

**В. І. Часник<sup>1</sup>, Д. В. Часник<sup>2</sup>, І. П. Фесенко<sup>3</sup>, О. М. Кайдаш<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Державне підприємство “Науково-дослідний інститут “Оріон”,  
м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Український НДІ спеціальної техніки та судових експертиз  
Служби безпеки України, м. Київ, Україна

<sup>3</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля  
НАН України, м. Київ, Україна  
*igorfesenko@ukr.net*

**Дослідження теплопровідності, питомого  
електричного опору і поглинання  
мікрохвильового випромінювання  
вільноспечених композитів  
 $AlN-Y_2O_3-Mo$  і  $AlN-Y_2O_3-TiN$**

*Підібрано склади високотеплопровідних композитів  $AlN-Y_2O_3-Mo$ ,  $AlN-Y_2O_3-TiN$ , призначених для об'ємних поглиначів мікрохвильової енергії у сповільнювальних системах. Визначено теплопровідність, питомий електричний опір і поглинання електромагнітної енергії вільноспечених  $AlN$ -композитів з різним об'ємним вмістом провідних частинок  $Mo$  і  $TiN$ .*

**Ключові слова:** *вільне спікання, нітрид алюмінію, молібден, нітрид титану, теплопровідність, електричний опір, поглинання електромагнітної енергії, сповільнювальна система, об'ємний поглинач мікрохвильової енергії.*

Безвідмовна робота електронних приладів нового покоління, наприклад підсилювачів міліметрового діапазону електромагнітних хвиль, вимагає контролю теплових потоків, які виникають при їхній експлуатації [1]. Завдяки своїм високим діелектричним властивостям і теплопровідності нітрид алюмінію ( $AlN$ ) і нітрид кремнію ( $Si_3N_4$ ) все ширше застосовують у електротехніці високої потужності та вакуумній електроніці. Теоретичне значення теплопровідності (за кімнатної температури) нітриду алюмінію дорівнює  $319 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [2], а нітриду кремнію –  $200 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [3, 4]. Головною домішкою, яка понижує теплопровідність  $AlN$ , є кисень [5].

Загальноприйнятою технологією одержання алюмонітридної кераміки високої густини є метод порошкової металургії – вільне спікання порошкових компактів у середовищі азоту при атмосферному тиску з додаванням оксиду ітрію ( $Y_2O_3$ ) або фториду кальцію ( $CaF_2$ ) з метою активації усадки і зменшення вмісту домішки кисню [6].

Застосування матеріалів на основі  $AlN$  пов'язане з використанням як діелектричної кераміки для тепловідводів, так і в поглинаючих композитах, які є  $AlN$ -матрицею з включеннями молібдену ( $Mo$ ) [7] або карбіду кремнію ( $SiC$ ) [8] замість композитів на основі оксиду берилію ( $BeO$ ), токсичних при виготовленні [9]. Такі композити на основі  $AlN$  є перспективними матеріалами для поглинання інтенсивних потоків мікрохвиль у приладах вакуумної елект-

роніки типу ламп біжучої хвилі, а також для прискорювачів елементарних частинок [10].

Зазвичай вивчаються макровластивості композитних структур типу діелектричної матриці з провідними включеннями – визначають їх діелектричну проникність [11]. Наприклад, мікрохвильові діелектричні характеристики керамічних композитів на основі нітриду алюмінію, які поглинають мікрохвилі, вивчають у смузі частот 0,5–18 ГГц [12]. Теплопровідність цих матеріалів робить їх конкурентоздатними вищезгаданим композитам BeO–SiC.

Метою дослідження був вибір оптимального складу композитів AlN–Mo і AlN–TiN для об’ємних поглиначів мікрохвильової енергії на підставі визначення теплопровідності  $\lambda$ , питомого електричного опору  $\rho$  і коефіцієнта поглинання електромагнітної енергії  $L$ .

### МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ

Теплопровідність керамічних матеріалів за кімнатної температури визначали нестационарним методом за допомогою пристрою для вимірювання коефіцієнта теплопровідності високотеплопровідних матеріалів ИТЗ–МХТИ (Новомосковськ, РФ) [13]. Принцип дії цього пристрою ґрунтується на імпульсному (10–30 с) нагріванні зразка з наступним охолодженням його до початкової температури. При цьому тепловий потік направлений вздовж зразка від нагрівника до теплоприймача. У процесі вимірювань визначається інтеграл по часу від різниці температур за час нагрівання та охолодження зразка до початкової температури, значення якого обернено пропорційно коефіцієнту теплопровідності. Відносна похибка визначення коефіцієнта теплопровідності складає 5 %. Зразки для вимірювань теплопровідності мали форму шліфованих плоскопаралельних пластин розміром 15×15 мм і товщиною 0,8–1,2 мм.

Питомий електричний опір зразків AlN-кераміки з добавками електропровідних тугоплавких сполук і металів, що мали форму правильних циліндрів діаметром 6 мм, вимірювали при кімнатній температурі за чотирьохзондовою схемою. Похибка при визначенні питомого електроопору складала 5 %. Для визначення опору зразків використовували стенд, електрична схема якого змонтована на базі електрометра В7–49, що забезпечує діапазон вимірюваної сили струму  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А. Монтаж вимірювальної комірки здійснювали з використанням високоякісних діелектричних матеріалів, які задовольняють вимоги електричного вимірювання у високоомних електричних колах. Для вимірювання зразок затискали між покритими сріблом вимірювальними електродами. Опір зразків визначали на омичній ділянці вольтамперної характеристики. Питомий опір розраховували з урахуванням геометричних розмірів зразка за формулою

$$\rho = (US)/(Ih) \quad (1)$$

де  $U$  – прикладена напруга;  $I$  – сила струму;  $S$  – площа перерізу зразка;  $h$  – товщина зразка.

Вимірювання затухання мікрохвиль в децибелах (дБ) в кільці поглинача і коефіцієнта стоячої хвилі по напрузі (КСХН) проводили на панорамному вимірювачі КСХН та ослаблення Р2–61, який працює в частотному діапазоні 8–12 ГГц і має переріз мікрохвильового тракту 23×10 мм. Похибка вимірювання ослаблення складає 0,3 дБ для значень затухання до 10 дБ і 0,4 дБ – до 20 дБ.

При вимірюванні затухання кільце поглинача розміщується в одному з резонаторів секції сповільнювальної системи (СПС).

Сповільнювальна система є хвильоводом – циліндром круглого перерізу, розділеним на окремі секції тонкими діафрагмами зі щілинами зв'язку і пролітними отворами для електронного пучка. В лампі біжучої хвилі (ЛБХ) використовується порівняно слабкий зв'язок між секціями діафрагмованих хвильоводів, тобто щілини зв'язку мають невеликі розміри (за площею). За слабого зв'язку кожен із секцій можна розглядати як таку, що складається з окремих об'ємних резонаторів. В цьому випадку діафрагмовані хвильоводи звичайно називають ланцюжками зв'язаних резонаторів [14].

Сповільнення електромагнітної хвилі в системі зв'язаних резонаторів пояснюється тим, що хвиля зазнає багаторазового відбиття всередині кожного об'ємного резонатора. При цьому лише невелика частка енергії, що запасена в резонаторах, проходить через щілини зв'язку і створює потік потужності в сповільнювальній системі [15].

Секція СпС складається з вхідної і вихідної камер з вакуумщільними вікнами входу й виходу мікрохвильової енергії та сповільнювальної системи з 18 резонаторів (рис. 1). У вхідній і вихідній камерах є підлаштувальні гвинти для узгодження входу й виходу секції сповільнювальної системи. Налаштування секції сповільнювальної системи відбувається в діапазоні частот 9,5–10,5 ГГц, в якому рівень КСХН входу і виходу повинен бути не більше 2,0–2,5.

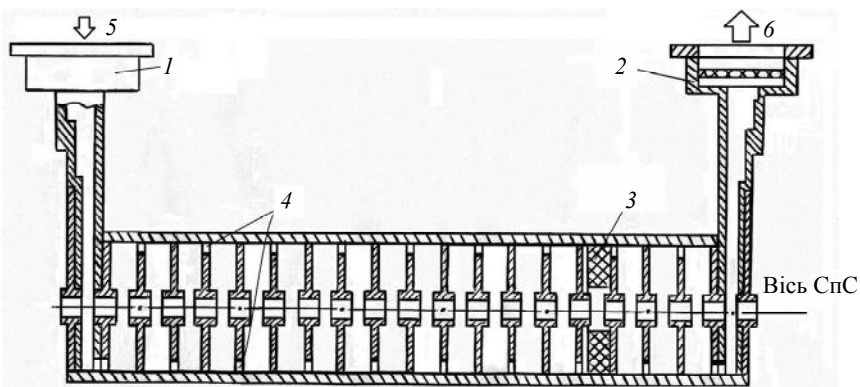


Рис. 1. Схема секції сповільнювальної системи з 18-ти резонаторів з вікнами вводу (1) і виходу (2) мікрохвильової енергії, кільцем поглинача (3) і щілинами зв'язку (4); стрілки – вхід (5) і вихід (6) високочастотного сигналу в секції СпС.

Після узгодження входу і виходу мікрохвильовий тракт панорамного вимірювача Р2–61 переулаштується для вимірювання затухання в сповільнювальній системі “на прохід”. Для цього секція СпС розміщується в мікрохвильовому тракті між відгалужувачами падаючої і відбитої хвилі панорамного вимірювача Р2–61. До виходу мікрохвильового тракту приєднується узгоджене навантаження з КСХН = 1,035.

Власне затухання у резонаторі зумовлено кінцевою провідністю його металічних стінок, у яких під дією поля виникає струм і виділяється тепло (рис. 2, 3) [16]. Високочастотні електромагнітні поля проникають всередину металічних поверхонь на незначну глибину, що всього в декілька разів перевищує товщину скін-шару. Для діапазону частот 8–12 ГГц глибина скін-шару для металів, що утворюють резонатори в секціях СпС (мідь, константан, молибден, електротехнічна сталь), складає 0,7–1,5 мкм, тобто мікрохвильове поле проникає на глибину 2–4 мкм.

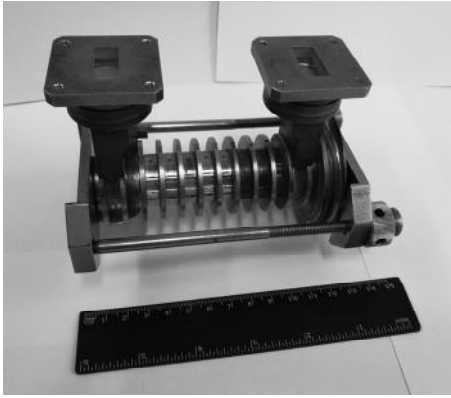


Рис. 2. Світлина секції сповільнювальної системи з 18-ти резонаторів.

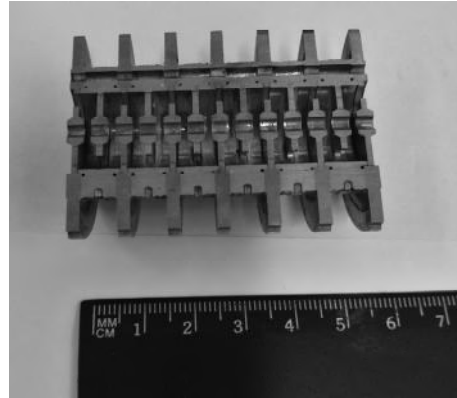


Рис. 3. Світлина розрізу спаяного нерозбірного блоку з 12 резонаторів.

Затухання “на прохід” в секції сповільнювальної системи без кільця поглиначача, тобто власне затухання 18-ти резонаторів СпС разом з камерами, становило 2,9 дБ. Для зменшення власного затухання сповільнювальної системи перші 12 резонаторів були спаяні між собою високотемпературним срібним припоєм ПСр72 в нерозбірний блок (див. рис. 3).

Для мінімізації помилки вимірювання затухання в поглиначачі його розміри і місцезнаходження в сповільнювальній системі вибирали з умови отримання найкращого узгодження, тобто малого коефіцієнта відбиття  $|\Gamma|$  мікрохвильового сигналу на вході й виході всієї секції СпС в цілому.

Коефіцієнт відбивання  $|\Gamma|$  пов’язаний з КСХН співвідношенням

$$|\Gamma| = (КСХН - 1)/(КСХН + 1) \quad (2)$$

або для

$$КСХН = (|\Gamma| + 1)/(|\Gamma| - 1). \quad (3)$$

У кільця поглиначача з зовнішнім діаметром 16 мм, внутрішнім діаметром 6–8 мм і товщиною 2,4–3,0 мм власний КСХН становив 1,15–1,20, що відповідає коефіцієнту відбивання мікрохвиль  $|\Gamma| = 0,07–0,09$ . У цьому випадку потужність відбитої хвилі від поглиначача мікрохвиль становить менше 1 % від потужності падаючої хвилі. При таких значеннях КСХН і  $|\Gamma|$  похибка у вимірюванні затухання (0,1 дБ) не перевищує точності вимірювального приладу Р2–61.

Виміряне затухання вважалось достовірним, якщо в діапазоні частот 9,5–10,5 ГГц на вході й на виході секції СпС КСХН був не більший 1,3–1,4 в одних і тих же смугах частот шириною 40–80 МГц. Діапазон частот 9,5–10,5 ГГц відповідає пологій ділянці дисперсійної характеристики СпС, на якому її власне затухання майже не змінюється і тому не дає похибки при вимірюванні затухання в кільці об’ємного поглиначача.

Для співставлення затухання в зразках об’ємних поглиначачів, що мають різні розміри, зазвичай використовують коефіцієнт поглинання електромагнітної енергії  $L$  в дБ/см, тобто затухання в поглиначачі в децибелах у відношенні до одиниці довжини [17, 18].

Спочатку узгодження покращують за рахунок зміни кута між щілинами зв’язку у діафрагмах 13-го, 14-го і 16–18-го резонаторів СпС, оскільки у цих резонаторів не спаяні кільця і діафрагми між собою, на відміну від перших 12-ти резонаторів, а тому діафрагми можна повертати на будь-який кут. Після

цього подальше покращення узгодження здійснюють за рахунок узгоджуючих гвинтів діаметром 4 мм, що знаходяться у вхідній і вихідній камерах та розташовуються навпроти щілин зв'язку в кінцевих резонаторах СпС (у першому і 18-му). Крок різьби на гвинтах – не більше 0,2 мм, його виконують з максимально можливою точністю, оскільки при недотриманні цієї умови електромагнітне поле “просочується” по різьбовому з'єднанню і викликає тим самим додаткові втрати при вимірюванні затухання. Значення цих втрат доходить до 1,0–1,5 дБ на кожне різьбове з'єднання.

Вхідна й вихідна камера є прямокутними хвильоводами перерізами 23×3 мм в районі резонаторів СпС, які поступово переходять до перерізу 23×10 мм на рівні вакуумщільних вікон вводу–виводу енергії. Цей перехід по вузькій стінці хвильовода здійснюється за рахунок сходинок чебишевського ступеневого переходу. Розрахунковий діапазон частот чебишевського триступеневого переходу перекриває полосу від 8,5 до 11,5 ГГц при коефіцієнті відбивання  $|\Gamma| = 0,002$  [19].

Вимірний рівень КСХН виготовленого чебишевського триступеневого переходу з перерізу 23×3 мм на 23×10 мм в діапазоні частот 8,5–11,5 ГГц складає КСХН  $\approx 1,02$ .

Вікно вводу–виводу енергії банкової конструкції є “банкою” – кільцем зі сплаву МД15НП, у якого значення коефіцієнта температурного лінійного розширення (КТЛР) співпадає зі значенням КТЛР кераміки 22ХС, з якої виготовлено диск діаметром 23 мм і товщиною 0,9 мм. Диск спаяний по торцю з банкою високотемпературним припоєм ПСрМПд 62–27–5В<sup>1</sup>. Вимірний КСХН спаяного вікна вводу–виводу енергії в діапазоні частот 8,5–11,5 ГГц складає 1,05–1,06. Вікно закінчується фланцем квадратного перерізу 42×42 мм з отвором 23×10 мм (рис. 2) для під'єднання до хвильоводного тракту панорамного вимірювача КСХН і ослаблення Р2–61.

В секції сповільнювальної системи діаметр резонаторів дорівнює 16 мм, висота резонатора (його розмір уздовж осі СпС) – 3,3 мм, товщина діафрагми – 1,1 мм, кут розкриття щілини зв'язку в діафрагмі – 116°, радіуси щілини зв'язку: внутрішній – 5,5 мм і зовнішній – 7,5 мм. Щілини зв'язку в сусідніх діафрагмах розгорнуті на 180° по відношенню одна до одної. Висота кільця поглинача (його товщина) – 2,7 мм, таким чином спеціально залишається зазор 0,6 мм для кращого узгодження кільця поглинача в резонаторі СпС.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Порошкові компакти з керамічних композицій на основі AlN, які містять включення тугоплавких фаз молібдену та нітриду титану, одержували одно-вісним пресуванням і спікали в присутності рідкої фази з використанням якості активатора спікання оксид ітрію Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у кількості 2,3 %<sup>2</sup> за температури 1850 °С, витримки протягом 1 год в атмосфері азоту за тиску 0,12 МПа. Відносна густина вільно спечених матеріалів системи AlN–Mo досягала 98–99 %, а AlN–TiN – перевищувала 97 %.

## МІКРОСТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мікроструктуру одержаних вільним спіканням композитів AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mo та AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiN показано на рис. 4. Електронно-мікроскопічні дослідження свідчать, що за типом структура композита AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–16,6Mo є матричною

<sup>1</sup> Склад ПСрМПд 62–27–5В: срібло – 67,5–68,5 % (за масою), паладій – 4,5–5,5 % (за масою), інше – мідь; T<sub>пл</sub> = 810 °С.

<sup>2</sup> Тут і далі по тексту склад матеріалів наведено у % (за об'ємом).

(тут і далі число перед хімічною сполукою відповідає її кількості в % (за об'ємом)). Композит має матрицю нітриду алюмінію, що складається з зерен розміром 1–3 мкм (рис. 4, *a*). Мікрорентгеноспектральний аналіз свідчить, що у матриці однорідно розміщені крупні (10–20 мкм) та більшого розміру включення Мо, які мають округлу форму. Руйнування зразків при зламі проходить головним чином по границі контакту матриця–включення, тобто має інтеркристалітний характер. Ітрій у матеріалі  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$  знаходиться у включеннях розміром 0,5–1,0 мкм, які розташовані на границях зерен нітриду алюмінію.

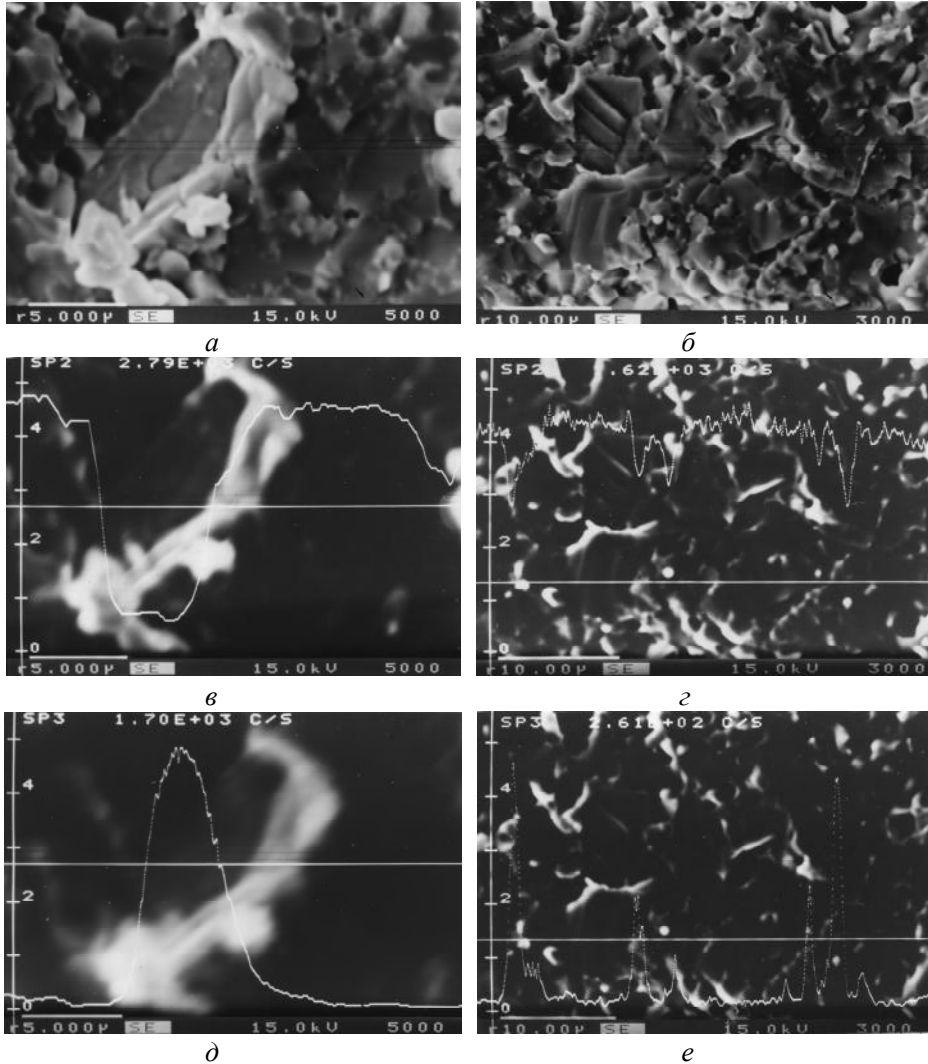


Рис. 4. Мікроструктура зламів одержаних вільним спіканням ( $T_{\text{сп}} = 1850^\circ\text{C}$ , 1 год у середовищі азоту) композитів  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-16,6\text{Mo}$  (*a*) і  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-20,4\text{TiN}$  (*b*) та розподіл в них алюмінію (*в*, *з*), молібдену (*д*) і титану (*е*).

Рентгенофазовий аналіз (РФА) свідчить про присутність двох основних фаз композита  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$ : нітриду алюмінію і молібдену, а також утворення додаткових фаз. Цей композит містить незначну кількість карбіду молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$ , який утворився при спіканні композита в результаті реакції

молібдену з залишками вуглецю з технологічної зв'язки. На рентгенограмах також зафіксовані слабкі лінії алюмоітрієвого гранату  $YAlG$  ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), який утворюється при спіканні з активуючої добавки оксиду ітрію  $Y_2O_3$ , алюмінію з нітриду алюмінію та 1–2 % кисню, адсорбованого поверхнею порошку [20].

Композит  $AlN-Y_2O_3-20,4TiN$  після спікання характеризується однорідною зерною структурою матричної складової нітриду алюмінію по всьому об'єму. Зерна  $AlN$  знаходяться у діапазоні розмірів 0,5–3,0 мкм та мають рівновісну форму з плоскими поверхнями огранки (див. рис. 4, б). Мікрорентгеноспектральний аналіз свідчить, що ітрій і кисень знаходяться у складі включень розміром 0,5–1,0 мкм. Розміри частинок нітриду титану у композиції дещо більші й становлять 2–3 мкм. Рентгенівський фазовий аналіз матеріалу показує, що в складі цього композита є фази  $AlN$ ,  $TiN$  та алюмоітрієвого гранату  $YAlG$  ( $Y_3Al_5O_{12}$ ).

Період кристалічної ґратки  $AlN$   $a$  у композитах лишається незмінним (табл. 1). Параметр кристалічної ґратки  $c$  є дещо меншим, що може бути спричинено присутністю домішки кисню в структурі нітриду алюмінію. За даними [2] значення параметра ґратки  $c$  зменшується від 0,4982 до 0,4975 нм при підвищенні концентрації домішки кисню в структурі нітриду алюмінію до 2 % (ат.).

**Таблиця 1. Періоди кристалічної ґратки матричної фази  $AlN$ -композитів, одержаних вільним спіканням ( $T_{сп} = 1850$  °С, 1 год у середовищі азоту)**

Склад композита, % (за об'ємом)	Період кристалічної ґратки $AlN$ , нм	
	$a$	$c$
$AlN$	0,31110	0,49801
$(AlN-2,3Y_2O_3)-16,6Mo$	0,31116	0,49766
$(AlN-2,3Y_2O_3)-20,4TiN$	0,31110	0,49764

## ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ

Коефіцієнт теплопровідності композитів  $AlN-Y_2O_3-Mo$  знижується від 85 до 70 Вт/(м·К) при зростанні вмісту металевої фази  $Mo$  (табл. 2) і це менше за значення теплопровідності монофазного нітриду алюмінію (80–200 Вт/(м·К) [5, 21]) та молібдену (138 Вт/(м·К) [7]), що можна пояснити розсіянням теплового потоку на поверхнях розділу нітридної і металевої фаз. У цій гетерофазній системі міжзернові теплові контакти між керамікою і металом грають обмежувальну роль для теплопровідних властивостей. Крім того, за даними РФА в композиті  $AlN-Y_2O_3-Mo$  присутні у незначній кількості карбід молібдену  $Mo_2C$ , у якого теплопровідність суттєво нижча – 48 Вт/(м·К) [22], та алюмоітрієвий гранат з низькою теплопровідністю. Ці фази викликають додаткове розсіяння фононів, що призводить до зменшення теплопровідності.

На рис. 5 показана залежність теплопровідності двофазного композита  $\lambda_{комп}$  від об'ємного вмісту  $V_{дод.ф}$  додаткової фази (лінія 1), розрахована по співвідношенню Кінґері [23] за умови  $\lambda_{матриці} \gg \lambda_{дод.ф}$ :

$$\lambda_{комп} = \lambda_{матриці} (1 - V_{дод.ф}) / (1 + V_{дод.ф}). \quad (4)$$

Також на рис. 5, відповідно до даних табл. 2, представлено зміну коефіцієнта теплопровідності композита  $AlN-Y_2O_3-Mo$  в залежності від об'ємного вмісту провідних частинок молібдену (лінія 2).

Разом з тим, як видно на рис. 5, розраховані згідно зі співвідношенням (4) за  $\lambda_{\text{матриці}} = 120 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  значення теплопровідності (лінія 1) дуже близькі до експериментально визначеної теплопровідності композита  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$  (лінія 2) і відрізняються не більше, ніж на 9 % в усьому діапазоні концентрацій молібдену (від 12 до 24 %). Тобто, як показали дослідження авторів, розрахунок за формулою (4) є придатним не тільки для умови  $\lambda_{\text{матриці}} \gg \lambda_{\text{дод.ф.}}$ , але і для композитів, у яких фази мають теплопровідність, співставну з теплопровідністю матричної фази AlN (як у TiN) або більшу (як у Mo).

**Таблиця 2. Коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  композита  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$  з різним вмістом молібдену**

Вміст Mo у $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$ ,	% (за об'ємом)	12,2	13,2	14,3	15,5	16,6	17,6	19,0	20,0	21,6	23,0	24,0
	% (за масою)	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
$\lambda$ , Вт/(м·К)		85	81	86	83	81	75	77	73	75	74	70

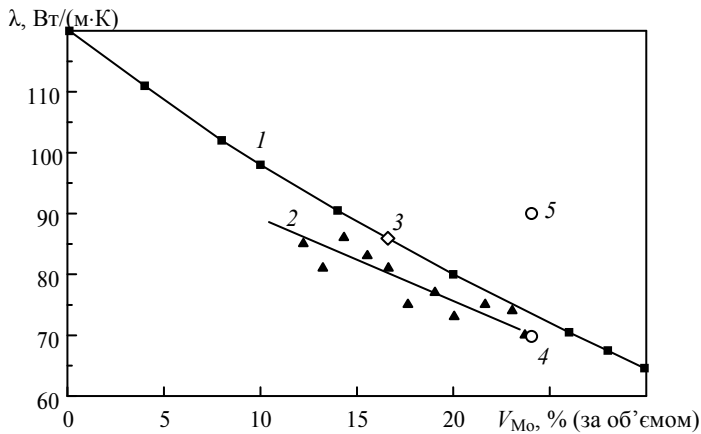


Рис. 5. Залежність коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  двофазного композита, розрахованого згідно зі співвідношенням Кінгері (1), і експериментально одержаного для композита  $\text{AlN}-\text{Mo}$  від об'ємного вмісту додаткової фази (провідних частинок молібдену) (2); експериментально отримані точки для матеріалів  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-16,6\text{TiN}$  (3) і  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-24\text{Mo}$  (4) [18], (5) [24].

Варто відзначити, що експериментально отримана теплопровідність композита  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-16,6\text{TiN}$  (точка 3) знаходиться на розрахунковій лінії 1, а композита  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-24\text{Mo}$  (точка 4) – в кінці експериментальної лінії 2, тобто вони попадають у цей же інтервал, хоча теплопровідність молібдену складає  $138 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , а TiN – тільки  $52 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  [25], тобто в 2,65 рази менше. Можна зробити висновок, що теплопровідність додаткової фази не впливає на загальну теплопровідність композита, принаймні, в розглянутих межах зміни концентрації додаткової фази – до 30 %. А це можливо лише тоді, коли тепловий потік (всі фонони) проходить по зернам матричної фази AlN, обминаючи частинки молібдену чи нітриду титану. Хоча при роботі ЛБХ чи клістронів все відбувається навпаки – під дією мікрохвильового випромінювання в першу чергу нагріваються саме провідні частинки металу чи металоїду і теплові потоки від них ідуть у зерна AlN.



## ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР

Залежність питомого об'ємного електричного опору досліджених композитів  $AlN-Y_2O_3-Mo$  і  $AlN-Y_2O_3-TiN$  від об'ємного вмісту провідних частинок молібдену і нітриду титану представлені на рис. 6. Ступінь “видовженості” частинок молібдену у мікроструктурі характеризується фактором форми  $\Theta$ , який було обчислено і він складає 2,9 для композита  $AlN-17,9Mo$  і 1,3 для композита  $AlN-24,0Mo$  [11]. Для матеріалу  $AlN-20,4TiN$  фактор форми дорівнює 1,5.

Як видно на рис. 6, поріг перколяції для розглянутих композицій починається при концентраціях провідних частинок 19 (1), 21 (2) і 25 (3) %. Початок порогу перколяції у 21 % для композита  $AlN-Y_2O_3-TiN$  співпадає зі значеннями, наведеними у [26].

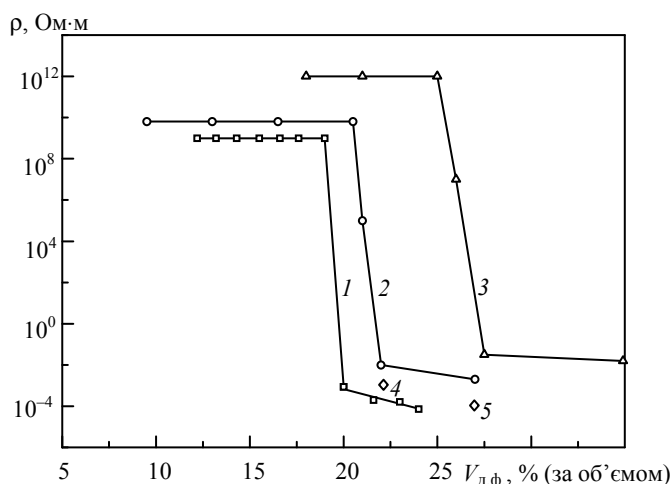


Рис. 6. Залежність питомого об'ємного електричного опору  $\rho$  композитів  $AlN-Y_2O_3-Mo$  (1, 3 [18]) і  $AlN-Y_2O_3-TiN$  (2) від об'ємного вмісту провідних частинок молібдену і нітриду титану; відомі з літератури склади позначено т. 4 і т. 5 [26].

Варто відмітити, що чим менший фактор форми  $\Theta$ , чим ближчий він до одиниці, тим пізніше починається поріг перколяції. Цей факт узгоджується з результатами наведеними у [11].

## ПОГЛИНАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОЇ ЕНЕРГІЇ

Залежність коефіцієнта поглинання енергії мікрохвиль  $L$  одержаних композитів  $AlN-Y_2O_3-Mo$  і  $AlN-Y_2O_3-TiN$  від вмісту провідних частинок молібдену і нітриду титану представлено на рис. 7. Можна виділити дві області, що значно відрізняються за рівнем поглинання мікрохвильового випромінювання, і пов'язані з концентрацією провідних частинок молібдену або нітриду титану. При малих (від 0 до 10–12 %) концентраціях частинок поглинання зростає досить повільно і практично лінійно вмісту  $Mo$  або  $TiN$  від нуля до 0,5–0,6 дБ/мм або всього у 1,12–1,15 рази/мм. Потім є невелика перехідна область 12–15 % для кривих 1 і 2 та 16–18 % для кривої 3 (рис. 7). Далі поглинання різко нелінійно зростає до максимуму і потім теж нелінійно зменшується до нуля.

Залежності коефіцієнта поглинання в цій області дуже схожі на резонансні криві, до того ж криві досить симетричні по відношенню до максимуму поглинання [27]. Так, для кривих 2 і 3 ця симетрія спостерігається в області змі-

ни вмісту  $\pm 5\%$  по відношенню до максимумів поглинання при 20,4 і 24,0 % відповідно. Початок зменшення поглинання з ростом вмісту частинок (праві гілки залежностей 1, 2, 3) практично співпадають з початком порогу перколяції (див. рис. 6), коли опір композита швидко зменшується на 11–13 порядків. Не дивлячись на те, що настає поріг перколяції, ширина якого не більша за 1,5–2,5 % по концентрації частинок і опір композитів наближається до значень  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  Ом·м, характерних для провідників струму, поглинання мікрохвильового випромінювання не падає різко, на відміну від твердженень у [17, 18], а залишається досить значним і відповідає рівням поглинання при концентраціях частинок 20–23 % (рис. 7, крива 3). Така поведінка поглинання мікрохвильового випромінювання свідчить про те, що при настанні порогу перколяції тільки частина провідних частинок із загальної кількості в композиті об'єднується в провідні ланцюжки, ансамблі, агломерати, які майже повністю вибувають з процесу поглинання. А крім них, в композитах присутня ще досить велика кількість частинок, які не пов'язані одна з одною, а тому приймають участь у поглинанні мікрохвильового випромінювання. І тільки у тому випадку, коли в композит додати ще 3–5 % частинок (по об'єму), їх стає достатньо, щоб “зв'язати” всі інші присутні у композиті провідні частинки у додаткові ланцюжки, конгломерати, які уже зможуть утворити неперервний каркас з провідних частинок у всьому об'ємі композита. І тільки тоді поглинання впаде до нуля і все електромагнітне випромінювання буде відбиватися. Варто зауважити, що частинки в цих провідних ланцюжках або конгломератах не обов'язково повинні знаходитися в безпосередньому контакті одна з одною. Цілком достатньою умовою буде зменшення віддалі між ними до 3–4 нм. В цьому випадку прошаркам діелектричної матриці такої товщини притаманна велика “прозорість” для електронів. Це пов'язано з їх переносом через тонкі прошарки діелектрика внаслідок тунельного ефекту і термоелектронної емісії [17].

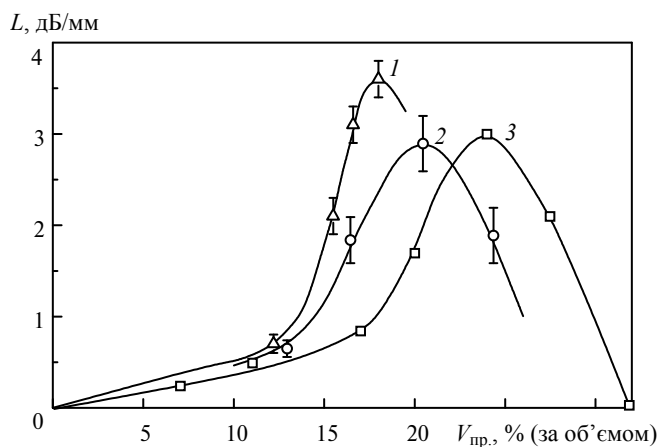


Рис. 7. Залежність коефіцієнта поглинання електромагнітної енергії  $L$  в композитах  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$  (1, 3 [18]) і  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TiN}$  (2) від об'ємного вмісту провідних частинок молібдену і нітриду титану.

Розкид значень поглинання  $L$  на рис. 7 (криві 1, 2) пов'язаний з вимірюванням 3–5 зразків з однаковим вмістом молібдену або нітриду титану у композитах  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$ ,  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TiN}$ . Як було відмічено вище, кожне вимірювання поглинання електромагнітної енергії у зразку (кільці) поглинача складається з двох етапів: спочатку узгоджується вхід і вихід СпС, а потім,

коли необхідний рівень узгоджено (КСХН < 2,0–2,5) в діапазоні 9,5–10,5 ГГц вимірюється затухання мікрохвильової енергії. Для прикладу на рис. 8 приведено картину узгодження входу (1) і виходу (2) секції СпС з кільцем поглиначача<sup>3</sup> з  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-16,6\text{TiN}$ . Як видно з рис. 8, рівень КСХН і входу й виходу секції СпС в діапазоні частот 9,5–10,5 ГГц менше двох (КСХН < 2,0). Значення максимумів КСХН на частотах 9,65 і 10,30 ГГц складає < 1,8, а значення мінімумів на частотах 9,80 і 10,15 ГГц дорівнює 1,2–1,3 і 1,3–1,45 відповідно.

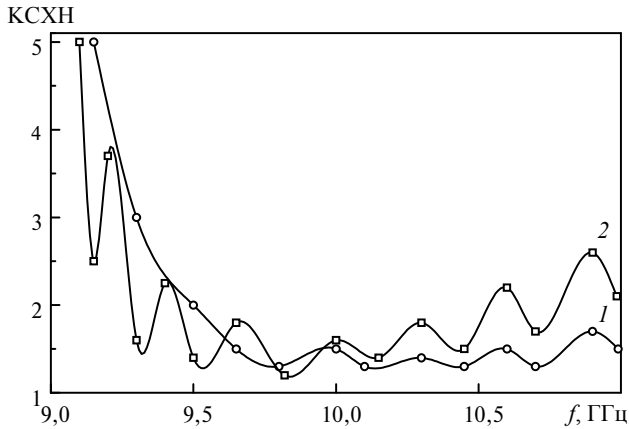


Рис. 8. Узгодження входу (1) і виходу (2) секції сповільнювальної системи з 18-ти зв'язаних резонаторів з поглиначем  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TiN}$  в діапазоні частот 9–11 ГГц.

На рис. 9 приведено затухання мікрохвильової енергії цього кільця поглиначача в секції СпС. Рівень затухання  $L = 10,5$  дБ, з урахуванням затухання самої секції 2,9 дБ, кільце поглиначача забезпечує затухання 7,6 дБ (при товщині кільця 2,7 мм) або 2,8 дБ/мм ( $7,6 \text{ дБ} : 2,7 \text{ мм} = 2,8 \text{ дБ/мм}$ ).

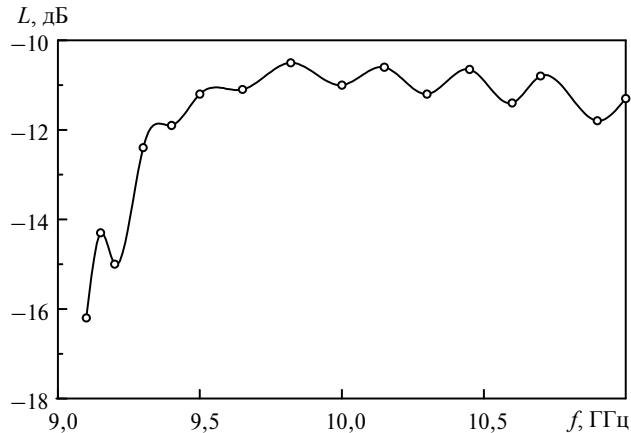


Рис. 9. Затухання мікрохвильової енергії  $L$  в секції сповільнювальної системи з 18-ти зв'язаних резонаторів з поглиначем  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TiN}$  в діапазоні частот 9–11 ГГц.

Мінімальним значенням КСХН на рис. 8 відповідають мінімальні поглинання на тих же частотах (рис. 9) і навпаки, максимальним КСХН відповіда-

<sup>3</sup>Кільце поглиначача із зовнішнім діаметром 16 мм, внутрішнім – 6 мм, товщиною 2,7 мм знаходиться у 15-му резонаторі СпС.

ють більші значення поглинання – локальні мінімуми на кривій рис. 9. В ідеалі, якби взагалі не було відбивання електромагнітної хвилі у СпС, тобто  $\Gamma = 0$ , а КСХН = 1, то замість кривої на рис. 9 в діапазоні частот 9,5–10,5 ГГц була б пряма лінія на рівні  $L = 10,3$  дБ. Зберігся б тільки різкий спад кривої затухання на частотах менших 9,1–9,3 ГГц. Це підвищення затухання (на частоті 9,0 ГГц  $L \approx 25$ –28 дБ) викликане близькістю до краю смуги пропускання даної сповільнювальної системи  $f = 8,8$  ГГц, з її конкретними розмірами резонаторів (див. метод дослідження). Затухання електромагнітної хвилі на краях дисперсійної характеристики СпС дуже велике і наближається до нескінченності (КСХН  $\rightarrow \infty$ ), а коефіцієнт відбивання  $\Gamma \rightarrow 1$ .

Відносно поглинання електромагнітної енергії можна вважати встановленою наступну закономірність. За умови, що композит є непровідним при постійному струмі (до порогу перколяції), поглинання у двофазних композитах завжди збільшується з ростом концентрації частинок провідної фази. Це правило виконується для будь-яких розмірів частинок і неодноразово підтверджено експериментально [17]. Варто додати, що при постійному складі поглинаючих частинок, постійній їхній концентрації, середньому розмірі чи діапазоні розмірів поглинання тим вище, чим більше домішок є у вихідних матеріалах провідних частинок або у матеріалі діелектричної матриці. Додаткові домішки додаються при розмеленні і спіканні композитів – це частинки металів: Fe, Mo, карбіди типу  $\text{Mo}_2\text{C}$ , вуглець. Хоча ці домішки у складі спеченого композита зрідка перевищують 1–2 % і зазвичай складають частку відсотка, їх вплив на поглинання іноді є суттєвим. На теплопровідність цей вплив завжди істотний і призводить до зменшення теплопровідності. Слід відмітити, що і для розглянутих композитів зберігається обернена залежність між рівнем поглинання мікрохвильової енергії і теплопровідністю, тобто, чим вища теплопровідність об'ємного поглинача, тим менше поглинання мікрохвильової енергії [28]. В [29] відмічено, що якщо говорити про поглинання і теплопровідність як про процеси, що відбуваються на атомарному рівні, то чим більша протяжність неузгоджених поверхонь кристалічних ґраток, тим більше утруднений потік фононів між ними, а це призводить до зменшення теплопровідності. В той же час, чим більша сумарна поверхня всіх суміжних одна з одною кристалічних ґраток складових композита, тим більше міститься в цих поверхневих прошарках електронів провідності, а отже з більшою кількістю електронів взаємодіє мікрохвильове електромагнітне поле. Це у свою чергу означає більший рівень поглинання мікрохвильової енергії матеріалом композита.

## ВИСНОВКИ

Детально описано метод вимірювання затухання  $L$  композита (поглинача) у секції сповільнювальної системи на ланцюжку зв'язаних резонаторів в діапазоні частот 9–11 ГГц. Визначено, що теплопровідність двофазного композита, розрахована згідно зі співвідношенням Кінгері, близька до експериментально вимірної теплопровідності композита  $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Mo}$  і відрізняється не більше, ніж на 9 % в усьому діапазоні концентрацій Mo. Експериментально доведено, що значення теплопровідності додаткової фази (Mo або TiN) не впливає на загальну теплопровідність AlN-композита.

Визначено поріг перколяції для композицій з різним вмістом додаткової фази. Встановлено, що чим менший фактор форми ( $\Theta \rightarrow 1$ ), тим при вищих концентраціях починається поріг перколяції. Спостерігали обернену залежність між рівнем поглинання мікрохвильової енергії і теплопровідністю, тобто з підвищенням теплопровідності об'ємного поглинача поглинання зменшується.

Встановлено, що поглинання електромагнітної енергії у двофазних композитах завжди збільшується з ростом концентрації частинок провідної фази до порогу перколяції. При малих концентраціях частинок поглинання зростає повільно і лінійно. Далі поглинання різко нелінійно зростає до максимуму і потім також нелінійно зменшується до нуля.

При настанні порогу перколяції опір композитів знижується до  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  Ом·м, однак поглинання мікрохвильового випромінювання не падає різко, а залишається досить значним, тому що тільки частина провідних частинок об'єднується в провідні ланцюжки, які вибувають з процесу поглинання. Потрібно ще додатково до 5 % частинок для утворення неперервного провідного каркаса. Це призводить до падіння поглинання до нуля і відбивання всього електромагнітного випромінювання.

## ПОДЯКА

Автори висловлюють щире вдячність д. ф.-м. н. Г. С. Олейник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України) за допомогу у проведенні мікрорентгеноспектрального аналізу та н. с. Н. В. Сергієнко (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України) за допомогу у вимірюванні електропровідності композитів.

V. I. Chasnyk<sup>1</sup>, D. V. Chasnyk<sup>2</sup>, I. P. Fesenko<sup>3</sup>, O. M. Kaidash<sup>3</sup>

<sup>1</sup>State Enterprise Scientific Research Institute ORION, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>The Ukrainian Scientific and Research Institute of Special Equipment and Forensic Expertise of the Security Service of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Research of thermal conductivity, electrical resistivity and microwave absorption of microwave frequency radiation of AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mo and AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiN pressureless sintered composites

*Compositions of high-heat-conducting composites of the AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mo, AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiN systems have been selected for bulk absorbers of microwave energy in delay systems. The thermal conductivity, electrical resistance and absorption of electromagnetic energy of pressureless sintered AlN–composites with different volume content of conducting particles Mo and TiN have been determined.*

**Keywords:** pressureless sintering, aluminum nitride, molybdenum, titanium nitride, thermal conductivity, electrical resistance, absorption of electromagnetic energy, delay system, volume absorber of microwave energy

В. И. Часнык<sup>1</sup>, Д. В. Часнык<sup>2</sup>, И. П. Фесенко<sup>3</sup>, О. Н. Кайдаш<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Государственное предприятие Научно-исследовательский институт “Орион”, г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Украинский научно-исследовательский институт специальной техники и судебных экспертиз Службы безопасности Украины, г. Киев, Украина

<sup>3</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

Исследование теплопроводности, удельного электрического сопротивления и поглощения микроволнового излучения свободноспеченных композитов AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mo и AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiN

Подобраны составы высокотеплопроводных композитов  $AlN-Y_2O_3-Mo$ ,  $AlN-Y_2O_3-TiN$ , предназначенных для объемных поглотителей микроволновой энергии в замедляющих системах. Определены теплопроводность, удельное электрическое сопротивление и поглощение электромагнитной энергии свободно спеченных  $AlN$ -композитов с различным объемным содержанием проводящих частиц  $Mo$  и  $TiN$ .

**Ключевые слова:** свободное спекание, нитрид алюминия, молибден, нитрид титана, теплопроводность, электрическое сопротивление, поглощение электромагнитной энергии, замедляющая система, объемный поглотитель микроволновой энергии.

1. Calame J.P. High heat flux thermal management of microfabricated upper millimeter-wave vacuum electronic devices. *2008 IEEE Int. Vacuum Electronics Conf.* 2008. P. 50–51.
2. Slack G.A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids.* 1973. Vol. 34. P. 321–335.
3. Haggert J.S., Lightfoot A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of  $SiC$  and  $Si_3N_4$  ceramics through improved processing. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1995. Vol. 16. P. 475–487.
4. Hirotsuki N., Ogata S., Kocer C., Kitagawa H., Nakamura Y. Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal  $\alpha$ - and  $\beta$ - $Si_3N_4$ . *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65, art. 134110.
5. Slack G.A., Tanzilli R.A., Pohl R.A., Vandersande J.W. The intrinsic thermal conductivity of  $AlN$ . *J. Phys. Chem. Solids.* 1987. Vol. 48, no. 7. P. 641–647.
6. Lee H.-K., Kim D.K. Defect characterization of high thermal conductivity  $CaF_2$  doped  $AlN$  ceramics by Raman spectroscopy. *Modern Phys. Lett. B.* 2009. Vol. 23, no. 31 & 32. P. 3869–3876.
7. Khan A.A., Labbe J.C. Aluminum nitride – molybdenum ceramic matrix composites: characterization of the ceramic–metal interface. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 16. P. 739–744.
8. Calame J.P., Garven M., Lobas D., Mayers R.E., Wood F., Abe D.K. Broadband microwave and W-band characterization of  $BeO-SiC$  and  $AlN$ -based lossy composites for vacuum electronics. *2006 IEEE Int. Vacuum Electronics Conf. held jointly with 2006 IEEE Int. Vacuum Electron Sources, Monterey, California, 25–27 April 2006*, P. 37–38.
9. Calame J.P., Abe D.K. Applications of advanced materials technologies to vacuum electronic devices. *Proc. IEEE.* 1999. Vol. 87, no. 5. P. 840–864.
10. Abe D. K., Whaley D. R., Feng J., Jellonek J. Guest Editorial Special Issue on vacuum Electronics. *IEEE Transact. Electron Devices.* 2018. Vol. 65, no. 6. P. 2058–2060.
11. Chasnyk V.I., Fesenko I.P., Kaidash O.M., Kushch V.I., Zakharchuk G.P. Theoretical and experimental estimations of the dielectric permittivity of  $AlN-Mo$  pressureless sintered composites at the frequencies of 3.2–10.0 GHz. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 4. P. 230–242.
12. Calame J.P., Savrun E. Dielectric and thermal conductivity characterization of aluminum nitride-based microwave absorbing ceramics for vacuum electronics. *2018 IEEE International Vacuum Electronica Conference. IVEC.* P. 411–412.
13. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулаков М.В. Устройство для измерения коэффициента теплопроводности высокотеплопроводных материалов. *Приборы и техника эксперимента.* 1985. № 4. С. 248–249.
14. Тараненко З.И., Трохименко Я.К. Замедляющие системы. Киев: Техніка, 1965. 307 с.
15. Сигмен А. Мазеры. Москва: Мир, 1966. 520 с.
16. Гвоздовер С.Д. Теория электронных приборов сверхвысоких частот. Москва: Гос. изд-во технико-теоретической лит-ры, 1956. 529 с.
17. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. Москва: Наука, 1982. 163 с.
18. Бухарин Е.Н., Власов А.С., Алексеев А.А. Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ поглотители. *Электронная техника.* 1988. Вып. 6 (235). С. 66–70.
19. Фельдштейн А.П., Явич Л.Р., Смирнов В.П. Справочник по элементам волноводной техники. Москва: Советское радио, 1967. 651 с.
20. Фесенко І.П., Прокопів М.М., Часник В.І., Кайдаш О.М., Олійник Г.С., Кузенкова М.А. Алюмонітридні функціональні матеріали, одержані з нанодисперсних та мікронних порошоків гарячим пресуванням та вільним спіканням. Моногр. / ред. М. В. Новіков, Київ: ІВЦ АЛКОН, 2015. 172 с.

21. Fesenko I.P. AlN-based dielectric ceramics of high heat conductivity. *J. Superhard Mater.* 2001. Vol. 23, no. 2. P. 15–20.
22. Zha X.-H., Yin J., Zhou Y., Huang Q., Luo K., Lang J., Francisco J.S., He J., Du S. Intrinsic structural, electrical, thermal, and mechanical properties of the promising conductor Mo<sub>2</sub>C MXene. *J. Phys. Chemistry. C.* 2016. Vol. 120, no. 28, P. 15082–15088.
23. Кингери У.Д. Введение в керамику. Москва: Изд-во “Стройиздат”. 1967. 499 с.
24. Бухарин Е.Н., Ильина Е.Н. Объемные поглотители СВЧ-энергии в конструкциях современных электровакуумных СВЧ-приборов и измерительных устройств. *Наукоемкие технологии.* 2014. № 11. С. 57–64.
25. Fesenko I.P., Kisly P.S., Kuzenkova M.A., Prikhna T.O., Sulzenko V.K., Dub S.M. Properties of AlN–TiN composite ceramics. *British Ceramic Transaction.* 2000. Vol. 99, no. 6. P. 278–279.
26. Tangen I.-L., Yu Y., Grande T., Hoier R., Einarsrud M.-A. Preparation and characterization of aluminium nitride–titanium nitride composites. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24, no. 7. P. 2169–2179.
27. Часнык В.И. Влияние структурной иерархии частиц проводящей фазы в материале объемного поглотителя на процесс поглощения СВЧ-энергии. *Электроника и связь.* Издание НТУУ “КПИ”. 2011. № 1 (60). С. 43–47.
28. Часнык В.И., Фесенко И.П. Теплопроводность внутривакуумных объемных поглотителей СВЧ-энергии. *Техника и приборы СВЧ.* 2011. № 2. С. 47–51.
29. Часнык В.И., Фесенко И.П. Поглотители СВЧ-энергии с высокой теплопроводностью на основе нитрида алюминия и карбида кремния с добавками молибдена. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* 2014. № 1. С. 11–14.

Надійшла до редакції 14.03.19

Після доопрацювання 11.04.19

Прийнята до опублікування 16.04.19