

WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE (UV-Vis, CL, PL) NANOPROSZKÓW AZOTKU GALU GaN ORAZ UZYSKANYCH Z NICH SPIEKÓW

MARIUSZ DRYGAŚ,¹ JERZY F. JANIK,^{1*} STANISŁAW GIERLOTKA,²
BOGDAN PAŁOSZ,² KRZYSZTOF NAUKA³

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

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

³Hewlett-Packard Company; Palo Alto, CA 94304, USA

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

Webpage: http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~zamawin/zesp_jfj.html

WSTĘP - Właściwości optyczne nanoproszków GaN w istotny sposób zależą od metody ich syntezy i obróbki poprocesowej, determinujących m.in. rodzaj/ilość zanieczyszczeń (w tym powierzchniowych), rozkład wielkości domen krystalicznych i stopień ich zdefektowania czy rozwinięcie powierzchni wewnętrznej (zdolności sorpcyjne, podatność na pasywnację). Wysokotemperaturowe i wysokociśnieniowe spiekanie nanoproszków GaN dostarczyło unikatowej nanoceramiki GaN o nieznanym cechach optycznych, ważnych w przewidywanych zastosowaniach w elektronice.

Przedstawiono tutaj kompleksowe badania właściwości optycznych dla gamy nanoproszków (absorpcja w UV-Vis, katodoluminescencja CL, fotoluminescencja PL) i spieków/nanoceramiki (fotoluminescencja PL) GaN.

SYNTEZA I SPIEKANIE

Metoda aerozolowa (oznaczenia próbek typu JFJ* - za wyjątkiem JFJ 5 i JFJ 7): temp. pirolizy końcowej 900-1000 °C; śr. rozmiar ziarna 12-30 nm
Metoda konwersji Ga₂O₃ amoniakiem: próbki JFJ 5 (975 °C, 13 h; śr. rozmiar ziarna 30 nm) oraz JFJ 7 (950 °C, 13 h; śr. rozmiar ziarna 22 nm)
Metoda anaerobowa/imidkowa (oznaczenia próbek typu IMD*): temp. pirolizy 400-975 °C; śr. rozmiar ziarna 10-30 nm

Spiekanie: 2-8 GPa, temp. 650-1000 °C, czas 1-10 min.
(patrz poster pt. "Spiekanie proszków nanokrystalicznych bez rozrostu ziarna na przykładzie azotku galu", S. Gierlotka *et al.*)

UV-Vis

Próbki wykazują absorpcję w dwóch wyraźnych zakresach <400 nm, natomiast w zakresie światła widzialnego praktycznie nie absorbują (niewidoczna część powiększenia); absorpcja w zakresie 240-280 nm jest niespecyficzna (rozpuszczalnik). Jedną z absorpcji bliska jest przerwie energetycznej mikrokryształicznego GaN, 365 nm. Druga, o krótszych długościach fal, odpowiadać może pierwszemu przejściu ekscytonowemu w ziarnach, wykazujących efekt kwantoworozmiarowy, czyli o rozmiarach mniejszych od krytycznego promienia Bohra dla GaN, 11 nm. Rozrzut promieni nanokrystalitów poniżej tej wielkości skutkuje "rozmytymi" prostymi dopasowaniami (po prawej, w Tabeli ukazane są wartości średnie).

Katodoluminescencja CL

Przykładowo dla proszku z metody aerozolowej (JFJ 4) widać, że wydajnie świecą największe krystality o dobrze wykształconych ściankach (nanokrystality w sferycznych ziarnach rzędu nawet kilkudziesięciu nm nie świecą). Ich emisja odpowiada głównie przejściom pasmo-pasmo (ok. 3.21 eV). Dodatkowa, słabsza emisja związana z defektami występowała poniżej 1.2 eV. Brak wyraźnej luminescencji dla najmniejszych krystalitów w obszarze nanometrowym, które równocześnie charakteryzują się największą ilością defektów strukturalnych oraz powierzchniowych, związany może być tu ze zjawiskiem efektywnej rekombinacji bezpromienistej.

Podobne jakościowo wyniki uzyskano również dla nanoproszków GaN zsyntezowanych innymi metodami.

Fotoluminescencja PL

Badane spieki uzyskano, stosując identyczne warunki spiekania (900 °C, 6 GPa, 10 min.), z gamy proszków GaN, reprezentujących wszystkie trzy metody syntezy. Dla wszystkich spieków otrzymano uderzająco podobne widma PL; dla przykładu obok pokazano widma uzyskane dla materiałów spieczonych z proszku IMD 19 z metody anaerobowej (900 °C, 4 h, atm. NH₃) oraz z proszku JFJ 28 z metody aerozolowej (975 °C, 4 h, atm. NH₃) jak i powiększenia niektórych zakresów. W każdym przypadku widoczna jest silna luminescencja pomiędzy 333-339 nm, która wydaje się być sumą co najmniej trzech wąskich pików o intensywności rosnącej wraz z długością fali. Dodatkowo występuje słaba emisja w zakresie kolorów żółtego i czerwonego (560-680 nm). Podobieństwo widm PL dla różnych spieków wydaje się być wymuszone zajściem podobnych przemian strukturalnych i rekrytalizacyjnych i może być związane z istnieniem niezrelaksowanych naprężeń/defektów w sieci krystalicznej domen azotkowych. Luminescencja może być tu ułatwiona zreformowaniem w czasie spiekania powierzchni ziaren i "lokalizacją" defektów i faz obcych.

WNIOSKI

Absorpcję w zakresie UV-Vis zmierzono dla koloidalnych zawiesin nanocząstek, a wyznaczone wartości zgodne są z istnieniem tam krystalitów o rozmiarach mniejszych od promienia Bohra dla GaN.

Pomiary katodoluminescencji CL proszków pokazały, że świecą jedynie duże krystality o dobrze wykształconych ściankach.

Badania fotoluminescencji PL nie stwierdziły emisji dla proszków. Otrzymano natomiast niemal identyczne widma PL dla spieczonych nanoceramik GaN (HT-HP), uzyskanych z różnych proszków.

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

CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH

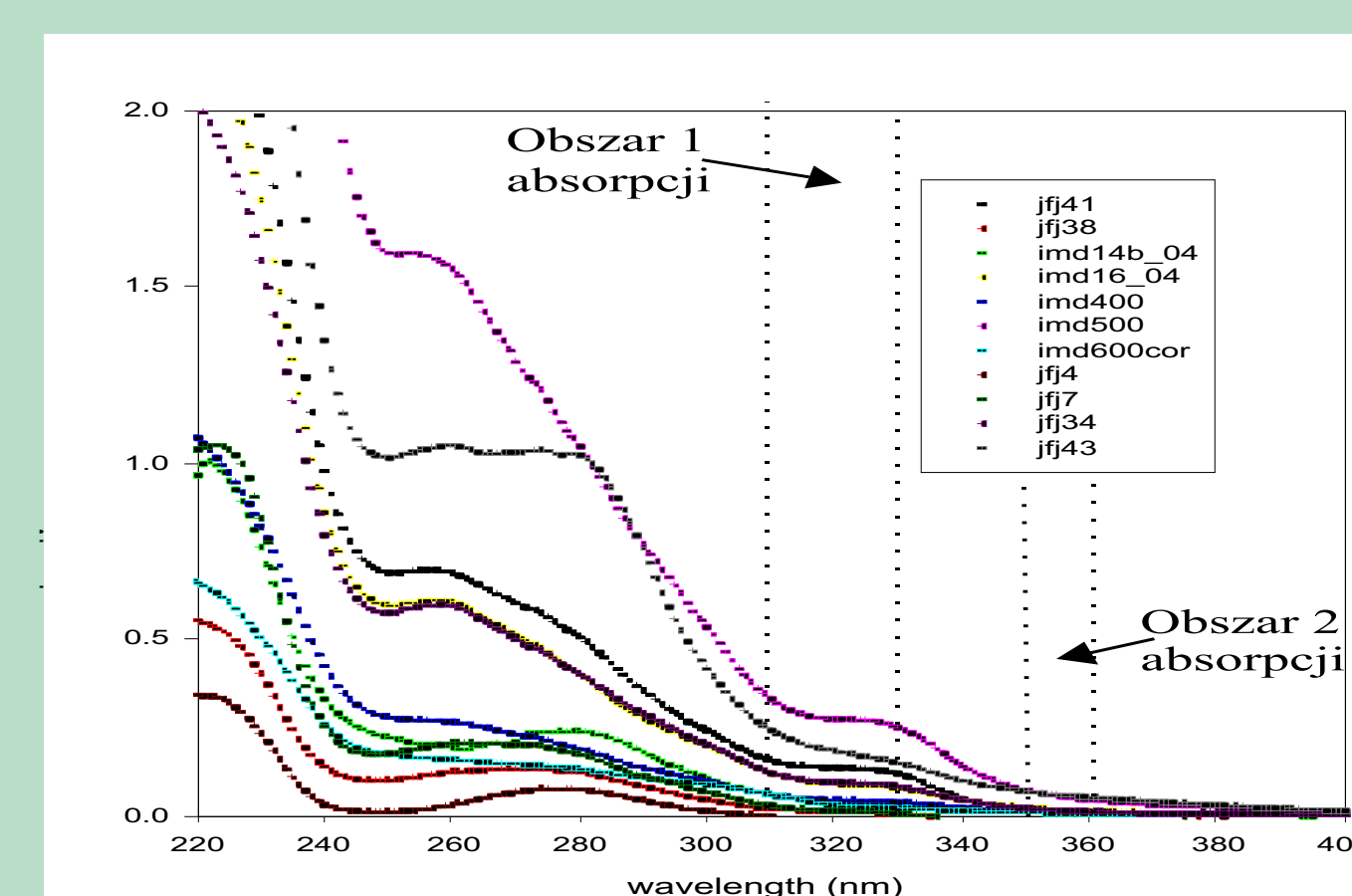
UV-Vis: Varian 6000i (220-800 nm), koloidalne zawiesiny proszków w izopropanolu

Katodoluminescencja CL: SEM Phillips FEI X130s (10 KV) z układem MonoCLi Oxford Instruments do pomiarów katodoluminescencji oraz z detektorem fotopowielaczowym Hamamatsu (>1.5 eV) lub chłodzonej diody Ge (<1.5 eV)

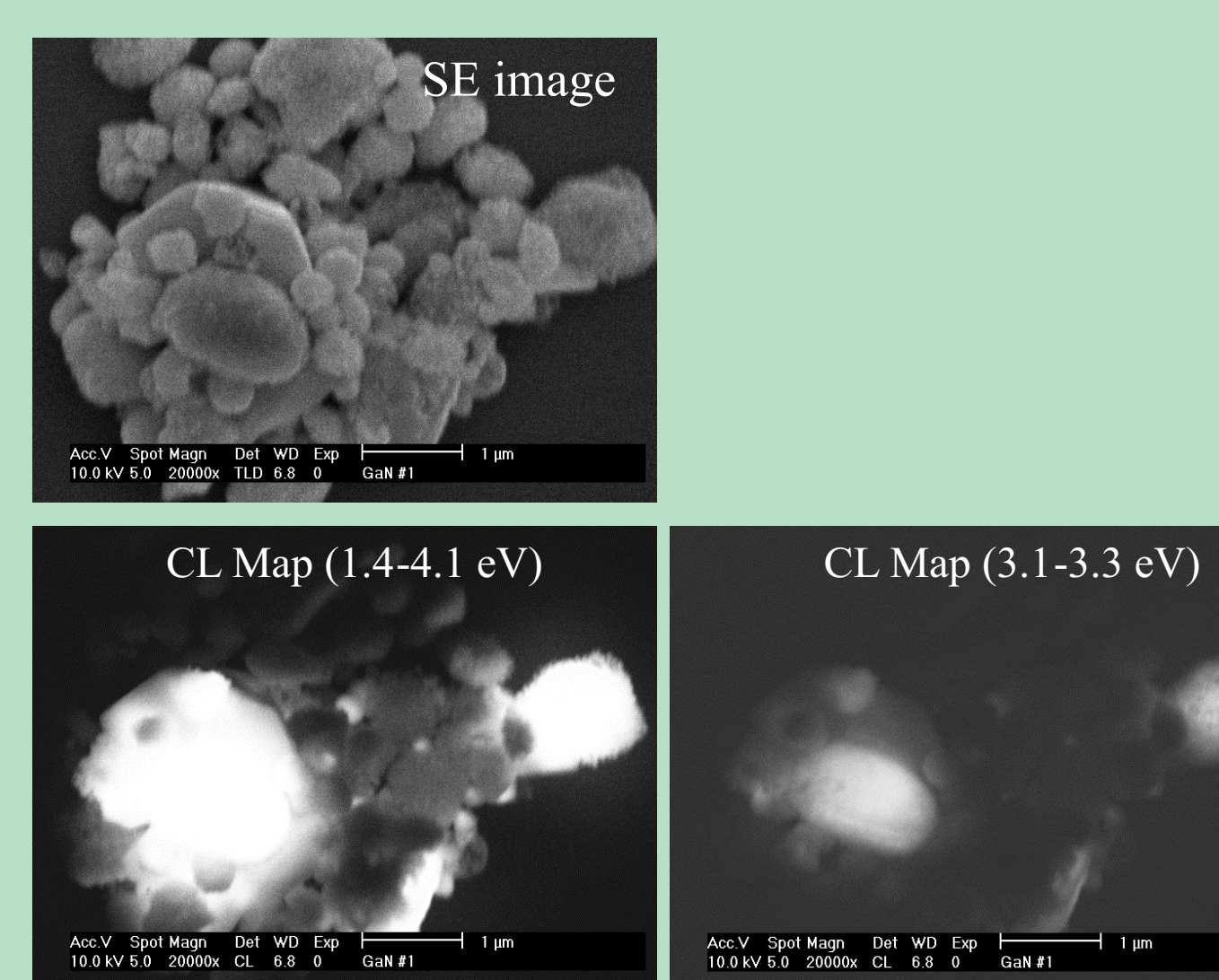
Fotoluminescencja PL: laser He-Cd (325 nm); temp. pokojowa, chłodzony detektor PMT z rozdzielczością 0.8 i 0.2 nm; proszki i zawiesiny proszków w izopropanolu oraz spieki

Patrz także [2]

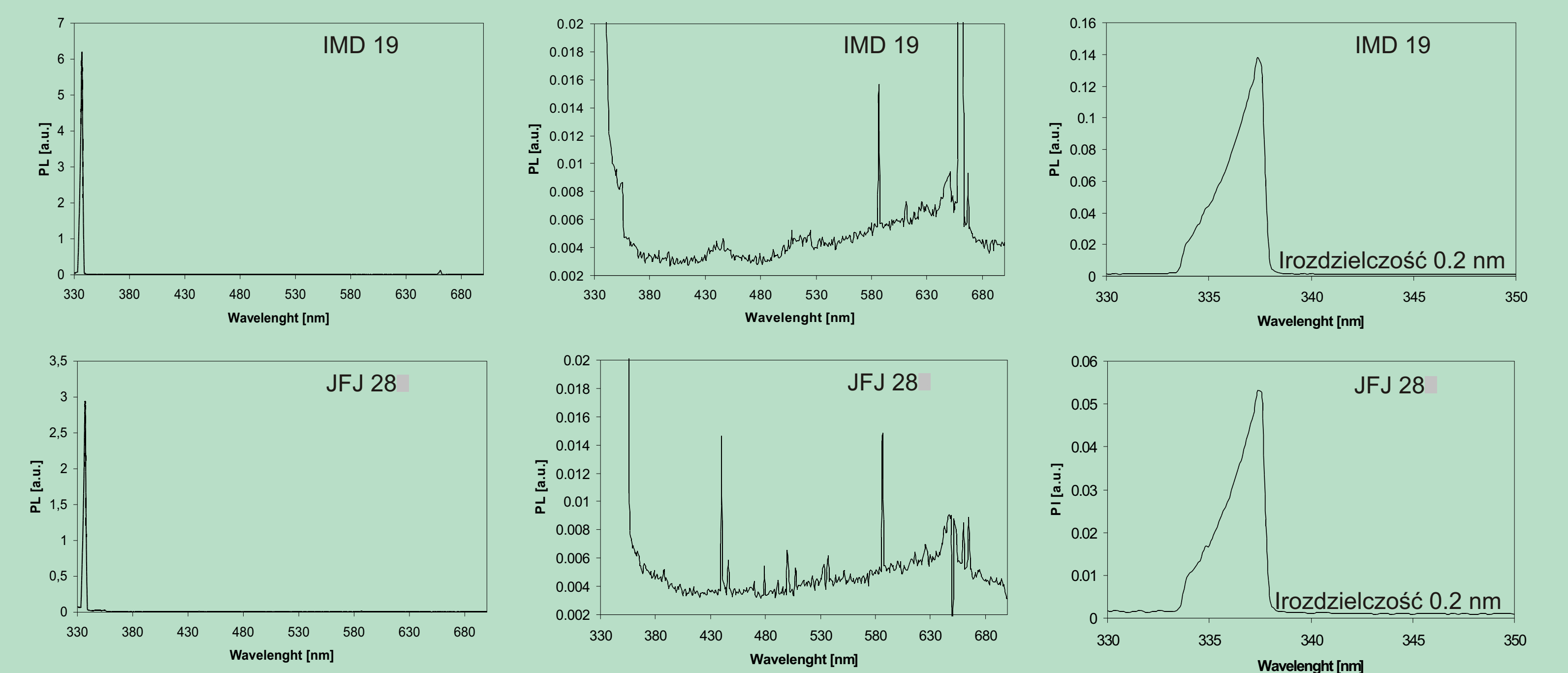
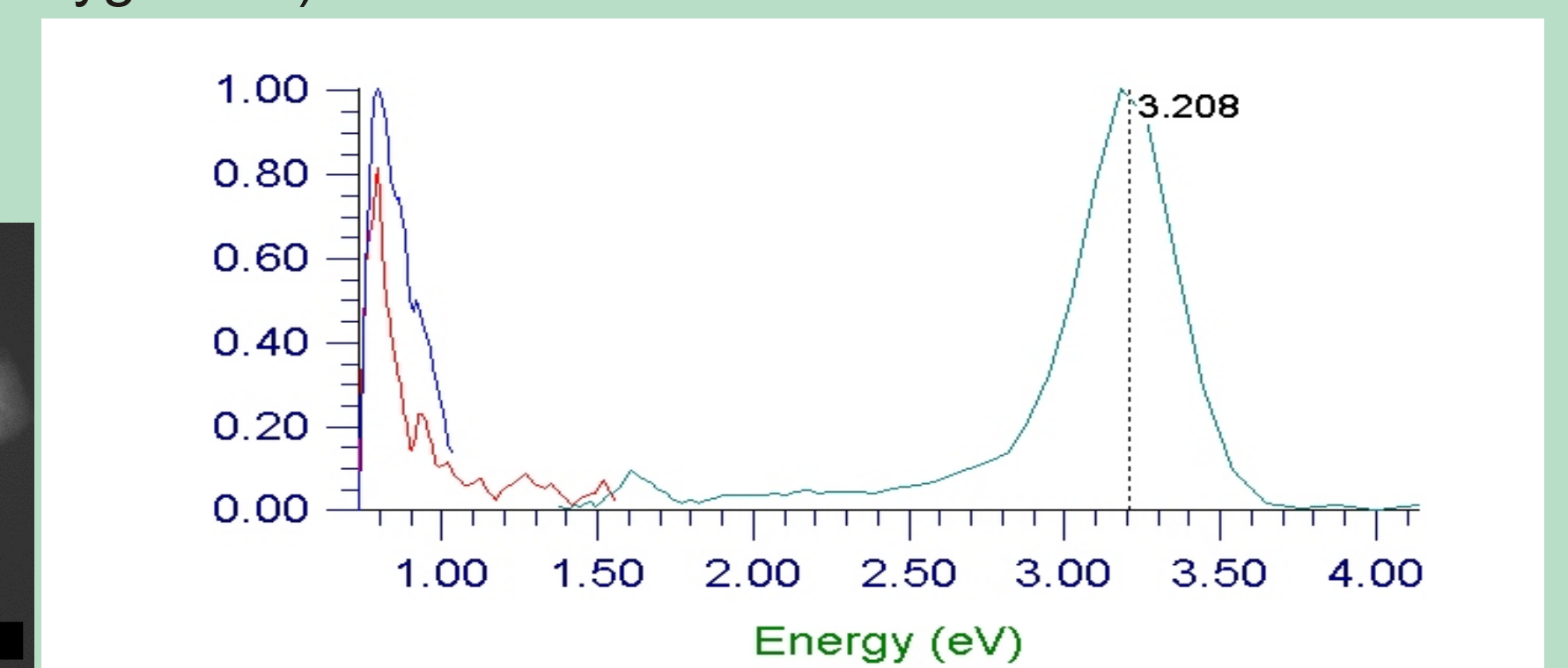
DYSKUSJA WYNIKÓW



Próbka	absorpcja w obszarze 1 [nm]	absorpcja w obszarze 2 [nm]
jfj41	317	345
jfj38	312	N/o
imd14b_04	312	360
imd16_04	322	350
imd400	320	355
imd500	322	355
imd600cor	331	360
jfj4	310	N/o
jfj7	315	N/o
jfj34	322	350
jfj43	311	360



Spektra katodoluminescencji dla najbardziej jasno świecących cząstek (trzy krzywe dla trzech cząstek; oś rzędnych nie uwzględnia rzeczywistych intensywności sygnałów).



Literatura

- [1] J. F. Janik, R. L. Wells: „Gallium imide, {Ga(NH)_{3/2}}, a new polymeric precursor for gallium nitride powders”, *Chem. Mater.*, 8 (1996), 2708.
- [2] J. L. Coffer, 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 cyclotrigallazane, [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)_{3/2}},”, *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. Pałosz, 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

Praca finansowana była z grantu badawczego MNiSW/KBN nr 3 T08D 043 26