

UPORZĄDKOWANE STRUKTURALNIE POROWATE POWIERZCHNIE NANOCERAMIKI GaN

MARIUSZ DRYGAŚ¹, JERZY F. JANIK^{1*}, STANISŁAW GIERLOTKA²,
SWIETŁANA STELMAKH²

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

²Instytut Wysokich Ciśnień PAN; ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

*Tel.: (012)617 2577; E-mail: janikj@agh.edu.pl

Webpage: <http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~zamawin>

WSTĘP - Bezdodatkowe spiekanie nanoproszków azotku galu GaN zachodzi przy użyciu wysokich ciśnień rzędu kilku GPa oraz wysokich temperatur (600-1100 °C), skutkując w optymalnych warunkach uzyskaniem mechanicznie trwałych kształtek nanoceramik GaN o gęstości istotnie powyżej 90 % gęstości teoretycznej. Proces można prowadzić z rekrytalizacją (rozrost ziaren) bądź bez rekrytalizacji [(i) J. F. Janik i wsp.: „Sposób wytwarzania spieków azotku galu GaN”; zgłoszenie patentowe, UP RP nr 378458 z dnia 16.XII.2005; (ii) *Int. Conf. Nanosci. Technol. 2006 (ICN+T 2006)*, P 1399; July 30-August 4, 2006; Basel, Switzerland; http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~zamawin/Publikacje/ICNT_POSTER-FINAL_JFJ.pdf].

Przedstawiono tutaj wstępne wyniki prac nad spiekaniem nano-GaN w kierunku uzyskania porowatej ceramiki GaN oraz nad dodatkowym rozwinięciem powierzchni kształtek poprzez ich chemiczne i jonowe wytrawianie. Formy materiałowe GaN o rozwiniętej powierzchni wykazują wiele specyficznych właściwości fizykochemicznych (wzmocnione PL i CL, korzystny rozkład naprężeń powierzchniowych).

SYNTEZA PROSZKÓW, SPIEKANIE, WYTRAWIANIE

Metoda aerozolowa (temp. pirolizy 950-1000 °C, 6 h; śr. rozmiar ziarna 30-50 nm)

Metoda konwersji Ga₂O₃ amoniakiem: (temp. pirolizy 975-1000 °C, 13 h; śr. rozmiar ziarna 20-30 nm)

Metoda anaerobowa/imidkowa (temp. pirolizy 700-975 °; śr. rozmiar ziarna 10-30 nm)

Spiekanie: 2-8 GPa, temp. 650-1000 °C, czas 1-10 min.

Wytrawianie chemiczne (30 % H₂O₂/stęż. H₂SO₄)

Wytrawianie jonowe RIE (plazma RF Ar/Cl₂ bądź NH₃/N₂)

TROCHĘ HISTORII o naszych pracach dot. nano-GaN i ich spiekania

1996 - anaerobowa/imidkowa synteza nanoproszków GaN (JFJ współ.) [1]

1997 - a) badania PL [2]; b) alternatywna synteza trigalazanu/nano-GaN (JFJ współ.) [3]

2001 - synteza aerozolowa (R. T. Paine *et al.*) [4]; adaptacja metody (JFJ, 2003)

1999-2001 - grant KBN „Otrzymywanie nanoproszków azotku galu ukierunkowane na ich nowe zastosowanie w elektronice i ceramice” (wyróżniony; kierownik JFJ)

2001 - możliwość bezdodatkowego, HT-HP spiekania nanoproszków GaN we współpracy z Unipress'em PAN (raport końcowy grantu, 2002/2003 - wyd. EUREKA [5])

2002 - regularna forma c-GaN z amonothermalnej konwersji imidka galu (JFJ współ.) [6]

2004-2006 - optymalizacja nanoceramik GaN: „Wytwarzanie proszkowych oraz zwartych mechanicznie form materiałowych nanokrystalicznego azotku galu GaN” (grant KBN we współpracy z Instytutem Wysokich Ciśnień PAN; kierownik JFJ) [7]

2008-2010 - formy materiałowe GaN o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, grant MNiSW: „Porowate formy nanokrystalicznych proszków i ceramiki azotku galu GaN dla nowoczesnych zastosowań w ceramice i elektronice”

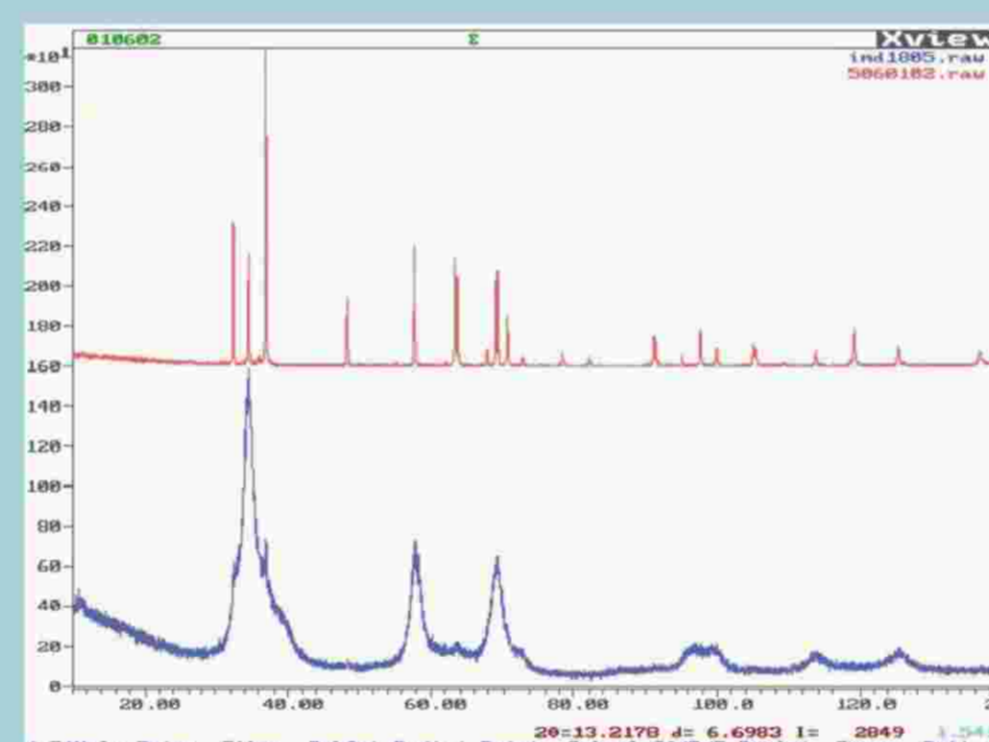
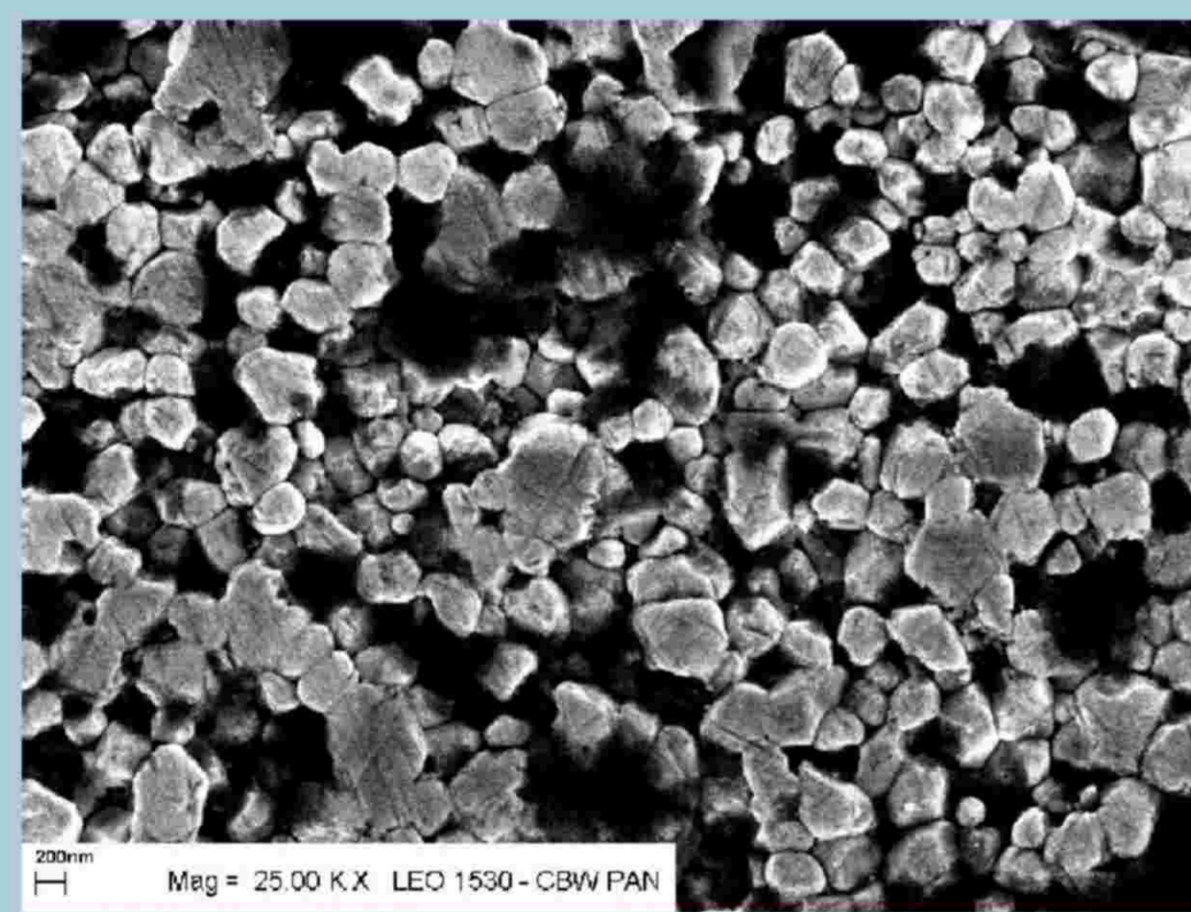
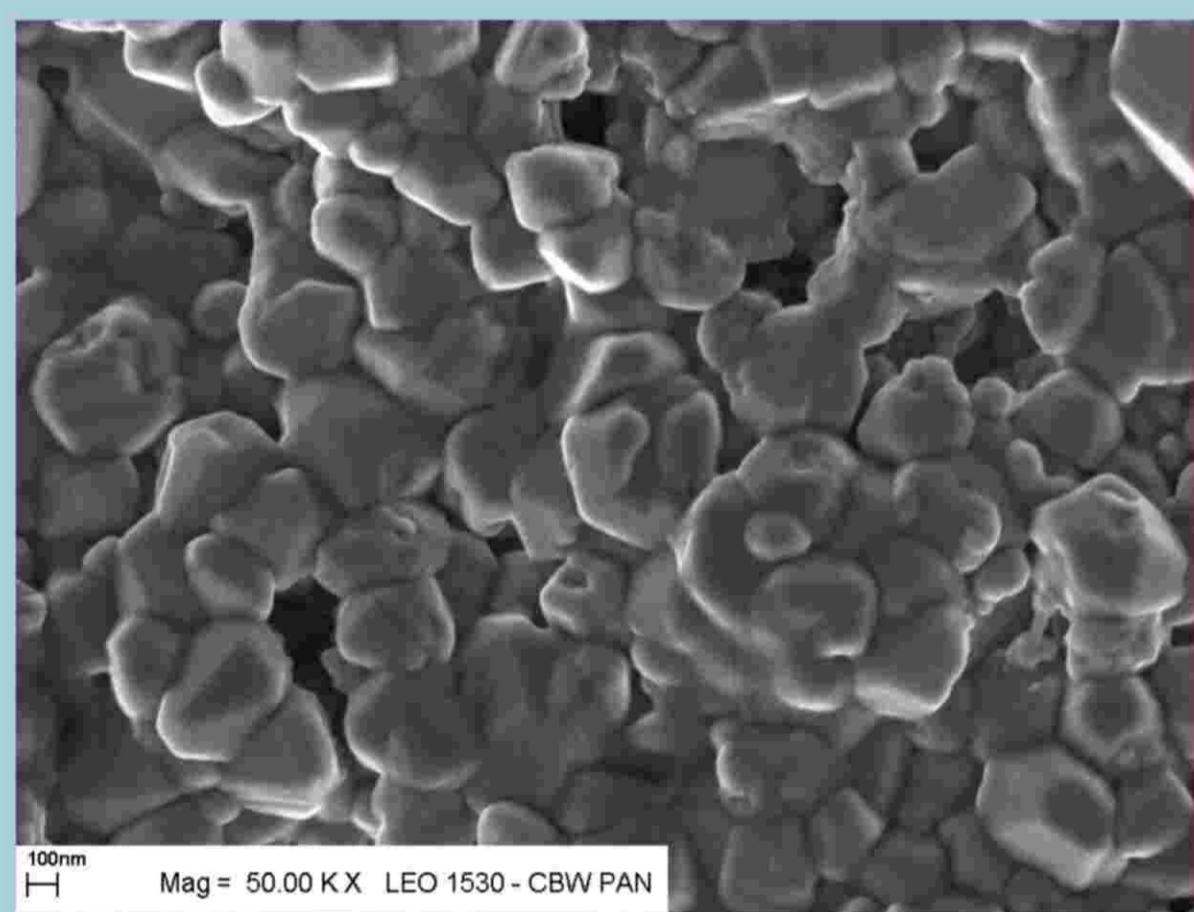
OBSERWACJE OGÓLNE

Dla większości prekursorowych nanoproszków uzyskuje się zwięzłą nanoceramikę GaN o typowo znikomej porowatości poprocesowej. W przypadku niektórych proszków, szczególnie wytworzonych na drodze syntezy anaerobowej z imidku galu, uzyskane spieki posiadają znaczną porowatość (powierzchnia BET od kilku do kilkunastu m²). Taki charakter spieków wydaje się mieć związek z wydzielaniem się w czasie procesu dużych ilości produktów gazowych z rozkładu grup funkcyjnych na powierzchni ziaren.

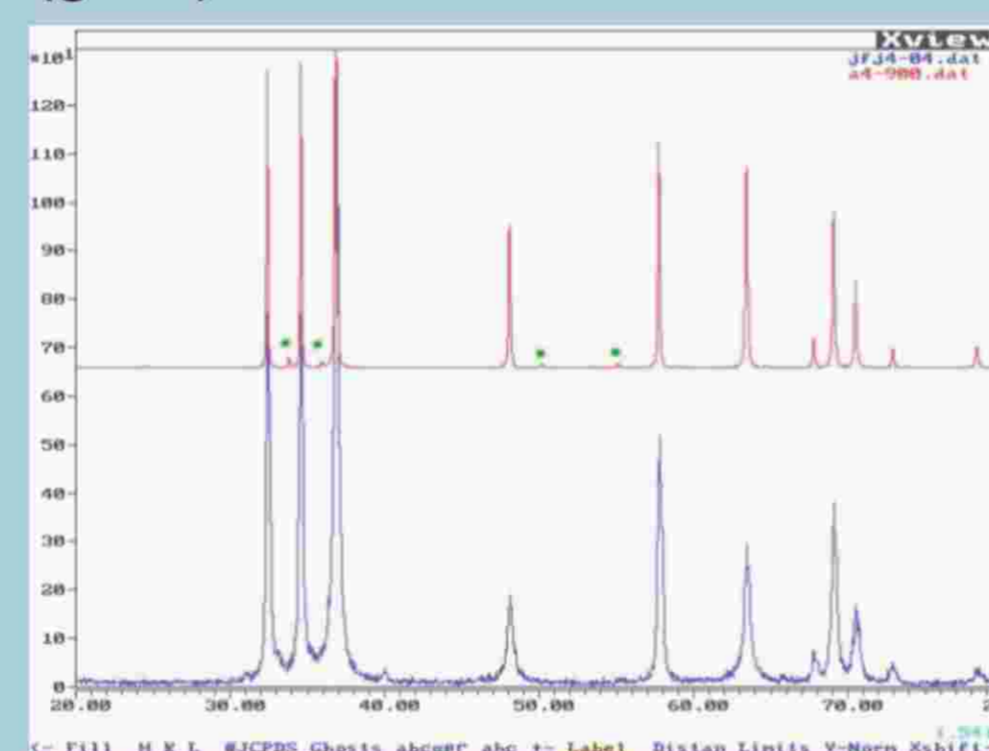
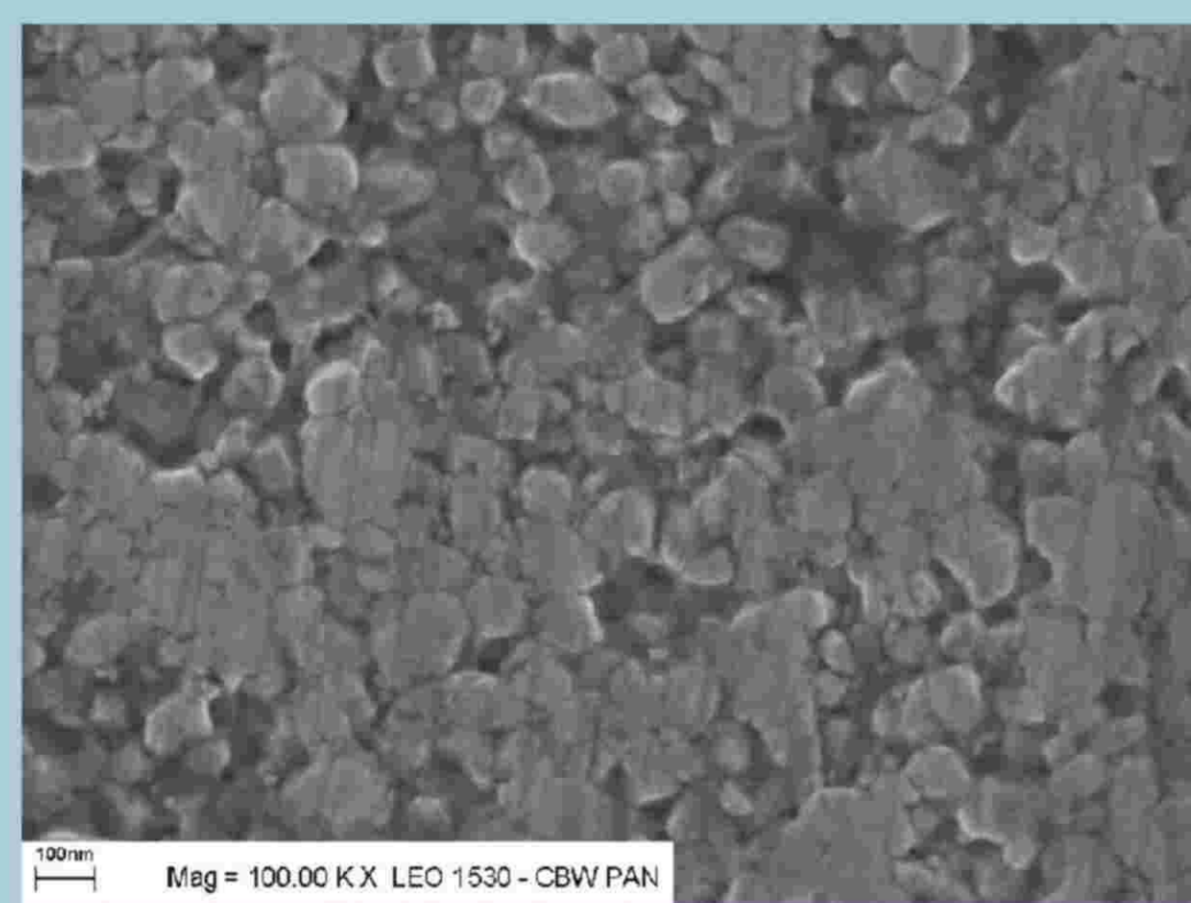
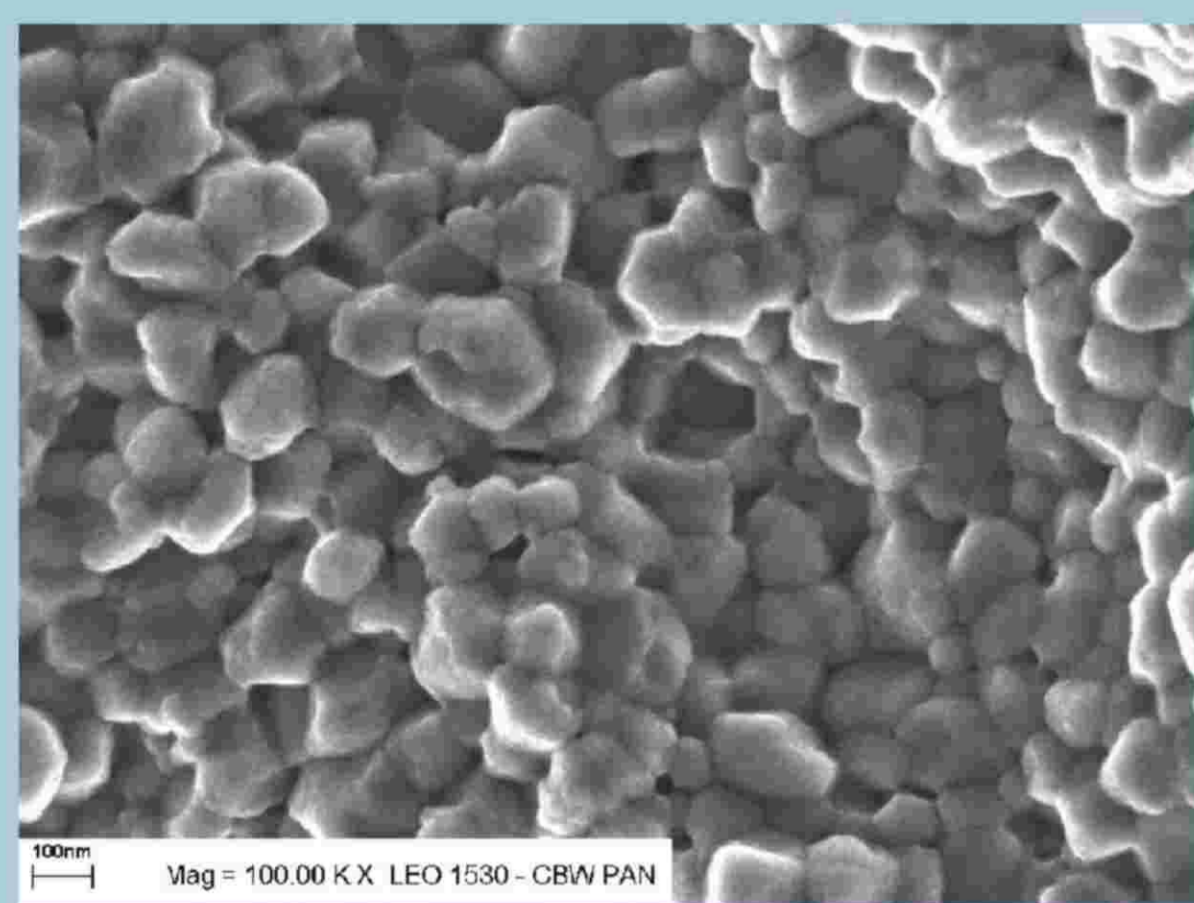
Spieki udało się pociąć na cienkie kształtki o wymiarach 5x1 mm, powierzchnie których poddano potem wygładzającej obróbce mechanicznej oraz wytrawianiu chemicznemu i jonowemu. Te ostatnie procesy okazały się mieć wpływ na kształtowanie się porowatości powierzchniowej kształtek, związanej z wyjściowym uporządkowaniem strukturalnym ziaren bądź jego brakiem.

WYNIKI BADAŃ SEM i XRD

Proszki z syntezy anaerobowej

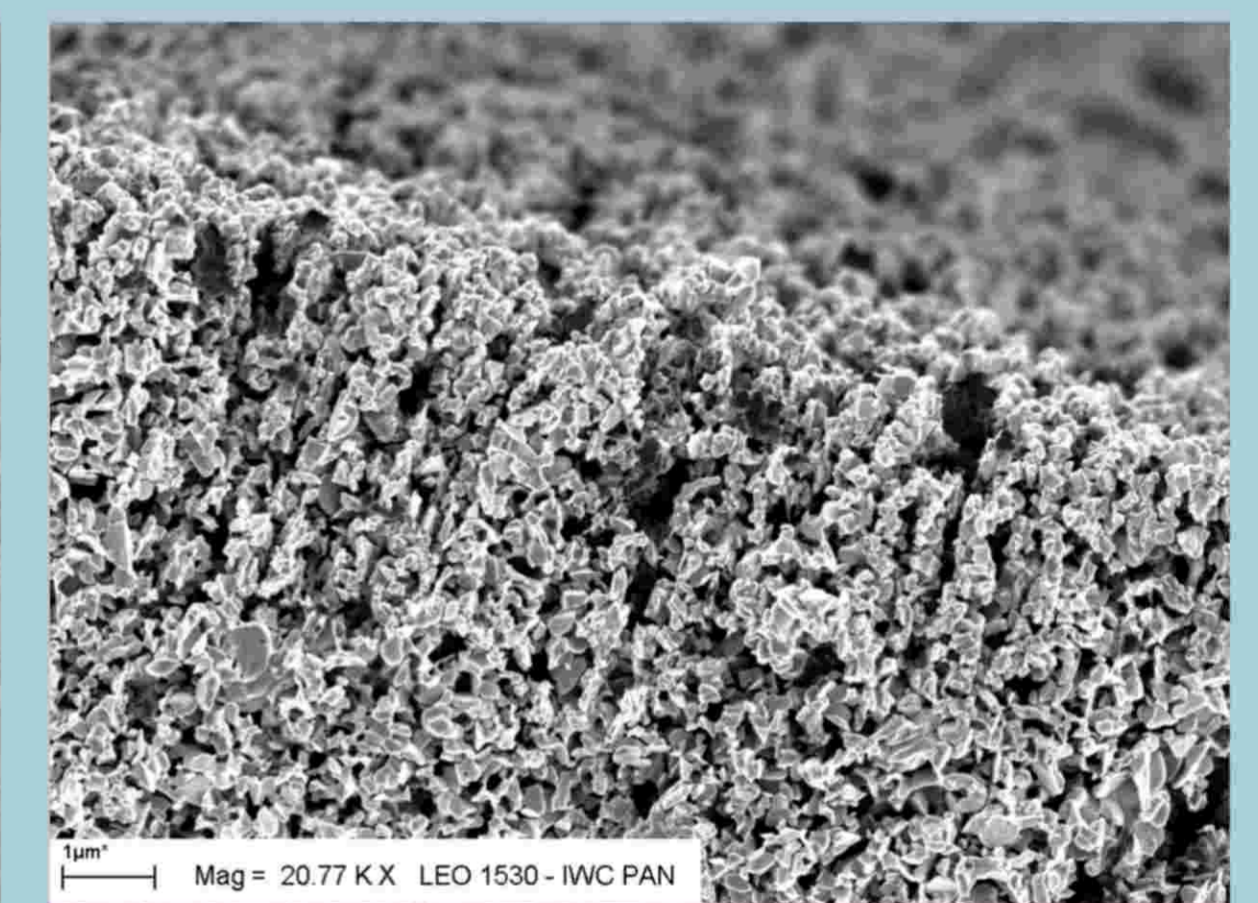
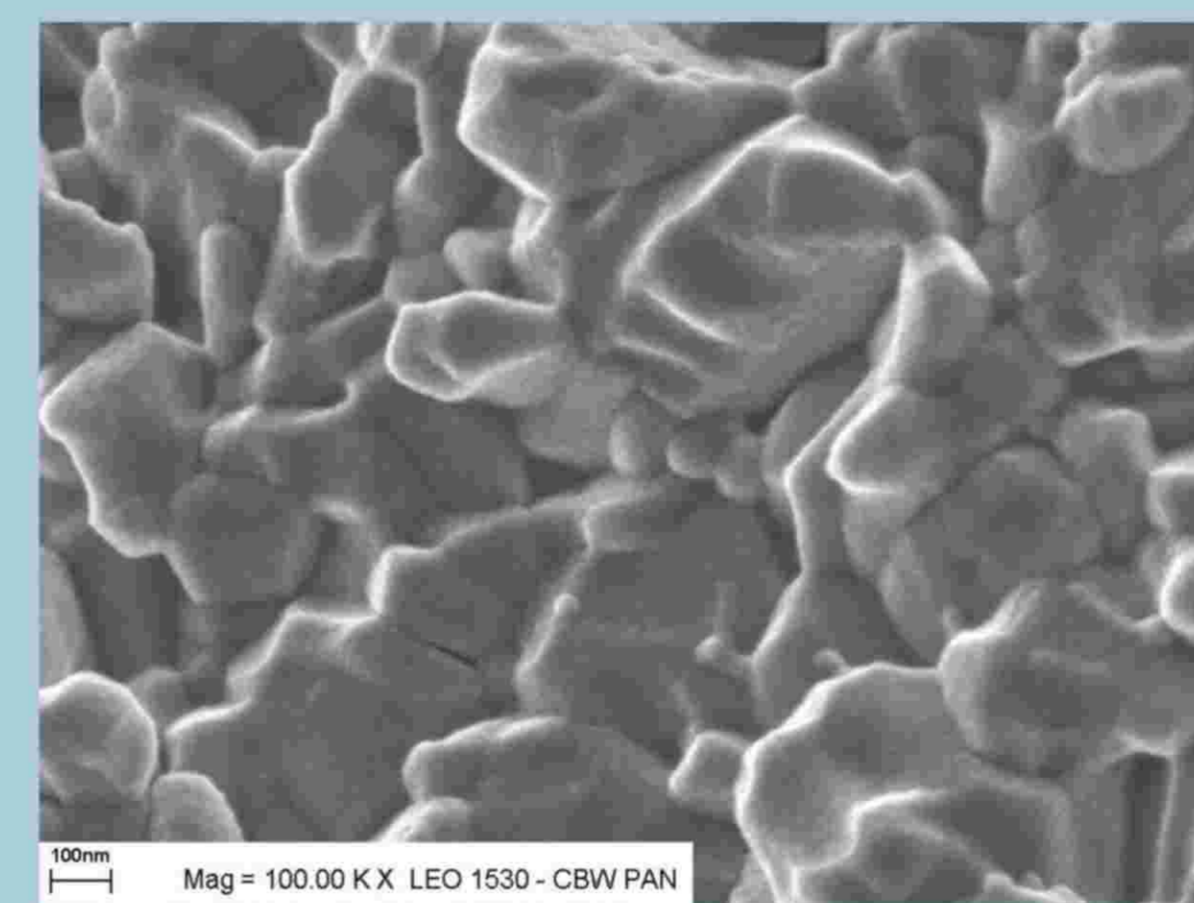
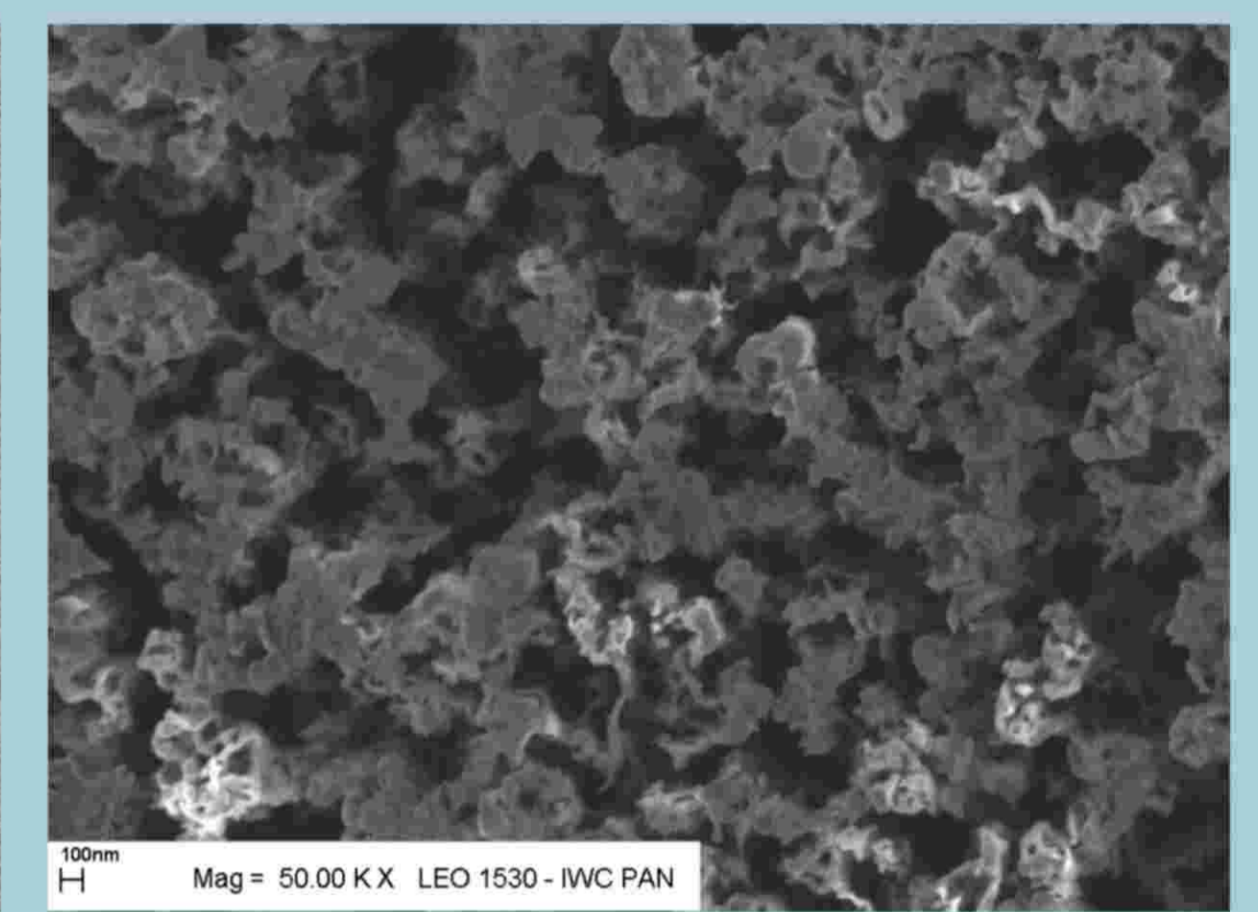
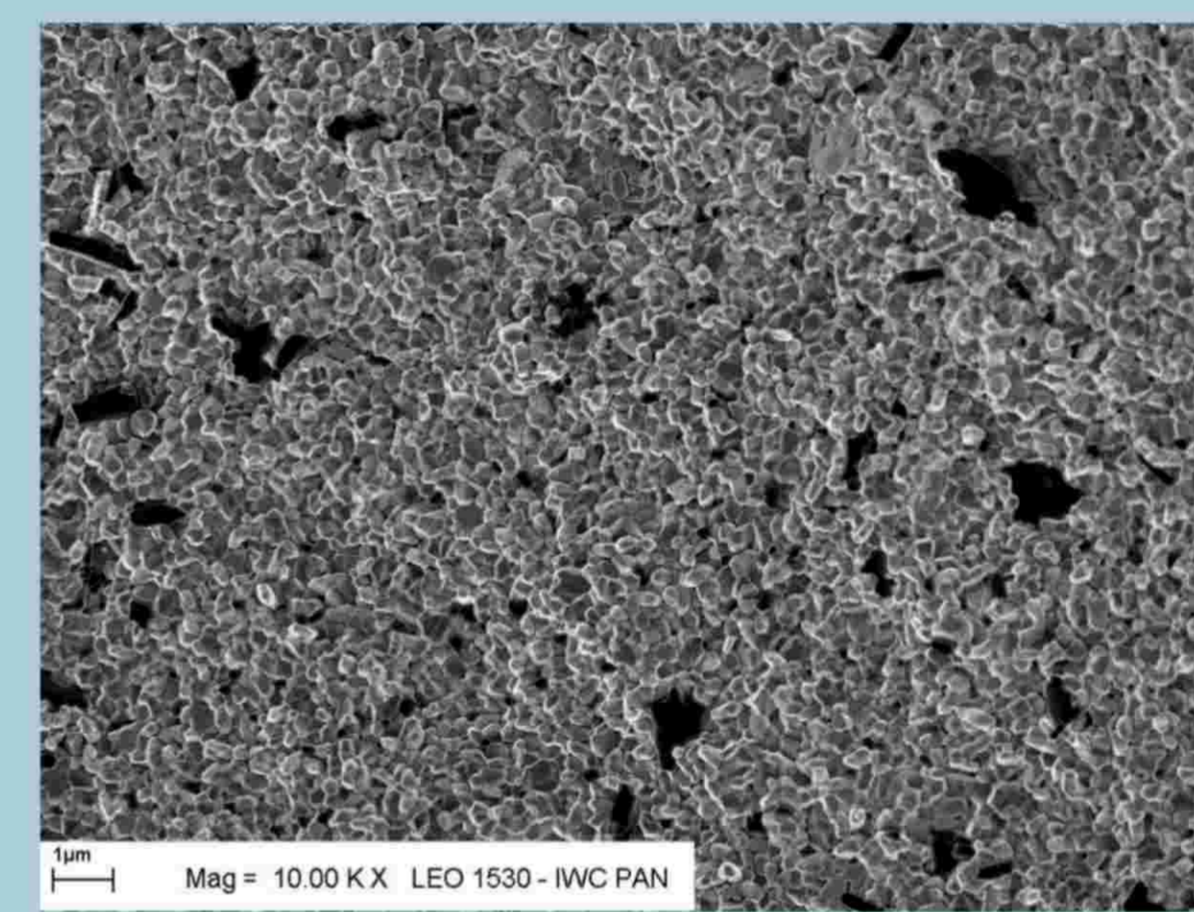


Widma XRD dla proszku z syntezy anaerobowej (dół) oraz po spieczeniu z rekrytalizacją (góra)



Widma XRD dla proszku z syntezy aerozolowej (dół) oraz po spieczeniu z nieznaczoną rekrytalizacją (góra)

Proszki z syntezy aerozolowej



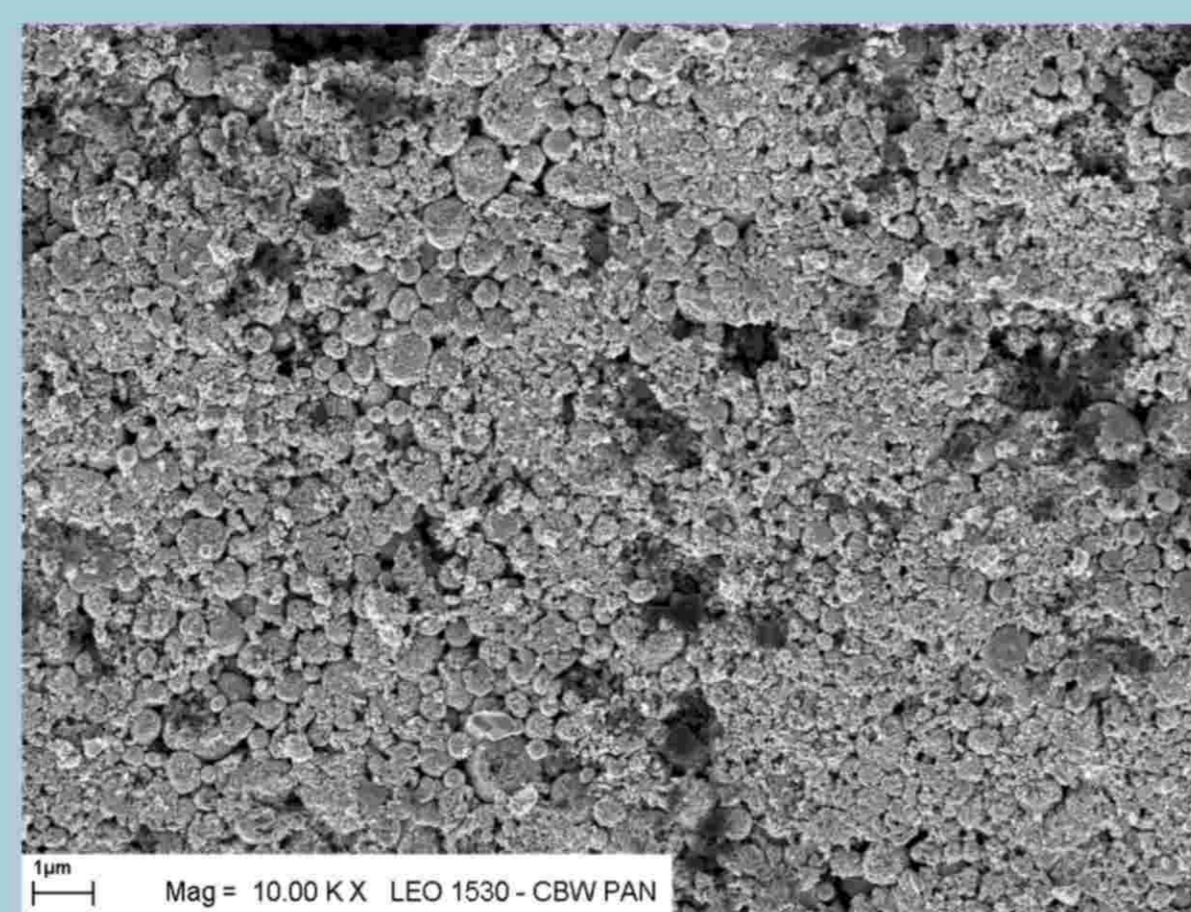
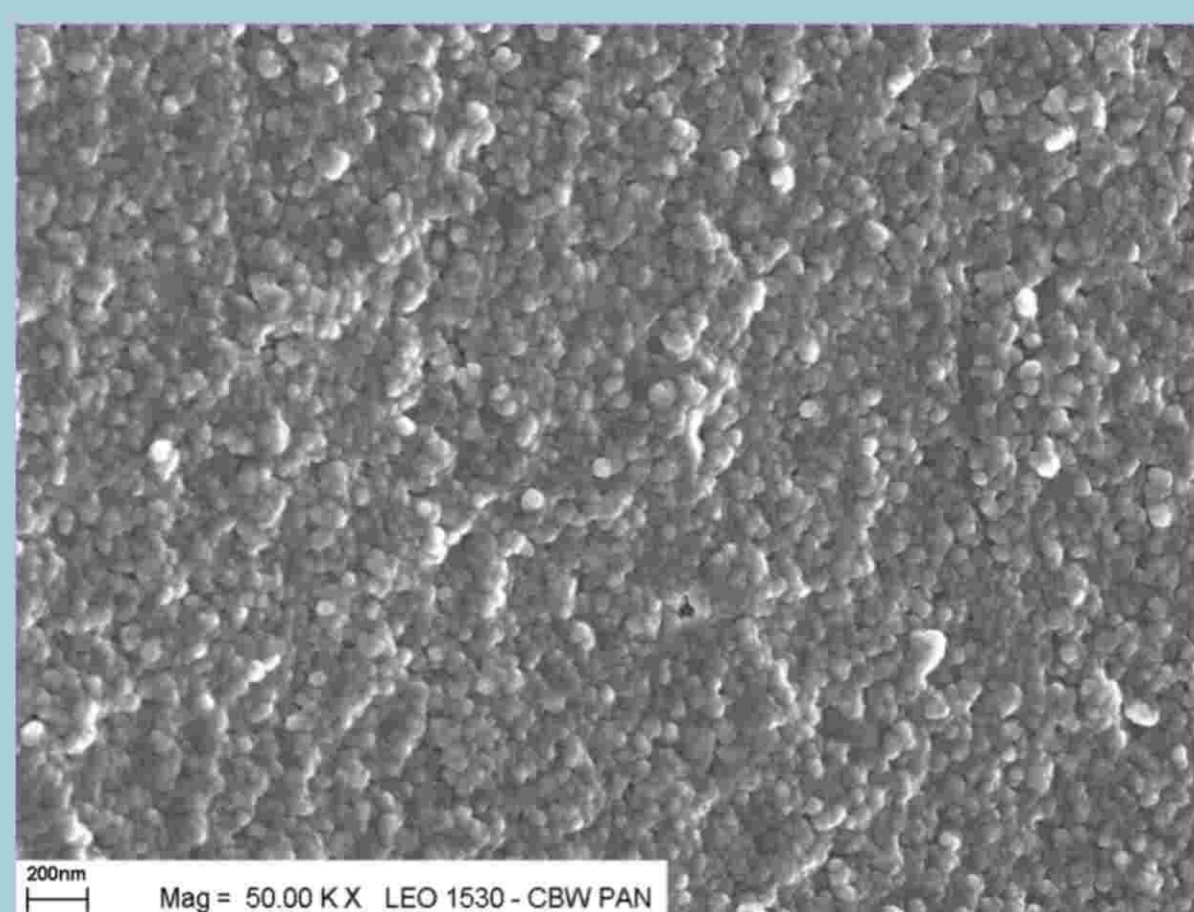
Przełomy (i) spieku wykazującego zauważalną porowatość (góra) oraz (ii) spieku o znikomej porowatości (dół)

Zgłady spieków po obróbce (i) mechanicznej, chemicznej i jonowej (góra) oraz (ii) mechanicznej i chemicznej (dół)

Przełomy (i) spieku wykazującego zauważalną porowatość (góra) oraz (ii) spieku o znikomej porowatości (dół)

Zgład spieku po obróbce mechanicznej chemicznej i jonowej: widoki (i) z góry (góra) oraz (ii) z boku (dół)

Proszki z amonolizy Ga₂O₃



Przełom spieku o znikomej porowatości

Zgład spieku po obróbce mechanicznej oraz dodatkowym wygrzewaniu w atmosferze przepływającego amoniaku

WNIOSKI SZCZEGÓŁOWE

(I) Spiekanie niektórych proszków GaN w określonych warunkach prowadziło do uzyskania ceramiki GaN o zauważalnej porowatości.

(ii) Wytrawianie chemiczne (30 % H₂O₂/stęż. H₂SO₄) skutkowało względnie głębokim, nawet do kilkunastu mikrometrów, wytworzeniem gąbczastej warstwy powierzchniowej, usieciowanej szerszymi kanalikami. W porównywalnych warunkach wytrawianie było bardziej intruzywne dla kształtek nanoceramik niż dla kształtek monokrystalicznego GaN.

(iii) Następujące potem wytrawianie jonowe RIE (plazma RF Ar/Cl) jest uprzywilejowane dla pewnych kierunków krystalograficznym ziaren, a w warunkach polikrystalicznego spieku wydaje się głównie pogłębiać rozwinięcie gąbczastości warstwy powierzchniowej. Alternatywna dla RIE obróbka w NH₃/N₂ okazała się wysoce niespecyficzna względem ułożenia ziaren w spieku, powodując w miarę równomierne wygładzenie powierzchni płytki.

Praca finansowana była w ramach grantu badawczego MNiSW nr N N507 443534

Literatura

- [1] J. F. Janik, R. L. Wells: „Gallium imide, {Ga(NH)₃}_n, a new polymeric precursor for gallium nitride powders”, *Chem. Mater.*, 8 (1996), 2708.
- [2] J. L. Coffey, M. A. Johnson, L. Zhang, R. L. Wells, J. F. Janik: „The influence of precursor route on the photoluminescence of bulk nanocrystalline gallium nitride”, *Chem. Mater.*, 9 (1997), 2671.
- [3] J. F. Janik, R. L. Wells: „An alternative synthesis of cyclo-trigallazane, [H₂GaNH]₃, a precursor to nanocrystalline, phase-inhomogeneous gallium nitride, GaN”, *Inorg. Chem.*, 36 (1997), 4135.
- [4] G. L. Wood, E. A. Pruss, R. T. Paine: „Aerosol-assisted vapor phase synthesis of gallium nitride powder”, *Chem. Mater.*, 13 (2001), 12.

- [5] J. F. Janik: „Nanomateriały”, *Przegląd EUREKA*, Serwis Informacji Naukowo Technicznej KBN, 1(11) (2003) 23 (wersja drukowana) lub nr 12(24)/2002, poz. 19 (wersja elektroniczna).
- [6] R. J. Jouet, A. P. Purdy, R. L. Wells, J. F. Janik: „Preparation of phase pure cubic gallium nitride, c-GaN, by amonothermal conversion of gallium imide, {Ga(NH)₃}_n”, *J. Cluster Sci.*, 13 (4) (2002), 469.
- [7] a) J. F. Janik: „Towards complex Group III(13)-pnictide nanopowders and their applications”, *Powder Technol.*, 152 (1-3) (2005), 118; b) J. F. Janik, M. Drygaś, S. Stelmakh, E. Grzanka, B. Palosz, R. T. Paine: „Tuning aerosol-assisted vapor phase processing towards low oxygen GaN powders”, *phys. stat. sol. (a)* 203 (6) (2006), 1301.
- [] Inne nasze publikacje z tego zakresu: http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~zamawin/publ_jfj.html