

纳米氮化铝粉体的制备及应用研究进展

宋志键¹, 刘世凯^{1*}, 黄威², 徐天兵², 陈颖鑫¹, 孙亚光¹

¹河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

²连云港市沃鑫高新材料有限公司, 江苏 连云港

收稿日期: 2022年4月11日; 录用日期: 2022年5月11日; 发布日期: 2022年5月19日

摘要

纳米氮化铝(AlN)具有优良的热导率、电学性能和力学性能, 被广泛应用于新一代半导体器件。氮化铝器件的性能表现取决于氮化铝粉体的质量, 因此, 优质氮化铝粉体的制备是氮化铝行业发展的关键。本文综述了氮化铝的纳米粉体制备及相关应用的研究进展, 并讨论了氮化铝的发展方向。

关键词

氮化铝, 纳米粉体, 制备方法, 应用领域, 研究进展

Progress in Preparation and Application of Aluminum Nitride Powder

Zhijian Song¹, Shikai Liu^{1*}, Wei Huang², Tianbing Xu², Yingxin Chen¹, Yaguang Sun¹

¹School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²Lianyungang Woxin High-Tech Material Co., Ltd., Lianyungang Jiangsu

Received: Apr. 11th, 2022; accepted: May 11th, 2022; published: May 19th, 2022

Abstract

Nano aluminum nitride (AlN) has excellent thermal conductivity, electrical and mechanical properties, and is widely used in the new generation of semiconductor devices. The performance of AlN devices depends on the quality of AlN powders. Therefore, the preparation of high quality AlN powders is the key to the development of AlN industry. In this paper, the preparation and application of aluminum nitride nanoparticles are reviewed, and the development direction of aluminum nitride is discussed.

*通讯作者。

文章引用: 宋志键, 刘世凯, 黄威, 徐天兵, 陈颖鑫, 孙亚光. 纳米氮化铝粉体的制备及应用研究进展[J]. 纳米技术, 2022, 12(2): 49-55. DOI: 10.12677/nan.2022.122007

Keywords

Aluminum Nitride, Nano Powder, Preparation Method, Application Field, Research Progress

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着新能源以及5G通信等领域的发展,半导体器件的质量越来越影响到行业发展,全球AlN半导体应用市场正在快速发展期。电子产品中的半导体器件集成规模和响应频率越来越高,同时在使用中产生的热量必然会增长,这就对电子器件的散热能力提出了新要求。氮化铝材料的散热能力优良,相较其他化合物,氮化铝是强共价化合物,在氮化铝晶胞中形成一个畸变的[AlN₄]四面体[1],具有纤锌矿型结构,属六方晶系。与其他基片材料相比,氮化铝的理论热导率是Al₂O₃的数倍[2],介电性能与Al₂O₃相近,热膨胀系数与硅相差不多,强度高且强度受温度的影响较小[3],化学性质稳定,可不被铜等金属侵蚀,是优质半导体器件的最佳材料。氮化铝广泛应用于新一代半导体器件,氮化铝的研究对于通信及能源等行业进步的重大意义[4][5][6][7]。氮化铝器件的性能关键在于氮化铝粉体的质量,而纳米粉体又具有独特的性能表现及纳米效应,有助于氮化铝材料的性能发挥。本文综述了纳米氮化铝粉体制备的研究进展和应用现状,并探讨了氮化铝的发展方向,希望可以为氮化铝进一步的研究及应用提供参考。

2. 氮化铝纳米粉体制备方法

现存已实现工业化生产的制备技术主要有直接氮化法、碳化还原法以及高能球磨法。直接氮化法原料丰富,工艺较简单但产率低;碳化还原法产品纯度高但生产成本低;高能球磨法生产效率高但产品质量较低。目前未实现工业化生产仍处于研究阶段的制备方法有高温自蔓延合成法、原位自反应合成法、溶胶凝胶法等。

2.1. 直接氮化法

直接氮化法是指在高温的氮气气氛中,铝粉与氮气直接反应生成氮化铝粉体,化学反应式可以表达为 $2\text{Al}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlN}(\text{s})$ 。

反应开始,铝粉与氮气发生反应,在粉末颗粒表面形成氮化铝层,对于氮气和颗粒内部的铝反应具有阻碍作用,因而直接氮化法的产率不高。此外,铝与氮气的反应是强放热反应,反应过程中产生的热量使得温度急剧升高,容易导致粉体颗粒粗化结块,不利于实现粉体颗粒的纳米化。

为提高生产效率和产品质量,研究者们利用工艺优化、加入添加剂等方法取得了一定的研究成果。姜珩等[3]加入NH₄Cl与KCl的混合添加剂,在流动N₂下对铝粉进行直接氮化,混合添加剂在反应过程中生成气体逸出,导致铝粉颗粒具有众多分散的疏松小孔,加大了铝粉和氮气的接触面积,有效促进铝粉的氮化及粉体颗粒的细化。刘黎等[8]采用铝粉直接氮化法,以三聚氰胺和氟化钨为添加剂,制备了高长径比的氮化铝纳米线,研究发现添加三聚氰胺可以提高氮化反应速率,促进纳米线的生成,三聚氰胺分解时仅产生氮气,对于设备没有危害,并且三聚氰胺分解温度与氯化铵等添加剂的分解温度更高,更能促进氮化反应进行。

直接氮化法的原料来源丰富,工艺简单并且没有杂质产生,可实现工业化生产,但该方法存在产率低、

粉体易团聚结块不利于粉体颗粒的纳米化等优点。为解决直接氮化法的团聚问题和产率问题,可通过以下方式进行改进,进一步优化工艺条件,采用更高质量的原材料,反应物可以更好地相互接触并反应,提高产率;加入合适的添加剂,添加剂最好可在反应过程中逸出,在不增加产品杂质的前提下还可提高氮化产率并有效缓解粉体结块粗化的问题。

2.2. 碳化还原法

碳热还原法是以 Al_2O_3 和 C 为原料,在二者均匀混合后,将混合物在 N_2 气氛中加热,生成氮化铝。研究表明,在加热反应过程中 Al_2O_3 先被 C 还原,所得中间产物 Al 再与 N_2 反应生成 AlN [9]。其化学反应式可表达为 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlN}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 。在碳化还原法中,反应物颗粒尺寸的减小、反应物活性的增强、反应温度的提高、氮气压力的增大,都有助于提高反应速率,促进反应发生。但压力过大会增加反应过程的危险性。

为降低碳化还原工艺的反应温度、细化粉体颗粒、提高合成效率,张岩岩等[10]以经过磨砂处理的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和乙炔黑为原料,有利于碳热还原反应,加入质量分数为 0.5% 的聚乙二醇添加剂,氮化过程中,随着温度的升高,有机高分子碳源(葡萄糖等)分解产生水和二氧化碳等气体可以阻碍颗粒之间的团聚,也有助于原料的均匀混合,使得反应容易进行,烧结至 1750°C 保温 4 h 后获得氮化完全的氮化铝粉体。茅茜茜等[11]以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和蔗糖为原料,预处理成泡沫塑料,研究发现在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 合成过程中,由蔗糖生成的碳覆盖在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒上,抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转化;泡沫结构有利于 N_2 的扩散和 CO 的生成,制备出的 AlN 的粒径仅为 50 nm。

碳热还原法除了具有原料丰富、工艺过程简单的特点外,合成的粉体纯度高、粒径小且分布均匀;但该方法的合成时间较长、氮化温度较高,而且反应后的产物中含有碳杂质需要清除,导致生产成本上升。可以通过以下思路改善碳热还原法的劣势:提高氧化铝粉体与碳源的质量、采用小粒径、高纯度、高活性的原料;改进原料的混合工艺条件,使原料分布更加均匀;使用键能更低的铝源和碳源为原料,有助于在低温短小时内获得高质量的氮化铝粉体。

2.3. 高能球磨法

高能球磨法是从直接氮化法和碳化还原法的基础上发展起来的,指在氮气(氨气)气氛下,随着球磨机的转动,搅拌研磨氧化铝或铝粉等原料,在球磨机的辅助作用下发生氮化反应或碳化还原反应生成氮化铝粉体。混合球磨可以将原料混合均匀,对于降低反应能耗的作用不大;但是在球磨的过程中,氧化铝的晶粒更加细小并且积累了一定的晶格畸变,这在一定程度上增加了氧化铝等原料的活性,为之后的氮化反应提供能量基础。

高能球磨法具有设备简单、生产效率高的优点,但在球磨过程中容易引入杂质,生产出的粉体质量较低。江巍等[12]使用行星式球磨机,利用机械能来诱发化学反应和材料结构性能的变化,以氧化铝和氮气为原料制备氮化铝,研究发现球磨时间足够长,原料发生晶格畸变、缺陷增多、降低了反应活化能,此时才可诱发氮化反应的进行;但球磨时间的延长与氮化铝转化率的提高不是正相关的,会出现上下波动的现象。

高能球磨法是在直接氮化法和碳热还原法的基础上发展起来的,因此可以促进直接氮化和碳热还原制备技术的方法同样适用于高能球磨法。此外,我们可以选用更耐磨的或者与产品成分相同的设备材质,减少杂质的引入,提高氮化铝粉体的质量。

2.4. 高温自蔓延合成法

高温自蔓延合成法的原理与直接氮化法相同,区别在于本方法不需要外界能量加热,只要在反应开始在氮气中点燃铝粉,反应自身放出的大量热量使得环境温度升高以维持反应的进行,直到反应完全。

显而易见,此方法的最大特点就是节能环保,研究人员进行了大量的实验。Hiranaka 等[13]选用小粒度的铝粉作为原料,增大了物料间的接触面积,同样质量的原料反应过程中达到的温度更高,有效提高了产品的氮化率以及产物的纯度;并且研究发现,反应环境中的氮气压力越小越有助于铝粉的气化,促进氮化铝纳米纤维的形成。

高温自蔓延合成法不需要外加热源,生产成本低;合成过程中的快速升降温过程导致粉体产物具有高浓度的结晶缺陷[13],这些缺陷有助于氮化铝陶瓷的烧结制备。但是反应物的粒度小活性较高,有利于氮化反应,反应过程中放出大量的热较容易造成粉体颗粒团聚,不利于粉体的纳米化,并且此方法需要在较高的氮气压力下进行,这也就直接影响了高温自蔓延合成法的工业化生产。

2.5. 原位自反应合成法

原位自反应合成法是以铝和其它金属(熔点比铝低)形成的合金为原料,合金中的其它金属在加热过程中先变成熔融态,与氮气发生反应生成化合物,而后金属 Al 取代化合物中的其他金属生成 AlN。

金海波等[14]以 Al 和 Mg 合金为原料,以 Si 为添加剂,升温至 1273 K 合成了 AlN 粉体,研究发现 Mg 的作用除了作为原位反应的中间产物外还可以减少反应过程中的氧污染;Si 具有催化作用,以反应中间产物 Si_3N_4 向 Al 液中传递氮,相当于增大了熔体中氮的活度,可促进氮化过程。杨群等[15]采用无压烧结工艺,以 Y_2O_3 和 TiO_2 为添加剂,在 N_2 气氛下原位法制备了 AlN-TiN 复相陶瓷,研究发现适量的 Y_2O_3 - TiO_2 添加剂能够对 AlN-TiN 复相陶瓷起到促进烧结、促进致密化的作用,致密度较高时其热导率也较高;而过量又会降低样品的致密性,气孔率增加热导率下降。原位自反应合成法工艺简单,原料丰富,由于反应温度较低所以耗能较少,并且产品中的氧含量较低;但原位自反应合成法制备的氮化铝粉体中含有金属杂质,并且这些杂质难以除去,其绝缘性能因此而大幅降低,限制了该法在工业上的广泛应用。

2.6. 等离子化学合成法

等离子化学合成法是将铝粉通过气体送入等离子体反应器中,等离子火焰区的温度可达 $8000^\circ\text{C}\sim 10,000^\circ\text{C}$,铝粉在反应器的高温中快速融化挥发,形成铝蒸气,氮气也被电离成离子,铝蒸气与氮离子迅速合成为 AlN 粉体。等离子化学合成法可分为电弧热等离子体法、射频等离子体法、微波等离子体法等。Pavel 等[16]以微米级纯铝粉末为原料,采用电感耦合氮等离子体的制备工艺,得到了粒径为 300 nm 左右的 Al-AlN 粉体,其中氮化铝含量为 11.6%~48.8%。

等离子化学合成法可以制备出比粒径小、表面积大、团聚少、粒度均匀并具有良好烧结性能的 AlN 粉体;但等离子体合成法所需的设备复杂昂贵、产品产量低、单位颗粒形貌不规则、产品氧含量高、生产能耗高等问题,目前还处在研究阶段。

2.7. 化学气相沉积法

化学气相沉积法采用气态的铝源和碳源为原料,而后发生化学反应,生成固态物质沉积在固态基体表面,进而制得固相材料。采用该方法制备 AlN 粉体的核心原理是将铝的挥发性化合物(卤化铝或烷基铝)由 N_2 带入反应室与 NH_3 反应,从气相中沉积得到 AlN 晶粒,这是气态传质过程。可分为无机物(卤化铝)和有机物(烷基铝)的化学气相沉积法。

史月增等[17]在氮气环境下用化学气相法生长氮化铝对比了不同生长基面(氮面和铝面),铝面生长形成了明显的晶畴,而氮面生长出现了明显的生长台阶,原因可能是铝、氮原子在铝面和氮面迁移能不同,分析证明了氮面生长后的晶体质量明显高于铝面生长的晶体质量。裴笑竹等[18]采用化学气相沉积法,以

AlCl_3 和 NH_3 为原料, 当温度达到 500°C 开始生长长度不超过 200 nm 、尖端直径约为 10 nm 的 AlN 纳米锥; 温度升高至 550°C 时, 表面趋向于形成致密的薄膜, 气相沉积的产物长度也有所增加; 温度达到 600°C , 此时已形成较为致密的薄膜, 并且产物的长度也达到了几百纳米。

化学气相沉积法生产的 AlN 粉体纯度高、粒度小、较易实现粉体颗粒的纳米化、比表面积高。但该工艺对设备要求较高且生产效率低, 采用挥发性化合物的铝源会导致生产成本提高, 而采用无机化合物的铝源则会生成腐蚀性气体。

2.8. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是利用金属铝的有机化合物或无机化合物经溶液、溶胶、凝胶等过程后进行固化, 得到反应前驱物, 再经热处理得到氮化铝粉体。由溶胶 - 凝胶法制备的粉体的粒度较小, 并且可有效降低后续热处理的温度。

Chaudhuri 等[19]以 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 和葡萄糖为原料, 先制备出 Al_2O_3 凝胶, 再用 NH_3 填充凝胶的纳米空隙以促进原位氮化, 处理后的粉体在 1350°C 氮气气氛中经过 3 h 煅烧可得到单颗粒粒径约为 21 nm 的纳米级 AlN 。溶胶 - 凝胶法得到的 AlN 粉体粒度细小、有望实现纳米粉体的批量化生产、纯度高, 但制备过程复杂, 成本高、产品产量小以及原料价格昂贵等因素限制了其应用和推广。

3. 氮化铝的应用

3.1. 散热基板及电子器件封装

AlN 陶瓷的热导率高、热膨胀系数与硅接近、机械强度高、化学稳定性好而且环保无毒; AlN 晶体具有禁带宽度大、电子漂移速度高、介电常数小等优良性能。因此氮化铝也被认为是新一代散热基板和电子器件封装的理想材料[5]。作为第三代半导体材料之一的氮化铝, 还可用于制备高频大功率、耐高温、抗辐射的半导体微电子器件、深紫外 LED 光电器件等[4] [20]。这些氮化铝质电子器件性能的好坏与氮化铝单晶的质量息息相关。在 AlN 单晶的生长方法中, 物理气相沉积(PVT)法是目前研究最多的大尺寸 AlN 单晶生长工艺, 通过将高纯 AlN 粉体(氧质量分数小于 1.50×10^{-4})经过高温蒸发与低温结晶的方式来获得 AlN 晶体, 由此法制备出的氮化铝单晶直径范围大、缺陷含量低[21] [22] [23]。

3.2. 热交换器件

AlN 可用于高温耐腐蚀、耐热冲击和热交换材料。 AlN 可在 2000°C 非氧化气氛下, 仍具有稳定的性能, 是一种优良的高温耐火材料, 可用于炉衬、坩埚、浇注模具等。 AlN 陶瓷热导率高、热膨胀系数低, 导热效率和抗热冲击性能优良, 可用作理想的耐热冲和热交换材料, 例如氮化铝陶瓷可以作为船用燃气轮机的热交换器材料和内燃机的耐热部件[24]。氮化铝纳米粉料的加入由于其自身较高的比表面积, 可以提高原器件的导热性能。Fattahi 等[24]将氮化铝陶瓷应用到微型热交换器的制造中, 由于氮化铝材料的优良导热性能, 有效提高了交换器的传热能力。

3.3. 功能材料

AlN 晶体是第三代半导体材料的代表之一, 具有宽带隙、高热导率、高电阻率、良好的紫外透过率、高击穿场强等优良性能[25] [26]。所以氮化铝可用于制造能够在高温或者存在一定辐射的场景下使用的高频大功率器件, 如大功率电子器件、高密度固态存储器等。 AlN 的禁带宽度为 6.2 eV , 极化作用较强, 在机械、微电子、光学以及声表面波器件(SAW)制造、高频宽带通信等领域都有应用, 如氮化铝压电陶瓷及薄膜等。另外, 高纯度的 AlN 陶瓷是透明的, 具有优良的光学性能, 再结合其电学性能, 可制作红外导流罩、传感器等功能器件。

3.4. 结构陶瓷

氮化铝质结构陶瓷的机械性能好, 硬度高, 韧性好于 Al_2O_3 陶瓷, 并且耐高温耐腐蚀。利用 AlN 陶瓷耐热耐侵蚀性, 可用于制作坩埚、 Al 蒸发皿等高温耐蚀部件。邱基华[27]通过对不同制备工艺条件进行研究, 优选出以氮化铝粉体为原料, 质量分数为 1.5% 的烧结助剂有利于 AlN 的烧结致密化但是不利于氮化铝陶瓷的导热, 烧结至 $1750^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 时, 能制备出综合性能最优良的氮化铝陶瓷。结构陶瓷中加入一定量的纳米粉料可以优化粉料的颗粒级配, 有助于提高陶瓷的致密度和强度。

3.5. 复合材料及添加剂

将 AlN 材料与其他材料结合起来作为复合材料使用, 一方面充分利用 AlN 材料的优点, 另一方面可以利用其他材料的优点有效抑制 AlN 材料的短板, 使得 AlN 材料的应用范围更广。如, AlN/BN 复合材料的介电、导热性能优良, 适合用作微波材料, 还可制备可加工陶瓷; AlN/TiN 复合材料可用于制造高强度高硬度的刀具材料。将少量的氮化铝作为添加剂投入到其他材料的使用中, 同样会发挥 AlN 材料的一些特性, 提升基体材料的使用性能; 如将 AlN 添加到橡胶和塑料等材料中, 可以显著提高这些材料的热导率。如氮化铝纳米粉体可以作为润滑油添加剂, 可以有效提高润滑油的抗磨性能, 对磨损表面有良好的修复效果[28] [29]。

4. 总结及展望

AlN 材料在热学、电学、力学等方面都具有优良的性能和化学稳定性, 原料丰富, 经济效益可观, 所以 AlN 的应用范围较为广泛, 从工业用的轮船热交换器到与我们生活息息相关的电子器件。总体来看, 国内氮化铝粉体的制备与国外有一定的差距, 更优质的粉体意味着更高的成本, 这就限制了氮化铝质器件的应用发展。更优质的粉体才能促进产品的更新换代, 而在生产制品过程中也会不断对粉体提出进一步的质量要求。显然, 限制氮化铝行业发展的首要问题是优质纳米氮化铝粉体的低成本制备。

综上, 制备 AlN 粉末的方法有很多, 其中直接氮化法和碳热还原法由于设备简单、原料丰富, 生产成本较低, 是目前工业化生产 AlN 粉末的主要方法。但这两种方法的反应温度在 $1000^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ 范围内, 为达到并且维持如此高的反应温度要消耗大量能源且长期生产对设备要求也很高, 而且生产出的 AlN 粉末粒径分布范围大, 质量相对不高, 氮化铝粉体生产工艺的改进仍任重道远。而新兴的制备技术, 虽然更容易获得高质量的纳米粉体, 生产过程也更节能环保但是一般生产设备复杂昂贵, 无法大批量生产, 大部分方法停留在研究阶段, 未能实现工业化量产。已实现工业化生产的直接氮化法和碳热还原法, 可怎样优化工艺来提高粉体质量和经济效益需要进一步研究; 未实现批量化生产的新型制备方法, 如何降低生产成本仍需要进一步探讨; 当氮化铝粉体更为优质时, 氮化铝的应用范围会进一步拓宽。

基金项目

感谢河南省科技厅自然科学基金项目(222102230034)和 2020 年连云港市花果山英才项目的资助。

参考文献

- [1] 麦久翔, 许贵银. 氮化铝陶瓷[J]. 上海航天, 1993(6): 37-40+54.
- [2] Sang, H.L., Yi, J.H., Kim, J.H., *et al.* (2011) Preparation of Nanometer AlN Powders by Combining Spray Pyrolysis with Carbothermal Reduction and Nitridation. *Ceramics International*, **37**, 1967-1971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.052>
- [3] 姜珩, 康志君, 谢元锋, 等. 铝粉直接氮化法制备氮化铝粉末[J]. 稀有金属, 2013, 37(3): 58-62.
- [4] 张伟儒, 陈建荣. 宽禁带半导体 AlN 晶体发展现状及展望[J]. 新材料产业, 2015(12): 18-23.

- [5] Huang, D., Liu, Z., Jonathan, H., *et al.* (2019) High Thermal Conductive AlN Substrate for Heat Dissipation in High-Power LEDs. *Ceramics International*, **45**, 1412-1415. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.171>
- [6] 蓝键, 马思琪, 李邑柯, 等. 氮化铝粉末制备与应用研究进展[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(1): 44-53.
- [7] 蒋周青, 刘玉柱, 薛丽青, 等. 氮化铝粉体制备技术的研究进展[J]. 半导体技术, 2019, 44(8): 577-582+589.
- [8] 刘藜, 向道平. 三聚氰胺对直接氮化法合成氮化铝纳米线的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(3): 1078-1084.
- [9] 刘新宽, 马明亮, 周敬恩. 碳热还原法制备氮化铝反应机制的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(1): 35-39.
- [10] 张岩岩, 刘永鹤, 李东红, 等. 氮化铝粉末的制备及扩大实验研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(11): 56-59.
- [11] 茅茜茜, 徐勇刚, 毛小建, 等. 碳热还原氮化法结合泡沫前驱体制备超细氮化铝粉体(英文) [J]. 无机材料学报, 2019, 34(10): 1123-1127.
- [12] 江巍, 刘亚云. 利用机械力化学法合成氮化铝的初步研究[J]. 电瓷避雷器, 2005(6): 16-18.
- [13] Hiranaka, A., Yi, X., Saito, G., *et al.* (2017) Effects of Al Particle Size and Nitrogen Pressure on AlN Combustion Synthesis. *Ceramics International*, **43**, 9872-9876. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.170>
- [14] 金海波, 陈克新, 周和平, 等. 原位自反应合成 AlN 粉体[J]. 金属学报, 2000, 36(7): 775-779.
- [15] 杨群, 王玉春, 李晓云, 等. 原位法制备 AlN-TiN 复相陶瓷性能的研究[J]. 真空电子技术, 2016(5): 26-29.
- [16] Pavel, A.N., Artem, E.K., Nikolay, E.O., *et al.* (2019) Plasma Chemical Synthesis of Aluminum Nitride Nanopowder. *Key Engineering Materials*, **822**, 628-633. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.822.628>
- [17] 史月增, 王增华, 程红娟, 等. PVT 法氮化铝晶体铝面、氮面生长对比分析[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(12): 2240-2245.
- [18] 裴笑竹, 赖宏伟, 张永亮, 等. 氮化铝纳米锥的低温生长与场发射性能(英文) [J]. 无机化学学报, 2014, 30(7): 1719-1724.
- [19] Chaudhuri, M.G., Basu, J., Das, G.C., *et al.* (2013) A Novel Method of Synthesis of Nanostructured Aluminum Nitride through Sol-Gel Route by *in Situ* Generation of Nitrogen. *Journal of the American Ceramic Society*, **96**, 385-390. <https://doi.org/10.1111/jace.12111>
- [20] Watari, K., Valecillos, M.C., Brito, M.E., *et al.* (2010) Densification and Thermal Conductivity of AlN Doped with Y_2O_3 , CaO, and Li_2O . *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 3103-3108. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08083.x>
- [21] Tran, B.T., Maeda, N., Jo, M., *et al.* (2016) Performance Improvement of AlN Crystal Quality Grown on Patterned Si(111) Substrate for Deep UV-LED Applications. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 35681. <https://doi.org/10.1038/srep35681>
- [22] 赵超亮, 宋波, 张幸红, 等. 氮化铝晶体生长技术的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 11-14+26.
- [23] Frank, L., Stefan, K., Carsten, H., *et al.* (2016) Precipitates Originating from Tungsten Crucible Parts in AlN Bulk Crystals Grown by the PVT Method. *Crystal Research and Technology*, **51**, 129-136. <https://doi.org/10.1002/crat.201500201>
- [24] Fattahi, M., Vaferi, K., Vajdi, M., *et al.* (2020) Aluminum Nitride as an Alternative Ceramic for Fabrication of Micro-channel Heat Exchangers: A Numerical Study. *Ceramics International*, **46**, 11647-11657. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.195>
- [25] 郑瑞生, 武红磊. 氮化铝体单晶生长技术研究进展[J]. 深圳大学学报(理工版), 2010, 27(4): 433-439.
- [26] Schowalter, L.J., Slack, G.A., Whitlock, J.B., *et al.* (2003) Fabrication of Native, Single-Crystal AlN Substrates. *Physica Status Solidi (C)*, No. 7, 1997-2000. <https://doi.org/10.1002/pssc.200303462>
- [27] 邱基华. 氮化铝陶瓷基板制备工艺的研究[J]. 电子世界, 2019(14): 59-60.
- [28] Wang, H. and Wang, Y.M. (2012) Tribological Performance of AlN Nanoparticles as Lubricating Oil Additive. *Advanced Material Research*, **366**, 238-242. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.366.238>
- [29] 邵艳龙, 吴可量, 苗继斌, 等. 纳米 AlN 润滑材料的制备研究[J]. 润滑油, 2008, 23(4): 37-43.