

以 $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ 体系为烧结助剂制备 高热导率高强度氮化硅陶瓷

王为得^{1,2}, 陈寰贝³, 李世帅^{1,2}, 姚冬旭¹, 左开慧¹, 曾宇平¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 南京电子器件研究所, 南京 210016)

摘要: 以 $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ 体系为烧结助剂, 采用两步法烧结制备了高热导率高强度氮化硅陶瓷, 研究了 $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ 对氮化硅致密化行为、相组成、微观形貌、热导率和抗弯强度的影响。在预烧结阶段, YbH_2 在还原 SiO_2 的同时原位生成了 Yb_2O_3 , 进而形成“缺氧-富氮”液相。该液相不仅有利于晶粒的生长, 更有利于阻碍晶格氧的生成, 相较于 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 助剂体系, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒尺寸更大, 晶格缺陷更少, 低热导晶间相更少, 在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h 后, 热导率最优可达 $131.15\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 较 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系提升 13.7%。用 YbH_2 代替 Yb_2O_3 , 在低温条件下烧结制备得到的氮化硅抗弯强度有所改善, 在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 的抗弯强度可达 $(1008\pm 35)\text{ MPa}$; 但在高温烧结时强度略有下降, 这与微观结构的变化密切相关。研究表明, $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ 体系是制备高热导率高强度氮化硅陶瓷的有效烧结助剂。

关键词: 氮化硅; YbH_2 ; 热导率; 抗弯强度

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Preparation of Silicon Nitride with High Thermal Conductivity and High Flexural Strength Using $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ as Sintering Additive

WANG Weide^{1,2}, CHEN Huanbei³, LI Shishuai^{1,2}, YAO Dongxu¹, ZUO Kaihui¹, ZENG Yuping¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Nanjing Electronic Devices Institute, Nanjing 210016, China)

Abstract: Silicon nitride with high thermal conductivity was obtained by two-step sintering method using $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ as sintering additive. The effect of $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ on shrinkage behavior, phase composition, microstructure, thermal conductivity, and flexural strength was investigated. The nitrogen-riched and oxygen-lacked oxynitride liquid phase was generated owing to the elimination of SiO_2 by YbH_2 . Both the removal of lattice oxygen and the growth of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ were stimulated by the liquid phase. Therefore, compared to $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ doped sample, silicon nitride with enlarged grains, purified lattice and reduced intergranular phase was obtained. Ultimately, its thermal conductivity increased by 13.7% from 115.32 to $131.15\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ after sintering at $1900\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h by substituting Yb_2O_3 with YbH_2 . Although the replacement of Yb_2O_3 by YbH_2 leads to enhanced flexural strength at low temperature, it tends to reduce the flexural strength at high temperature. The optimal flexural strength of $(1008\pm 35)\text{ MPa}$ was achieved after sintering at $1800\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. This variation related mainly to the exaggerated

收稿日期: 2020-12-08; 收到修改稿日期: 2021-01-31; 网络出版日期: 2021-03-01

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310400) National Key Research and Development Project (2017YFB0310400)

作者简介: 王为得, 博士研究生. E-mail: wangweide@student.sic.ac.cn

WANG Weide, PhD candidate. E-mail: wangweide@student.sic.ac.cn

通信作者: 姚冬旭, 副研究员. E-mail: yaodongxu@mail.sic.ac.cn

YAO Dongxu, associate professor. E-mail: yaodongxu@mail.sic.ac.cn

bimodal microstructure. This work signifies that $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ is effective for obtaining Si_3N_4 ceramics with both high flexural strength and high thermal conductivity.

Key words: silicon nitride; YbH_2 ; thermal conductivity; flexural strength

功率半导体器件, 如功率金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)、绝缘栅双极晶体管(IGBT)以及功率集成电路(PIC)等在光伏、风能发电、新能源汽车、轨道交通和航空航天等领域有着广泛的应用。随着功率模块朝高电压、大电流、小型化和高功率密度方向发展, 器件散热成为重要技术瓶颈之一^[1-2], 这对模块中的封装材料, 尤其是陶瓷散热基板提出了更高的要求。陶瓷基板主要起到绝缘、支撑和散热作用, 必须具有良好的力学性能和热导率。氮化硅(Si_3N_4)陶瓷具有优异的力学性能和抗热震性能, 作为结构陶瓷广泛应用于航空航天和化工冶金等领域^[3-4]。此外, Si_3N_4 的理论热导率高达 $200\sim 300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[5]。因此 Si_3N_4 是综合性能最优的散热基板材料。但目前制备得到的 Si_3N_4 热导率与理论值相差甚远。 Si_3N_4 作为一种电介质, 主要通过声子传热, 晶粒中存在的缺陷(位错、空位、间隙原子等)和低热导率晶间相都会影响其热导率^[6-7]。其中 O 固溶进氮化硅晶格, 产生硅空位, 造成强烈的声子散射, 是影响 Si_3N_4 热导率的主要因素。 Si_3N_4 为强共价键化合物, 通常添加碱土金属氧化物和稀土金属氧化物作为烧结助剂, 与 Si_3N_4 原料粉体中存在的 SiO_2 反应形成液相, 通过液相烧结完成致密化^[8]。 Si_3N_4 的相变成核、晶粒生长均通过液相中“溶解-析出”机制实现, 因此液相的组成和性质对 Si_3N_4 陶瓷的最终性能至关重要。若 Si_3N_4 原料粉体中氧含量过高或引入过多的氧化物烧结助剂, 则容易形成“富氧”的液相, 液相中的氧在浓度梯度驱动下进入 Si_3N_4 晶格($\text{O} \leftrightarrow \text{O}_\text{N}^\bullet + \text{V}_\text{Si}^{\bullet\bullet}$), 生成大量硅空位, 影响氮化硅陶瓷的热导率。因此, 如何有效地控制液相中氧含量成为制备高导热氮化硅陶瓷的关键。

现阶段主要采用下列几种方法调控液相中氧含量来制备高热导率氮化硅陶瓷: (1)使用低氧含量的硅粉或使用高纯 Si_3N_4 粉体。周游等^[9]采用高纯硅粉为原料通过反应烧结重烧结制备了热导率高达 $177 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 ; (2)通过预处理, 移除 Si_3N_4 原料表面的 SiO_2 。如通过碳热还原^[10-11]及硅热还原^[12]方法消耗 SiO_2 ; (3)使用非氧化物烧结助剂替代氧化物烧结助剂。如硼化物(LaB_6 ^[13], YB_2C_2 ^[14])、硅化物(ZrSi_2 ^[15-16])、氟化物(YF_3 ^[17], YbF_3 ^[18], MgF_2 ^[19], LiF ^[20])、氮化物(MgSiN_2 ^[21], $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ ^[22])和氢化物

(YH_2 ^[23-24], GdH_2 ^[25], ZrH_2 ^[26])。其中, 通过使用非氧化物烧结助剂替代氧化物烧结助剂降低液相中氧含量, 进而阻碍晶格氧的形成, 提高氮化硅热导率是最经济高效的途径。

金属氢化物的氧亲和力较高, 在冶金行业被广泛用作耗氧剂^[27-28], ZrH_2 、 GdH_2 及 YH_2 可以有效地调节液相组成和性能, 进而调控氮化硅陶瓷的性能。此外, 研究表明, 液相中稀土元素离子半径不仅控制着 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒棱面与液相的界面反应, 而且会影响液相的粘度, 从而决定晶粒的发育; 由于阳离子场强(Z/r^2)(Z 为阳离子电荷, r 为阳离子半径)的差异, 液相对 O 的吸附能力不同, 对硅空位缺陷调控有着重要影响。 Yb^{3+} 的离子半径比 Y^{3+} 小, 研究人员使用 Yb_2O_3 作为烧结助剂比掺杂 Y_2O_3 获得了热导率更优的氮化硅陶瓷^[29]。因此, YbH_2 是一种潜在高效的氮化硅烧结助剂, 并有望比 YH_2 取得更为优异的效果。本研究采用 $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ 作为烧结助剂探究其对氮化硅致密化行为、相组成、微观形貌、热导率和抗弯强度的影响, 为制备高性能氮化硅陶瓷提供依据。

1 实验方法

1.1 材料制备

原料为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (UBE-E10, 纯度 $>95\text{wt}\%$, 日本宇部兴产株式会社)、 MgO (纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$, 国药控股股份有限公司)、 Yb_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$, 上海跃龙有色金属有限公司)和 YbH_2 (纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。以如下摩尔比例配制样品, $n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{MgO}) : n(\text{YbH}_2) = 93 : 5 : 2$, 标记为 YbHM; 并以 $n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{MgO}) : n(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 93 : 5 : 2$ 为对照组, 并标记为 YbOM。将按照比例称量好的原料置于尼龙内衬真空球磨罐中, 以 Si_3N_4 球为球磨介质球磨 4 h, 转速为 300 r/min, 乙醇为溶剂。球磨前对真空球磨罐反复抽真空-通入氮气三次, 以排出罐内残留氧气。球磨后的浆料置于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中烘干 24 h 并过 $149 \mu\text{m}$ (100 目) 筛。取 30 g 混合粉体在 $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 不锈钢模具中干压成型, 然后在 300 MPa 下冷等静压, 得到的素坯尺寸约为 $53.5 \text{ mm} \times 53.5 \text{ mm} \times 6.3 \text{ mm}$, 相对密

度约为 52%。

实验通过两步法烧结 Si₃N₄, 包括预烧结和气压烧结。首先在真空氛围下 700 °C 保温 4 h, 然后升温至 1000 °C 保温 4 h, 随后升温至目标烧结温度进行气压烧结。气压烧结过程中氮气压力固定为 1 MPa, 选取五种烧结制度, 分别为 1800 °C 保温 4 h、1850 °C 保温 4 h、1900 °C 保温 4 h、1900 °C 保温 12 h 和 1900 °C 保温 24 h。

1.2 材料表征

根据混合法则计算样品的理论密度, 采用阿基米德排水法测定样品的实际密度。通过称量样品烧结前后质量的变化计算气压烧结质量损失。通过 O/N 分析仪(TC-600C, LECO Co., USA)测定氮含量和氧含量。通过扫描电子显微镜(SEM, Magellan 400, FEI, USA)观察样品抛光后的表面。采用 XRD(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, Germany)Cu 靶 K_α 射线测定物相组成。烧结后的样品加工成 3 mm×4 mm×36 mm 的试条, 采用三点弯曲法, 在万能力学试验机(Model 5566, Instron Co., High Wycombe, UK)上测量抗弯强度, 每个样品测量 6 根并取其平均值。烧结后的样品加工成 φ10 mm×2.5 mm 的圆片, 利用激光闪射法(LFA 467 Hyper flash, NETZSCH Instruments Co. Ltd., Selb, Germany)测量热扩散系数(α), 测量时在同一个样品上闪射三次获得热扩散系数并取平均值。通过 $\kappa = \rho C_p \alpha$ 计算热导率(κ), 其中 ρ、C_p 分别为样品的密度和比热容。Si₃N₄ 陶瓷的 C_p 采用 0.68 J·g⁻¹·K⁻¹[7]。

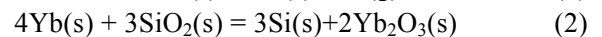
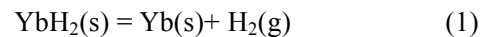
2 结果与讨论

2.1 预烧结

为避免物料的氧化, 实验中采用真空球磨罐混料, 球磨后物料的元素分布分析结果如图 1(a)所示,

O 的分布位置与 Mg 一致, 且不与 Yb 的分布重合; 球磨后物料的元素分布分析结果如图 1(b)所示, 混合物中检测到 YbH₂ 的衍射峰。XRD 和 EDS 面分析的结果均表明 YbH₂ 未被氧化, 可以进行下一步热处理。将样品置于碳管加热炉中, 在真空氛围中先 700 °C 保温 4 h, 然后升温至 1000 °C 保温 4 h, 最后随炉冷却。热处理后样品的相组成如图 1(b)所示, 样品中 YbH₂ 的衍射峰消失, 出现新的 Yb₂O₃ 衍射峰, 热处理后样品的形貌和元素分布如图 1(c)所示, 可以看出烧结助剂分散分布于 α-Si₃N₄ 颗粒基体中, 与球磨后样品的元素分布不同的是 Yb 元素分布位置与 O 元素重合, 表明预烧结后, 样品中的 YbH₂ 转变为 Yb₂O₃。预烧结前后 YbHM 样品的氧含量重量百分比分别为 1.91%和 1.75%, 体系中总氧含量略有下降, 表明 YbH₂ 向 Yb₂O₃ 的转变是体系的内部反应, 而非被外界烧结氛围所氧化。

为探究 YbH₂ 的作用机理, 配制了摩尔比为 $n(\text{YbH}_2) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 1$ 的混合物, 并将混合粉末按前述热处理制度处理。混合粉末热处理前后的相组成如图 2 所示, 经过热处理, YbH₂ 和 SiO₂ 的衍射峰消失, 出现 Yb₂O₃ 和 Si, 推测掺杂 YbH₂ 的氮化硅样品在预处理过程中发生了如下反应:



$$\Delta_r G^\circ(973 \text{ K}) = -870.319 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

YbH₂ 在高温下不稳定, 在升温过程中逐渐分解为 Yb 和 H₂^[30], 一方面 H₂ 会和氮化硅粉体表面的 SiO₂ 反应, 起到“清洁”氮化硅粉体颗粒的作用; 另一方面新生成的金属 Yb 活性很高, 会和氮化硅粉体表面的 SiO₂ 发生氧化还原反应[反应(2)], 在还原 SiO₂ 的同时原位生成 Yb₂O₃。

实验中为避免样品的再次污染, 在热处理完成后直接升温至目标烧结温度。通过原位热膨胀仪对烧结过程中氮化硅的收缩过程进行实时观测, 收缩

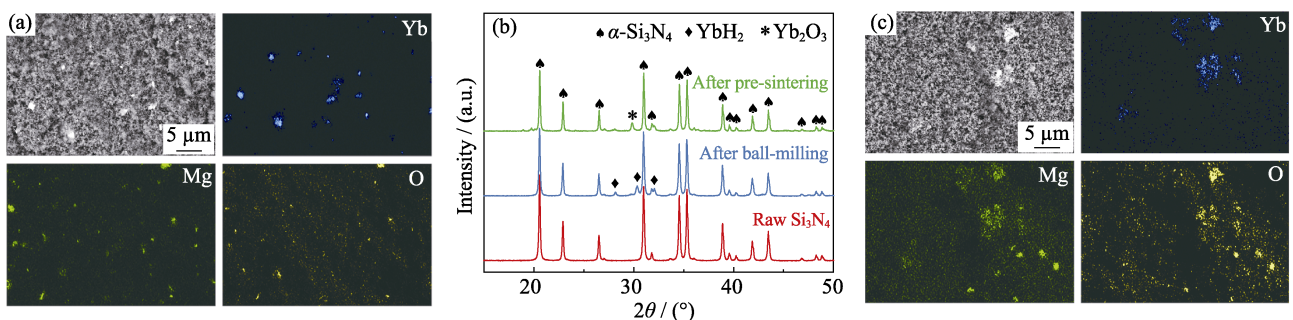


图 1 (a)YbHM 球磨后的元素分布图, (b)α-Si₃N₄ 原料、YbHM 球磨及预烧结后 XRD 图谱, (c)YbHM 预烧结后的元素分布图

Fig. 1 (a) Elemental distributions of YbHM after ball milling, (b) XRD patterns of α-Si₃N₄ raw powder, YbHM after ball milling, and YbHM after pre-sintering, (c) elemental distributions of YbHM after pre-sintering

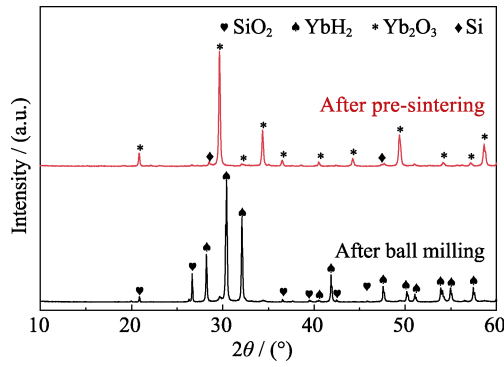


图 2 摩尔比为 $n(\text{YbH}_2) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 1$ 的混合物热处理前后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of powder mixture of YbH_2 and SiO_2 with molar ratio of 1 : 1 before and after pre-sintering

曲线如图 3(a)所示, 样品在约 1430 °C 开始收缩, 意味着体系中开始产生液相; 在约 1690 °C 收缩速率最大, 表明此时体系中存在足量粘度较低的液相; 样品在 1900 °C 收缩速率归零, 基本完成致密化。值得注意的是, YbHM 样品收缩起始温度略高于 YbOM 样品, 在收缩开始至约 1700 °C 范围, 相同温度下 YbHM 的收缩速率较 YbOM 小, 且最大收缩速率较 YbOM 低; YbOM 升温至 1900 °C 时收缩基本完成, 而 YbHM 样品的收缩过程一直持续至 1900 °C 的保温阶段。以上结果表明, 相较于 YbOM , YbHM 样品的致密化受到抑制。氮化硅的致密化行为和烧结时液相的性质相关, 在 YbHM 样品中由于 Yb_2O_3 被替换为 YbH_2 , 在热处理过程中还原了 SiO_2 , 使得所形成的液相量减少, 且液相中 O 含量降低, 液相网络中两配位的 O 减少而三配位的 N 增多, 导致液相交联程度增强, 液相的形成温度和粘度均随之上升^[31], 因此表现出烧结致密化行为的差异性。样品的相对密度也体现了这一差异, 在低于 1900 °C 的烧结温度下, YbHM 样品的致密化程度略低于 YbOM ; 而当样品在 1900 °C 保温 4 h 以上时, 两组样本均完全致密化。

实验中通过记录烧结前后样品的重量对样品的失重行为进行观察, 可以发现随着烧结温度的升高和保温时间的延长, 失重逐渐增加, 并且在所有的烧结条件中, YbHM 样品的失重均小于 YbOM 。烧结过程中氮化硅的失重主要归结于以下三个因素^[11]: (1) 氮化硅的分解[反应(3)]; (2) 液相的挥发; (3) Si_3N_4 与 SiO_2 的反应[反应(4)]。实验中的氮气压力为 1 MPa, 氮化硅的分解反应较弱; 由于 MgO 不固溶于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶格, 且其饱和蒸气压较高^[32], 造成液相挥发失重, 实验中两组样品的 MgO 用量一致, 液相挥发导致的失重差异可忽略; 由于反应(4)会产

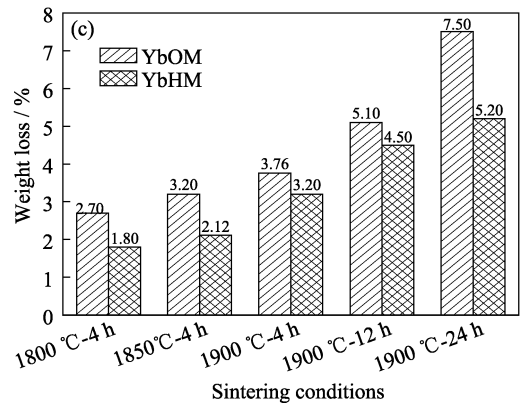
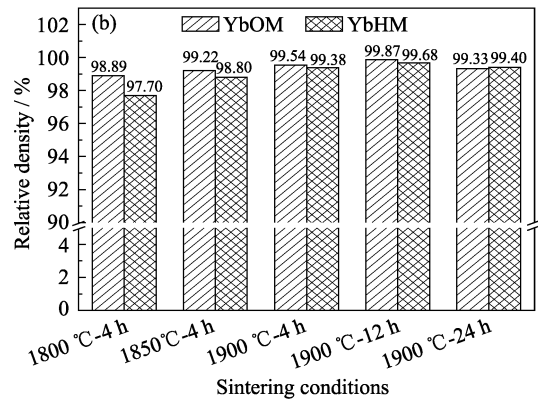
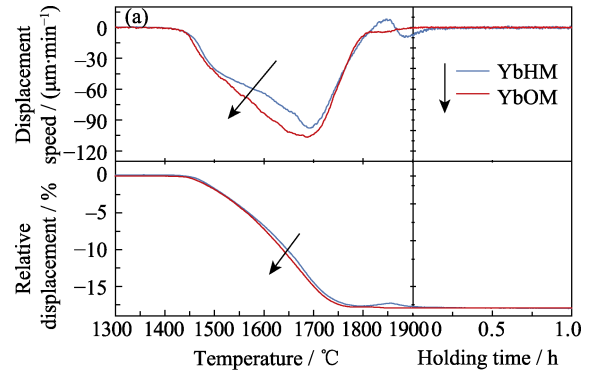
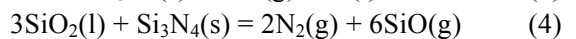
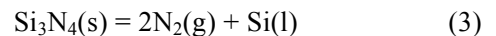


图 3 (a)样品原位热收缩行为, (b)不同烧结条件下样品的相对密度, (c)不同烧结条件下样品的失重率

Fig. 3 (a) *In-situ* observation of shrinkage behaviors of the Si_3N_4 ceramics, (b) relative density after gas-pressure sintering, and (c) weight loss after gas-pressure sintering

生气相 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{SiO}(\text{g})$, 是失重差异性的主要来源, 样品 YbHM 中氮化硅表面的 SiO_2 在预处理步骤被还原, 参与到气压烧结过程中的失重量减少, 导致相对于 YbOM 样品的失重量减少。

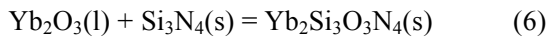
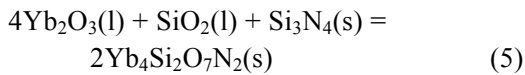


$$\Delta_r G^\circ (2173 \text{ K}) = -59.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.2 气压烧结

在 1900 °C 保温 4 和 24 h 后样品的 XRD 图谱如图 4 所示, 样品中主相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 且无 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 出现, 表明相转变完全。在 1900 °C 保温 4 h 后,

YbOM 样品中无明显结晶第二相, 液相冷却后均处于非晶状态; YbHM 中有少量第二相为 Yb₄Si₂O₇N₂ 和 Yb₂Si₃O₃N₄。在 1900 °C 保温 24 h 后, YbOM 样品中出现少量 Yb₂Si₃O₃N₄; YbHM 样品中结晶第二相 Yb₄Si₂O₇N₂ 的衍射峰强度降低, Y₂Si₃O₃N₄ 的衍射峰增强。在冷却过程中, 液相和结晶第二相处于化学平衡, 因此结晶相组成可以反映液相的组成。结晶第二相 Yb₄Si₂O₇N₂ 和 Yb₂Si₃O₃N₄ 的形成分别归因于反应(5)和(6)。相较于 YbOM, YbHM 样品中由于预处理过程中移除了 SiO₂, 形成的液相中 N/O 原子比上升, 液相网络交联程度和堆积密度增大, 有利于液相的结晶。随着保温时间的延长, 通过反应(4)消耗 SiO₂, 液相中 N/O 原子比升高, YbOM 中出现结晶相, YbHM 样品中结晶相从 Yb₄Si₂O₇N₂ (N/O 原子比=2/7)向 Yb₂Si₃O₃N₄ (N/O 原子比=4/3)转变。



在 1900 °C 保温 12 h 后 YbHM 样品的元素分布

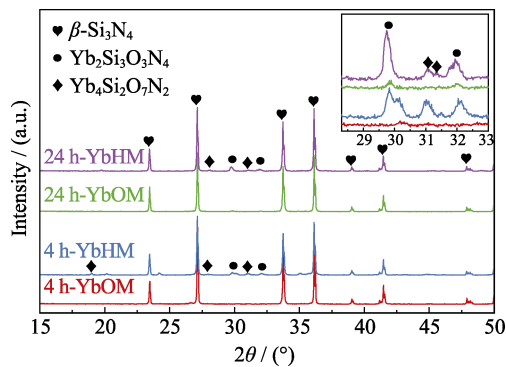


图 4 1900 °C 保温 4 及 24 h 后样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Si₃N₄ samples after being sintered at 1900 °C for 4 and 24 h

图如图 5 所示, Mg、Yb 和 O 元素的分布位置一致, 结合 XRD 结果可知, 液相 Yb-Mg-Si-O-N 冷却时会形成部分结晶的第二相, 富集在多晶交叉处。

在 1900 °C 保温不同时间样品的抛光面微观形貌如图 6 所示, 两组样品均呈现出长棒状晶粒分布于颗粒状小晶粒基体中的“双峰”形貌。YbHM 中晶粒尺寸较大, 且第二相含量明显低于 YbOM。利用 SEM-EDS 对两组样品晶间相组成进行定性分析, 结果如图 7 所示, YbHM 样品中 O 含量明显减少, 且 N 含量略有上升, 表明 YbHM 晶间相中 N/O 原子比升高。在 YbHM 样品中, 由于移除 SiO₂ 形成了 N/O 原子比高的液相, 在成核初期, 高的 N 原子含量有利于 β-Si₃N₄ 晶核的析出和生长, 这对后续晶粒的异常长大起到至关重要的作用, 使 YbHM 中晶粒发育优于 YbOM。β-Si₃N₄ 晶粒在“缺氧-富氮”液相中通过“溶解-析出”机制充分发育, 有利于降低晶格氧含量, 减少 β-Si₃N₄ 晶格中硅空位, 进而改善晶粒热导率。此外, 由液相冷却得到的晶间相热导率约为 1 W·m⁻¹·K⁻¹[33], 其含量越高对氮化硅陶瓷热导率影响越大, 因此使用 YbH₂ 代替 Yb₂O₃ 作为烧结助剂制备得到的氮化硅陶瓷中低热导晶间相较少, 有利于提高热导率。另一方面, YbHM 中晶间相结晶程度较高亦有利于改善热导率。

不同条件下烧结得到的两组样品热导率和抗弯强度如图 8 所示, 随着烧结温度升高和保温时间延长, 两组样品的热导率逐渐上升。在不同烧结条件下 YbHM 热导率均优于 YbOM, 且差距逐渐变大。本实验中使用 YbH₂ 代替 Yb₂O₃ 作为烧结助剂获得热导率的改善主要归结于以下三个因素: (1) 移除 SiO₂ 形成了“缺氧”液相, 晶粒在“溶解-析出”过程中形成的晶格氧缺陷较少; (2) “富氮”液相刺激了晶粒

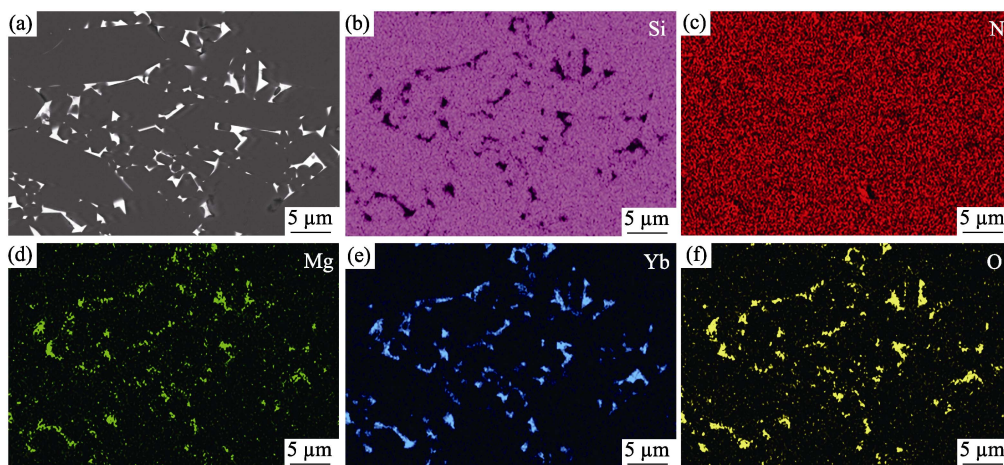


图 5 1900 °C 保温 12 h 后 YbHM 样品的元素分布
Fig. 5 Elemental distributions of sample YbHM after being sintered at 1900 °C for 12 h

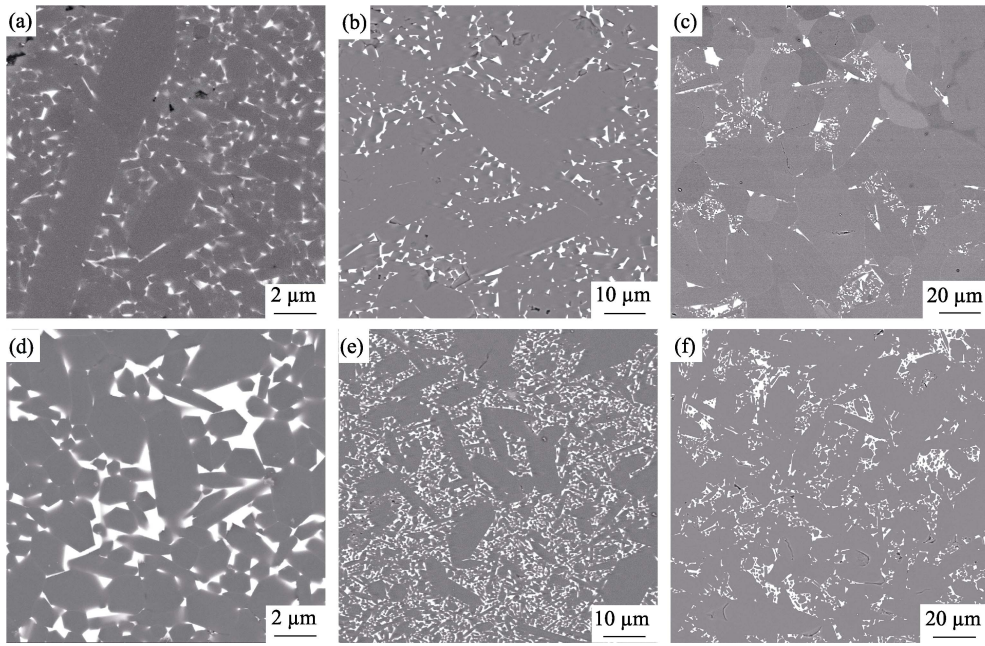


图 6 样品抛光面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the polished surfaces

(a) 1900 °C-4 h-YbHM; (b) 1900 °C-12 h-YbHM; (c) 1900 °C-24 h-YbHM; (d) 1900 °C-4 h-YbOM; (e) 1900 °C-12 h-YbOM; (f) 1900 °C-24 h-YbOM

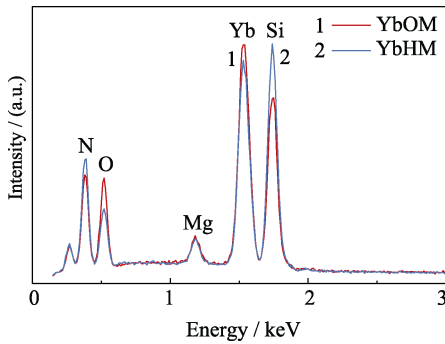


图 7 样品晶间相组成分析

Fig. 7 EDS analysis of the intergranular phases in YbOM and YbHM specimens

的异常长大,使得“溶解-析出”过程中晶格“净化”效应更为突出;(3)烧结得到的样品中低热导晶间相含

量降低,且结晶程度更高。得益于以上三个因素,在 1900 °C 保温 24 h 后, YbHM 热导率最优可达 $131.15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,较 YbOM 提升 13.7%。

随着烧结温度升高和保温时间延长,两组样品的抗弯强度逐渐下降,在 1800、1850 和 1900 °C 保温 4 h 后, YbHM 抗弯强度高于 YbOM,而当在 1900 °C 保温 12 和 24 h 后, YbHM 抗弯强度低于 YbOM。抗弯强度主要由烧结体的微观形貌控制,当烧结温度低及保温时间较短时,充分发育的“双峰”形貌中长棒状晶粒相互交叉有利于提高抗弯强度;而在 1900 °C 保温 12 和 24 h 后,晶粒异常长大,长度可达近百微米,这虽有利于热导率的改善,但不利于抗弯强度。因此,为获得良好的热导率和抗弯强度,除了选用高效的烧结助剂,还应重点考虑烧结制度。

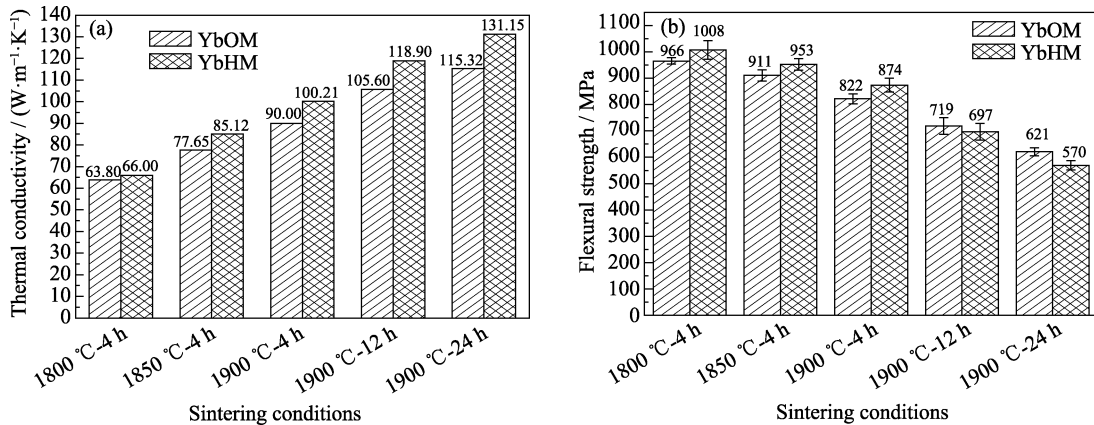


图 8 不同烧结条件得到样品的(a)热导率和(b)抗弯强度

Fig. 8 (a) Thermal conductivities and (b) flexural strengths of Si_3N_4 samples after gas pressure sintering

表 1 添加不同种类稀土氢化物作为烧结助剂制备得到氮化硅陶瓷的热导率

Table 1 Thermal conductivities of Si₃N₄ doped with different rare-earth hydride

Additive	Ionic radius /nm	Annealing time at 1900 °C/h	Thermal conductivity /($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
GdH ₂ [25]	0.094	4 h	98.07
		12 h	119.07
		24 h	134.90
YH ₂ [23]	0.089	4 h	101.80
		12 h	123.00
		24 h	131.60
YbH ₂	0.086	4 h	100.20
		12 h	118.90
		24 h	131.15

研究发现氮化硅陶瓷的晶粒尺寸、热导率和所添加的稀土元素离子半径存在相关性^[33]。一方面,随着稀土元素离子半径减小,氮化硅晶粒的生长逐渐由界面反应控制转变为扩散控制。在界面反应控制机制中,随着半径减小,界面激活能逐渐降低,有利于相变和晶粒生长;在扩散控制机制中,随着半径减小,液相中阳离子场强(Z/r^2)逐渐增大,液相粘度上升,不利于液相中传质,阻碍了晶粒发育。另一方面,随着 Z/r^2 增大,液相吸附更多的O,降低了晶格氧含量,减少了晶格缺陷,有利于提升热导率。将本研究中添加 YbH₂ 作为烧结助剂制备氮化硅的热导率与添加 YH₂、GdH₂ 的样品进行比较,结果如表 1 所示,在 1900 °C 保温 4 h 后,添加不同助剂制备得到氮化硅的热导率为: YH₂>YbH₂>GdH₂; 在 1900 °C 保温 12 h 后为: YH₂>GdH₂>YbH₂; 在 1900 °C 保温 24 h 后为: GdH₂>YH₂>YbH₂。在相同的烧结条件下得到的热导率数值相近,且随烧结助剂中稀土元素离子半径变化并未出现规律性。分析认为,使用金属氢化物类非氧化物作为烧结助剂,液相中由于 N/O 原子比高,生成液相温度和粘度均上升,致使氮化硅晶粒生长更倾向于扩散控制型,在扩散控制模式中由于 N/O 原子比升高带来的液相粘度提升掩盖了液相中阳离子场强对于粘度的影响。此外,添加金属氢化物作为烧结助剂,充分移除了 SiO₂,形成了“缺氧”液相,减少了晶格缺陷,因此掩盖了稀土离子半径对热导率调控效应。

3 结论

以 YbH₂-MgO 体系作为烧结助剂制备了高强度高热导率氮化硅陶瓷,研究了该体系对氮化硅致密

化行为、相组成、微观形貌、热导率和抗弯强度的影响,并通过与 Yb₂O₃-MgO 体系对比阐明了 YbH₂ 的作用机理。

1)在预处理过程中, YbH₂ 将 SiO₂ 还原的同时原位生成了 Yb₂O₃;

2)还原 SiO₂ 有利于形成“缺氧-富氮”液相,此液相虽不利于致密化,但有利于阻碍产生晶格氧;

3)掺杂 YbH₂ 的氮化硅样品晶粒尺寸更大,晶间相含量更少,热导率得以改善;

4)随着烧结温度的升高和保温时间的延长,氮化硅样品的热导率逐渐提升,但抗弯强度下降。因此为获得良好的热导-力学性能,应选择合适的烧结助剂及烧结制度;

5)氢化物替代氧化物作为助剂,可以大幅度改变液相组成和性质,从而掩盖稀土离子半径对热导率调控效应。

参考文献:

- [1] EDDY C, GASKILL D. Silicon carbide as a platform for power electronics. *Science*, 2009, **324(5933)**: 1398–1400.
- [2] OKUMURA H. Present status and future prospect of widegap semiconductor high-power devices. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 2006, **45(10A)**: 7565–7586.
- [3] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(2)**: 245–265.
- [4] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: the engineering material of the future. *Journal of Materials Science*, 2012, **47(2)**: 535–552.
- [5] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si₃N₄ ceramics through improved processing. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1995, **16(4)**: 475–487.
- [6] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. Thermal conductivity of β -Si₃N₄: I, effects of various microstructural factors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(11)**: 3105–3112.
- [7] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, et al. Thermal conductivity of β -Si₃N₄: II, Effect of lattice oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(8)**: 1985–1992.
- [8] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K. Effects of processing method and additive composition on microstructure and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(4/5)**: 711–718.
- [9] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, et al. A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity. *Advanced Materials*, 2011, **23(39)**: 4563–4567.
- [10] KIM H D, HAN B D, PARK D S, et al. Novel two-step sintering process to obtain a bimodal microstructure in silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85(1)**: 245–252.
- [11] LI Y S, KIM H N, WU H B, et al. Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramic by addition of a small amount of carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(2/3)**: 157–164.
- [12] WANG W, YAO D, LIANG H, et al. Novel silicothermic reduction method to obtain Si₃N₄ ceramics with enhanced thermal con-

- ctivity and fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **41(2)**: 1735–1738.
- [13] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* Effect of LaB₆ addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(11)**: 17776–17783.
- [14] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* YB₂C₂: a new additive for fabricating Si₃N₄ ceramics with superior mechanical properties and medium thermal conductivity. *Ceramics International*, 2020, **46(4)**: 5239–5243.
- [15] WANG W, YAO D, CHEN H, *et al.* ZrSi₂-MgO as novel additives for high thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(3)**: 2090–2100.
- [16] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Effect of the binary non-oxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(10)**: 5891–5899.
- [17] LIANG H, ZENG Y, ZUO K, *et al.* Mechanical properties and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics with YF₃ and MgO as sintering additives. *Ceramics International*, 2016, **42(14)**: 15679–15686.
- [18] LEE H M, LEE E B, KIM D L, *et al.* Comparative study of oxide and non-oxide additives in high thermal conductive and high strength Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42(15)**: 17466–17471.
- [19] HU F, ZHAO L, XIE Z P. Silicon nitride ceramics with high thermal conductivity and excellent mechanical properties fabricated with MgF₂ sintering aid and post-sintering heat treatment. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2016, **7(4)**: 423–428.
- [20] RATZKER B, SOKOL M, KALABUKHOV S, *et al.* High-pressure spark plasma sintering of silicon nitride with LiF additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(4)**: 1271–1277.
- [21] ZHANG J, CUI W, LI F, *et al.* Effects of MgSiN₂ addition and post-annealing on mechanical and thermal properties of Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(10)**: 15719–15722.
- [22] LI Y, KIM H N, WU H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramic with the addition of Y₂Si₄N₆C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(9)**: 4128–4136.
- [23] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Effect of *in-situ* formed Y₂O₃ by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(15)**: 5316–5323.
- [24] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Improved thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics by lowering SiO₂/Y₂O₃ ratio using YH₂ as sintering additive. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(10)**: 5567–5572.
- [25] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Improved thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH₂ as a sintering additive. *Ceramics International*, 2020, **47(4)**: 5631–5638.
- [26] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramics prepared by using ZrH₂ as an oxygen getter. *Journal of Alloys and Compounds*, **855**: 157451.
- [27] LIU Y, LIU Y B, WANG B, *et al.* Rare earth element: is it a necessity for PM Ti alloys? *Key Engineering Materials*, 2012, **520**: 41–48.
- [28] ROBERTSON I, SCHAFFER G. Comparison of sintering of titanium and titanium hydride powders. *Powder Metallurgy*, 2010, **53(1)**: 12–19.
- [29] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K. Effect of sintering additive composition on the processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded Si₃N₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87(7)**: 1398–1400.
- [30] LINDSAY R, MOYER R O, THOMPSON J S, *et al.* Preparation, structure, and properties of ytterbium ruthenium hydride. *Inorganic Chemistry*, 1976, **15(12)**: 3050–3053.
- [31] HAKEEM A S, DAUCÉ R, LEONOVA E, *et al.* Silicate glasses with unprecedented high nitrogen and electropositive metal contents obtained by using metals as precursors. *Advanced Materials*, 2005, **17(18)**: 2214–2216.
- [32] ZHU X W, HAYASHI H, ZHOU Y, *et al.* Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of Materials Research*, 2004, **19(11)**: 3270–3278.
- [33] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: III, effect of rare-earth (RE = La, Nd, Cd, Y, Yb, and Sc) oxide additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(2)**: 353–358.