

Darstellung von Aluminiumnitrid durch Umsetzung von Aluminium in einem nicht-isothermen Stickstoff/Chlor-Niederdruckplasma

S. VEPREK, C. BRENDL und H. SCHÄFER

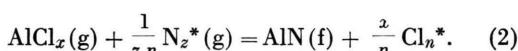
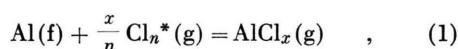
Anorganisch-Chemisches Institut
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

(Z. Naturforsch. 24 a, 2025—2026 [1969]; eingeg. am 24. Oktober 1969)

Neben anderen Methoden zur Darstellung von AlN^{1, 2} kennt man die Synthese von AlN aus AlCl₃ und N₂ in einem Entladungsplasma. Diese kann in einem Hochdruckbogenentladungsplasma (z. B.³) oder in einem nicht-isothermen Niederdruckplasma⁴ ausgeführt werden. Wir haben die Chlorierung von Al und die Bildung von festem AlN im gleichen Reaktionsraum durchgeführt. Durch diesen strömt eine Cl₂/N₂-Mischung bei einem Gesamtdruck von 0,5 bis 5 Torr.

Im vorliegenden nicht isothermen Plasma befinden sich die Gasteilchen (Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen) nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Wir nutzen die apparativen variierbaren Bereiche mit unterschiedlichen Plasmaparametern aus. Im Bereich A der Entladung wird bevorzugt Cl₂ aktiviert (Cl_n^{*}, d. h. Cl₂^{*}, Cl, Cl^{*}...), was die Chlorierung des dort befindlichen Aluminiumblechs erleichtert. Bei geeigneter Versuchsführung kann außerhalb der Entladungszone AlCl₃ abgeschieden werden. In diesem Entladungsbereich entsteht noch kein AlN.

Erst im anschließenden Teil B der Entladung wird N₂ so stark aktiviert (N_z^{*}, Abkürzung für N₂^{*}, N, N^{*}...), daß AlN gebildet wird. Qualitativ lässt sich das Geschehen durch folgende Modellgleichungen beschreiben:



Im Bereich A liegt die Reaktion (2) auf der linken, und im Bereich B auf der rechten Seite. Es hängt vom Verhältnis Cl_n^{*}/N_z^{*} ab, ob AlCl_n(g) „stabil“ ist oder AlN abgeschieden wird.

Eine im Bereich der Entladung örtlich unterschiedliche Richtung der Reaktion (2), — an der Gaseintrittsstelle Verlauf nach links und später nach rechts — muß zum chemischen Transport von AlN führen. Entsprechende Experimente mit AlN als Startmaterial stehen jedoch noch aus.

Im Plasma sind verschiedene Atomkombinationen von Al, N und Cl möglich, jedoch ist AlN die einzige

bei der hohen Temperatur der Unterlage (etwa 1100 °C) abscheidbare (thermisch stabile) Verbindung. Eine weitere Selektion ergibt sich beim Aufbau des AlN-Gitters. Es besteht eine erhebliche Beweglichkeit (Oberflächendiffusion) von Al und N, was zu einer gut geordneten AlN-Phase führt (Röntgen-Aufnahme). Dies verhindert (oder erschwert) die Aufnahme von Verunreinigungen in den Festkörper: Dient eine Zn, Fe, Si, Pb, Mg, Cu enthaltende Al-Legierung als Startmaterial, so erhält man dennoch praktisch reines AlN. Spektralanalytisch sind nur Spuren von Mg und Si erkennbar; möglicherweise handelt es sich dabei um Substitution von 2 Al durch 1 Mg + 1 Si.

Experimente und Ergebnisse

Die auf Abb. 1 dargestellte Anordnung diente zur Herstellung von pulverförmigem AlN oder von AlN-Kristallen. Abbildung 2 zeigt eine zur Abscheidung von AlN-Schichten auf einem Träger geeignete Anordnung.

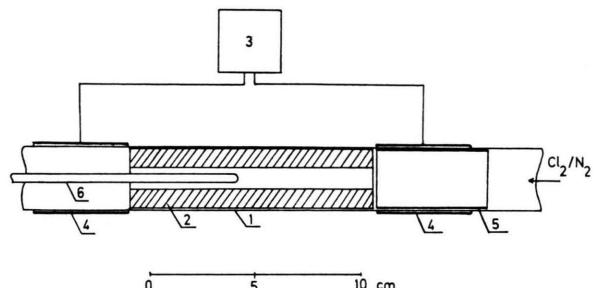


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von AlN-Pulver und -Kristallen.

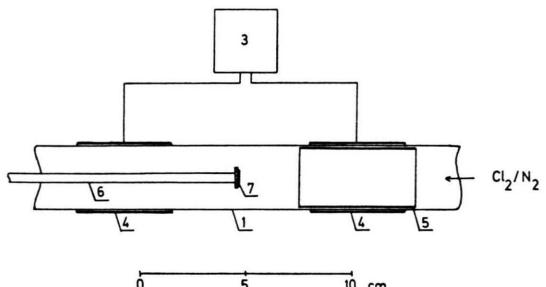


Abb. 2. Apparatur zur Darstellung von AlN-Schichten.

Folgende Angaben gelten für beide Anordnungen: Die Reaktion erfolgt in einem Quarzrohr (1), das von außen weder geheizt noch gekühlt wird. Als Aluminiumquelle dient das Aluminiumblech (5) mit der Dicke

² A. A. PELETJUSKIN u. N. G. SLAVINA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Materialy 4, 893 [1968]. — G. A. COX, D. O. CUMMINS, K. KAWABE u. R. H. TREDGOLD, J. Phys. Chem. Solids 28, 54 [1967].

³ Y. HAXASHI, K. OKADA u. S. KOIDE, Yogyo kyokai Shi 76, 307 [1968].

⁴ J. PASTRNÁK u. L. SOUČKOVÁ, Phys. Status Solidi 3, K 71 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1 mm. Reiner Stickstoff wurde bei $-78,5^{\circ}\text{C}$ mit Cl_2 gesättigt ($\Sigma P = 1 \text{ atm}$); danach betrug das Molverhältnis $\text{N}_2 : \text{Cl}_2 \approx 12 : 1$. Dieses Gas strömte mit einer Geschwindigkeit von etwa 10^2 bis 10^3 ml Torr/sec in das Reaktionsrohr ein. Das am Ende des Reaktionsrohrs angeschlossene Pumpensystem hielt im Rohr je nach Versuchsführung einen Druck von etwa 0,5 bis 5 Torr aufrecht.

Die Hochfrequenzentladung findet in dem Raum zwischen den äußeren Elektroden (4) statt. Der Hochfrequenzgenerator lieferte eine Frequenz von 80 MHz mit einer Leistung bis zu 1,2 kW. Der Plasmazustand — insbesondere das wichtige Verhältnis $\text{Cl}_n^*/\text{N}_z^*$ — lässt sich durch Hochfrequenzleistung, Gasdruck und Geometrie der Anordnung beeinflussen. Die Temperatur des *neutralen Gases* hängt außer von diesen Größen auch von der Wärmeisolierung ab.

Abscheidung von *AlN-Pulver und -Kristallen* (Abb. 1): In das Quarzrohr wurden mehrere ineinander passende Korundrohre (2) (Degussit Al 23) gelegt, die den Innendurchmesser auf 10 mm verengten. Hierdurch wird die Hochfrequenzstromdichte erhöht und zugleich die Wärmeisolierung verbessert.

Pulverförmiges AlN scheidet sich an der Innenwand des Korundrohres ab. Dessen mit dem optischen Pyrometer gemessene Temperatur betrug hierbei etwa 1100°C . AlN-Kristalle (Größe bis zu 2 mm) können

auf einem einseitig geschlossenen Korundrohr (6) (Außendurchmesser 3–4 mm), das in die Mitte der Entladung eingeführt wird, abgeschieden werden.

Das Korundrohr (6) konnte bei entsprechender Hochfrequenzleistung bis auf etwa 1600°C aufgeheizt werden. Jedoch waren so hohe Temperaturen bisher nicht ausnutzbar, weil oberhalb 1100°C AlN mit der Al_2O_3 -Unterlage reagiert. Es ist dies natürlich nur eine Materialfrage.

AlN-Schichten wurden in der auf Abb. 2 dargestellten Anordnung erhalten. Hier bestand eine starke Radialabhängigkeit der Plasmaparameter. AlN schied sich auf der Unterlage (7) ab, die aus Quarz oder $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestand.

Alle gewonnenen AlN-Präparate geben gute Röntgen-Diagramme vom Wurtzit-Typ. Aus Guinier-Aufnahmen ergab sich $a = 3,11 \text{ \AA}$, $c = 4,98 \text{ \AA}$ (Literaturwerte $a = 3,111 \text{ \AA}$, $c = 4,978 \text{ \AA}$ ⁵). Die Präparate sind glasklar und zeigen eine schwache, langsam abklingende blaue Lumineszenz.

Das Verfahren ist auf die Darstellung weiterer Nitride übertragbar. Hierbei sind zugleich weitere Aufschlüsse über das Reaktionsgeschehen zu erwarten.

⁵ G. A. JEFFREY, G. S. PARRY u. R. L. MOZZI, J. Chem. Phys. 25, 1024 [1956].