

На правах рукописи



Кудякова Валерия Сергеевна

**Разработка технологии стабилизации кубических
модификаций нитрида алюминия**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бекетов Аскольд Рафаилович

Официальные оппоненты: **Мельников Владимир Николаевич**
доктор технических наук, АО «Опытное конструкторское бюро «Новатор», г. Екатеринбург, советник генерального конструктора по науке;

Михайлов Юрий Иванович
доктор химических наук, профессор, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования Центросоюза Российской Федерации «Сибирский университет потребительской кооперации», г. Новосибирск, главный научный сотрудник инновационного центра

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук, г. Екатеринбург

Защита состоится 18 декабря 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=285855>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета _____ Семенищев Владимир Сергеевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств нитрид алюминия находит множество применений в электронной промышленности. На его основе изготавливают теплоотводящие подложки, твердотельные фоточувствительные элементы, устройства поверхностных звуковых волн и другие компоненты электронных устройств.

Разработки в области технологий получения гексагонального нитрида алюминия достигли уровня создания промышленных производств, поэтому в настоящий момент актуальной задачей является исследование свойств и методов синтеза кубических модификаций, обладающих рядом дополнительных преимуществ по сравнению со свойствами гексагональной фазы. В настоящее время одной из основных тенденций в этой сфере является создание и исследование тройных систем с участием нитрида алюминия, а также его метастабильных кубических модификаций при получении объемных нитридных материалов.

Известно, что нитрид алюминия при нормальных условиях стабилен в гексагональной структуре типа вюрцита $w\text{-AlN}$. Однако известны и кубические фазы нитрида алюминия со структурой каменной соли $rs\text{-AlN}$ ($d = 4,045 \text{ \AA}$) и со структурой сфалерита $zb\text{-AlN}$ ($d = 4,38 \text{ \AA}$ и $d = 7,913 \text{ \AA}$). Нитрид алюминия с кубической микроструктурой обладает более высокой теплопроводностью (250 – 600 Вт/м*К) по сравнению с гексагональным нитридом алюминия, электрической прочностью (10^{16} Ом/см) и твердостью (40-50 ГПа по Виккерсу). Кубический нитрид алюминия является метастабильной модификацией, и вопрос его стабилизации требует комплексную оценку с теоретической и практической точек зрения.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день свойства метастабильных кубических структур нитридов металлов III группы изучены недостаточно и, как результат, мало отражены в литературе. Опубликованные исследования свойств кубических модификаций нитрида

алюминия носят, как правило, теоретический характер. Немногочисленные экспериментальные данные получены, в основном, на тонкопленочных образцах, в то время как свойства объемных нитридных материалов, содержащих AlN кубической структуры, практически не описаны в литературе.

Целью работы является разработка технологии получения модифицированного нитрида алюминия и исследование его физико-химических свойств.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. выполнить всесторонний анализ известных данных о технологиях получения кубического нитрида алюминия и допированных соединений на его основе с целью определения недостатков существующих методов и выбора направления совершенствования способов получения модификаций нитрида алюминия;
2. исследовать процессы зародышеобразования для определения условий избирательного синтеза модификаций нитрида алюминия из фторидов с помощью термодинамического метода анализа;
3. на основе первопринципных расчетов определить свойства модификаций нитрида алюминия;
4. исследовать и предложить способ получения модификаций нитрида алюминия;
5. отработать технологические параметры для пирохимического способа получения модификаций дисперсного нитрида алюминия и экспериментально подтвердить достоинства предложенного способа;
6. определить зависимость структуры получаемых веществ от условий синтеза;
7. исследовать физико-химические свойства модификаций нитрида алюминия и определить зависимость свойств от структуры и состава.

На защиту выносятся:

1. Результаты первопринципного моделирования фазовой стабильности и электронных свойств соединений на основе кубического нитрида алюминия, моделирующих легированные титаном $Al_{1-x}Ti_xN$ кубические фазы при $x \sim 0.03$;
2. Результаты первопринципного моделирования относительной химической активности кубического и гексагонального нитрида алюминия по отношению к кислороду, углероду и бору;
3. Результаты термодинамического исследования процессов зародышеобразования для различных модификаций нитрида алюминия.
4. Результаты экспериментального определения технологических параметров получения модификаций нитрида алюминия газофазным методом и термобарической обработкой смеси AlN/TiN ;
5. Результаты исследования структуры, механических и теплофизических свойств нитридных материалов, содержащих нитрид алюминия кубической модификации.

Научная новизна работы.

1. Впервые на основе первопринципных зонных расчетов определена принципиальная возможность образования соединений на основе кубического нитрида алюминия, моделирующих легированные титаном $Al_{1-x}Ti_xN$ кубические фазы при $x \sim 0.03$. Определено, что химическая связь в идеальном кубическом нитриде алюминия носит выраженный ионный характер, однако с увеличением содержания титана в $Al_{1-x}Ti_xN$ возрастает роль ковалентной составляющей, что качественно объясняет стабилизацию твердого раствора при $x \sim 0.25$.
2. Впервые на основе первопринципных расчетов определено, что для кубической модификации AlN можно ожидать меньшую химическую активность по отношению к кислороду, нежели для гексагональной.

3. Впервые определено взаимное влияние парциальных давлений компонентов газовой смеси, участвующей в газофазном синтезе нитрида алюминия из фторидов, на модификацию получаемого AlN.

4. Впервые показано, что наличие легколетучей соли титана Na_2TiF_6 в исходной шихте приводит к получению кубической модификации нитрида алюминия за счет стабилизирующего воздействия нитрида титана, образующегося в процессе синтеза совместно с нитридом алюминия.

5. Впервые показано, что введение 3 мол. % TiN в порошок нитрида алюминия, позволяет снизить минимальное давление, стабилизирующее кубическую фазу AlN, на 25%.

6. Впервые получен нитридный материал, содержащий нитрид алюминия в кубической фазе, обладающий твердостью $31,9 \pm 0,7$ ГПа, что в два раза выше по отношению к микротвердости гексагонального нитрида алюминия, и теплопроводность 95 ± 5 Вт/(м*К), что более чем в 4 раза выше по отношению к теплопроводности чистого нитрида титана и твердого раствора $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные в работе технологические приемы стабилизации кубических структур AlN дополняют базовые представления об особенностях получения нитридных материалов. Предложенная технология газофазного синтеза модификаций нитрида алюминия позволяет получать нитридный материал, содержащий нитрид алюминия с массовой концентрацией кубической структуры 20-25%. Полученные термобарической обработкой смеси AlN/TiN новые материалы развивают фундаментальные положения о полиморфизме нитрида алюминия. Полученные таким образом материалы обладают высокой твердостью (до $31,9 \pm 0,7$ ГПа) и теплопроводностью (до 95 ± 5 Вт/(м*К)), что представляет интерес для приложений, требующих сочетания износостойкости и эффективного отвода тепла. Результаты работы были использованы в качестве исходных данных для технического задания на проектирование установки производства керамических узлов и деталей методом селективного

лазерного сплавления на ОАО «РИЦ» и на проектирование установки производства новых анодных материалов для гальванических элементов на АО «Уралэлемент».

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили известные в мире способы первопринципного и термодинамического моделирования, а также экспериментальные наработки для синтеза метастабильных структур. В работе использовали современные методы определения структуры, фазового состава, формы, состояния и структуры поверхности дисперсных материалов, механических и теплофизических свойств. В проведенных исследованиях задействованы следующие методы и методики: рентгеноструктурный анализ, рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния света, электронная микроскопия, определение теплопроводности методом частотного разделения (3ω), определение микротвердости методом Виккерса, термодинамический анализ с использованием программы «HSC Chemistry 8.1» и первопринципное моделирование с использованием программного пакета WIEN2k.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его личном участии. Автору принадлежат выбор целей работы, постановка задач, экспериментальные исследования, их систематизация и обсуждение, прикладные результаты и их дальнейшее внедрение.

Апробация работы. Диссертационная работа и отдельные ее части обсуждались на 10-й Всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы» (г. Санкт-Петербург, 23-25 марта 2015), 2-ой Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2015» (УрФУ, г. Екатеринбург, 20-24 апреля 2015 г.), XXVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии (УрФУ, г. Екатеринбург, 27-29 апреля 2016 г.), 3-ей Международной молодежной научной конференции

«Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016» (УрФУ, г. Екатеринбург, 16-20 мая 2016 г.), Международной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г.), XXVIII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (УрФУ, г. Екатеринбург, 25-27 апреля 2018 года).

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы" (соглашение № 14.578.21.0200, проект № ПНИЭР RFMEFI57816X0200), РФФИ (проект № 18-33-01136), Фонда содействия инновациям (договор № 11987ГУ/2017).

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 научная работа, в которых отражены основные положения диссертации, в том числе 5 работ опубликовано в зарубежных и ведущих отечественных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и Web of Science. Получено 2 патента РФ на изобретение. Отправлена 1 заявка на патент на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка использованных источников, включающего 174 наименования. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 21 таблицу, 1 приложение.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Бекетову А.Р. за помощь и поддержку в выполнении работы. Директору ИФВД РАН акад. Бражкину В.В., Филоненко В.П. за содействие в выполнении работы и проведение экспериментов по термобарической обработке образцов. Д.ф.-м.н. Дорохину М.В., Кузнецову Ю.М. за измерение коэффициентов теплопроводности. К.ф.-м.н. Чукину А.В. за проведение рентгеноструктурного анализа. Д.х.н. Полякову Е.В. за помощь в выполнении термодинамического анализа. К.х.н. Банникову В.В. за

выполнение квантово-химических расчетов. К.х.н. Волковичу В.А. за внимание и ценные советы. Коллегам по работе: к.х.н. Елагину А.А., к.т.н. Сумину В.И., Шишкину Р.А., Юферову Ю.В. за ценные советы и дискуссии по работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор опубликованных работ по синтезу и свойствам кубических модификаций нитрида алюминия. Классификация способов получения по основным механизмам химического взаимодействия исходных компонентов позволила выделить пять основных групп, что дало возможность сформулировать основные технологические параметры группы методов в целом.

На основании обзора литературных данных сделан вывод о том, что для получения кубических модификаций компактных образцов AlN наиболее перспективным является способ, основанный на взаимодействии в газовой фазе легколетучих неорганических соединений алюминия с азотом или азотсодержащими газами. Это связано с возможностью создать высокую степень перенасыщения и вводить добавки стабилизирующих присадок, а также получать нитрид алюминия в наносостоянии.

Во второй главе перечислены методы исследования для изучения процессов получения модификаций нитрида алюминия и определения их физико-химических свойств, а также представлена характеристика исходных материалов, использованных в работе.

Третья глава посвящена термодинамическому анализу процессов зародышеобразования для определения условий избирательного синтеза модификаций нитрида алюминия.

Для моделирования процесса образования зародыша новой фазы были использованы два подхода: классическая схема зародышеобразования по Фольмеру и схема, учитывающая анизотропию растущих кристаллов, в рамках подхода Вульфа.

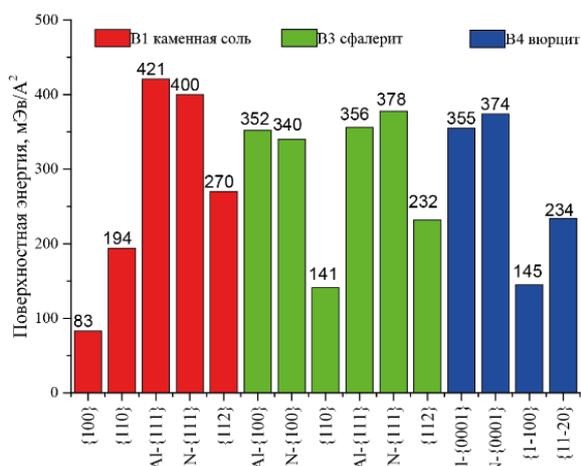


Рисунок 1 – Поверхностные энергии для низкоиндексных плоскостей различных модификаций AlN

$$\Delta G = - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot RT \cdot \ln \frac{P}{P_0} + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (1)$$

где ΔG – энергии образования зародыша сферической формы, Дж, r – размер зародыша, м, ρ – плотность, кг/м³, $\frac{M}{\rho}$ – молярный объем, м³/моль, σ – удельное поверхностное натяжение, Дж/м², $\frac{P}{P_0}$ – степень пересыщения, отн. ед.

Различия в свободной энергии образования зародышей различных модификаций нитрида алюминия дают основания полагать о возможности избирательного синтеза модификаций, а также послужили исходными данными для построения трехмерных диаграмм, учитывающих взаимное влияние технологических параметров (парциальных давлений AlF₃, AlF, N₂) на структуру получаемого нитрида.

По ранее опубликованным расчетным значениям поверхностного натяжения кристаллографических плоскостей для равновесных форм AlN (рис. 1) были определены свободные энергии образования зародыша сферической формы по уравнению 1 и зависимости свободной энергии от размеров зародышей (рис. 2).

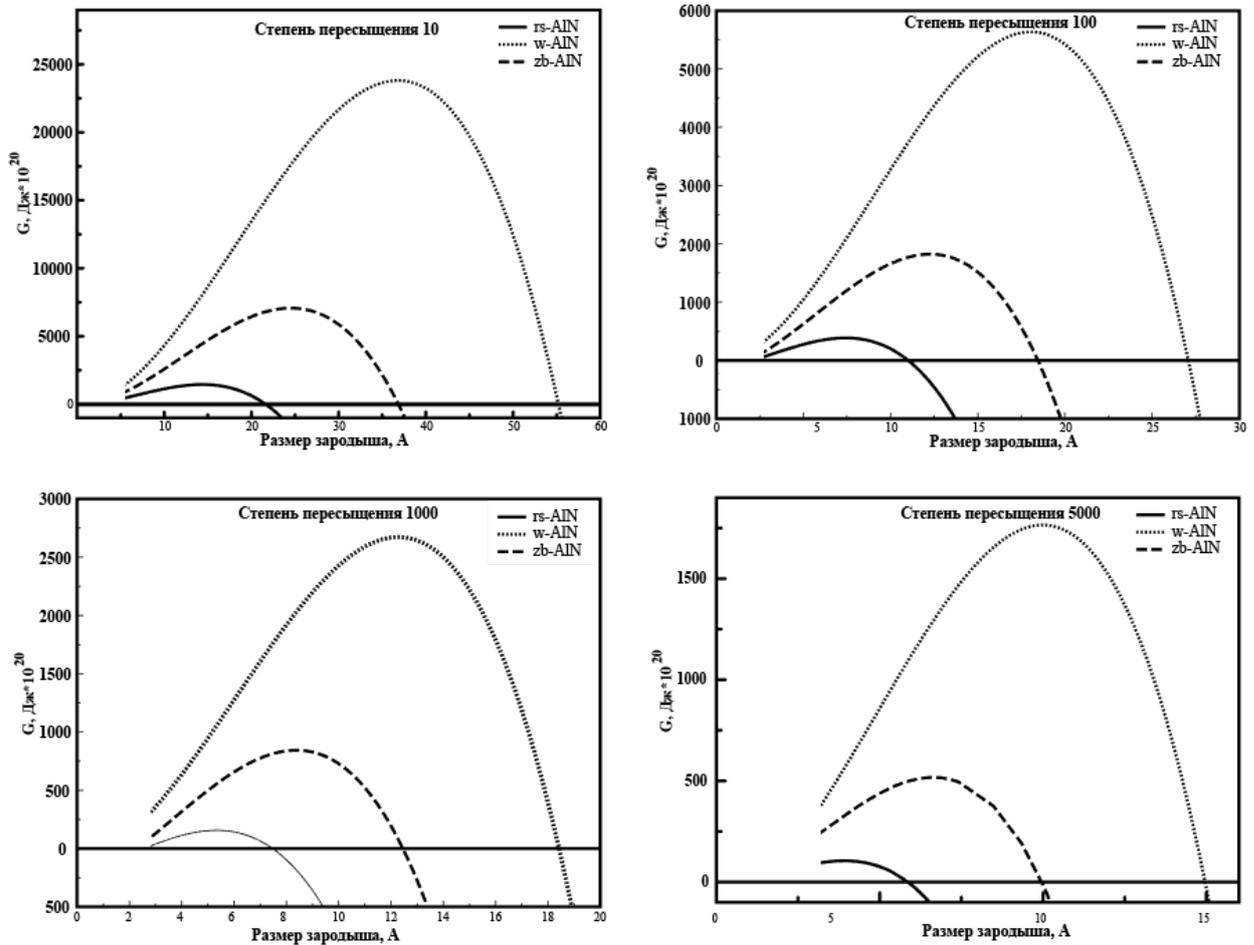


Рисунок 2 – Зависимости свободных энергий зародышей различных модификаций нитрида алюминия от размеров кристаллов при различных степенях пересыщения, определенные по схеме Фольмера

В четвертой главе приведены первопринципные расчеты по моделированию фазовой стабильности и электронного строения соединений на основе кубического нитрида алюминия, а также моделирование химической активности кубического нитрида алюминия по сравнению с гексагональным.

По результатам первопринципных расчетов были исследованы фазовая стабильность и электронное строение твердых растворов легированного состава $r\text{-Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ для двух характерных случаев – малых ($x=0.03$) и больших ($x=0.25$) концентраций примеси титана (рис. 3). Легированную фазу при $x=0.03$ моделировали расширенной $2 \times 2 \times 2$ суперячейкой $\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$, а при $x=0.25$ – ячейкой Al_3TiN_4 , образующейся из обычной ячейки $rs\text{-AlN}$ заменой

атомов алюминия в вершинах куба атомами титана и соответствующей номинальному составу $\text{Al}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{N}$.

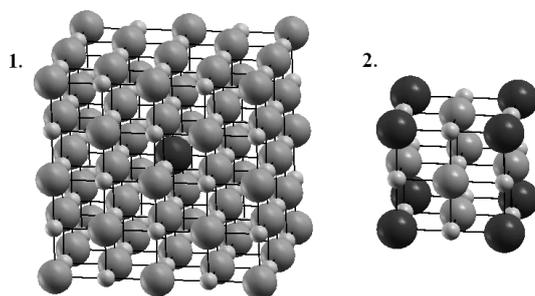
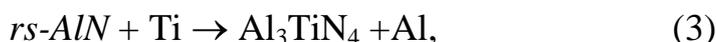


Рисунок 3 – Кубическая ячейка, моделирующая легированную $r\text{-Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ фазу при: 1 – $x = 0.03$ ($\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$); 2 – $x = 0.25$ (Al_3TiN_4).

Крупные шары – атомы металла (темные – Ti, светлые – Al), малые – атомы азота



которые составляют примерно +0,577 эВ и –0,031 эВ, соответственно (или +0,018 эВ и –0,008 эВ в расчете на одну формульную единицу указанных составов $\text{Al}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{N}$ и $\text{Al}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{N}$).

Таким образом, хотя энтальпия образования легированной $r\text{-Al}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{N}$ фазы положительна, ее абсолютная величина сравнительно невелика (~5% от энергии перехода $w\text{-AlN}$ в $rs\text{-AlN}$). Поэтому следует ожидать, что при достаточно высоких температурах энтропийный вклад в изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ перекроет обозначенную величину ΔH , приводя к значению $\Delta G < 0$ и, соответственно, прогнозировать возможность образования слабодопированных титаном $r\text{-Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ фаз, содержащих одиночные примесные центры.

Рассчитанные энергии оптимизированных структур $\text{Al}_{31}\text{TiN}_{32}$ и Al_3TiN_4 приведены в таблице 1. Исходя из полученных результатов, мы можем оценить энтальпию ΔH формальных реакций частичного замещения при $P=0$ Па и $T=0$ К:

Таблица 1 – Основные параметры моделируемых соединений

Соединение	Структура	Оптимизированные значения постоянных решетки, а, с, Å	Число формульных единиц на одну элементарную ячейку, Z	Энергия основного состояния в расчете на одну формульную единицу по данным <i>ab initio</i> расчетов E, Ридб.
Ti	<i>гпу</i> (P6 ₃ /mmc)	2,978 4,678	2	-1707,618454
Al	<i>гцк</i> (Fm-3m)	4,032 -	1	-485,641256
TiN	<i>гцк</i> (Fm-3m)	4,248 -	1	-1817,410499
<i>rs-AlN</i>	<i>гцк</i> (Fm-3m)	4,071 -	1	-595,342673
Al ₃₁ TiN ₃₂	<i>нк</i> (Pm-3m)	8,142 -	1	-20272,900327
Al ₃ TiN ₄	<i>нк</i> (Pm-3m)	4,136 -	1	-3603,350149

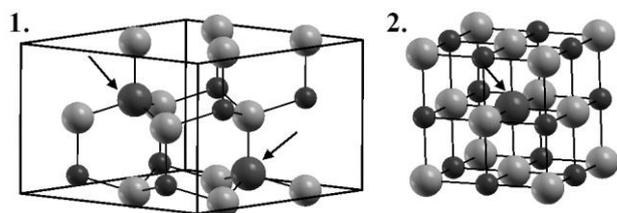


Рисунок 4 - Схемы элементарных ячеек, моделирующих примесные фазы

1. $w\text{-AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ и 2. $rs\text{-AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ ($X = \text{B}, \text{C}, \text{O}$).

Светлые шары – атомы алюминия, малые темные – атомы азота, большие темные – атомы допанта

Для сравнительного исследования электронного строения активированного примесными *sp*-элементов (бора, углерода и кислорода) нитрида алюминия в гексагональной (*w-AlN*) и кубической (*rs-AlN*) модификациях было проведено *ab initio* моделирование зонной структуры. Схемы элементарных ячеек, моделирующих примесные

фазы $w\text{-AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ и $rs\text{-AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ ($X = \text{B}, \text{C}, \text{O}$) приведены на рисунке 4, а рассчитанные значения энергий замещения азота допантом по реакции 3 в таблице 2.

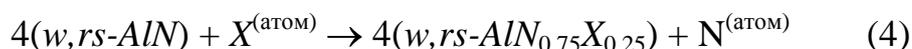


Таблица 2 – Энергии замещения азота допантом в $w\text{-AlN}$ и $rs\text{-AlN}$ фазах (в расчете на одну формульную единицу $\text{AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$), $\Delta H(X)$, эВ

Замещающий атом	В	С	О
$w\text{-AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$	1,427	0,505	0,452
$rs\text{-AlN}_{0.75}\text{X}_{0.25}$	1,221	0,346	0,664

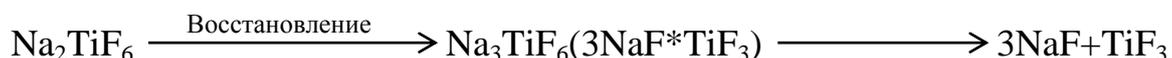
По значениям энергий замещения можно сделать предварительные выводы о том, что кубическая модификация AlN химически менее активна по отношению к кислороду, чем гексагональная, однако, образование бор- и углеродсодержащих фаз с участием кубической фазы нитрида алюминия более вероятно, чем с гексагональной.

В пятой главе приведены экспериментальные обоснования предварительным выводам, сделанным на основе литературного и термодинамического анализа и результатов первопринципного моделирования.

Основная технология, изучаемая в работе, газофазный синтез из фторидов, основанный на следующих реакциях:



Для модифицирования получаемого нитрида алюминия в исходную шихту добавляли гексафтортитанат натрия Na_2TiF_6 , который при нагревании в присутствии восстановителя (металлического Al) разлагается на NaF и TiF_3 . Затем трифторид титана взаимодействует с азотом, образуя совместные нитриды AlN-TiN .





$$\Delta G_{1100\text{ }^\circ\text{C}} = -302 \text{ кДж/моль.}$$

Экспериментальные исследования выполняли на установке по получению порошковых материалов, главным элементом которой является реактор трубчатого типа (рис. 5). Для определения влияния технологических параметров процесса на получение модификаций нитрида алюминия была проведена серия из 21 эксперимента.

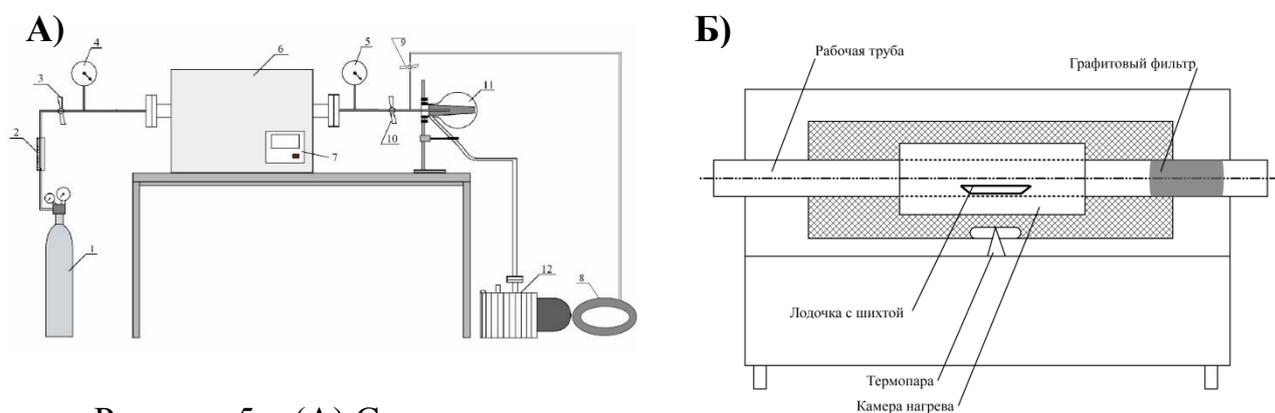


Рисунок 5 – (А) Схема установки исследования процесса синтеза, 1 – газовый баллон; 2 – газобаллонный манометр; 3 – входной расходомер; 4 – манометр; 5 – вакуумметр; 6 – электропечь, 7 – термоконтроллер; 8 – шина с аргоном; 9 – выходной расходомер; 10 – перекрыватель линии; 11 – фильтр; 12 – насос.

(Б) Продольный разрез электропечи

Тонкодисперсный порошок кубического нитрида алюминия образовывался на графитовом фильтре, находящемся после лодочки, совместно с нитридом титана и трифторидом алюминия. Поэтому задача состояла в таком подборе технологических параметров и пространственного расположения термических зон, при котором зона протекания реакция была бы вынесена за лодочку.

Подобного эффекта удалось добиться за счет уменьшения давления в системе и увеличения скорости подачи азота, что способствовало более интенсивному испарению трифторида алюминия и высокой скорости переноса образующегося монофторида за лодочку.

Это позволило получить смесь кубического AlN и TiN на графитовом фильтре совместно с AlF₃, который удаляли последующей отгонкой в том же трубчатом реакторе. Из числа полученных данных выбраны наиболее подходящие технологические параметры осаждения кубической модификации AlN (таблица 3).

Рентгенограммы и изображение формы частиц образцов до и после отгонки представлены на рисунке 6.

Таблица 3 – Условия эксперимента по получению модификаций нитрида алюминия

Стехиометрическое соотношение Al:AlF ₃	Расход азота, мл/сек	Температура синтеза, °С	Давление в системе, МПа	Мольная концентрация Na ₂ TiF ₆ , %
2:1	5	1100	0,05	20

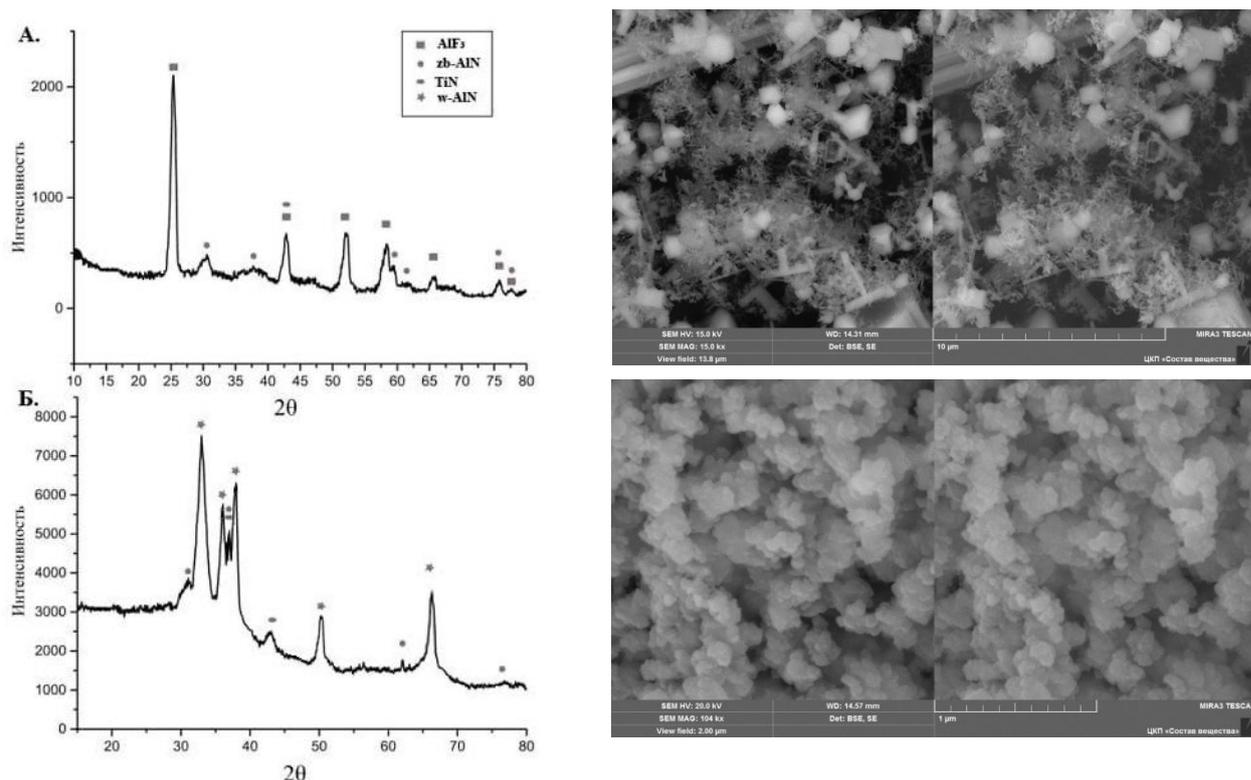


Рисунок 6 – Рентгенограмма и изображение формы частиц образцов А) до отгонки AlF₃, Б) после отгонки AlF₃

Для получения кубического нитрида алюминия совместно со смешанным нитридом AlN-TiN целесообразно проводить эксперимент в атмосфере азота без участия транспортного газа аргона. Кроме того, для

организации процесса синтеза целесообразно предусмотреть конструкцию, при которой лодочка с исходной шихтой будет помещена в уже прогретую до температуры синтеза зону реакции, чтобы избежать как преждевременного испарения AlF_3 и Na_2TiF_6 , так и реакции прямого азотирования алюминиевого расплава.

Ещё один подход был использован в настоящей работе для получения кубического нитрида алюминия, который заключался в осуществление полиморфного перехода $w\text{-AlN} \rightarrow rs\text{-AlN}$ в камере одноосного сжатия типа «двойной торонд» при давлении ~ 12 ГПа и температурах 1200 °С (образец 498), 1500 °С (образец 563).

Для этого смесь нитридов алюминия и титана (3 мол. %) перемешивали в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 60 минут.

Сформованные из порошка таблетки диаметром 5 мм и высотой 3 мм, помещали в ячейку высокого давления из литографского камня и подвергали термобарической обработке. Химический состав образцов и условия их термобарической обработки представлены в таблице 4. На рисунке 7 представлены дифрактограммы исходной смеси и полученных после обработки образцов.

Таблица 4 – химический состав образцов и условия их термобарической обработки

Образец	Мол. % Ti в $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$	Температура обработки	Приложенное давление	Время обработки
Образец 498	3	1200	12 ГПа	3 мин
Образец 563	3	1500	12 ГПа	3 мин

На рентгенограмме образца 563 появились новые пики, по положению и относительной интенсивности соответствующие рефлексам от плоскостей (200), (220) и (111) $rs\text{-AlN}$. Содержание фазы $rs\text{-AlN}$ в образце 563 составило ~ 3 %.

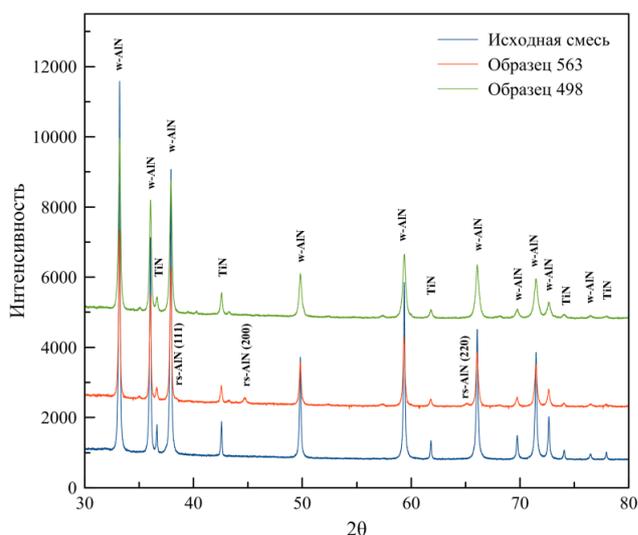


Рисунок 7 – Дифрактограммы исходной смеси, образцов 563 и 498

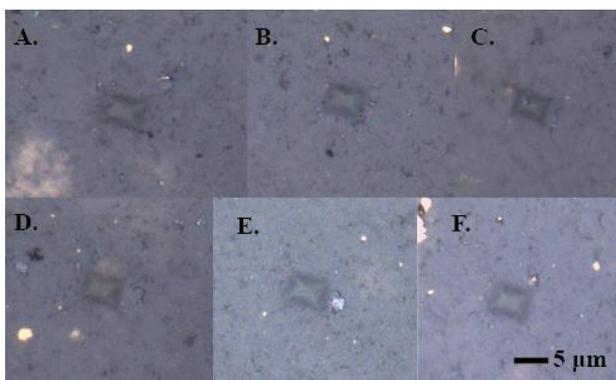


Рисунок 8 – изображение поверхности образца с отпечатками от алмазного индентора

Полученные образцы были исследованы на микротвердость и теплопроводность (рис. 8, 9). Микротвердость определяли методом Виккерса с нагрузкой на индентор 50 г. Определение теплопроводности проводили методом частотного разделения.

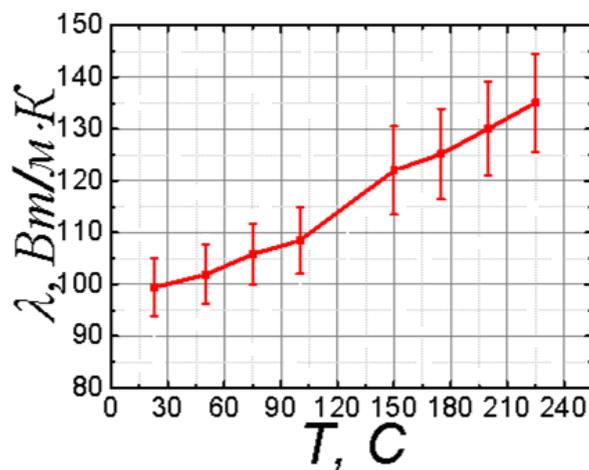


Рисунок 9 – зависимость коэффициента теплопроводности образца 563 от температуры

В шестой главе приведен механизм процесса образования модификаций нитрида алюминия и предложена технологическая схема газофазного синтеза. Также в шестой главе рассмотрены возможные механизмы влияния добавки нитрида титана на свойства кубического нитрида алюминия.

Полиморфный переход $w\text{-AlN} \rightarrow rs\text{-AlN}$ в присутствии добавки 3 мольных % TiN при $T = 1500\text{ °C}$ был зафиксирован при давлении 12 ГПа,

что на 25% ниже ранее опубликованных и теоретических, и экспериментальных данных по давлению полиморфного перехода чистого нитрида алюминия.

Средние значения микротвердости, рассчитанные по десяти измерениям, составили $31,5 \pm 0,8$ ГПа для образца 498 и $31,9 \pm 0,7$ для образца 563, что совпадает в пределах погрешности. Полученные значения вдвое больше, чем микротвердость $w\text{-AlN}$, однако уступают максимальным значениям микротвердости, достигнутым для твердых растворов $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ при $x \sim 0.75$.

Таким образом, микротвердость образцов не зависит от температуры термобарической обработки, а её показатель может быть обусловлен несколькими другими факторами, а также их совокупным влиянием:

а) внедрением атомов титана в гексагональную решетку нитрида алюминия, вызывающее остаточное напряжение и, соответственно, увеличивающее микротвердость;

б) образованием твердого раствора $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ кубической структуры, обладающего высокой твердостью;

в) остаточным механическим напряжением, которое полностью не снижается до нуля после снятия давления.

Теплопроводность образца 563 составила 95 ± 5 Вт/м*К, а образца 498 – 55 ± 5 Вт/м*К при 300 К, что уступает максимальным значениям теплопроводности, достигнутым для чистого поликристаллического нитрида алюминия.

При относительно низких температурах (до 500 К) теплопроводность в основном обуславливается рассеянием фононов на дефектах и границах зерен. Это объясняет большее значение коэффициента теплопроводности в образце 563 по сравнению с образцом 498, который подвергался термобарической обработке при более низкой температуре и, соответственно,

расстояние межзеренных границ в этом образце больше, что ведет к деградации теплопроводности (рис. 10).

Таким образом, добавка нитрида титана создает как границы раздела фаз (нерастворенные в нитриде алюминия зерна нитрида титана), так и напряжения в кристаллической решетке, связанные с образованием твердых растворов, что приводит к уменьшению теплопроводность керамики из-за рассеяния фононов на границах зерен и дефектах.

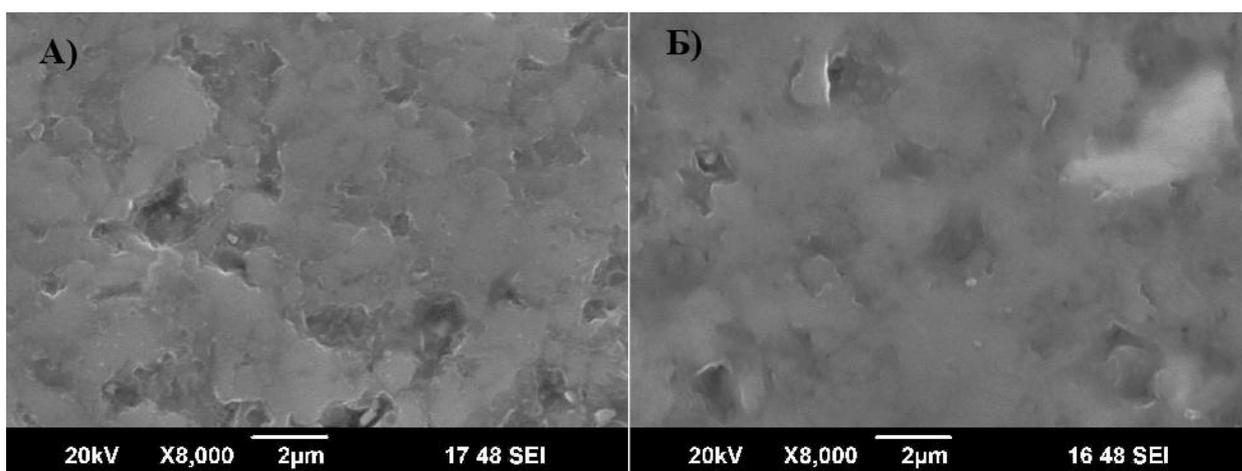


Рисунок 10 – изображение поверхности образца А) 563, Б) 498.

Тем не менее, итоговое значение теплопроводности полученных образцов является высоким по сравнению с коэффициентами теплопроводности индивидуального TiN и твердого раствором $Al_{0.67}Ti_{0.33}N$ в области составов $x \sim 0.35 - 0.54$, которые не превосходят 15 Вт/м*К при 300 К. А, учитывая высокую твердость полученных материалов, они могут представлять интерес в приложениях, требующих сочетания высокой износостойкости и эффективного отвода тепла.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1) На основании анализа литературных данных о технологиях получения кубического нитрида алюминия и его допированных соединений сформулированы основные приемы, позволяющие получать нитрид алюминия кубической модификации: использование неравновесных процессов; использование процессов, приводящих к образованию

наноразмерных частиц; использование присадок кубических нитридов, таких как TiN; использование процессов, в которых прекурсор нитрида алюминия имеет кубическую структуру со схожими с кубическим AlN параметрами решетки;

2) По данным термодинамического анализа показано, что воздействуя на процессы зародышеобразования, возможно проводить избирательный синтез модификаций нитрида алюминия из фторидов. Определено взаимное влияние парциальных давлений компонентов газовой смеси, участвующей в газофазном синтезе нитрида алюминия из фторидов, на модификацию получаемого AlN;

3) На основе первопринципных расчетов определено, что энергетически возможно соединений на основе кубического нитрида алюминия, моделирующих легированные титаном $Al_{1-x}Ti_xN$ кубические фазы при $x \sim 0.03$. Определено, что химическая связь в идеальном кубическом нитриде алюминия носит выраженный ионный характер, однако с увеличением содержания титана в $Al_{1-x}Ti_xN$ возрастает роль ковалентной составляющей, что качественно объясняет стабилизацию твердого раствора при $x \sim 0.25$. Определено, что для кубической модификации AlN можно ожидать меньшую химическую активность по отношению к кислороду, нежели для гексагональной;

4) Предложены два способа получения кубических модификаций нитрида алюминия: газофазный синтез из фторидов и термобарическая обработка смеси AlN/TiN;

5) Определены технологические параметры получения модификаций нитрида алюминия. Для газофазного синтеза нитрида алюминия наиболее подходящими параметрами являются стехиометрическое соотношение $Al:AlF_3 - 2:1$; поток азота – 5 мл/с; температура синтеза – 1100 °С; давление в реакторе – 0,05 МПа; мольная концентрация Na_2TiF_6 в исходной шихте – 20 %. Для термобарической обработки: прикладываемое давление – 12 ГПа, температура – 1500 °С, мольная концентрация добавки TiN – 3 %;

6) Определено, что на структуру получаемого нитрида алюминия влияет наличие модифицирующей добавки нитрида титана, а также степень пересыщения в системе в процессе газофазного синтеза, приводящая к образованию нитрида в виде нанодисперсного порошка;

7) Определено, что легирование нитрида алюминия титаном приводит к увеличению прочностных характеристик и уменьшению теплопроводности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК

1. **Kudyakova V.S.** Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of aluminum nitride: A method and its advantages [Текст] / V.S. Kudyakova, V.V. Bannikov, A.A. Elagin, R.A. Shishkin, M.V. Baranov, A.R. Beketov // Technical Physics Letters. – 2016. – Vol. 42– P. 260–262. (0,21 п.л./ 0,13 п.л.).

2. **Kudyakova V.S.** Aluminium nitride cubic modifications synthesis methods and its features. Review [Текст] / V.S. Kudyakova, R.A. Shishkin, A.A. Elagin, M.V. Baranov, A.R. Beketov // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37, № 4. – P. 1143-1156. (0,85 п.л. / 0,60 п.л.).

3. **Kudyakova V.S.** Thermodynamic evaluation of nucleation as a method for selection of aluminium nitride modifications [Текст] / V.S. Kudyakova, R.A. Shishkin, F.M. Zykov, K.V. Zvonarev, A.V. Chukin, E.V. Polyakov, A.R. Beketov // Journal of Crystal Growth. – 2018. – Vol. 486 – P. 111-116. (0,31 п.л. / 0,21 п.л.).

4. **Kudyakova V.S.** Electronic structure and magnetic properties of doped $Al_{1-x}Ti_x N$ ($x = 0.03, 0.25$) compositions based on cubic aluminum nitride from ab initio simulation data [Текст] / V.V. Bannikov, A.R. Beketov, M.V. Baranov, A.A. Elagin, V.S. Kudyakova, R.A. Shishkin // Physics of the Solid State. – 2016. – Vol. 58 – P. 924–932. (0,5 п.л. / 0,2 п.л.).

5. **Kudyakova V.S.** Electronic structure and magnetic properties of hexagonal and cubic forms of aluminum nitride doped with sp-impurities (B, C, O) [Текст] / V.V. Bannikov, V.S. Kudyakova, A.A. Elagin, A.R. Beketov, M.V. Baranov // Journal of Structural Chemistry. – 2016. – Vol. 42 – P. 1539-1544. (0,31 п.л. / 0,1 п.л.).

Патенты РФ:

6. Пат. 2638975 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Способ получения дисперсного нитрида алюминия, установка и реакционная камера для его осуществления / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин, **В. С. Кудякова**: заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU). - 2015152708 : заявл. 08.12.2015 ; опубл. 19.12.2017, Бюл. № 35.

7. Пат. 26310076 Российская Федерация МПК C01B 21/072 (2006.01) Реакционная камера установки для получения дисперсного нитрида алюминия / А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, **В. С. Кудякова**, Ю. Д. Афонин: заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU). - 2014139238 : заявл. 29.09.2014 ; опубл. 18.09.2017, Бюл. № 26.

Публикации в прочих научных изданиях

8. **Кудякова В.С.** Выбор метода синтеза кубического нитрида алюминия [Текст] / В. С. Кудякова, А. А. Елагин, Ф. М. Зыков // Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2015: сборник тезисов 2-ой Международная молодежная научная конференция. – Екатеринбург, 2015, – с. 227. (0,12 п.л. / 0,1 п.л.).

9. **Кудякова В.С.** Газофазный синтез модификаций нитрида алюминия [Текст] / В. С. Кудякова, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов // Химическая технология функциональных наноматериалов: сборник тезисов всероссийской молодежной конференции с международным участием. – Москва, 2015, – сс. 120-121. (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

10. **Кудякова В.С.** Термодинамическая оценка процессов получения модификаций нитрида алюминия [Текст] / А. Р. Бекетов, В. С. Кудякова, М. В. Баранов, Е. В. Поляков, А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, Ф. М. Зыков // Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы: сборник тезисов до 10-й Всероссийской конференции. – Санкт-Петербург, 2015, – с. 81. (0,12 п.л. / 0,03 п.л.).

11. **Кудякова В.С.** Строение, способы получения и свойства кубических модификаций нитрида алюминия [Текст] / В. С. Кудякова, А. А.

Елагин, Р.А. Шишкин, А. Р. Бекетов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: сборник тезисов XXVI Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург, 2016, – сс. 237-238. (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

12. **Кудякова В.С.** Особенности строения и свойств кубического нитрида алюминия и легированного состава $Al_{1-x}Ti_xN$ [Текст] / В. С. Кудякова, Р. А. Шишкин, В. Д. Муратов, А. А. Елагин // Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016: сборник тезисов 3-ей Международной молодежной научной конференции. – Екатеринбург, 2016, – с. 341. (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

13. **Кудякова В.С.** Synthesis conditions and properties of cubic AlN [Текст] / В. С. Кудякова, Р. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Сборник тезисов международной конференции. – Екатеринбург, 2016, – с. 347. (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

14. **Кудякова В.С.** Синтез кубического нитрида алюминия низкотемпературным плазменным азотированием [Текст] / В. С. Кудякова, А. Ф. Кокорин, А. Р. Бекетов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Сборник тезисов XXVIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург, 2018, – С. 222. (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

В списке представлены 7 основных тезисов докладов конференции, в которых отражены наиболее значимые результаты исследования. Дополнительно 7 тезисов докладов по теме исследования были опубликованы в сборниках XXVI, XXVIII Российских молодежных научных конференций «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016», XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, международной конференции АММ-2016.

Подписано в печать 16.10.2018 Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 1,0 Тираж 100 экз. Заказ № 97

Ризография НИЧ УрФУ
620002, ул. Мира, 19