високою корозійною стійкістю і стійкістю до термоциклічних і механічних впливів. Наша класифікація усіх відомих

безкисневих сполук, які випускаються у промисловості показала, що найбільш перспективним з'єднанням, яке може послужити основою для матеріалу матриці є нітрид кремнію, сполука, що давно відома в мікроелектроніці [120], для якої є характерним унікальне поєднання електричних, хімічних, теплофізичних і механічних властивостей [121]. Важливою, із точки зору теми нашої роботи, являється здатність нітриду кремнію до фазових перетворень за участю газової фази (дисоціація при температурах вище 1650 °С, утворення СІАЛОНів (широкого ряду твердих розчинів з широкою областю гомогенності), або нових сполук (оксинітриду кремнію) [122].

Вибір матеріалу провідної добавки термоелектроду. Термоелектричні та провідні властивості керамічному композиту можна надати, додаючи до ізоляційного матеріалу матриці частки матеріалу з високою провідністю. З позицій фізики такий матеріал можна назвати випадково-неоднорідним середовищем (Рис. 1.11).

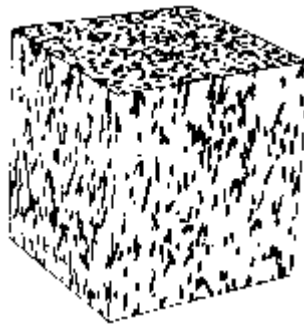


Рис. 1.11. Типовий розподіл фази високої провідності в тілі композита.

Провідні частки утворюють певну структуру взаємозв'язків, яка буде визначатися багатьма факторами: розміром і формою включень, концентрацією включень [123, 124], ступенем сегрегації включень навколо структурних фрагментів матричної фази [125, 126], кількістю нерівноважних

дефектів і ступенем їх температурного «замороження». Частинки фази включення, спочатку ізольовані, утворюють контакти між собою і формують провідний кластер в оточенні безпосередньо прилеглих до них часткам ізоляційною (матричної) фази. У загальному випадку спостерігається [127] два рівні морфології мікроструктури кластерів: (і) наноструктурний рівень, на якому спочатку утворюються ізольовані дефекти в аморфному стані (Рис. 1.12, а, 1), які, при збільшенні їх концентрації дефекти утворюють нанокристалічну фазу (Рис. 1.12, а, б, 2). Далі іде формування кластеру нової кристалічної фази (Рис. 1.12, б, в 3) зі збереженням ізольованих кристалічних включень. У подальшому формується полікристалічна мікроструктура (Рис. 1.12, г, 4);

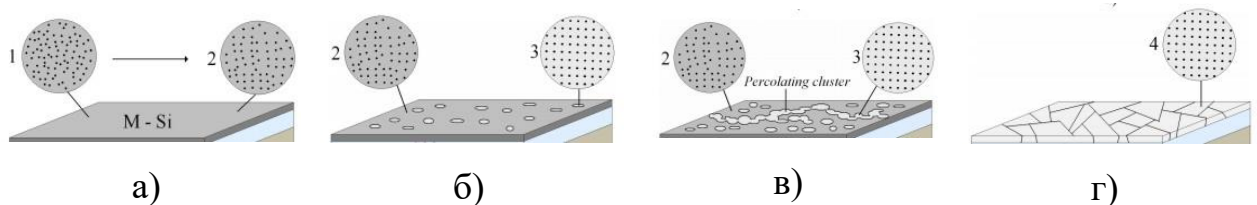


Рис. 1.12. Схема еволюції дефектів в тонко плівкових структурах [128]

(ii) мікроструктурний рівень у об'ємних структурах, який проходить стадії від статистичного упорядкування ізольованих кристалітів, до матричного упорядкування кластерів різного рівня обмеженості [126] .

Для провідникових композитів завжди існує загроза деякого розкладання шихтових складників внаслідок взаємодії як між собою, так і з середовищем температурної обробки (консолідації). Із позицій управління фазовим складом і еволюцією мікроструктури при впливі технологічних факторів, всі можливі випадки можна звести до 4 варіантів взаємодій між компонентами:

- взаємодія відсутня;
- взаємодія йде з проникненням речовини фази включення в речовина матричної фази;

- взаємодія йде з проникненням речовини матричної фази у речовину включення;
- взаємодія йде з розкладанням речовин матричної фази і фази включення і утворенням нового з'єднання.

Із позицій прогнозування властивостей резистивної області найбільш вигідним є перший варіант, тоді як на практиці дуже часто спостерігається останній, що часто зводить результати прогнозування нанівець, але і надає резистивним композитам принципово нових властивостей. Хіміко-технологічні та структурні аспекти взаємодії металоподібних безкисневих сполук із нітридом кремнію і сіалонами вивчені в літературі вельми мало, а стосовно термоелектричних матеріалів – не вивчені зовсім. А особливо, виходячи з того, що консолідація термоелектричних матеріалів відбувається у магнітному полі соленоїда, який нагріває зону реакції за рахунок виникнення вихрових струмів у матеріалі прес-інструменту, вважається за доцільне детальне вивчення як із теоретичного, так і з практичного боку, процесу формування наноструктурного рівня дефектів, із взяттям під увагу того, що всі можливі добавки можна поділити за магнітними властивостями на три групи: (а) такі, що зі збільшенням дефектності залишаються парамагнетиками, (б) такі, що зі збільшенням дефектності міняють свій властивості з діамагнетиків до парамагнетиків; (в) такі що зі збільшенням властивостей змінюються від парамагнетиків до діамагнетиків і з подальшим збільшенням дефектності, знову повертаються в стан парамагнетиків (див. розділ. 1.2.1).

У таблиці (таблиця 1.7) наведено порівняльний аналіз застосовності металоподібних безкисневих сполук для отримання провідникових функціональних зон термоелектричних електродів на базі нітриду кремнію.

Таким чином, виходячи із сукупності фізичних властивостей компонент і експлуатаційних вимог до функціонального матеріалу

застосування у якості включень фази високої провідності можуть бути обрані:

- зі сполук, що мають позитивний знак $TEPC - B_4C$ і сполуки вуглецю;
- зі сполук, що мають негативний коефіцієнт Зеєбека, та що змінюють свої магнітні властивості при збільшенні дефектності від діаманетиків до парамагнетиків: HfC , ZrC ;
- із матеріалів, що мають негативний коефіцієнт Зеєбека, із невідомим рівнем магнітних властивостей, але з низьким коефіцієнтом термічного розширення – WC , TiB_2 , TaN , TaC .

Ці речовини повинні бути досліджені у реальних функціональних елементах із наступним теоретичним обґрунтуванням одержаних результатів, і оптимізацією технологічних параметрів для отримання високотемпературних термоелектричних матеріалів.

Отримання термоелектричного керамічного композиту по «методу зворотного зв'язку» зводиться до наступної процедури:

1. вибір параметрів макроструктури композиту на підставі експлуатаційних вимог до функціонального елемента (виробу);
2. вибір поєднання, способу формування як функціональних профілів, так і способу отримання композиту в цілому на підставі експлуатаційних вимог до виробу і існуючих уявлень про закономірності перебігу фізичних явищ в функціональних зонах композиту (прогнозування на нанорівні, мікрорівні і макрорівні);
3. визначення технологічних параметрів процесу одержання на підставі вибору поєднання матеріалів для функціональних зон, способу формування макроструктури, режимів і складу середовища спікання на підставі попередніх даних про формування морфології мікроструктури обраного поєднання матеріалів (прогнозування технологічних режимів функціональних елементів).

Таблиця 1. 6.

**Відбір по сукупності критеріїв тугоплавких безкисневих сполук
в якості добавки в дисперсний композит «діелектрик-провідник»
для термоелектричних функціональних матеріалів**

Критерій	Матеріали позитивного термоелектроду			Матеріали негативного термоелектроду			Матеріали контактів		
	Цікаві до застосування	Обмежені до застосування	Не можуть застосовуватись	Цікаві до застосування	Обмежені до застосування	Не можуть застосовуватись	Цікаві до застосування	Обмежені до застосування	Не можуть застосовуватись
Коефіцієнт лінійного розширення	B ₄ C	C, LaB ₆		TaN, HfC WC	ZrC, NbC, VC, TiC, SiC, FeSi ₂	TaSi ₂ ,	WC, TiB ₂ ,	TaC, HfN,	TiN, MoSi ₂
Коеф. теплопровідності	C	B ₄ C	Ti ₅ Si ₃	HfC, ZrC FeSi ₂ , WC	ZrC, VC, TiC, HfC,	TaN, FeSi,	WC, TiB ₂ , MoSi ₂	TaC	NbC
Стійк. до окисл.	LaB ₆	B ₄ C	ZrSi ₂	ZrC	TiC, SiC		NbC, TaC, WC		
Електропро-	C	B ₄ C	LaB ₆	HfC, ZrC,	TiC, TiB ₂				TaC, WC

відність				TaN					
Магнітні властивості відомі		B ₄ C, C		TaN, HfC FeSi ₂	ZrC	TiC, SiC	TaC,	NbC, TiN	
Магнітні властивості невідомі		LaB ₆			TiB ₂ WC				

Висновки по розділу 1

На підставі огляду наявної в літературі інформації про характеристики матеріалів, використовуваних для виготовлення високотемпературних термоелектричних матеріалів у цілому, і його окремих зон, відповідно до поставленої в роботі практичної задачі – розробити високотемпературні термоелектричні матеріали на основі тугоплавких безкисневих сполук, сформулювати:

Мета роботи. Розробка багатокомпонентних теплопровідникових матеріалів на основі карбідів перехідних металів, встановлення впливу технологічних факторів на електрофізичні та термоелектричні властивості, використання розроблених матеріалів як високотемпературних термоелектродів в об'ємних функціональних приладах.

Об'єкт дослідження: процеси структуроутворення під час гарячого пресування у магнітному полі, електрофізичні та термоелектричні явища в багатокомпонентних теплопровідникових системах типу «діелектрик-карбід перехідного металу», фізичні процеси перетворення теплової енергії в електричну у шаруватих термоелементах.

Предмет дослідження: склад, мікроструктура, термоЕРС та електропровідність багатокомпонентних провідникових шаруватих керамічних композитів, отриманих методом високотемпературного ущільнення у магнітному полі діелектричної тугоплавкої сполуки (Si_3N_4), як основи, і металоподібних карбідів перехідних металів (HfC , ZrC , WC , SiC , TiB_2 , TaC , TaN як компонент негативної гілки та C , B_4C – як компонент позитивної гілки).

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Визначити вплив введених провідникових фаз (HfC , ZrC , WC , B_4C , TaN , TaC , TiB_2 , MoSi_2 , MoSi_2+Fe , а також включення ізолятора BN у склад провідникового кластера MoSi_2+Fe), газового складу середовища ущільнення (продуктів термічного розкладання біндерів, контрольоване зволоження H_2O

перед гарячим пресуванням), температури ізотермічної витримки на фазовий склад провідникових та напівпровідникових фаз, що утворилися *in situ* при високотемпературному ущільненні, а також на формування термоелектричних та електрофізичних характеристик багатокомпонентних шаруватих керамічних провідникових матеріалів для функціонального елемента ВГЕРС або ВГС.

2. Встановити, із урахуванням складу та дисперсності, як введених фаз, так і нових фаз, що утворюються *in situ*, фізичну модель концентраційної залежності ТЕРС, і порівняти її з відомою моделлю концентраційної залежності електропровідності в рамках теорії перколяції, та застосувати цю модель до оптимізації концентрації та дисперсності добавки металоподібного карбіду перехідного металу для випадку застосувань матеріалу, як в якості термоелектроду ВГЕРС (керамічної термопари), так і в якості термоелектроду відновлюваного джерела енергії (ВГС).

3. Розглянути взаємозв'язок інтенсивності генерації термоелектричного сигналу та зміни величини електричного опору термоелектроду (з оптимальним фазовим та дисперсним складом матеріалу) із його геометричними розмірами (відношенням ширини до товщини при фіксованій довжині) та на цій основі розробити об'ємну конструкцію функціонального приладу, як високотемпературного термоелектричного сенсора або джерела відновлювальної енергії.

4. На основі проведених досліджень оптимізувати фазовий та дисперсний склади термоелектродів, їх геометрію та технологічні параметри отримання; виготовити на цій основі шаруваті керамічні термоелектричні перетворювачі як ВГЕРС (керамічна термопара) або джерело відновлювальної енергії (ВГС) та дослідити їх ефективність, стабільність і надійність у реальних умовах експлуатації.

РОЗДІЛ 2

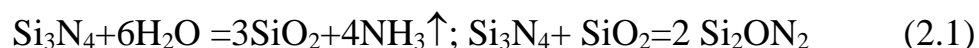
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні матеріали та методи отримання зразків

Для виготовлення провідникових керамічних композитів, дослідження їх властивостей та виготовлення функціональних елементів, ґрунтуючись на результатах аналізу вимог до матеріалів для високотемпературних термоелектродів, і орієнтуючись на існуючу сировинну базу, ми вибрали промислові порошки нітриду кремнію β - Si_3N_4 , отриманого методом ПС Бакинським заводом порошкової металургії та Запорізького абразивного комбінату, карбідів гафнію, вольфраму і цирконію Донецького заводу хімічних реактивів, карбиду бору Запорізького абразивного комбінату.

2.2. Гомогенізація і подрібнення шихти

Гомогенізація і розмелювання шихти здійснювалось у кульовому млині (фарфоровий барабан, кулі Al_2O_3) або у млині планетарного типу в барабанах з поліетиленовим футеруванням в стандартному режимі змішування. У якості середовища змішування використовувались ацетон або етиловий спирт. Введення провідної добавки в шихту здійснювалося в режимі сухого змішування із використанням гачків для уникання додаткового розмелу і забезпечення стабільності дисперсного складу композиту. Введення кисню в діелектричний матеріал, для утворення оксинітридної плівки на поверхні зерен нітриду кремнію, відбувалось за рахунок проведення змішування у воді із наступним сушінням при відносно високій температурі (600-900°C) [129] для забезпечення протікання реакції:



2.3. Розробка методу формування складових функціонального елемента для організації його об'ємної макроструктури

Термоелектричне джерело ЕРС або струму – це функціональний елемент із організованою макроструктурою, у склад якого входять (Рис. 2.1) термоелектроди М1 (1) та М2 (2), що утворюють гарячий спай T_A (6), та холодний спай T_B (3) заповані в стійку до агресивного середовища діелектричну керамічну оболонку (матрицю) 7.

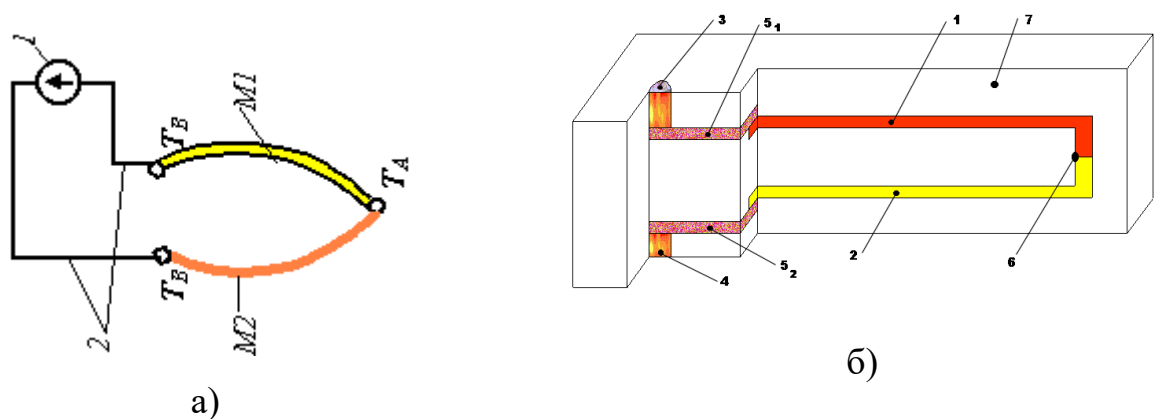


Рис. 2.1. Схема ТГ ЕРС або струму (а) та модель функціонального суцільно-керамічного елемента для роботи при високих температурах або в агресивних середовищах (б).

Організувати таку мікроструктуру можна розробивши технологію отримання функціональних шарів ізоляційної оболонки, дисперсних композитів термоелектродів, дисперсних композитів контактів (Рис. 2.2).



Рис. 2.2. Схематичне зображення функціональних шарів контактів (1), термоелектродів (2) ізоляційної оболонки (3).

Геометрія функціональних профілів такого композиту і схема розташування (з'єднання) функціональних зон усередині тіла композиту завжди визначається його функціональним призначенням. Основні вимоги до організації макроструктури наступні:

1. усі резистивні зони повинні розташовуватися всередині ізоляційного корпусу і ні цілком, ні якою-небудь частиною не повинні стикатися з навколишнім середовищем (крім резистивного композиту контактних майданчиків);

2. резистивний композит активного провідника повинен займати задану частину об'єму елемента, а місце розташування активного провідника визначається вимогами просторової локалізації функціонального параметру;

3. резистивний композит контактних площадок повинен контактувати із резистивним елементом струмопідводу і забезпечувати електричний контакт між резистивним композитом активного шару і ланцюгом зовнішніх з'єднань (виконувати функцію введення-виведення сигналу). Для композитів енергоперетворюючих систем до місця розташування контактних площадок накладається додаткова вимога – вони повинні перебувати в зоні максимально можливої низької температури;

4. резистивний композит струмопідводу повинен розташовуватися між резистивним композитом активного провідника і резистивним композитом контактних площадок. Головна роль цього елемента – без втрат донести сигнал від зовнішнього підключення до вбудованого активного провідника і навпаки.

Сформувати макроструктуру описаного вище гіперкомпозиту можна по технології «Ceramic laminated object manufacturing» методом послідовного монтажу профілів [130]. Істотним недоліком описаної методики (послідовного виливання шарів) є низька товщина функціональної області (60-160 мкм) і необхідність застосування комп'ютера для керування положенням розливаючої голівки над площиною координатного пристрою.

Консолідація матеріалів на основі безкисневих сполук (процеси спікання) проводиться у графітовому індукторі при одночасній дії високої температури (до 2000 °C) та тиску (до 300 кг/см²) – із заготовок, виготовлених із дрібнодисперсної шихти з використанням органічних сполук – біндерів, є гетерогенним хіміко-технологічним процесом, який характеризується протіканням хімічних реакцій. У заготовках зразків при термічній обробці (ГП) можливі хімічні реакції у об'ємі заготовки між компонентами вихідної шихти, а також зміна фазового складу шихти у результаті процесів розкладання матеріалів твердофазних компонентів композиту що приводять до отримання не лише основного, але і побічних продуктів [111, 112, 113]. Це може привести до зміни концентрації і складу дисперсного композита, зростання рівня дефектності кристалічних структур, а отже, і до відхилення реальних значень ТЕРС, електричної чи теплової провідності композиту від розрахункових.

Автором [129] був розроблений оригінальний спосіб організації макроструктури градієнтного композиту, згідно з яким в еластичних товстих керамічних (товщина 0,9-1,8 мм) аркушах із шихти для отримання термостійкого ізоляційного матеріалу методом штампування вирубуються отвори (порожнини), у які потім щільно, без проміжків, вкладаються попередньо вирубані вклади з аналогічних керамічних аркушів провідникових матеріалів. Сформовані таким чином профілі градієнтного композиту накладаються один на одного відповідно до монтажною схеми між'єднань і скріплюються між собою. Така керамічна збірка і являє собою заготовку функціонального градієнтного композиту, яка після ГП перетвориться на цільнокерамічний функціональний елемент.

Підготовка керамічних листів для вирубки отворів для розміщення провідникових профілів і вирубки з інших цих профілів – один із найважливіших етапів технологічного процесу. З огляду на це, ці профілі повинні мати певну технологічну товщину і бути достатньо міцними і еластичними, а тому кількість методів, якими їх можна приготувати доволі обмежена.

Найбільшого поширення у техніці отримали методи литва на підкладку (type casting) і прокатка між обертовими валками [128, 131]. Метод прокатки застосовується у техніці переважно для формування стрічок із пластичних металевих порошків. Суть цього методу полягає в тому, що порошок із бункера, забезпеченого дозуючим пристроєм, зсипається між валками прокатного стану (Рис. 2.3).

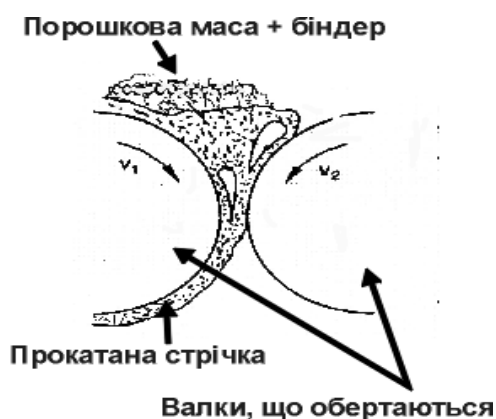


Рис. 2.3. Схематичне зображення процесу прокатки.

Потрапляючи між зустрічно-обертовими валками, порошок спресовується у пористу стрічку, довжина якої визначається кількістю порошку, який подається, а щільність – діаметром валків, швидкістю їхнього обертання і величиною зазору між валками. У цьому процесі порошок ущільнюється під впливом відносно високих тисків – локально тиск у зоні прокату може досягати 100-120 ГПа. Взаємна фіксація металевих частинок при таких тисках відбувається за рахунок механічного зачеплення, дифузійного зварювання деформованих частинок. Детальна інформація про процес представлена у Додатку 1.

Виходячи із розробленого нами методу формування керамічних листів можна підсумувати:

- Застосування стандартного методу прокатки до керамічних порошків призводить до нерівномірного розподілу щільності по поверхні отримуваної стрічки, до утворення зон підвищеної та пониженої щільностей. Це у свою чергу буде призводити до деградації властивостей одержуваної кераміки.
- Застосування методу «вологої» прокатки дозволяє отримувати стрічки з більш рівномірним розподілом щільності, хоча і з меншим її значенням. При цьому на рівнощільність та рівнотовщинність отримуваної стрічки впливає в'язкість пластичної матриці.
- Зменшення зазору між валками призводить до зменшення товщини стрічки, однак щільність стрічки при цьому залишається постійною. На нашу думку, це пов'язано з тим, що коефіцієнт тертя між поверхністю стрічки і валками виявляється меншим, ніж коефіцієнт внутрішнього тертя, що призводить до деформації всього об'єму без утворення площин ковзання.
- Збільшення кількості прокаток призводить до утворення площини ковзання і здвигу однієї частини об'єму відносно іншої з утворенням більш щільних упаковок із керамічних частинок. Оптимальною кількістю прокаток є 6-8, при цьому коефіцієнт варіації як міра відхилення щільності і товщини отримуваної стрічки від середнього значення мінімальні.
- Збільшення числа прокаток при постійній ширині зазору приводить до зміни щільності стрічки.

2.4. Високотемпературна консолідація заготовок (спікання)

При високотемпературній консолідації заготовки, одночасно протікають наступні процеси:

- ущільнення заготовки, усіх її шарів, її перетворення у суцільно керамічний функціональний елемент;
- формування наноструктурного рівня морфології мікроструктури за рахунок створення дефектів кристалітів провідникових матеріалів добавки внаслідок їх взаємодії з матеріалом діелектричної матриці і середовищем спікання і їх об'єднання в наноструктурні кластери у тонкому шарі на поверхні частинок кристалітів;
- формування мікроструктурного рівня морфології мікроструктури за рахунок упаковки дефектних кристалітів провідникових матеріалів під дією здвигових напружень, ш їх спікання між собою, з утворення системи безкінечних кластерів провідникових матеріалів у геометрично обмеженому просторі функціональної зони в діелектричній оболонці (матриці).

Матеріали на основі нітриду кремнію добре консолідується методом ГП, при якому відбувається одночасна дія високої температури та тиску [36]. Ці процеси достатньо добре вивчені при виготовленні нагрівальних елементів. Проте є один аспект, пов'язаний із формуванням наноструктурного рівня морфології мікроструктури. Оскільки гаряче пресування відбувається в індукційній печі (Рис. 2.4, а), то індуктор (соленоїд, Рис.2.4, б) створює у зоні ущільнення постійне МП.

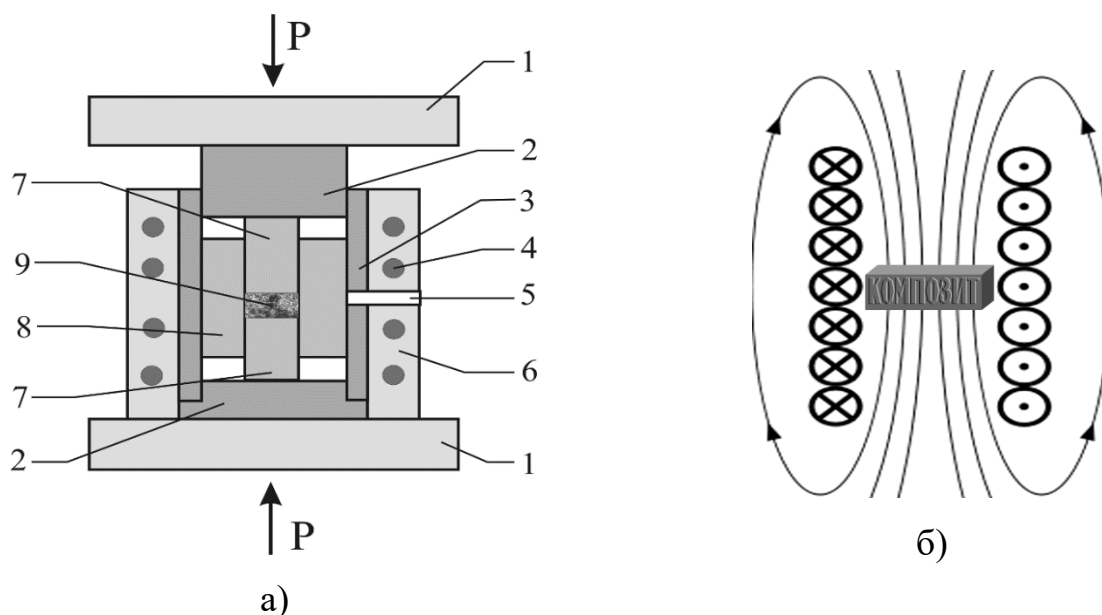


Рис. 2.4. Схема печі ГП (а) та МП соленоїда (б):

1 – плита преса; 2, 3 – графітове футерування печі; 4 – індуктор; 5 – отвір для пірометричного контролю температури; 6 – теплоізоляція; 7 – графітові пуансони; 8 – графітова форма (матриця).

Відомо, що у залежності від магнітних властивостей частинок вони буду орієнтуватися по магнітному полю або відштовхуватися від нього. Діамагнетик відштовхується від будь-яких полюсів постійного магніту і виштовхується із неоднорідного магнітного поля. Парамагнетик буде прагнути орієнтуватися уздовж силових магнітних ліній. Таким чином, при використанні методу ГП, із непрямим нагрівом матриці, МП, що виникає, буде впливати на морфологію мікроструктури наноструктурного рівня і сила цього впливу невідома.

Тому нами були проведені додаткові експерименти по консолідації матеріалів із різним рівнем магнітних властивостей і дослідженні особливостей властивостей матеріалів (табл. 2.1) і комп'ютерне моделювання процесу утворення кластеру діамагнітних та парамагнітних частинок в магнітному полі та без поля.

Крім магнітного поля, на процеси структуроутворення, особливо на наноструктурному рівні, буде суттєво впливати швидкість нагрівання та охолодження зони консолідації. Виходячи із досліджень, виконаних у роботі [132], для утворення оптимальної мікроструктури дефектів швидкість нагріву зони консолідації повинна зберігатись на рівні 15 град/хв., а при закалці (охолодженні) повинна бути не менше 30-60град/хв.

Реєстрація температури у процесі спікання здійснювалася з допомогою оптичного пірометра «Промінь-2» по поверхні тіла матриці з відстані 180 см по світловій плямі діаметром 8 мм з похибкою ± 10 °C. Як контейнери для спікання зразків використовувалися багатогніздові форми, виготовлені зі щільного графіту, робочу поверхню яких покривали тонким захисним шаром нітриду бору для запобігання припикання зразків до матриці. При необхідності розраховувалася температура в зоні консолідації за допомогою методики, прийнятої для даної установки. При дослідження піролізу використовуваних

біндерів у лабораторну піч поміщали відкриту підкладку із досліджуваним зразком і нагрівали його зі швидкістю близько 15 град/хв. Процеси термічного розкладання біндерів контролювалися візуально і фотографувалися.

Спечені зразки піддавалися фінішній механічній обробці, для них визначалися значення експериментальної щільності, відкритої та закритої пористості, втрат маси.

Таблиця 2.1.

Склад зразків, що досліджувались в роботі

Тип зразка	Склад	Біндер	Концентрація провідника, об.%	Розмір зерна провідника, мкм
Дослідження ролі біндера у процесах структуроутворення				
Об'ємний зразок (Рис. 2.2)	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	Без біндера	5-40	3,34
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	КМЦ, каучук	5-40	3, 34
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	КМЦ	5-40	полідисперсний
Дослідження впливу магнітного поля соленоїду на властивості матеріалів з різними магнітними властивостями				
Об'ємний зразок (Рис. 2.2)	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$	КМЦ	5-40	полідисперсний
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$ (<i>in situ</i> FeSi_2)	КМЦ	5-40	полідисперсний
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$	КМЦ	5-40	полідисперсний
Дослідження термоелектричного функціонального елемента (біндер КМЦ)				
Резистивний шар в ізоляції (Рис. 2.2)	Негативна гілка	Позитивна гілка		
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	Дисперсний композит C- Si_3N_4	11-20	3-64

	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$	11-40	полідисперсний
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	С-волокно	11-20	--“--
Резистивний шар в ізоляції (Рис. 2.2)	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	Дисперсний композит С- Si_3N_4	11-20	--“--
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$	17-40	--“--
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-WC}$	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$	13.5-40	--“--
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$	С-волокно	11-20	--“--
	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$	Дисперсний композит С- Si_3N_4	11-20	--“--

2.5. Апаратурне забезпечення та методи визначення характеристик порошків та спечених матеріалів

2.5.1. Підготовка зразків до дослідження

Підготовка зразків до вимірювання характеристик здійснювалася у відповідності з вимогами ГОСТ 6433-71, ГОСТ 22372-77 і технічної документації вимірювальних приладів і установок.

Досліджувані порошки нітриду кремнію перед приготуванням зразків для вимірювань висушували при $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної ваги (3-5 год) і потім витримувалися в ексікаторі 12-24 год.

Зразки композиційних гарячепресованих провідникових матеріалів для вимірювання польових і температурних залежностей електричного опору методом вольтметра-амперметра, як правило, являли собою окремі пластини резистивного композиту розміром 12x12x5 мм або резистивний шар у складі функціонального пристрою (термогенератора напруги або струму),

сформованого за описаною вище технологією. Контакт при вимірюванні електрофізичних характеристик провідникових композитів забезпечувався нанесенням електродів шляхом впалювання срібної пасти. Перед вимірюванням зразки піддавалися кондиціонуванню згідно ГОСТ 6433-71.

2.5.2. Дослідження властивостей зразків

Для досліджень були приготовані шліфи вздовж і уперек напрямку ГП. У різних областях зразка і у різних напрямках щодо напрямку ГП були зроблені фотографії (рис. 2.5). У площині перпендикулярній осі гарячого пресування знімки були зроблені посередині зразка (центр) і на краю (край). У площині паралельній осі ГП фотографувався центр торця (торець).

Кількісні обчислення за фотографіями мікроструктур проводилися з використанням ПЗ «SIAMS-3000», яке забезпечило визначення об'ємної концентрації кожної з досліджуваних фаз, лінійних розмірів кристалітів, агрегатів та дефектів.

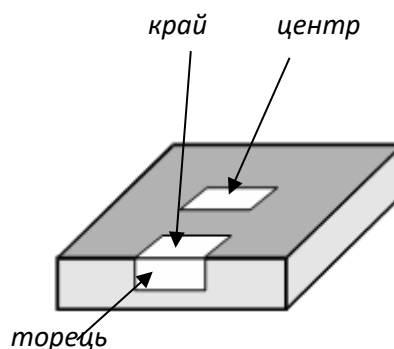


Рис. 2.5. Области зразка, в яких робилися фотографії мікроструктури.

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

Рентгенофазовий аналіз також проводився 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 [133] і даних в поточній періодичній науковій літературі.

Електронно-мікроскопічні дослідження порошків виконувалися на просвітлювальному електронному мікроскопі НИ-200F з використанням прискорюючої напруги 200 кВ. Досліджувані частинки розміщували на плівці з аморфного вуглецю товщиною 70 Å, яка, в свою чергу, поміщалась на мідну сітку. Зернову структуру спечених зразків досліджували методом електронної мікрофрактографії за допомогою вугільних реплік з природних зламів з використанням прискорюваної напруги 150 кВ під мікроскопом НИ-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 $\times 100$ -2500. Кількісні обчислення за фотографіями мікроструктур проводили з використанням ПЗ «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. 2.2. Оцінку рівномірності розподілу фази проводили на основі результатів зйомки об'єкта під час одиничного збільшення у 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 проекцій частинок на 20 напрямків (від 0° до 171° з кроком 9°).

Таблиця 2.2.

Розрахункові формули мікроструктурних параметрів

Параметр	Фізичний зміст параметра	Розрахункова формула
V_v	Об'ємна доля часток, визначувана як відношення загальної площі часток фази S_p до площі вікна вимірювання S_0 .	$V_v = \frac{S_p}{S_0}$
N_v	Питоме число часток, що розраховується як відношення числа часток N_k до площі вікна вимірювання S_0 .	$N_v = \frac{N}{S_p}$
L_1	Середня ефективна хорда часток.	$L_1 = \frac{4 * V_v}{S_v}$
L	Середня ефективна міжчасткова відстань.	$L = \frac{4 * (1 - V_v)}{S_v}$

2.5.3. Вимірювання електрофізичних властивостей

Вимірювання опору провідникових та ізоляційних композитів здійснювали у діапазоні температур 20-1000 °С. Опір зразків вимірювали уподовж і перпендикулярно до напрямку пресування на постійному і змінному струмах методом вольтметра-амперметра за схемами, які наведені на рис. 2.6.

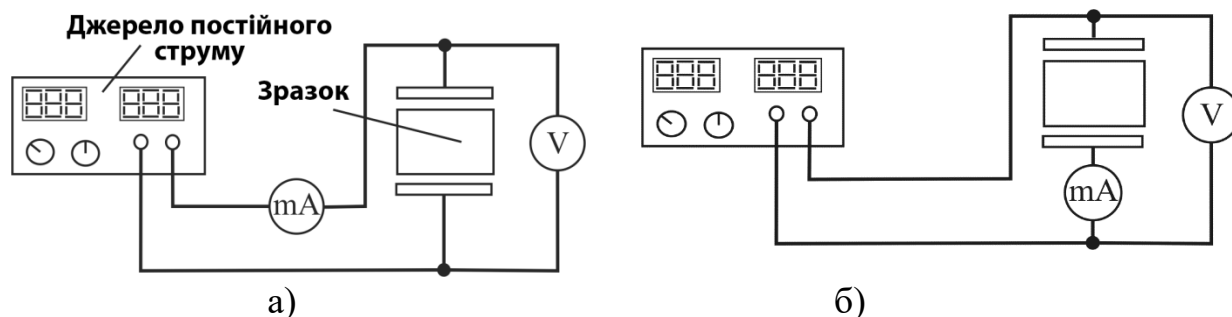


Рис. 2.6. Схеми вимірювання опору зразка: а). схема вимірювання опору < 100 Ом; б). схема вимірювання опору > 100 Ом.

Для генерації постійного струму використовувалося джерело живлення постійного струму Instek GPR-11H30D, вихідна напруга і струм якого плавно регулюються в межах 0-110 В і 0-3 А, встановлені значення відображаються на цифровому індикаторі. Для визначення напруги використовувався цифровий мультиметр APPA-207, для вимірювання струму використовувався цифровий мультиметр FLUKE-189, Похибки вимірювання основних параметрів представлені в таблиці. 2.3.

Однорідне нагрівання зразків при знятті температурних залежностей електрофізичних параметрів здійснювали із швидкістю $0,1 \div 10$ град/хв. Задані значення температури підтримувалися з відносною похибкою не більше $\pm 2,5$ К.

Дослідження температурних залежностей матеріалів провідникових зон градієнтних композитів проводилося із використанням традиційних методів непрямого нагрівання, коли досліджуваний зразок поміщався у піч, температура в якій регулювалася описаним вище способом, а опір вимірювався

за допомогою відповідного приладу. Дані з вимірювальних приладів Raytek-MX4 TD і APPA-207 передавалися у комп'ютер, де оброблялися за допомогою ПЗ, що входить в комплектацію приладів.

Таблиця 2.3.

Похибки вимірювання основних параметрів

Параметр	Похибка вимірювання		Вимірювальний прилад
Напруга	до 40 мВ	$\leq \pm(0,0006 \cdot U + 8d^*)$	APPA-207
	до 400 мВ	$\leq \pm(0,0006 \cdot U + 4d)$	
	до 400 В	$\leq \pm(0,0006 \cdot U + 2d)$	
Струм	до 5 мА	$\leq \pm(0,0025 \cdot I + 0,2 \text{ мА})$	
	до 50 мА	$\leq \pm(0,0015 \cdot I + 0,01 \text{ мА})$	
	до 400 мА	$\leq \pm(0,0015 \cdot I + 0,02 \text{ мА})$	
	до 5 А	$\leq \pm(0,005 \cdot I + 2 \text{ мА})$	
Температура		0,1 °C	FLUKE-189
	-30 ÷ + 900 °C	$\pm 0,0075 \cdot T$ або $\pm 0,75$ °C	Raytek-MX4 TD

* d - розрядність останньої цифри.

Для визначення коефіцієнта ТЕРС використовувалася установка зображена на Рис. 2.7. Вимірювання проводилися як уздовж температурного градієнта, так і поперек, в сталому режимі, коли температура гарячого контакту становила ~ 100 °C- 1000 °C, а холодного - ~ 20 - 200 °C.

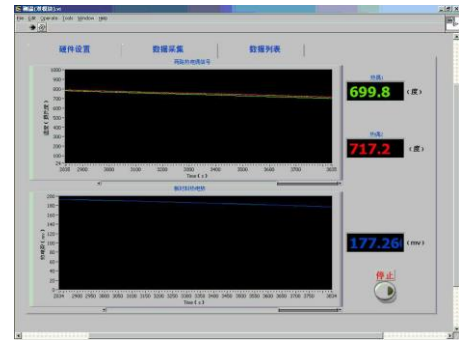
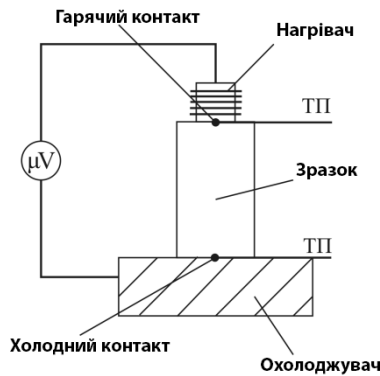
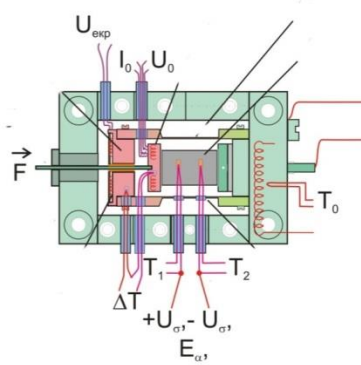


Рис. 2.7. Установка для визначення коефіцієнта ТЕРС та панель реєстрації результатів.

Для нагріву використовувалася ніхромовою спіраль, а для охолодження – масивний мідний радіатор. Для визначення температури контактів використовувалися оптичний пірометр Raytek-MX4 TD або хромель-алюмель термопара. Для вимірювання ТЕРС зразка використовувалися цифровий мультиметр APPA-207, та мультиметр FLUKE-189 (Рис. 2.8).



а)



б)



в)

Рис. 2.8. Обладнання для вимірювань параметрів ТГ (а, б) та кількісного металографічного аналізу (в).

2.6. Математичне моделювання електрофізичних властивостей і обробка результатів вимірювань

2.6.1. Методики моделювання концентраційних залежностей опору

Для побудови модельної кривої, яка описує концентраційну залежність електропровідності, використовувалося рівняння узагальненої теорії ефективного середовища (рівняння 1.15, розділ 1), проте воно було доповнено введенням коефіцієнта M :

$$(1 - f_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/s}} + f_c \frac{(M\sigma_c)^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{(M\sigma_c)^{1/t} + \left(\frac{1}{\varphi_c} - 1\right) \sigma_M^{1/t}} = 0, \quad (2.2)$$

де, M_σ – провідність (термо) композиту,

σ_i і σ_c – провідність термоізоляційної і провідної фаз, відповідно,

f_c – об’ємна частка включень провідної фази,

φ_c – критична об’ємна частка провідної фази (ПП),

s і t – перколяційні індекси, що характеризує ізоляційну і провідну фази відповідно.

Введення цього коефіцієнта обґрунтовується тим, що частинки провідної фази, при формуванні нескінченного кластера, можуть абсолютно довільно утворювати безліч паралельних і послідовних з’єднань опорів. У результаті опір кластера в цілому буде відрізнятися від теоретичного, розрахованого виходячи лише з питомого опору конкретного матеріалу і геометричних розмірів кластера. Облік цього чинника дозволяє більш точно описати експериментальні дані модельною кривою.

Для отримання модельних результатів був написаний алгоритм для математичного редактора MapleSoft Maple 10.0 (додаток 2). Для заданих параметрів σ_i і σ_c , φ_c , s і t обчислювалося значення M_σ у кожній точці f_c , яка змінювалася із кроком 0,01. Методом перебору встановлювалася крива, найбільш наближена до експериментальних даних. Вплив параметра M на криву моделі показано на рис. 2.9.

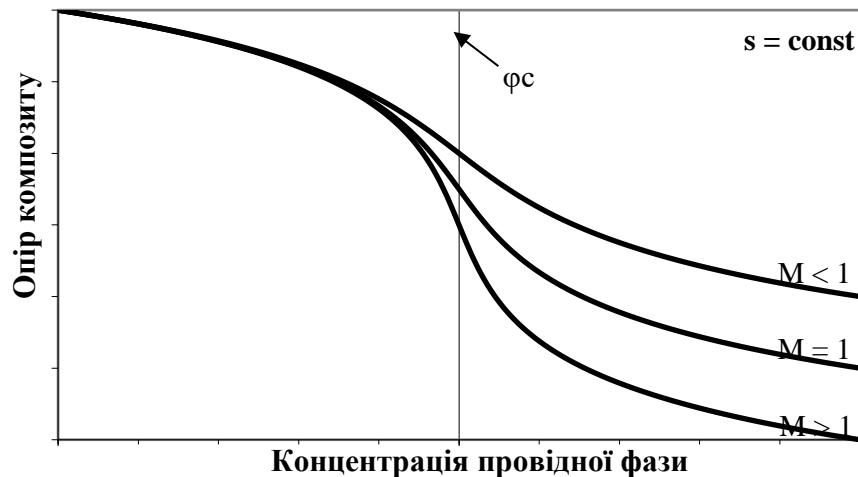


Рис. 2.9. Вид концентраційної кривої для різних значень параметра M .

Моделювання проводилося за наступним принципом: підбиралися значення s , t і φ_c , за допомогою яких можна описати максимальну кількість крайніх експериментальних точок, перебираючи коефіцієнт M . Далі підбиралися інші значення параметрів s , t і φ_c , щоб описати точки, які залишилися.

2.6.2. Методики моделювання концентраційних залежностей опору при наявності наноструктурних станів та зовнішнього магнітного поля

Вище було розглянуто моделювання концентраційної залежності електропровідності (ТЕРС) для системи частинок діелектрик-провідник, мікроструктура яких формувалась без впливу зовнішніх факторів. У цьому розділі розглянемо процес формування морфології мікроструктури наноструктурних станів електронного газу, що може утворюватись при високих

температурах із частинок, що приймають участь у масопереносі через газову фазу при високотемпературних процесах консолідації, а також у масопереносі при фазоутворенні за участю газової фази. У залежності від магнітних властивостей частинок, що беруть участь в процесах, може спостерігатись три випадки: (А) структурні складові не взаємодіють із магнітним полем, (F) структурні складові мають феромагнітні властивості і налаштовуються вздовж ліній поля; (D) структурні частинки мають діамагнітні властивості і відштовхуються від ліній поля. Методику моделювання див. у додатку 2.

На Рис. 2.10 спостерігаються різні значення ПП для частинок, що відрізняються магнітними властивостями. Причому, для феромагнітних частинок, ПП настає при меншій концентрації, ніж у діамагнітних частинок.

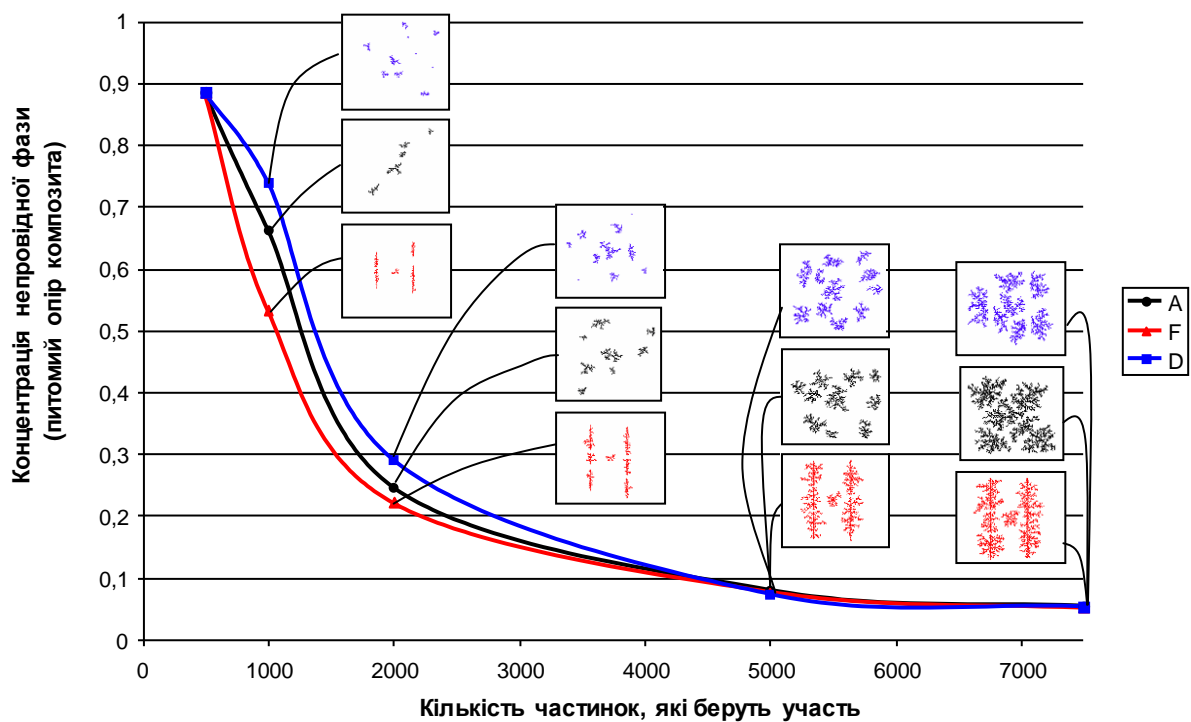


Рис. 2.10. Графік залежність концентрації провідної фази від кількості рухливих частинок для 25 000 переміщень: А – частинки не орієнтуються під дією магнітного поля, F – частинки шикуються по магнітному полю, D – частинки відштовхуються від магнітного поля.

Це пояснюється тим, що у композитів із феромагнітними добавками, МП соленоїда втягує ланцюжок провідникових частинок у напрямку магнітних

лінії, і сумарна концентрація частинок у вікні буде більшою, ніж у разі композитів з частинками діамагнетиком. Отже, при одній і тій же ж кількості введених частинок у провідний композит для феромагнітних частинок він буде мати найбільшу концентрацію частинок, і найменший питомий опір.

Якщо частинки мають діамагнітні властивості, вплив магнітного поля уповільнює процес формування провідного кластеру за рахунок відштовхування частинок від ліній магнітного поля. У цьому випадку концентрація частинок, що залишилися, змінюється набагато сильніше, ніж у разі без впливу магнітного поля. Кластер, що утворився, розташовується між магнітними лініями. При однаковій концентрації частинок кількість фракталів може бути різною. Тому властивості отриманих композитів, для однієї і тієї ж концентрації провідникових включень можуть відрізнятися.

Для таких композитів, що використовують феромагнітні частинки добавки, МП зменшує ПП і перехід у провідний стан відбувається при меншій концентрації, чим у композитів з добавками, які не взаємодіють із магнітним полем синтезованих без магнітного поля. У разі застосування частинок добавки із негативною МС, вони відштовхуються від магнітного поля, утворюючи островкові провідні кластери, не з'єднані між собою. Для таких композитів МП збільшує ПП, і перехід у провідний стан відбувається при більшій концентрації, чим у композитів із добавками з позитивною МС.

2.6.3. Експериментальне встановлення фізичної природи перколяційного індексу

Для підвищення точності розрахунку складу композицій провідникових матеріалів із врахуванням процесів фазоутворення *in situ* або непрямого дослідження морфології мікроструктури консолидованих композитів на основі вивчення концентраційної залежності потрібно встановити вплив фізичного змісту фрактальної розмірності, щодо якої в літературі немає одностайної думки.

У результаті досліджень нами встановлено взаємозв'язок між перколяційним коефіцієнтом t і фрактальної розмірністю провідного кластера d , а саме $t = d$ у ПП, у разі утворення квазідвовимірного провідного кластера, і $t = d + 1$ – у разі утворення тривимірного провідного кластера (див. додаток 2). Провідність композиції залежить не тільки від концентрації провідникових включень у діелектричній матриці, але й від геометрії резистивної області, що є додатковим засобом управління властивостями резистивної композиції.

Висновки по розділу 2

1. Розроблено новий метод формування фрагментів об'ємної макроструктури керамічних функціональних елементів із високою рівномірністю розподілення щільності порошкової маси по рівнотовщинній полосі, суттю якого є «волога» прокатка порошкової суміші, в яку добавляється біндер, пластифікатор та їх розчинник (вода), між валками, проміжок між якими зменшується в визначеній послідовності, проходячи послідовно 6-8 ступенів.
2. Проведено моделювання концентраційної залежності опору дисперсних композитів із позицій утворення дифузійно-обмеженого фрактала за умови наявності в них наноструктурних складових, що відрізняються феромагнітними властивостями, при їх температурній обробці в присутності зовнішнього магнітного поля і встановлено взаємозв'язок перколяційного коефіцієнта t із фронтальною розмірністю провідного кластера d , а саме що $t = d$ у ПП, в разі утворення квазідвовимірного провідного кластера, і $t = d + 1$ – у разі утворення тривимірного провідного кластера. Провідність композиції залежить не тільки від концентрації провідникових включень у діелектричній матриці, але й від геометрії резистивної області, що є додатковим засобом управління властивостями резистивної композиції.

3. Показано, що для композитів, в яких використовуються феромагнітні добавки, зовнішнє МП зменшує ПП, і перехід дисперсною системи у провідний стан відбувається при меншій концентрації, чим у композитів з добавками, які не взаємодіють з МП, або у композитах, синтезованих без МП. У разі застосування добавки із негативною МС, за рахунок відштовхування її частинок від МП, утворюються островкові провідні кластери, не з'єднані між собою. Для таких композитів МП збільшує ПП, і перехід у провідний стан відбувається при більшій концентрації.

РОЗДІЛ 3

СКЛАД І МОРФОЛОГІЯ МІКРОСТРУКТУРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ЯК ФУНКЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

Загальновідомо, що дисперсний склад вихідних компонентів критичним чином впливає на формування мікроструктури композиційного матеріалу. При використанні крупнодисперсної домішки ПП зсувається в сторону більших її концентрацій і питомий опір підвищується, але в цьому випадку не забезпечується достатньо рівномірний розподіл домішки по об'єму матеріалу і, відповідно, різко збільшується розсіювання провідникових матеріалів за номіналом питомого опору, і зменшується контрольованість процесу. З іншого боку, інтенсивність утворення нових фаз принципово залежить від площі поверхні контактування реагентів, яка тим більша, чим менший розмір частинок. Це, із врахуванням невизначеності складу і властивостей нових фаз, у сумі утворює ряд протиріч, у зв'язку з чим неможливо передбачити перебіг процесу консолідації та формування мікроструктури, яка є надзвичайно важливою для забезпечення потрібного рівня функціональних параметрів.

Одна із задач дисертаційної роботи: дослідити закономірності утворення мікроструктури, у тому числі складу і електрофізичних властивостей нових фаз, що формуються *in situ* у багатокомпонентних провідникових матеріалах за участю матриці, домішки та середовища консолідації, у залежності від гранулометричного і фазового складу шихти, типу домішки і режимів температурної обробки (ГП).

Для вивчення ролі базової сировини у формуванні мікроструктури і електропровідності провідникових композиційних матеріалів систем Si_3N_4 -добавка карбіду, нітриду або бориду перехідного металу, нами були досліджені, як вихідні дані для проектування резистивних матеріалів, дисперсний, фазовий і хімічний склади порошку Si_3N_4 виготовленого за технологією ПС, активаторів

і порошків провідникових добавок, закономірності зміни цих характеристик у процесі подрібнення шихти.

3.1. Дисперсність, фазовий склад і морфологія мікроструктури вихідних шихтових компонент матеріалів термоелектричних електродів

3.1.1. Дисперсність і морфологія мікроструктури вихідних порошків

Як було вказано у розділі 2, як матеріали для досліджень були обрані деякі промислові порошки металоподібних ТГС, а саме: HfC, WC, MoSi₂, Fe (*in situ* FeSi₂), TaN, у стані поставки, а також полідисперсний порошок карбіду цирконію ZrC, розділений на чотири фракції методом повітряної сепарації (дрібна – ZrC_3/0, та груба – ZrC_40 /28, де цифри означають граничний розмір часток порошку у фракції). Крім того, були досліджені напівпровідники із ковалентним зв'язком B₄C і SiC і діелектрик матричної фази бета нітрид кремнію.

Седиментаційним аналізом було встановлено, що порошки металоподібного карбіду гафнію мають середній розмір 3-12 мікрон (Рис. 3.1) і характеризуються нормальним одномодальним розподілом часток за розмірами. Порошок нітриду бору, який використовувався у якості добавки в позитивну гілу термоелектроду, має середній розмір часток близько 10 мікрон і не містить великих агломератів. Порошки із великим середнім розміром частинок характеризувалися полі модальним розподілом часток з вмістом дрібної фракції в кількості 15-20%. За результатами електронної фрактографії встановлено, що усі порошки істотно розрізняються формою частинок і містять різний зміст агрегатів (Табл. 3.1,3.2).

Для порошків WC, HfC, TaN характерна присутність дрібних агрегатів, дрібні порошки карбідів кремнію і цирконію, а також порошки MoSi₂, не містять агрегатів, тоді як інші порошки характеризуються вмістом середніх і великих агрегатів, найбільший розмір яких притаманний великим порошкам

карбіду кремнію. Карбіди вольфраму, кремнію, цирконію характеризуються округлою формою частинок, тоді як для нітриду танталу, карбіду бору, дисилициду молібдену, і великих частинок карбіду цирконію характерними є ізометричні частинки з поліедрічною огранкою. Витягнутою формою поліедрічних частинок характеризується тільки борид титану.

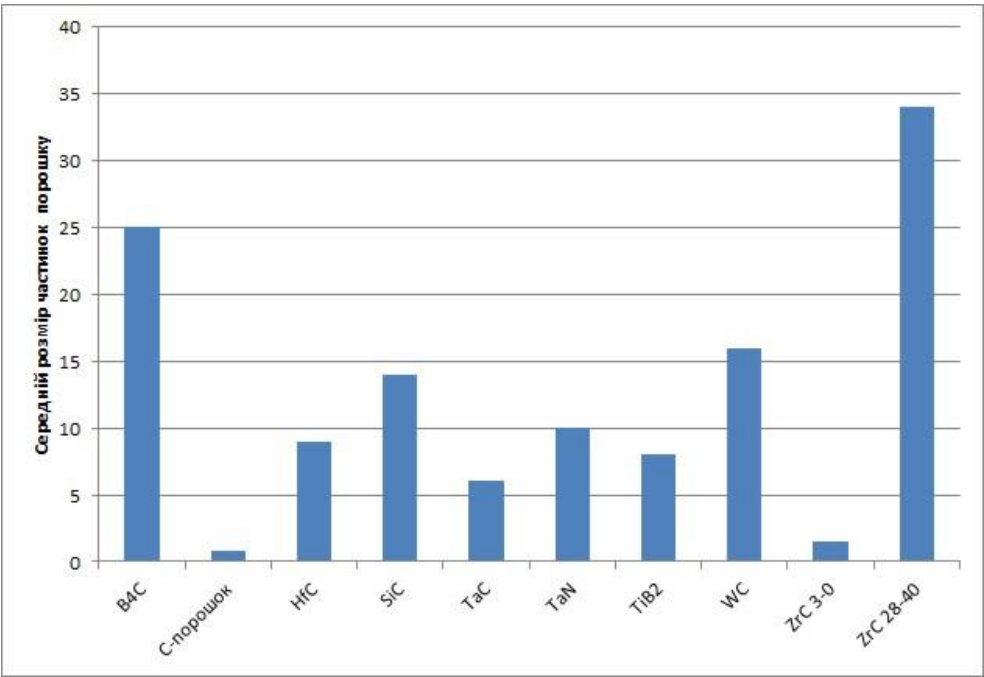
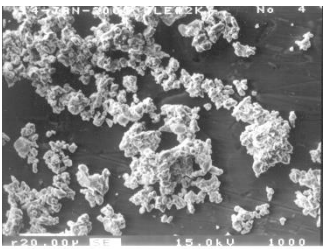


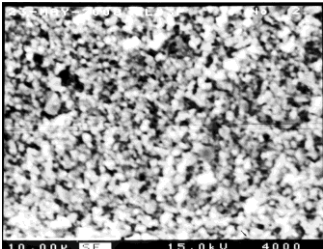
Рис. 3.1. Середній розмір часинок у порошку (мікрметри).

Таблица 2.1.

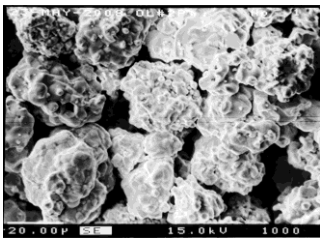
Морфологія частинок порошку (в дужках розмір поля зображення)



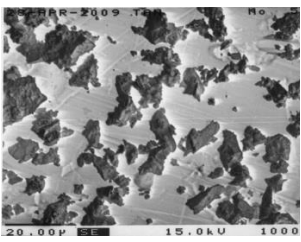
HfC (100 μ)



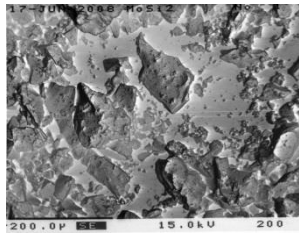
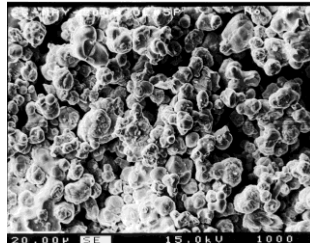
ZrC 3-0 (50 μ)



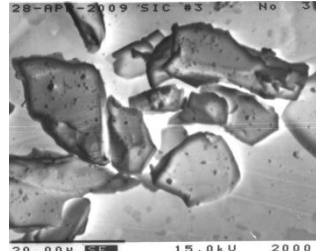
ZrC 40-28 (100 μ)



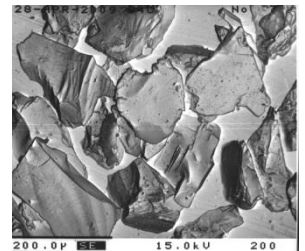
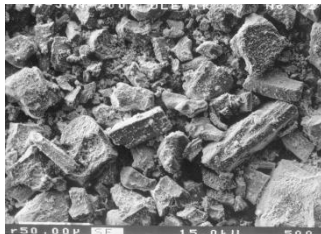
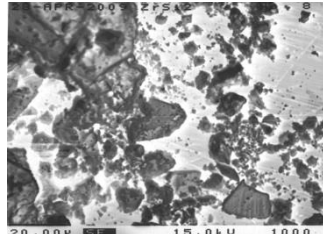
TaN (100 μ)

MoSi₂ (1000 μ)

WC (100 μ)



SiC (100 μ)

B₄C (1000 μ)TiB₂ (250 μ)

TaC (100 μ)

Si₃N₄ (50 μ)

Таблиця 2.2.

Систематизація досліджуваних порошків за морфологічними ознаками

Порошок/ властивості	Розмір зерен, мкм	Форма зерен	Агрегати	Наявність розвиненого мікрорельєфу поверхні частинок
WC	15 - 35	Округла форма	дрібні	Так
B ₄ C	50 - 200	Полідрична огранка, але наявні і частинки округлої форми	крупні	Ні
MoSi ₂	5 – 25, 100 - 250	Полідрична огранка	немає	Так
SiC M14	10 - 17	Полідрична огранка але	немає	Ні

		наявні і плоскі частинки		
ZrC 3/0	1 - 24	Округла форма	немає	Ні
Fe	1- 5, 20 - 40	Поліедрическая огранка	дрібні	Ні
HfC	1 – 12	Округла форма	дрібні	Ні
TaN	5 – 15	Поліедрична огранка	дрібні	Так
ZrC 40/28	12 - 64	Округла форма	середні	Так

Полідисперсний порошок ZrC був розділений нами на фракції методом повітряної сепарації. Гістограми розподілу часток за розмірами і фазовий склад порошків по фракціях представлений на рис. 3.2.

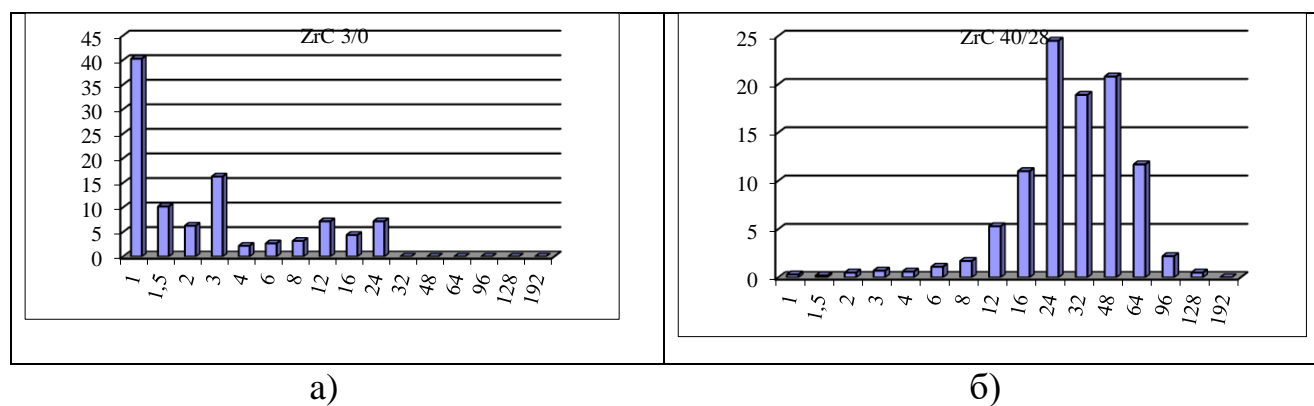


Рис. 3.2. Гістограма розподілення по розміром фракцій 3/0 (а) та 28/40 (б) порошку ZrC.

Інформація про фазовий склад вибраних вихідних порошків, мікроструктури спечених матеріалів термоелектричних електродів (та їх морфологію), процес піролізу біндеру і його вклад у зміну складу середовища консолідації представлена у додатку 3.

Можна передбачити, що через інтенсивне газовиділення і високу швидкість ущільнення матеріалу навколо великих і середніх частинок включень можливе утворення порожнин, заповнених азотом або оксидом азоту. Ми зробили припущення, що інтенсифікація цієї взаємодії дещо посилюється зі збільшенням дисперсності порошку добавки та з підвищенням температури ізотермічної витримки. Вірогідно, повинен існувати оптимум із залученням частинок фази включень у процеси розчинення-осадження, але оскільки дане питання виходить за межі даної дисертаційної роботи ми цей факт не встановлювали. Ми зробили припущення, що 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. Причому, зерна, наприклад, карбіду цирконію, контактують безпосередньо як з аморфним вуглецем, так і з карбідом кремнію, а оксинітрид кремнію утворює тонкі діелектричні бар'єри між частинками напівпровідника.

Усі ці процеси протікають із втратами маси через виділення азоту і лімітуються кінетикою хімічних процесів за участю шихтових компонент і газового середовища, у якому відбувається консолідація, а також температурою ізотермічного процесу.

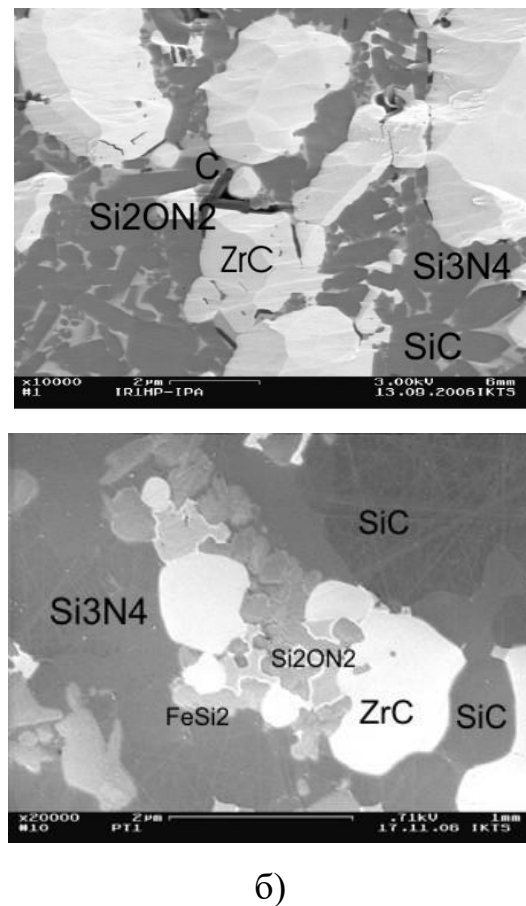
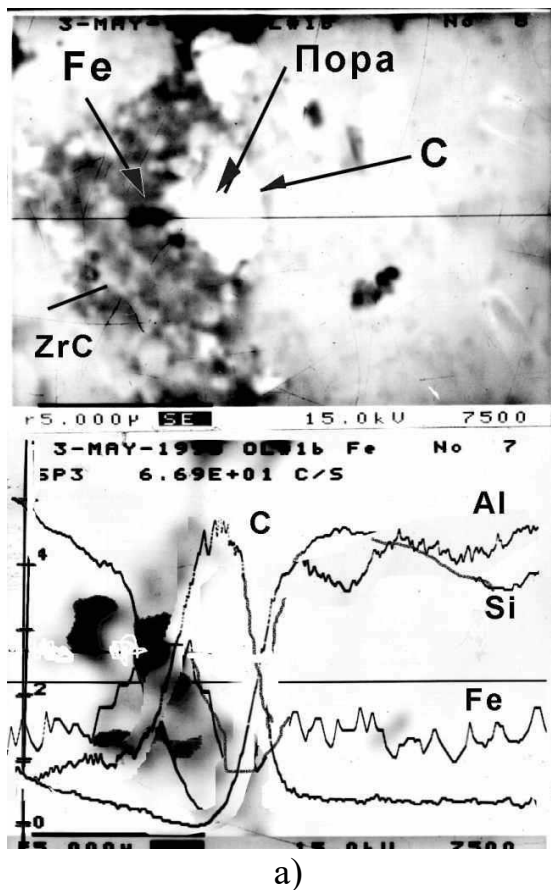


Рис. 3.3. Локалізація вуглецю на поверхні пори заготовки за даними локального рентгеноспектрального аналізу (а) та вигляд провідного кластеру термоелектричного композиту (б).

У таблиці 2.3 приведені орієнтовні масові та об'ємні співвідношення матеріальних втрат у результаті протікання реакцій *in situ*. Внаслідок цих реакцій утворюються провідникові фази з високим рівнем провідності та негативним коефіцієнтом Зеєбека (FeSi_2), напівпровідникові фази із позитивним коефіцієнтом Зеєбека (SiC) та ізоляційні фази із низьким рівнем теплопровідності (Si_2ON_2). Навіть поверхневий аналіз таблиці 2.3 показує, що реакції *in situ* протікають зі значним зменшенням маси (об'єму) нітриду кремнію, і це зменшення регламентується тільки кількістю вуглекислого газу в зоні реакції, причому введення в зону реакцію 17 мас.% вуглецю сприяє повному перетворення нітриду кремнію в композит 57 об. % SiC + 58 об. % SiO_2 ; при проведенні консолідації в середовищі оксиду вуглецю і при наявності в суміші домішки заліза, за наявності добавок карбідів перехідних металів в

концентрації до 40%, кінцевий фазовий склад композиту буде визначатись кінетикою протікання вищенаведених реакцій, і цей процес буде іти до повного зникнення нітриду кремнію в композиті (Рис. 3.4). Утворені фази відрізняються від вихідних компонент рівнем дисперсності, морфологією, фазовим та кристалічним станом речовини (вони можуть бути нестехіометричні, аморфні, ситалоподібні та інше).

Таблиця 2.3.

**Орієнтовні масові та об'ємні співвідношення матеріальних втрат у
результаті протікання реакцій *in situ*
між нітридом кремнію, домішками та газовим середовищем**

№ п/п	Основна компонента (Si ₃ N ₄) г см ³	Вихідна шихта		Кінцевий продукт, мас.% / об.%			Втрати маси
		Домішка (C)	Домішка (Fe)	SiC	SiO ₂	FeSi ₂	
1	1/1	0,17/0,24	0/0	0,57/0,57	0,43/0,58	0/0	0,4/0
2	1/1	0/0	0,6/0,24	0/0	0/0	1,2/0,81	0,4/0

Аналіз процесу термічного розкладання і піролізу використовуваних нами біндерів свідчить про те, що ці процеси протікають із утворенням різних вуглецевмісних, залізовмісних та кисневмісних продуктів у газоподібному, розподіленому або твердому станах. Ці продукти можуть брати участь у фазових перетвореннях шихти, формуванні мікроструктури композитів і електрофізичних властивостей практично усіх функціональних зон керамічних функціональних пристроїв, змінюючи їх електропровідність у розподіленому (каучук) чи розподіленому і локалізованому (КМЦ) вигляді.

Крім того, провідникові і напівпровідникові фази, які утворюються, можуть включатися до складу нескінченного провідного кластера, змінюючи величину, і посилюючи анізотропію опору, а також викликаючи зсув порогу протікання у бік менших концентрацій, як буде показано нижче при обговоренні електропровідності провідникових композитів.

3.1.2. Мікроструктура і фазовий склад провідникових композитів з добавками карбіду цирконію

Консолідовані зразки характеризувалися щільною мікроструктурою, відкрита пористість була відсутня, закрита пористість не перевищувала 0,5%. Резистивна фаза у обох типах зразків складалась із агрегатів на основі карбіду цирконію. У зразках, виготовлених із використанням фракції 40/28 ці агрегати більші, ніж при використанні фракції 3/0 (Рис. 3.4). Дослідження області включення за допомогою рентгеноспектрального аналізу показало (Рис. 3.5), що агрегати резистивних включень можуть досягати розміру 10-12 мікрометрів.

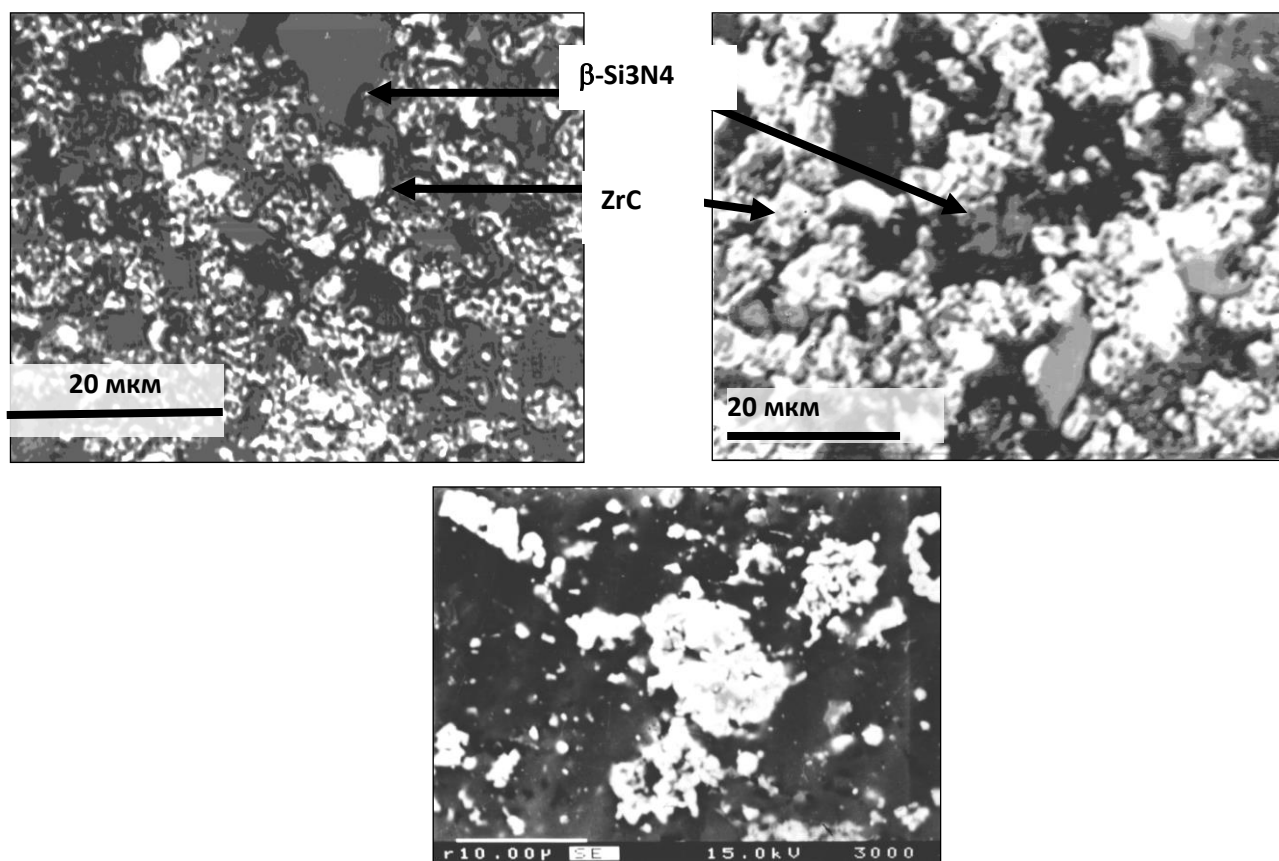


Рис. 3.4. Мікроструктура консолідованих зразків $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{ZrC}$.

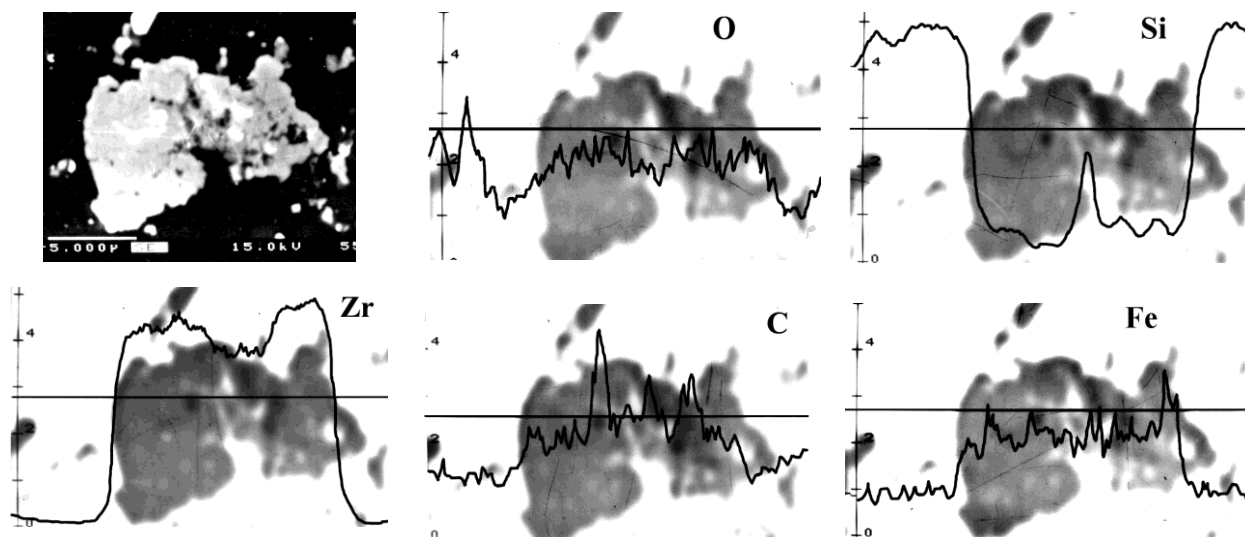


Рис. 3.5. Спектрограми області провідникових включень $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$.

Цирконій практично не дифундує в матрицю, а кремній не проникає у частки карбіду цирконію. Домішка кисню присутня, як в частинках включення, так і в матричній фазі, але у частинках включення вона корелює зі вмістом заліза, а в матричній фазі – з вмістом кремнію. Це не суперечить раніше зробленим висновкам про присутність оксиду заліза в порошках карбіду цирконію. Вуглець корелює зі змістом цирконію, проте ясно видно збіднення поверхневих шарів включень вуглецем. Із великою ймовірністю можна припустити, що стехіометричність карбіду цирконію падає у напрямку до границі включення, і поверхня частинок являє собою нестехіометричний карбід цирконію $\text{ZrC}_{0.9}$ або карбонітриду цирконію ZrCN (Рис. 3.6). Як видно з рисунка, вміст карбонітриду цирконію в композиті зростає зі зростанням концентрації карбіду цирконію в шихті. Концентрація карбіду кремнію також зв'язана з вмістом карбіду цирконію і зростає від 1,5 до 5%. Концентрація силіциду заліза не залежить від концентрації карбіду цирконію і складає 1,5-2%.

Нестехіометричний карбід цирконію переважає в зразках першого типу, синтезованих в умовах, коли температура ізотермічної витримки була на 25 К нижче оптимальної ($T_{\text{опт}} - 25 \text{ К}$), тоді як у разі зразків другого типу, коли температура ізотермічної витримки на 25 К перевищувала оптимальну ($T_{\text{опт}} + 25 \text{ К}$), ми спостерігали характерні піки карбонітриду цирконію.

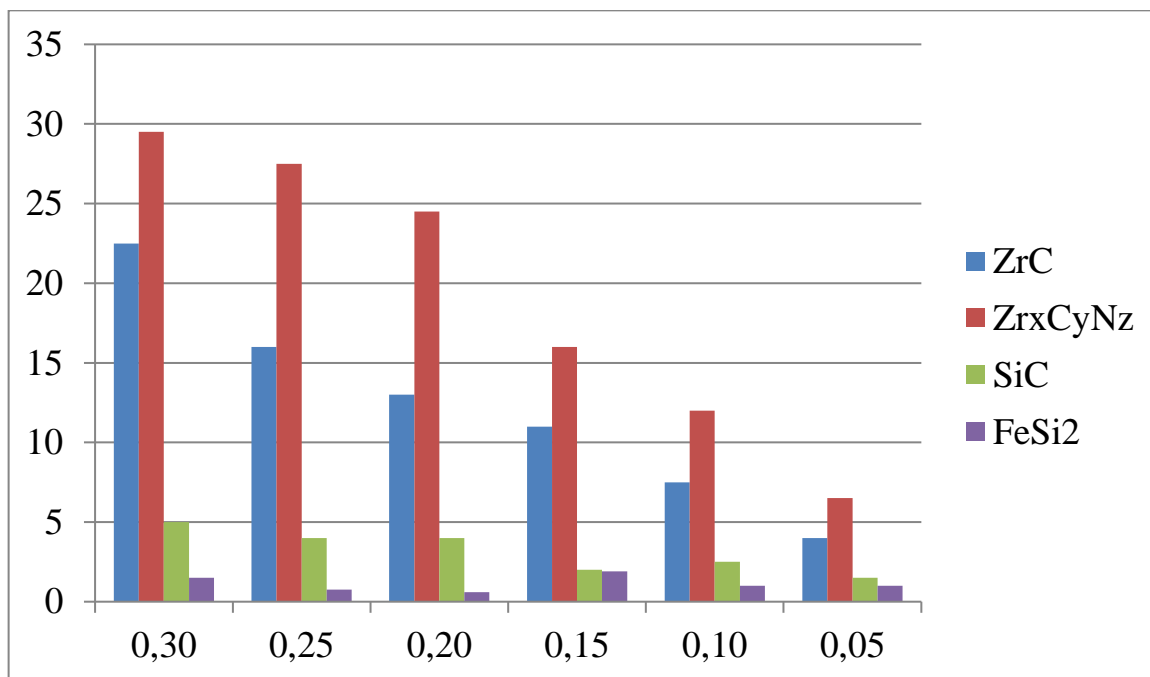


Рис. 3.6. Зміна фазового складу композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ в залежності від концентрації карбіду цирконію за даними кількісного рентгенофазового аналізу.

Експеримент показав, що пористість спечених резистивних матеріалів для системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ залежить від дисперсності порошку провідної фази, який вводиться. При використанні крупнодисперсного провідника зі збільшенням концентрації ZrC від 5 до 20 об.% нами також виявлена тенденція до зменшення пористості зразків, а при концентраціях ZrC більше 20 об.% – зафіксоване чітко виражене монотонне збільшення пористості композиту до 30 % при збільшенні вмісту добавки ZrC до 60 об.% (Рис. 3.6), що пов'язується із недостатчею нітриду кремнію для проходження реакцій. Збільшення температури ізотермічної витримки від 1620 °C до 1680 °C для матеріалу з 15% ZrC призводить до зменшення вмісту карбонітриду цирконію в композиті. Одночасно зростає вміст карбіду кремнію та оксиду.

3.1.3. Мікроструктура і фазовий склад провідникових композитів з добавками карбіду гафнію

Для використання методу формування резистивних композитів *in situ* необхідно підібрати діелектричний матричний матеріал і неметалічні провідникові домішки із необхідними не тільки механічними та електротехнічними, а й хімічними властивостями. На рис. 3.7 наведено металографічні зображення перетину термоелектрону із провідниковою домішкою HfC у кількості 15 об.%. На рис. 3.7 (а) видно провідний шар, який містить провідникові частинки та ізоляційну оболонку, а на рис 3.7 (б) – збільшене зображення термоелектричної області. Кінетика реакцій у досліджуваній системі визначається більшою мірою температурою процесу і меншою – його тривалістю. Це пов'язано із тим, що утворення нових фаз лімітується вмістом тих чи інших продуктів у системі, а сумарна кількість продуктів реакції не перевищує 15 %. Сумарна швидкість взаємодії експоненційно зростає з підвищенням температури.

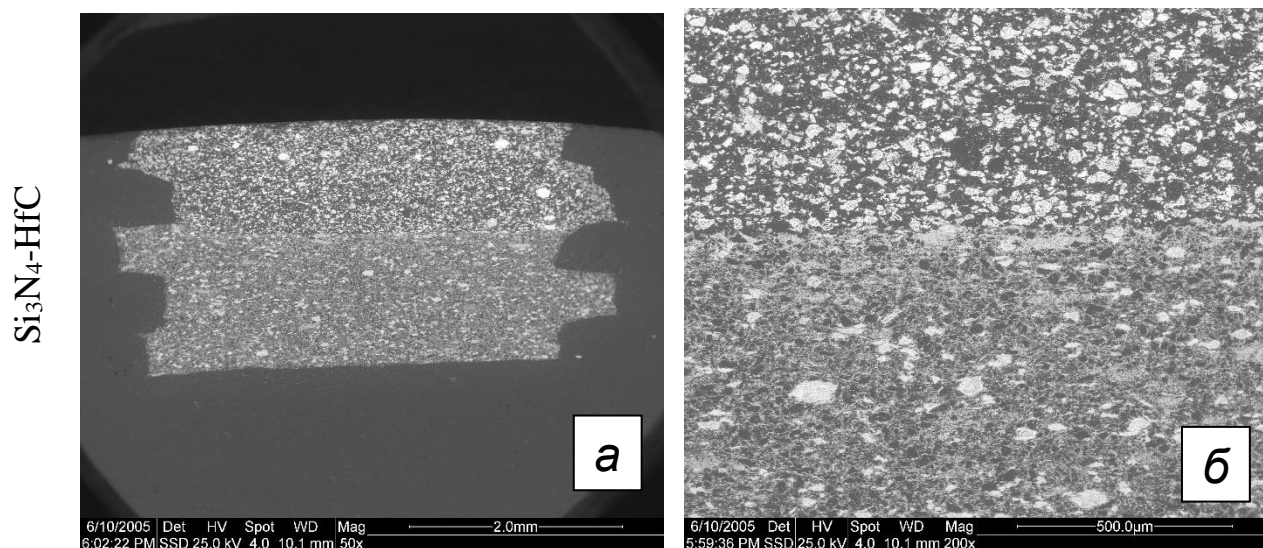
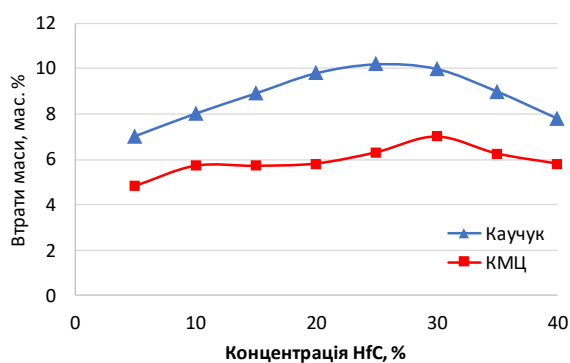


Рис. 3.7. Металографічні зображення перерізу термоелектроду елементу з провідниковою добавкою HfC та різним матеріалом діелектричної матриці та збільшене зображення провідного шару.

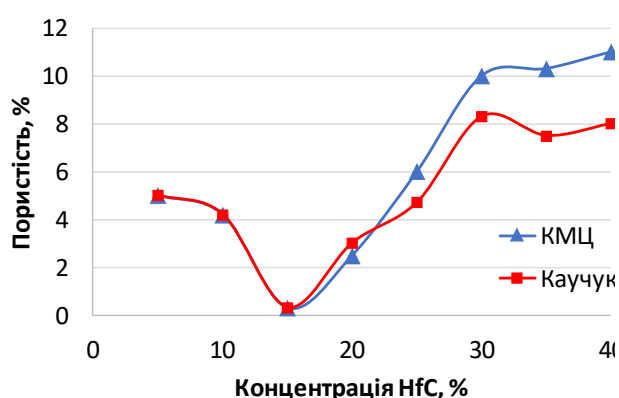
Нами були визначені втрати маси і пористість для виготовлених зразків резистивних матеріалів. На основі результатів експерименту (Рис. 3.8) ми встановили, що для зразків із резистивною добавкою HfC, виготовлених із використанням каучуку, втрати маси зростають пропорційно концентрації HfC до концентрації домішки 27%. При подальшому збільшенні концентрації HfC втрати маси знижуються. При використанні КМЦ, як біндера, втрати маси системи менші приблизно в 1,3–1,6 рази, при тих же практично закономірностях змін втрат маси у залежності від концентрації HfC.

Пористість зразків системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, як впливає з даних, наведених на рис 3.8, б, практично не залежить від типу біндера, який використовується, але має нелінійну залежність від вмісту провідної добавки.

При концентрації HfC до 15% пористість зразків зменшується із збільшенням концентрації домішки, при концентрації HfC 15 % крива залежності пористості від концентрації має мінімум, а при подальшому збільшенні вмісту провідної фази пористість зростає до 9-12%, причому для активатора MgO на 2-4% більше, ніж для Al_2O_3 .



а



б

Рис. 3.8. Втрати маси (а) і пористість спечених зразків системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC-Al}_2\text{O}_3$ при використанні різних біндерів (б).

Занадто висока дисперсність добавки, особливо в присутності невеликих кількостей кисню (наприклад, як продукту розкладання КМЦ), навпаки, знижує

інтенсивність взаємодії. Таким чином, під час процесу ГП сумарна частка рідкої фази у системі, що реагує, стає малою, а основним продуктом реакції є оксикарбонітрид гафнію. Карбід кремнію у цьому випадку не утворюється. Тільки ті дрібні частинки, які перебувають у безпосередній близькості до великих, беруть участь у процесі агрегації зерен добавки у той час, як велика частина дуже дрібних статистично розподіляється в об'ємі міжзеренної ізоляційної фази.

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.

3.1.4. Кількісний металографічний аналіз провідникових матеріалів термоелектродів

Результати електронно-мікроскопічного дослідження. Із результатів електронно-мікроскопічного дослідження випливає, що у всіх зразках матриця Si_3N_4 характеризується дрібнозернистою будовою і містить міжзеренну фазу (рис. 3.9). Зерна мають добре виражене поліедричне огранювання, що свідчить про наявність вторинної рекристалізації вихідних зерен Si_3N_4 у процесі ГП. Правильне огранювання (у формі гексагонів) зерен виявляється в областях з підвищеним вмістом міжзеренної зв'язки, де рекристалізація йшла за участю рідкої фази. Однак, слід зауважити, що рекристалізація не привела до значної відмінності частинок матричної фази за розмірами у порівнянні з вихідними порошками внаслідок недостатньої інтенсивності процесу і малого часу його дії.

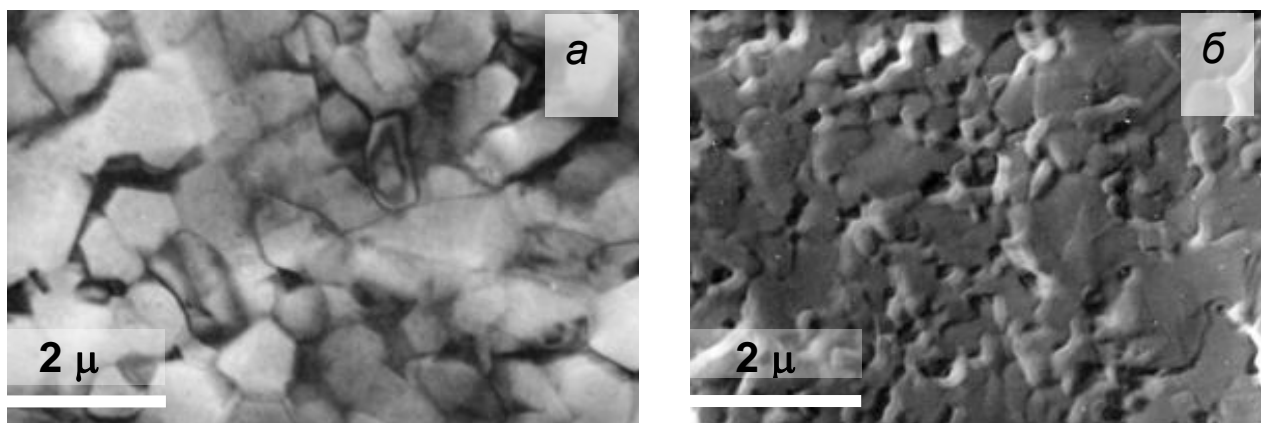


Рис. 3.9. Електронно-мікроскопічне зображення гарячепресованої діелектричної фази ($\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$): а – ПЕМ, б – зображення репліки зламу.

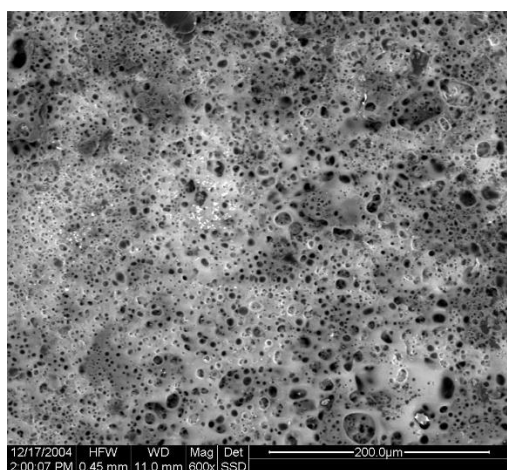
У результаті електронно-мікроскопічного дослідження мікроструктури зразків, отриманих з добавками ZrC або HfC і різних біндерів, було встановлено, що для цих типів зразків мікроструктура є якісно подібною. Типові електронно-мікроскопічні зображення мікроструктури наведено на рис. 3.10. На фотографії мікроструктури зразка резистивного матеріалу із добавкою 17 % HfC можна знайти всі описані на підставі металографічного аналізу види неоднорідностей розподілу провідної фази: ізольовані частинки, ланцюжки окремих включень, агрегати та агломерати. Резистивний матеріал містить як окремі дрібні (0,5-3 мкм) включення зерен провідної фази в матриці, так і великі агломерати розміром 10-30 мкм, що, власне, відповідає розмірам агломератів у подрібненому вихідному порошку. Ці агломерати мають переважно анізотричну форму, і розподілені в матриці досить однорідно.

Загальною особливістю мікроструктури зразків є також те, що не тільки зерна Si_3N_4 , але і полікристалічні агрегати провідної фази містять міжзеренну зв'язку, яка відрізняється за складом від діелектричної матриці. Суцільні прошарки міжзеренної фази виразно виявляються на збільшеному зображенні полікристалічного включення на основі HfC (рис. 3.10, б).

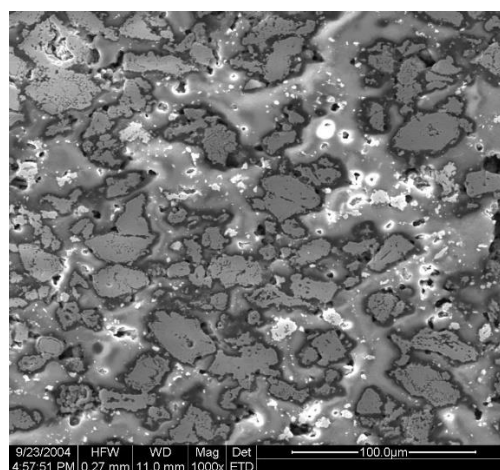
На рис. 3.10 проілюстровано вплив дисперсності провідної фази з загальною концентрацією 13,5 об. %, що відповідає необхідним значенням питомого опору і прилягає до нижньої області насичення кривої протікання, на

формування провідникового кластера. Якщо дрібні частинки, розміром менше 3 мкм, утворюють багатократно запаралелений провідниковий кластер, оточуючи крупні частинки матричного матеріалу, то частинки з розмірами від 3 до 7 мкм приводять до значно менш розгалуженого кластера з ділянками, де часто провідність забезпечується контактами між окремими частинками провідної фази. Якщо при розмірі частинок 7 мкм кластер має нескінчений характер в площині розрізу, то при розмірі частинок 28-40 мкм кластер стає просторовим, на поверхні розрізу видно тільки окремі агреговані частинки, збільшення розміру частинок до 40-60 мкм приводить до ще більш вираженого просторового характеру і до ще більшого занурення провідникового кластера в об'єм матеріалу.

До особливостей мікроструктури композиційних матеріалів із добавками ZrC або HfC можна віднести часткову перекристалізацію і наявність агломератів провідної фази, часто з включеннями діелектричної фази всередині агломерату, утворення SiC і неоднорідних за складом міжзеренних фаз як між зернами Si_3N_4 , так і між зернами провідної фази, а також текстуру провідникових частинок перпендикулярно до напрямку дії ГП.



а)



б)

Рис. 3.10. Загальний вигляд розподілу включень провідної фази в діелектричній матриці на основі Si_3N_4 для зразків з домішкою ZrC (а) і HfC (б).

Висновки по розділу 3

1. Розроблено технологічні принципи отримання функціонального шаруватого керамічного елементу, за використання яких формується задана мікроструктура та фазовий склад провідного кластеру, які полягають: в оптимізації температури температурної обробки напівфабрикату, оптимізації виду біндеру та ступеню зволоження напівфабрикату, а також дисперсного складу і виду добавки.

2. Встановлено, що вміст карбонітриду цирконію в композиті зростає зі зростанням концентрації карбіду цирконію в шихті. Концентрація карбіду кремнію також зв'язана з вмістом карбіду цирконію і зростає від 1,5 до 5%. Концентрація силіциду заліза не залежить від концентрації карбіду цирконію і складає 1,5-2%.

3. Встановлено, що до особливостей мікроструктури композиційних матеріалів із добавками ZrC або HfC можна віднести часткову перекристалізацію і наявність агломератів провідної фази, часто з включеннями діелектричної фази всередині агломерату, утворення SiC і неоднорідних за складом міжзеренних фаз як між зернами Si_3N_4 , так і між зернами провідної фази, а також текстуру провідникових частинок перпендикулярно до напрямку дії ГП.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕРМОЕЛЕКТРОДІВ У ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ З ЇХ МІКРОСТРУКТУРОЮ

У попередніх розділах було встановлено, що наявність магнітного поля соленоїда в зоні високотемпературної консолідації функціонального елементу може суттєво впливати на процеси структуроутворення, а значить і на властивості кінцевого продукту. Із позицій магнітних властивостей було виділено три групи матеріалів: (1) матеріали, що не взаємодіють з магнітним полем, (2) матеріали, що мають певну величину МС (позитивну чи негативну), знак якої не змінюється при зміні ступеню їх нестехіометричності; (3) матеріали, що мають певну величину МС (позитивну чи негативну), знак і величина якої змінюється при зміні ступеню їх нестехіометричності.

Концентраційні залежності опору, і, частково, ТЕРС матеріалів першої групи з більшою чи меншою інтенсивністю досліджувались у літературі і результати цих досліджень наведені у розділах 1 і 2. Для матеріалів 2 та 3 групи такі дослідження відсутні. Тому у розділі 4 ми дослідимо модельну систему, що складається з ковалентного ізолятора Si_3N_4 і діамагнетика MoSi_2 , а також феромагнетика порошку заліза, який в процесі взаємодії *in situ* перетвориться в парамагнетик FeSi_2 , як це було показано в розділі 3.2. Порошок заліза вводився в концентраціях від 0,25 до 8,25 об.% і властивості отриманого матеріалу порівнювались із властивостями композиції $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ (добавка в концентрації 5-25 об.%), у якій дисиліцид молібдену, що є слабким діамагнетиком, не взаємодіє з нітридом кремнію при температурах консолідації, і кристаліти якого не змінюють своєї морфології під час консолідації.

Крім того, була досліджена композиція в якій одночасно було введено домішку заліза в кількості 12 об.% до 88 об.% порошка дісиліциду молібдену, а

потім утворену суміш добавляли до ізолятора в концентрації від 6 до 27 об.%. Для більшої докладності в побудові залежності параметрів перколяційної кривої від концентрації добавки отримані дані порівнювали із даними дисперсних матеріалів, у яких в якості добавки використовувалися добавки нітриду танталу та карбіду цирконію.

4.1. Електричні та термоелектричні властивості дисперсних матеріалів за наявності та відсутності *in situ* фазоутворення у зовнішньому магнітному полі

4.1.1. Електричні властивості в кореляції з втратами маси при ГП композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe-MoSi}_2$

Вимірювання питомого опору зразків проводилися в напрямку паралельно (\parallel) і перпендикулярно (\perp) зусиллю ГП і представлені на Рис. 4.1-4.4.

Концентраційна залежність опору композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$. На рис. 4.1 показані концентраційні зміни питомого опору композитів, у яких добавка є діамагнетиком і не взаємодіє як з ізоляційною матрицею, так і з середовищем пресування. Як видно, опір у напрямку, поперечному до зусилля ГП має величину значно більшу, чим в подовжньому напрямку і його зміни з концентрацією говорять про те, що в процесі консолідації відбувається багатоступінчата реорганізація морфології мікроструктури з утворенням щільних агрегатів та агломератів як реакція на зусилля зсуву.

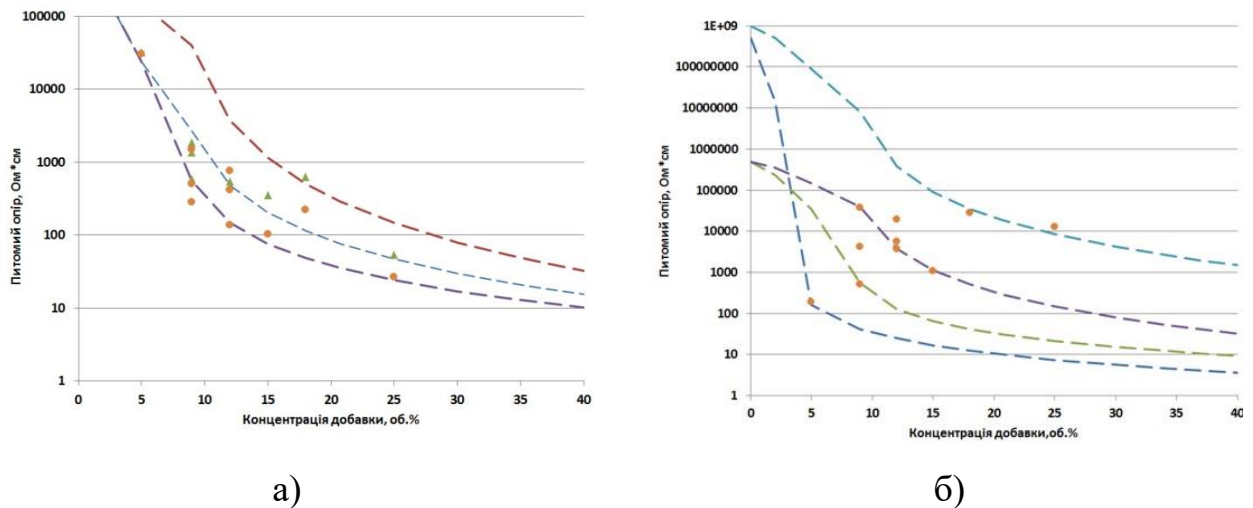


Рис. 4.1. Концентраційна залежність питомого опору композиту Si_3N_4 - MoSi_2 вздовж (а) та поперек (б) напрямку зусилля ГП (трикутник – вимірювання на змінному струмі частотою 1 кГц, коло – вимірювання на постійному струмі), штрихові лінії – моделювання залежності за формулою (2.2).

Ущільнення під дією прямого зусилля пресування протікає з утворенням як агрегатів з електропровідникових частин, так і з композиційних агрегатів, у яких електропровідні частинки зв'язані між собою за допомогою ізоляційної фази. Про це свідчить більш високі значення опору композитів на змінному струмі при тій же концентрації. При малому значення товщини ізоляційного прошарку його опір буде зменшуватись зі зменшенням товщини прошарку і частоти вимірювання. На постійному струмі такі агрегати (з послідовно включеним ізоляційним прошарком) будуть виключені з процесу вимірювання.

Для того, щоб виявити, 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:

$$\frac{N_m^{net}}{N_m^{all}} = \frac{X_m^2 \cdot \frac{R_d}{R_m}}{X_m^2 \cdot \left(\frac{R_d}{R_m} - 1 \right) + 1}, \quad (4.1)$$

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:

$$X_c = \frac{\pi\sqrt{3}}{4\cos 30^\circ} \cdot \frac{R_m}{R_d + R_m} \cdot \frac{N_m^{net}}{N_m^{all}}, \quad (4.2)$$

де перший дріб – це постійний коефіцієнт, який характеризує геометричні аспекти взаємного розташування частинок ізолятора і провідника; другий дріб – це ефективна концентрація включень у 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 (4.2) підставити у вираз (4.1) і замінити перший співмножник цього рівняння на значення координаційного числа упаковки частинок провідника z_m , то ми отримаємо:

$$X_c = z_m \frac{R_m}{R_d + R_m} \cdot \frac{R_d}{R_d + \left(\frac{1 - X_m^2}{X_m^2} \right) R_m}. \quad (4.3)$$

У вказаному виразі перший співмножник має фізичний зміст координаційного 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 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).

$$t \cong \frac{\ln\left(\frac{N_m^{net}}{k}\right) + \ln\left(\frac{R_d}{R_d + \left(\frac{1 - X_m^2}{X_m^2}\right) R_m}\right)}{\ln\left(\frac{\sqrt{ab}}{R_m}\right)}. \quad (4.4)$$

Як видно із формули (4.4), показник степеню t залежить від співвідношення розмірів зразка (чи функціональної зони градієнтного композита), розмірів та концентрації провідникових включень. Оскільки співвідношення R_d/R_m немонотонно залежить від концентрації включень X_m , критичний індекс t також немонотонно залежить від концентрації провідникових 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 провідникових 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

Для даних, приведених на рис. 4.1, ми розраховували характеристичні значення параметрів перколяційної структури (табл. 4.1). Як видно з таблиці, величина опору, за даними моделювання, визначається, головним чином, морфологією частинок електропровідної фази і діелектричних прошарків. Очевидно, що в напрямку вздовж ГП, частинки електропровідної фази мають форму пластівців, причому їх товщина у напрямку зусилля ГП приблизно в 2-3 рази більша, ніж у поперечному напрямку. Включення діелектрика майже завжди мають вигляд циліндрів, причому інколи виникають мікроструктури, при яких, і частини діелектрика, і частини провідника мають форму пластівців.

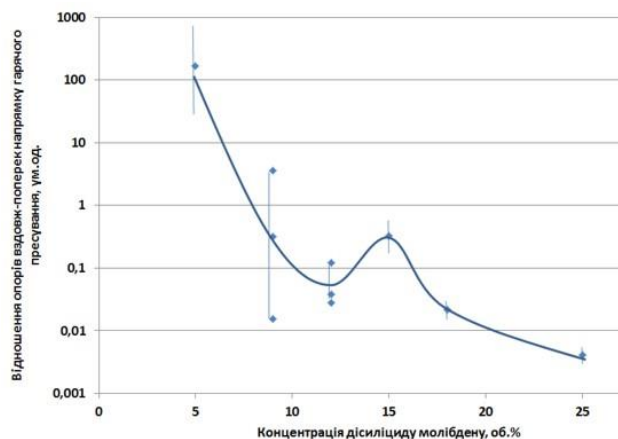
Таблиця 4.1.

**Характеристичні значення
параметрів перколяційної структури**

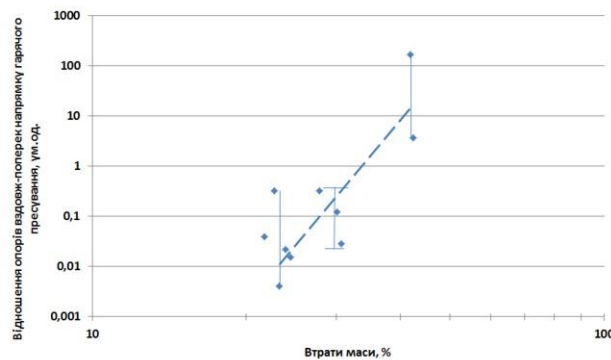
Параметр	Розрахунок за даними вздовж напрямку ГП			Розрахунок за даними поперек напрямку ГП				
	DC1	DC2- AC1	AC2	DC =1	DC=2	DC=3	DC=4	DC=5

Опір кластеру, Ом*см	2,4			0,95		2,4		80
Порогова концентрація	7,1%			2,5%		7,6%		
Перколяційний індекс діелектрика s	2,5			2,2				
Перколяційний індекс провідника t	1,8	1,4	1,8	1,4	1,4	1,3	2,5	2,8
R _m /R _d	0,361			0,119		0,388	0,360	0,383
Морфологія включень діелектрика	Циліндр			Циліндр			Пластівці	Циліндр
	1,36	2,71	1,36	2,27		2,72	0,54	1,2
Морфологія включень провідника	Пластівці			Пластівці				
	0,586	0,324	0,586	0,114		0,374	0,422	0,398

На рис. 4.2 показана залежність анізотропії опорів у взаємно перпендикулярних напрямках. Із рисунка видно, що найбільша ступінь анізотропії проявляється при малих концентраціях та в околицях перколяційного переходу. Також не викликає сумнівів той факт, що інтенсивність анізотропії корелює з величиною втрат маси в процесі консолідації.



а)



б)

Рис. 4.2. Анізотропія питомого опору вздовж та поперек напрямку зусилля ГП (а) та залежність величини анізотропії опору від втрати маси в процесі консолідації (б).

Концентраційна залежність опору багатокомпонентного композиту на основі Si_3N_4 з добавками феромагнетика (Fe) та парамагнетика (MoSi_2). Наступним кроком було визначено дослідження модельних матеріалів із феромагнітною добавкою. На рис. 4.3 ми бачимо, що залежності опору зразків із феромагнітною добавкою не є монотонними функціями концентрації. Ймовірно, це пов'язано з тим, що еволюція мікроструктури композитних матеріалів у процесі ГП пов'язана із самоорганізацією частинок під впливом паралельно проникаючих кінетичних процесів, що залежать від тиску, температури і ступеню взаємодії частинок з магнітним полем. Матеріал $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ відрізняється низькою електропровідністю при відсутності добавки, тоді як матеріал $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$ характеризується екстремальними змінами електропровідності уже при добавках заліза в концентрації 0,21%.

Графік концентраційної залежності анізотропії електропровідності (відношення величини електропровідності в напрямку, перпендикулярному до

напрямку ГП, до величини електропровідності уздовж напрямку ГП) суттєво відрізняється для добавок, що досліджуються (Рис. 4.4).

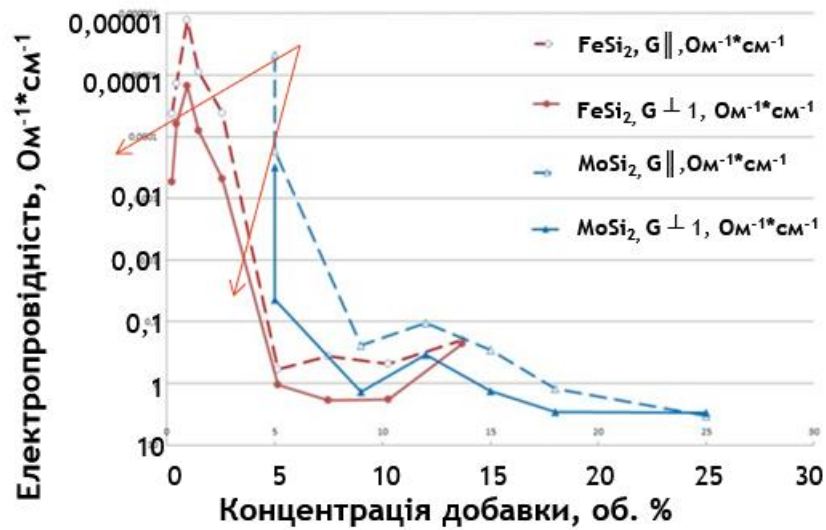


Рис. 4.3. Опір композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$ (коло) та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ (трикутник), вздовж напрямку ГП (штрихова) та поперек напрямку ГП (суцільна лінія).

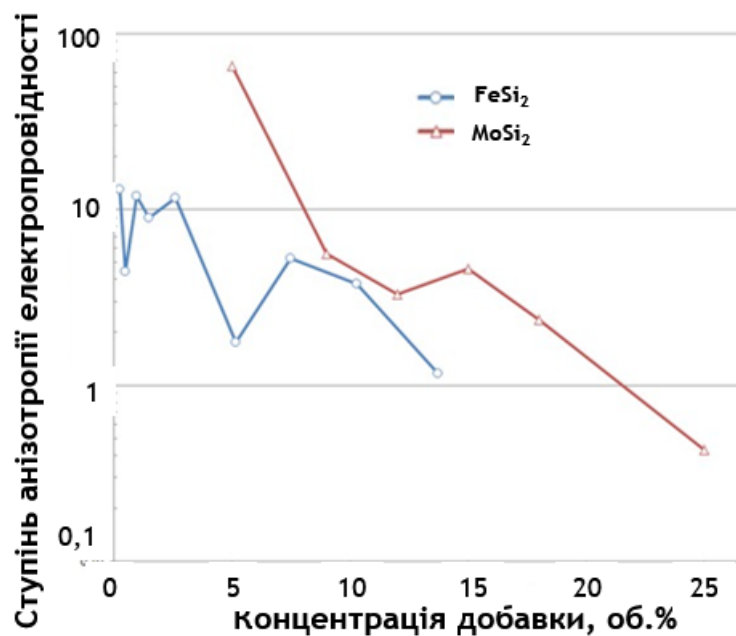


Рис. 4.4. Концетраційна залежність анізотропії електропровідності композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$ (коло) та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ (трикутник).

При малих концентраціях добавки, що не взаємодіє із магнітним полем і середовищем ГП, коефіцієнт анізотропії провідності досягає 80. Тобто опір композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ у напрямку ГП значно більший його опору в поперечному напрямку. До такої анізотропії може приводити тиск, який примушує частинки, що консолідуються, за рахунок здвигових зусиль, рухатись у поперечному напрямку і відстань між частинками зменшується. У випадку композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$ під дією магнітного поля (діє в напрямку ГП) і здвигових зусиль формуються складові провідникового кластеру слабо видовженої форми, що відповідає висновкам, що спостерігалось раніше на інших системах [16]. Величина коефіцієнту анізотропії наближається до 4 в околиці ПП, який ми визначали за методикою, наведеною у розділі 2. Значення параметрів моделі перколяції, що описують концентраційні залежності опору наведені у таблиці 4.2. Перший поріг перколяції для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$ настає при 3 об. % провідної фази, другий – при 13 об. %, а для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ – при 8 об. %. При цьому перколяційний індекс для ізоляційної фази із провідниковими включеннями складає 3,2 для взаємодіючої добавки і 1,6 для не взаємодіючої.

Значення перколяційного індексу для провідникових частинок в ізоляційній матриці свідчить про утворення двовимірних провідникових кластерів (у відповідності до методики встановлення взаємозв'язку перколяційного індексу та розмірності простору, у якому відбувається електроперенос).

Таблиця 4.2.

Параметри модельних кривих

Добавка	Параметри моделі				
	σ_i	σ_c	φ_c	s	t
FeSi ₂	$1,15 \cdot 10^{-6}$	1	0,03; 0,13	3,2	0,3
MoSi ₂	$1,15 \cdot 10^{-6}$	6,71	0,08	1,6	0,8

Із таблиці 4.2 видно, що коефіцієнт t , що характеризує форму провідникових частинок, має найменше значення для композиту з провідної добавкою, яка має найбільшу МС. У міру зменшення МС провідної добавки, коефіцієнт t зростає. Отже, дією магнітного поля можна впливати на форму і структуру провідникового кластеру.

Підтвердимо це, аналізуючи процеси масопереносу в процесі ГП (Рис. 4.5). З рис. 4.5 видно, що при використанні добавки MoSi_2 ідуть тільки процеси взаємодії $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CO}$ (формула (6) додаток 3) і втрати маси ізоляційної фази за рахунок цих процесів складають 18-20%. Для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$ (формула (7) додаток 3) проходять обидва типи реакцій, причому інтенсивність реакцій за участю заліза в 3 рази вища уже при малій концентрації провідної добавки, що говорить про велику площу взаємодії, характерної для хімічних процесів за участю рідкої та газової фаз.

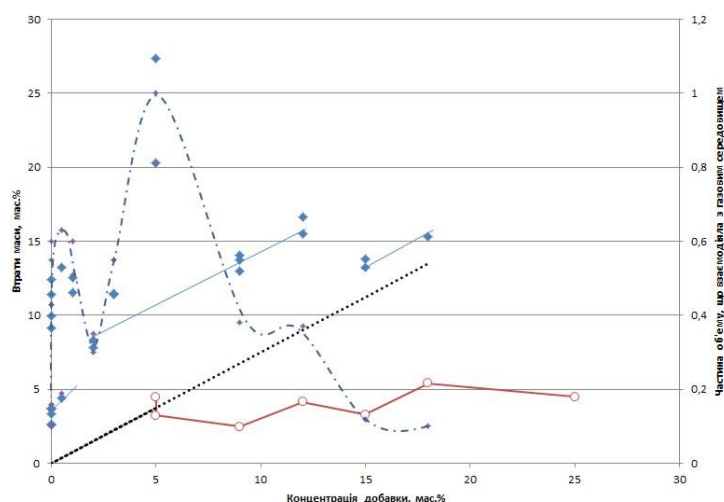


Рис. 4.5. Втрати маси в залежності від концентрації MoSi_2 (коло), FeSi_2 (ромб) і частину об'єму ізоляційної фази ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CO}$) яка буде витрачена на хімічні реакції з газовим середовищем зони консолідації (підрозділ 3.1.4). Крапками показано теоретична кількість об'єму, що буде витрачена на реакцію $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+Fe}$.

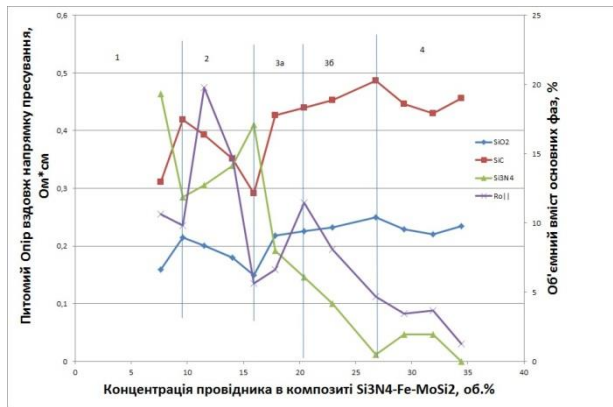
Найбільша інтенсивність взаємодії за участю всього об'єму ізоляційної фази, проходить в околиці першого ПП системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-FeSi}_2$. Другий ПП виникає

за умови припинення реакції в газовій фазі $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CO}$ (формула 6, додаток 3), і при протіканні реакцій $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+Fe}$ (формула 7, додаток 3) по границях кристалітів нітриду кремнію.

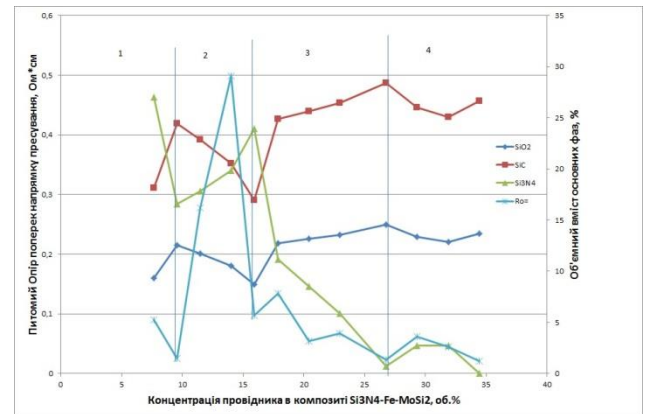
Детальне дослідження процесів масових втрат під час консолідації в процесі ГП згідно реакцій (6) та (7) додатку 3 для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4 + (0,12 \text{ Fe} + 0,88 \text{ MoSi}_2)$ дозволило припустити (Рис. 4.6), що опір композиту у напрямку, перпендикулярному зусиллю пресування, контролюється морфологію мікроструктури кластерів карбіду кремнію, поєднаних із виділенням оксиду кремнію, що утворюються в результаті реакції з газовим середовищем (формула 6, додаток 3), причому ріст концентрації SiC в зонах 1 і 3 (Рис. 4.6, б) приводить до пропорційного зменшенню питомого опору композиту. Призупинення інтенсивності реакції з газовим середовищем у момент утворення нескінченного кластеру (в оточенні ПП) відображається зниженням концентрації карбіду кремнію і відповідним збільшенням кількості нітриду кремнію в складі композиту (область 2, Рис. 4.6, б). Повне припинення реакції з газовим середовищем із-за виснаження ізоляційної фази у вигляді нітриду кремнію (зона 4, Рис. 4.6, б) приводить до агломерації провідникових включень і утворення нескінченного кластеру із агрегованих провідникових частинок $\text{SiC-MoSi}_2\text{-FeSi}_2$ із ПП 30-33%.

У напрямку вздовж напрямку зусилля пресування процеси відбуваються більш-менш однаково, за винятком того, що можна припустити, що на першому етапі утворюються повздовжні кластери силіциду заліза і перший поріг протікання зміщується в сторону менших концентрацій (Рис. 4.6, а, зона 1), другий поріг залишається без зміни, і, додатково, виникає третій поріг з концентрацією біля 20%, найвірогіднішою природою його є агрегація частинок за участю новоутвореного силіциду заліза (Рис.4.6, а, зона 3а).

На рис. 4.7 показано взаємозв'язок анізотропії електропровідності у напрямках вздовж та поперек зусиллю ГП. Виходячи з того, що ця реакція іде при надлишку нітриду кремнію, не виключеним є перебіг реакції за рівнянням (4.1), яка відрізняється меншими втратами маси :



а)



б)

Рис. 4.6. Концентраційна залежність питомого опору вздовж (а) та поперек (б) напрямку ГП для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4 + (0,12 \text{ Fe} + 0,88 \text{ MoSi}_2)$ та розрахунок фаз, що утворилися: SiC (квадрат), SiO_2 (ромб), та розходу матричної фази Si_3N_4 (трикутник).

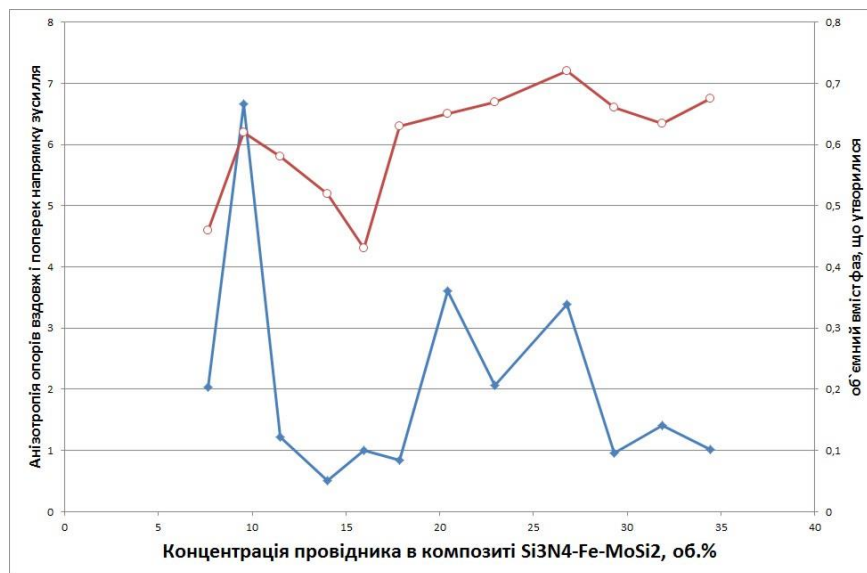


Рис. 4.7. Концентраційна залежність анізотропії питомого опору (заповнене коло) та концентрація фаз SiC + SiO_2 (порожнє коло) для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4 + (0,12 \text{ Fe} + 0,88 \text{ MoSi}_2)$.

Спостерігаємо як надбар'єрну провідність ($\log \sigma \sim 1/T$) для концентрацій 0,25, 0,83 і 1,25 об% феромагнітної добавки, так і стрибкову провідність ($\log \sigma \sim 1/T^{1/4}$) для концентрацій Fe 0,45 і 2,6 об. %.

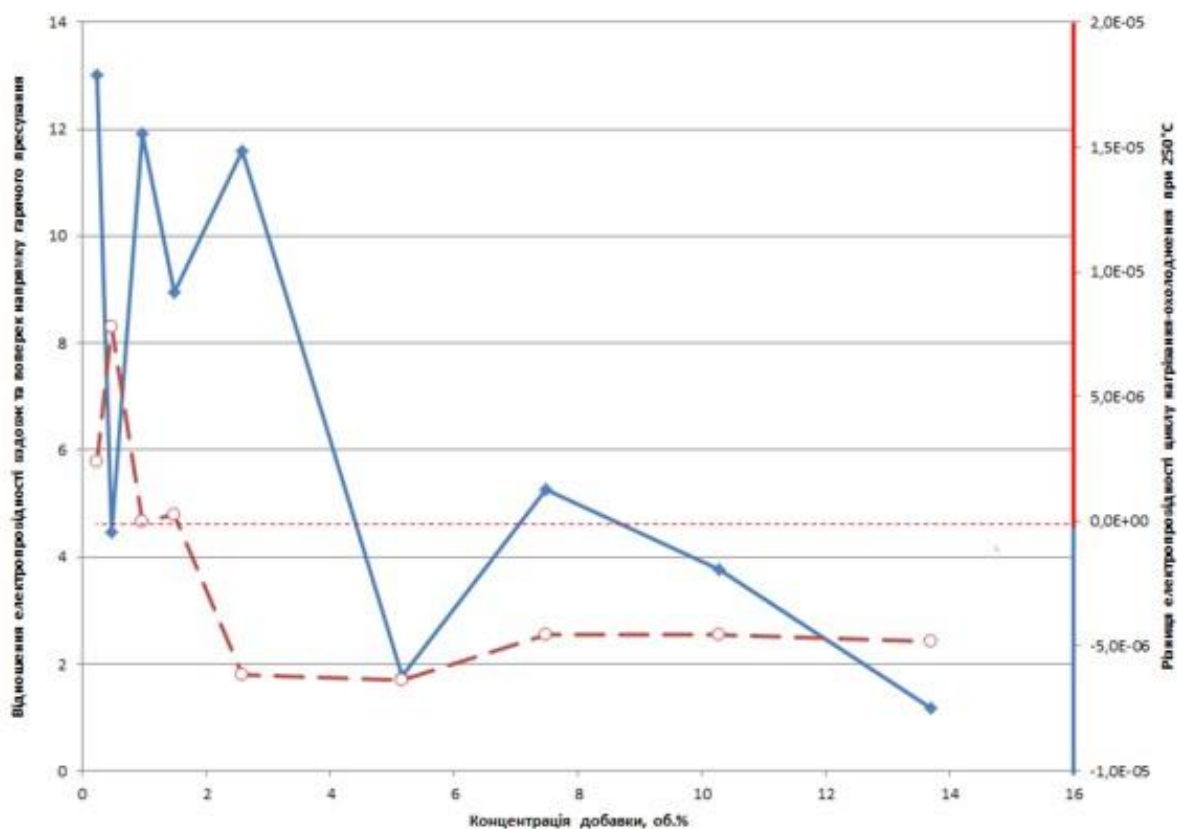


Рис. 4.8. Взаємозв'язок анізотропії електропровідності композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$ та гістерезису електропровідності охолодження-нагрівання (температура 250 °C).

При малих концентраціях феромагнітної добавки і високій анізотропії гістерезис має позитивну величину тим більшу, чим менша ступінь анізотропії. Після утворення нескінченного провідного кластера виникає гістерезис з негативним значенням, величина якого практично не залежить від концентрації.

У мікроструктурі композиту, який формувався у МП, під дією кінетичних процесів і впливу МП відбувається перегрупування частинок і утворюється кластерна мікроструктура провідника з високим рівнем анізотропії. У результаті цього залежність опору зразків може бути немонотонною функцією концентрації.

4.1.2. Електричні властивості дисперсних матеріалів в залежності від типу біндеру і розміру частинок добавки. Матеріали системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$

Ми розраховували параметри перколяційного рівняння для досліджуваних систем (Табл. 4.3), і встановили, що для композиту, отриманого в присутності КМЦ в напрямку, поперечному до напрямку ГП утворюються два провідні кластери: один, двовірний, із дрібних частинок провідника з опором у порозі біля $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при концентраціях провідника 2,5% і другий, об'ємний, при концентрації 12%. У присутності каучуку, в цій площині також утворюються два паралельних кластери: тривимірні з пороговою концентрацією 2,5% і 9% при практично такому ж пороговому опорі. В напрямку вздовж напрямку ГП опір на ПП становить величину $3600\text{-}7200 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і утворюються 2 тривимірні кластери з порогами перколяції 2,5% і 12% при використанні КМЦ і 2,5% і 4,5% при використанні каучуку.

Таблиця 4.3.

Параметри моделі МакЛахлана для системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$

Пласти- фікатор	Напрямок вимірюван-ня	Параметри моделі				
		ρ_c^* , $\text{Ом}\cdot\text{см}$	X_c		t	
			$c = 5\text{-}15\%$	$c = 30\text{-}40\%$	$c = 5\text{-}15\%$	$c = 30\text{-}40\%$
КМЦ	ГП	1,01	0,025	0,12	1,4	1,8
	⊥ ГП	$3,6\cdot 10^3$	0,025	0,12	2,15	2,5
Каучук	ГП	0,9	0,025	0,09	1,75	1,9
	⊥ ГП	$7,2\cdot 10^3$	0,025	0,045	2,45	2,45

Як видно з рисунка, для матеріалів, що досліджуються, є характерною анізотропія опорів вздовж та поперек напрямку ГП. Із рис. 4.9 видно, що при використанні КМЦ концентраційна залежність анізотропії має немонотонний

характер і в композитах з концентрацією добавки 20-30 об.% добавки рівень анізотропії не залежить від виду добавки, що використовується, а максимальний рівень анізотропії спостерігається у композитах з концентрацією добавки 40-60 об.%.

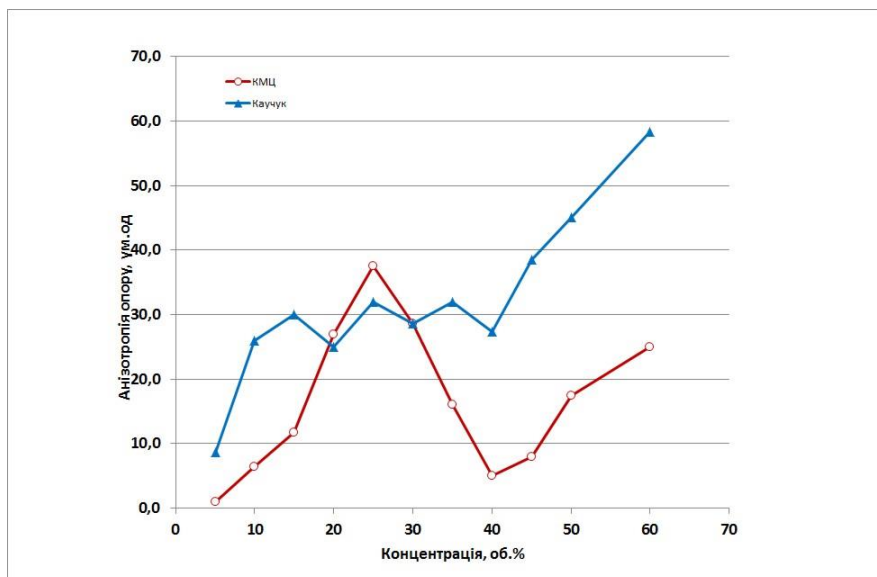


Рис. 4.9. Анізотропія опору композиту $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{HfC}$ вздовж та поперек напрямку гарячого пресування з використанням КМЦ (коло) та каучуку (трикутник).

Порівняння концентраційної залежності анізотропії питомого опору з концентраційною залежністю морфології частинок карбіду гафнію в площинах вздовж та поперек напрямку пресування, що в діапазоні концентрацій 20-30%, коли анізотропії опорів композитів з добавками каучуку та КМЦ практично співпадають, частинки провідника суттєво відрізняються за морфологією: частинки карбіду гафнію, отримані в присутності КМЦ мають вигляд пластівців, розташованих площиною в напрямку ГП, тоді як частинки карбіду гафнію, отримані в присутності каучуку мають вигляд циліндриків, витягнутих у напрямку прикладення зусилля ГП. При менших концентраціях частинки карбіду гафнію в присутності каучуку мають сферичну форму, тоді як в присутності КМЦ вони утворюють дуже витягнуті у напрямку ГП циліндри з відношенням довжина-діаметр до 1,4. При концентраціях більше 30% частинки карбіду гафнію в присутності КМЦ стають подібні до сфер, тоді як в

присутності каучуку вони об'єднуються у дуже сплюснені пластівці. Таким чином, можна зробити припущення, що анізотропія питомого опору визначається не тільки морфологією мікроструктури композитів, але і морфологією наноструктурних станів, які не видимі на металографічних зображеннях.

При проведенні електронно-мікроскопічного дослідження ми встановили, що матриця Si_3N_4 характеризується дрібнозернистою будовою і містить міжзеренну фазу у всіх зразках (див. рис. 3.11). З рисунка видно, що зерна мають добре виражене поліедричне гранкування. Це, на нашу думку, свідчить про утворення *in situ* наноструктурних фаз на основі як реакції нітриду кремнію з середовищем пресування, так і з підвищенням рівня дефектності карбіду гафнію за рахунок заміщення частини вуглецю на азот з утворенням карбонітриду гафнію (див. розділ 3).

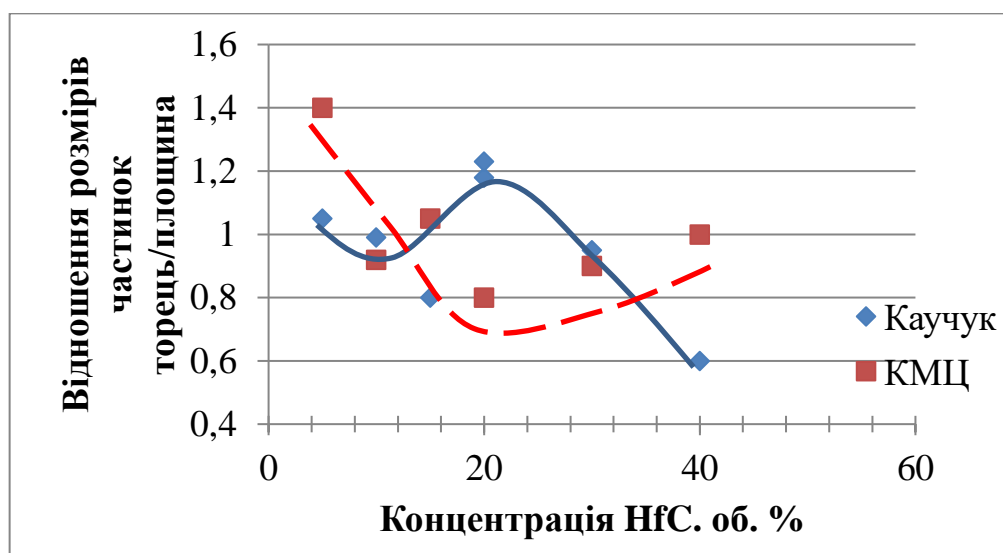


Рис. 4.10. Залежність анізотропії частинок провідної фази від концентрації добавки з використанням каучука(ромб) та КМЦ (квадрат).

На рис. 4.11, а показана концентраційна залежність питомого опору композиту Si_3N_4 -полідисперсний ZrC , а анізотропія питомого опору на рис. 4.11, б. На рис. 4.11, а показана концентраційна залежність питомого опору композиту нітрид кремнію-дрібний (3-0) та грубий (28-40) карбід цирконію, консолідовані при оптимальній та зниженій температурах.

Як видно, найбільша анізотропія питомого опору композиту з добавкою полідисперсного карбиду цирконію виникає в області до ПП. На ПП анізотропія різко зменшується і при концентраціях добавки 20-40% лінійно зменшуються із ростом концентрації. У діапазоні концентрацій 50-60% анізотропія опору композиту у взаємно перпендикулярних напрямках стабілізується зі співвідношенням опорів 1:10, при більш високих концентраціях добавки анізотропія зникає, структура стає ізотропною.

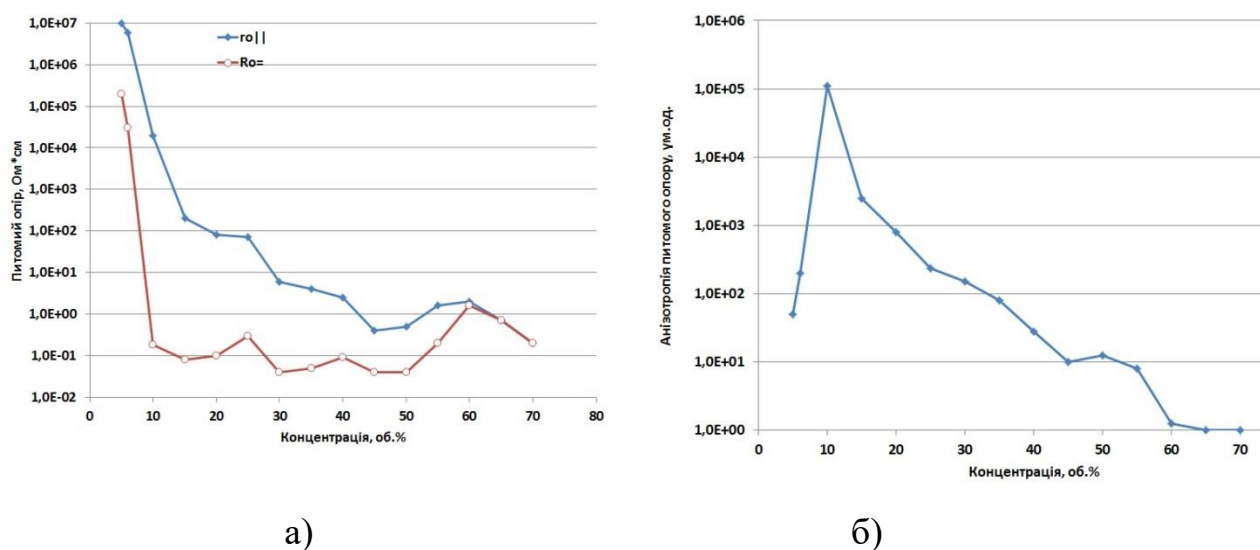


Рис. 4.11. Концентраційна залежність питомого опору (а) та анізотропії питомого опору (б) композиту нітрид кремнію полідисперсний карбід цирконію (пластифікатор каучук) вздовж (ромб) та поперек (коло) напрямку ГП.

Незважаючи на те, що оцінка зсуву порогу в бік менших концентрацій при використанні дрібнодисперсної провідної фази дає порівняне з отриманими нами значенням, і те, що в досліджуваних композитах можна спостерігати розподіл зерен провідної фази на поверхні діелектричних агрегатів, все ж не можна вважати зазначений механізм зсуву порогу основним. Експеримент з введенням ZrC з розміром зерен 3-0 і 28-42 мкм в Si_3N_4 без біндера показав, що для добавки з великим розміром зерен поріг протікання вище всього приблизно на 2,5 % (див. табл. 4.4).

Таблиця 4.4.

**Параметри перколяційного рівняння за формулою Мак Лахлана
для провідникових композитів без біндера спечених при оптимальній
температурі**

Температура ізотермічної витримки, °C	D, мкм	X _c	t
1720	28-42	0,098	1,16
1680	3-0	0,135	1,8
1720	3-0	0,123	1,4

Як показано в розділі 3.2.1, у композиційних матеріалах на основі Si₃N₄-ZrC із збільшенням концентрації провідної добавки формуються макроструктурні утворення із ускладненою структурою, такі як ланцюжки провідникових частинок, агрегати, ланцюжки агрегатів та агломерати. Слід зазначити, що групування провідникових частинок в об'ємні агломерати повинно, всупереч отриманим результатам, призводити до збільшення порогової концентрації в силу розмірного ефекту, пов'язаного з істотним збільшенням локальної концентрації провідної фази в малих обсягах, які займає агломерат, на шкоду концентрації провідникових частинок в оточуючих агломерати областях. Агрегування ж діелектричної фази недостатньо для суттєвого зменшення порогу протікання.

У цілому, аналогічні результати мають місце і для резистивного композиту з ZrC в якості провідної добавки, хоча Zr не спостерігається в діелектричній фазі, крім того в одних міжзеренних областях спостерігається переважно кремній, а в інших – алюміній.

Підвищений вміст кисню в області міжзеренної межі побічно свідчить про можливість утворення оксидних фаз або шарів твердих розчинів сіалонів та оксинітридів на поверхні провідникових зерен. Оскільки такі шари мають діелектричні властивості, то їх утворення може бути однією з причин істотного підвищення питомого опору кластеру. Дійсно, груба оцінка на підставі моделі з послідовно з'єднаних опорів провідникових зерен і діелектричного шару

показує, що для спостережуваного підвищення питомого опору кластеру достатньо наявності досить тонкого шару діелектрика або більш товстого шару зернограничної фази з напівпровідниковими площинами.

Саме входження SiC у провідний кластер, крім збільшення екстрапольованого значення ρ резистивного композиту, приводить до проявів значної анізотропії питомого опору.

Вплив анізотропії питомого опору на деякі функціональні характеристики композитів. До факторів, що вносять принциповий вклад на функціональні характеристики резистивних матеріалів, можна віднести: нелінійність опору, додаткове виділення чи поглинання енергії на бар'єрах метал-напівпровідник-діелектрик, виділення чи поглинання енергії конденсатором типу метал-діелектрик-метал. Для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, отриманих із різним біндером чи без нього, спостерігається принципова різниця у величині опору при струмах різної величини. На рис. 4.12 показано як залежить коефіцієнт нелінійності, розрахований як відношення опорів, виміряних при струмах 30 та 100 мА, від концентрації добавки в композитах, що були отримані без використання біндера, або при використанні, як біндера, каучука та КМЦ.

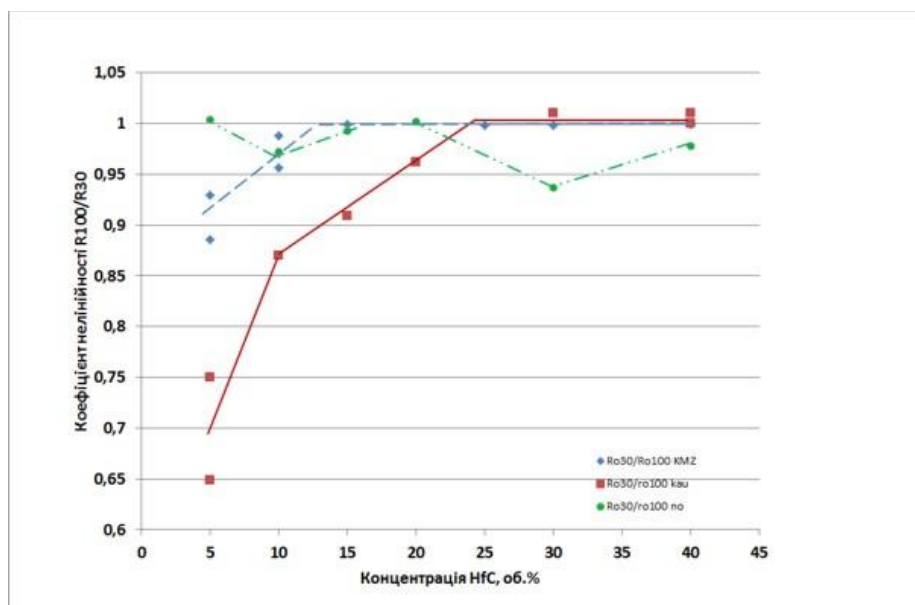


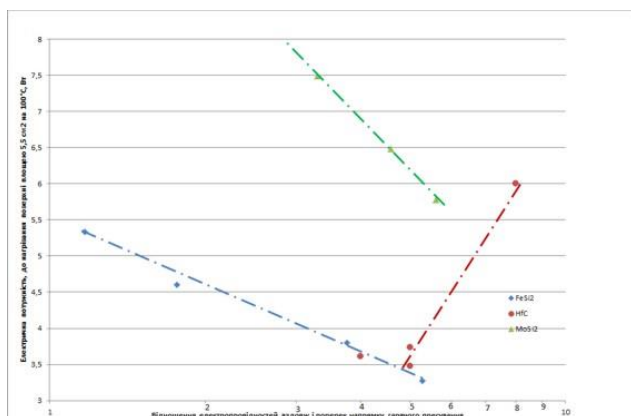
Рис. 4.12. Концентраційна залежність коефіцієнту нелінійності питомого опору композитів, що були отримані без використання біндера (заповнений кружок),

або при використанні, як біндера, каучука (заповнений квадрат) та КМЦ (заповнений ромб).

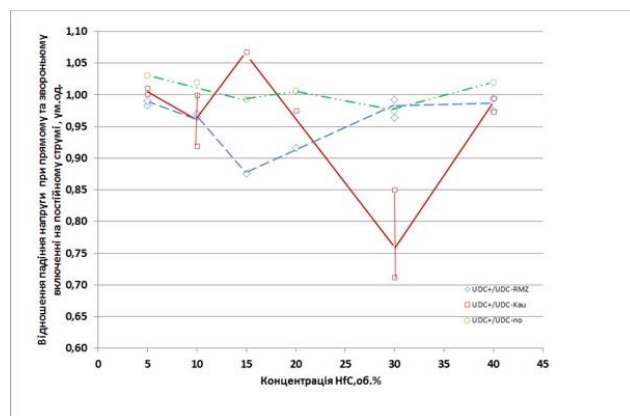
З рисунка видно, що композити, що були утворені без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30-35 об.% та 10 об.%. Використання як біндеру, КМЦ, значно зменшує область концентрацій композиту, у яких проявляється нелінійність, обмежуючись діапазоном малих концентрацій добавки (5-10 об.%) Найбільшою нелінійністю відрізняються композити, що були виготовлені з використанням каучука, для яких характерним є як високе значення коефіцієнта нелінійності і значний діапазон концентрацій добавки (5-25 об.%).

Якщо прийняти до уваги, що в системі ізолятор-напівпровідник варисторний ефект обумовлений тунельним переносом носіїв заряду через бар'єр на межі поділу фаз, а його параметри залежать від напруги, концентрації і розміру часток напівпровідника, а також від температури і діелектричної проникності компонентів композиту, наявність чи відсутність біндеру в середовищі консолідації приводить до зміни відстані між частинками і, як наслідок, ширини потенційного бар'єру на межі поділу ізолятор-напівпровідник. При підвищенні температури у композиті відбуваються кілька процесів, які також впливають на параметри бар'єру на кордоні частинок наповнювача і, отже, на чутливість композиту до напруги. По-перше, відбувається збільшення концентрації вільних носіїв у частинках напівпровідника, по-друге, збільшення провідності ізолятору, і, по-третє, теплове розширення. Перші два процеси ведуть до збільшення ймовірності тунелювання носіїв через бар'єр на границі частинок наповнювача і, отже, до зменшення опору композиту, а також до зниження чутливості композиту до напруги внаслідок зменшення висоти бар'єру. Третій процес – теплове розширення – призводить до збільшення середньої товщини ізоляційних прошарків між частинками наповнювача і, отже, до збільшення опору композиту і його чутливості.

Раніше було показано [16], що при певних структурних станах дисперсного композиту (видовжені частини провідника та подібні до пластівців частини ізолятора) виникає ситуація при яких для досягнення визначеної температури поверхні до функціонального виробу прикладається потужність на 25-30% менша. На зразках модельного експерименту (розділ 4.1.1) було проведено відповідне дослідження і встановлено (Рис. 4.13-4.14), що при утворенні структурних станів, що приводять до анізотропії питомих опорів, потужність, що прикладається до функціонального елемента для досягнення ним температури 100°C знижується з 5,5-6 Вт/см² до 3,5 Вт/см², або на 36% для добавок із вираженими магнітними властивостями і з 8 до 5,5 Вт/см², або на 31%.



а)



б)

Рис. 4.13. Залежність потужності, що потрібна для розігріву зразка на 100 °C для композитів Si₃N₄-Fe, Si₃N₄-Mosi₂ від ступеня анізотропії (а) та відношення опорів (при прямому-зворотному включення напруги) від концентрації добавки в композитах Si₃N₄-HfC (б), що були отримані без використання біндеру (штрихова лінія), при використанні кмц (штрих пунктирна лінія) та каучуку (суцільна лінія).

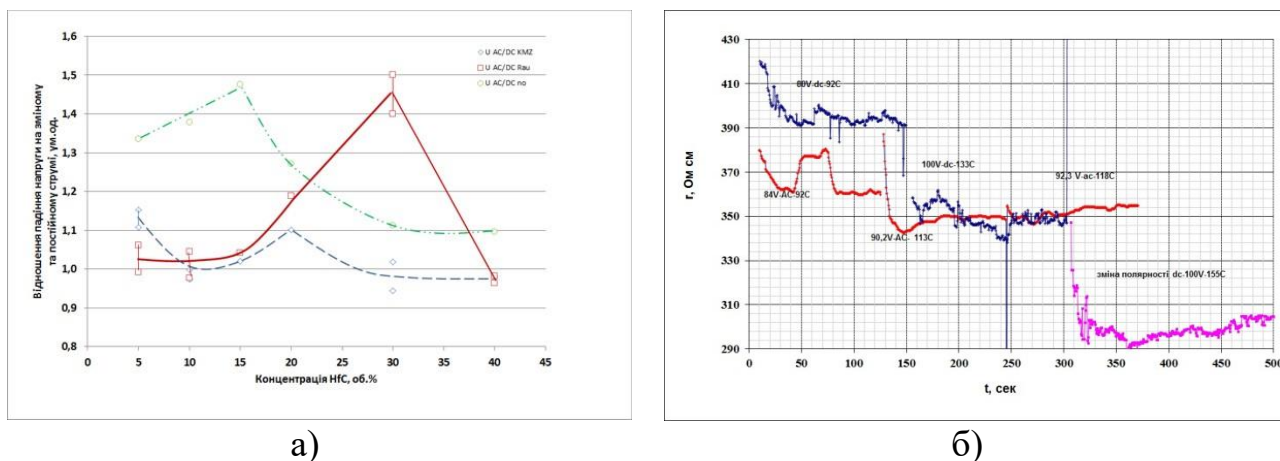


Рис. 4.14. Відношення падіння напруги на опорі (а) (на змінному струмі до напруги, на постійному струмі при фіксованій температурі поверхні) для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, що отримувались без біндера (штрихова лінія), з використанням КМЦ (штрих-пунктирна лінія) та каучука (суцільна лінія) та пояснююча осцилограма (б).

Як видно з рисунків вище, композити, що були отримані в присутності в середовищі консолідації каучуку, відзначаються значною різницею опору при прямому зворотному включенні при концентраціях добавки 20-25% (зі знаком «+») і трошки меншим при концентраціях 15% (зі знаком «-»). При отриманні композиту без присутності біндера, найбільша різниця опорів пряме-зворотне включення, виникає при концентрації добавки 15-20%, а при використанні КМЦ різниця опорів при прямому-зворотному включенні практично відсутня. Із цього можна зробити висновки, що в композитах, отриманих без біндера, та при використанні каучуку при концентрації 15-20% формується нерівноважна кількість бар'єрів, границі яких збагачені електронами з одного боку, та вакансіями (дірками) з іншого боку, причому, без біндера формуються p - n структури, а з каучуком формуються n - p структури. З використанням каучуку кількість p - n структур при концентрації HfC 25-30% збільшуються пропорційно збільшенню концентрації карбіду гафнію. Тому можна припустити, що бар'єр виникає на границі *in situ* утворених нестехіометричного карбонітриду гафнію та збагаченого азотом карбіду кремнію. У композитах, отриманих за участі

КМЦ, такі бар'єри відсутні, найбільш вірогідно, із-за розташуванні на границі розділу тонких ізоляційних прошарків оксинітриду кремнію.

Це підтверджується випробуванням на постійному та змінному струмах. Як видно з Рис. 4.14 (а), при концентраціях добавки ми спостерігаємо значне поглинання енергії змінного струму, що може відбуватись за наявності тонких прошарків діелектрика. При застосуванні біндера КМЦ значне збільшення тонких прошарків діелектрика відбувається при концентраціях добавки 15%. Тоді як для матеріалів, отриманих без біндера, число діелектричних прошарків значно зменшується, або вони є більшої товщини.

Теоретичні розрахунки енергетичних процесів на постійному струмі подані у таблиці 4.5, а на змінному – у таблиці 4.6. Отримані нами результати корелюють із теоретичними обґрунтуваннями процесів і можна стверджувати, що у нашому випадку вірогідним є утворення композиційних структур метал-напівпровідник-діелектрик-метал, у яких процеси заряду-розряду конденсатора на постійному і змінному струмах супроводжуються поглинанням чи виділенням тепла Пельтьє або розігріву діелектрика за рахунок вихрових струмів.

Із розгляду заряду термоелектричного конденсатора, який представляє систему метал-напівпровідник-діелектрик-метал, від постійного джерела напруги через резистор R встановлено (Табл. 4.5), що енергію конденсатора після заряду (п. 1 Табл. 4.5) можна визначити з рівняння (4.6) де $CU_0^2/2$ – енергія, отримана конденсатором від джерела напруги; $(CU_0U_k)/2$ – енергія, що поглинається із оточуючого середовища, так як напрямок струму заряду вибрано таким чином, що у контакті метал-напівпровідник електрони переходять із металу в напівпровідник. При такому напрямку струму, коли електрони переходять із металу в напівпровідник, їм доводиться долати потенційний бар'єр, який дорівнює різниці енергій між рівнем Фермі і дном зони провідності. Це можуть зробити тільки «швидкі електрони», тому в контакті з надлишком залишаються «холодні» електрони і він охолоджується. Коли струм йде в протилежному напрямку, електрони переходять із

напівпровідника у метал. Так як енергія електронів у напівпровіднику більше, ніж в металі, то вони при переході віддають частину своєї енергії кристалічній решітці, і перехід нагрівається. Це явище називається ефектом Пельтьє, а коефіцієнт Пельтьє Π дорівнює контактної різниці потенціалів ($\Pi - U_k$), а енергія, що виділиться на резисторі визначається співвідношенням (п. 2 табл. 4.5).

Зовнішні поля (магнітне, електромагнітне випромінювання, поле механічних деформацій) можуть змінювати ТЕРС. Тому $U_{kA} = U_k + \Delta U_k(A)$, де A – основний параметр зовнішнього поля (для магнітного поля – це індукції магнітного поля B , для електромагнітного випромінювання – інтенсивність випромінювання на частоті максимального поглинання I , для деформацій – відносна деформація). Наприклад, магнітне поле змінює співвідношення швидких і повільних електронів у струмі, за рахунок того, що швидкі електрони розсіюються на теплових коливаннях кристалічної решітки менше, ніж повільні електрони, тобто в залежності від значення магнітного поля число швидких електронів у струмі зростає, що призводить до збільшення коефіцієнта Пельтьє $\Pi = ST = U_k$, а отже, і ТЕРС $S = S_0[1 + c\alpha(\eta HB)^2]$, де S_0 – ТЕРС у відсутності магнітного поля; $c\alpha$ – коефіцієнт, що залежить від характеру розсіювання електронів (при розсіянні на теплових фононах $c\alpha \approx 0,154$), ηH – холлівська рухливість електронів у напівпровіднику. Так як час розсіювання електронів на теплових фононах – близько 10-11 с, то при кожній зміні магнітного поля встановлюється новий рівноважний розподіл електронів також за цей час. Це означає, що зміна S і U_k відбуватиметься із запізненням у 10-11 с.

Так як $CU_0^2/2$ – енергія, яку отримує конденсатор від джерела напруги, а WR – енергія, яку віддає конденсатор при розрядці, то виходить, що при розрядці на резисторі виділиться енергії більше на величину $CU_0\Delta U$. Очевидно, що якщо $\Delta U = 0$, то і не буде цієї додаткової енергії, тобто ця енергія з'являється виключно за рахунок зміни U_k під дією зовнішнього поля. ККД такого пристрою поданий в п. 9 табл. 4.5. Якщо знехтувати втратами тепла на нагріванні конденсатора, то ККД буде дорівнювати ККД циклу Карно.

Якщо у композиті виникають вихрові струми, виникає поперечна ТЕРС, пропорційна значенню індукції магнітного поля і градієнту температур. Ця ТЕРС наводиться на електродах, перпендикулярних градієнту температур, і вона сильно залежить від магнітного поля.

Таблиця 4.5.

**Енергетичні стани термоелектричного конденсатора
метал-напівпровідник-діелектрик-метал (МНДМ) на постійному струмі за
[134]**

№ п/п	Стан	Формула
1	Енергія конденсатора після заряду	$W_C = \int_0^{\infty} u di = \int_0^{\infty} U_0 (1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \frac{U_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}} dt + \int_0^{\infty} \frac{U_k U_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}} dt =$ $= \frac{CU_0^2}{2} + CU_k U_0 = \frac{U_0^2 + 2U_0 U_k}{2} C, \quad (4.6.)$
2	Енергія, що виділилися на резисторі	$W_R = \int_0^{\infty} i^2 R dt = \frac{CU_0^2}{2} \quad (4.7)$
3	Енергія конденсатора у зовнішньому полі	$W_C = \frac{U_0^2 + 2U_{kA} U_0}{2} C \quad (4.8)$
4	Енергія конденсатора за відсутності зовнішнього поля (B=0)	$W_{CA=0} = W_{CA \neq 0}, \quad C \frac{U^2 + 2U_k U}{2} = C \frac{U_0^2 + 2U_0 U_{kA}}{2} \quad (4.9)$
5	Напруга на	$U = -U_k + \sqrt{U_k^2 + U_0^2 + 2U_0 U_{kA}} \quad (4.10)$

	електродах	при $U_0=0$, $U=0$, а при $U_0 \rightarrow U_{kA}$, $U_k U \approx U_0 + \Delta U$, $\Delta U = U_{kA} - U_k$.
6	Енергія, що виділилася на резисторі та контактах	$W_R = \int_0^\infty i^2 R dt = CU^2 / 2 \quad W_k = U_k \int_0^\infty i dt = CU_k U \quad (4.11)$
7	Приріст енергії на контактах	$\Delta W_k = C(U_0 U_{KM} - U U_k) = C[U_0 U_{KM} - U_k(-U_k + \sqrt{U_k^2 + U_0^2 + 2U_0 U_{KM}})] \quad (4.12)$
8	Енергія, що виділилася на резисторі	$W_R = \frac{CU^2}{2} = C \frac{(-U_k + \sqrt{U_0^2 + U_k^2 + 2U_0 U_{kA}})^2}{2} \approx C \frac{U_0^2 + 2U_0 \Delta U}{2} \quad (4.13)$
9	ККД	$\eta = \frac{W_{KM} - W_k}{W_{KM}} = \frac{CU_0 U_{KM} - CU_0 U_k}{CU_{KM} U_0} = \frac{\Delta U_k}{U_{KM}} \quad \eta = \frac{\alpha T_1 - \alpha T_2}{\alpha T_1} = \frac{\Delta T}{T_1} \quad (4.14)$

Так як у діелектрику конденсатора присутні діелектричні втрати, то це призводить до нагрівання конденсатора. Порівняємо потужність, яка виділяється на конденсаторі у вигляді теплоти, із потужністю, що поглинається у контакті метал-напівпровідник (Табл. 4.6). Очевидно, що охолодження відбуватиметься у тому випадку, якщо потужність, що виділяється на $R_{tg\delta}$, не перевищить поглинається потужність $I_0 P \sim 2$. Із виразу для j (п. 1 Табл. 4.6) видно, що щільність струму істотно залежить від товщини діелектричної плівки і від відношення $\varepsilon/tg\delta$. Так як магнітне поле – змінне, воно породжує вихрове електричне поле, а отже, і вихрову ЕРС. Магнітне поле перерозподіляє холодні і гарячі електрони у струмі, залишаючи їх загальну енергію незмінною.

Таблиця 4.6.

**Енергетичні стани термоелектричного конденсатора
метал-напівпровідник- діелектрик – метал (МНДМ) на змінному струмі за**

[134]

№	Стан	Формула
---	------	---------

п/п		
1	Граничне значення струму, що приводить до охолодження контакту	$j = \Pi_{\sim} \frac{\omega \varepsilon_0}{d} \frac{\varepsilon}{\operatorname{tg} \delta} \quad (4.15)$
2	Потужність, що витрачається на нагрівання конденсатора	$W_{\text{випр}} = \frac{1}{2} \frac{(\omega B_0 d l)^2}{\rho_{\text{м}} \frac{l}{d l_{\text{ш}}}} = \frac{1}{2} \frac{\omega^2 B_0^2 d^3 l_{\text{ш}}}{\rho_{\text{м}}} \quad (4.16)$
3	Потужність, що поглинається в контакті	$W_{\text{конт}} = \Pi_{\sim} I = \Pi_{\sim} j S = \Pi_{\sim} j l l_{\text{ш}} \quad (4.17)$
4	Співвідношення потужностей вихрових струмів і контакту	$\frac{W_{\text{випр}}}{W_{\text{конт}}} = \omega \left(\frac{B d^2}{\Pi_{\text{н}}} \right)^2 \frac{\operatorname{tg} \delta}{\varepsilon \varepsilon_0 \rho_{\text{м}}} \quad (4.18)$
5	Співвідношення потужностей напівпровідника і контакту	$\frac{W_{\text{н/н}}}{W_{\text{конт}}} = \frac{I^2 R_{\text{н/н}}}{I \Pi_{\text{н}}} = \frac{\Pi_{\text{н}} \omega \varepsilon \varepsilon_0 l l_{\text{ш}}}{d \operatorname{tg} \delta \Pi_{\text{н}}} \rho_{\text{н/н}} \frac{d}{l l_{\text{ш}}} = \frac{\omega \varepsilon \varepsilon_0 \rho_{\text{н/н}}}{\operatorname{tg} \delta} \quad (4.19)$

Композити, компоненти яких мають магнітні властивості, що дають їм можливість взаємодіяти із магнітним полем у процесі високотемпературної консолідації, приводять до утворення такої морфології мікроструктури, при якій енергоспоживання функціонального елемента зменшується на 30-35% при створенні анізотропних станів із коефіцієнтом анізотропії 3-6. Подальший розвиток уявлень про експлуатаційні феномени у функціональних елементних на дисперсних структурах може мати місце після встановлення взаємозв'язку морфологія мікроструктури-термоелектричні явища у дисперсних композитах.

4.2. Термоелектричні властивості композитів, що відрізняються МС та розміром частинок провідника

Існує думка [135], теорія перколяції, яка добре описує температурну залежність стрибкової провідності, лише частково описує ТЕРС. Явище стрибкової провідності на постійному струмі пропонується розглядати стосовно ТЕРС, як процес макроскопічної дифузії електронів. Саме це дозволяє пояснити лінійну залежність ТЕРС від температури. Це дозволяє використовувати методи термодинаміки незворотних процесів і статистичної фізики для розрахунків ТЕРС. Такий підхід дозволяє не деталізувати тип домішкового стану, а розглядати тільки дифузійну ТЕРС, так як для стрибкового механізму переносу заряду ефект фононного захвату носіїв відсутній. При розгляді отриманих нами експериментальних залежностей ми будемо виходити із наведеного припущення.

4.2.1. Термоелектричні властивості дисперсного матеріалу діаманетик (MoSi₂)-ковалентний ізолятор (Si₃N₄)

Як видно з рис. 4.15 для композита із діаманітною добавкою MoSi₂, у допороговій області спостерігається високий рівень коефіцієнту ТЕРС у напрямку перпендикулярному до напрямку ГП. При збільшенні концентрації добавки і наближенні до порогу перколяції (зона «діелектричних сідловин точок»), коефіцієнт Зеєбека зменшується до нуля, зразу після ПП (зона «металічних сідловин точок») він міняє знак, і при подальшому збільшенні концентрації добавки зникає. Цікавим встановленим фактом є те, що в зоні «діелектричних сідловин точок» виникає «поперечна» ТЕРС, тобто ТЕРС у напрямку, перпендикулярному до напрямку температурного градієнта із максимальним значенням коефіцієнта Зеєбека до 120 мкВ/град. Це говорить про те, що в цій зоні утворюється анізотропія теплопровідності, яка приводить

до виникнення поперечного перепаду температур, і, як наслідок, поперечної ТЕРС, що говорить про виникнення вихрових струмів. При ізотермічних умовах верхньої і нижньої граней, і адіабатичності бічних граней, в однорідній термоелектрично-анізотропній пластині вихрових струмів не виникає. Ці струми мають місце, якщо матеріал пластини анізотропний по теплопровідності.

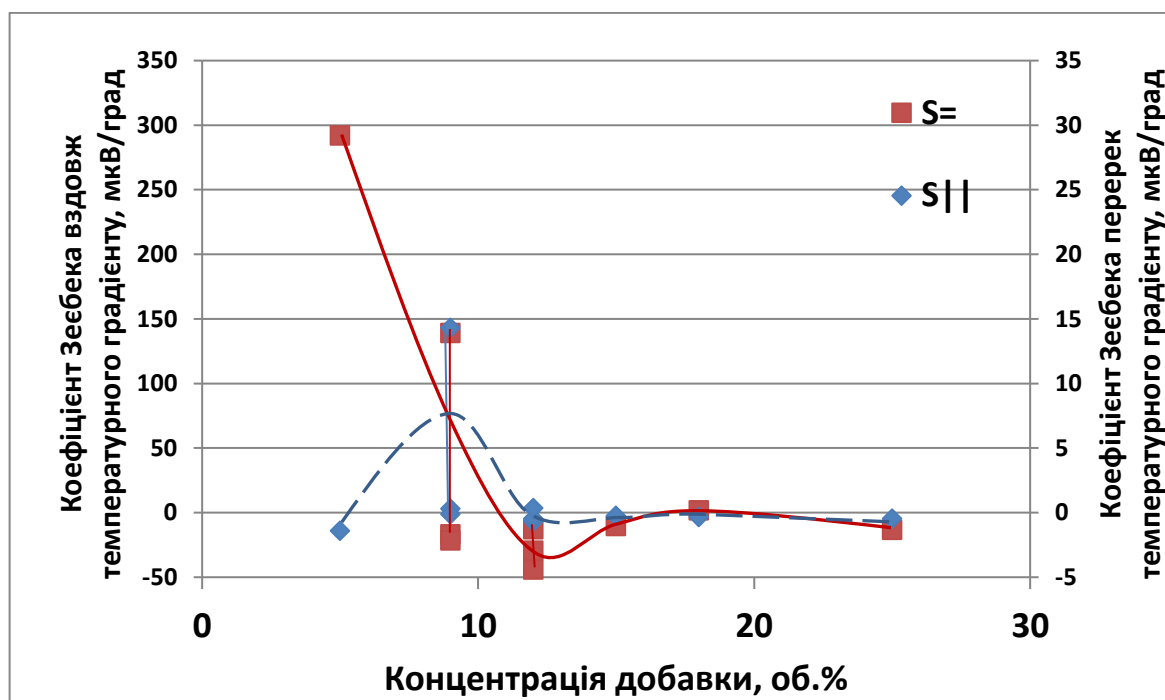


Рис. 4.15. Концентраційні зміни коефіцієнту Зеебека для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$.

Формально, до отриманих експериментальних даних можна застосувати апарат теорії перколяції. Проте, у роботі [144] було показано, що ТЕРС містить два вклади: перший визначається перенесенням потенційної енергії носіїв заряду, а другий пов'язаний із тепловою енергією. Остання обставина не враховується теорією перколяції для ТЕРС. Тому визначені у таблиці 4.7 параметри мікроструктури слід вважати суто формальними і такими, що не повністю відображають дійсну картину процесу.

Таблиця 4.7.

Параметри мікроструктури за перколяційним рівнянням

Параметр	Розрахунок за даними вздовж напрямку ГП	Розрахунок за даними поперек напрямку ГП
Порогова концентрація	6%	10,5%
Перколяційний індекс діелектрика s	1	1
Перколяційний індекс провідника t	1,9	1,7
R_m/R_d	0,557	0,306
Морфологія включень діелектрика	Пластівці	
	0,537	0,534
Морфологія включень провідника	Пластівці	
	0,917	0,477

На рис. 4.16, а показано кореляційний взаємозв'язок величини коефіцієнту ТЕРС із величиною анізотропії електричного опору, яка детально розглядалась у попередньому розділі. Як видно із рисунку, для ізотропних композитів коефіцієнт ТЕРС дорівнює нулю, а при вираженій анізотропії взаємно перпендикулярних опорів він виростає пропорційно логарифму відношення опорів. Суттєво впливає на величину і знак ТЕРС, температура процесу ГП, яка визначає рівень втрат маси (Рис. 4.16, б).

Як видно з рисунка, великі втрати маси (42%), приводять до позитивного значення ТЕРС, тим більшому, чим менше концентрація добавки. Вірогідно, це пов'язано з перебігом реакції утворення карбіду кремнію, і випаровуванням силіциду заліза.

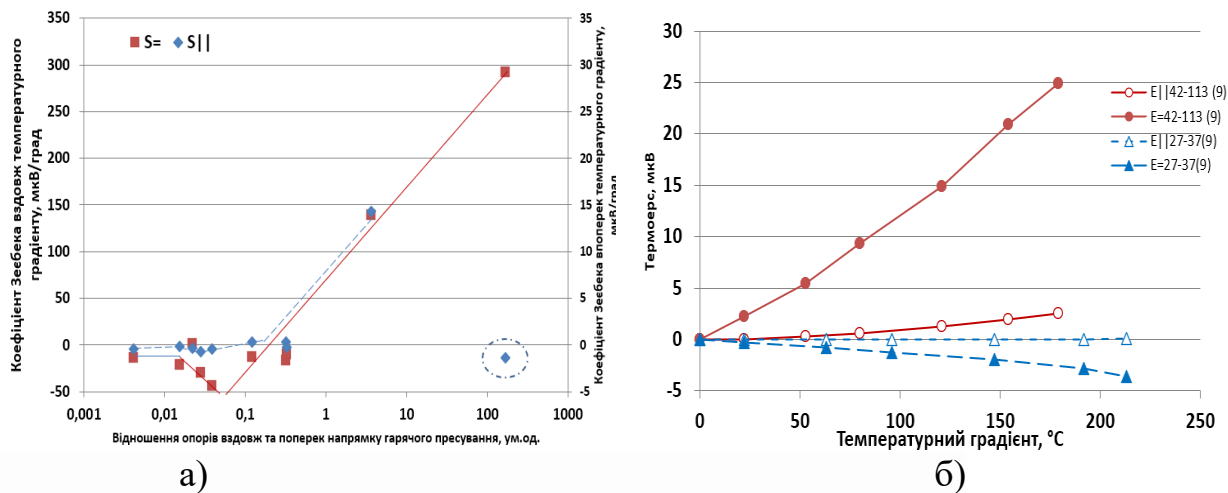


Рис. 4.16. Кореляція коефіцієнту ТЕРС із анізотропією електричного опору (а) та залежність ТЕРС від температури (б) вздовж (кружок і трикутник заповнені) і поперек (кружок білий і трикутник штрихований) градієнту температур, при втратах маси 42% (червона лінія) та 27% (синя лінія) для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$.

При втратах маси 20-25%, (Рис. 4.17) ТЕРС зберігає негативний знак, що може свідчити про те, що переважну роль у мікроструктурі відіграють силіциди заліза, а при втратах маси 27% вже починають формуватись включення карбіду кремнію, переважно у напрямку дії зусилля ГП, надаючи умови для виникнення поперечної ТЕРС. У всіх випадках ми спостерігаємо близький лінійно характер температурної залежності ТЕРС.

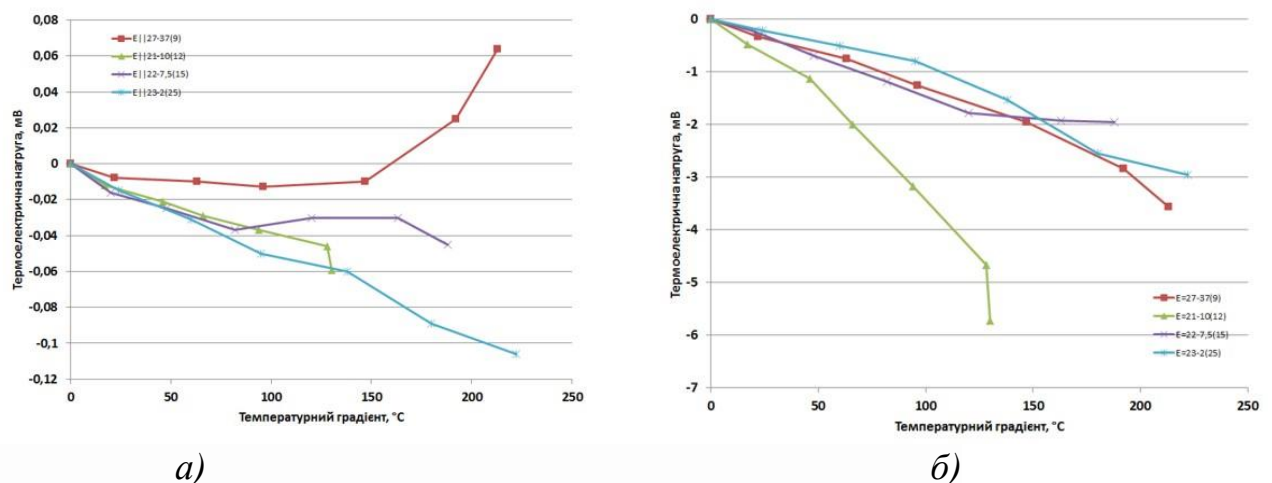


Рис. 4.17. Зміни ТЕРС від температури поперек градієнту (а) та вздовж градієнту температури (б), при втратах маси 21% (трикутник) та 21-27% (інші символи) для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$.

На Рис. 4.18, а показано концентраційні зміни коефіцієнту ТЕРС композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ із добавками феромагнетика (заліза), який внаслідок реакцій *in situ* перетворюється на силіцид заліза. Як видно із рисунка, зменшення кількості феромагнетика зменшує величину коефіцієнту ТЕРС¹ і змінює її концентраційний перебіг. На порозі перколяції коефіцієнт Зеебека суттєво зменшується у випадку добавки 12% заліза до вмісту дисиліциду молібдену, і зменшується до нуля у випадку добавки 7,5% заліза. В останньому випадку зона перколяційного переходу суттєво «розмивається» по концентрації. Якщо ми добавляємо до феромагнетика реакційно-стійкий діелектрик (Рис. 4.18, б), коефіцієнт ТЕРС суттєво (у 2 рази) зростає в допороговій концентрації у зоні «діелектричних сідловин точок» і не суттєво знижується у запороговій зоні «металічних сідловин точок». Ми пов'язуємо це з тим, що відбувається утворення комплексів Fe-BN [136], які утворюють DX-центри, на яких відбувається накопичення зарядів, що потім беруть участь у генерації ТЕРС, які утворюються у результаті захоплення на нейтральний донорний центр додаткового електрона і приводять супутнього до цього процесу – радикальної реконструкції центру – зміщення центроутворюючої домішки у найближчу міжвузлову зону. Подібний домішковий центр має два стани: основний двухелектронний $\text{C3 } v\text{-симетрії}$ і метастабільний одноелектронний. У останньому донорний електрон розташовується на воднеподібній орбіталі, ці два зарядових центри розділені бар'єром, який призводить до того, що захоплений іонізований донором термостимульований носій при досить низькій температурі може існувати у метастабільному стані необмежено довгий час, обумовлюючи тим самим ТЕРС, що є найбільш характерною властивістю DX-центрів.

¹ Зауважимо, що ТЕРС у цьому випадку має негативний знак, який, для зручності, не відображається на графіку.

Продовжуючи розгляд впливу технологічних факторів на ТЕРС, виконаємо тривимірне моделювання впливу парних факторів: втрат маси та інтенсивності зволоження напівфабриката на величину опору композита, його температурного коефіцієнта, величину коефіцієнта ТЕРС (Рис. 4.19).

На рис. 4.19, б, г, е показано що експериментальні зразки насичувались вологою в концентрації 3-12 мас.%, а температура ізотермічної витримки вибиралась такою, щоб втрати маси були в діапазоні 15-25 мас.%. Нас цікавила відповідь на питання: як впливає кількість феромагнітної добавки на ТЕРС, і як впливає при даній кількості феромагнітної добавки невелика добавка ізолятора, який не взаємодіє із середовищем пресування. В якості такої добавки ми вибрали нітрид бору.

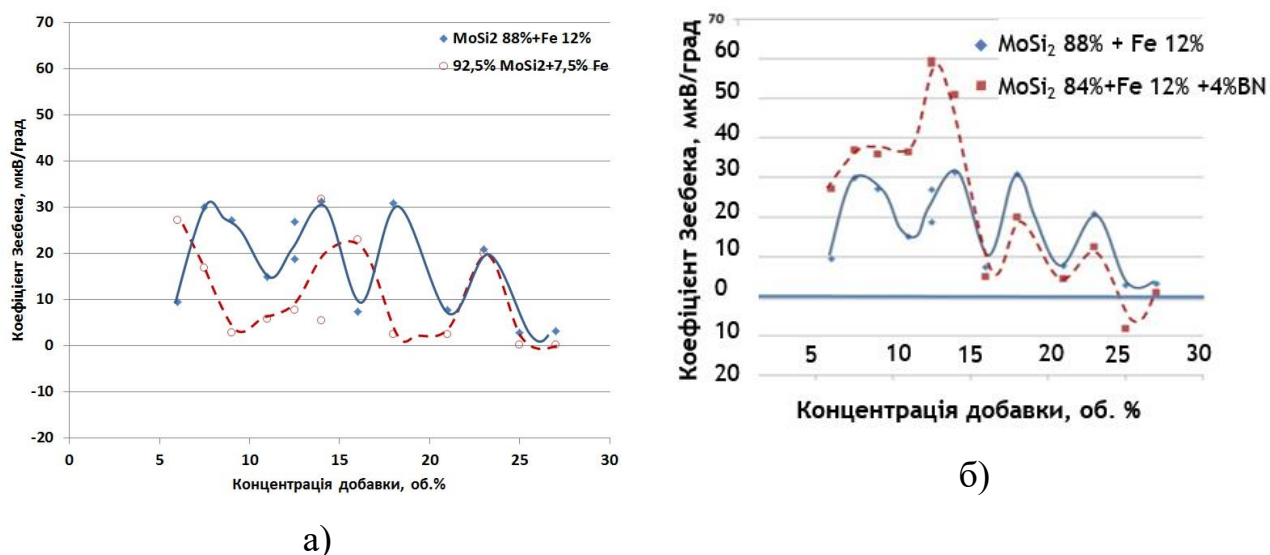
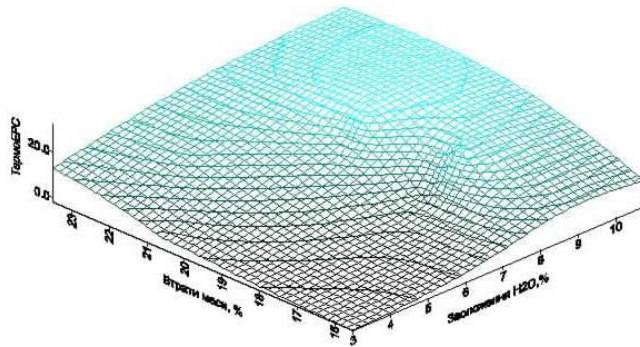


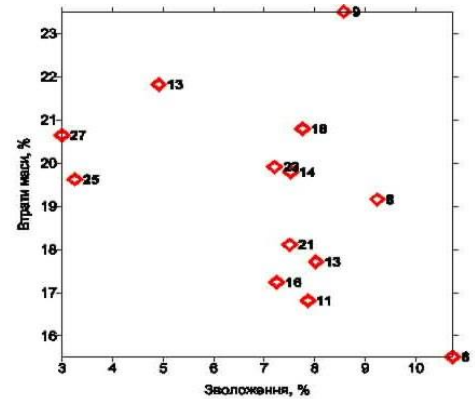
Рис. 4.18. Концентраційні залежності ТЕРС композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ із добавками Fe (а) та Fe+BN(б).

Максимальне значення ТЕРС (30 мкВ/град) для композиту «MF12» було отримано при зволоженні 10-12 %, втратах маси 23-25% та концентрації комплексної добавки 8-18%. Для композиту «MF7.5» в цілому були одержані подібні результати, тільки максимальне значення ТЕРС було дещо нижче (23мкВ/град). Добавка до композиту «MF12» нітриду бору підібрана таким чином, що його концентрація у провідному кластері була 0,25 – 1,0 об.% (у

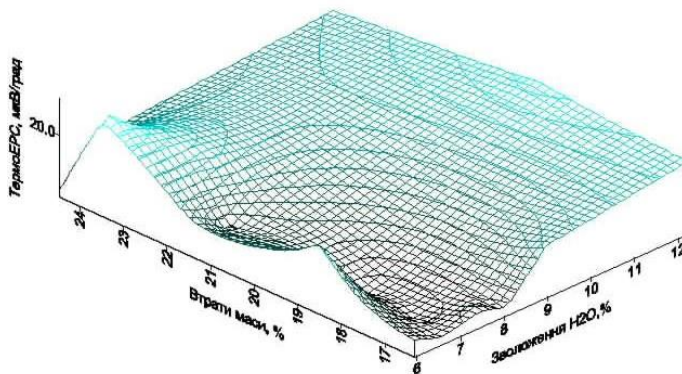
залежності від концентрації провідної добавки), що привела до росту величини ТЕРС (у 2 – 2,5 рази), причому цей ріст не залежав від інтенсивності зволоження напівфабриката, але сильно залежав від температури ізотермічної витримки (втрати маси).



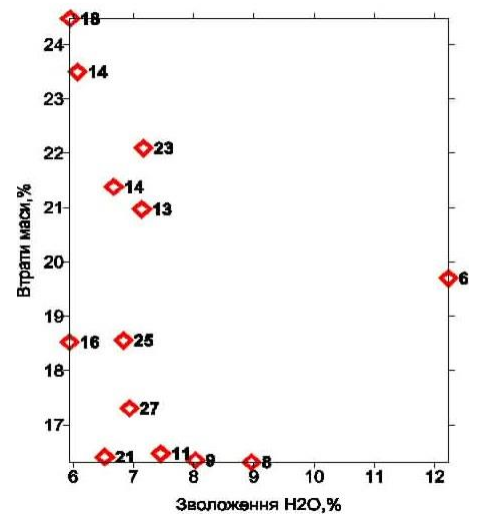
а)



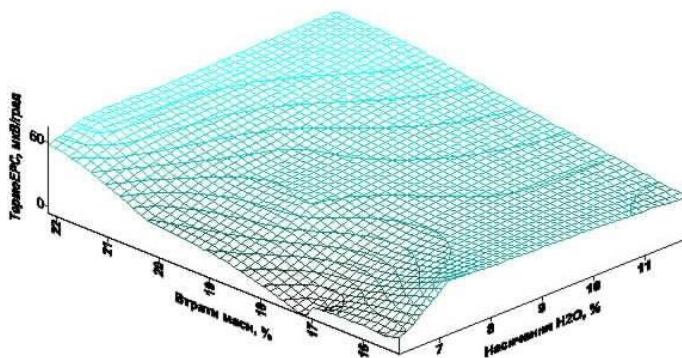
б)



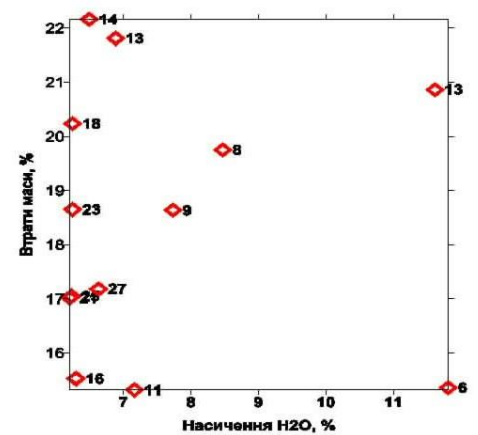
в)



г)



д)



е)

Рис. 4.19. Взаємозв'язок величини ТЕРС із технологічними параметрами процесу ГП (а, в, д) та концентрації термоелектричних добавок у композиті (б, г, е) для композиту на базі Si_3N_4 із добавками MoSi_2 (88%)-Fe (12%), «MF12» (а, б); MoSi_2 (92,5%)-Fe (7,5%), «MF7.5» (в, г); MoSi_2 (84%)-Fe (12%)-BN (4%), «MF12BN» (д, е).

Теоретичне підґрунтя отриманих результатів: результати узгоджуються з результатами роботи [144]. Для досліджуваних матеріалів максимальна термоЕРС не залежить від температури і дорівнює $\sim 60 \text{ мкВ/К}$ (Рис. 4.21, б) або 120 мкВ/К (Рис. 4.22).

Вклади електронів і дірок у ТЕРС у разі стрибкової провідності неадитивні [144]. Середня енергія, що переноситься дорівнює:

$$\langle E - \mu \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle E - \mu \rangle_n + \langle E - \mu \rangle_p \right) \quad (4.20)$$

де індекси n і p відносяться до електронів і діркам відповідно.

Тоді стрибкову ТЕРС у загальному вигляді можна розрахувати по формулі:

$$\alpha \approx -\frac{k}{e} \left(\frac{\pi-2}{\pi} \frac{\Delta^2}{kT} + \frac{2\pi}{3} kT \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=\mu}. \quad (4.21)$$

У тривимірному випадку, якщо має місце стрибова провідність зі змінною довжиною стрибка, характерна енергія, що переноситься є $\Delta = k(\bar{T}^3 T_0)^{1/4}$.

Тоді ТЕРС при стрибковій провідності зі змінною довжиною стрибка буде:

$$\alpha \approx -\frac{k}{e} \left(\frac{\pi-2}{\pi} k\sqrt{TT_0} + \frac{2\pi}{3} kT \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=\mu} \quad (4.22)$$

У випадку двовимірної провідності, коли $\sigma \propto \exp(-T^{-1/3})$ і $\Delta = k(T_0 T^2)^{1/3}$ ТЕРС дорівнює:

$$\alpha \approx -\frac{k}{e} \left(\frac{\pi-2}{\pi} k\sqrt{TT_0^2} + \frac{2\pi}{3} kT \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=\mu} \quad (4.23)$$

Якщо в області стрибкової провідності зі стрибками по найближчих сусідів виконується умова $kT \ll \mu$, то, підставляючи ϵ^3 у (4.22), отримаємо

$$\alpha \approx -\frac{k}{e} \left(\frac{\pi-2}{\pi} \frac{\epsilon_3^2}{kT} + \frac{2\pi}{3} kT \right) \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=\mu} \quad (4.24)$$

Видно, що ТЕРС має мінімум при:

$$T_{\min} = \epsilon_3 \sqrt{\frac{3(\pi-2)}{2\pi^2}}, \quad (4.25)$$

і, визначивши температуру мінімуму, можна оцінити енергію активації провідності.

Автори [144] вказують на необхідність урахування внеску в стрибкову ТЕРС, пов'язаного із виродженням, тобто виникненням стану, коли концентрація носіїв зростає настільки, що властивості матеріалу визначаються домішками, а власне властивостями основної фази. Так, для немагнітних матеріалів при високих температурах повинен бути присутнім ентропійний внесок, рівний $(K/e) \ln 2 \approx 60$ мкВ/К.

Згідно [144] в неоднорідних матеріалах виникає додаткова ТЕРС, обумовлена виродженням:

$$\alpha_{\text{deg}} = -\frac{k}{e} \ln \beta. \quad (4.25)$$

Виродження має позначитися і на середній енергії $\langle E \rangle$ через зміну хімічного потенціалу. Облік виродження призводить до добавки в ТЕРС:

$$\Delta \alpha_{\text{deg}} \approx -\frac{k}{e} \ln \beta \left(\frac{\pi-2}{\pi} \Delta^2 + \frac{2\pi}{3} kT^2 \right) \tilde{E}^{-2}, \quad (4.26)$$

Проте вклад α_{deg} є можливим тільки за умови, коли локальний центр є парамагнітним. Постійна щільність станів поблизу рівня Фермі приводить до незалежності ТЕРС від температури; тоді, згідно (4.22), ТЕРС стає рівною нулю, і залишається тільки член, обумовлений виродженням (4.25), рівний $(K/e) \ln 2 \approx 60 \text{ мкВ}$ або $(K/e) \ln 4 \approx 120 \text{ мкВ}$.

4.2.2. Термоелектричні властивості дисперсного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$

На рис. 4.20 показані концентраційні зміни опору та коефіцієнту ТЕРС композитів з $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, виготовлених із порошків карбіду цирконію, що відрізнялись розміром зерна. У допороговій зоні питомий опір композитів співпадав із точністю до похибки вимірювань. У запороговій зоні питомий опір композиту з дрібним зерном добавки був суттєво (у 10 разів) більшим за опір грубозернистого композиту.

Коефіцієнт ТЕРС дрібнодисперсного композиту по модулю був вищим за даний показник грубодисперсного композиту для всіх концентрацій. Максимальне значення коефіцієнту ТЕРС досягало величини 120 мкВ/град у допороговій зоні, і 60 мкВ/град для дрібнозернистого композита та 30 мкВ/град для грубозернистого композита у запороговій зоні. Ми пов'язуємо це з тим, що

по даним структурних досліджень, інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбіду цирконію більша.

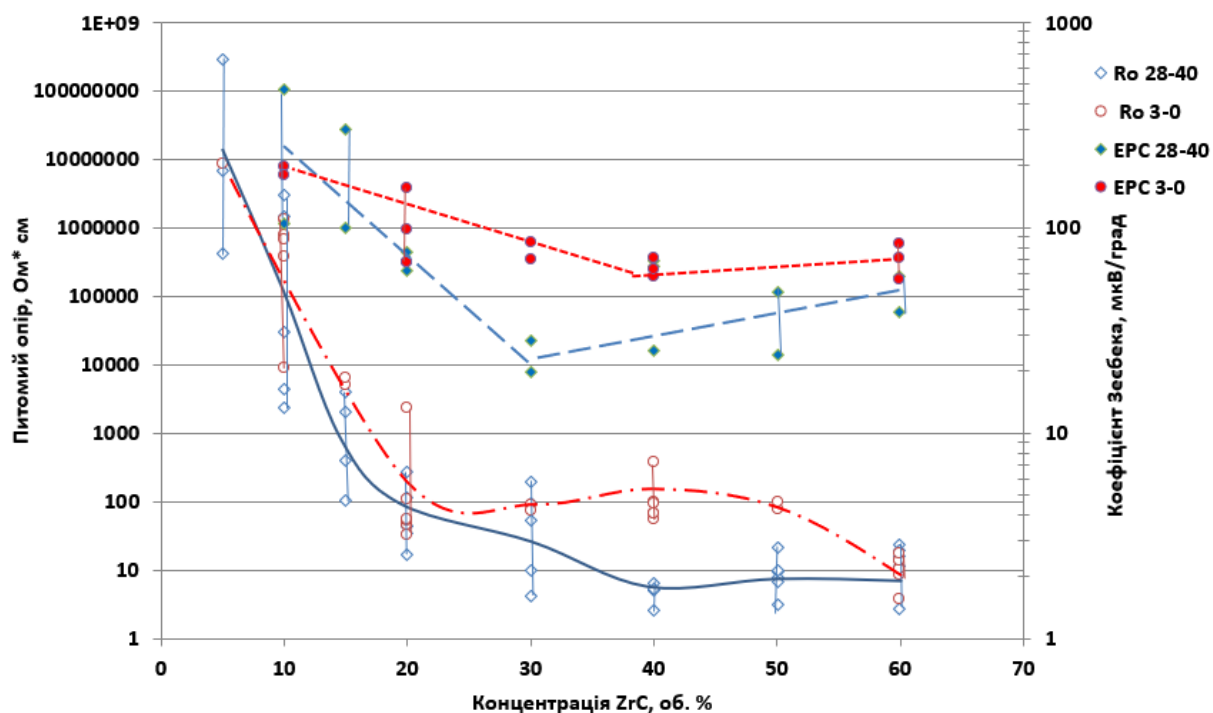


Рис. 4.20. Концентраційні залежності питомого опору та ЕРС композитів з додавкою ZrC 3 мкм та 28-40 мкм.

На рис. 4.21 приведені залежності питомого опору композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ від концентрації, отриманих із використанням у якості біндера каучука, КМЦ, а також без використання жодного біндера.

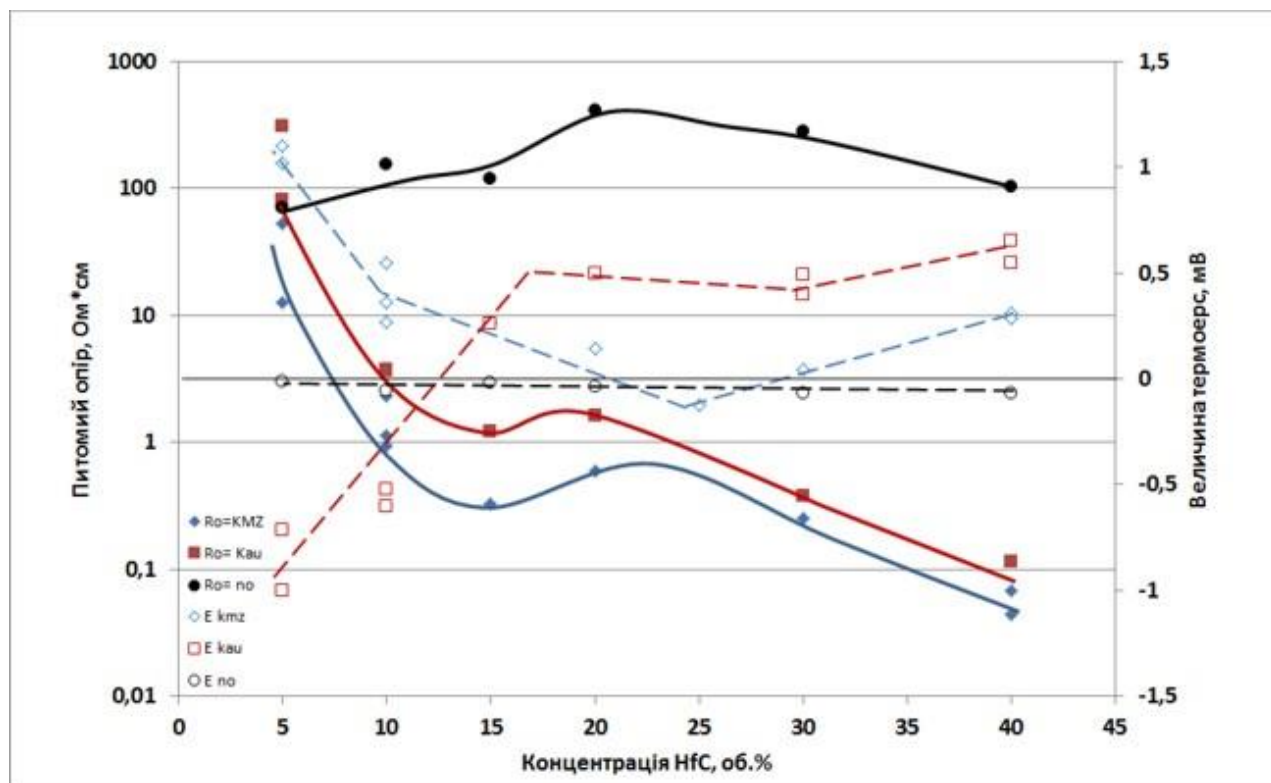


Рис. 4.21. Залежність ТЕРС та опору від концентрації HfC, отриманих з використанням у якості біндеру каучуку, КМЦ, а також без використання жодного біндеру.

Як видно з рисунка, композити, отримані без біндера, відрізняються не типовим перебігом концентраційної залежності опору, а ТЕРС цих композитів дорівнює нулю з точністю до похибки експерименту. Композити, виготовлені з застосуванням каучука, мають позитивне значення коефіцієнту ТЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій. У порозі перколяції ТЕРС проходить через нуль. Композити, виготовлені з застосуванням КМЦ у якості біндеру у всьому діапазоні концентрацій мають позитивний коефіцієнт ТЕРС, але менший за цю величину у композитів, приготованих із застосуванням каучуку.

У розділі 4.1.2 було показано, що у дисперсних бар'єрних структурах виникає ефект внутрішнього виділення тепла, внаслідок чого спостерігається явище досягнення заданої температури поверхні при потужності на 30-35% меншій. Там же було сказано, що при виникненні цього ефекту спостерігається

виникнення ТЕРС. На рис. 4.22 приведено взаємозв'язок величини коефіцієнту ТЕРС та потужності, що необхідна для розігріву об'єктів до температури 100°C . Як видно з графіка, для об'єктів, що були виготовлені без використання біндеру, коефіцієнт ТЕРС не спостерігався, а потужність нагріву до визначеної температури лінійно зменшувалась з ростом концентрації карбиду гафнію від величини 74 мВт/град до величини 40 мВт/град. При використанні біндера при концентраціях карбиду гафнію у допороговій зоні концентрацій в матеріалі при градієнті температур виникає позитивний чи негативний коефіцієнт Зеебека величиною від -20 мкВ/град (каучук) до $+50$ мкВ/град (КМЦ), потужність нагріву зменшується на 38 мВт/град. При концентрації провідника, що відповідає зоні «діелектричних» чи «металічних» вузлових точок потужність нагріву виростає до величини 65-80 мВт/град, причому більше значення такої потужності є характерним для випадку, коли у композиті не генерується ТЕРС (з біндером КМЦ). У далекій від порогу зоні концентрацій зменшення потужності нагріву спостерігається тим більше, чим вищий рівень генерації ТЕРС спостерігається: 50 мВт/град при використанні каучуку (коефіцієнт ТЕРС 25 мкВ/град); 70 мВт/град при використанні КМЦ (коефіцієнт ТЕРС 10 мкВ/град). Тобто зменшення генерації ТЕРС на 40% приводить до збільшення потужності нагріву на ті ж 40%.

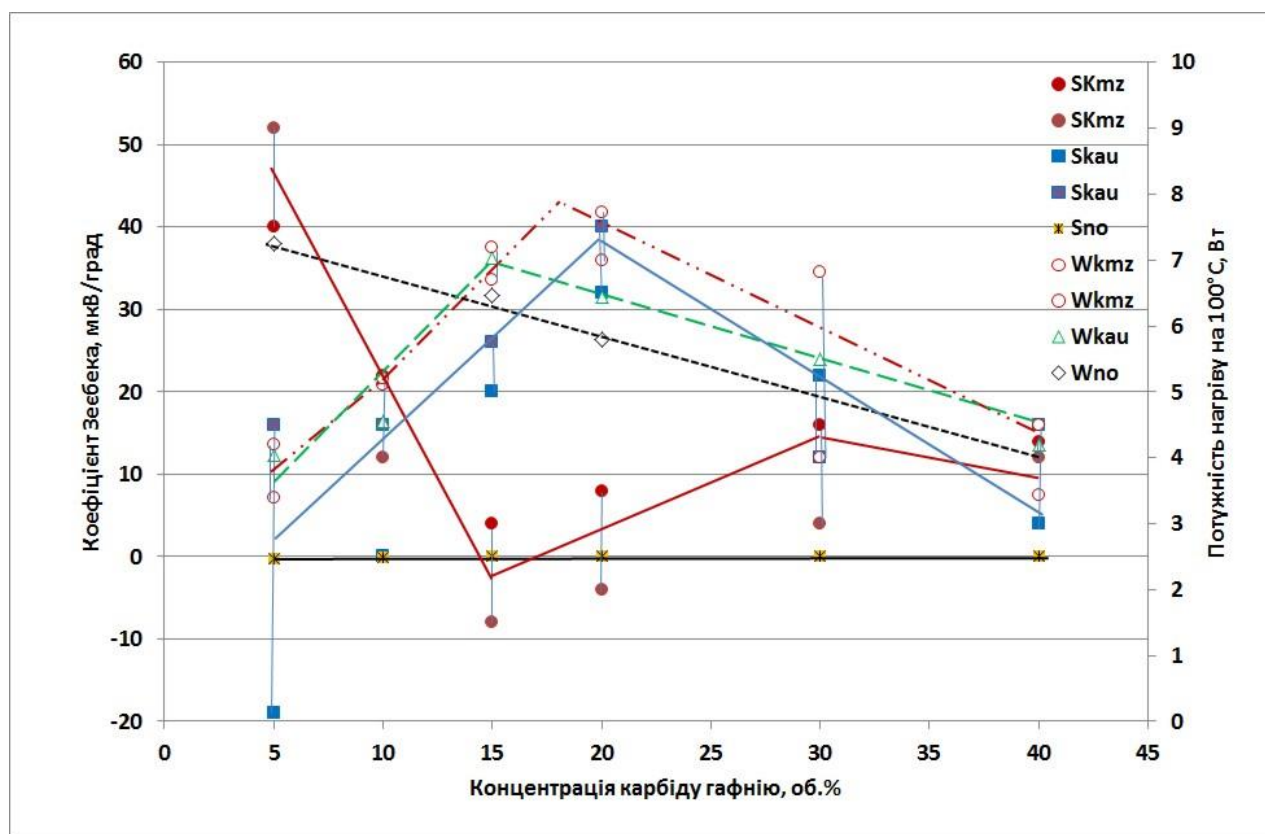


Рис. 4.22. Залежність ТЕРС. та потужності для нагріву об'єктів до температури 100°C для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, приготовлених з використанням біндерів каучук, КМЦ та за відсутності біндера.

Висновки по розділу 4

1. Встановлено, що у мікроструктурі дисперсного композиту, який формувався у магнітному полі, під дією кінетичних процесів, і впливу магнітного поля, відбувається перегрупування частинок, і утворюється кластерна мікроструктура провідника із високим рівнем анізотропії, яка залежить від фізичних властивостей матеріалу добавки, що утворює провідниковий кластер, а саме: (i) при використанні грубодисперсної діаманітної добавки (MoSi_2) спостерігається утворення об'ємного кластеру при концентрації 8%, і високий рівень анізотропії (80); (ii) використання дрібнозернистої феромагнітної добавки уже в кількості 3% приводить до утворення двомірного кластеру із низьким рівнем анізотропії; (iii) при сумісному введенні діаманітної та феромагнітної

добавок (у співвідношенні 7:1) поріг двовірного кластеру утворюється при концентрації 4,5% з рівнем анізотропії 2-4.

2. Показано, що максимальне значення коефіцієнту ТЕРС (30 мкВ/град) для композиту « $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(MoSi}_2\text{-12\%Fe)}$ » було отримано при зволоженні 10-12%, втратах маси 23-25% та концентрації комплексної добавки 8-18%. Для композиту « $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(MoSi}_2\text{-7.5\% Fe)}$ » у цілому були отримані подібні результати, тільки максимальне значення коефіцієнту ТЕРС було дещо нижче (23 мкВ/град). Добавка до композиту « $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(MoSi}_2\text{-12\%Fe)}$ » 4% нітриду бору таким чином, що його концентрація у провідному кластері була 0,25-1,0 об.% (у залежності від концентрації провідної добавки) привела до росту величини коефіцієнту Зеєбека (в 2-2,5 рази), причому цей ріст не залежав від інтенсивності зволоження напівфабриката, але сильно залежав від температури ізотермічної витримки (втрат маси).

3. Показано, що рівень анізотропії електричного опору не співпадає із анізотропією мікроструктури (за даними кількісного металографічного аналізу), що дозволяє припустити, що анізотропія питомого опору визначається не тільки морфологією мікроструктури частинок добавки, але і морфологією наноструктурних станів, які реально існують, невидимі на металографічних зображеннях, по яких проводився кількісний аналіз мікроструктури;

4. Доведено, що опір композиту у напрямку, перпендикулярному зусиллю пресування, контролюється морфологією мікроструктури кластерів карбіду кремнію, поєднаних із виділенням оксиду кремнію, що утворюються в результаті реакції з газовим середовищем (CO , як продукт горіння графіту та H_2O , як зволоження напівфабрикату) приводить до пропорційного зменшенню питомого опору композиту. Припускається, що призупинення інтенсивності реакції із газовим середовищем у момент утворення нескінченного кластеру (в оточенні порогу перколяції) відображається зниженням концентрації карбіду кремнію, і відповідним збільшенням кількості нітриду кремнію у складі композиту. Повне припинення реакції з газовим середовищем із-за виснаження ізоляційної фази у вигляді нітриду кремнію приводить до агломерації

провідникових включень і утворення нескінченного кластеру із агрегованих провідникових частинок ($\text{SiC-MoSi}_2\text{-FeSi}_2$) із порогом перколяції 30-33%.

5. Встановлено, що нелінійність опору композиту є більш вираженою, для опору у напрямку прикладення зусилля ГП, а в поперечному напрямку є характерною лише для композитів із концентрацією до 20% (для випадку застосування каучуку), і до 10% (у випадку застосування КМЦ). З цього зроблено висновок, що у напрямку, поперечному до напрямку ГП, карбід кремнію входить в склад провідного кластеру тільки в діапазоні вказаних концентрацій. У напрямку вздовж напрямку ГП, карбід кремнію входить у структуру провідного кластеру для випадків використання обох біндерів, і його вплив на опір кластеру зменшується зі зростанням концентрації добавки. Композити, що були утворені без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30-35 об.% (застосування каучуку) та 10 об.% (застосування КМЦ). Використання як біндеру, КМЦ, значно зменшує область концентрацій композиту, де проявляється нелінійність опору, найбільшою нелінійністю опору відрізняються композити, що були приготовані з використанням каучуку.

6. Показано, що тип біндеру визначає характер утворених бар'єрних структур, а саме: при отриманні композиту без присутності біндера, найбільша різниця опорів пряме-зворотне включення, виникає при концентрації добавки 15-20%, а при використанні КМЦ різниця опорів при прямому-зворотному включенні практично відсутня. Припускається, що в композитах, отриманих без біндера, та при використанні каучуку при концентрації 15-20% формується нерівноважна кількість бар'єрів, границі яких збагачені електронами з одного боку, та вакансіями (дірками) з іншого боку, причому, без біндера формуються *p-n* структури, а з каучуком формуються *n-p* структури. Виходячи з того, що кількість *p-n* структур при концентрації HfC 25-30% збільшуються пропорційно збільшенню концентрації карбиду гафнію, зроблено припущення, що бар'єр виникає на границі *in situ* утворених нестехіометричного карбонітриду гафнію та збагаченого азотом карбиду кремнію. У композитах, отриманих за участі

КМЦ, такі бар'єри відсутні, найбільш вірогідно, із-за розташування на границі розділу тонких ізоляційних прошарків оксинітриду кремнію.

7. Встановлено, що, композити, отримані без біндера, відрізняються нетиповим перебігом концентраційної залежності опору, а ТЕРС цих композитів дорівнює нулю із точністю до похибки експерименту. Композити, приготовлені з застосуванням каучуку, мають позитивне значення коефіцієнту ТЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій. У порозі перколяції ТЕРС проходить через нуль. Для цих композитів описати перебіг концентраційної залежності ТЕРС, виходячи із узагальненої теорії перколяції неможливо. Композити, виготовлені з застосуванням КМЦ у якості біндера у всьому діапазоні концентрацій мають позитивний коефіцієнт ТЕРС, але менший за цю величину у композитів, виготовлених із застосуванням каучуку. У цьому випадку можна використати наближення теорії перколяції, як для опису концентраційної залежності опору, так і для концентраційної залежності ТЕРС.

8. Встановлено, що коефіцієнт ТЕРС дрібнодисперсного композиту « $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ » по модулю була вищою за коефіцієнт ТЕРС грубодисперсного композиту для усіх концентрацій. Максимальне значення досягало величини 120 мкВ/град у допороговій зоні, і 60 мкВ/град для дрібнозернистого композита та 30 мкВ/град для грубозернистого композита у запороговій зоні. Ми пов'язуємо це з тим, що інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбиду цирконію більша.

9. Показано, що у дисперсних структурах виникає додаткова ТЕРС, обумовлена виродженням, яке позначається на середній енергії через зміну хімічного потенціалу. Проте вклад від виродження є можливим тільки за умови, коли локальний центр є парамагнітним, інакше постійна щільність станів поблизу рівня Фермі приводить до незалежності енергії від температури і тоді, ТЕРС стає рівною нулю. Додаткова ТЕРС, обумовлена виродженням, дорівнює максимально $(K/e) \ln 2 \approx 60 \text{ мкВ}$ або $(K/e) \ln 4 \approx 120 \text{ мкВ/K}$.

10. Показано, що у дисперсних бар'єрних структурах виникає ефект внутрішнього виділення тепла, внаслідок чого спостерігається явище досягнення заданої температури поверхні функціонального елементу при потужності на 30-35% меншій. При виникненні цього ефекту спостерігається виникнення ТЕРС. Для об'єктів, що були виготовлені без використання біндеру, ТЕРС не спостерігалась, а потужність нагріву до визначеної температури лінійно зменшувалась із ростом концентрації карбиду гафнію від величини 74 мВт/град до величини 40 мВт/град. При використанні біндера та при концентраціях карбиду гафнію у допороговій зоні концентрацій в матеріалі (при наявності градієнту температур) виникає позитивний чи негативний коефіцієнт ТЕРС величиною від -20 мкВ/град (каучук) до +50 мкВ/град (КМЦ), а потужність нагріву зменшується до 38 мВт/град (на 40%). При концентрації провідника, що відповідає зоні «діелектричних» чи «металічних» вузлових точок потужність нагріву виростає до величини 65-80 мВт/град, причому більше значення такої потужності є характерним для випадку, коли у композиті не генерується ТЕРС. У далекій від порогу зоні концентрацій зменшення потужності нагріву спостерігається тим більше, чим вищий рівень генерації термоерс: 50 мВт/град при використанні каучуку (коефіцієнт ТЕРС 25 мкВ/град); 70 мВт/град при використанні КМЦ (коефіцієнту ТЕРС 10 мкВ/град). Тобто зменшення генерації ТЕРС на 40% приводить до збільшення потужності нагріву на 40%.

РОЗДІЛ 5

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ДИСПЕРСНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ГЕНЕРАТОРИ ЕРС ТА СТРУМУ З ОБ'ЄМНОЮ МАКРОСТРУКТУРОЮ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ В РЕАЛЬНИХ УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

5.1. Високотемпературні термоелектричні генератори ЕРС з об'ємною мікроструктурою

Принцип роботи термоелектричного генератора ЕРС (термопари) оснований на використанні ефекту Зеєбека. У термопарі зміна ЕРС відбувається пропорційно зміні температури. Проста термопара складається із двох гілок, виготовлених із матеріалів, що відрізняються знаком ТЕРС, з'єднаних між собою. Робочий спай термопари розташовується у середовищі з температурою T_p , яку треба виміряти. До вільних кінців гілок термопари підключають вимірювальний прилад, що визначає ТЕРС, значення якої відповідає формулі (5.1):

$$E = (|\alpha_1| + |\alpha_2|) \cdot (T_p - T_0) \quad (5.1)$$

де α_1, α_2 – коефіцієнти ТЕРС гілок 1 та 2,
 T_0 – температура вільних кінців термопари.

У формулі використовуються абсолютні значення коефіцієнтів ТЕРС, тому що один із коефіцієнтів має негативне значення.

Суттєвою перевагою термоелектричного генератора ЕРС (датчика температури) є те, що величина ТЕРС не залежить від геометричних розмірів гілок термогенератора, а визначається тільки значеннями температур ($T_p - T_0$). Основним вибором матеріалу гілок термопар є постійне значення $E = (|\alpha_1| + |\alpha_2|)$ у всьому інтервалі робочих температур генератора. На сьогодні немає прийнятої

теорії, здатної передбачити величину температурного коефіцієнта ТЕРС та вид функції, згідно якої він змінюється із температурою. Величина електропровідності термопар не має принципового значення на вимірювання температури, важливо тільки, щоб її опір (величина, обернена електропровідності) не був суттєво меншим величини вхідного опору вимірювального приладу.

Дані нашого вимірювання електропровідності виготовлених зразків генераторів ЕРС (табл. 2.1, розділ 2, підрозділ 2.4) на постійному струмі відображені на рисунку нижче (див. Рис. 5.1). Як гілка із позитивним коефіцієнтом ТЕРС виступали композити: 60% Si_3N_4 -40% B_4C ; 60% Si_3N_4 -40% С (сажа) ; 90% Si_3N_4 - С (волокно); як гілка із негативним коефіцієнтом ТЕРС виступали композити Si_3N_4 із добавками: 11% ZrC ; 15%, 17% або 20% HfC ; 30% TiB_2 ; 13,5% TaN або WC ; 17% TaC .

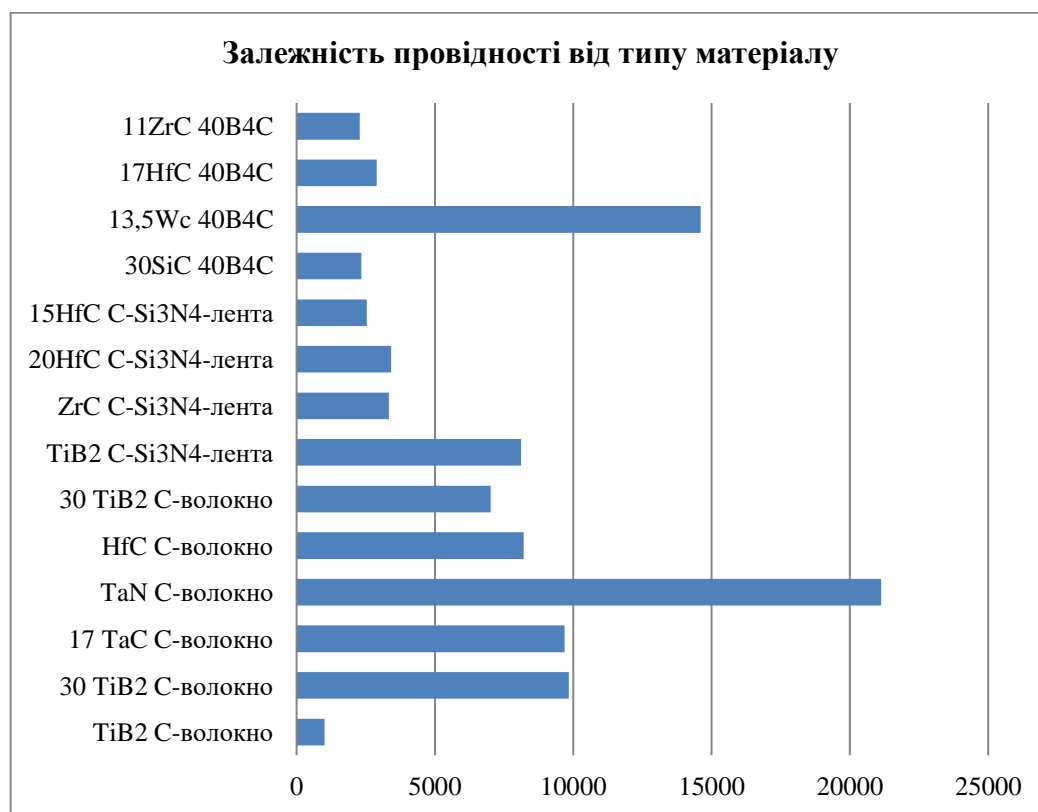


Рис. 5.1. Залежність електропровідності від типу матеріалу.

Як видно із рис. 5.1, для термопар із позитивною гілкою з композиту «С-волокна», незалежно від складу негативної гілки, значення електропровідності

були максимальні. Практично усі зразки, у яких в якості активного шару негативної гілки термопари використовувалися композити « Si_3N_4 -C (сажа)» показали значення електропровідності від 2540 $\text{См} \cdot \text{м}$ до 8110 $\text{См} \cdot \text{м}$. Найменше значення електропровідності мають пристрої, у яких в якості негативної гілки ми використовували композит «60% Si_3N_4 -40% B_4C ». Однак, слід зазначити, що електропровідність термоелектричного сенсору у якості позитивної гілки в якому ми використали композит « Si_3N_4 -13,5% WC » відрізнявся підвищеною електропровідністю у порівнянні з іншими функціональними елементами, у яких як позитивна гілка використовувались композити 60% Si_3N_4 -40% B_4C . У попередньому розділі даної дисертаційної роботи ми дослідили, що впливати на електропровідність можуть концентрація та розмір частинок провідної фази, проте цей параметр не має принципового значення для даного типу функціональних пристроїв.

5.1.1. Вплив матеріалів термоелектродів на величину ТЕРС та її температурну залежність

Дослідження величини ТЕРС проводилося нами у діапазоні температур 20-800°C при нагріві зразків. Для того, щоб визначити оптимальний із обраних склад негативної та позитивної гілок термопари, ми досліджували характер температурної залежності ТЕРС групи зразків із різними складами позитивної гілки термопари і однаковим складом негативної гілки. Результати вимірювань показані на рисунках (5.3-5.4). Розглянемо взаємозв'язок характеру температурної залежності ТЕРС і типу композиту термоелектричних гілок.

Використовуючи композит Si_3N_4 -15% HfC у якості негативної гілки, ми вивчили температурну залежність коефіцієнта ТЕРС композитів, що відрізняються матеріалом композиту позитивної гілки (Рис. 5.2).

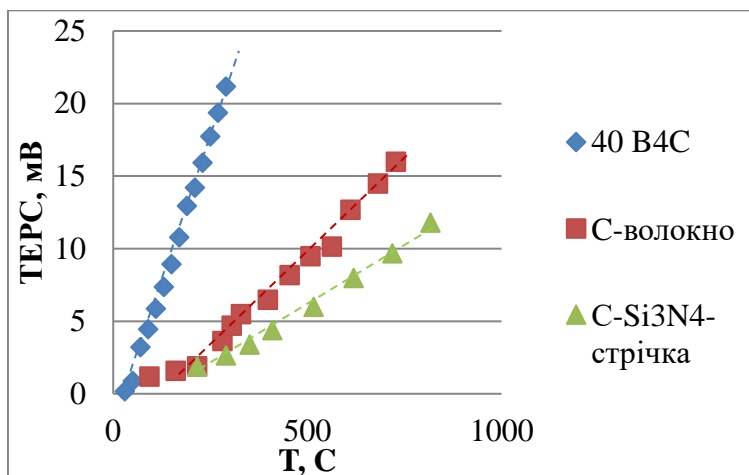


Рис. 5.2. Залежність ТЕРС від складу композиту позитивної гілки термопар при використанні у якості негативної гілки композиту « Si_3N_4 -15% HfC ».

Дивлячись на графік, ми можемо констатувати: для досліджуваних функціональних приладів характерно дві відмінності: (1) порушення лінійності температурної залежності; (2) зменшення коефіцієнта Зеєбека.

Функціональні прилади з позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » відрізняються лінійною залежністю ТЕРС у всьому температурному діапазоні. Функціональні прилади із використанням сажі або вуглецевого волокна мають перелом у лінійній залежності ТЕРС при температурі біля 200°C .

Величина коефіцієнта Зеєбека для термогенераторів ЕРС із позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » складає 75 мкВ/град, тоді як у функціональних приладів із композитами 90% Si_3N_4 -C (волокно) ця величина складає 22 мкВ/град, а для композиту Si_3N_4 -40% C (сажа) – 14 мкВ/град.

Збільшення концентрації добавки HfC у вихідній шихті композиту негативної термоелектричної гілки з 15 до 17% композитів (Рис. 5.3) не приводить до збільшення коефіцієнту Зеєбека, а використання в якості композиту негативної гілки матеріалу Si_3N_4 -13,5% WC , націлене на підвищення стійкості до термічних ударів (виходячи зі співпадання коефіцієнтів лінійного розширення нітриду кремнія та карбіду вольфраму), приводить до зменшення коефіцієнту Зеєбека до величини 36 мкВ/град, а лінійний участок

температурної залежності ТЕРС спостерігається тільки в діапазоні температур 200-400°C.

При використанні у якості позитивного термоелектроду вуглеграфітового волокна, коефіцієнт Зеебека зменшується в 3 рази до значень 22-25 мкВ/град (в порівнянні до 70 мкВ/град для композиту з позитивною гілкою із композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » (Рис. 5.4). При такій же конструкції функціонального приладу, у якому як добавка у негативну термоелектричну гілку була нітрид чи карбід танталу, коефіцієнт Зеебека складав 10-12 мкВ/град.

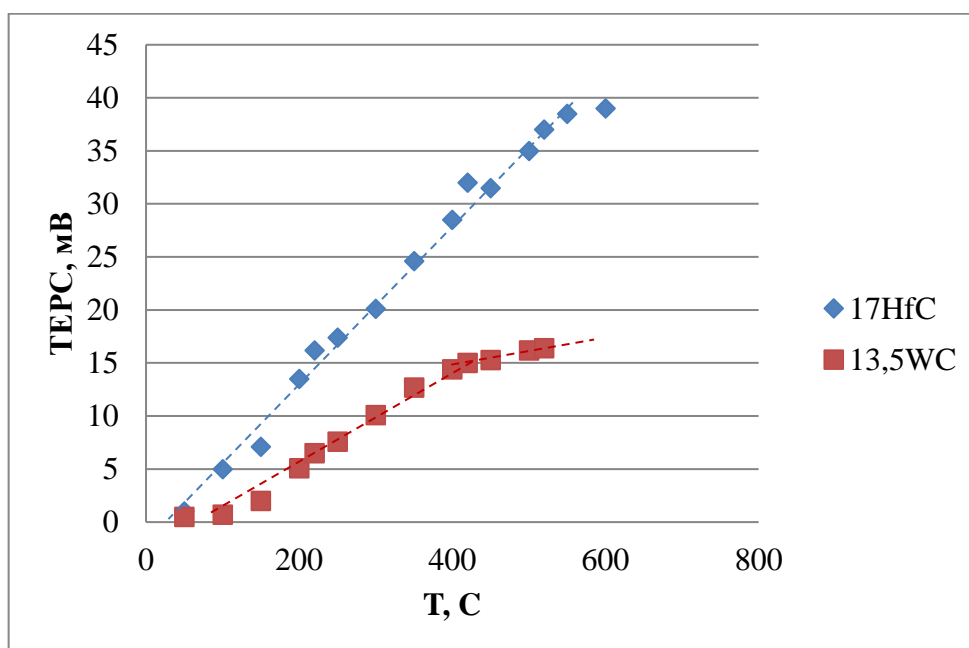


Рис. 5.3. Залежність ТЕРС від температури зразків з активним шаром позитивної гілки термопари з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C ».

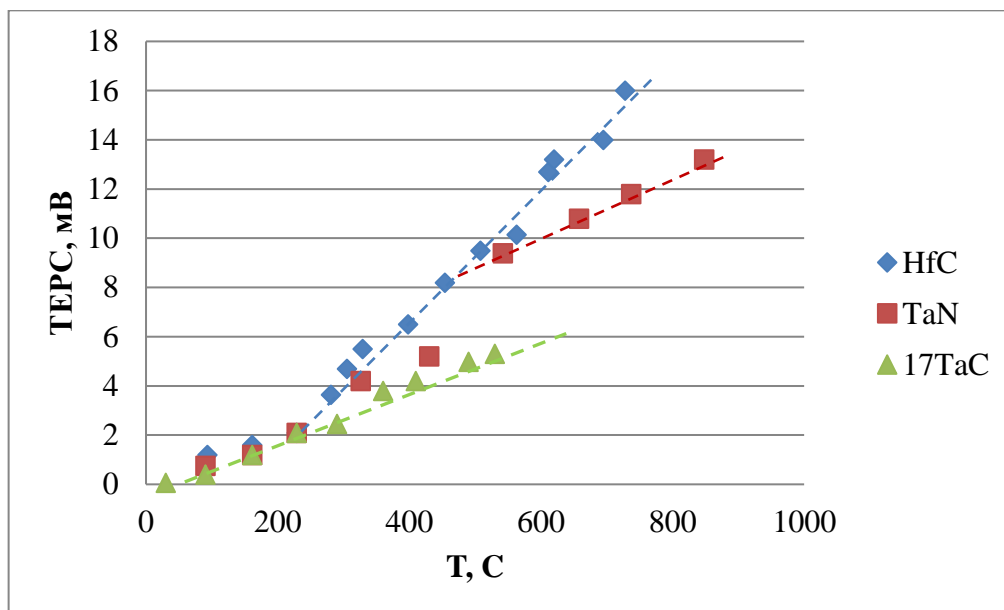


Рис. 5.4. Залежність TERC від температури зразків з активним шаром позитивної гілки термопари С-волокно.

При використанні композиту «нітрид кремнію-сажа» у якості позитивного термоелектроду функціонального приладу (Рис. 5.5) найкращі результати з точки зору як лінійності TERC, так і величини коефіцієнту Зеєбека, показали прилади, у яких негативна термоелектрична гілка має в своєму складі добавки карбідів гафнію і цирконію у «допороговій» концентрації – 16 мкВ/град, а збільшення концентрації добавки до величини «запорогової» концентрації (20% для карбиду гафнію, або 30% для бориду титану) приводить до зменшення коефіцієнту Зеєбека до величини 3,5-2мкВ/град.

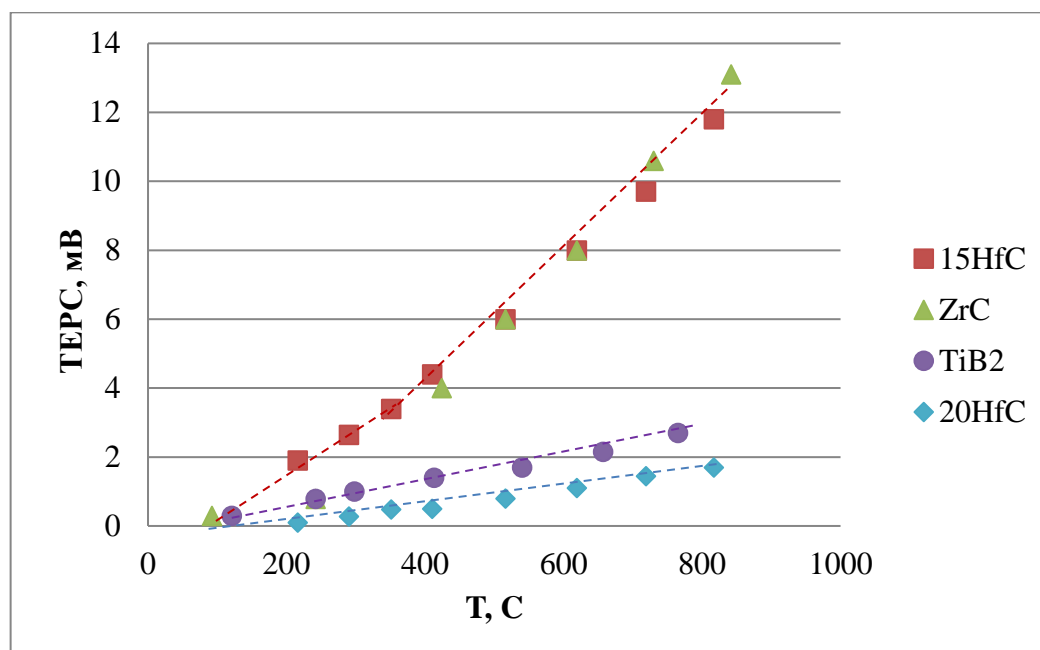


Рис. 5.5. Залежність ТЕРС від температури зразків з активним шаром позитивної гілки термопари C(сажа)- Si_3N_4 .

Таким чином:

1. Функціональні характеристики термоелектричних генераторів ЕРС суттєво залежать від концентрації добавки в активному шарі як негативної, так і позитивної гілок термоелектричного перетворювача. Найвищий рівень коефіцієнту Зеєбека 75 мкВ/град було досягнуто у функціональному приладі з позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » та негативною гілкою « Si_3N_4 -(15-17)% HfC».

2. Лінійність температурної залежності ТЕРС було досягнуто у функціональному приладі з позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C », для функціональних приладів, в яких як позитивна гілка використовувались графітовмісні матеріали, спостерігався перелом в температурній залежності ТЕРС при температурі біля 400 °C.

5.1.2. Робота термоелектричних генераторів ЕРС та струму в реальних умовах експлуатації. Повторюваність функціональних параметрів термоелектричного генератора ЕРС при циклах нагрівання-охолодження у різних середовищах

Термоелектричні датчики температури із благородних металів відрізняються високою точністю, стабільністю і повторювальністю [137]. До їх недоліків можна віднести невисоку чутливість та високу вартість при використанні благородних чи високотемпературних металів.

На рис. 5.6 показано порівняння величини ТЕРС суцільно-керамічних генераторів ЕРС, розроблених у поточній роботі і типових високотемпературних термопар при роботі в температурах до 2500 °С.

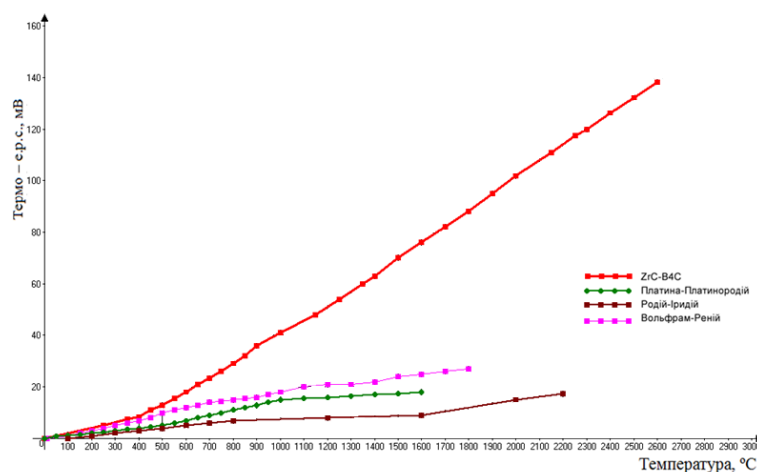


Рис. 5.6. Порівняння термопар з термоелектродами «ZrC-Si₃N₄»/«B₄C- Si₃N₄» (табл. 2.1, розділ 2) із найбільш поширеними металевими термопарами.

У діапазоні температур від 400 °С до 2500 °С ми спостерігали лінійну залежність ТЕРС від температури із незмінною величиною ТЕРС 65 мкВ/град. При температурі 1750 °С величина ТЕРС перетворювачів на основі безкисневих сполук у 10 разів більша за значення ТЕРС системи родій-іридій і в 4 рази більша за значення ТЕРС термопар платина-платинородій.

На рис. 5.7 показана величина ТЕРС для матеріалів із приблизно однаковою величиною коефіцієнту ТЕРС (TiB_2 , TaN), що відрізняються позитивними гілками (сажа та вуглецеве волокно).

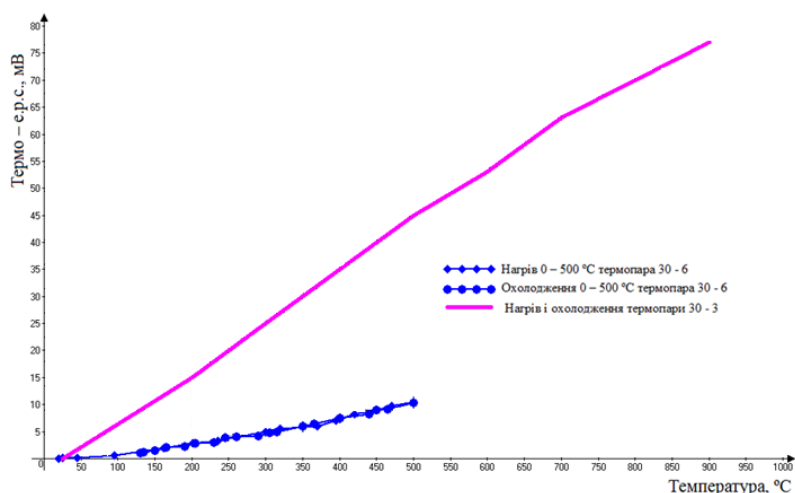


Рис. 5.7. Порівняння ТЕРС термопар $\text{TiB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{сажа-Si}_3\text{N}_4$ (лінія) та $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4/\text{вуглецеве волокно-Si}_3\text{N}_4$ (лінія-символи).

Як видно з рис. 5.7, величина коефіцієнта Зеєбека 65 мкВ/град функціональних елементів із використанням композитів з домішками TaN при приблизно однаковій концентрації і температурі 800 °C майже в 3 рази перевищує коефіцієнта Зеєбека з добавкою TiB_2 (24 мкВ/град), що говорить про суттєвий вклад саме вуглецю у вигляді волокна, реальна ТЕРС якого приблизно у 3 рази більша за ТЕРС порошкового композиту.

Результати порівняння характеристик термопар з гілками з композитів « $\text{TaN-Si}_3\text{N}_4/\text{вуглецеве волокно}$ » та « $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$ » (термопар табл. 2.1, розділ 2, підрозділ 2.4) приведені на рис. 5.8. Незважаючи на те, що негативні коефіцієнти термо-е.р.с. шихтових компонент TaN і ZrC відрізняються приблизно у 5 разів – причому ZrC має більше значення коефіцієнту ТЕРС (рис. 1.6, розділ 1) – результуючі значення коефіцієнтів ТЕРС приладів співпадають між собою із точністю до похибки вимірювань.

Це підтверджує раніше зроблені висновки, що ключову роль у формуванні термоелектричних властивостей композитів термоелектричних

гілок функціональних приладів відіграють матеріали добавки у комбінації з фазами, утвореними *in situ* за участю вуглецю та кремнію (карбіду SiC) або заліза (танталу, титану) і кремнію (силіциду), або утворення нестехіометричних включень ZrC_xN_y (HfC_xN_y).

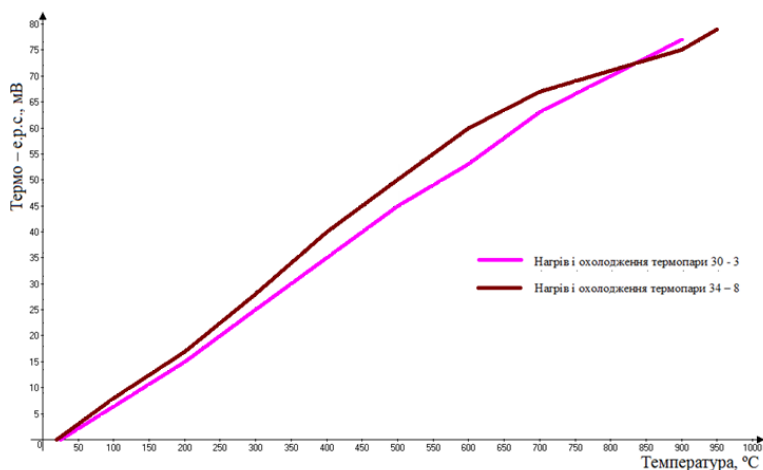


Рис. 5.8. Порівняння термо-е.р.с. термопар з термоелектричними гілками з композитів «TaN-Si₃N₄/вуглецеве волокно-Si₃N₄» та «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄».

Для техніки є важливою відтворюваність показників термопар при повторних циклах нагрів-охолодження. На рис. 5.9-5.10 показано результати порівняння функціональних приладів із використанням у вигляді позитивної гілки композиту «сажа 20 об. %-Si₃N₄», і у вигляді негативної гілки виконаний композит «WC 15 об. %-Si₃N₄» (табл. 2.1, розділ 2, підрозділ 2.4) та «TiB₂ 30 об. %-Si₃N₄» (табл. 2.1, розділ 2, підрозділ 2.4), які відрізнялися значенням коефіцієнту ТЕРС у 4 рази.

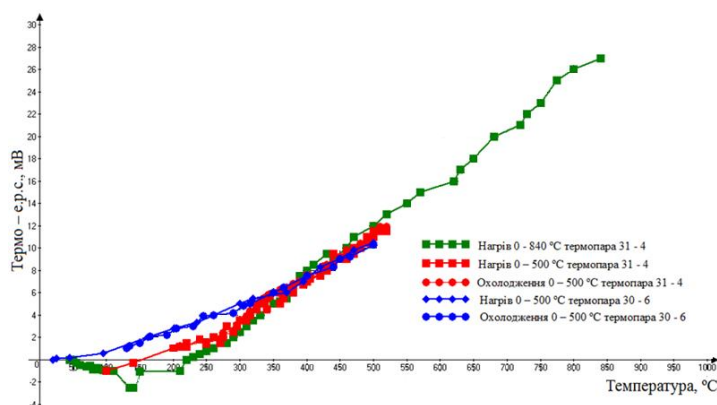
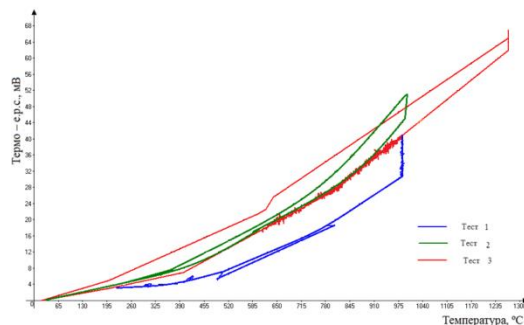
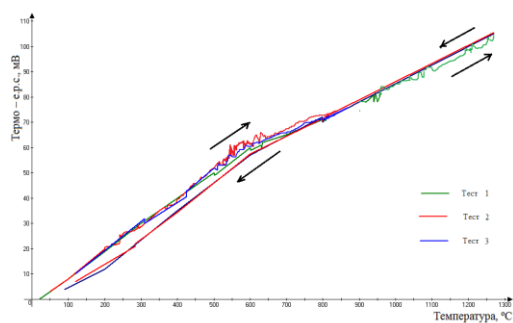


Рис. 5.9. Порівняння ТЕРС термопар із композитами «WC-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» (зелена та червона лінія та символи) та «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» у якості термоелектричних гілок (синя лінія та символи).

Виходячи з кривої нагрівання-охолодження функціонального елемента до температур 550÷950 °С, видно, що процес нагрівання-охолодження у межах похибки не впливає на величину ТЕРС функціонального елемента. Проте при температурах нижче 400 °С функціональні перетворювачі виконані з використанням TiB₂- Si₃N₄ мають позитивний температурний коефіцієнт ТЕРС тоді як матеріали з WC-Si₃N₄ у діапазоні температур до 250 °С – негативний або близький до нуля. Ми припускаємо, що в контакті «WC-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» при температурах до 250 °С відбувається термокомпенсація знаку ТЕРС, за рахунок утворення *in situ* фаз із негативним знаком ТЕРС.

Триразове проведення процесів нагрівання-охолодження для функціональних елементів, що відрізняються складом композитів термоелектричних гілок, показано на рис. 5.10. Як видно з рисунку, функціональний елемент з композитами «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» при нагріванні на повітрі до 1300°С характеризуються наявністю значного гістерезису в циклі нагрівання-охолодження, та послідовним зниженням коефіцієнта Зеєбека від циклу до циклу. Функціональний елемент з композитами «ZrC-Si₃N₄/В₄С-Si₃N₄» у якості термоелектричних гілок відрізнявся високою повторюваністю від циклу до циклу, особливо в діапазоні температур 600-1300°С, а невеликий гістерезис проявлявся при температурах нижче 600°С.



а)

б)

Рис. 5.10. Термоелектричний сигнал генератора ЕРС з термоелектричними гілками «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» а) та «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» (б) на повітрі при 3-х різних циклах нагрівання-охолодження.

На рис. 5.11 показані результати вимірювання ТЕРС функціонального приладу з композитами «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» (табл. 2.1, розділ 2, підрозділ 2.4) у різних середовищах: в технічній оливі і на повітрі. Як видно з рисунка, різниці у повторюваності результатів в оливі та на повітрі немає, але у маслі значення ТЕРС дещо вищі. Ми припускаємо, що у зв'язку з тим, що на повітрі охолодження відбувається повільніше, і внаслідок інерційності термопар величина ТЕРС має менше значення.

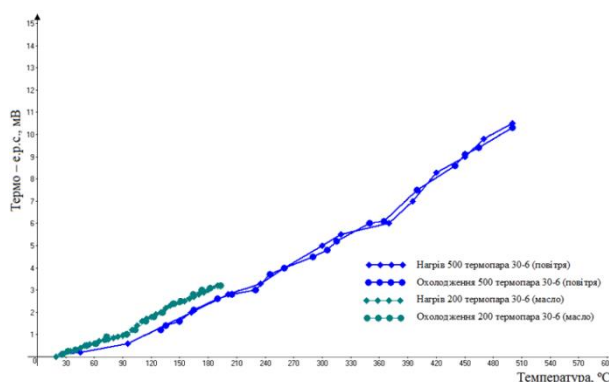
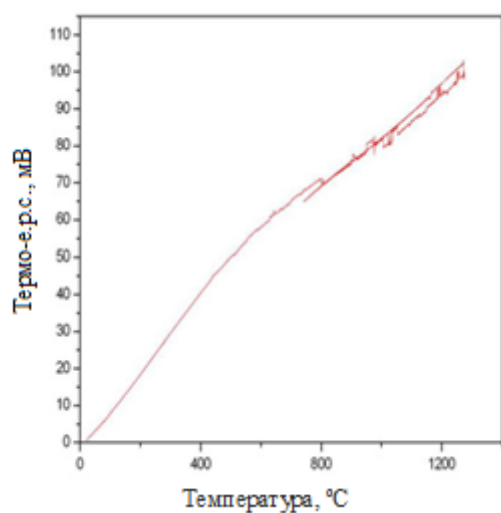


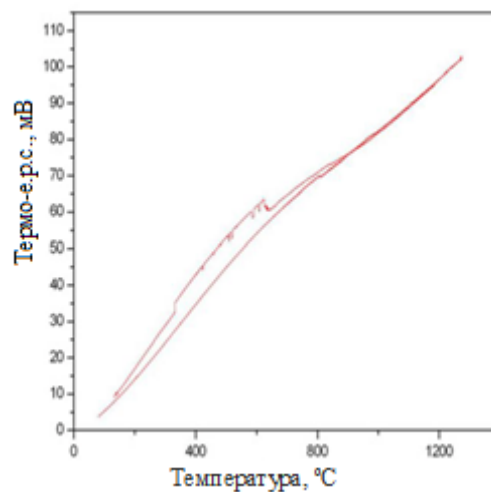
Рис. 5.11. Дослідження шарувато-градієнтної термопари з композитами «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» (табл. 2.1, розділ 2, підрозділ 2.4): 1 – в оливі, 2 – на повітрі.

Наступний етап перевірки відтворюваності термоелектричного відгуку функціонального приладу на зміни температури середовища відбувався в тунельній печі, яка розігрівалась із різною швидкістю (Рис. 5.12). Інерційність термоелектричного сенсору з композитами «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» була меншою у порівнянні з термопарою з композитами «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄». Для термоелектричних генераторів ЕРС із композитами «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» у діапазоні температур 20–1300 °C нами спостерігалась дуже хороша відтворюваність сигналу, як при високій, так і при низькій швидкості

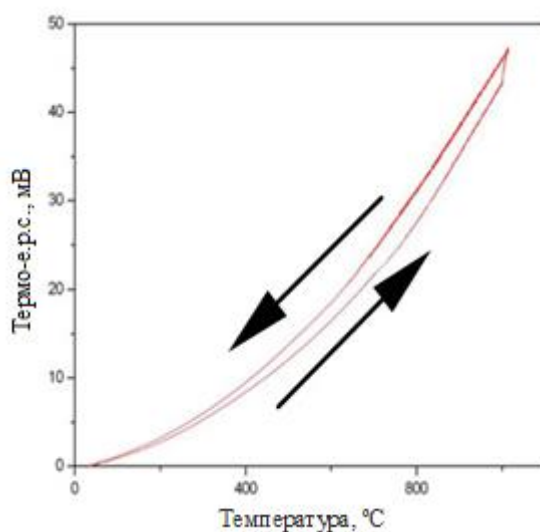
нагрівання печі, однак в діапазоні температур 400 – 600 °С ми зафіксували генерацію термоелектричної напруги з імпульсами високої частоти, а сама величина сигналу була приблизно у 5 разів вищою за сигнал від функціонального приладу з композитами «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄».



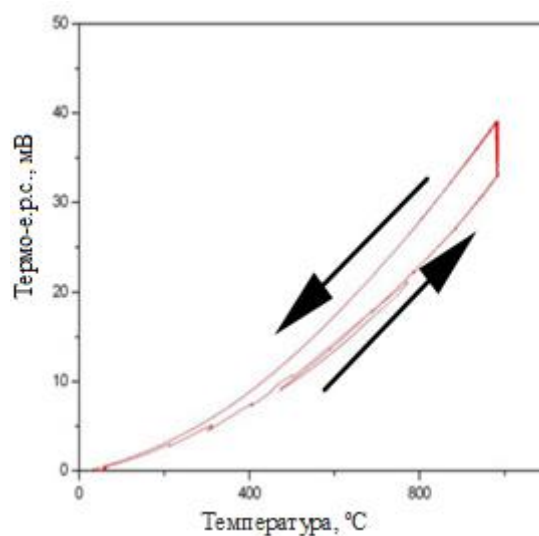
а)



б)



в



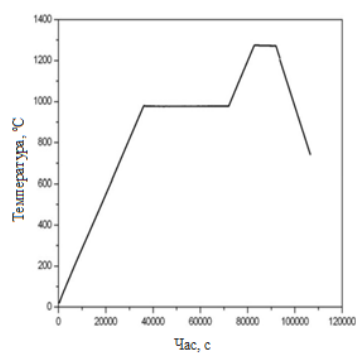
г

Рис. 5.12. Сигнал термоелектричного генератора ЕРС із термоелектричними гілками з композитів «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» (а, б) та композитів «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» при нагріванні та при охолодженні печі: а, в – для низької, б, г – для високої швидкості нагріву печі.

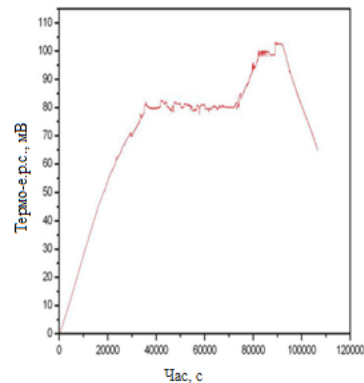
Сигнал від термопары із композитами $\text{TiB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{сажа-Si}_3\text{N}_4$ при її охолодженні завжди набагато вищий від сигналу термопары при її нагріві, що пов'язано зі значною теплоємністю і великими габаритами виробу.

Природа високочастотних термоелектричних імпульсів нами не досліджувалась, так як це виходило за рамки науково-технічної задачі, що вирішувалась в цьому дослідженні.

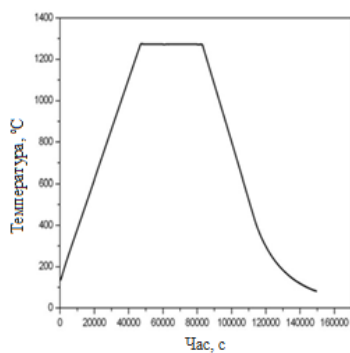
На рис. 5.13 показано порівняння термоелектричного сигналу еталонної термопары та керамічного функціонального приладу. У ході експерименту ми встановили, що виготовлений нами термоелектричний сенсор точно відслідковує температуру печі, однак в установленому режимі температури інерційність термопары складає близько 45 сек. Як видно з рисунку виріб не відреагував на короткочасне різке підвищення температури з 500°C до 800°C .



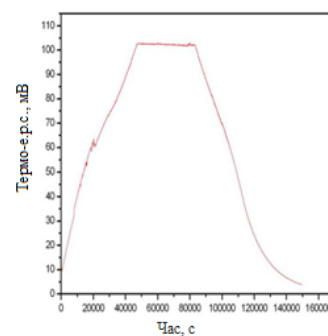
а)



б)



в)



г)

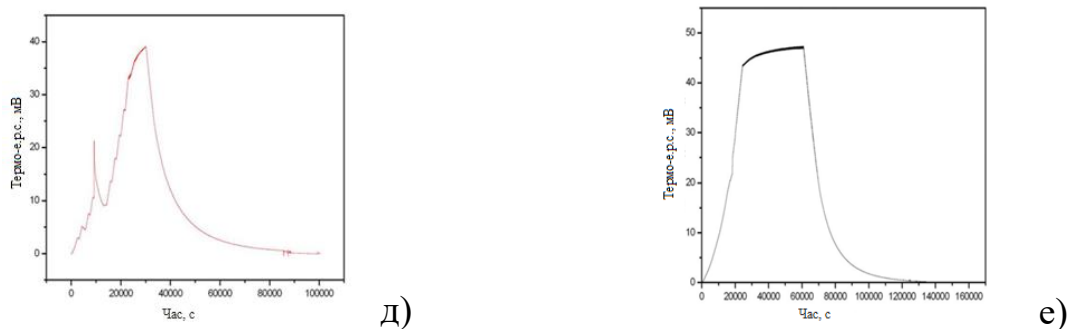


Рис. 5.13. Профілі вимірюваної температури: а, в, д – стандартною термопарою Pt-Pt/Ro; б, г, е – та термоелектричним генератором ЕРС із композитами «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» у якості термоелектричних гілок.

У результаті проведених вимірювань, ми зробили висновок, що термоелектричні сенсори мають непогану відтворюваність результатів у порівнянні з еталонними термопарами, але до недоліків виготовлених нами керамічних термоелектричних сенсорів слід віднести велику інерційність, яка проявляється у тому, що вироби не відчують різких пікових змін температури.

Виходячи із наведених результатів, найефективнішими композиціями для створення термоелектричних генераторів ЕРС є функціональні прилади з композитами «TiB₂-Si₃N₄/сажа-Si₃N₄» та «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» у якості термоелектричних гілок, причому другий варіант композиції дає переваги у створенні високоефективних високотемпературних термоелектричних перетворювачів для роботи при температурах до 2 500 °С із лінійною залежністю ТЕРС від температури.

5.1.3. Дослідження теплопровідності багатокомпонентних керамічних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук методом лазерного спалаху

На рис. 5.14 показані отримані нами результати досліджень коефіцієнтів температуропровідності α для матеріалів Si₃N₄+MgO та Si₃N₄+Al₂O₃.

Вимірювання ми провели методом лазерного спалаху. Як ми уже описували у розділі 2 пористість матеріалів становить 31,6% та 33,4%.

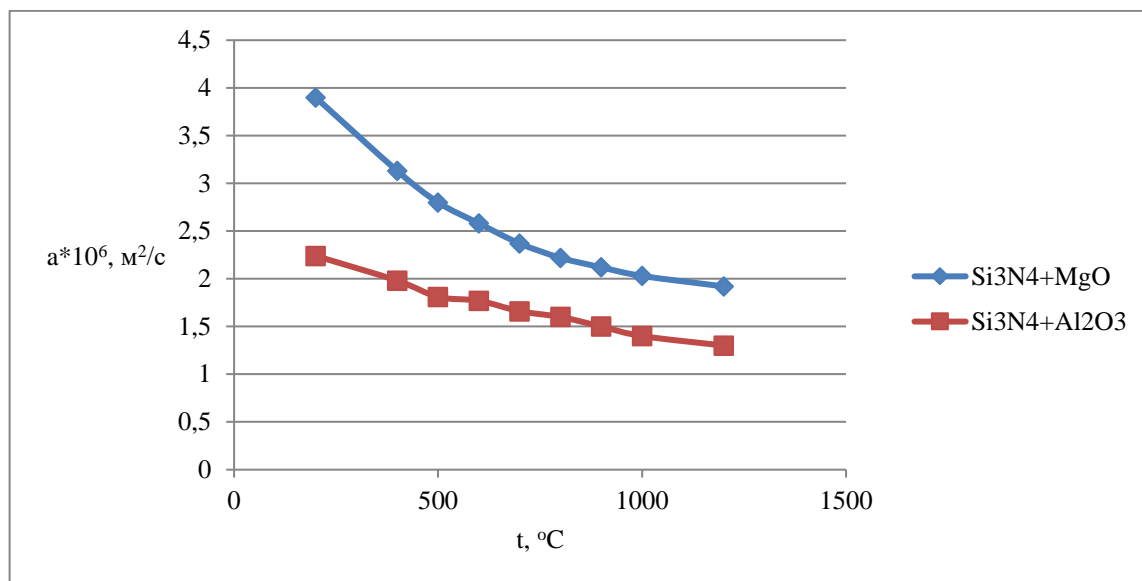


Рис. 5.14. Температуропровідність досліджуваних матеріалів.

Ми зробили висновок, що всім дослідженим матеріалам присутня монотонна зміна коефіцієнтів температуропровідності, яка полягає у зменшенні значень a з підвищенням температури. Ми показали, що графіт із просоченням $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{MgO}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$ мають малі значення коефіцієнту температуропровідності a . Як видно з рис. 5.14 для цих матеріалів величина температуропровідності не перевищують $4 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$. Досліджувані матеріали відзначаються високою стабільністю своїх властивостей і стійкістю при високих температурах у повітряній атмосфері.

Привертає увагу на той факт, що на отриманих нами кривих $a(T)$ у температурній області, яка знаходиться біля $600 \text{ }^\circ\text{C}$, починає змінюватися температурний коефіцієнт $\frac{da}{dT}$. До цієї температури ми спостерігали, що матеріали характеризуються приблизно постійним температурним коефіцієнтом, а далі він, залишається від'ємним, починає зменшуватися по абсолютній величині. Можна припустити, що температурні криві $a(T)$ прямують до деякого насичення. Результати розрахунків теплопровідності наведено на рисунку нижче.

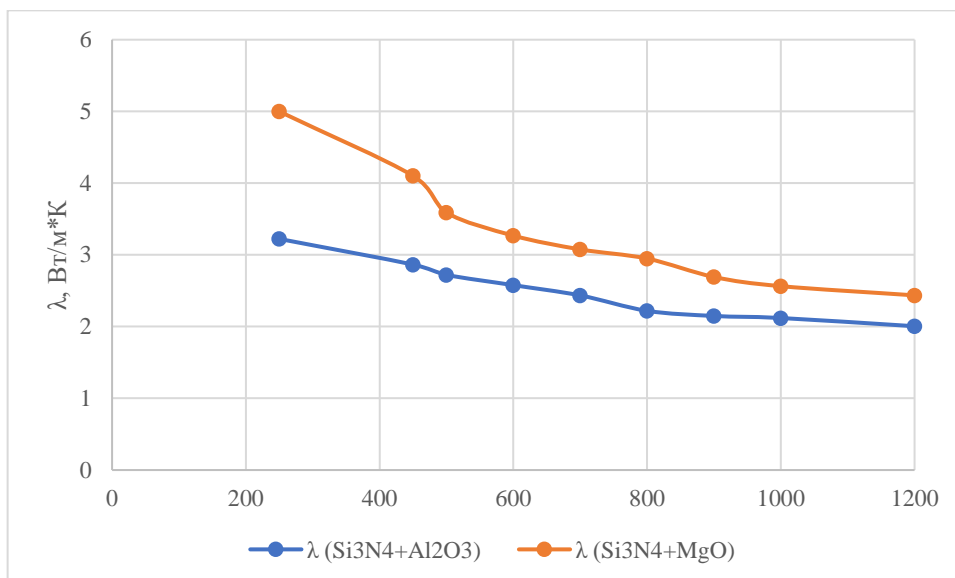


Рис. 5.15. Теплопровідність досліджуваних матеріалів.

Видно, що теплопровідність досліджуваних матеріалів коливається від 2,1 до 5,1 Вт/м*К. При цьому як у випадку із коефіцієнтом температуропровідності, ми знову спостерігали нелінійний хід кривих з деяким зменшенням в області високих температур. Ми не виключаємо, однак, що нелінійна залежність $\lambda(T)$ у матеріалів пов'язана з неточною оцінкою температурної зміни теплоємності $C_p(T)$.

Таким чином:

- Коефіцієнт температуропровідності досліджуваних нами матеріалів становить від 1,2 до $4 \cdot 10^6$ м²/с і характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом у всьому температурному діапазоні. Виходячи із матеріалів досліджень у даному розділі та попередньому ми відзначаємо, що на теплопровідність значно впливає пористість матеріалу.

- Теплопровідність досліджуваних матеріалів розраховувалася по встановленим даним про температуропровідність, теплоємність та густину. Отримані нами дані лежать у межах від 2,1 до 5,1 Вт/м*К. Для досліджуваних нами матеріалів характерний нелінійний характер залежності коефіцієнту теплопровідності від температури, що ми можемо пояснити похибкою

вимірювань. Особливих методів для зменшення теплопровідності із метою підвищення термоелектричної добротності нами не виявлено.

5.1.4. Деградація мікроструктури високотемпературних термоелектричних генераторів ЕРС у реальних умовах експлуатації

Деградацію мікроструктури вивчали за допомогою рентгеноспектрального дослідження поверхні (Рис. 5.16 – 5.17), зони струмовідводів (Рис. 5.18) та зони контакту позитивної та негативної термоелектричних гілок (Рис. 5.19) шаруватих функціональних елементів після їх роботи в агресивному середовищі на протязі 100 годин при температурі 1000°C. Ми досліджували зміни, які виявлялись на поверхні функціонального елемента, на його контактній поверхні, а також у місці з'єднання позитивних та негативних гілок. Як видно з мікрофотографій, на поверхні функціонального елемента утворюються локальні області окислення, які принципово не впливають на роботу функціонального елемента. Як видно із рентгеноспектрального аналізу, це результат окислення салону SiAlON та заліза. Зона контактів (струмопідводів) практично не була окислена. На рентгенограмі ми бачимо присутність всіх складових металів, і дуже низький пік кисню.

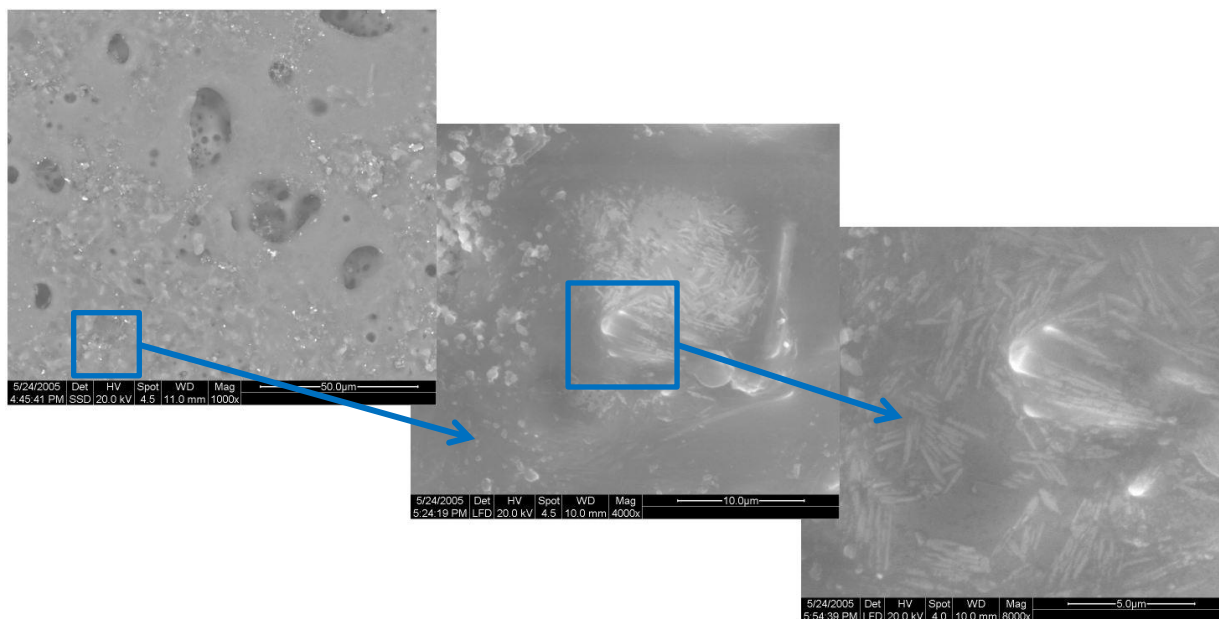


Рис. 5.16. Мікрофотографія поверхні функціонального елемента після його роботи на повітрі при температурі 1000 °С.

На металографічному зображенні зони контакту позитивної та негативної термоелектричних гілок видно, що робота на повітрі при 1000 °С не привела до яких би то не було змін контактуючих матеріалів.

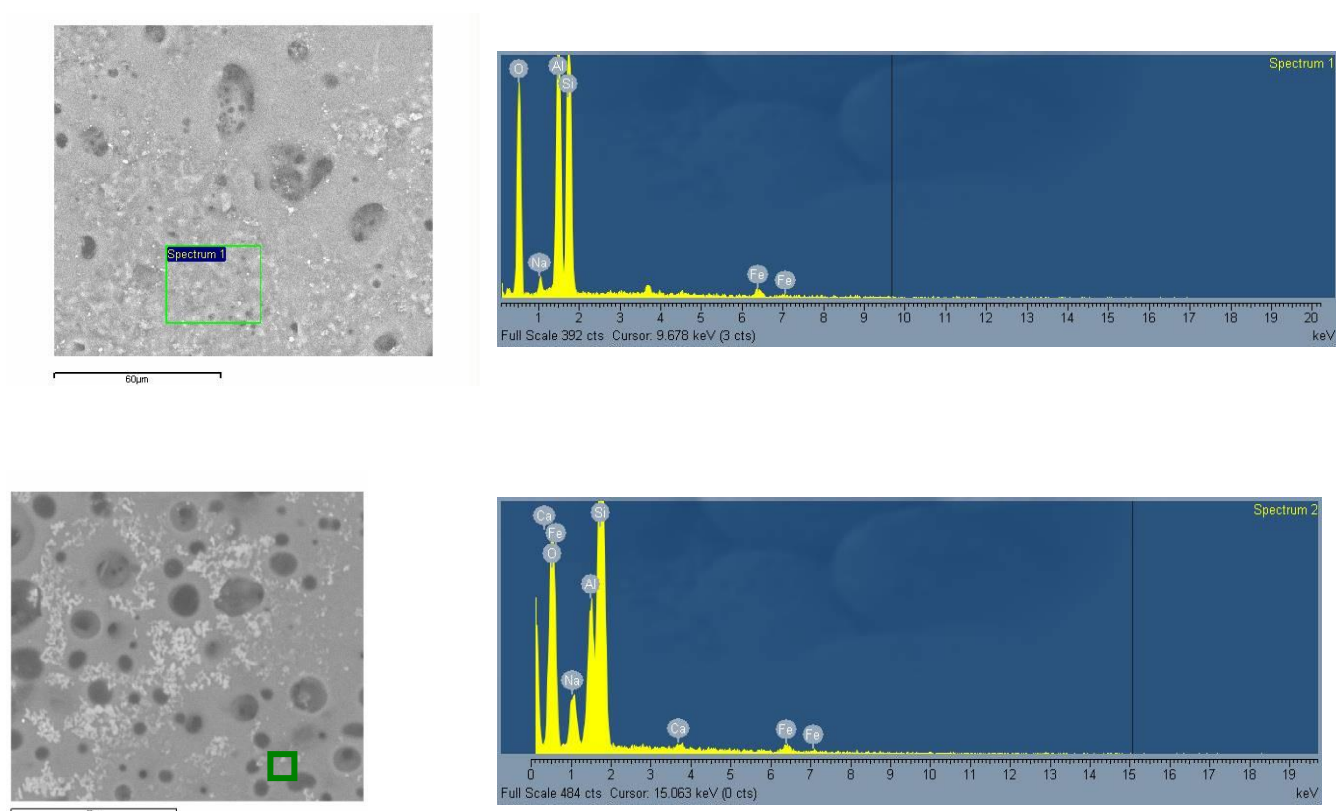


Рис. 5.17. Рентгеноспектральний аналіз фрагментів поверхні функціонального елемента після його роботи на повітрі при температурі 1000 °С.

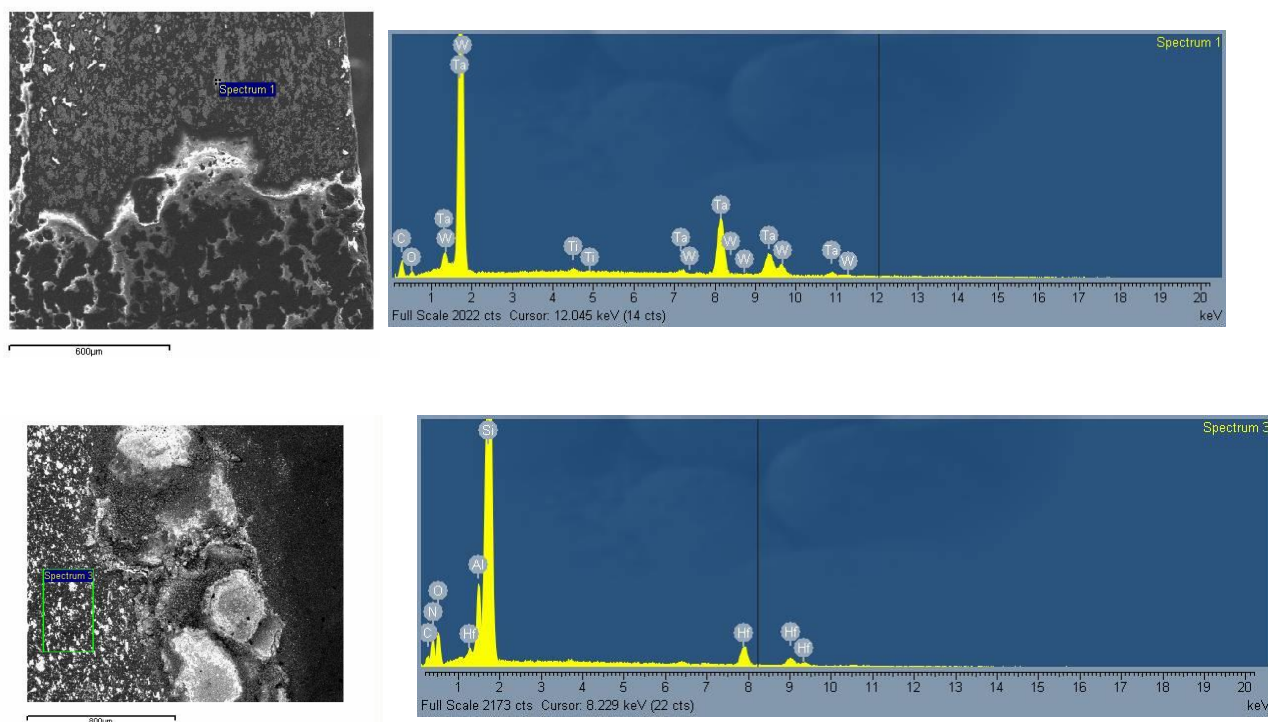


Рис. 5.18. Рентгеноспектральний аналіз фрагментів поверхні контакту функціонального елемента після його роботи на повітрі при температурі 1000 °С.

5.2. Високотемпературні термоелектричні генератори струму з об'ємною мікроструктурою

Виходячи із наведеного ми розробили конструкцію термоелектричного генератору струму (див. рис. 5.19). Для його виготовлення ми використовували створені нами термоелектричні сенсори $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$. У горизонтальній площині ми послідовно з'єднали 100 термоелектричних сенсорів, а у вертикальній паралельно поєднали 50 відповідних конструкцій.

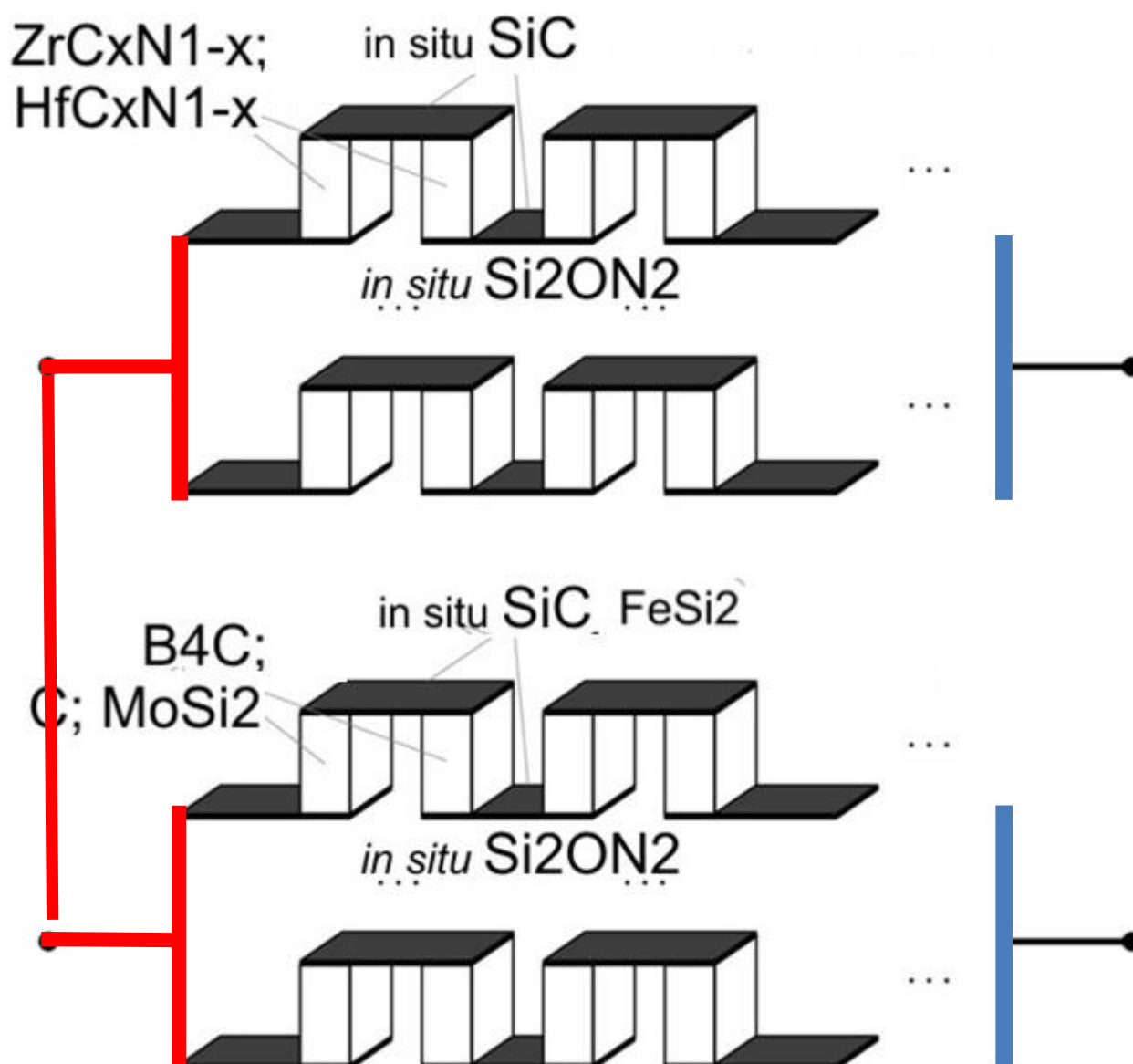


Рис. 5.19. Конструкція термоелектричного генератора.

На рис. 5.20 представлена температурна залежність коефіцієнта ТЕРС термоелектричного генератора ТЕРС, представленого на рис. 5.19. Як видно, на початковій стадії нагріву коефіцієнт ТЕРС має певну нестабільність, при температурах вище 250°C коефіцієнт ТЕРС стабілізується у функції температури на рівні 190-200 мкВ/град. На рис. 5.21 представлені розрахункові значення термоелектричної добротності та ефективності. Як видно із рисунка,

термоелектрична добротність ZT досягає 1 при температурі біля 600°C , коефіцієнт корисної дії стабілізується на рівні 10%.

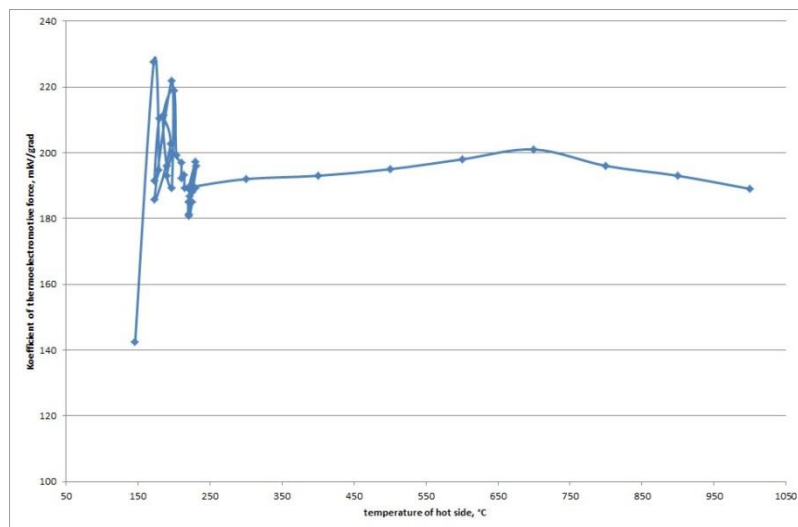


Рис. 5.20. Термоелектричний сигнал генератора струму вздовж градієнта температури.

Ефективність термоелектричного генератора струму в інтервалі температур $150\text{-}600^{\circ}\text{C}$ знаходиться на рівні 4-8%. У діапазоні температур $600\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ця величина становить близько $10 \pm 10\%$. Значення ZT у цьому діапазоні становить від 1,2 до 1,6.

На рис. 5.22 показано експериментальне випробовування пілотного зразка термоелектричного генератора струму при його нагрівання газовою конфоркою.

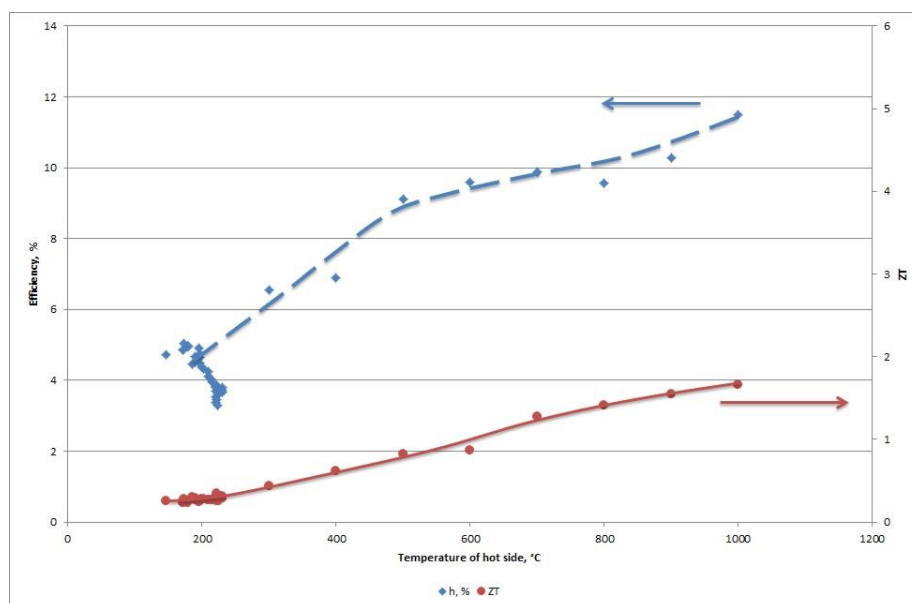


Рис. 5.21. Експериментальне визначення ККД, та ZT термоелемента у залежності від температурного градієнта.



Рис. 5.22. Експериментальна перевірка пілотного зразка генератора струму розміром 100x100x8мм при нагріві газовою горілкою і навантаженні на світильник 12 В, 25Вт.

Основні переваги високотемпературних шаруватих термогенеруючих елементів струму на основі безкисневих тугоплавких сполук:

- У них суттєву роль грають вихрові термоелектричні струми, які пов'язані з анізотропією мікроструктури композитів.
- Вони характеризуються появою термоелектричних сил як вздовж, так і в напрямку градієнта температури.
- Термоелектричну напругу можна посилити, збираючи каскади з елементів з різними ознаками термоелектрорушійних сил та каскадування кластерів всередині елемента.
- Ці елементи можуть працювати ефективно при високих температурах, оскільки розрив контактів або поява тріщин не суттєво зменшує ТЕРС.
- Наявність короткозамкнених кластерів в мікроструктурі лише підвищує ефективність штучно анізотропних елементів.

У Додатку 4 наведений Акт про використання результатів дисертаційної роботи у ТзОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження».

Висновки по розділу 5

1. Встановлено, що функціональний елемент з композитами « $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$ » у якості термоелектричних гілок відрізнявся високою повторюваністю від циклу до циклу, особливо в діапазоні температур 600-1300 °C, а невеликий гістерезис проявлявся при температурах нижче 600 °C, що дає переваги у створенні вискоефективних високотемпературних термоелектричних перетворювачів для роботи при температурах до 2500 °C із лінійною залежністю ТЕРС від температури. До недоліків, розроблених керамічних термоелектричних сенсорів, слід віднести велику інерційність, яка проявляється у тому, що вироби не відчують різких короточасних пікових

змін температури. Різниці у повторюваності результатів повторних нагрівів у оливі та на повітрі немає.

2. Показано, що теплопровідність досліджуваних матеріалів знаходиться в інтервалі значень від 2,1 до 5,1 Вт/м*К і нелінійно спадає з температурою. Отриману величину було використано для розрахунку термоелектричної добротності термоелектричного генератора струму.

3. Показано, що при роботі функціональних елементів у агресивному середовищі (атмосфері кисню) на поверхні функціонального елемента утворюються локальні області окислення, які принципово не впливають на роботу функціонального елемента. Зона контактів (струмопідводів) практично не була окислена, а термоелектрична точка в контакті позитивної та негативної термоелектричних гілок після роботи на повітрі при 1000 °С не зазнала яких би то не було змін.

4. Розроблено конструкцію ефективних високотемпературних генераторів ЕРС та струму. Для їх виготовлення ми використовували створені нами термоелектричні композити $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$, які відрізнялися лише концентраціями компонент композитів термоелектричних гілок. У конструкції термоелектричного генератора ТЕРС ми використовували одну термоелектричну точку, тоді як для термоелектричного генератора струму ми створили каскадну макроструктуру, в якій у горизонтальній площині ми послідовно з'єднали 100 термоелектричних точок, а у вертикальній паралельно поєднали 50 відповідних конструкцій. Встановлено, що ці елементи можуть працювати ефективно при високих температурах, оскільки розрив контактів або поява тріщин не суттєво зменшує ТЕРС. Наявність короткозамкнених кластерів у мікроструктурі лише підвищує їх ефективність, а захисна зовнішня керамічна оболонка є стійкою до дії агресивного середовища.

5. Доведено, що розроблений нами термоелектричний генератор ТЕРС точно відслідковує температуру печі, однак в установленому режимі температури його інерційність складає близько 45 сек; розроблений високотемпературний термоелектричний генератор струму має різну

ефективність у залежності від температурного перепаду гаряча- холодна сторона: у інтервалі температур 150-600 ° С його ефективність була 4-8%; у діапазоні температур 600-1000 ° С ця величина становить близько $10 \pm 10\%$. Значення ZT у цьому діапазоні становить від 1,2 до 1,6.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше реалізовано принцип створення нового функціонального елементу на основі безкисневих тугоплавких сполук для високотемпературних термоелектричних генераторів термоЕРС та напруги, який полягає у формуванні визначеної мікроструктури керамічних провідникових термоелектричних матеріалів з діелектричною матрицею і реакційно здатними провідниковими добавками, і утворенні нових фаз, що формуються *in situ* при високотемпературному ущільненні (гарячому пресуванні в магнітному полі соленоїда) в цих матеріалах за участю матриці, введених провідникових фаз та технологічних домішок, в залежності від гранулометричного, і фазового складу шихти, а також ступеню зволоження напівфабриката, використаного біндера, температури ізотермічної витримки при пресуванні, та геометрії термоелектродів для отримання визначених значень коефіцієнту та знаку термоЕРС, питомого опору і ТКО.

2. Детально досліджено взаємозв'язок використання певного типу біндеру та характеру утворених бар'єрних структур, і показано, що композити, отримані без біндера, відрізняються нетиповим перебігом концентраційної залежності опору, а їх термоЕРС дорівнює нулю з точністю до похибки експерименту. Для них також характерною є найбільша різниця опорів пряме-зворотне включення, яке виникає при концентрації добавки 15-20%. Композити, отримані при використанні КМЦ характеризуються спаданням позитивної величини термоЕРС зі збільшенням концентрації НfС і для них ця різниця опорів практично відсутня. Композити, виготовлені з застосуванням каучуку, мають позитивне значення коефіцієнту термоЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій. У порозі перколяції термоЕРС проходить через нуль. Припускається, що це є наслідком формування нерівноважної кількості бар'єрів, границі яких збагачені електронами з одного боку, та вакансіями (дірками) з іншого боку, причому, без біндера формуються *p-n* структури, а з

каучуком формуються *n-p* структури. Виходячи з того, що кількість *p-n* структур при концентрації HfC 25-30% збільшуються пропорційно збільшенню концентрації карбіду гафнію (цирконію), зроблено припущення, що бар'єр виникає на границі *in situ* утворених нестехіометричного карбонітриду гафнію (цирконію) та карбіду кремнію. У композитах, отриманих за участі КМЦ, такі бар'єри відсутні, найбільш вірогідно, із-за розташування на границі розділу тонких ізоляційних прошарків оксинітриду кремнію.

3. Доведено, що опір композиту у напрямку, перпендикулярному зусиллю пресування, контролюється морфологією мікроструктури кластерів карбіду кремнію, поєднаних із виділенням оксиду кремнію, що утворюються в результаті реакції з газовим середовищем (CO, як продукт горіння графіту та H₂O, як зволоження напівфабрикату) приводить до пропорційного зменшенню питомого опору композиту. Повне припинення реакції з газовим середовищем із-за виснаження ізоляційної фази у вигляді нітриду кремнію приводить до агломерації провідникових включень і утворення нескінченного кластеру із агрегованих провідникових частинок (SiC-ZrCN(HfCN)-FeSi₂) з порогом перколяції 30-33%. Встановлено, що нелінійність опору композиту є більш вираженою, для опору у напрямку прикладення зусилля гарячого пресування, а в поперечному напрямку є характерною лише для композитів з концентрацією до 20% (для випадку застосування каучуку), і до 10% (у випадку застосування КМЦ). З цього зроблено висновок, що у напрямку, поперечному до напрямку гарячого пресування, карбід кремнію входить в склад провідного кластеру тільки в діапазоні вказаних концентрацій. В напрямку вздовж напрямку гарячого пресування, карбід кремнію входить в структуру провідного кластеру для випадків використання обох біндерів, і його вплив на опір кластеру зменшується зі зростанням концентрації добавки. Композити, що були утворені без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30-35 об.% (застосування каучуку) та 10 об.% (застосування КМЦ). Використання як біндеру, КМЦ, значно зменшує область концентрацій

композиту, де проявляється нелінійність опору, найбільшою нелінійністю опору відрізняються композити, що були приготовані з використанням каучуку

4. Встановлено, що для ізотропних композитів коефіцієнт термоЕРС дорівнює нулю, а при вираженій анізотропії взаємно перпендикулярних опорів він виростає пропорційно логарифму відношення опорів. Суттєво впливає на величину і знак термоЕРС температура процесу гарячого пресування, яка визначає рівень втрат маси. Показано, що коефіцієнт термоЕРС дрібнодисперсного композиту (максимальне значення 120 мкВ/град в допороговій зоні, і 60 мкВ/град в запороговій зоні) по модулю вищий за такий грубодисперсний композит (30 мкВ/град в запороговій зоні) для всіх концентрацій добавки ZrC. Ми пов'язуємо це з тим, що інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбіду цирконію більша. Якщо до складу провідного кластера, що містить феромагнетик, додається реакційно-стійкий діелектрик, коефіцієнт термоЕРС суттєво (в 2 рази) зростає в допороговій концентрації і не суттєво знижується у запороговій зоні. Припускається, що це пов'язано з тим, що відбувається утворення комплексів Fe-BN, які утворюють DX-центри, на яких відбувається накопичення зарядів, що потім беруть участь у генерації термоЕРС.

5. Для цих композитів описати перебіг концентраційної залежності термоЕРС, виходячи з узагальненої теорії перколяції неможливо. Композити, виготовлені з застосуванням КМЦ у якості біндеру у всьому діапазоні концентрацій мають позитивний коефіцієнт термоЕРС, але менший за цю величину у композитів, приготованих з застосуванням каучуку. В цьому випадку можна використати наближення теорії перколяції, як для опису концентраційної залежності опору, так і для концентраційної залежності термоЕРС.

6. Набули подальшого розвитку уявлення про концентраційний перебіг опору дисперсних композитів із позицій утворення дифузійно-обмеженого фракталу за умови наявності в них наноструктурних складових, що відрізняються феромагнітними властивостями, при їх температурній обробці в

присутності зовнішнього магнітного поля, і встановлено взаємозв'язок перколяційного коефіцієнта t з фронтальною розмірністю провідного кластера D , а саме: $t = D$ в порозі протікання, в разі утворення квазідвовимірною провідного кластера, і $t = D + 1$ – в разі утворення тривимірною провідного кластера. Провідність композиції залежить не тільки від концентрації провідникових включень у діелектричній матриці, але й від геометрії резистивної області, що є додатковим засобом управління властивостями резистивної композиції. Показано, що для композитів, у яких використовуються феромагнітні добавки, зовнішнє магнітне поле зменшує поріг протікання, і перехід дисперсної системи у провідний стан відбувається при меншій концентрації, чим у композитів з добавками, які не взаємодіють із магнітним полем, або в композитах, синтезованих без магнітного поля. У разі застосування добавки із негативною магнітною сприйнятливістю, за рахунок відштовхування її частинок від магнітного поля, утворюються островкові провідні кластери, не з'єднані між собою. Для таких композитів магнітне поле збільшує поріг протікання, і перехід у провідний стан відбувається при більшій концентрації. Встановлено, що розроблений теоретичний апарат можна беззастережно застосовувати до отриманих експериментальних даних щодо апроксимації концентраційного перебігу опору композитів зі стрибковою провідністю, проте описувати концентраційний перебіг термоЕРС для таких композитів не можна із позицій теорії перколяції, тому що в них термоЕРС містить два вклади: перший визначається перенесенням потенційної енергії носіїв заряду, а другий пов'язаний з тепловою енергією (що не враховується теорією перколяції). Показано, що в дисперсних структурах виникає додаткова термоЕРС, обумовлена виродженням. Проте вклад від виродження є можливим тільки за умови, коли локальний центр є парамагнітним, інакше постійна щільність станів поблизу рівня Фермі приводить до незалежності енергії від температури і тоді, термоЕРС стає рівною нулю. Додаткова термоЕРС, обумовлена виродженням, дорівнює максимально $(K/e) \ln 2 \approx 60$ мкВ/К або $(K/e) \ln 4 \approx 120$ мкВ/К.

7. Вперше показано, що у дисперсних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук при концентрації провідника близькій до порогу перколяції виникає поперечна термоЕРС, яка є анізотропією теплопровідності, внаслідок якої виникає поперечний перепад температур, і, як наслідок, вихрові струми. Показано, що у дисперсних структурах виникає додаткова, як поздовжня, так і поперечна термоЕРС, обумовлена виродженням, яке позначається на середній енергії через зміну хімічного потенціалу. Встановлено, що зменшення генерації термоЕРС на 40% приводить до збільшення потужності нагріву теж на 40%. Припускається, що неоднорідності виникають за рахунок утворення «обірваних» кластерів в зоні, наближеній до порогу перколяції. Встановлено, що величина як поздовжнього, так і поперечного термоЕРС корелює із величиною температурного коефіцієнту опору у взаємоперпендикулярному напрямку.

8. Розроблено новий метод формування фрагментів об'ємної макроструктури керамічних функціональних елементів із високою рівномірністю розподілення щільності порошкової маси по рівнотовщинній полосі, суттю якого є «волога» прокатка порошкової суміші, в яку добавляється біндер, пластифікатор та їх розчинник (вода), між валками, проміжок між якими зменшується в визначеній послідовності, проходячи послідовно 6-8 ступенів та на його базі створено високотемпературний термоелектричний генератор ЕРС із максимальною робочою температурою до 2500 °С і високою повторюваністю характеристик в агресивному середовищі та високотемпературний термоелектричний генератор струму з робочою температурою до 1200°С, термоелектричною добротністю ZT при температурах 600-1200 °С 1,2-1,6 та ККД 9-11%. Дослідні зразки апробовано у ТзОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження».

Додаток 1

Деталізація процесу прокатки порошку

Процес динамічного пресування нами розроблявся [138] із використанням прокатного станку «ATLAS» (фірма Markaro, Італія). У якості зв'язуючих, після проведення попередніх досліджень впливу кількості біндеру на реологічні характеристики, такі як консистенція і пластичність шихтової маси, були використані КМЦ у кількості 2,8 мас.% із додаванням 5 об.% гліцерину як пластифікатора, або каучук у кількості 2,8 мас. %. При цьому, при використанні КМЦ і каучуку забезпечувалася приблизно однакова кількість вуглецю, що входить до складу біндера. Сирі заготовки шарів після формування мали щільність 50-54 % від теоретичної.

Керамічні порошки, зокрема, порошки ТГС, що не піддаються пластичній деформації при дії такого інтенсивного навантаження і частинки руйнуються за рахунок впливу механізму роздавлювання. Тому взаємна фіксація частинок керамічних порошків можлива тільки за рахунок застосування клеючих речовин – біндерів і пластифікаторів.

Процес ущільнення порошку при прокатці включає в себе дві стадії:

- збільшення упаковки частинок порошку за рахунок підвищення щільності укладання;
- заповнення великих пор за рахунок деформації приконттактних областей та зростання контактної поверхні.

Насипна щільність порошку і деформація приконттактних областей визначається біндером і методом грануляції керамічної маси. Внаслідок цього слід очікувати зміни насипної щільності порошку у процесі прокатки. Через високу твердість і механічну міцність частинок керамічного порошку при їх захопленні валками у системі відбувається наростання пружних деформацій стану протягом малого повороту валків, викликане залученням насамперед прилеглих до валків частинок, а потім і більш глибоких шарів порошку, у зону

деформації. Залучені в процес частки порошку надають розклинюючу дію, валки пружно розсуваються і дають доступ збільшеній кількості пресованого порошку. Це, у свою чергу призводить до підвищення тиску і збільшення пружних деформацій стану. Для керамічних порошоків може спостерігатися релаксація напружень за рахунок руйнування часток порошку із виділенням продуктів руйнування в міжчастковий поровий простір. У порошок, що прокатується, збільшується кількість дрібних частинок, руйнуються агломерати, розкриваються поверхні, що не містять біндера і знижується насипна щільність порошку. На практиці це буде характеризуватися змінною товщиною і щільністю смуги, що виходить із валків.

Істотно знизити деформаційні напруги у зоні прокатки можна за рахунок застосування технологічних мастил [131]. Застосування технологічного змащення при прокатці переслідує кілька цілей:

- зменшення сил зовнішнього тертя на контактних поверхнях в осередку деформації;
- зменшення мінімально-досяжної товщини смуг;
- зменшення тиску на валки і зменшення їх зносу;
- запобігання наварювання (налипання) прокатуваного порошку на прокатні валки.

Залежно від кількості мастила, що надходить в зону прокату може спостерігатися три основних види тертя: сухе, граничне і рідинне. За наявності на контактних поверхнях тонких шарів мастила, яке містить полярні молекули, формується специфічний граничний шар. Створюється певна структура рідкого мастила у граничному шарі з властивостями, що сильно відрізняються від об'ємних властивостей мастила. Такі шари здатні витримувати більше нормальне навантаження і, разом з тим, надавати малий опір міжшаровому зрушенню і сильне зниження коефіцієнта тертя. При товстому шарі рідини в граничному шарі безпосередній контакт металевих поверхонь валків і прокатуваного порошку виключається і створюються умови для рідинного

тертя – внутрішнього тертя в шарі мастила. У нашому випадку як мастило ми використовували водорозчинний гліцерин. При прокаті з рідинним тертям зменшуються підпираючі сили в осередку деформації і практично відсутній знос прокатних валків.

Разом з тим прокатка з рідинним тертям ми спостерігали і суттєві недоліки:

- при прокаті знижується захоплююча здатність валків;
- через залежність сил тертя від швидкості ковзання процес прокатки стає менш стійким;
- при збільшенні товщини рідинного шару в зоні прокату погіршується якість поверхні смуги.

Розробленим методом ми формували шари розміром 60×100 мм і товщиною 1,1 мм з рівномірною щільністю по всій поверхні $53 \pm 2\%$ від теоретичної. Після прокатки шари просушувалися, у них вирубалися потрібні профілі, і шари притискалися між собою, що призводило до їх склеювання. Таким чином, утворювався напівфабрикат, що в подальшому консолідувався при високій температурі і тиску. Для дослідження впливу біндера на властивості гарячепресованих матеріалів паралельно виготовлялися зразки, сформовані без застосування біндера шляхом засипки шихти у прес-форму.

Розподіл відносної щільності по поверхні одержуваної стрічки в стандартному методі прокатки показаний на рис. 1. Поверхня стрічки стандартним методом (Рис. 1, а) має деякі екстремальні області – зона локального мінімуму і зона локального максимуму, застосування методу «вологої» прокатки сприяє формуванню стрічки без локальних порушень щільності (Рис. 1,б). Якщо ввести коефіцієнт варіації за формулою $k = S / d * 100\%$, (де S – стандартне відхилення, d – середня щільність стрічки) як міру відхилення щільності стрічки від середнього значення, то отримаємо: $k = 4\%$ для стандартного методу прокатки, $k = 2\%$ для методу «вологої» прокатки на каучуку і КМЦ. Статистичні дані за результатами проведених досліджень представлені у таблиці 1.

Таблиця 2.

**Залежність товщини та щільності стрічки
від проміжку між валками**

N зазора	Відстань між валками	T – параметр (товщина)	T – параметр (щільність)
1	2,7 мм		
2	2,4 мм	$T_{12} = 25,71$	$T_{12} = 1,42$
3	2,1 мм	$T_{23} = 46,17$	$T_{23} = 1,32$
4	1,8 мм	$T_{34} = 28,17$	$T_{34} = 1,2$
5	1,3 мм	$T_{45} = 57,10$	$T_{45} = 1,6$

Сталість щільності стрічки при зміні зазору незмінна, тому що у процесі прокатки не утворюються поверхні ковзання, які характеризують зміщення одних об'ємів щодо інших, тобто процес «вологоді» прокатки проходить без порушення суцільності стрічки і ковзання однієї її частини по поверхні іншої. Можна припустити, що пов'язано це з тим, що зменшення зазору призводить до зростання тиску на стрічку, а це у свою чергу призводить до витискування з об'єму рідини-розчинника. У результаті цього між стрічкою, що формується і поверхнею обертових валків існує тонкий шар рідини і коефіцієнт тертя стрічка-валок виявляється нижче коефіцієнта внутрішнього тертя (між площинами ковзання). На рис. 2 нами показано зміна відносної щільності і товщини стрічки при збільшенні числа прокаток (відстань між валками постійна).

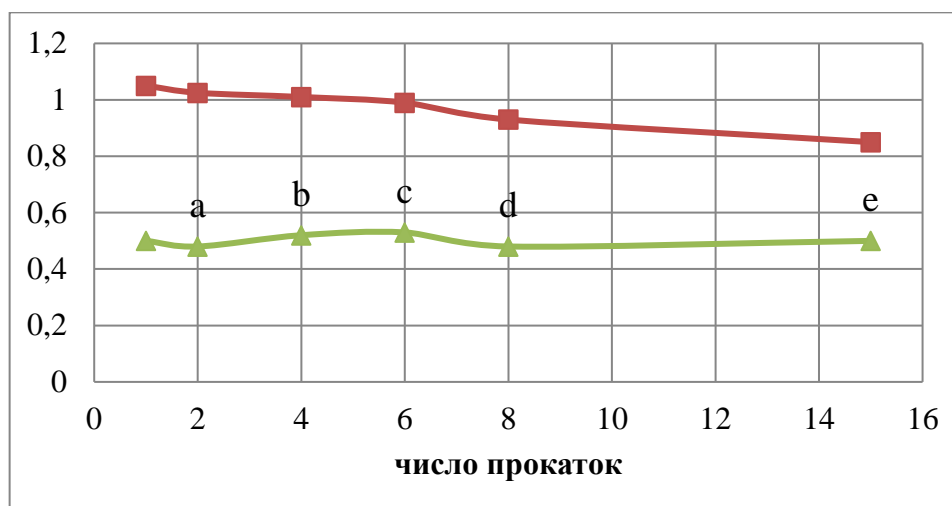


Рис. 2. Зміна відносної щільності і товщини стрічки при збільшенні числа прокаток (темно-червоний колір – товщина, зелений – відносна щільність).

При двох послідовних прокатках (зона а, рис. 2) ми спостерігали утворення смуг ковзання, при цьому відбулося порушення суцільності стрічки в середині об'єму, коефіцієнт тертя стрічка-валки ставав більше коефіцієнту тертя між площинами ковзання. У результаті відбулося зниження щільності стрічки, що характеризується коефіцієнтом варіації щільності стрічки від 1% до 2,5%. При чотирьох послідовних прокатках відбувалося зрушення площин ковзання з утворенням більш щільної упаковки агломератів з частинок керамічного порошку (Зона b. Рис. 2). Природно, при цьому змінюється характер розподілу відносної щільності по поверхні стрічки. При 6 прокатках ми спостерігали максимально щільну упаковку агломератів з керамічних частинок. При цьому, також як в стандартному методі, відбувалося падіння щільності на краях стрічки, проте коефіцієнт варіації відносної щільності при цьому знижувався до 0,5%.

Падіння щільності керамічного листа в області (Зона d. Рис. 2) пов'язане із впливом кромки внаслідок розширення області впливу кромки від периферії до центру за рахунок перегрупування і руйнування агломератів. Внаслідок зростання об'ємного вмісту дрібних частинок (що виникли за рахунок руйнування агломератів) і деякій кількості залишкових агломератів щільність їх

упаковки зростає, що й спостерігалось в області (Зона е. Рис. 2). Проте, при цьому зростає коефіцієнт варіації відносної щільності до 4%.

Додаток 2

Встановлення взаємозв'язку між перколяційним коефіцієнтом t і фрактальною розмірністю провідного кластера кластера d

Як параметри моделювання виступали [139]: (i) кількість частинок, які брали участь в утворенні фракталів; (ii) кількість актів їх переміщень. Кількість частинок, які брали участь у моделюванні, пропорційні кількості газу, що проходить через композит, причому межі абсолютних значень обрані виходячи із результатів дослідження фазового складу; кількість переміщень пропорційні рухливості частинок, що для зразків спечених в однакових умовах, пропорційно температурі спікання. 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 зустріне частинку, обидві координати якої відрізняються не більше, ніж на 1; тоді частинка, яка переміщається, 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:

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

де $N_{\text{ч}}$ – кількість частинок,

$S_{\text{вікна}}$ – площа вікна ($S_{\text{вікна}}=250 \cdot 250=62500$).

2. Середня кількість частинок у фракталі:

$$\overline{N}_{\text{ч}} = \frac{N_{\text{ч}}}{N_{\text{ф}}}, \quad (2)$$

де $N_{\text{ф}}$ – кількість фракталів.

3. Середня площа фрактала:

$$\overline{S}_{\text{ф}} = \frac{\sum S_{\text{ф}}}{N_{\text{ф}}}, \quad (3)$$

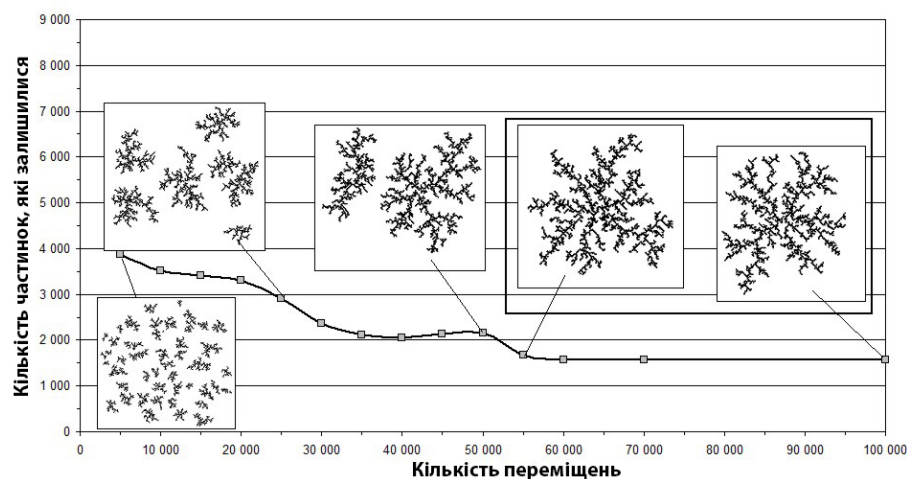
де $S_{\text{ф}}$ – площа одного фрактала.

4. Середня концентрація частинок у фракталі:

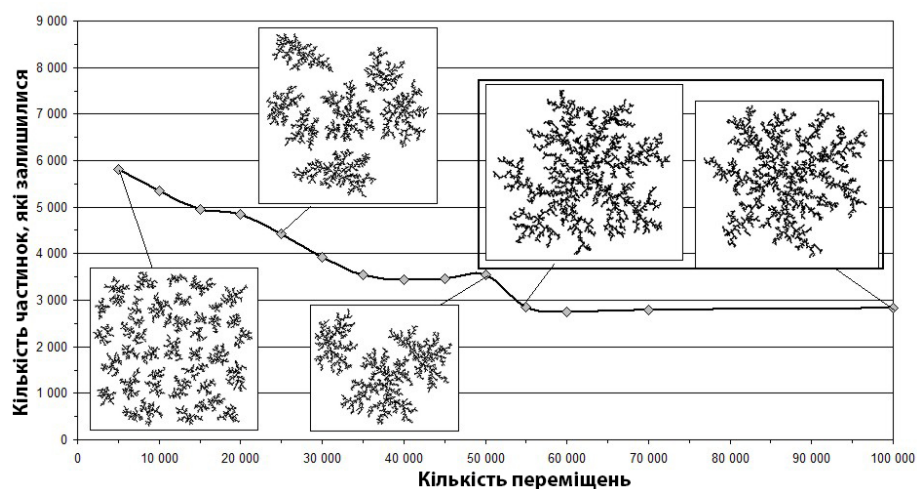
$$\overline{X}_{\phi} = \frac{\overline{N}_{\phi}}{\overline{S}_{\phi}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Отримані зображення вибраних фрактальних структур представлені на Рис. 1.

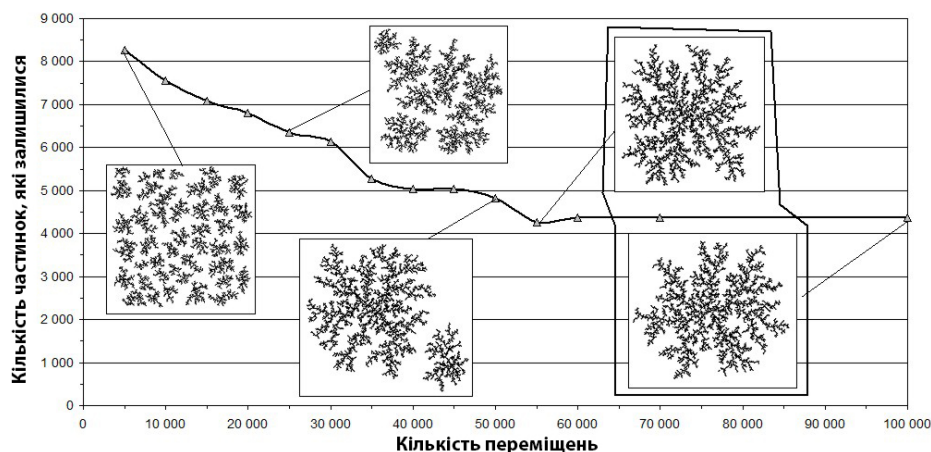
Випадок А. Структурні складові не взаємодіють із магнітним полем. Як видно, на рисунку є добре видима аномальна область («горбик») в інтервалі 50 000 – 55 000 переміщень, в межах якої змінюється характер монотонності залежності. Оскільки, у цьому інтервалі відбувається утворення одного фрактала, то, ймовірно, ця аномалія виникає саме внаслідок цього явища. Можемо припустити, що це означає проходження геометричного фазового переходу, про що говорить наявний розрив першої похідної.



а)



б)



в)

Рис. 1. Кількість частинок, що залишилися у складі кластеру в залежності від кількості їх рухів при загальній кількості частинок 5000 (а), 7500 (б) та 10000(в) для частинок, що не взаємодіють із магнітним полем.

Для 10 000 частинок дана аномалія не так сильно виражена як у випадку 5 000 і 7 500. Це пояснюється тим, що в цьому випадку при 50 000 переміщень ми вже маємо практично повністю сформований один кластер, тоді як в інших варіантах маємо практично однакові кластери. Така поведінка системи і приховує проходження фазового переходу, отже можна припустити, що його можна «проявити» проведенням моделювання з більш детальним кроком в інтервалі 45 000 – 55 000 переміщень.

Також видно, що після утворення одного фракталу, кількість частинок, що залишилися в полі, практично не змінюється, незважаючи на майже дворазове збільшення кількості переміщень, вона залежить тільки від кількості частинок, які брали участь у моделюванні. Це говорить про наявність максимуму поверхневої енергії одного кластера, яке (у зазначених межах) залежить тільки від початкової концентрації частинок, і не залежить від рухливості частинок (від температури спікання).

На Рис. 1 на залежностях кількості частинок, що залишилися, від кількості переміщень виділені 4 етапи формування додаткового проводячого кластера:

- 1 етап: 5 000 – 25 000 переміщень: утворюється безліч дрібних фракталів;
- 2 етап: 25 000 – 50 000 переміщень: відбувається укрупнення фракталів і експоненціальне зменшення їх кількості;
- 3 етап: 50 000 – 55 000 переміщень: проходить геометричний фазовий перехід, при якому утворюється лише один фрактал;
- 4 етап: 55 000 – 100 000 переміщень: стабілізація і утворення фрактала (кількість частинок в ньому практично не змінюється).

У межах кожного з цих 4-х етапів властивості додаткового кластера однакові, проте при переході процесу утворення кластера на інший етап відбувається стрибкоподібна зміна властивостей як кластера, що утворюється, так і всього композиту в цілому. Це і спостерігається на концентраційних залежностях.

Основним критерієм, для визначення на якому етапі формування додаткового кластера знаходиться змодельована мікроструктура (а значить і для визначення її властивостей), є кількість фракталів, що залишилися. Із рис. 2 видно, що при однаковій концентрації частинок кількість фракталів може бути різною, а значить і властивості композиту, для однієї і тієї ж концентрації проводять включень, можуть істотно відрізнятися.

У результаті цього можна передбачити, якщо формування додаткового провідного кластера відбувається у 4 етапи із різкими переходами, і визначається їх рухливістю в період утворення кластеру, то концентрація частинок, що входить до складу кластеру не є визначальним фактором, і може бути однаковою для всіх етапів. Це призводить до значного розкиду властивостей зразків у межах одного значення концентрації провідної добавки, що збігається з експериментальними даними.

Випадок F, D. Структурні складові взаємодіють із магнітним полем. Для моделювання формування фракталу в магнітному полі в програму були внесені зміни. Для феромагнітних частинок, при попаданні частинок в область

із координатами по осі абсцис [140, 141], частинки захоплюються в пастки і можуть рухатися тільки вгору або вниз. Для діамagnetиків, при попаданні частинок в область з координатами по осі абсцис, частинки відштовхуються з цієї області вправо або вліво. Дана зміна програми ілюструє вплив магнітного поля на орієнтацію частинок різного типу.

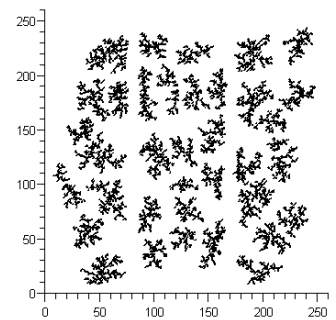
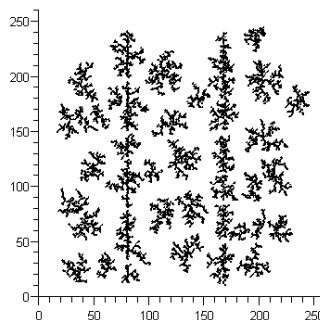
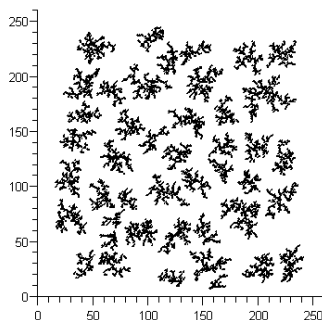
На рис. 2 на залежностях кількості частинок у складі кластеру від кількості переміщень для кожного типу частинок можна виділити чотири етапи формування провідного кластера (таблиця 1).

Для всіх 3-х типів частинок після утворення одного фракталу кількість частинок у складі фракталів практично не змінюється, воно залежить тільки від кількості частинок, які брали участь в моделюванні.

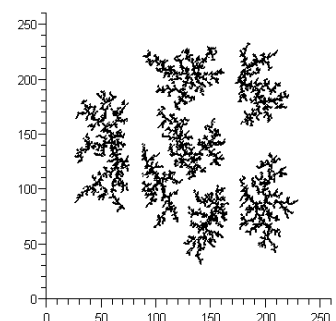
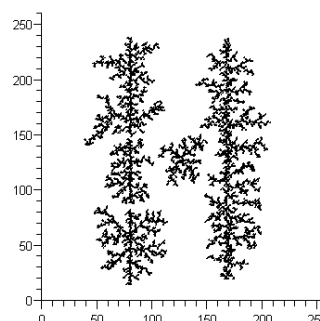
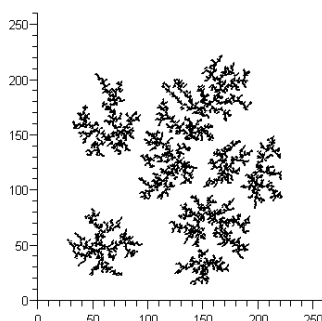
Без магнітного поля

Частинки, які орієнтуються
за полем

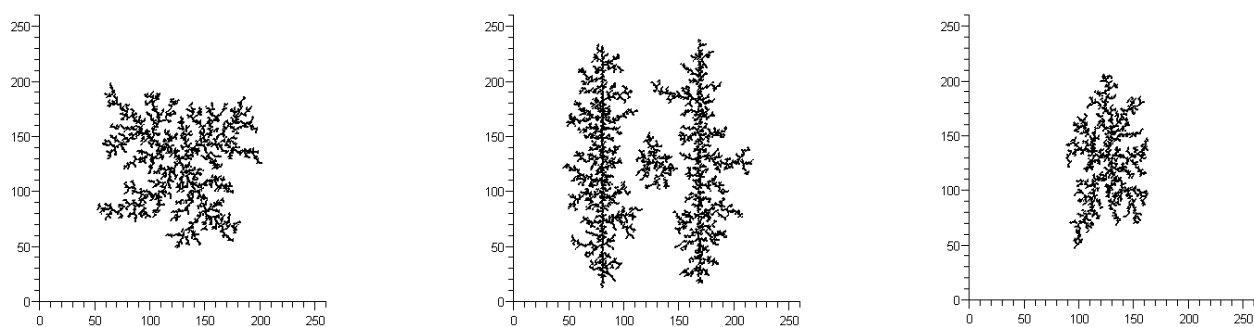
Частинки, які
відштовхуються від поля



а)



б)



в)

Рис. 2. Результат моделювання фрактальної структури для 7 500 частинок при різній кількості переміщень а). 5 000, б). 25 000, в). 100 000 переміщень.

У межах кожного із цих етапів властивості кластера однакові, проте при переході процесу утворення фракталу на інший етап відбувається стрибкоподібна зміна властивостей провідного кластера зокрема, і всього композиту в цілому. Основним критерієм, для визначення на якому етапі формування кластера знаходиться мікроструктура (а значить, і для визначення її властивостей), є кількість кластерів, що утворились.

Таблиця 1.

**Етапи формування наноструктурних станів
в залежності від ступеню взаємодії частинок з магнітним полем.**

Етапи форму- вання	Без магнітного поля	З магнітним полем	
		Частинки, які орієнтуються по полю	Частинки, які відштовхуються від поля
1 етап	5 000 – 30 000 переміщень: утворюється безліч дрібних фракталів.	5 000 – 25 000 переміщень: експоненціальне зменшення часток з утворенням фракталів	5 000 – 25 000 переміщень: утворюється безліч дрібних фракталів.

		розташованих по силових лініях магнітного поля.	
2 этап	30 000 – 45 000 переміщень: укрупнення фракталів і експоненціальне зменшення їх кількості.	25 000 – 100 000 переміщень: стабілізація і утворення фракталів.	25 000 – 40 000 переміщень: відбувається укрупнення фракталів і експоненціальне зменшення їх кількості.
3 этап	45 000 – 60 000 переміщень: проходить геометричний фазовий перехід, при якому утворюється тільки один фрактал;		40 000 – 55 000 переміщень: проходить геометричний фазовий перехід, з утворенням фракталу з витягнутої форми і розташованим між силовими лініями магнітного поля.
4 этап	60,000 – 100,000 переміщень: стабілізація і утворення фрактала.		55 000 – 100 000 переміщень: стабілізація і утворення фрактала.

Для частинок різного типу на рис. 2 представлені залежності кількості фракталів, які утворилися, від концентрації частинок у вікні для 7 500 часток, які брали участь в переміщеннях. Із цих залежностей видно, що для феромагнітних частинок нескінченний провідний кластер утворюється із

найбільшою концентрацією частинок, і концентрація майже не змінюється при зміні кількості фракталів, що утворилися. У разі використання діаманетиків, нескінчений провідний кластер утворюється з найменшою концентрацією частинок, що залишилися в полі. При зменшенні числа фракталів, що утворилися, з 50 по 1, концентрація частинок, що залишилися, змінюється майже в 4 рази. Випадок без магнітного поля є проміжним. На Рис. 3 зображена залежність концентрації фази, що характеризує опір композиту, від кількості «танцювальних» частинок для 25 000 переміщень.

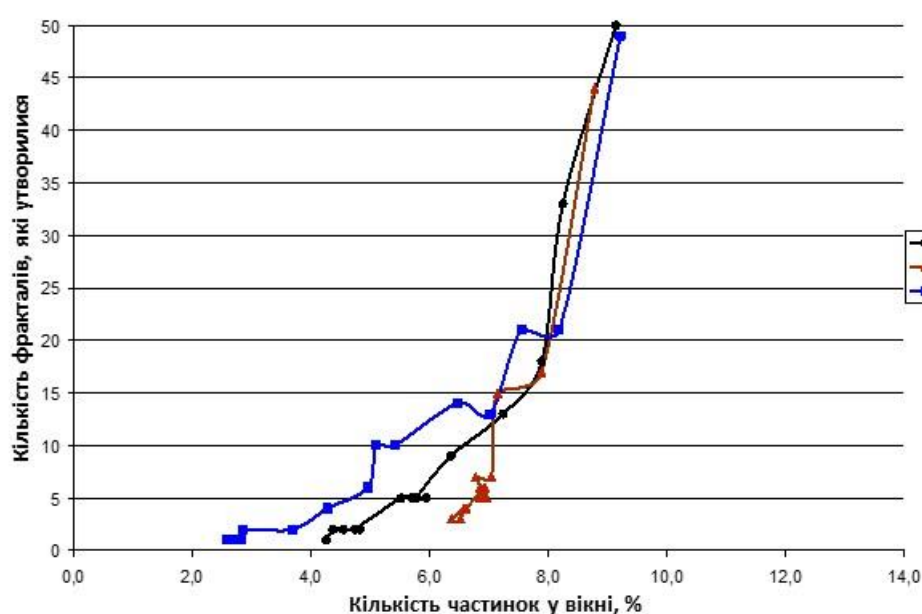


Рис. 3. Графік залежності кількості фракталів, що утворилися, від концентрації частинок у вікні для 7500 частинок. А – частинки не орієнтуються під дією магнітного поля, F – частинки шикуються по магнітному полю, D – частинки відштовхуються від магнітного поля

На рис. 3 приведені наноструктурні стани що характеризуються утворенням провідникових фракталів при 1000, 2000, 5000 і 7500 частинок, що беруть участь у процесі. Ми бачимо, що утворення провідного фракталу для частинок, що відрізняються магнітними властивостями, відбувається по-різному. У разі феромагнітних частинок, вже при малій концентрації утворюються витягнуті провідні ланцюжки. При цьому питомий опір такого

композиту, при одній і тій же концентрації, є мінімальним, у порівнянні з композитами з іншим типом добавок.

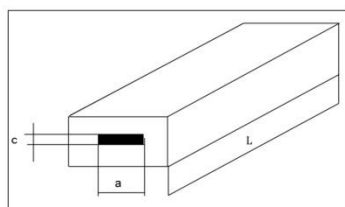
Для встановлення взаємозв'язку між перколяційним коефіцієнтом t і фрактальної розмірністю провідного кластера d , дослідження проводились у три етапи [142]:

- вивчення електропровідності двовимірної провідної системи на базі фольгованого текстоліту з регульованою кількістю ізоляційної фази, концентрація якої змінювалась за рахунок кількості створення отворів однакового діаметра;
- вивчення провідності резистивної композиції, у якій немає міжфазної взаємодії «пісок+графіт»;
- вивчення композиції, у якій відбувалась взаємодія між матеріалом матриці та матеріалом добавки – « $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{ZrC}$ ».

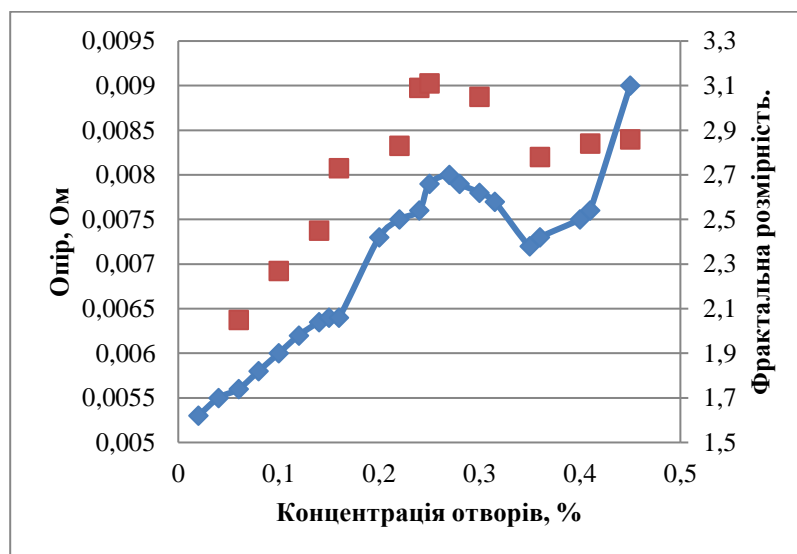
У ході проведення першого етапу ми використовували фольгований міддю текстоліт з товщиною мідного шару 0,2 мм. На квадратній пластині розміром 5x5 см і координатній сітці 5x5 мм випадковим чином ми пробивали отвори діаметром 8 мм. Координати центру отворів задавалися генератором випадкових чисел. Фрактальну розмірність провідної (пов'язаної) області ми визначали методом укрупнення сіток. Опір нами вимірювався методом «амперметр-вольтметр».

Другий етап експерименту ми проводили на основі літературних даних, оскільки є досить велика кількість експериментальних досліджень композицій ізолятор-провідник, у яких провідність здійснюється завдяки прямому контакту між провідними частинками (ланцюгова провідність). Для наших досліджень ми обрали результати роботи [143] у якій автори вивчали електропровідність суміші ізомірних часток піску і графіту з відношенням розмірів часток $R_{\text{піску}}/R_{\text{графіта}} = 1$. Виміри проводилися в осередках 1x1x1 і 3x3x3 см з коефіцієнтом заповнення $k = 0,68$. По експериментальному полю точок у роботі [143] обчислювали коефіцієнт t моделі протікання.

У процесі виконання третього етапу із використанням композиції « $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{ZrC}$ », які були отримані у відповідності до описаних вище технік. Провідні включення (ZrC) мали середній розмір 5 мкм. Їх концентрація змінювалася у межах від 5% до 50% об'ємних з кроком по концентрації в 5%. Експериментальні зразки мали вигляд, представлений на рис. 4 і представляли собою прямокутний паралелепіпед резистивного шару, закапсульований в оболонку з нітриду кремнію. Всі зразки мали однакову довжину, але відрізнялися відношенням ширини провідного шару до товщини (a/c).



а)



б)

Рис. 4. Зразок для досліджень впливу геометрії провідного кластеру (а) та взаємозв'язок величини опору та відносної концентрації отворів у текстоліті (лінія з маркерами – опір, прямокутні маркери – фрактальна розмірність d).

Було зроблено припущення: якщо між фрактальною розмірністю d і коефіцієнтом t моделі протікання існує функціональна залежність, то розмірність провідного кластеру, а отже і індекс t рівняння протікання, залежать від геометрії резистивного елементу.

Як видно, із рис. 4, б, величина опору в залежності від концентрації має немонотонний характер. Ми підтвердили встановлені раніше припущення [36], що при певних умовах відбуваються зміни морфології мікроструктури провідникових частинок, відбувається утворення агрегатів та агломератів, що

приводить до росту опору, що не витікає із об'єднаної моделі ефективного середовища (див. розділ 2.6.1 дисертації). Внаслідок подібних процесів відбувається ріст опору композиту при збільшенні концентрації провідникових частинок, і утворення нового кластеру, в яких знову відбувається зменшення опору з концентрацією у повній відповідності до теорії. У тривимірній структурі спостерігалось до чотирьох таких структурних перебудов при рості концентрації добавки від 0 до 100% моделі (до чотирьох ПП). Перший поріг $X_c = 50\%$ при якому вперше відбувається утворення нескінченного провідного кластеру, і його значення співпадає із значенням, отриманим авторами [144] на квадратній двовимірній решітці, другий поріг $X_c = 0,75$ пов'язаний з геометричним переходом нескінченного кластера, коли його розмірність змінюється.

Як видно із рис. 4, у відповідності до немонотонної зміни $R(x)$, хід зміни $d(x)$ також не є монотонним. При концентрації отворів від 0% до 25% відбувається перехід від двовимірного провідного кластеру до квазі тривимірного.

У таблиці 2 представлені результати обробки експериментальних даних авторів для резистивної композиції “пісок + графіт” із позиції моделі протікання. Із представленої таблиці видно, що геометрія резистивної області впливає на ПП і коефіцієнт t моделі протікання. Залежність ПП від геометрії передбачена публікацією [145] і пов'язана з кінцівкою розміру досліджуваного об'єкту, тобто залежно від розміру куба, у якому відбувається протікання із грані на грань. Однак, залежність індексу t від геометрії не має пояснення.

Таблиця 2

Результати обробки з позиції моделі протікання експериментальних даних авторів

Розміри вимірювальної ячейки	ПП	Характеристичний коефіцієнт t
1x1x1	0,215	1,7

3x3x3	0,210	1,6
-------	-------	-----

Ми розрахували фрактальну розмірність утворення ланцюгової структури в порозі протікання. Результати розрахунків представлені в таблиці 3. Відповідно до результатів даної таблиці ми зробили висновок, що для не взаємодіючих композитів із ланцюговою структурою провідного кластеру характеристичний коефіцієнт t і фрактальна розмірність d провідного кластеру у ПП співпадають.

Таблиця 3

Розрахунок фрактальної розмірності утвореної ланцюгової структури в порозі протікання

Вимірювана комірка	t	d у ПП	Значення критерію Пірсона	P (ймовірність)
1 x1 x1	1,7	1,72	2,45	97%
3 x3 x3	1,6	1,53	1,7	97%

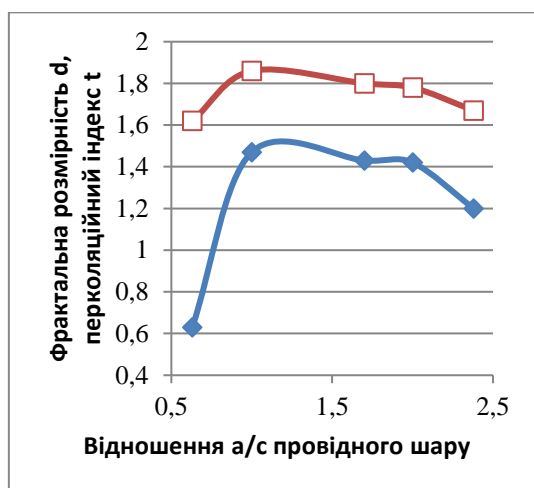
Резистивна керамічна композиція « $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{ZrC}$ » являє собою, як правило, систему зі взаємодіючими компонентами, що призводить до утворення широкої гами контактів між провідними частинками: від точкових до нестехіометричних [146]. Це істотно ускладнює аналіз концентраційних залежностей. У таблиці 4 представлені характеристичні коефіцієнти і розраховані нами значення провідного кластеру d . На рис. 5 показано хід зміни t і d при різній геометрії провідного шару композиції термоелектроду. Із графіка видно, що хоча t і d не рівні, проте хід їх зміни збігається. Розбіжність t і d свідчить про те, що необхідно враховувати топологію розділу провідної та ізолюючої фази.

Таблиця 4

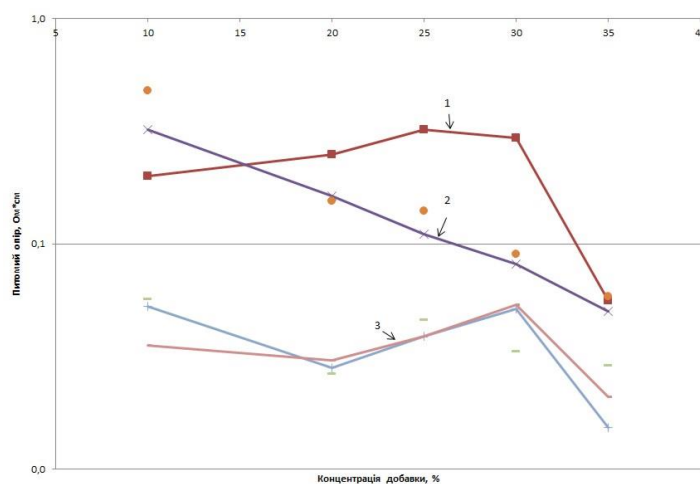
Характеристичні коефіцієнти і розрахункові значення розмірності провідного кластеру d

a/c	0,7/0,3=2,3	0,6/0,3=2	0,5/0,3=1,66	0,3/0,3=1	0,2/0,3=0,67
-------	-------------	-----------	--------------	-----------	--------------

X_c	0,09	0,1	0,1	0,1	0,05
t	1,3	1,49	1,5	1,54	0,67
d	1,75	1,86	1,86	1,9	1,65



а)



б)

Рис. 5. Хід зміни t і d при різній геометрії резистивної композиції при концентрації провідника, що відповідає першому ПП. Концентраційна залежність питомого опору композиції « $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{ZrC}$ » у залежності від концентрації при різних значеннях a/c : 1 – $a/c = 1 \pm 10\%$; 2 – $a/c = 2 \div 4$; 3 – $a/c = 7 \div 12$ (ромб – індекс t , прозорий квадрат – індекс d).

Як видно, при провідникових шарах малої ширини та товщини, коли $a/c \approx 1$ питомий опір має найбільше значення і зона росту опору зі збільшенням концентрації добавки лежить в області концентрацій 10-30%. При збільшенні відношення a/c до значень $2 \div 4$ концентраційна залежність опору приймає вигляд типовий до положень теорії перколяції, а при подальшому зростанні ширини провідної зони до значень $a/c = 7-12$, величина питомого опору провідника зменшується і при концентраціях 27-30% виникають такі мікроструктурні стани, що приводять до зростання величини питомого опору з концентрацією.

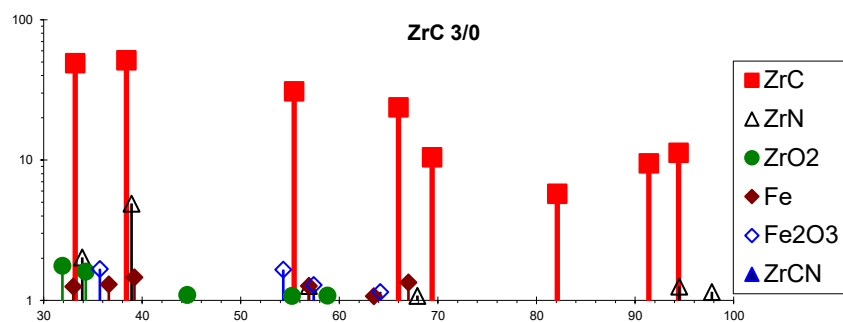
Додаток 3

Дослідження фазового складу вибраних вихідних порошків. Встановлення фазового складу та морфології мікроструктури спечених матеріалів термоелектричних електродів. Деталізація процесу піролізу біндеру і його вкладу у зміни складу середовища консолідації.

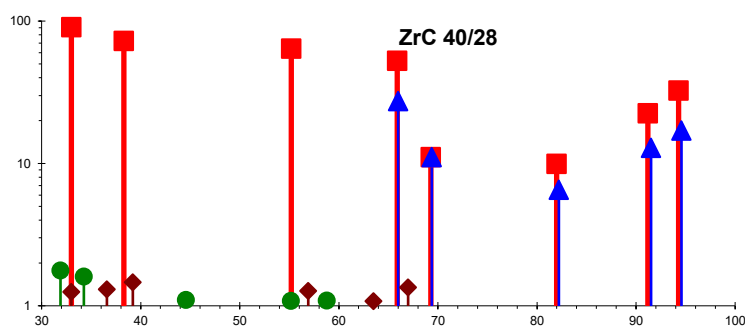
1. Фазовий склад вибраних вихідних порошків

Усі досліджувані порошки були отримані за однотипною технологією методом прямої взаємодії металу із вуглецем С в інертній атмосфері. Частинки цирконію в процесі синтезу карбідизуються у повному обсязі, у поверхневих шарах більших з них (> 5 мкм) утворюється карбонітрид цирконію $ZrCN$. Як видно із рис. 3.3 порошки фракції $ZrC_{40/28}$ мають велику інтенсивність піків відображення ZrC у порівнянні з $ZrC_{3/0}$. У них відсутні домішки ZrN і Fe_2O_3 , однак присутній $ZrCN$ у великих кількостях. Фракція $ZrC_{3/0}$ відрізняється присутністю домішок заліза у формах Fe і Fe_2O_3 , а також невеликої кількості нітриду і оксиду цирконію.

Можна припустити, що домішка заліза була внесена у порошок ZrC у процесі розмелювання вихідного Zr перед синтезом або агломерату ZrC після синтезу. Наявність у порошку ZrN і ZrO_2 може свідчити про те, що процес синтезу карбіду цирконію проходив в умовах низької якості вакуумування робочого простору печі перед синтезом і наявності слідів повітря в зоні реакції. Для всіх фракцій, $ZrC_{28/40}$, характерна нестехіометрія по вуглецю ZrC ($ZrC_{0,9}$), який ми ідентифікуємо по зрушенню основних ліній поглинання в сторону менших кутів. Сліди ZrO_2 і заліза, внесеного в процесі розмелювання кінцевого продукту (карбіду цирконію) присутні у всіх великих фракціях приблизно в однакових кількостях.



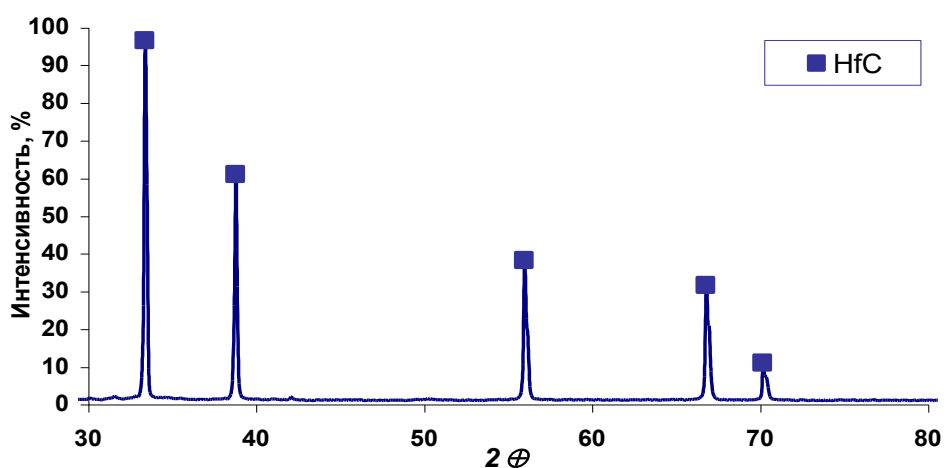
a)



б)

Рис. 1. Дифрактограми порошків карбіда цирконію у фракціях 3/0 (а) та 28/40 (б).

Провідна добавка карбіду гафнію практично не містить сторонніх домішок (рис. 2).



б)

Рис. 2. Дифрактограми порошку карбіду гафнію.

2. Фазовий склад і морфологія мікроструктури спечених матеріалів термоелектричних електродів

Досліджувані у даній роботі зразки були сформовані за технологією, описаною у розділі 2 із застосуванням як біндерів каучуку і КМЦ. Як було показано в огляді, при термічному розкладанні біндерів можливе утворення летких продуктів, що беруть участь у створенні газового середовища у зразках, і вуглецевого залишку, який може приймати участь у хімічних реакціях при спіканні зразків, а залишившись непрореагованим, впливати на електропровідність провідникових композитів. Тип біндера може впливати і на втрати маси шихти при спіканні, і на склад, і на властивості резистивного композиту. Наші розрахунки для перелічених вище пластифікаторів співвідношення вуглецю, водню і кисню наведені у таблиці 1. У зв'язку з цим, нами було проведено дослідження закономірностей термічного розкладання використовуваних біндерів як у звичайній атмосфері, так і в умовах, наближених до умов, які мають місце при ГП.

Таблиця 1.

Пластифікатори та їхні основні характеристики

Пластифіка- тор	Хімічна формула	Густина, г/см ³	Температура піролізу, °С	Співвідношення С:О:Н (мас. %)
Каучук натуральний	$[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-]_n$	0,91	300	88,2 – 11,8
Каучук штучний	$[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-]_n$	1,2	280	88,2 – 11,8
КМЦ	$[C_6H_7O_2(OH)_3-x(OCH_2COOH)X]_n$	1,59	170	43,6 – 50,9 – 5,45
Гліцерин	$CH_2OHCH_2OHCH_2OH$	1,26	290	36 – 48 – 8

3. Процес піролізу біндеру і його вклад у зміну складу середовища консолідації

Результати дослідження процесу термічного розкладання каучуку, суміші КМЦ і гліцерину, а також КМЦ і гліцерину окремо на відкритій підкладці при нагріванні зі швидкістю близько 15 град/хв показано у табл. 2.

Таблиця 2.

Кількість твердого залишку при піролізі різних біндерів

Умови піролізу:	Кількість твердого залишку, мас. %			
	каучук	КМЦ + гліцерин	КМЦ	гліцерин
Нагрівання від 20 до 450 °С,	42,02	11,32	57,75	0,05
Нагрівання від 20 до 600 °С	3,15	7,5	40	0
Нагрівання від от 20 до 750 °С	0	-	29	0
Нагрівання від 20 до 1000 °С	-	-	16,5	-

Із результатів рентгеноспектрального аналізу консолідованих композитів встановлено, що вміст вуглецю та кисню у готовому матеріалі суттєво відрізнявся. Причому матеріал, отриманий із використанням КМЦ та гліцерину, відрізнявся більшим вмістом як кисню, так і вуглецю (див. табл. 3).

Таблиця 3.

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
----	------	------

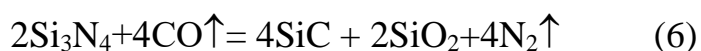
Це явище ми пов'язуємо із різним протіканням хімічних реакцій в газовій фазі до початку процесу консолідації заготовки (Табл. 4).

Таблиця 4.

**Хімічні реакції, що відбуваються в процесі температурної обробки
заготовок композиту**

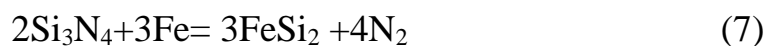
Біндер-каучук:	
$[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-]_n \rightarrow C + H_2$	(1)
Біндер-КМЦ:	
$[C_6O_2H_7(OH)_2 + (OCH_2-COONa)] \rightarrow C + H_2 + Na$	(2)
Гліцерин:	
$HOCH_2CH(OH)-CH_2OH \rightarrow CH_2OHCHOHCHO \rightarrow C + H_2$	(3)
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O; C + O_2 = CO_2; CO_2 + C = 2CO$	(4)
$9H_2 + 2N_3 \rightarrow 6NH_3; Si_3N_4 + 6H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 4NH_3$	(5)

Ми спостерігали, що для зразків, які містять в шихті більше 3 % SiO_2 , утворення SiC відбувається дуже слабо (1 – 1,5 %), навіть під час перевищення оптимальної температури процесу ГП. Нами доведено, що збільшення температури ГП призводить до порогового зростання концентрації SiC , причому одночасно зі зростанням концентрації SiC зростає й вміст SiO_2 . Взаємодія відбувається у відповідності до реакції:



Виділення вуглецю (утворення *in situ* SiC) відбувається на поверхні пори у присутності заліза яке, вочевидь, виступає каталізатором процесу [3636],

(див. Рис 3.3). Нітрид кремнію, що не вступив в реакцію (Рис. 3.4), реагує із утвореним оксидом кремнію з утворенням оксинітриду кремнію. Залізо, що присутнє в вихідних матеріалах, як забруднення матеріалом мелючих тіл, плавиться при температурі 1500°C (ще до початку процесу ущільнення) розтікається по поверхні пор, взаємодіючи з нітридом кремнію за реакцією



Ці процеси відбуваються як зі зменшенням кількості нітриду кремнію у зоні реакції, так і при збільшенні втрати маси через летючість оксиду азоту, що покидає зону реакції. Цей азот може у подальшому вступати в реакцію з деякими карбідами (HfC, ZrC), порушуючи їх стехіометрію і утворюючи карбонітриди $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$, або легувати утворений *in situ* SiC, принципово змінюючи його властивості [147, 148, 115, 17].

Додаток 4

**Акт про використання результатів дисертаційної роботи у ТзОВ
«Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження»**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТЗОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження»

Манакіна Д.М.

«20» *февраль* 2019 г.

AKT

про використання результатів дисертаційної роботи Цигоди В.В., що представлена
на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук

Даним актом засвідчується, що на підприємстві «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження» були випробувані та застосовані в практичних конструкціях керамічні термоелектричні генератори напруги (термопари) та потужності, виготовлені за технологічним процесом і при безпосередній участі аспіранта кафедри мікроелектроніки НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» Цигоди Владислава Владиславовича.

Опис впровадженої продукції: (i) суцільно керамічні шаруваті функціональні елементи, в яких позитивна і негативна термоелектричні гілки розділені між собою діелектричним шаром, розташовані в оболонці з високотемпературної високо теплопровідної стійкої до термоударів кераміки на основі тугоплавких безкисневих сполук. Термоелектричні гілки являють собою багатокомпонентні перколяційні композити на базі сіалонів, з добавкою металоподібних тугоплавких сполук (карбідів гафнію та цирконію) на *in situ* утвореного карбиду кременю; (ii) рекомендації про використання вищепописаної продукції як високотемпературних термопар для агресивних середовищ та прототипу високотемпературного джерела відновлюваної енергії.

Застосування високотемпературних термопар дозволяє спростити вимірювання температури технологічного процесу мікрохвильового спікання, а також дозволяє вимірювати температуру газового потоку при індукційному спіканні установки гарячого пресування в діапазоні значень 1700-2400°C. Суцільно керамічні термоелектричні генератори напруги характеризуються високим значенням термоЕРС (40-60 мкВ/град), стабільним у діапазоні температур 200-2500°C. Розроблена конструкція термопар дозволяє витримувати термічні удари при перепаді гарячий-холодний кінець до 850° при температурі гарячого кінця до 2400°C. Величина термоЕРС розроблених термоелектричних генераторів напруги майже в 10 разів перевищує термоЕРС термопар платина-платинородій, та вольфрам-рений. Причому перший тип із вказаних термопар не може працювати в середовищі вуглецю, а другий – не може працювати на повітрі. Термоелектричний генератор потужності виявився ефективним при перетворенні тепла, що втрачається, від установок високотемпературного синтезу, в електричну енергію. На цій основі зараз розробляється спільно з університетом м. Дубець (Угорщина) термоелектричний акумулятор енергії, основу якого складають розроблені керамічні термоелектричні генератори потужності.

Таким чином, позитивні результати випробувань суцільно-керамічних термоелектричних перетворювачів свідчить про їх перспективність для використання при вимірюванні високих температур технологічних процесів, що протікають в агресивних середовищах (в тому числі, на повітрі), температуру агресивних газових потоків, а також для використання в електротеплових акумуляторах зі швидкозмінним режимом генерування енергії.

Головний технолог

Максимчук Р.А.



Список використаних джерел

1. Анатычук Л.И. О перспективах развития термоэлектричества. *Вестник АН УССР*. 1975. №9. С. 30-44.
2. Wu, N. Development and Processing of p-type Oxide Thermoelectric Materials. Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, 2014. 129 p.
3. Предельная эффективность термоэлектрического преобразования теплоты в высокотемпературных энергоустановках/Хвесюк В.И., Останко Д.А., Скрыбин А.С., Цыганков П.А., Челмодеев Р.И., Чирков А.Ю.// - Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2016. № 03. С. 81-105.
4. Martin-Gonzalez, M., O. Caballero-Calero, and P. Diaz-Chao, *Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field*. Renewable&Sustainable Energy Reviews, 2013. 24: p. 288-305.
5. Tritt, T.M., *Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications*. Annual Review of Materials Research, Vol 41, 2011. 41: p. 433-448.
6. Shakouri, A., *Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials*. Annual Review of Materials Research, Vol 41, 2011. 41: p. 399-431.
7. Dresselhaus, M.S., et al., Low dimensional thermoelectrics. Proceeding Ict'97-Xvi International Conference on Thermoelectrics, 1997: p. 12-20.
8. Снарский А.А., Сарычев А.К., Безсуднов И.В., Лагарьков А.Н. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами//Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 5. С. 677-683.
9. Nolas, G.S., J. Poon, and M. Kanatzidis, *Recent developments in bulk thermoelectric materials*. Mrs Bulletin, 2006. 31(3): p. 199-205.
10. Liu, W.S., et al., *Studies on the Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Bi_2S_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion*. Energy&Enviromental Science, 2013. 6(2): p. 552-560.

-
11. Mehta, R.J., et. al., *Seebeck Tuning in Chalcogenide Nanoplate Assemblies by Nanoscale Heterostructuring*. Acs Nano, 2010. 4(9): p. 5055-5060.
 12. Харламов В.Ф. Термоэлектрическая добротность материалов, состоящих из частиц полупроводника или металла // ЖЭТФ. 2013. Т. 144, вып. 1 (7). С. 97-103.
 13. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge/ Zhi-Gang Chena, GuangHana LeiYanga, LinaChenga, JinZoua, // Progress in Natural Science: Materials International 2012;22(6):535–549.
 14. Majumdar, A., Thermoelectricity in semiconductor nanostructures. Science, 2004. 303(5659): p. 777-778.
 15. Анатычук Л.И. Термоэлектрические преобразователи энергии/Институт термоэлектричества, Киев-Черновцы, 2003, стр. 376.
 16. Petrovsky V. Electrical properties of multicomponent CMM in correlation with their microstructure // Ceramics International 34 (2008), 1165-1171.
 17. Лабенский А.В., Кириленко Е.В., Курка В.А., Петровский В.Я. Влияние технологических факторов на термоэдс бинарных систем на основе SiC и композитов Si₃N₄-B₄C/«Керамика: наука и жизнь», №2(12), 2011. – С. 63-74.
 18. Самсонов Г. В., Кислий П. С. Высокотемпературные неметаллические термопары и наконечники. – Наукова думка, 1965. – 175 с.
 19. Ніцович О.М. Фізика штучно-анізотропних термоелементів/дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.-Чернівці, 2009.- С. 115.
 20. X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki and H. Misawa, Nat. Nanotechnol., 2018, 13, 953–958.
 21. F. K. Shaikh and S. Zeadally, Renewable Sustainable Energy Rev., 2016, 55, 1041–1054.
 22. A. Myers, R. Hodges and J. S. Jur, Energy Convers. Manage., 2017, 143, 218–226.

-
23. M. Liu, N. H. Steven Tay, S. Bell, M. Belusko, R. Jacob, G. Will, W. Saman and F. Bruno, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2016, 53, 1411–1432.
24. S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe and A. Nakajima. A sensitized thermal cell recovered using heat. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. 7. P. 18249–18256.
25. N. A. Pambudi, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, 81, 2893–2901.
26. M. Hamid Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. Haji Hassan, M. B. Ali Bashir and M. Mohamad, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, 30, 337–355.
27. Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa and Y. Morimoto, *Energy Technol.*, 2018, 6, 1865–1870.
28. Sweta Bhansali. Thermoelectric properties of oxides and related materials. Doctoral thesis in Physics (Materials Sciences)/Universitat Autònoma de Barcelona, 2016. 113 p.
29. Petr Levinsky. Synthesis, Characterization and Optimization of New Thermoelectric Materials. Materials. Université de Lorraine; Czech Technical University in Prague, 2018. 176 p.
30. Полежаев Ю. В., Фролов Г. А. Тепловое разрушение материалов. Киев: Изво ИПМ НАНУ, 2005. – 288 с. ISBN 966-96446-1-5.
31. Оптоволоконные измерительные системы//Шелемба И.С., Кузнецов А.Г., Бабин С.А./ Ползуновский альманах №3, 2009, том 2.
32. Clark D.E., Folz D.C., West J.K. *Processing materials with microwave energy/ Materials Science and Engineering A287* (2000), 153-158.
33. Development of an Efficient of Microwave Sintering Process// Yasuoka M., Shirai T., Nishimura Y., Nagaoka T., Watari K./Advances in Science and Technology Vol. 45 (2006), pp. 602-609.
34. Анатичук Л.И., Прибыла А.В. Анизотропный термоэлемент в режиме генерации тока и ЭДС//Технология и конструирование в электронной аппаратуре, - №5 с.17-19, 2011.

-
35. Баранский П.И., Гайдар Г.П. Анизотропия термоэлектрических свойств многодолинных полупроводников кубической симметрии под влиянием внешних направленных воздействий//Термоэлектричество №1, с. 14-27, 2014.
36. Petrovsky V.Ya., Rak Z.S. Densification, microstructure and properties of electroconductive Si_3N_4 – TaN composites. Part I: Densification and microstructure // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – 21. – p. 219-235.
37. Petrovsky V. Electrical properties of multicomponent CMM in correlation with their microstructure. *Ceramics International* 34 (2008), 1165-1171.
38. Коржуев М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоэлектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях // Письма в ЖТФ. 2011.Т. 37, вып. 4. С. 8-15.
39. Виноградов С.В., Халыков К.Р., Нгуен К.Д. Методика расчета и оценки параметров экспериментального термоэлектрического генератора // Вестник АГТУ. Сер.: Морская техника и технология. 2011. № 1. С. 84-91.
40. Li, J. F., et. al., High-performance nanostructured thermoelectric materials. *Npg Asia Materials*, 2010. 2(4): p. 152-158.
41. Ohta, H, et. al., *Giant thermoelectric Seebeck coefficient of two-dimensional electron gas in SrTiO_3* . *Nature Materials*, 2007. 6(2):p.129-134.
42. Fukushima, K. and S. Shibagaki, *Nb doped SrTiO_3 thin films deposited by pulsed laser ablation*. *Thin Solid Films*, 1998. 315 (1-2): p.238-243.
43. Rowe, D.M., V.S. Shukla, and N. Savvides, *Phonon-Scattering at Grain-Boundaries in Heavily Doped Fine-Grained Silicon-Germanium Alloys*. *Nature*, 1981. 290(5809): p. 765-766.
44. Rosi, F. D., *Thermoelectricity and Thermoelectric Power Generation*. *Solid-States Electronics*, 1968. 11(9). p. 833-&.
45. Sales, B. C., D. Mandrus, and R. K. Williams, *Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials*. *Science*, 1996. 272(5266): p. 1325-1328.

-
46. Nolas, G. S., D.T. Morelli, and T.M. Tritt, *Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*. Annual Review of Materials Science, 1999. 29: p. 89-116.
 47. Nolas, G. S., Semiconductor clathrates: *A PGEC system with potential for thermoelectric applications*. Thermoelectric Materials 1998 – the Next Generation Materials for Small-Scale Refrigeration and Power Generation Applications, 1999. 545: p. 435-442.
 48. Nolas, G. S., et. al., Semiconducting Ge clathrates: *Promising candidates for thermoelectric applications*. Applied Physics Letters, 1998. 73(2): p. 178-180.
 49. Slack, G.A., *Design concepts for improved thermoelectric materials*. Thermoelectric Materials – New Directions and Approaches, 1997. 478: p. 47-54.
 50. Toprak, M., Y. Zhang, and M. Muhammed, *Chemical alloying and characterization of nanocrystalline bismuth telluride*. Materials Letters, 2003. 57(24-25): p. 3976-3982.
 51. Gol'tsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. Poluprovodnikovye termoelektricheskie materialy na osnove tellurida vismuta [Semiconductor thermoelectric materials based on bismuth telluride]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 320 p. (in Russian).
 52. Goldsid, H.J. and R.W. Douglas, *The Use of Semiconductors in Thermoelectric Refrigeration*. British Journal of Applied Physics, 1954. 5(Nov): p. 386-390.
 53. Goldsmid, H.J. and A.W. Penn, *Boundary Scattering of Phonons in Solid Solutions*. Physics Letters A, 1968. A 27(8): p. 523-&.
 54. Hicks, L.D., et. al., *Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1996. 53(16): p. 10493-10496.
 55. Boukai, A.I., et.al., Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. Nature, 2008. 451(7175): p. 168-171.
 56. Hochbaum, A.I., et. al., *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*. Nature, 2008. 451(7175): p. 163-U5.

57. Poudel, B., et.al., *High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys*. Science, 2008. 320(5876): p. 634-638.
58. Androulakis, J., et. al., *Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: Enhanced performance in $Pb_{1-x}Sn_xTe-PbS$* . Journal of the American Chemical Society, 2007. 129(31): p. 9780-9788.
59. A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, *Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects*, Energy & Environmental Science 2 (2009), 466-479.
60. Vineis, C.J., et. al., *Nanostructured Thermoelectrics: Big efficiency Gains from Small Features*. Advanced Materials, 2010. 22(36): p. 3970-3980.
61. Venkatasubramanian, R., et. al., *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. Nature, 2001. 413(6856): p.597-602.
62. Harman, T.C., et. al., *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*. Science, 2002. 297(5590): p. 2229-2232.
63. Hsu, K.F., et. al., *Cubic $AgPbmSbTe_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit*. Science, 2004. 303(5659): p. 818-821.
64. Снарский А.А., Сарычев А.К., Безсуднов И.В., Лагарьков А.Н. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 5. С. 677-683.
65. Hicks, L. D. and M. S. Dresselhaus, *Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit*. Physical Review B, 1993. 47(19): p. 12727-12731.
66. Hicks, L. D., T.C. Harman, and M.S. Dresselhaus, *Use of Quantum-Well Superlattices to Obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric-Materials*. Applied Physics Letters, 1993. 63(23): p. 3230-3232.
67. Zhi-Gang Chen, Guang Han, Lei Yang, Lina Cheng, Jin Zou. *Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge*. Progress in Natural Science: Materials International 2012; 22(6):535–549.

-
68. Zakrajsek F., Woerner D., Fleurial J-P. Next-generation radioisotope thermoelectric generator (rtg) discussion <https://rps.nasa.gov/power-and-thermal-systems/power-systems>, 2017.
69. Л.А. Шипилова. В.Я. Петровский. ТермоЭДС бинарной керамической композиции $\text{Si}_3\text{-N}_4\text{-B}_4\text{C}$. Порошковая металлургия. 2002. №56. С. 43–49.
70. Самсонов Г. В., Кислий П. С. Высокотемпературные неметаллические термопары и наконечники. – Наукова думка, 1965. – 175 с.
71. Thermopile generator feasibility study/ by red. Bredt J.H./ General electric company, 1960, p.–323.
72. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 558с.
73. Тот Л. Нитриды и карбиды переходных металлов/перевод с англ. под. ред. Гельда П.В., Москва, Мир, 1974, С–296.
74. Proceedings of the Twelfth International Conference on Thermoelectrics//K. Matsubara, K. Kishimoto, K. Nagao, O. Ueda, T. Miki, T. Koyanagi, I. Fujii/ Yokohama, Japan, 1993, p. 223.
75. Thermoelectric properties of b- FeSi_2 single crystals and polycrystalline b- FeSi_{2+x} thin films//A. Heinrich, H. Griessmann, G. Behr, K. Ivanenkob, J. Schumann, H. Vinzelberg/Thin Solid Films 381-2001. P. 287–295.
76. Preparation and transport properties of CeSi_2/HfS thermoelectric composites// A.J. Zhou, T.J. Zhu, H.L. Ni, Q. Zhang, X.B. Zhao/Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 255–258.
77. B.A. Simkin, Y. Hayashi, H. Inui. Directional thermoelectric properties of Ru_2Si_3 / Intermetallics 13 (2005) 1225–1232.
78. Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин Ю.А., Исаченко Г.Н. Область гомогенности и термоэлектрические свойства CrSi_2 ./ЖТФ.2013.Т.83. С.141–145.

-
79. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. Enhancement of thermoelectric properties in nanocrystalline M–Si thin film composites (M = Cr, Mn)//*Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V.557.P.239–243.
80. Lytovchenko S.V. High-temperature silicides: properties and application//*East Eur. J. Phys.* Vol.3. No.3 (2016). 4-24.
81. С.В. Шулепов. Физика углеродных материалов/Челябинск, Металлургия, 1990.-.283 С.
82. З.З. Алисултанов, Н.А. Мирзегасанова. Аномальный рост термоэдс в эпитаксиальном графене//*Журнал технической физики*, 2014, том 84, вып. 10.- С.145-148.
83. А.В. Мавринский, Е.М. Байтингер. Термоэлектродвижущая сила углеродных нанотрубок//*Физика и техника полупроводников*, 2009, том 43, вып. 4.-С.-501-506.
84. Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites//Guo-Dong Zhan, Joshua D. Kuntz, Amiya K. Mukherjee, Peixin Zhu, Kunihiro Koumoto/*Scripta Materialia* 54 (2006) 77–82.
85. Плотность электронных состояний и термоэдс в углеродных нанотрубках с примесями и структурным беспорядком//Н.В. Мельникова, В.Е. Егорушкин, Н.Г. Бобенко, А.Н. Пономарев/*Известия высших учебных заведений. Физика*, 2012, т.55, №11, С.24–34.
86. Электрические и термоэлектрические свойства нанопористого углерода.//Попов В.В., Гордеев С.К., Гречишина А.В., Дашевский А.В./*ФТТ*, 2002, том 44 вып.1, С.758–761.
87. Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде//Т.Н. Патрушева, С.А. Подорожняк, Г.Н. Шелованова/*Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 6 .- (2013 6) 657–664.
88. ТермоЭДС биморфного карбида кремния//Смирнов А.И., Смирнов Б.И., Мохов Е.Н., Sulkowski C.Z. и др./ *ФТТ*, 2008, том. 50 вып.8. С.- 1355–1358.

-
89. Снарский А.А., Пальти А.М., Ащеулов А.А. Анизотропные термоэлементы/1997, том. 31, №11, С.-1281–1297.
90. Анатычук Л.И., Прыбила А.В. Анизотропный элемент в режиме генерации ЭДС и тока/ Технология и конструирование в радиоэлектронной аппаратуре, 2001, №3.С.-17–19.
91. Петровский В.Я., Скороход В.В. Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе бескислородной керамики // Порошковая металлургия. – 1999. – № 3,4. – с. 3–16.
92. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham. R.E. Electrical Resistivity of Composites//J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – 73 N 8. – p. 237–244.
93. Runyan J., Gerhardt R.A., Ruh R., Electrical Properties of Boron Nitride Matrix Composites: I, Analysis of McLachlan Equation and Modeling of Conductivity of Boron Nitride – Boron Carbide and Boron Nitride – Silicon Carbide Composites // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – 84 N 7. – p. 1490-1496.
94. Hashin Z., Shtrikman S. A Variational Approach to the Theory of Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials// J. Appl. Phys. – 1962. – 33. – p. 3125-3131.
95. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham. R.E. Electrical Resistivity of Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1990. – 73 N 8. – p. 237-244.
96. Wu J., McLachlan D.S. The Scaling Behavior of the Complex Conductivity of Graphite Boron Nitride Percolation Systems // Phys. Rev. B:Condens. Matter – 1998. – 52 N 22. – p. 1488-1498.
97. McLachlan D.S. Analytical scaling Functions for Percolative Metal – Insulator Transition Fitted to $\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x}$ Data // Physica B (Amsterdam) – 1998. – 254 N 3/4. – p. 249-252.
98. Кобка В.Г., Комиренко Р.П. Коркошин Ю.В. и др. ОБ электропроводности поликристаллических полупроводников // Физика и техника полупроводников – 1982. – 16. – №12. – с. 2176-2178.

-
99. Белый В.И., Васильева Л.Л., Гриценко В.А. и др. Нитрид кремния в электронике. – Новосибирск: Наука, 1982. – с. 170-177.
100. Toker D., Azulay D., Shimon N., et al. Tunneling and Percolation in Metal – Insulator Composite // *Phys. Rev.* – 2003. – B68, 041403(R). – p. 1-4.
101. Скал А.С. Критическое поведение термоэдс бинарных композитных материалов // *ЖЭТФ.* – 1985. – 88 Вып. 2. – с. 516-521.
102. Шипилова Л.А., Петровский В.Я. Термоэдс бинарной керамической композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$ //*Ceramics.* – 2001. – №65. – с.63-68.
103. $\text{SiC-B}_4\text{C}$ composites for synergistic enhancement of thermoelectric property// Masato Uehara*, Ryosuke Shiraishi, Atsushi Nogami, Naoya Enomoto, Junichi Hojo/ *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004). – с. 409–412.
104. А.А.Снарский, М.И.Женировский. Перколяционные эффекты в термоэлектрических неупорядоченных двухфазных средах// *Термоэлектричество* №3, 2007. – с. 65-81.
105. Калинин Ю.Е. Электрические свойства аморфных нанокомпозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_{203})_{1-x}$ / Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. // *ФТТ.* 2004. – Т. 46., № 11. – с. 2076-2082.
106. Термоэдс композитов наночастиц Со в аморфной диэлектрической матрице Al_2O_3 //Белоусов А.В., Грановский А.Б., Калинин Ю.Е., Ситников А.В./ *ФТТ*, 2007, т.49, вып.10. – С. 1762-1769.
107. Харламов В.Ф. Термоэлектрическая добротность термоэлектрического материала, состоящего из частиц полупроводника или металла/ЖЭТФ, 2013, том. 144, вып.1 (7), С.-97-103.
108. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. Enhancement of thermoelectric properties in nanocrystalline M–Si thin film composites (M = Cr, Mn) // *Journal of Alloys and Compounds.* 2013. V.557. P.239–243.
109. Транспортные и магнитные явления в наногетерогенных структурах/А.Б. Грановский, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней//Альтернативная энергетика и экология. – 2015. - № 20(184).- С.53-73.

-
110. Ю.М. Таиров, В.Ф.Цветков. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М: Высшая школа. – 1990.- 423с.
111. Pietrowskij W. Wpływ domieszek metaliprzejściowych na strukturę i własności fizyczne ceramiki azotowej/W.Pietrowskij, A.Kondraszew, J.Raabe // Polski biuletyn ceramiczny (Ceramika 41).- 1992.- N3.- S.52-54.
112. Pietrowskij W. Oddziaływanie faz między ziarnowych wzłożonych sialonach/W.Pietrowskij, G.Olejniak, J.Raabe//Polski biuletyn ceramiczny (ceramika 41). – 1992. - N3.- S.45-50.
113. Петровский В.Я. Влияние состава связующего дисперсной системы на уплотнение и структурообразование композитов на базе сиаоновых смесей / В.В.Скороход, В.Я.Петровский // Реологічні моделі та процеси деформування по-рих і композиційних матеріалів. - Луцьк, 1997.-С.50-51.
114. Cao W.-B. In-situ Combustion Synthesis of Composite Ceramics / W.-B. Cao, J.-T. Li, K.-X. Chen, Y.-L. Xia and C.-C. Ge. // Key Engineering Materials Vols. – 1999. - 159-160 - P.373-378.
115. С.Мадорский. Термическое разложение органических полимеров (под ред. С.Р. Рафикова) – Москва: Мир, 1967. – 328 с.
116. Петровский В.Я. Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе безкислородной керамики // Скороход В.В., Петровский В.Я. / Порошковая металлургия. – 1998. – № 7/8. – с. 50 – 54.
117. Pietrowskij W. Wplyw wegla i srodowiska spiekania na wlasnosci elektryczne ceramiki z azotku krzemu / W.Pietrowskij, W.Recko // Szklo i Ceramika.- 1993.- N 1.- S.13-15.
118. Нитрид кремния в электронике/Белый В. И., Васильева Л. Л., Гриценко В. А. и др. Новосибирск: Наука, 1982.
119. W. Wruß, R.Kieffer, E.Gugel, B. Willer. Technologische Untersuchungen im System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.- Sprechsaal für Keramik, Glass, Baustoffe.- 1975, v.108.- N13-14.- S.378-383.

120. K.H. Jack. Phaze assemblages in nitrogen ceramic and their relationship with properties. – Proc.Brit.Ceram.Soc.- 1979.- P. 295-305.
121. M.Kuriyama, Y.Inomata, T. Kujima, Y. Hasegawa. Termal conductivity of Hot-Pressed Si_3N_4 by the Lazer Flash Method.- Amer.Ceram. Bull.-1978.- v57.- No12.- P.1119-1122.
122. Glandus J.C. Etude de la resistance aux chocs thermiques de l'oxynitride de silicium.- Silicate industries.- 1980.- No2.- P. 45-48.
123. W.J.kim, M.Taya, R.Yamada, N.Kamiya. Percolation study on elrctrical resistivity of $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites whith segregated distribution.- Journ.Appl.Phys.- 1998.- v.3, N5.- P.2593-2598.
124. Скороход В.В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов// Порошковая металлургия. - 1995, №1.2.- С.53-71.
125. Patent USA No 4633064, MKI cl.H05B 3/12.Sintered ceramic electric heater with improved thermal shock resistance / M.Atsumi, H.Yoshida, N Ito and all.- Published 30.05.1984.- 14p.
126. Новиков С.В.Термоэлектрические свойства нанокристаллических хрома и марганца//диссертация на соискание ученой степени кандидата физ-мат.наук, Санкт-Петербург, 2014, С.-167.
127. Griffin E.A., Munn D.R. Rapid prototyping of functional ceramic composites.- Amer. Ceram. Soc. Bul. – 1996- No7 – P. 65-68.
128. Петровский В.Я., Шипилова Л.А. Формование компонент градиентного композита методом влажной прокатки//Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів.- Луцьк.- 1997.- С..52-53.
129. Shimoni N., Azulay D., Balberg I., Millo O. Voltage Induced Connectivity on a Percolation Cluster // Phys. Stat. Sol. 2002. 230. №1. P. 143–150.
130. Цыгода В. В. Формование керамических лент активных слоев и оболочки слоистых термопар методом прокатки / В.В.Цыгода, В.Я.Петровский// Керамика: наука и жизнь. – 2013. – №2 (20). – С. 12 – 20.

-
131. Грудев А.П., Тилик В.Т. Технологические смазки в прокатном производстве М.: Металлургия.- 1975.- 367 с.
132. Цыгода В. В., Петровский В. Я. Влияние фрактальной размерности перколяционных кластеров на проводимость активных слоев керамических термопар// Керамика: наука и жизнь, # 2 (20) 2013 г.
133. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н. Скаков Ю.А. Рентгено-фазовый и электронно-оптический анализ. Приложения. - М: Металлургия, 1970. – 106 с.
134. Исследование зависимости термоедс от магнитного поля в полупроводниковом кристалле // Днепровский В.Г., Карапетян Г.Я., Пустовалов Г.А., Лысенко М.В./Микросистемная техника, 2003, №9, стр. 38-42.
135. Парфенов О.Е., Шклярчук Ф.А. О температурной зависимости термоедс неупорядоченных полупроводников//ФТП 2007, №41. т.9. С.1041-1045.
136. Петровский В.Я. Термостойкость градиентных керамических поглотителей / В.Я. Петровский, В.М. Кириленко, Е.В. Кириленко // В зб. "Реологічні моделі та процеси деформування пористих і композиційних матеріалів", матеріали міжнародного семінару. - Луцьк, 1999. - С. 49-50.
137. Шерненьков А.А., Штерн Ю.И. Физика и технология полупроводниковых преобразователей энергии//Москва: МИЭТ, 2006, С.117.
138. Виноградов Г. А., Каташинский В. П. Теория листовой прокатки металлических порошков и гранул. М.: Металлургия, 1979. – 156 с.
139. Witten T.A., Sander L. M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomena // *Phys. Rev. Letters*. 1981. N47. P. 578–586.
140. Шреддер М. Фракталы, хаос, степенные законы. М.: РХД, 2005. 528 с.
141. Морозов А.Д. Введение в теорию фракталов. М.: ИКИ, 2004. 160 с.
142. Шкловский Б. И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред/Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос//Успехи физических наук, 1975. – Т. 117, вып. 3, с. 401-433.

-
143. Белькова Л. А. Влияние размеров частиц компонентов на порог протекания электропроводимости дисперсной смеси/ Л. А. Белькова, Е. А. Замотринская и др. // Известия ВУЗов. – 1982. – физика №7, с. 14-17.
144. Вплив розміру частинок провідного включення на структуроутворення та електричний опір кераміки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrC}$ / К.В. Кириленко, І.В. Бродніковська, М.В. Солтис, В.Я. Петровський // Порошковая металлургия. – 2012. – №5–6. – С.73–83.
145. Белькова Л. А. Влияние размеров частиц компонентов на порог протекания электропроводимости дисперсной смеси/ Л. А. Белькова, Е. А. Замотринская и др. // Известия ВУЗов. – 1982. – физика №7, с. 14-17.
146. Влияние состава исходной шихты на структурообразование и электрофизические характеристики самосвязанного карбида кремния // Дыбань Ю.П., Шипилова Л.А., Петровский В.Я./ Порошковая металлургия, 1994, №4, С. 57 – 62.
147. Цигода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук, частина 1 / В.В.Цигода, К.В.Кириленко, В.Я.Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 5/1 (31). – С. 51 – 62.
148. Цигода В. В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук, частина 2 / В.В.Цигода, К.В.Кириленко, В.Я.Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 6/1 (32). – С. 9 – 16.