

Uporządkowanie dalekiego zasięgu vs. uporządkowanie bliskiego zasięgu w proszkowym azotku galu GaN

Mariusz Drygaś^{1*}, Jerzy F. Janik¹, Zbigniew Olejniczak²

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

²Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

*Tel.: (012)617 2578; E-mail: mdrygas@agh.edu.pl

Dokonano syntezy szerokiej gamy nanoproszków azotku galu GaN z wykorzystaniem różnych związków jako prekursorów metalu. Zastosowano m.in. syntezę aerozolową, syntezę anaerobową z imidku galu jak i bezpośrednie azotkowanie amoniakiem polikrystalicznego tlenku galu Ga_2O_3 oraz arsenku galu GaAs. Otrzymane materiały przebadano metodami spektroskopowymi XRD (fazy krystalograficzne) i ^{69}Ga MAS NMR (otoczenie chemiczne) w relacji do użytych prekursorów i warunków syntezy.

Część eksperymentalna

Do wytworzenia nanoproszków azotku galu GaN wykorzystano cztery różne metody syntezy.

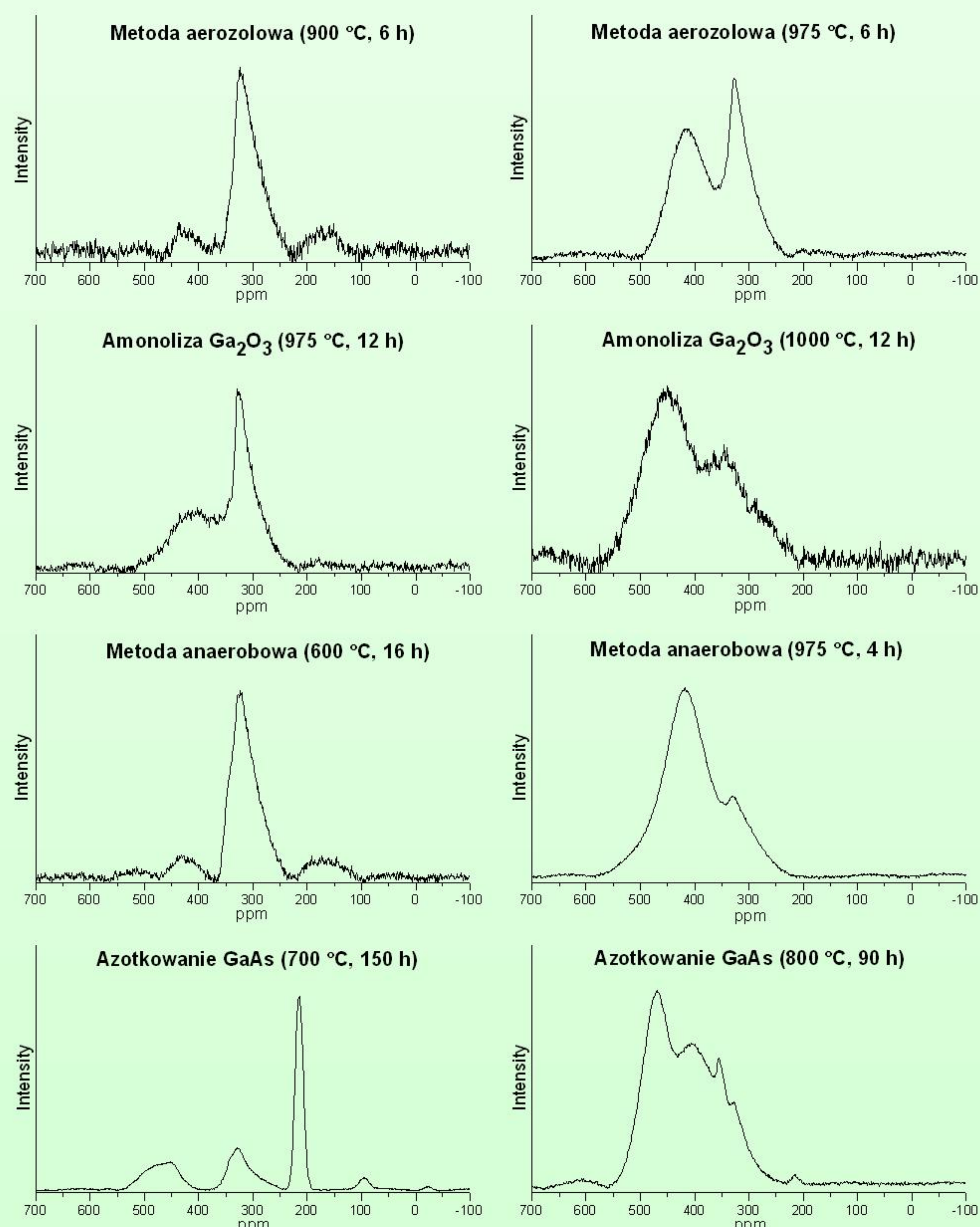
- Dwuetapowa metoda aerozolowa (AAVS – Aerosol-Assisted Vapor Phase Synthesis) [1]:
 - etap aerozolowy: mgła aerozolowa wytworzona z wodnego roztworu prekursora $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ wraz ze strumieniem gazu reakcyjnego (NH_3) kierowana była do reaktora ceramicznego rozgrzanego do temp. 1000-1100 °C; na wyjściu reaktora otrzymywano surowy, częściowo przereagowany proszek $Ga_2O_3N_x$.
 - etap pirolizy: surowy proszek z pierwszego etapu poddawano dodatkowej pirolizie w wybranych temperaturach z zakresu 900-1000 °C przy przepływie amoniaku, co prowadziło do dokończenia procesu azotkowania; otrzymano proszki barwy szaro-żółtej.
- Piroliza handlowego tlenku galu Ga_2O_3 w przepływie amoniaku:
 - temperatury pirolizy 900-975 °C, czas pirolizy 6-12 h; otrzymano proszki barwy szarej.
- Metoda anaerobowa oparta o pirolizę świeżo otrzymanego imidku galu przy przepływie amoniaku [2]:
 - temperatury pirolizy 600 °C, 700 °C i 975 °C; wytworzone proszki miały barwę szaro-żółtą.
- Azotkowanie monokrystalicznego arsenku galu GaAs w atmosferze przepływającego amoniaku:
 - warunki azotkowania: 700 °C, 150 h oraz 800 °C, 90 h; proszki po azotkowaniu miały barwę żółto-brązową.

[1] a) G. L. Wood, E. A. Pruss, R. T. Paine, *Chem. Mater.* 2001, 13, 12; b) J. F. Janik, M. Drygas, S. Stelmach, E. Grzanka, B. Palosz, R. T. Paine, *phys. stat. sol. a* 2006, 203 (6), 1301.

[2] J. F. Janik, R. L. Wells, *Chem. Mater.* 1996, 8, 2708.

Otoczenie chemiczne w proszkach GaN jako obraz uporządkowania bliskiego zasięgu

Widma ^{69}Ga MAS NMR wybranych proszków azotku galu otrzymanych różnymi metodami syntezy



Wyniki pomiarów NMR wskazują, że w materiałach ze wszystkich metod syntezy występują dwa rodzaje uporządkowania bliskiego zasięgu dla danej fazy krystalograficznej. Pierwszym typem jest uporządkowanie charakterystyczne dla stechiometrycznej fazy h-GaN, o którym świadczy pik przy ok. 325 ppm, związany ze stechiometryczną fazą c-GaN. Jest to dominujące uporządkowanie w materiałach otrzymanych z niższych temperatur pirolizy. Przy wyższych temperaturach pirolizy znacząco wzrasta intensywność pików przy ok. 420 ppm, który związany jest z obecnością fazy zdeformowanej (zubożonej w azot) typu h-GaN_{1-x}. Występują też w pewnych przypadkach pik przy ok. 470 ppm, związane ze zdeformowaną fazą c-GaN_{1-x}. Szczegółowa analiza danych NMR wskazuje na to, że natura pików związanych z fazami niestechiometrycznymi GaN wynika z obecności elektronów przewodzenia w tym półprzewodniku (Knight shift effect). W materiałach otrzymanych z azotkowania GaAs występuje dodatkowo pik dla nieprzereagowanego, resztkowego arsenku galu przy ok. 215 ppm. Materiały te zawierają również największą ilość fazy c-GaN, co jest wynikiem topochemicznych warunków zamiany arsenku na azot w regularnej strukturze substratu GaAs podczas reakcji z amoniakiem.

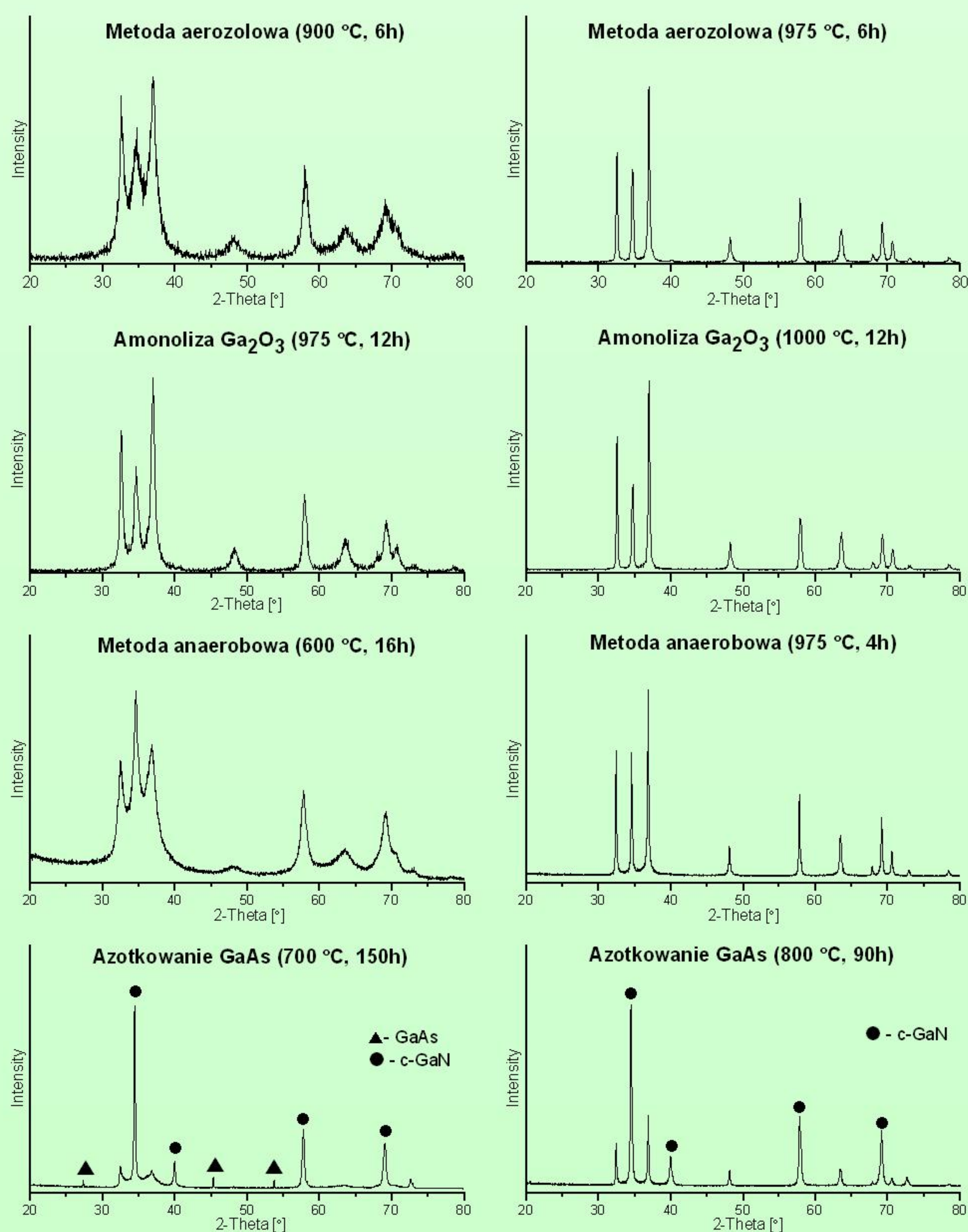
PODSUMOWANIE

- W zależności od metody i zastosowanych warunków syntezy otrzymano materiały złożone z heksagonalnego azotku galu h-GaN lub mieszaniny tej fazy z metastabilną fazą regularną c-GaN.
- Wyższe temperatury pirolizy powodowały zwiększenie średniego rozmiaru krystalitów i poprawę ich jakości oraz – w odpowiednich przypadkach – zmniejszenie udziału fazy c-GaN bez widocznych oznak rozkładu materiału. Świadczy to o wzroście z temperaturą stopnia uporządkowania krystalicznego (dalekiego zasięgu) ziaren.
- Badania ^{69}Ga MAS NMR wykazały występowanie w proszkach dwóch typów uporządkowania bliskiego zasięgu w obydwu fazach krystalograficznych GaN, tj. uporządkowanie fazy stechiometrycznego GaN i uporządkowanie zubożonej w azot fazy GaN_{1-x}. Ze wzrostem temperatury syntezy wzrastała ilość fazy GaN_{1-x}.
- Efekt przesunięcia Knight'a w najbardziej spójny sposób tłumaczy pojawienie się i naturę pików NMR powiązanych z fazami niestechiometrycznego h-GaN i c-GaN
- Uporządkowanie dalekiego zasięgu poprawia się z wyższą temperaturą syntezy GaN, a jednocześnie pojawia się coraz więcej lokalnych defektów związanych z niedoborem azotu widocznych na widmach NMR. Procesy te zachodzą aż do momentu gwałtownej utraty stabilności termicznej w zakresie 930-1050 °C i rozkładu nanoproszków GaN.

WYNIKI BADAŃ

Struktura krystalograficzna proszków GaN jako obraz uporządkowania dalekiego zasięgu (krystalicznego)

Widma XRD wybranych proszków azotku galu otrzymanych różnymi metodami syntezy



Każda z zastosowanych metod syntezy pozwoliła uzyskać materiał zawierający heksagonalną formę azotku galu h-GaN. Materiał otrzymany z azotkowania GaAs zawiera również metastabilną regularną odmianę azotku c-GaN. Najmniejsze rozmiary krystalitów fazy h-GaN posiadają proszki z metody anaerobowej, co związane jest ze względnie niską temperaturą pirolizy. Wraz ze wzrostem tej temperatury we wszystkich proszkach zwiększają się średnie rozmiary krystalitów, a przy materiałach otrzymanych z azotkowania GaAs wyraźnie zwiększa się udział fazy h-GaN jak również zanika resztkowy GaAs obecny w materiałach syntezowanych w niższej temperaturze. We wszystkich materiałach ze wzrostem temperatury rośnie stopień uporządkowania krystalicznego dalekiego zasięgu. Brak jest widocznych oznak rozkładu próbek.