



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института химии твердого
тела и механохимии СО РАН

 А.П. Немудрый

«марта» 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Кудяковой Валерии Сергеевны «**Разработка технологии стабилизации кубических модификаций нитрида алюминия**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Актуальность темы и цели работы

Нитрид алюминия обладает одним из самых высоких коэффициентов теплопроводности среди керамических материалов, поэтому активно используется в электронной, электротехнической, металлургической, атомной областях промышленности, где от материалов требуется сочетание теплопроводности, химической, механической и электрической прочности.

Несмотря на то, что методы синтеза нитрида алюминия и технологии его промышленного производства уже освоены, в настоящее время ведутся поиски способов модифицирования нитрида алюминия и использование материалов на его основе, которые позволят как улучшить функциональные свойства, так и использовать AlN для новых приложений. Для улучшения прочностных характеристик нитрида алюминия на его основе изготавливают композиты с добавками нитрида титана и нитрида бора; псевдобинарные твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ представляют интерес как целый класс

широкозонных полупроводниковых материалов с запрещенной зоной в интервале энергий от 3 до 6 эВ при $0 \leq x \leq 1$; гетероструктуры AlN/GaN используют в качестве эпитаксиальных квантовых точек.

Особый интерес вызывают метастабильные кубические модификации нитрида алюминия, характеризующиеся более высокой теплопроводностью, твердостью, электрической прочностью. Их свойства представлены в литературе в основном в качестве теоретических прогнозов, а немногочисленные экспериментальные исследования были проведены на тонкопленочных объектах.

Таким образом, задача получения компактных образцов нитрида алюминия, содержащего кубическую фазу, и определение свойств этих материалов является **актуальной задачей**.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованных источников, включающего 174 наименования. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы литературные данные о способах синтеза кубических модификаций нитрида алюминия, определены основные технологические приемы. Представлены данные о кристаллической структуре, свойствах и возможных областях применения модификаций нитрида алюминия.

Во второй главе описаны исходные материалы и способы их подготовки, а также методы исследования физико-химических свойств исходных компонентов и продуктов взаимодействия.

Третья глава посвящена анализу процессов зародышеобразования различных фаз нитрида алюминия термодинамическим методом с целью определения условий избирательного синтеза кубических модификаций и планирования экспериментов газофазного синтеза.

Четвертая глава освещает результаты *ab initio* моделирования фазовой стабильности и электронных свойств твердого раствора формального состава $Al_{1-x}Ti_xN$ на основе кубического нитрида алюминия, а также относительной химической активности кубического нитрида алюминия по отношению к кислороду, углероду и бору сравнительно с гексагональным.

В пятой главе представлены результаты экспериментов по газофазному синтезу модификаций нитрида алюминия из фторидов, термобарической обработке нитрида алюминия с добавкой 3 мольных % нитрида титана, а также исследование полученных продуктов взаимодействия.

Наконец, в шестой главе обсуждается механизм процесса синтеза и предлагается технологическая схема получения нитридного материала, содержащего нитрид алюминия в кубической фазе. Проанализирована связь условий синтеза со структурой получаемых продуктов, а также взаимосвязь структуры и свойств материалов.

Выводы приведены в диссертации после каждой главы и отражают основные результаты научных исследований.

В заключении автор подводит итоги, показывает перспективы внедрения полученных результатов.

Диссертация Кудяковой В.С. является многоплановым и глубоким исследованием, поэтому кроме актуальности работы, следует остановиться на неоспоримых достоинствах рецензируемой диссертации.

Научная новизна результатов исследования. Во-первых, на основе глубокого и всестороннего анализа известных сведений о методах получения модификаций нитрида алюминия обоснована целесообразность газофазного способа получения нитридного материала из фторидов. Автор обосновывает

возможность использования доступных материалов: газообразного азота, трифторида алюминия и гексафтортитаната натрия.

Во-вторых, автор впервые выполнил термодинамический анализ процессов зародышеобразования модификаций нитрида алюминия и связал результаты анализа с технологическими параметрами процесса. Также впервые на основе первопринципных была показана возможность образования соединений на основе кубического нитрида алюминия, моделирующих легированные титаном $Al_{1-x}Ti_xN$ кубические фазы при $x \sim 0,03$.

В-третьих, впервые экспериментально изучены особенности газофторидного метода получения нитридного материала, содержащего нитрид алюминия в газовой фазе. Здесь результаты термодинамического метода исследования проверены, дополнены экспериментальными данными исследований влияния температуры, давления газовой фазы, соотношения компонентов на состав и структуру получаемого нитрида.

В-четвертых, впервые были получены и охарактеризованы материалы, содержащие нитрид алюминия в кубической фазе.

Практическая значимость работы.

Разработана технология непрерывного получения дисперсного нитридного материала, содержащего нитрид алюминия в кубической фазе. Получены новые материалы с микротвердостью до $31,9 \pm 0,7$ ГПа и теплопроводностью до 95 ± 5 Вт/(м*К). Практическую значимость работы подтверждает и то, что работа выполнена в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы" (соглашение № 14.578.21.0200, проект № ПНИЭР RFMEFI57816X0200), гранта РФФИ № 18-33-01136, гранта фонда содействия инновациям по договору № 11987ГУ/2017.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Полученные в данной работе результаты и разработанные методики могут быть использованы в научной деятельности Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), Института физики твердого тела РАН (Черноголовка), Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (Москва), Института химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург), Уральского федерального университета им первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург), Новосибирского государственного университета (Новосибирск). Полученные автором теоретические результаты могут применяться в учебном процессе при изучении курсов «Физическая химия» и «Химия твердого тела».

Общие замечания.

1. Крайне неудачно сформулирована основная цель работы: «разработка технологии получения модифицированного нитрида алюминия...». Во-первых, нигде в диссертации не поясняется, что значит «модифицированный». Имеется ли в виду кубическая модификация, смесь модификаций, допированный титаном нитрид или нитридный продукт. Последний термин опять же принадлежит автору и неизвестно, что именно он означает. Во-вторых, в заключении на стр.131 заявляется, что цель достигнута, с чем невозможно согласиться. В лучшем случае разработана лабораторная методика получения продукта, в котором незначительную часть составляет кубический нитрид алюминия. В случае полиморфного перехода под давлением указано, что целевой фазы 3%, а в случае газофазного синтеза выход целевого продукта не указан. Фразу «на графитовом фильтре большое количество тонкодисперсного порошка из смеси трифторида алюминия, нитридов алюминия и титана» трудно считать описанием технологического выхода продукта, тем более, что в лодочке остались непрореагировавшие вещества. На стр. 115 приведены единственные в тексте рентгенограммы, из которых следует, что кубической фазы даже после отгонки фторида алюминия в продукте не очень много. На

стр.121 указывается, что содержание кубической фазы на фильтре составляло 10%, однако непонятно по отношению к гексагональной фазе или к ...

2. В главе 5, посвященной экспериментальным результатам, приводится таблица 5.2 «наиболее информативно отражающая зависимость формы получаемого нитрида алюминия от технологических параметров синтеза». В таблице приведены условия экспериментов, иногда фотографии лодочки с содержимым и текст, например: «В лодочке образовался порошок нитрида алюминия, на поверхности очень тонкий слой кремния. На графитовом фильтре образовались кристаллы трифторида алюминия». Никаких оснований не верить автору у нас нет, но и ни одной подтверждающей рентгенограммы или другого экспериментального результата в главе, к сожалению, не приводится.

3. Несмотря на то, что весьма интересно для специалиста в данной области ознакомиться с результатами термодинамических расчетов или моделирования *ab initio*, а высокий профессиональный уровень этих работ подтвержден публикациями в весьма авторитетных журналах, автор не устанавливает логическую связь между моделированием и экспериментом. Какие конкретно результаты моделирования и каким образом были использованы в отработке методики, например, газофазного синтеза. Вряд ли общеизвестный факт, что, меняя степени пересыщения и другие условия, можно влиять на размер образующихся частиц, а размер определяет модификацию продукта, требовал моделирования. Как именно влияют параметры и какие из них следует менять в ту или иную сторону для получения кубической или иной модификации, автору стоило бы указать конкретно.

4. При проведении первопринципного моделирования химической активности нитрида алюминия по отношению к кислороду, бору, углероду, были использованы схемы элементарных ячеек, моделирующие примесные фазы $AlN_{0.75}X_{0.25}$ ($X = B, C, O$). Элементы примесей и азот обладают разными

степенями окисления. Каким образом соблюдалось условие об электронейтральности соединений?

5. На страницах 20, 38 в рамках одного раздела сделаны разрывы страниц.

Данные замечания не затрагивают сути материала, представленного в диссертации, и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Заключение

В целом диссертационная работа В.С. Кудяковой представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Высказанные вопросы и замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы.

Автором проделан большой объём работы, исследования выполнены на высоком методическом уровне с применением современных методов исследования. Это даёт основания считать, что полученные результаты достоверны, а защищаемые положения обоснованы.

Материал защищаемой работы полностью отражен в автореферате и в 5 опубликованных статьях, а также апробирован на ряде всероссийских и международных конференций.

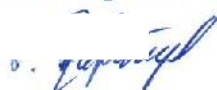
Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

По актуальности темы, объёму выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследований и практической значимости диссертационная работа «Разработка технологии стабилизации кубических модификаций нитрида алюминия» соответствует требованиям п. №9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых к кандидатским диссертациям. А её автор, Кудякова Валерия Сергеевна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата

технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертационная работа В.С.Кудяковой была обсуждена на проблемном семинаре лаборатории химического материаловедения 18 марта 2019 г.

Старший научный сотрудник лаборатории химического материаловедения,
руководитель группы тонкой керамики,
к.х.н.



Гарегин Раймондович Карагедов

Заведующий лабораторией химического материаловедения,
д.х.н.



Александр Петрович Немудрый

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
твёрдого тела и механохимии СО РАН:

Адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,

root@solid.nsc.ru,

т. (383) 332-40-02