

Плавление нитрида алюминия при атмосферном давлении азота

© Л.Г. Дьячков, Л.А. Жилияков, А.В. Костановский

Объединенный институт высоких температур РАН,
127412 Москва, Россия
E-mail: dyachkov@theor.termo.msk.ru

(Поступило в Редакцию 19 августа 1998 г. В окончательной редакции 26 августа 1999 г.)

Представлены результаты экспериментов по плавлению нитрида алюминия при нагреве электрической дугой, горящей в азоте, при давлении 0.2–0.3 МПа. Предложено качественное объяснение механизма подавления диссоциации при электродуговом нагреве. Показано, что оно возможно при атмосферном давлении за счет фотоактивации алюминия на поверхности образца резонансным излучением паров алюминия, присутствующих в электрической дуге.

Введение

Нитрид алюминия (AlN) является перспективным материалом, обладающим сочетанием ценных для практического использования свойств [1]. Наиболее полная их реализация возможна в моно- или поликристаллической форме. Плотный кристаллический нитрид алюминия может быть получен либо выращиванием из газовой фазы [2], либо кристаллизацией из расплава [3,4]. Последний способ является наиболее производительным, но его техническая реализация крайне сложна. Плавление нитрида алюминия затруднено тем, что нагревание при атмосферном давлении приводит к интенсивной диссоциации и полному разрушению образца (переходу из твердой в газообразную фазу) уже при температурах 2400–2700 К, значительно более низких, чем температура плавления $T_m = 3070 \pm 100$ К [5]. Поэтому при определении параметров плавления нитрида алюминия и при его получении в поликристаллической форме из расплава используют повышенное давление азота для подавления термической диссоциации AlN. Так, при плавлении в условиях лазерного нагрева минимально необходимое давление азота 10 МПа [3], а в условиях контейнера — 0.5 МПа [4].

В [6] осуществлен эксперимент по нагреву пористой керамики AlN при помощи электрической дуги переменного тока при давлениях азота 0.2–0.3 МПа. Дуга загоралась под образцом AlN, сила тока составляла 60–80 А. Зафиксированы признаки плавления нитрида алюминия.

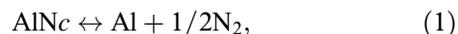
Выбор дуги переменного тока как нагревателя, пористой керамики в качестве образца AlN и схемы нагрева снизу не случаен. Переменное электрическое поле удерживает ионы Al^+ [7], а расположение дуги под образцом способствует уменьшению выноса пара алюминия, образующегося при диссоциации AlN, из зоны реакции конвективными потоками. Но при нагреве снизу возникает проблема удержания расплава. Пористая структура образца за счет капиллярных сил позволяет набирать достаточное количество переплавленной фазы AlN для однозначного приборного установления факта плавления. В этих условиях получены образцы с отчетли-

во выделенным, измененным по сравнению с исходным материалом переплавленным приповерхностным слоем, обладающим высокой твердостью. Рентгенофазовый анализ показал, что доминирующей фазой (до 99%) в слое расплава является хорошо кристаллизованный нитрид алюминия. Подробное описание эксперимента, а также предшествующих работ дано в [6].

В данной работе рассмотрены механизм подавления диссоциации AlN и специфика условий электродугового нагрева, способствующая его плавлению. Показана возможность плавления нитрида алюминия при атмосферном давлении.

Механизм подавления диссоциации

Предположим, что поверхность образца AlN нагрета до температуры плавления T_m . Однако для того чтобы действительно происходило плавление, необходимо, чтобы между конденсированным нитридом алюминия и газообразными продуктами его разложения, согласно реакции



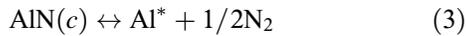
установилось динамическое равновесие (здесь и в дальнейшем c обозначает конденсированное состояние). В противном случае, если парциальные давления азота и паров алюминия слишком малы, вместо плавления будет идти интенсивная диссоциация. Константа реакции (1)

$$K = P(Al) \cdot P^{1/2}(N_2) \quad (2)$$

при термодинамическом равновесии может быть выражена, например, через константы реакций $AlN(c) \leftrightarrow Al + N$ и $N_2 \leftrightarrow 2N$, которые можно найти в [8], и при $T \cong 3000$ К равна $0.12 \text{ МПа}^{3/2}$. Это означает, что, например, при парциальном давлении азота $P(N_2) = 0.1 \text{ МПа}$ равновесное давление паров алюминия должно составлять 0.38 МПа , что невозможно, так как оно будет превышать давление насыщенного пара алюминия при данной температуре 0.24 МПа [8]. Если же $P(Al) = 0.24 \text{ МПа}$, то равновесное давление азота, как следует из (2), будет равно $P(N_2) = 0.25 \text{ МПа}$.

Таким образом, плавление нитрида алюминия возможно только при давлении азота не менее 0.25 МПа. При этом пар алюминия, если $P(N_2)$ не слишком велико, должен находиться в состоянии, близком к насыщению, что технически весьма сложно обеспечить, так как при отсутствии герметичности нагреваемого объема он будет диффундировать в более холодные области и интенсивно конденсироваться. Чтобы снизить $P(Al)$ в n раз, сохраняя при этом равновесие в (1), необходимо поднять давление азота в n^2 раз. Поэтому плавление AlN может быть реализовано только при достаточно высоких давлениях.

Сделанный вывод справедлив для условий термического возбуждения атомов алюминия. Дело в том, что при диссоциации AlN высвобождаются возбужденные атомы алюминия Al^* , находящиеся, по-видимому, в первом возбужденном состоянии $4s(2S)$ с энергией возбуждения $E^* = 3.14$ eV [9]. Поэтому константу фактически идущей реакции



можно записать в следующем виде

$$K^* = P(Al^*) \cdot P^{1/2}(N_2), \quad (4)$$

где $P(Al^*)$ — парциальное давление атомов алюминия в состоянии $4s(2S)$.

При $T = 3000$ К равновесное давление возбужденных атомов

$$P(Al^*) = P(Al) \frac{g^*}{\Sigma(T)} \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) = 1.77 \cdot 10^{-6} P(Al). \quad (5)$$

Здесь $g^* = 2$ — статвес возбужденного состояния; Σ — статсумма атома, которая при данной температуре практически равна статвесу $g = 6$ основного состояния $3p(2P)$. В результате получим $K^* = 210$ Па^{3/2}, т.е. при атмосферном давлении азота $P(Al^*) = 0.7$ Па.

После диссоциации (3) атомы алюминия перетекают в основное состояние, пока не установится равновесие между основным и возбужденным состояниями. Только после этого, если возбуждение и тушение атомов в прилегающих к поверхности слоев газа происходят в результате столкновительных процессов, прямая и обратная реакции в (3) (а также и в (1)) уравниваются друг друга и станет возможным плавление. Это произойдет при указанных выше весьма больших равновесных давлениях газовой фазы, хотя подавляющая часть атомов алюминия, находящихся в основном состоянии, не участвует в процессах (3). При этом количество возбужденных атомов алюминия, сталкивающихся с поверхностью образца площади ds за время dt и обеспечивающих равновесие в (3), определяется выражением

$$dN = \frac{P(Al^*)}{\sqrt{2\pi M k T_m}} ds dt, \quad (6)$$

где M — масса атома алюминия, и предполагается, что температура приповерхностного слоя газа толщиной порядка длины свободного пробега атома близка к температуре поверхности T_m .

Если заселенность возбужденного состояния определяется каким-либо нетермическим процессом и превышает (5), то только равновесие в (3) (но не в (1)) имеет значение. В этом случае плавление становится возможным при меньших давлениях газовой фазы.

При нагреве образца дугой возбуждение атомов алюминия на поверхности образца может произойти под действием ее излучения. Тогда возникновение равновесия в (3) и тем самым возможность плавления можно описать следующим образом. После диссоциации (3) атомы алюминия переходят в основное состояние и уходят в плазму дуги. Концентрация паров алюминия в дуге растет до тех пор, пока интенсивность излучения из дуги на резонансном переходе алюминия $4s(2S) \rightarrow 3p(2P)$ не станет достаточной для возбуждения такого количества атомов алюминия на поверхности образца, чтобы возникло равновесие между прямой и обратной реакциями (3). Для оценки минимально необходимой для этого плотности паров алюминия в дуге потребуем, чтобы число резонансных фотонов, падающих на поверхность образца, было не меньше, чем в (6). Подставляя в (6) $P(Al^*)$ из (4), получим, что плотность потока резонансных фотонов, испускаемых дугой, должна быть не меньше, чем

$$j = \frac{K^*(T_m)}{\sqrt{2\pi M k T_m P(N_2, T_m)}}. \quad (7)$$

При этом плотность потока атомов Al, приходящих на поверхность образца, также должна быть не меньше, чем в (7), причем все атомы можно считать находящимися в основном состоянии. Для этого давление паров алюминия в приповерхностной зоне должно быть не меньше равновесного парциального давления возбужденных атомов при температуре плавления, которое определяется уравнением (4).

Плотность потока фотонов, соответствующих линии излучения λ , равна

$$j_a = \frac{I N_a^* A}{4\pi} = \frac{2\pi e^2}{mc} \cdot \frac{I N_a g f}{\lambda^2 \Sigma(T_a)} \exp\left(-\frac{E^*}{kT_a}\right), \quad (8)$$

где A — вероятность перехода (коэффициент Эйнштейна); f — сила осциллятора; N_a^* , N_a — концентрация возбужденных и полная концентрация атомов алюминия в излучательном слое плазмы толщиной l с температурой T_a .

Для рассматриваемого перехода $f = 0.12$ [10]. Чтобы сделать оценку, допустим для определенности, что температура T_a и концентрация электронов n_e в дуге не зависят от плотности паров алюминия, т.е. искомая минимальная концентрация N_a достаточно мала. Примем $T_a = 12000$ К и $n_e = 10^{17}$ см⁻³ [11]. Следовательно, предполагается, что концентрация ионов алюминия меньше, чем 10^{17} см⁻³. Допустим также, что плазма дуги оптически прозрачна для резонансного излучения, т.е. в качестве l можно принять характерный поперечный размер дуги $l \approx 0.5$ см.

С учетом сделанных предположений, приравнявая (7) и (8), получим

$$N_a \approx \frac{2 \cdot 10^{15}}{\sqrt{P(N_2, T_m)}},$$

где давление азота измеряется в Па, а концентрация атомов алюминия в см^{-3} .

Из уравнения Саха легко определить, что концентрация ионов алюминия $N_i \approx 30N_a$. При атмосферном давлении азота $N_a \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $N_i \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} < 10^{17} \text{ см}^{-3}$, как и предполагалось. В рассматриваемых условиях уширение спектральных линий является штарковским и резонансная линия имеет лоренцевский контур с полушириной $\Delta\lambda = 0.016 \text{ nm}$ [12]. Для лоренцевского контура коэффициент поглощения в центре линии

$$k_\lambda = \frac{e^2 \lambda^2 N_a f}{mc^2 \Delta\lambda}$$

и при давлениях азота, близких к атмосферному, оптическая толщина $k_\lambda l \sim 0.1$, т.е. для резонансной линии алюминия плазма дуги прозрачна. Таким образом, сделанные допущения справедливы.

При концентрации паров алюминия $N_a + N_i \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ их парциальное давление в дуге около 30 Па. Учитывая, что источником алюминия является диссоциация AlN с поверхности образца, а при нагреве снизу конвективные потоки возвращают пары алюминия назад к этой поверхности, можно допустить, что вблизи нее давление паров будет не меньше, чем в дуге. Но оно превышает равновесное парциальное давление возбужденных атомов при $T_m = 3000 \text{ K}$, которое, как следует из (5), порядка 1 Па. Следовательно, и второе условие, необходимое для подавления диссоциации, также будет выполнено.

Заключение

В [6] экспериментально установлена возможность подавления диссоциации и плавнения нитрида алюминия с помощью электрической дуги в среде азота при давлениях, близких к атмосферному. В данной работе на основании анализа механизма диссоциации показано, что уже при парциальном давлении паров алюминия в дуге порядка 10–100 Па создаются условия для фотоактивации, необходимые для подавления диссоциации AlN количества атомов Al, и становится возможным плавление нитрида алюминия при атмосферном давлении азота. Это обеспечивается фотоактивацией алюминия на поверхности образца AlN при температуре плавления резонансным излучением паров алюминия из горячей зоны дуги. Важно при этом, чтобы дуга располагалась под образцом AlN, иначе конвективные потоки будут уносить пары алюминия с его поверхности и необходимая концентрация паров может быть не достигнута.

Рассмотренный метод может быть успешно применен также для плавления других легкодиссоциирующих высокотемпературных неметаллических нитридов, таких как нитриды бора, кремния и т.п.

Список литературы

- [1] Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.
- [2] Slack G.A., McNelly T.F. // J. Crystal Growth. 1977. Vol. 42. P. 560–563.
- [3] Костановский А.В. // ТВТ. 1994. Т. 32. № 5. С. 742–748.
- [4] Kostanovskii A.V., Kirillin A.V. // Proc. Intern. Symp. on Nitrides. Saint-Malo (France), 1996. Vol. B28.
- [5] Vinogradov V.L., Kostanovskii A.V., Kirillin A.V. // High Temp.–High Press. 1991. Vol. 23. P. 685–688.
- [6] Жилияков Л.А., Костановский А.В. // ТВТ. 1999. Т. 37. № 1. С. 71–77.
- [7] Жилияков Д.А., Герасимов Д.Н., Костановский А.В. // ТВТ. 1997. Т. 35. № 1. С. 147–149.
- [8] Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1–4. М.: Наука, 1978–1982.
- [9] Жилияков Л.А., Костановский А.В., Кириллин А.В. // ДАН. 1994. Т. 35. № 5. С. 606–608.
- [10] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 343 с.
- [11] Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Низовский В.Л. Стабилизированные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте. М.: Наука, 1992. 263 с.
- [12] Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. М.: Мир, 1978. 492 с.