УДК 537.226.1:666.3-1

Д. В. Часник¹, В. І. Часник^{2,} *, О. М. Кайдаш^{3,} **

 ¹Український НДІ спеціальної техніки та судових експертиз Служби безпеки України, м. Київ, Україна
²Державне підприємство "Оріон", м. Київ, Україна
³Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна
*vassiliyiv@gmail.com
**oka07@ism.kiev.ua

Оцінка діелектричної проникності в непровідних композитах по вмісту і морфології провідних частинок в мікрохвильовій області частот

Для різних значень відносної діелектричної проникності $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ в системі ізолятор-сфероїдальні частинки теоретично встановлено взаємозв'язок фактора форми і об'ємного вмісту провідних частинок при відсутності макроскопічної електропровідності. Порівняння теоретичних розрахунків діелектричної проникності \mathcal{E} з експериментальними даними для композита AlN-24 % (за об'ємом) Мо з провідними частинками-сферами дозволило відкорегувати раніше отримані співвідношення $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$. Запропоновані нові теоретичні залежності враховують взаємний вплив провідних частинок при наближенні до порога перколяції і дозволяють визначити діелектричну проникність непровідних композитів за об'ємним вмістом і морфологією провідних частинок.

Ключові слова: провідні сфероїдальні частинки, фактор форми, діелектрична проникність, поріг перколяції.

ВСТУП

Діелектрична проникність, як для чистих діелектриків, так і для двофазних діелектричних композитів, що складаються з діелектричної матриці і добавок у вигляді провідних частинок металу або металоподібних сполук, є однією з головних фізичних характеристик цих матеріалів, поряд з теплопровідністю і міцністю. Щороку з'являється все більше робіт, присвячених високотеплопровідній кераміці на основі нітриду алюмінію (AlN) з теплопровідністю $\lambda = 140-200$ Вт/(м·К), яка знаходить застосування в різних областях електронної техніки [1–8]: як однофазна кераміка – для ізоляторів в мікрохвильових приладах і в якості підкладок в різних електронних системах; у вигляді двофазних композитів з добавками частинок молібдену, вольфраму, нітриду титану, карбіду кремнію – для об'ємних поглиначів мікрохвильових приладів: лампах біжучої хвилі і клістронів [9–14]. Діелектрична проникність нітриду алюмінію, отриманого вільним спіканням з добавками 3–4 %^{*} оксиду ітрію (Y₂O₃), становить зазвичай $\varepsilon = 8,5-8,8$ [4]. Діелектрична проникність

^{*} Тут і далі склад матеріалів наведено в % (за об'ємом).

[©] Д. В.ЧАСНИК, В. І.ЧАСНИК, О. М. КАЙДАШ, 2020

матеріалів AlN–Mo, AlN–W і AlN–TiN дорівнює від 18 до 34 і залежить від об'ємного вмісту провідних частинок (16–20 %).

Метою роботи є оцінка діелектричної проникності є в композиційних матеріалах з діелектричної матрицею і металічними провідними частинками мікронного розміру (від 1 до 50–80 мкм) без експериментального вимірювання є в мікрохвильовій області частот 3–40 ГГц за рахунок аналізу мікрошліфа композита і визначення по ньому розміру, фактора форми і об'ємного вмісту провідних частинок з подальшим використанням відкорегованих теоретичних залежностей, приведених в [15].

методика

Теоретичне оцінювання діелектричної проникності в системі ізоляторсфероїдальні зерна провідника і її порівняння з експериментально визначеним значенням у мікрохвильовій області для вільноспечених композиційних AlN-матеріалів з вмістом молібдену 16,6–24,0 % (або у відносних одиницях c = 0,166-0,240) і фактором форми^{**} зерен Мо, що становить $\Theta = 1,3-2,9$ за відсутності макроскопічної електропровідності наведено в [15].

Оскільки об'ємний вміст провідної фази у виготовленому матеріалі відомий заздалегідь, то при аналізі структури композита слід звернути особливу увагу на кількість провідних частинок в полі зору на поверхні шліфа та визначити їх фактор форми Θ. Для підвищення достовірності і більш точного визначення фактора форми, а отже і діелектричної проникності, необхідно проаналізувати кілька десятків полів зору, в тому числі й після протравлювання шліфа для врахування впливу включень молібдену, що складаються з об'єднаних в ланцюжки декількох частинок, які на поверхні шліфа можуть виглядати як одна довга частинка. Це необхідно для виключення значної погрішності у визначенні довжини провідних частинок. В іншому разі фактор форми для композита буде завищений, а відповідно, завищена і діелектрична проникність композита. Так, наприклад, в інтервалі с від 0,16 до 0,20, найцікавішому для практики (в переважної частини двофазних композитів початок порога перколяції спостерігається саме в цьому інтервалі), при збільшенні фактора форми на 10 % відносна діелектрична проникність є/єд зростає на 12 %, якщо $\Theta = 2,5$ і підвищується на 12–15 % при збільшенні Θ до 3,0.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Наведемо дані експериментального визначення діелектричної проникності композита AlN–24Mo з діелектричною матрицею з нітриду алюмінію і провідними частинками молібдену. Цей композит цікавий тим, що має велику діелектричну проникність $\varepsilon = 48$ і унікально великий вміст провідних частинок – 24 % і при цьому залишається діелектриком з об'ємним питомим електричним опором 10^{12} Ом·м [2]. В структурі композита частинки молібдену виглядають як світлі округлі зерна, розташовані у темно-сірій матричній фазі нітриду алюмінію (рис. 1). По мікроструктурі визначено морфологію та розмір 576 частинок молібдену.

На рис. 2 показано відносний кількісний (*a*) та об'ємний (*б*) розподіл частинок Мо за розмірами, який враховує всі частинки (*1*), або обрані із загального масиву частинки виключно сферичної форми (2). Частинки сферичної форми (фактор форми $\Theta = 1$) складають 87 %, причому в цьому композиті міститься значна кількість дрібних сферичних частинок молібдену діаметром

^{**} Фактор форми $\Theta = l/d$, де l – довжина, d – ширина (діаметр) частинок.

0,7–2,0 мкм, які становлять 69 % від загальної кількості, хоча їх об'єм складає тільки 5 %.



Рис. 1. Мікроструктура шліфа композита AlN-24Mo.



Рис. 2. Гістограма розподілу в композиті частинок Мо за діаметром (a) та об'ємом (δ) всього масиву частинок (l) і частинок виключно сферичної форми (2)

Існує певна кореляція між великою кількістю дрібних частинок молібдену і діелектричною проникністю є в AlN–Mo. Збільшення кількості дрібних частинок молібдену приводить до збільшення діелектричної проникності [2, 14], що є характерним для композита AlN–24Mo, особливо при наближенні вмісту провідних частинок молібдену до порогу перколяції (c = 0,24). На рис. З наведено встановлені експериментально (I) і теоретично (2) залежності відносної діелектричної проникності є/є_д^{***} від об'ємного вмісту c провідних частинок для композита AlN–Mo [2, 15]. Видно, що експериментальна залежність є/є_д з різними за розмірами частинками молібдену (див. рис. 3, крива I) і теоретично встановлені залежності для сфероїдних частинок (див. рис. 3, крива 2) мало відрізняються за значеннями діелектричної проникності тільки у області малого вмісту частинок (при $c \le 0,16$), але з ростом c різниця у діелектричній проникності, отриманій експериментально і розрахованій теоре-

^{***} Обчислюється як відношення діелектричної проникності композита є до діелектричної проникності непровідної матричної фази нітриду алюмінію $\varepsilon_{a} = 8,5$.

тично, зростає і досягає максимуму при гранично допустимому вмісті молібдену c = 0,24.



Рис. 3. Експериментальна (1) та розрахована (2) залежності відносної діелектричної проникності $\epsilon/\epsilon_{\alpha}$ від вмісту *с* провідних частинок у композиті AlN–Mo.

Слід відмітити, що різке зростання діелектричної проникності є з 25 до 48 відбувається у вузькому діапазоні зростання вмісту Мо 20–24 %, внаслідок чого є/є_д збільшується вдвічі – з 2,80 до 5,65. Це пов'язано з тим, що при наближенні максимально допустимого вмісту частинок провідної фази c = 0,24до порогу перколяції віддаль між частинками молібдену суттєво скорочується, деякі з них починають контактувати між собою, утворюючи ланцюжки і розгалужені об'ємні структури, які підвищують поглинання мікрохвильового випромінювання, при цьому значно збільшується і є [1, 14]. Аналіз зображення мікроструктури композита (див. рис. 1) свідчить про наявність таких контактуючих частинок молібдену: 35 об'єднань по 2 частинки, 10 – по 3 та 19 ланцюжків по 4–7 частинок, що складає майже 33 % від їх загальної кількості. У теоретично встановлених співвідношеннях між фактором форми Θ , різними значеннями є/є_д і об'ємним вмістом провідних сфероїдних частинок це явище ніяк не враховується.

На рис. 4 наведено теоретично встановлені співвідношення між фактором форми Θ та об'ємним вмістом провідних сфероїдних частинок *c* при різних значеннях відносної діелектричної проникності є/є_д – від 1,6 до 2,8 [15]. Точка *I* на розрахованій граничній перколяційній лінії *p_c* (див. рис. 4) визначає максимально досяжну відносну діелектричну проникність (є/є_д)_{макс} = 2,8 при оптимальному значенні фактора форми $\Theta_{\text{теор}}$ = 3,9 і об'ємному вмісті провідних сфероїдальних частинок *c* = 0,175 за умови відсутності макроскопічної електропровідності композита.

У зв'язку з тим, що експериментально виміряна діелектрична проникність є композита AlN–Mo в два рази більша, ніж теоретично розрахована, що на думку авторів пов'язано з взаємним впливом провідних частинок при наближенні до порога перколяції, необхідно провести корекцію теоретичних залежностей.

Для цього було проведено:

– співставлення відносної діелектричної проникності в залежності від вмісту молібдену (див. рис. 3) для композита AlN–Mo з фактором форми $\Theta = 1,1$ і ($\varepsilon/\varepsilon_{\alpha})_{max} = 5,65$ (крива *I*), побудованої на основі експериментально встановленої функції $\varepsilon = f(c)$, і теоретично розрахованої кривої 2 при максимально досяжному рівні ($\varepsilon/\varepsilon_{\alpha}$)_{теор} при однаковому об'ємному вмісті провідних частинок *c*. На рис. 5 представлено залежність співвідношення ($\varepsilon/\varepsilon_{\alpha}$)_{експ}/($\varepsilon/\varepsilon_{\alpha}$)_{теор} від об'ємного вмісту частинок в інтервалі 0,14 < *c* < 0,24, тобто до порога перколяції, який для композита AlN–24Mo починається при *c* ≥ 0,25 [2]. За допомогою рис. 5 визначаємо, що ряд фіксованих значень ($\varepsilon/\varepsilon_{\alpha}$)_{теор} – 1,6, 1,9, 2,2, 2,5 і 2,8 (див. рис. 4), відповідає новим значенням $\varepsilon/\varepsilon_{\alpha} = 1,6, 1,9, 2,5, 3,85$ і 5,65. Перші два значення $\varepsilon/\varepsilon_{\alpha} = 1,6$ і 1,9 не змінюються, оскільки знаходяться на лінійній ділянці зміни $\varepsilon/\varepsilon_{\alpha}$ при низькому вмісті *c* < 0,15 (див. рис. 3).

– по експериментальній кривій *I* (див. рис. 3) залежності $\varepsilon/\varepsilon_{\pi} = f(c)$ для $\varepsilon/\varepsilon_{\pi} = 1,6, 1,9, 2,5, 3,85$ і 5,65 визначаємо відповідні їм значення *c*, вони дорівнюють: 0,11, 0,163, 0,19, 0,215 і 0,24. Ці реперні точки по *c* (за вмістом провідної фази) розташовуємо на рівні $\Theta = 1,1$.



Рис. 4. Теоретично встановлені співвідношення між фактором форми Θ , відносною діелектричною проникністю $\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$ (показана цифрами на кривих) і об'ємним вмістом *с* провідних сфероїдних частинок у композиті.



Рис. 5. Зміна співвідношення відносної діелектричної проникності, виміряної експериментально (ϵ/ϵ_{π})_{експ}, і розрахованого значення (ϵ/ϵ_{π})_{теор} при зростанні об'ємного вмісту провідних частинок Мо в AlN-композиті.

– до цих точок проводимо спрямлені лінії є/ $\varepsilon_{a} = 1,6, 1,9, 2,5, 3,85$ і 5,65. Таким чином отримуємо нові теоретичні співвідношення між фактором форми частинок $\Theta = f(c)$ і відносною діелектричною проникністю є/ ε_{a} , відкореговані з урахуванням взаємного впливу провідних частинок (рис. 6). З порівняння кривих на рис. 6 і 4 видно, що при значеннях фактора форми $\Theta > 4$, відносній діелектричній проникності є/ $\varepsilon_{a} < 3,8$ і c < 0,14, вони практично не відрізняються одна від одної. Помітна відмінність в значеннях c починається при зменшенні $\Theta < 3$ і стає максимальною при наближенні Θ до 1. Гранична перколяційна лінія на рис. 6 дещо випрямлена в порівнянні з такою ж лінією p_c на рис. 4.



Рис. 6. Теоретичні співвідношення фактора форми Θ і об'ємного вмісту *с* провідних сфероїдних частинок з урахуванням їх взаємного впливу на діелектричну проникність композита є, а відтак і на відносну діелектричну проникність є/ ε_{π} (показана цифрами на кривих).



Рис. 7. Теоретичні залежності відносної діелектричної проникності $\varepsilon/\varepsilon_{\alpha}$ від об'ємного вмісту *с* провідних сфероїдних частинок з урахуванням їх взаємного впливу на діелектричну проникність композита є; цифри на кривих відповідають різним значенням фактора форми Θ .

На основі даних рис. 6 побудовано теоретичні співвідношення відносної діелектричної проникності $\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$ і об'ємного вмісту провідних частинок з урахуванням їх взаємного впливу одна на одну та сумарного впливу всіх частинок на діелектричну проникність композита (рис. 7).

Як видно на рис. 7, максимальне значення $\varepsilon/\varepsilon_{\pi} = 5,9$ досягається при $\Theta = 2,8$ і c = 0,195. Зі співставлення рис. 4 і 7 випливає, що внаслідок врахування взаємного впливу провідних частинок на діелектричну проникність, а відповідно і на $\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$, оптимум по фактору форми Θ змістився з 3,9 на 2,8, а вміст провідної фази збільшився з 0,175 до 0,195. Звідси випливає, що максимальне значення діелектричної проникності в композитах з провідними частинками сфероїдного типу дорівнює $\varepsilon = 50$ при діелектричній проникності матриці нітриду алюмінію $\varepsilon_{\pi} = 8,5$. Слід зазначити, що оптимум по фактору форми досить пологий і в інтервалі 1,1 < Θ < 3,3, як $\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$, так і ε матеріалу, менше свого максимального значення лише на 5 %. Ця обставина ε важливою для практичного застосування композиційних матеріалів з частинками сфероїдальної (або близької до неї) форми.

По запропонованій в роботі методиці було проаналізовано мікроструктури шліфів двофазних композитів AlN–16,6Mo, AlN–17,9Mo [15], AlN–15,0W [4], AlN–20,4TiN [4, 16], AlN–21TiN [17]. Експериментальні дані по значенню діелектричної проникності є для цих композитів взято з [4, 15]. Результати розрахунків фактора форми провідних частинок Mo, W і TiN, а також значення є та відносної діелектричної проникності (є/є_д)_{експ} і (є/є_д)_{теор} наведено в таблиці.

Фактор форми частинок провідної фази Θ , діелектрична проникність
є, визначена в мікрохвильовій області на частоті f, експериментальні
і теоретично розраховані значення відносної діелектричної
проникності (ε/ε _д) різних AIN-композитів

Склад композита, % (за об'ємом)	Θ	ε <i>(f</i> = 3–37 ГГц)	(ɛ/ɛд)експ	(ε/ε д) _{теор}	(ε/ε _д) _{теор} /ε/ε _д) _{експ}
AlN-16,6Mo	2,2	24	2,82	2,75	0,98
AlN-17,9Mo	2,6	32	3,76	4,20	1,12
AlN-24,0Mo	1,1	48 (<i>f</i> = 10 ГГц)	5,65	5,65	1,00
AlN-15,0W	1,2	15	1,76	1,86	1,06
AlN-20,4TiN	1,3	26,5	3,12	3,40	1,09

Як видно з даних таблиці, відмінність розрахункових (ϵ/ϵ_{n})_{теор} від експериментальних значень (ϵ/ϵ_{n})_{експ} становить не більше 12 %, що цілком прийнятно для оцінки діелектричної проникності двофазних композитів типу AlN–Mo, AlN–W, AlN–TiN.

ВИСНОВКИ

Запропоновані теоретичні співвідношення відносної діелектричної проникності $\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$ і об'ємного вмісту провідних частинок при різних значеннях фактора форми дозволяють визначити діелектричну проникність з точністю 12– 15 % у двофазних непровідних композитах і враховують взаємний вплив провідних частинок при наближенні до порога перколяції, який полягає в утворенні ланцюжків і розгалужених об'ємних структур.

> D. V. Chasnyk¹, V. I. Chasnyk², O. M. Kaidash³ ¹The Ukrainian Scientific and Research Institute of Special Equipment and Forensic Expertise of the Security Service of Ukraine, Kyiv, Ukraine ²State Enterprise Scientific Research Institute ORION, Kyiv, Ukraine

³Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine Estimation of the dielectric permeability in non-conductive composites with the content and morphology of the conducting particles in the microwave frequencies

For various values of the relative permittivity $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ in the insulator–spheroidal particles system, the relationship between the aspect ratio and the volume content of conductive particles in the absence of macroscopic electrical conductivity was theoretically calculated. A comparison of the theoretical calculations of the dielectric constant \mathcal{E} with the experimental data for the AIN-24 % Mo composite with conductive particles-spheres made it possible to correct the previously obtained $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ ratios. The proposed new theoretical dependences take into account the mutual influence of conductive particles when approaching the percolation threshold and allow to determine the dielectric constant of non-conductive composites by volume content and morphology of conductive particles.

Keywords: conductive spheroidal particles, aspect ratio, dielectric constant, percolation threshold.

- 1. Бухарин Е.Н., Власов А.С., Алексеев А.А. Керамика на основе нитрида алюминия и металлов. Стекло и керамика. 1985. № 2. С. 23–25.
- Бухарин Е.Н., Власов А.С., Алексеев А.А. Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ поглотители. Электронная техника. Сер. Материалы. 1988. Вып. 6 (235). С. 66– 70.
- 3. Khan A.A., Labbe J.C. Aluminum nitride–molybdenum ceramic matrix composites: characterization of the ceramic-metal interface. J. *Europ. Ceram. Soc.* 1996. V. 16. P. 739–744.
- 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 порошків гарячим пресуванням та вільним спіканням. Монограф. / під ред. М. В. Новікова. Київ: ІВЦ АЛКОН, 2015. 172 с.
- Gu J., Sang L., Pan B., Feng Y., Yang J., Li X. Thermal conductivity and high-frequency dielectric properties of pressureless sintered SiC-AlN multiphase ceramics. *Materials*. 2018. V. 11, no. 6. 969, P. 1–10.
- Куликов В.И., Мушкаренко Ю.Н., Пархоменко С.И., Прохоров Л.Н. Новый класс керамических материалов на основе теплопроводного нитрида алюминия. Электронная техника. Сер. СВЧ-техника. 1993. Вып. 2 (546). С. 45–47.
- Chasnyk V.I., Fesenko I.P., Kuzenkova M.A., Oleinik G.S., Panichkina V.V., Sverdun V.B., Sergienko N.V., Skryshevska M.G. Microwave dielectric properties of AlN-based composites *Sverkhtverdye Materialy*. 2004. no. 1. P. 16–22.
- Chasnyk V.I., Chasnyk D.V., Fesenko I.P., Kaidash O.M. A study of the thermal conductivity, electrical resistivity and microwave absorption of pressureless sintered AlN–Y₂O₃–Mo and AlN–Y₂O₃–TiN composites. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 3. P. 165–176.
- Calame J.P., Abe D.K. Applications of advanced materials technologies to vacuum electronic devices. *Proceedings IEEE*. 1999. Vol. 87, no. 5. P. 840–864.
- 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.
- Chasnyk V.I. High absorption of the microwave energy in a system with strongly elongated molybdenum grains in aluminum nitride matrix at frequencies of 9.5–10.5 GHz. J. Superhard Mater. 2012. V. 34, no. 1. P. 71–73.
- 12. Часнык В.И. Поглотители СВЧ-энергии на основе нитрида алюминия с высоким уровнем поглощения. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2014. № 4. С. 8–12.
- 13. Calame J.P., Savrun E. Dielectric and thermal conductivity characterization of aluminum nitride-based microwave absorbing ceramics for vacuum electronics. 2018 IEEE Int. Vacuum Electronics Conf., IVEC. P. 411–412.
- 14. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧизлучения. Москва, 1982, 164 с.

- 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. V. 39, no. 4. P. 230– 242.
- 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.
- 17. 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.

Надійшла до редакції 10.12.19

Після доопрацювання 04.02.20

Прийнята до опублікування 07.02.20