

**ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ,
ПОЛУЧАЕМОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

Гуков М.И., Шаненков И.И., Циммерман А.И.

Научный руководитель: Сивков А.А., профессор, д.т.н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: lq1@t-sk.ru

**INFLUENCE OF PRECURSOR TYPE ON PARTICLE SIZES OF ALUMINUM NITRIDE OBTAINED
BY PLASMA DYNAMIC METHOD**

Gukov M.I., Shanenkov I.I., Tsimmerman A.I.

Scientific Supervisor: Sivkov A.A., professor., D.Sc.

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: lq1@t-sk.ru

***Annotation.** Aluminum nitride is prospective material due to its high thermal conductivity and low dielectric constant. This paper shows the results of obtaining aluminum nitride by plasma dynamic method in systems with gaseous (nitrogen N_2) and solid (melamine $C_3N_6H_6$) precursors. The influence of precursor type on energy characteristics of synthesis process and particle size distribution were investigated using oscillograms and bright-field TEM images. The results show that the use of solid precursor is directly influenced on decreasing of energy parameters and increasing of particle size distribution. This fact is connected with the presence of hydrogen in melamine, which after releasing decreases the temperature of plasma.*

Нитрид алюминия широко используется в энергетике и микроэлектронике. Известно, что он обладает следующими уникальными свойствами: сравнительно высокая теплопроводность [1-2], низкая диэлектрическая постоянная [3], низкий коэффициент теплового расширения, высокая механическая прочность [4]. Такое уникальное сочетание свойств предопределило обширное использование данного материала при получении керамики. Известно, что чем меньше размер частиц нитрида алюминия, тем меньше необходимо выставлять температуру при спекании. В связи с этим важной задачей является получение порошков AlN с наноразмерной структурой.

На сегодняшний день существует множество способов получения нитрида алюминия: самораспространяющийся высокотемпературный синтез [5], химическое осаждение из газовой фазы [6], метод карботермического восстановления и нитридирования [7] и другие. Однако, отличительной чертой большинства методов являются большие удельные энергетические и временные затраты на получение необходимого продукта.

Известно что методы синтеза порошков, основанные на использовании плазмы обладают следующими преимуществами: высокая скорость протекания реакции, высокие достигаемые энергетические параметры в процессе синтеза и высокая скорость охлаждения (порядка 10^6 K/c). Такая высокая скорость охлаждения позволяет получать продукты с наноразмерной структурой.

В НИ ТПУ разработан метод прямого плазмодинамического синтеза в гиперскоростной электро-

разрядной струе, генерируемой специальным устройством – коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [8]. С использованием данного способа возможно реализовывать получение ультрадисперсных порошков различных функциональных материалов. В данной работе рассмотрено влияние прекурсоров, используемых в процессе синтеза нитрида алюминия, на процесс плазодинамического синтеза и размер получаемых частиц в продуктах.

Известно, что молекулы чистого газообразного азота обладают одним из наиболее больших значений энергии связи. Это уменьшает реакционную способность и вынуждает исследователей искать альтернативные азот-содержащие материалы. Одним из наиболее часто применяемых является меламин ($C_3N_6H_6$). С использованием КМПУ были проведены эксперименты по сравнению влияния газообразного и твердого прекурсора (меламин) на продукт плазодинамического синтеза в системе алюминий-азот. Стоит отметить, что начальные параметры системы были идентичны.

На рис. 1 представлены рабочие осциллограммы разрядного тока, напряжения, мощности разряда и выделившейся энергии, записанные в ходе проведения экспериментов. Видно, что процесс плазодинамического синтеза имеет длительность не более 600 мкс. Из анализа осциллограмм можно заметить, что характер кривых тока и напряжения в экспериментах с газообразным и твердым прекурсором различны. Так в случае использования азотной атмосферы процесс протекает согласно классическим представлениям: после пробоя межэлектродного промежутка происходит увеличение тока с постоянной скоростью и последующим снижением до нуля. На кривой тока, записанной в эксперименте с твердым прекурсором, видно, что производная скорости нарастания тока меняет свои значения. Это объясняется тем, что в процессе протекания тока из меламин, используемого в качестве азотсодержащего прекурсора, активно выделяется водород, который увеличивает теплоотвод. Это выражается в увеличении напряжения и уменьшении уровня максимального тока. Уменьшение уровня протекающего тока непосредственным образом влияет на количество выделившейся энергии. Так за счет использования прекурсора, содержащего водород, величина энергии снижается на 25 %.

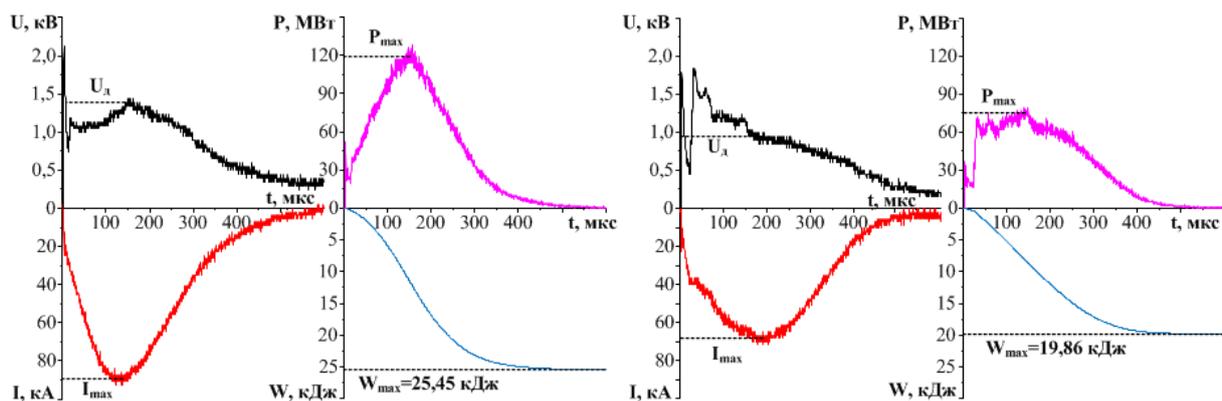


Рис. 1. Осциллограммы тока $i(t)$, напряжения $u(t)$, мощности $p(t)$, энергии $w(t)$: а) эксперимент с использованием газообразного прекурсора; б) эксперимент с использованием твердого прекурсора

Построение гистограмм распределения частиц по размерам, представленных на рисунке 2, производилось на основании анализа данных светлопольных снимков, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из получившихся гистограмм, продукт, синтезированный в эксперименте с использованием газообразного прекурсора, имеет достаточно узкое распределение и большинство частиц лежит в диапазоне 20-80 нм. Частицы порошка, полученного с использованием ме-

ламينا, распределены более равномерно и имеют большие размеры (40-160 нм). Такое увеличение размеров можно объяснить тем, что в процессе выделения водорода уменьшается величина тока, снижается температура плазмы и, соответственно, уменьшается скорость охлаждения, что влияет на рост частиц.

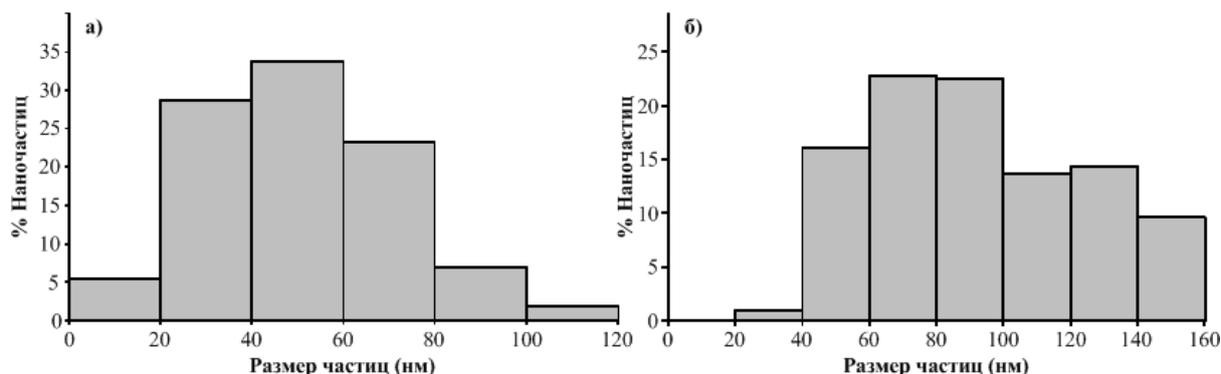


Рис. 2 – Гистограммы распределения частиц по размерам: а) эксперимент с использованием газообразного прекурсора; б) эксперимент с использованием твердого прекурсора

Таким образом, из представленных результатов можно заключить следующее: тип прекурсора, используемый для реализации процесса плазмосинтетического синтеза, непосредственным образом влияет на энергетические характеристики процесса и на распределение частиц по размерам в синтезированных образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slack G. A., Tanzilli R. A., Pohl R. O., Vandersande J. W. The intrinsic thermal conductivity of AlN // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1987. – № 48. – P. 641–647.
2. Yin Tao-tao, Yang Bao-he, Li Cui-ping, Wang Jin. Preparation and piezoelectric properties of (100) oriented AlN film // Journal of Optoelectronics Laser. - 2012. - № 23. – P. 1327–1332.
3. Luo J. T., Zhu X. Y., Chen G., Zeng F., Pan F. The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films // Applied Surface Science. – 2012. – № 258. – P. 2177–2181.
4. Otake N., Liu L., Yasuhara T., Kato K. Micro free-form fabrication of aluminum nitride and zinc oxide // Applied Physics. – 1998. – № 37. – P. 6128–6134.
5. Pee J.H., Park J.C., Hwang K.T., Kim S., Cho W.S. Properties of AlN powder synthesized by self-propagating high temperature synthesis process // Key engineering materials. – 2010. – № 434–435. – P. 834–837.
6. Tian W., Yan W. Y., Dai J. N., Li S. L., Tian Y., Xiong H., Zhang J. B., Fang Y. Y., Wu Z. H., Chen C. Q. Effect of growth temperature of an AlN intermediate layer on the growth mode of AlN grown // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – № 46. – 065303.
7. Lee S.H., Yi J.H., Kim J.H., Ko Y.N., Hong Y.J., Kang Y.C. Preparation of nanometer AlN powders by combining spray pyrolysis with carbothermal reduction and nitridation // Ceramics International. – 2011. – № 37. – P. 1967–1971.
8. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнетоплазменный ускоритель / А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014 Бюл. № 4. – 6 с.