

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210651**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **378458**

(51) Int.Cl.
B23P 17/00 (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.12.2005**

(54)

Sposób wytwarzania spieków azotku galu GaN

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.06.2007 BUP 13/07

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.02.2012 WUP 02/12

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL
INSTYTUT WYSOKICH CIŚNIEŃ PAN,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JERZY F. JANIK, Radziszów, PL
MARIUSZ DRYGAŚ, Kraków, PL
CEZARY CZOSNEK, Kraków, PL
BOGDAN PAŁOSZ, Warszawa, PL
STANISŁAW GIERLOTKA, Warszawa, PL
SVITLANA STELMAKH, Warszawa, PL
EWA GRZANKA, Pruszków, PL
GRZEGORZ KALISZ, Chełm, PL
ANNA ŚWIDERKA-ŚRODA, Warszawa, PL
MICHAŁ LESZCZYŃSKI, Warszawa, PL
GRZEGORZ NOWAK, Warszawa, PL
ROBERT CZERNECKI, Herby, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 210651 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieków z azotku galu, prostych i o zmodyfikowanej powierzchni, które mogą być szeroko wykorzystane w elektronice i inżynierii materiałowej.

Azotek galu GaN jest szerokopasmowym półprzewodnikiem o nadzwyczaj obiecujących zastosowaniach w nowoczesnej elektronice i optoelektronice. Najważniejsze z nich związane są obecnie z konstrukcją efektywnych emiterów w zakresie wysokoenergetycznym światła widzialnego i w ultrafioletcie (diody LED, laser). Niemniej obiecujące są również potencjalne możliwości utylizacji czystych materiałów GaN, bądź domieszkowanych materiałów na osnowie GaN, w spintronice, jako kryształów fotonicznych, czy przez wykorzystanie zależności wielu podstawowych właściwości od rozmiaru cząstek w zakresie nanometrowym w przypadku m.in. kropek kwantowych GaN. Większość z tych zastosowań uzależniona jest od umiejętności kontrolowanego tworzenia cienkich, epitaksjalnych warstw azotkowych poprzez chemiczne lub fizyczne osadzanie z fazy gazowej z użyciem odpowiednich układów prekursorów chemicznych. Niektóre ważne zastosowania wymagają jednak innych, specyficznych form materiałowych GaN, na przykład jednorodnej strukturalnie fazy kropek kwantowych, czy odpowiednio dużych rozmiarów monokryształów. O ile w ostatnich latach osiągnięto istotny postęp w wytwarzaniu warstw azotkowych na różnych podłożach krystalicznych (homoepitaksja i heteroepitaksja), to uzyskiwanie odpowiednio dużych monokryształów GaN dla podłoża w ekonomiczny i wydajny sposób jest dalekie od praktycznej realizacji w dającej się przewidzieć przyszłości. Należy nadmienić, że optymalnym podłożem dla tworzenia azotkowych heterostruktur dla emiterów o wysokiej wydajności i trwałości jest właśnie podłoże azotku galu.

Z polskiego opisu patentowego nr 182 968 znany jest sposób otrzymywania monokryształów i warstw epitaksjalnych azotku galu w reakcji galu z amoniakiem. Sposób charakteryzuje się tym, że gal umieszcza się w pierwszej strefie pieca w naczyniu znajdującym się w rurze z doprowadzonym gazem nośnym, w temperaturze 100-1400°C. Pary galu przenoszone są przez gaz nośny do drugiej strefy pieca, gdzie utrzymywana jest temperatura 100-1400°C i tam spotykają się z odrębnie doprowadzonym strumieniem amoniaku. W drugiej strefie pieca umieszczone jest podłoże, wykonane z azotku krzemu, węgla krzemu lub tritlenku glinu, na którym rosną monokryształy lub polikrystaliczne warstwy azotku galu.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr 368 506 znany jest spiekany polikrystaliczny azotek galu (GaN), charakteryzujący się tym, że udział atomów galu wynosi od około 49 do 55%, gęstość pozorną wynosi od około 5,5 do 6,1 g/cm³, a twardość według Vickersa wynosi powyżej około 1 GPa. Polikrystaliczny GaN można wytwarzać drogą izostatycznego prasowania na gorąco (HIPing) w temperaturze wynoszącej od około 1150 do 1300°C i pod ciśnieniem wynoszącym od około 1 do 10 kbarów. Alternatywnie polikrystaliczny GaN można wytwarzać drogą wysokociśnieniowego i wysokotemperaturowego (HP/HT) spiekania w temperaturze wynoszącej od około 1200 do 1800°C i pod ciśnieniem wynoszącym od około 5 do około 80 kbarów. W sposobie według w/w rozwiązania zastosowano mało reaktywne mikrokryształiczne proszki, które udało się spiec dzięki pojawieniu się płynnego, metalicznego galu, powstającego z rozkładu azotku galu w temperaturze wyższej niż 1150°C.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu ekonomicznego otrzymania pełnowartościowego tworzywa z nanoproszków azotku galu, zwłaszcza, na podłoża homostrukturalne w optoelektronice, które uzyskiwano do tej pory w bardzo skomplikowany technologicznie i drogi sposób z monokryształu GaN.

Istota wynalazku polega na tym, że nanokryształiczne proszki GaN o średnich promieniach domen krystalicznych poniżej 100 nm, korzystnie około 20-40 nm lub poniżej, poddaje się izostatycznemu spiekaniu w zasypce ochronnej, w warunkach wysokiego ciśnienia równego lub niższego 8 GPa i w temperaturze poniżej 1000°C, korzystnie pomiędzy 800-950°C, w czasie od kilku sekund do kilku godzin, otrzymując po zakończeniu procesu obrabialny mechanicznie, fizycznie i chemicznie, ustabilizowany ciśnieniowo i termicznie, spiek azotku galu o mikrotwardości sięgającej nawet wartości powyżej określonej dla monokryształu GaN, tj. 20 GPa.

Tak otrzymane spieki poddaje się ewentualnie obróbce mechanicznej, fizycznej i chemicznej, np. tnie się na cienkie plasterki o grubości od kilku dziesiątych milimetra wzwyż uzyskując po obróbce podłoża, na które nanosi się warstwy GaN, korzystnie w procesie osadzania z fazy gazowej. Powstała struktura: spieczone podłoże nano-GaN - warstwa GaN stanowi nieznaną dotąd układ ustabilizowany termicznie i strukturalnie, co jest wynikiem sposobu wytwarzania spieku.

Otrzymane sposobem według wynalazku tworzywo znajdzie szerokie zastosowanie. Może służyć do uzyskiwania względnie tanich, ustabilizowanych ciśnieniowo i termicznie, kompatybilnych chemicznie oraz strukturalnie, podłoży azotku galu dla budowania na nich tzw. azotkowych struktur homoepitaksjalnych, emitujących światło w wysokoenergetycznym zakresie światła widzialnego i w ultrafiolecie - między innymi, lecz niekoniecznie tylko - w kierunku laserów i emiterów LED pracujących w tych zakresach. Może także być wykorzystane do wytwarzania wygodnych w użyciu źródeł azotku galu w stanie stałym dla procesów osadzania warstw GaN przy pomocy ablacji laserowej oraz do wytwarzania wygodnych w zastosowaniu źródeł azotku galu do jego resublimacji.

W zależności od zamierzonego wykorzystania spiek poddaje się odpowiedniej obróbce mechanicznej, fizycznej i chemicznej.

P r z y k ł a d 1

Nanoproszek GaN typu I otrzymuje się anaerobową metodą imidkową (sposób znany z literatury: J. F. Janik, R. L. Wells; *Chem. Mater*, 8 (1996), 2708). Warunki procesu są następujące: temperatura pirolizy - 900°C, czas pirolizy - 4 godziny, przepływ amoniaku 0,2 L/min.

Morfologię powstałej fazy krystalicznej (zdefektowana, heksagonalna) przedstawia rys. 1. Jest to zdjęcie uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM.

Powstały proszek GaN spieka się w następujących warunkach: temperatura - 900°C, ciśnienie - 6 GPa, czas - 10 minut, zasypka ochronna azotku boru BN. Charakterystyka spieku surowego: wymiary: 4 mm x 4 mm x 5 mm; XRD: faza krystaliczna - h-GaN, średni wymiar krystalitów - 75 nm; mikro-twardość - 1300 Gpa. Spieczony w powyższych warunkach GaN obrazują zdjęcia SEM przełomu spieku - rys. 2 i z transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM spieku - rys. 3. Z uzyskanego spieku wycina się plasterki o grubości od kilku dziesiątych mm do kilkudziesięciu mm. Na przygotowanym j/w plasterku spieku, stanowiącym podłoże, po wypolerowaniu powierzchni na poziomie atomowym oraz jej chemicznym oczyszczeniu, kondycjonowaniu i wytrawianiu jonowemu, wytwarza się warstwę azotku galu metodą osadzania z fazy gazowej MOCVD (trimetylogal, amoniak, wodór, azot). Etapy procesu są następujące:

- mycie/płukanie podłoża w roztworach $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$,
- wygrzewanie w warunkach przepływającego amoniaku: temperatura - 900°C, czas - 600 s, ciśnienie - 900 mbar,
- wzrost warstw: trimetylogal - 20 cm^3/s , szybkość wzrostu warstwy - 2 $\mu m/h$, czas - 3600 s, ciśnienie - 100 mbar.

Otrzymano przykładowe warstwy o grubościach 2 μm .

Parametry charakteryzujące takie warstwy to przykładowo: analitycznie potwierdzony skład i charakter fazowy h-GaN, wysoka jakość strukturalnego połączenia warstwy z podłożem, początki utekstrowania - powyżej ok. 0,2 μm .

Rys. 4 obrazuje powstałą warstwę. Są to zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM naniesionej warstwy GAN (widok z góry) oraz przełomu podłoża GaN i naniesionej warstwy GaN (przekrój poprzeczny).

P r z y k ł a d 2

Przykładowy nanoproszek GaN typu II otrzymuje się metodą aerozolową z roztworu wodnego azotanu galu w następujących warunkach: temperatura generacji aerozolu - 1100°C, temperatura pirolizy końcowej surowego proszku aerozolowego - 975°C; czas pirolizy - 6 godzin; XRD: faza krystaliczna - h-GaN, średnia wielkość krystalitów - 19 nm; zawartość resztkowego tlenu - <2.0% wagowych (sposób znany z literatury: (1) G. L. Wood, E. A. Pruss, R. T. Paine; *Chem. Mater.*, 13 (2001), 12; (2) J. F. Janik, M. Drygaś, S. Stelmakh, E. Grzanka, B. Pałosz, R. T. Paine, *phys. stat. sol. (a)*, wysłane do druku 2005). Zdjęcia SEM proszku pokazuje rys. 5.

Powstały proszek spieka się w następujących warunkach: temperatura - 900°C, ciśnienie - 6 GPa, czas - 10 minut, zasypka ochronna z azotku boru BN. Charakterystyka spieku surowego: wymiary: 4 mm x 4 mm x 5 mm; XRD: faza krystaliczna - h-GaN, średni wymiar krystalitów - 35 nm; mikro-twardość - 2000 GPa; (obrazy mikroskopowe SEM przełomu spieku - rys. 6; obrazy mikroskopowe TEM spieku - rys. 7).

Na podłoże uzyskane z tego spieku wg procedury opisanej powyżej dla nanoproszku azotku galu typu I nakłada się warstwy GaN metodą MOVCD wg procedury opisanej powyżej dla nanoproszku azotku galu typu I w warunkach: szybkość wzrostu warstwy - 0,5 pm/h, czas - 3000 s, ciśnienie - 100 mbar, temperatura - 900°C. Powstała warstwa charakteryzuje się następującymi parametrami: grubość - 0,4 μm ; XRD: faza krystaliczna - h-GaN.

Powiększenie SEM powierzchni wyszlifowanego podłoża ze spieczonego GaN typu II do nanoszenia warstw GaN obrazuje rys. 8; zdjęcia SEM naniesionej warstwy (widok z góry) i przełomu podłoża GaN z naniesioną warstwą GaN (przekrój poprzeczny) -rys. 9.

Przykład 3

Nanoproszek GaN typu III jest wstępnie otrzymany metodą aerozolową z roztworu wodnego azotanu galu wg procedury identycznej jak dla proszku typu II, a potem poddany płukaniu w 5% roztworze kwasu HF przez 15 minut. Po przesączeniu i wysuszeniu w warunkach dynamicznej próżni otrzymuje się proszek scharakteryzowany m.in. przy pomocy mikroskopii SEM i TEM, jak pokazują to odpowiednio rys. 10 i rys. 11.

Proszek spieka się w następujących warunkach: temperatura - 900°C, ciśnienie - 6 GPa, czas - 10 minut, zasypka ochronna z azotku boru BN.

Charakterystyka spieku surowego: wymiary: 4 mm x 4 mm x 5 mm; XRD: faza krystaliczna - h-GaN, średni wymiar krystalitów - 31 nm; mikro-twardość - 1336 GPa; (zdjęcia SEM i TEM przełomu spieku - odpowiednio, rys. 12 i rys. 13). Na podłożu uzyskane z tego spieku wg procedury opisanej powyżej dla nanoproszku azotku galu typu I nakłada się warstwy GaN metodą MOVCD wg procedury opisanej powyżej dla nanoproszku azotku galu typu I w następujących warunkach: szybkość wzrostu warstwy - 0,5 $\mu\text{m/h}$, czas - 3000 s, temperatura - 900°C.

Charakterystyka warstwy: grubość - 0,4 μm ; XRD: faza krystaliczna - h-GaN (obraz SEM przełomu naniesionej warstwy GaN o grubości 0,4 μm na podłożu ze spieczonego GaN typu III - rys. 14).

Przykład 4

Nanoproszek GaN typu IV otrzymany jest metodą konwersji handlowo dostępnego Ga_2O_3 w reakcji z amoniakiem w odpowiednich warunkach: temperatura - 975°C, czas - 14 godzin; XRD: faza krystaliczna - h-GaN, średnia wielkość krystalitów - 35 nanometrów; zawartość resztkowego tlenu - 1,7% wagowych; (zdjęcia SEM proszku - rys. 15).

Proszek spieka się w następujących warunkach: temperatura - 900°C, ciśnienie - 6 GPa, czas - 10 minut, zasypka ochronna z azotku boru BN.

Otrzymany spiek charakteryzuje się następującymi parametrami: wymiary: 4 mm x 4 mm x 5 mm; XRD: faza krystaliczna - h-GaN, średni wymiar krystalitów - 70 nm; mikro-twardość - 1500 GPa (zdjęcia mikroskopowe SEM przełomu spieku i TEM spieku - odpowiednio, rys. 16 i rys. 17; rys. 18 zawiera zdjęcie fotograficzne surowego, wstępnie wypolerowanego plastra podłoża ze spieczonego GaN typu IV). Na podłożu uzyskane z tego spieku wg procedury opisanej powyżej dla nanoproszku azotku galu typu I nakłada się warstwy GaN metodą MOVCD wg procedury opisanej powyżej dla nanoproszku azotku galu typu I w warunkach: czas - 1 godzina, temperatura - 900°C.

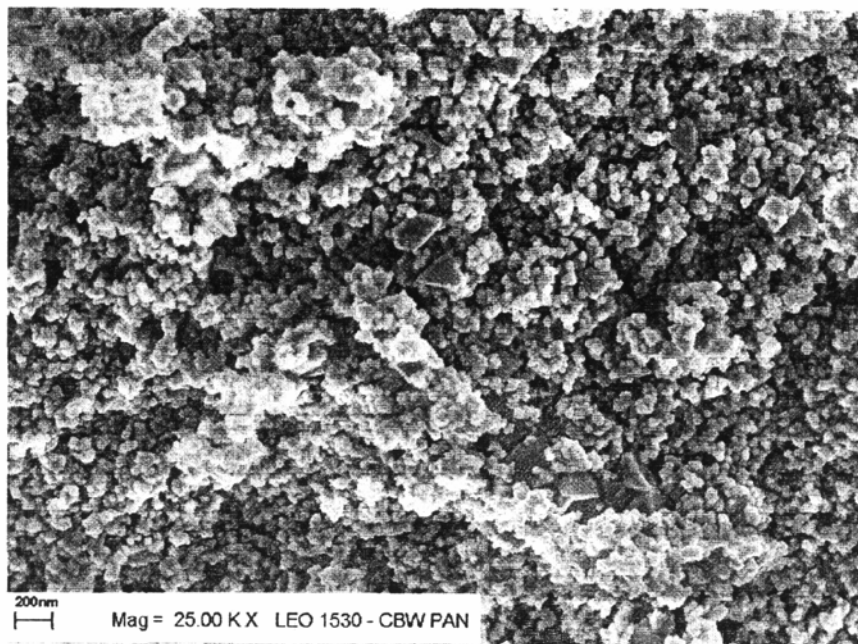
Charakterystyka warstwy: grubość - 0,4 μm ; XRD faza krystaliczna - h-GaN.

Zastrzeżenia patentowe

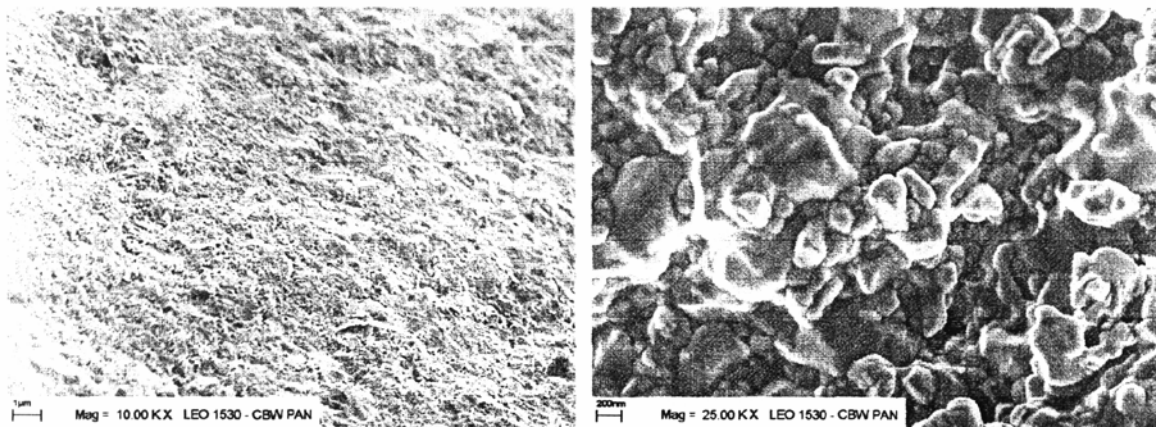
1. Sposób wytwarzania spieków azotku galu wykorzystujący specyficzne właściwości nanometrycznych proszków, **znamienny tym**, że nanokrystaliczne proszki GaN, o średnich promieniach domen krystalicznych poniżej około 100 nm, korzystnie około 20-40 nm lub poniżej, poddaje się izostaticznemu spiekaniu w zasypce ochronnej, w warunkach wysokiego ciśnienia równego lub niższego 8 GPa i w temperaturze poniżej 1000°C, korzystnie pomiędzy 800-950°C, w czasie od kilku sekund do kilku godzin, otrzymując twardy spiek azotku galu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spiek poddaje się obróbce mechanicznej, fizycznej i chemicznej korzystnie tnie się na cienkie plasterki o grubości od kilku dziesiątych milimetra wzwyż, uzyskując po obróbce podłożę, na które następnie nakłada się warstwę GaN, korzystnie w procesie osadzania z fazy gazowej.

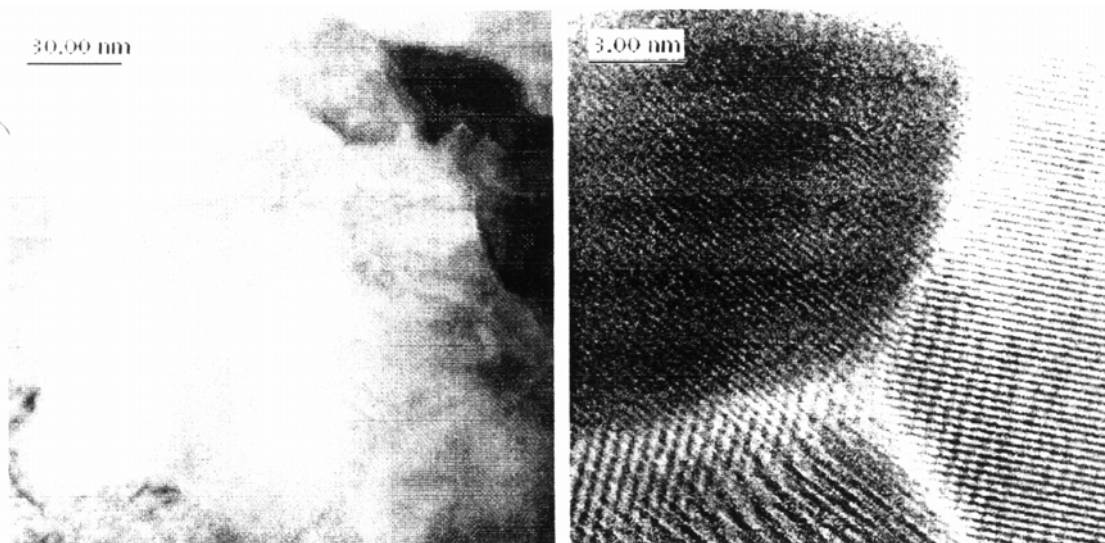
Rysunki



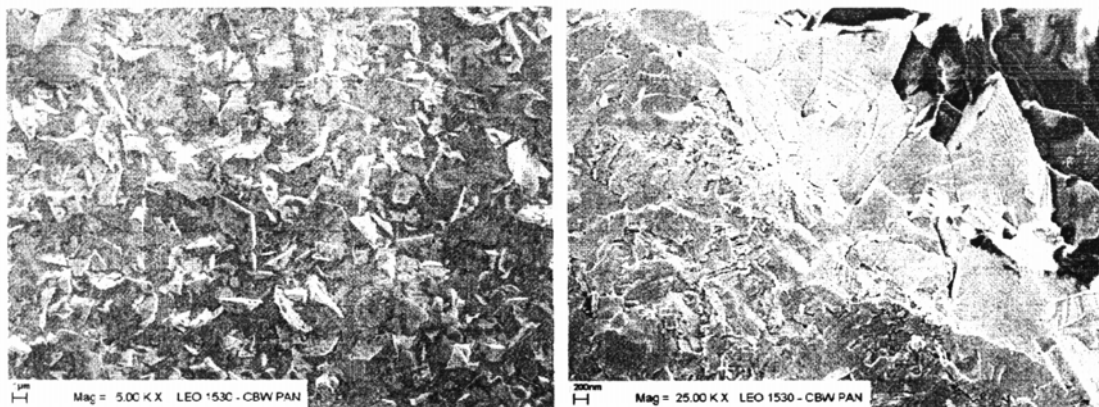
Rysunek 1. Zdjęcie uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla proszku GaN typu I, uzyskanego z rozkładu imidka galu w temp. 900 °C, w czasie 4 godzin, przy przepływie amoniaku 0.2 L/min.



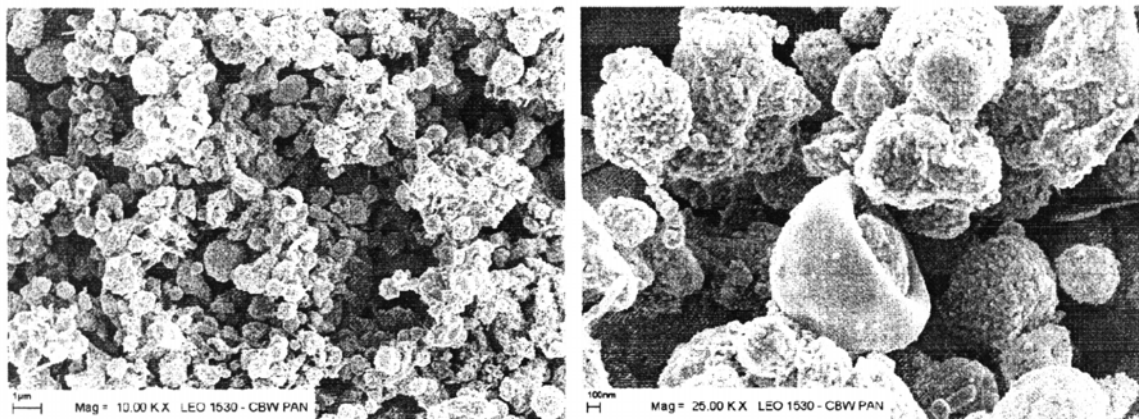
Rysunek 2. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla przełomu spieczonego GaN typu I w warunkach: temperatura – 900 °C, ciśnienie – 6 GPa, czas – 10 minut.



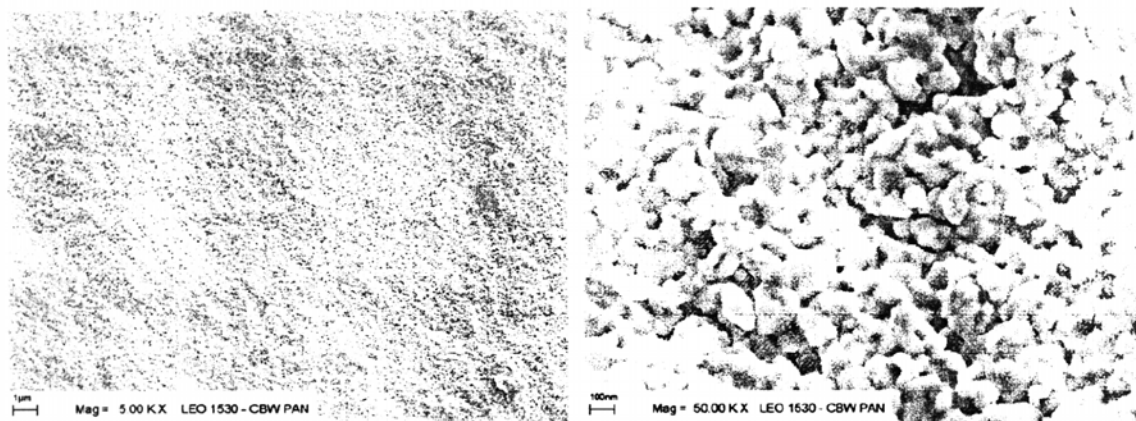
Rysunek 3. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM dla spieczonego GaN typu I w warunkach: temperatura – 900 °C, ciśnienie – 6 GPa, czas – 10 minut.



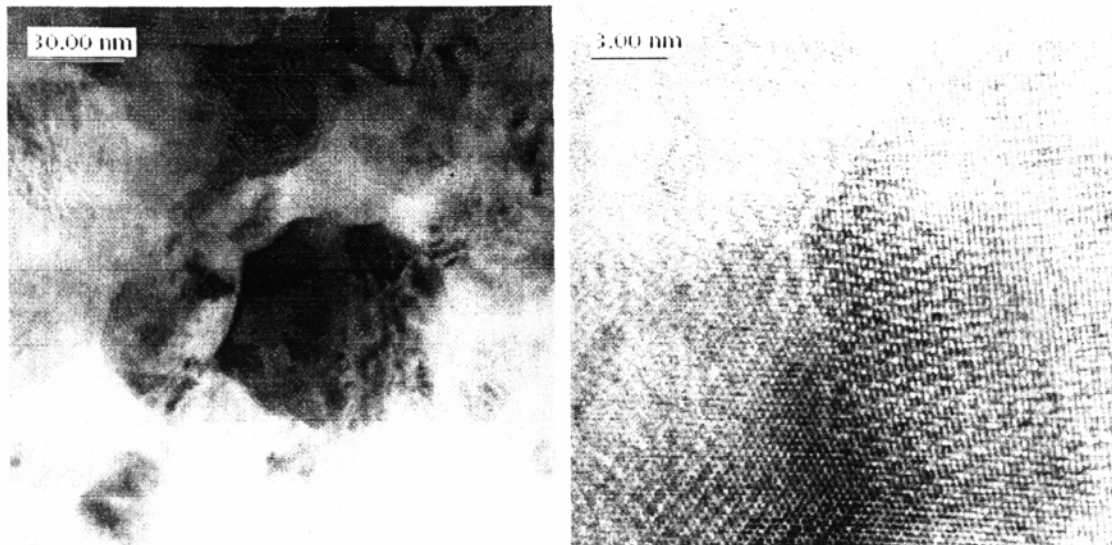
Rysunek 4. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM naniesionej warstwy GaN (widok z góry) oraz przełomu podłoża GaN typu I i naniesionej warstwy GaN (przekrój poprzeczny).



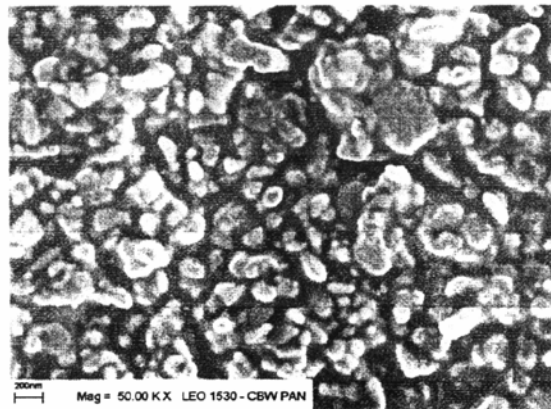
Rysunek 5. Zdjęcia uzyskane przy pomocy mikroskopu skaningowego SEM dla proszku GaN typu II, uzyskanego metodą aerozolową z wodnego roztworu azotanu galu po pirolizie w temp. 975 °C, w czasie 6 godzin, przy przepływie amoniaku 0.5 L/min.



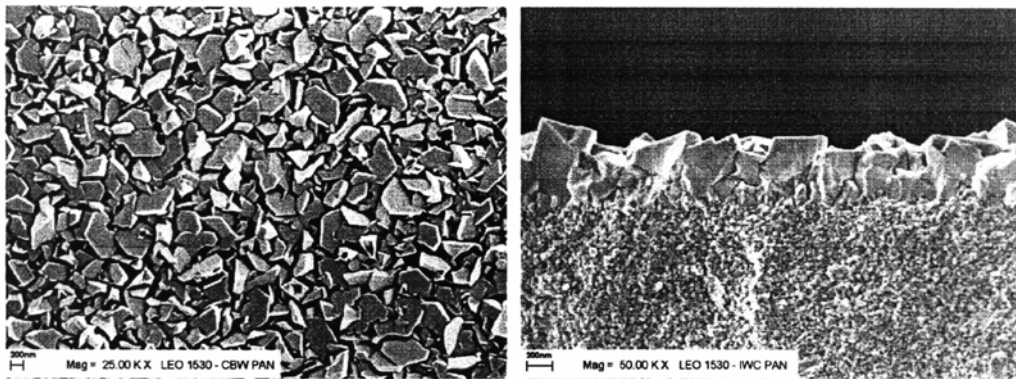
Rysunek 6. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla przekroju spieczonego GaN typu II w warunkach: temperatura – 900 °C, ciśnienie – 6 GPa, czas – 10 minut.



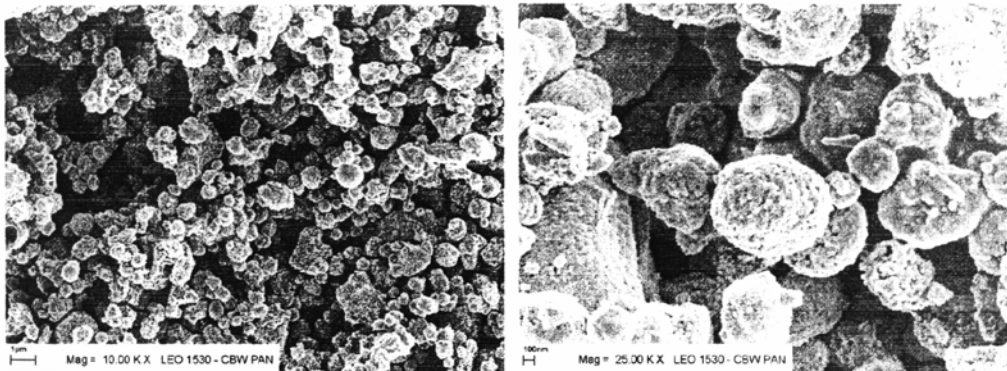
Rysunek 7. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM dla spieczonego GaN typu II w warunkach: temperatura – 900 °C, ciśnienie – 6 GPa, czas – 10 minut.



Rysunek 8. Powiększenie zdjęcia SEM dla wypolerowanego podłoża ze spieczonego GaN typu II w warunkach: temperatura – 900 °C, ciśnienie – 6 GPa, czas – 10 minut.



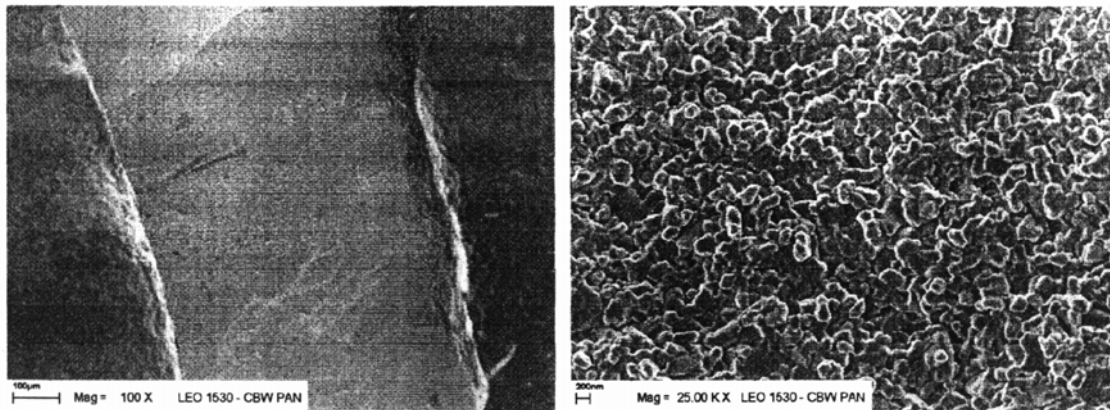
Rysunek 9. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM naniesionej warstwy GaN (widok z góry) oraz przełomu podłoża GaN typu II i naniesionej warstwy GaN (przekrój poprzeczny).



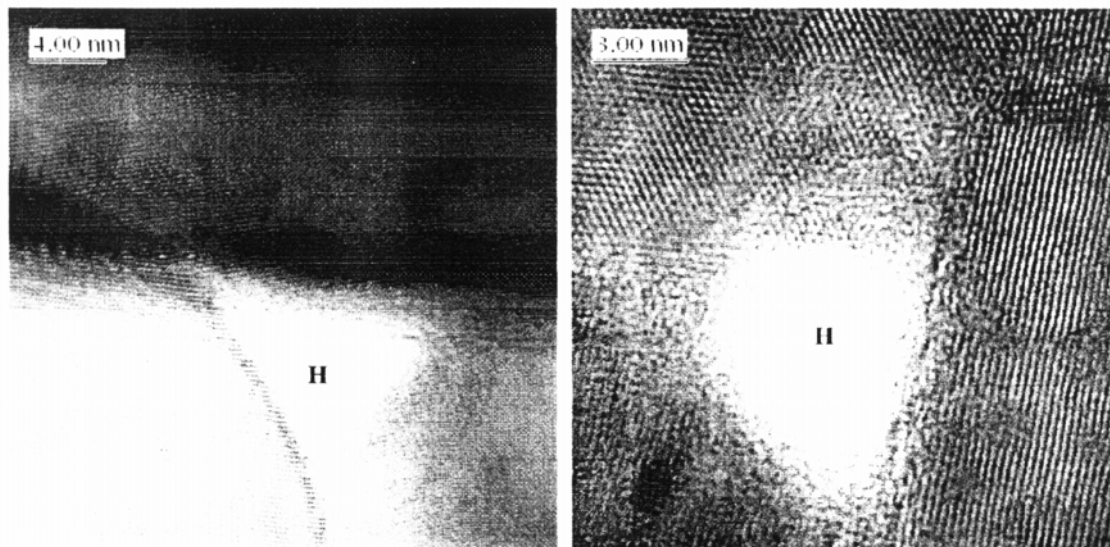
Rysunek 10. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla proszku GaN typu III, otrzymanego metodą aerozolową i płukanego w roztworze HF.



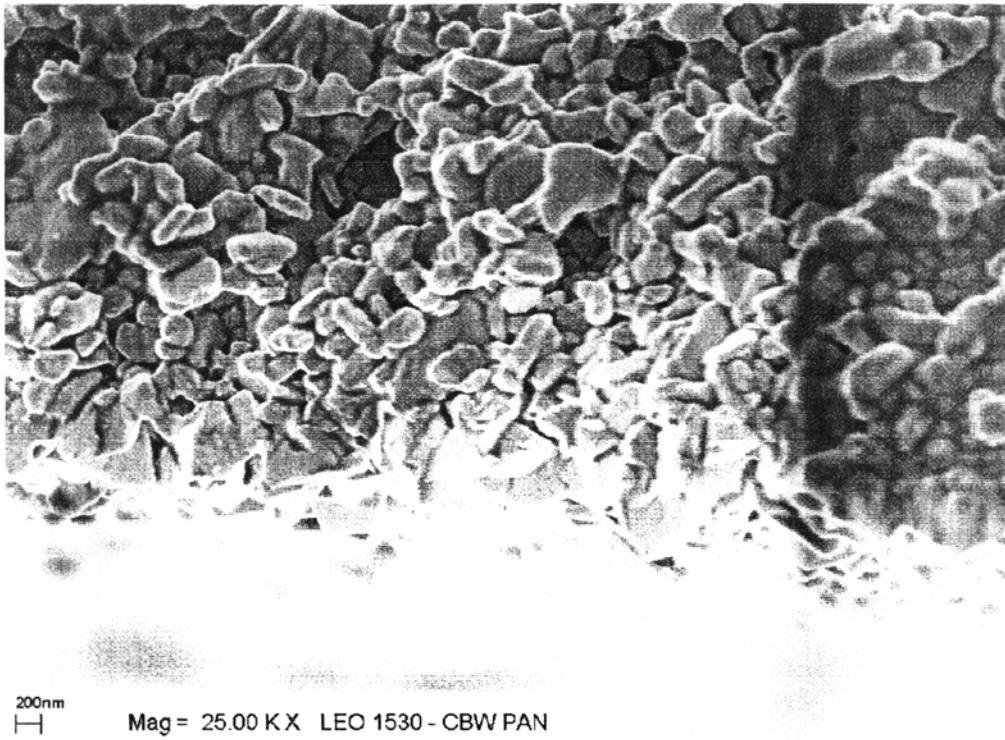
Rysunek 11. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM dla ziaren wyjściowego proszku GaN otrzymanego metodą aerozolową przed płukaniem (z lewej) i proszku GaN typu III po płukaniu roztworem HF (z prawej).



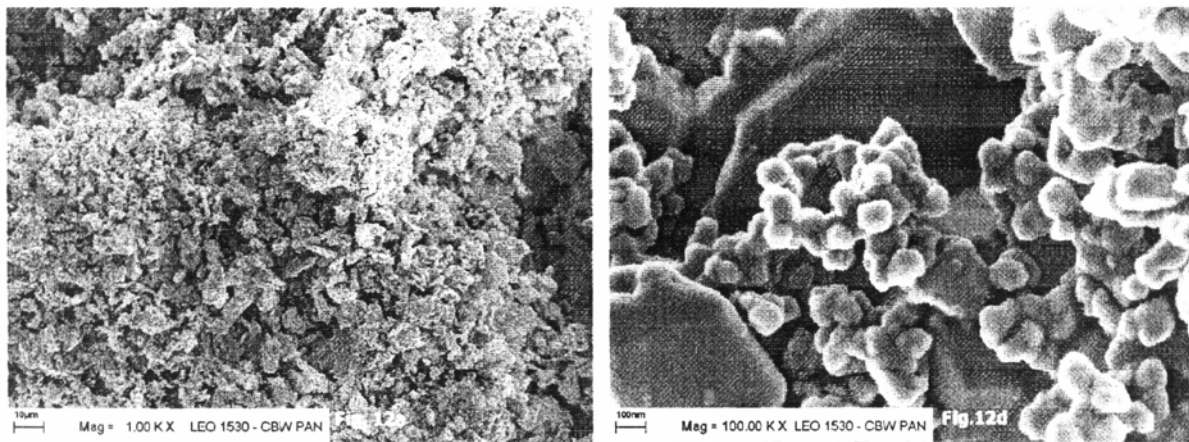
Rysunek 12. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla przelomu spieczonego GaN typu III z proszku otrzymanego metodą aerozolową i płukanego w roztworze HF.



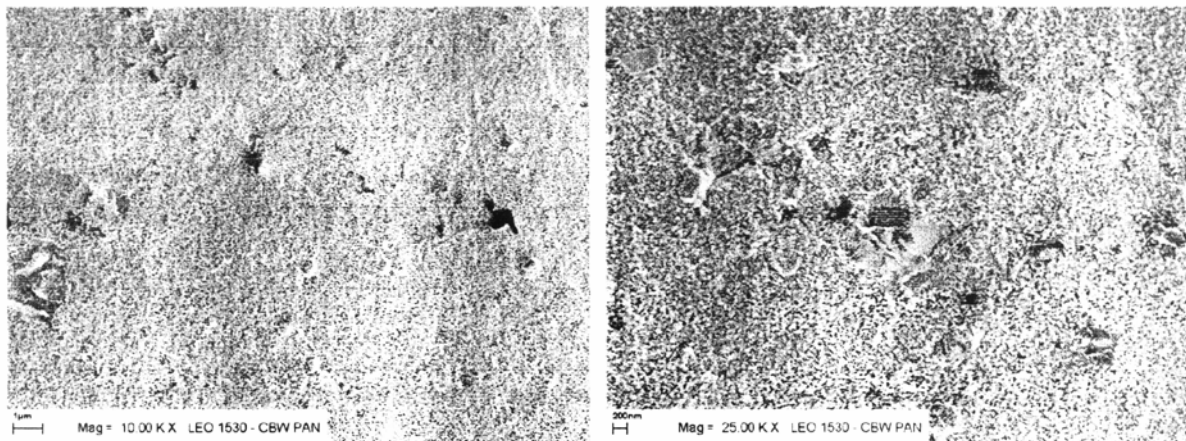
Rysunek 13. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM dla przelomu spieczonego GaN typu III z proszku otrzymanego metodą aerozolową i płukanego w roztworze HF.



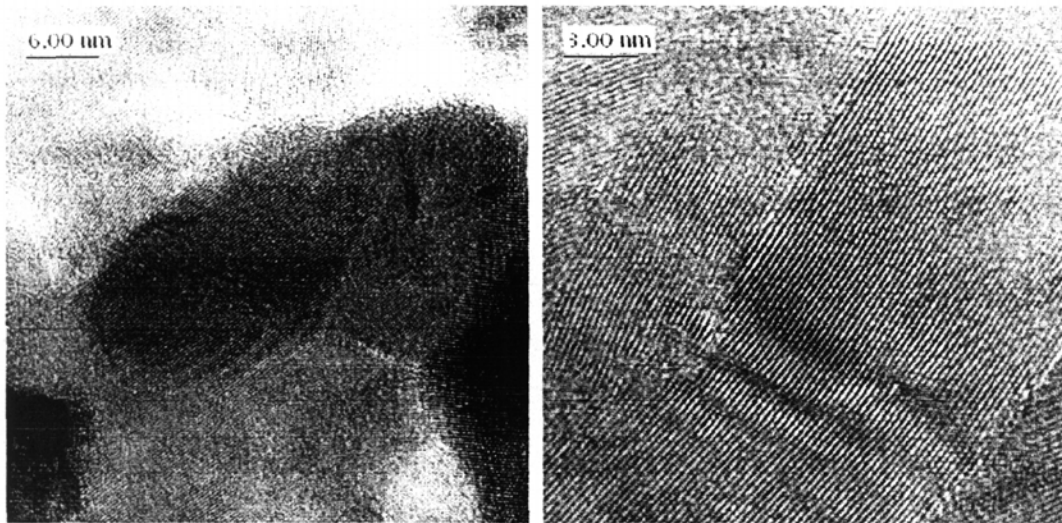
Rysunek 14. Zdjęcie uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM przelomu podłoża GaN typu III i naniesionej warstwy GaN.



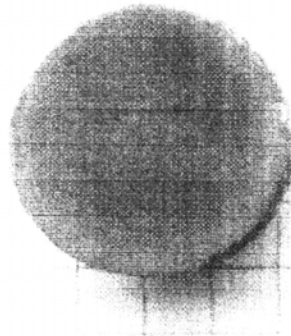
Rysunek 15. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla proszku GaN typu IV, otrzymanego metodą konwersji dostępnego w handlu Ga_2O_3 .



Rysunek 16. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla przelomu spieczonego GaN typu IV z proszku otrzymanego z konwersji dostępnego w handlu Ga_2O_3 .



Rysunek 17. Zdjęcia uzyskane przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM dla spieczonego GaN typu IV z proszku otrzymanego z konwersji dostępnego w handlu Ga_2O_3 .



Rysunek 18. Zdjęcie fotograficzne wstępnie wypolerowanego plasterka podłoża ze spieczonego GaN typu IV z proszku otrzymanego z konwersji dostępnego w handlu Ga_2O_3 .

