

**Т. Б. Сербенюк*, Т. О. Пріхна, В. Б. Свердун,
Н. В. Свердун, В. І. Часник, М. В. Карпець,
В. В. Ковиляєв**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула
НАН України, м. Київ, Україна

*serbenuk@ukr.net

Вплив технологічних умов отримання композиційних матеріалів на основі $AlN-Y_2O_3-C$ на їхню здатність до поглинання мікрохвильового випромінювання

Для застосування в області вакуумної електроніки в якості поглиначів мікрохвильового випромінювання створено нові композиційні матеріали на основі $AlN-Y_2O_3-C$. Рентгенофазові й структурні дослідження показали наявність основних фаз у структурі композита: AlN (гексагонального і кубічного), $Y_3Al_5O_{12}$, Al_3O_4 і C . Встановлено, що підвищення часу змішування і розмелу вихідних компонентів впливає як на структуроутворення, а саме на збільшення фази Al_3O_4 , так і на збільшення затухання мікрохвильового випромінювання композитів від 6,5 до 7,6 дБ, що характеризує підвищення поглинаючої здатності отриманих керамік.

Ключові слова: композит, AlN , сажка, мікроструктура, мікрохвильове випромінювання, параметри кристалічної решітки, матеріал-поглинач.

ВСТУП

На сьогоднішній день удосконалення вимірювальних електронних пристроїв потребує зменшення розмірів і ваги елементів конструкцій. Тому при виготовленні нових матеріалів важливо враховувати не лише характеристики, а й питому вагу компонентів. Для створення виробів з малою питомою вагою, які б забезпечували необхідне поглинання мікрохвильового випромінювання, доречно вводити добавки, які навіть при мінімальній концентрації зможуть надати поглинаючої здатності композита і забезпечити високу теплопровідність, діелектричні й механічні характеристики, термостійкість та ін.

Як відомо, вироби, що виготовлено на основі нітриду алюмінію (AlN), можуть застосовуватися при роботі в екстремальних умовах. Завдяки високій теплопровідності, вогнетривкості, низькому КТР і діелектричним характеристикам AlN [1] створені на його основі кераміки здатні працювати в діапазоні високих (до 1000 °С) температур [2]. Оскільки AlN є тугоплавким компонентом, то керамічні матеріали на базі AlN одержують за участі активуючих добавок, наприклад, Y_2O_3 , Al_2O_3 , CaO [3–6], наявність яких зменшує температуру спікання. А варіюючи вміст електропровідних або напівпровідних добавок до основної фази, насамперед порошок металів або тугоплавких карбідів чи нітридів [7–11], можна керувати значеннями електродинамічних характеристик композитів, що розробляються.

Раніше розроблені, в тому числі і авторами, композиційні матеріали-поглиначі на основі AlN містили не менше 30 % (за масою) електропровідних або напівпровідних добавок (Mo, W, Fe, SiC) [7–11], що часто призводило до підвищення питомої ваги композитів. Серед відомих добавок з малою питомою вагою, які можуть ефективно поглинати мікрохвильове випромінювання, є такі, що мають компоненти на основі карбону, питома вага якого становить $\rho = 1,76 \text{ г/см}^3$ [12]. Так, відмічено, що введення скловуглецю в невеликих кількостях до нітриду алюмінію обумовлює збереження діелектричних властивостей [13–15] та забезпечує ефективне поглинання мікрохвильового випромінювання в умовах високого вакууму і низьких ($\sim 2 \text{ К}$) температур у надпровідних резонаторах [14–15]. До того ж, додавання скловуглецю (7 % (за масою)) до нітриду алюмінію дозволяє зберігати високі діелектричні властивості композита, а саме $\epsilon = 20$, $\text{tg } \delta > 0,1$ (на частоті 1 ГГц), і високу (55 Вт/(м·К)) теплопровідність, що обумовлює використання отриманого матеріалу в клістронах як поглинача мікрохвильового випромінювання [13].

З метою створення композиційних матеріалів, які б могли працювати в сантиметровому та міліметровому діапазонах частот (до 80 ГГц), при цьому не збільшувати вагу конструкції, на погляд авторів, в якості поглинаючої добавки до нітриду алюмінію доречним є введення лампової сажі. Є вірогідність, що навіть невеликий вміст наночастинок сажі у структурі композита зможе забезпечити заданий рівень електромагнітних характеристик. Водночас така концентрація суттєво не вплине на небажану зміну діелектричних та інших характеристик.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення композиційних матеріалів на основі суміші порошків AlN–Y₂O₃–C (сажа) використовували нітрид алюмінію як основу, до нього додавали порошки сажі та оксиду ітрію (4 мкм). Вміст сажі в шихті становив 5 % (за масою), а вміст оксиду ітрію – 4 % (за масою). Суміш змішували протягом 3 і 6 хв в високоенергетичному планетарному активаторі, відцентрове прискорення становило (60–80)g. Потім ізостатичним пресуванням виготовляли компакти, які спікали у вакуумній печі в атмосфері азоту при температурах 1800–1850 °С.

Рентгенофазовий аналіз зразків було проведено методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 за кімнатної температури з CuK α -випромінюванням ($\lambda = 1,54156 \text{ \AA}$) і з уточненням отриманих даних за допомогою повнопрофільного методу Рітвельда. Структура отриманих зразків композиційних матеріалів досліджували з використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) в режимах зображень СОМРО (back scattered electron image (Composition)) та SEI (secondary electron image), методику представлено в [16].

Вимірювання ослаблення (затухання) мікрохвильового випромінювання в діапазоні частот 34–36 ГГц проводили на приладі Р2-65, тобто на панорамному вимірювачі ослаблення та коефіцієнта стоячої хвилі по напрузі (КСХН), перетин високочастотного (ВЧ) тракту якого становить 7,2×3,4 мм. При вимірюванні ослаблення зразок розміщувався в нижньому торці циліндричного об'ємного резонатора. Власне затухання циліндричного резонатора, тобто без вимірюваного зразка, становить 1,8 дБ, частота резонансу – 33,7 ГГц. Для отримання достовірних результатів по затуханню досліджуваних зразків матеріалу, обсяг зразка повинен займати невелику частину обсягу циліндричного резонатора. Виходячи з цієї вимоги і було обрано розміри зразка: діаметр –

4,2 мм і висоту – 1 мм. При таких розмірах об'єм диска становить менше 6 % від об'єму циліндричного резонатора і не порушує структуру ВЧ-поля при вимірах (коливання поля має вид H_{111}) [17].

Для входу і виходу мікрохвилі в середній частині резонатора є діафрагми зв'язки-отвори. Впритул до цих отворів підходять відрізки хвилеводу перетином 7,2×3,4 мм, що закінчуються стандартними фланцями 24×24 мм для приєднання до ВЧ-тракту. При вимірюванні затухання мікрохвилі резонатор розміщують між направленими відгалуженнями падаючої і відбитої хвилі. До виходу ВЧ-тракту приєднується узгоджене навантаження з КСХН $\leq 1,1$.

Похибка у вимірюванні затухання на фіксованій частині складає менше 5 %. Відношення довжини об'ємного циліндричного резонатора до його радіуса було більше 3,5 [17]. При такому співвідношенні розмірів в резонаторі основним є нижчий вид коливання – H_{111} [18].

Питомий електричний опір зразків розміром 19,6×19,6×1,2 мм визначали за допомогою приладу Л2-56.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Методом вільного спікання в атмосфері азоту було отримано композиційні матеріали на основі шихти, виготовленої із суміші порошків AlN, Y_2O_3 і С.

Як показали розрахунки щільності композитів, найвищою (3,12–3,14 г/см³) щільністю характеризуються матеріали, температура спікання яких становила 1850 °С. Для цих композиційних матеріалів проводили дослідження методом рентгенофазового аналізу (рис. 1). Результати аналізу (табл. 1) показали, що всі композиційні матеріали, до складу яких додавали порошок вуглецю, включають основні фази: AlN (гексагональний і кубічний), $Y_3Al_5O_{12}$, Al_3O_4 .

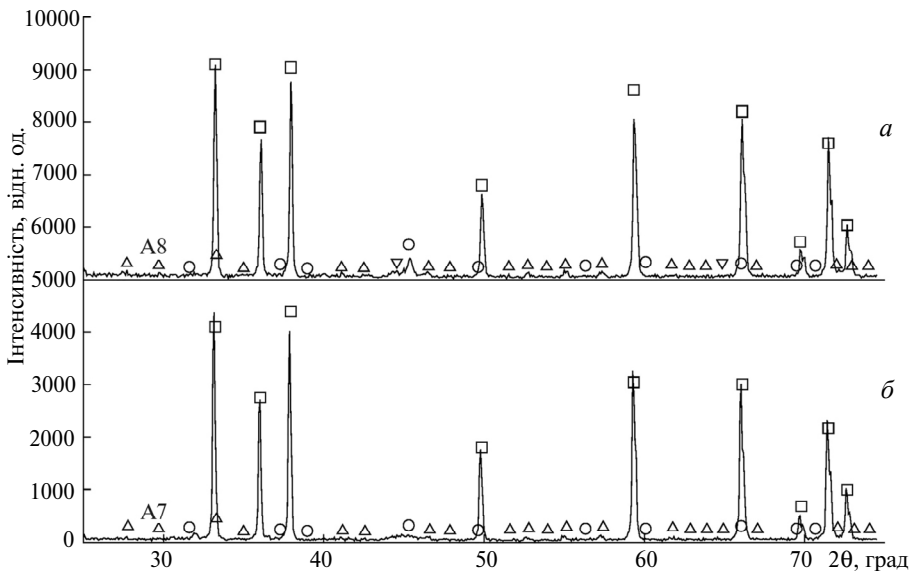


Рис. 1. Рентгенограми композиційних матеріалів $91AlN + 4Y_2O_3 + 5C$ з тривалістю змішування 3 (а) і 6 (б) хв; hAlN (□), cAlN (▽), $Y_3Al_5O_{12}$ (Δ), Al_3O_4 (○).

В композиті, шихту для виготовлення якого змішували 6 хв, виявлено дещо більший вміст фази Al_3O_4 , а наявність С даний метод аналізу в цих композитах не виявив, скоріше за все, С стає аморфним у процесі спікання.

Таблиця 1. Склад композитів на основі AlN–Y₂O₃–C і періоди ґраток його фаз-складових

Зразок	Тривалість розмелу, хв	Фаза	Вміст, % (за масою)	Періоди кристалічної ґратки, нм	
				a	c
1	3	AlN_h	97	0,311	0,498
		Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2	1,199	–
		Al ₃ O ₄	1	0,799	–
2	6	AlN_h	94	0,311	0,498
		AlN_c	1	0,406	–
		Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2	1,201	–
		Al ₃ O ₄	3	0,799	–

Для детального дослідження процесу структуроутворення композиційних матеріалів з добавкою С було проведено аналіз за допомогою СЕМ. Досліджено структуру композиційного матеріалу на основі порошків AlN–Y₂O₃–C (час змішування шихти 6 хв), результати представлено на рис. 2, де видно, що основною матричною фазою є нітрид алюмінію (темно-сірі включення), також присутній алюмоітрієвий гранат (світло-сірі включення), частинки сажі (темні включення), що розміщені по всій матриці, окремі білі крапління – це Al₃O₄. Дослідження у точках, що відповідають різним фазам, показало, що С в невеликій кількості (10–29,4 % (ат.)) міститься у всіх зернах, як у фазі AlN (точки S01–S03), так і у фазі Y₃Al₅O₁₂ (точки S04–S06), але більший вміст С знаходиться у точках S10–S14 і складає 62,0–93,8 % (ат.) (див. рис. 2, в, табл. 2).

Таблиця 2. Кількісний елементний склад в точках S1–S4 структури композиційного матеріалу на основі порошків AlN–Y₂O₃–C, час розмелу – 6 хв

Точка	Склад елементів, % (ат.)						Сума
	C	N	O	Al	Y	Sn	
S01	10,0	46,5	–	43,5	–	–	100,0
S02	17,9	43,9	1,8	36,3	–	–	99,9
S03	23,6	40,5	4,3	31,7	–	–	100,1
S04	27,7	–	43,4	16,7	12,2	–	100,0
S05	29,4	–	44,6	14,9	11,1	–	100,0
S06	28,7	–	43,6	16,3	11,4	–	100,0
S07	23,6	–	28,5	14,3	–	33,6	100,0
S08	25,6	–	13,1	50,9	–	10,4	100,0
S09	24,9	–	20,6	32,3	–	22,3	100,1
S10	93,5	–	2,1	2,2	–	2,2	100,0
S11	93,8	–	4,7	1,2	–	0,2	99,9
S12	62,0	–	3,4	34,1	–	0,5	100,0
S13	66,3	–	12,4	20,8	–	0,5	100,0
S14	91,0	–	6,0	1,5	–	1,4	99,9

Слід зазначити, що в даному композиті повністю відсутній намел заліза, оскільки компоненти шихти не є абразивними порошками, але відмічено присутність Sn (див. табл. 2), потрапляння якого у матеріал відбулося під час механічної обробки.

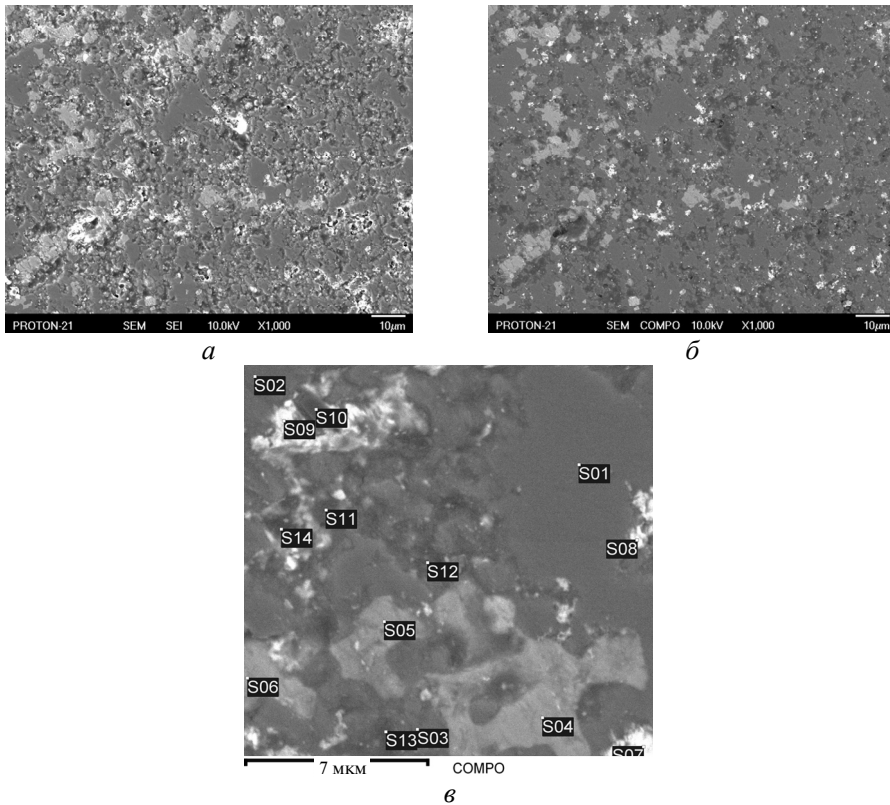


Рис. 2. Структура композиційного матеріалу на основі $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-C}$: в режимі зображення SEI (а), в COMPO (б) і розподіл елементів у точках S01–S14 (в); час змішування шихти – 6 хв.

Вимірювання затухання електромагнітних хвиль керамік на частотах 34–36 ГГц показало, що композити, які виготовляли змішуванням порошків протягом 3 хв, мають середнє значення затухання 6,5 дБ, а для складів, які змішували протягом 6 хв значення затухання дещо вище і становить 7,6 дБ (табл. 3). Відхилення значень затухання порівняно з середнім значенням затухання при розмілі протягом 6 хв в два рази менше, ніж при розмілі 3 хв (табл. 3).

Таблиця 3. Властивості композиційних матеріалів, виготовлених на основі AlN

Зразок	Склад композита	Час розмелу, хв	Щільність матеріалу, г/см^3	Затухання мікрохвильового випромінювання, дБ	Частота, ГГц	Питомий електричний опір, Ом·м
1	$\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-C}$	3	3,12	$6,5 \pm 0,8$	$35,66 \pm 0,03$	$(1-1,4) \cdot 10^{11}$
2	$\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-C}$	6	3,14	$7,6 \pm 0,4$	$35,12 \pm 0,07$	$(1-1,7) \cdot 10^{11}$
3	AlN	6	3,26	$3,3 \pm 0,2$	$34,57 \pm 0,05$	$(1-3) \cdot 10^{11}$

Незначну різницю в значеннях затухання мікрохвильового випромінювання для матеріалів, виготовлених зі складів, що змішували протягом різного часу, можна пояснити відмінностями в формуванні структур отриманих керамік. Так, у композитів, що змішували протягом 6 хв коефіцієнт затухання

дещо вищий, що може бути пов'язано з більшим вмістом фази Al_3O_4 внаслідок інтенсивнішого розмелу і змішування шихти.

Питомий електричний опір зразків композитів системи $AlN-Y_2O_3-C$ становить $(1,0-1,4) \cdot 10^{11} - (1,0-1,7) \cdot 10^{11}$ Ом·м, що характеризує їх як чисті діелектрики (див. табл. 3). Порівнюючи ці значення зі значенням питомого електричного опору матеріалу на основі чистого AlN , що становить $(1-3) \cdot 10^{11}$ Ом·м (див. табл. 3), можна відмітити, що введення незначної (5 % (за масою)) кількості C до AlN суттєво не вплинуло на зміну діелектричних властивостей композита, але майже у 2 рази підвищило значення затухання мікрохвильового випромінювання – від $3,3 \pm 0,2$ до $7,6 \pm 0,4$ дБ, що вказує на підвищення здатності матеріалу до поглинання мікрохвильової енергії.

ВИСНОВКИ

Новий композиційний матеріал, отриманий на основі порошків $AlN-Y_2O_3-C$ в умовах вільного спікання при температурі 1850 °С, характеризується високим електричним опором – $(1,0-1,7) \cdot 10^{11}$ Ом·м, і затуханням мікрохвильового випромінювання – $6,5-7,6$ дБ.

Введення невеликої (5 % (за масою)) кількості C до AlN приводить до значного збільшення затухання мікрохвильового випромінювання.

Збільшення тривалості процесу розмелу з 3 до 6 хв впливає на формування однорідної структури композитів на базі $AlN-Y_2O_3-C$, внаслідок чого спостерігається підвищення затухання мікрохвильового випромінювання.

T. B. Serbenyuk, T. O. Prikhna, V. B. Sverdun, N. V. Sverdun,
V. I. Chasnyk, M. V. Karpets', V. V. Kovylyayev
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
The influence of technological conditions of obtaining
composite materials based on $AlN-Y_2O_3-C$ on their ability
to absorb microwave radiation

For use in vacuum electronics, new composite materials based on $AlN-Y_2O_3-C$ have been created as absorbers of microwave radiation. X-ray and structural studies showed the presence of basic phases in the structure of the composite AlN (hexagonal and cubic), $Y_3Al_5O_{12}$, Al_3O_4 and C . It was found that increasing of the mixing time and grinding of the source components affects both the structure formation, namely, the increase of the Al_3O_4 phase and the growth of attenuation the microwave radiation of composites is from 6.5 to 7.6 dB, which characterizes the increase of the absorption capacity of the obtained ceramics.

Keywords: composite, AlN , soot, microstructure, microwave radiation, parameters of a crystal lattice, material-absorber.

Т. Б. Сербенюк, Т. А. Прихна, В. Б. Свердун, Н. В. Свердун,
В. И. Часнык, М. В. Карпец, В. В. Ковыляев
Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина
Влияние технологических условий получения
композиционных материалов на основе $AlN-Y_2O_3-C$
на их способность к поглощению микроволнового излучения

Для применения в области вакуумной электроники в качестве поглотителей микроволнового излучения созданы новые композиционные материалы на основе $AlN-Y_2O_3-C$. Рентгенофазовые и структурные исследования показали наличие основных

фаз в структуре композита: AlN (гексагонального и кубического), $Y_3Al_5O_{12}$, Al_3O_4 и C . Установлено, что увеличение времени смешивания и размола исходных компонентов влияет как на структурообразование, а именно на увеличение фазы Al_3O_4 так и на увеличение затухания микроволнового излучения композитов от 6,5 до 7,6 дБ, что характеризует собой повышение поглощающей способности полученных керамик.

Ключевые слова: композит, AlN , сажа, микроструктура, микроволновое излучение, параметры кристаллической решетки, материал-поглотитель.

1. Бершадская М.Д., Аветиков В.Г., Неделько Э.Е., Ерошев В.К. Нитрид алюминия новый высокотеплопроводный диэлектрик. *Электронная техника. Сер. Материалы*. 1984. Вып. 6 (191). С. 54–57.
2. Бершадская М.Д., Ерошев В.К., Кузнецова И.Г., Неделько Э.Е. Преимущества нитридных диэлектриков при производстве ИЭТ. *Электронная промышленность*. 1984. Вып. 5. С. 72–78.
3. Tangen I.-L., Yu Yi., Grande T., Mokkelbost T., Hoier R., Einarsrud M.-A. Preparation and characterization of aluminium nitride-silicon carbide composites. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30, no. 6. P. 931–938.
4. Strecker K., Santos C., Bondioli M. J., Hoffmann M.-J. Microstructural variations in SiC ceramics sintered with AlN - Y_2O_3 . *Mater. Sci. Forum Vols.* 2006. Vol. 530–531. P. 532–537.
5. Shi X.M., Yang J.H., Pan Y.B., Guo J.K. Microstructure and dielectric properties of heat-treated SiC- AlN multiphase ceramics. *Key Eng. Mater.* 2006. Vol. 313. P. 13–18.
6. Кабышев А.В., Лопатин В.В. Влияние активирующих добавок на диэлектрические свойства алюмонитридной керамики. *Неорганические материалы*. 1990. Т. 26, № 2. С. 418–422.
7. Бухарин Е.Н., Ильина Е.Н. Объемные поглотители СВЧ-энергии в конструкциях современных электровакуумных СВЧ-приборов и измерительных устройств. *Научные технологии*. 2014. № 11. С. 57–64.
8. А. с. 1159282 СССР, МПК⁵ 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. Fesenko I.P., Chasnyk V.I., Sverdun N.V. Thermal conductivity and microwave dielectric properties of AlN -based ceramics containing conductive particles. *Сверхтв. материалы*. 2004. № 3. С. 12–17.
10. Бухарин Е.Н., Власов А.С., Андреев А.А. Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ поглотители. *Электронная техника. Сер. Материалы*. 1988. Вып. 6 (235). С. 66–70.
11. Сербенюк Т.Б., Прихна Т.О., Сverdun В.Б., Часник В.І., Карпец М.В., Басюк Т.В. Вплив розміру включень SiC у структурі AlN -SiC на електрофізичні властивості композита. *Сверхтв. материалы*. 2016. № 4. С. 30–41.
12. Березкин В.И. Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. Изд-во. Санкт-Петербург: АртЭго, 2013. 450 с.
13. Marhauser F., Elliot T., Wu A.T., Savrun E., Chojnacki E. Absorber materials at room and cryogenic temperatures. *Proc. IPAC. 2011*. San Sebastian, Spain. P. 1792–1794.
14. Campisi I.E., Summers L.K., Finger K.E., Johnson A.M. Microwave absorption by lossy ceramic materials. *Microwave Proc. Materials III*. 1992. Vol. 269. P. 157.
15. Campisi I. E., Summers L. K., Betto A., Ben H. Artificial dielectric ceramics for CEBAF's higher-order-mode loads. *Proc. Sixth Workshop on RF Superconductivity, CEBAF*. Virginia, USA: Newport News, 1993. P. 587–595.
16. Прихна Т.О., Сербенюк Т.Б., Сverdun В.Б., Часник В.І. та ін. Закономірності формування структури керамічних матеріалів на основі AlN -SiC. *Сверхтв. материалы*. 2015. № 5. С. 3–11.
17. Часнык В. И., Полторацкий В. Г., Лещенко О. В. Затухание СВЧ-излучения на частотах 34,09–34,19 ГГц в композиционном материале на основе микропорошка алмаза, структурированном наноуглеродной связкой, осажденной из газовой фазы при давлении ниже атмосферного. *Сверхтв. материалы*. 2017. № 6. С. 33–43.
18. Вайнштейн Л.А. Электромагнитные волны. Москва: Советское радио, 1957. 581 с.

Надійшла до редакції 04.09.18

Після доопрацювання 02.08.19

Прийнята до опублікування 05.08.19