

ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИД ГАЛЛИЯ

Д.Н. ЧЕРЕПАНОВА, А.П. ИЛЬИН

Томский политехнический университет

E-mail: dnc2@tpu.ru

Многие направления микроэлектроники основаны на уникальных свойствах нитрида галлия, в частности, с помощью светодиодов на его основе можно получить преобразование электрической энергии в световую с КПД до 45% [1]. В то же время, получение нитрида галлия является сложной технической проблемой, поэтому необходим поиск наиболее простых и эффективных способов получения последнего.

Нитрид галлия является полупроводником, ширина запрещенной зоны составляет от 3,25 до 3,60 эВ [2]. На порошок нитрида галлия при комнатной температуре не действуют серная и азотная кислоты, щелочи, на воздухе нитрид галлия начинает окисляться до оксида галлия при температуре 800 °С. Температура разложения нитрида галлия составляет примерно 850 °С.

Целью работы является поиск наиболее доступного метода синтеза нитрида галлия.

В настоящее время известны следующие способы получения нитрида галлия. 1) нагревание $Ga_{(м)}$ в токе NH_3 при температуре 1200°С; 2) разложение $(NH_4)_3GaF_6$ ($GaCl \cdot NH_3$) в токе NH_3 при температуре 900 °С; 3) азотирование галлия. Трудность последнего способа заключается в том, что легкоплавкий галлий образует зеркало расплава, что вызывает сокращение реакционной поверхности и уменьшение скорости реакции. Во избежание этого используются разрыхлители ($(NH_2)_2CO_3$ и др.), которые, разлагаясь, выделяют газы, перемешивающие $Ga_{(ж)}$ и облегчающие тем самым доступ агента азота; 4) восстановление оксида галлия с азотированием: $Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O$ (1100 -1200°С) [3].

Известен способ синтеза нитрида галлия сжиганием смеси порошкообразного оксида галлия с нанопорошком алюминия в атмосфере воздуха[4]. Оксид галлия сначала механически смешивают с нанопорошком алюминия, после чего инициируют горение свободнонасыпанной смеси порошков. Данная смесь сгорает в самоподдерживающемся режиме в воздухе с образованием целевого продукта – нитрида галлия. Затем проводят его выделение путем химической обработки в растворах серной или соляной кислот.

Преимуществами данного способа являются: проведение синтеза при атмосферном давлении, использование азота воздуха и осуществление синтеза за счет тепловой энергии химических реакций при горении смесей нанопорошка алюминия с оксидом галлия.

Недостатками способа являются: низкий выход нитрида галлия, использование пористых структур, которые служат балластом в производстве изделий.

Для приготовления смеси металлического галлия с нанопорошком алюминия, полученным в условиях электрического взрыва алюминиевого проводника в аргоне, смесь подогревали до 30-35°С и перемешивали механически. В экспериментах использовали смесь со следующим массовым соотношением компонентов галлий - алюминий: 2:4, 3:3, 4:2, 5:1. Сжигание свободнонасыпанной смеси порошков проводили в боксе на стальной подложке в условиях свободного доступа воздуха. Процесс горения для образцов с массовым соотношением Ga – Al 2:4, 3:3 проходил в одну стадию, для образцов с массовым соотношением Ga – Al 4:2 – в две стадии, горение образца с массовым соотношением Ga – Al 5:1 протекало слабо, преимущественно точно. РФА продуктов сгорания изучаемых смесей показал, что в условиях горения в воздухе нитрид галлия не образуется, то есть эксперименты, представленные в [4] не удалось воспроизвести. Возможно, что нитрид галлия образуется в качестве промежуточного продукта при горении в воздухе, но при высокой температуре в волне горения он разлагается (нестабилен термически). Согласно термограмме, рисунок 1, при нагревании до 470 °С масса образца уменьшалась, что вероятно связано с неразложившимися веществами, которые образуются при получении Ga_2O_3 .

При 504 °С наблюдалось увеличение веса смеси порошков с относительно высокой скоростью с последующим замедлением при 650 °С. После быстрой стадии окисления (504 °С - 650 °С) наблюдалась вторая стадия окисления с меньшей скоростью. Таким образом, процесс окисления (горения) смеси НП Al с Ga₂O₃ в соотношении 4:1 (мол.) проходил в 2 стадии, как и для нанопорошка алюминия без добавок. Особенностью процесса является десорбция при начальном нагревании (3,3787 wt.%). Таким образом, воспроизвести синтез нитрида галлия согласно патенту [4] не представилось возможным. Процесс окисления смеси нанопорошка алюминия и оксида галлия (iii) проходил в 2 стадии аналогично окислению нанопорошка алюминия.

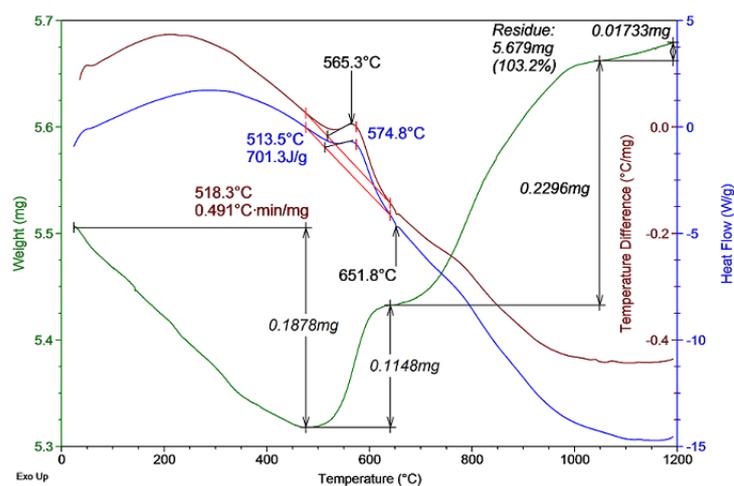


Рисунок 1 - Термограмма смеси нанопорошка алюминия с оксидом галлия (III): масса навески 5 мг, скорость нагрева 10 С/мин, атмосфера – воздух, соотношения порошков в смеси 2:2 (мол.)

Благодаря набору различных физических и химических свойств, таких как электронно – дырочная проводимость, высокая теплопроводность, стойкость в агрессивных средах и многим другим нитрид галлия является перспективным соединением для создания материалов в таких областях, как оптоэлектроника, военная и космическая промышленность, а также в биомедицинских технологиях. На данный момент времени подавляющее большинство методов синтеза нитрида галлия основано на реакции взаимодействия аммиака с галлийсодержащим компонентом, но применение таких методов в широких масштабах может быть затруднено их большой энергоемкостью и длительностью процесса. Перспективным методом синтеза может являться высокотемпературное горение смеси порошкообразного оксида галлия с нанопорошком алюминия в атмосфере воздуха. Основными преимуществами данного метода являются низкие энергозатраты и короткое время синтеза, в то же время имеется сложности в получении чистого нитрида галлия без примесей, но исследования в получении чистого нитрида галлия проводятся непрерывно, так как галлий используется в синтезе нитрида галлия и в качестве носителя гамма – излучения в ядерных реакторах.

Список литературы

1. Туркин А.Н. Полупроводниковые светодиоды: история, факты, перспективы // Полупроводниковая светотехника. – 2011. – Т. 1. – № 5. – С. 28–33.
2. Wang Y. Fabrication and Characterization of Gallium Nitride Based Diodes. PhD dissertation. Auburn University, Auburn, 2011.
3. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев.: Наукова думка, 1969. – 380 с.
4. Пат. 2319667 РФ. МПК51 С01G 15/00. Способ получения ультрадисперсного порошка нитрида галлия / А.А. Громов. Заявлено 26.06.2006; Оpubл. 20.03.2008, Бюл. № 8. – 4 с.