

## بررسی تاثیر کلرید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) و اندازه ذرات پودر آلومینیوم در تولید ویسکرهاي نیتريد آلومینیوم ( $\text{AlN}$ ) به روش نیتريداسیون مستقیم

فرهاد معراجی<sup>۱\*</sup>، مهري مشهدی<sup>۲</sup>، مرتضی تمیزی فر<sup>۳</sup> و علی نعمتی<sup>۴</sup>

۱- دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۳- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، تهران

۴- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۷/۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۱۱/۹)

چکیده - در این پژوهش ویسکرهاي آلومینوم ( $\text{AlN}$ ) در کوره ای با دما  $2000^\circ\text{C}$  و سرعت ماندگاری در آن دما تهیه مواد اولیه آلومینوم ( $\text{Al}$ ) با اندازه ذرات میکرو و نانومتری و کلرید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) بود. برای بررسی ویسکرهاي آلومینوم میکروسکوپ الکترون روبشی ( $\text{SEM}$ )، میکروسکوپ الکترون عبوری ( $\text{TEM}$ ) و پراش اشعه X ( $\text{XRD}$ ) کار گرفته شدند. بررسی نشان داد که های متفاوت کلرید آمونیوم به پودر آلومینوم میکرو و نانومتری ویسکرهاي نیتريد آلومینیوم دست آمد. در حالت استفاده از ۱۰٪ وزن کلرید آمونیوم، فرآورده انی، آلومینوم خالص و عاری از آلومینوم واکنش نکرده است. از ترکیب کلرید آمونیوم با پودر آلومینوم میکرو و نانومتری ویسکرهاي آلومینوم دست آمد و با افزودن ۱۰٪ وزن کلرید آمونیوم آلومینوم خالص ایجاد. بررسی ریزساختاری نشان داد که افزایش وزن کلرید آمونیوم قطر ویسکرها افزایش (بأحدود ۱۰۰٪) منجر به افزایش اندازه ذرات آلومینوم و ویسکرهاي آلومینوم و با قطر دست آمد. با افزودن کلرید آمونیوم به آلومینوم واکنشی خودبه خودی کلرید شده شدن و ترموداک در فاز گازی افزایش یافته و منجر به تشکیل ویسکرها و هم فرآورده آلومینوم خالص شد.

واژگان کلیدی: ویسکر  $\text{AlN}$ ، داسون مستقیم، کلرید آمونیوم، اندازه ذرات آلومینیوم

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: farhad\_me\_2001@yahoo.com

# The Effects of $\text{NH}_4\text{Cl}$ and Particle Size of Al Powder in AlN Whiskers Synthesis by Direct Nitridation

F. Meraji<sup>1\*</sup>, M. Mashhadi<sup>2</sup>, M. Tamizifar<sup>3</sup> and A. Nemati<sup>4</sup>

1. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Faculty of Materials and Manufacturing processes, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

3. Materials and Metallurgical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

4. Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** In this study, AlN whiskers were prepared in a tube furnace at  $1000^\circ\text{C}$  for 1h with  $500 \text{ cc}/\text{min}$  nitrogen gas flow.

Al powders with particle size of  $3 \mu\text{m}$  and  $45 \mu\text{m}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  were used as raw materials. SEM, TEM and XRD analysis were used to characterize AlN whiskers. The results showed that the diameters of AlN whiskers would range from 140 nm to 340 nm if different amounts of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $3 \mu\text{m}$  Al powder were used. In the case of using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  more than 40wt%, pure AlN without any unreacted Al was formed as the final product. Using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and Al with particle size of  $45 \mu\text{m}$  led to AlN whiskers with 630 nm to 870 nm in diameter. By adding 50%wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pure AlN was formed. The diameter of the whiskers was increased by increasing  $\text{NH}_4\text{Cl}$  content in starting materials (about 200 nm). Also, an increase in the diameter of AlN whisker resulted from coarse Al powder. By adding  $\text{NH}_4\text{Cl}$  to Al, thermodynamically spontaneous chlorination - nitridation reactions were increased in vapor phase and whiskers and pure AlN powder were produced.

**Keywords:** AlN whiskers, Direct nitridation,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Aluminum particle size

## ۱- مقدمه

نیتريد آلومینیوم دارای ساختار کریستالی هگزاگونال از نوع وورتزیت و گروه فضایی  $P6_3mc$  است. ثابت شبکه آن با وورتزیت ایده آل است. اتم‌های آلومینیوم در مکان‌های HCP قرار دارند و اتم‌های نیتروژن نیمی از مکان‌های تتراهدرال را پر کرده‌اند [۱].

ویسکر واژه‌ای کلی است که به همه ساختارهایی که یکی از ابعاد آن در مقایسه با سایر ابعادش بسیار بلند باشد گفته می‌شود. ویژگی ممتاز ویسکرها تک بلور بودن آنها است. ویسکرهای نیتريد آلومینیوم، با خلوص بالا، الیاف‌های تک‌بلوری هستند که نسبت طول به قطر آنها از ۵ تا ۱۰۰۰ است. استحکام آن‌ها نزدیک به مقدار نظری بوده و خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای را (به دلیل تک بلور بودن) دارا هستند. ساخت ویسکرهای نیتريد آلومینیوم در اوایل سال ۱۹۶۰ گزارش شده است. نیتريد آلومینیوم به عنوان ماده‌ای بسیار مناسب برای زیر پایه نیمه‌هادی‌ها به کار برده می‌شود [۲]. این ترکیب خواص شامل هدایت گرمایی بالا ( $320 \text{ W/mK}$ ) [۳]،

ضریب انبساط گرمایی پایین ( $4.3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) که هماهنگ با سیلیسیم است [۴]، چگالی بالا ( $3300 \text{ Kg/m}^3$ ) [۵]، مقاومت الکتریکی زیاد (باند ممنوعه  $5/8-6/2$  الکترون ولت [۵])، خواص دی‌الکتریکی خوب ( $8/8$  در فرکانس  $1 \text{ MHz}$ ) [۳] که اثرات کاهش گرما و اتلاف گرمایی را ایجاد می‌کند، از ویژگی‌های این ماده است. در تهیه کامپوزیت از ویسکرهای AlN با  $\text{TiB}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ،  $\text{SiC}$  سازگاری خوبی از دید خواص مشاهده شده است [۶]. هم‌چنین استفاده آن در کامپوزیت  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  موجب افزایش قابلیت تف‌جوشی، استحکام و شوک‌پذیری شده است [۷]. ویسکرهای نیتريد آلومینیوم به روش‌های گوناگونی از قبیل احیای کربوترمال و نیتريداسیون [۸-۱۰]، نیتريداسیون مستقیم [۱۱ و ۱۲]، سنتز احتراقی دما بالای خود پیش‌رونده [۵، ۱۳ و ۱۴]، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۱۵]، تصعید و تبلور مجدد [۱۶] و رشد کاتالیستی با استفاده از کمپلکس حاوی آلومینیوم و کربن [۱۷] و [۱۸] تهیه می‌شوند.

برای کاربردهای تجاری لازم است که ویسکرهای نیتريد آلومینیوم از روش‌های کم‌هزینه تولید شوند. به‌همین دلیل روش

نیتريداسيون مستقيم كه روشى ساده، ارزان و اقتصادى براى توليد بوده، در آن از مواد اوليه و افزودنى‌هاى مناسب استفاده مى‌شود، کاربرد زياد دارد.

در پژوهش پرتنى<sup>۱</sup> و همكاران [۱۹] از پودر آلومينيوم در روش نيتريداسيون مستقيم استفاده شد. آنها به اين نتيجه دست يافتند كه دماى بهينه براى رشد ويسكرها بين  $1700^{\circ}\text{C}$  -  $1600^{\circ}\text{C}$  است و با افزايش دما بيش از  $1750^{\circ}\text{C}$ ، آلومينيوم تا مقدار زيادى تبخير مى‌شود. اين مساله منجر به افزايش زياد درجه فوق اشباع شده، به رسوب بيشتر نيتريد آلومينيوم از فاز گازى مى‌انجامد. ويسكرهاى رشد يافته داراى طول كم، قطر زياد و عيوب زيادى هستند. براى ويسكرهاى با طول بيشتر و قطر كمتر بايد غلظت نيتروژن كم باشد. روش نيتريداسيون مستقيم نياز به دماى بالا داشته، از سويى در انتها به‌طور كامل نيتريداسيون رخ نمى‌دهد. از اين رو در اين روش از افزودن كلريد آمونيوم به پودر آلومينيوم در دماى  $1000^{\circ}\text{C}$  تحت دمش نيتروژن استفاده شده است [۱۱ و ۱۲]. رادوان<sup>۲</sup> و باهگت<sup>۳</sup> [۱۲] نشان دادند كه با افزايش ميزان كلريد آمونيوم، گازهاى خروجى حاصل از تصعيد يا تجزيه آن تخلخل‌هاى زيادى ايجاد كرده و اجازه ورود بيشتر نيتروژن در دماى  $1000^{\circ}\text{C}$  را داده است. با افزايش ميزان كلريد آمونيوم تا ۵۰٪ وزنى، نيتريداسيون تا ۹۵/۶٪ افزايش يافت. با افزودن ۴۰٪ وزنى كلريد آمونيوم، پودر به‌دست آمده سست، سفيد و با خلوص بالا و شامل نانو ويسكرها بود. در پژوهش رادوان و همكاران [۱۱] با افزودن كلريد آمونيوم تا ۵۰٪ وزنى خط سير واكنش متفاوتى از نيتريده شدن گاز-مايع نتيجه‌گيرى شد. در نيتريده شدن گاز-مايع، آلومينيوم در دماى بيشتر از نقطه ذوبش به آلومينيوم مذاب تبديل شده، با گاز نيتروژن واكنش مى‌دهد و محصول نيتريد آلومينيوم توليد مى‌شود [۱۲]. در كار اين پژوهشگران در نوک ويسكرها هيچ قطره‌اى مشاهده نشد كه نشان مى‌دهد ويسكرها بوسيله مكانيزم VS (مكانيزم فاز بخار) رشد كرده‌اند. آنها بيان كردند كه ويسكرهاى AIN از واكنش‌هاى خود به خودى كلريده شدن- نيتريده شدن در فاز بخار تشكيل شده‌اند.

در اين پژوهش، ويسكرهاى نيتريد آلومينيوم از روش نيتريداسيون مستقيم كه روشى ساده، ارزان و راحت است، تهيه شد. اين روش تاكنون براى تهيه ويسكر نيتريد آلومينيوم خيلى كم مورد استفاده قرار گرفته است. در ابتدا تاثير كلريد آمونيوم بر قطر ويسكرها و خلوص فرآورده نهايى مورد بررسى قرار گرفت. سپس تاثير اندازه ذرات پودر آلومينيوم در تركيب مواد اوليه بر قطر ويسكرهاى تشكيل شده، بررسى شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

پودر آلومينيوم با ميانگين اندازه ذرات ۳ ميكرومتر و خلوص ۹۹٪ (شرکت مرک آلمان)، پودر آلومينيوم با ميانگين اندازه ذرات ۴۵ ميكرومتر و خلوص ۹۹٪ (آلومينيوم بحرين به شكل نيمه كروى)، گاز نيتروژن ( $\text{N}_2$ ) با خلوص ۹۹/۹۹۹ (شرکت فرافن گاز ايران) و پودر كلريد آمونيوم با خلوص ۹۹٪ (شرکت مرک آلمان) در انجام آزمايشات استفاده شد. مواد اوليه بر اساس جدول ۱ توزين و سپس مخلوط شدند. ابتدا نمونه‌ها به حالت مخلوط پودرى در بوتله‌هاى گرافيتى ريخته شدند. سپس بوتله‌ها در كوره لوله‌اى افقى با اتمسفر كنترل شده قرار داده شدند. گاز نيتروژن با خلوص بالا به يك‌باره براى خروج هرگونه اكسيژن و رطوبت داخل كوره جريان يافت و سپس جريان نيتروژن در  $500\text{ cc/min}$  توسط جريان سنج گاز  $\text{N}_2$  ثابت نگه داشته شد. كوره براساس برنامه‌اى كه به آن داده شد، با سرعت  $15^{\circ}\text{C/min}$  به دماى  $1000^{\circ}\text{C}$  رسيده، به مدت ۱ ساعت در اين دما تحت جريان گاز  $\text{N}_2$  باقى ماند. بعد از سپرى شدن ۱ ساعت، نمونه‌ها در كوره تحت جريان ثابت نيتروژن سرد شدند و به دماى محيط رسيدند. در انتها نمونه‌ها خارج شدند و آناليز كیفى فرآورده‌ها با استفاده از تحليلگر پراش اشعه X (XRD) شرکت Philips مدل Xpert در بازه  $10^{\circ}$  -  $20^{\circ}$  درجه با پرتو Cu-K و با ولتاژ شتاب‌دهنده  $40\text{ kV}$  انجام شد. تصاوير ويسكرها با استفاده از ميكروسكوپ الكترونى روبشى (SEM) (Tescan) با ولتاژ اعمالى  $20$  -  $15\text{ kV}$  مجهز به آشكارساز اشعه X بر اساس طيف‌سنجى

جدول ۱- ترکیب مواد اولیه برحسب درصد وزنی برای نمونه‌ها

کد	درصد وزنی مواد اولیه	پودر آلومینیوم (Al) ۳ میکرومتر	پودر آلومینیوم (Al) ۴۵ میکرومتر	پودر کلرید آمونیوم (NH <sub>4</sub> Cl)
	A <sub>1</sub>		۱۰۰	۰
A <sub>2</sub>		۹۰	۰	۱۰
A <sub>3</sub>		۸۰	۰	۲۰
A <sub>4</sub>		۷۰	۰	۳۰
A <sub>5</sub>		۶۰	۰	۴۰
A <sub>6</sub>		۵۰	۰	۵۰
B <sub>1</sub>		۰	۱۰۰	۰
B <sub>2</sub>		۰	۹۰	۱۰
B <sub>3</sub>		۰	۸۰	۲۰
B <sub>4</sub>		۰	۷۰	۳۰
B <sub>5</sub>		۰	۶۰	۴۰
B <sub>6</sub>		۰	۵۰	۵۰

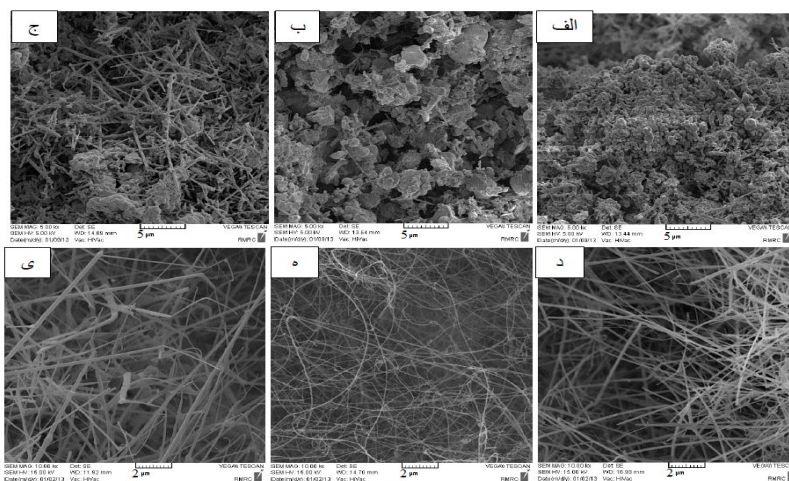
حاوی آلومینیوم، ویسکرها با قطر میانگین نزدیک به ۳۴۰ نانومتر و طول کوتاه نزدیک به ۶/۸ میکرومتر شروع به رشد کرد. هرچند در بعضی مکان‌ها این ویسکرها نسبت به نمونه قبل طول بیشتری پیدا کردند ولی در کل این ویسکرها از طول کوتاهی برخوردار بودند (شکل ۱-ج). در نمونه A<sub>4</sub> با افزودن ۳۰ درصد وزنی کلرید آمونیوم به نمونه حاوی آلومینیوم، طول ویسکرها نسبت به نمونه قبلی افزایش زیادی یافت. قطر میانگین ویسکرها در این نمونه نزدیک به ۱۹۰ نانومتر و طول میانگین نزدیک به ۱۲ میکرومتر بود. به طور کلی در این نمونه ویسکرها با طول نسبتاً بلند رشد کرد (شکل ۱-د). با توجه به تحلیل EDS از ویسکرها، وجود عناصر Al و N تاییدی بر وجود ویسکرها نیتريد آلومینیوم بود (شکل ۳-الف). در نمونه A<sub>5</sub> با افزودن ۴۰ درصد وزنی کلرید آمونیوم به نمونه حاوی آلومینیوم، نانو ویسکرها با قطر کمتر از ۱۴۰ نانومتر مشاهده شد (شکل ۱-ه). تحلیل EDS از نانو ویسکرها، وجود نانو ویسکرها AIN را اثبات کرد (شکل ۳-ب). رشد این نانو ویسکرها از همان فاز بخار از مکانیزم کلریداسیون و نیتريداسیون که بعداً توضیح داده می‌شود، پیروی می‌کند. در نمونه A<sub>6</sub> با افزودن ۵۰ درصد وزنی کلرید آمونیوم به نمونه حاوی آلومینیوم، ضخامت ویسکرها افزایش پیدا کرده، قطر میانگینی نزدیک ۲۶۰ نانومتر و طول میانگینی نزدیک

توزیع انرژی (EDS) تهیه شد. برای تهیه تصاویر بهتر از نانو ویسکرها و هم‌چنین تک‌بلور بودن ویسکرها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Philips مدل EM208 با ولتاژ اعمالی ۱۰۰ kV مجهز به پراش الکترونی ناحیه انتخابی (SAED)) استفاده شد.

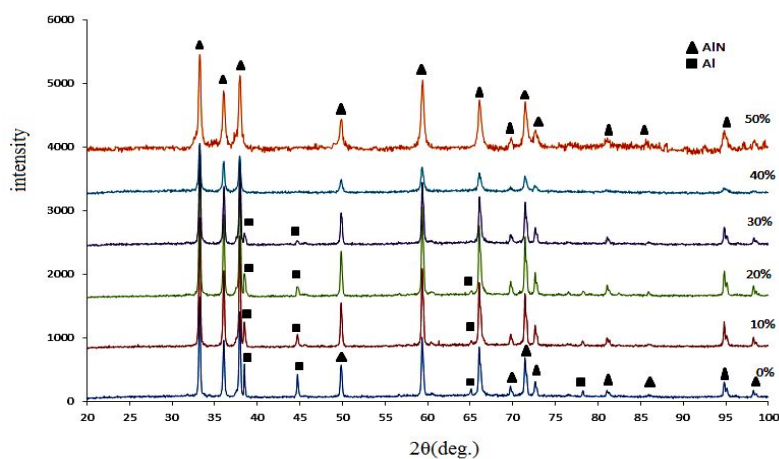
### ۳- نتایج و بحث

رنگ نمونه‌های ساخته شده سفید مایل به خاکستری بود و با افزایش درصد کلرید آمونیوم در ترکیب مواد اولیه، فرآورده‌ها از حالت کلوخه‌ای به حالت پودری دگرگون شدند. به نظر می‌رسد که کلرید آمونیوم باعث افزایش تخلخل نمونه‌ها می‌شود. به همین دلیل در نمونه‌های پودری، از پودرهای قسمت مرکزی نمونه‌ها برای تصاویر میکروسکوپی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های A<sub>1</sub>، A<sub>2</sub>، A<sub>3</sub>، A<sub>4</sub>، A<sub>5</sub> و A<sub>6</sub>، مطابق شکل ۱ و الگوی پراش اشعه X این نمونه‌ها مطابق شکل ۲ بود.

مطابق شکل ۱ در نمونه A<sub>1</sub> ساختار به شکل گلوله‌های مذاب آلومینیوم بود (شکل ۱-الف). در نمونه A<sub>2</sub> با افزودن ۱۰ درصد وزنی کلرید آمونیوم به نمونه حاوی آلومینیوم، نیتريد آلومینیوم بیشتری تولید شده، رشد ویسکرها مشاهده شد (شکل ۱-ب). در نمونه A<sub>3</sub> با افزودن ۲۰ درصد وزنی کلرید آمونیوم به نمونه



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های: الف)  $A_1$ ، ب)  $A_2$ ، ج)  $A_3$ ، د)  $A_4$ ، ه)  $A_5$  و و)  $A_6$  که بر حسب افزایش مقدار کلرید آمونیوم از صفر تا ۵۰ درصد وزنی می‌باشد



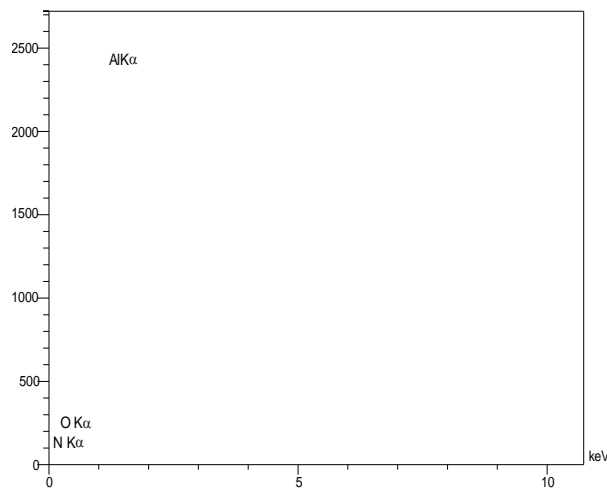
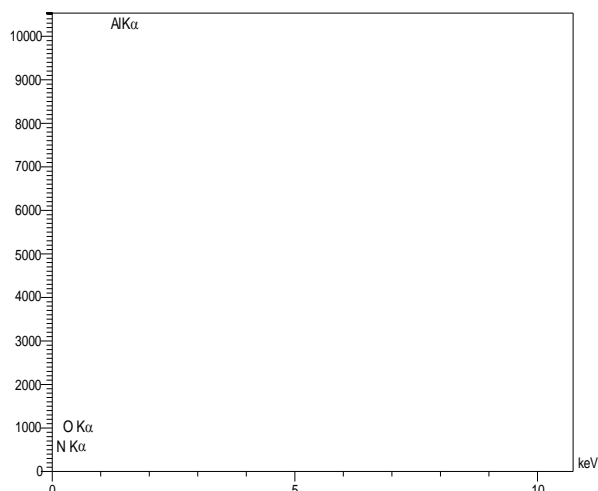
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X (XRD) از نمونه‌های با ترکیب آلومینیوم ۳ میکرومتر و کلرید آمونیوم با درصد وزنی متفاوت: الف) ۰٪، ب) ۱۰٪، ج) ۲۰٪، د) ۳۰٪، ه) ۴۰٪ و و) ۵۰٪ وزنی کلرید آمونیوم

بدون افزودنی، واکنش اساسی نیتروآسیون بوسیله واکنش گاز-مایع بود، در حالی که با افزودن کلرید آمونیوم به پودر آلومینیوم، واکنش نیتریده شدن از طریق واکنش‌های فاز گازی نیز انجام شد.

با مشاهده نوک ویسکرها و عدم حضور قطره در نوک ویسکرها، نتیجه‌گیری شد که ویسکرها احتمالاً به وسیله مکانیزم بخار-جامد (VS) تشکیل شده‌اند. گفتنی است که به‌طور کلی نمی‌توان مکانیزم بخار-مایع-جامد (VLS) را نادیده گرفت. می‌توان گفت در ابتدا تعدادی از ویسکرها از طریق مکانیزم VLS رشد کرده و در انتها با حذف قطره، مکانیزم رشد به

۱۶ میکرومتر به دست آمد. به‌طور کلی در این ترکیب ویسکرها نیترید آلومینیوم با فراوانی زیاد تشکیل شدند (شکل ۱-ی). با افزایش میزان کلرید آمونیوم، تخلخل نمونه‌ها افزایش پیدا کرد که به نظر می‌رسد ناشی از تصعید و تجزیه کلرید آمونیوم باشد و حجم بیشتری از نمونه به ویسکر تبدیل شد. همچنین با افزایش کلرید آمونیوم قطر ویسکرها افزایش پیدا کرد.

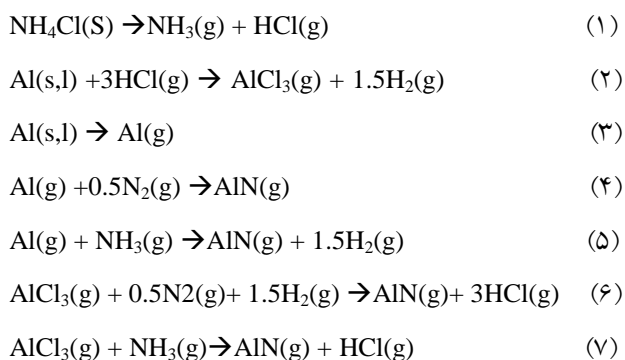
با مقایسه الگوی پراش اشعه X از نمونه‌ها در شکل ۲، حذف قله‌های مربوط به آلومینیوم از نمونه‌ها و تبدیل نسبتاً کامل به نیترید آلومینیوم به وضوح قابل مشاهده است. در نمونه



شکل ۳- آنالیز EDS از ویسکرها در نمونه‌های حاوی ترکیب: الف) ۳۰٪ وزنی و ب) ۴۰٪ وزنی کلرید آمونیوم و مابقی آلومینیوم

دلیل مسدود شدن پله‌های رشد، دشوار می‌شود. در همین حال، قطره‌های کوچک غنی از اکسیژن برای رشد ویسکرها در سطح وجود دارد که رشد ویسکر از طریق مکانیزم VLS را مهیا می‌کند [۲۲].

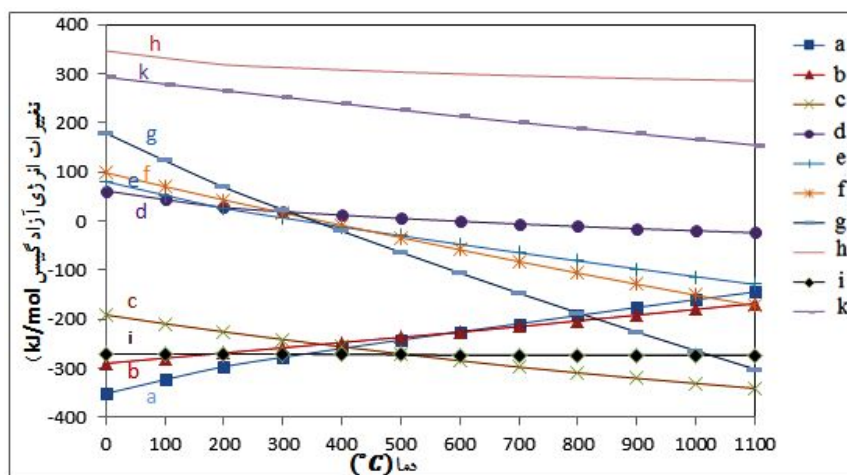
۲- کلرید آمونیوم در  $35^{\circ}\text{C}$  تصعید و در  $52^{\circ}\text{C}$  به آمونیا و بخار HCl تجزیه می‌شود (واکنش ۱). HCl با آلومینیوم واکنش می‌دهد و تولید  $\text{AlCl}_3(\text{g})$  می‌کند (واکنش ۲). پس بخار آلومینیوم و  $\text{AlCl}_3(\text{g})$  با نیتروژن و آمونیا واکنش داده، بخار نیتريد آلومینیوم تولید می‌کنند (واکنش‌های ۴ تا ۷). بنابراین افزودنی کلرید آمونیوم می‌تواند تبخیر آلومینیوم را تسریع کند. آمونیا باقی‌مانده با HCl واکنش می‌دهد و بعد از ساخت تشکیل کلرید آمونیوم می‌دهد. در انتهای ساخت در دیواره داخلی تیوب کوره، لایه سفید رنگی مشاهده شد که این نشان می‌دهد لایه کلرید آمونیوم تشکیل شده است.



مکانیزم VS تبدیل یافته است و نبود قطرات به دلیل برهم کنش قوی زیرلایه/پایه و کاتالیست مایع است [۸ و ۲۰]. هم‌چنین درباره مکانیزم VLS و VS، باید گفت که آن‌ها به طور کامل از یکدیگر مستقل نبوده‌اند. در دمای پایین، انرژی اکتیواسیون مکانیزم VLS از مکانیزم VS کمتر است و برای رشد ویسکرها مکانیزم VLS راحت‌تر است. در حالی که در دمای بالا عمل کرد مکانیزم VS قابل مشاهده است [۲۱].

کلرید آمونیوم دو اثر زیر را در رشد ویسکرها دارد:

۱- رشد ویسکرهای نیتريد آلومینیوم بیشتر با مکانیزم VLS کنترل می‌شود. تشکیل مایع مورد نیاز در VLS بستگی به حضور ناخالصی به ویژه ناخالصی حاوی اکسیژن دارد. در مقدار اکسیژن کم، نیتريد آلومینیوم به شکل رشد صفحه‌ای از بخار (مکانیزم VS) رشد می‌کند. با افزودن کلرید آمونیوم میزان اکسیژن افزایش یافته و از سویی کلرید آمونیوم به بخار آمونیا  $(\text{NH}_3)$  و HCl تجزیه می‌شود که هر کدام با آلومینیوم واکنش می‌دهند و تولید گاز هیدروژن می‌کند. هیدروژن ممکن است با اکسیژن واکنش دهد و تشکیل بخار آب دهد. از سوی دیگر آب جذب شده در کلرید آمونیوم نیز در طی تولید بخار آب تبدیل شده است. بخار آب، یک کاتالیزور اکسیداسیون نیتريد آلومینیوم در دمای بالا را نتیجه می‌دهد که در این صورت در محتوی اکسیژن بیشتر، رشد پیوسته به شکل رشد صفحه‌ای به



شکل ۴- تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنش‌های میانی احتمالی

a)  $Al + HCl(g) = AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2(g)$ , b)  $Al + \frac{1}{2}N_2(g) = AlN$ , c)  $Al + NH_4Cl + \frac{1}{2}N_2(g) = AlN + NH_3(g) + HCl(g)$   
d)  $AlCl_3 + \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = AlN + 3HCl(g)$ , e)  $AlCl_3 + NH_3(g) = AlN + 3HCl(g)$ , f)  $NH_4Cl = NH_3(g) + HCl(g)$   
g)  $AlCl_3 + NH_4Cl = AlN + 4HCl(g)$ , h)  $AlCl_3 + \frac{1}{2}N_2(g) = AlN + \frac{3}{2}Cl_2(g)$ , i)  $Al + NH_3(g) = AlN + \frac{3}{2}H_2(g)$ , k)  $Al = Al(g)$

شکل ۴- تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنش‌های میانی احتمالی

بخار است.

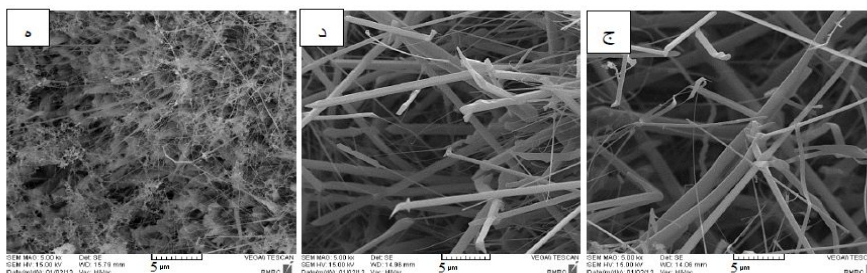
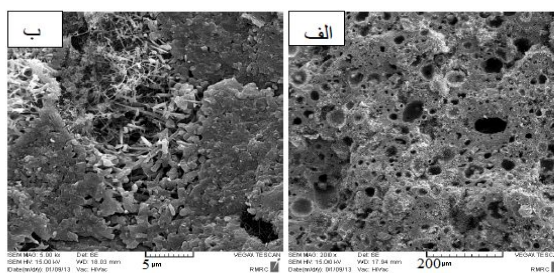
با مقایسه نمونه‌ها (شکل ۱) مشاهده می‌شود که با افزایش میزان کلرید آلومینیوم، قطر ویسکرها افزایش می‌یابد. با افزایش کلرید آلومینیوم،  $AlCl_3$ ، در فاز گازی (واکنش‌های ۱ و ۲) افزایش می‌یابد و از طرفی باعث تشکیل نیتريد آلومینیوم در فاز گازی و فوق اشباع بیشتر (واکنش‌های ۶ و ۷) می‌شود که منجر به بهبود مکانیزم VS برای رشد ویسکرها می‌شود. این مساله در اثر رسوب بیشتر، درشت شدن ویسکرها نیتريد آلومینیوم را نیز در پی خواهد داشت.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های  $B_1$ ،  $B_2$ ،  $B_4$ ،  $B_5$  و  $B_6$  در شکل ۵ و الگوی پراش اشعه X آن‌ها در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است.

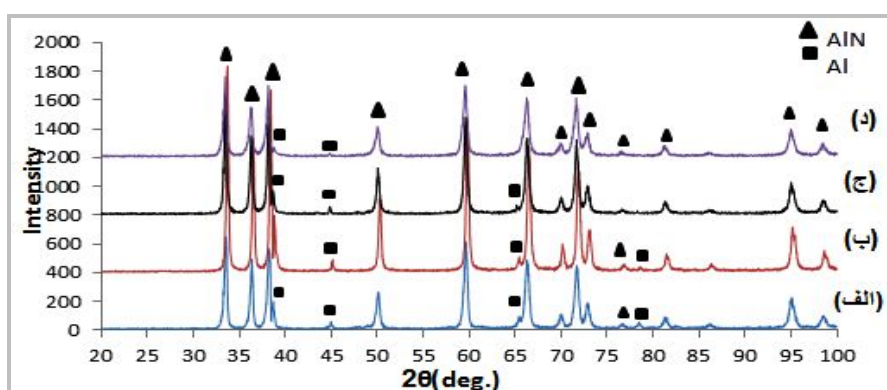
در نمونه  $B_1$  ساختار پوسته شکسته تخم مرغی به هم پیوسته یا لانه زنبوری به دست آمد. ویسکری در این نمونه مشاهده نشد (شکل ۵-الف). در نمونه  $B_2$  تخلخل‌ها نسبت به نمونه  $B_1$  افزایش یافت. در این نمونه نیز مانند آلومینیوم با اندازه ذرات ۳ میکرومتر، شروع رشد ویسکرها قابل مشاهده بود (شکل ۵-ب).

مقدار تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش‌های میانی در دامنه عملیات حرارتی (با استفاده از داده‌های نرم‌افزار HSC Chemistry) به صورت نمودار شکل ۴ رسم شد.

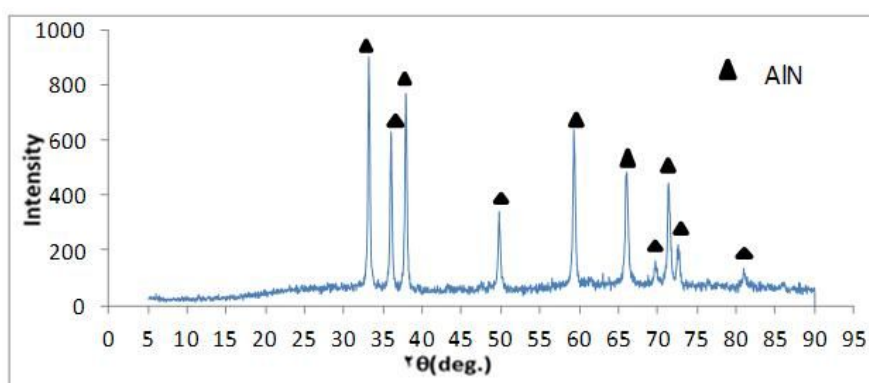
واکنش ۲ از نظر ترمودینامیکی از واکنش ۳ مناسب‌تر است. به عبارت دیگر، میزان رسوب  $AlCl_3(g)$  کم‌تر از  $Al(g)$  است. میزان رسوب بیشتر، نتیجه رشد ذرات است. در نمونه بدون افزودنی، میزان بخار آلومینیوم نسبتاً کم و میزان رسوب زیاد است. از این رو، بخار آلومینیوم نمی‌تواند خیلی دور انتقال داده شود و بنابراین ذرات نیتريد آلومینیوم از بخار آلومینیوم به وسیله رشد صفحه‌ای (مکانیزم VS) رشد می‌کنند. زمانی که کلرید آلومینیوم به نمونه اضافه می‌شود میزان بخار آلومینیوم بهبود می‌یابد. از این رو فوق اشباع نسبتاً زیادی از بخار نیتريد آلومینیوم به دست می‌آید و بخار آلومینیوم و یا  $AlCl_3(g)$  می‌تواند انتقال یابد که به رشد ویسکرها کمک می‌کند. براساس واکنش‌های گفته شده،  $HCl$  گازی مصرف نشده و به عنوان کاتالیزور (یا عامل انتقالی) برای تبخیر آلومینیوم واکنش داده است. به‌طور کلی از نظر ترمودینامیکی تایید می‌شود که لازمه مکانیزم رشد ویسکرها از طریق سلسله واکنش‌های خود به خودی، کلریداسیون-نیتريداسیون در فاز



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از نمونه‌های: الف) B1، ب) B2، ج) B4، د) B5 و ه) B6 که برحسب افزایش مقدار کلرید آمونیوم از صفر تا ۵۰ درصد وزنی می باشد

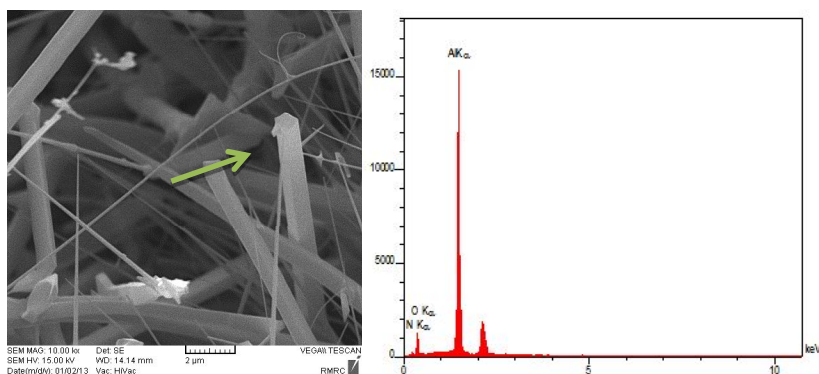


شکل ۶- الگوی پراش اشعه X (XRD) از نمونه‌های حاوی پودر آلومینیوم با اندازه ذرات ۴۵ میکرومتر و الف) ۱۰٪، ب) ۲۰٪، ج) ۳۰٪ و د) ۴۰٪ وزنی کلرید آمونیوم



شکل ۷- الگوی پراش اشعه X (XRD) از نمونه حاوی پودر آلومینیوم با اندازه ذرات ۴۵ میکرومتر و ۵۰٪ وزنی کلرید آمونیوم





شکل ۸ - تحلیل EDS از نوک ویسکر نمونه حاوی آلومینیوم و ۳۰٪ وزنی کلرید آمونیوم

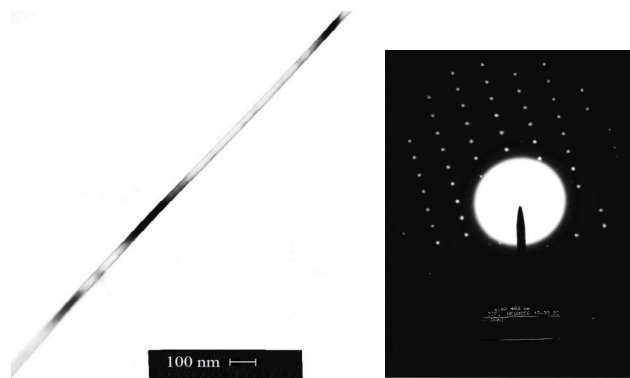
مربوط به آلومینیوم باقی مانده از بین رفت و تنها قله AIN وجود داشت.

در پژوهش حاضر بیشتر ویسکرها با سطح مقطع به شکل مستطیل و تخت و همچنین با سطح مقطع به شکل شش ضلعی یافت شدند که این امر بستگی به شرایط تعادلی دارد. در شرایط تعادلی سطح مقطع شش ضلعی (ساختار نیتريد آلومینیوم) و در شرایط غیرتعادلی ساختار با سطح مقطع دیگر شکل می گیرد [۲]. ساختار موجی شکل و ساختار شاخه‌ای و همچنین رشد کج ویسکرها در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ویسکرها به خوبی قابل مشاهده است.

در نمونه‌هایی که پودر آلومینیوم دارای اندازه ذرات ۴۵ میکرومتر بود، مشابه نمونه‌هایی که پودر آلومینیوم دارای اندازه ذرات ۳ میکرومتر بود، با افزایش کلرید آمونیوم قطر ویسکرها افزایش پیدا کرد و در نتیجه مشابه قبل، کلرید آمونیوم عامل رشد ویسکرها و تبدیل بیشتر مواد اولیه به نیتريد آلومینیوم بود. با مقایسه دو دانه‌بندی متفاوت آلومینیوم، قطر ویسکرها به دست آمده با درصد متفاوت کلرید آمونیوم به پودر آلومینیوم ۳ میکرومتر از ۱۴۰ تا ۳۴۰ نانومتر بود و با افزودن بیش از ۴۰٪ وزنی کلرید آمونیوم، فرآورده پایانی نیتريد آلومینیوم خالص بود. قطر ویسکرها در ترکیب کلرید آمونیوم با پودر آلومینیوم ۴۵ میکرومتر، از ۶۳۰ تا ۸۷۰ نانومتر بود و با افزودن بیش از ۵۰٪ وزنی کلرید آمونیوم، فرآورده پایانی نیتريد آلومینیوم خالص بود. نتیجه‌گیری شد که با افزایش اندازه ذرات

در نمونه B<sub>4</sub> طول و ضخامت ویسکرها نسبت به نمونه قبل افزایش یافت. ویسکرها قطر میانگینی نزدیک به ۶۳۰ نانومتر و طول میانگینی نزدیک به ۴۵ میکرومتر داشتند (شکل ۵-ج). با مشاهده تحلیل EDS از نوک ویسکر فاز ناخالصی مشاهده نشد که بتواند حضور مکانیزم VLS را در رشد ویسکرها ثابت کند (شکل ۸). در نمونه B<sub>5</sub> قطر ویسکرها نسبت به نمونه قبل افزایش منظم‌تری داشت. در برخی ویسکرها سطح مقطع شش وجهی (هگزاگونال) دیده شد. قطر میانگین این ویسکرها نزدیک به ۸۷۰ نانومتر و طول میانگین آنها نزدیک به ۴۳ میکرومتر بود. ویسکرها با فراوانی نسبتاً زیادی در این ترکیب به دست آمد و می‌توان گفت که ترکیب مناسبی برای رشد ویسکرها است (شکل ۵-د). نمونه B<sub>6</sub> نشان از تشکیل ذرات و به نوعی رشد دو بعدی به صورت صفحه‌ای داشت. زیاد شدن میزان آلومینیوم در فاز گازی (در اثر افزایش کلرید آمونیوم) نشان از افزایش زیاد فوق اشباع دارد و از آنجایی که در فوق اشباع خیلی زیاد میزان رسوب زیاد است، فاز بخار به مکان‌های دورتر نفوذ نکرده و رسوب‌گذاری زیاد بوده است. با توجه به اینکه در فوق اشباع زیاد، ذره به دست می‌آید، پس به طور کلی بر اساس ریزساختار به دست آمده، این ترکیب برای رشد ویسکرها مناسب به نظر نمی‌رسد (شکل ۵-ه).

الگوی پراش اشعه X از این نمونه‌ها مطابق شکل‌های ۶ و ۷ بود که نشان داد با افزایش مقدار کلرید آمونیوم به میزان ۵۰٪ وزنی به پودر آلومینیوم با اندازه ذرات ۴۵ میکرومتر، قله



شکل ۹- تصویر TEM از ویسکر نمونه B<sub>5</sub> به همراه تحلیل SAED که در سمت راست ویسکر نشان داده شده است



شکل ۱۰- تصویر TEM از ویسکر نمونه A<sub>4</sub> به همراه تحلیل SAED که در سمت راست ویسکر نشان داده شده است

بیشتر حاصل می‌شود.

پودر آلومینیوم ریز دانه (۳ میکرومتر) با داشتن سطح ویژه بالاتر موجب تبدیل بیشتر آلومینیوم به نیتريد آلومینیوم می‌شود. از این رو نسبت به آلومینیوم با اندازه ذرات درشت‌تر (۴۵ میکرومتر) تبدیل به نیتريد آلومینیوم در میزان افزودن کمتر کلريد آمونیوم انجام می‌شود.

در انتها با توجه به تحلیل پراش الکترونی ناحیه انتخابی (SAED) از ویسکر نمونه B<sub>5</sub> (شکل ۹) مشاهده می‌شود که ویسکرهای تشکیل شده ساختار تک بلوری کامل داشتند. هم‌چنین در برخی نمونه‌ها (شکل ۱۰) ویسکرها از تعداد کمی دانه تشکیل شده‌اند، ولی هیچ‌کدام ساختار چندبلوری (پلی کریستال) با الگوی پراش ناحیه انتخابی به صورت دایره را که نشان از تشکیل الیاف دارد را نشان نداد.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- با افزایش کلريد آمونیوم به پودر آلومینیوم، تشکیل ویسکرها

آلومینیوم قطر ویسکرها و طول آنها بیشتر می‌شود، و به‌طور کلی از لحاظ افزایش قطر ویسکرها، ویسکرهای به دست آمده از ذرات درشت‌تر آلومینیوم، قطر بیشتری دارند. با افزایش دانه‌بندی تخلخل‌های پودر بزرگتر و تراکم آن نسبت به حالت استفاده از آلومینیوم با اندازه ذرات ۳ میکرومتر کمتر می‌شود. با توجه به اینکه در تصاویر SEM ویسکرها در تخلخل‌ها، تراکم بیشتری دارند و از آنجایی که در این تخلخل‌ها نیتروژن مصرف و تبدیل به نیتريد آلومینیوم می‌شود، فشار بخار نیتروژن کمتر از فشار بخار نیتروژن کوره شده، بنابراین فشار نیتروژن در حفره‌ها نسبت به فشار تعادلی در دمای ساخت در کوره کاهش یافته است که این مساله منجر به تجزیه ذرات نیتريد آلومینیوم می‌شود. سپس فشار نیتروژن با فشار کوره برابر می‌شود و در نتیجه با رسیدن فاز بخار به فوق اشباع، ویسکرها از رسوب فاز بخار نیتريد آلومینیوم با مکانیزم VS در تخلخل‌ها شروع به رشد می‌کنند. با بزرگ بودن تخلخل‌ها، فوق اشباع بیشتر رخ داده و رسوب ایجاد شده بیشتر است و در نتیجه ویسکرهای با قطر

با اندازه ذرات ۳ میکرومتر در بیش از ۴۰٪ وزنی کلرید آمونیوم و در ترکیب آلومینیوم ۴۵ میکرومتری در بیش از ۵۰٪ وزنی کلرید آمونیوم، قله مربوط به آلومینیوم حذف شد و فرآورده خالص نیتريد آلومینیوم به دست آمد.

۴- ویسکرهاى تشکیل شده، تک‌بلور کامل نیتريد آلومینیوم بودند. هرچند در برخی از ویسکرها تعداد کمی دانه تشکیل شده بود، این ویسکرهاى به صورت الیاف، یعنی چند بلورى (پلی کریستال)، نبودند.

۵- به نظر می‌رسد که رشد ویسکرها در این پژوهش با مکانیزم جامد-گاز (VS) انجام شده باشد.

و هم‌چنین تبدیل بیش‌تر آلومینیوم به نیتريد آلومینیوم، با واکنش‌هاى خودبه‌خودى کلریده شدن و نیتريده شدن ترمودینامیکی در فاز گازی انجام شد. هم‌چنین با افزایش کلرید آمونیوم، افزایش قطر ویسکرهاى نیتريد آلومینیوم تا نزدیک به ۲۰۰ نانومتر برای آلومینیوم با دانه‌بندی ۳ میکرومتر و نزدیک به ۲۴۰ نانومتر برای آلومینیوم با دانه‌بندی ۴۵ میکرومتر مشاهده شد.

۲- با افزایش دانه‌بندی پودر آلومینیوم از ۳ میکرومتر به ۴۵ میکرومتر در یک ترکیب ثابت از آلومینیوم و کلرید آمونیوم، قطر ویسکرها افزایش یافت.

۳- با توجه به نتایج الگوی پراش اشعه x، در ترکیب آلومینیوم

## واژه نامه

1. Portnoil

2. Radwan

3. Bahgat

## مراجع

- Evans, S.M., "Identification and Characterization of Point Defects in Aluminum Nitride and Zinc Oxide Crystals", Ph.D thesis, The Eberly College of Arts and Sciences West Virginia, pp.30-36, 2008.
- Guojin, J., Hanrui, Z., Jiong, Z., Meiling, R., Wenlan, L., Fengeying, W. and Baolin Z., "Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminum Nitride Whiskers by SHS Method-part 1", *Journal of the Materials Science*, Vol. 35, pp. 57-62, 2000.
- Zakorzhevskii, V.V., Borovinskaya, I.P. and Sachkova, N.V., "Combustion Synthesis of Aluminum Nitride", *Inorganic Materials*, Vol. 38, pp. 1131-1140, 2002.
- Kyung-Jae, L., Do-Hwan, A. and Young-Seod, K., "Aluminum Nitride Whisker Forming during Combusting Synthesis", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 1117-1121, 2000.
- Martin, P.M., Good, M.S., Johnston, J.W., Posakony, G.J., Bond, L.J. and Crawford S.L., "Piezoelectric Films for 100-MHz Ultrasonic Transducers", *Thin Solid Films*, Vol. 379, pp. 253-258, 2000.
- Revanker, V. and Goel, A., "Method for Synthesizing Aluminum Nitride Whiskers", *United States Patent*, Patent Number: 5693305, 1997.
- Liang, J., Wang, C., Wang, Y., Jing, L. and Luan, X., "The Influence of Surface Heat Transfer Conditions on Thermal Shock Behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC-AlN Ceramic Composites", *Scripta Materialia*, Vol. 61, pp. 656-659, 2009.
- Fu, R.,Zho, H., Chen, L. and Wu, Y., "Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminum Nitride Whiskers Synthesized by Carbothermal Reduction", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 266, pp. 44-51, 1999.
- Zhou, H., Chen, H., Wu, Y., Miao, W.G., Xi, L., "Structure Characteristics of Whiskers Fabricated by the Carbothermal Reduction Method", *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 4249-4253, 1998.
- Miao, W.G., Wu, Y. and Zhou, H., "Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminum Nitride Whiskers", *Journal of Materials Science*, Vol. 32, pp. 1969-1975, 1997.
- Radwa, M., Bahgat, M. and El-Geassy, A.A., "Formation of Aluminium Nitride Whiskers by Direct Nitridation", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 2485-2488, 2006.
- Radwan, M. and Bahgat, M., "A Modified Direct Nitridation Method for Formation of Nano AlN Whiskers", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 181, pp. 99-105, 2007.
- Wang, H. and Northwood, D.O., "Combustion Synthesis of AlN Whiskers", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp.1697-1703, 2006.
- Bradshaw, S.M. and Spicer, J.L., "Combustion

- Synthesis of Aluminum Nitride Particle and Whiskers”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 2293-2300, 1999.
15. Itoh, H., Morikawa, H. and Sugiyama, K., “Growth of Aluminum Nitride Pillar Crystals by Chemical Vapour Deposition”, *Journal of Crystal growth*, Vol. 94, pp. 387-391, 1989.
  16. Zhou, H., Chen, H., Liu, Y. and Wu, Y., ” Growth of Aluminum Nitride Whiskers by Sublimation Recrystallization Method”, *Journal of Materials science*, Vol. 35, pp. 471-475, 2000.
  17. Jung, W.S. and Joo, H.U.,”Catalytic Growth of Aluminum Nitride Whiskers by a Modified Carbotermal Reduction and Nitridation Method”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285, pp. 566-571, 2005.
  18. Jung, W.S., Lee, T.J. and Min, B.K.,”Growth Mechanism of Aluminum Nitride Whiskers Prepared from a (Glutarato)(Hydroxo) Aluminum (III) Complex”, *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 4237-4242, 2003.
  19. Portnoi, K.I. and Gribkov, V.N., ”Growth of AlN Whiskers during the Nitriding of Aluminum”, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Vol. 89, pp. 10-14, 1970.
  20. Caceres, P.G. and Schmid, H.K.,”Morphology and Crystallography of Aluminum Nitride Whiskers”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77 , pp. 977-983, 1994.
  21. Guojin, J., Hanrui, Z., Jiong, Z., Meiling, R., Wenlan, L., Fengying, W. and Baolin, Z., ”Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminum Nitride Whiskers by SHS Method- part2”, *Journal of the Materials Science*, Vol. 35, pp. 63-69, 2000.
  22. Wang, H., Han, J., Li, Z. and Du, S.,”Effect of Additives on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlN”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 2193-2198, 2001.