

# Synteza i charakterystyka nanoproszków na bazie azotku galu modyfikowanych dodatkami wybranych metali przejściowych oraz nanoproszków azotku i tlenoazotku tytanu

Mariusz Drygaś,<sup>1\*</sup> Jerzy F. Janik<sup>1</sup>, Jacek Gosk,<sup>2</sup> Andrzej Twardowski<sup>2</sup>

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

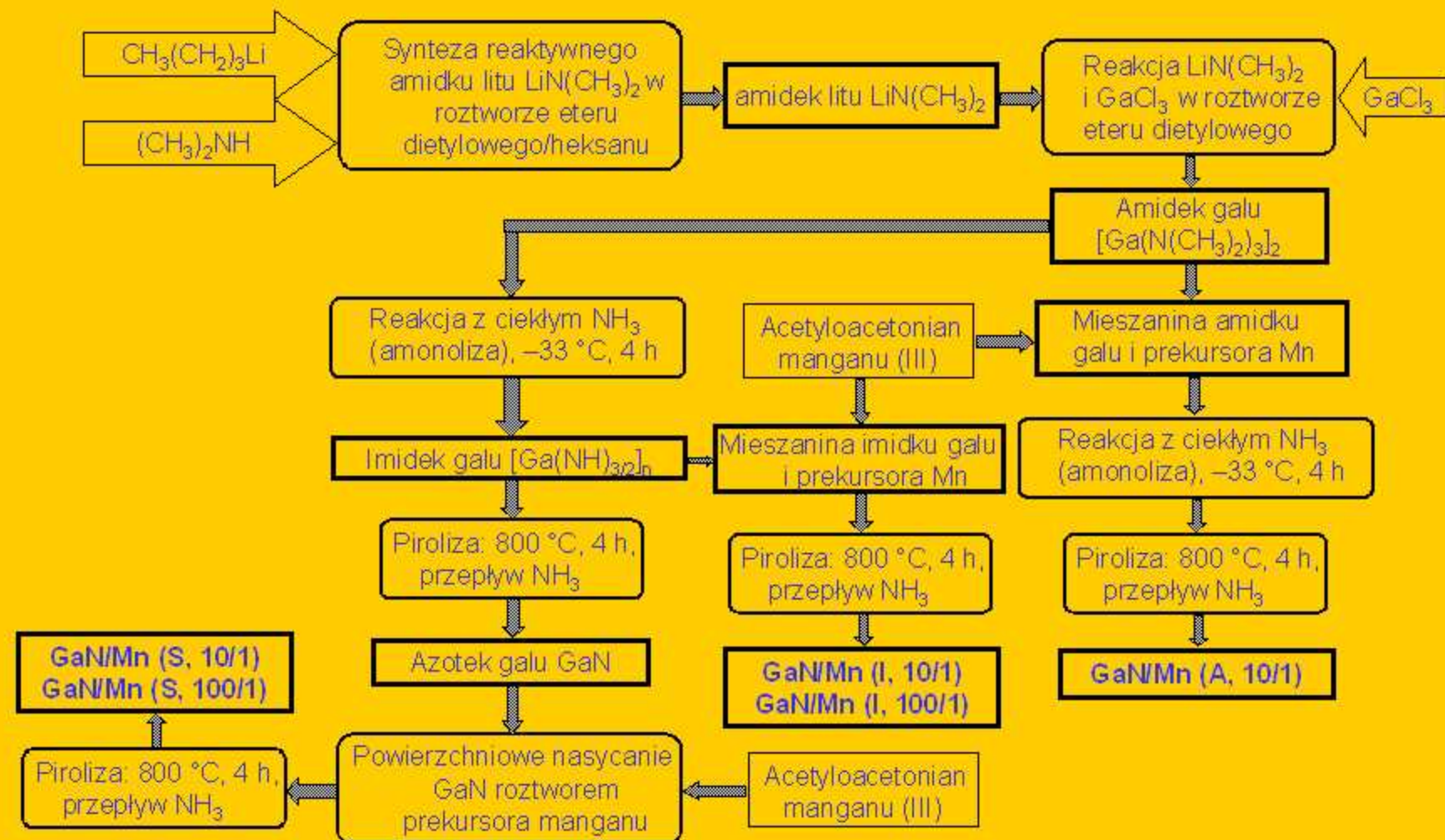
<sup>2</sup>Uniwersytet Warszawski, Instytut Fizyki Doświadczalnej, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

E-mail: madrygas@agh.edu.pl

Tematem projektu była synteza nanoproszków azotku galu domieszkowanych manganem i tytanem w kierunku uzyskania nowych materiałów dla potrzeb elektroniki i nowoczesnej ceramiki. Wykorzystano do tego celu dwie różne metody syntezy - metodę anaerobową i metodę aerozolową, a otrzymane proszki zbadano kompleksowo metodami analitycznymi.

## Część eksperymentalna

Do syntezy proszkowych materiałów na bazie azotku galu wykorzystano dwie metody. Pierwszą z nich była metoda anaerobowa, bazująca na opublikowanej preparacie/konwersji prekursorów dla azotku galu [1]. Poniżej przedstawiono schemat tej metody dla materiałów w układzie GaN/Mn.



Drugą metodą była synteza aerozolowa, opracowana wcześniej m.in. do otrzymywania czystych nanoproszków GaN [2]. Jest to synteza składająca się z dwóch etapów:

1. Wytworzenie surowych proszków z wodnych i metanolowych roztworów zawierających mieszaniny prekursorów:
  - sporządzenie wodnego i metanolowego roztworu prekursorów metali
  - a) Układ GaN/Mn:  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  i  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (Ga/Mn= 5/1, 10/1 i 20/1 at.)
  - b) Układ GaN/Ti:  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  i  $Ti(NO_3)_4$  ( $TiCl_4$ ,  $Ti(OCH_3)_4$ ) (Ga/Ti= 5/1 at.)
  - c) Czysty TiN ( $TiO_2N_{1-x}$ ):  $Ti(NO_3)_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $TiO$ ,  $TiO_2$
- wytworzenie aerozolu (przy użyciu generatora ultradźwięków) z roztworu zawierającego mieszaninę prekursorów, kierowanego w strumieniu gazu nośnego ( $N_2=1dm^3/min$ ) do wnętrza reaktora ceramicznego rozgrzanego do temp. 1000 °C z jednoczesnym podawaniem amoniaku jako gazu azotującego ( $NH_3=3 dm^3/min$ ).
- zebranie surowych proszków gromadzących się na filtrze nylonowym u wylotu reaktora.
2. Dodatkowa piroliza surowych proszków (dokończenie procesu azotkowania):
  - temperatura pirolizy 1000 °C (dla proszków z czystych prekursorów tytanu dodatkowo 1100 °C i 1200 °C), 6 h.

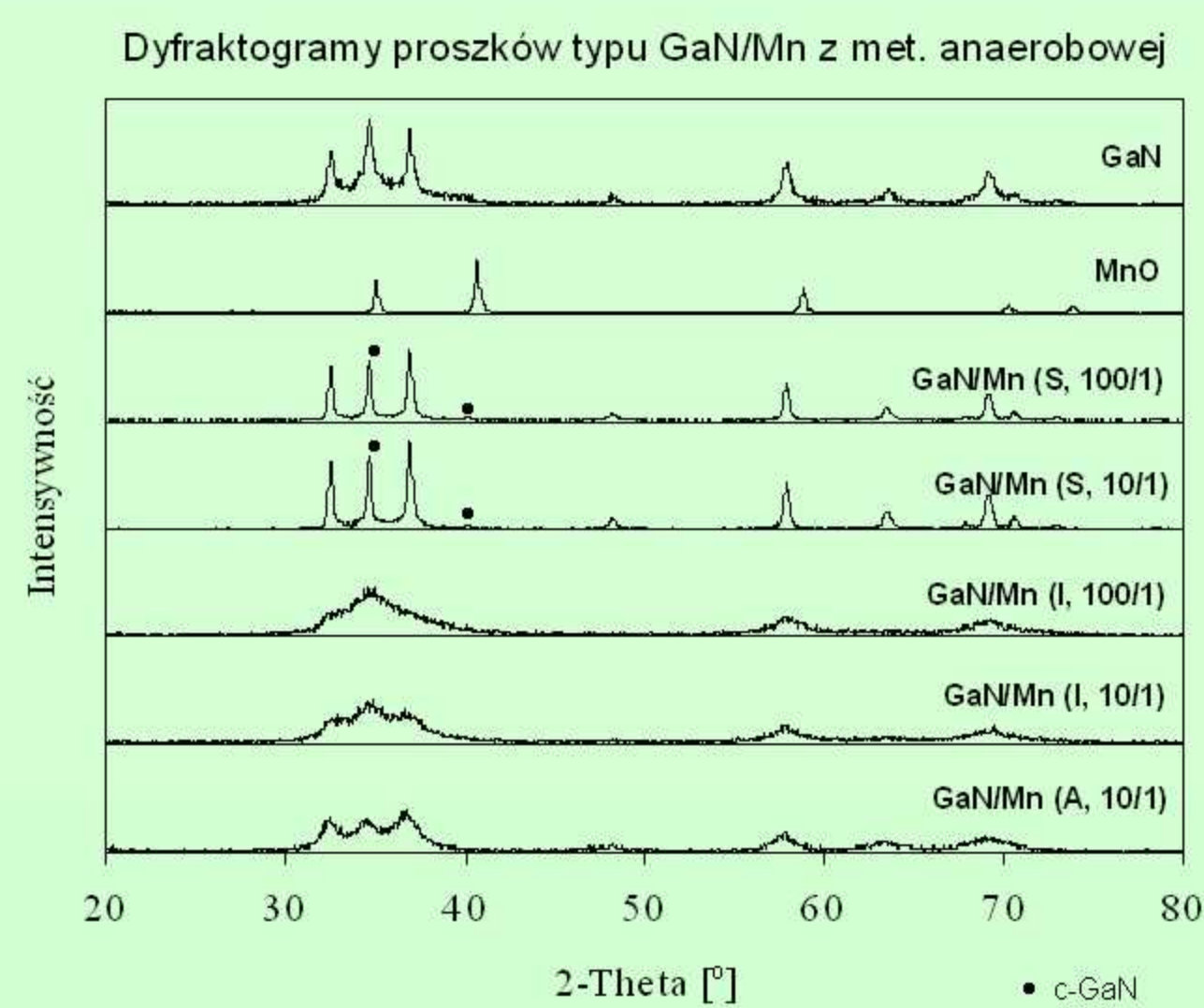
Otrzymane proszki były badane z wykorzystaniem instrumentalnych metod analitycznych takich jak XRD, XPS, EPR, pomiary magnetyzacji SQUID, SEM, FT-IR. Zmierzono też gęstości proszków, ich powierzchnię właściwą oraz wyznaczono zawartość tlenu.

- [1] J. F. Janik, R. L. Wells *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2708.  
 [2] G. L. Wood, E. A. Pruss, R. T. Paine *Chem. Mater.* **2001**, 13, 12.

## WYNIKI BADAŃ

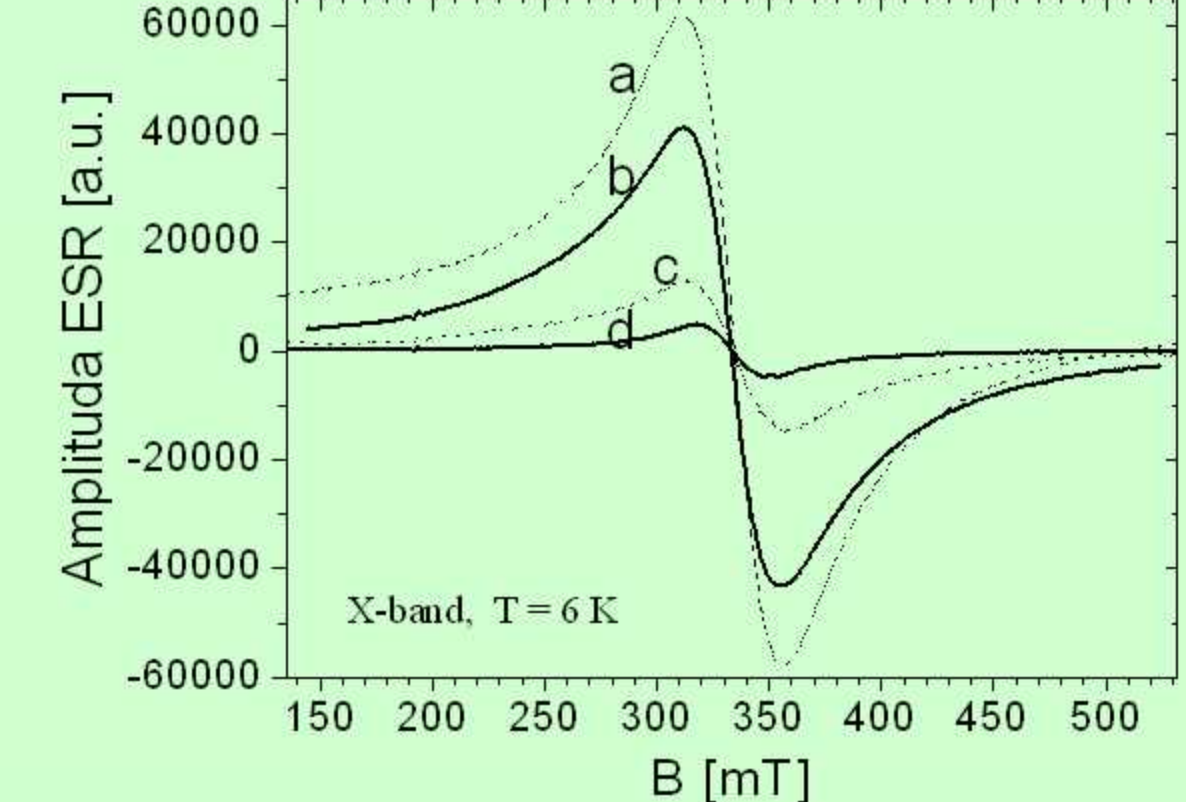
### Wyniki badań dla proszków typu GaN/Mn

#### XRD



Proszki domieszkowane manganem złożone są z fazy typu h-GaN i niewielkich ilości c-GaN. Obliczone rozmiary kryształitów faz są rzędu kilkunastu nanometrów. W proszkach z metody aerozolowej kryształity są większe a fazie typu h-GaN towarzyszy faza regularnego tlenku c-MnO jako produktu ubocznego syntezy.

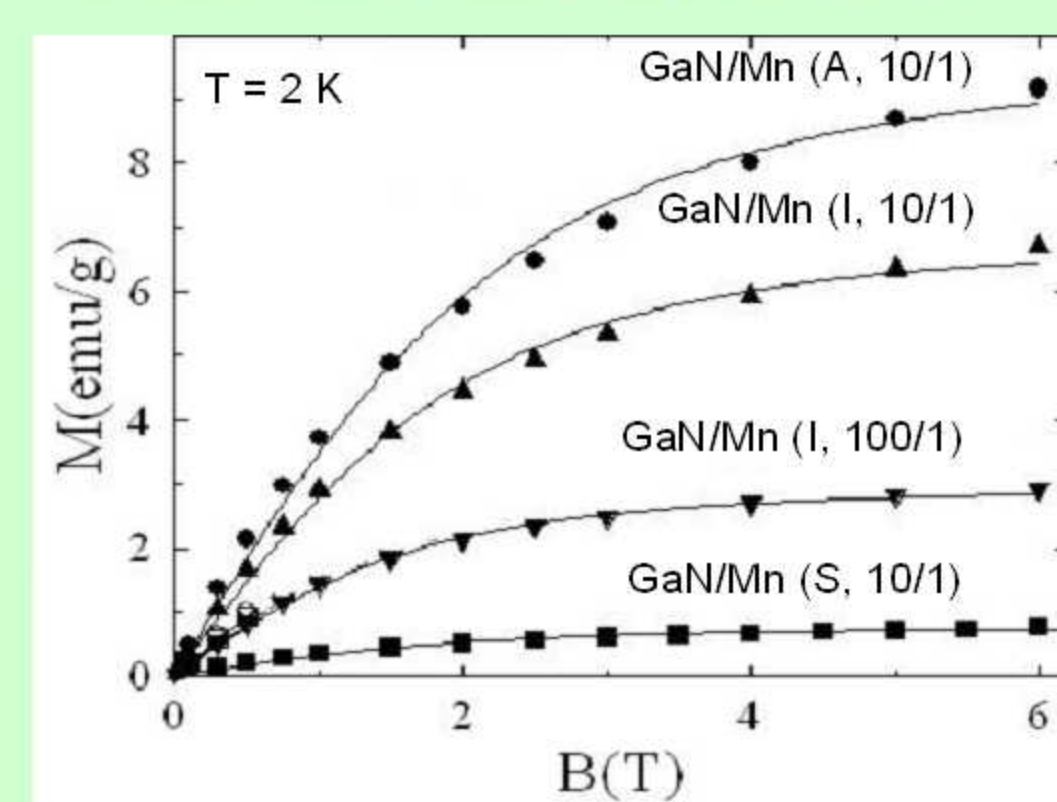
#### EPR



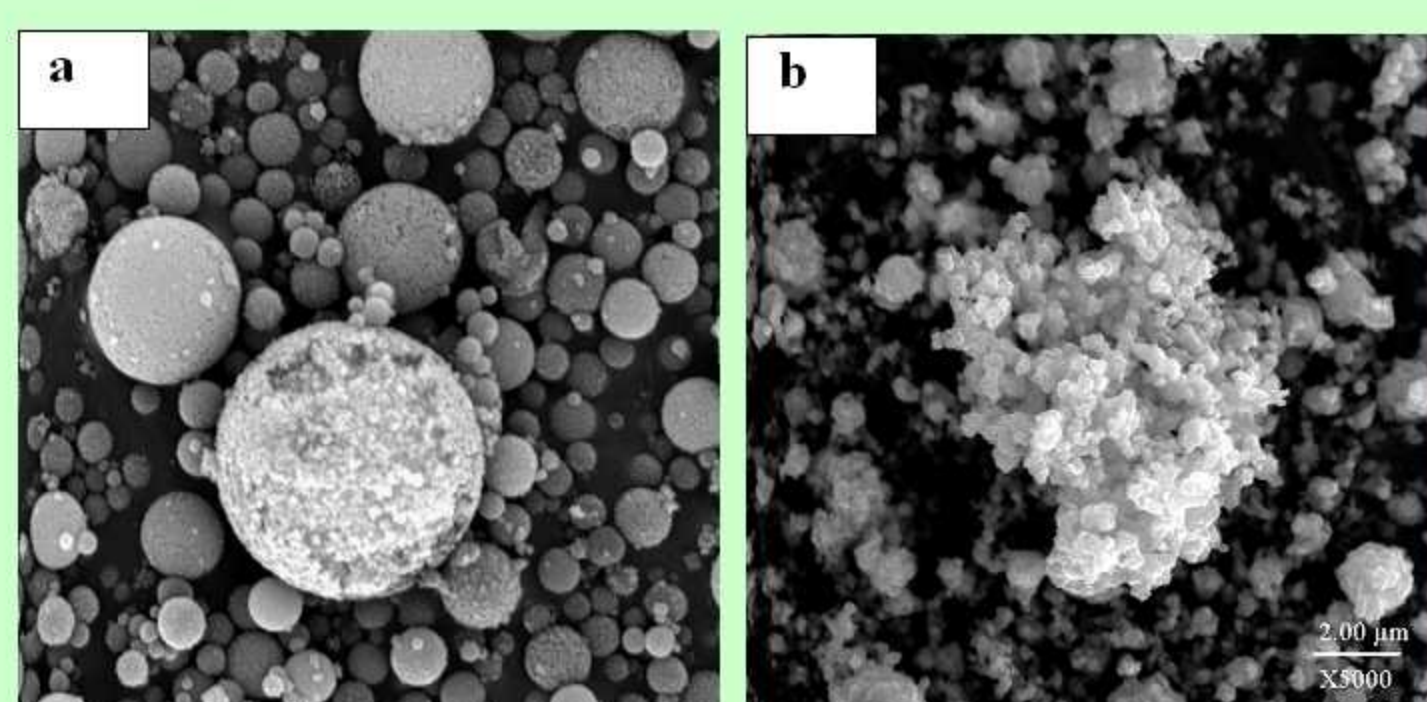
- a - GaN/Mn (A, 10/1)  
 b - GaN/Mn (I, 10/1)  
 c - GaN/Mn (I, 100/1)  
 d - GaN/Mn (S, 10/1)

Kształt sygnałów EPR oraz wartość współczynnika rozszczepienia spektralnego  $g$  sugerują, że w proszkach występuje domieszka paramagnetyczna którą stanowią jony  $Mn^{2+}$  (konfiguracja  $d^5$ ). Na podstawie pomiarów magnetyzacji obliczono stężenie manganu w proszkach. Najwyższa koncentracja manganu w proszkach była rzędu 3,5 % (met. anaerobowa) i ok. trzykrotnie mniej w metodzie aerozolowej. Ma podstawie badań magnetycznych stwierdzono, że proszki te są domieszkowanym manganem azotkiem galu  $h-Ga_{1-x}Mn_xN$ .

#### Pomiary magnetyzacji (SQUID)



#### Morfologia SEM

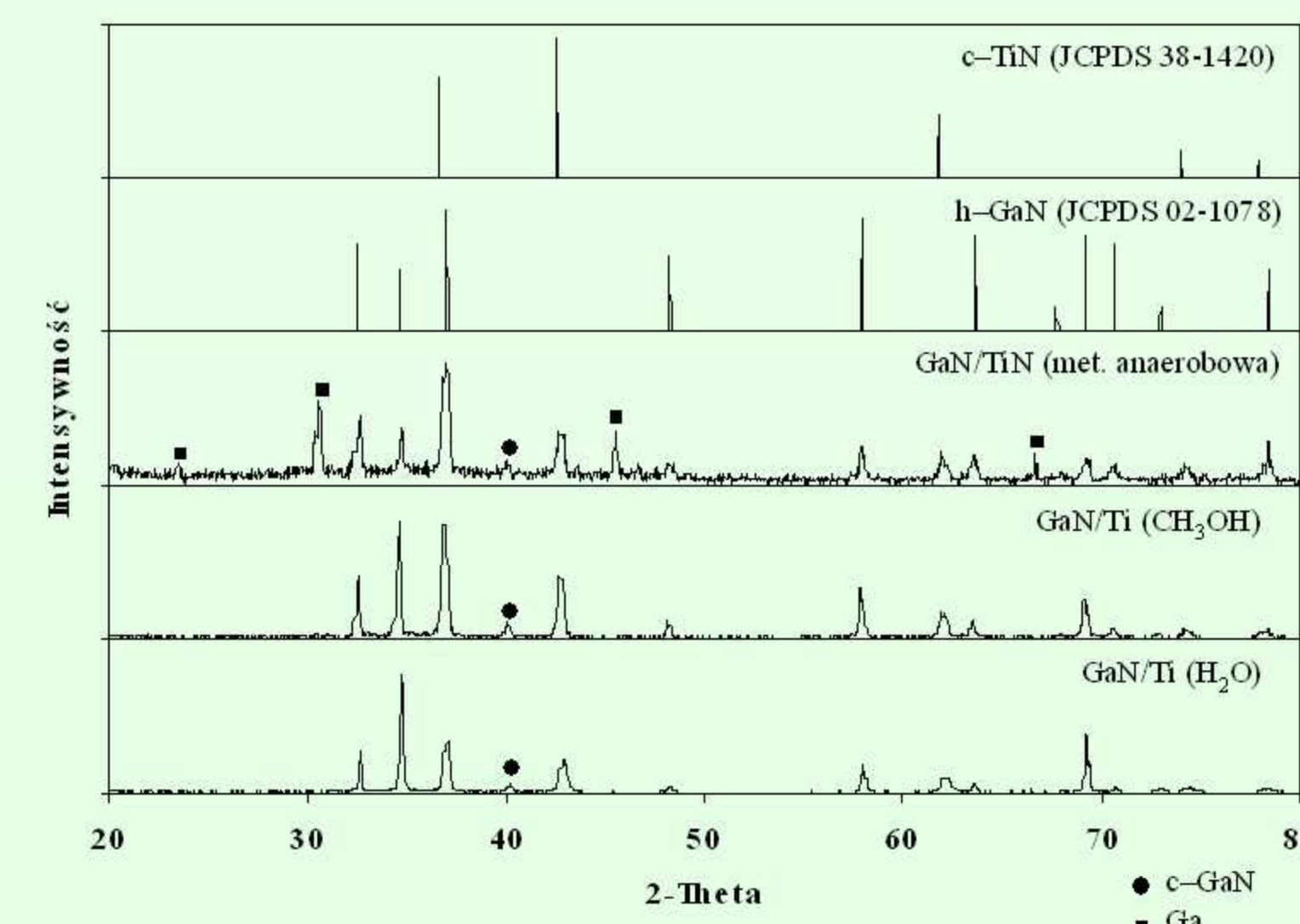


Proszki azotku galu domieszkowanego manganem otrzymane metodą aerozolową  
 a - GaN/Mn=10/1 ( $CH_3OH$ )  
 b - GaN/Mn=20/1 ( $CH_3OH$ )

Morfologia ziaren proszków typu GaN/Mn otrzymanych metodą aerozolową jest dobrze wykształconą morfologią sferoidalną o różnym stopniu aglomeracji ziaren. W przypadku proszków otrzymanych z roztworów metanolowych prekursorów sfery są mniej zniekształcone niż dla układów wykorzystujących wodę jako rozpuszczalnik

### Wybrane wyniki badań dla proszków typu GaN/Ti

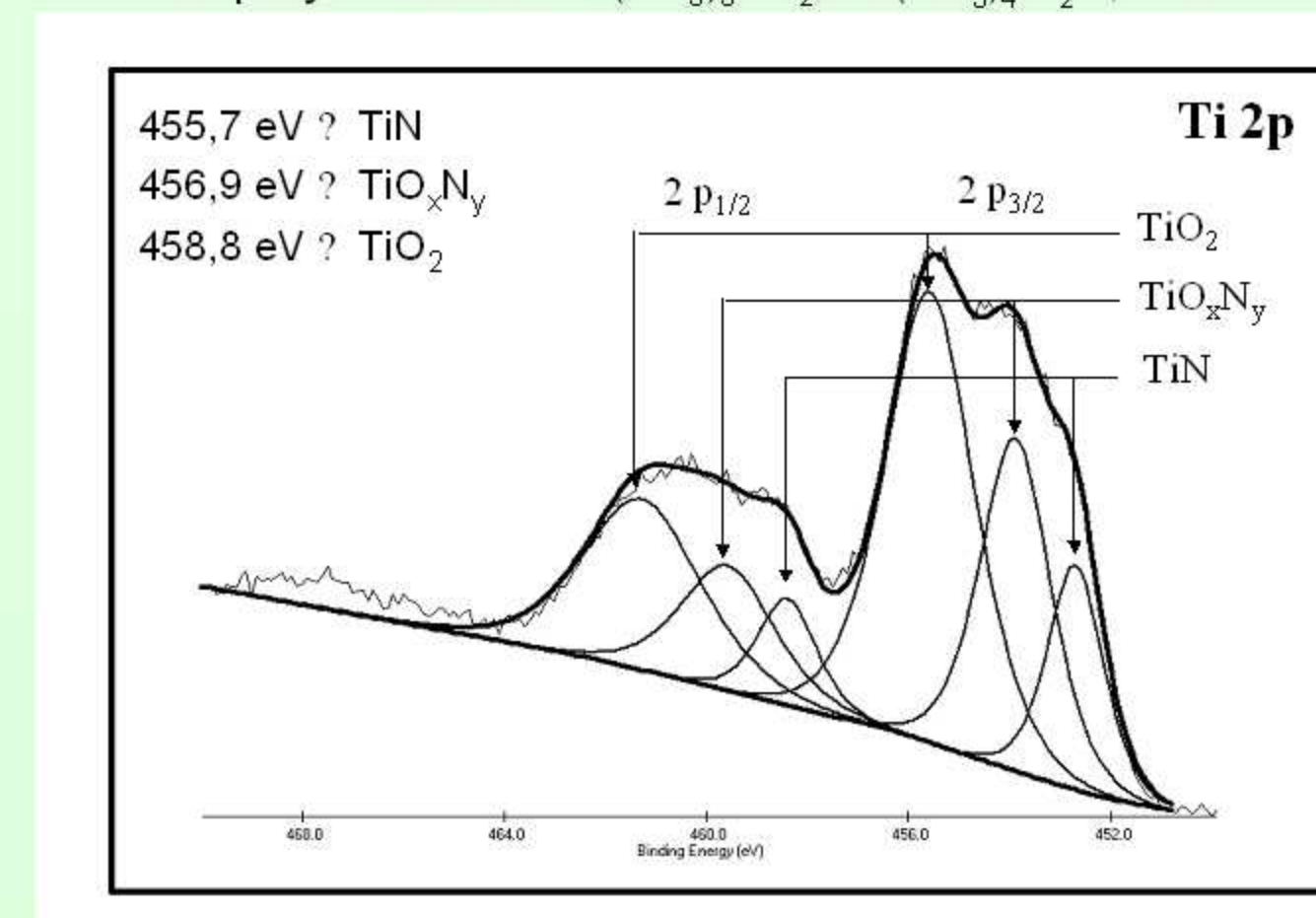
#### XRD



Analiza dyfraktogramów układów kompozytowych z tytanem pozwala zidentyfikować w proszkach z metody aerozolowej trzy fazy: heksagonalnego azotku galu h-GaN, regularnego tlenoazotku tytanu  $c-TiO_2N_{1-x}$  i niewielkie ilości fazy regularnego azotku galu c-GaN. W proszkach z metody anaerobowej występują jedynie czyste fazy azotkowe h-GaN i c-TiN. Rozmiary kryształitów wszystkich faz leżą w zakresie nanometrowym.

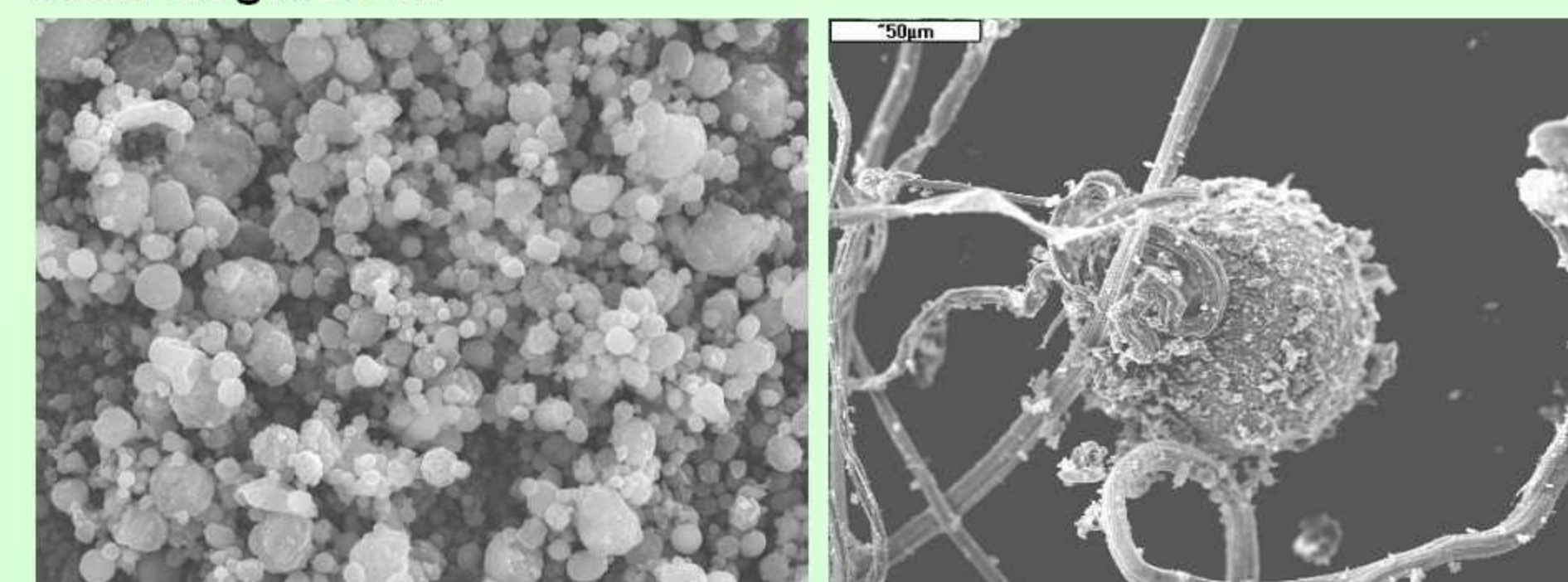
#### XPS

Kompozyt w układzie  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O/Ti(NO_3)_4/H_2O$ , 1000 °C



Wyniki badań XPS układów kompozytowych z dodatkiem tytanu są zbliżone dla proszków z obydwu metod syntezy i wskazują że gal związany jest w proszkach z azotem w formie azotku GaN. Dekonwolucja złożonego pasma Ti 2p (zamieszczona obok) pozwoliła stwierdzić obecność faz azotku tytanu TiN, tlenoazotku tytanu  $TiO_2N_{1-x}$  i tlenku tytanu  $TiO_2$  jako produktu powierzchniowej pasywacji proszku tlenem atmosferycznym

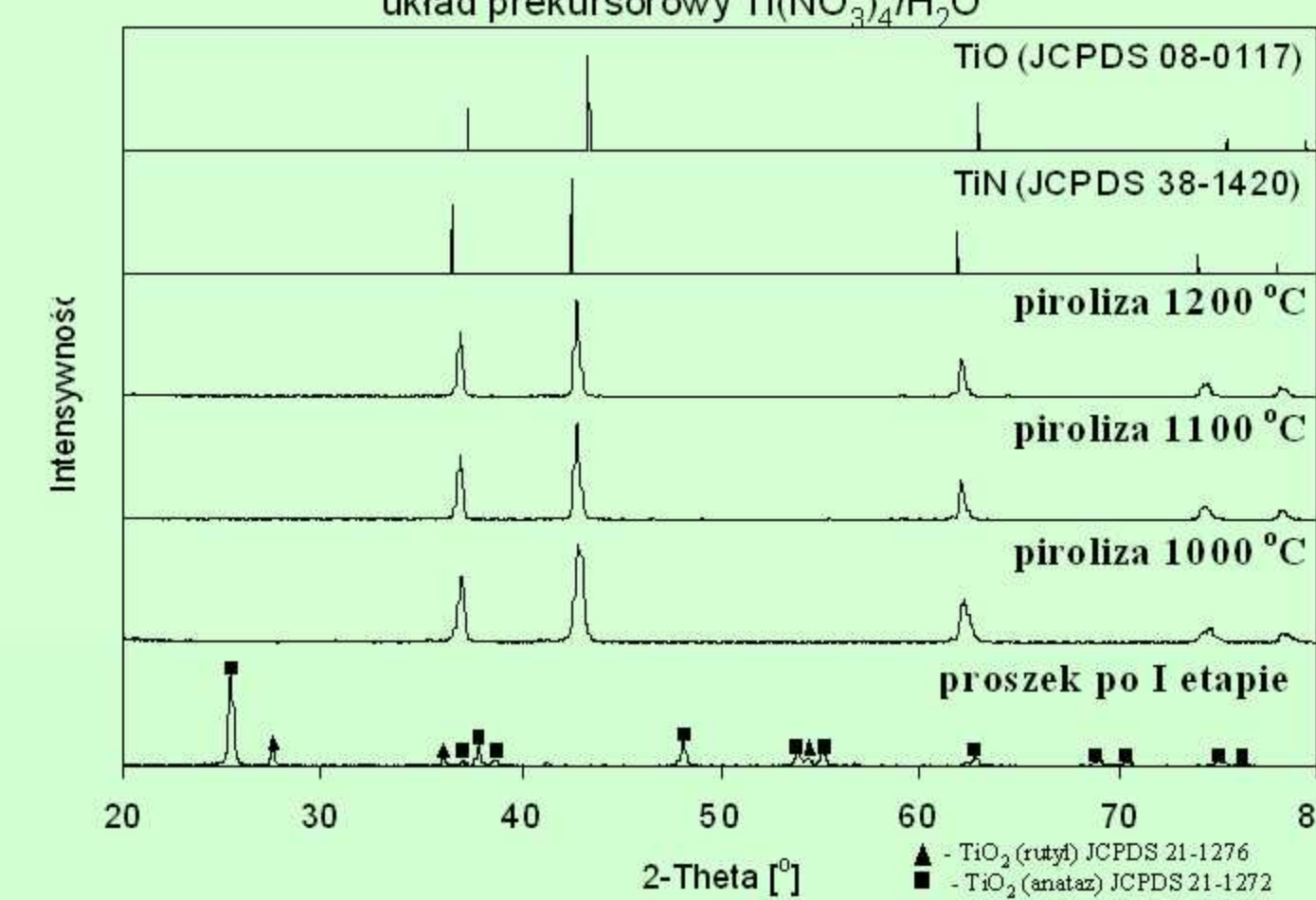
#### Morfologia SEM



Morfologia proszków kompozytowych z metody aerozolowej jest morfologią sferoidalną. W przypadku proszków z metody anaerobowej w niektórych przypadkach obserwuje się powstawanie kryształów włosowych (wisersów) GaN.

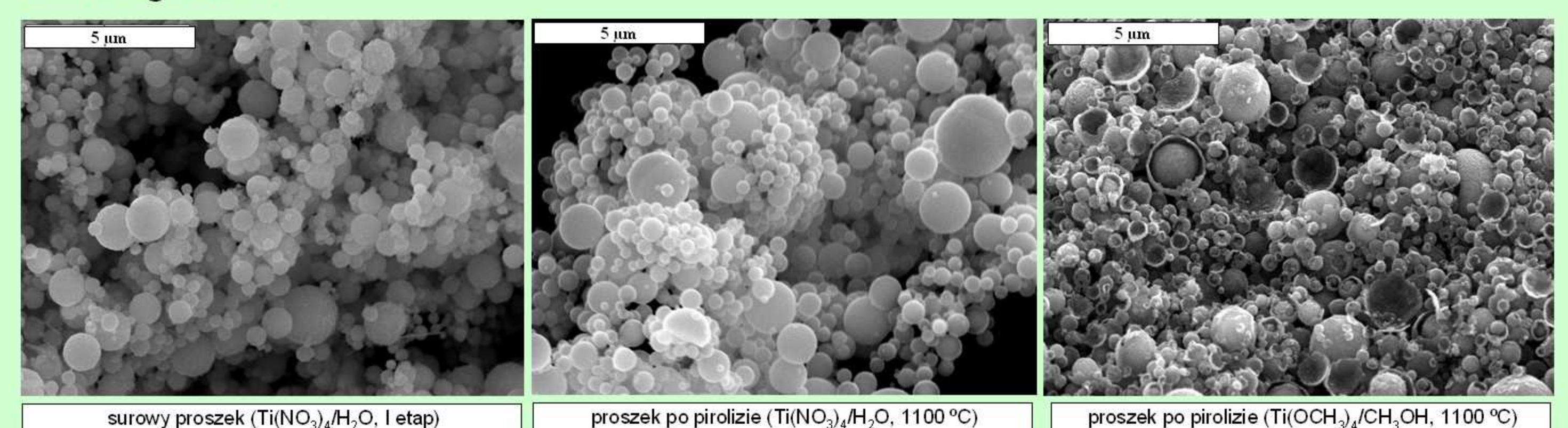
### Wybrane wyniki badań proszków z czystych prekursorów Ti

#### XRD



Wyniki badań XRD dowodzą, że proszki z czystych prekursorów tytanu otrzymane w najniższej temp. syntezy złożone są z fazy tlenoazotku tytanu  $c-TiO_2N_{1-x}$ . W proszkach otrzymanych w wyższych temperaturach obecna jest faza czystego azotku tytanu c-TiN. Badania te są w zgodzie z analizą zawartości tlenu, pomiarami gęstości i badaniami XPS. Rozmiary kryształitów c-TiN leżą w zakresie nanometrowym.

#### Morfologia SEM



Morfologia proszków z czystych prekursorów tytanu otrzymanych metodą aerozolową jest morfologią sferoidalną o różnym stopniu zaglomerowania sfer. W układzie z metanolem jako rozpuszczalnikiem sfery są puste w środku.

## PODSUMOWANIE

- Obie zastosowane metody syntezy pozwalają otrzymać nanoproszkowe kompozyty na osnowie azotku galu. Metoda aerozolowa wykorzystując tanie prekursorzy tlenowe, pozwala uzyskać wysoki stopień azotkowania (mala zawartość tlenu w produktach), jest prosta i wydajna. Metoda anaerobowa daje czyste nanoproszkowe azotki w niskich temperaturach syntezy lecz jest czasochłonna i kosztowna.
- Domieszkowanie manganem daje w metodzie anaerobowej proszki magnetyczne typu  $h-Ga_{1-x}Mn_xN$  i koncentracji manganu do 3,5 % wag. Zawartość manganu w proszkach z metody aerozolowej jest mniejsza, lecz posiadają one interesującą morfologię sferoidalną.
- W układzie z tytanem otrzymuje się kompozyty typu h-GaN/c-TiN lub h-GaN/c- $TiO_2N_{1-x}$  (met. aerozolowa) bądź h-GaN/c-TiN (met. anaerobowa).
- Opracowano syntezę metodą aerozolową czystych faz azotku tytanu TiN lub tlenoazotku tytanu  $TiO_2N_{1-x}$  z gamy dostępnych prekursorów.
- Wykorzystanie dwóch różnych metod syntezy oraz zastosowanie wielu prekursorów i wariantów procesowych pozwoliło na uzyskanie szerszej wiedzy o charakterze porównawczym na temat kształtowania się i kontrolowania wielu właściwości aplikacyjnych materiałów złożonych na osnowie GaN oraz czystego azotku i tlenoazotku tytanu.

Niniejsze finansowane jest w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.120.