

文章编号: 1004-0609(2005)11-1705-05

CaF₂ 助剂放电等离子烧结透明 AlN 陶瓷的 微观结构和光学性能^①

熊 焰, 傅正义, 王 皓

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用放电等离子烧结技术, 添加质量分数为 3 % 的 CaF₂ 作为烧结助剂, 制备了透明氮化铝 (AlN) 陶瓷。样品在烧结温度 1 800 °C, 30 MPa 压力下保温 15 min, 达到了 99.5% 的相对密度和 52.7% 的最大透过率。SEM、XRD、TEM 和 EDX 结果表明, 烧结体具有很高的致密度、纯度, 良好的晶粒形貌和微观晶体结构, 晶界和三角晶界处观察不到第二相的存在。CaF₂ 的添加引入液相烧结, 促进 AlN 晶粒的生长和烧结体的致密化, 并且与 AlN 颗粒反应生成的氟化物和 Ca-Al-O 化合物能够从烧结体中逸出, 进一步净化烧结体, 是制备透明 AlN 陶瓷的有效助剂。放电等离子烧结技术具有烧结快速、烧结体致密度高的特点, 是制备透明 AlN 陶瓷的有效方法。

关键词: 放电等离子烧结; 透明 AlN 陶瓷; 透过率; 微观结构

中图分类号: TQ 133

文献标识码: A

Microstructure and optical property of transparent AlN ceramics by spark plasma sintering with CaF₂

XIONG Yan, FU Zheng-yi, WANG Hao

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Transparent AlN ceramics were prepared by spark plasma sintering (SPS) technique with 3% (mass fraction) CaF₂ as sintering additive. Samples achieved 99.5% relative density and 52.4% maximum transmittance after 15 min holding time by spark plasma sintering at 1 800 °C and 30 MPa. The results from XRD, SEM, TEM and EDX show that the sintered bodies are densely compacted and highly pure with fine grain size and uniform microstructures, and no secondary phases are observed at the grain boundaries or triple grain junctions. The presence of CaF₂ induces liquid phase sintering, which promotes the growth of AlN grains and the densification of the sintered bodies. The resultants of fluorides and Ca-Al-O compounds from reaction between CaF₂ and AlN can evaporate from sintered bodies and further purify the sintered bodies, which indicates that CaF₂ is an effective sintering additive. SPS is an effective method for the fabrication of transparent AlN ceramics.

Key words: spark plasma sintering (SPS); transparent AlN ceramics; transmittance; microstructures

AlN 因其高热导率, 低介电常数和与硅相近的热膨胀系数, 作为一种优良的基板和封装材料^[1, 2], 引起了人们的广泛关注。同时, AlN 在红外波段具有潜在的透射能力及良好的力学性能和耐腐蚀性, 是制造红外窗口和各种罩体的优良材

料^[3]。

要制备透过率良好的透明 AlN 陶瓷, 所获得的烧结体首先必须具有很高的致密度和纯度^[4]。但是, 大多数情况下制得的 AlN 陶瓷仅为半透明或不透明。这是因为, 氮化铝是强共价键化合

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA332020)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 熊 焰(1980-), 男, 博士研究生

通讯作者: 熊 焰; 电话: 027-67157973; 传真: 027-87215421; E-mail: xyblaze@sina.com

物, 烧结活性低, 很难得到完全致密的烧结体; 而且 AlN 粉料由于制备技术的原因, 含有较多的杂质元素(主要是氧, 还包括其他金属元素, 如 Ca 和 Fe 等), 粉料的纯度严重影响了 AlN 陶瓷的透明度。因此, 国内外关于成功制备出透明 AlN 陶瓷的报道很少。日本的 Nobuyuki 等^[4~6], 以及中国上海硅酸盐研究所的周艳平等^[7, 8], 曾经采用热压烧结制备了透明 AlN 陶瓷, 但是都存在烧结温度过高, 保温时间过长的问题。

放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 技术是新近发展起来的一种致密化技术, 能够在很短的时间内实现烧结体的高度致密化。SPS 技术已成功应用于梯度功能材料、金属基复合材料、纤维增强复合材料、纳米材料、多孔材料等多种材料的制备^[9]。利用 SPS 制备高密实度 AlN 陶瓷的报道^[9~14]较多, 但是成功制备出透明 AlN 陶瓷的报道^[15, 16]极少, 并且尺寸较小, 没有相关的透过率报道。本文作者利用放电等离子烧结 (SPS) 技术, 以 CaF₂ 为烧结助剂, 在较短的时间内成功制备直径 20 mm 的透明 AlN 陶瓷。

1 实验

烧结是在日本住友石碳矿业株式会社生产的 Dr Sinter, SPS - 1050 放电等离子烧结炉中进行的。装置简图如图 1 所示。

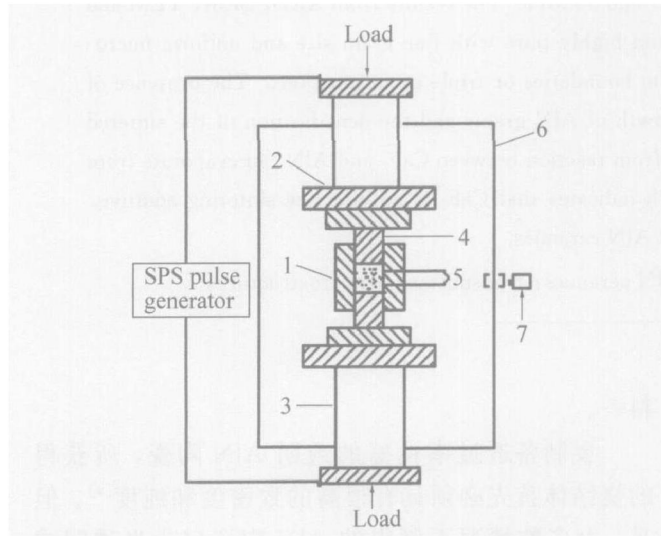


图 1 放电等离子烧结装置简图

Fig. 1 Experimental device of discharge plasma sintering

- 1—Sintering die; 2—Graphite plates;
- 3—Ram; 4—Graphite punch; 5—Sample;
- 6—On-off pulsed generator; 7—Optical pyrometer

实验选用日本 Tokuyama AlN 粉末作为原始粉料。图 2 所示为 AlN 粉末的微观形貌 (SEM)。AlN 粉颗粒基本呈球形, 粒径较为均匀, 但是存在少量的团聚现象, 比表面积为 3.31 m²/g。表 1 所列为 AlN 粉末中杂质元素含量。粉末中金属元素的含量很低, O 元素的含量为 0.83% (质量分数, 下同), 表明 AlN 粉料具有很高的纯度。

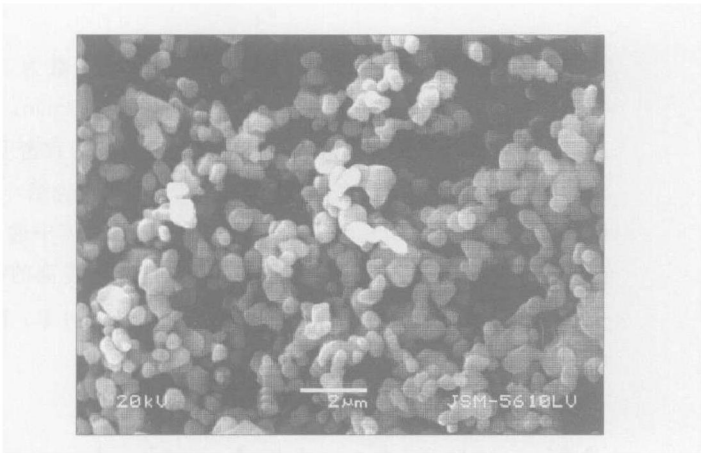


图 2 原始 AlN 粉末的 SEM 微观形貌

Fig. 2 SEM micrograph of starting AlN powder

表 1 AlN 粉末中杂质元素的含量

Table 1 Contents of impurities in AlN powder (mass fraction, %)

O	C	Ca	Si	Fe
0.83	0.034	0.000 7	0.000 9	< 0.001 0

AlN 粉料与 CaF₂ 混合物以无水乙醇为混合介质, 球磨 8 h 后真空烘干, 于氮气气氛下, 升温速率 100 °C/min, 30 MPa 压力下, 1 800 °C SPS 烧结, 保温 15 min 后, 得到直径为 ϕ 20 mm, 厚度 3~4 mm 的样品。

采用 X 射线衍射仪确定烧结体中的物相成分; 扫描电镜观察样品断口形貌; 扫描电镜及 EDX 分析样品晶界及三角晶界微观结构。将样品切片, 经过磨制、抛光后得到厚度约为 0.5 mm 的小片, 采用美国 Nicolet Nexus FT2R - Raman spectrometer 进行红外透过率测试。

2 结果与讨论

烧结所得的样品经过切片、抛光, 排水法测量切片相对密实度为 99.5%, 表明 SPS 大大加速了烧结致密化的进程。图 3 所示为烧结体的切片照片。样品呈淡褐色, 并且样品下的字母清晰可辨,

表现出良好的透明性。图 4 所示为样品的透过率测试结果。随着波数的减少, 样品的透过率逐渐提高, 但是在大约 2 000 cm⁻¹ 波数处出现了一个降低, 与 Nobuyuki 等^[4] 的结果十分相似, 其具体原因还有待进一步分析。样品在波数为 1 815 cm⁻¹ 处达到最大透过率 54.7%, 随着波数的继续减小透过率陡然下降, 表明透明 AlN 陶瓷主要是在中红外波段具有潜在的透过率。

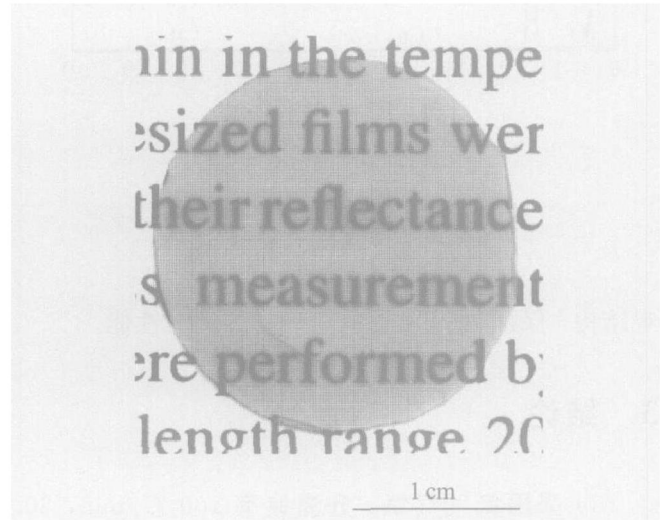


图 3 烧结 AlN 陶瓷切片照片

Fig. 3 Appearance of sintered AlN ceramics slice of 0.5 mm in thickness

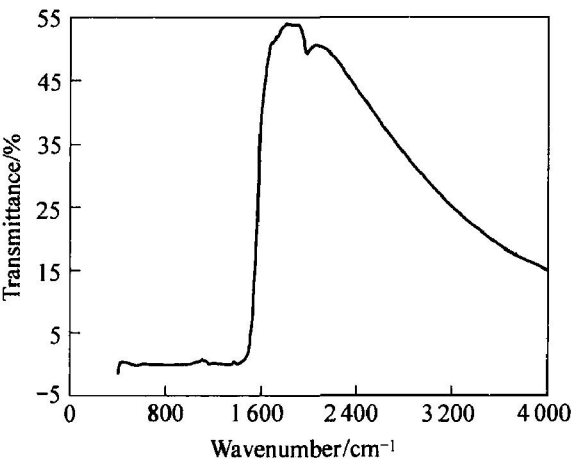


图 4 烧结透明 AlN 陶瓷透过率—波数曲线

Fig. 4 Transmittance against wavenumbers curve of sintered transparent AlN ceramics

当光通过某一介质时, 由于介质的吸收、散射和折射等效应而使其强度衰减, 对于透明陶瓷而言, 这种衰减除了与材料的化学组成有关外, 主要取决于材料的显微组织结构。若入射光的强度为 I_0 , 试样的厚度为 t , 试样的反射率为 r , 则透过试样的光强度 I 根据 Lamber-Beer^[8] 定律可表示为

$$I = \frac{(1-r)^2}{1-r^2 \exp(-2\beta t)} \exp(-2\beta t) I_0 \tag{1}$$

$$\beta = \alpha + S_{im} + S_{op} \tag{2}$$

式中 r 为反射率; α 为线吸收系数, 它与组成陶瓷的原子、杂质以及晶体结构引起的光吸收有关, 为物质的固有吸收系数, 取决于材料本身; S_{im} 为由析出物、残余气孔、晶界等晶体结构不完整性和组成不均匀性引起的光散射系数; S_{op} 为折射在不连续界面上(如晶界、晶界层等)的散射系数。

从式(1)、(2)可知, 要获得高的透光率, 必须使 α 、 S_{im} 、 S_{op} 各个系数尽可能小或趋于零, 因此透明陶瓷应该没有或尽量减少气孔、晶界、析出物等这样的吸收中心和散射中心, 同时还应是由均质晶体组成, 并具有较高的光洁度。所以透明陶瓷的晶体结构是决定其透过率的关键因素。

图 5 所示为样品的 X 射线衍射谱。图谱中观察不到任何杂质峰的存在, 并且 AlN 的峰值很强, 表明了烧结体的高纯度。图 6 所示为透明 AlN 陶瓷烧结体断面的 SEM 像。样品烧结密实, 观察不到有任何气孔的存在。晶粒生长形态良好, 呈六面体紧密堆积排列, 没有发现晶粒圆整的现象^[17], 从而减少了光线在不同界面处发生散射的几率; 晶粒平均尺寸小于 4 μm , 并且大小均匀, 排列错落有致。尽管添加了一定量的 CaF₂ 烧结助剂, 但是在 SEM 的分辨率下观察不到有明显的第二相存在。图 7 所示为烧结体的 TEM 照片。在烧结体中, 晶粒呈大角度排列, 晶界之间结合紧密; 在晶界及三角晶界都没有观察到任何第二物相和微气孔的存在, 从而保证了光路顺利传播。在样品 EDX 图谱(图 8)中探测到了杂质 O 元素的存在, Ca 元素和 F 元素的峰十

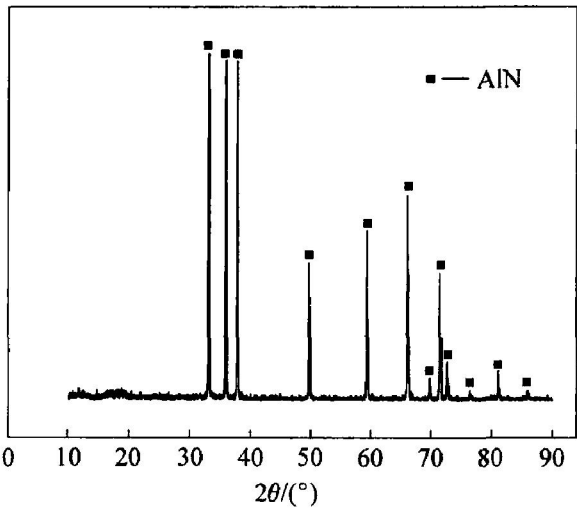


图 5 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of sample

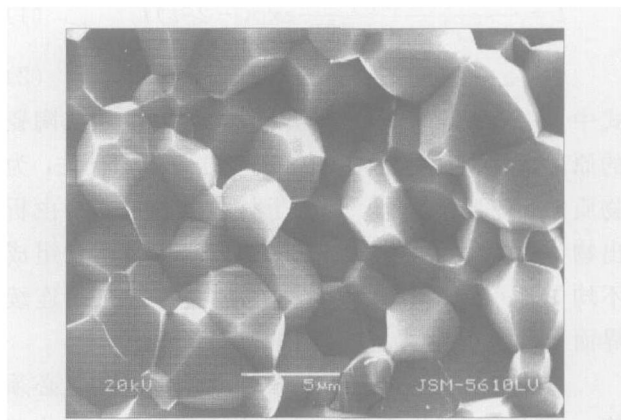


图 6 样品的 SEM 像

Fig. 6 SEM photograph of sample

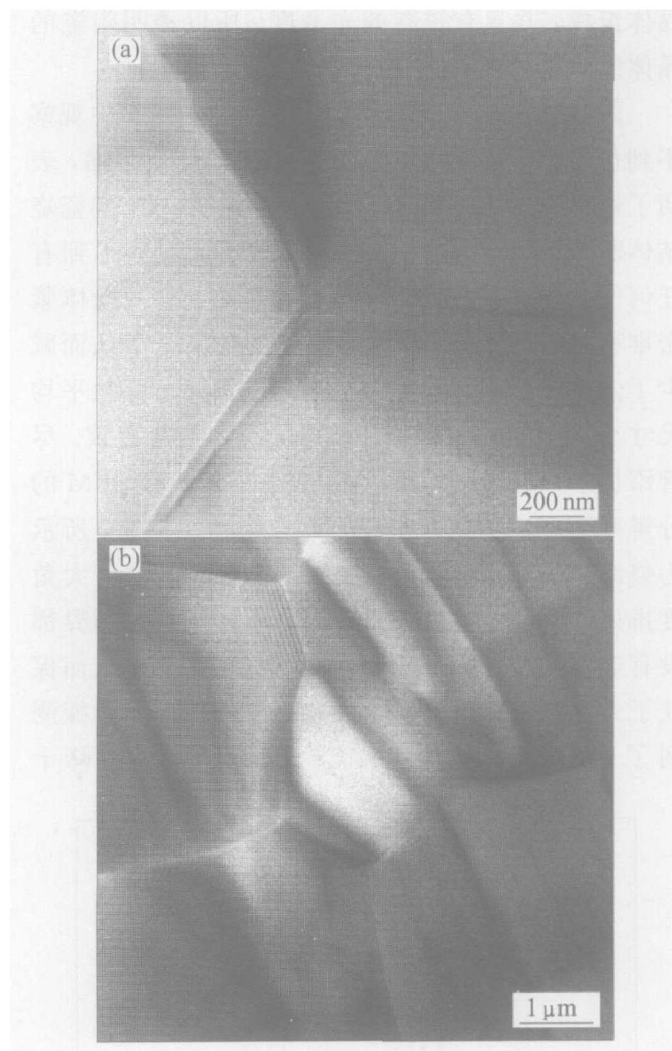
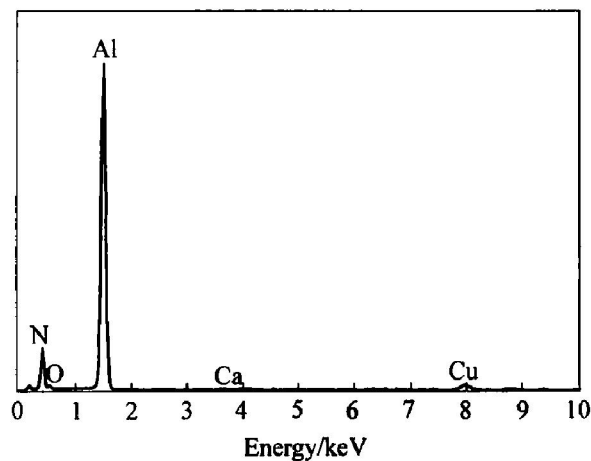


图 7 样品的 TEM 像

Fig. 7 TEM micrograph of sample

(a) —Triple grain junction; (b) —Grain boundaries

分微弱, 其峰几乎探测不到。综合以上测试结果表明, CaF_2 的添加与 AlN 颗粒表面的 Al_2O_3 层发生反应, 引入液相烧结; 同时, 生成的氟化物和 Ca-Al-O 化合物又能从烧结体中逸出, 保证了烧结体的高纯度。烧结体很高的纯度、致密度和良好的微

图 8 透明 AlN 陶瓷的 EDX 谱Fig. 8 EDX spectrum of transparent AlN ceramics

观结构, 保证 AlN 陶瓷具有优良的光学性能。

3 结论

1) 采用氮气气氛, 升温速率 $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 30 MPa 压力下, $1800\text{ }^\circ\text{C}$ SPS 烧结, 保温 15 min , 制备了直径 20 mm 的透明 AlN 陶瓷。SPS 技术是制备透明 AlN 陶瓷的有效方法。

2) 制备的透明 AlN 陶瓷具有良好的光学性能, 样品在波数为 1815 cm^{-1} 处达到最大透过率 54.7% , 表明透明 AlN 陶瓷在中红外波段具有潜在的透过率。

3) 烧结体具有很高的致密度、纯度, 良好的晶粒形貌和微观晶体结构, 晶界和三角晶界处观察不到第二相的存在。良好的晶体结构保证了样品良好的光学性能。

4) CaF_2 的引入能够有效促进 AlN 陶瓷的致密化烧结, 同时反应生产的氟化物和 Ca-Al-O 化合物又能够从烧结体中逸出, 保证烧结体的高纯度, 是制备透明 AlN 陶瓷的优良烧结助剂。

REFERENCES

- [1] Slack G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity[J]. Phys Chem Solids, 1973, 34: 321 - 335.
- [2] Harris D C. Durable $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ infrared window materials[J]. Infrared Physics & Technology, 1998, 39(1): 185 - 201.
- [3] Yasuhiro K, Kazuaki U, Hideo T, et al. AlN sub-

- strates with high thermal conductivity [J]. IEEE, 1985, 8(2): 247 - 252.
- [4] Kuramoto N, Taniguchi H. Development of transparent aluminum nitride ceramics[J]. Ceram Bull, 1989, 68(4): 883 - 887.
- [5] Kuramoto N, Taniguchi H. Transparent AlN ceramics [J]. J Mater Sci Lett, 1984(3): 471 - 474.
- [6] Kuramoto N, Taniguchi H. Translucent AlN ceramics substrate[J]. IEEE, 1987, 9(4): 386 - 390.
- [7] 周艳平, 王岱峰, 奚益明, 等. 透明氮化铝陶瓷的制备[J]. 科学通报, 1999, 44(15): 1617 - 1619.
ZHOU Yan-ping, WANG Dai-feng, XI Yi-ming, et al. Fabrication of transparent AlN ceramic[J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 44(15): 1617 - 1619.
- [8] 周艳平. 几种氮化物陶瓷的显微结构、工艺和性能的关系[D]. 上海: 上海硅酸盐研究所, 1999.
ZHOU Yan-ping. The Relation between the Microstructure, Processing and Properties of Nitride Ceramics[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1999.
- [9] Mamoru O. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A287: 183 - 188.
- [10] Groza J R, Risbud S H, Yamazaki K. Plasma activated sintering of additive-free AlN powders to near-theoretical density in 5 minutes [J]. J Mater Res, 1992, 7(10): 2643 - 2645.
- [11] Hensley J E, Jr Risbud S H, Groze J R, et al. Plasma-activated sintering of aluminum nitride [J]. J Mater Eng Perform, 1993, 2(5): 665 - 670.
- [12] Risbud S H, Groza J R, Kim M J. Clean grain boundaries in aluminum nitride ceramics densified without additives by a plasma-activated sintering process[J]. Philosophical Magazine B, 1994, B69: 525 - 527.
- [13] Khor K A, Cheng K H, Yu L G, et al. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride[J]. J Mater Sci Eng A, 2003, A347: 300 - 305.
- [14] Qiao L, Zhou H P, Li C W. Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2003, B99: 102 - 105.
- [15] 刘军芳, 傅正义, 王 皓. 放电等离子烧结氮化铝透明陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(3): 320 - 323.
LIU Junfang, FU Zheng-yi, WANG Hao. Study of AlN transparent ceramics by spark plasma sintering [J]. Journal of Chinese Ceramics Society, 2003, 31(3): 320 - 323.
- [16] FU Z Y, LIU J F, HE D H, et al. Spark plasma sintering of aluminium nitride transparent ceramics[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20: 1097 - 1099.
- [17] Surey S, Lepkova D, Yoleva A. Influence of sintering additives on the phase composition and the thermal conductivity of aluminum nitride ceramics [J]. Mater Sci Eng B, 1991, B10: 35 - 40.

(编辑 陈爱华)