

УДК 621.315

**В. І. Часник¹, І. П. Фесенко^{2,*}, О. М. Кайдаш², В. І. Куш²,
Г. П. Захарчук²**

¹Державне підприємство НДІ “Оріон”, м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
м. Київ, Україна

*igorfesenko@ukr.net

Теоретична та експериментальна оцінка діелектричної проникності вільноспечених композитів AlN–Mo на частотах 3,2–10,0 ГГц

Наведено теоретичне оцінювання діелектричної проникності системи ізолятор–сфероїдальні зерна провідника і її порівняння з експериментально визначеним значенням у мікрохвильовій області для вільноспечених композиційних матеріалів AlN–Mo з концентрацією молибдену 16,6–24,0 % (за об’ємом) та фактором форми зерен 1,3–2,9 за відсутності макроскопічної електропровідності.

Ключові слова: нітрид алюмінію, молибден, фактор форми, діелектрична проникність, мікрохвиля, поріг перколяції, поглинання мікрохвильового випромінювання.

Визначення точних значень діелектричної проникності низки тугоплавких сполук та металів у масивному та дисперсному стані, а також у вигляді механічної суміші або спеченого композита, важливе з кількох аспектів. Так, у одно- та двофазних матеріалів діелектричну проникність потрібно знати для застосування матеріалу як функціонального, а також для механічної обробки деталей з цього матеріалу з необхідними допусками. Наприклад, для вікон виведення мікрохвильової енергії в гіроприладах з потужністю, що дорівнює сотні кіловат, необхідно застосовувати диски з нітриду бору чи сапфіру, а в імпульсних гіротронах, які застосовують у термоядерних реакторах, потрібним є високий ступінь полірування поверхонь [1].

Згідно з кластерною моделлю полірування неметалевих матеріалів [2] інтенсивність (продуктивність) зняття оброблюваного матеріалу залежить від сил міжмолекулярної взаємодії, що визначаються через сталу Ліфшиця [3, 4]

$$A_L = \hbar \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{[\epsilon_1(\omega_{lk}) - \epsilon_3][\epsilon_2(\omega_{lk}) - \epsilon_3]}{[\epsilon_1(\omega_{lk}) + \epsilon_3][\epsilon_2(\omega_{lk}) + \epsilon_3]} d\Omega, \quad (1)$$

де $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка; $\omega_{lk} = \frac{3\omega_{01l}\omega_{02k}}{2(\omega_{01l} + \omega_{02k})}$ – характерна час-

тота; $\Omega \in [\omega_1; \omega_2]$ – частотний інтервал; ω_{01l} і ω_{02k} – частоти власних коливань молекулярних фрагментів оброблюваного та інструментального матеріалів; l, k – порядкові номери частот; ω_1 і ω_2 – значення мінімальної і макси-

мальної частот; ε_1 і ε_2 – діелектричні проникності оброблюваного та інструментального матеріалів; ε_3 – діелектрична проникність полірувальної суспензії; $P(i, v) = \frac{e^{-v} v^i}{i!}$ – розподіл часток шламу за площами поверхні (розподіл Пуассона); $v = E_b/E_c$ – параметр розподілу; E_b – енергія зв'язку оброблюваного матеріалу; $E_c = \hbar \sum_{lk} [\omega_{01l} \xi_{lk}]$ – енергія кластера; $\xi = \sum_{lk} \left[\frac{\omega_{01l}^2}{\omega_{01l}^2 - \omega_{02k}^2} \right]^2$ – число молекулярних фрагментів, l_0 – товщина зазору між поверхнями полірувальника і деталі, заповненого полірувальною суспензією, яка визначається розміром зерен полірувального порошку.

При моделюванні та реалізації полірувального процесу для досягнення необхідної шорсткості поверхні вікон з полікристалічної нітридалюмінієвої кераміки, яка є потенційним кандидатом для вікон введення/виведення енергії потужних мікрохвильових приладів завдяки великій міцності та теплопровідності, важливо знати діелектричну проникність.

Крім того, точного механічного оброблення потребують композити з матрицею з нітриду алюмінію, які щодали ширше застосовують у деталях поглиначів у вакуумній електроніці [5], для чого необхідно знати діелектричні характеристики за певної концентрації та морфології зерен провідної фази в цих композитах.

Теоретичному аналізу діелектричної проникності композитів присвячено багато робіт [4–27], при цьому майже всі автори розглядають модель композита з певними розмірами провідних частинок однієї форми – найчастіше сфери [4, 8, 9, 11, 17–20], сфероїда-еліпсоїда [21] або ниткоподібних вусів [5–7, 9, 10, 12–15, 19, 22–27].

Метою даної роботи є визначення оптимальних структурних параметрів композиційного матеріалу з діелектричною матрицею і металічними включеннями для досягнення максимальної діелектричної проникності композита за умови, що макроскопічна електропровідність відсутня.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Макроскопічна електропровідність композиційного матеріалу визначається формуванням в структурі непровідної матриці нескінченних ланцюжків (кластерів) провідних частинок при досягненні певного критичного значення об'ємного вмісту c провідної фази, тобто порогу протікання. В свою чергу, поріг протікання або перколяції p_c залежить від розміру та форми частинок. При фіксованому об'ємному вмісті провідних частинок тільки їх розмір і фактор форми¹ є параметрами, які можуть змінити поріг перколяції при довільному розподілі таких частинок у матриці [28].

Найбільш простою геометричною фігурою для врахування форми несферичних включень є сфероїд (еліпсоїд обертання), відношення осей якого $\theta = l/d > 1$ для витягнутих частинок і менше одиниці для сплюснутих, або дископодібних частинок (l, d – відповідно довжина та діаметр частинки). В припущенні, що композит складається з неперервної матриці, армованої однаковими, статистично однорідно розташованими і орієнтованими включеннями, математична задача оптимізації структури композита полягає у визначенні оптимальної форми включень θ та відповідного їй значення ε з умови

¹ Фактор форми θ визначається відношенням довжини частинки до її ширини.

$$\varepsilon(\theta) = \max_{\theta} \max_{c < p_c(\theta)} \varepsilon(c, \theta), \quad (2)$$

де $\varepsilon(c, \theta)$ – макроскопічна діелектрична проникність композита; c – концентрація провідних частинок. Розв’язання цієї задачі, у свою чергу, потребує обчислення $\varepsilon(c, \theta)$ для довільних значень c та θ , а також залежності $p_c(c)$. Перша з цих задач є типовою задачею механіки композитів і з різним ступенем наближення розглядалась серед багатьох інших у [16–18].

Для усіх наведених праць спільними є такі висновки:

- поріг перколяції знижується зі збільшенням θ ;
- діелектрична проникність збільшується зі збільшенням θ ;
- діелектрична проникність збільшується зі збільшенням c .

У діелектричній матриці реальних композитів містяться частинки різної форми і довжини, тобто на діелектричну проникність впливають усі розміри провідних частинок. Отже, експериментальне вимірювання зразків реальних композитів важливо з огляду на необхідність вибору оптимальних структурних параметрів композитного матеріалу з метою досягнення максимальної діелектричної проникності композита за відсутності макроскопічної електропровідності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Наведемо дані експериментального визначення діелектричної проникності композитів з діелектричною керамічною матрицею з нітриду алюмінію AlN і провідними частинками з молібдену Mo.

Порошок молібдену (ТУ 48-19-69-73) складається з правильно огранованих частинок розміром 10–20 мкм, друзок і ланцюжків з частинок розміром до 10 мкм та зрощених дрібних (1–5 мкм) частинок. Суміш AlN-4 % (за масою) Y₂O₃ розмелювали у планетарному активаторі МПФ-1 фірми “Гефест” (РФ) протягом 4 хв до питомої поверхні 3,7 м²/г. У суміш для композиту 1 додавали 38 % (за масою) або 16,6 % (за об’ємом) порошку Mo, а для композиту 2 крім 38 % додавали ще 2 % (за масою) дрібного Mo (розміром 3,4 мкм) – загалом 17,9 % (за об’ємом) – і розмелювали у планетарному активаторі 6 хв. Зразки у вигляді кілець із зовнішнім діаметром 18 мм, внутрішнім – 6 мм і товщиною 3 мм отримували одночасним пресуванням у сталених прес-формах при тиску 300 МПа. Вільне спікання здійснювали при 1800 °С протягом 30 хв в середовищі азоту в печі опору з вольфрамовими нагрівниками СШВ-1,25/25-И1 (РФ) [32, 33]. Пористість композитів не перевищувала 2 %. Діелектричну проникність зразків композитів вимірювали в мікрохвильовому діапазоні резонансним методом [34].

Електронно-мікроскопічне зображення структури шліфів трьох композитів з різним об’ємним вмістом молібдену показано на рис. 1. Частинки молібдену у мікросструктурі виглядають як світлі зерна, а нітрид алюмінію як темно-сіра фаза. Як видно на рис. 1, а і б, в композитах міститься велика кількість видовжених частинок молібдену, за формою близьких до циліндру із заокругленнями на торцях. Витягнуті частинки молібдену різної довжини та діаметру розподілені по об’єму композита хаотично і не мають переважної орієнтації. Композит 3 – AlN-24,0Mo² (див. рис. 1, в), цікавий тим, що має велику діелектричну проникність $\varepsilon = 48$ і унікально велику концентрацію провідних частинок ($c = 0,24$) і при цьому є діелектриком з об’ємним питомим електричним опором 10¹² Ом·м. Середній розмір частинок молібдену у композиті складає 6 мкм [35].

² Тут і далі склад композиту наведено у % (за об’ємом).

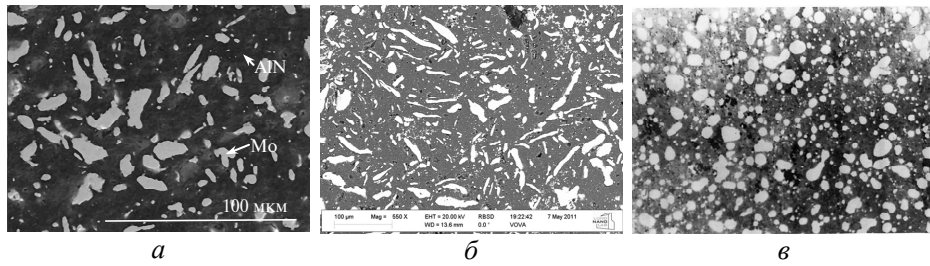


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення структури шліфів композитів AlN-16,6Mo (а), AlN-17,9Mo (б) і AlN-24,0Mo (в).

За даними рис. 1 проаналізували розподіл частинок молібдену за розмірами. Загальна кількість частинок молібдену на рис. 1, а – 271, на рис. 1, б – 862, на рис. 1, в – 281. Спектральний розподіл частинок за довжиною та діаметром показано на рис. 2 для AlN-16,6Mo, AlN-17,9Mo і AlN-24,0Mo (композити 1, 2, 3 відповідно).

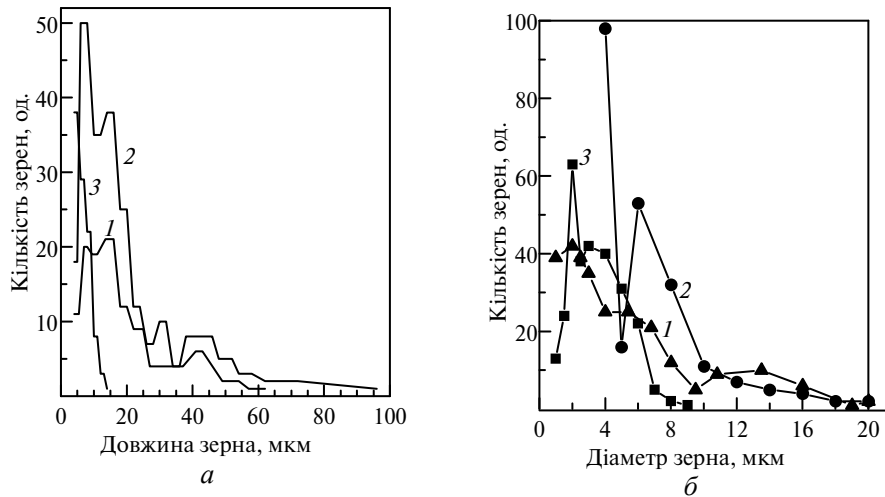


Рис. 2. Розподіл зерен молібдену за довжиною (а) і діаметром (б) в композитах AlN-16,6Mo (1), AlN-17,9Mo (2), AlN-24,0Mo (3).

Об'єм частинки молібдену у вигляді циліндра з заокругленнями на торцях (рис. 3, контур 1) обчислювали за формулою

$$V_{\text{ц}} = 0,5\pi d^2(0,5l - 0,167d), \quad (3)$$

де d , l – відповідно діаметр та довжина частинки молібдену; радіус заокруглення прийнято $d/2$.

Об'єм частинок у формі кулі діаметром d визначали за відомим співвідношенням $0,5236d^3$. Площу перерізу частинки молібдену у вигляді циліндра з заокругленнями на торцях визначали за формулою

$$S_{\text{ц}} = d(l - 0,2146d). \quad (4)$$

Площу перерізу частинки молібдену у формі кулі розраховували за відомою формулою

$$S_{\text{к}} = 0,25\pi d^2. \quad (5)$$

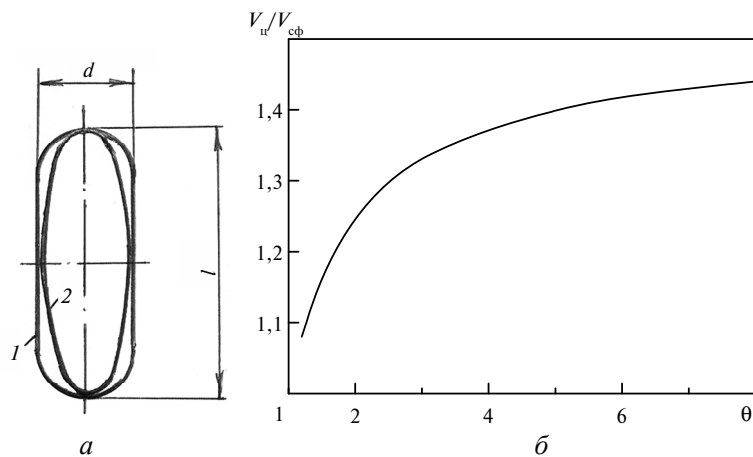


Рис. 3. Контури видовженої частинки у вигляді циліндра з заокругленнями на торцях (контур 1) та витягнутого сфероїда (контур 2) з однаковою довжиною l і діаметром d (а) та залежність обчисленого відношення їх об'ємів $V_{ш}/V_{сф}$ від фактора форми θ (б).

Відносна площа зерен молібдену для мікроструктур композитів (див. рис. 1, а, б), що обчислена за формулами (4) і (5), дорівнює 16,9 і 18,0 %. Цей результат близький до вихідного об'ємного вмісту молібдену в шихті для цих зразків композитів – 16,6 та 17,9 % (за об'ємом) Мо.

Частинки молібдену було розсортовано для певного діаметра d_i за їх довжиною l . З урахуванням їх кількості обчислили фактор форми

$$\theta_{ср i} = \sum \frac{l}{d_i} \frac{N_i}{N}, \quad (6)$$

де N_i – кількість частинок діаметра d_i ; N – кількість всіх частинок молібдену в композиті.

Тоді середній фактор форми $\theta_{ср}$ для композита можна обчислити за формулою

$$\theta_{ср} = \sum \theta_{ср i} \frac{c_i}{c}, \quad (7)$$

де c_i – об'ємна частка для фіксованого діаметра d_i ; c – сумарна концентрація всіх частинок молібдену в композиті.

Значення факторів форми частинок $\theta_{ср i}$ кожного діаметра для трьох композитів показано на рис. 4. За цими значеннями за формулою (7) визначили фактор форми частинок молібдену всього композиту, що становить 2,4, 2,9 і 1,3 для композитів з вмістом молібдену відповідно 16,6, 17,9 та 24,0 % (за об'ємом).

Слід зауважити, що порівнювати композити між собою і аналізувати їх характеристики тільки за фактором форми не можна, оскільки фактор форми не відображає їх кількісного складу і розміру частинок. Тому для аналізу використано добуток $\theta_{ср i} \times c_i$, який показує конкретний вклад частинок кожного діаметра в об'ємну концентрацію композита. З рис. 4 видно, що основна група частинок для композита 1 має діаметр 11–20 мкм, для композита 2 – 6–14 мкм, для композита 3 – 4–7 мкм.

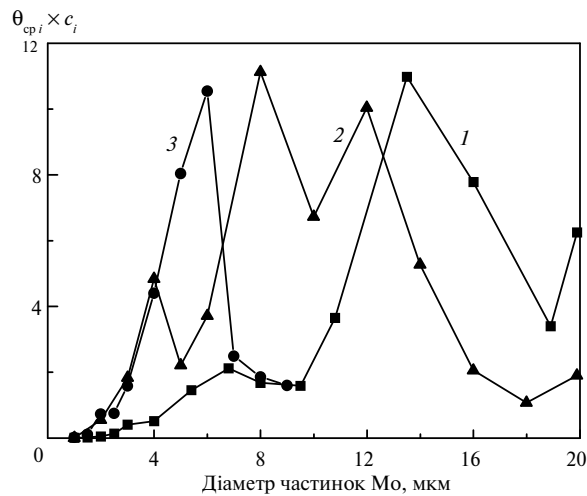


Рис. 4. Залежність фактора форми $\theta_{срi}$ з урахуванням об'ємної частини кожного діаметра c_i (добуток $\theta_{срi} \times c_i$) від діаметра частинок молибдену у композитах AlN-16,6Mo (1), AlN-17,9Mo (2), AlN-24,0Mo (3).

Характеристики модельних структур композитів на основі діелектричної матриці з провідними частинками у формі правильних сфероїдів теоретично розглянуто в [36]. Для видовжених частинок молибдену в реальних композитах найближчим за формою є не витягнутий сфероїд, а циліндр із заокругленими торцями з дещо більшим об'ємом при однаковому факторі форми (див. рис. 3, а). Визначимо цю різницю об'ємів частинок, що впливає на діелектричну проникність. Для цього розглянемо композити з частинками у формі циліндрів із заокругленими торцями, обчислимо об'єми частинок всього спектру розмірів і порівняємо результати теоретичного оцінювання діелектричної проникності композитів з частинками обох форм та експериментальними даними для реальних структур подібного складу.

Відома формула для визначення об'єму витягнутого сфероїда (див. рис. 3, а) має вигляд

$$V_{сф} = 0,5236d^2l. \quad (8)$$

Відношення об'ємів $V_{ц}/V_{сф}$ для різних θ показано на рис. 3, б. При цьому $V_{ц}$ обчислювали за формулою (3), $V_{сф}$ – за формулою (8). Як впливає з рис. 3, б, частинка у вигляді циліндра із заокругленнями на торцях радіуса $d/2$ має більший об'єм при одному значенні фактора форми $\theta_{ср}$.

Подальший аналіз спечених зразків композитів проводили згідно методики, що розроблена при дослідженні алмазних порошоків [37]. Весь спектр частинок молибдену було розподілено на три групи: дрібні частинки діаметром 1–3 мкм, середні частинки діаметром від 4 до 16 мкм (що забезпечують основний вклад в об'єм провідних частинок) та найкрупніші частинки діаметром 18–20 мкм.

Результати аналізу спектрального складу частинок молибдену в досліджуваних зразках композитів (див. рис. 2, табл. 1) свідчать про наявність великої кількості дрібних сферичних частинок діаметром 1–3 мкм та сфероїдних з $1 < \theta_{ср} < 2$. Нагадаємо, що для сферичних частинок $\theta = 1$. Отже, якщо при обчисленні середньої довжини частинки дрібні частинки не враховувати, то середня довжина частинки молибдену у зразках композитів 1, 2 і 3 становить

16, 16,7 і 6 мкм відповідно. Якщо враховувати всі частинки, то середня довжина буде значно меншою, а саме 10, 7,7 і 4 мкм.

Таблиця 1. Кількісний склад частинок молібдену малих діаметрів у структурі композитів

Склад композиту, % (за об'ємом)	Діаметр частинок Мо, мкм	Кількість частинок Мо		Кількість частинок Мо у полі зору
		загальна	у формі кулі	
AlN–16,6Mo	1,0	39	39	271 (рис. 1, а)
	2,0	42	7	
	2,5	39	10	
	3,0	35	2	
Всього		155	58	
Відсоток від загальної кількості частинок		57,2	21,4	
AlN–17,9Mo	1,0	286	286	862 (рис. 1, б)
	2,0	215	93	
	3,0	133	33	
Всього		634	412	
Відсоток від загальної кількості частинок		73,5	47,8	
AlN–24,0Mo	1,0	13	10	281 (рис. 1, в)
	1,5	24	22	
	2,0	63	49	
	2,5	38	29	
	3,0	42	25	
Всього		180	135	
Відсоток від загальної кількості частинок		64,0	48,0	

На рис. 5 наведено залежність фактора форми θ від об'ємного вмісту c провідних сфероїдних частинок. В табл. 2 зведено експериментальні і теоретично розраховані значення фактора форми θ , діелектричної проникності досліджених композитів і нітриду алюмінію, що відповідають точкам на рис. 5 – координатами точок k_1 , k_2 та k_3 є значення середнього фактора форми θ_{cp} і об'ємної концентрації провідних частинок молібдену c , вони по суті є характеристикою кожного з трьох досліджених композитів AlN–Mo. Ці точки наведено також на рис. 6–8.

Обчислення фактора форми для різного об'ємного вмісту провідних сфероїдальних частинок і різних відношень $\varepsilon/\varepsilon_d$ проводили при їх фіксованому діаметрі. На теоретичній граничній перколяційній лінії p_c відмічено максимально досягну діелектричну проникність $(\varepsilon/\varepsilon_d)_{\max} = 2,8$ при оптимальному значенні фактора форми $\theta_{\text{теор}} = 3,9$ і об'ємному вмісту провідних сфероїдальних частинок $c = 0,175$ за умови, що макроскопічна електропровідність композиту відсутня. Відмітимо, що концентрація провідних частинок молібдену в досліджених композитах $c = 0,166$ і $0,179$ дуже близька до розрахованої $c = 0,175$ (див. рис. 5). Значення відносної діелектричної проникності $\varepsilon/\varepsilon_d$ для композитів 1 і 2 (точки k_1 і k_2) дорівнює 2,0 і 2,3, якщо враховувати теорети-

чні розрахунки для сфероїдних частинок (див. рис. 5). Ці значення менші ніж ті, що отримано з врахуванням експериментально виміряної діелектричної проникності композитів $\epsilon = 24$ і 32 , що відповідають $\epsilon/\epsilon_d = 3$ і 4 . Це пов'язано з тим, що значення діелектричної проникності у спечених композитах визначається сукупністю всього спектру розмірів провідних частинок молібдену по діаметру від найдрібніших (1–3 мкм) до найбільших (18–20 мкм). Крім того, у зразках композитів частинки молібдену різні за формою – від сфери до витягнутих циліндричних частинок з закругленнями на кінцях довжиною від 2 до 60–96 мкм (див. рис. 2).

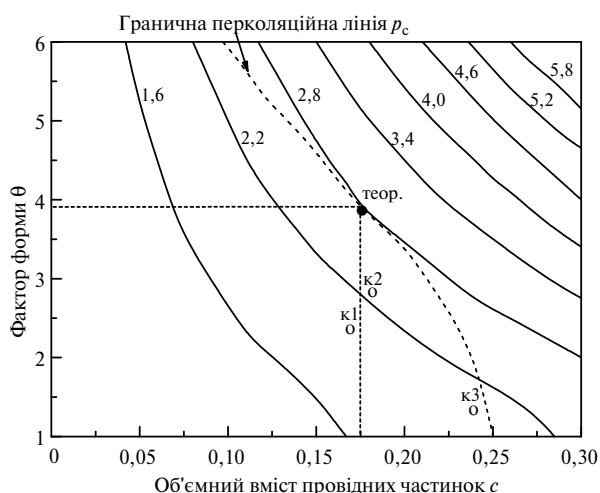


Рис. 5. Теоретична залежність фактора форми θ від об'ємного вмісту c провідних сфероїдних частинок; цифри на кривих – відношення діелектричної проникності композиту ϵ і непровідної матричної фази ϵ_d ; штрихами показано граничну перколяційну лінію p_c ; експериментальні точки відповідають композитам AlN–16,6Mo з $\theta_{cp} = 2,4$ (κ_1), AlN–17,9Mo з $\theta_{cp} = 2,9$ (κ_2), AlN–24,0Mo з $\theta_{cp} = 1,3$ (κ_3).

Таблиця 2. Експериментальні і теоретично розраховані значення фактора форми θ , діелектричної проникності досліджених композитів і нітриду алюмінію та їх відношення (відповідають точкам на рис. 5)

Склад композиту, % (за об'ємом)	θ	c	Частота, ГГц	ϵ	ϵ_d	ϵ/ϵ_d
Теоретичний розрахунок	3,9	0,175	–	–	–	2,8
AlN–16,6Mo	2,4	0,166	3,2	24	8,0	3,0
AlN–17,9Mo	2,9	0,179	3,3	32	8,0	4,0
AlN–24,0Mo	1,3	0,240	10,0	48	8,5	5,65

При відсутності макроскопічної електропровідності максимальні розраховані значення діелектричної проникності для сфероїдальних частинок при $(\epsilon/\epsilon_d)_{\max} = 2,8$ складають 22,4–24,0 в той час як у досліджених композитів $\epsilon = 24, 32$ і 48 . Така відмінність пов'язана з тим, що у реальних композитах присутні різні за розміром частинки та велика кількість дрібних сферичних частинок. Тому, якби розрахунки по фактору форми і концентрації було проведено з урахуванням не тільки сфероїдальних частинок, але і сферичних

частинок з $\theta = 1$, то теоретичні значення $\varepsilon/\varepsilon_d$, що приведені на рис. 5, були б більшими, а $\theta_{\text{теор}}$ – меншими. Так, наприклад, теоретичний фактор форми з урахуванням 20 або 50 % сферичних частинок від загальної кількості по формулі (7) для концентрації $c = 0,175$ складає 3,3 і 2,5 відповідно, тобто він менший від $\theta_{\text{теор}} = 3,9$ в 1,2 і 1,6 рази.

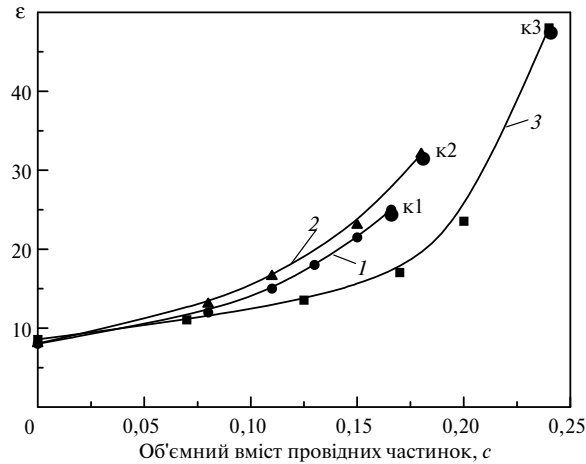


Рис. 6. Залежності діелектричної проникності ε від об'ємного вмісту провідних частинок у композитах AlN–Mo при середньому розмірі частинок молибдену: 10 (1), 7,7 (2), 6 (3) мкм; точки κ_1 , κ_2 та κ_3 відповідають композитам на рис. 5.

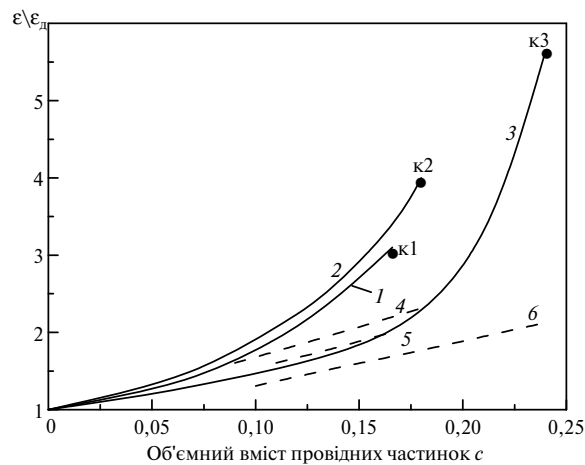


Рис. 7. Експериментальна (1–3) та теоретична залежність (4–6) відносної діелектричної проникності $\varepsilon/\varepsilon_d$ від об'ємного вмісту провідних частинок у композитах з фактором форми $\theta = 2,4$ (1, 5), 2,9 (2, 4), 1,3 (3, 6); точки κ_1 , κ_2 і κ_3 відповідають композитам на рис. 5.

Для композиту 3 висновок не такий простий, як для композитів 1 і 2, тому що значення концентрації частинок молибдену $c = 0,24$ і фактора форми $\theta_{\text{сп}} = 1,3$ далекі від оптимальних: $c = 0,175$ і $\theta = 3,9$ (див. рис. 5, точка κ_3).

На основі теоретично розрахованої кривої граничної перколяційної лінії p_c (див. рис. 5) побудували залежність відношення значень $\varepsilon/\varepsilon_d$ до максимального значення $(\varepsilon/\varepsilon_d)_{\text{макс}} = 2,8$ (рис. 9, 1) від фактора форми θ . Як впливає з рис. 9, спостерігається доволі пологий оптимум, тобто немає різкої зміни максимально досяжної діелектричної проникності в широкому інтервалі фак-

тора форми. Так, за зміни фактора форми в інтервалі $2,5 < \theta < 5,7$ відмінність ϵ/ϵ_d від оптимального значення не перевищує 7%, що важливо при практичному застосуванні результатів теоретичних розрахунків, бо сприяє реалізації в композитах максимальної діелектричної проникності при значному відхиленні фактора форми від оптимального значення.

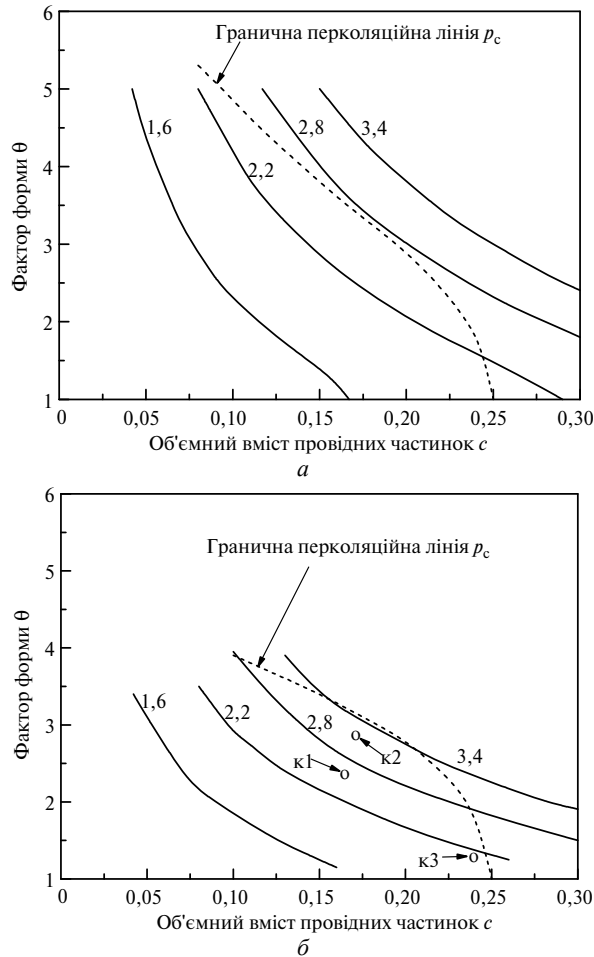


Рис. 8. Залежність фактора форми θ від об'ємного вмісту c провідних сфероїдних та сферичних частинок при їх співвідношенні 80:20 (а), 50:50 (б); цифри на кривих – відношення діелектричної проникності композиту ϵ і непровідної матричної фази ϵ_d (див. рис. 5 для сфероїдних частинок).

Якщо оптимізувати структуру композиту для досягнення максимальної діелектричної проникності ϵ за умовою (2), то другий максимум $\epsilon(c, \theta)$ від концентрації провідних частинок буде не вище порогу перколяції ($c < p_c(\theta)$), що забезпечується у досліджених композитах і близький до теоретичного значення $\epsilon/\epsilon_d = 2,8$ при $c = 0,175$. Щодо першого максимуму по ϵ/ϵ_d , пов'язаного з фактором форми, то він забезпечується внаслідок слабкої залежності від θ (див. рис. 9, 1).

Порівняння теоретичних і експериментальних даних показує, що у вільноспечених композитах при концентрації частинок, що близька до оптимальної, можна реалізувати максимальні значення діелектричної проникності при відхиленні фактора форми на 26–36% від його оптимального значення.

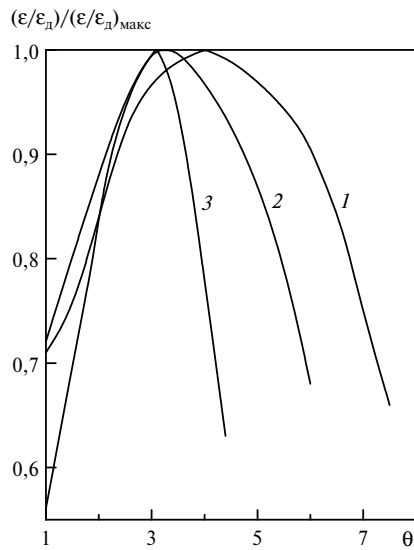


Рис. 9. Залежність відношення теоретично визначених значень ϵ/ϵ_d до максимального значення $(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{макс}}$ від фактора форми θ при $(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{макс}} = 2,8$ (1) при співвідношенні провідних сфероїдних та сферичних частин 80:20 (2) і 50:50 ($(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{макс}} = 3,5$) (3).

Теоретичні розрахунки, що пов'язують між собою фактор форми, концентрацію сфероїдних частинок і діелектричну проникність при значеннях ϵ/ϵ_d від 1,6 до 2,8 (див. рис. 5), дозволяють аналізувати різні двофазні композити при концентраціях нижчих за поріг перколяції і знаходяться зліва від перколяційної лінії p_c , а при значеннях більших за 2,8 відповідають концентраціям за порогом перколяції і знаходяться справа від лінії p_c .

Більш достовірними будуть результати при аналізі композитів, що близькі за своїм складом і морфологією провідних частинок. Саме тому, коли було враховано в теоретичних розрахунках сферичні частинки нарівні зі сфероїдними, виявилось, що для композитів 1 і 2 $(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{експ}}$ більше $(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{теор}}$ всього у 1,2 рази (див. табл. 3).

Таблиця 3. Відношення діелектричної проникності досліджених композитів ϵ , нітриду алюмінію ϵ_d , розрахованої діелектричної проникності $\epsilon_{\text{теор}}$ при співвідношенні сфероїдних та сферичних частинок 50:50, коефіцієнт поглинання НВЧ-випромінювання L в діапазоні хвиль 9,5–10 ГГц

Склад композиту, % (за об'ємом)	$(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{експ}}$	$(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{теор}}$	$\epsilon_{\text{теор}}$	$(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{експ}}/(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{теор}}$	L , ДБ/см
AlN-16,6Mo	3,00	2,55	20,4	1,2	32
AlN-17,9Mo	4,00	3,31	26,5	1,2	37
AlN-24,0Mo	5,65	2,20	20,0	2,6	30

Для композиту 3 з 24 % Mo теоретичні значення ϵ/ϵ_d менші $(\epsilon/\epsilon_d)_{\text{експ}}$ в 2,6 рази завдяки тому, що в складі композиту дуже мало видовжених частинок типу сфероїдних, а переважну більшість складають сферичні частинки з $\theta = 1$. Саме тому середній фактор форми з урахуванням всього спектру час-

тинок дорівнює $\theta_{\text{експ}} = 1,3$. Внаслідок цього для аналізу такого композиту і подібних до нього (з фактором форми близьким до одиниці) і концентрації провідних частинок $0,15 < c < 0,25$ необхідно провести теоретичні розрахунки подібні базовим (див. рис. 5), але виконані для частинок сферичної форми. В уточнюючих розрахунках можна ввести сфероїдні частинки з $\theta > 1$. Відмітимо, що теоретичний розрахунок навіть з $\theta \approx 1$ при концентрації $c = 0,24$ показує, що композит 3 є непровідним і точка к3 не доходить до граничної перколяційної лінії p_c на рис. 5, тобто співпадає з експериментальними даними для композиту 3.

Існує певна кореляція між великою кількістю дрібних частинок молібдену і діелектричною проникністю в досліджених композитах. Так, збільшення кількості дрібних частинок молібдену з 57,2 до 73,5 % (в 1,28 рази) приводить до збільшення діелектричної проникності з 24 до 32 (1,33 рази) у композитах 1 і 2 відповідно (див. табл. 1). На думку авторів, це пов'язано зі зменшенням віддалі між частинками у порівнянні з середньою віддаллю між сфероїдними частинками при теоретичних розрахунках. Реальні композити з молібденовими частинками “брудніші”, наповнені дрібними частинками поміж крупних, внаслідок цього віддалі між ними зменшується і, відповідно, діелектрична проникність композиту підвищується, особливо при концентраціях близьких до порогу перколяції (див. рис. 6, 7, 1–3; $c > 0,15$).

З іншого боку, слід відмітити, що у теоретичних розрахунках ϵ/ϵ_d в залежності від фактора форми θ чи $\theta_{\text{ср}}$ (для реальних композитів) або навіть $\theta_{\text{ср}} \times c_i$ враховується тільки об'ємна частка різних за розміром частинок. Як впливає велика кількість дрібних частинок на ϵ порівняно з тим же об'ємом при тій же концентрації, але з частинками більшого розміру чи навпаки – з частинками меншого розміру – ці питання досі не вивчено. Більш того, немає моделей, які адекватно описують вплив зменшення середньої віддалі між частинками на ϵ і на поглинання НВЧ-енергії в таких двофазних композитах при концентраціях, що наближаються до порогу перколяції, але не перевищують його. Тому існує нагальна потреба в розробці таких моделей композитів, які дозволяють розраховувати середню віддалі між частинками з урахуванням їх статистичної ймовірності знаходження в об'ємній комірці композиту.

На рис. 6 наведено експериментально виміряні значення діелектричної проникності ϵ на частотах 3,2, 3,3 і 10 ГГц для трьох композитів AlN–Mo при різних об'ємних концентраціях частинок молібдену. На кривих точками к1, к2 і к3 відмічено досліджені композити 1, 2 і 3 з $\epsilon = 24, 32$ і 48 при концентрації частинок молібдену $c = 0,167, 0,179$ і 0,24 відповідно. Композити AlN–Mo використовуються у приладах НВЧ-техніки (лампах біжучої хвилі, кластеронах з розподіленою взаємодією) як об'ємні поглиначі НВЧ-випромінювання в діапазоні від 3 до 40 ГГц. Тому концентрацію частинок молібдену в композитах було вибрано максимально можливою для досягнення високого поглинання НВЧ-випромінювання, але при умові, що макроскопічна електропровідність композиту відсутня і він є діелектриком з опором 10^{10} – 10^{12} Ом. Ті ж криві, що на рис. 6, але у вигляді відносної діелектричної проникності ϵ/ϵ_d в залежності від концентрації частинок, представлено на рис. 7 для співставлення з теоретичними залежностями (4–6), побудованими на основі даних рис. 5 для фіксованих значень фактора форми $\theta = 2,4, 2,9$ і 1,3 для композитів 1, 2, 3 відповідно. На рис. 7 видно, що експериментальні залежності $\epsilon/\epsilon_d = f(c)$ з різними за розмірами частинками молібдену і теоретичні залежності для сфероїдних частинок мало відрізняються за значенням діелектричної проникності тільки у області малих концентрацій частинок при $c \leq 0,1$, але з ростом

концентрації частинок різниця у діелектричній проникності, отриманій експериментально і розрахованій теоретично, зростає і досягає максимуму при гранично допустимих концентраціях частинок у досліджених композитах 1, 2 і 3: $c = 0,167, 0,179$ і $0,24$. Слід відмітити, що різкий ріст діелектричної проникності відбувається у вузькому діапазоні концентрації: 13–17 % для композитів 1 і 2 та 21–24 % для композиту 3. Особливо це помітно для композиту 3, де ϵ збільшується вдвічі з 24 до 48. Це пов'язано з тим, що при наближенні концентрації частинок до порогу перколяції віддаль між частинками значно скорочується, деякі з них починають контактувати, утворюючи ланцюжки і розгалужені об'ємні структури, які підвищують поглинання НВЧ-випромінювання, при цьому збільшується і ϵ [33].

Діапазон частот від 3 до 40 ГГц цікавий тим, що значення діелектричної проникності ϵ і тангенсу кута діелектричних втрат $\operatorname{tg} \delta$ в композитах не змінюються не тільки при кімнатній температурі, але і при температурах до 600 °С при умові, що композит залишається непровідним при постійному струмі. Такі властивості обумовлені тим, що в цьому діапазоні частот залишається тільки іонна (або атомна) поляризація діелектрика [38].

Використовуючи формулу (7), неважко розрахувати зміну фактора форми $\theta_{\text{ср}}$ композиту для різної концентрації сфероїдальних і сферичних частинок з $\theta = 1$. Результати розрахунків зменшення значення середнього фактора форми $\theta_{\text{ср}}$ по відношенню до його значення при відсутності сферичних частинок для композитів зі сфероїдальними і сферичними частинками при їх співвідношенні 80:20 та 50:50 показано на рис. 10. За допомогою цих кривих було перераховано значення фактора форми для різних $\epsilon/\epsilon_{\text{д}}$, а також визначено граничну перколяційну лінію p_c на рис. 5. На рис. 8 приведено залежність фактора форми і перколяційну лінію p_c від концентрації сфероїдних і сферичних частинок при їх співвідношенні 80:20 і 50:50 для фіксованих $\epsilon/\epsilon_{\text{д}}$ від 1,6 до 3,4. Видно, що чим більше у композиті сферичних частинок, тим сильніше криві зміщуються до менших концентрацій c при зменшенні фактора форми (порівняйте з рис. 5). Максимальне значення діелектричної проникності $(\epsilon/\epsilon_{\text{д}})_{\text{макс}}$ дорівнює 2,8 при відношенні частинок 80:20, а для випадку 50:50 $(\epsilon/\epsilon_{\text{д}})_{\text{макс}}$ дорівнює 3,5 (див. рис. 8, б). На підставі даних (див. рис. 8, а, б) було розраховано і на рис. 9 приведено залежність відношення теоретичних значень $\epsilon/\epsilon_{\text{д}}$ до максимальних $(\epsilon/\epsilon_{\text{д}})_{\text{макс}}$ від фактора форми при співвідношенні сфероїдних і сферичних частинок 80:20 (крива 2) та 50:50 (крива 3). Ширина полоси залежності $(\epsilon/\epsilon_{\text{д}})/(\epsilon/\epsilon_{\text{д}})_{\text{макс}}$ від θ стає вужчою і сама полоса зміщується до менших значень фактора форми зі збільшенням кількості сферичних частинок у композитах з провідними частинками двох видів – сфероїдними і сферичними (див. рис. 9). Таким чином, скорочується інтервал можливих θ , при яких досягається максимальна діелектрична проникність.

Слід зауважити, що для НВЧ-техніки використання матеріалів з високими значеннями діелектричної проникності не завжди є виправданим, бо створює додаткові складнощі при виготовленні та налаштуванні приладів ламп біжучої хвилі з уповільнюючими системами на ланцюгу зв'язаних резонаторів, а також клістронів та мазерів, особливо працюючих в діапазоні частот 20–40 ГГц. Це пов'язано з тим, що коефіцієнт відбивання значно зростає при збільшенні діелектричної проникності [5]. Крім цього, при використанні матеріалів з високою діелектричною проникністю в металічних резонаторах значно підвищуються вимоги до точності механічного виготовлення деталей уповільнюючих систем [39].

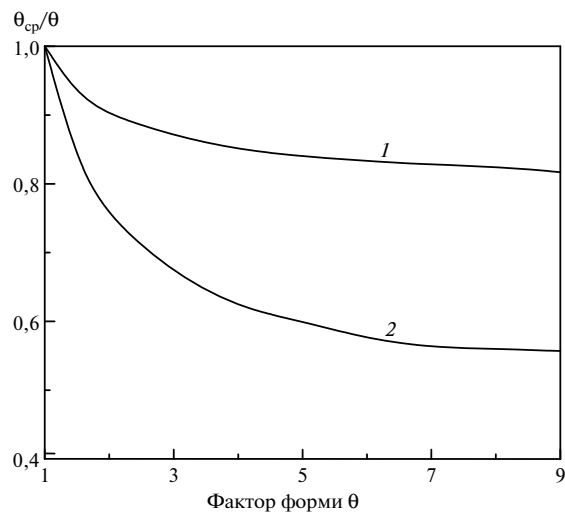


Рис. 10. Зменшення відношення θ_{cp}/θ в залежності від θ при відсутності сферичних частинок для композитів з провідними сфероїдними та сферичними частинками у співвідношенні 80:20 (1), 50:50 (2).

ВИСНОВКИ

Проведено порівняння теоретичних розрахунків і експериментальних даних для композитів AlN–Mo з вмістом частинок молібдену від 16,6 до 24 %.

На підставі результатів теоретичних розрахунків композитів, що містять провідні частинки сфероїдного виду, побудовано залежності фактора форми від концентрації частинок для різних значень відносної діелектричної проникності ϵ/ϵ_d .

Розраховано та побудовано граничну перколяційну лінію p_c , яка визначає можливі значення фактора форми θ як до порогу перколяції, так і після нього при різній об'ємній концентрації частинок.

Виявлено існування оптимального значення фактора форми $\theta = 3,9$ при $c = 0,175$, для якого значення ϵ/ϵ_d є максимальним і дорівнює 2,8. Максимальні значення діелектричної проникності в композитах з провідними частинками сфероїдного типу дорівнюють $\epsilon = 22-24$ при діелектричній проникності діелектричної матриці $\epsilon_d = 8-8,5$.

Позитивною якістю композитів з частинками сфероїдного типу є широкий інтервал значень фактора форми, при якому можливе отримання в композиті максимальних значень діелектричної проникності. Так, при відхиленні θ у 1,3–1,5 рази в інтервалі $2,5 < \theta < 5,7$ ϵ менше свого максимального значення на 7 %, а в інтервалі $3 < \theta < 5$ – на 3 %. Це важливо для практичного застосування і використання таких і подібних композитів.

Ширина полоси залежності $(\epsilon/\epsilon_d)/(\epsilon/\epsilon_d)_{\max}$ від θ стає вужчою і зміщується до менших значень фактора форми зі збільшенням кількості сферичних частинок у композитах із провідними частинками двох видів – сфероїдними і сферичними – при відсутності макроскопічної електропровідності.

При концентраціях частинок молібдену, які близькі до порогу перколяції, діелектрична проникність у композиту тим більша, чим більше в композиті дрібних (1–3 мкм) частинок.

Спечений композит з максимальним ϵ можна отримати за наявності вузького розподілу частинок за розмірами, що забезпечується попередньою класифікацією вихідного порошку молібдену.

Можна отримувати композити і при більших значеннях ϵ (32–48), але в цьому випадку відпрацювання технології їх виготовлення буде більш складним, оскільки ширина полоси залежності ϵ від фактора форми більш вузька, тобто інтервал розмірів частинок по фактору форми в 1,5–1,7 рази вужчий, ніж для близьких за розміром частинок однакової форми.

Теоретически оцененная диэлектрическая проницаемость системы изолятор–сфероидальные зерна проводника сопоставлена с экспериментально определенным значением в микроволновой области для свободноспеченных композиционных материалов AlN–Mo с концентрацией молибдена 16,6–24,0 % (по объему) и фактором формы зерен 1,3–2,9 при отсутствии макроскопической электропроводности.

Ключевые слова: нитрид алюминия, молибден, фактор формы, диэлектрическая проницаемость, порог перколяции, поглощение микроволнового излучения.

A theoretically obtained dielectric constant of the dielectric–spheroid conductive grains, and its comparison with experimentally obtained values in microwave region for pressureless sintered composite materials AlN–Mo with 16,6–24,0 vol. % and grain aspect ratio of 1,3–2,9 with no macroscopic electrical conductivity are presented.

Keywords: aluminum nitride, molybdenum, aspect ratio, dielectric constant, percolation threshold, microwave absorption.

1. Касаткин Л. В., Панопорт Г. Н. Гироприборы СВЧ: принципы действия и особенности конструкции. – Севастополь: Вебер, 2008. – 134 с.
2. Филатов Ю. Д. Механизм образования микрорельефа поверхности при обработке стекла // Верхтв. материалы. – 1991. – № 5. – С. 61–65.
3. Filatov Yu. D., Rogov V. V. A cluster model of the fatigue wear mechanism of silica-containing materials in polishing. Part 1 // J. Superhard Mater. – 1994. – 16, N 3. – P. 40–43.
4. Filatov Yu. D., Filatov O. Y., Monteil G. et al. Bound-abrasive grinding and polishing of surfaces of optical materials // Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XI; and Advances in Thin Film Coating VI: Proc. of SPIE. – 2010. – 7786, art. 778613.
5. Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. – М.: Наука, 1982. – 163 с.
6. Dani A., Ogale A. A. Percolation in short-fiber composites: cluster statistics and critical exponents // Compos. Sci. Technol. – 1997. – 57. – P. 1355–1361.
7. Favier V., Dendievel R., Canova G. et al. Simulation and modeling of three-dimensional percolation structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers // Acta Mater. – 1997. – 45, N 4. – P. 1557–1565.
8. Mileiko S. T., Stepanov A. K. A percolation-type fracture criterion for composites with randomly oriented fibers // Theor. Appl. Fract. Mech. – 1997. – 28. – P. 95–108.
9. Foulger S. H. Electrical properties of composites in the vicinity of the percolation threshold // J. Appl. Polymer Sci. – 1999. – 72. – P. 1573–1582.
10. Toya M. Micromechanics modeling of smart composites // Compos.: Part A. – 1999. – 30. – P. 531–536.
11. Bréchet Y., Cavaille J.-Y., Chabert E. et al. Polymer based nanocomposites: effect of filler–filler and filler–matrix interactions // Adv. Eng. Mater. – 2001. – 3, N 8. – P. 571–577.
12. Clingerman M. L., King J. A., Schulz K. H., Meyers J. D. Evaluating electrical conductivity models for conductive polymer composites // J. Appl. Polymer Sci. – 2002. – 83. – P. 1341–1356.
13. Vilčáková J., Sáha P., Quadrat O. Electrical conductivity of carbon fibers/polyester resin composites in the percolation threshold region // Eur. Polymer J. – 2002. – 38. – P. 2343–2347.
14. Thongruang W., Spontak R. J., Balik C. M. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study // Polymer. – 2002. – 43. – P. 3717–3725.
15. Thongruang W., Balik C. M., Spontak R. J. Volume exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. – 2002. – 40. – P. 1013–1023.

16. Сороков С. Кластерний підхід до розрахунку фізичних характеристик композиційних матеріалів // Препринт ІСМР-03-19U. – Львів: Ін-т фізики конденсованих систем, 2003. – 23 с.
17. Xue Q. A percolation model of metal–insulator composites // *Physica B*. – 2003. – **325**. – P. 195–198.
18. Consiglio R., Baker D. R., Paul G., Stanley H. E. Continuum percolation thresholds for mixtures of spheres of different sizes // *Physica A*. – 2003. – **319**. – P. 49–55.
19. Clingerman M. L., Weber E. H., King J. A., Schulz K. H. Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2003. – **88**. – P. 2280–2299.
20. He D., Ekere N. N. Effect of particle size ratio on the conduction percolation threshold of granular conductive-insulating composites // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – **37**. – P. 1848–1852.
21. Xu P., Li Zh.-Ya. Effect of particle shape on the effective dielectric response of nanocomposite close to the percolation threshold // *Physica B*. – 2004. – **348**. – P. 101–107.
22. Chen B., Wu K., Yao W. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites // *Cem. Concr. Compos.* – 2004. – **26**. – P. 291–297.
23. Zheng Q., Zhou J. F., Song Y. H. Time-dependent uniaxial piezoresistive behavior of high-density polyethylene/short carbon fiber conductive composites // *J. Mater. Res.* – 2004. – **19**, N 9. – P. 2625–2634.
24. Natsuki T., Endo M., Takahachi T. Percolation study of oriented short-fiber composites by a continuum model // *Physica A*. – 2005. – **352**. – P. 498–508.
25. Dubouloz-Monnet F., Mélé P., Albérola N. D. Multiscale morphological analysis of commingled pp/unidirectional glass fiber composites: experiment and theory // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2005. – **97**. – P. 1038–1050.
26. Janda N. B., Keith J. M., King J. A. et al. Shielding-effectiveness modeling of carbon-fiber/nylon-6,6 composites // *Ibid.* – 2005. – **96**. – P. 62–69.
27. Снарский А. А., Шамонин М. В., Женировский М. И., Траутнер Р. Влияние разупорядоченности на проводимость двухфазных сильно неоднородных высоконаполненных композитов // *Журнал технической физики*. – 2005. – **75**, вып. 1. – С. 14–21.
28. Garboezi E. J., Snyder K. A., Douglas J. F., Thorpe M. F. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids // *Phys. Rev. E*. – 1995. – **52**, N 1. – P. 819–828.
29. Norris A. N. An examination of the Mori-Tanaka effective medium approximation for multiphase composites // *ASME J. Appl. Mech.* – 1989. – **56**. – P. 83–88.
30. Cheng H., Torquato S. Electric-field fluctuations in random dielectric composites // *Phys. Rev B*. – 1997. – **56**, N 13. – P. 8060–8068.
31. Shafiro S., Kachanov M. Anisotropic effective conductivity of materials with nonrandomly oriented inclusions of diverse ellipsoidal shapes // *J. Appl. Phys.* – 2000. – **87**. – P. 8561–8569.
32. 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. – **34**, N 1. – P. 71–73.
33. Часнык В. И. Влияние структурной иерархии частиц проводящей фазы в материале объемного поглотителя на процесс поглощения СВЧ-энергии // *Электроника и связь*. – 2011. – № 1 (60). – С. 43–47.
34. Часнык В. И., Фесенко И. П. Объемный поглотитель СВЧ-энергии на основе нитрида алюминия и карбида кремния // *Техника и приборы СВЧ*. – 2008. – № 2. – С. 45–47.
35. 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.
36. Veneniste Y. A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials // *Mech. Mater.* – 1987. – **6**. – N 2. – P. 147–157.
37. Сафонова М. Н., Петасюк Г. А., Сыромятникова А. С. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2013. – 222 с.
38. Кингери У. Д. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.
39. Сигмен А. Мазеры. – М.: Мир, 1966. – 520 с.

Поступила 22.06.16