

# Struktura i morfologia azotku galu GaN otrzymanego w procesie azotkowania arsenku galu

Mariusz Drygaś<sup>1\*</sup>, Jerzy F. Janik<sup>1</sup>, Tomasz Stupiński<sup>2</sup>, Ewa Grzanka<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

<sup>2</sup>Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, IFD, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

<sup>3</sup>Instytut Wysokich Ciśnień PAN, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

\*Tel.: (012)617 2578, E-mail: [mdrygas@agh.edu.pl](mailto:mdrygas@agh.edu.pl)

Tematem projektu była synteza azotku galu GaN poprzez azotkowania arsenku galu GaAs gazowym amoniakiem. Azotkowanemu poddano formę proszkową oraz monokrystaliczne płytki regularnego politypu GaAs. Otrzymane materiały poddano analizie XRD dla proszków oraz zbadano morfologię metodą mikroskopową SEM.

## Część eksperymentalna

Do syntezy azotku galu wykorzystano proces azotkowania arsenku galu GaAs, wzorując się na metodzie opisanej w [1]. Związkiem wyjściowym użytym do syntezy był monokrystaliczny arsenek galu wysokiej czystości (>4N) otrzymany na drodze syntezy z czystych pierwiastków Ga (>6N) i As (>6N). Wyjściowy arsenek galu miał postać płytek o grubości ok. 1 mm. Część płytek zmielono dokładnie w moździerzu agatowym (w atmosferze gazu obojętnego, dry-box), część zaś podzielono na fragmenty o powierzchni ok. 0,5 cm<sup>2</sup>. Tak przygotowane materiały, w ilościach po ok. 1 g, umieszczono w łódeczkach kwarcowych i wprowadzono do szczelnego reaktora kwarcowego. Całość umieszczono w poziomym piecu rurowym, po czym ogrzewano w temperaturach z zakresu 700-1000 °C w przepływie amoniaku NH<sub>3</sub> (ok. 1 cm<sup>3</sup>/s) jako czynnika azotującego. Czasy reakcji: 90-150 h.

Po zakończeniu procesu azotkowania reaktor chłodzono, wypełniano gazem obojętnym (azot), po czym przenoszono do komory suchej, gdzie produkt był wazonny i porcjonowany do dalszych badań.

We wszystkich przypadkach otrzymano proszki barwy szaro-żółtej i płytki koloru żółto-brązowego. Procentowe ubytki masy proszków w trakcie pirolizy były następujące:

Material/temperatura/czas pirolizy	Ubytek masy po pirolizie [% wag.]
Proszek/700 °C/90h	39,9
Płytki/700 °C/90h	40,5
Proszek/800 °C/90h	42,1
Płytki/800 °C/90h	42,0
Proszek/1000 °C/90h	41,5
Płytki/1000 °C/90h	41,3
Azotkowanie GaAs do GaN - teoretycznie	42,1

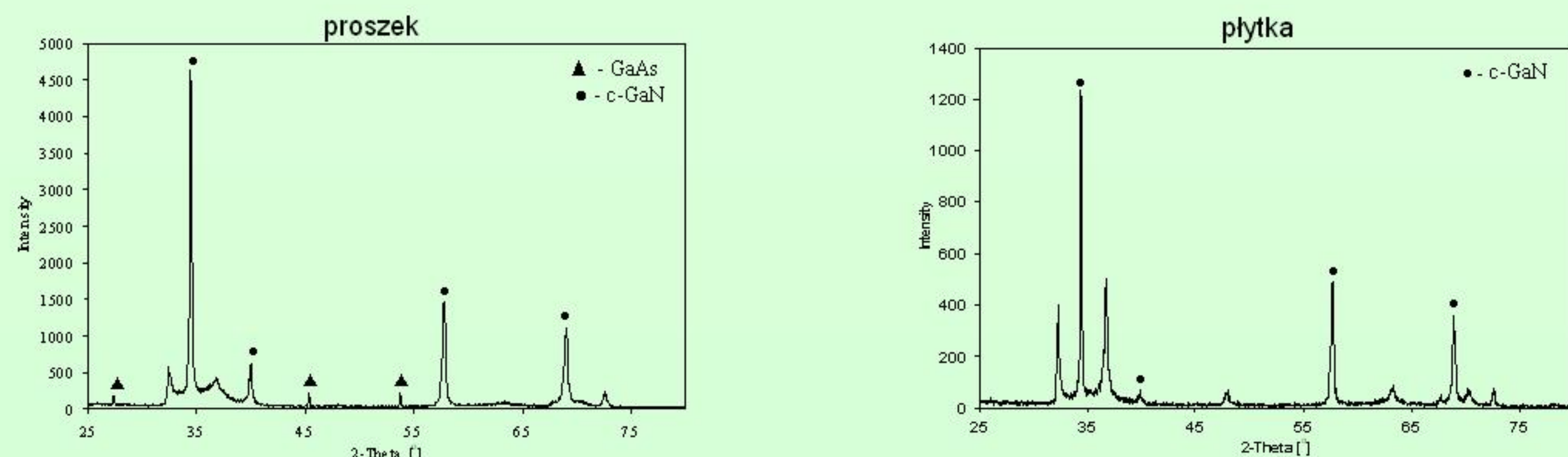
Produkty poddano analizie metodą XRD dla proszków w celu określenia składu krystalograficznego materiałów oraz poddano badaniom mikroskopowym SEM.

[1] W.-S. Jung, O. H. Han, S.-A. Chae, *Mat. Chem. Phys.* 2006, 100, 199.

## WYNIKI BADAŃ

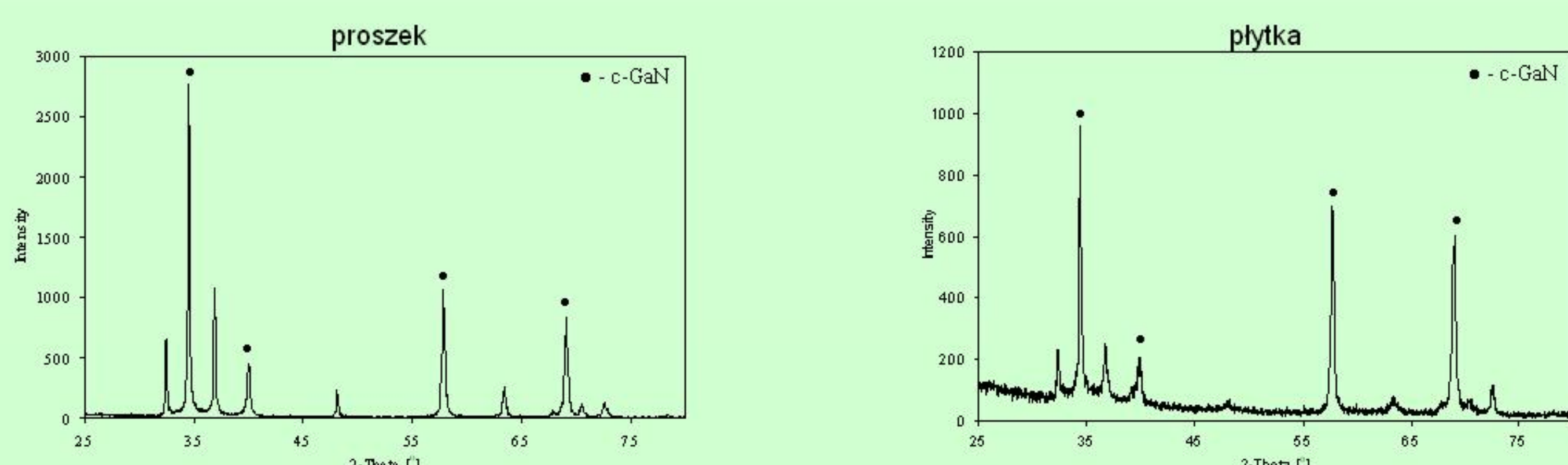
### Wyniki badań XRD materiałów po procesie azotkowania

#### 1. Widma XRD proszków i płytek azotkowanych w temperaturze 700 °C, 90 h



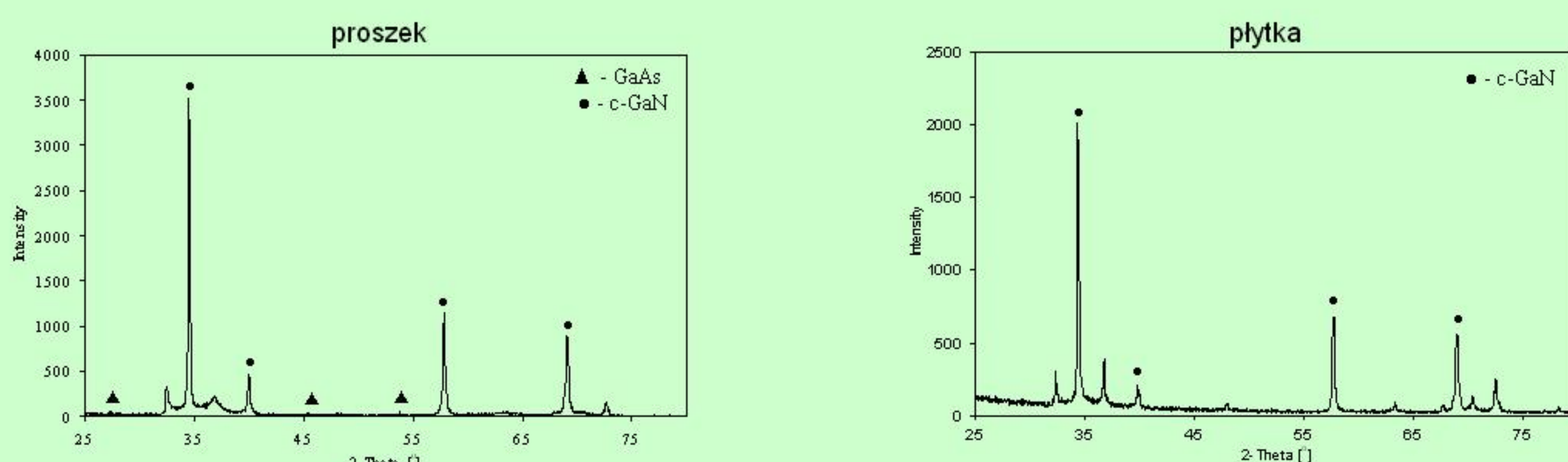
Otrzymany materiał proszkowy złożony jest z trzech faz krystalograficznych: heksagonalnego GaN (piki nie zaznaczone na rentgenogramach), regularnego GaN (c-GaN) i niewielkiej ilości resztkowego GaAs. Obecność arsenku galu świadczy o niepełnym azotkowaniu proszku w zastosowanych warunkach. Regularna struktura matrycy GaAs sprzyja tworzeniu się metastabilnego regularnego c-GaN, co jest trudne do uzyskania przy użyciu innych metod syntezy azotku. W przypadku płytki rentgenogram nie ukazuje resztkowego GaAs, a dominującą fazą jest heksagonalny h-GaN, któremu towarzyszy c-GaN. Ilość formy regularnej jest tutaj wyraźnie mniejsza niż w przypadku proszku. Na podstawie ubytku masy można stwierdzić, że proces azotkowania nie jest jeszcze kompletny w tej temperaturze, płytki wykazują jednak wyższy ubytek masy niż proszek, co w połączeniu z brakiem pików dyfrakcyjnych GaAs świadczy o korzystniejszym azotkowaniu niż w przypadku proszków.

#### 2. Widma XRD proszków i płytek azotkowanych w temperaturze 800 °C, 90 h



Wyższa temperatura procesu sprzyja eliminacji arsenu z materiału. Zarówno w przypadku proszków jak i płytek brak jest widocznych pików dyfrakcyjnych arsenku galu. Tak jak poprzednio w produktach dominują dwie odmiany krystalograficzne azotku galu: odmiana heksagonalna h-GaN i regularna c-GaN. Zarówno w przypadku proszku jak i płytki ubytek masy jest zbliżony do teoretycznego ubytku masy przy zamianie arsenu na azot podczas azotkowania GaAs.

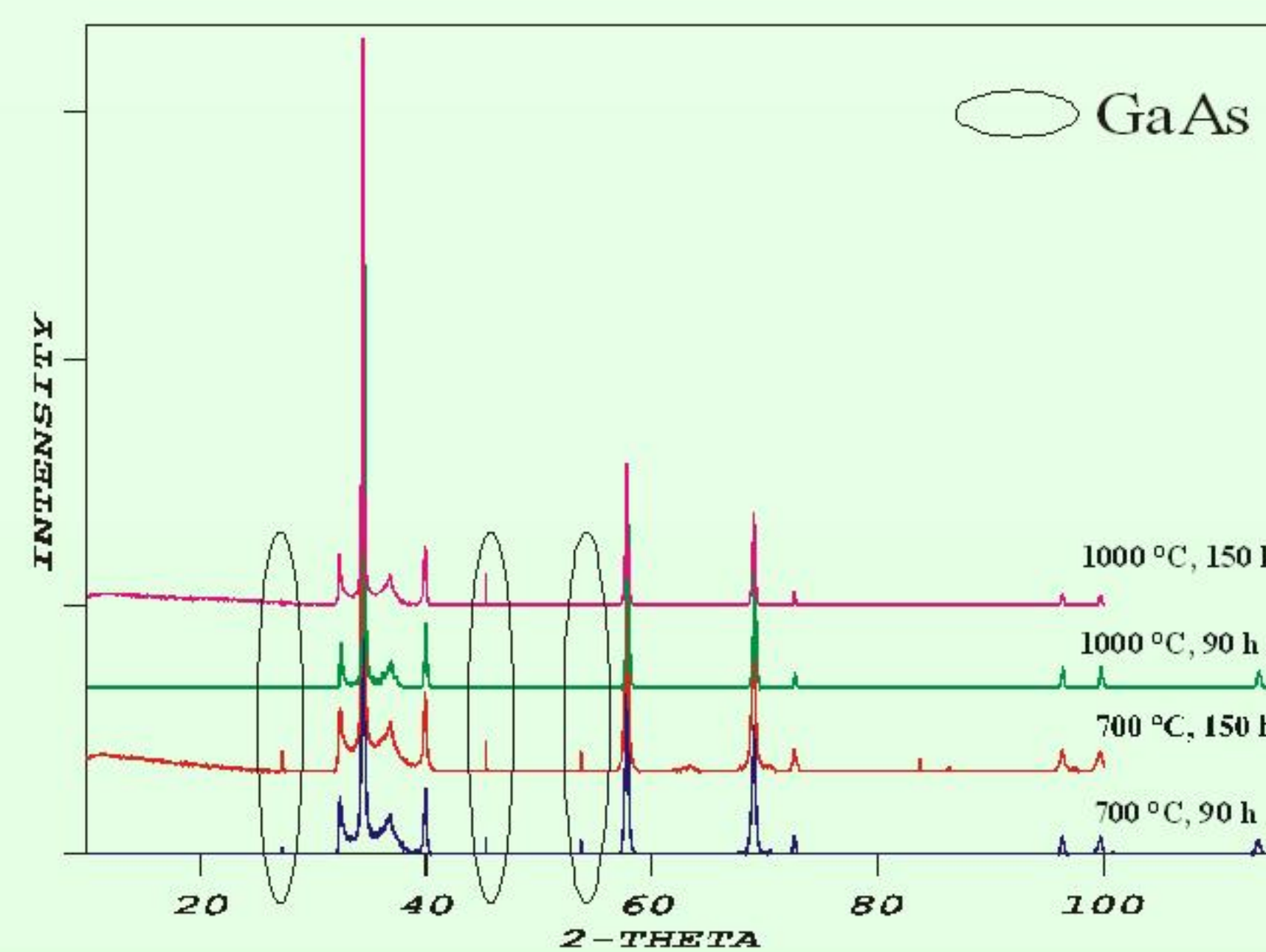
#### 3. Widma XRD proszków i płytek azotkowanych w temperaturze 1000 °C, 90 h



W proszku zaobserwowano minimalną ilość nieprzereagowanego GaAs, towarzyszące fazom c-GaN i h-GaN. Interesujący jest fakt występowania dużej ilości fazy c-GaN w tych materiałach. Wyższe temperatury sprzyjają zwykle formie heksagonalnej azotku, natomiast w przypadku azotkowania GaAs największy wpływ na politypu produktu GaN ma topochemiczna zależność od regularnej formy wyjściowej czyli regularnej fazy GaAs.

Niniejsze finansowane jest w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.120.

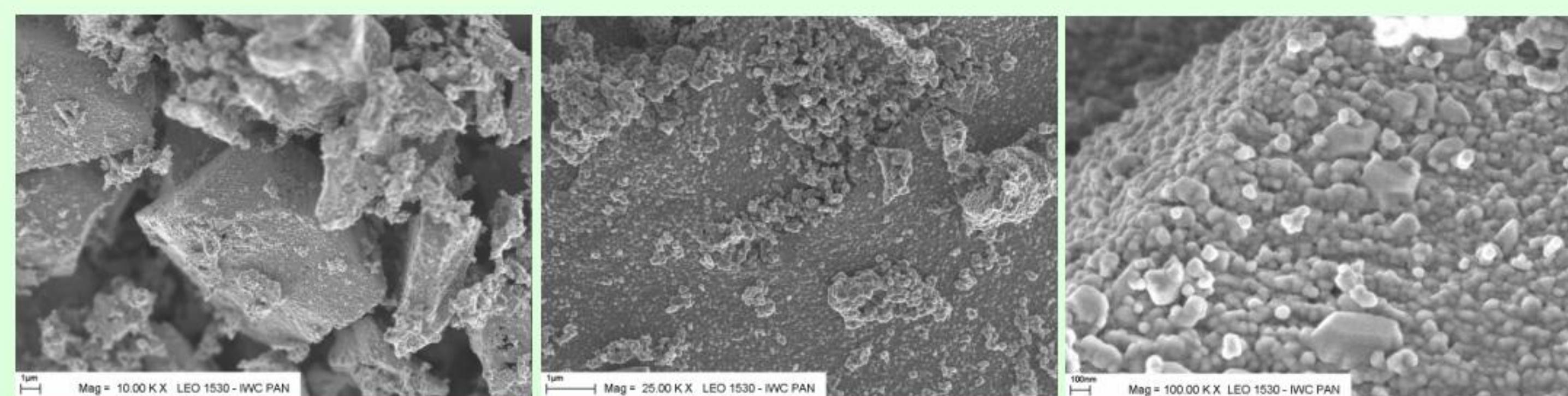
### Wyniki badań XRD materiałów po procesie azotkowania c.d.



W celu wyeliminowania resztkowego GaAs, występującego w materiałach z temperatur 700 i 1000 °C, materiały poddano pirolizie w tych samych temperaturach przez dodatkowe 60 godzin. Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu czasu reakcji na zawartość resztkowego GaAs – nie udało się go całkowicie wyeliminować z żadnej z próbek. Dodatkowa piroliza nie wpłynęła również na położenie i intensywność pików dyfrakcyjnych faz h-GaN i c-GaN. Nie zmieniły się też średnie rozmiary krystalitów faz występujących w produktach. Zawierają się one w przedziale 20-40 nm.

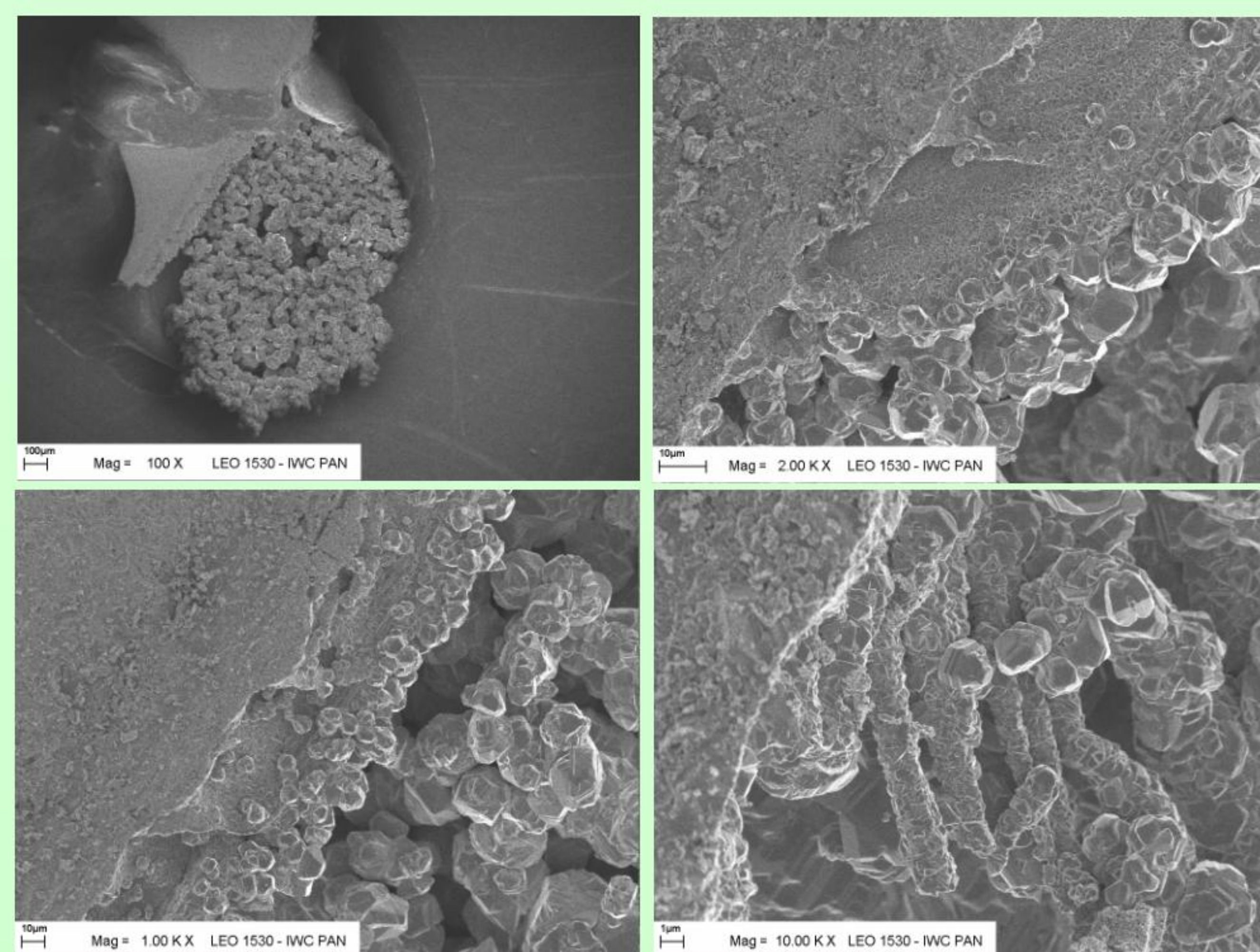
### Morfologia proszków i płytek po procesie azotkowania

#### 1. Morfologia proszków azotkowanych w temperaturze 700 °C, 90 h



Zdjęcia SEM proszków po procesie azotkowania pokazują, że produkty mają zachowany kształt ziaren wyjściowego arsenku galu po mieleniu (zdjęcie po lewej). Przy większych powiększeniach widać, że ziarna składają się z mniejszych krystalitów o nieregularnych kształtach. Przy największym powiększeniu widać porowatą strukturę ziaren, wynikającą z przebiegu reakcji azotkowania (zamiana arsenu na azot w regularnej sieci krystalicznej).

#### 2. Morfologia płytek azotkowanych w temperaturze 800 °C, 90 h



Morfologia płytek jest odmienna niż proszków azotkowanych w tej samej temperaturze. Po azotkowaniu płytki zachowują swój kształt, natomiast znacznym zmianom ulega ich wnętrze. Staje się ono porowate, wypełniają je ziarna złożone z bardzo dobrze wykształconych wielościennych krystalitów. W wielu miejscach widać procesy wtórnej krystalizacji i tworzenie się wydłużonych aglomeratów.

## PODSUMOWANIE

- Przeprowadzono syntezę azotku galu GaN w wykorzystaniu jako prekursora monokrystalicznego arsenku galu GaAs i amoniaku NH<sub>3</sub> jako czynnika azotującego. Azotkowaniu poddano dwie formy materiałowe GaAs: proszki i płytki.
- Materiały otrzymane w procesie azotkowania złożone są głównie z fazy regularnego GaN i heksagonalnego GaN. Rozmiary krystalitów tych faz są rzędu 20-40 nm. Zawartość fazy c-GaN w przypadku wszystkich materiałów szacowana jest na ponad 50 %. W materiałach z temperatur 700 °C i 1000 °C występuje niewielka ilość nieprzereagowanego arsenku galu, której nie udało się wyeliminować wydłużając czas reakcji.
- Wyniki badań XRD dowodzą, że cienkie płytki ulegają łatwiej procesowi azotkowania niż proszki.
- Morfologia badanych materiałów jest różna w zależności od wyjściowej formy GaAs. Proszki zbudowane są z małych nieregularnych krystalitów zglommerowanych w większe ziarna. Krystality występujące w płytkach są znacznie lepiej wykształcone (co świadczy o innych warunkach procesu azotkowania w płytkach niż w proszku), tworząc często wydłużone formacje przypominające wiszery.
- Badania dowiodły możliwości efektywnego azotkowania arsenku galu w kierunku azotku galu przy użyciu amoniaku z wykorzystaniem topochemicznych zależności strukturalnych. Metoda pozwala otrzymać materiał ze znacznym udziałem metastabilnej regularnej fazy azotku, która jest trudna do uzyskania na drodze innych syntez.