

**Key words:** *ontology, thesaurus, static synthesis, polishing elite powders from synthetic diamonds, drilling tools, stone machining tools.*

### Литература

1. Элитные алмазные шлифпорошки для бурового и камнеобрабатывающего инструмента / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая и др. // Инструмент. світ. – 2011. – № 1-2(49-50). – С. 24–28.
2. Получение элитных шлифпорошков синтетического алмаза для бурового инструмента. / Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Г.Д. Ильницкая и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К., 2011. – С. 14–23.
3. ДСТУ 3292--95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови.– К.: Держстандарт України. 1995. – 71 с.
4. ТУ У 23.9-054417377-221–2010. Шлифпорошки из синтетических алмазов элитные для бурового и камнеобрабатывающего инструмента.
5. Построение автоматизированной онтолого-тезаурусной системы управления знаниями в предметной области «Сверхтвердые материалы»: Отчет по теме 2204 / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины; № ГР 0111U000634. – К., 2013. – 207 с.

*Поступила 30.06.17*

УДК 666.3:539.5

**І. П. Фесенко<sup>1</sup>, О. О. Бочечка<sup>1</sup>**, доктори технічних наук, **Л. О. Романко<sup>1</sup>, Т. Б. Сербенюк<sup>1</sup>, О. М. Кайдаш<sup>1</sup>, С. В. Ткач<sup>1</sup>**, кандидати технічних наук, **Є. Ф. Кузьменко<sup>1</sup>; В. І. Часник<sup>2</sup>**, канд. техн. наук, **М. П. Гадзира<sup>3</sup>**, д-р техн. наук, **Н. К. Давидчук<sup>3</sup>**, канд. техн. наук, **В. Б. Галямін<sup>3</sup>, В. В. Стрельчук<sup>4</sup>**, д-р фіз.-мат. наук, **О. Ф. Коломис<sup>4</sup>**, канд. фіз.-мат. наук

<sup>1</sup>*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ*

<sup>2</sup>*Державне підприємство НДІ «Оріон», м. Київ, Україна*

<sup>3</sup>*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ*

<sup>4</sup>*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ*

### **ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР ВІЛЬНОСПЕЧЕНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ НІТРИДУ АЛЮМІНІЮ З ДОДАВАННЯМ НАНОРОЗМІРНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ**

*Наведено результати вимірювання температурної залежності електричного опору композиту на основі нітриду алюмінію, одержаного вільним спіканням з додаванням нанорозмірного порошку карбїду кремнію. Результати рентгенофазового та раманівського мікроаналізів свідчать про утворення в одержаних композитах твердого розчину карбїду кремнію в нітриді алюмінію. Визначена в температурному інтервалі 290–500 К енергія активації електропровідності композиту становить 0,04–0,09 еВ. Величина енергії активації одержаних зразків композиту характерна для домішкового механізму провідності в AlN.*

**Ключові слова:** *нітрид алюмінію, карбїд кремнію, вільне спікання, композит, мікроструктура, раманівський мікроаналіз, рентгенівський мікроаналіз, електричний опір, енергія активації.*

Для одержання керамічних композиційних матеріалів дедалі частіше застосовують метод електроспікання, відомий також як іскрове плазмове спікання (Spark Plasma Sintering) [1–4]. При застосуванні цього методу порошок спікається при одночасному прикладанні тиску та пропусканні електричного струму через матрицю, що містить порошковий компакт.

Електричний струм нагріває зону спікання за рахунок виділення джоулевої теплоти. Крім того, він є активатором спікання. Важливі такі параметри електроспікання, як сила струму, напруга, електричні імпульси, тиск. Електричний опір порошкової системи, яка спікається, є важливою складовою при попередньому оцінюванні характеристик пульсуючого струму та напруги апаратного оформлення, наприклад при швидкісному електроспіканні алмазовмісних композиційних матеріалів [5].

Мета цієї роботи – виміряти та проаналізувати температурну залежність електричного опору системи твердого розчину AlN–SiC. Ця характеристика важлива для електроспікання кераміки на основі карбиду кремнію, оскільки відомо, що AlN застосовують як активатор спікання карбиду кремнію за гарячого пресування [6].

#### **Методика експерименту**

Зразки композиту готували з порошкових сумішей AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC–C методом вільного спікання в атмосфері азоту (тиск 0,12 МПа) при температурі 1800–1850 °С протягом 1 год, подібно до методики, описаної у [7, 8].

Дослідження особливостей структури та мікрорентгеноспектральний аналіз одержаних зразків композиту здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопа ZEISS EVO 50, укомплектованого енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA 450, з використанням стандартного програмного забезпечення фірми “ZEISS” та “OXFORD”.

Раман-спектроскопію одержаних керамічних композитів виконували на полірованих зразках композиту за допомогою Раманівсько-люмінесцентного спектрального комплексу з субмікронним просторовим поділом, до складу якого входять потрібний спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000 (Франція); конфокальний мікроскоп UV-Visible-NIR Olympus BX41 (Японія); HeCd лазер, Ar-Kr лазер Stabilite 2018-RM Spectra Physics 2.5W (США); реєстрація CCD TE-1024×256 Andor (200–1050 нм) та InGaAs detector LN-IGA-512×1 (800–1550 нм).

Питомий електричний опір зразків визначали методом вимірювання вольтамперних характеристик на постійному струмі. Для виключення зовнішнього впливу, електричний опір зразків та їх температурну залежність вимірювали у вакуумній камері за тиску  $p = 10^{-3}$  Па у режимі стабілізації температури 300–500 К.

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. Досліджувані зразки мали форму правильних циліндрів діаметром  $d = 6$  мм. Для вимірювання зразок затискали між покритими сріблом вимірювальними електродами, при цьому вимірювали об’ємні характеристики зразка. Опір зразків визначали на омичній ділянці вольтамперної характеристики. Питомий опір розраховували з урахуванням геометричних розмірів зразків за формулою

$$\rho = \frac{U S}{I h},$$

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

#### **Результати дослідження та їх обговорення**

Мікрорентгеноспектральний аналіз здійснювали в кількох точках на зламі зразка композиційного матеріалу, одержаного з порошкової системи AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–32% мас. SiC–C. Подібно до досліджень, наведених у [9], вуглець і кремній містились в усіх досліджених зернах композиту (точки 1–7 на рис. 1 і в таблиці). Це зумовлено інтенсивним розчиненням нанодисперсного SiC у кристалічній ґратці AlN при спіканні композиту завдяки розвинутій поверхні контакту між цими двома фазами. Близькість діаметрів атомів алюмінію, вуглецю,

кремнію та азоту внаслідок їх сусідства в періодичній таблиці Менделєєва полегшує утворення твердого розчину SiC у AlN.

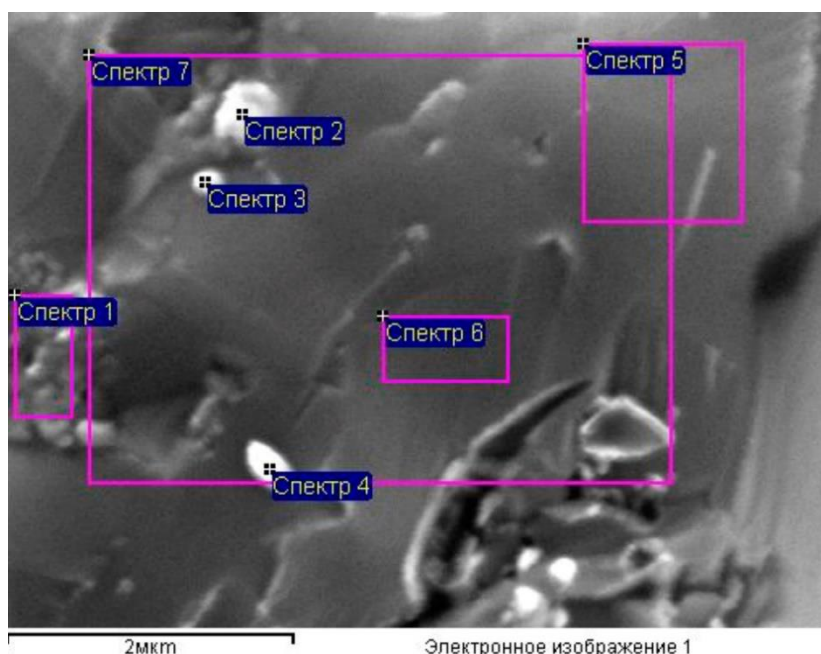


Рис. 1. Мікроструктура зразка композиту, одержаного вільним спіканням з порошкової композиції AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–32% мас. SiC–C: спектр 1–7 – точки, де здійснено елементний рентгеноспектральний аналіз зразка (див. таблицю)

Нормалізований елементний аналіз композиту, одержаного вільним спіканням з порошкової композиції AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC–C

Спектр	Вміст, % мас.							Сума
	C	N	O	Al	Si	Ti	Au	
1	11,12	10,44	<b>1,36</b>	34,91	28,25	0,14	<b>13,78</b>	100
2	10,23	15,66	1,60	<b>44,47</b>	20,94	0,33	<b>6,77</b>	100
3	<b>20,74</b>	<b>6,34</b>	<b>1,36</b>	<b>29,03</b>	<b>30,38</b>	<b>0,41</b>	11,75	100
4	15,62	14,55	1,96	40,68	16,49	0,16	10,54	100
5	<b>8,32</b>	<b>21,60</b>	3,81	43,11	<b>14,55</b>	0,11	8,49	100
6	9,13	20,86	<b>3,82</b>	41,82	14,80	<b>0,08</b>	9,48	100
7	11,77	17,55	2,62	38,60	20,37	0,10	8,99	100
Середнє значення	12,42	15,29	2,36	38,95	20,82	0,19	9,97	–
Стандартне відхилення	4,36	5,48	1,09	5,38	6,34	0,13	2,30	–

На раманівському спектрі зразка композиту, одержаного вільним спіканням системи AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–16(SiC–C) (рис. 2), у смузі 570–740 см<sup>-1</sup> поділено лінії фононів A<sub>1</sub><sup>TO</sup>, E<sub>2</sub><sup>High</sup>, E<sub>1</sub><sup>TO</sup>.

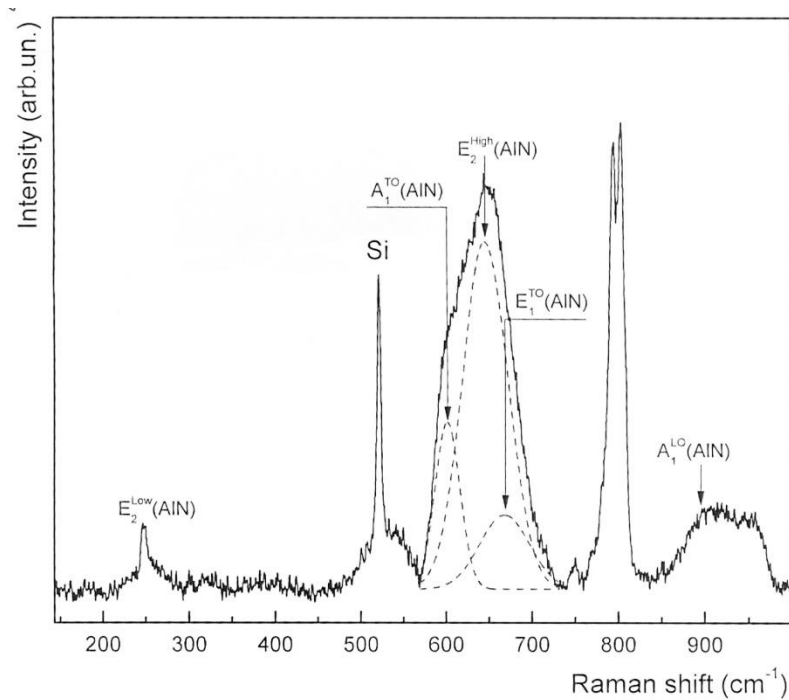


Рис. 2. Раманівський спектр композиту, одержаного вільним спіканням системи  $AlN-Y_2O_3-16(SiC-C)$

Відомо, що напівширина раманівського піку  $E_2^{High}$  становить міру структурної довершеності кристалічної ґратки  $AlN$  [10, 11]. Напівширина піку  $E_2^{High}$  для досліджуваного

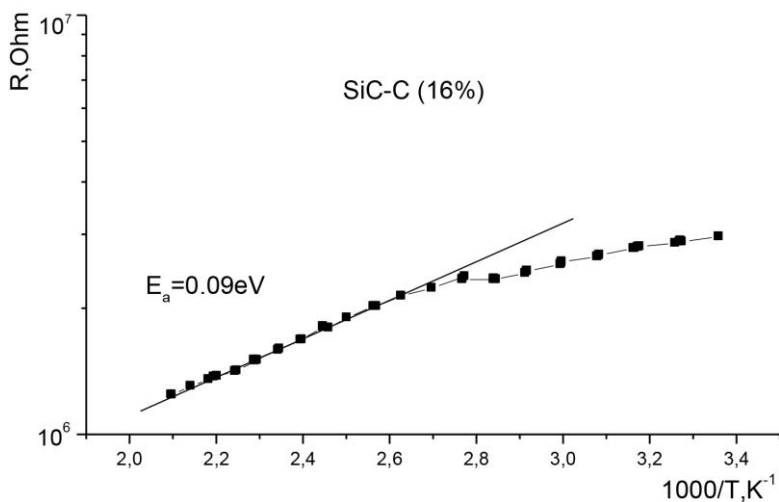


Рис. 3. Температурна залежність електричного опору композиту, одержаного вільним спіканням системи  $AlN-Y_2O_3-16(SiC-C)$

зразка одержаного композиту становить  $63 \text{ cm}^{-1}$ . Це значно перевищує напівширину піку  $E_2^{High}$  еталонного зразка  $AlN$   $9,5 \text{ cm}^{-1}$  [9] і свідчить про порушення ідеальної кристалічної ґратки нітриду алюмінію внаслідок утворення твердого розчину  $SiC$  у  $AlN$ . Це узгоджується з наведеними даними мікрорентгенівського аналізу.

За кімнатної температури питомий електричний опір зразків композиту  $SiC-C$  (16%)  $\rho = 4,5 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . У температурному інтервалі питомий електричний опір змінюється від  $3,0 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  за

температури 290 К до  $1,0 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  за температури 500 К (рис. 3).

В температурному інтервалі 385–500 К енергія активації електропровідності композиту становила 0,09 еВ, в інтервалі 290–385 К – 0,04 еВ. Енергія активації електричної провідності одержаних зразків композиту характерна для домішкового механізму провідності в  $AlN$ .

### Висновки

Питомий електричний опір композиту на основі нітриду алюмінію, одержаного вільним спіканням з додаванням нанорозмірного порошку карбіду кремнію, змінюється від  $3,0 \cdot 10^6$  Ом·см за температури 290 К до  $1,0 \cdot 10^6$  Ом·см за температури 500 К. Результати рентгенофазового та раманівського мікроаналізу свідчать про утворення в одержаних композитах твердого розчину карбіду кремнію в нітриді алюмінію. Визначена в температурному інтервалі 290–500 К енергія активації електропровідності композиту становить 0,04–0,09 еВ. Енергія активації одержаних зразків композиту характерна для домішкового механізму провідності в AlN.

*Приведены результаты измерения температурной зависимости электропроводности композита на основе нитрида алюминия, полученного свободным спеканием с добавлением наноразмерного порошка карбида кремния. Результаты рентгенофазового и рамановского микроанализов свидетельствуют об образовании в полученных композитах твердого раствора карбида кремния в нитриде алюминия. Определенная в температурном интервале 290–500 К энергия активации электропроводности композита равна 0,04–0,09 эВ. Энергия активации полученных образцов композита характерна для примесного механизма проводимости в AlN.*

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, карбид кремния, свободное спекание, композит, микроструктура, рамановский микроанализ, рентгеновский микроанализ, сопротивление, энергия активации.

### ELECTRICAL RESISTIVITY OF PRESSURELESS SINTERED ALUMINUM NITRIDE BASED COMPOSITE WITH ADDITION OF NANOSIZED SILICON CARBIDE

*Temperature dependence of electrical resistance of pressureless sintered aluminum nitride based composite with addition of nano silicon carbide is presented. Micro X-ray and Raman analysis favors a formation of SiC solid solution in AlN. Activation energy of electrical conductivity in the 290-500 K temperature range is estimated to be equal to 0.04–0.09 eV. This value of activation energy of the composite can be attributed to the additive conductance in AlN.*

**Key words:** aluminum nitride, silicon carbide, pressureless sintering, composite, microstructure, Raman microanalysis, X-ray microanalysis, electrical resistance, activation energy.

### Література

1. Хімічний синтез, низькотемпературне іскрове плазмове спікання та механічні характеристики оксидної цирконієвої нанокераміки з низьким вмістом оксиду ітрію / О. В. Бездорожев, Г. Ю. Бородянська, П. І. Лобода та ін. // Современ. пробл. физ. материаловедения. – 2009. – Вып. 18. – С. 21–28.
2. Прокопів М. М., Геворкян Е. С., Гуцаленко Ю. Г. Поліпшення вольфрамкобальтових твердих сплавів десорбційним рекристалізаційним відпалом після електроспікання під тиском // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Тези доп. XX міжнар. наук. конф. – X : НТУ «ХП», 2012. – С. 98.
3. Майстренко А. Л. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. – К.: Наук. думка, 2014. – 342 с.
4. Metal-ceramic nanostructured layered composites for solid oxide fuel cells by spark plasma sintering / O. Bezdorozhev, N. Borodianska, Y. Sakka et al. // J. Nanosci. Nanotechol. – 2014. – 14. – N 6. – P. 4218–4223.
5. Математичне моделювання теплового стану елементів технологічного вузла в процесі швидкісного електроспікання алмазовмісних композитних матеріалів / А. Л. Майстренко, В. А. Дутка, В. П. Переяслав, С. А. Іванов // Сверхтвердые матер. – 1999. – № 4. – С. 26–35.

6. Изучение структуры и свойств керамики карбид кремния – нитрид алюминия при высоких температурах / В. А. Мельникова, В. К. Казаков, П. С. Кислый, В. К. Сульженко // Сверхтвердые матер. – 1991. – № 2. – С. 33–36.
7. Спінання композиційного матеріалу AlN-SiC / Т. Б. Сербенюк, В. В. Івженко, В. Б. Свєрдун та ін. // Сверхтвердые матер. – 2006. – № 1. – С. 38–46.
8. Структура, механічні, тепло- та діелектричні властивості керамічного матеріалу нитрид алюмінію – карбід кремнію / Т. Б. Сербенюк, Л. І. Александрова, М. І. Заїка та ін. // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 6. – С. 29–39.
9. Дослідження керамічного матеріалу, одержаного вільним спіканням з порошкової композиції AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(SiC–C), за допомогою електронної мікроскопії, раманівської спектроскопії і вимірювання теплопровідності та поглинання мікрохвильового випромінювання / І. П. Фесенко, В. І. Часник, О. Ф. Коломис та ін. // Сверхтвердые матер. – 2015. – № 2. – С. 11–20.
10. Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN under high pressures / M. Kuball, J. M. Hayes, A. D. Prins et al. // Appl. Phys. Let. – 2001. – 78. – N 6. – P. 724–726.
11. Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN: temperature and pressure dependence of the AlN phonon modes / M. Kuball, J. M. Hayes, Shi Ying et al. // J. of Crystal Growth. – 2001. – 231. – P. 391–396.

Надійшла 26.05.17

УДК 546.26-419

**О. В. Савіцький; В. В. Лисаковський, М. А. Серга**, кандидати технічних наук

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

### **ПИТОМА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАГРІВАЧІВ НА ОСНОВІ ГРАФІТУ ДЛЯ НТНР ВИРОЩУВАННЯ АЛМАЗУ**

*Вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності (НТНР вирощування) потребує стабільних температурних параметрів кристалізації за високого тиску (до 6–6,5 ГПа). Для забезпечення відповідних умов слід контролювати властивості матеріалів, що становлять електричний ланцюг нагрівання. Запропоновано та випробувано два методи визначення електропровідності, що різняться принципами взаємодії зі зразками. Визначено питому електропровідність композиційних нагрівачів ростових комірок високого тиску та розподіл питомого опору в нагрівальних елементах.*

**Ключові слова:** *питома електропровідність, метод вихрових струмів, чотиризондовий метод вимірювання електропровідності, композиційний нагрівач, графіт, апарат високого тиску.*

Вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності потребує якісного, ефективного та стабільного нагрівання ростових комірок. Для забезпечення відповідної температури кристалізації алмазу з розплав-розчинної системи на затравці доцільно використовувати дисперсно-композиційні нагрівачі на основі електро- та теплоізолюваних тугоплавких оксидів з додаванням струмопровідних компонентів, зокрема порошків графіту [1].

Одержані дисперсно-композиційні матеріали для виготовлення нагрівачів повинні мати відповідні електропровідні властивості зі збереженням упродовж вирощування. Значення електричного опору таких матеріалів відхиляються, що спричинено технологічними умовами одержання дисперсно-композиційних сумішей та формування нагрівальних