

# Badania TGA/DTA/MS w obojętnej i utleniającej atmosferze gazowej dla gamy nanoproszków azotku galu GaN

MARIUSZ DRYGAŚ,<sup>1</sup> JERZY F. JANIK,<sup>1\*</sup> SWIETŁANA STELMAKH,<sup>2</sup>  
STANISŁAW GIERLOTKA,<sup>2</sup> ROBERT T. PAINE<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Instytut Wysokich Ciśnień PAN; ul. Sokołowska 29/37, 01-0142 Warszawa

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA

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

Webpage: [http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~zamawin/zesp\\_jfj.html](http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~zamawin/zesp_jfj.html)

**WSTĘP** - Przebieg i wynik procesu spiekania nanoproszków GaN oraz powstawania nanoceramiki GaN w warunkach HT-HP zależą m.in. od rozwinięcia powierzchni wewnętrznej i jej funkcjonalności, w konsekwencji determinujących np. adsorpcję różnych gazów (reakcyjnych i poreakcyjnych) i realny charakter powierzchni proszków. Biorąc powyższe pod uwagę, przeprowadzono pomiary TGA/DTA/MS - badania termogravimetryczne skojarzone ze spektroskopią masową dla wydzielających się gazów w czasie ogrzewania różnych proszków GaN w atmosferze gazu obojętnej helu (próbki 1-6; He) oraz w atmosferze utleniającej syntetycznego powietrza (próbki 1-4; Air). Użycie helu powinno dodatkowo dostarczyć danych nt. odporności termicznej nano-GaN w tych warunkach, zaś powietrza - o podatności azotku na utlenianie.

*Odnosnie spiekania nano-GaN patrz poster pt. "Spiekanie proszków nanokrystalicznych bez rozrostu ziarna na przykładzie azotku galu", S. Gierlotka et al. Synteza anaerobowa - J. F. Janik, R. L. Wells: „Gallium Imide, {Ga(NH)<sub>3/2</sub>}, a New Polymeric Precursor for Gallium Nitride Powders”, Chem. Mater., 8 (1996), 2708. Synteza aerobowa - a) G. L. Wood, E. A. Pruss, R. T. Paine: „Aerosol-Assisted Vapor Phase Synthesis of Gallium Nitride Powder”, Chem. Mater., 13 (2001), 12; b) J. F. Janik, M. Drygaś, S. Stelmakh, E. Grzanka, B. Pałosz, R. T. Paine: „Tuning Aerosol-Assisted Vapor Phase Processing Towards Low Oxygen GaN Powders”, phys. stat. sol. (a) 203 (6) (2006), 1301.*

## WARUNKI POMIAROWE I OZNACZENIA PRÓBEK

Badania TGA/DTA przeprowadzono w aparacie STA-SDT 2960 f-my TA-Instruments z analizą jakościową gazowych produktów reakcji za pomocą kwadrupolowego spektrometru masowego firmy Balzers w następujących warunkach: jednorazowe tygielki z wysokogatunkowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hel o czystości UHP 5N, syntetyczne powietrze N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=80/20 o czystości składników UHP 5N, masa próbki - 50-80 mg, wstępne przepłukiwanie gazem zamkniętego układu pomiarowego w temperaturze 30 °C przez jedną godzinę, realny zakres pomiarowy - 40-1100 °C, szybkość grzania w tym zakresie z prędkością 10 °C/min, detekcja m/e w zakresie 12-80.

Próbka nr 1 - proszek z metody anaerobowej; piroliza: temp. 975 °C, czas 4 h, atm. NH<sub>3</sub>  
Próbka nr 2 - proszek z metody anaerobowej; piroliza: temp. 700 °C, czas 4 h, atm. NH<sub>3</sub>  
Próbka nr 3 - proszek z metody aerobowej; piroliza: temp. 975 °C, czas 6 h, atm. NH<sub>3</sub>  
Próbka nr 4 - proszek z azotkującej konwersji Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; piroliza: temp. 975 °C, czas 12 h, atm. NH<sub>3</sub>  
Próbka nr 5 - proszek z metody aerobowej, tj. próbka nr 3 dodatkowo płukana w roztworze HF, 20 h  
Próbka nr 6 - proszek z metody anaerobowej, tj. próbka nr 2 dodatkowo ewakuowana w 300 °C, 1 h  
Przeprowadzono również referencyjny pomiar w atmosferze helowej dla pustego tygielka. Pomiar ten powinien dostarczyć danych nt. zawartości resztkowych zanieczyszczeń gazowych w helu, czyli dotyczących parametrycznego tła wyników.

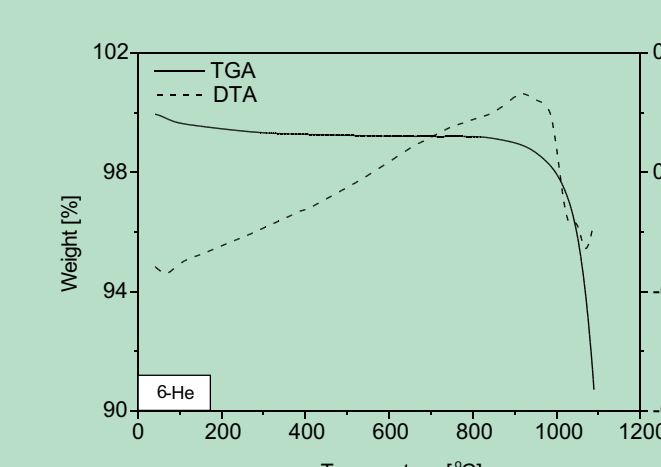
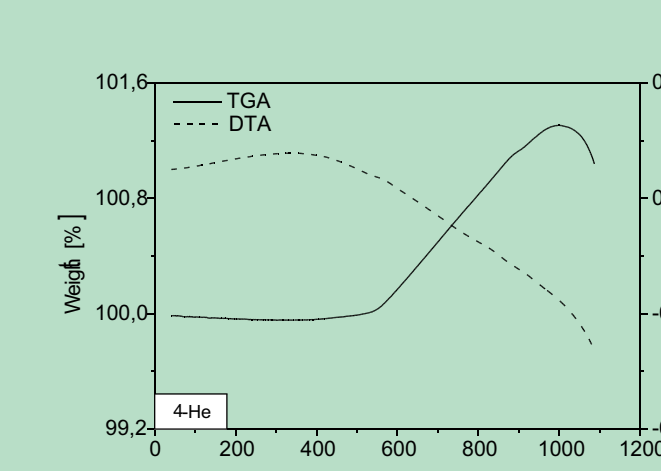
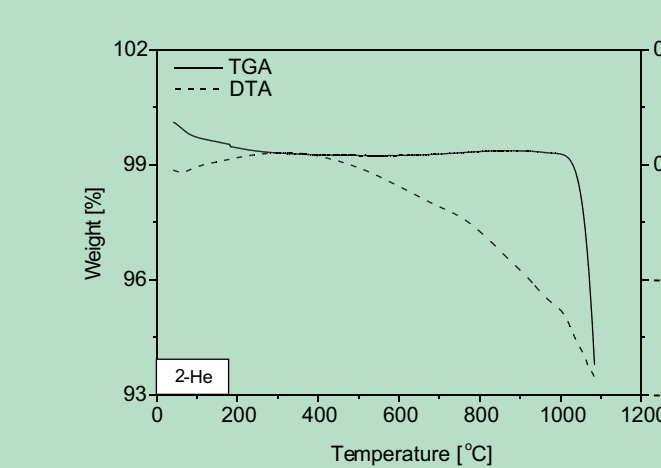
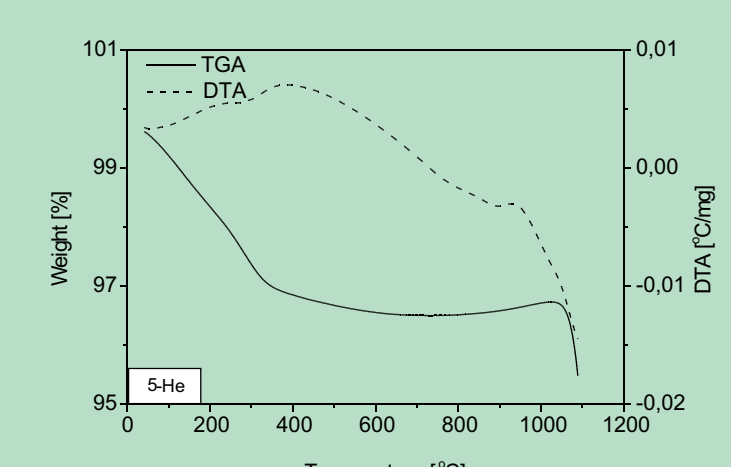
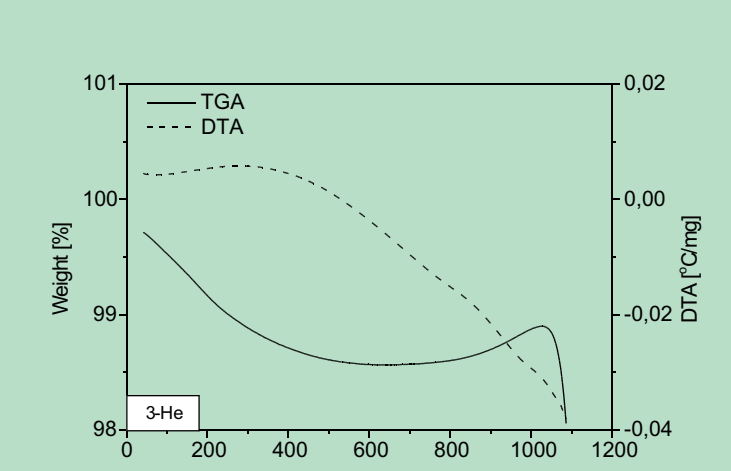
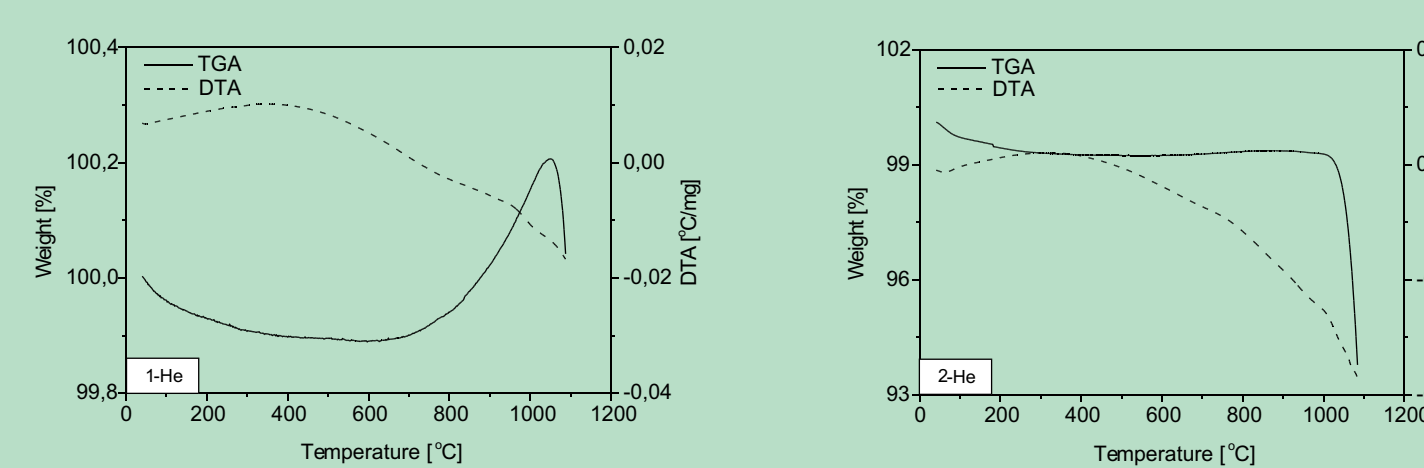
## DYSKUSJA WYNIKÓW

Tabela 1

Próbka	Ubytek masy [% wag.] w temp. (< T <sub>1</sub> )	Gazy wykryte na etapie ubytku masy	Przyrost masy [% wag.] w zakresie temp. T <sub>1</sub> -T <sub>max</sub>	Gazy wykryte na etapie przyrostu masy
1-He imidkowa	0.1 (< 400 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.3 (700-1050 °C)	NO (400-800 °C), N <sub>2</sub> (z rozpadu GaN)
2-He imidkowa	0.7 (< 400 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 (660-1020 °C)	NO (400-800 °C), CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> (z rozpadu GaN)
3-He aerobowa	1.1 (< 500 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO	0.2 (500-1020 °C)	NO (400-800 °C), N <sub>2</sub> (z rozpadu GaN)
4-He z Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.1 (< 400 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NO (300-500 °C)	1.3 (500-1000 °C)	N <sub>2</sub> (z rozpadu GaN)
5-He aerobowa	3.2 (< 350 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	0.2 (700-1020 °C)	NO (500-800 °C), N <sub>2</sub> (z rozpadu GaN), CO <sub>2</sub>
6-He imidkowa	0.8 (< 300 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Trend ubytku masy (rozpad: 850-1020 °C)	NO (500-800 °C), CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> (z rozpadu GaN)

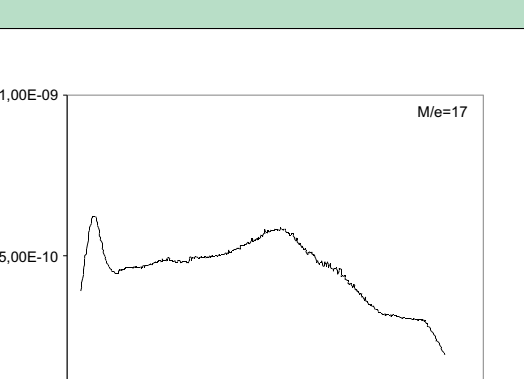
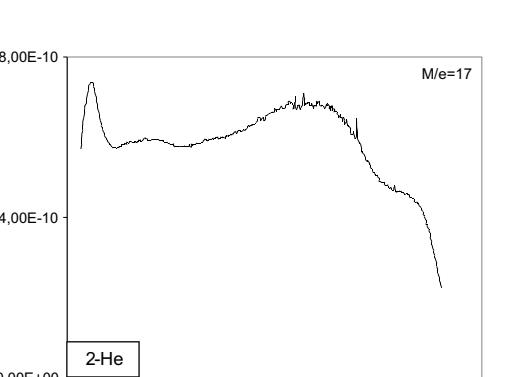
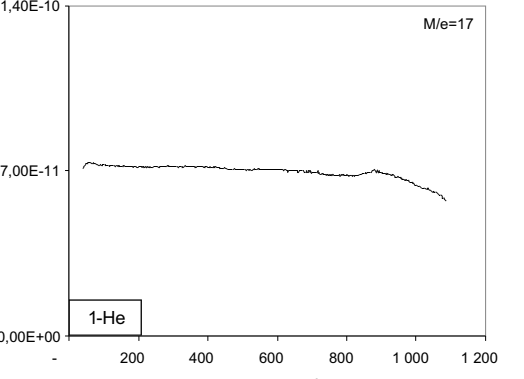
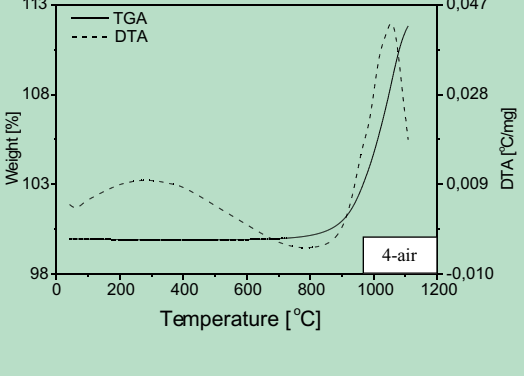
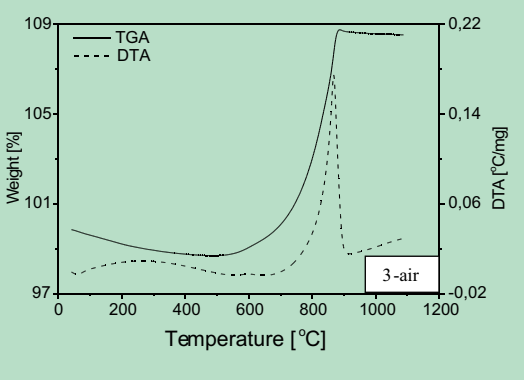
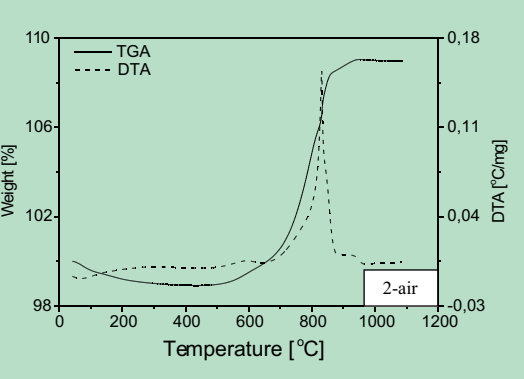
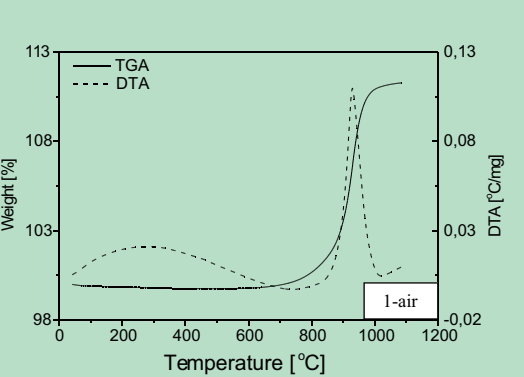
Tabela 2

Próbka	Ubytek masy [% wag.] w temp. (< T <sub>1</sub> )	Gazy wykryte na etapie ubytku masy	Temp. początku przyrostu masy [°C]	Temp. wyraźnego przyrostu masy [°C]	Temp. maksimum krzywej DTA, T <sub>max</sub> [°C]	Przyrost masy po utlenieniu [% wag.] (teoretycznie 11.9 % wag.)	Gazy wykryte na etapie wyraźnego utleniania
1-air imidkowa	0.2 (< 450 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	680-700	800-820	930	11.5	NO <sub>2</sub> , NO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
2-air imidkowa	1.1 (< 450 °C)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	500-520	700-720	820	10.1	NO <sub>2</sub> , NO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
3-air aerobowa	1.1 (< 500 °C)	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>	500-520	700-720	860	10.0	NO <sub>2</sub> , NO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
4-air z Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 (< 300 °C)	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> (200-500 °C)	700-720	860-880	1050	11.9	NO, H <sub>2</sub> O



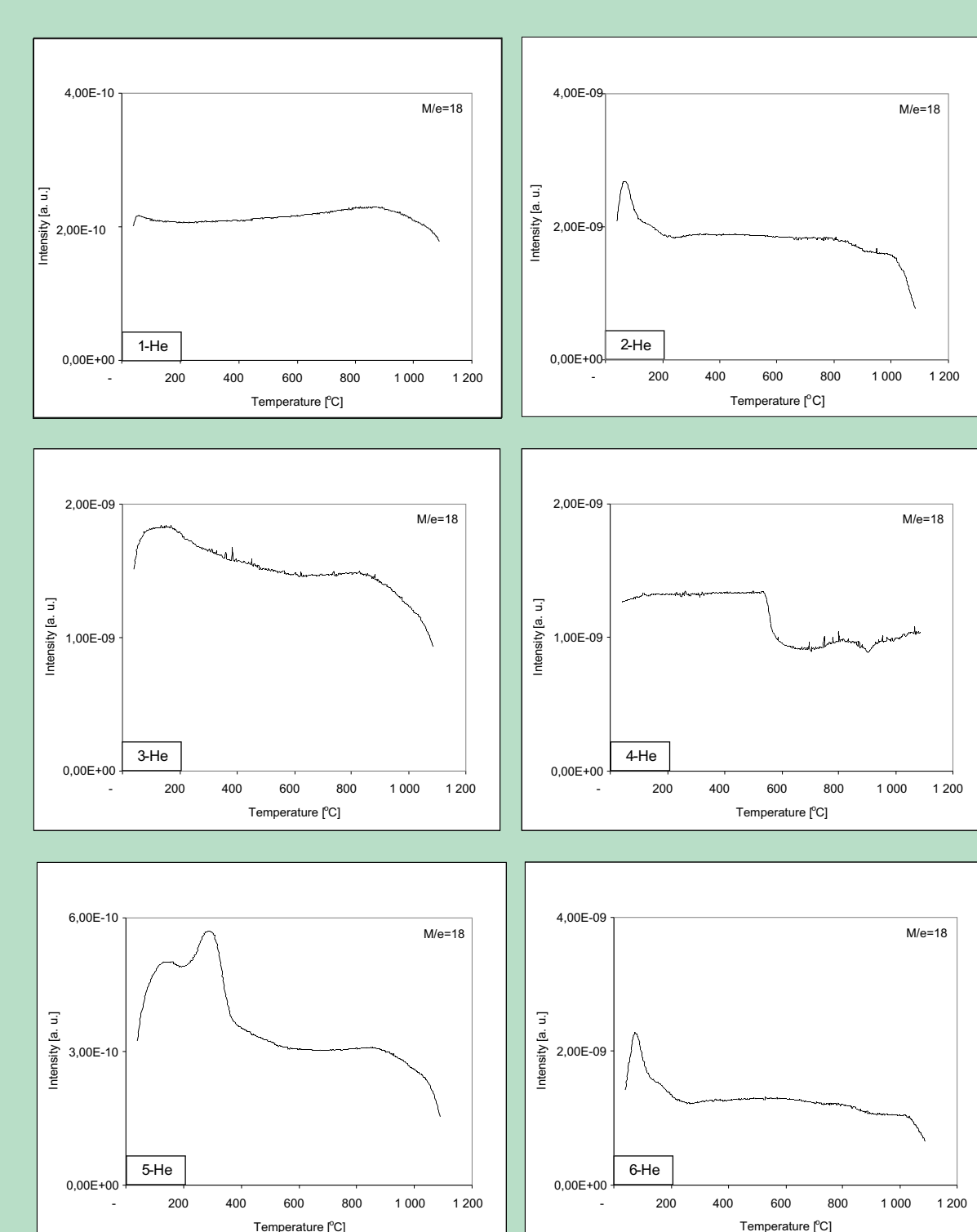
Wszystkie materiały GaN wykazywały od początku cyklu ogrzewania w He spadek masy, od kilku dziesiątych do ponad trzech procent wagowych, związany z ulatnianiem się produktów lotnych (Tabela 1, wykresy z lewej). W charakterystycznej temperaturze T<sub>max</sub> zachodził szybki, skokowy rozkład GaN (Ga + 1/2N<sub>2</sub>). Oszacowane z wykresów temperatury T<sub>max</sub> próbek mieściły się w przedziale 1000-1050 °C.

Podobnie jak w przypadku atmosfery He, zmiany masy w atmosferze powietrza związane najpierw były z jej spadkiem w temperaturach <300-500 °C (wydzielanie się składników lotnych) z następującym potem w wyższych temperaturach zdarzeniem skokowego utlenienia/spalania próbki do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co odbiło się na wyraźnym wtedy wzroście masy (Tabela 2, wykresy z prawej). Temperatury spalania GaN różnią się znacznie pomiędzy sobą, zawierając się w zakresie 820-1050 °C.

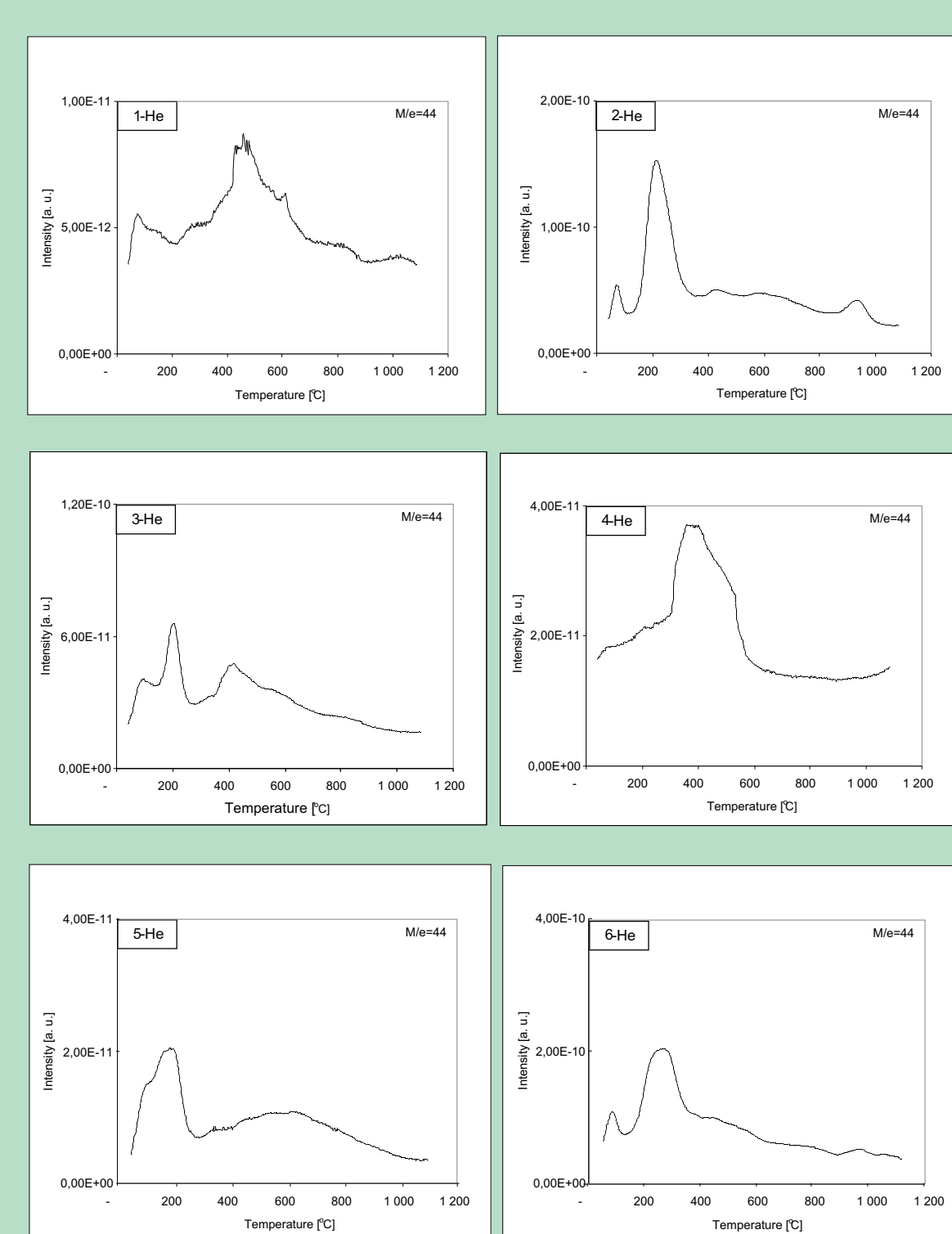


W Tabeli 1 powyżej ukazane są zmiany masy, charakterystyczne temperatury oraz zidentyfikowane składniki lotne, wydzielające się podczas ogrzewania próbek nanoproszkowego GaN w atmosferze przepływającego helu; T<sub>1</sub> - oszacowana temperatura, do której następuje wyraźny ubytek masy, T<sub>2</sub> - oszacowana temperatura, od której następuje wyraźny przyrost masy (dla 6-He jest to temperatura początku rozkładu GaN), T<sub>max</sub> - temperatura początku wyraźnego rozkładu GaN.

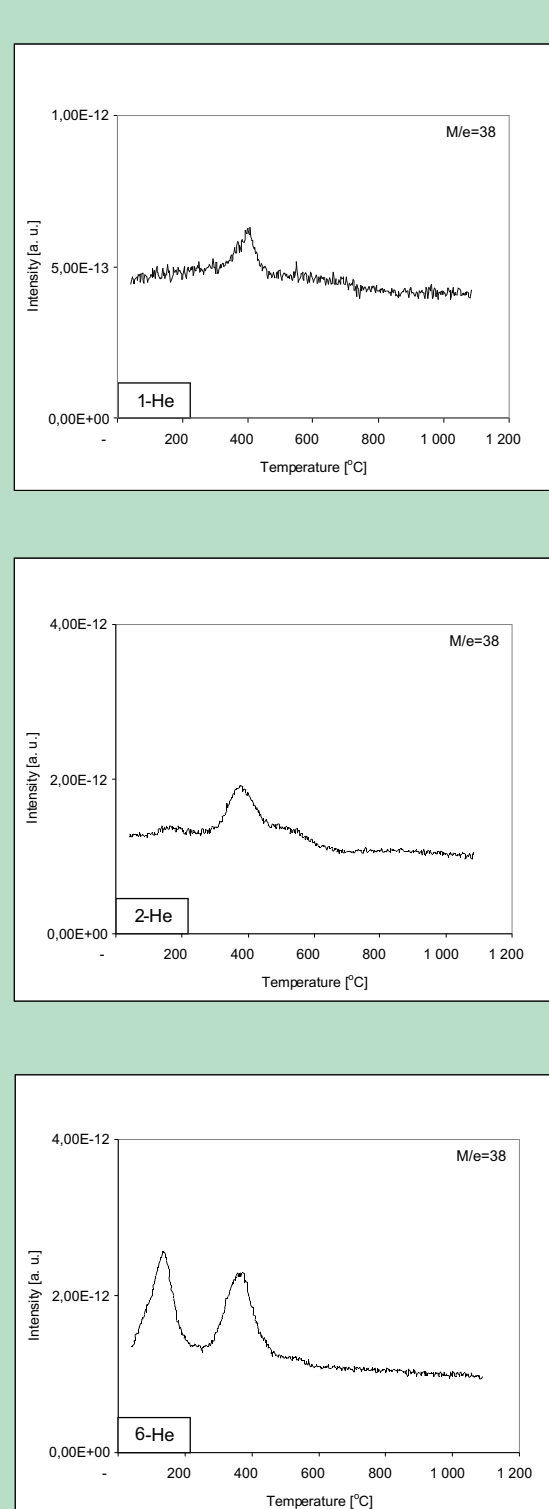
W Tabeli 2 powyżej zawarte są zmiany masy, charakterystyczne temperatury oraz zidentyfikowane składniki lotne, wydzielające się podczas ogrzewania próbek nanoproszkowego GaN w atmosferze przepływającego powietrza (syntetycznego); T<sub>1</sub> - oszacowana temperatura, do której następuje wyraźny ubytek masy, T<sub>ox</sub> - temperatura szybkiego utlenienia/spalania, odpowiadająca maksimum pików na krzywej DTA.



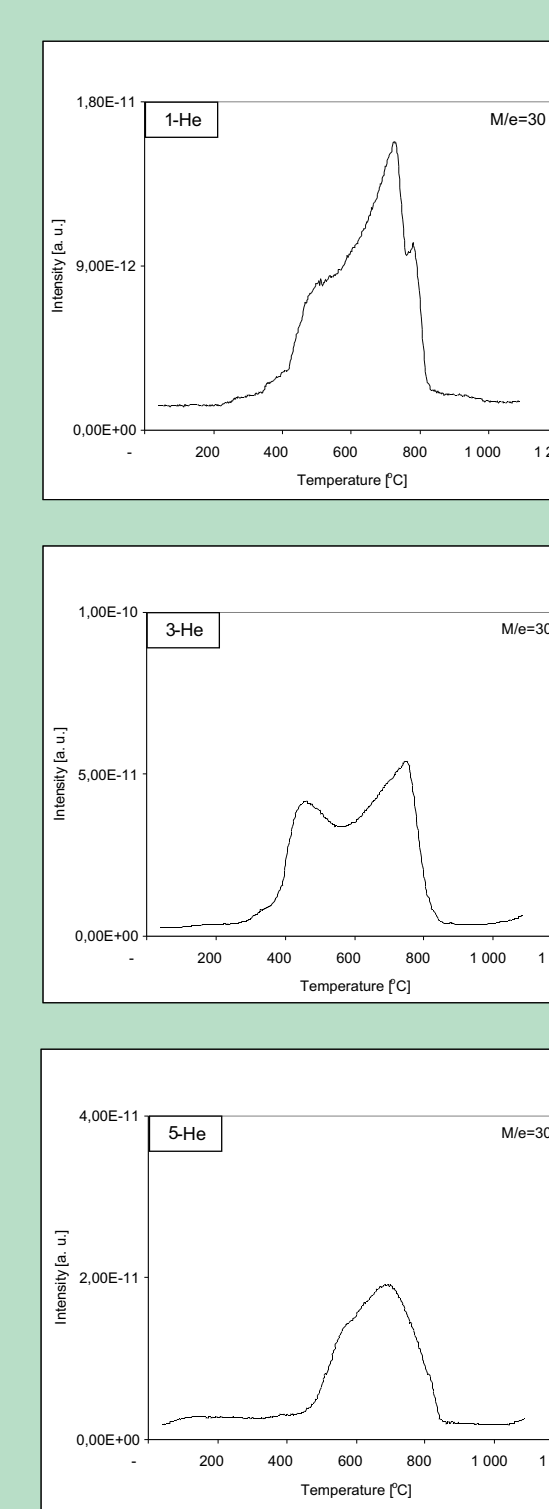
Zmiany zawartości H<sub>2</sub>O (m/e=18), He



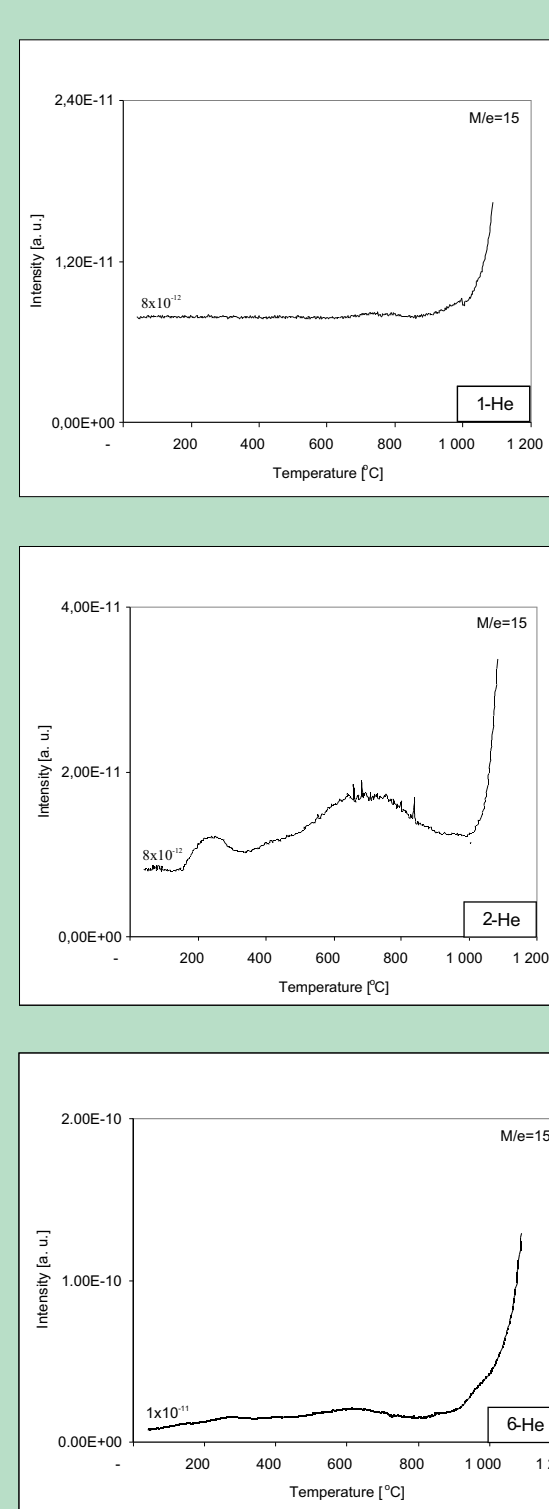
Zmiany zawartości CO<sub>2</sub> (m/e=44), He



Zmiany zawartości HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (m/e=38, C-N-C), He



Zmiany zawartości NO (m/e=30), He

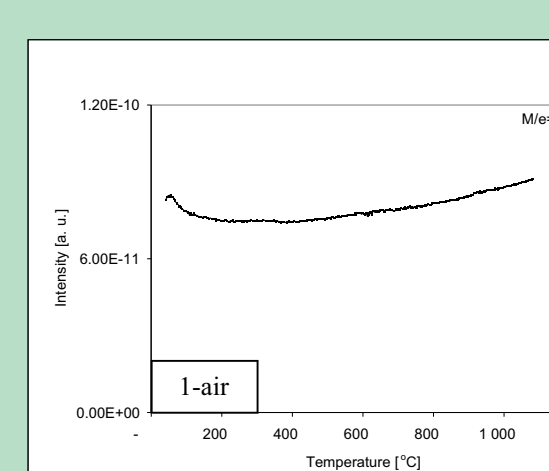


Zmiany zawartości NH<sub>3</sub> (m/e=15 i m/e=17), He

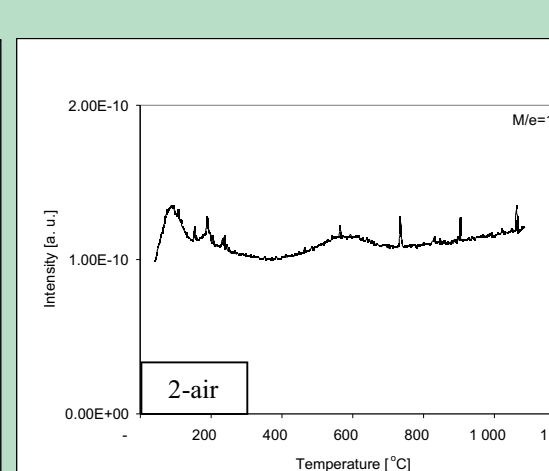
## WNIOSKI

W podsumowaniu dla atmosfery He - z reguły próbki proszkowego GaN zawierają szereg zaadsorbowanych składników gazowych - H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (niektóre), N<sub>2</sub> - jako pozostałości z syntezy bądź nabytych w czasie poprocesowej manipulacji w atmosferze powietrza. Niektóre wydzielane składniki gazowe mogą być efektem wtórnych reakcji zaadsorbowanych molekuł z azotkiem galu (amina, NO) lub ich rozkładu (np. NH<sub>3</sub> z deaminacji powierzchniowych grup -NH<sub>2</sub> i =NH), zachodzących w podwyższonych temperaturach. Pewne substancje ulegają chemisorpcji na powierzchni ziaren GaN, na przykład H<sub>2</sub>O, i dopiero z trudem, zapewne na drodze termicznego krakingu, pirolizują z wydzielaniem ubocznych produktów lotnych, zmieniając przy tym chemiczny charakter powierzchni.

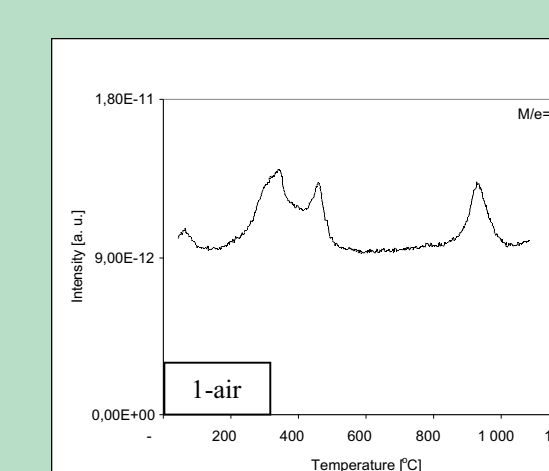
W podsumowaniu dla atmosfery syntetycznego powietrza - ogrzewanie próbek w takiej atmosferze gazowej powoduje najpierw desorpcję gazów H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub> w zakresie niższych temperatur, tj. <300-500 °C. Wolne, zapewne powierzchniowe utlenianie ziaren zaczyna się w temp. 500-700 °C, zaś wyraźne utlenianie/spalanie w temp. 820-1050 °C - to drugie bardzo zależne od rodzaju/reaktywności proszku i związane z powstawaniem gazowego NO<sub>2</sub>.



Zmiany zawartości H<sub>2</sub>O (m/e=18), powietrze



Zmiany zawartości CO<sub>2</sub> (m/e=44), powietrze



Zmiany zawartości NO<sub>2</sub> (m/e=30), powietrze