

НИТРИДЫ

Учиться и, когда придет время,
прикладывать усвоенное к делу –
разве это не прекрасно!

Конфуций

Нитриды

- Нитриды** – бинарные соединения азота с металлами (AlN ; TiN_x ; Ca_3N_2 ; Zn_3N_2 ; и т.д.) – тугоплавкие, устойчивые при высоких температурах вещества, например, боразон; нитридные покрытия придают изделиям твердость, коррозионную стойкость; нитриды применяются в энергетике, космической технике.

Нитриды M_3N_x			
Солеобразные	Ковалентные	Металлоподобные	
Li_3N , крист., красн., т. пл. 814(<i>p</i>), оч. акт. M_2N , $\text{M} = \text{Ca} - \text{Ba}$, стр. <i>anti</i> - CdCl_2 Mg_3N_2 , разл. 1500 Ca_3N_2 , т. пл. 1195 Zn_3N_2 , разл. 700 Be_3N_2 , т. пл. 2200 с разл. Cu_3N , разл. 450, стр. тип анти- ReO_3 $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{NH}_3$; полупроводники	BN , крист., бел. т. пл. 3000 (<i>p</i> N_2), разл. ~ 2500, стр. тип алмаза или графита AlN , крист., бел., разл. 2200 GaN , желт. InN , черн. Si_3N_4 , крист., бел., возг. 1900 стр. тип NaCl ; диэлектрики или полупроводники, термостойки, уст. к окисл., распл. M , кислотоупорны (<i>t</i>)	TiN , т. пл. 3200 ZrN , " 2980 VN — NbN , " 2300 стр. тип NaCl Nb_2N , Cr_2N , Fe_4N , Co_3N , Co_2N , Ni_3N , Ni_4N , фазы внедрения N в стр. M , тугоплавки, оч. тв., хрупкие, с мет. тепло- и электропроводностью, хим. инертны	CrN , т. пл. 1500 AnN , $\text{An} = \text{Th}$, U , Pu

Нитриды

- **Ионные нитриды.** Связь в этих соединениях предполагает переход электронов от металла к азоту с образованием иона N^{3-} .
- К таким нитридам относятся Li_3N , Mg_3N_2 , Zn_3N_2 и Cu_3N_2 .
- Кроме лития, другие щелочные металлы IA подгруппы нитридов не образуют.
- Ионные нитриды имеют высокие температуры плавления, реагируют с водой, образуя NH_3 и гидроксиды металлов.



Li_3N

Нитриды

- **Ковалентные нитриды.** Когда электроны азота участвуют в образовании связи совместно с электронами другого элемента без перехода их от азота к другому атому, образуются нитриды с ковалентной связью. К ковалентным нитридам относятся, например, Si_3N_4 , P_3N_5 и BN – высокостабильные белые вещества, причем BN имеет две аллотропные модификации: гексагональную и алмазоподобную. Последняя образуется при высоких давлениях и температурах и имеет твердость, близкую к твердости алмаза.
- **Нитриды с промежуточным типом связи.** Переходные элементы в реакции с NH_3 при высокой температуре образуют необычный класс соединений, в которых атомы азота распределены между регулярно расположенными атомами металла. В этих соединениях нет четкого смещения электронов. Примеры таких нитридов – Fe_4N , W_2N , Mo_2N , Mn_3N_2 . Эти соединения, как правило, совершенно инертны и обладают хорошей электрической проводимостью.

Нитриды

- **Нитрид алюминия** AlN был впервые синтезирован в 1877, но только в середине 1980-ых, его потенциал для практического применения в микроэлектронике был осознан из-за его относительно высокой теплопроводимости для изоляции керамики. Этот материал представляет интерес как нетоксичная альтернатива бериллия. Методы металлизации позволяют AlN использоваться вместо глинозёма и BeO для многих применений в электронике.
- **Химические свойства**
- Нитрид алюминия – (главным образом) материал с ковалентными связями, имеющий гексагональную кристаллическую структуру.
- Материал устойчив к очень высоким температурам в инертных атмосферах.
- На воздухе поверхностное окисление происходит выше 700°C, и при комнатной температуре были обнаружены поверхностные окисленные слои толщиной 5–10 нм. Этот окисный слой защищает материал до 1370°C.

Нитриды

- Выше этой температуры происходит объёмное окисление материала. Нитрид алюминия устойчив в атмосферах водорода и углекислого газа до 980°C.
- Материал распадается медленно в неорганических кислотах при контакте жидкости с границами зёрен, как и в случае с сильными щелочами.
- Материал медленно гидролизуется в воде.
- **Применение**
- Производство светодиодов.
- Нановолоконные материалы
- Материал для высокотеплопроводной керамики (вместо оксида бериллия) – подложки, корпуса электронных схем



Нитриды

- **Нитрид титана** – соединение титана и азота состава TiN_x ($x = 0,58 \div 1,00$), представляет собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности, кристаллы с кубической гранецентрированной решеткой.
- Получение – азотированием титана при $1200^\circ C$ или другими способами.
- Применяется как жаропрочный материал, для создания износостойких покрытий (в частности, для зубных протезов жёлтого «под золото» цвета), используется в микроэлектронике в качестве диффузионного барьера совместно с медной металлизацией и др.

Нитриды

Нитрид титана



Нитриды

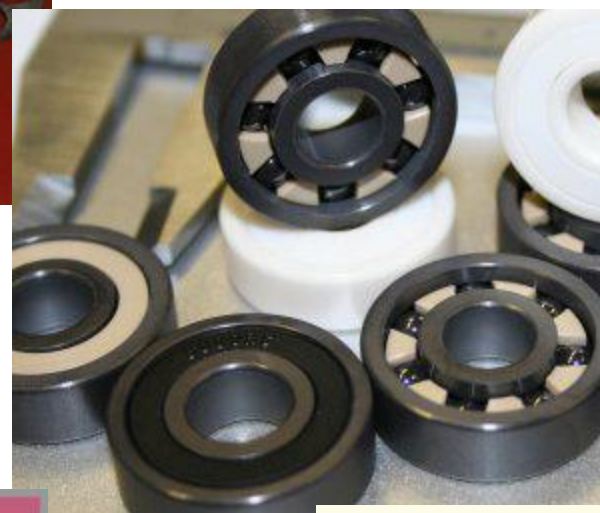
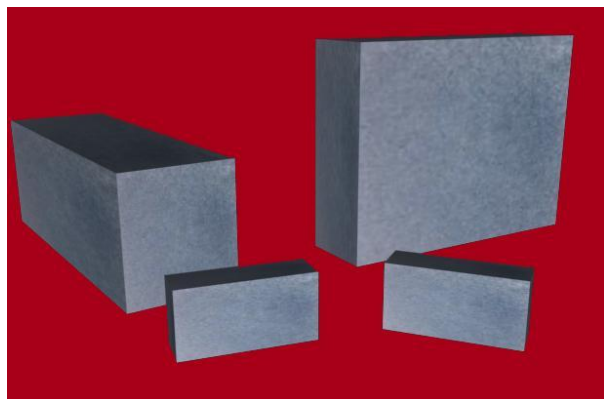
- **Нитрид кремния** Si_3N_4 , желтоватые кристаллы; цвет поликристаллического нитрида кремния изменяется от белого до серого.
- Не плавится. Интенсивно возгоняется с разложением выше 1600°C
- Si_3N_4 не взаимодействует с азотной, серной и соляной кислотами, слабо реагирует с H_3PO_4 и интенсивно с фтористоводородной кислотой; разлагается расплавами щелочей, оксидов и карбонатов щелочных металлов.
- Не взаимодействует с Cl_2 до 900°C , H_2S – до 1000°C , H_2 – до 1200°C . С расплавами Al , Pb , Sn , Zn , Bi , Cd , Cu не реагирует, с переходными металлами образует силициды, с оксидами металлов выше 1200°C – силикаты.
- Окисление Si_3N_4 на воздухе начинается выше 900°C Si_3N_4 получают взаимодействием Si с N_2 в печах или в плазме выше 1200°C , восстановлением SiO , углеродом в присутствии N_2 , реакцией SiH_4 или SiCl_4 с N_2 или NH_3 .

Нитриды

- Компактные изделия из Si_3N_4 получают спеканием, горячим прессованием, пиролизом соединений Si.
- Высокопрочные изделия производят спеканием в газостатических установках под высоким давлением N_2 и в оболочках под давлением нейтральных газов.
- Si_3N_4 применяют для изготовления деталей теплового тракта газотурбинных двигателей, двигателей внутреннего сгорания, тиглей, защитных чехлов термопар, элементов насосов, трубопроводов и штуцеров для перекачки расплавов цветных металлов, для футеровки металлургических печей, сопел газовых горелок, изготовления инструментов (например, резцов), блочных носителей катализаторов, обтекателей головных частей летательных аппаратов, радиопрозрачных окон, как абразивный и изоляционный материал.

Нитриды

Нитрид кремния Si_3N_4



Нитриды

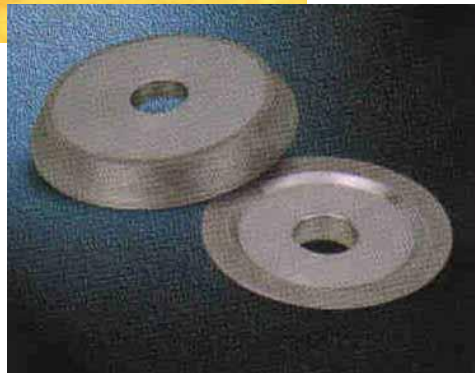
- **Нитрид бора BN**. При обычных условиях устойчива графитоподобная α -модификация: белое кристаллическое вещество, т. пл. $\sim 3000^\circ\text{C}$
- При высоких давлениях α -BN переходит в β -BN и метастабильный γ -BN, которые по твердости близки к алмазу.
- **BN** устойчив в атмосфере O_2 до $\sim 700^\circ\text{C}$, разлагается горячими растворами щелочей с выделением NH_3 (особенно реакционноспособен α -BN).
- При комнатной температуре с HF образует $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$, с F_2 – BF_3 и N_2 .
- Получают α -N главным образом взаимодействием B_2O_3 с NH_3 около 2000°C в присутствии восстановителя (обычно угля), а также плазмохимическим методом (аморфный B подают в струю азотной плазмы при $5000 - 6100 \text{ K}$) или пиролизом смеси летучих соединений бора и азота при $1300 - 2300 \text{ K}$.

Нитриды

- Модификация β -BN образуется из α -BN выше 1350°C и давлениях выше 5 ГПа в присутствии щелочных или щелочно-земельных металлов или их нитридов, а также без них при более высоких давлениях (6–13 ГПа).
- Модификацию γ -BN получают из α -BN, главным образом с помощью ударного сжатия при давлениях выше 13 ГПа.
- α -BN служит для изготовления высокоогнеупорных материалов, термостойкого волокна, как сухая смазка в подшипниках, полупроводник или диэлектрик;
- нитрид, обогащенный изотопом ^{10}B , – поглотитель нейтронов в ядерных реакторах;
- β - и γ -BN – сверхтвердые абразивные материалы.

Нитриды

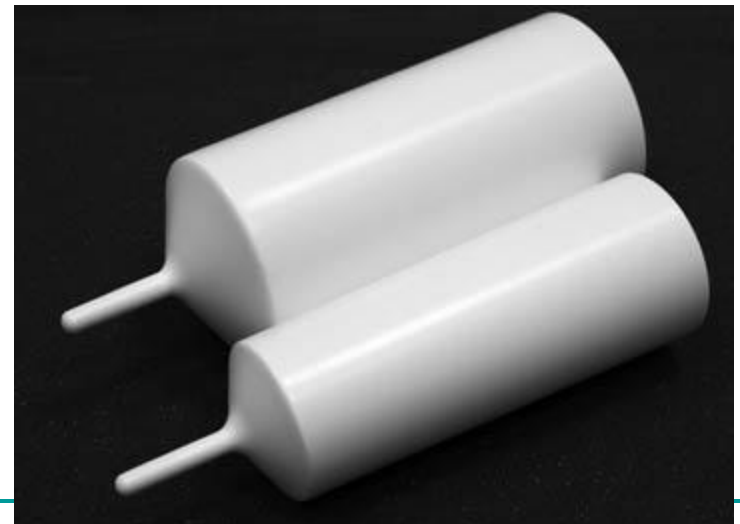
Нитрид бора BN



Заточные круги из нитрида бора



Эрозионностойкие композиционные материалы на основе нитрида бора



Тигли из пиролитического нитрида бора для роста и синтеза кристаллов

Нитриды

- **Нитрид галлия GaN**
- Ковалентный нитрид. Для объемного нитрида галлия термодинамически стабильной структурой является структура вюрцита, при повышенных давлениях (37 – 65 ГПа) более устойчивой становится структура типа поваренной соли.
- Для структуры типа вюрцита $T_{пл} = 1973 - 2791$ К.
- GaN устойчив в кипящей воде, практически не взаимодействует с серной, соляной, азотной, плавиковой кислотами и царской водкой, реагирует с горячими растворами щелочей.
- На воздухе GaN начинает окисляться при температуре выше 1100 К.
- Нитридная технология в оптоэлектронике близка к тому, чтобы занять место, аналогичное кремнию в схемах вычислительной техники. К тому же нитридные светодиоды становятся альтернативой ламп накаливания и люминесцентных ламп при значительной экономии электроэнергии.

Нитриды

- По мнению экспертов, промышленное использование GaN открывает большие перспективы для микроэлектроники – чипы на его основе будут потреблять меньше энергии и повысится общая эффективность электронных схем.
- Успехи в разработке светодиодов на основе нитрида галлия (GaN) и его твердых растворов с индием и алюминием (InGaN, AlGaN) позволили создать излучатели, которые в состоянии заменить лампы накаливания и люминесцентные лампы. Они дают белый свет высокой яркости, хотя сами светодиоды излучают в голубой области. Но если добавить люминофор, возбуждаемый голубым светом и излучающий желто-зеленый свет, или использовать смесь зеленого и красного люминофоров, то спектр смешанного излучения будет таким же, как у белого света.

Нитрид галлия

