

液相前驱体法合成纳米 AlN 及钇助剂作用机制

沈 强¹, 姜亦夏¹, 李美娟¹, 徐志刚¹, 梁明川²

(1. 武汉理工大学, 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070; 2. 南充三环电子有限公司, 四川 南充 637100)

摘 要: 高品质氮化铝(AlN)粉末是制备高性能氮化铝陶瓷的关键技术环节之一。本工作采用液相分散和低温氮化工艺, 在 1100 °C 低温下还原煅烧合成了钇助剂分布均匀的纳米 AlN 粉体, 探讨了钇助剂对合成 AlN 粉末物相组成、形貌、粒径、元素分布的影响。结果表明, 合成的 AlN 粉末颗粒呈类球形, 晶粒尺寸小于 80 nm, 且随着钇助剂含量的增大, 晶粒尺寸从 74 nm 减小至 40 nm, 不同钇添加量下 AlN 的晶胞参数与晶面间距均保持不变, 未发现 AlN 晶格畸变现象。研究发现: 通过液相法引入钇助剂可在低温下得到均匀分散的纳米 AlN 粉体, 且引入的钇助剂处于 AlN 晶界处, 调控 AlN 晶粒的尺寸、颗粒的微观形貌等。

关键词: 氮化铝; 钇助剂; 纳米球形粉末; 晶粒细化

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3185-09

网络出版时间: 2026-08-18



氮化铝(AlN)因其优异的热导率、高机械强度和良好的化学稳定性, 广泛应用于电子封装、半导体器件、高频器件和热界面材料等领域^[1-3]。为了满足不断发展的应用需求, 高性能 AlN 陶瓷对 AlN 粉体的纯度、粒径、分散性、流动性等性质提出了更高的要求。目前, AlN 的合成方法主要有直接氮化法^[4]、碳热还原法^[5]、高温自蔓延法^[6]、化学气相沉积法^[7]。在这些合成方法中, 直接氮化法虽然原料易得、工艺简单, 但易生成氧化铝掺杂, 难以得到粒径均匀的纳米 AlN 粉末^[8]; 高温自蔓延法具有快速节能的特点, 但反应速率、转化率、粒径大小难以控制; 化学气相沉积法适合薄膜沉积且所制 AlN 纯度高, 但设备成本高昂, 不适合大规模粉末制备。碳热还原法作为当下最常用的合成方法, 工艺制度最为成熟, 原料廉价可实现大规模生产, 但 1450 °C 以上的高温能耗、原料混合均匀性等方面仍存在不足^[9], 因此, 近年来, 许多学者根据改进合成方法、降低氮化温度、提高氮化均匀性的新思路来探究与优化改进 AlN 粉体的合成工艺。如 Chikami 等^[10]在动力学模拟计算基础上, 利用微波

技术降低反应的表现活化能提升氮(N)、氧元素的扩散速率, 在 1200~1400 °C 较低温度下合成了氮化率高于 90% 的产品。魏娟等^[11]通过膜分散微反应器提高接触面积与传质速率, 进而提高铝(Al)源转化率, 在 1500 °C 条件下制得了纯度 99% 以上、平均粒径 150 nm、氧元素含量仅为 0.55% 的 AlN 粉体。

添加剂的引入对改善 AlN 的烧结行为和 AlN 陶瓷性能具有重要作用, 如稀土金属氧化物、碱土金属氧化物、氟化物等可以起到降低烧结温度、提升致密度、降低晶格氧含量、优化界面相组成的作用^[12]。但是这些添加剂通常在烧结过程引入, 在粉体合成阶段较少。适当的添加剂可以在氮化铝粉末合成过程中起到降低合成温度、去除氧杂质、改善颗粒形貌、提高流动性的作用。如 Wang 等^[13]在粉体合成阶段添加氟化钙(CaF₂), 通过高温下生成低熔点氟铝酸盐使氮化过程由固—固反应路径转变为局部液相参与的反应路径, 降低反应温度 200 °C, 制得了微米级类球形 AlN 颗粒。Jung^[14]在粉体合成阶段添加 N-碘伏丁二酰亚胺(NiS), 通过降低氮气解离吸附温度, 使得氮原子更容易进入晶格, 在

收稿日期: 2025-09-01。 修订日期: 2025-09-21。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3507200)。

第一作者: 沈 强(1970-), 男, 博士, 研究员。

通信作者: 李美娟(1969-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-09-01. Revised date: 2025-09-21.

First author: SHEN Qiang (1970-), male, Ph.D., Researcher.

E-mail: 2864207430@qq.com

Correspondent author: LI Meijuan (1969-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: meijuanli@whut.edu.cn

1300 °C制得了含有 CMTs 掺杂的 AlN 颗粒。Wang 等^[15]在粉体合成阶段通过添加分散在颗粒表面的氧化钇(Y_2O_3)吸附氧杂质并阻止 AlN 颗粒的过度团聚,在 1450 °C 条件下得到了平均粒径 200 nm 的 AlN 粉末。钇化合物作为 AlN 工业最常用烧结助剂,其在 AlN 合成阶段的反应过程与机理,以及其在 AlN 粉体中的存在形式仍值得深入地研究与探讨。

为研究低温下液相前驱体法合成 AlN 的反应过程、钇助剂在 AlN 合成过程中的作用、以及钇助剂均匀性对纳米 AlN 粉末性能影响规律,本工作以氯化铝、氰胺类为铝氮源、醋酸钇为钇源,使用甲醇(CH_3OH)溶液溶解与分散各组分使其均匀混合,然后在 1100 °C、氮气常压条件下还原煅烧合成 AlN 粉体。相较于传统碳热还原法,本工作合成温度降低近 400 °C,制得平均晶粒尺寸小于 80 nm 的含钇助剂的 AlN 粉末;相较于传统混料方式,液相前驱体法进一步提高了前驱体中各组分的均匀性,使得合成的 AlN 粒径均匀分布,钇助剂分布均匀,颗粒形貌均匀近似球形。探讨了合成过程各阶段的反应进程与变化,钇助剂添加量对 AlN 产物的影响,钇化合物在 AlN 粉体中的分布规律和钇添加剂的作用机制等。

1 实验

1.1 样品制备

采用分析纯的六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为铝源、双氰胺($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$)与三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)为氮源、四水合醋酸钇 $[\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 为可溶性钇添加剂、甲醇(CH_3OH)为溶剂,先以 R 值 (N 源与 Al 源的摩尔比)的配料比将六水合氯化铝、双氰

胺、三聚氰胺溶解于甲醇中,添加 0%、1%(质量分数)、2%、3%可溶性钇添加剂,表示醋酸钇完全转化成氧化钇后所占 AlN 合成粉末的质量比例,随后使用磁力搅拌机搅拌 30 min 得到完整的前驱体溶液。将前驱体溶液放置于真空干燥箱中以 85 °C 干燥 12 h,取出研磨后得到白色的前驱体粉末。将前驱体粉末置于带盖的刚玉坩埚中,放入管式炉,以流动的 N_2 作为保护气体,以 10 °C/min 的速率升温至 1100 °C 保温 3 h,合成不同钇添加量的 AlN 粉末样品。

1.2 样品表征

采用高温热分析仪(SDT Q600, 美国 TA 公司)测量四水合醋酸钇及前驱体的 TG-DSC 曲线,测试气氛为 N_2 ,测试温度范围为室温至 1200 °C,升温速率为 10 °C/min。采用 X 射线衍射(XRD)仪(Ultima III, 日本 Rigaku 公司)对样品进行物相分析,测试条件为: K_α 入射线波长 1.5418 Å,加速电流 40 mA,加速电压为 40 k,扫描范围 20°~80°,扫描速率 5 (°)/min,扫描步长 0.02°。采用场发射扫描电子显微镜(S4300N, 日本 Hitachi 公司)观察合成粉末的颗粒形貌,测试电压为 20 kV。采用透射电子显微镜(JEM-2100UHR, 日本 JEOL 公司)观察分析粉末颗粒的微观结构,结合能谱(EDS)分析样品的元素组成与分布,结合选区电子衍射(SAED)确定其晶相组成和晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 醋酸钇与前驱体各阶段的反应过程

图 1 为醋酸钇与前驱体的 TG-DSC 曲线。由图 1a 可以看出,在室温至 1200 °C 升温过程中,DSC

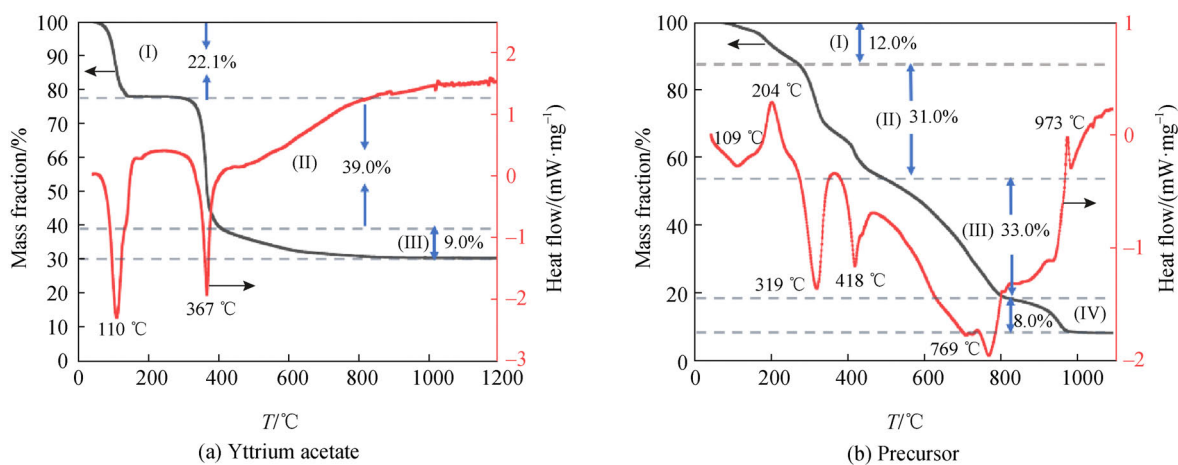


图 1 醋酸钇与前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of yttrium acetate and precursor

曲线上存在 2 个较强的吸热峰, 总质量损失率为 70.1%。根据质量损失率, 醋酸钪的热分解过程可分为 3 个阶段: 阶段 I 的质量损失为 22.1%, 对应于 DSC 曲线上 110 °C 的吸热峰, 此阶段主要为醋酸钪水合物的脱水阶段; 阶段 II 质量损失最大, 达到 39.0%, 对应着 DSC 曲线上的 367 °C 吸热峰, 此阶段为挥发性有机物的逸出与中间态产物氢氧化钪、碳酸钪的生成^[16]; 约 400 °C 以后为阶段 III, 此过程 TG 曲线呈现平缓下降趋势, 且在 1000 °C 以后质量趋于稳定, 质量损失仅为 9.0%, 为中间态产物向氧化钪的转变过程。由图 1b 可以看出, 前驱体质量损失随温度连续变化, TG 曲线未见阶梯式分布, 总质量损失约为 84%, 在约 980 °C 以后质量稳定, 表明此温度下前驱体已基本反应完全。

图 2 为样品随温度、钇添加量 XRD 衍射谱变化曲线。结合图 2a 可以看出, 分解过程可分为 4 个阶段: 阶段 I 的质量损失为 12.0%, 对应六水合氯化铝的脱水分解与残余溶剂甲醇的挥发, 脱水反应伴随着部分勃姆石(AlOOH)的形成^[17]; 阶段 II 质量损失 31.0%, 对应 DSC 曲线上 319 °C 与 428 °C 的 2 个强吸热峰, 分别为双氰胺、三聚氰胺的缩聚分解过程, 此阶段氰胺类物质分解生成聚合碳氮化物 P-CN 与氨气^[18], 同时勃姆石进一步脱水转变成活性过渡态 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, 导致热质量损失快速进行和 TG 曲线的

快速下降^[19]; 阶段 III 的质量损失为 33.0%, 800 °C 出现了 AlN 的过渡产物 Al—N—O 衍射峰, 由 Al—O 残留与部分 Al—N 结构在高温下共存形成, 表明受限于反应动力学因素, AlCl_3 和 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温还原性气氛下仅部分氮化; 阶段 IV 的 TG 曲线逐渐平缓, 体系内质量变化基本停止, 1100 °C 条件下仅存在 AlN 尖锐的衍射峰, 表明随着温度的升高 N 元素向颗粒内部扩散, 促进高温下不稳定的 Al—N—O 相向 AlN 相转化, 此阶段为 AlN 的纯化过程, 包括 AlN 晶相转变、碳氮化物的沉积等。由图 2b 可以看出: 在 1100 °C 条件下合成, 无论是否添加钇助剂, 前驱体均转化为晶相 AlN, 显然该反应温度显著低于传统碳热还原法的 1400~1450 °C; 在醋酸钪添加量较低时, XRD 谱上仅显示六方 AlN 衍射峰(PDF 75-1620), 当钇添加量增至 3% 时, 除了六方 AlN 衍射峰之外, 还有微弱的氧化钪(JCPDS 72-0927)衍射峰显现。相较于传统碳热还原法, Al—Cl 键强相较于 Al—O 键降低约 174 KJ/mol, 化学反应活化能更低^[20]; 氰胺类作为高氮固体分子, 能在铝源表面和内部原位释放高浓度、易反应的活性氮, 有助于在短时间低温下完成氮化反应^[21]。同时液相的良好分散性使得铝源、氮源以及钇助剂混合、接触更均匀, 从而进一步提升氮化速率与均匀性, 各阶段体系内发生的化学反应见表 1。

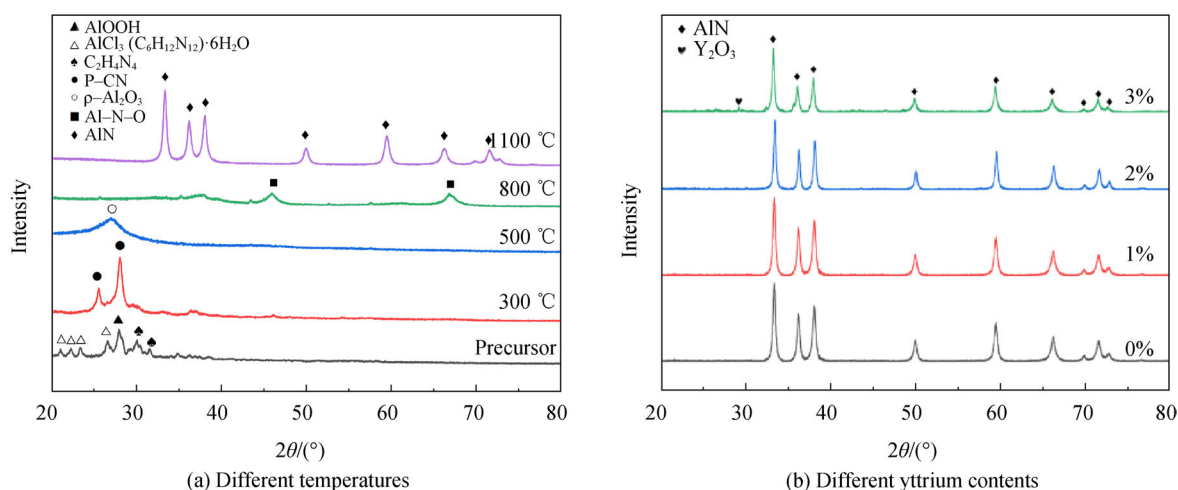


图 2 样品随温度、钇添加量 XRD 衍射谱变化曲线
Fig. 2 XRD diffraction patterns of the samples as a function of temperature and yttrium addition

2.2 钇添加量对 AlN 粉末微观形貌与大小的影响

图 3 为不同钇添加量下 AlN 粉末的 SEM 照片。由图 3 可以看出, 合成的 AlN 粉末颗粒形貌大小较为均匀, 随着钇添加量的增加, 颗粒形貌从椭球形逐

渐转变为近似球形。未添加钇助剂时, 反应合成的 AlN 粉体粒径接近 1 μm ; 钇添加量为 1%~3% 时, 颗粒尺寸减小。表明少量钇助剂的加入有利于 AlN 颗粒的细化与均匀性。

表 1 合成过程中各阶段发生的化学反应

Table 1 Chemical reactions occurring at different stages of the synthesis process

Reaction stage/temperature	Theoretical mass loss/%	Actual mass loss/%	Chemical reaction equation
Fig.1(a) stage I RT–200 °C	21.3	22.1	$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O(s) \rightarrow Y(CH_3COO)_3(s) + 4H_2O(g)$
Fig. 1(a) stage II 200–400 °C	47.7	39.0	$2Y(CH_3COO)_3(s) + 3H_2O(g) \rightarrow Y(OH)_3(s) + 3CH_3COOH(g)$ $Y(CH_3COO)_3(s) + Y(OH)_3(s) \rightarrow Y_2(CO_3)_3(s) + 3CH_4(g)$
Fig. 1(a) stage III 400–800 °C	15.4	9.0	$2Y(OH)_3(s) \rightarrow Y_2O_3(s) + 3H_2O(g)$ $Y_2(CO_3)_3(s) \rightarrow Y_2O_3(s) + 3CO_2(g)$
Fig. 1(b) stage I RT–300 °C	18.7	12.0	$AlCl_3 \cdot 6H_2O(s) \rightarrow AlCl_3(s) + 6H_2O(g)$ $AlCl_3 \cdot 6H_2O(s) \rightarrow AlOOH(s) + 3HCl(g) + 4H_2O(g)$
Fig 1(b) stage II 300–450 °C	27.4	31.0	$2AlOOH(s) \rightarrow \rho-Al_2O_3(s) + H_2O(g)$ $C_3H_6N_6(s) \rightarrow N_2(g) + 3HCN(g) + NH_3(g)$ $2HCN(g) \rightarrow P-CN(s) + H_2(g)$
Fig. 1(b) stage III 450–800 °C	40.7	33.0	$AlCl_3(s) + NH_3(g) \rightarrow AlN(s) + 3HCl(g)$ $\rho-Al_2O_3(s) + 3HCN(g) \rightarrow 2AlN(s) + 3CO(g) + 3/2H_2(g) + 1/2N_2(g)$ $Al_2O_3(s) + 3C(s) + 2NH_3(g) \rightarrow 2AlN(s) + 3CO(g) + 3H_2(g)$ $\rho-Al_2O_3(s) + 2NH_3(g) \rightarrow 2AlN(s) + 3H_2O(g)$ $\rho-Al_2O_3(s) + 2NH_3(g) \rightarrow 2AlON(s) + 2H_2(g) + H_2O(g)$
Fig. 1(b) stage IV 800–1000 °C		8.0	$2AlON(s) \rightarrow 2AlN(s) + O_2(g)$ $P-CN(s) \rightarrow C + N_2(g)$ $c-AlN(s) \rightarrow h-AlN(s)$

RT is room temperature.

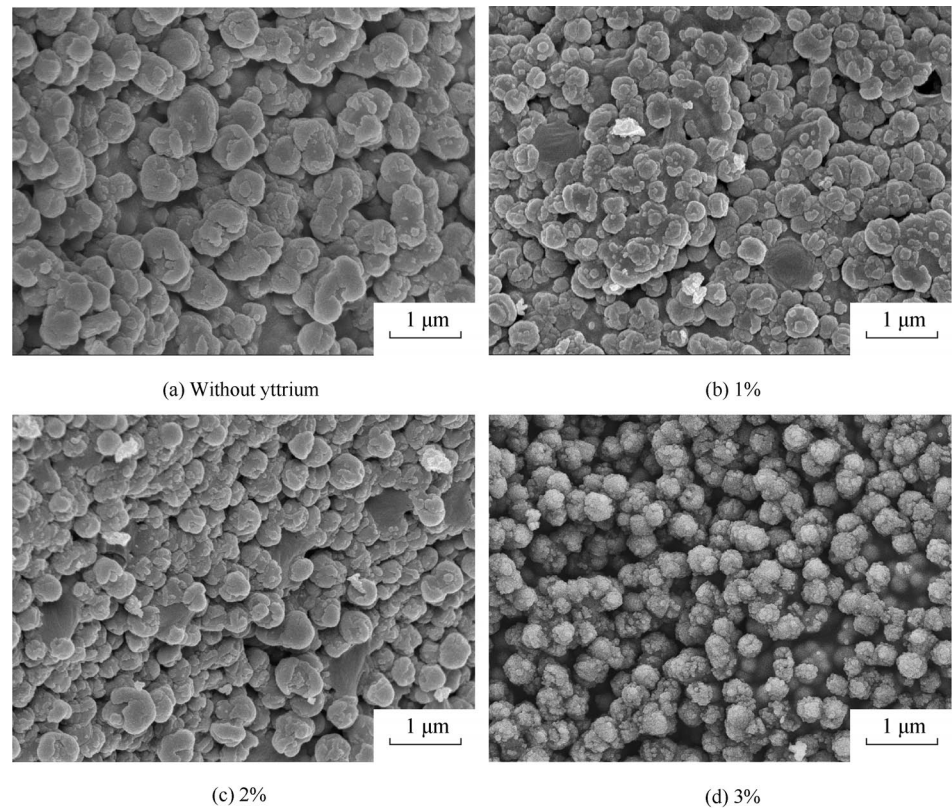


图 3 不同钇添加量的 AlN 样品 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of AlN samples with different yttrium additions

图 4 为不同钇添加量时 AlN 合成粉末颗粒的 TEM 照片。由图 4 可见, AlN 颗粒由许多细小晶粒团聚而成, 这些细小的 AlN 晶粒粒径在纳米级, 呈等轴状, 且粒径分布较窄。由统计的晶粒尺寸分布图可知, 未添加钇时 AlN 晶粒平均粒径为 74 nm; 钇添加量为 1% 时平均粒径为 62 nm; 当钇添加量逐渐增加到 3% 时, 平均晶粒尺寸也减小至 40 nm。通过 XRD 测量参数以及谢乐(Scherrer)公式计算, 也

可以得到类似的晶粒尺寸变化趋势。

表 2 为 Scherrer 公式计算的 AlN 晶粒尺寸结果和数据统计得到的 AlN 晶粒尺寸结果。由表 2 可见, 合成粉末中 AlN 晶粒的尺寸均为几十纳米, 且随着钇含量的升高而逐渐变小, 这一变化趋势进一步说明, 在合成温度范围, 钇化合物对 AlN 晶粒的生长具有抑制作用, 导致了 AlN 晶粒在纳米级的尺度上进一步细化。

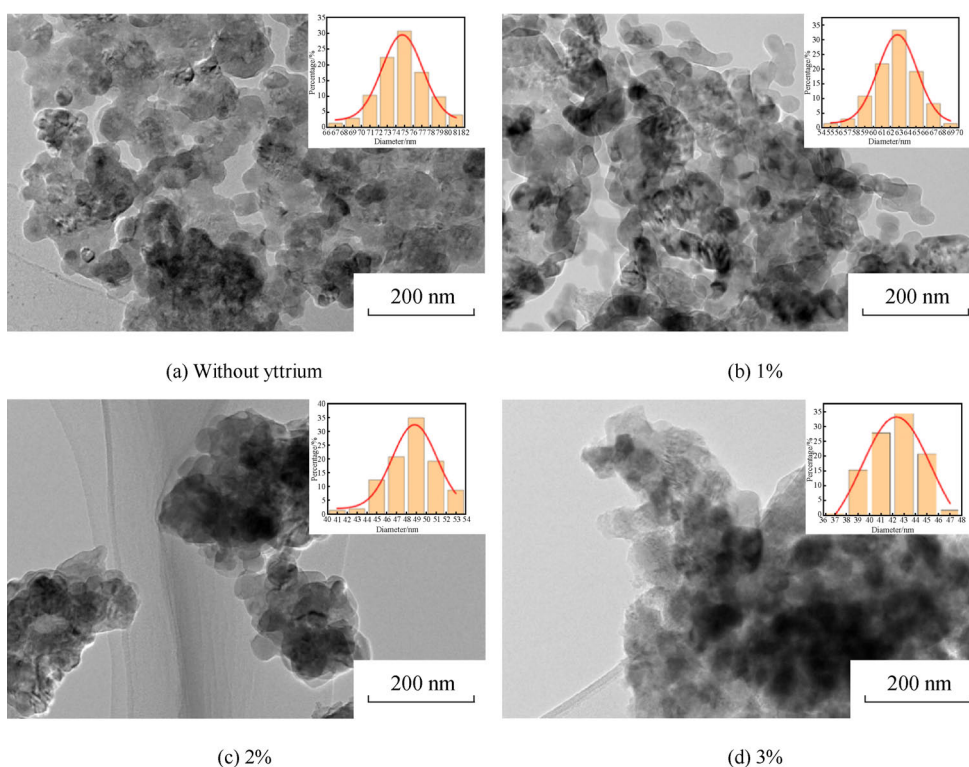


图 4 不同钇添加量的 AlN 样品 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of AlN samples with different yttrium additions

表 2 晶粒尺寸分布表
Table 2 Grain Size Distribution

w/%	FWHM/(°)	Scherrer grain size/nm	Statistics grain size/nm
0	0.182 42	45	74±4
1	0.227 87	36	62±3
2	0.240 98	34	48±3
3	0.272 21	30	42±2

w—Mass fraction.

2.3 钇添加剂在 AlN 中的分布情况与均匀性

图 5 为不同钇含量的 AlN 合成粉末中元素 Mapping 图及 AlN 形貌生长示意图。由图 5a 和图 5b 可见, 合成粉末样品中 Al、N、Y 元素的分布较为均匀, 结合图 2 的物相分析结果, 钇元素主要以 Y_2O_3 的形式存在, 说明合成过程中生成的钇化合物是氧

化钇。由图 5c 可见, 由于合成的晶粒细小, 在热力学驱动下, 大量微小晶核趋向于形成比最小表面积球形, 以降低表面能, 依据能量最低原理, 体系中能量的最小化通常会通过晶粒的团聚来实现, 进而多个较小的晶粒结合成较大的球形颗粒, 从而得到类球形的粉体颗粒。相较于传统固相机械混合, 氰胺类物质由于氮杂环的存在, 可与金属离子良好络合, 在液相前驱体中与铝离子、钇离子络合保持均匀分散^[22], 进而得到钇离子分布高度均匀的 AlN 粉末。

在 AlN 粉体的气-固反应合成过程中, 钇化合物的主要作用机制可总结为异质成核和抑制晶粒长大^[23-24]。一方面钇添加剂的热反应产物 Y_2O_3 具有极高的热稳定性和较低的 AlN- Y_2O_3 界面能, 可

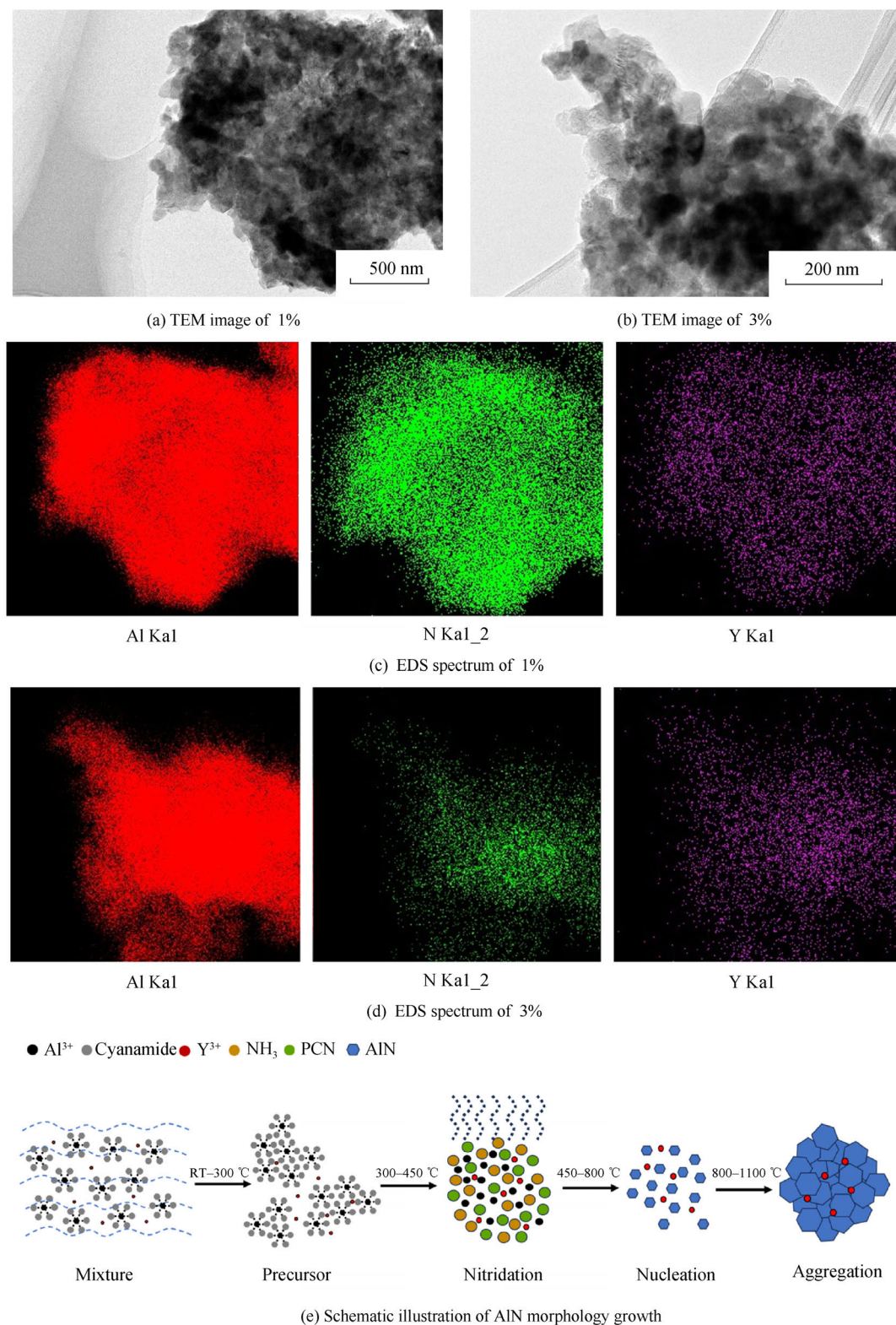


图5 不同钇含量的 AlN 元素 Mapping 图与形貌生长示意图

Fig. 5 Elemental mapping and morphology-evolution schematics of AlN with different yttrium contents.

作为有效的异质成核核心，降低成核自由能势垒 ΔG^* ，从而在反应早期生成大量细小且均匀分布的 AlN 晶核，这与 CaF_2 、氟化铵(NH_4F)等氟化物类助

剂相比，钇化合物具有较大的优势，因为氟化物易在高温下挥发不易提供稳定的成核界面；另一方面，钇对氧具有极强亲和性，在整个 AlN 粉体的碳热还

原反应过程中, 钇化合物可以与原料中存在含氧化合物或过程产物发生反应, 生成稳定的 Y_2O_3 和 $Y-Al-O$ 相, 将氧固定在晶界相中, 减少氧在 AlN 晶格中的固溶量, 使低温反应合成的 AlN 粉末具有较高的结晶度和纯度, 同时抑制高温阶段由晶界迁移驱动的晶粒粗化, 使合成粉末的晶粒尺寸维持在

较小的纳米^[24]。

图 6 为少量(1%)钇助剂与较多量(6%)钇助剂下 AlN 样品的晶面间距图。由图 6 可见, AlN 纳米晶粒的晶面间距均为 0.270 nm, 与六方 AlN 的(100)晶面参数一致, 说明 Y^{3+} 未进入 AlN 晶格, 而是以独立相或位于晶界的形式存在。

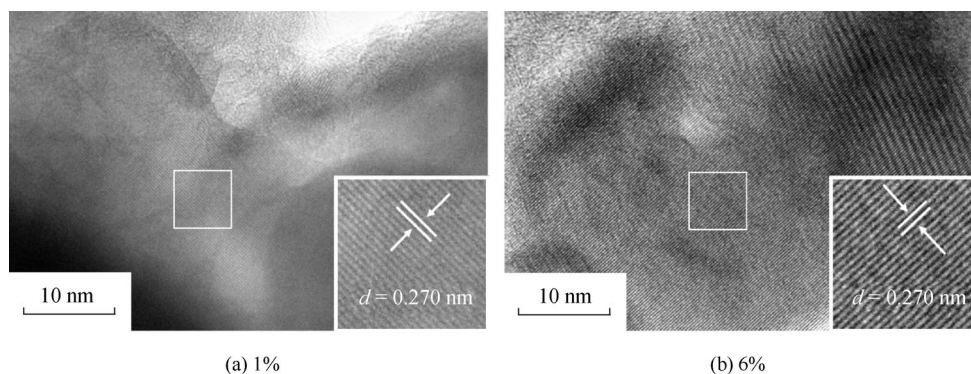


图 6 不同钇添加量时 AlN 样品的高分辨 TEM 照片

Fig. 6 High-resolution TEM images of AlN samples with yttrium additions

表 3 为不同钇添加量 AlN 样品的 a 轴、 c 轴和晶胞体积参数。结果表明: 无论是否添加钇助剂在样品中, AlN 产物的 a 轴, c 轴, c/a 轴比均无显著增大趋势, 计算得到的晶胞体积最大差异约 0.34%, 说明无证据表明钇元素进入晶格发生取代或掺杂现象。根据修正离子半径表, Al^{3+} 在四配位下的半径为 0.39 Å, 而 Y^{3+} 在六配位下的半径约 0.90 Å, 离子半径严重失配, 导致 Y^{3+} 进入氮化铝晶格的置换形成能极高^[25], 所以钇助剂会优先存在于晶界处。所以, 在 AlN 粉末合成过程中, 通过液相法引入钇元素能实现在 AlN 粉末中的均匀分布, 且不会进入到 AlN 晶粒中使其产生晶格畸变。而是处于 AlN 晶界处, 起到细化晶粒和均化颗粒的作用。

表 3 Rietveld 精修得到的 AlN 晶胞参数表

Table 3 Rietveld refinement-derived AlN unit lattice parameters

Lattice parameters	a -axis/Å	c -axis/Å	Cell-volume/Å ³
Standard AlN	3.111	4.980	41.691
Without yttrium	3.112	4.977	41.693
1%	3.113	4.980	41.835
2%	3.112	4.978	41.704
3%	3.113	4.979	41.827
6%	3.112	4.978	41.750

3 结论

1) 液相分散结合低温煅烧法可有效降低合成

温度与提升产物均匀性。液相分散相较于机械混合分散能够使得铝氮源充分混合和络合, 铝氮源的选择可以降低传统碳热还原反应的化学能, 进而有效实现了合成温度的降低, 产物均匀性的提升。

2) 钇助剂的添加对合成 AlN 纳米粉体的颗粒尺寸和晶粒尺寸存在细化作用。钇助剂的加入抑制了 AlN 晶粒的长大, 当钇添加量由 0 增至 3% 时, 合成粉体中 AlN 的平均晶粒尺寸由 74 nm 减小至 40 nm, 且颗粒球形度提高, 粒度均匀性变好。

3) 钇助剂的引入未导致与 AlN 的固溶或掺杂。结合元素 Mapping 图、TEM 高分辨图与 XRD 精修结果得出, 钇元素均匀分布在 AlN 样品中, 且当钇添加量变化时 AlN 晶胞参数与晶面间距未出现掺杂或固溶导致的膨胀现象, 因此, 合成产物为钇助剂均匀分布的纳米 AlN 粉体。

参考文献:

- [1] 张智睿, 秦明礼, 吴昊阳, 等. 氮化铝粉末制备方法及研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2021, 39(4): 373–382.
ZHANG Zhirui, QIN Mingli, WU Haoyang, et al. Powder Metall Technol, 2021, 39(4): 373–382.
- [2] ELAGIN A A, BEKETOV A R, BARANOV M V, et al. Aluminum nitride. preparation methods[J]. Refract Ind Ceram, 2013, 54(1): 44–50.
- [3] SHISHKIN R A, ELAGIN A A, MAYOROVA E S, et al. The advanced aluminum nitride synthesis methods and its applications: Patent review[J]. Recent Pat Nanotechnol, 2016, 10(2): 146–156.
- [4] QIU P L, HOU X M, CHOU K C. Morphology-controlled synthesis of hexagonal AlN whiskers by direct nitridation of aluminum and alumina mixture[J]. High Temp Mater Process, 33(5): 385–389.

- [5] 袁振侠, 李大海, 徐佳豪, 等. 碳热还原氮化法制备氮化铝粉体研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(12): 3884–3895.
YUAN Zhenxia, LI Dahai, XU Jiahao, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(12): 3884–3895.
- [6] ROSENBAND V, GANY A. Activation of combustion synthesis of aluminum nitride powder[J]. J Mater Process Technol, 2004, 147(2): 197–203.
- [7] GIL E, ANDRÉ Y, CADORET R, et al. Hydride vapor phase epitaxy for current III–V and nitride semiconductor compound issues[M]//Handbook of Crystal Growth. Amsterdam: Elsevier, 2015: 51–93.
- [8] ZHANG P G, WANG K Y, GUO S M. Large-scale synthesis of AlN nanofibers by direct nitridation of aluminum[J]. Ceram Int, 2010, 36(7): 2209–2213.
- [9] LIU X J, YUAN X Y, ZHANG F, et al. Fabrication of aluminum oxynitride transparent ceramics by carbothermal reduction nitridation processing[J]. J Inorg Mater, 2010, 25(7): 678–682.
- [10] CHIKAMI H, FUKUSHIMA J, HAYASHI Y, et al. Kinetics of microwave synthesis of AlN by carbothermal-reduction-nitridation at low temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(11): 4905–4910.
- [11] 魏娟, 王玉军, 骆广生. 铝源孔容和焙烧升温过程对碳热还原法制备氮化铝粉体的影响[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 1156–1168.
WEI Juan, WANG Yujun, LUO Guangsheng. CIESC J, 2021, 72(2): 1156–1168.
- [12] 王超, 彭超群, 王日初, 等. 低温烧结氮化铝陶瓷烧结助剂的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2009, 27(1): 62–66.
WANG Chao, PENG Chaoqun, WANG Richu, et al. Powder Metall Technol, 2009, 27(1): 62–66.
- [13] WANG Q, GE Y Y, CUI W, et al. Carbothermal synthesis of micro-scale spherical AlN granules with CaF₂ additive[J]. J Alloys Compd, 2016, 663: 823–828.
- [14] JUNG W S. Effect of NiS addition on nitridation of alumina to aluminum nitride using polymeric carbon nitride as a nitridation reagent[J]. Ceram Int, 2016, 42(13): 14716–14720.
- [15] WANG H P, YANG Q H, JIA G H, et al. Influence of yttrium dopant on the synthesis of ultrafine AlN powders by CRN route from a Sol–gel low temperature combustion precursor[J]. Adv Powder Technol, 2014, 25(1): 450–456.
- [16] FARJAS J, CAMPS J, ROURA P, et al. Thermoanalytical study of the formation mechanism of yttria from yttrium acetate[J]. Thermochim Acta, 2011, 521(1/2): 84–89.
- [17] KUANG D B, FANG Y P, LIU H Q, et al. Fabrication of boehmite AlOOH and γ -Al₂O₃ nanotubes via a soft solution route[J]. J Mater Chem, 2003, 13(4): 660–662.
- [18] CHENG Y L, LI K X, WEI S H, et al. Reaction mechanisms of nano-sized AlN powders synthesized from dicyandiamide and its optical property[J]. Mater Chem Phys, 2020, 253: 123376.
- [19] ZHANG N N, YANG Y J, WANG Z W, et al. Study on the thermal decomposition of aluminium chloride hexahydrate[J]. Can Metall Q, 2018, 57(2): 235–244.
- [20] KATO T, SUGAWARA K. Low-temperature synthesis of aluminum nitride by addition of ammonium chloride[J]. ACS Omega, 2019, 4(12): 14714–14720.
- [21] YANG Z L, HOU X B, DAI L Y. Low-temperature synthesis of nano-AlN based on solid nitrogen source by plasma-assisted ball milling[J]. J Renew Mater, 2023, 11(6): 2941–2951.
- [22] ZHANG Y, CHEN K, FAN H T. Synthesis, crystal structure and catalytic property of a new Cu(I) coordination polymer constructed from melamine and azide ligands[J]. Inorg Chem Commun, 2013, 38: 47–49.
- [23] QIAO L, ZHOU H P, FU R L. Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF₂ and YF₃[J]. Ceram Int, 2003, 29(8): 893–896.
- [24] VIRKAR A V, JACKSON T B, CUTLER R A. Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(11): 2031–2042.
- [25] ZHOU Y, HYUGA H, NAKASHIMA Y, et al. Effects of rare-earth oxides on microstructure, thermal conductivity, and mechanical properties of silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(10): e70028.

作者贡献声明:

沈 强: 论文构思、设计实验方案、撰写初稿

姜亦夏: 撰写初稿、软件使用、绘制图表

李美娟: 调查研究、数据管理、审阅与修订

徐志刚: 提供资源、获取资助、项目管理

梁明川: 监督指导

Synthesis of Nano-Sized AlN *via* Liquid-Phase Precursor Method with Yttrium Additives

SHEN Qiang¹, JIANG Yixia¹, LI Meijuan¹, XU Zhigang¹, LIANG Mingchuan²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Nanchong Sanhuan Electronic Co., Ltd., Nanchong 637100, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid development of new thermal management materials, a demand for high quality AlN powders becomes increasingly urgent. The liquid phase precursor method is regarded as a crucial approach for producing high purity AlN nano-powder due to its advantage of homogeneous mixing in molecular level. Therefore, a study on the liquid phase precursor method and the effect of additives within the system on the precursor pyrolysis, liquid phase regulation, and nitridation kinetics is essential for improving the purity, reaction efficiency, and structural uniformity of sized AlN nano-powder. In this study, AlN nano-powder was synthesized by a liquid phase precursor method at low temperatures, and the role, reaction pathways, and regulatory mechanisms of yttrium additives in the precursor system were systematically investigated. This work could provide significant insights toward enhancing powder purity, achieving controlled crystal growth, and optimizing structural homogeneity.

Methods Aluminum chloride hexahydrate was used as an aluminum source and dicyandiamide and melamine as nitrogen sources.

Yttrium acetate tetrahydrate acted as a soluble yttrium additive, and methanol was selected as a solvent. The aluminum and nitrogen sources were dissolved in methanol at an N/Al molar ratio of 4, and yttrium was added at 0–3% (calculated as Y_2O_3 in the final AlN). After magnetic stirring for 30 min, a uniform precursor solution was obtained. The solution was dried at 85 °C for 12 h, and then ground into a white precursor powder. The precursor powders were placed in covered alumina crucibles and heated in a tube furnace under flowing N_2 to 1100 °C at 10 °C/min, followed by a 3 h dwell, to synthesize AlN powders with different yttrium contents. The thermal behavior of yttrium acetate and precursor powders was determined in N_2 by thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG–DSC) from room temperature to 1200 °C. The phase compositions were examined by X-ray diffraction (XRD, $\text{Cu K}\alpha$, 20°–80°). The particle morphology of the synthesized powder was determined by field-emission scanning electron microscopy, using an accelerating voltage of 20 kV. The microstructure of the particles in the powder was analyzed by transmission electron microscopy (TEM). The elemental composition and distribution were characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS), while the crystalline phase and crystal structure were determined by selected area electron diffraction (SAED).

Result and discussion The liquid phase dispersion combined with a low temperature calcination effectively reduces the synthesis temperature. Compared with the conventional carbothermal reduction method, the Al–Cl bond exhibits a bond strength of approximately 174 kJ/mol, which is lower than that of the Al–O bond, resulting in a reduced activation energy for the reaction. As high nitrogen solid molecules, cyanamide species can release high concentrations of highly reactive nitrogen *in-situ* on the surface and inside the aluminum precursor, facilitating the completion of the nitridation reaction at a lower temperature for a shorter time. The aluminum source, nitrogen sources, and yttrium additives are mixed and contacted more uniformly due to the excellent dispersibility of the liquid phase, thereby further enhancing both the nitridation rate and its uniformity. The results indicate that the introduction of a small amount of yttrium additive promotes the refinement and uniformity of AlN particles. As the yttrium content increases from 0% to 3%, the AlN particles gradually evolve toward a quasi-spherical morphology, accompanied by improved sphericity and reduced particle size. The average AlN grain size decreases from 74 nm without yttrium addition to 40 nm at 3% yttrium addition. A similar grain-size reduction trend is also obtained based on calculations using the Scherrer equation from the XRD results. The added yttrium additive is uniformly distributed throughout the AlN samples and does not compromise the lattice purity of AlN. No lattice expansion associated with impurity incorporation or solid solution formation occurs in either the lattice parameters or interplanar spacings.

Conclusions At the synthesis temperature of 1100 °C that could be lower than that required for the carbothermal reduction method, the precursor effectively transformed into crystalline AlN regardless of whether yttrium additives introduced. The addition of a small amount of yttrium effectively promoted the refinement and uniformity of AlN particles, resulting in synthesized AlN powders with relatively uniform particle size and morphology. Yttrium containing compounds had an inhibitory effect on the AlN grain growth, leading to a further refinement of AlN grains in nanoscale. The average grain size of AlN decreased from 74 nm without yttrium addition to 62 nm at 1% yttrium content, and further to 40 nm at 3% yttrium content. The incorporation of yttrium additives did not compromise the lattice purity of AlN during synthesis. The interplanar spacing of AlN nanocrystals remained consistently at 0.270 nm at all yttrium concentrations, corresponding to the plane (100) of hexagonal AlN. In addition, no significant increase occurred in the *a*-axis, *c*-axis, *c/a* ratio, or unit cell volume of AlN nanocrystals with different yttrium contents, confirming the absence of lattice expansion due to the impurity incorporation or the solid-solution formation.

Keywords aluminum nitride; yttrium additives; nanometer spherical powder; grain refinement