

ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИД ГАЛЛИЯ

Д.Н. ЧЕРЕПАНОВА, А.П. ИЛЬИН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: cher.darya.n@ya.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 высоким 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 с шириной запрещенной зоны от 3,25 до 3,60 эВ [2]. 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 ($(NH_4)_2CO_3$ 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 свободнорастворенной 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.

Данный синтез GaN основан на явлении химического связывания азота воздуха с образованием стабильных кристаллических фаз нитридов. Процесс горения идет в две стадии [5], на первой (низкотемпературной) происходит выгорание абсорбированного водорода, температура процесса составляет от 800 до 1200 °С. На второй стадии (высокотемпературной) идет образование нитридов при 2000 – 2400 °С.

Для приготовления смеси металлического галлия с нанопорошком алюминия, полученным в условиях электрического взрыва алюминиевого проводника в аргоне, смесь подогрели 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 свободнорастворенной смеси порошков 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 при нагревании до 470 °С масса образца уменьшалась, при 500 °С наблюдалось увеличение веса с относительно высокой скоростью с последующим замедлением при 600 °С. После медленной стадии окисления (600 °С – 735 °С) наблюдалась вторая стадия окисления до 950 °С с меньшей скоростью. Таким образом, процесс окисления (горения) смеси 2:2 проходил в 2 стадии, как и для нанопорошка алюминия без добавок. Особенностью процесса является десорбция при начальном нагревании (3,3781 wt.%).

Таким образом, воспроизвести синтез нитрида галлия согласно патенту [4] не представилось возможным. Процесс окисления смеси нанопорошка алюминия в смесях с оксидом галлия (III) проходил в 2 стадии аналогично окислению нанопорошка алюминия согласно РФА, но кристаллическая фаза нитрида галлия не стабилизировалась.

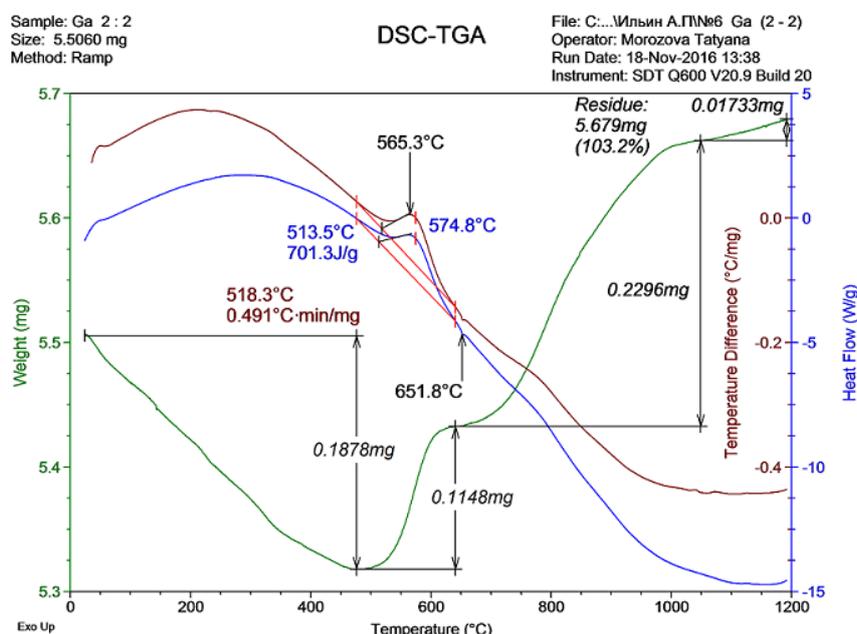


Рисунок 1 - Термограмма смеси нанопорошка алюминия с оксидом галлия (III): масса навески 5,5060 мг, скорость нагрева 10 С/мин, атмосфера – воздух, соотношения порошков в смеси 2:2 (мол.)

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.

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.
5. Ильин А. П., Роот Л. О. Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха //Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – №. 3.