

稀土氧化物对高导热氮化硅陶瓷显微结构和性能的影响

谢呵瀚¹, 刘 鹏², 梁皓璋², 刘子玉², 杨现锋², 李 昊³, 范彬彬⁴, 谢志鹏⁴

(1. 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114; 2. 长沙理工大学材料科学与工程学院, 长沙 410114;
3. 长沙理工大学卓越工程师学院, 长沙 410114; 4. 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084)

摘 要: 高导热氮化硅陶瓷凭借其优异的力学与导热性能, 在电子封装和新能源功率模块领域展现出广阔的应用前景。本工作采用反应烧结重烧工艺(SRBSN)制备了氮化硅陶瓷, 研究了 $\text{MgO-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) 烧结助剂及 1600 °C 热处理对显微结构、力学和热学性能的影响。1860 °C 烧结后, 随 RE^{3+} 半径增大, 氮化硅陶瓷的平均晶粒尺寸先下降后略微增加, 其抗弯强度则呈先升后降的趋势, 断裂韧性和热导率均呈下降趋势。其中, 添加 Gd_2O_3 的陶瓷抗弯强度最高为 $(908 \pm 35) \text{ MPa}$, 添加 Yb_2O_3 的陶瓷热导率和断裂韧性表现最优, 分别为 $101.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $(8.7 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。经 1600 °C 热处理, 陶瓷晶粒尺寸均进一步增大, 且含较小离子半径 RE^{3+} 的陶瓷性能更优, 含较大离子半径 RE^{3+} 的陶瓷性能出现劣化。

关键词: 氮化硅陶瓷; 显微结构; 热导率; 抗弯强度

中图分类号: TM174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3173-12

网络出版时间: 2026-08-18



近年来, 光伏、氢能、风电、储能及电动汽车等新能源技术的飞速发展有力推动了功率器件的蓬勃发展。宽禁带半导体(SiC 与 GaN)的出现更促使功率器件向集成化、高频化及大功率化方向演进^[1,2]。高功率器件运行时产生的热量集中所引发的热应力, 要求封装基板不仅需具备高导热特性, 同时应具有优异的抗热冲击和力学性能^[3,4]。氮化硅(Si_3N_4)陶瓷由于具有卓越的力学性能、出色的抗热震性及良好的耐腐蚀性等特点, 已广泛应用于机械、航空航天和生物医学等领域^[5,6]。自 Haggerty 等通过理论计算指出 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的本征热导率可达 $(200 \sim 320) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以来, Si_3N_4 陶瓷迅速成为高性能功率器件封装基板的理想候选材料, 并引发持续研究^[7,8]。然而, 多晶 Si_3N_4 陶瓷的实际热导率与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的本征热导率存在显著差距。为此, 研究者们陆续开发出多种烧结助剂与烧结工艺, 以期制备出具有更高热导率的 Si_3N_4 陶瓷。

晶格氧是限制 Si_3N_4 陶瓷热导率提升的关键因素, 原因是在 Si_3N_4 液相烧结过程中, 氧化物烧结

助剂会与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 层反应形成液相, 促使氧原子固溶进入 Si_3N_4 晶格, 从而成为声子散射中心, 缩短声子平均自由程, 导致热导率下降^[9]。采用高温长时间烧结及选用非氧化物作为烧结助剂, 是降低氧含量、促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长、减少晶格缺陷的有效手段^[10,11]。然而, 这些方法往往成本高昂, 或需以牺牲 Si_3N_4 陶瓷力学性能为代价。近年来, 研究人员通过反应烧结重烧氮化硅(SRBSN)工艺有效降低了 Si_3N_4 氧含量并调控其显微结构, 提高了 Si_3N_4 陶瓷的热导率^[12-14]。此外, 以硅粉为原料成本低廉。因此, SRBSN 被认为是一种极具前景的 Si_3N_4 陶瓷基板制备技术, 备受学术界与工业界的青睐。Zhou 等采用 SRBSN 制备工艺成功制备出热导率高达 $177 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 陶瓷^[15]。Nakashima 等系统研究了氮化温度对 SRBSN 制备陶瓷的氮化过程、显微结构演变及性能的影响, 发现随着氮化温度从 1340 °C 升高至 1480 °C, β 相含量逐渐增加, 在 1480 °C 时可达 92.1%, 其陶瓷热导率则从 $106 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 提升至 $113 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[16]。

收稿日期: 2025-11-10。 修订日期: 2025-12-15。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52172063)。

第一作者: 谢呵瀚(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 杨现锋(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-10. Revised date: 2025-12-15.

First author: XIE Hehan (1996—), Male, Doctoral candidate.

E-mail: xie_hehan@163.com

Correspondent author: YANG Xianfeng (1980—), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangxfcsust@csust.edu.cn

SRBSN 工艺中, Si_3N_4 陶瓷的显微结构与烧结助剂所形成的液相特性密切相关, 并最终决定材料的性能^[17]。在高导热 Si_3N_4 陶瓷领域, 稀土氧化物(RE_2O_3)是高效且广泛使用的烧结助剂^[18–19]。一方面, 它能与 Si_3N_4 和 SiO_2 反应, 生成促进致密化的液相; 另一方面, 它又作为有效的吸氧剂, 可去除固溶于 Si_3N_4 晶格中的氧杂质, 纯化晶格、改善材料热导率。例如, Zhou 等采用 SRBSN 方法制备 Si_3N_4 陶瓷, 研究了不同比例 Y_2O_3 与 MgO 的烧结助剂对 Si_3N_4 烧结行为与热导率的影响, 发现添加 2.5%(摩尔分数) Y_2O_3 与 5% MgO 后, 制备的 Si_3N_4 陶瓷热导率为 $128 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[20]。Kim 等则通过引入 Y_2O_3 – Sc_2O_3 作为复合烧结助剂, 通过 SRBSN 工艺制备出热导率为 $116.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 陶瓷^[21]。

截至目前, RE_2O_3 种类对以 α - Si_3N_4 粉为原料的气压烧结 Si_3N_4 陶瓷的相组成、显微结构及性能的影响机制已得到广泛探讨。然而, 其对 SRBSN 工艺制备 Si_3N_4 陶瓷的作用仍待深入解析。本工作采用 MgO – RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) 作为复合烧结助剂, 通过 SRBSN 工艺制备 Si_3N_4 陶瓷, 系统研究了不同 RE_2O_3 对 Si_3N_4 陶瓷制备过程中氮化行为、陶瓷显微结构演变及其性能的影响, 为高性能氮化硅陶瓷制备提供了理论支持。

1 实验

1.1 Si_3N_4 陶瓷制备

原料包括硅粉($D_{50} = 5 \mu\text{m}$, 河北高富氮化硅材料有限公司), Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 La_2O_3 ($D_{50} = 100 \text{ nm}$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 青岛中冶新材料科技有限公司)以及 MgO ($D_{50} = 100 \text{ nm}$, 纯度 $\geq 99.9\%$, 青岛中冶新材料科技有限公司)。 RE_2O_3 和 MgO 添加量分别为 2.4%(摩尔分数)和 6.8%, 相应命名为样品 SSN–Lu、样品 SSN–Yb、样品 SSN–Er、样品 SSN–Y、样品 SSN–Gd、样品 SSN–Eu、样品 SSN–Sm、样品 SSN–Nd 和样品 SSN–La。首先对原料进行称量并置于尼龙罐中, 采用行星式球磨机, 以 Si_3N_4 球为球磨介质、酒精为溶剂, 在 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下球磨混合 3 h。混合后的浆料于 70°C 真空干燥后, 使用不锈钢模具压制成长方形坯体, 随后在 200 MPa 进行冷等静压处理, 所得生坯尺寸约为 $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。将成型坯体置于填充有 BN 与 Si_3N_4 混合粉末(质量比 1:1)的 BN 坩埚中。氮化及烧结过程均在

气压烧结炉(ZYS–3050, 湖南金特克科技有限公司)中进行, 气氛为 2 MPa 高纯氮气。氮化过程为 1350°C 保温 3 h; 烧结制度: 1) 在 1860°C 保温 12 h; 2) 1860°C 保温 12 h 后, 冷却至 1600°C 并继续热处理 8 h。

1.2 样品表征

采用阿基米德排水法测量 Si_3N_4 样品的体积密度, 并根据混合法则计算其理论密度, 以体积密度与理论密度的比值作为样品的相对密度。利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker, 德国)对物相组成进行表征。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S–4800, Hitachi, 日本)观察等离子刻蚀后的 Si_3N_4 样品表面的显微结构。采用 MIPAR 软件对 SEM 照片中晶粒的特征数据进行统计和分析。采用激光闪射法热导仪(LFA 447, Netzsch, 德国)测量样品的热扩散系数, 样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 并基于式(1)计算热导率。

$$\kappa = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \quad (1)$$

式中: ρ 为体积密度; C_p 为比热容, 取恒定值 $0.68 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; α 为热扩散系数^[22]。采用三点弯曲法测试 Si_3N_4 样品的抗弯强度, 试条尺寸为 $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$, 跨距为 30 mm, 加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用单边切口梁法测试断裂韧性, 试样尺寸为 $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$, 切口深度为 2 mm, 沿 4 mm 宽度方向预制。

2 结果与讨论

2.1 氮化过程

在 1350°C 氮化过程中, 氮原子扩散进入坯体并与硅反应生成氮化硅, 导致试样质量增加。图 1 为氮化坯体的增重、XRD 谱、 $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ 值和相对密度、以及 RE^{3+} 离子半径(w 为质量分数)。由图 1a 可见, 所有坯体的质量增加均超过 55%, 其中, 最低值为样品 SSN–Lu 的 56.2%, 最高值为样品 SSN–Y 的 58.7%, 均超过其理论质量增加范围(57.5%~60.3%)的 95%。不同坯体之间的质量增加差异主要源于 RE_2O_3 摩尔质量的不同。此外, 在氮化过程中, 少量烧结助剂会因蒸发而损失; 同时, 硅粉表面的 SiO_2 杂质不参与氮化反应, 或与硅粉发生如式(2)所示的硅热还原反应^[23]。因此, 坯体的实际质量增加虽未达到理论值, 但仍可认为硅粉已基本实现完全氮化。



由图 1b 可见, 所有坯体主晶相均由 β - Si_3N_4 和

α - Si_3N_4 组成, 并伴有稀土硅氮氧化物(RE-Si-O-N) 作为次级相。坯体中的次级相依次为 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Er}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、 $\text{La}_{20}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{N}_4$ 、 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、 $\text{Nd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 、 Eu_2SiO_4 以及 $\text{Sm}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 。这是因为 RE_2O_3 、 MgO 、 Si_3N_4 以及 SiO_2 在氮化温度下发生反应, 生成 RE-Mg-Si-O-N 液相, 冷却后从液相中析出了上述次级相。为进一步探索 RE_2O_3 对氮化过程的影响, 由图 1c 可见, 所有坯体的相对密度低于 80%。 $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ 值随 RE^{3+} 半径增大整体呈现“两端高、中间低”的变化趋势。其中, 样品 SSN-Lu 和样品 SSN-Nd 的 $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ 值分别为 20.4% 以及 26.3%, 而样品 SSN-Eu 仅为 5.7%。这

主要归因于界面反应活化能与液相黏度对相变动力学的协同调控作用。界面反应活化能是控制 α 相向 β 相转变的关键因素, 该活化能随着 RE^{3+} 半径的减小而降低, 导致相转变速率更快^[24]。因此, $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ 值从样品 SSN-Lu 到样品 SSN-Sm 整体呈下降趋势。然而, 在较低氮化温度下, 液相黏度也是影响相变速率的重要因素。随着 RE^{3+} 半径增大, 离子场强减弱, 导致 Si_3N_4 烧结过程中形成的 RE-Mg-Si-O-N 液相黏度降低^[25-26]。因此, 对于离子半径较大的稀土离子(如 Nd^{3+} 、 La^{3+}), 低黏度液相促进了溶解-析出过程, 导致样品 SSN-Nd 和样品 SSN-La 中 $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ 值较高。

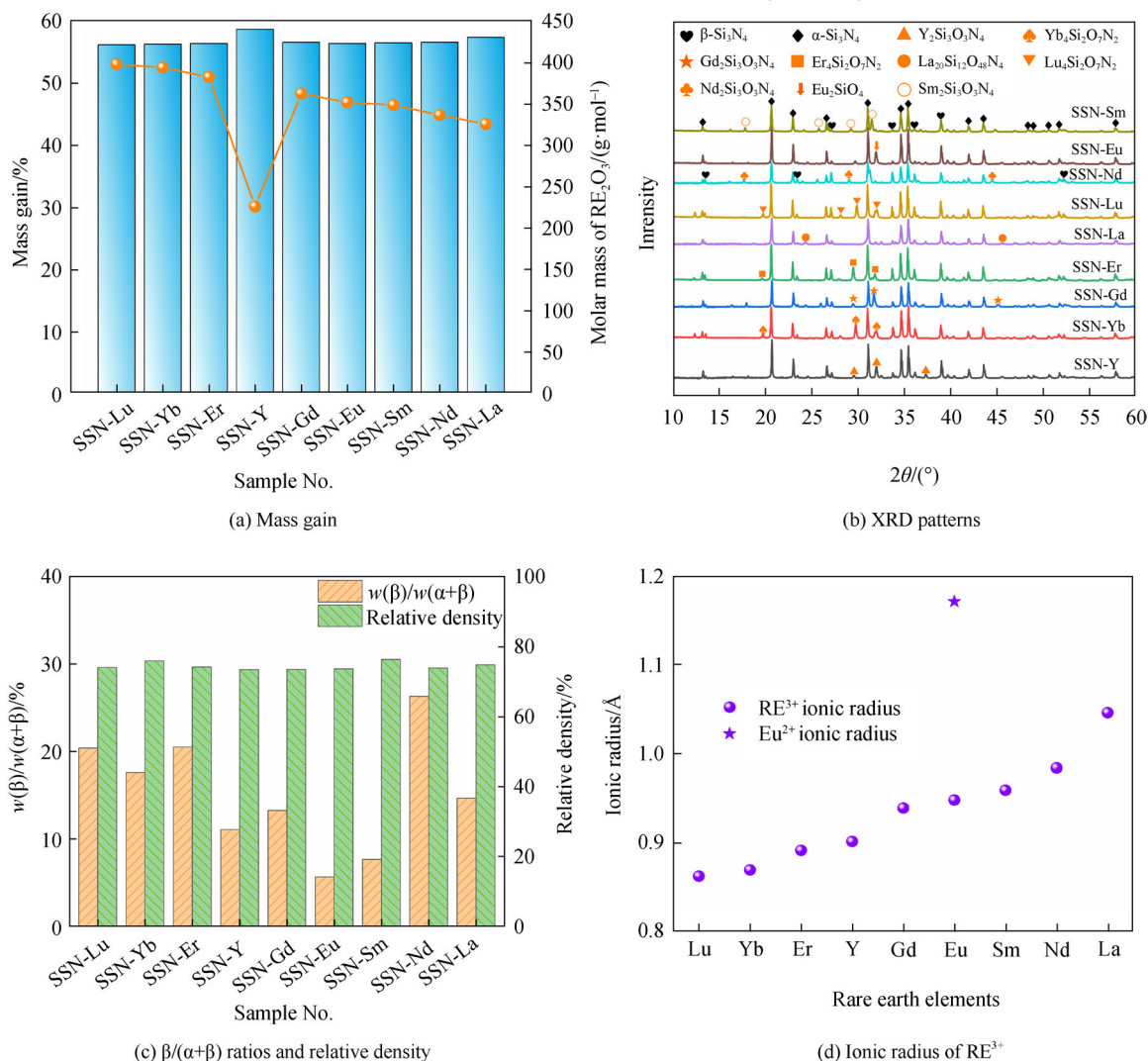


图 1 氮化坯体的增重、XRD 谱、 $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ 值和相对密度以及 RE^{3+} 离子半径
Fig. 1 Mass gain, XRD patterns, $\beta/(\alpha+\beta)$ ratios and relative density of nitrided bodies, as well as the ionic radius of RE^{3+}

2.2 Si_3N_4 陶瓷的显微结构

图 2 为氮化坯体烧结后的质量损失、相对密度以及 1860 °C 烧结 12 h 后的 XRD 谱。由图 2a 可见, 陶瓷的质量损失率整体随 RE^{3+} 半径增大而增加,

这是因为随着 RE^{3+} 半径增大, 其场强减弱, 对周围氧原子的束缚减少, 在烧结过程中生成的液相黏度和稳定性降低, 挥发加剧^[26]。此外, 在样品 SSN-Eu 中, 由于 Eu^{3+} 在还原气氛下易被还原为

Eu^{2+} , 其半径显著增大, 进一步削弱场强, 使硅氧氮液相稳定性下降、挥发加剧, 故失重最大^[27]。由图 2b 可知: 除样品 SSN-Eu 外, 所有陶瓷相对密度均超过 99%, 表明其基本实现了致密化。样品 SSN-Eu 由于其严重的液相挥发, 陶瓷致密化过程受到抑制而未充分致密化。由图 2c 可见, 所有陶瓷的主晶相均为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 未检测到 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 表明相转变已完成。在样品 SSN-Y、样品 SSN-Yb、样品 SSN-Gd、样品 SSN-Lu、样品 SSN-Eu 以及样品

SSN-Sm 中观察到了明显的次级相衍射峰, 分别为 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、 Eu_2SiO_4 以及 $\text{Sm}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 。样品 SSN-Er、样品 SSN-La 以及样品 SSN-Nd 中未出现次级相的衍射峰, 这是因为其冷却速率较快, 抑制了液相中次级相的析出, 冷却后主要以非晶相的形式存在, 或形成的次级相含量过低, 超出 XRD 的检测极限。类似的, XRD 谱中未见含 MgO 晶相的衍射峰。

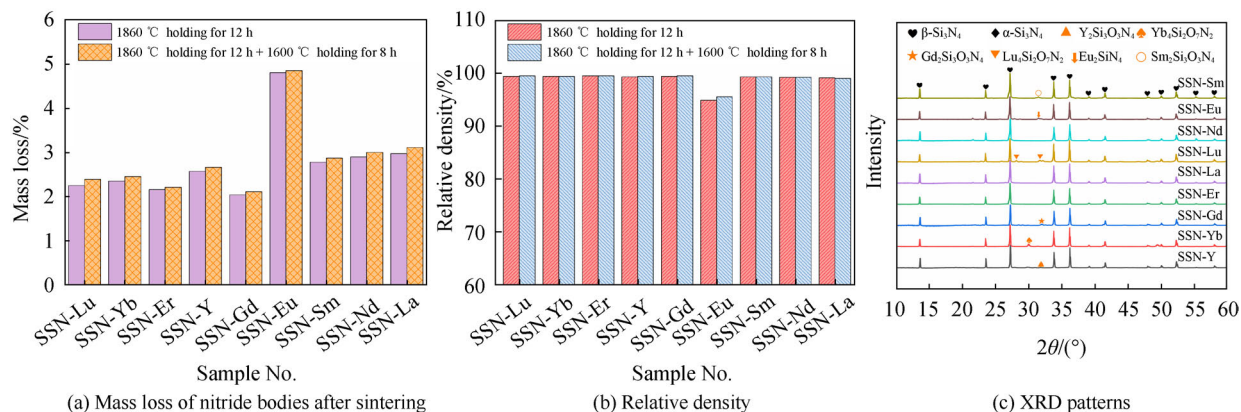


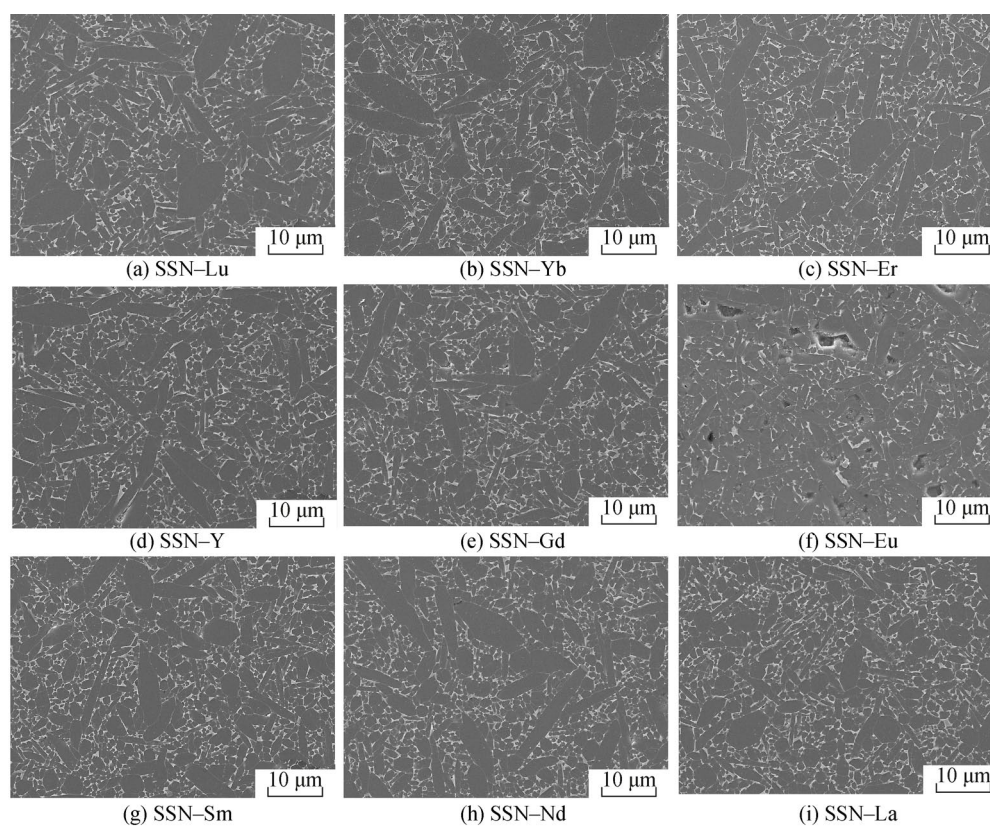
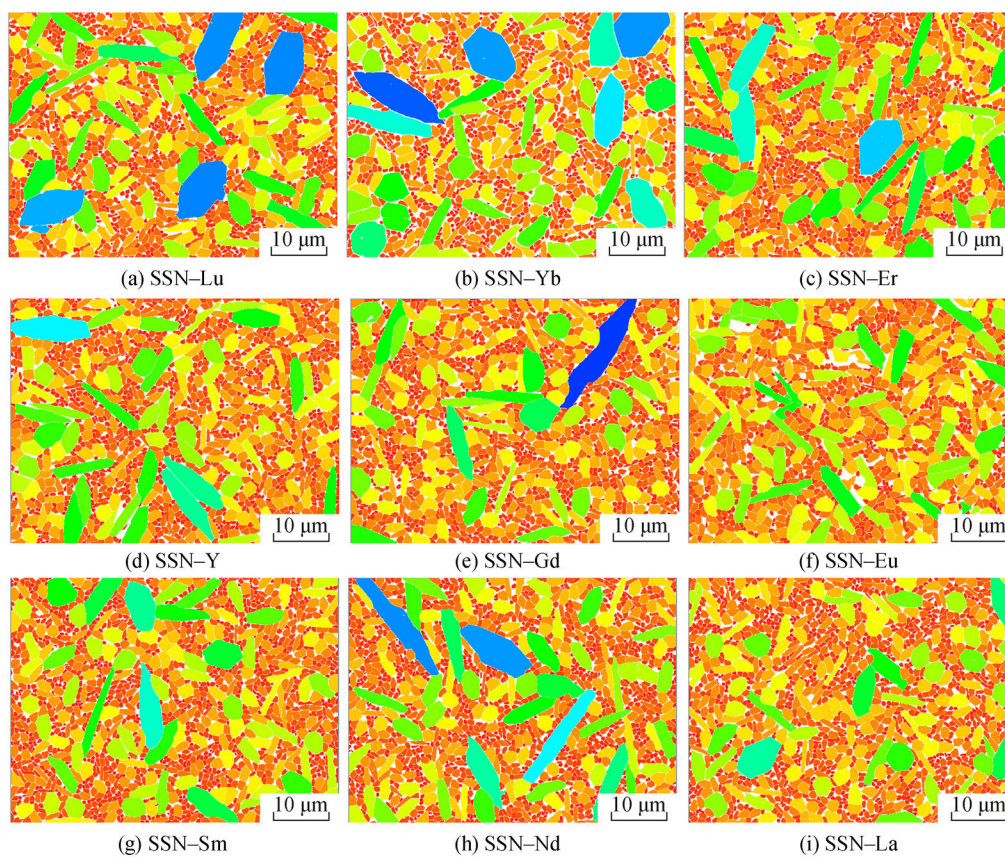
图 2 氮化坯体烧结后的质量损失、相对密度以及 1860 °C 烧结 12 h 后 Si_3N_4 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 2 Mass loss and relative density of nitride bodies after sintering, as well as XRD patterns of Si_3N_4 ceramics sintering at 1860 °C for 12 h

图 3 和图 4 分别为 MIPAR 软件处理前后的 Si_3N_4 陶瓷刻蚀表面的 SEM 照片。在样品 SSN-Eu 中有明显的孔隙缺陷, 说明其致密化程度相对较低; 在其余陶瓷中均未观察到明显孔隙, 表明致密性高, 与图 2b 所示一致。由图 4 可见, 所有陶瓷的显微结构均为细小晶粒包裹着粗大的长柱状晶粒, 呈双峰分布; 样品 SSN-Lu 和样品 SSN-Yb 中大尺寸晶粒较多, 而样品 SSN-Eu 和样品 SSN-La 中则较少。

为进一步探索 RE_2O_3 对 Si_3N_4 陶瓷晶粒生长的影响, 采用 MIPAR 软件统计了陶瓷的平均晶粒尺寸 (D_{average}) 与晶粒面积分布, 如图 5 所示。由图 5 可见, 除 SSN-Eu 外, 其余 Si_3N_4 陶瓷中的平均晶粒尺寸随着 RE^{3+} 半径增大整体呈先减小、后略有回升的趋势; 其中, 小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒面积分数变化趋势与平均晶粒尺寸相反, 大于 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒面积分数变化趋势则与之呈正相关, 上述现象主要取决于 RE^{3+} 的微分结合能 (δ) 和氮化坯体中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量 2 个因素^[19, 23, 28]。一方面, RE^{3+} 的微分结合能随离子半径的增加而逐渐减小, 从 Lu^{3+} ($\delta > 0$) 经 Y^{3+} ($\delta \approx 0$) 到 La^{3+} ($\delta < 0$), δ 值会影响 RE^{3+} 在富氧(液相)与富氮 (Si_3N_4 界面)环境中的分布倾向。 $\delta > 0$ 时, RE^{3+} (如

Lu^{3+} 、 Yb^{3+} 等)更易在液相中富集, 晶粒表面增加, 从而增加可供 Si 占据的位点, 促进溶解—析出过程, 使生长机制偏向扩散控制, 加速晶粒生长; 当 $\delta < 0$ 时, RE^{3+} (如 La^{3+} 、 Sm^{3+} 等)则更易富集于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒表面, 会阻碍 Si 在棱柱面上的附着, 使生长机制转为界面反应控制, 抑制溶解—析出效率, 最终延缓晶粒生长。另一方面, 氮化过程中形成的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒可作为 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的异质形核位点, 显著降低相变的形核势垒, 促进溶解—析出和奥斯瓦尔德熟化过程, 从而导致显微结构的粗化。在样品 SSN-Lu 中, Lu^{3+} 半径较小, 微分结合能为正, 同时其氮化坯体中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量较高。在烧结过程中, 晶粒得以充分生长, 平均晶粒尺寸为 $1.33\text{ }\mu\text{m}$ 。其中, 小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒面积分数为 10.0%, 而大于 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒面积分数达到 27.8%。与之相比, Sm^{3+} 半径较大, 微分结合能为负, 且氮化坯体中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量较低, 晶粒生长受到限制。这使样品 SSN-Sm 的平均晶粒尺寸最小, 仅为 $1.22\text{ }\mu\text{m}$, 小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒面积分数为 12.8%, 大于 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒面积分数为 17.0%。对于样品 SSN-Nd, 尽管 Nd^{3+} 的微分结合能也为负, 但其氮化坯体中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量最高, 促

图 3 Si_3N_4 陶瓷等离子刻蚀表面 SEM 照片Fig. 3 SEM images of plasma etched surface of Si_3N_4 ceramics图 4 经 MIPAR 软件处理后 Si_3N_4 陶瓷等离子刻蚀表面的 SEM 照片Fig. 4 SEM images of plasma etched surface of Si_3N_4 ceramics, processed using MIPAR software

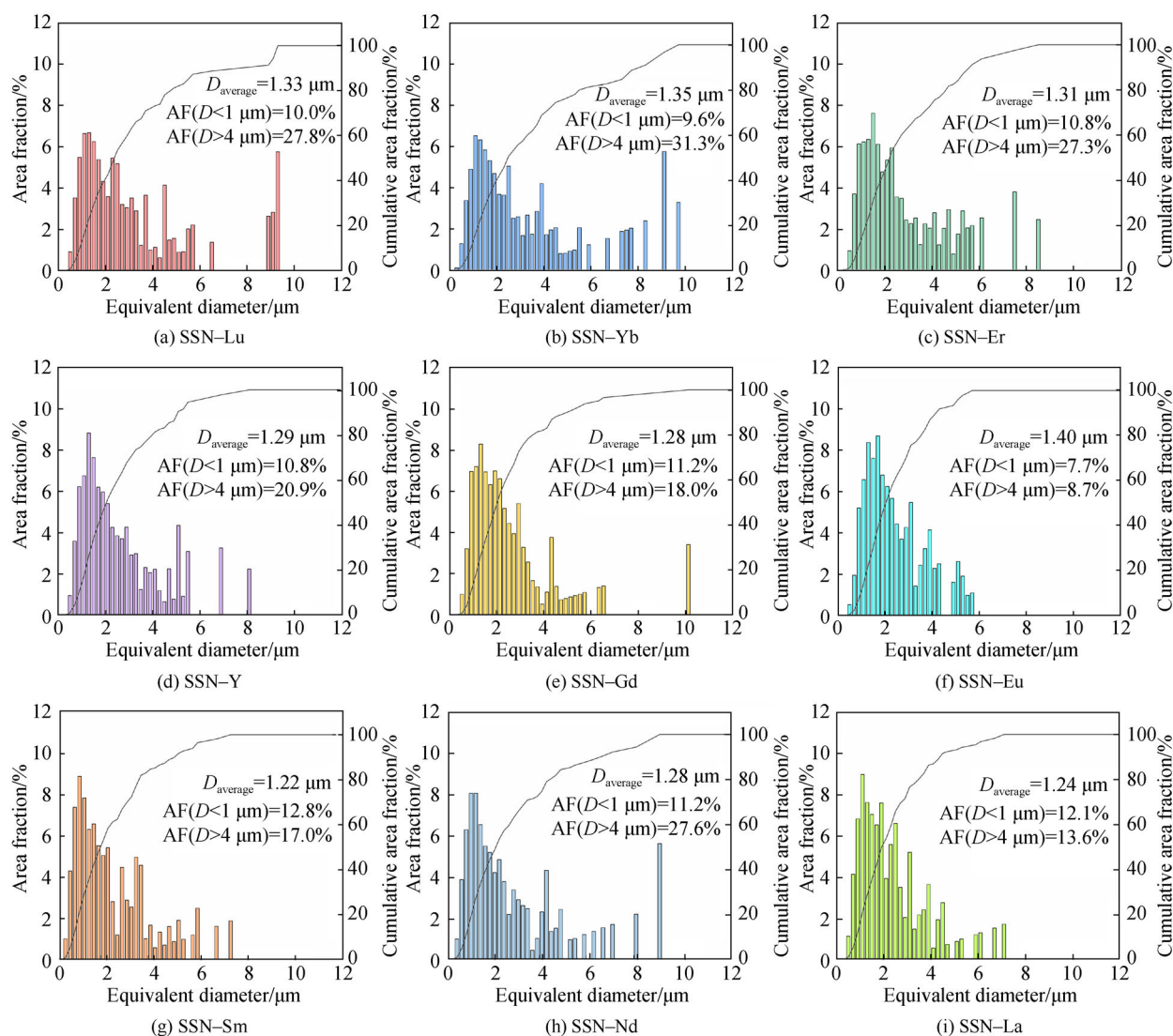


图 5 Si_3N_4 陶瓷的平均晶粒尺寸与晶粒面积分布
Fig. 5 Average grain size and area distribution of Si_3N_4 ceramics

进了晶粒生长,因而平均晶粒尺寸回升至 $1.28 \mu\text{m}$ 。此外,虽然未在样品 SSN-Eu 中观察到异常长大的晶粒,但其仍具有最大的平均晶粒尺寸,这主要归因于其滞后的致密化过程,孔隙部分取代了高能晶界,从而削弱了晶界钉扎效应,降低了晶界迁移阻力,最终促进晶粒生长^[29-30]。

图 6 为 Si_3N_4 陶瓷晶粒长径比的统计数据。由图 6 可见,样品 SSN-Lu、样品 SSN-Yb、样品 SSN-Er、样品 SSN-Y、样品 SSN-Gd、样品 SSN-Eu、样品 SSN-Sm、样品 SSN-Nd 以及样品 SSN-La 的平均晶粒长径比分别为 2.07、2.09、2.11、2.03、1.99、2.03、1.97、2.03 以及 1.92。除样品 SSN-Eu 外, Si_3N_4 陶瓷的平均晶粒尺寸总体与长径比呈正相关,该现象归因于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 不同晶面生长速率的各向异性,其沿 c 轴方向的纵向生长速率远高于沿 a 轴方向的径

向生长速率^[31]。在晶粒生长过程中,尺寸较大的晶粒纵向生长更充分,故其长径比更高。对于样品 SSN-Eu,残留孔隙部分取代了高能晶界,降低了晶界迁移阻力,促进了晶粒的快速粗化。然而,过快的晶粒生长会阻碍 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的各向异性生长,导致柱状晶横向宽化,进而降低长径比。因此,尽管其平均晶粒尺寸最大,长径比却仅为 2.03^[31]。

为探究 RE^{3+} 种类对 1600°C 热处理后陶瓷显微结构的影响规律,选取了具有最小离子半径的样品 SSN-Lu、中等半径的样品 SSN-Gd 及最大半径的样品 SSN-La 进行对比分析,其显微结构及晶粒特征统计结果如图 7 所示。由图 7 可见,经过热处理后陶瓷的平均晶粒长径比未发生显著变化,但平均晶粒尺寸均有所增加。样品 SSN-Lu 从 $1.33 \mu\text{m}$ 增至 $1.39 \mu\text{m}$,样品 SSN-Gd 从 $1.28 \mu\text{m}$ 增至 $1.31 \mu\text{m}$,样

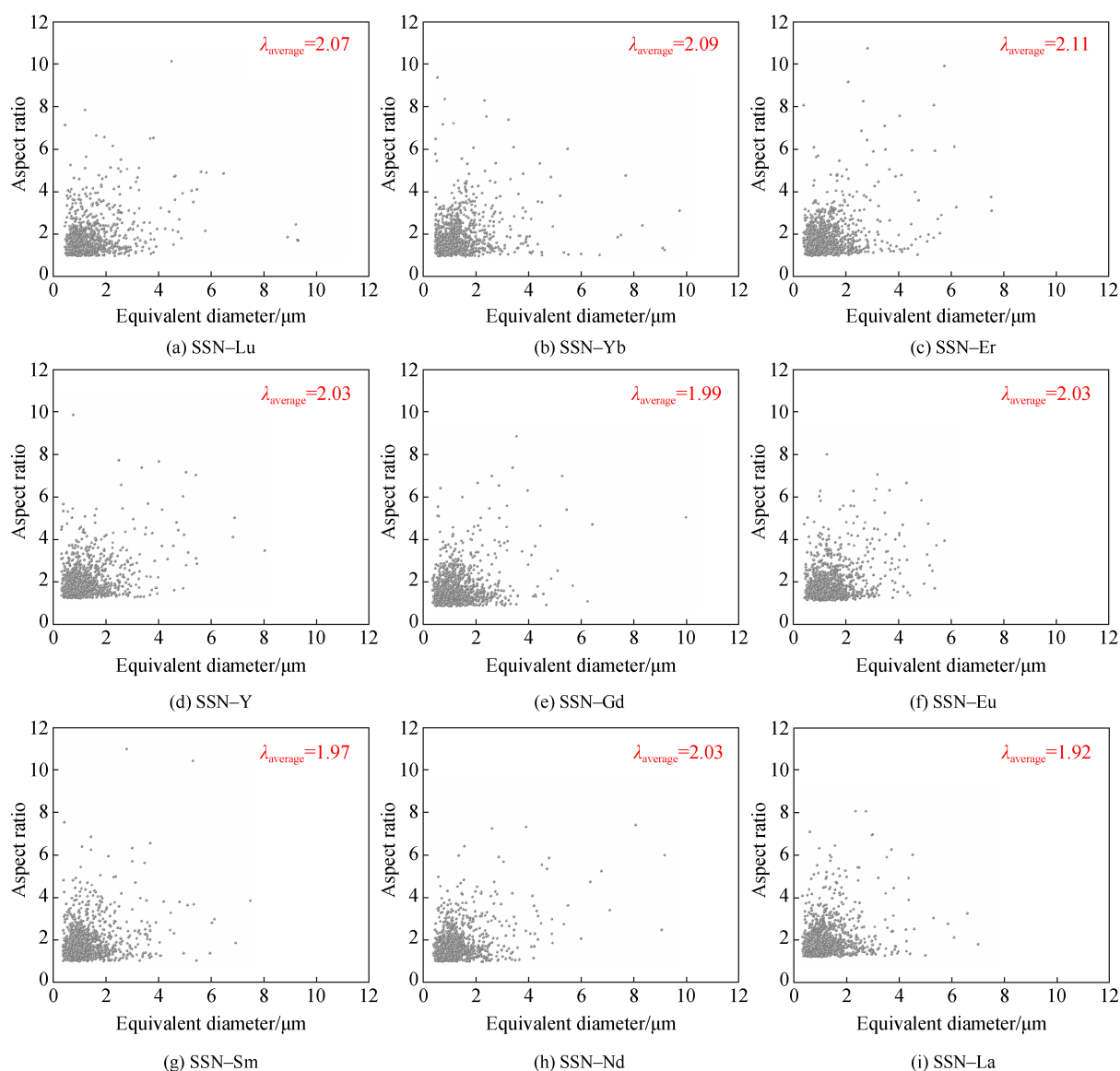


图 6 Si_3N_4 陶瓷的晶粒长径比
Fig. 6 Aspect ratio of Si_3N_4 ceramics

品 SSN-La 的增幅最小, 仅从 $1.24\ \mu\text{m}$ 增至 $1.25\ \mu\text{m}$ 。样品 SSN-Lu 和样品 SSN-Gd 还伴随着小晶粒 ($<1\ \mu\text{m}$) 面积分数的减少和大晶粒 ($>4\ \mu\text{m}$) 面积分数的增加。上述结果同样源于 RE^{3+} 微分结合能的差异。随着烧结温度从 $1860\ ^\circ\text{C}$ 降至 $1600\ ^\circ\text{C}$, 液相黏度增加, 扩散系数降低, 物质传输与界面反应速率减缓, 降低了 Si_3N_4 晶粒的生长速率。因此, 在热处理过程中, 样品 SSN-La 的晶粒几乎未发生长大; 对于样品 SSN-Lu, 由于 Lu^{3+} 具有正的微分结合能, 其晶粒生长动力相对较强, 表现出比样品 SSN-La 更显著的晶粒生长。

2.3 Si_3N_4 陶瓷的机械性能及热导率

图 8 为 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度、断裂韧性及热导率。由图 8a 可见, 样品 SSN-Eu 因致密度较低,

抗弯强度仅为 $(546 \pm 41)\ \text{MPa}$ 。其余陶瓷的强度随 RE^{3+} 半径的增大呈现先升高后降低的趋势, 并在样品 SSN-Gd 处达到最大值, 为 $(908 \pm 35)\ \text{MPa}$ 。陶瓷抗弯强度主要由晶粒尺寸与晶界特性共同调控。随着 RE^{3+} 半径增大, 平均晶粒尺寸整体减小, 晶界密度相应提高, 这种细化的显微结构可通过阻碍位错运动增强陶瓷抵抗塑性变形的能力, 提升其抗弯强度^[32]。然而, 随着 RE^{3+} 半径进一步增大, 晶界厚度增加, 其与 Si_3N_4 基体之间的热膨胀差异导致冷却过程中产生更大界面应力, 易导致应力集中甚至诱发微缺陷, 从而劣化抗弯强度^[19]。因此, 从样品 SSN-Lu 到样品 SSN-Gd, 晶粒细化起主导作用, 抗弯强度逐步提高; 而从样品 SSN-Gd 到样品 SSN-La, 晶界增厚, 热膨胀失配造成的界面应力显

著增强,其导致的劣化效应超过细晶强化作用,致使陶瓷强度下降。经 1600 °C 热处理后,样品 SSN-Lu、样品 SSN-Er 和样品 SSN-Y 的抗弯强度均有所提升。这是因为热处理促进了次级相在晶界处析出,起到晶界强化作用,抵消了晶粒粗化的不利影响,从而使抗弯强度得以提高^[31, 33]。样品 SSN-Nd 以及

样品 SSN-La 等抗弯强度的降低可归因于晶界连续性受损超过了次级相的钉扎效应。热处理过程中晶界相结晶通常伴随体积变化,会诱发孔洞或微裂纹形成。在样品 SSN-La 等中, Si_3N_4 晶粒的缓慢生长限制了晶界相的重新分布,致使孔洞和裂纹难以愈合,从而造成晶界弱化,导致陶瓷抗弯强度下降。

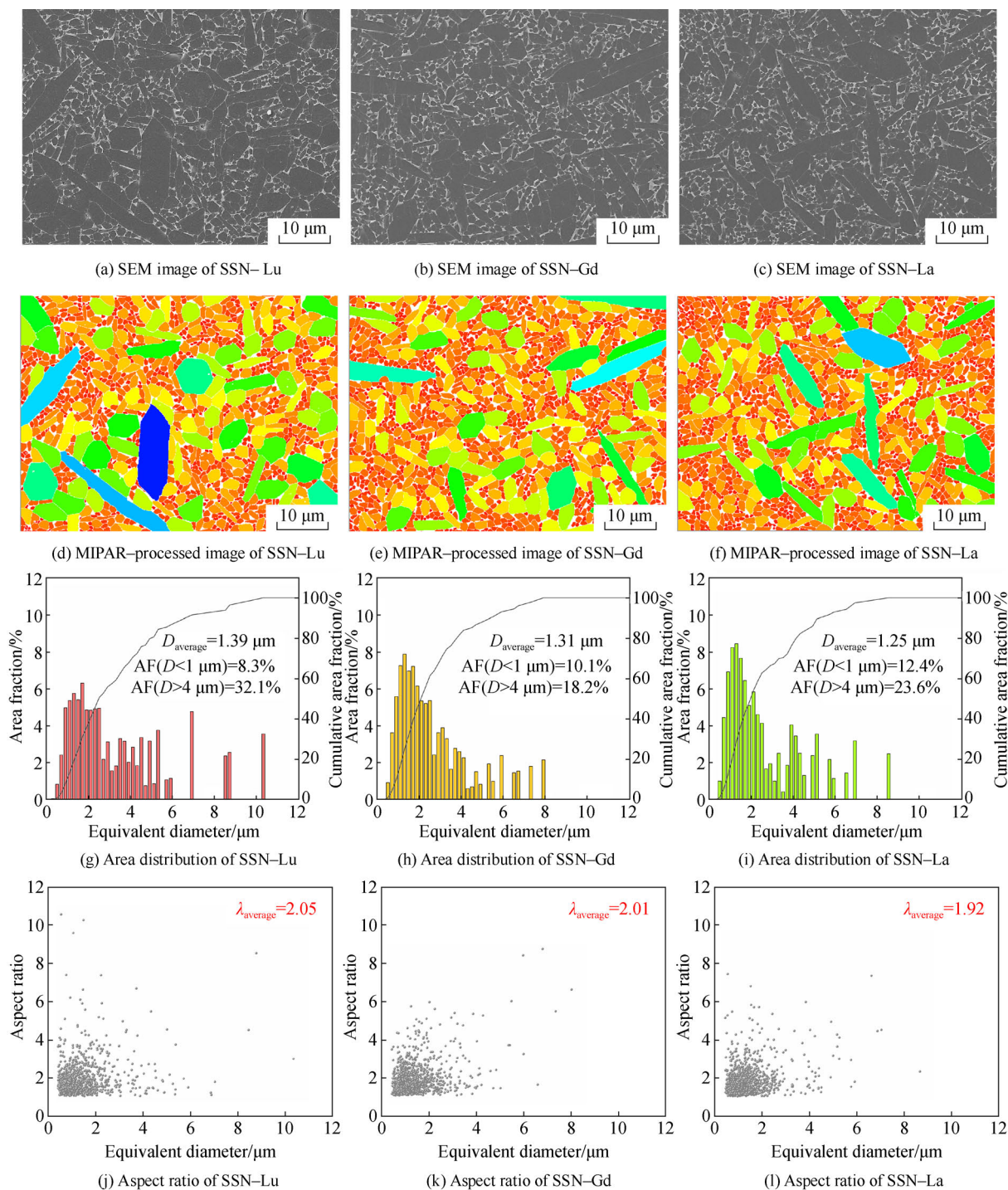


图7 1860 °C 保温 12 h 再冷却至 1600 °C 热处理 8 h 后 Si_3N_4 样品刻蚀表面的 SEM 照片、MIPAR 软件处理后的图像、平均晶粒尺寸与面积分布以及晶粒长径比

Fig. 7 SEM images of the etched surface, MIPAR-processed images, average grain size and area distribution, and aspect ratio of Si_3N_4 samples after sintering 1860 °C for 12 h, then cooled to 1600 °C heat-treatment for 8 h

由图 8b 可见,除致密度较低的样品 SSN-Eu 外,其余陶瓷的断裂韧性均高于 $7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,这得益于长柱状晶粒相互交织形成的双峰分布显微结构,该结构能有效促进裂纹偏转与桥联等增韧机制。整体上,断裂韧性随 RE^{3+} 半径的增大呈现下降趋势,其根本原因在于平均晶粒尺寸的减小和晶界的弱化^[33]。一方面, RE^{3+} 半径的增大会抑制晶粒生长,导致显微结构细化,使得裂纹扩展路径相对平直,裂纹偏转与桥联等增韧效应减弱,使断裂韧性下降^[34];另一方面,随着 RE^{3+} 半径的增加,界面应力增加导致晶界弱化,同样导致了断裂韧性的降低。经 1860°C 烧结 12 h 后,在所有陶瓷中,样品 SSN-Yb 的断裂韧性最高,为 $(8.7 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。经 1600°C 热处理后,样品 SSN-Lu、样品 SSN-Yb、样品 SSN-Er、样品 SSN-Y、样品 SSN-Gd 以及样品 SSN-Eu,由于适当的晶粒生长,断裂韧性进一步提升;对于样品 SSN-Sm、样品 SSN-Nd 与样品

SSN-La,晶粒生长有限,同时晶界进一步弱化,断裂韧性下降。

高导热 Si_3N_4 陶瓷的热导率,主要由晶界以及晶格氧引起的声子散射决定^[26, 31, 35]。由图 8c 可见,随着 RE^{3+} 半径的增大, Si_3N_4 陶瓷的热导率整体呈现下降趋势。其中,经 1860°C 烧结 12 h 后,样品 SSN-Yb 热导率最高,达 $101.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;而样品 SSN-La 热导率最低,仅为 $86.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其主要因素是:随着 RE^{3+} 半径增大,晶粒尺寸细化,导致晶界密度增加;此外,晶界也随之增厚;较大半径的 RE^{3+} 场强较弱,对氧原子的吸附能力下降,使更多氧原子固溶进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶格中。这些因素共同作用,增强了声子散射,降低了声子平均自由程,从而导致陶瓷热导率下降。经过 1600°C 热处理后,大部分陶瓷由于晶粒进一步粗化,热导率得到提升:样品 SSN-Lu、样品 SSN-Yb 和样品 SSN-Er 分别达到了 102.9 、 $105.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以及 $99.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

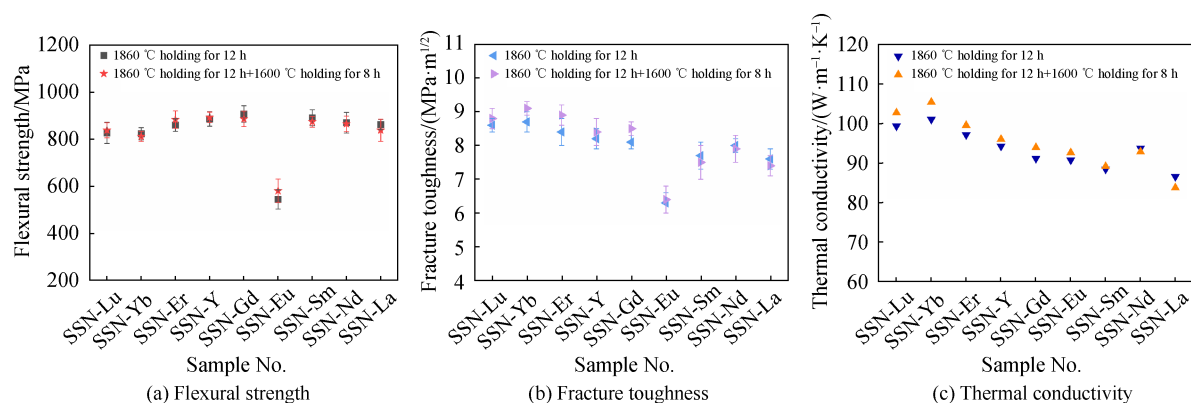


图 8 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度、断裂韧性及热导率

Fig. 8 Flexural strength, fracture toughness, and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics

3 结论

本工作采用 SRBSN 工艺制备了 Si_3N_4 陶瓷,系统研究了 RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Lu}$ 、 Yb 、 Er 、 Y 、 Gd 、 Eu 、 Sm 、 Nd 、 La) 对其显微结构演变和性能的影响。经过 1860°C 烧结后,当 RE^{3+} (如 Lu^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+}) 半径较小时,能有效促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的生长,形成由大尺寸晶粒和高长径比晶粒构成的显微结构,显著提升热导率;当 RE^{3+} (如 La^{3+} 、 Sm^{3+}) 半径较大时,则抑制晶粒生长,有利于形成细晶结构。 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度随 RE^{3+} 半径增大呈先增后降趋势,在样品 SSN-Gd 中取得最大值,为 $(908 \pm 35) \text{ MPa}$;其热导率和断裂韧性总体呈下降趋势,其中样品 SSN-Yb 的热导率和断裂韧性表现最优,分别为 $101.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $(8.7 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。经 1600°C 热

处理后,晶粒进一步粗化,多数陶瓷的热导率提高:样品 SSN-Yb 获得了 $105.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的最高热导率。同时样品 SSN-Lu、样品 SSN-Er 和样品 SSN-Y 的抗弯强度也得到提高,而样品 SSN-Nd 和样品 SSN-La 的热导率和抗弯强度均有所下降。

参考文献:

- [1] NEBO S E, AMALU E H, HUGHES D J. Impact of voids on the solder joint integrity and fatigue life of IGBT power module[J]. Power Electron Devices Compon, 2025, 11: 100098.
- [2] KANE M H, AREFIN N. Gallium nitride (GaN) on silicon substrates for LEDs[M]//Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs). Amsterdam: Elsevier, 2014: 99–143.
- [3] 王峰, 贺智勇, 王晓波, 等. 热管理用氮化硅陶瓷热导率影响因素及改善途径[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(12): 3868–3883.
WANG Feng, HE Zhiyong, WANG Xiaobo, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(12): 3868–3883.

- [4] 刘剑, 谢志鹏, 肖志才, 等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1865–1871.
LIU Jian, XIE Zhipeng, XIAO Zhicai, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1865–1871.
- [5] LI Z H, TONG S Y, CHEN Z L, et al. Balancing mechanical properties of two-step spark plasma sintered Si_3N_4 ceramics by controlling pressure in the high-temperature step[J]. J Alloys Compd, 2025, 1037: 182225.
- [6] SHEN M H, FU R L, XU X Y, et al. Synergistic enhancement of density and curing depth in DLP 3D printed $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ coated Si_3N_4 ceramics[J]. J Alloys Compd, 2025, 1035: 181459.
- [7] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si_3N_4 ceramics through improved processing[M]//Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 16, Issue 4. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008: 475–487.
- [8] HIROSAKI N, OGATA S, KOCER C, et al. Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal α - and β - Si_3N_4 [J]. Phys Rev B, 2002, 65(13): 134110.
- [9] FAN B B, WANG T C, WANG B H, et al. Effect of carbothermal reduction on microstructure, oxygen concentration, and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(10): e70050.
- [10] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, HIRAO K, et al. Effects of sintering temperature and holding time on sintering behavior, mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics[J]. Ceram Int, 2025, 51(18): 26757–26763.
- [11] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, et al. Improved thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH_2 as a sintering additive[J]. Ceram Int, 2021, 47(4): 5631–5638.
- [12] SHIMADA K, TATAMI J. Effect of coarse-Si-powder addition on the thermal and mechanical properties of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. Ceram Int, 2025, 51(25): 44942–44951.
- [13] FUKUDA Y, HARADA K, YONETSU M, et al. Relation between crystal structure and lattice oxygen content of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(12): 6563–6571.
- [14] ZHOU Y, ZHU X W, HIRAO K, et al. Sintered reaction-bonded silicon nitride with high thermal conductivity and high strength[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2008, 5(2): 119–126.
- [15] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, et al. A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity[J]. Adv Mater, 2011, 23(39): 4563–4567.
- [16] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, TANABE K, et al. Effects of nitridation temperature on properties of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(2): 1071–1080.
- [17] WU L X, ZHU L L, YOU Y, et al. Fabrication and properties of pressure-sintered reaction-bonded Si_3N_4 ceramics with addition of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ [J]. Ceram Int, 2021, 47(1): 935–942.
- [18] LIU W, TONG W X, LU X X, et al. Effects of different types of rare earth oxide additives on the properties of silicon nitride ceramic substrates[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 12436–12442.
- [19] XIE H H, LIU P, LIANG H Z, et al. Role of $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ in microstructure regulation and thermal-mechanical properties of Si_3N_4 ceramics[J]. Ceram Int, 2025, 51(29): 60529–60541.
- [20] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, et al. Effects of yttria and magnesia on densification and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitrides[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(4): 1579–1588.
- [21] KIM J M, KO S I, KIM H N, et al. Effects of microstructure and intergranular glassy phases on thermal conductivity of silicon nitride[J]. Ceram Int, 2017, 43(7): 5441–5449.
- [22] WANG W D, PAN Y, ZENG Y P, et al. Effect of sintering aids content and powder characteristics on gas pressure sintered Si_3N_4 ceramics[J]. Ceram Int, 2024, 50(5): 8260–8268.
- [23] WANG W D, LIU Y M, PAN Y, et al. The effects of silicon additive content on thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(8): e20534.
- [24] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, et al. Thermal conductivity of β - Si_3N_4 : III, effect of rare-earth ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$, and Sc) oxide additives[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(2): 353–58.
- [25] HAMPSHIRE S, POMEROY M J. Grain boundary glasses in silicon nitride: A review of chemistry, properties and crystallisation[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(9): 1925–1932.
- [26] HAMPSHIRE S, POMEROY M J. Effect of composition on viscosities of rare earth oxynitride glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2004, 344(1/2): 1–7.
- [27] JIMÉNEZ J A, SENDOVA M, MANCINI M. $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ activated phosphate glasses synthesized *via* melting with multi-wall carbon nanotubes[J]. Opt Mater, 2020, 109: 110336.
- [28] PAINTER G S, BECHER P F, SHELTON W A, et al. First-principles study of rare-earth effects on grain growth and microstructure in β - Si_3N_4 ceramics[J]. Phys Rev B, 2004, 70(14): 144108.
- [29] CHEN S L, WANG L, HE G, et al. Microstructure and properties of porous Si_3N_4 ceramics by gelcasting-self-propagating high-temperature synthesis (SHS)[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(1): 172–183.
- [30] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, HIRAO K, et al. Processing strategy to trigger grain growth in silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(2): e20191.
- [31] XIE H H, LIU P, LIANG H Z, et al. A cost-effective strategy for fabricating high thermal conductivity Si_3N_4 ceramics with well-balanced properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2026, 46(4): 117937.
- [32] YANG P, WU S S, WU H N, et al. Prediction of bending strength of Si_3N_4 using machine learning[J]. Ceram Int, 2021, 47(17): 23919–23926.
- [33] XIE H H, LIU P, LIANG H Z, et al. Enhancing thermal and mechanical performance in Si_3N_4 ceramics *via* $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ratio and contents regulation[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2026, 23: e70113.
- [34] FAN B B, HU Z L, ZHAO S, et al. Fabrication of Si_3N_4 ceramics with improved thermal conductivity by carbothermal reduction and two-step sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(11): 7319–7330.
- [35] WATARI K, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. Effect of grain size on the thermal conductivity of Si_3N_4 [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(3): 777–779.

作者贡献声明:

谢呵瀚: 论文构思、设计研究方法和实验方案、数据管理、绘制图表、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿
刘 鹏: 监督指导、审阅与修订
梁皓璋: 监督指导、审阅与修订
刘子玉: 监督指导、审阅与修订
杨现锋: 提供资源、获取资助、项目管理、审阅与修订
李 昊: 审阅与修订
范彬彬: 绘制图表、分析/综合数据并推导结论
谢志鹏: 提供资源、监督指导、审阅与修订

Effect of Rare Earth Oxide on Microstructure and Properties of Silicon Nitride Ceramics with High Thermal Conductivity

XIE Hehan¹, LIU Peng², LIANG Haozhang², LIU Ziyu², YANG Xianfeng², LI Hao³, FAN Binbin⁴, XIE Zhipeng⁴

(1. School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

3. Elite Engineering School, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction The rapid advancement of new energy technologies such as photovoltaics, hydrogen energy, and electric vehicles has stringent demands on the heat dissipation capacity of high-power devices. Silicon nitride (Si_3N_4) ceramics with a high thermal conductivity are considered as an ideal substrate candidate for packaging applications, due to their excellent thermal and mechanical properties. However, the actual thermal conductivity remains far below its intrinsic value, primarily due to lattice oxygen impurities and various microstructural defects. The sintered reaction-bonded silicon nitride (SRBSN) process has attracted much attention due to its ability to effectively control lattice oxygen, tailor the microstructure, and its low cost. Sintering aids, particularly rare-earth oxide (RE_2O_3), play a key role in determining the final properties. RE_2O_3 contributes to liquid phase sintering and densification and acts as "oxygen scavengers," effectively purifying the Si_3N_4 lattice. Previous studies showed that the type of RE_2O_3 could significantly affect grain morphology, grain boundary characteristics, thereby affecting the thermal conductivity and mechanical properties. Nevertheless, the specific role and underlying mechanisms of RE_2O_3 in the SRBSN process have yet to be systematically elucidated. This work employed $\text{MgO-RE}_2\text{O}_3$ as sintering aids to fabricate Si_3N_4 ceramics *via* the SRBSN process, and systematically investigated the effect of RE_2O_3 type on the nitridation behavior, microstructural evolution, and final properties of the ceramics.

Methods Commercial silicon powder was used as a raw material, with nine different commercial RE_2O_3 and MgO employed as sintering additives. The total amount of sintering aids was fixed at 2.4% RE_2O_3 and 6.8% MgO for all the samples. The raw materials mixed with alcohol as a solvent were ground in a planetary ball mill with Si_3N_4 balls as grinding media for 3 h. The resulting slurry was dried, uniaxially pressed, and then further cold isostatic pressed at 200 MPa to form green bodies. The green bodies were placed in a BN crucible filled with a 1:1 (by mass) mixture of BN and Si_3N_4 powder. The nitridation and subsequent sintering processes both were conducted in a gas pressure sintering furnace (ZYS-3050, Hunan Jintek Technology Co., Ltd., China) under a 2 MPa N_2 . The thermal schedule consisted of a nitridation step held at 1350 °C for 3 h, followed by a sintering step at 1860 °C for 12 h. Some samples were cooled to 1600 °C for an additional heat treatment duration of 8 h.

The bulk density was measured by Archimedes' method. The theoretical density was calculated according to the rule of mixtures, and the relative density was determined as a ratio of the bulk density to the theoretical density. The phase composition was characterized by X-ray diffraction (XRD). The microstructure of plasma-etched surfaces was determined by field-emission scanning electron microscopy (FESEM). The thermal diffusivity (α) was measured by a laser flash method on the samples with dimensions of 2 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm. The thermal conductivity (κ) was calculated according to the formula $\kappa = \rho \cdot C_p \cdot \alpha$, where a fixed specific heat capacity (C_p) value of 0.68 J $\cdot$ g⁻¹ $\cdot$ K⁻¹ was used. The flexural strength was tested by a three-point bending method, and the fracture toughness of the bar specimens with dimensions of 3 mm $\times$ 4 mm $\times$ 36 mm was evaluated by a single-edge notched beam (SENB) method.

Results and discussion The XRD patterns reveal that the $w(\beta)/w(\alpha+\beta)$ in nitrided bodies displays a U-shaped profile as the RE^{3+} ionic radius increases, primarily due to the synergistic regulatory effect of the interfacial reaction activation energy and the liquid phase viscosity on the phase transformation kinetics. After sintering at 1860 °C, all the samples (except SSN-Eu) achieve densification. The grain size first decreases and then slightly increases with increasing RE^{3+} ionic radius, as a phenomenon primarily regulated by the differential binding energy (δ) and the content of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in the nitrided bodies. RE^{3+} with $\delta > 0$ (e.g., Lu^{3+} , Yb^{3+}) can enrich in the liquid phase, promoting diffusion-controlled grain growth, while those RE^{3+} with $\delta < 0$ (e.g., La^{3+} , Sm^{3+}) can segregate on the surfaces of Si_3N_4 particles, suppressing the grain growth. Meanwhile, the $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ content in the nitride bodies affects both dissolution-precipitation and Ostwald ripening process. These two factors synergistically lead to the variation in grain size. The flexural strength generally exhibits an initial increase and a subsequent decrease with increasing RE^{3+} ionic radius, reaching the maximum value of (908 $\pm$ 35) MPa in the SSN-Gd sample. The increase in strength is attributed to the grain refinement, while the subsequent decrease is due to the thermal expansion mismatch between the Si_3N_4 grains and the intergranular phase. After heat treatment at 1600 °C, the samples SSN-Lu, SSN-Er, and SSN-Y show an improved flexural strength, whereas the properties of the samples SSN-Nd and SSN-La decrease. The fracture toughness decreases with increasing RE^{3+} ion radius, primarily due to the reduced grain size and grain boundary strength. Among the samples, the sample SSN-Yb exhibits the maximum toughness of (8.7 $\pm$ 0.3) MPa $\cdot$ m^{1/2}. After heat treatment, the fracture toughness of most samples further enhances, while it decreases in the samples SSN-Sm, SSN-Nd, and SSN-La. The thermal conductivity generally declines with increasing RE^{3+} ion radius, and the thermal conductivity of SSN-Yb reaches 101.2 W $\cdot$ m⁻¹ $\cdot$ K⁻¹. Heat treatment promotes grain coarsening in most samples, leading to an increase

in thermal conductivity, such as $105.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ for the sample SSN-Yb. However, the thermal conductivity of the samples SSN-Nd and SSN-La decreases instead.

Conclusions The effect of RE_2O_3 (*i.e.*, RE = Lu, Yb, Er, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, La) on the microstructure evolution and properties of Si_3N_4 ceramics prepared by the SRBSN process was systematically investigated. The results indicated that RE^{3+} with smaller ionic radius (such as Lu^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+}) could effectively promote the growth of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains, forming a microstructure composed of large-sized grains with high aspect ratios, thereby significantly enhancing thermal conductivity. In contrast, RE^{3+} with larger ionic radius (such as La^{3+} and Sm^{3+}) suppressed grain growth, favoring the formation of a fine-grained structure. The flexural strength exhibited an initial increase and a subsequent decrease with increasing RE^{3+} ionic radius, reaching the maximum value of (908 ± 35) MPa in the sample SSN-Gd. The thermal conductivity and fracture toughness both could exhibit a general decreasing trend with increasing RE^{3+} ionic radius. The sample SSN-Yb demonstrated the most favorable combination, with a thermal conductivity of $101.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and a fracture toughness of $(8.7 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. After heat treatment at 1600°C , a further grain coarsening led to an improvement in thermal conductivity for the most samples. Among them, the sample SSN-Yb could achieve the maximum thermal conductivity of $105.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, while the flexural strength of the samples SSN-Lu, SSN-Er, and SSN-Y also improve. In contrast, the thermal conductivity and flexural strength of the samples SSN-Nd and SSN-La both decreased.

Keywords silicon nitride ceramics; microstructure; thermal conductivity; flexural strength