



MD 4618 C1 2019.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4618** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C30B 7/10* (2006.01)
C30B 25/02 (2006.01)
C30B 29/38 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2018 0044 (22) Data depozit: 2017.11.16</p> <p>(67) Numărul cererii transformate și data transformării: s 2017 0118; 2018.06.13</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2019.01.31, BOPI nr. 1/2019</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu", MD</p> <p>(72) Inventatori: RUSU Emil, MD; URSACHI Veaceslav, MD; RAEVSCHI Semion, MD; MORARI Vadim, MD</p> <p>(73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu", MD</p>	

(54) Procedee de obținere a semiconductorilor pe bază de GaN:Mg

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor nanostructurate cu proprietăți semiconductoare, ce pot fi utilizate în optoelectronică, în special în diode electroluminescente, fotoreceptoare pentru domeniul spectral UV.

Procedeele de obținere a semiconductorilor pe bază de GaN:Mg constau în aceea că se dizolvă azotat de galiu $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, soluția obținută se ajustează până la pH9, se efectuează doparea cu magneziu prin introducerea în soluție a acetatului de magneziu $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sau a acetatului de magneziu tetrahidrat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu

2
concentrația de 0,41...2,00% mas., suspensia obținută se introduce într-o autoclavă, iar procesul de autoclavare se realizează la temperatura de 220°C timp de 1...24 ore, particulele obținute de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ se separă prin decantare și filtrare, se usucă la 80°C timp de 2 ore, după care se efectuează procesul de nitrurare în flux de amoniac și hidrogen, într-un reactor de cuarț, cu obținerea nanoparticulelor sau nano- microfivelor de GaN:Mg.

Revendicări: 2

Figuri: 4

MD 4618 C1 2019.08.31

(54) Methods for producing GaN:Mg-based semiconductors**(57) Abstract:**

1

The invention relates to the technology for producing nanostructured materials with semiconductor properties, which can be used in optoelectronics, in particular in electroluminescent diodes, photodetectors for the UV spectral range.

The methods for producing GaN:Mg-based semiconductors consist in dissolving gallium nitrate $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in distilled water, the resulting solution is brought to pH9, and doping with magnesium is carried out by adding to the solution magnesium acetate $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ or magnesium acetate tetrahydrate $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with a

2

concentration of 0.41...2.00 wt%, the resulting suspension is introduced into an autoclave, and the autoclaving process is carried out at 220°C for 1...24 hours, the resulting $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ particles are separated by decantation and filtration, dried at 80°C for 2 hours, then is carried out the nitriding process in ammonia and hydrogen flux, in a quartz reactor, with the production of GaN:Mg nanoparticles or nanomicrowires.

Claims: 2

Fig.: 4

(54) Способы получения полупроводников на основе GaN:Mg**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к технологии получения наноструктурированных материалов с полупроводниковыми свойствами, которые могут иметь применение в оптоэлектронике, в частности в электролюминесцентных диодах, фотодетекторах для УФ спектрального диапазона.

Способы получения полупроводников на основе GaN:Mg состоят в том, что растворяется нитрат галлия $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, полученный раствор доводится до pH9, выполняется легирование магнием путем введения в раствор ацетата магния $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или ацетата магния тетрагидрат

2

$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,41...2,00 масс%, полученная суспензия вводится в автоклав, а процесс автоклавирования проводится при 220°C в течение 1...24 часов, полученные частицы $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ разделяются декантацией и фильтрованием, сушатся при 80°C в течение 2 часов, после чего выполняется процесс азотирования в потоке аммиака и водорода в кварцевом реакторе, с получением наночастиц или наномикронитей GaN:Mg.

П. формулы: 2

Фиг.: 4

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a materialelor nanostructurate cu proprietăți semiconductoare, ce pot fi utilizate în optoelectronică, în special în diode electroluminescente, fotoreceptoare pentru domeniul spectral UV.

O metodă cunoscută de obținere a nanoparticulelor nedopate de GaN constă în producerea inițială a nanoparticulelor de GaP cu nitrurarea lor ulterioară pentru conversie în GaN. Precursorul de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ este dizolvat în acid nitric (HNO_3), pH-ul soluției este ajustat până la valoarea de 8,2 prin adăugarea hidroxidului de amoniu (NH_4OH). Soluția obținută este supusă tratamentului termic la 400°C timp de 4 ore pentru convertirea nanoparticulelor de $\text{GaO}(\text{OH})$ în Ga_2O_3 . S-a stabilit că pulberea obținută, fiind supusă analizei XRD, prezintă nanocristale de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu structură monoclinică. Pulberea obținută de Ga_2O_3 este convertită în GaN prin tratament termic la $T=900^\circ\text{C}$ timp de 10, 30, 60, 120 min în flux de NH_3 . Dimensiunile nanoparticulelor depind de durata timpului de tratament termic în flux de NH_3 și se modifică de la 10 nm până la 16 nm în funcție de timpul de tratare (30...210 min). Neajunsul metodei date ține de necesitatea tratamentului suplimentar la temperatura de 400°C pentru convertirea nanoparticulelor de $\text{GaO}(\text{OH})$ în Ga_2O_3 și lipsa de informație privind posibilitatea dopării materialului cu impurități acceptoare pentru obținerea nanoparticulelor de GaN cu conductibilitate de tip p [1].

Este cunoscut alt procedeu de obținere a nanocristalelor de GaN dopate cu Mg prin nitrurarea în flux de amoniac de 0,3 L/min a precursorului de Ga_2O_3 în formă de pulbere la temperaturi menținute în intervalul $800\text{...}1000^\circ\text{C}$ timp de 4 ore în cuptor orizontal. Doparea cu Mg se efectuează prin mixarea compozițiilor stoichiometrice a oxizilor de Ga_2O_3 și MgO în formă de pulbere, astfel ca după procesul de nitrurare să fie format un compus cu formula $\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{N}$ (unde $x=0; 0,5; 1,0; 2,0\%$ at). Nitrurarea s-a efectuat în reactor orizontal în flux de NH_3 la temperatura între $800\text{...}1000^\circ\text{C}$ timp de 4 ore. Ca rezultat a fost sintetizată pulbere de GaN cu concentrația Mg de $0\text{...}2\%$ at. și dimensiunile nanocristalelor de $100\text{...}200$ nm. Din analiza spectrelor difracției cu raze X (XRD) s-a stabilit că temperatura tratamentului termic în flux de NH_3 pentru nitrurarea completă a pulberii de Ga_2O_3 constituie 900°C , iar doparea cu magneziu este favorabilă pentru obținerea nanocristalelor de GaN cu conductibilitate de tip p. Reacția de formare a nanoparticulelor de GaN prin procesul de nitrurare în flux de NH_3 a pulberii de Ga_2O_3 poate fi descrisă astfel:



În urma procedurii descrise se obțin nanoparticule de GaN cu dimensionalitate mărită până la $100\text{...}200$ nm [2].

Dezavantajul folosirii acestor procedee constă în faptul că după procesul de nitrurare a mixturii din Ga_2O_3 și MgO pentru concentrații de MgO între $1,0\text{...}2,0\%$ at. se evidențiază faza oxinitratului cu compoziția $\text{GaN}_{0,98}\text{O}_{0,075}$ și incluziuni de MgO, fapt ce înrăutățește proprietățile optice și radiative ale nanoparticulelor de GaN.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în elaborarea unui procedeu cost-efectiv de obținere a nanoparticulelor de GaN cu conductibilitate de tip p prin nitrurarea în flux de NH_3 și H_2 a nanoparticulelor și nano- microfivelor de Ga_2O_3 dopate cu atomi de Mg, introduși în soluția chimică în procesul hidrotermal în formă de acetat de magneziu $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sau acetat de magneziu tetrahidrat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Procedeu, conform invenției, constă în aceea că se dizolvă azotat de galiu $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, soluția obținută se ajustează până la pH9, se efectuează doparea cu magneziu prin introducerea în soluție a acetatului de magneziu $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sau a acetatului de magneziu tetrahidrat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu concentrația de $0,41\text{...}2,00\%$ mas., suspensia obținută se introduce într-o autoclavă, iar procesul de autoclavare se realizează la temperatura de 220°C timp de $1\text{...}24$ ore, particulele obținute de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ se separă prin decantare și filtrare, se usucă la 80°C timp de 2 ore, după care se efectuează procesul de nitrurare în flux de amoniac și hidrogen, într-un reactor de cuarț, cu obținerea nanoparticulelor sau nano-microfivelor de GaN:Mg.

Noutatea invenției constă în utilizarea ca sursă a atomilor de magneziu ca element dopant a acetatului de magneziu $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sau acetatului de magneziu tetrahidrat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în soluție chimică, totodată concentrația elementului dopant fiind de $(0,41\text{...}2,0)\%$ mas.

Rezultatul invenției constă în obținerea nanoparticulelor și nano- microfivelor de GaN cu conductibilitate de tip p cu cristalinitate înaltă și dimensionalitate la nivel nano- micrometric cu proprietăți radiative intense având maximul benzii de emisie situat la 380 nm.

Invenția se explică prin figurile 1–4, care reprezintă:

- 5 - fig. 1, imaginea SEM a nanoparticulelor de GaN:Mg,
- fig. 2, imaginea SEM a nano- microfivelor de GaN:Mg,
- fig. 3, spectrul XRD pentru faza β -Ga₂O₃,
- fig. 4, spectrul XRD pentru nanoparticule de de GaN:Mg cu structura wurtzit hexagonală.

10 Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1. Procedeu experimental propus constă în dizolvarea a 0,25M de azotat de galiu (Ga(NO₃)₃·9H₂O) în 50 ml apă distilată și aducerea soluției obținute la pH9 cu soluție 1M de NaOH sub agitare puternică. Doparea cu Mg s-a efectuat prin introducerea în soluția chimică în procesul hidrotermal a acetatului de magneziu Mg(CH₃COO)₂. Suspensia este introdusă în autoclava de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru a asigura o bună etanșare. Procesul de autoclavare are loc la temperatura de 220°C, timp de 1...24 ore. După autoclavare, separarea particulelor s-a realizat prin decantare și filtrare, după care au fost uscate în etuvă la 80°C timp de 2 ore. Pulberea obținută a fost caracterizată prin difracție cu raze X și s-a observat obținerea fazei unice de Ga₂O₃ dopate cu Mg. În funcție de durata procesului de autoclavare are loc modificarea morfologiei nanoparticulelor de Ga₂O₃ și modificarea dimensionalității nanocristalelor. Procesul de nitrurare a particulelor obținute de Ga₂O₃:Mg s-a efectuat într-un reactor de cuarț de tip orizontal în atmosferă de NH₃+H₂ la temperatura de 950°C timp de 60 min. Fluxul de amoniac NH₃ este menținut la 300 cm³/min, fluxul de hidrogen se menține în intervalul 120...150 cm³/min, în urma căruia se obțin nanoparticule sau nano- microfivle de GaN:Mg.

25 Pentru durata procesului de autoclavare până la 5 ore dimensionalitatea nanoparticulelor constituie până la 70 nm (fig. 1). Cu mărirea timpului de autoclavare de la 5 până la 24 ore are loc transformarea particulelor de Ga₂O₃ în nanofivle (fig. 2).

Mărirea concentrației acetatului de magneziu în soluția chimică în procesul hidrotermal de obținere a nanocristalelor de Ga₂O₃ influențează asupra conductibilității nanoparticulelor. Astfel la concentrația acetatului de magneziu de 0,4% mas. are loc compensarea materialului GaN în urma dopării cu Mg și nu are loc formarea materialului cu conductibilitate de tip p. La concentrația Mg de 2% mas. conductibilitatea pastilei din GaN, formate cu aplicarea presiunii de 2,10⁷ n/m² este de tip p, determinată din măsurarea efectului Hall și f.e.m. la aplicarea gradientului de temperatură. Pentru concentrații ale acetatului de magneziu mai mari de 2% mas. se identifică faza ternară Ga_{1-x}Mg_xN concomitent cu compusul binar GaN.

În fig.3 este prezentat spectrul difracției cu raze X pentru faza β -Ga₂O₃ cu structura monoclinică. Liniile de difracție sunt foarte înguste ceea ce dovedește o înaltă cristalinitate a nanocristalelor de Ga₂O₃. Din fig. 4, care ilustrează spectrul XRD al nanoparticulelor de GaN, se evidențiază reflexele caracteristice pentru GaN cu structura wurtzit, fapt ce confirmă că în urma tratamentului termic în flux de amoniac și hidrogen a avut loc conversia deplină a fazei β -Ga₂O₃ în nanocristale de GaN.

Exemplul 2. Se formează soluția chimică cu aceeași concentrație molară ca și în exemplul 1. Doparea cu Mg se efectuează prin introducerea în soluția chimică în procesul hidrotermal a acetatului de magneziu tetrahidrat Mg(CH₃COO)₂·4H₂O cu concentrația de 1,5% mas. Suspensia se introduce în autoclava de teflon protejată cu manta de oțel pentru a asigura o bună etanșare. Procesul de autoclavare s-a produs la temperatura de 220°C, timp de 5 ore. După autoclavare, separarea particulelor se realizează prin decantare și filtrare, după care sunt supuse tratamentului de uscare în etuvă la 80°C timp de 2 ore. Din analiza XRD s-a constatat că după efectuarea procesului de nitrurare în flux de NH₃ se obține faza unică de GaN fără incluziuni ale altor faze. La concentrația acetatului de magneziu tetrahidrat Mg(CH₃COO)₂·4H₂O de 1,5% mas. conductibilitatea pastilei din GaN, determinată din măsurarea efectului Hall și f.e.m. la aplicarea gradientului de temperatură, este de tip p, iar concentrația golurilor determinată din măsurările Hall constituie 3·10¹⁶ cm⁻³.

55 Exemplul 3. Se formează soluția chimică cu aceeași concentrație molară ca și în exemplul 1. Doparea cu Mg se efectuează prin introducerea în soluția chimică în procesul hidrotermal a acetatului de magneziu tetrahidrat Mg(CH₃COO)₂·4H₂O cu concentrația de 0,41% mas. Suspensia se introduce în autoclava de teflon, iar temperatura procesului de autoclavare s-a menținut la 220°C, timp de 5 ore. După autoclavare, separarea particulelor s-a realizat prin

5 decantare și filtrare, după care au fost supuse tratamentului de uscare în etuvă la 80°C timp de 2 ore. Din analiza XRD s-a constatat că după efectuarea procesului de nitrurare în flux de NH₃ și hidrogen se obține faza unică de GaN fără incluziuni ale altor faze. La concentrația acetatului tetrahidrat de magneziu Mg(CH₃COO)₂·4H₂O de 0,41% mas. conductibilitatea pastilei din GaN, formată din pulberea de GaN obținută, stabilită din măsurarea efectului Hall și f.e.m. la aplicarea gradientului de temperatură, este de tip p, iar concentrația golurilor determinată din măsurările Hall constituie mărimea de 5·10¹⁵ cm⁻³ la T=300°K.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Y. ChenN. JyotiJaehwan Kim. Strong deep-UV and visible luminescence from GaN nanoparticles, Applied Physics A, March 2011, Volume 102, Issue 3, p. 517-519
2. Li, Hui-Li & Xie, Rong-Jun & Hirotsaki, Naoto & Dierre, Benjamin & Sekiguchi, Takashi & Yajima, Yoshiyoki. Preparation and Cathodoluminescence of Mg-Doped and Zn-Doped GaN Powders. Journal of the American Ceramic Society 91(5), 1711 - 1714, March 2008

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a semiconductorilor pe bază de GaN:Mg sub formă de nanoparticule care constă în aceea că
se dizolvă azotat de galiu Ga(NO₃)₃·9H₂O în apă distilată, soluția obținută se ajustează până la pH9,
se efectuează doparea cu magneziu prin introducerea în soluție a acetatului de magneziu Mg(CH₃COO)₂ sau a acetatului de magneziu tetrahidrat Mg(CH₃COO)₂·4H₂O cu concentrația de 0,41...2,00% mas., suspensia obținută
se introduce într-o autoclavă, iar procesul de autoclavare se realizează la temperatura de 220°C timp de până la 5 ore, nanoparticulele obținute de Ga₂O₃:Mg
se separă prin decantare și filtrare,
se usucă la 80°C timp de 2 ore, după care
se efectuează procesul de nitrurare în flux de amoniac și hidrogen, într-un reactor de cuarț, cu obținerea nanoparticulelor de GaN:Mg cu dimensiuni de până la 70 nm.
2. Procedeu de obținere a semiconductorilor pe bază de GaN:Mg sub formă de nano-microfire, care constă în aceea că
se dizolvă azotat de galiu Ga(NO₃)₃·9H₂O în apă distilată, soluția obținută se ajustează până la pH9,
se efectuează doparea cu magneziu prin introducerea în soluție a acetatului de magneziu Mg(CH₃COO)₂ sau a acetatului de magneziu tetrahidrat Mg(CH₃COO)₂·4H₂O cu concentrația de 0,41...2,00% mas., suspensia obținută
se introduce într-o autoclavă, iar procesul de autoclavare se realizează la temperatura de 220°C timp de la 5 până la 24 ore, nano- microfirele obținute de Ga₂O₃:Mg
se separă prin decantare și filtrare,
se usucă la 80°C timp de 2 ore, după care
se efectuează procesul de nitrurare în flux de amoniac și hidrogen, într-un reactor de cuarț, cu obținerea nano- microfirelor de GaN:Mg.

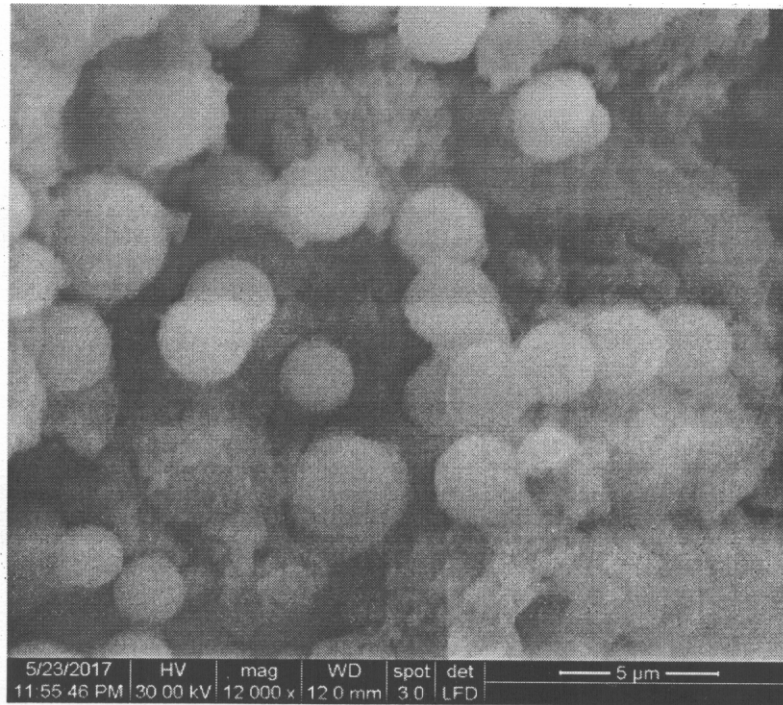


Fig. 1

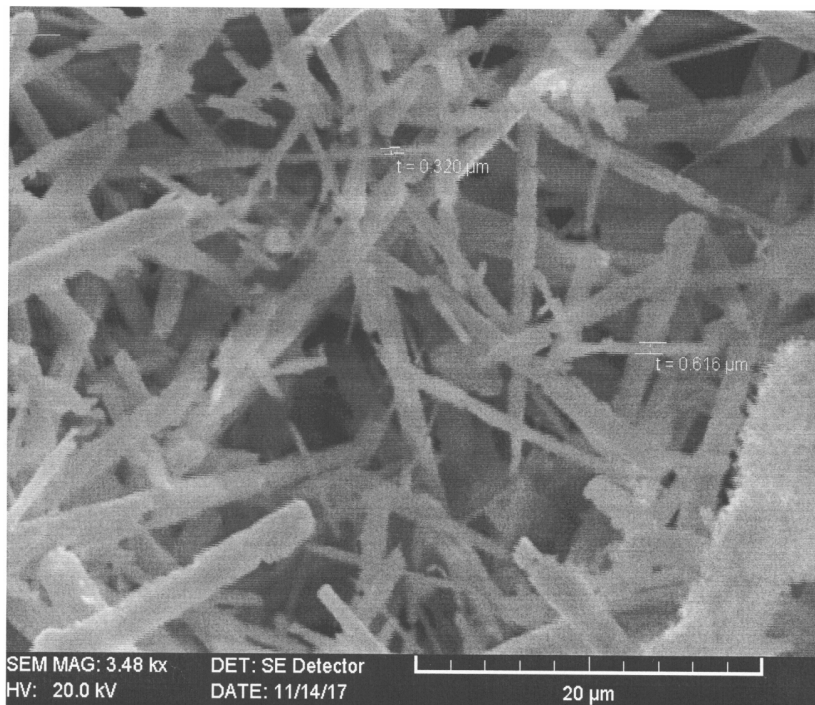


Fig. 2

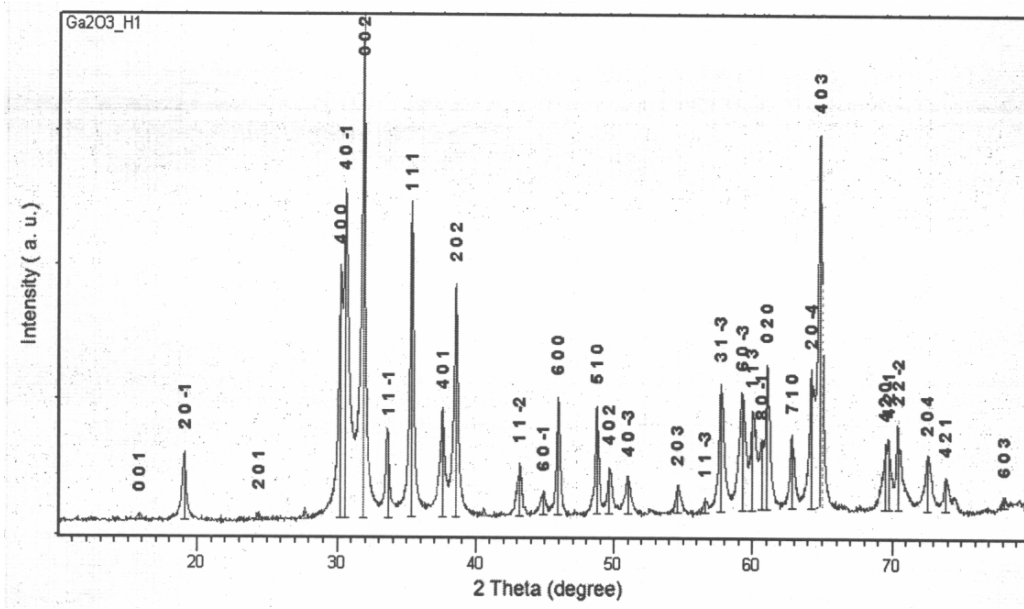


Fig. 3

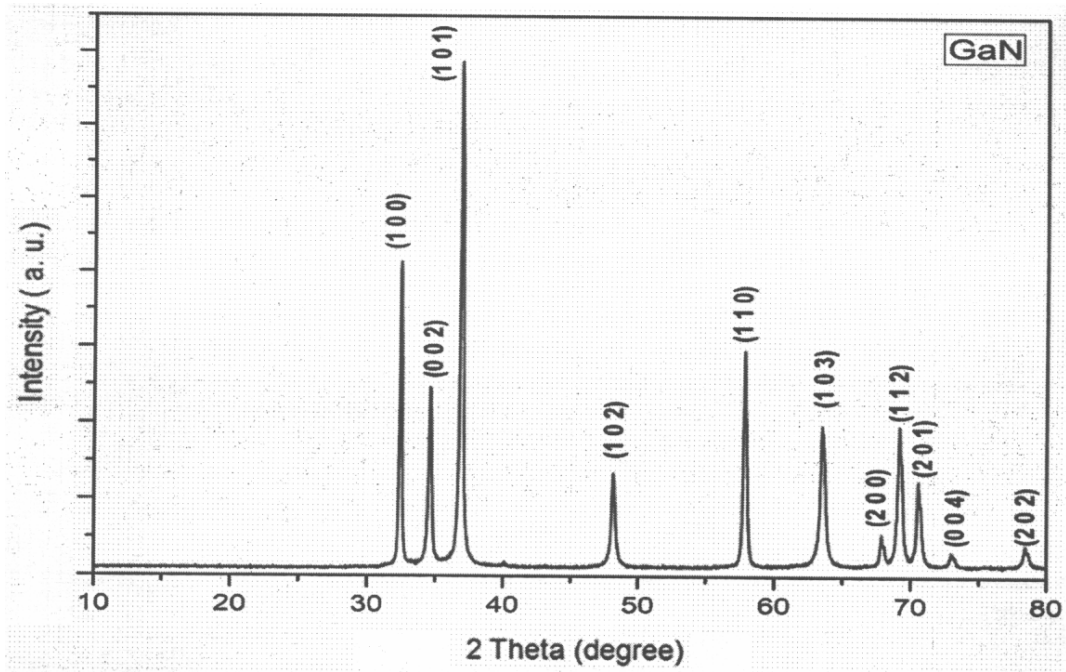


Fig. 4