УДК 666.3:539.5

Т. Б. Сербенюк[1,*], Т. О. Пріхна[1], В. Б. Свердун[1], В. І. Часник[2], В. В. Ковиляєв[3], J. Dellith[4], В. Є. Мощіль[1], А. П. Шаповалов[1], А. А. Марченко[1], Л. О. Полікарпова[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

[2]Державне підприємство "Науково-дослідний інститут "Оріон"

[3]Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна

[4]Інститут фотонних технологій, Йена, Німеччина

**serbenuk@ukr.net*

Вплив розміру включень SiC у структурі AlN–SiC на електрофізичні властивості композиту

Досліджено композиційні матеріали AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ з високим рівнем поглинання НВЧ-випромінювання (27–65 дБ/см), одержані методом вільного спікання сумішей 46 % (за масою) AlN(2H), 4 % (за масою) Y_2O_3 і 50 % (за масою) SiC(6H) з використанням SiC різних дисперсностей (1, 5 і 50 мкм). Показано, що питомий електричний опір розроблених матеріалів істотно залежить від їх структури: розміру включень SiC, відстані між ними та стану міжфазних границь. Встановлено, що збільшення розміру включень SiC у структурі матеріалу від 3 до 7 мкм призводить до зниження питомого електричного опору від 10^4 до 90 Ом·м, а при їх зменшенні від 3 до 0,5 мкм формується безперервний каркас із SiC, що також спричиняє падіння опору до 210 Ом·м. Таким чином, композиційні матеріали, що містять 50 % (за масою) SiC із розміром включень SiC 3 мкм, є найбільш ефективними для виготовлення поглиначів НВЧ-випромінювання. Прошарки алюмоітрієвого гранату, що розташовані по границях зерен SiC, перешкоджають формуванню твердих розчинів AlN(2H)–SiC(6H) і, таким чином, дозволяють зберегти високий рівень діелектричних характеристик композиційного матеріалу на основі нітриду алюмінію і забезпечити високий рівень поглинання НВЧ-випромінювання.

***Ключові слова**: композит AlN–SiC, алюмоітрієвий гранат, поглинання НВЧ-випромінювання, структура, Оже-спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, питомий електричний опір.*

ВСТУП

Композиційні матеріали на основі нітриду алюмінію завдяки високій (~ 160 Вт/(м·К)) теплопровідності нітриду алюмінію [1], термостійкості [2, 3] та діелектричним характеристикам [4] набули широкого застосування в електроніці: в підсилювачах (в лампах бігучої хвилі), клістронах, електронних вимірювальних приладах та ін. Для ефективного використання у вакуумній електроніці як матеріалів-поглиначів НВЧ-випромінювання композиційні матеріали на основі нітриду алюмінію повинні мати наступний комплекс властивостей: високу поглинаючу здатність, достатньо високий рівень

© Т. Б. СЕРБЕНЮК, Т. О. ПРІХНА, В. Б. СВЕРДУН, В. І. ЧАСНИК, В. В. КОВИЛЯЄВ, J. DELLITH, В. Є. МОЩІЛЬ, А. П. ШАПОВАЛОВ, А. А. МАРЧЕНКО, Л. О. ПОЛІКАРПОВА, 2016

теплопровідності, діелектричних та механічних характеристик. Для забезпечення високого рівня поглинання в нітрид алюмінію додають тугоплавкі електропровідні або напівпровідні добавки. Це можуть бути метали, нітриди та карбіди металів (Mo, W, Fe, TiN, TiC) [5–8]. Введення таких добавок впливає не лише на підвищення поглинаючої здатності матеріалу, а і дозволяє витримувати різкі перепади температури та покращує механічні характеристики [9, 10]. Присутність провідних або напівпровідних включень у діелектричній матриці AlN надає поглинаючої здатності композиційному матеріалу, причому, вона тим більша, чим більша концентрація таких включень [11]. Водночас збільшення кількості добавки призводить до деякого зменшення питомого опору матеріалу, але це не заважає його ефективній роботі в якості поглинача НВЧ-випромінювання, доки не досягається поріг перколяції. Коли ж кількість добавок спричиняє перехід через поріг перколяції, опір матеріалу падає настільки, що він стає непридатним для поглинання НВЧ-випромінювання через те, що стає електропровідним. Так в [12] показано, що у композиційному матеріалі AlN–SiC збільшення вмісту SiC від 25 до 75 % (мол.) призводить до зниження питомого опору матеріалу і при вмісті 75 % (мол.) SiC він набуває електропровідних властивостей. Автори [13] також спостерігали зниження від 10^{12} до 10^{6} Ом·см питомого електричного опору у матеріалі на основі AlN при збільшенні вмісту SiC від 50 до 90 % (за масою).

Отже, для ефективного поглинання в НВЧ-діапазоні важливо розробити діелектричний матеріал у структурі якого буде мінімум контактів між зернами провідної або напівпровідної добавки, так щоб вони не утворювали суцільний каркас, по якому може протікати електричний струм. З іншого боку, чим більшим є вміст добавки, тим більший рівень поглинання можна досягти.

Авторами було показано [14], що у зразках AlN–SiC, одержаних методом вільного спікання, утворення неперервного каркасу з зерен SiC впливає на зміну механічних характеристик композитів – призводить до зменшення твердості і міцності під час згинання. В [15] показано, що в результаті дослідження тріщиностійкості композиційного матеріалу AlN–60 % (за масою) SiC, отриманого методом гарячого пресування, руйнування матеріалу відбувалось по крихким включенням SiC.

В даній роботі як напівпровідну добавку до AlN використовували порошки SiC. Крім того, що карбід кремнію здатний поглинати електромагнітне випромінювання [16–19], коефіцієнт термічного розширення (КТР) SiC ($4{,}57\ 10^{6}$/К) близький до КТР AlN ($5{,}82\ 10^{6}$/К) [20]. SiC має нижчу питому вагу (3,21 г/см^3), ніж метали, що обумовлює можливість створення більш легких композиційних матеріалів. Попередні дослідження авторів [14, 21, 22] показали, що композиційні матеріали AlN–SiC мають найвищу поглинаючу здатність при вмісті у композиті 50 % (за масою) SiC, при цьому зберігається достатня теплопровідність та досягається високий рівень механічних характеристик. Дане дослідження присвячено вивченню закономірностей формування структури матеріалів на основі AlN–50 % (за масою) SiC із різним розміром зерен вихідного SiC і знаходженню кореляційних залежностей структура–питомий електричний опір.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Композиційні матеріали на основі AlN–SiC виготовляли методом вільного спікання з використанням порошків AlN з середнім розміром зерен 4 мкм та SiC із середнім розміром зерен 1, 5 і 50 мкм. Порошок AlN містив 4 % (за

масою) Y_2O_3. Вміст SiC у композитах становив 50 % (за масою). Для розмелу та змішування шихти використовували високоенергетичний планетарний активатор МПФ-1. Змішування шихти проводили протягом 6 хв у сталевому барабані сталевими кульками. Спікали композити у вакуумних печах типу СШВ-1,25/25-11 в атмосфері азоту при температурі 1900 °С.

Розроблені матеріали досліджували методом Оже-спектроскопії із високою роздільною здатністю за допомогою мікроаналізатора JAMP-9500F (фірма JEOL, Японія). Прилад складається з растрового електронного мікроскопа, в який входить камера надвисокого вакууму, а також пристрої для іонного травлення і Оже-аналізу. Також структуру матеріалів досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). При проведенні досліджень за допомогою СЕМ використовували режими зображень SEI (Secondary Electron Image) та COMPO (Back Scattered Electron Image (Composition)). Режим зображення SEI – зображення одержані за допомогою вторинних електронів, тобто тих електронів, які вивільняються внаслідок іонізації атомів зразка. Ці електрони характеризуються малою (< 100 еВ) енергією і тому ведуть своє походження із поверхневих ділянок (глибиною ~ 5 нм у металах і ~ 50 нм у непровідних матеріалах). В межах цього шару розширення пучку первинних електронів і його енергетичні втрати через розсіяння дуже малі. Майже 50 % імітуємих вторинних електронів виходить із шару, що складає 1/10 максимальної глибини емісії. При сильних змінах складу зразка для усунення різниці виходу вторинних електронів через змінний хімічний склад з'являється необхідність напилення тонкого шару, наприклад Au. Зображення, що виникає з допомогою вторинних електронів, може бути зафіксовано фотоапаратом. Режим COMPO – це зображення, яке одержують з допомогою відбитих електронів. Це в основному пружно, але бувають і непружно розсіяні електрони, траєкторія яких настільки відхилена, що вони можуть залишити поверхню зразка. Енергія відбитих електронів приблизно дорівнює енергії первинних електронів. Відбивна здатність зразка залежить від його середнього атомного номера Z. По залежності коефіцієнтів відбиття від Z можна зробити висновок про хімічний склад зразка. На плоскому зразку ділянки матеріалу з більш високим середнім порядковим номером відбивають більшу кількість електронів у порівнянні з ділянками з меншим середнім порядковим номером. Через це виникає контраст, що залежить від порядкового номера. Ділянки зі збільшеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані більш світлими порівняно з іншими ділянками зразків. Тому в залежності від різного ступеня чорноти зображення відбитих електронів можна зробити попередні висновки про кількість фаз, що знаходяться у зразку, та їх хімічний склад. Оскільки утворення контрасту обумовлене різним хімічним складом зразка, то, спостерігаючи контраст за складом, можна наочно виявити хімічний склад.

Вимірювання електричного опору проводили при напрузі U = 50 В за допомогою чотирьохзондового методу з нанесенням срібних контактів на зразок.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження структури та встановлення кореляції структура–питомий електричний опір було вибрано композиційні матеріали на основі AlN + 4 % (за масою) Y_2O_3 з вмістом 50 % (за масою) SiC. Як свідчать результати, наведені в табл. 1, матеріали з додаванням 50 % (за масою) SiC мали найвищі значення поглинання НВЧ-випромінювання. Як видно з табл. 1, найвищу

(65 дБ/см) поглинаючу здатність НВЧ-випромінювання мають композиційні матеріали, до складу яких було введено порошок SiC дисперсністю 1 мкм, при цьому поглинаюча здатність інших матеріалів є теж достатньо високою і становить 27–37 дБ/см. Вимірювання питомого електричного опору чотирьохзондовим методом показало, що найвищий опір – 10^4 Ом·м (див. табл. 1), мають композити, що виготовлено з використанням порошку SiC дисперсністю 5 мкм. Найменший опір мали матеріали, що виготовлено з шихти з додаванням 50 % (за масою) SiC дисперсністю 50 мкм (див. табл. 1). Оцінка адитивної пористості для даних композитів показала, що найщільнішим є композит, що виготовлено з використанням порошку SiC дисперсністю 5 мкм, його пористість не перевищувала 1–2 %. Таке значення пористості забезпечує ефективне використання даного композиту як матеріалу-поглинача, адже для надійної роботи приладу матеріали повинні мати пористість не більше 5 %, оскільки при перевищенні цього значення буде відбуватись отруєння катоду за рахунок елементів, що можуть виділятись із кераміки під час роботи приладу при високих температурах. Інші ж композиційні матеріали мали дещо вищу пористість – близько 7–8 % (див. табл. 1).

Для встановлення кореляції між структурою композитів та їх властивостями було проведено дослідження з використанням СЕМ та Оже-спектроскопії.

Таблиця 1. Властивості композиційних матеріалів на основі сумішей 50 % (за масою) (AlN + 4 % (за масою)Y_2O_3) + 50 % (за масою)SiC, із різною дисперсністю порошку SiC

Дисперсність вихідного порошку SiC у шихті, мкм	Розмір зерен SiC в структурі матеріалу, мкм	Пористість, %	Поглинання НВЧ-випромінювання, дБ/см [14, 21]	Питомий електричний опір, Ом·м
1	0,5	8	65	210
5	3	1–2	37	10 000
50	7	7	27	90

Дослідження за допомогою СЕМ структури композиційних матеріалів, виготовлених на основі сумішей порошків AlN–Y_2O_3–SiC, дозволило визначити розмір включень SiC і розташування їх у матеріалі матричної фази (AlN).

Структура композиційного матеріалу, виготовленого з використанням вихідного порошку SiC найменшої (1 мкм) дисперсності, та карти розподілу елементів по поверхні зразка представлено на рис. 1, де видно, що оксид ітрію в процесі синтезу перетворився на алюмоітрієвий гранат (що також було підтверджено результатами рентгенофазового аналізу), який у вигляді тонких прошарків розташувався на міжфазних границях між AlN і SiC.

З рис. 1, *а*, *г*, *д*, видно, що включення карбіду кремнію в матричній фазі нітриду алюмінію (див. рис. 1, *б*, *в*) мають середній розмір ~ 0,5 мкм і контактують між собою, утворюючи суцільний каркас. Саме таке розташування зерен SiC у структурі призводить до низького (210 Ом·м) питомого електричного опору кераміки, внаслідок чого композиційний матеріал набуває електропровідних властивостей. Таке значення опору матеріалу можна пояснити низьким питомим електричним опором SiC: електричний опір полікристалічного SiC становить 10^{-2} Ом·м [23], а зерна α-SiC – $3 \cdot 10^{-2}$ Ом·м [24].

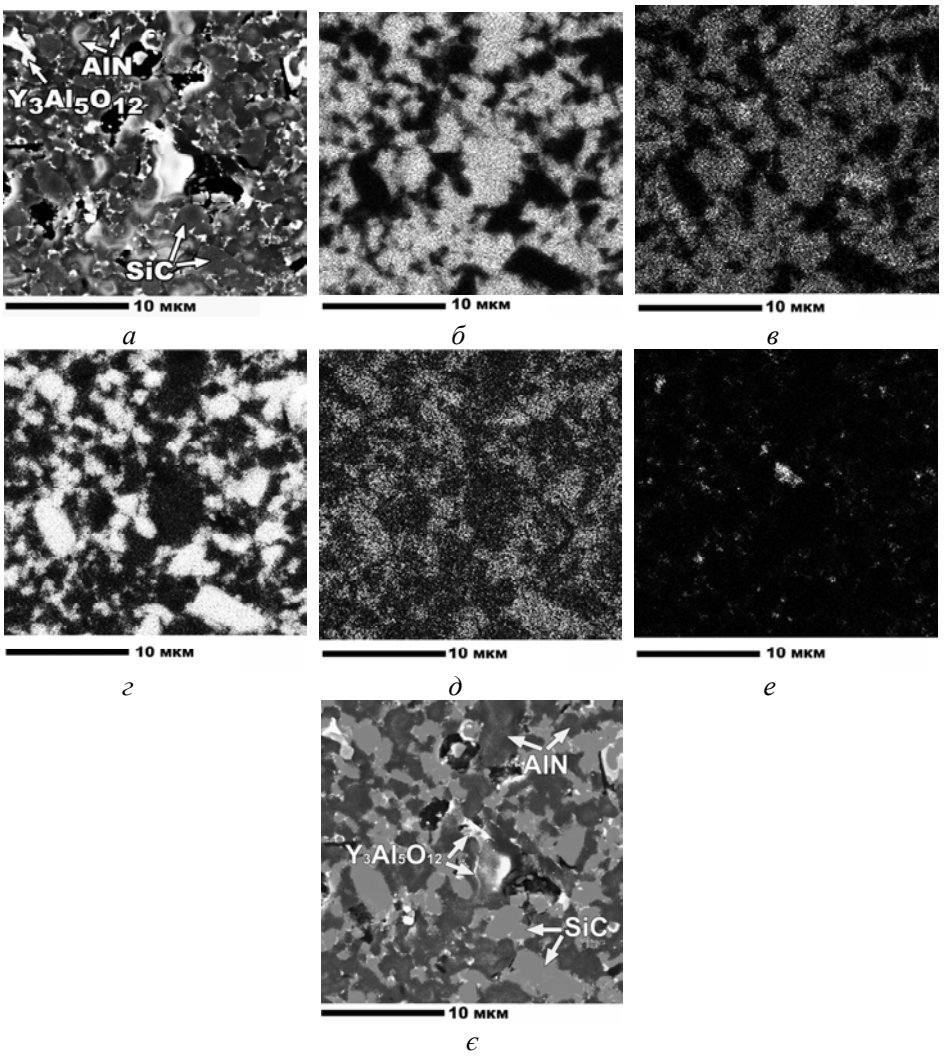


Рис. 1. Мікроструктура композиційного матеріалу AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ у режимі SEI при дисперсності порошку SiC у шихті 1 мкм: загальний вигляд (*а*), карти розподілу елементів Al (*б*), N (*в*), Si (*г*), C (*д*), Y (*е*); зведена карта розподілу елементів (*є*).

При додаванні у шихту порошку SiC дисперсністю 5 мкм подібного утворення суцільного каркасу з зерен SiC у структурі матеріалу не виявлено (рис. 2, *а–г*, *е*, *є*). Середній розмір зерен SiC у структурі композиційного матеріалу становить ~ 3 мкм, майже як розмір зерна AlN (4 мкм). Таке укрупнення зерен SiC приводить до того, що зерна SiC не контактують між собою. Важливу роль у формуванні структури та впливі на природу електрофізичних властивостей відіграє формування прошарків алюмоітрієвого гранату (див. рис. 2, *а–в*, *д*, *ж*), що оточує зерна SiC, розділяє їх та мінімізує їх контактування з матричною фазою AlN і, таким чином, перешкоджає формуванню твердих розчинів, завдяки чому матрична фаза зберігає досить високий рівень діелектричних характеристик.

Таку тенденцію до взаєморозчинності AlN і SiC під час спікання, внаслідок чого відбувається утворення твердих розчинів, описано в [25–29], зокрема коли модифікацію α-SiC представлено політипом 2H [26, 27], 6H [28, 29], а модифікацію β-SiC – політипом 3C [27].

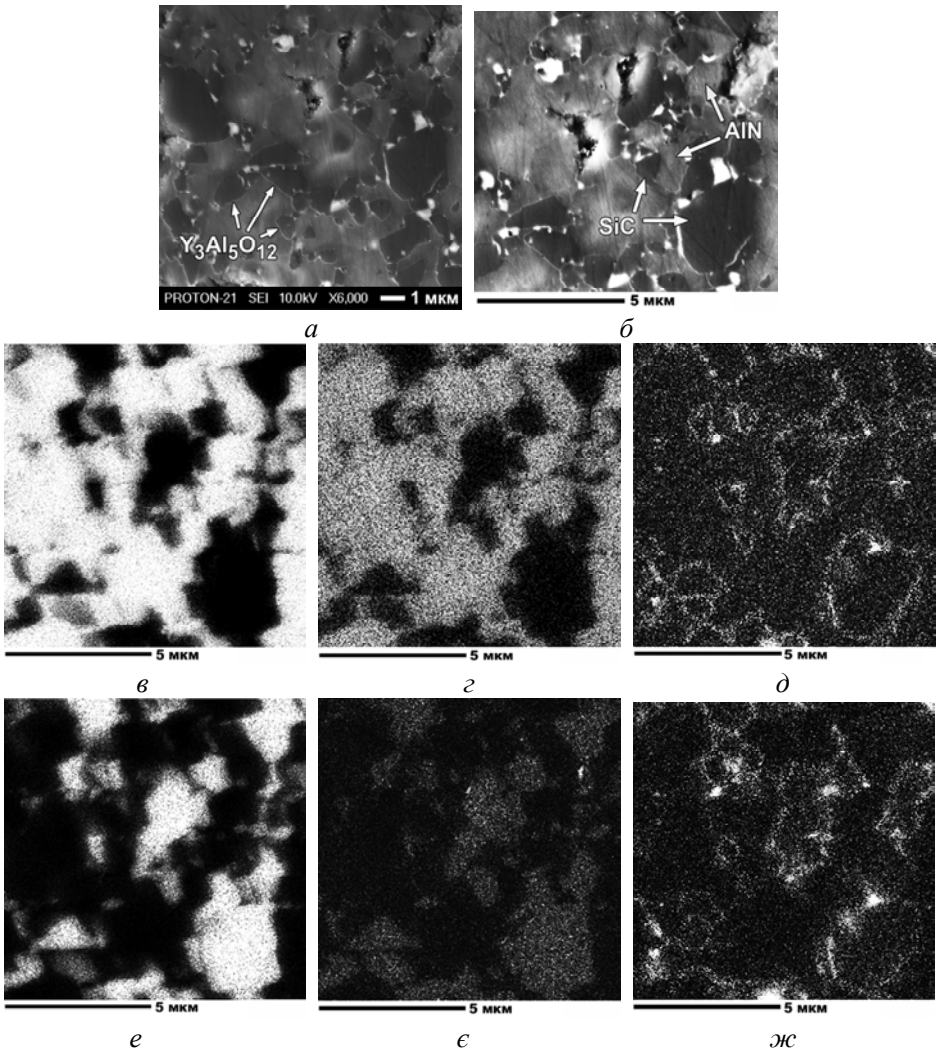
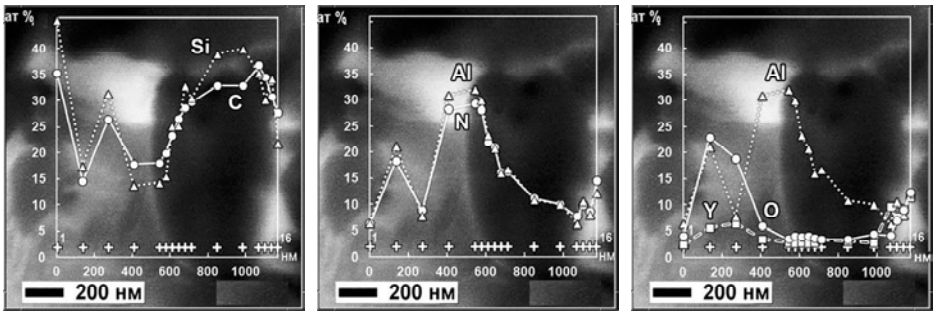


Рис. 2. Мікроструктура композиційного матеріалу AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ у режимі SEI при дисперсності порошку SiC у шихті 5 мкм: загальний вигляд (*а*), досліджувана область (*б*); карти розподілу елементів у структурі композиційного матеріалу: Al (*в*), N (*г*), O (*д*), Si (*е*), C (*є*), Y (*ж*).

Для більш детального вивчення впливу утворених по границях зерен SiC прошарків з $Y_3Al_5O_{12}$ на структурні особливості композиту, зокрема на здатність до взаєморозчинності AlN і SiC(6H), було вибрано область із крупним зерном SiC і проведено аналіз по його границі. Аналіз, що проводили в точках 1–16, позначених хрестиками (рис. 3, *а–в*), показав, що відбувається деяка взаємна розчинність AlN і SiC(6H). Як видно на рис. 3, *а*, у зерні AlN, яке не відокремлене від зерна SiC прошарком алюмоітрієвого гранату, присутні елементи Si і C (табл. 2, точки 4–6), а в зерні SiC (див. рис. 3, *б*) видно, що вміст елементів Al та N на границі зерна SiC(6H) з лівого боку (точки 5–9), де немає прошарку алюмоітрієвого гранату, вищий, ніж із правого (точки 12–16), де утворився істотний прошарок алюмоітрієвого гранату (див. рис. 3, *в*, табл. 2, точки 13–16). Підвищений вміст Al і N на границі зерна SiC(6H) свідчить про тенденцію до утворення твердих розчинів AlN і SiC(6H), перешкодити якій може наявність $Y_3Al_5O_{12}$ на границях зерен.



а *б* *в*

Рис. 3. Вміст елементів (% (ат.)) у точках 1–16 (позначених +), визначений методом кількісного аналізу структури матеріалу AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ (дисперсність порошку SiC у шихті – 5 мкм): *а* – Si (△), C (○); *б* – Al (△), N (○); *в* – Al (△), Y (□), O (○); ×7000.

Таблиця 2. Кількісний елементний склад у точках 1–16 (див. рис. 3) структури композиційного матеріалу AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ (вихідний порошок SiC дисперсністю 5 мкм)

Точка	Відстань від початкової точки аналізу, нм	Елементний склад, % (ат.)						
		C	N	O	Al	Si	Y	Сума
1	0	35,3	6,3	4,1	6,4	45,4	2,3	100,0
2	136	14,5	18,4	23,0	21,1	17,4	5,6	100,0
3	271	26,5	9,0	18,9	7,8	31,3	6,4	100,0
4	407	17,9	28,2	6,0	30,8	13,7	3,4	100,0
5	543	18,1	29,3	3,5	32,1	14,2	2,8	100,0
6	576	19,8	28,2	4,0	29,9	15,4	2,6	100,0
7	610	23,3	21,9	3,8	23,3	25,1	2,7	100,0
8	644	26,6	20,9	4,0	20,7	25,2	2,6	100,0
9	678	28,6	16,2	3,7	16,0	32,8	2,7	100,0
10	712	29,7	16,3	3,4	16,8	30,5	3,3	100,0
11	848	32,9	11,1	3,3	10,8	38,9	3,0	100,0
12	983	32,9	10,0	4,5	10,0	39,9	2,7	100,0
13	1068	36,8	7,8	4,1	6,3	35,3	9,7	100,0
14	1102	34,6	9,9	7,0	10,6	30,2	7,8	100,0
15	1136	30,7	8,7	9,1	8,1	34,2	9,2	100,0
16	1170	27,7	14,6	12,4	12,2	21,8	11,3	100,0

Отже, як показують дослідження, розташування алюмоітрієвого гранату по границям зерен SiC відіграє важливу роль у формуванні структури керамічного матеріалу та має вплив на електрофізичні властивості композиту. Але, як показують результати, не всі досліджені авторами композиційні матеріали мають подібне структуроутворення. Аналізуючи дані СЕМ та енергодисперсійні спектри, що одержано за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 4), для матеріалів, синтезованих із вихідних сумішей, що вміщували порошок SiC дисперсністю 1 та 50 мкм, можна відмітити відмінність у формуванні структури.

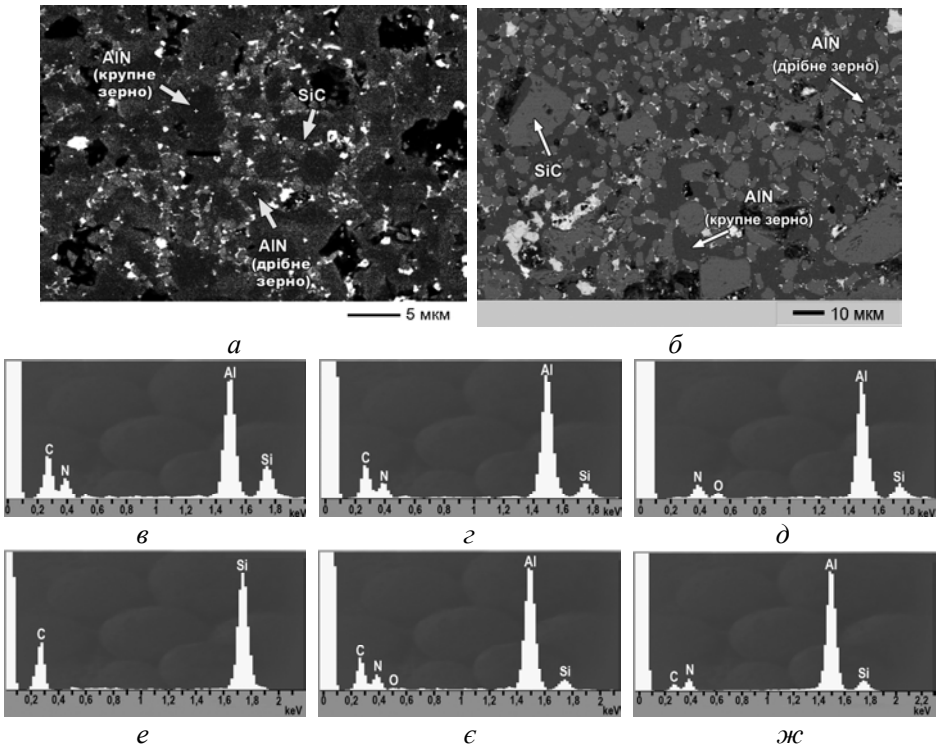


Рис. 4. Мікроструктура композиційного матеріалу AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ у режимі COMPO (*а*, *б*) та енергодисперсійні спектри зерен SiC (*в*, *е*), дрібних (*г*, *є*) і крупних (*д*, *ж*) зерен AlN; дисперсність порошку SiC у шихті – 1 (*а*, *в*, *г*, *д*) та 50 (*б*, *е*, *є*, *ж*) мкм.

Так, дослідження структури показало, що у композиті, виготовленому з використанням порошку SiC дисперсністю 1 мкм прошарків з $Y_3Al_5O_{12}$ не вистачає, щоб оточити всі зерна SiC і перешкодити контактуванню між зернами та взаємній розчинності компонентів (див. рис. 4, *а*). Адже, як відомо, чим дрібніший порошок, тим більше його питома поверхня. Через відсутність перешкод у вигляді прошарків $Y_3Al_5O_{12}$ відбувається взаємодія AlN і SiC і елементи Si і C дифундують у зерна AlN (див. рис. 4, *г*, *д*), причому в дрібніших зернах AlN виявлено вуглець (див. рис. 4, *г*) на відміну від крупних зерен AlN (див. рис. 4, *д*). Утворенням твердих розчинів, а також формуванням суцільного каркасу з напівпровідних зерен SiC у структурі матеріалу, по яких може протікати електричний струм, можна пояснити низьке (210 Ом·м) значення питомого електричного опору. Але є ймовірність, що дифузія діелектричного AlN в напівпровідні зерна SiC з утворенням твердих розчинів AlN–SiC змінює провідність зерен SiC та запобігає ще більшому падінню питомого опору композиту, про що свідчить рис. 4, *в*,. При цьому у структурі композиту з додаванням SiC дисперсністю 50 мкм у зернах SiC не виявлено елементів Al і N (див. рис. 4, *е*), наявність яких могла б дещо підвищити значення електричного опору. Відсутність Al і N в крупних зернах SiC скоріше за все пов'язана з більшим (7 мкм) розміром зерен SiC порівняно з зернами AlN (4 мкм), а також із більшою питомою поверхнею зерен SiC, ніж у структурі з зернами SiC розміром 3 мкм. В такому випадку зміни провідності зерен SiC не відбувається. Як показано на рис. 4, *б*, прошарки $Y_3Al_5O_{12}$ розташовуються в структурі окремими областями і на границях крупних зерен SiC майже відсутні. Це дозволяє зернам SiC контактувати між собою, утворюючи ланцюги,

а також контактувати з зернами AlN, внаслідок чого відбувається дифузія елементів Si і C в зерна AlN (див. рис. 4, *є*, *ж*) та утворюються тверді розчини, а сам матеріал стає здатним пропускати через себе електричний струм. Саме через такі структурні перетворення значення питомого електричного опору (90 Ом·м) для композитів із додаванням 50-мікронного SiC нижче, ніж у випадку додавання порошку SiC дисперсністю 1 мкм.

Дифузія елементів Al і N в зерна SiC та елементів Si і C в зерна AlN для матеріалів із вихідним SiC дисперсністю 1 мкм (рис. 5, табл. 3, точки S01–S10), спостерігається і в результаті досліджень за допомогою методу кількісного аналізу з використанням Оже-спектроскопії. Даний метод дозволив виявити кількісний елементний склад зерен AlN і SiC та на границях цих зерен.

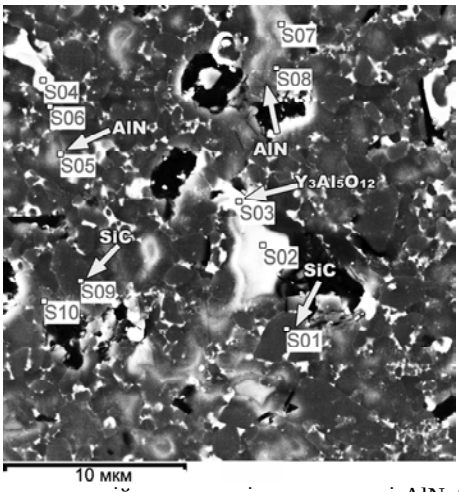


Рис. 5. Мікроструктура композиційного матеріалу на основі AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ у режимі SEI (дисперсність порошку SiC у шихті – 1 мкм); вміст елементів у точках S01–S10 наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Кількісний елементний склад структури композиційного матеріалу AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ (вихідний порошок SiC дисперсністю 1 мкм) у точках S01–S10

Точка	Елементний склад, % (ат.)							
	C	N	O	Al	Si	Fe	Y	Сума
S01	48,9	0,1	–	0,5	50,4	–	–	99,9
S02	6,0	41,6	–	47,2	5,2	–	–	100,0
S03	–	–	41,9	40,7	5,2	–	12,1	99,9
S04	–	–	–	8,8	60,0	31,2	–	100,0
S05	10,5	40,0	–	42,3	7,2	–	–	100,0
S06	47,6	2,0	–	4,4	46,1	–	–	100,1
S07	4,4	42,8	–	47,4	5,3	–	–	99,9
S08	8,7	41,7	–	43,6	6,0	–	–	100,0
S09	49,0	0,2	–	0,4	50,4	–	–	100,0
S10	3,4	41,9	–	47,0	6,7	–	–	100,0

З отриманих результатів (див. рис. 5, табл. 3) видно, що в зернах SiC (точки S01, S06, S09), як було показано і в попередніх дослідженнях, у невеликих

кількостях міститься Al і N, що підтверджує існування твердих розчинів у структурі композиту, які можуть впливати на зміну провідності зерен SiC. В зерна AlN також відбувається дифузія елементів C і Si (точки S02, S05, S07, S08, S010). Про дифузійні процеси у структурі композиту свідчить і наявність Si у фазі алюмоітрієвого гранату (точка S03). У деяких порах композиційного матеріалу виявлено незначний намел заліза (точка S04), який очевидно, потрапив в шихту під час її змішування та розмелу.

Отримані результати підтверджують, що в структурі композиційного матеріалу AlN–SiC має місце дифузія елементів Al і N в зерна SiC та Si і C в зерна AlN, внаслідок чого відбувається утворення твердих розчинів AlN(2H)–SiC(6H). Повному розчиненню елементів перешкоджає наявність прошарків $Y_3Al_5O_{12}$, що утворюються на границях зерен SiC внаслідок взаємодії Y_2O_3 і вільного Al. Таке утворення запобігає не лише дифузійним процесам у структурі матеріалу, воно мінімалізує контакти між зернами SiC, тим самим підвищує ізоляційну здатність матеріалу. Дослідження структури кераміки показали, що при збільшенні розмірів напівпровідних включень SiC у матричній фазі нітриду алюмінію від 3 до 7 мкм знижується електричний опір матеріалу від 10^4 до 90 Ом·м. При зменшенні середнього розміру включень SiC від 3 до 0,5 мкм також знижується питомий електричний опір матеріалу від 10^4 до 210 Ом·м. Таким чином, для застосування як матеріалу-поглинача НВЧ-випромінювання в лампах бігучої хвилі рекомендовано застосовувати керамічні матеріали AlN(Y_2O_3)–50 % (за масою) SiC із використанням вихідного порошку SiC, дисперсністю 5 мкм. Високі питомий електричний опір (10^4 Ом·м) і рівень поглинання (37 дБ/см) даних матеріалів забезпечать надійну і ефективну роботу приладу.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень було визначено, що при збільшенні дисперсності порошку SiC від 5 до 50 мкм, а відповідно і збільшенні середнього розміру включень SiC у спеченому матеріалі від 3 до 7 мкм знижується питомий електричний опір матеріалу від 10^4 до 90 Ом·м. Це пояснюється тим, що по границям крупніших (5–7 мкм) включень SiC у композиті кількість алюмоітрієвого гранату недостатня, тому дифузійні процеси інтенсифікуються, утворюючи тверді розчини AlN(2H)–SiC(6H). При цьому рівень поглинання знижується від 37 до 27 дБ/см, а пористість композитів збільшується від 1–2 до 7 %. Така висока пористість робить неприйнятним використання цих матеріалів в якості поглиначів, оскільки при роботі приладу при високих (~ 800 °C) температурах із пористого матеріалу можуть виділятися елементи, що осідатимуть на катоді та перешкоджатимуть роботі приладу.

При зменшенні дисперсності порошку SiC від 5 до 1 мкм і відповідно зменшенні розміру включень SiC в матеріалі від 3 до 0,5 мкм також знижується питомий електричний опір матеріалу від 10^4 до 210 Ом·м. Це відбувається за рахунок початку утворення неперервного каркасу з напівпровідних зерен SiC, питома поверхня яких при розмірі 0,5 мкм набагато більша. І хоча при зменшенні розміру включень SiC в матеріалі рівень поглинання збільшується від 37 до 65 дБ/см, їх використання як матеріалів-поглиначів стає неефективним через збільшення пористості матеріалів з 1–2 до 8 %.

Отже, в результаті досліджень встановлено, що існує оптимальний розмір зерен SiC, коли питомий електричний опір зразка композита AlN–SiC максимальний (10^4 Ом·м), при цьому забезпечується високий (37 дБ/см) рівень

поглинання і прийнятна (1–2 %) поруватість матеріалу, що дозволяє застосовувати їх як матеріал-поглинач НВЧ-випромінювання.

Исследованы композиционные материалы AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ с высоким уровнем поглощения СВЧ-излучения (27–65 дБ/см), полученные методом свободного спекания из смесей 46 % (по массе) AlN (2H), 4 % (по массе) Y_2O_3 и 50 % (по массе) SiC(6H) с использованием SiC различных дисперсностей (1, 5 и 50 мкм). Показано, что удельное электрическое сопротивление разработанных материалов существенно зависит от их структуры: размера включений SiC и расстояния между ними, состояния межфазных границ. Установлено, что увеличение размера включений SiC в структуре материала от 3 до 7 мкм приводит к снижению удельного электрического сопротивления от 10^4 до 90 Ом·м, а при их уменьшении от 3 до 0,5 мкм формируется непрерывный каркасс из зерен SiC, что также приводит к падению сопротивления к 210 Ом·м. Таким образом, материалы, которые содержат 50 % (по массе) SiC с размером включений SiC 3 мкм, являются наиболее эффективными для изготовления поглотителей СВЧ-излучения. Слои алюмоиттриевого граната, расположенные по границам зерен SiC, препятствуют формированию твердых растворов AlN(2H)–SiC(6H) и, таким образом, позволяют сохранить высокий уровень диэлектрических характеристик композиционного материала на основе нитрида алюминия и обеспечить высокий уровень поглощения СВЧ-излучения.

***Ключевые слова**: композит AlN–SiC, алюмоиттриевый гранат, поглощение СВЧ-излучения, структура, Оже-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, удельное электрическое сопротивление.*

The composite materials AlN–SiC–$Y_3Al_5O_{12}$ with high absorption of microwave radiation (27–65 dB/cm) were obtained by free sintering of mixtures of 46 wt % AlN (2H), 4 wt % Y_2O_3, and 50 wt % SiC (6H) using different dispersions SiC (1, 5 and 50 microns). It is shown that the electrical resistivity of the developed materials essentially depends on their structures, sizes of SiC inclusions, the distances between them as well a on the state of the interphase boundaries. It has been established that the increase of the SiC inclusions size, from 3 μm to 7 μm leads to the reduction of resistivity from 10^4 to 90 ohm·m. The reduction from 3 μm to 0.5 μm provokes the formation of uninterrupted frame from SiC and also causes the resistivity to decrease to 210 ohm·m. Thus, materials that contain 50 wt% SiC of sizes 3 μm are most effective for the production of absorbers of microwave radiation. The layers of yttrium aluminum garnet, lying on the SiC grain boundaries, prevents the formation of AlN (2H)–SiC (6H) solid solutions and thus allows us to maintain a high dielectric characteristics of a composite material based on aluminum nitride and ensures a high absorption of microwave radiation.

***Keywords**: composite, AlN, SiC, structure, Auger spectroscopy, solid solution, electrical resistivity.*

1. *Бершадская М. Д., Аветиков В. Г., Недельско Э. Е. и др.* Нитрид алюминия – новый высокотеплопроводный диэлектрик // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1984. – Вып. 6(191). – С. 54–57.
2. *Гогоци Г. А.* Неупругость керамики и огнеупоров: Препринт. – К.: ИПП АН УССР, 1982. – 68 с.
3. *Гогоци Г. А.* Прочность машиностроительной нитрид ной керамики: Препринт.– К.: ИПП АН УССР, 1982. – 56 с.
4. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды. – М.: Металлургия, 1969. – 264 с.
5. *Бухарин Е. Н., Власов А. С., Алексеев А. А.* Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ-поглотители // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1988. – Вып. 6(235). – С. 66–70.
6. *Пат. 2433108 Россия, МПК C04B35/581.* Способ получения теплопроводной керамики на основе нитрида алюминия / Д. А. Садченков, Г. Д. Садченкова, В. А. Буробин и др. – Заяв. 21.07.2010; Опубл. 10.11.2011.
7. *Фесенко И. П.* Диэлектрическая керамика с высокой теплопроводностью на основе AlN // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 2. – С. 15–20.
8. *А. с. 1159282 СССР, МПК[5] C04B35/58, C22C32/00.* Состав шихты для изготовления керамического материала / Е. Н. Бухарин, А. С. Власов, А. А. Алексеев. – Заявл. 4.10.1983; Опубл. 15.06.1994.

9. *А. с. 374256 СССР, МКИ С04В 35/58.* Огнеупорный материал / Г. В. Самсонов, В. К. Казаков. – Заявл. 28.01.71.; Опубл. 20.03.73.
10. *Власов А. С. Захаров А. И., Саркисян О. А*. Тугоплавкие нитриды и материалы на их основе / Под ред. Т. Я. Косолаповой. – К.: ИПМ АН Украины, 1992. – 72 с.
11. *Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А*. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. – М.: Наука, 1982. – 163 с.
12. *Ohji T., Sekino T., Niihara K*. Electrical properties of AlN–SiC ceramics // Key Eng. Mater. – 2006. – **317**–**318**. – P. 641–644.
13. *Bakin A. S., Dorozhkin S. I., Shabanov S. A.* Electrical conductivity of ceramics of SiC–AlN, SiC–BeO, Al_2O_3 in the temperature range 300–1800 K // High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conf. Proc., 22–27 Feb. 1998. – P. 196–198.
14. *Фесенко І. П., Сербенюк Т. Б., Часник В. І. та ін*. Фізико-технічні властивості кераміки та композитів з керамічною матрицею на основі вюрцитного AlN // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 1. – С. 44–56.
15. *Мельникова В. А., Казаков В. К., Пилянкевич А. Н.* Структура керамики системы AlN–SiC // Порошк. металлургия. – 1988. – № 6. – С. 100–105.
16. *Calame J. P., Garven M., Lobas D. et al.* Broadband microwave and W-band characterization of BeO–SiC and AIN-based lossy dielectric composites for vacuum electronics // Int. Vacuum Electron Source, Monterey, California, 25–27 April, 2006. – P. 37–38.
17. *Аврутова Л. Г*. Свойства карбида кремния: Карбид кремния в качестве поглотителя // Обзоры научно-технической литературы по электронной технике. Сер. Технология и организация производства. – М.: Центр. науч.-исслед. ин-т техн.-экон. исследований и науч. информации, 1968. – 59 с.
18. *Calame J. P., Garven M., Lobas D. et al.* Broadband microwave and W-band characterization of BeO–SiC and AIN-based lossy dielectric composites for vacuum electronics // Int. Vacuum Electron Sources Held in Monterey, California, 25–27 April, 2006. – P. 37–38.
19. *Gu Liu, Huixuan Zhang, Ye Han et al*. Comparison study on microwave absorbing properties of SiC absorbers // Appl. Mech. Mater. – 2011. – **17**. – P. 117–119.
20. *Rafaniello W., Cho K., Virkar A.V.* Fabrication and characteristics of SiC–AlN alloys // J. Mater. Sci. – 1981. – **16**, N 12. – P. 3479–3488.
21. *Сербенюк Т. Б., Пріхна Т. О., Ковиляєв В. В. та ін*. Закономірності формування структури керамічного матеріалу на основі AlN–SiC з заданими функціональними властивостями електротехнічного та конструкційного призначення // VI конф. молодих вчених та спеціалістів “Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування”: Тези доп. – К., 2012. – С. 76–77.
22. *Сербенюк Т. Б., Александрова Л. І., Заїка М. І. та ін*. Структура, механічні, тепло- та діелектричні властивості керамічного матеріалу нітрид алюмінію–карбід кремнію // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 6. – С. 29–39.
23. *Carrol P*. Resistivity of granular silicon carbide: impurity and crystal structure dependence // Proc. Conf. on Silicon Carbide, Boston, 1959. – N. Y.: Pergamon Press, 1960. – P. 341–347.
24. *Гнесин Г. Г., Шипилова Л. А., Дыбань Ю. П.* Объемное электросопротивление технического карбида кремния в композиции SiC–Si // Порошк. металлургия. – 1977. – № 11. – С. 61–65.
25. *Pan Yu-bai, Morita Mikio, Jiang Dongliang, Guo Jinkun.* Sintering behavior of SiC–AlN composite // Int. Conf. on Composite Materials. – Beijing, China, 2001.
26. *Pat. 4141740 US, CO4B35/52, CO4B35/58.* Solid solution and process for producing a solid solution / B. Culter, P. D. Miller. – Publ. 27.02.79.
27. *Kurdyumov A. V., Brituu V. F., Zelyavskii V. B. et al*. Phase composition and structure of composite powders based on solid solutions of SiC and AlN // Powder Metall. Metal Ceram. – 1997. – **36**, N 7–8. – P. 425–429.
28. *Сафаралиев Г. К., Шабанов Ш. Ш., Садыков С. А. и др*. Состав, структура и диэлектрические свойства керамических материалов системы SiC–AlN // Неорган. материалы. – 2013. – **49**, № 1. – С. 1–5.
29. *Safaraliev G. K., Tairov Yu. M., Tsvetkov V. F*. Wide-gap $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ solid solutions // Sov. Phys. Semicond. – 1991. – **25**. – P. 865–871.

Надійшла 20.05.15