

УДК 621.762:536.46

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ Al + AlN В АЗОТЕ НА СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В СТРУКТУРЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. В. Загоржевский<sup>1</sup>, \*, И. Д. Ковалев<sup>1</sup>, Н. И. Мухина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: zakvl@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 16.06.2021 г.

Принята к публикации 18.06.2021 г.

Исследовано влияние температуры горения смесей Al + AlN в азоте и длительности остывания продуктов синтеза на содержание примеси кислорода, растворенной в решетке нитрида алюминия. Показано, что в интервале температур 1460–2000°C происходит внедрение поверхностного кислорода в структуру AlN. Установлено, что с ростом температуры синтеза содержание растворенного в нитриде алюминия кислорода возрастает. Концентрация растворенного кислорода увеличивается при использовании разбавителя (AlN) с более мелкими частицами. Показано, что с увеличением температуры синтеза происходят укрупнение зерен нитрида алюминия и их срастание, что характерно для собирательной рекристаллизации. Определено, что для снижения концентрации примеси кислорода, растворенной в нитриде алюминия, в шихту необходимо вводить добавки, которые способствуют восстановлению оксида алюминия или переводу поверхностного кислорода в газовую фазу.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид алюминия, примесь кислорода, кристаллическая решетка, структурообразование, размер частиц

DOI: 10.31857/S0002337X21100171

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нитрид алюминия является наиболее привлекательным материалом для электроники и электротехники. Сочетание таких качеств, как высокая теплопроводность, высокое электрическое сопротивление и низкий коэффициент теплового расширения, позволили использовать его для получения теплопроводящей диэлектрической керамики широкого спектра применения. Керамика из нитрида алюминия для производства подложек микросхем – более дешевая и безопасная альтернатива токсичного оксида бериллия [1, 2].

Электрофизические свойства керамики из нитрида алюминия во многом зависят от характеристик исходного порошка нитрида алюминия и режима спекания. Основными факторами являются чистота исходного порошка нитрида алюминия по кислороду [3–5], примесям катионов металлов [6–8], гранулометрический состав, а также наличие спекающих добавок [7]. Кислород – наиболее определяющая примесь, особенно та его часть, которая растворена в решетке нитрида алюминия. Исследования показали, что для обеспечения теплопроводности керамики более

170 Вт/(м К) общее содержание примеси кислорода в порошке AlN не должно превышать 0.9 мас. %, а растворенного в решетке – 0.4 мас. % [9, 10].

Установлено, что при внедрении атомов кислорода в структуру AlN уменьшается параметр решетки  $c$ . Таким образом, значение параметра кристаллической решетки  $c$  коррелирует с концентрацией примеси кислорода, растворенного в нитриде алюминия, и, соответственно, с теплопроводностью керамики из AlN [11, 12]. Экспериментально определенная зависимость между теплопроводностью и содержанием кислорода в спеченном AlN показана в [10, 13–15].

Поскольку присутствие растворенного в решетке AlN кислорода влияет на параметр  $c$ , он может являться количественным индикатором содержания кислорода в структуре AlN, что позволит прогнозировать величину теплопроводности керамики. Так, порошок нитрида алюминия производства Tokuyama Soda, AlN Grade F при общей концентрации кислорода 0.8–0.9 мас. % содержит 0.4 мас. % растворенного кислорода. При спекании такого порошка в течение 5 ч по рекомендованному режиму при температуре 1850°C получается керамика с теплопроводностью 160–

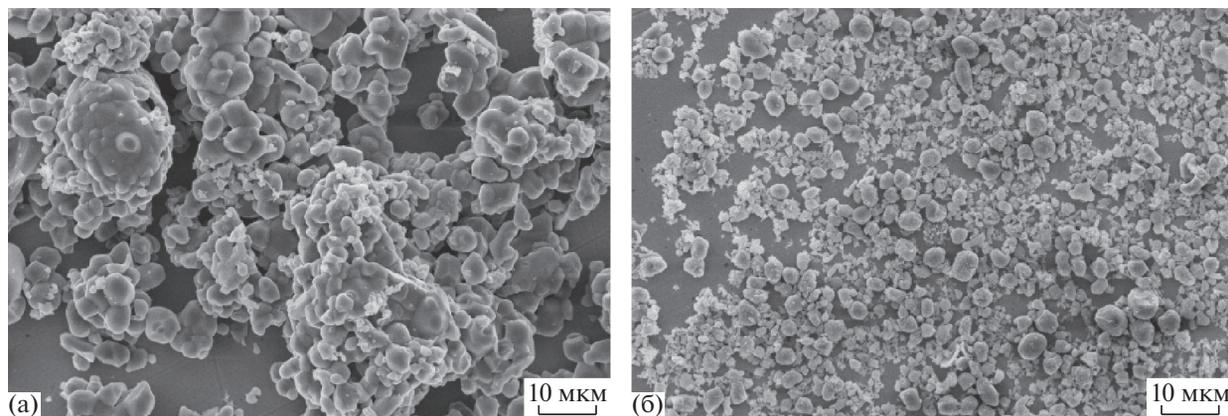


Рис. 1. Морфология порошков нитрида алюминия, использованных в качестве разбавителя: 1 (а), 2 (б).

170 Вт/(м К). При этом в процессе спекания содержание примеси кислорода в спеченном AlN снижается до 0.2 мас. %. Таким образом, для повышения теплопроводности керамики из нитрида алюминия важно использовать порошок нитрида алюминия с низким содержанием растворенного кислорода.

Наличие примеси кислорода в AlN определяется чистотой сырья и условиями синтеза. Поскольку очистка кристаллической структуры AlN от растворенного кислорода – процесс диффузионный и протекает очень медленно, то основными влияющими на него параметрами являются восстановительная среда, температура и длительность синтеза. При печном синтезе методом прямого азотирования или карботермическом восстановлении оксида алюминия в азоте процесс идет в течение нескольких часов при температуре 1400–1600°C. Этого времени достаточно, чтобы получить AlN с содержанием растворенного кислорода 0.4–0.5 мас. % [16, 17]. Синтез нитрида алюминия в режиме горения – процесс быстротекущий, характеризуется быстрым достижением максимальной температуры и быстрым охлаждением продуктов. Время нахождения синтезированного нитрида алюминия при температурах более 1400°C составляет от 1 до 5 мин, в зависимости от начальных условий синтеза. Однако максимальная температура горения может достигать 2200°C, что значительно выше температуры печного синтеза. Таким образом, представляет интерес влияние температуры синтеза и длительности охлаждения на содержание примеси растворенного кислорода в нитриде алюминия, полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Целью данной работы является изучение влияния температуры синтеза и времени остывания продуктов на концентрацию растворенного в структуре нитрида алюминия кислорода при горении смесей Al + AlN в азоте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 л. Навеска шихты – 3.0 кг, начальное давление азота – 2.0 МПа. Реакционная шихта состояла из смеси порошков алюминия и разбавителя, нитрида алюминия, который вводили в состав шихты для обеспечения необходимого температурного режима синтеза. Содержание порошка алюминия в шихте составляло 18 и 24 мас. %.

Для приготовления реакционной шихты использовали порошок алюминия марки АСД-1 и два вида СВС-порошков нитрида алюминия: крупнодисперсный (1) и мелкодисперсный (2). Поскольку процесс удаления примеси кислорода, растворенного в решетке AlN, диффузионный, размер частиц нитрида алюминия является важным параметром. Крупнодисперсный порошок AlN был представлен частицами размером 2–5 мкм, объединенными в агрегаты размером 10–20 мкм (рис. 1а). Мелкодисперсный порошок AlN состоял из отдельных частиц размером 0.5–3 мкм (рис. 1б).

Для определения количества кислорода, растворенного в решетке AlN, был построен график (рис. 2) на основе зависимостей теплопроводности от параметра  $c$  и от содержания кислорода в решетке AlN [3, 10–15, 18, 19].

Характеристики исходных компонентов представлены в табл. 1. Видно, что, помимо растворенного в решетке кислорода, в разбавителе присутствует примесь кислорода, находящаяся на поверхности частиц разбавителя в виде оксигидроксида алюминия (AlOOH), который образуется в процессе гидролиза при контакте нитрида алюминия с атмосферной влагой. Содержание поверхностного кислорода выше у более мелкого порошка нитрида алюминия.

Порошки исходных компонентов смешивали в шаровой мельнице в течение 1 ч. Полученную шихту загружали в реакционную лодочку и поме-

шали в реактор. Реактор продували азотом квалификации “ос. ч.” для удаления кислорода воздуха, затем заполняли азотом до необходимого давления и осуществляли воспламенение шихты. После охлаждения спек извлекали из реактора и направляли на исследование и переработку.

Для определения параметра  $c$  AlN снимали рентгенограммы (дифрактометр ДРОН-3М, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , шаг по углу  $0.02^\circ$ , время экспозиции 1 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match. В качестве эталона в образцы добавляли 15 мас. % кремния. Параметры ячейки рассчитывались в программном комплексе “Буревестник”. Для расчета параметров ячейки AlN (гексагональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) использовались следующие отражения: 103, 200, 112, 201, 202, 210, 211, 114, 212, 105, 300, 213, 302.

Морфологию продуктов синтеза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 фирмы Carl Zeiss SMT AG Company. Гранулометрический состав порошков определяли с помощью лазерного анализатора MicroSizer 201. Удельную поверхность определяли методом БЭТ по адсорбции азота с помощью прибора “Сорби-М”. Для измерения температур горения использовали термпары ВР5/ВР20. Запись температурных кривых осуществляли с помощью блока АЦП с соответствующим компьютерным и программным обеспечением.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе исследований установлено, что при горении реакционной смеси Al+AlN в азоте по сечению спека формируется градиент температур, величина которого зависит от состава шихты. Возникновение градиента температур связано с низкой скоростью горения (0.2–0.4 мм/с) и интенсивным теплоотводом с поверхности спека в газовую среду. В связи с этим измеренная температура горения зависела от глубины погружения термпары. Поэтому для получения объективных

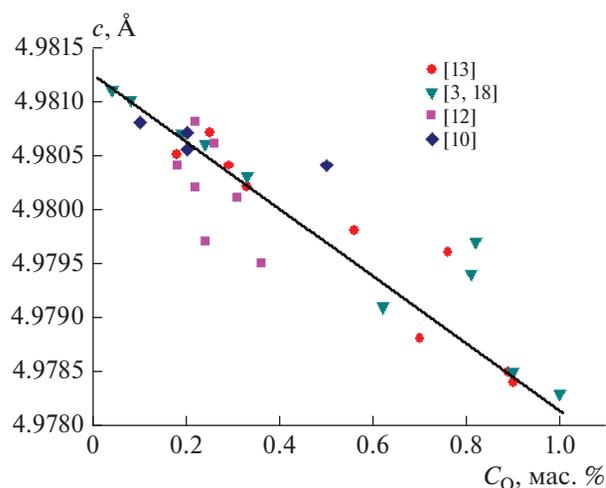


Рис. 2. Зависимость параметра  $c$  от содержания кислорода, растворенного в решетке нитрида алюминия.

результатов пробы образцов AlN отбирали из области спая термпары. На рис. 3 показаны температурные профили горения шихт с минимальным содержанием алюминия. Видно, что при низком (18 мас. %) содержании алюминия в шихте максимальная температура синтеза равна  $1460\text{--}1500^\circ\text{C}$  и сохраняется на одном уровне около 30 с, а затем плавно снижается для обоих составов. Охлаждение спеков AlN, полученных из шихты, содержащей 24 мас. % алюминия, более медленное, а время пребывания при максимальной температуре составляет около 50 с (рис. 4). Таким образом, нитрид алюминия, синтезированный из шихты с 24 мас. % порошка алюминия, подвергается более длительному тепловому воздействию. Время пребывания при температуре выше  $1500^\circ\text{C}$  составляет около 300 с для состава с мелкодисперсным разбавителем и 200 с для состава с крупнодисперсным разбавителем.

Значительная разница между минимальными и максимальными температурами синтеза и временами воздействия температуры существенно

Таблица 1. Характеристика компонентов шихты

Компонент	Кислород, мас. %		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр частиц $d_{50}$ , мкм	Параметры элементарной ячейки, Å
	общий	растворенный в решетке AlN			
Al (АСД-1)	0.2		0.1	22.0	
AlN (СВС-1)	0.9	0.4	1.2	8.8	$a = 3.1114(1)$ $c = 4.97995(20)$
AlN (СВС-2)	1.1	0.4	3.5	2.2	$a = 3.1113(1)$ $c = 4.9800(1)$
Азот “ос. ч.”	0.0001 об. %				

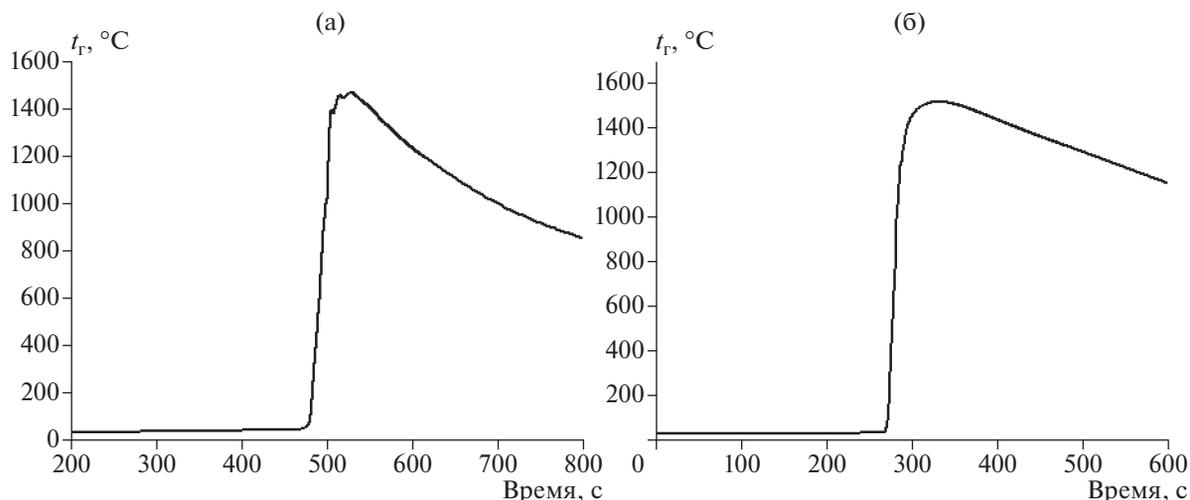


Рис. 3. Температурные профили горения шихт с содержанием 18 мас. % алюминия: разбавитель – 1 (а), 2 (б).

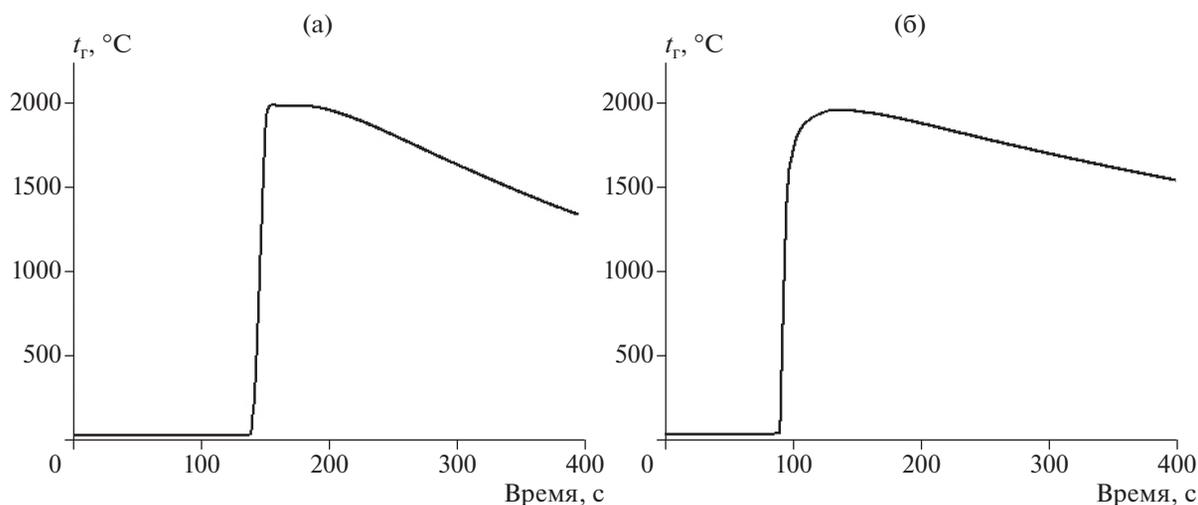


Рис. 4. Температурные профили горения шихт с содержанием 24 мас. % алюминия: разбавитель – 1 (а), 2 (б).

повлияла на концентрацию примеси кислорода в структуре AlN. При синтезе AlN в режиме горения без восстановительной атмосферы с ростом температуры параметр  $c$  снижается, а следовательно, содержание кислорода, растворенного в структуре AlN, возрастает (рис. 5). Это значит, что без восстановительной атмосферы или иной среды, которая бы создавала отрицательный градиент концентрации кислорода между поверхностью частицы AlN и ее в объеме, происходит диффузия поверхностной примеси кислорода в объем частицы нитрида алюминия. Ранее было установлено, что при синтезе композита AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с возрастанием температуры параметр  $c$  увеличивается. Происходит очистка поверхности зерен AlN от примеси кислорода с образованием алюминатов иттрия. Это создает дефицит атомов

кислорода на поверхности зерен AlN и является движущей силой для диффузии кислорода к поверхности зерна [20].

Из рис. 5 видно, что при использовании более мелкого разбавителя снижение параметра  $c$  значительнее по сравнению с более крупным, что можно объяснить большей площадью при диффузии кислорода. Сопоставление рассчитанных параметров  $c$  (рис. 5) с графиком на рис. 2 показало, что при максимальных температурах синтеза содержание кислорода в решетке AlN возросло с 0.4 до 0.6 и 0.7 мас. % при использовании крупного и мелкого разбавителя соответственно. Химический анализ образцов нитрида алюминия, полученных при максимальной температуре синтеза, показал снижение содержания общего кислорода до 0.7 и 0.9 мас. % соответственно. Та-

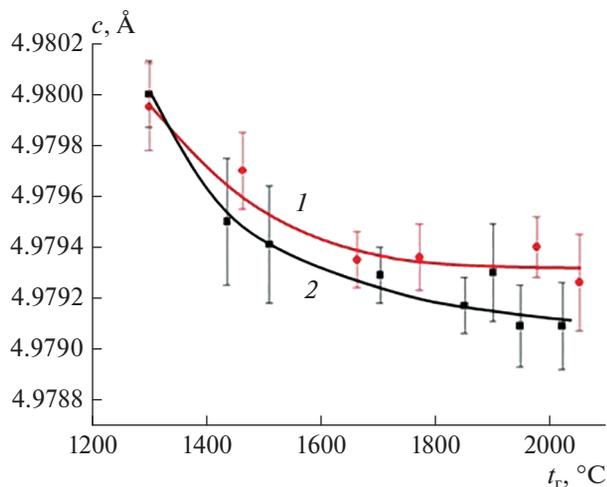


Рис. 5. Зависимости параметра  $c$  AlN от температуры синтеза: кривые 1, 2 соответствуют номерами разбавителя.

ким образом, общее содержание кислорода в AlN снизилось, а растворенного в решетке возросло.

Из рис. 5 видно, что при температуре выше 1900°C кривая 1 вышла на горизонталь, т.е. вся поверхностная примесь кислорода перешла в объем синтезированных частиц нитрида алюминия. Это также подтверждается совпадением результатов химического анализа и оценки по калибровочному графику. Снижение общего содержания кислорода произошло за счет образования нового, более чистого по кислороду нитрида алюминия.

Нитрид алюминия, полученный из шихты с 18 мас. % порошка алюминия, представляет собой мягкие, легко разрушаемые спеки. Микроструктура спеков в основном состоит из слабоспеченных частиц нитрида алюминия равноосной формы размером 1–4 мкм, а также субмикронных

частиц иглоподобной и равноосной форм (рис. 6). Условия синтеза не повлияли на характер микроструктуры разбавителя. Исходя из снижения параметра  $c$  AlN можно предположить, что в процессе горения частиц алюминия в азоте возрастание содержания примеси кислорода в решетке AlN произошло за счет диффузии поверхностного кислорода разбавителя в объем частицы нитрида алюминия. При горении шихты с 24 мас. % Al температура синтеза приблизилась к температуре плавления оксида алюминия и составила 1950–2000°C. Произошла усадка продукта синтеза на 10%. Спеки представляют собой достаточно прочный материал. Нитрид алюминия, синтезированный при максимальной температуре, состоит из спеченных, хорошо сформированных, ограниченных частиц (рис. 7). Форма и размер частиц образцов, полученных с мелким и крупным разбавителем, похожи. Обращает на себя внимание отсутствие субмикронных частиц. Для образцов, синтезированных при температуре 2000°C, характерно укрупнение зерен и изменение морфологии с образованием однотипных частиц AlN независимо от гранулометрического состава исходного разбавителя. Это свидетельствует о начальной стадии собирательной рекристаллизации нитрида алюминия, что подтверждается наличием хорошо сформированных тонких границ между сросшимися зернами (рис. 8). Параметр  $c$  для данных образцов имеет самые низкие значения. Таким образом, при температуре синтеза около 2000°C в процессе рекристаллизации AlN происходит активное внедрение примеси кислорода в структуру нитрида алюминия. Более высокое содержание примеси кислорода, растворенной в AlN, при использовании разбавителя с удельной поверхностью 3.5 м<sup>2</sup>/г обусловлено большим содержанием поверхностного кислорода в исходном разбавителе. Таким образом, можно предположить,

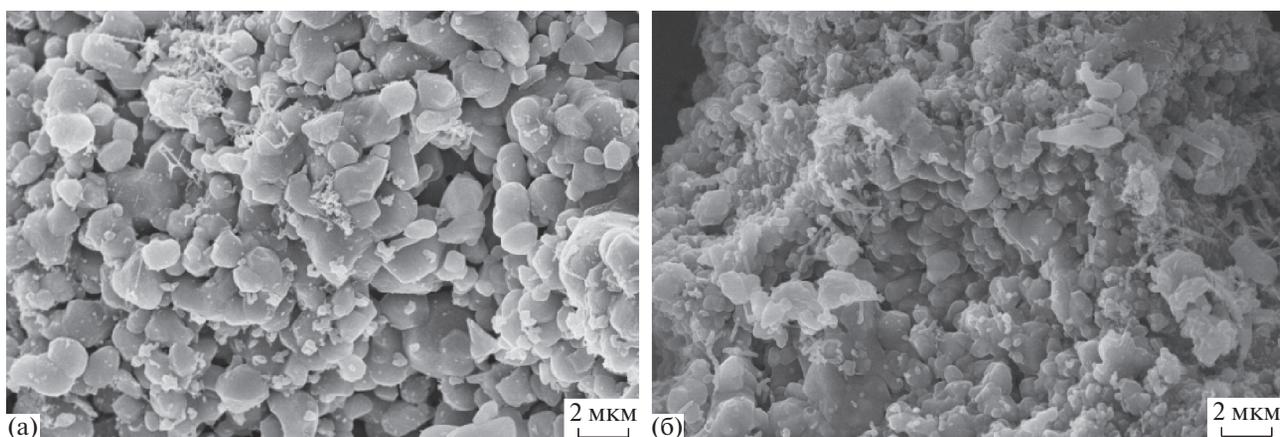


Рис. 6. Морфология частиц нитрида алюминия, полученного из шихты, содержащей 18 мас. % алюминия: разбавитель – 1 (а), 2 (б).

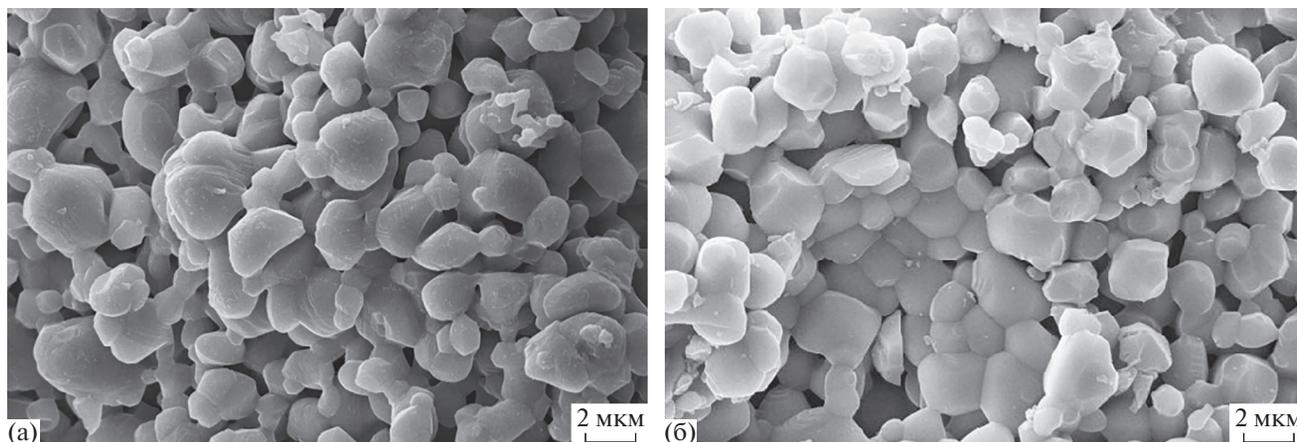


Рис. 7. Морфология частиц нитрида алюминия, полученного из шихты, содержащей 24 мас. % алюминия: разбавитель — 1 (а), 2 (б).

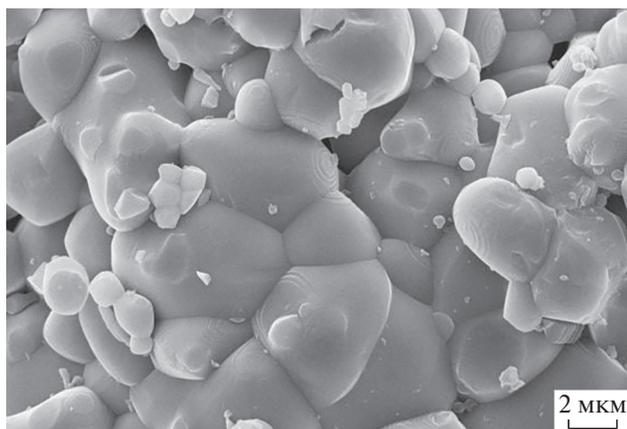


Рис. 8. Морфология сросшихся частиц нитрида алюминия, образовавшихся при температуре 2000°C.

что при температурах синтеза 1460–1700°C внедрение атомов кислорода в решетку AlN происходит путем диффузии, а при температурах 1900–2100°C оксид алюминия растворяется в нитриде алюминия в процессе синтеза и рекристаллизации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры синтеза на параметр  $c$  AlN. Установлено, что с ростом температуры синтеза параметр  $c$  уменьшается, а следовательно, содержание растворенного в решетке AlN кислорода возрастает. Таким образом, при СВС AlN в интервале температур 1460–2000°C происходит внедрение поверхностного кислорода в кристаллическую структуру AlN. Установлено, что в исследованном диапазоне температур снижение параметра  $c$  больше у нитрида алюминия, синтезированного при использовании разбавителя с более

мелкими частицами. Это объясняется большей поверхностью взаимодействия  $Al_2O_3$  с AlN и большим содержанием поверхностной примеси кислорода в разбавителе. Для получения чистого по кислороду нитрида алюминия необходимо использовать компоненты шихты с низким содержанием примеси кислорода. Для снижения концентрации кислорода, растворенного в синтезированном нитриде алюминия, в шихту необходимо вводить добавки, которые способствуют восстановлению оксида алюминия или переводу поверхностного кислорода в газовую фазу.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00053.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheppard L.M. Aluminum Nitride: A Versatile but Challenging Material // *Ceram. Bull.* 1990. V. 69. № 11. P. 1801–1812.
2. Knudsen K. Aluminum Nitride // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. V. 74. № 6. P. 97–101.
3. Slack G.A., Tanzilli R.A., Pohl R.O., Vandersande J.W. The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN // *J. Phys. Chem. Solids.* 1987. V. 48. № 7. P. 641–647.
4. Sakai T. et al. Effects of the Oxygen Impurity on the Sintering on the Thermal Conductivity of AlN Polycrystal // *Yogyo-Kyokai-Shi.* 1978. V. 86. № 4. P. 174–1179.
5. Buhr H., Muller G., Wiggers H., Aldinger F., Roosen A. Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of AlN( $Y_2O_3$ ) Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 4. P. 718–723.
6. Baranda P.S., Knudsen A.K., Rah E. Effect of Silica on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 7. P. 1761–1771.

7. Kuramoto N., Taniguchi H., Numata Y., Aso I. Sintering Process of Translucent AlN and Effect of Impurities on Thermal Conductivity of AlN Ceramics // *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1985. V.93. № 9. P. 41–46.
8. Sakuma K., Okada A., Kawamoto H. Effect of Cation Impurities on Thermal Conductivity of Yttria-Doped Aluminum Nitride // *J. Mater. Synth. Process*. 1998. V. 6. № 5. P. 315–321.
9. Watari Koji et al. Influence of Powder characteristics on Sintering Process and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics // *J. Ceram. Soc. Jpn*. 1995. V. 103. № 9. P. 891–900.
10. Watari Koji, Kawamoto Mitsuru, Ishizaki Kozo. Sintering Chemical Reactions to Increase Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // *J. Mater. Sci*. 1991. V. 26. № 17. P. 4727–4732.
11. Kobayashi R., Moriya Y., Imamura M., Oosawa K., Oh-Ishi M. Relation between Oxygen Concentration in AlN Lattice and Thermal Conductivity of AlN Ceramics Sintered with Various Sintering Additives // *J. Ceram. Soc. Jpn*. 2011. V. 119. № 4. P. 291–294.
12. Goto Y., Ueno F., Kasori M., Horiguchi A. The Relation between Oxygen Content of Aluminum Nitride and Its Thermal Conductivity // *Proc. An. Meet. Ceram. Soc. Jpn*. 1990. P. 10.
13. Potter G.E., Knudsen A.K., Tou J.C., Choudhury A. Measurement of the Oxygen and Impurity Distribution in Polycrystalline Aluminum Nitride with Secondary Ion Mass Spectrometry // *J. Am. Ceram. Soc*. 1992. V. 75. № 12. P. 3215–3224.
14. Kumashiro Yukinobu. *Electric Refractory Materials*. ISBN 9780824700492 CRC Press. Published August 24. 2000. 776 p.
15. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing / Ed. Weimer A.W. Chapman & Hall, 1997. 671 p.
16. Pathak Lokesh Chandra, Ray Ajoy Kumar, Das Samar, Sivaramakrishnan C.S., Ramachandrarao P. Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride Powders // *J. Am. Ceram. Soc*. 1999. V. 82. № 1. P. 257–260.
17. Takayuki Ide, Katsutoshi Komeya, Takeshi Meguro, Junichi Tatami. Synthesis of AlN Powder by Carbothermal Reduction-Nitridation of Various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders with CaF<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc*. 1999. V. 82. № 11. P. 2993–2998.
18. Kasori Mitsuo, Ueno Fumio. Thermal Conductivity Improvement of YAG Added AlN Ceramics in the Grain boundary Elimination Process // *J. Eur. Ceram. Soc*. 1995. V. 15. P. 435–443.
19. Slack G.A. Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity // *J. Phys. Chem. Solids*. 1973. V. 34. P. 321–335.
20. Зако́ржевский В.В., Ковалев И.Д., Мухина Н.И. Закономерности структуро- и фазообразования при синтезе композиций AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в режиме горения // *Новые огнеупоры*. 2020. № 9. С. 32–36. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-9-32-36>