

## Про механізм формування зеренної структури і границь розділу в самоармованому нітриді алюмінію

Г. С. Олейник, А. В. Котко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
НАН України 03142, Київ, Україна, вул. Кржижановського, 3  
E-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

*Представлені результати дослідження методами просвічуючої електронної мікроскопії мікроструктури самоармованого нітриду алюмінію, отриманого в інтервалі 1700—2000 °С на основі порошку нітриду алюмінію плазмохімічного синтезу, що містить 3% (мас.) кисню. Показано, що при спіканні формується три мікроструктурних типи матеріалів, три види зерен і шість різновидів границь (три типи міжзеренних і три типи внутрішньозеренних). Особливості мікроструктури матеріалу визначаються розвитком внутрішньозеренних кристалоорієнтованих політипних переходів 2H AlN—багатошарові політипи (БП). Ці перетворення зумовлені формуванням твердого розчину AlN—O і структурними перебудовами в ньому, які впливають на кристаломорфологію виділень політипів в зернах і зерен, а також структурний стан границь і їх рухливість при спіканні матеріалів.*

**Ключові слова:** нітрид алюмінію, політипні перетворення, зерна, границі, самоармування.

В даний час самоармовані матеріали являють собою великим клас керамік різноманітного призначення. Такі матеріали на основі нітриду алюмінію і карбиду кремнію відрізняються високою міцністю до температури 1500 °С. Відомості про самоармовані матеріали в цілому узагальнені в роботах [1, 2], проведено їх класифікацію за природою структурних перетворень, що визначають самоармування, а також мікроструктурними типами.

Нашими структурними дослідженнями виявлено ряд структурних особливостей розвитку процесу політипоутворення в зернах 2H AlN, які представляють собою твердий розчин кисню в нітриді алюмінію [3—5]. Саме структурні перетворення і визначають можливість отримання самоармованих матеріалів.

В даній роботі розглянуто результати електронно-мікроскопічного вивчення еволюції структурних перетворень на прикладі дослідження полікристалічного матеріалу, одержаного на основі нанодисперсного порошку вюртцитного нітриду алюмінію (2H AlN). Діапазон розмірів частинок порошку складав 0,1—0,01 мкм. Вміст кисню в порошок не перевищував 3% (мас.). Кисень знаходився на поверхні частинок в вигляді тонких шарів оксиду алюмінію. Зразки для дослідження були одержані в умовах вільного спіканні в інтервалі  $T = 1700—2000$  °С в середовищі азоту.

Виявлено наступні етапи структуроутворення.

1. При  $T_{\text{сп.}} = 1700$  °С проходить процес збиральної рекристалізації з утворенням рівновісних зерен з добре сформованими межами між ними.

2. Починаючи з  $T_{\text{сп}} \geq 1700$  °С реалізується початкова стадія політипоутворення в зернах, утворених внаслідок збиральної рекристалізації, які мають склад твердого розчину  $2\text{H AlN-O}$ . Безпосередньому виділенню політипів AlN в зернах передують структурна підготовка, яка призводить до формування концентраційних неоднорідностей в твердому розчині  $2\text{H AlN-O}$ . Встановлено, що цей процес активується внаслідок утворення базисних дефектів упаковки в зернах AlN, що обумовлює ізоморфне розшарування твердого розчину по базисній площині та утворення концентраційних неоднорідностей в формі пластин, обмежених базисними площинами та сумісних по таким площинам з матричною частиною зерна, збідненою киснем. Являється очевидним, що формування вказаних неоднорідностей проходить за рахунок висхідної дифузії кисню (проти градієнта концентрації), тобто названі процеси структурної підготовки є вакансійно-стимульованими. Це дозволяє пояснити виняткову роль кисню в політипоутворенні AlN. Як впливає з проведеного нами аналізу характеристик атомів в системі хімічних елементів Al—N—O умови ізоморфного гетеровалентного заміщення, а саме азоту киснем в ґратці  $2\text{H AlN}$  з утворенням вакансій в підґратці алюмінію, виконуються добре (близькі розміри атомних радіусів та значень електронегативностей і першого потенціалу іонізації, а також подібність будови зовнішніх електронних оболонок атомів).

3. В одиничному зерні зазвичай утворюється одна пластина, яка перетинає його від границі до границі. Тільки в такій пластині і формуються політипи AlN. Їх поява реєструється мікродифракційними дослідженнями вже в перший момент утворення збагаченої зони. Це виявлено на модельних зразках, отриманих загартуванням від  $1700$  °С.

4. Зерна з прошарками політипів, починаючи з  $T = 1800$  °С, зазнають аномального росту. Це проходить таким чином, що вони збільшують розмір в напрямку подовження прошарків, тобто розвитку їх базисних поверхонь. Товщина прошарків при цьому не змінюється. Подібна особливість зростання довжини таких зерен обумовлена аномальною рухливістю відрізка міжзеренної границі, що оторочує прошарок, в поєднанні з нерухомими кристалографічними межами прошарку. Площини огранки (0001) таких меж є щільноупакованими, мають внаслідок цього низьку поверхневу енергію і низьку рухливість. Названа особливість і визначає відрив фрагмента границі, що оторочує прошарок, від спільної границі і появі на основі прошарку зародка росту зерна в формі пластини. Ріст такого зерна, як і прошарку, проходить тільки в призматичному напрямку без зміни товщини зі збереженням кристалографічної огранки (площинами 0001) розвинених поверхонь.

5. Прошарки в зернах, а також утворювані на їх основі індивідуальні зерна-пластини зазвичай складені сумішшю багатошарових політипів (БП). Останні являють собою набір політипів у вигляді блоків різної товщини ( $50\text{—}300$  Å), когерентно пов'язаних по базисній площині (0001), тобто прошарки і зерна-пластини є квазімонокристаллами.

6. При рості в призматичному напрямку  $\langle hk0 \rangle$  як прошарків, так і зерен-пластин їх політипний склад не змінюється. Має місце звичайний процес епітаксialного росту зерен, який реалізується за атомним дифузійним механізмом при розвитку збиральної рекристалізації. Це

визначає спадкування в пластині, яка росте, періодичності вихідної упаковки шарів (0001), тобто шаруватості БП.

7. При спіканні полікристалічного AlN при  $T \geq 1900\text{—}2000\text{ }^\circ\text{C}$  в умовах розвитку перетворення  $2\text{HAlN-O} \rightarrow \text{БП}$  можуть бути сформовані три види мікроструктур, характерних для самоармованих матеріалів. Такі мікроструктури складені: а) зернами, армованими прошарками політипів; б) поєднанням зерен з прошарками і фрагментів або індивідуальних зерен пластинчастої форми; в) переважно зернами пластинчастої форми. Найбільш характерною є мікроструктура другого виду. Особливістю формування зеренної структури в досліджуваному матеріалі являється той факт, що в процесі росту зерен з прошарками політипів, а також зерен-пластин ширина прошарків і відповідно зерен пластин не змінюються пластин. Це сприяє тому, що зі зростанням довжини зерен їх фактор форми (відношення довжини до ширини) зростає. По нашим даним для досліджених матеріалів фактор форми зерен зі зростанням температури спікання збільшується:  $T_{\text{сп.}} = 1800\text{ }^\circ\text{C}$  (3,4),  $1900\text{ }^\circ\text{C}$  (5—7),  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  — 10 і більше.

На рис. 1 представлені гістограми розподілу зерен нітриду алюмінію з ростом температури спікання. Видно, що максимальна частка зерен анізометричної форми утворюється при  $T = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Типове електронно-мікроскопічне зображення такої мікроструктури з зернами-пластинами AlN і прошарками БП в зернах наведено на рис. 2.

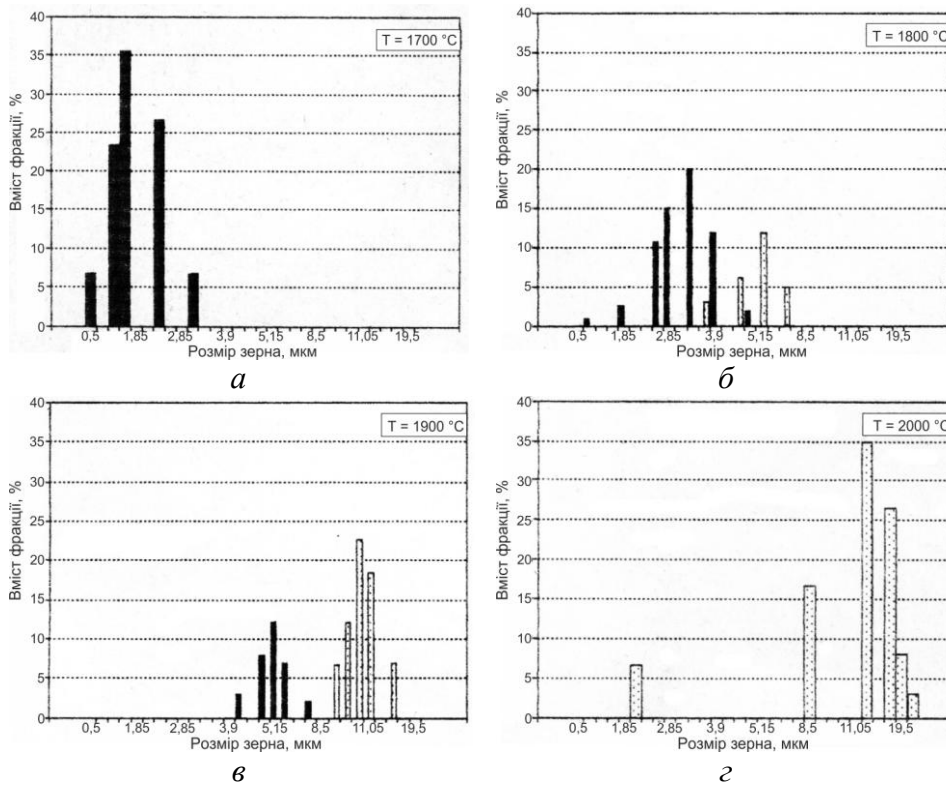


Рис. 1. Гістограми розподілу зерен AlN різної кристаломорфології з ростом температури спікання матеріалу: а —  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ , б —  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , в —  $1900\text{ }^\circ\text{C}$ , з —  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  (зерна рівноосні ■ і анізометричної форми — пластини □)

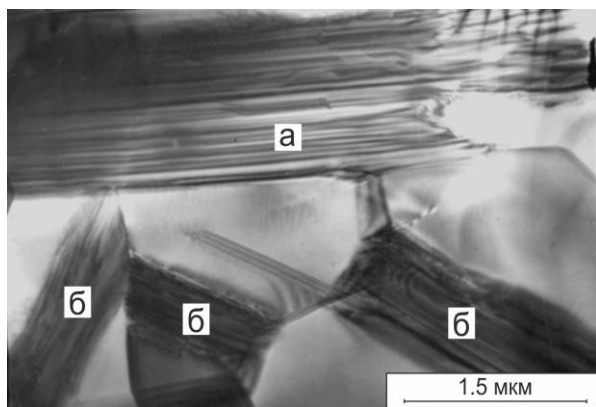


Рис. 2. Типова мікроструктура полікристалічного AlN, отриманого спіканням при  $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ : а — автономні зерна — пластини на основі БП, б — прошарки БП в зернах 2H AlN.

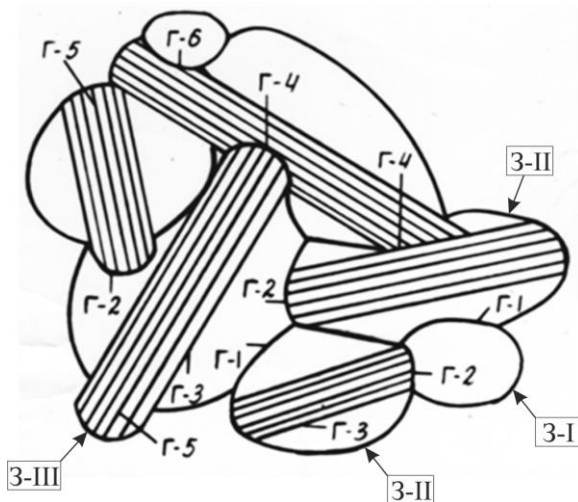


Рис. 3. Схема типової зеренної мікроструктури AlN-матеріалу, отриманого на стадії внутрішньозеренного армування політипними прошарками і на початковому етапі армування по об'єму зернами в вигляді пластин з розвинутою базисної поверхнею (Г1, Г2, Г6 — границі міжзеренні і Г3-Г5 — внутрішньозеренні).

В цілому по результатам проведеного нами дослідження в вивченому матеріалі можна виділити три типи зерен та шість різновидів границь, які відрізняються структурним станом. Як було вже вказано, природа відмінностей повністю визначається наявністю політипів в матеріалі. На схемі (рис. 3) відзначені всі різновиди зерен і границь, а також відображені найбільш типові їх поєднання і морфологічні характеристики.

Зерна I (З-I) складаються з твердого розчину 2H AlN-O, в якому не пройшло розшарування і відповідно утворення політипів. Вони є практично бездефектними. Тільки в окремих зернах містяться базисні дефекти упаковки, дуже рідко в формі пакетів.

Зерна II (З-II) мають композиційний склад: в матриці, що представляє собою збіднений киснем розчин 2H AlN-O, містяться включення у вигляді пластин, що складаються з БП і розупорядкованого твердого розчину. На присутність цих складових вказують системи точкових відображень в ряду  $00l$  (БП) та сферично розмитих рефлексів в ряду  $10l$  (твердий розчин) (рис. 4, б).

Зерна III (З-III) — це індивідуальні зерна-пластини, складені головним чином БП. Вони утворюються в умовах відриву фрагмента границі, що обрамляє пластинчастий прошарок (БП), від спільної границі зерна (див. рис. 3, вказано стрілкою фрагмент зерна пластинчастої форми).

Наявність в матеріалі зазначених вище зерен визначає формування в ньому кількох видів границь розділу міжзеренних (Г-1, Г-2, Г-6) і

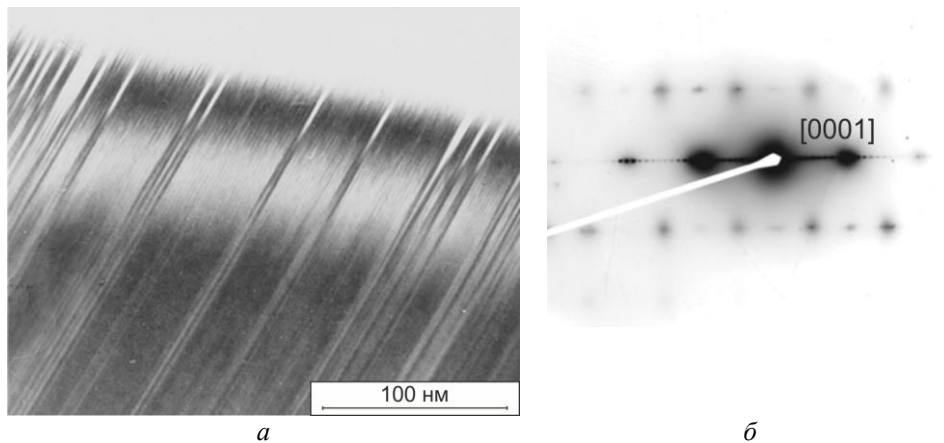


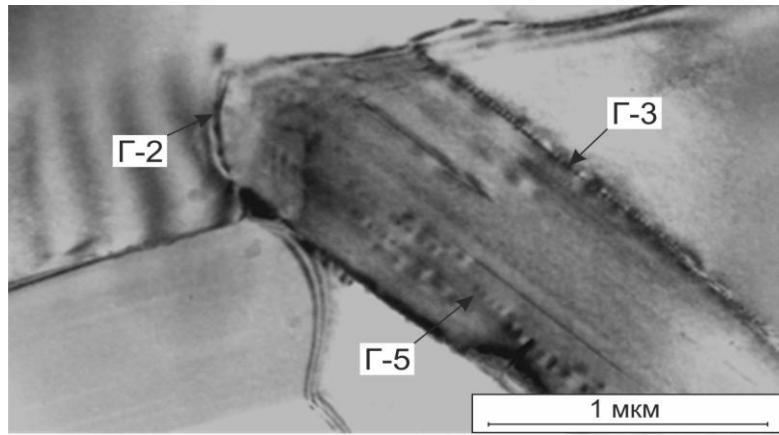
Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення фрагмента пластинчастого включення БП, що утворюється при розшаруванні твердого розчину в зерні 2Н AlN-O (*a*), і мікроелектронограма від перетину типу (1120) фрагмента (*б*), яка свідчить про наявність в ньому БП і базисних дефектів упаковки.

внутрішньозеренних трьох двох різновидів (Г-3 — між прошарком БП і матричною складовою зерна, Г-4 — між прошарками БП, які розташовані в різних зернах, Г-5 — між пакетами БП в прошарках політипів).

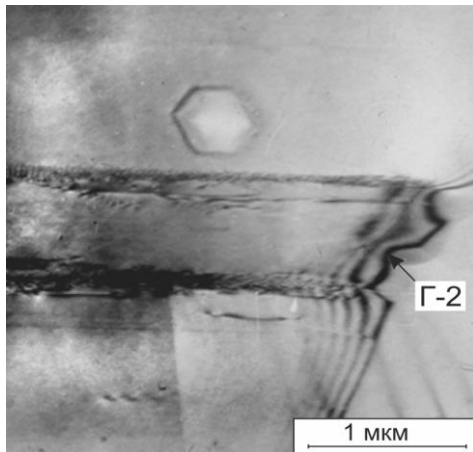
Г-1 утворюються між 3-І або ж такими зернами і матричною частиною 3-ІІ. Такі границі є добре сформованими і можуть бути віднесені до звичайних границь міжзеренного типу. Дислокації в таких границях спостерігаються тільки при наявності в зернах дефектів упаковки, що поширюються від границі до границі.

Г-2 формуються між фрагментами границі, що обрамляє прошарок з БП в 3-ІІ, 3-І або матричною частиною 3-ІІ. На відміну від Г-1 в межах цього типу містяться дислокації (рис. 5, *a*). Крім того, сильна спотворенність контурів екстинкції на зображеннях таких границь (рис. 5, *б*) вказує на наявність в них пружних напружень. Їх появу можна пояснити мікропластинчастою будовою прошарку, обумовленою наявністю набору блоків БП. Останнє обумовлює те, що в границі по її ширині розташовані виходи поверхонь когерентного сполучення по площині (0001) блоків БП і (або) БП з невпорядкованим твердим розчином (рис. 5, *в*). Внаслідок розмірної невідповідності параметрів політипів по осі "с" (а також відмінності в цьому параметрі для твердих розчинів 2Н AlN-O з різною концентрацією кисню) в таких поверхнях будуть зосереджені напруги. На їх присутність вказує наявність систем петельок екстинкційних контурів, що виявляються в прошарках і зернах з БП (рис. 5, *a*).

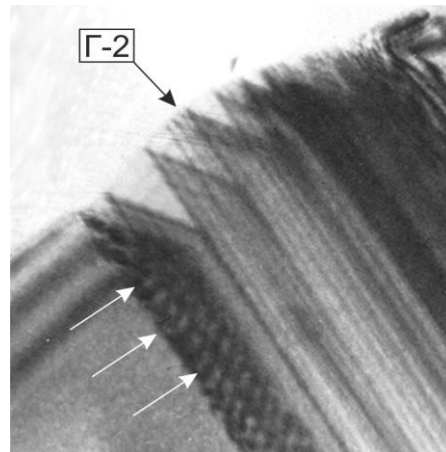
Г-3 — це внутрішньозеренні границі, що формуються між прошарком з БП і матричною частиною 3-ІІ. Вони є кристалографічно зумовленими, оскільки утворюються при ізоморфному розшаруванні твердого розчину 2Н AlN-O по площині (0001). Як було зазначено вище, такі границі є нерухомими. На початковому етапі утворення прошарку границі повинні бути когерентними. Однак в досліджених нами зразках в таких границях завжди спостерігаються дислокації у вигляді системи петельок (рис. 5, *a*) або сіток (система стрілок на рис. 5, *в* вказує на сітку дислокацій в границі сполучення матриця AlN — прошарок БП).



*a*



*б*



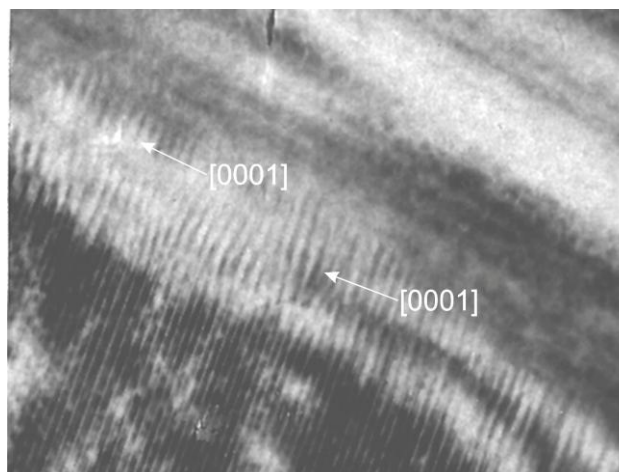
*в*

Рис. 5. Структура границь розділу в полікристалах з анізотричними прошарками в зернах: *a* — дислокаційні скупчення в границях Г-3 сполучення 2Н AlN-БП-прошарок і політипів з різної кількості шарів в прошарку (Г-5), *б* — спотворення екстинкційних контурів в границі сполучення прошарку з контактуючим зерном, *в* — виходи пакетів БП — прошарка в границі Г-2.

Г-4 формуються між зернами (або прошарками), що повністю складені БП. Особливість цих границь в порівнянні з внутрішньозеренними кристалографічними (ограниченими базисними площинами) обумовлена тим, що вони утворюються між фрагментами прошарків, дуже розорієнтованих по осі [0001] (рис. 3 і рис. 6). В таких границях завжди містяться дислокації. Найвиразніше вони виявляються в картинах муару, які спостерігається в таких границях (рис. 6, *б*).

Г-5 — це внутрішньозеренні границі другого порядку. Вони являють собою поверхні сполучення по (0001) блоків політипів різної кількості шарів і (або) блоків твердого розчину 2Н AlN-O. Через відмінності в параметрах "с" цих складових в границях виникатимуть напруги. Прямим підтвердженням наявності напруг в границях Г-5 є спостереження в прошарках і зернах з БП ланцюжків петельок екстинкційних контурів уздовж таких границь (рис. 5, *a*). У деяких випадках виявляються і ряди дислокацій. Їх утворення, як і в разі Г-2, пов'язано з релаксацією напружень.

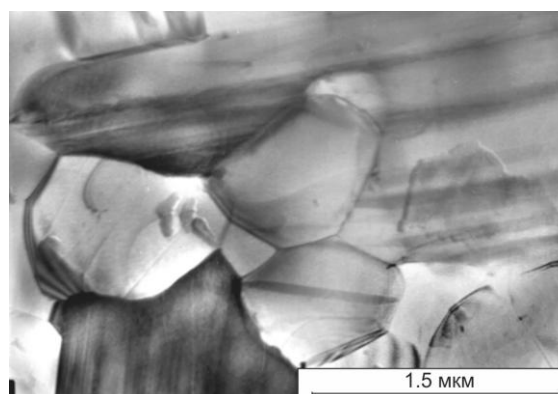
Рис. 6. Електронно-мікроскопічне зображення границь Г-4 між внутрішньо-зеренними розорієнтованими по осі "с" прошарками БП (а) та типова картина муара в таких границях (дислокаційні скупчення вказано стрілками).



Г-6 — це границі міжзеренного типу, що виникають між новими зернами  $2H\text{AlN}$  (вони утворюються в результаті дифузійного перетворення (при  $T \geq 2000\text{ }^\circ\text{C}$ ) БП  $\rightarrow 2H\text{AlN}$  або відрізками матричної частини  $3C\text{-II}$  з поверхнями, обмеженими (0001), зерен або прошарків з БП (рис. 7). Для груп таких зерен  $2H\text{AlN}$  характерно ряд особливостей: а) в зернах виявляються базисні дефекти упаковки, які зазвичай виникають при спіканні вихідних порошків нітриду алюмінію при  $T = 1700\text{ }^\circ\text{C}$ ; б) на границях спостерігається смугастий контраст (іноді з рідкісними дислокаціями), характерний для звичайних границь міжзеренного типу; в) границі зерен мігрують в більш крупні вихідні зерна з БП.

З викладених даних видно, наскільки значним є вплив політипоутворення в  $\text{AlN}$  на структуру зерен і границь розділу в полікристалічному матеріалі. Подібний мікроструктурний аналог в класі металевих матеріалів невідомий. Серед керамік тільки для самоармованого  $\text{SiC}$  характерна якісно подібна мікроструктура. Утворення такого  $\text{SiC}$ -матеріалу також проходить тільки в умовах розвитку політипних кристалоорієнтованих переходів  $3C \rightarrow 6H$ ,  $3C \rightarrow 4H$ ,  $6H \rightarrow 4H$  з утворенням в тому числі і багатощарових політипів ( $C$  — це кубічна ґратка типу сфалериту,  $H$  — типу вюрцит). Можна, таким чином, на основі отриманих нами даних і відомих даних про формування самоармованого  $\text{SiC}$ , зробити висновок, що політипоутворення в  $\text{SiC}$  та  $\text{AlN}$ , є потужним засобом впливу на структурний стан матеріалів їх основі. Як впливає з

Рис. 7. Фрагмент мікроструктури  $\text{AlN}$ -матеріалу, отриманого спіканням при  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  з групою зерен  $2H\text{AlN}$  (відзначені стрілками), утворених за реакцією БП  $\rightarrow 2H$ .



даних [2], а також узагальнених в огляді [1], самоармування сприяє зміцненню AlN- і SiC-матеріалів. Крім того серед відомих конструкційних керамік такі матеріали є найбільш перспективними для високотемпературного застосування, так як можуть зберігати стабільність міцності при навантаженні до 1500 °С. Це свідчить, що політипоутворення (як механізм структурної перебудови) є також ефективним способом регулювання міцності матеріалів.

#### Цитована література

1. Олейник Г. С. Самоармированные керамические материалы. Препринт. Киев: ИПМ НАНУ. 1993. № 9. 46 с.
2. Олейник Г.С. Структурообразование керамических материалов. К. Наук. думка. 2018. 350 с.
3. Олейник Г. С., Шевченко О. А. Современные достижения в области физического материаловедения. Киев: Ин-тут пробл. материаловедения ПМ НАН Украины. 1992. С. 131—148.
4. Олейник Г.С., Шевченко О.А. Механизм формирования самоармированных AlN-материалов. Электронная микроскопия и прочность материалов. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 1994. С. 78—94.
5. Фесенко І. П., Прокопів М. М., Часник В. І., Кайдаш О. М., Олійник Г. С., Кузенкова М. О., Новіков М. В. Алюмонітридні функціональні матеріали. К.: ІВЦ АЛКОН. 2015. 171 с.

#### References

1. Oleynik, G.S. Samoarmirovannyye keramicheskiye materialy [Self-reinforced ceramic materials]. Preprint. Kiev.: IPM NANU. 1993. No. 9. 46 p [in Russian].
2. Oleynik, G.S. Strukuroobrazovaniye keramicheskikh materialov [Structure formation of ceramic materials]. K. Kiev: Nauk. dumka. 2018. 350 p [in Russian].
3. Oleynik, G.S., Shevchenko, O.A. Sovremennyye dostizheniya v oblasti fizicheskogo materialovedeniya [Modern advances in physical materials science]. Kiev: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy. 1992. P. 131—148 [in Russian].
4. Oleynik, G.S., Shevchenko, O.A. Mekhanizm formirovaniya samoarmirovannykh AlN-materialov [Mechanism for the formation of self-reinforced AlN-materials]. Elektronna mikroskopiia i mitsnist materialiv. Kiev: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy. 1994. P. 78—94 [in Russian].
5. Fesenko, I.P., Prokopiv, M.M., Chasnyk V.I. et al. Alyumonitrydni funktsional'ni materialy [Aluminum nitride functional materials]. K.: IVC ALCON. 2015. 171 p [in Ukrainian].

### On the mechanism of formation of the granular structure and interfaces in self-reinforced aluminum nitride

G. S. Oleynik, A. V. Kotko

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 03142, Kyiv, 3, Krzhizhanovsky Str.

E-mail: [oleynik@ipms.kiev.ua](mailto:oleynik@ipms.kiev.ua)

*Results of an investigation by scanning electron microscopy methods of the microstructure of self-reinforced aluminum nitride obtained on the basis of aluminum nitride powder and containing 3% (mass.) oxygen by plasma-chemical synthesis in the temperature range 1700—2000 °C are presented. Initial aluminum nitride was represented by the wurtzite (2H) phase. Samples were obtained by free sintering in a*



nitrogen atmosphere. It was established that, during sintering of AlN in the indicated temperature range, three microstructural types of the material and six types of interfaces (three types of intergranular and three types of intragranular ones) formed. The features of the microstructure of the materials are fully determined by the development of intergranular crystal-oriented polytype transitions of 2H AlN → multilayer polytypes (MP) in sintering. The sequence of successive structural transformations that determine the development of polytype transitions was established.

1. Formation of initial 2H AlN grains of the solid solution 2H AlN-O. The substitution of nitrogen by oxygen takes place.
2. The development of isomorphous delamination of the solid solution in every grain with the precipitation of an interlayer enriched in oxygen.
3. In interlayers, polytypes consisting of a series of polytypes with different number of layers (MP) form. Such an interlayer has developed base surfaces and propagates from one boundary to another in the grain, which determines the formation of a special structural state of fragments of boundaries, that border interlayers in the direction  $\langle hk0 \rangle$ .
4. The high mobility of the indicated fragments of boundaries determines their break-off from the common boundary and formation of a grain nucleus of anisometric (plate-like) shape. This process begins already at a sintering temperature  $T_{\text{sin.}} = 1800$  °C, and, at  $T_{\text{sin.}} = 2000$  °C, polycrystals practically entirely consist of grains of plate-like shape. In this case, with increase in the sintering temperature, the aspect ratio (the length-to-width ratio) of such grains rises.

**Keywords:** aluminum nitride, polytype transformations, grains, microstructure, boundaries, self-reinforcement.