

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОТА С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ЛЕЙКОСАПФИРА ИЗ РАСПЛАВА

© 2024 г. Д. В. Костомаров¹, В. А. Федоров¹, *

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: fedorov-metrology@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 16.05.2024 г.

Для диапазона давлений 1×10^4 – 1×10^5 Па и температуры 2400 К рассмотрены возможности взаимодействия расплава оксида алюминия с контролируемой атмосферой (азот). Методом стохастического моделирования определены компоненты газовой фазы и их концентрации. Проанализированы основные химические реакции, определяющие процессы в системе. Установлено, что хотя сам азот (молекулярный и атомарный) в данных условиях непосредственно с расплавом не взаимодействует, он способен участвовать в многочисленных химических реакциях как в виде своих оксидов, так и совместно с Al-содержащими продуктами диссоциативного испарения расплава. Рассчитаны области давлений, при которых возможно протекание данных реакций, а также обратных реакций – реакций образования оксида алюминия с осаждением в расплав за счет процессов в газовой фазе. Анализ данных процессов позволяет оптимизировать условия применения азота в качестве контролируемой атмосферы, главным из которых является уменьшение концентрации кислорода (атомарного и молекулярного), а также оксида-окислителя AlO_2 , разрушающих конструкции кристаллизационных установок.

Ключевые слова: стохастическое моделирование, диспропорционирование, оксиды азота и алюминия

DOI: 10.31857/S0002337X24030188, EDN: LJHINQ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при выращивании кристаллов оксида алюминия из расплава можно использовать контролируемую атмосферу [1, 2]. Считается, что использование азота в этом качестве обеспечивает нейтральную среду кристаллизации. С другой стороны, установлено, что расплав Al_2O_3 и продукты его диссоциативного испарения могут взаимодействовать с металлами [3, 4], оксидами [5] и с рядом контролируемых атмосфер, в частности – водородом [6]. Взаимодействие твердой фазы оксида алюминия с азотом рассматривается при процессах его нитридации для получения эпитаксиальных слоев AlN [7, 8]. Использование азота для создания нейтральной контролируемой атмосферы должно снизить затраты по сравнению с Ar-содержащей атмосферой. Поэтому представляется интересным детально рассмотреть возможные виды взаимодействий в системе Al_2O_3 (расплав)– N_2 (газ), чтобы

постараться понять степень инертности азота по отношению к расплаву оксида алюминия.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет системы проводился методом стохастического моделирования (метод Монте-Карло) с использованием программы DIANIK [9]. Параметры системы принимались равными $p = 1 \times 10^5$ – 1×10^4 Па и $T = 2400$ К для базового количества расплава 1 моль. Общее количество газообразного азота для получения необходимого давления составляло 1.015–0.1015 моля. Использовался принцип минимизации свободной энергии Гиббса [10]:

$$G(c, x) = \sum_{i=1}^N x_i \left[c_i + \ln \frac{x_i}{\sum x_i} \right],$$

где $c_i = -G_i/RT + \ln p$, а x_i – концентрация компонентов в системе.

Обеспечение минимизации данного критерия достигалось наложением условий сохранения системой материального баланса:

$$\sum_{i=1}^n N_{ij} x_i = b_j,$$

где b_j — число молей химических элементов, образующих компоненты системы, а N_{ij} — элементы матрицы стехиометрических коэффициентов.

Расчет свободной энергии Гиббса отдельной химической реакции проводился по формуле [11]

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod (p_i)^{N_i},$$

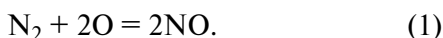
где p_i — парциальное давление i -го компонента, а N_i — стехиометрические коэффициенты данных компонентов.

Для расчета термодинамических функций использовались справочные данные [12–14].

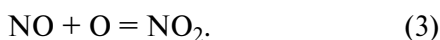
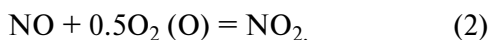
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов представлены в табл. 1. Видно, что количество Al-содержащих компонентов более чем на три порядка превышает количество газообразного Al_2O_3 , перешедшего в газовую фазу. Таким образом, наличие преобладание “химического” испарения над “физическим” [15, 16]. Главный момент — появление оксидов азота, хотя на основании наших расчетов установлено, что в данных p – T -условиях даже атомарный азот непосредственно с расплавом не взаимодействует. Еще одна отличительная черта — достаточно высокие концентрации окислителей O, O_2 и AlO_2 . Рассмотрим процессы, приводящие к данному состоянию.

Свободный кислород способен вступать в реакцию с азотом из контролируемой атмосферы. Базовой реакцией в том случае является



Оксид NO способен к дальнейшему окислению:



Образовавшийся диоксид азота может диспропорционировать:

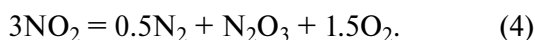
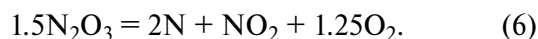
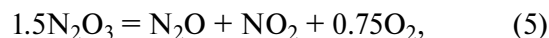


Таблица 1. Парциальные давления компонентов газовой фазы над расплавом оксида алюминия

Компонент газовой фазы	p , Па	
	1×10^5 Па*	1×10^4 Па*
O	1.64×10^{-1}	2.31×10^{-1}
O_2	3.67×10^{-3}	7.31×10^{-3}
Al	5.92×10^{-1}	3.53×10^{-1}
N	1.06×10^{-1}	3.35×10^{-1}
N_2	99997.90	9988.20
NO	9.42×10^{-1}	4.20×10^{-1}
NO_2	3.36×10^{-7}	2.11×10^{-7}
N_2O	5.28×10^{-5}	7.45×10^{-6}
N_2O_3	2.13×10^{-18}	5.98×10^{-19}
N_2O_4	8.13×10^{-26}	3.22×10^{-27}
N_2O_5	1.35×10^{-33}	1.32×10^{-34}
AlO	1.18×10^{-1}	9.91×10^{-2}
AlO_2	2.06×10^{-3}	2.46×10^{-3}
Al_2O	7.87×10^{-2}	3.95×10^{-2}
Al_2O_2	5.44×10^{-4}	3.86×10^{-4}
Al_2O_3	1.81×10^{-4}	1.79×10^{-4}

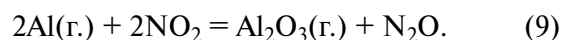
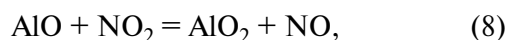
*Общее давление в системе.

Образовавшийся оксид N_2O_3 может порождать другие оксиды азота и атомарный азот также за счет реакций диспропорционирования:

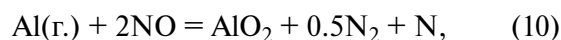


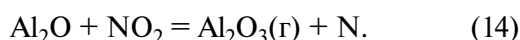
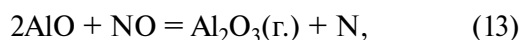
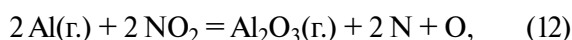
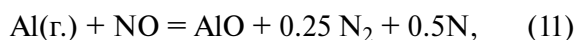
Появление атомарного азота (при $T = 2400$ К молекула N_2 самопроизвольно не диссоциирует [17]), в свою очередь обеспечивает усиление вклада реакций прямого синтеза оксидов N_2O , NO и NO_2 .

На качественное и количественное перераспределение азота существенно влияют реакции взаимодействия оксидов с Al-содержащими компонентами:



В свою очередь наличие в системе оксидов NO и NO_2 позволяет получить дополнительные количества атомарного азота:

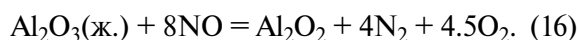




Теперь рассмотрим взаимодействия с расплавом (табл. 2). Атомарный азот способен взаимодействовать с расплавом только в смеси с другими компонентами. Напротив, оксиды азота способны взаимодействовать с расплавом даже в “чистом виде” и диапазон действия таких реакций весьма широк. Так, оксид NO при стандартном давлении и $T = 2400 \text{ K}$ может взаимодействовать с расплавом при соотношении компонентов 1 : 9:



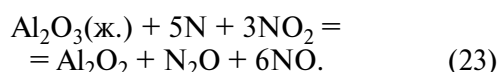
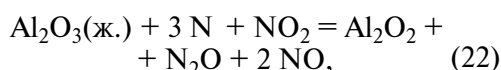
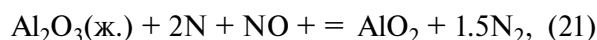
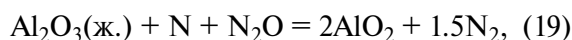
а при снижении давления до $p = 4.56 \times 10^4 \text{ Па}$ реакция с расплавом возможна уже при соотношении расплава и оксида азота 1 : 8:



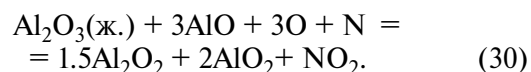
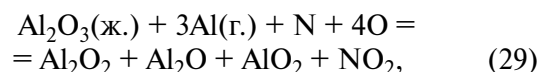
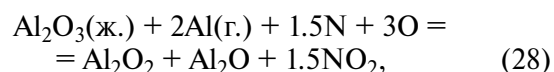
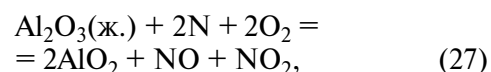
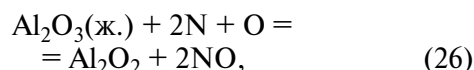
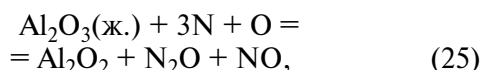
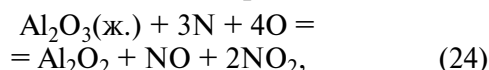
Оксиды NO_2 и N_2O взаимодействует с расплавом при соотношениях 1 : 3 и 1 : 2 :



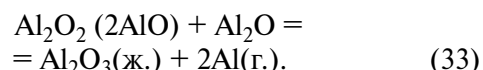
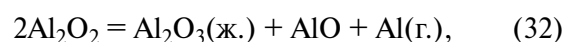
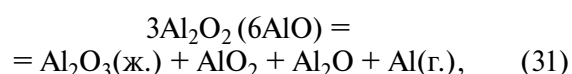
Смесь азота с оксидами также может взаимодействовать с расплавом:



Азотно-кислородные смеси или смеси с участием алюминия либо его оксидов также могут вступать во взаимодействие с расплавом:

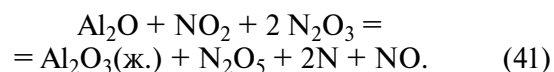
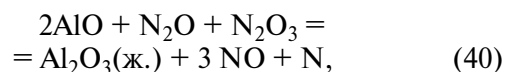
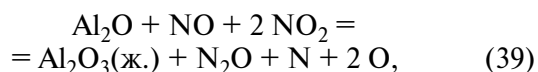
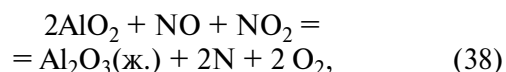
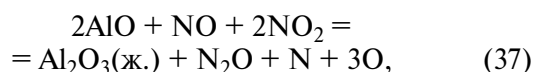
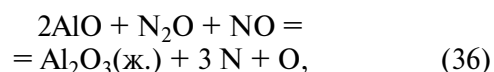
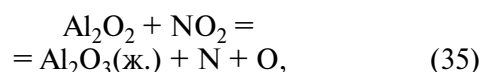
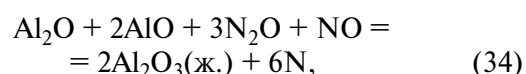


В системе происходят и противоположные процессы – процессы “регенерации” расплава (табл. 3), причем некоторые из них могут протекать без участия азота и его соединений [18] (таких процессов, правда, немного):



Процессов, в которых принимают участие азот и его оксиды, гораздо больше; при этом часть процессов не зависит от давления, а другая – зависит.

К первой группе относятся реакции:



Вторая группа процессов представлена следующими реакциями:

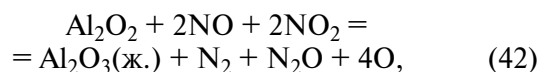
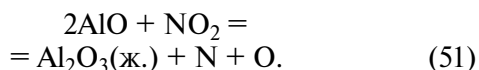
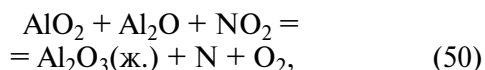
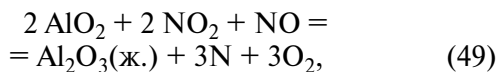
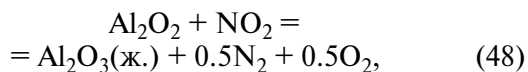
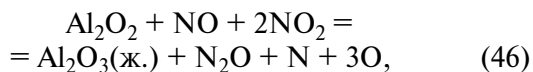
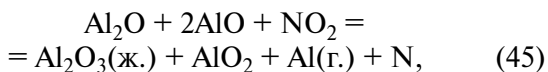
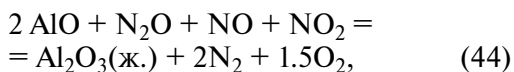
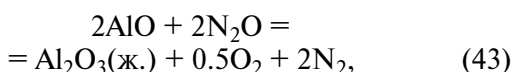


Таблица 2. Номера реакций и давления, обеспечивающие взаимодействие расплава с N- и Al-содержащими компонентами газовой фазы

№	p , Па	№	p , Па
(15)	$\leq 3.40 \times 10^5$	(23)	Не зависит
(16)	$\leq 4.56 \times 10^4$	(24)	$\geq 1.14 \times 10^2$
(17)	$\leq 3.70 \times 10^5$	(25)	$\geq 7.23 \times 10^2$
(18)	$\leq 1.14 \times 10^5$	(26)	Не зависит
(19)	$\leq 8.35 \times 10^4$	(27)	Не зависит
(20)	$\leq 7.18 \times 10^{10}$	(28)	$\geq 8.62 \times 10^2$
(21)	$\leq 3.21 \times 10^5$	(29)	≥ 85.60
(22)	Не зависит	(30)	$\geq 4.45 \times 10^3$

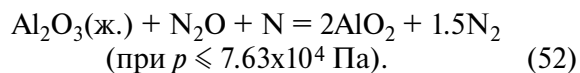
Таблица 3. Области давления и константы реакций образования расплава Al_2O_3 из газовой фазы

№	$\lg K_p$	p , Па	№	$\lg K_p$	p , Па
(34)	+9.95	Не зависит	(44)	+26.49(+24.99)	$\geq 2.23 \times 10^{-13}$
(35)	+6.98	Не зависит	(45)	+10.55(+9.55)	$\geq 2.83 \times 10^{-6}$
(36)	+2.45	Не зависит	(46)	+2.63(+3.63)	$\leq 4.26 \times 10^7$
(37)	+7.22	Не зависит	(47)	+5.24(+5.74)	$\leq 3.07 \times 10^{10}$
(38)	+5.05	Не зависит	(48)	+10.55(+11.05)	$\leq 1.25 \times 10^{21}$
(39)	+7.25	Не зависит	(49)	+3.11(+4.11)	$\leq 1.30 \times 10^8$
(42)	+7.84(+8.84)	$\leq 6.99 \times 10^{12}$	(50)	+4.07(+3.07)	≥ 8.52
(43)	+26.69(+25.19)	$\geq 1.61 \times 10^{-13}$	(51)	+17.30(+16.30)	$\geq 5.05 \times 10^{-13}$



На основании данных реакций можно заключить, что, наряду с процессами “регенерации” расплава, система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--N}_2$ воспроизводит

значительные количества элементарных форм кислорода и азота, что обеспечивает последующее взаимодействие с расплавом и возобновляет следующие циклы процессов в замкнутой системе. Наряду с этим наблюдается тенденция к усилению взаимодействия с расплавом по мере снижения давления. Помимо этого активизируются реакции, не идущие при давлении 1×10^5 Па. В качестве примера приведем реакцию



Общая зависимость такова: по мере уменьшения давления система обогащается окислителями: прежде всего, O, O_2 и AlO_2 , а также происходит увеличение концентрации атомарного азота – активного участника многих реакций с расплавом Al_2O_3 .

Исследование процессов в системе выявило достаточную химическую активность азотной контролируемой атмосферы по отношению к расплаву. Несмотря на то что элементарный азот (в том числе и атомарный) с расплавом оксида алюминия в рассматриваемых условиях непосредственно не взаимодействует, он способен

вступать в многочисленные химические реакции в виде своих оксидов, прежде всего NO (в меньшей степени N_2O и NO_2), а также в смеси с Al-содержащими компонентами газовой фазы (последние образуются при диссоциативном испарении расплава Al_2O_3). Циклический характер процессов разрушения и “регенерации” расплава способствует последовательному накоплению в системе химически активных компонентов-окислителей (O, O_2 и AlO_2), что является весьма негативным фактором для практики выращивания лейкосапфира, поскольку не только снижает стехиометрию расплава, но и вызывает окисление вольфрамового нагревателя и молибденовых защитных экранов ростовой камеры (с молибденом также может взаимодействовать и NO_2 [19]). Вместе с тем, использование азота в качестве контролируемой атмосферы все-таки возможно. Чтобы уменьшить окислительный потенциал кристаллизацию следует проводить при давлениях не ниже $(3.8-4) \times 10^5$ Па, так как исключается возможность протекания реакций (15) и (17), а также уменьшается количество продуктов диссоциативного испарения в газовой фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что N-содержащая контролируемая атмосфера не является инертной по отношению к расплаву оксида алюминия. Основными “разрушителями” расплава выступают оксиды NO, N_2O и NO_2 ; при этом главную роль играет диоксид азота, а два другие — существенно меньшую. Гипотетически в реакциях с расплавом могли бы принимать участие и остальные оксиды азота (N_2O_3 , N_2O_4 и N_2O_5), но их концентрация в газовой фазе ничтожно мала, поэтому их не следует принимать в расчет. Хотя при снижении давления на порядок парциальное давление оксида NO и уменьшается, его молярная концентрация увеличивается от 4.26×10^{-5} при общем давлении азота 1×10^4 Па против 9×10^{-6} при $p = 1 \times 10^5$ Па. Такое же поведение справедливо и для оксидов NO и NO_2 .

Элементарный азот способен вступать в химические реакции с расплавом совместно с оксидами азота либо с Al-содержащими компонентами газовой фазы. В системе наряду с процессами разрушения расплава Al_2O_3 возможны и процессы противоположного направления: процессы “регенерации” расплава за счет реакций в газовой фазе, что обеспечивает циклический характер процессов, большая часть которых

зависит от давления (сравнительно небольшое количество реакций от давления не зависит).

Снижение давления в системе приводит к увеличению доли компонентов-окислителей и атомарного азота и, следовательно, к усилению взаимодействия с расплавом. Избыток окислителей будет негативно влиять на качество выращиваемых кристаллов и разрушать материалы теплового узла кристаллизационных установок. Для снижения влияния этих процессов кристаллизацию следует проводить при более высоких давлениях азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. Sapphire and Other Corundum Crystals. Kharkiv: Folio Institute Single Crystals, 2002. 349 p.
2. Данько А.Я., Пузиков В.М., Семиноженко В.П., Сидельникова Н.С. Технологические основы выращивания лейкосапфира в восстановительных условиях. Харьков: ИСМА, 2009. 272 с.
3. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В. Химические процессы в системе Mo–W– Al_2O_3 в условиях вакуума 1×10^{-5} бар // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 4. С. 665–672. <https://doi.org/10.1134/s1063774512010051>
4. Костомаров Д.В. Взаимодействие расплава оксида алюминия с компонентами газовой фазы в системе W – Al_2O_3 при $T = 2400$ К и $P = 1$ бар // Расплавы. 2011. № 1. С. 43–51.
5. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
6. Костомаров Д.В. Особенности поведения системы W– Al_2O_3 в условиях восстановительной контролируемой атмосферы // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 311–317. <https://doi.org/10.1134/s1063774515060152>
7. Ma C., Li Y., Wu X., Gao Y. Synthesis Mechanism of AlN–SiC Solid Solution Reinforced Al_2O_3 Composite by Two-step Nitriding of Al– Si_3N_4 – Al_2O_3 Compact at 1500°C // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 22022–22029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.027>

8. Zheng Y., Deng C., Ding J. et. al. Fabrication and Microstructures Characterization of AlN-Al₂O₃ Porous Ceramic by Nitridation of Al₄O₄C // Mater. Charact. 2020. V. 161. P. 110159. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110159>
9. Шапкин А.И., Сидоров Ю.И. Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: Едиториал УРСС, 2004. 331 с.
10. White W.B., Jonson S.M., Dantzig G.R. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures // J. Phys. Chem. 1958. V. 28. № 5. P. 751–755.
11. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et. al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements. Ohio: ASM, 1973. 460 p.
12. Pankratz L.B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides // US. Bur. Mines. 1982. № 672. P. 3–509.
13. Garvin D., Parker V.B., White H.J., Jr. CODATA Thermodynamic Tables. Berlin: Springer, 1987. 356 p.
14. Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Наука, 2005. 694 с.
15. Rao D.B., Motzfeldt R. Vapor Pressures in the System Al – Al₂O₃ Investigated by the Effusion Method // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. № 8. P. 2996–3002. <https://doi.org/10.3891/24-0116>
16. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
17. Hastic J.W. Characterization of High Temperature Vapors and Gases. Washington: Acad. Press, 1979. 361 p.
18. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В. Химические взаимодействия в системе W – Al₂O₃ вблизи точки плавления оксида алюминия в условиях низкого вакуума // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1492–1496. <https://doi.org/10.1134/s0036023612100105>
19. Aramouni N.A.K., Zeaiter J., Kwapinski W. et. al. Molybdenum and Nickel-Molybdenum Nitride Catalysts Supported on MgO-Al₂O₃ for the Dry Reforming of Methane // J. CO₂ Util. 2021. V. 44. P. 101411.