

06

Газофазный синтез гексагональной и кубической фаз нитрида алюминия — метод и его преимущества

© В.С. Кудякова¹, В.В. Банников², А.А. Елагин¹, Р.А. Шишкин¹,
М.В. Баранов¹, А.Р. Бекетов¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: valeriya_kudyakova@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 августа 2015 г.

Приведено краткое описание экспериментальных результатов по синтезу AlN газофазным высокотемпературным методом и исследованию фазового состава продуктов реакции. Впервые показана возможность синтеза упомянутым способом из AlF₃ дисперсного нитрида алюминия как в гексагональной, так и в кубической модификациях.

Кристаллический нитрид алюминия наиболее распространен в гексагональной вюрцитоподобной форме (*w*-AlN), однако известны также несколько его метастабильных кубических модификаций: две типа сфалерита (*s*-AlN) и одна — типа каменной соли (*r*-AlN) [1–3]. Интерес к упомянутым метастабильным фазам определяется их уникальными физико-химическими характеристиками [4], позволяющими рассматривать кубический нитрид алюминия как перспективный материал для улучшения свойств антикоррозионных покрытий из нитридов переходных металлов [5]. В то же время нитрид алюминия имеет и самостоятельное практическое значение, прежде всего, как материал для приложений, требующих сочетания высокой теплопроводности и электрического сопротивления, а также коррозионной стойкости в газовых средах.

Формирование метастабильной кубической модификации нитрида алюминия наряду с вюрцитоподобной было зафиксировано при использовании традиционных высокотемпературных методов синтеза [1,6]. Однако при этом основным продуктом реакции является вюрцитоподобная

модификация, и возникает проблема разделения получаемых фаз w -AlN и r -AlN. Полиморфный переход вюрцитоподобной модификации AlN в кубическую наблюдается при давлении свыше 13 GPa [3]. Однако в рамках стандартных технологий реализация метода производства в значимых количествах метастабильного кубического нитрида алюминия, основанного на упомянутом фазовом переходе, представляется маловероятной.

Влияние присадок нитридов переходных металлов на стабилизацию кубической фазы AlN рассмотрено в ряде работ, где с помощью тонкопленочных технологий (конденсация из газовой фазы, эпитаксиальный рост, напыление) исследованы приемы изменения состава, основных физико-химических свойств сложных нитридов и сопутствующие фазовые превращения [2,7,8]. Не вдаваясь в особенности механизма и кинетики образования тонких пленок кубических нитридов, отметим два основных момента: 1) на основании экспериментальных исследований и теоретического моделирования показано, что стабилизирующее действие кристаллической структуры подложки распространяется лишь на несколько приповерхностных периодов решетки нитридных пленок [7,9], что ставит под сомнение возможность получения компактных образцов кубического AlN с помощью послойных тонкопленочных технологий; 2) фазовая устойчивость сложных трехкомпонентных нитридов зависит от температуры — понижение благоприятствует спиновому разложению с образованием кубических бинарных нитридов, в то время как повышение увеличивает вероятность образования вюрцитоподобной фазы [9].

Метод газофазного высокотемпературного синтеза обладает рядом преимуществ, а именно возможностью: 1) получать нитрид алюминия в наносостоянии за одну стадию, что защищено патентами [10,11]; 2) варьировать крупность частиц получаемого продукта и 3) получать чистый продукт с незначительным содержанием примесей углерода и кислорода. Поэтому представляется целесообразным исследование в рамках данного метода условий стабилизации кубического AlN, контролируемых технологическими параметрами: температурой, давлением газовой среды, составом твердой фазы, применением каких-либо специальных методов обработки. В данной работе впервые показано, что метастабильная кубическая модификация компактного нитрида алюминия может быть получена газофазным высокотемпературным способом из AlF_3 .

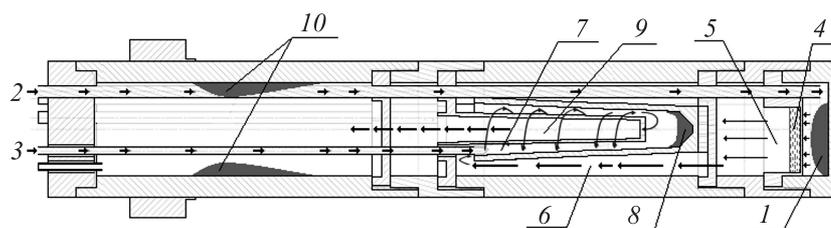
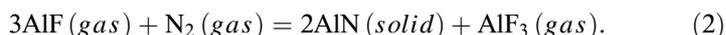
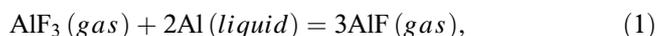


Рис. 1. Схема реакционной камеры (продольный разрез показан горизонтально): 1 — загружаемый трифторид алюминия; 2 — подача Ar; 3 — подача N₂; 4 — расплав Al; 5 — зона образования монофторида алюминия; 6 — газообразный AlF в токе аргона; 7 — зона реакции AlF с N₂; 8 — образующийся на фильтре *w*-AlN (продукт A); 9 — пары AlF₃ + образующийся *r*-AlN; 10 — конденсат AlF₃.

Термодинамический анализ процессов в системе Al–F–N позволяет сделать выводы о протекании в ней следующих реакций:



Экспериментальное получение нитрида алюминия проводилось в лабораторной установке, состоящей из высокотемпературного реактора, системы напуска и контроля расхода азота и системы вакуумирования. В качестве исходных материалов использовались очищенный вакуумной дистилляцией трифторид алюминия, особо чистый азот (ГОСТ 9293-74), металлический алюминий (ТУ 6-09-3742-87), футеровка реакционной камеры была выполнена из молибдена, графита и спеченного нитрида алюминия, ее продольный разрез представлен на рис. 1. В нижнюю часть реакционной ячейки помещали порошок трифторида алюминия и подвергали его сухой возгонке при 1150°C. Во время нагрева в эту зону также подавали Ar в качестве транспортного газа. Реакционная емкость с перфорированным дном, куда загружали алюминий, находилась над нижней частью ячейки. Здесь газообразный трифторид алюминия, проходя через отверстия в дне реакционной емкости, осуществлял барботирование алюминиевого расплава, что приводило к протеканию реакции (1). Стехиометрическое отношение

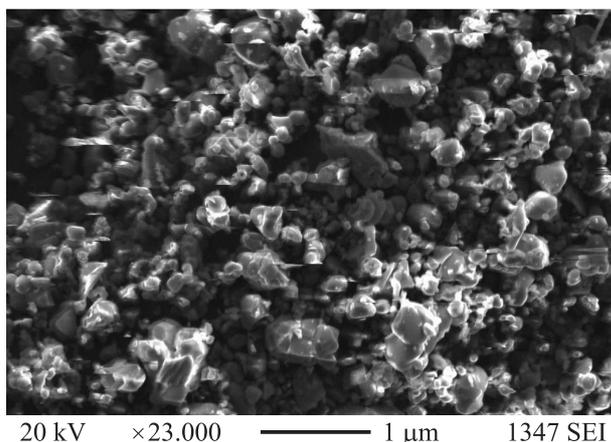


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц нитрида алюминия (продукт А).

Al:FIF поддерживалось равным 0.5, а температура — равной 1150°C. В средней части реакционной ячейки находилась зона образования AlN, где монофторид алюминия реагировал с газообразным азотом согласно уравнению реакции (2). Зона отделения AlN от AlF₃, представляющая собой углеволоконный мелкопористый фильтр, находилась выше. Продукты реакции, в том числе частицы трифторида алюминия, задерживались на фильтре. Разделение нитрида и трифторида алюминия проводилось повторной возгонкой последнего. В верхней части ячейки находилась зона конденсации AlF₃, где при температуре 800°C трифторид алюминия оседал на стенках камеры.

Фазовый состав продуктов реакции был определен посредством рентгенодифракционным анализом (дифрактометр Xpert PRO MRD, PANalytical). Морфология частиц была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6490LV, Jeol.

На рис. 2 и 3 представлены рентгенограмма и изображение морфологии частиц AlN, извлеченного из различных областей реакционной ячейки. На рентгенограмме продукта, извлеченного из высокотемпературной области (продукт А), отчетливо выражены дифракционные

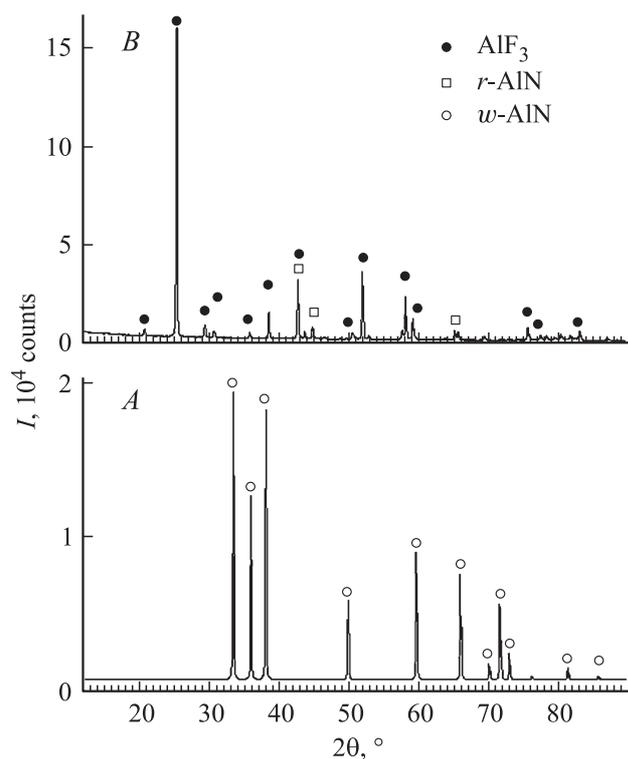


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов синтеза: продукт *A* (внизу), продукт *B* (вверху). Дифракционные рефлексы кубической и гексагональной модификации нитрида алюминия отмечены соответствующими значками.

рефлексы (100), (002) и (101), соответствующие гексагональной фазе AlN. Полученные результаты демонстрируют, что газофазный метод синтеза при температуре 1150°C позволяет получать ультрадисперсный гексагональный AlN с высоким выходом реакции, при этом частицы имеют преимущественно микронный размер и кристаллическую форму. На рентгенограмме продукта, извлеченного из низкотемпературной части ячейки (продукт *B*), присутствуют дифракционные пики (311) и (400), соответствующие кубической фазе AlN, интенсивность ко-

торых позволяет сделать вывод о содержании r -AlN равном $\sim 10\%$. Образование кубической модификации AlN предположительно связано с температурой синтеза, поскольку оно зафиксировано при более низкой температуре, нежели стабилизация вюрцитоподобной фазы. Следует отметить, что авторами [12] также было обнаружено присутствие кубической фазы химически схожего с нитридом алюминия GaN в продукте газофазного синтеза при температурах ниже 1000°C , в то время как при более высоких температурах образовывалась преимущественно стабильная гексагональная модификация.

Таким образом, впервые газофазным способом из трифторида алюминия был получен продукт, содержащий как вюрцитоподобную, так и кубическую фазы нитрида алюминия. Предположительно, стабилизация кубической структуры AlN в процессе газофазного синтеза обуславливается определенной температурой реакционной зоны. На наш взгляд, представленные в работе первичные результаты дают основания считать газофазную технологию синтеза перспективным методом получения кубической модификации нитрида алюминия в объемном состоянии.

Работа поддержана ФЦП Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.575.21.0006, идентификатор проекта RFMEFI57514X0006.

Список литературы

- [1] Wang J., Wang W.L., Ding P.D. et al. // *Diam. Rel. Mater.* 1999. V. 8. P. 1342.
- [2] Petrov I., Mojab E., Powell R.C., Greene J.E., Hultman L., Sundgren J.-E. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. P. 2491.
- [3] Xia Q., Xia H., Ruoff A.L. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. P. 8198.
- [4] Heiner V., Heidrum R. Patentschrift DD 292903 A5. Bundesrepublik Deutschland, 1991.
- [5] Höling A., Hultman L., Odén M., Sjölen J., Karlsson L. // *Surf. Coat. Tech.* 2005. V. 191. P. 384.
- [6] Kuang J., Zhang C., Zhou X., Liu Q., Ye C. // *Mater. Lett.* 2005. V. 59. I. 16. P. 2006.
- [7] Kakuda M., Morikawa S., Kuboya S., Yaguchi H., Onabe K. // *J. Crystal Growth.* 2013. V. 378. P. 307.
- [8] Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Eds: Tomashik V., Perrot P., Effenberg G., Ilyenko S. Landolt-Börnstein database. Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 2005. P. 322.

- [9] *Yoshida T., Yoshitake T., Sumitani K., Ohtani R., Nakagawa Y., Mohri S., Nagayama K.* // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 638–642. P. 1921.
- [10] *Афонин Ю. Д., Бекетов А.Р., Анилко А.В., Малков В.Б., Черепанов А.Н., Шутьгин Б.В.* Патент на изобретение № 2312061, приоритет от 25.04.2006.
- [11] *Афонин Ю.Д., Бекетов А.Р., Бекетов Д.А., Черный Н.Л.* Патент № 2312060, приоритет от 28.01.2005.
- [12] *Hara K., Matsuno Y., Matsuo Y.* // Japan. J. Appl. Phys. 2001. V. 40, P. L242.