

На правах рукописи

Кузнецов Константин Борисович

**СИНТЕЗ КОМПАКТНЫХ
НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор, академик РАН
Солнцев Константин Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кецко Валерий Александрович

кандидат химических наук,
доктор технических наук,
доцент
Юрков Глеб Юрьевич

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Воронежский государственный университет»

Защита состоится « ___ » _____ 2011 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д002.060.04 при Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д002.060.04,
кандидат технических наук

Комлев В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Традиционные методы создания керамических изделий базируются на формировании заготовок из соответствующих порошков и последующем их отжиге. Эти способы не позволяют получать керамические изделия заданной сложной формы. Суть подхода окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) заключается в предварительном формировании из отдельных тонкостенных или волокнистых металлических фрагментов исходных преформ и последующем прямом окислении их с целью получения монолитного керамического изделия, сохраняющего исходную геометрию заготовок. В связи с этим подход ОКТК представляется нам наиболее перспективным для создания керамических изделий практически любой конфигурации.

Изделия из нитридов титана, циркония и гафния находят свое применение при изготовлении диффузионных барьеров в микроэлектронике, низкотемпературных резисторах, защитных и декоративных покрытиях.

Целью данного исследования являлось получение компактных нитридов переходных металлов – титана, циркония, гафния – прямым нагревом металлической преформы в атмосфере азота.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- сконструировать экспериментальную установку для получения нитридов титана, циркония, гафния;
- провести термодинамический расчет условий процесса нитридации;
- определить для каждого металла оптимальные условия проведения процесса нитридации;
- провести исследования структуры, морфологии, фазового состава и низкотемпературной электрической проводимости получаемых компактных материалов.

Научная новизна:

1. Впервые, используя подход окислительного конструирования, осуществлен синтез плотных керамик на основе нитридов титана, циркония, гафния,

активируемый резистивным нагревом металлической преформы заданной формы в среде молекулярного азота.

2. На основании термодинамического расчета зависимости давления паров в системе металл – азот от температуры и данных экспериментальных исследований полноты протекания нитридации металлической преформы установлены оптимальные характеристики (время, температура, давление) процесса нитридации.

3. Показано, что нитридация титана, циркония и гафния контролируется встречной диффузией атомов металла к поверхности преформы и атомов азота в объем. Выявлено влияние температурного режима процесса нитридации и состава реакционной среды на процессы фазообразования в керамиках на основе нитрида титана, циркония и гафния.

4. Показана возможность синтеза монокристаллического ориентированного кубического нитрида циркония при использовании в процессе окислительного конструирования в качестве преформы монокристаллического циркония. Впервые получены компактные образцы монокристаллического нитрида циркония.

5. Впервые в поликристаллических образцах нитрида циркония и нитрида гафния, полученных с применением подхода ОКТК, обнаружено резкое уменьшение электросопротивления в диапазоне температур 200–250 К.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методики синтеза компактных керамик на основе TiN, ZrN, HfN посредством резистивного нагрева металлической преформы заданной конфигурации в атмосфере азота.

2. Выявление оптимальных характеристик (время, температура, давление) процесса нитридации.

3. Установление влияния кислорода в составе реакционной среды на механизм процесса нитридации.

4. Разработка методики синтеза монокристаллического компактного ZrN.

5. Результаты исследований электросопротивления синтезированных нитридов титана, циркония и гафния в диапазоне температур 4,2-300 К.

Практическая значимость работы. Результаты исследования могут быть использованы при разработке технологии компактных керамик заданной конфигурации на основе TiN, ZrN, HfN.

Достоверность результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов исследования (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, четырехконтактный метод измерения электросопротивления). Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах материалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований свойств рассматриваемых материалов другими авторами.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов. Работы были выполнены в составе научного коллектива под руководством академика Солнцева К.А.

Апробация работы и публикации. По результатам исследований опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Приоритет авторов в создании способа получения нитрида тугоплавкого металла, изделий из него, полученных этим способом, и их применение закреплен в патенте РФ.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на шести научных мероприятиях: VII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро– и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007); Международная конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2007); Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (ин-

дустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2007); V Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2008); XIII Международный симпозиум «Упорядочение в металлах и сплавах» (Ростов-на-Дону – пос. Лоо, 2010); VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, одной главы экспериментальной части, обсуждения результатов, основных выводов по работе, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации – 102 страницы печатного текста, включая 58 рисунков, 6 таблиц и библиографический список из 82 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по теме выполняемой работы, в котором рассмотрены данные по электронной и кристаллической структуре и механизму образования нитридов металлов, а также способах получения керамик на основе TiN, ZrN, HfN.

Вторая глава содержит описание метода синтеза нитридов титана, циркония и гафния, а также методов их исследования.

Проведен термодинамический расчет возможности образования нитридов титана, циркония и гафния в интервале температур 1 200-3 000 К. Показано, что в данном интервале температур при достаточном для полной нитридации металла содержании азота в реакционной среде (28 г-атом азота на 47 г-атом титана, 91 г-атом циркония, 178 г-атом гафния, соответственно) процесс протекает до конца (рис. 1).

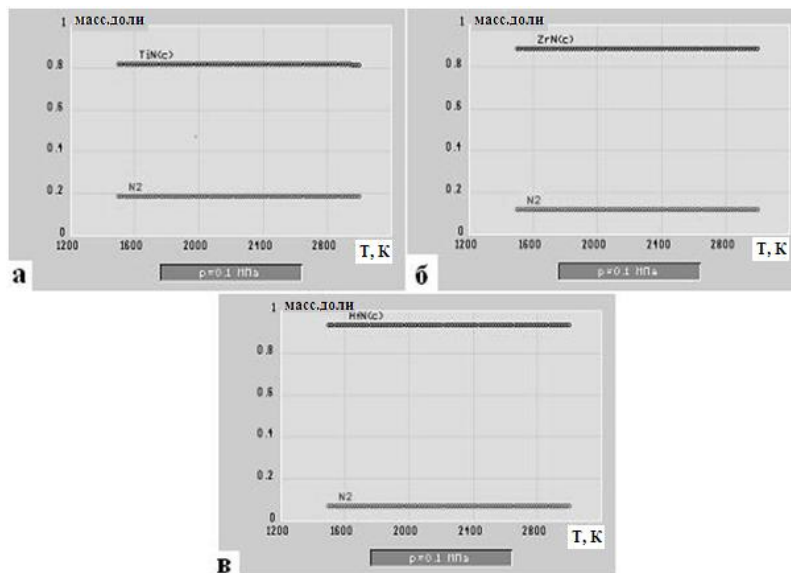


Рис. 1. Термодинамический расчет возможности фазообразования нитридов в интервале температур 1 200-3 000 К

а– TiN; б – ZrN; в – HfN

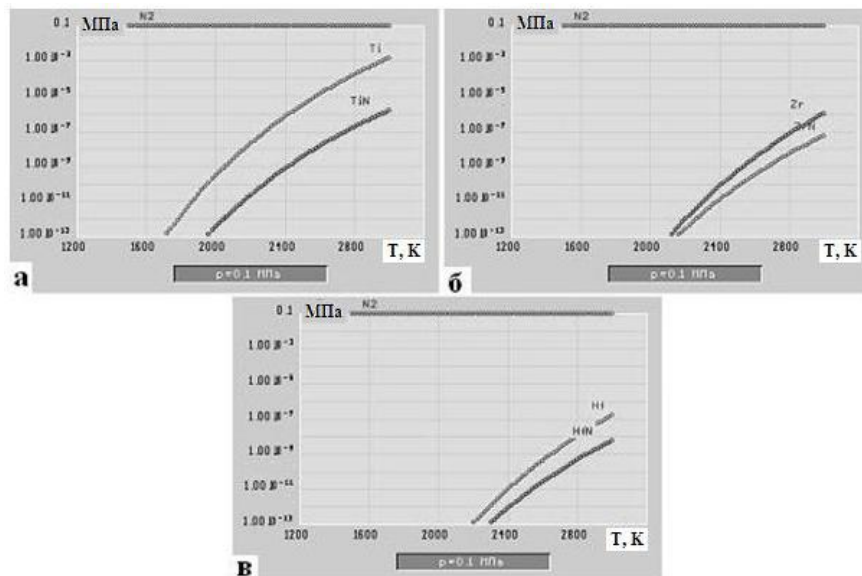


Рис. 2. Давление паров в интервале температур 1 200-3 000 К

а– TiN; б – ZrN; в – HfN

Термодинамический расчет давления паров показывает, что с повышением температуры синтеза происходит увеличение давления паров как исходного металла, так и соответствующего ему нитрида (рис. 2).

Из приведенного теоретического расчета очевидно сходство в поведении нитридов циркония и гафния и их отличие от нитрида титана в интервале температур 1 200-3 000 К. Можно предположить, что приведённые выше данные

применимы к условиям реального синтеза, следовательно, их использование позволяет подобрать оптимальные температуры для получения нитридных керамик: система Ti-N – 1 800-2 000 К, система Zr-N – 2 100-2 300 К, система Hf-N – 2 200-2 400 К.

Для получения компактных нитридов была спроектирована и изготовлена установка, схематичное изображение которой представлено на рис. 3.

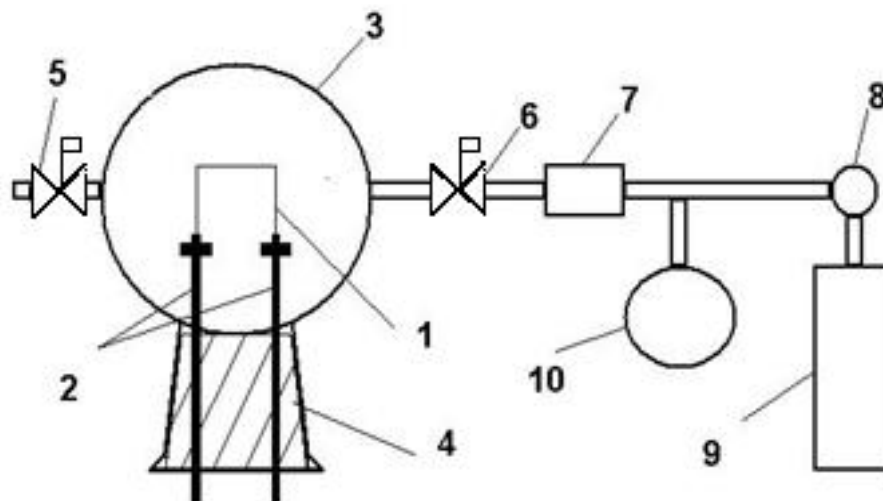


Рис. 3. Схема установки для нитридации

1 – преформа; 2 – тоководы; 3 – реактор; 4 – пробка из фторопласта; 5 – выпускной кран; 6 – впускной кран; 7 – печь с циркониевой стружкой; 8 – редуктор; 9 – газовый баллон с азотом; 10 – буферная камера

Установка состоит из трех основных частей: реактор, система подачи газа (азота) в реактор, система нагрева преформы (рис. 4).

Управление процессом может осуществляться как в ручном, так и в автоматическом режиме.

Система регулирования обеспечивает поддержание температуры преформы на заданном уровне в течение всего синтеза, а также позволяет измерять силу тока и напряжение на образце в реальном времени, благодаря чему в итоге можно рассчитать сопротивление преформы и по его изменению контролировать процесс нитридации.

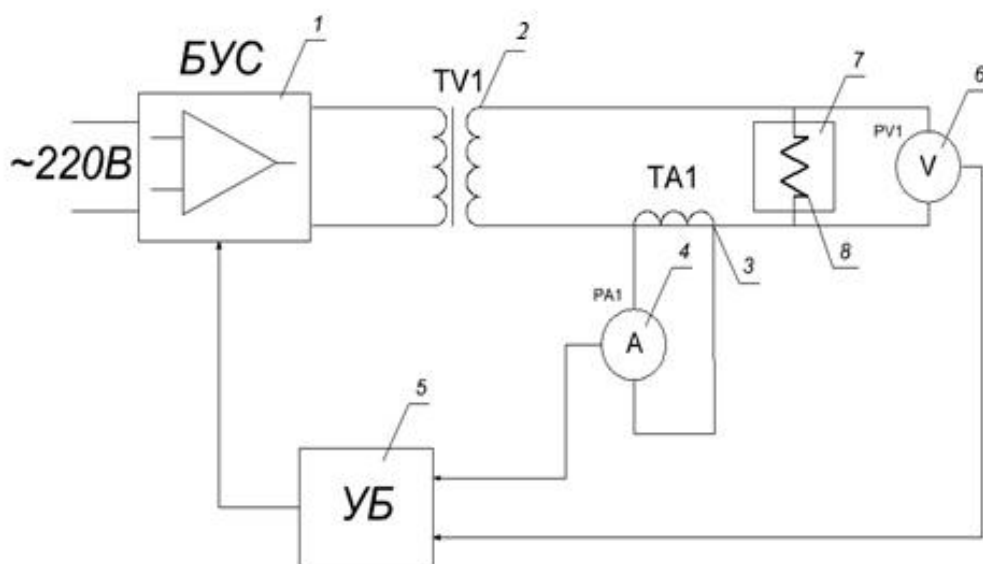


Рис. 4. Блок-схема системы нагрева преформы электрическим током
 1 – усилитель; 2 – трансформатор; 3 – трансформатор тока (ТТ);
 4 – амперметр; 5 – минитерм; 6 – вольтметр; 7 – реактор; 8 – преформа

В качестве преформ использовали пластины из титановой, циркониевой и гафниевой фольги (толщина от 100 мкм) и проволоки (диаметр от 100 мкм). С помощью зажимов преформу крепили на тоководах и помещали в реактор. Затем реактор продували газообразным азотом квалификации «особо чистый», который для удаления следов кислорода пропускали через заполненную циркониевой стружкой печь, нагретую до температуры 650 °С. Избыточное давление в реакторе (0,2 кПа) поддерживалось в течение всего процесса нитридации. Нагрев преформы осуществлялся прямым пропуском электрического тока через нее. Окончание изменения электрического сопротивления образцов свидетельствовало о полноте протекания процесса нитридации.

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости изменения электрического сопротивления нескольких титановых преформ в процессе их изотермического нагрева в атмосфере азота.

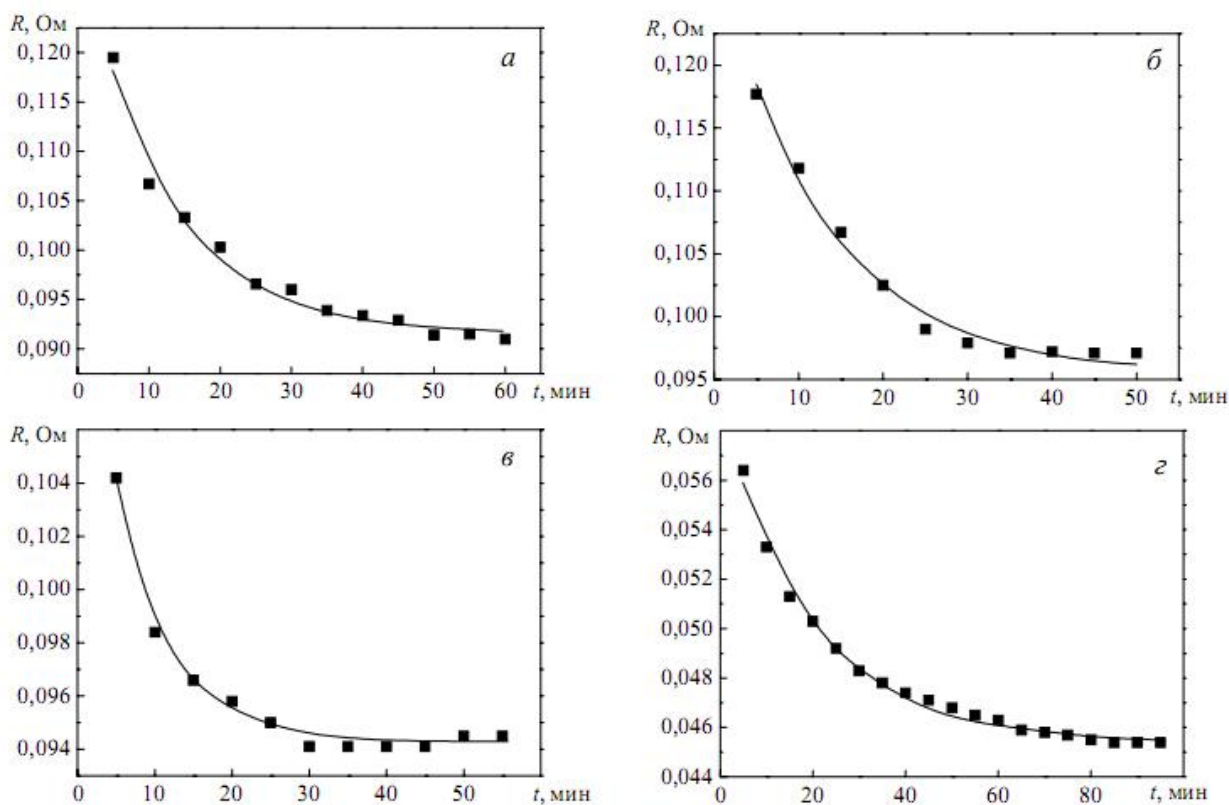


Рис. 5. Экспериментальные зависимости изменения электрического сопротивления титановых преформ в процессе нитридации

а – толщина преформы – 0,15 мм, $T = 1\ 600^{\circ}\text{C}$;

б – толщина преформы – 0,15 мм, $T = 1\ 800^{\circ}\text{C}$;

в – толщина преформы – 0,15 мм, $T = 2\ 000^{\circ}\text{C}$;

г – толщина преформы – 0,30 мм, $T = 2\ 000^{\circ}\text{C}$

Зависимость электрического сопротивления от времени синтеза удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией вида

$$R = (R_{\text{Me}} - R_{\text{MeN}}) \cdot \exp(-kt) + R_{\text{MeN}}$$

где R_{Me} и R_{MeN} – начальная и конечная величины электрического сопротивления нитридируемой преформы, соответственно; k – константа скорости изменения электрического сопротивления; t – время синтеза.

Значения удельного электрического сопротивления синтезированных образцов нитрида титана, рассчитанные из конечных значений электрического сопротивления образцов (R_{TiN}), представлены в табл.

Таблица. Удельное электрическое сопротивление (ρ_{TiN}) нитрида титана.

№	Геометрические размеры преформы длина×толщина×ширина, мм	Температура процесса, °C	Удельное электрическое сопротивление ρ_{TiN} , мкОм·см
1.	60×0.15×3	1600	69,00±3.45
2.	60×0.15×3	1800	72,00±3.60
3.	60×0.15×3	2000	71,00±3.55
4.	60×0.30×3	2000	68,00±3.40

На рис. 6 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления (ρ_{TiN}) двух образцов нитрида титана разной степени нитридизации, приведенные в литературе (кривые 1, 2) и установленные нами в ходе эксперимента (кривая 3). Полученные нами значения ρ_{TiN} во всем температурном диапазоне коррелируют с таковыми, представленными в литературе.

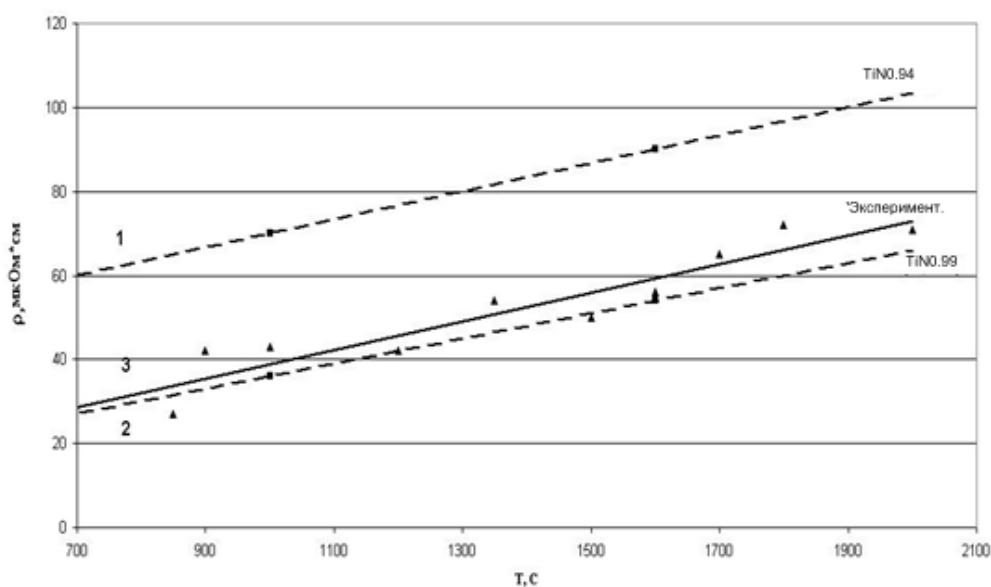


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления нитрида титана
1, 2 – по литературным данным¹, 3 – экспериментальные данные

¹ Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка. – 1969. – С. 25.

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение.

Для изучения изменения фазового состава в процессе нитридации титана, циркония и гафния с различных участков полученных образцов были отобраны пробы в виде пластин размером 3×6 мм. Участки для удобства описания условно были обозначены нами как: зона **А** – область, закрепленная в тоководах; зона **Б** – область, прилегающая к тоководам; зона **В** – область образца, на котором образовывалась темная пленка; зона **Г** – центральная область образца (рис. 7).

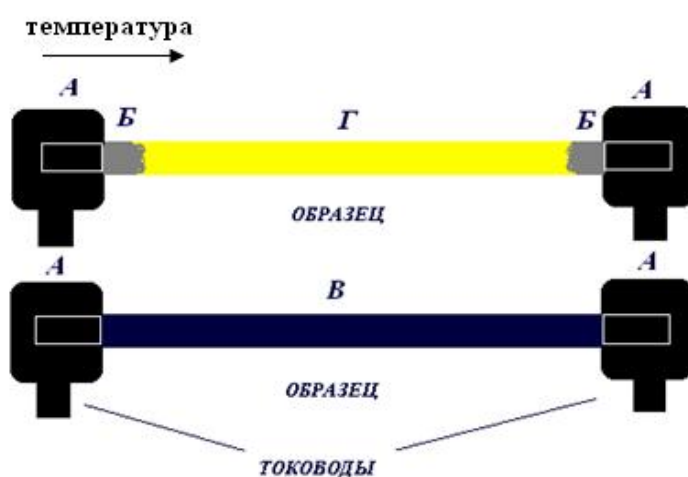


Рис. 7. Схематичное изображение участков образца

На дифрактограммах зоны **Г** (рис. 8-10) представлены характеристические рефлексы нитридов титана, циркония, гафния стехиометрического состава.

Рентгенофазовый анализ зоны **А** показал, что ведущей является металлическая фаза, фазы оксида и нитрида титана зафиксированы в качестве следов.

В зонах **Б** и **В** ведущей фазой является TiN ; в приповерхностном слое в подчиненном состоянии зафиксирована фаза TiO_2 .

Выполненный расчет параметров элементарных кристаллических ячеек показывает, что в пределах чувствительности метода на порошкообразных образцах, отобранных в зонах **Б** и **Г**, периоды элементарных ячеек составляют для HfN : $a = 4.525 \pm 0.001 \text{ \AA}$, для ZrN : $a = 4.578 \pm 0.001 \text{ \AA}$, для TiN : $a = 4.242 \pm 0.001 \text{ \AA}$,

что полностью соответствует данным для нитридов рассматриваемых металлов стехиометрического состава, приведенных в литературе.

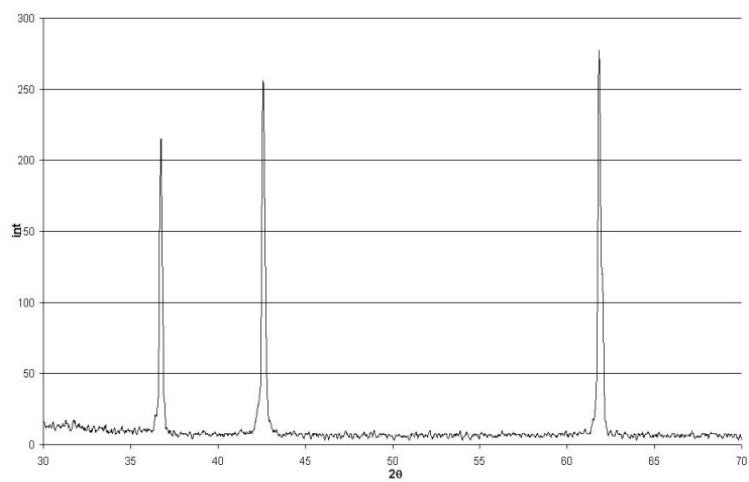


Рис. 8. Дифрактограмма зоны Г образца, полученного из титановой преформы

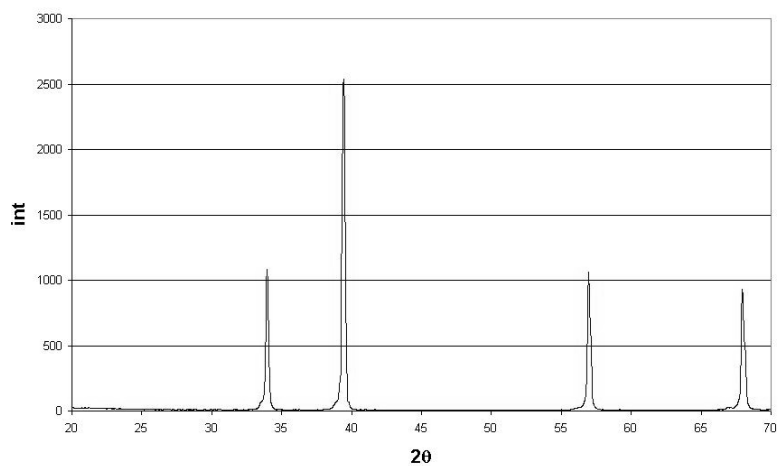


Рис. 9. Дифрактограмма зоны Г образца, полученного из циркониевой преформы

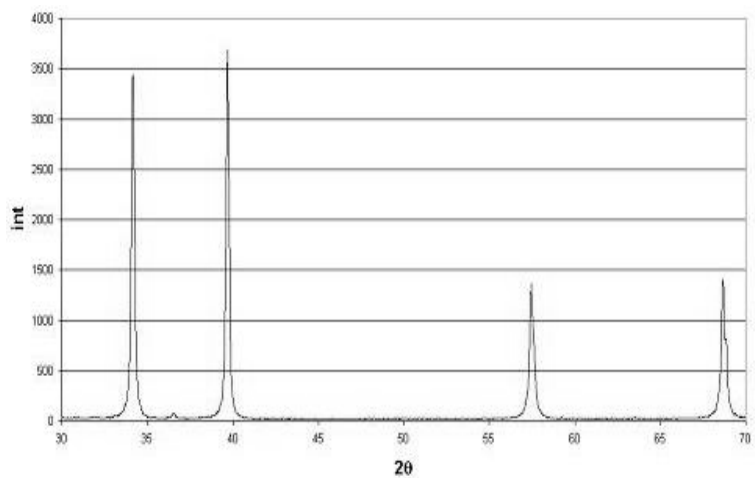


Рис.10. Дифрактограмма зоны Г образца, полученного из гафниевой преформы

Учитывая вышеприведенные результаты, можно сделать следующие заключения:

– в исследуемом процессе нитридации фазовый состав поверхности меняется по длине образца и зависит от температуры соответствующей зоны образца;

– первым формирующимся слоем на поверхности металла является его нитрид; толщина слоя при этом превышает 2 мкм;

– поверхность образцов зон **Б** и **В** состоит из оксидов, которые экранируют уже сформированную структуру нитрида. Толщина слоя оксидов зависит от места отбора проб и составляет порядка 2 мкм;

– образование поверхностных слоев зон **Б** и **В** не оказывает существенного влияния на формирование в объеме нитрида стехиометрического состава.

На рис. 11 приведены РЭМ-микротографии морфологии поверхности образцов нитрида титана. На поверхности образца присутствуют поры, образующиеся предположительно в результате диффузионных процессов в условиях нитридации.

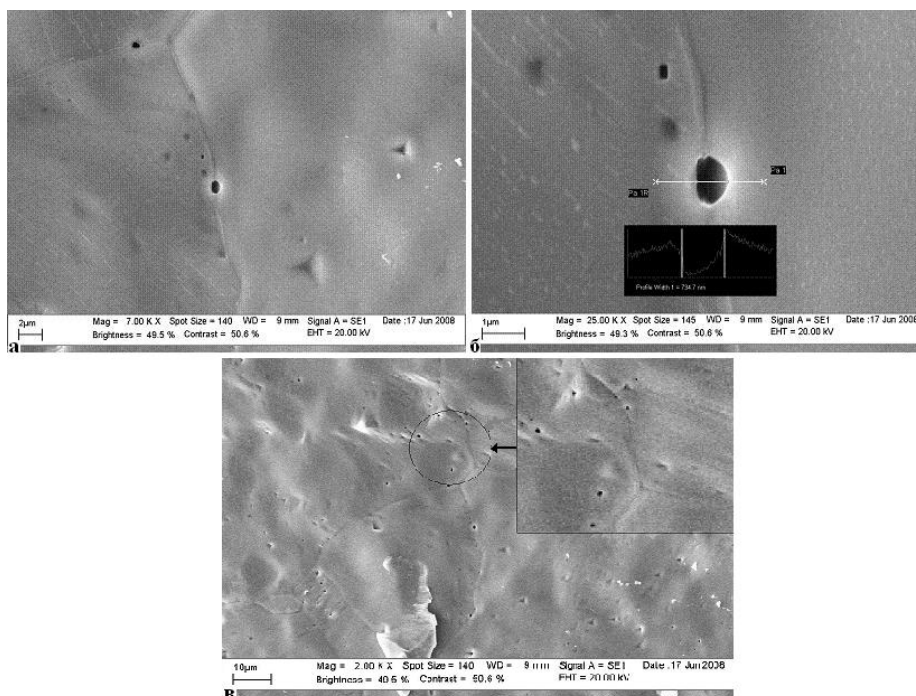


Рис. 11. РЭМ-изображения поверхности образца нитрида титана

Была исследована морфология трубчатого образца нитрида титана, образование которого возможно при использовании в качестве исходной преформы проволоки (рис. 12). Образование трубчатой формы свидетельствует о преимущественной диффузии металла в зону реакции, что приводит к формированию пленки оксида, которая препятствует переносу азота вглубь материала. Данный механизм проявляется при наличии небольшого количества кислорода в реакционной смеси. Образование внутренних полостей наблюдается также и при нитридизации пластинчатых преформ.

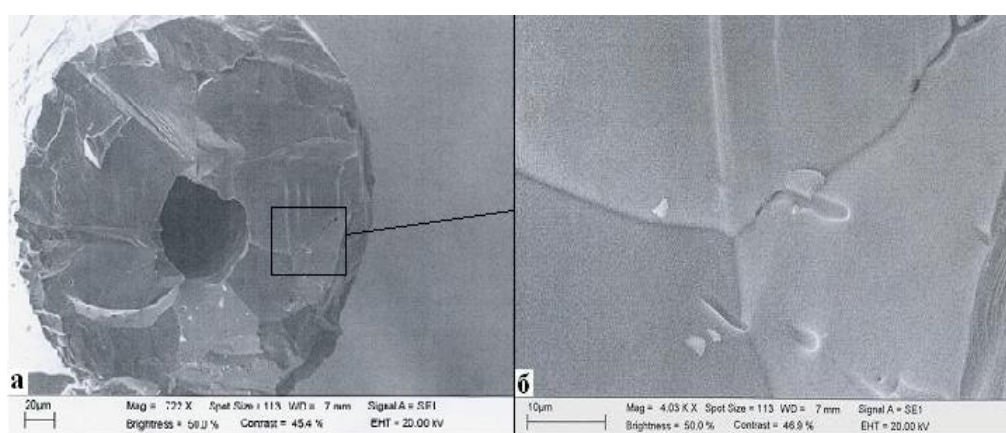


Рис. 12. РЭМ-изображения скола трубки из нитрида титана

а – общий вид скола; б – границы зерен

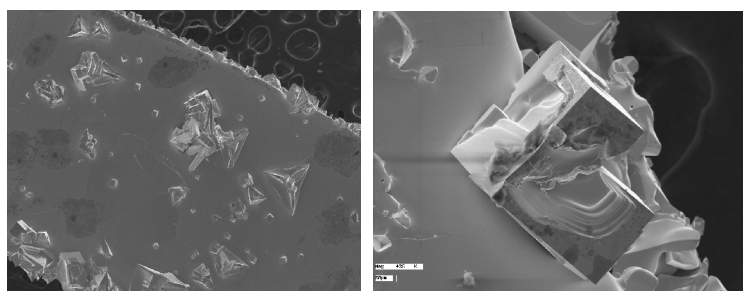


Рис. 13. РЭМ-изображения поверхности образца нитрида циркония

РЭМ-исследования поверхности пластины нитрида циркония показали наличие на поверхности пластины нитрида циркония кристаллических образований размером от 10 до 500 мкм (рис. 13). При температуре выше 2 000 °С реализуется процесс адсорбции из газовой фазы на поверхности образца.

Атомы циркония, испаренные с поверхности металлической пластины, вступают в реакцию с азотом при конденсации на менее нагретых участках, т.е. происходит вторичное зарождение и рост микрокристаллов нитридов на поверхности «первичного» нитрида.

Изучение поверхности скола образца нитрида циркония показало, что образец не содержит пор, разрушение происходит внутри кристаллитов, о чем свидетельствуют многочисленные вертикальные полосы (рис. 14). Данный тип разрушения говорит о хрупкости материала. Аналогичную морфологию скола по данным РЭМ имеют образцы и нитрида гафния (рис. 15, 16).

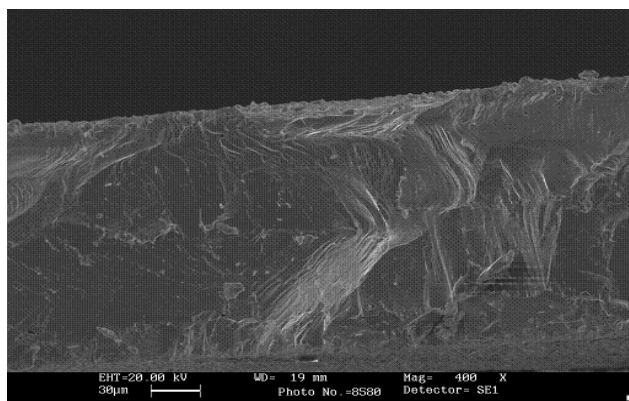


Рис. 14. РЭМ-изображение скола образца нитрида циркония

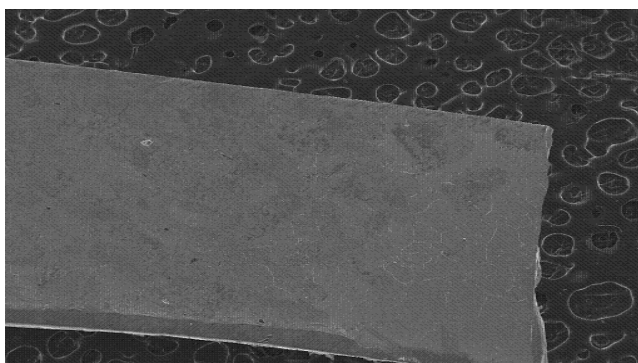


Рис. 15. РЭМ-изображение поверхности образца нитрида гафния

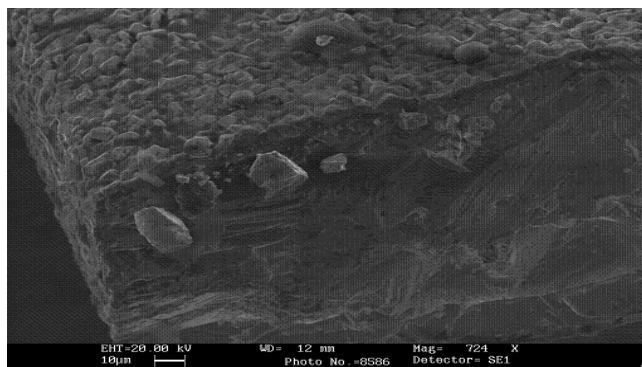


Рис. 16. РЭМ-изображение скола образца нитрида гафния

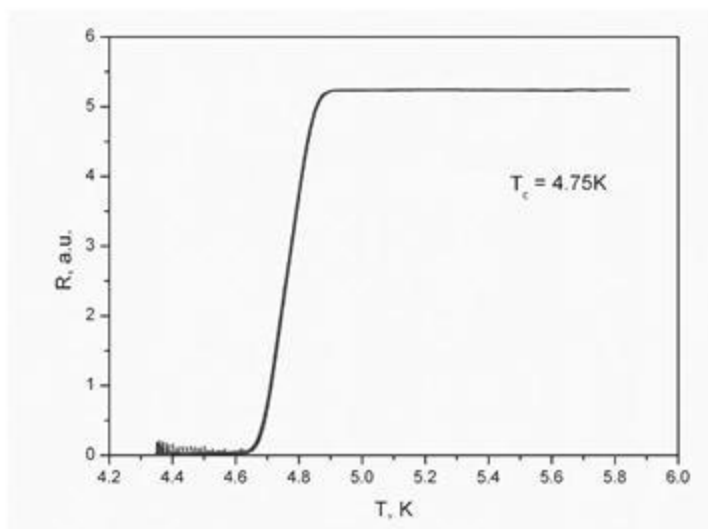


Рис. 17. Температурная зависимость электросопротивления образцов нитрида титана

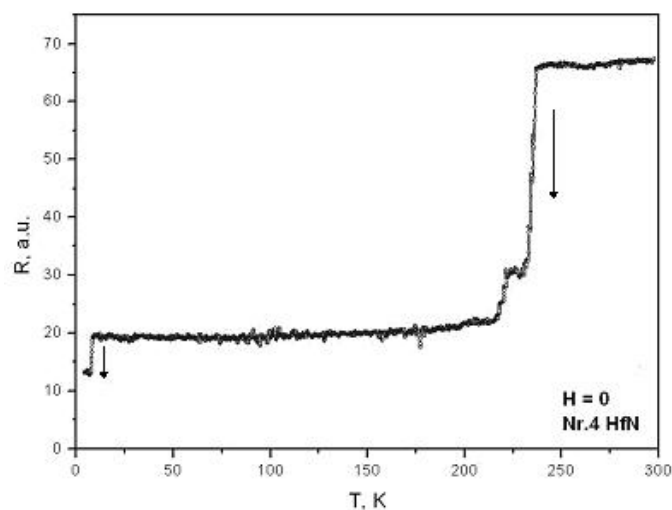


Рис. 18. Температурная зависимость электросопротивления образцов нитрида гафния

На рис. 17 приведена зависимость электрического сопротивления образца от температуры. Синтезированный в данной работе при 2 000 °С нитрид титана переходит в сверхпроводящее состояние. Температура перехода соответствует литературным данным¹.

При изучении температурной зависимости электросопротивления нитридов циркония и гафния в температурном интервале 4,2-300 К установлено следующее:

– резкое падение электросопротивления в узком температурном интервале 225-230 К наряду со сверхпроводящим переходом при 7,8К (рис. 18);

– сдвиг порога резкого уменьшения электросопротивления от 225-300 К до температур близких к 265-270 К с ростом индукции магнитного поля до 10 Тл. Температурный порог электросопротивления по мере уменьшения магнитного поля перемещается в исходное состояние без «деформации» и гистерезиса (рис. 19).

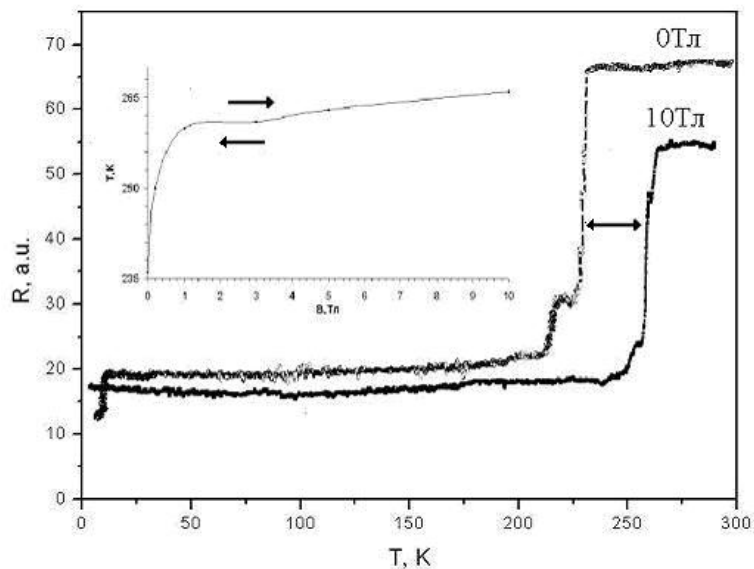


Рис. 19. Влияние магнитного поля на сдвиг температурного порога электросопротивления

Для того, чтобы исключить влияние на электрическое сопротивление нитридов примесей, межзеренных границ, напряжений и дефектов, возникающих при изготовлении преформы, был синтезирован образец монокристаллического нитрида циркония.

Образец монокристаллического нитрида циркония был синтезирован в процессе нитридизации монокристаллической циркониевой преформы. Электронограмма образца приведена на рис. 20. Рефлексы на электронограмме соответствуют кубическому нитриду циркония.

Образование монокристаллического нитрида циркония происходит в процессе хемозпитаксиального роста при температуре выше температуры полиморфного превращения Zr (ГПУ) → Zr (ОЦК). Кубическая решетка Zr обеспечивает возможность одноориентационной эпитаксии ZrN (кубическая решет-

ка) на (001) Zr в ориентационном соотношении (001), [110] ZrN || (001), [100] Zr (К) при размерном несоответствии на межфазной границе около 0.1%.



Рис. 20. Электронограмма синтезированного монокристаллического образца нитрида циркония

На рис. 21 приведен график зависимости электрического сопротивления образца от температуры в интервале 4,2-300 К. В исследуемом температурном интервале для образцов монокристалла нитрида циркония никаких изменений на кривой температурной зависимости сопротивления, кроме сверхпроводящего перехода, не обнаружено. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет ~ 10 К, что соответствует литературным данным¹. Отсутствие скачков электросопротивления в поликристаллических образцах нитридов (рис. 17, 18) позволяет связать их с особенностями субструктуры.

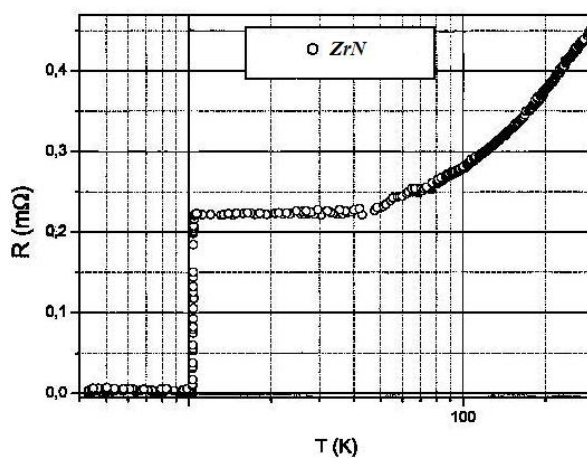


Рис. 21. Температурная зависимость электросопротивления образцов монокристаллического нитрида циркония

ВЫВОДЫ

1. Впервые, используя подход окислительного конструирования, осуществлен синтез плотных керамик на основе нитридов титана, циркония, гафния, активируемый резистивным нагревом металлической преформы заданной формы в среде молекулярного азота.

2. На основании термодинамического расчета зависимости давления паров в системе металл – азот от температуры и данных экспериментальных исследований полноты протекания нитридизации металлической преформы установлены оптимальные характеристики (время, температура, давление) процесса нитридизации.

3. Установлено, что нитридизация титана, циркония, гафния контролируется встречной диффузией атомов металла к поверхности преформы и атомов азота в объем. Показано, что наличие кислорода в составе реакционной среды приводит к формированию поверхностного слоя оксида, влияющего на процесс транспорта азота вглубь металла, и весь процесс окисления проходит за счет транспорта атомов металла из объема на поверхность. В этом случае процесс окисления приводит к образованию полых образцов.

4. Впервые, используя подход окислительного конструирования, синтезированы монокристаллические компактные образцы нитрида циркония. Образование монокристаллического нитрида циркония можно объяснить хемоспитаксиальным ростом нитрида циркония при температуре выше полиморфного превращения $Zr(\text{ГПУ}) \rightarrow Zr(\text{ОЦК})$.

5. Впервые в поликристаллических образцах нитрида циркония и нитрида гафния обнаружено резкое уменьшение электросопротивления в диапазоне температур 200-250 К.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях

1. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монокристаллического нитрида титана // Перспективные материалы. – 2008. – № 1. – С. 56-59.

2. Кузнецов К.Б., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Рентгенофазовые исследования монокристаллического нитрида титана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74. – № 9. – С. 36-40.

3. Кузнецов К.Б. Получение монокристаллических нитридов титана, циркония и гафния прямым нагревом металлической преформы электрическим током в среде газообразного азота // Перспективные материалы. – 2008. – № 5 (специальный). – С.416-421.

4. Кузнецов К.Б., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Получение и рентгенофазовое исследование монокристаллических нитридов циркония и гафния // Материаловедение. – 2009. – № 6. – С. 20-25.

Патентные документы

RU 2 337 058 C2. C01B 21/076 (2006.01). Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский.

ДЛЯ ЗАМЕТОК