

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.6

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  $\gamma$ -ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. Ю. Ф. Каргин<sup>а</sup>, \*, Н. С. Ахмадуллина<sup>а</sup>, А. С. Лысенков<sup>а</sup>,  
В. П. Сиротинкин<sup>а</sup>, В. Ф. Шамрай<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: yukargin@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 04.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Образцы твердого раствора оксонитрида алюминия ( $\gamma$ -AlON) со структурой шпинели с различным отношением компонентов ( $Al_2O_3$  и AlN) получены комбинацией золь-гель и высокотемпературного твердофазного синтеза при 1750°C в атмосфере азота. Рентгеноструктурное исследование поликристаллических образцов проведено методом Ритвельда. Показано, что кристаллическая структура  $\gamma$ -AlON может быть представлена моделью постоянных анионов. Заселенность тетраэдрических и октаэдрических позиций атомами алюминия в катионной подрешетке шпинели меньше единицы, причем вакансии локализованы преимущественно в октаэдрических позициях. Величина периода решетки шпинельной фазы (7.9499 Å) в образце, содержащем 67 мол. %  $Al_2O_3$ , близком по составу к стехиометрическому  $Al_{23}O_{27}N_5$ , практически совпадает с данными ранее опубликованных работ. Шпинельный параметр  $u$  слабо зависит от концентрации, его величина составляет  $\sim 0.3810$ .

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, вакансии, метод Ритвельда

DOI: 10.31857/S0044457X20090056

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачная керамика на основе оксонитрида алюминия со структурой шпинели ( $\gamma$ -AlON) может быть использована в различных областях машиностроения, автомобильной и авиационной промышленности, при производстве защитных устройств и конструкций [1, 2]. Материалы на основе  $\gamma$ -AlON, активированные различными редкоземельными элементами, перспективны в качестве люминофоров и сцинтилляторов [3–8]. Некоторые сложности синтеза  $\gamma$ -AlON рассмотрены в работах [9, 10]. Наиболее распространенным методом получения  $\gamma$ -AlON является реакция твердофазного синтеза смесей порошков  $Al_2O_3$  и AlN при  $1600 < t, ^\circ C < 1800$ . Актуальная проблема этого метода заключается в установлении оптимальных параметров синтеза образцов: дисперсности исходных порошков, соотношения компонентов, температуры и длительности обжига смесей, а также степени консолидации. С этой целью используются различные методы компактирования: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), введение различных легирующих добавок и др. [11–13].

В зависимости от условий синтеза образцы оксонитридов существенно различаются содержа-

нием неоднородностей, таких как выделение вторых фаз и наличие пор, что резко снижает оптические характеристики материала. Образующаяся фаза  $\gamma$ -AlON может заметно отличаться по химическому составу и, соответственно, кристаллоструктурным характеристикам – величинам периодов решетки и параметрам атомно-кристаллической структуры. Фаза  $\gamma$ -AlON имеет кристаллическую структуру шпинельного типа (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Как фазу переменного состава  $Al_{(64+x)/3}O_{(32-x)}N_x$  ( $0 < x < 8$ ) ее часто рассматривают в модели постоянных анионов, стехиометрический состав которой (при  $x = 5$ ) определяется формулой  $Al_{23}O_{27}N_5$  [14]. В этой модели принимается, что в кристаллической решетке шпинельной фазы анионные позиции полностью заняты кислородом и азотом, а катионные позиции – алюминием и содержат вакансии. При исследовании фаз со шпинельной кристаллической структурой уточняемыми атомными параметрами являются заселенности позиций и величина шпинельного  $u$ -параметра, связанного с координатами аниона.

В настоящей работе рентгеновским методом Ритвельда исследован фазовый состав и кристаллическая структура образцов фазы  $\gamma$ -AlON, близких по химическому составу к стехиометрическому  $Al_{23}O_{27}N_5$ , с небольшим избытком или недостатком

**Таблица 1.** Состав исходных смесей при синтезе  $\gamma$ -AlON

Образец	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		AlN	
	мол. %	<i>m</i> , мг	мол. %	<i>m</i> , мг
AlON62	62	802	38	198
AlON67	67	835	33	165
AlON72	72	865	28	135

оксида алюминия, полученных спеканием смесей порошков AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходными веществами** для синтеза материалов  $\gamma$ -AlON служили изопророксид алюминия Al(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub> марки “х. ч.” (Fluka), моногидрат лимонной кислоты марки “х. ч.” и нитрид алюминия AlN, синтезированный методом СВС в ИСМАН РАН (Черноголовка). Нитрид алюминия AlN (технический порошок для клеев и герметиков) имеет состав: N<sub>2</sub> – не менее 33.0 мас. %, O<sub>2</sub> – не более 1.2%, Fe – не более 0.1%, C – не более 0.05%, содержание основного вещества – не менее 96%. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и изопропанол марки “х. ч.” без дополнительной очистки.

**Синтез Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Навеску 4.08 г изопророксида алюминия Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> (20 ммоль) растворяли в 25 мл изопропанола и порциями добавляли вначале 25–30 мл воды, а затем раствор 1.88 г лимонной кислоты (10 ммоль) и 32 мг Mg(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (0.15 ммоль) в 10 мл воды. Полученный гель высушивали при температуре 60°C в течение 8 ч и обжигали на воздухе при 750°C в течение 6 ч. Образовавшийся порошок, представляющий собой высокодисперсный кристаллический оксид алюминия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, использовали в дальнейшем в качестве исходного вещества для синтеза AlON.

**Синтез  $\gamma$ -AlON.** Исходные порошки  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN смешивали в соотношениях, соответствующих содержанию в смеси 62, 67 и 72 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1). Приготовленные смеси гомогенизировали путем многократного сухого перемешивания порошков в агатовой ступке, после чего компактировали прессованием (без добавления связующего) в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 4–5 мм, которые обжигали в печи сопротивления в атмосфере N<sub>2</sub> при 1750°C в течение 2 ч. Полученные спеченные заготовки измельчали, формовали в виде таблеток и вторично обжигали при 1750°C в течение 2 ч.

**Рентгеноструктурные исследования** проводили по результатам съемки дифрактограмм на рентгеновском дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным счетчиком D/teX в CuK $\alpha$ -излучении при

40 кВ и 30 мА. Для предварительного рентгенофазового анализа использовали программный комплекс PDXL. Уточнение структуры шпинельной фазы методом Ритвельда выполнено в программном комплексе Jana 2006. Фон моделировали с использованием полинома Лежандра. В течение процесса уточнения варьировали положение нулевой точки, шкальные факторы, профильные характеристики дифракционных пиков, период решетки, заселенности позиций алюминия и анионов, координату анионов шпинельной фазы. Для AlN, Al<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>7</sub> и Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> использовали значения координат атомов и тепловых факторов из работ [15–17].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы всех исследованных образцов в качестве основной фазы содержат шпинельную фазу с периодом решетки ~7.945 Å (рис. 1). Как следует из данных предварительного рентгенофазового анализа, выполненного с использованием комплекса PDXL, помимо шпинели в образцах могут присутствовать в виде примесных фаз AlN, фаза  $\delta^*$  и поли типы 21R или 27R. При уточнении профильных характеристик дифракционных пиков и модели структуры шпинельной фазы методом Ритвельда начало координат ячейки было совмещено с центром симметрии  $\bar{4}3m$ , соответственно тетраэдрическая 8a (000) и октаэдрическая 16d (0.625, 0.625, 0.625) катионные позиции были заселены атомами алюминия (Al1 и Al2), а анионная позиция 32e (0.381, 0.381, 0.381) – атомами кислорода (O1) и азота. Начальное значение координаты аниона, совпадающее в указанной выше установке со шпинельным параметром  $u = 0.381$ , выбрано как чаще всего встречающееся в литературе для фазы  $\gamma$ -AlON.

В табл. 2 приведены параметры и результаты проведенного методом Ритвельда структурного исследования. Максимальное содержание примесных фаз в исследованных образцах не превышает 5.5 мол. % (Al<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) в образце AlON62, содержащем 62 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах содержание фазы Al<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> равномерно уменьшается и также равномерно возрастает содержание фазы  $\delta^*$ . Периоды решетки шпинелей, наблюдаемые в настоящей работе, практически соответствуют литературным данным для  $\gamma$ -AlON [18]. На рис. 2 эти величины, обозначенные точками 1, 2, 3, приведены на фоне зависимости периода решетки *a* фазы  $\gamma$ -AlON от концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*C*), построенной для фазы  $\gamma$ -AlON, синтезированной в [18] также обжигом смесей AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1750°C в течение нескольких часов. На рис. 2 и 3 видно, что излом на зависимости *a* от *C* вблизи границы фазовых областей (AlN +  $\gamma$ -AlON) и  $\gamma$ -AlON приходится на

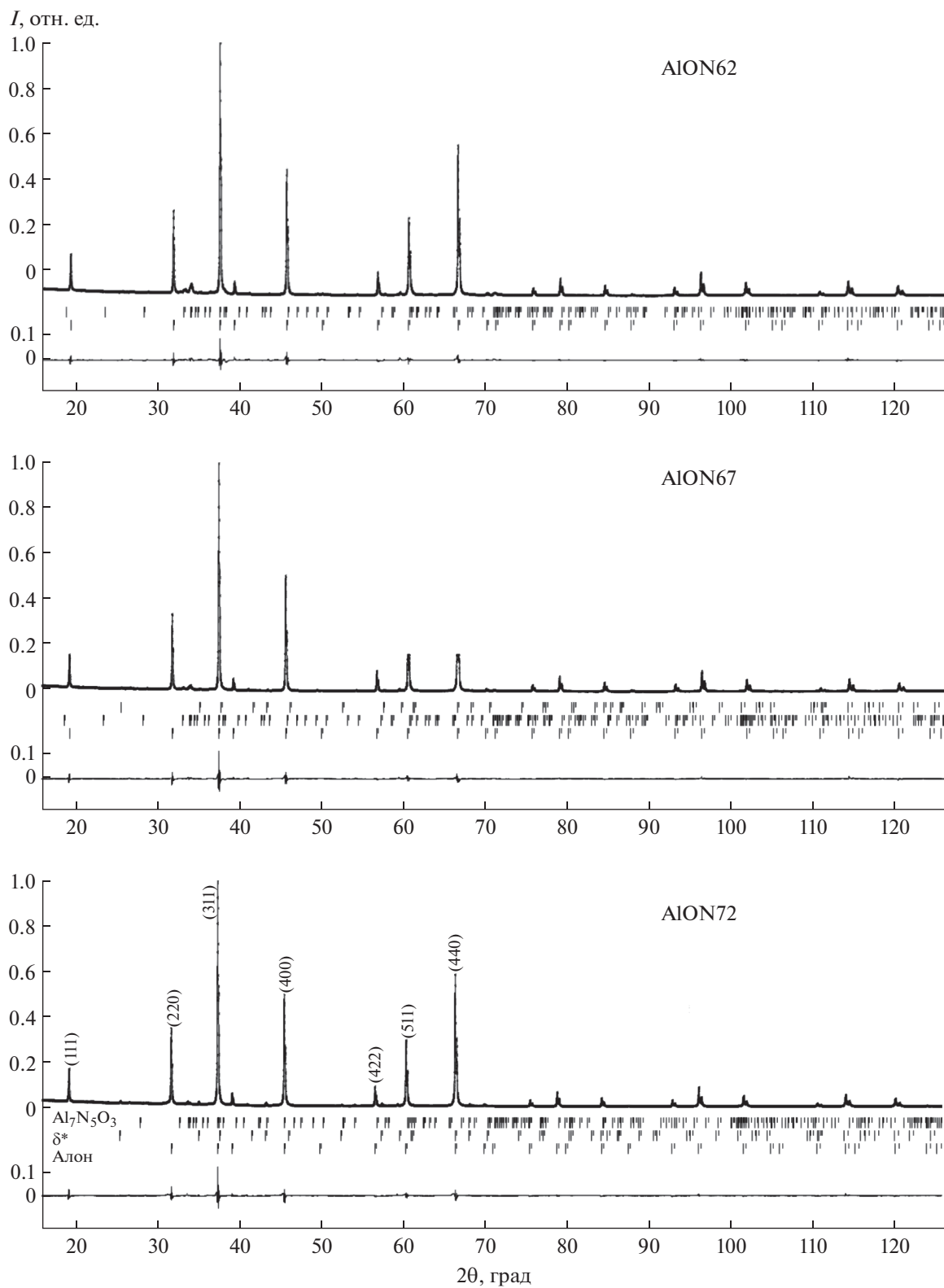


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов AION62, AION67 и AION72.

**Таблица 2.** Рентгенометрические характеристики образцов AlON62 (1), AlON67 (2) и AlON72 (3)

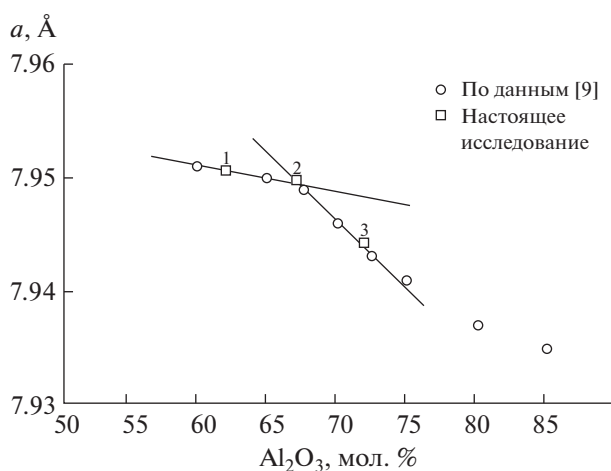
Параметр	AlON62	AlON67	AlON72
Максимальная интенсивность пика, имп	97412	104783	90142
$R_{WP}$ , %	7.61	7.36	7.38
Число уточняемых параметров	41	41	41
Интервал углов $2\theta$ , град	$16 < 2\theta < 126$	$16 < 2\theta < 126$	$16 < 2\theta < 126$
Величина шага, град	0.01	0.01	0.01
Число экспериментальных точек	12001	12001	12001
Период решетки фазы $\gamma$ -AlON, Å	7.9506	7.9499	7.9463
Содержание вторых фаз			
Al <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	0.055	0.017	<0.01
$\delta^*$	<0.01	<0.01	0.012
Заселенности позиций			
Al1	0.0382	0.0389	0.0392
Al2	0.0740	0.0745	0.0760
O1	0.1655	0.1654	0.1661
Тепловые факторы $U$ , Å <sup>2</sup>			
Al1	0.009	0.014	0.011
Al2	0.020	0.022	0.019
O1	0.009	0.011	0.010
Координата O1	0.3809	0.3811	0.3812

~68 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что соответствует диаграмме состояния AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приведенной в [18]. Уточнение шпинельного параметра анионов дало величины, достаточно слабо различающиеся между собой для шпинельных фаз, присутствующих в исследованных образцах (0.3809, 0.3811 и 0.3812 для AlON62, AlON67 и AlON72 соответственно) и

близкие к значениям, полученным по данным нейтронографического исследования [19].

Из уточнения заселенностей позиций ( $P$ ) следует, что ее величина для кислородных позиций  $P(O_1) \approx 1$ , т.е. отвечает полной заселенности анионных позиций, как и в большинстве дифракционных экспериментов, выполненных для фазы  $\gamma$ -AlON. Заселенности алюминиевых позиций Al1 и Al2 заметно меньше 1:  $P(Al1) \sim 0.93$ ,  $P(Al2) \sim 0.90$ , т.е. основная доля дефектов (вакансий) находится в позиции Al2 (16d) как вследствие ее меньшей (по сравнению с Al1) заселенности, так и кратности позиций.

Результаты выполненного исследования в целом согласуются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе для  $\gamma$ -AlON [18–21]. Величины периода решетки фазы  $\gamma$ -AlON исследованных образцов близки к полученным ранее значениям и, как уже отмечалось выше, хорошо аппроксимируются зависимостью периода решетки  $a$  от концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $C$ ), построенной в [18]. Излом на этой зависимости вблизи границы фазовых областей (AlN +  $\gamma$ -AlON) и  $\gamma$ -AlON отвечает содержанию ~72 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эта величина соответствует концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе раздела фаз AlN и  $\gamma$ -AlON при 1750°C диаграммы состояния AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом положение фигуративной точки AlON67 (2) практически совпадает с границей фазовых областей, а точка,



**Рис. 2.** Зависимость периода решетки  $a$  от концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $C$ ) в твердом растворе оксонитрида алюминия после обжига при 1750°C по данным [18] и результатам выполненного исследования (точки 1, 2, 3 – наши данные).

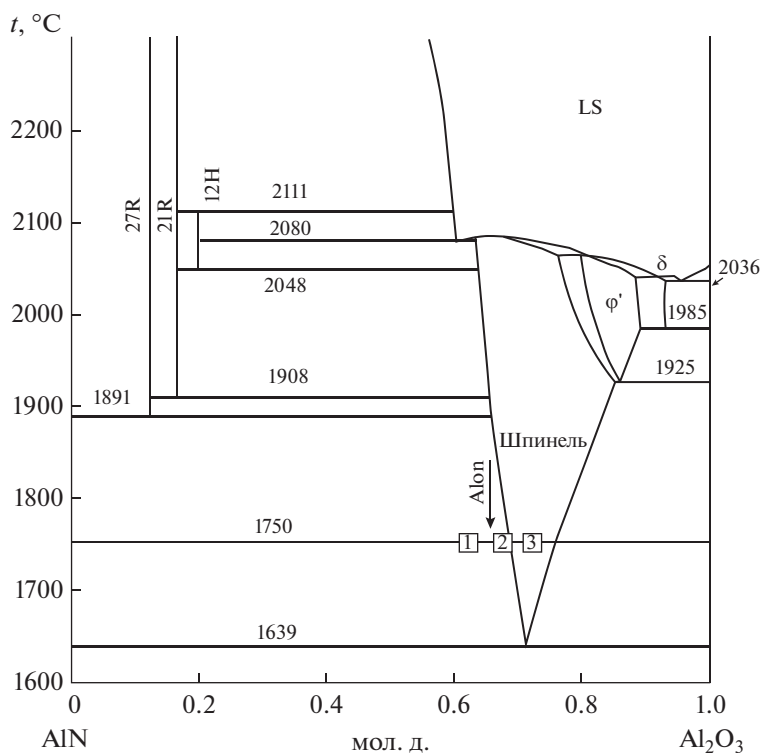


Рис. 3. Положение исследуемых оксонитридов на диаграмме состояния AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18].

отвечающая стехиометрическому составу  $\gamma$ -AlON (Al<sub>23</sub>O<sub>27</sub>N<sub>5</sub>), попадает в двухфазную область. Образец AlON62 (1) с избытком AlN также находится в двухфазной области, он содержит достаточно заметное по объему количество выделенной избыточной фазы.

Изменение значения шпинельного параметра  $u$  может оказывать заметное влияние на структурные характеристики и физические свойства шпинелей [20]. При увеличении  $u$  по сравнению с его идеальным значением (0,375) анионы, координирующие тетраэдрические катионы, удаляются от них вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . При этом объемы тетраэдрических и октаэдрических катионных позиций соответственно увеличиваются и уменьшаются, что может привести к изменению таких свойств, как самодиффузия, магнитные сверхобменные взаимодействия. Изменение шпинельного параметра по сравнению с идеальным значением в исследованных образцах нельзя рассматривать как значительное, оно характерно для большинства исследованных фаз  $\gamma$ -AlON. Результаты уточнения заселенностей позиций соответствуют основным положениям модели постоянных анионов. Заселенность позиций 32e близка к 1, обе катионные позиции оказались дефектными, однако в позиции Al2 она выражена более отчетливо. При возрастании концентрации AlN концентрация дефектов носит убывающий характер. По

вопросу о том, где расположены дефекты в решетках шпинельных фаз  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -AlON идет напряженная дискуссия [14, 17–21]. Эксперименты, выполненные методами дифракции нейтронов, электронов и рентгеновского излучения, приводят к противоречивым выводам о том, в каких позициях расположены вакансии: только в октаэдрических, только в тетраэдрических или в обеих позициях [21]. Полученные в работе данные, показывающие распределение дефектов по обеим катионным позициям с преимущественной локализацией их в октаэдрических позициях, соответствует одной из вариаций модели постоянных анионов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликристаллические образцы твердых растворов оксонитрида алюминия ( $\gamma$ -AlON) со структурой шпинели синтезированы обжигом при 1750°C в атмосфере азота исходных смесей порошков  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN в соотношениях, соответствующих содержанию 62, 67 и 72 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методом Ритвельда выполнено рентгенодифракционное исследование кристаллической структуры  $\gamma$ -AlON и показано, что она соответствует модели постоянных анионов. Установлено, что заселенности позиций Al1 и Al2 составляют соответственно  $P(\text{Al1}) \sim 0.93$  и  $P(\text{Al2}) \sim 0.90$ ,

т.е. вакансии атомов алюминия в катионной под-решетке локализованы преимущественно в октаэдрических позициях. Величина периода решетки шпинельной фазы состава  $Al_{23}O_{27}N_5$  равна 7.9499 Å, а фигуративная точка, отвечающая этому составу, расположена при температуре 1750°C на границе фазовых областей ( $\gamma$ -AlON + AlN) и  $\gamma$ -AlON диаграммы состояния AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00. Синтетическая часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00455\_a).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A. et al.* // Russ. Metall. 2015. № 10. P. 800. <https://doi.org/10.1134/S0036029515100043>
2. *McCauley J.W., Patel P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 223.
3. *Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 13. P. 1325. <https://doi.org/10.1134/S0020168514130032>
4. *Rong-Jun Xie, Naoto Hirosaki, Yuanqiang Li, Takashi Takeda* // Materials. 2010. V. 3. № 6. P. 3777. <https://doi.org/10.3390/ma3063777>
5. *Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A. et al.* // Ceram. Int. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.107>
6. *Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 5. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S0020168515050015> [Ахмадулина Н.С., Лысенков А.С., Ашмарин А.А. и др. // Неорг. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 529.]
7. *Yagodin V.V., Ishchenko A.V., Sarychev M.N. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 5. P. 446. [Ягодин В.В., Ищенко А.В., Сарычев М.Н. и др. // Неорг. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 467.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518050163>
8. *Ching-Fong Chen, Pin Yang, Graham King et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 424. <https://doi.org/10.1111/jace.13986>
9. *Gribchenkova N.A., Beresnev E.N., Smorchkov K.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 9. P. 1137. [Грибченкова Н.А., Береснев Э.Н., Смorchков К.Г. и др. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1247.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615090089>
10. *Смorchков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.* // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 619.
11. *Sahin F.C., Kanbur H.E., Apak B.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 4. P. 925.
12. *Huang S. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 309.
13. *Lysenkov A.S., Timoshkin I.A., Kargin Yu.F. et al.* // Inorg. Mater: Appl. Res. 2016. V. 7. № 4. P. 517. <https://doi.org/10.1134/S2075113316040201>
14. *McCauley J.W.* // J. Am. Ceram. Soc. 1978. V. 61. P. 372.
15. *Toru Asaka, Hiroki Banno, Shiro Funahashi et al.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 204. P. 21.
16. *Toru Asaka, Tatsunari Kudo, Hiroki Banno et al.* // Powder Diffraction. 2013. V. 28. P. 171.
17. *Tabary P., Servant C.* // J. Appl. Crystallogr. 1999. V. 32. P. 241.
18. *Willems H.X.* Preparation and properties of translucent gamma-aluminium oxynitride. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1992. <https://doi.org/10.6100/IR382898>
19. *Willems H.X., With G., Metselar R. et al.* // J. Mater. Sci. 1993. V. 12. P. 1470.
20. *Sickafus K.E., Wills J.M., Grimes N.W.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 12. P. 3279.
21. *Gonzalo Gutiérrez G., Adrian Taga A., Johansson B.* // Phys. Rev. 2001. V. 65B. P. 012101-1-4.