

高温高压烧结 AlN/金刚石复合材料导热性研究*

龚发¹ 梁文嘉² 王齐明¹ 李倩¹ 刘洪汶¹ 何沛宏¹ 贺端威^{1*} 彭放^{1*}

(1.四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;

2.四川文理学院智能制造学院, 四川 达州 635002)

摘要: 氮化铝陶瓷是高功率电子器件散热的重要材料, 但传统烧结温度高, 制约其应用与成本控制, 因此有必要发展在较低温度条件下实现致密化的制备方法。针对多晶 AlN 陶瓷在较低烧结温度下难以兼顾高致密化与高热导率的问题, 本文采用分步研究思路。首先研究纯相 AlN 在高压辅助下的致密化行为与导热性能, 并确定优化烧结条件。在无助剂条件下, 采用 5.0 GPa、1400 °C 制备出晶界洁净、高致密的纯相 AlN 陶瓷, 热导率达 $101.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在所确定的优化烧结条件下, 进一步研究 AlN/金刚石复合体系, 系统考察金刚石体积分数对复合材料结构与性能的影响。结果表明, 复合材料热导率随金刚石含量增加呈先降后升趋势, 在 33.3 vol% 时达到 $112.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。机理分析表明, 低含量时界面热阻占主导, 高含量时金刚石形成的导热通路对热传导的增强作用更为显著。本工作充分发挥了高温高压技术的工艺优势, 在相对传统烧结技术更低的温度下实现了 AlN 基材料的大幅优化, 为较低温制备高性能导热陶瓷提供了新途径。

关键词: 氮化铝陶瓷; 金刚石; 高温高压; 热导率

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

引言

随着高功率电子器件与先进封装技术向小型化、高集成度发展, 对材料高效热传导能力的要求日益迫切。氮化铝 (AlN) 陶瓷因具有高热导率、优异的绝缘性及与硅相匹配的热膨胀系数, 成为理想的高功率散热材料^[1-3]。然而, 多晶 AlN 陶瓷的实际热导率通常远低于单晶理论值 $320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这主要归因于材料内部孔隙、晶界以及氧杂质等缺陷对声子的强烈散射^[4,5]。要实现高热导率, 需获得高致密、低缺陷的 AlN 微观结构。但 AlN 强共价键特性导致其自扩散系数低, 烧结致密化困难。在以往的研究中, Wang^[6]等人通过常压烧结在 1850 °C 下烧结 4 h 得到 AlN 陶瓷的热导率为 $87.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Tang^[7]等人通过放电等离子烧结在 40 MPa、1800 °C 下烧结 5 min 得到 AlN 陶瓷的热导率为 $91.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。传统常压烧结需依赖高温, 而即便采用放电等离子烧结等技术缩短了烧结时间, 但对纯 AlN 体系而言, 仍难以在较低温度下实现高致密化与高热导率。目前常用的解决方案是引入烧结助剂, 通过液相烧结促进致密化并净化晶格氧。以 Huang^[8]等人为例, 其采用流延成形并在常压 1850 °C 保温 10 h (添加 8 wt% Y_2O_3) 制备 AlN 基板, 室温热导率高达 $205 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由此可见, 要获得高热导 AlN 陶瓷, 通常仍需依赖 1700-1900 °C 的高温烧结窗口。然而, 若将烧结窗口降至 1400-1500 °C, 则致密化与热导率均面临显著制约。例如, 采用 SPS 等快速烧结技术, 在低温下获得的热导率仍多处于 $30-80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的较低范围^[9]。这些结果一致表明, 在低温条件下, 晶界与各类缺陷对声子传输仍具有明显的散射作用, 严重限制了热导率的提升。

基于此, 本研究提出一种分步研究思路, 旨在实现相对较低烧结温度窗口下 AlN 陶瓷热导率的有效提升^[10,11]。首先, 在无助剂条件下通过高温高压技术制备高致密、晶界洁净的 AlN 陶瓷基体, 从而在较低温度下实现纯相材料的充分致密化。在此基础上, 为进一步提高导热性能, 本研究创新

* 收稿日期: xxxx-xx-xx; 修回日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFA1406200); 国家自然科学基金项目(No.12074273)

作者简介: 龚发(2000-), 女, 硕士研究生, 主要从事高压科学研究. E-mail: 18382177816@163.com

通讯作者: 贺端威(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事高压物理、凝聚态物理、超硬材料研究.

E-

mail: duanweihe@scu.edu.cn TEL: 13808218075

通讯作者: 彭放(1960-), 男, 博士, 教授, 主要从事高压物理、凝聚态物理、超硬材料研究.

E-

mail: pengfang@scu.edu.cn TEL: 13618088865

性的引入高导热填料以构建新的热导通路。我们选择金刚石作为增强相，主要基于其极高热导率（约 $2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）和良好的绝缘性^[12,13]。当填料含量提高到能够形成有效导热通路时，体系的导热能力有望进一步增强。本研究的关键在于将纯相 AlN 在高压条件下的相对低温致密化研究与 AlN/金刚石复合体系的导热调控结合起来，并在低于传统 AlN 烧结温度的 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下实现热导率提升，为低温制备高导热绝缘陶瓷材料提供了新的思路。

1 实验

1.1 样品制备和实验

分别以纯 AlN 粉末和 AlN 粉末与金刚石粉末的混合粉为原料进行了两组实验研究。

在第一组实验中，使用的初始材料是来自上海超威纳米科技有限公司的 AlN 粉末（99.9%纯度，中国），粒径范围为 $6\text{-}8 \text{ }\mu\text{m}$ 。图 1 显示了初始材料的扫描电子显微镜（SEM）图和 X 射线衍射（XRD）图谱。为了消除粉末表面吸附的杂质气体，样品在 WZB-20 型真空炉中进行真空热处理；在烧结之前，将起始粉末置于钼杯（Mo）中并预压缩至约 20 MPa 以形成直径约 11.8 mm 且高度约 5.0 mm 的圆柱。为了消除钼表面的氧化物，在进行高温高压（HPHT）烧结处理之前，将钼在稀盐酸中浸泡 10 分钟。使用室温下钽、铈和铋的压力诱导相变来校准烧结腔体压力^[14]，温度采用 D 型热电偶（W 97 Re 3-W75 Re 25）热电偶进行标定^[15]。HPHT 烧结实验所用高压腔样品组装如图 2(a) 所示，采用 DS6×14 MN 六面顶压机进行高温高压烧结实验，图 2(b) 为烧结样品时的压力温度曲线。样品先在室温下压缩至 5.0 GPa 的目标压力，然后以 $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至目标温度，保持 10 min ，烧结结束后，先将温度降至室温再降压，降压过程中设置一定的退火时间及保压时间以消除样品内部的残余应力。

在第二组实验中，系统研究了金刚石体积分数对复合材料性能的影响。所用金刚石粉末平均晶粒尺寸为 $20 \text{ }\mu\text{m}$ （纯度 99.9%，中国）。具体实验组别设计如表 1 所示。在 HPHT 合成前，将各比例的前驱体材料与无水乙醇在混料机中充分混合 12 小时。将混合物粉末以与第一组实验相同的流程进行组装，并在精确的温度和压力条件下烧结。为了便于后续表征，将烧结后样品加工至直径 10 mm ，高度为 $1\text{-}2 \text{ mm}$ 的圆柱体。

表 1 氮化铝与金刚石配比
Table 1 Compositions of AlN/diamond mixtures

Group number	AlN/diamond Ratio (by vol.)	Diamond volume fraction
1	5:1	16.7%
2	4:1	20.0%
3	3:1	25.0%
4	2:1	33.3%

1.2 表征和测试

通过 X 射线衍射（XRD, Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, DX-2700, Dandong, China）分析烧结样品的相组成。使用扫描电子显微镜（SEM, JSM-IT 500 HR, Japan）观察原料 AlN 粉末的形态和陶瓷的断裂表面。采用阿基米德原理，用 FK-120 Y 型多功能固体密度计测定烧结试样的密度。使用激光导热分析仪在室温（ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ）下进行热导率测试（LFA1000, Linseis, Germany）。测试前，样品双面喷涂石墨涂层（厚度 $< 10 \text{ }\mu\text{m}$ ），确保红外吸收率 $> 95\%$ 。室温热导率由下式确定：

$$k = \alpha \rho C_p \# (1)$$

其中， α 为激光闪射法实测热扩散率， ρ 为阿基米德法测得的体密度， C_p 采用石墨标准样品参比的比较法获得。每个样品重复测试 10 次，取平均值。

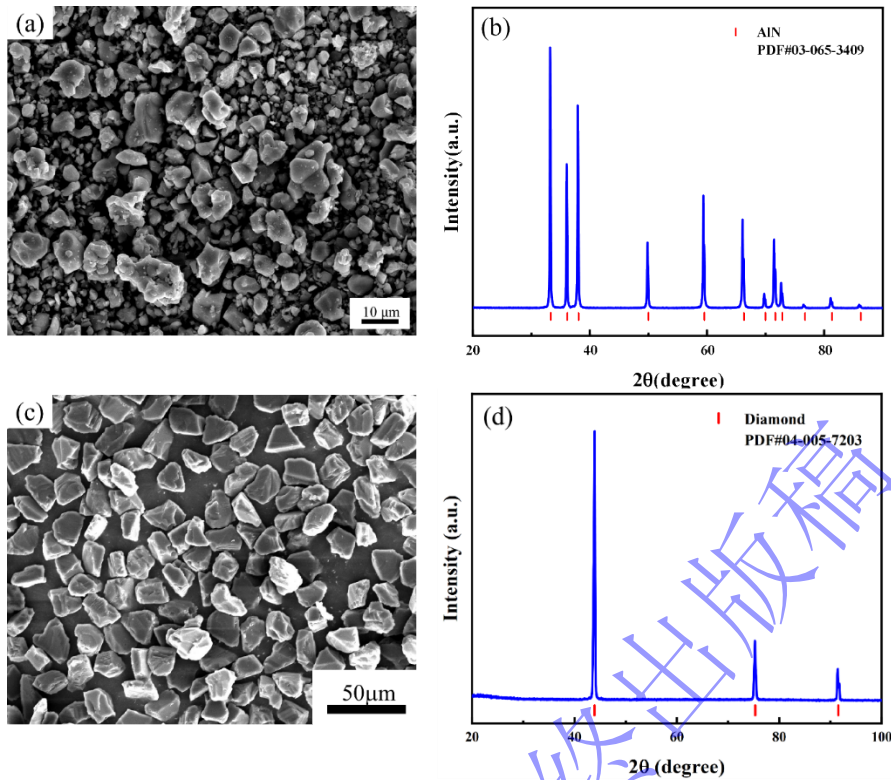


图 1 (a) 初始 AlN 粉末的 SE-SEM 图像; (b) 初始 AlN 粉末的 XRD 图谱; (c) 初始金刚石粉末的 SE-SEM 图像; (d) 初始金刚石粉末的 XRD 图谱

Fig.1 (a) SE-SEM image of the as-received AlN powder; (b) XRD pattern of the as-received AlN powder; (c) SE-SEM image of the as-received diamond powder; (d) XRD pattern of the as-received diamond powder

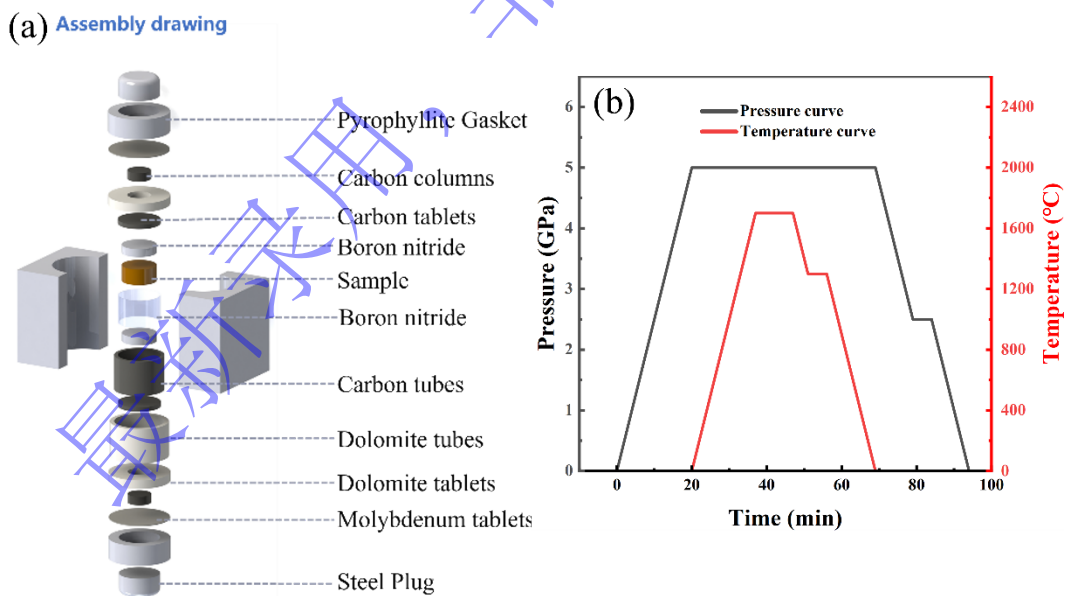


图 2 (a) 高压腔样品组装; (b) 温度和压力曲线

Fig.2 (a) Sample assembly of the high-pressure cell; (b) temperature and pressure profiles

2 结果与讨论

2.1 纯相 AlN 陶瓷组织演变

为探究烧结温度对纯多晶 AlN 微观结构的影响，在 5.0 GPa 压力下对 600-1700 °C 烧结样品的断面进行了 SEM 表征（图 3）。结果表明，当温度低于 1000 °C 时（图 3 (a) - (c)），样品呈现典型的颗粒堆积形貌，晶粒形状不规则，晶界粗糙且起伏明显，断面以沿晶断裂为主，存在较多孔隙。温度升至 1200 °C 后（图 3 (d)），颗粒边缘形貌趋于规则，断裂模式开始向穿晶断裂过渡。烧结温度为 1400 °C（图 3 (e)）时，样品断面孔隙显著减少，晶粒普遍发育为规则多边形且尺寸分布集中，晶界连续。当温度升至 1500-1700 °C 时（图 3 (f) - (h)），基体中沿晶界析出亮点状颗粒，局部晶界起伏增大，并伴有少量孔隙复现，导致界面连续性下降；此阶段晶粒尺寸较 1400 °C 未见明显变化。对晶界亮点颗粒进行了点扫 SEM-EDS 分析，结果见表 2。与 1400 °C 样品相比，1500-1700 °C 样品中该区域的 O 原子分数明显增加，而 N 原子分数整体下降，说明高温下晶界处出现了明显的氧富集现象。

表 2 1500-1700 °C 样品中晶界亮点颗粒的 SEM-EDS 原子组成分析结果（1400 °C 样品作为参考）（at.%, mean ± SD)

Table 2 SEM-EDS quantitative atomic compositions of the bright particles at grain boundaries in samples sintered at 1500-1700 °C, with the 1400 °C sample included as a reference (at.%, mean ± SD).

Temperature (°C)	N (at.%)	O (at.%)	Al (at.%)
1400	44.07 ± 5.74	5.16 ± 1.71	50.77 ± 6.30
1500	33.63 ± 3.93	28.43 ± 4.96	37.93 ± 2.85
1600	35.30 ± 5.05	29.19 ± 2.07	35.51 ± 3.26
1700	29.83 ± 2.36	32.94 ± 3.85	37.23 ± 4.84

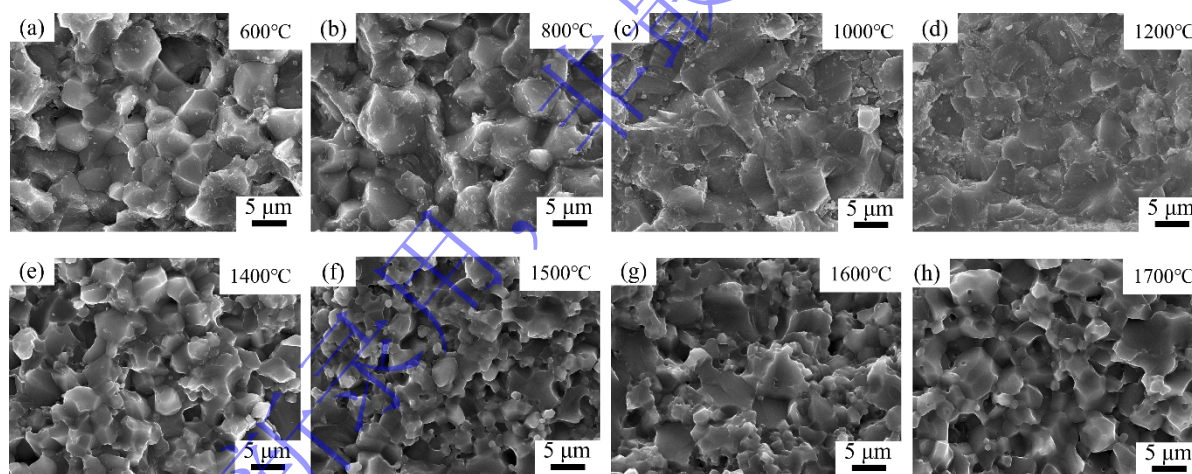


图 3 在 5.0 GPa、不同烧结温度下制备的纯相 AlN 陶瓷的断面的 SEM 图像 (a-h)

Fig.3 Fracture-surface SEM images of pure AlN ceramics prepared at 5.0 GPa and different sintering temperatures: (a-h)

2.2 纯相 AlN 结构与组成分析

为探究 5.0 GPa 高压烧结条件下 AlN 陶瓷的结构演变，我们对 600-1700 °C 烧结样品进行了 XRD 分析。图 4 (a) 表明，在 600-1400 °C 温度范围内，仅有六方 AlN 的衍射特征峰，这说明所得样品均为纯相 AlN，未分解或生成其他杂相。当温度升至 1500 °C 及以上时，图谱中开始出现 α -Al₂O₃ 衍射峰，表明高温阶段发生了氧化反应^[16]。这一结果与表 2 中晶界亮点颗粒区域氧含量增加的特征相一致。进一步对 AlN 代表性晶面的衍射峰半高宽 (FWHM) 进行分析（图 4 (b)）。FWHM 在 600-1400 °C 随温度升高整体下降，于 1400 °C 达到最小；在 1500 °C 出现回升；随后在 1500-1700 °C 区间再次呈现下降趋势。根据 Williamson-Hall 关系可知，X 射线衍射峰展宽主要来源于晶粒尺寸效应与微应变效应，图 3 (a) - (h) 表明，不同烧结温度下样品组织演变主要体现为孔隙状态、颗粒结合程度及晶界结构的变化，未见明显晶粒尺寸变化。因此衍射峰展宽的变化主要与

晶体缺陷及残余应力演化有关^[17-19]。结合断口 SEM 图 3 (a) - (e) 可知, 在 600-1400 °C 温区内, 材料孔隙逐渐减少, 并于 1400 °C 达到最致密状态。该致密化过程有利于晶体缺陷的减少与残余应力的释放, 从而显著降低微应变。因此该温区 FWHM 的持续下降主要归因于致密化导致的微应变减小。升温至 1500 °C 后, 断口出现孔隙复现与晶界析出, 同时 XRD 检测到 α - Al_2O_3 副相; 在此条件下, 副相的形成容易导致晶界连续性下降和引入局部应力不均, 从而增强微应变对峰展宽的贡献, 并导致 FWHM 回升。而在 1500-1700 °C 区间, FWHM 再次下降, 可能与高温下缺陷重排及残余应力进一步释放有关。

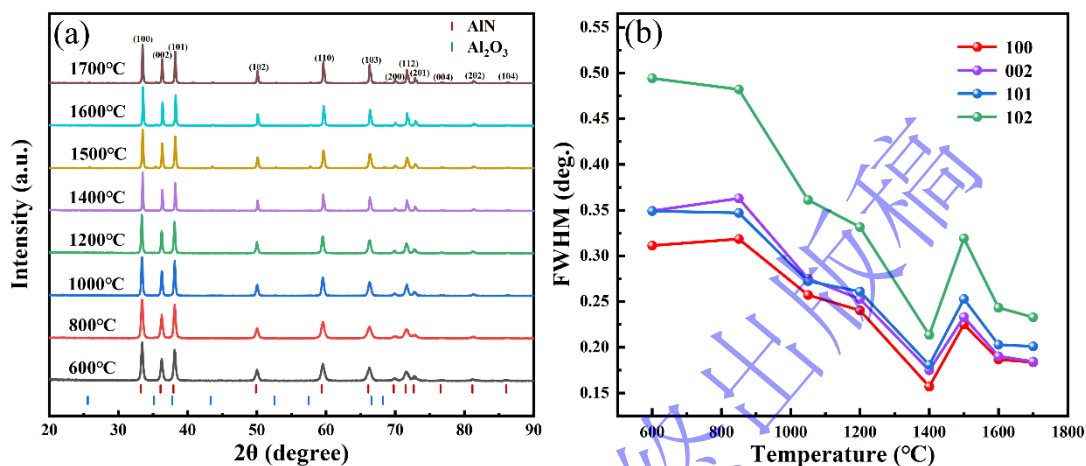


图 4 (a) 在 5.0 GPa、不同烧结温度下的 XRD 图谱; (b) AlN 烧结样品代表性晶面(100)、(002)、(101)、(102)衍射峰的半高宽随温度的变化

Fig.4 (a) XRD patterns obtained at 5.0 GPa and different sintering temperatures; (b) variations in the full width at half maximum (FWHM) of the representative AlN reflections, (100), (002), (101), and (102), as a function of temperature

2.3 纯相 AlN 热导分析

AlN 陶瓷的室温热导率随烧结温度的变化如图 5 (a) 所示。在 600-1400 °C 区间, 热导率从约 $33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 迅速升高, 并于 1400 °C 达到峰值约 $101.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。但继续升温至 1500 °C 后, 热导率骤降至约 $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 随后在 1600-1700 °C 仅小幅回升至 49 - $51 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 仍远低于 1400 °C 时的最优值。该变化主要受孔隙率、晶体缺陷与残余应力以及晶界状态的影响^[10,20,21]。在 600-1000 °C 阶段, 相对密度由 96.9% 增至 98.3%, 热导率大幅上升, 说明孔隙减少降低了声子散射。在 1000-1400 °C, XRD 显示样品保持 AlN 单相, 衍射峰半高宽随温度升高持续减小, 至 1400 °C 达到最低, 反映晶体缺陷与残余应力显著降低^[22]。同时 SEM 分析表明, 1400 °C 样品转变为穿晶断裂, 晶界连续且变得较为模糊, 这说明了晶界结合增强, 该变化显著降低了声子在晶界的散射。二者的协同作用, 使得样品在 1400 °C 达到热导率峰值。当温度升至 1500 °C 后, 样品虽进一步致密, 热导率却大幅下降。XRD 结果显示, 此温度下生成了 α - Al_2O_3 第二相, 且 AlN 衍射峰半高宽回升。结合 SEM 图中在晶界处观察到的析出物与孔隙, 这表明高温下晶界发生氧化反应, 破坏了界面连续性并引起局部应力集中, 从而显著增强声子散射, 最终导致热导率骤降。在 1600-1700 °C 更高温度区间, 热导率略有回升, 同时 X 射线衍射峰半高宽再次减小, 说明内部应力与缺陷得到部分缓解。然而由于晶界第二相未能完全消除, 热导率始终无法恢复至 1400 °C 的峰值。综上所述, 本研究仅需 1400 °C (5.0 GPa) 即可获得 $101.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的高热导率, 性能已达文献中通常需 1800 °C 以上才能达到的水平^[6,23-27] (图 5b)。这证明了高温高压烧结技术优化结构以获得高性能的有效性。

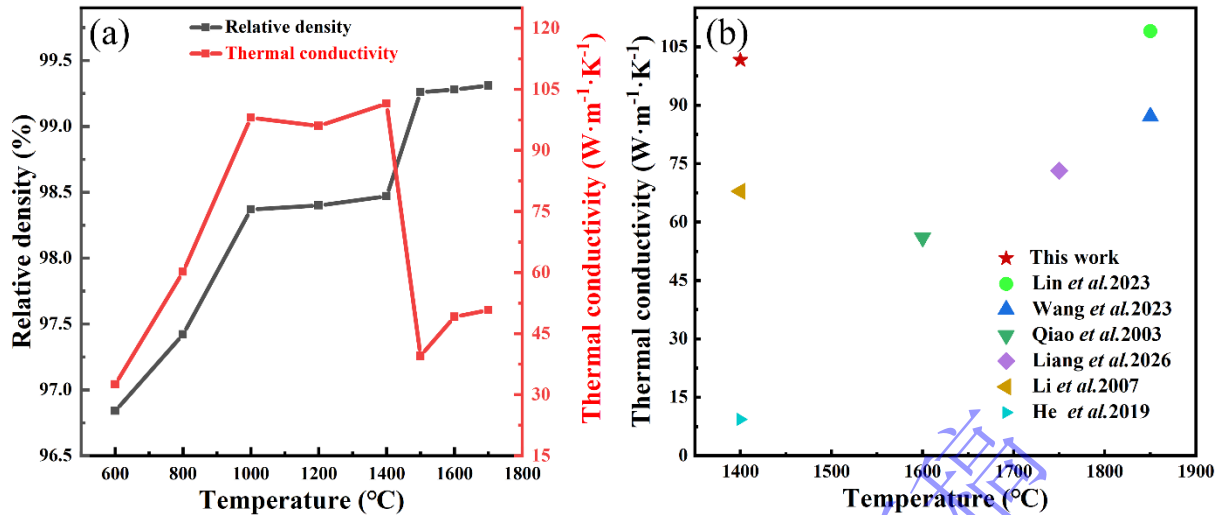


图5 (a) AlN 烧结体的相对密度及热导率与烧结温度的关系图；(b) 本工作中实验测得的热导率与先前研究的纯 AlN 陶瓷的热导率之间的比较

Fig.5 (a) Relative density and thermal conductivity of AlN sintered bodies as a function of sintering temperature; (b) comparison between the thermal conductivity measured in this work and the thermal conductivity of pure AlN ceramics reported in previous studies

2.4 AlN/金刚石复合陶瓷组织演变

为探索 AlN/金刚石体系烧结过程中金刚石体积分数对微观结构演变的影响, 在 5.0 GPa、1400 °C 的烧结条件下, 对不同金刚石体积分数样品的断面进行了 SEM 表征。图 6 显示, 样品中存在灰、黑两种不同衬度的区域。结合 BSE 图像衬度特征分析, 可判断灰色连续相为 AlN 基体, 黑色区域对应金刚石相。随着金刚石体积分数从 16.7% 增加至 33.3%, 可观察到代表金刚石的黑色区域面积显著增加, 颗粒间距减小, 且颗粒之间出现更多局部聚集、接触甚至形成连通趋势, 表明金刚石相逐渐从孤立分布向局部聚集并形成网络连通过渡。此外, 在图 7 中可观察到金刚石颗粒边缘及聚集区域存在细微缝隙, 这主要是由 AlN 与金刚石之间的热膨胀系数与弹性模量差异所致。在样品冷却降压过程中, 界面附近因收缩不均而产生应力集中, 进而诱发局部开裂^[28,29]。

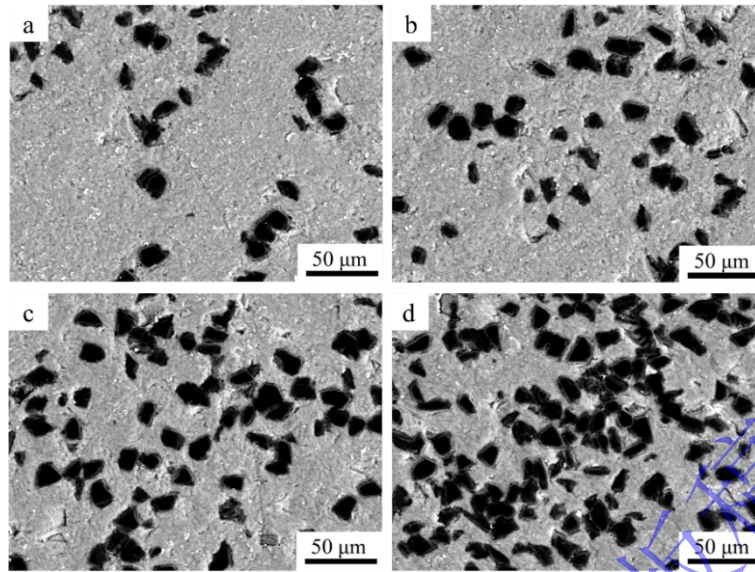


图 6 在 5.0 GPa、1400 °C 下制备的金刚石体积分数分别为 16.7%、20%、25%、33.3% 的复合陶瓷抛面的 SEM-BSE 图像 (a-d)

Fig.6 Polished cross-sectional BSE images of composite ceramics prepared at 5.0 GPa and 1400 °C with diamond volume fractions of 16.7%, 20%, 25%, and 33.3%: (a-d)

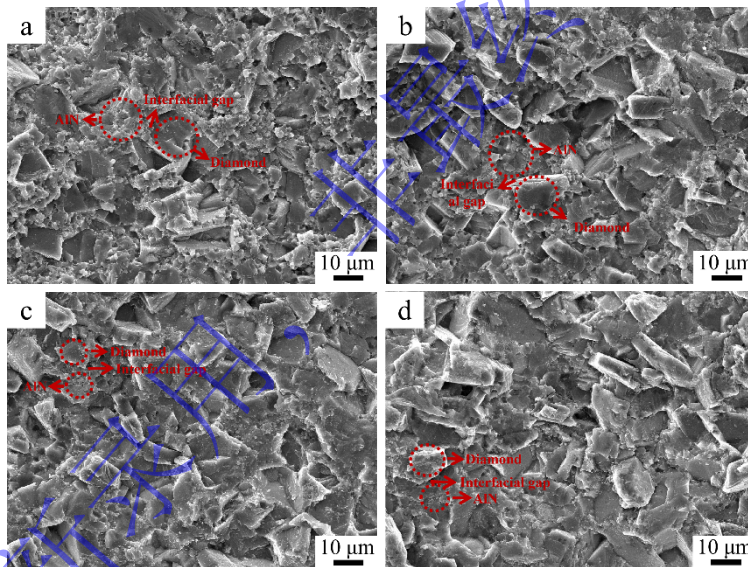


图 7 在 5.0 GPa、1400 °C 下制备的金刚石体积分数分别为 16.7%、20%、25%、33.3% 的复合陶瓷断面的 SEM-SE 图像 (a-d)

Fig.7 Fracture-surface SEM-SE images of composite ceramics prepared at 5.0 GPa and 1400 °C with diamond volume fractions of 16.7%, 20%, 25%, and 33.3%: (a-d)

2.5 AlN/金刚石复合陶瓷结构与组成分析

为探究 5.0 GPa、1400 °C 下 AlN/金刚石复合陶瓷的物相组成, 我们对加入不同体积分数的金刚石复合样品进行了 XRD 分析 (图 8 (a))。结果显示, 所有样品的 XRD 图谱中仅检测到六方 AlN 与金刚石两相, 未发现杂相衍射峰, 这表明材料在烧结后未发生明显的界面反应。进一步对各样品中 AlN 的(100)、(002)、(101)晶面及金刚石(111)晶面的衍射峰半高宽 (FWHM) 进行定量分析 (图 8 (b))。发现随着金刚石含量增加, 各代表峰的 FWHM 均呈现逐渐展宽的趋势。结合 SEM 分析结果可知, 两相界面因热膨胀系数差异易产生残余应力。随着金刚石含量增大, 单位体积内的

界面面积增加, 导致残余应力分布范围扩大, 微应变相应提高, 最终在 XRD 图谱中表现为衍射峰的系统性宽化^[30,31]。

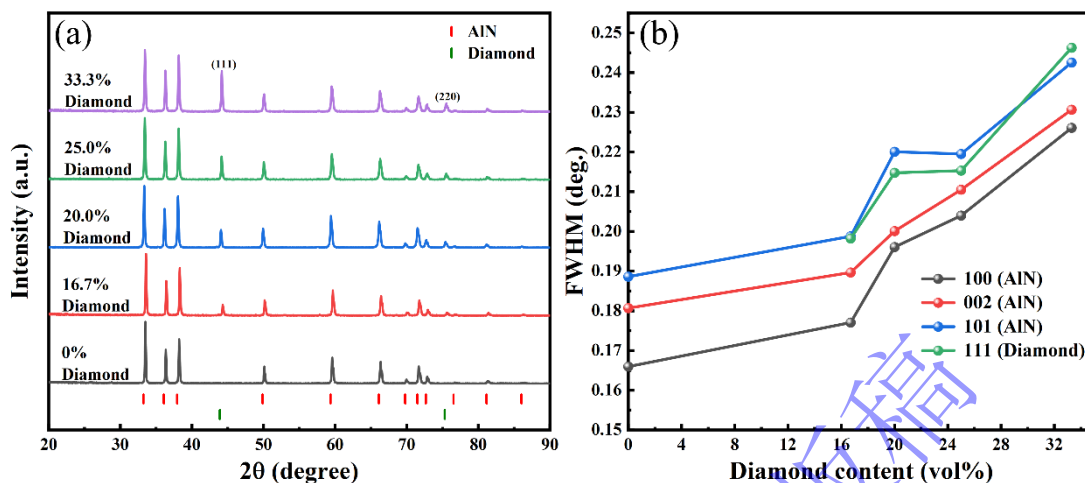


图 8 (a) AlN 与金刚石混合粉末烧结样品的 XRD 图谱; (b) AlN 烧结样品代表性晶面 (100)、(002)、(101)及金刚石代表性晶面(111)衍射峰的半峰宽随金刚石体积分数的变化

Fig.8 (a) XRD patterns of sintered samples prepared from AlN/diamond mixed powders; (b) variation in the full width at half maximum (FWHM) of the representative AlN reflections, (100), (002), and (101), and the representative diamond reflection, (111), with diamond volume fraction

2.6 AlN/金刚石复合陶瓷热导分析

如图 9 (a) 所示, 随着金刚石体积分数 φ 的增加, AlN/金刚石复合陶瓷的热导率呈现出先下降后上升的非单调变化趋势。以纯 AlN 陶瓷的热导率 $k_0=101.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 为参照, 当 $\varphi=16.7\%$ 时, 热导率下降至 $k_1=83.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 随后逐渐回升, 在 $\varphi=25\%$ 时已超过纯 AlN 陶瓷; 当 $\varphi=33.3\%$ 时, 热导率进一步提升至 $k_4=112.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这一趋势反映了材料内部热传导的主导机制随组分发生了转变。在金刚石含量较低时, AlN 为连续相、金刚石作为分散相分布其中, 热流主要沿 AlN 相传导。在此过程中, 热流需反复穿过 AlN/金刚石界面, 从而受到界面热阻 (ITR, 记为 R_K) 的影响。 R_K 定义为跨界面温降 ΔT 与界面法向热流密度 q 之比^[32]:

$$\Delta T = qR_K \quad (2)$$

该式表明, 当热流垂直通过单位面积界面时, 会因界面热阻而产生温降。实际材料中热流会穿过大量界面, 因此需从宏观尺度评估其总体贡献。若将金刚石颗粒简化为半径为 a 的球体模型, 则单位体积内的界面面积密度可近似为^[33]:

$$\frac{A_{\text{int}}}{V} \approx \frac{3\varphi}{a} \quad (3)$$

其中, A_{int} 为总界面面积, V 为样品总体积。该式表明, 在固定粒径 a 时, 界面密度随 φ 线性增加。从量纲角度分析, R_K 的量纲为 $\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$, A_{int}/V 的量纲为 m^{-1} , 二者乘积与热阻率 $1/k$ 的量纲一致, 因此界面效应在宏观上表现为对整体热阻率的附加贡献, 并可初步估算为:

$$\frac{1}{k} \sim R_K \cdot \frac{A_{\text{int}}}{V} = \frac{3\varphi R_K}{a} \quad (4)$$

该式说明, 在低 φ 阶段, 当热流主要沿 AlN 相传输并反复穿过界面, 且 a 与 R_K 固定时, 整体热阻率的附加贡献随 φ 线性上升^[34]。此外, 尽管图 9 (a) 显示样品的致密度随 φ 变化不大, 但 XRD 衍射峰展宽表明, 随着金刚石含量增加, 两相内部的缺陷与应变等声子散射源增强。对于以声子导热的 AlN 与金刚石, 其热导率可表示为^[35]:

$$k = \frac{1}{3}Cv\lambda \quad (5)$$

其中 C 为体热容, v 为声子群速度, l 为声子平均自由程。缺陷与应变会加剧声子散射, 降低 l , 从而使得两相实际热导率低于理想值。为此, 本文引入基线有效热导 $k_{base}(\varphi)$, 定义为仅考虑缺陷与应变导致的热导衰减、不计入界面热阻 R_K 时的理论值^[34]。因此, 在低 φ 阶段, 热传导同时受到两相自身导热性能下降与界面附加热阻增加的双重抑制。此时金刚石尚未形成有效导热通路, 体系有效热导率可定性表示为:

$$\frac{1}{k_{eff}} \approx \frac{1}{k_{base}(\varphi)} + \frac{3\varphi R_K}{a} \quad (\varphi < \varphi_c) \quad (6)$$

其中 k_{eff} 为实测有效热导率, φ_c 为金刚石形成导热通路的临界阈值。该式表明, 在 $\varphi < \varphi_c$ 区间, 随着 φ 增加, k_{eff} 呈现下降趋势。需指出, 式中线性项 $3\varphi R_K/a$ 成立的前提是热流反复穿越大量孤立界面; 一旦金刚石逐渐连通形成导热通路, 该表达形式及其权重将发生改变^[36]。

当金刚石含量提升至 $\varphi=25\%$ 时, 颗粒间距缩小, 相互接触概率增大, 逐渐形成连通的导热网络。此时, 热传导路径从主要由 AlN 基体承担, 转变为 AlN 基体与金刚石网络并行的混合模式。这种连通结构带来的增强效应可采用连通导热网络的临界标度关系进行定性描述^[37,38]:

$$k_{net(\varphi)} \propto (\varphi - \varphi_c)^t \quad (7)$$

其中 t 为临界指数, k_{net} 为金刚石网络带来的额外导热贡献。该式表明, 当 φ 超过 φ_c 后, 贯通的高导热通路形成, 其贡献随 φ 呈幂指数增长。需注意的是, 在此阶段, XRD 分析显示两相内部的缺陷与应变仍在增强, 两相自身导热性能持续下降, 同时 R_K 仍然存在。因此, 整体热导率的变化取决于 k_{net} 带来的增益与上述因素造成的热阻增加之间的竞争。当 k_{net} 增益占主导时, 体系热导率超过纯 AlN, 即当 $\varphi \geq 25\%$ 时, 样品热导率高于纯 AlN 的热导率 k_0 。总之, 通过高压条件下实现 AlN 基体的低温致密化, 并引入金刚石构建补充导热通路, 本研究在 5.0 GPa、1400 °C 条件下制备的 AlN/金刚石复合陶瓷在金刚石体积分数为 33.3% 时获得了 112.4 W·m⁻¹·K⁻¹ 的热导率。为进一步评估其在较低烧结温度窗口下的性能水平, 图 9(b) 给出了本工作最佳样品与文献报道低温助剂烧结 AlN 陶瓷结果的比较。可以看出, 本工作样品热导率较 Kobayashi^[9] 等人在约 1450 °C 报道的 30-80 W·m⁻¹·K⁻¹ 提升了约 40.5%-274.7%; 较 Kim^[39] 等人在 1500 °C 低温热压获得的大约 91.2 W·m⁻¹·K⁻¹ 相比, 也表现出约 23.2% 的提升; 相比 He^[27] 等人在 1400 °C 下烧结得到的 AlN 陶瓷热导率 (9.3 W·m⁻¹·K⁻¹) 更是大幅提高。

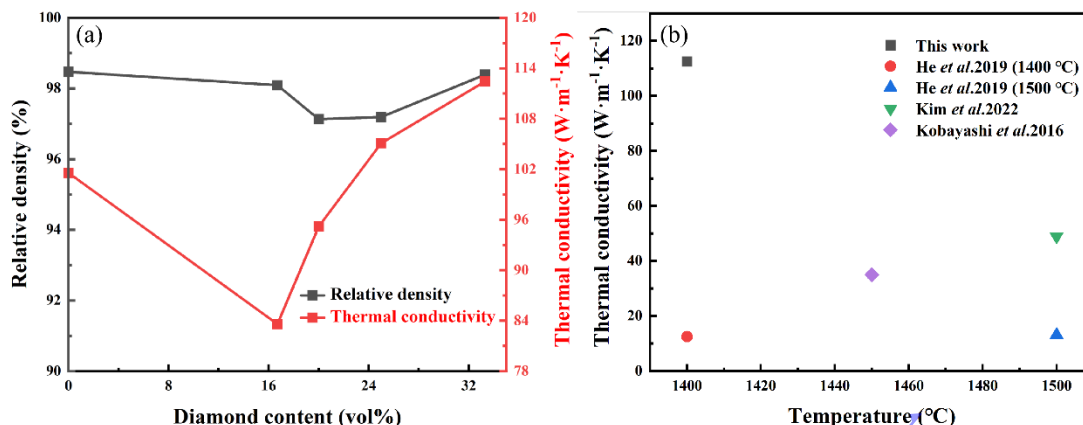


图 9 (a) 不同金刚石体积分数下 AlN/金刚石复合陶瓷的相对密度与热导率; (b) 本工作最佳样品与文献报道低温助剂烧结 AlN 陶瓷热导率的比较

Fig. 9 (a) Relative density and thermal conductivity of AlN/diamond composite sintered bodies with different diamond volume fractions; (b) comparison of the thermal conductivity of the best-performing sample in this work with those of low-temperature additive-assisted sintered AlN ceramics reported in the literature

3 结论

本研究采用高温高压烧结方法, 系统研究了纯相 AlN 陶瓷在 5.0 GPa 和相对低的烧结温度条件下的致密化行为及导热性能, 并在此基础上通过引入金刚石构建 AlN/金刚石复合材料, 进一步探讨了金刚石体积分数对复合体系导热性能的影响。主要结论如下:

- (1) 样品在 5.0 GPa、1400 °C 下成功制备出了高致密纯相 AlN 陶瓷, 其热导率达到 $101.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 大部分都高于常规高温烧结条件下的水平, 说明高温高压烧结技术有利于在相对较低温度下促进 AlN 陶瓷致密化, 并实现导热性能的提升。
- (2) 在固定 5.0 GPa 条件下, 烧结温度对 AlN 陶瓷的物相组成及热导率具有显著影响。当烧结温度升高至 1500 °C 以上时, 样品中开始出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 杂相, 说明高温条件下氧化反应加剧; 与此同时, 热导率明显下降, 表明氧化杂相的形成及相关结构缺陷会对热传导产生不利影响。
- (3) 在 5.0 GPa 和 1400 °C 这一优化烧结条件下, 进一步研究了 AlN/金刚石复合材料的导热行为。结果表明, 复合材料的热导率随金刚石体积分数增加呈现先下降后上升的变化规律。当金刚石体积分数为 33.3% 时, 复合材料热导率达到 $112.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该结果说明, 在较低金刚石含量下, 界面热阻对热传导的抑制作用较为明显, 而在较高金刚石含量下, 金刚石逐渐形成有效导热通路, 其增强作用逐步占据主导。

参考文献

- [1] Luo Q, Li C H, Zhou N Y, et al. Electrical properties, microstructure, and thermal conductivity of hot-pressed CaO-doped AlN ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9, Part A): 14200-14208.
- [2] Hassan N, Lee J, Kim M, et al. Enhanced mechanical properties of aluminum nitride-yttria ceramics through grain refinement by pressure assisted two-step sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(2): 831-840.
- [3] Tang Y, Xue Z, Zhou G, et al. Fabrication of High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramics via Digital Light Processing 3D Printing[J]. *Materials*, 2024, 17(9): 2010.
- [4] Park S, Kim M, Kim S G, et al. Numerical investigation of heat transfer in aluminum nitride ceramics with engineered microstructures[J]. *Materials Letters*, 2024, 356: 135554.
- [5] Zhang Z, Wu H, Zhang S, et al. The quantitative investigation of the lattice oxygen and grain edge oxygen on the thermal conductivity of aluminum nitride ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(2): 313-320.
- [6] Wang L, Guo W M, Sheng P F, et al. Effects of YH₂ addition on pressureless sintered AlN ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(3): 862-870.
- [7] Tang D, Wang Z, Yin C, et al. Effects of Samarium Oxide and graphene addition on the properties of AlN ceramics produced via spark plasma sintering[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(20, Part A): 37919-37931.
- [8] Huang D, Tian Z, Cui W, et al. Effects of Y₂O₃ and yttrium aluminates as sintering additives on the thermal conductivity of AlN ceramic substrates[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20556-20559.
- [9] Kobayashi R, Nakajima Y, Mochizuki K, et al. Densification of AlN ceramics by spark plasma sintering under 1550 °C[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(3): 860-863.
- [10] Lim S B, Song T S, Pee J H, et al. Relocation of secondary phases and oxygen-related defect of AlN ceramics[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(25, Part A): 44071-44078.
- [11] Kim J, Kim J Y, Ahn H, et al. Direct Evidence on Effect of Oxygen Dissolution on Thermal and Electrical Conductivity of AlN Ceramics Using Al Solid-State NMR Analysis[J]. *Materials*, 2022, 15(22): 8125.
- [12] Zhao F, He Y, Huang B, et al. A Review of Diamond Materials and Applications in Power Semiconductor Devices[J]. *Materials*, 2024, 17(14): 3437.
- [13] Fan K, Guo J, Huang Z, et al. GaN-on-diamond technology for next-generation power devices[J]. *Moore and More*, 2025, 1(4): 370-394.
- [14] Yan X, Ren X, He D. Pressure calibration in solid pressure transmitting medium in large volume press[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87: 125006.
- [15] Yin X, Kou Z, Wang Z, et al. Micro-sized polycrystalline cubic boron nitride with properties comparable to nanocrystalline counterparts[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 8806-8810.
- [16] Yeh C T, Tuan W H. Oxidation mechanism of aluminum nitride revisited[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, 6(1): 27-32.
- [17] Dolabella S, Borzi A, Dommann A, et al. Lattice Strain and Defects Analysis in Nanostructured Semiconductor Materials and Devices by High-Resolution X-Ray Diffraction: Theoretical and Practical Aspects[J]. *Small Methods*, 2022, 6(2): e2100932.
- [18] Laska A, Szkodo M, Cavaliere P, et al. Analysis of Residual Stresses and Dislocation Density of AA6082 Butt Welds Produced by Friction Stir Welding[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*

- A, 2023, 54(1): 211-225.
- [19] 韩巍, 卢芳云. 应用 XRD 方法研究 AlN 粉体的冲击波改性[J]. 高压物理学报, 1997, 11(1): 75-80.
- [20] Kim J, Ahn H, Kim S J, et al. Effect of Residual Oxygen Concentration on the Lattice Parameters of Aluminum Nitride Powder Prepared via Carbothermal Reduction Nitridation Reaction[J]. *Materials*, 2022, 15(24): 8926.
- [21] Duan W, Li S, Wang G, et al. Thermal conductivities and mechanical properties of AlN ceramics fabricated by three dimensional printing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(10): 3535-3540.
- [22] Paduano Q S, Weyburne D W, Drehman A J. An X-ray diffraction technique for analyzing structural defects including microstrain in nitride materials[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1): 418-422.
- [23] Lin K, Zong X, Sheng P, et al. Effects of SmF₃ addition on aluminum nitride ceramics via pressureless sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(15): 6804-6814.
- [24] Qiao L, Zhou H, Li C. Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2003, 99(1): 102-105.
- [25] Liang D, Li X, Yin W, et al. Synergistic enhancement of thermal conductivity, dielectric properties, and flexural strength in AlN ceramics via Y₂O₃-LiF sintering and annealing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2026, 46(3): 117895.
- [26] Li X L, Ma H A, Zuo G H, et al. Low-temperature sintering of high-density aluminium nitride ceramics without additives at high pressure[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(12): 1015-1018.
- [27] He Y L, Wu H M. Investigation on low-temperature sintered AlN nanoceramics with high thermal conductivity[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, 16(5): 2101-2106.
- [28] Zago I P, Vargas R, Sciuti V F, et al. DIC to evaluate a model composite system cracking due to CTE mismatch[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2024, 131: 104330.
- [29] Li G, Huang M, Feng W, et al. Effects of the Cu coating thickness on the interfacial mechanical behavior of the AlN/Ag-Cu composite structure[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108(8): e20554.
- [30] Fan K, Ruiz-Hervias J, Pastor J Y, et al. Residual stress and diffraction line-broadening analysis of Al₂O₃/Y-TZP ceramic composites by neutron diffraction measurement[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 64: 122-134.
- [31] Balokhonov R, Zemlianov A, Gatiyatullina D, et al. Computational Analysis of the Influence of Residual Stress on the Strength of Composites with Different Aluminum Matrices and Carbide Particles[J]. *Metals*, 2023, 13(4): 724.
- [32] Swartz E T, Pohl R O. Thermal boundary resistance[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1989, 61(3): 605-668.
- [33] Zhou H, Ran M, Li Y, et al. Improvement of thermal conductivity of diamond/Al composites by optimization of liquid-solid separation process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 297: 117267.
- [34] Hasselman D, Johnson L. Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance[J]. *Journal of Composite Materials*, 1987, 21: 508-515.
- [35] Liu C, Wu C, Zhao Y, et al. Actively and reversibly controlling thermal conductivity in solid materials[J]. *Physics Reports*, 2024, 1058: 1-32.
- [36] Zhang W, Du L, Zhu J, et al. Preparation and thermal properties of special-shaped diamond/Cu composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1020: 179559.

- [37] McLachlan D S. The percolation exponents for electrical and thermal conductivities and the permittivity and permeability of binary composites[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, 606: 412658.
- [38] Kim B.-W., Park S.-H., Kapadia R. S., et al. Evidence of percolation related power law behavior in the thermal conductivity of nanotube/polymer composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(24): 243105.
- [39] Kim J I, Kim J, Lee S M, et al. Low-temperature hot-press sintering of AlN ceramics with MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass additives for ceramic heater applications[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 26022-26027.

Study on Thermal Conductivity of AlN/diamond Composites Sintered under High-Pressure and High-Temperature

GONG Fa¹, LIANG Wenjia², WANG Qiming¹, LI Qian¹, LIU Hongwen¹, HE Peihong¹, HE Duanwei^{1*}, PENG Fang^{1*}

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China;*
2. *School of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635002, Sichuan, China*)

Abstract: Aluminum nitride ceramics are important heat-dissipation materials for high-power electronic devices. However, the high sintering temperatures required by conventional processing routes limit their practical application and increase fabrication costs. It is therefore necessary to develop preparation methods capable of achieving densification at relatively low temperatures. To address the difficulty of simultaneously obtaining high densification and high thermal conductivity in polycrystalline AlN ceramics under reduced-temperature sintering conditions, this work adopts a stepwise research strategy. First, the densification behavior and thermal conductivity of pure AlN under high-pressure assistance were investigated, and the optimal sintering conditions were identified. Under additive-free conditions, pure-phase AlN ceramics with clean grain boundaries and high densification were prepared at 5.0 GPa and 1400 °C, achieving a thermal conductivity of 101.6 W·m⁻¹·K⁻¹. Based on these optimized conditions, the AlN/diamond composite system was further studied, and the effect of diamond volume fraction on the structure and properties of the composites was systematically examined. The results show that the thermal conductivity of the composites first decreases and then increases with increasing diamond content, reaching 112.4 W·m⁻¹·K⁻¹ at 33.3 vol%. Mechanistic analysis indicates that interfacial thermal resistance dominates at low diamond contents, whereas at high diamond contents the enhancement of heat transport by thermally conductive diamond pathways becomes more significant. By taking full advantage of the processing benefits of high-temperature and high-pressure technology, this work achieves substantial improvement of AlN-based materials at temperatures lower than those required in conventional sintering, thereby providing a new route for the low-temperature fabrication of high-performance thermally conductive ceramics.

Keywords: Aluminum nitride ceramics; Diamond; HPHT sintering; Thermal conductivity