

## DOPING GALLIUM ANTIMONIDE SINGLE CRYSTALS FOR *n*-TYPE AND *p*-TYPE CONDUCTIVITY

### SUMMARY

Gallium antimonide (GaSb) single crystals with *n*-type or *p*-type conductivity were grown by modified Czochralski method integrated with *in-situ* synthesis.

The influence of technological parameters on doping process and its effectivity was investigated. Tellurium doped *n*-type GaSb single crystals were obtained with carrier concentration from  $1 \times 10^{17}$  to  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . GaSb *p*-type single crystals were obtained with carrier concentration from  $4 \times 10^{17}$  to  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Si-doped) and from  $2 \times 10^{18}$  to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Zn-doped). Dopant concentration was estimated by GDMS analysis.

**Keywords:** GaSb, Cz method, doping, Te, Si, Zn, dopant concentration, GDMS

## SPALENIOWA SYNTEZA GRANATU ITROWO-GLINOWEGO DOMIESZKOWANEGO JONAMI NEODYMU

Sławomir Dyjak<sup>1</sup>, Stanisław Cudziło<sup>1</sup>, Agnieszka Szysiak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii

00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, e-mail: slawomirdyjak@wp.pl

<sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133

e-mail: agnieszka.szysiak@itme.edu.pl

Otrzymano nanoproszki granatu itrowo-glinowego domieszkowanego jonami neodymu (Nd:YAG) w wyniku redukcji azotanów glinu, itru i neodymu za pomocą glukozy, dekstryny lub skrobi, przebiegającej podczas ogrzewania wodnych roztworów tych substancji. Zbadano wpływ rodzaju i ilości reduktora oraz temperatury, w której prowadzono reakcję na skład chemiczny i fazowy oraz mikrostrukturę produktów. Zmierzone temperaturę w próbkach ogrzewanych w różnych warunkach, a uzyskane wyniki wykorzystano do ustalenia rodzaju, kolejności i intensywności procesów przebiegających w mieszaninie reagentów. W wyjściowym roztworze kationy metali są związane (koordynowane) przez grupy hydroksylowe węglowodanów, gwarantując równomierność ich przestrzennego rozkładu oraz ograniczenie zasięgu dyfuzji prekursorów tlenków. Amorficzne mieszane tlenki itrowo-glinowe zanieczyszczone karboksylanami i węglanami są produktem termicznie inicjowanych reakcji utlenienia węglowodanów anionami azotanowymi. Czysty fazowo granat itrowo-glinowy krystalizuje podczas 2-godzinnej kalcynacji surowych produktów reakcji w temperaturze 900°C. Niezależnie od rodzaju reduktora uzyskano proszki YAG o średnim wymiarze krystalitów ~ 20 nm. Zwiększeniu jednorodności kształtów i rozmiarów cząstek oraz zmniejszeniu stopnia ich aglomeracji sprzyja użycie w syntezie nadmiaru reduktora. Korzystne jest zastosowanie w tej roli wielkocząsteczkowych węglowodanów o skomplikowanej strukturze przestrzennej, np. skrobi.

**Słowa kluczowe:** Nd:YAG, nanoproszek, synteza spaleniowa

### 1. WPROWADZENIE

Pierwsze próby uzyskania akcji laserowej w materiałach wytworzonych na drodze spiekania proszków granatu itrowo-glinowego ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) domieszkowanego jonami neodymu (Nd:YAG) podjęto pod koniec XX wieku [1 – 2]. W 1995 r., Akio Ikesue i in., wychodząc z proszków tlenków glinu, itru i neodymu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) o wielkości cząstek ~ 50  $\mu\text{m}$  i czystości powyżej 99,99 %, otrzymali wysoko przezroczystą ceramikę Nd:YAG, której charakterystyki optyczne były zbliżone do monokryształu [3 - 5]. Autorzy ci ustalili, że niezbędnym warunkiem uzyskania ceramiki optycznej o wysokiej jakości jest użycie czystych fazowo, niezaglomerowanych proszków zawierających sferoidalne cząstki o rozmiarach submikronowych.

Konwencjonalną metodą produkcji polikrystalicznych ceramik YAG jest reakcja w fazie stałej pomiędzy tlenkami bądź węglanami odpowiednich metali [6]. Substraty muszą być najpierw dokładnie rozdrobnione i wymieszane, a następnie poddane długotrwałemu spiekaniu w bardzo wysokich temperaturach (powyżej 1900 K). Podczas mechanicznej homogenizacji prekursorów wprowadzane są zanie-

czyszczenia, a ponadto uzyskuje się proszki zawierające cząstki niejednorodne pod względem wymiarów i kształtów. Ograniczone możliwości utrzymania czystości chemicznej oraz manipulowania rozmiarami i kształtem ziaren, a także powstawanie niepożądanych faz o składzie  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) i  $YAlO_3$  (YAP) są podstawowymi wadami tej metody.

Chemiczne metody wykorzystujące wodne lub alkoholowe roztwory prekursorów tlenków metali są pozbawione tych wad [7]. Z racji ułatwionej dyfuzji jonów metali w roztworach, możliwe jest uzyskanie wysokiego stopnia przereagowania substratów, nawet gdy reakcje prowadzone są w niskich temperaturach. Szczególną zaletą jest łatwość kontroli składu fazowego i chemicznego gwarantująca możliwość wytwarzania złożonych tlenków (roztworów stałych) jednorodnych na poziomie molekularnym. Do tej klasy metod otrzymywania syntetycznych tlenków zalicza się: metodę zol-żel [8 - 10], metodę hydrotermalną [11], metodę współstrącania [12 - 14], metodę pirolizy płomieniowej [15] oraz niskotemperaturową syntezę spaleniową [6, 16 - 17].

W metodzie hydrotermalnej żele tlenkowe ogrzewa się w obecności pary wodnej o ciśnieniu od 1 do 100 MPa do 200-700°C. Tworzy się wówczas krystaliczny tlenek lub wodorotlenek; ten ostatni przekształca się podczas kalcynacji w niewysokiej temperaturze w drobnoziarnisty proszek tlenku [18]. Autorzy pracy [11] otrzymali Tb:YAG wykorzystując wodne roztwory azotanów (V) glinu i itru oraz chlorku terbu ( $TbCl_3$ ), które mieszano z roztworem wodorotlenku potasu. Roztwór wprowadzano do gorącej komory reakcyjnej. Zmieniając warunki panujące w komorze, regulowano szybkość nukleacji i wzrostu kryształów, a tym samym ich wymiary. W efekcie otrzymano drobnoziarniste, jednofazowe cząstki Tb:YAG o wymiarach  $\sim 100$  nm posiadające dobrze wykształcone powierzchnie.

Metoda pirolizy natryskowej oparta jest na termicznym rozkładzie związków chemicznych pod wpływem wysokiej temperatury. Wodny roztwór prekursora przeprowadza się za pomocą atomizera w stan aerozolu, a ten z kolei wprowadza się do gorącej strefy pieca. Następuje wtedy szybkie odparowanie rozpuszczalnika i rozkład rozpuszczonej w nim soli. Uzyskane w ten sposób proszki zawierają sferoidalne cząstki zbudowane z trwale połączonych kryształów [7, 15, 19].

Metoda strąceniowa [12 - 14] polega na wytrącaniu osadów uwodnionych tlenków, węglanów lub szczawianów z wodnych roztworów soli (np. azotanów, chlorków, siarczanów, tlenochlorków metali). Rozkład termiczny osadów podczas następczego prażenia prowadzi do powstania drobnoziarniste-

go proszku tlenku. Metody strąceniowe są bardzo wrażliwe na wahania pH, a ponadto proste mieszanie składników podczas dodawania odczynnika strącającego nie daje gwarancji dokładnej kontroli składu chemicznego z powodu skłonności do separacji strącających się związków. Ponadto niezbędna jest także operacja przemywania osadów, w trakcie której istnieje możliwość wypłukiwania komponentów prekursora, co uniemożliwia otrzymanie proszków o zakładanym składzie.

W metodzie zol-żel [8 - 10, 20] surowcami są najczęściej alkoholany metali. Reakcje ich hydrolyzy i następnie polikondensacji wywołują – przez zwiększanie rozmiarów cząstek – wzrost lepkości zolu i następczą koagulację cząstek z utworzeniem sztywnego żelu. W kolejnym etapie żel poddaje się procesowi suszenia w celu odparowania resztek rozpuszczalnika i produktów ubocznych kondensacji. Ostatecznym etapem jest obróbka cieplna, która prowadzi do zniszczenia polimeru (polialkoholanu) i powstania tlenku metalu. Do głównych wad klasycznej metody zol-żel należy zaliczyć dość drogie substraty oraz długi czas prowadzenia syntezy (składa się z kilku etapów), z czego żelowanie i starzenie się żelu pochłania najwięcej czasu.

Niskotemperaturowa synteza spaleniowa LCS (*low-temperature combustion synthesis*) jest prostą i efektywną metodą za pomocą której w łatwy sposób otrzymuje się nanoproszki czystych lub złożonych tlenków metali [21]. Można wyróżnić dwie odmiany LCS, a mianowicie roztworową syntezę spaleniową SCS (*solution combustion synthesis*) oraz żelową syntezę spaleniową GCS (*gel combustion synthesis*) [22]. W pierwszej metodzie, roztwór wodny prekursora tlenku metalu (najczęściej azotan metalu) i paliwa ogrzewany jest w piecu komorowym w temperaturze  $\sim 700$  K, aż do momentu zainicjowania reakcji. W żelowej syntezie spaleniowej roztwór paliwa i utleniacza poddawany jest powolnemu ogrzewaniu w umiarkowanej temperaturze, tak aby wraz z ubywającą wodą roztwór zwiększał swoją lepkość do momentu, aż zmieni się w przezroczysty żel. Tak otrzymaną galaretowatą kompozycję poddaje się gwałtownemu działaniu wysokiej temperatury, co doprowadza depozyt do samozapłonu. Jeżeli reakcja spalania nie jest kompletna, lub powstaje produkt amorficzny albo w niewłaściwej odmianie polimorficznej poddaje się go kalcynacji [23].

Charakterystyczną cechą syntezy spaleniowej jest duża objętość gazów powstających w krótkim czasie podczas reakcji spalania. Ekspandujące gazy powodują spienianie się produktu i jego chłodzenie, a to ogranicza nadmierny wzrost cząstek i ich aglomerację (większa powierzchnia właściwa proszku).

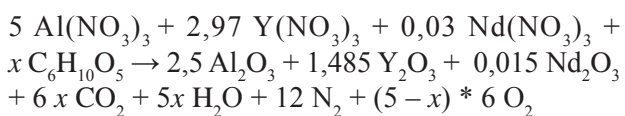
Ilość powstających gazów można regulować przez zmianę stosunku utleniacz-reduktor, bądź dodanie łatwo gazyfikujących się związków np. azotanu amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Stosowanie rozpuszczalnych w wodzie soli pozwala na wymieszanie kationów na poziomie molekularnym, a tym samym na precyzyjną kontrolę składu chemicznego powstającego produktu. Stosunkowo wysoka temperatura (<1800 K) na froncie fali spalania pomaga w otrzymaniu czystego i dobrze skryształizowanego produktu [24].

Reasumując, można stwierdzić, że spośród znanych metod syntezy nanoprošków tlenków metali, najprostszą i najłatwiejszą w realizacji jest synteza spaleniowa. Nie wymaga ona skomplikowanego oprzyrządowania i drogich odczynników, a pod względem jakości produktów (czystość, jednorodność składu, rozdrobnienie i morfologia ziaren) zdecydowanie przewyższa inne metody.

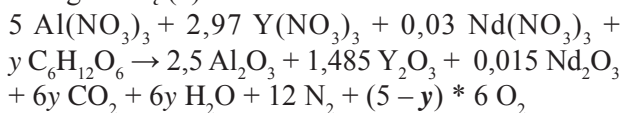
W niniejszej pracy, roztworową syntezę spaleniową z powodzeniem wykorzystano do otrzymania czystych fazowo prošków Nd:YAG o rozmiarach nanometrowych. Utleniaczami i prekursorami tlenku były azotany (V) glinu  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , itru  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz neodymu  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . W roli reduktorów stosowano rozpuszczalne w wodzie, proste i złożone węglowodany – glukozę, dekstrynę oraz skrobię.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W celu uzyskania związku o składzie:  $\text{Y}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  założono następujący przebieg reakcji ze skrobią i dekstryną (1):



oraz glukozą (2):



W przypadku każdej z wymienionych reakcji, wartości współczynników  $x$  i  $y$  zmieniano w zakresie od 2 do 5. Nawet mieszaniny z największą ilością reduktora ( $x, y = 5$ ) zawierały wystarczającą ilość tlenu do całkowitego, wewnętrznego spalania, tzn. utlenienia węgla do  $\text{CO}_2$  i wodoru do  $\text{H}_2\text{O}$  (przy założeniu, że jony azotanowe były zredukowane do azotu cząsteczkowego).

Szczegółowy przepis syntezy jest następujący: 3,151 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Chempur, 99,9 %), 1,912 g  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99,8 %) oraz 0,022 g

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99,9 %) rozpuszczono w 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do uzyskanych roztworów azotanów dodawano odpowiednią ilość skrobi, dekstryny bądź glukozy (Tab. 1) i kontynuowano mieszanie aż do zupełnego ich rozpuszczenia. W przypadku skrobi mieszaninę ogrzewano do temperatury wrzenia, aby uzyskać klarowny roztwór.

**Tabela 1.** Zestawienie ilości używanego paliwa w poszczególnych syntezach.

**Table 1.** Amounts of used fuel for particular syntheses.

Symbol próbki	$x$ [mol]	Ilość użytej skrobi lub dekstryny [g]	Symbol próbki	$y$ [mol]	Ilość użytej glukozy [g]
S5, D5	5	1,362	G5	5	1,513
S4, D4	4	1,090	G4	4	1,211
S3, D3	3	0,817	G3	3	0,908
S2, D2	2	0,545	G2	2	0,605

gdzie: S – skrobia, D – dekstryna, G – glukoza

Gotowe roztwory przelewano do kwarcowego tygla o pojemności 50 ml i wstawiano do komorowego pieca, w którym utrzymywano temperaturę 500°C. Ponadto w przypadku reakcji, w której reduktorem była dekstryna użyta w ilości 3 moli (na 8 moli jonów metali) zmieniano temperaturę pieca w zakresie 300-600°C z krokiem 100°C. Uzyskane w tych warunkach produkty oznaczono, odpowiednio, symbolami: D3\_300, D3\_400, D3\_500 i D3\_600. Po zakończeniu reakcji, otrzymane proški kalcynowano w temperaturze 900°C przez dwie godziny. W wyniku każdej z reakcji otrzymywano ~ 0,85 g stałego produktu.

Przebieg każdej reakcji monitorowano poprzez ciągły pomiar temperatury mieszaniny reakcyjnej. Stosowano czterokanałowy miernik sygnałów elektrycznych firmy National Instruments (model NI 9219) połączony modemem HI Speed USB Carrier (National Instruments) z komputerem, na którym rejestrowano sygnał z termoelementu typu R (PtRh13%-Pt) wykorzystując program LabVIEW Signal Express 3.0. Termoelement wykonano z drutów o grubości 80 μm; jego spoina nie była izolowana.

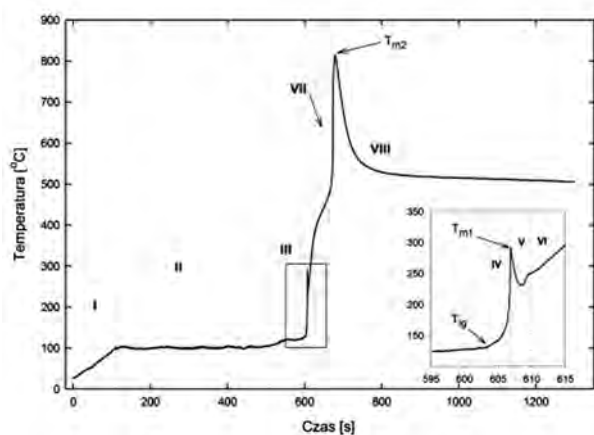
Analizy fazowe uzyskanych prošków wykonano za pomocą dyfraktometru D5000 firmy Siemens. Do badań używano linii  $\text{CuK}\alpha$  promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Detektorem

był wysokorozdzielczy licznik półprzewodnikowy Si[Li]. Warunki pracy lampy były ustalone na 40 kV i 35 mA. Pomiar dyfraktogramów prowadzono w zakresie kątów  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $60^\circ$  z krokiem  $0,05^\circ$ . Mikrostrukturę proszków YAG badano techniką wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej za pomocą mikroskopu LEO 1530 Zeiss, pracującego przy napięciu 20 kV. Widma w podczerwieni zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet iS10 firmy ThermoScientific techniką jednokrotnego odbicia ATR. Analizy termogravimetryczne wykonano używając analizatora Labsys TG/DTA-DSC firmy SETARAM. Próbkę ogrzewano od 20 do  $1000^\circ\text{C}$  z szybkością  $10\text{ C/min}$ . Atmosferę pieca stanowił czysty azot podawany z szybkością  $50\text{ cm}^3/\text{min}$ .

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

#### 3.1. Pomiar temperatury w próbce

Typowy wykres zmian temperatury mieszaniny reakcyjnej w funkcji czasu przedstawiono na Rys. 1. Pozwala on podzielić przebieg syntezy na osiem następujących kolejno po sobie etapów.



**Rys. 1.** Zmiany temperatury próbki D3\_500 (3 mole dekstryny na 8 moli azotanów) w funkcji czasu; ogrzewanej w piecu, w którym utrzymywano temperaturę  $500^\circ\text{C}$ .

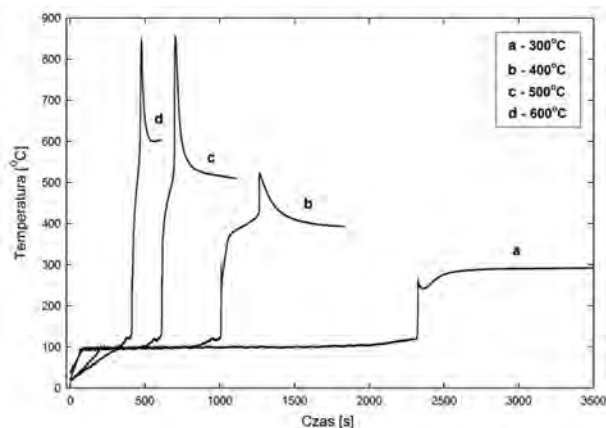
**Fig. 1.** Changes of D3\_500 (3 mol of dextrin per 8 mol of nitrates) sample temperature versus time; calcinated in a furnace at  $500^\circ\text{C}$ .

Bezpośrednio po wstawieniu próbki do pieca, temperatura roztworu liniowo zwiększa się do  $\sim 100^\circ\text{C}$  (etap I), a następnie pozostaje na tym poziomie przez czas niezbędny do odparowania wody w temperaturze wrzenia (etap II). Zgodnie z oczeki-

waniami czas trwania tych etapów ulega wyraźnemu skróceniu wraz z podwyższeniem temperatury pieca (Rys. 2).

W kolejnym etapie (III) temperatura wzrasta do  $\sim 120^\circ\text{C}$ , a mieszanina reakcyjna wyraźnie gęstnieje i pieni się. Podczas tego etapu usuwane są resztki rozpuszczalnika (otoczki hydratacyjne) oraz woda koordynacyjnie związana z kationami metali. Ponadto najbardziej reaktywne grupy metylohydroksylowe węglowodanów ulegają utlenieniu (do grup aldehydowych i karboksylowych) w reakcji z anionami azotanowymi, ponieważ z próbki uwalniają się tlenki azotu.

Krótkotrwały, zaledwie  $\sim 3$  sekundowy etap IV (powiększony fragment wykresu na Rys. 1) rozpoczyna się w momencie gwałtownego skoku temperatury próbki do wartości  $T_{m1}$  ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ). Jest to wynik szybkich, egzotermicznych reakcji utlenienia węglowodanów (i produktów ich wstępnego utlenienia) tlenem powstającym w wyniku termicznej dekompozycji pozostałych azotanów.



**Rys. 2.** Zmiany temperatury próbek D3 w funkcji czasu wstawianych do pieca wstępnie ogrzanego do temperatury: a)  $300^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $500^\circ\text{C}$ , d)  $600^\circ\text{C}$ .

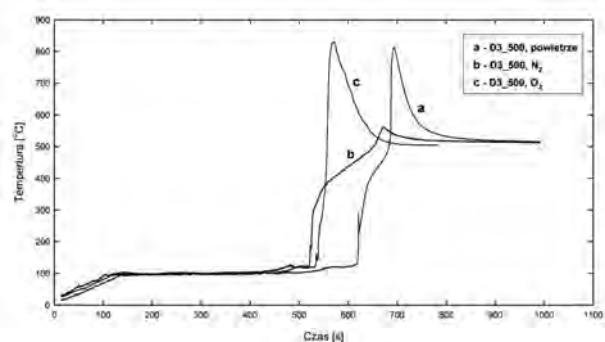
**Fig. 2.** Changes of D3 samples temperature versus time; calcinated in a preheated furnace at temperatures: a)  $300^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $500^\circ\text{C}$ , d)  $600^\circ\text{C}$ .

Reakcje chemiczne w IV etapie przebiegają bez udziału gazów stanowiących atmosferę pieca i w znacznej mierze niezależnie od stosunku molo-wego paliwa i utleniaczy w wyjściowej mieszaninie. W dodatkowych testach stwierdzono, że końcowa (tzn. maksymalna:  $T_{m1}$ ) temperatura tego etapu nie ulegała zmianie gdy piec był wypełniony azotem lub tlenem zamiast powietrzem i nieregularnie oraz w granicach błędu pomiaru zmieniała się podczas spalania mieszanin zawierających 3, 4 lub 5 moli dekstryny na 8 moli azotanów metali.

W piątym etapie procesu, także trwającym  $\sim 3$  sekund, temperatura mieszaniny ulegała w każdym przypadku obniżeniu o  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ . Jest to niewątpliwie wynikiem endotermicznych reakcji rozkładu nieprze-reagowanych węglowodanów i produktów ich niecałkowitego utlenienia, np. aldehydów i związków karboksylowych. Analizy termogravimetryczne (Rys. 5) potwierdziły, że produkty reakcji prowadzonej w  $300^\circ\text{C}$  tracą część swej masy po ich ogrzaniu do temperatur przekraczających  $300^\circ\text{C}$ .

Szósty etap to powrót do liniowego wzrostu temperatury próbki (od  $\sim 250$  do  $\sim 400^\circ\text{C}$ ) wskutek wnikania strumienia ciepła z bezpośredniego otoczenia naczynia reakcyjnego. Po przekroczeniu  $400^\circ\text{C}$  szybkość wzrostu temperatury próbki ulega spowolnieniu (etap VII). Świadczy to o zainicjowaniu endotermicznej termolizy produktów wcześniejszych reakcji, np. karboksylanów i wodorowęglanów metali. Powstające w tym etapie materiały węglowe ulegają zapłonowi i spalają się kosztem tlenu atmosferycznego kiedy temperatura próbki osiąga  $\sim 500^\circ\text{C}$  (etap VIII). Efekty cieplne tych reakcji powodują ogrzanie próbki do  $\sim 820^\circ\text{C}$  ( $T_{m2}$ ). Następnie próbka powoli schładza się do temperatury panującej w piecu, tzn.  $500^\circ\text{C}$ .

W celu potwierdzenia sugerowanego scenariusza przebiegu ostatnich etapów syntezy, próbki D3 ogrzewano w  $500^\circ\text{C}$  także w strumieniu azotu lub tlenu. Zmiany temperatury mieszaniny reakcyjnej w tych warunkach przedstawiono na Rys. 3.



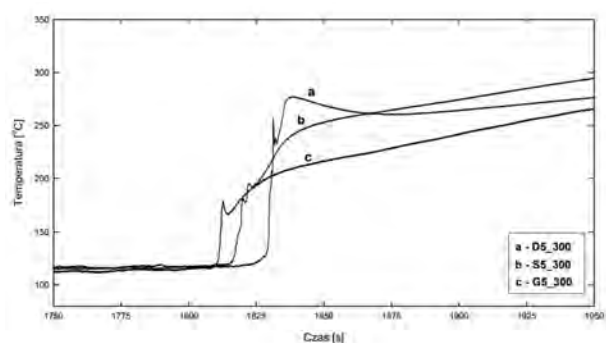
**Rys. 3.** Zmiany temperatury próbek D3\_500 w funkcji czasu, ogrzewanych: a) w powietrzu, b) w strumieniu azotu, c) w strumieniu tlenu.

**Fig. 3.** Changes of D3\_500 samples temperature versus time, calcinated: a) in the air atmosphere, b) in nitrogen stream, c) in oxygen stream.

W atmosferze azotu niemal zanika pik temperatury przypisywany reakcjom dopalania produktów termicznego rozkładu dekstryny, natomiast w obecności tlenu pik ten jest szerszy, a zapłon następuje w niższej temperaturze niż w powietrzu. Fakty te

niezbicie świadczą o udziale tlenu atmosferycznego w VII etapie syntezy realizowanej w piecu ogrzanym do  $500^\circ\text{C}$ . Ogrzewanie próbek w strumieniu gazów skraca czas niezbędny do odparowania rozpuszczalnika (Rys. 3), ponieważ para wodna jest konwekcyjnie unoszona z nad powierzchni wrzącego roztworu.

Na Rys. 4. przedstawiono porównanie przebiegów temperatury w próbkach różniących się jedynie rodzajem reduktora. Uzyskane wyniki wskazują, że dekstryna jest najefektywniejszym reduktorem azotanów metali. W próbce D5\_300 reakcje następujące bezpośrednio po odparowaniu rozpuszczalnika są najszybsze i najbardziej kompletne. Świadczy o tym największa szybkość wzrostu i największa wartość temperatury maksymalnej próbki po zakończeniu tego etapu syntezy ( $260^\circ\text{C}$ ).



**Rys. 4.** Zmiany temperatury próbek zawierających różne reduktory: a) D5\_300 – dekstrynę, b) S5\_300 – skrobię, c) G5\_300 - glukozę; ogrzewanych w  $300^\circ\text{C}$ , w powietrzu.

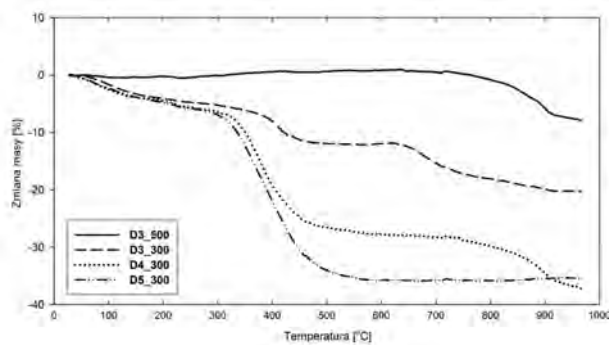
**Fig. 4.** Temperature changes of samples containing different reducers: a) D3\_500 – dextrin, b) S5\_300 – starch, c) G5\_300 - glucose; calcinated at  $300^\circ\text{C}$  in the air atmosphere.

Reasumując ten etap badań, można stwierdzić, że szybkie reakcje utleniania sacharydów azotanami metali rozpoczynają się już w temperaturze  $\sim 120^\circ\text{C}$ , tzn. bezpośrednio po usunięciu wody z mieszaniny reakcyjnej. Efekt cieplny tych reakcji powoduje skokowy wzrost temperatury o  $50\text{--}150^\circ\text{C}$ , zależnie od rodzaju użytego reduktora (Rys. 4). Rzeczywisty przebieg reakcji istotnie różni się od zakładanego schematami (1) i (2). Przede wszystkim dotyczy to założenia, że aniony azotanowe redukowane są do azotu cząsteczkowego. Obecność tlenków azotu w gazach uwalnianych z mieszaniny reakcyjnej oznacza, że reduktory nie mogą ulegać całkowitemu wewnętrznemu utlenieniu. Produkty ich pirolizy spalają się dopiero w reakcjach z tlenem atmosferycznym, po ogrzaniu próbek do  $\sim 500^\circ\text{C}$  (Rys. 3). Ponadto,

powstające podczas utleniania węglowodanów kwasy karboksylowe i węglowe trwale łączą się z metalami tworząc sole, których rozkład rozpoczyna się powyżej 400°C, a kończy w ~ 900°C (Rys. 5).

### 3.2. Analizy termiczne produktów syntez

Wyniki analiz termogravimetrycznych produktów wybranych syntez przedstawiono na Rys. 5.



**Rys. 5.** Krzywe termogravimetryczne produktów otrzymanych w wyniku ogrzewania mieszanin dekstryny z azotanami metali o symbolach: D3\_300, D4\_300, D5\_300 i D3\_500.

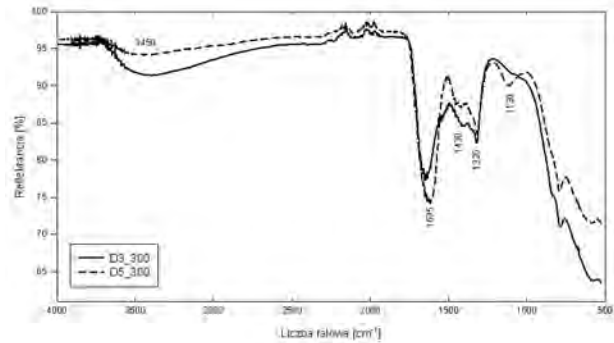
**Fig. 5.** Thermogravimetric curves of products of heating dextrin and nitrates mixtures with: D3\_300, D4\_300, D5\_300 and D3\_500 symbols.

Przebieg krzywych termogravimetrycznych surowych produktów syntez realizowanych w piecu ogrzonym do 300°C potwierdza obecność substancji organicznych. Ubytek masy próbek w przedziale temperatur 300-500°C jest wynikiem termicznej destrukcji i gazyfikacji tych substancji. Ich zawartość zwiększa się wraz ze zwiększeniem ilości dekstryny w wyjściowej mieszance (D4\_300, D5\_300).

Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w 500°C (D3\_500) zupełnie eliminuje organiczne zanieczyszczenia produktów. Jediną pozostałością materiałów węglowych są wówczas węglany, których rozkład następuje powyżej 700°C. Warto zauważyć, że rosnąca ilość dekstryny zapobiega powstawaniu węglanów. W przypadku produktów syntezy D5\_300 rozkład zanieczyszczeń kończy się już w ~ 550°C.

### 3.3. Analizy spektrofotometryczne produktów syntez

Widma w podczerwieni próbek produktów z syntez D3\_300 i D5\_300 (różniących się zawartością dekstryny w mieszance reakcyjnej) przedstawiono na Rys. 6.

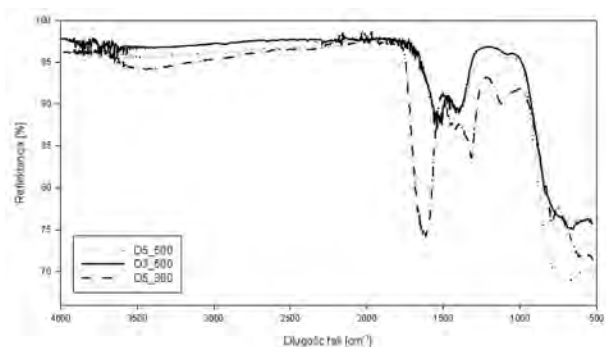


**Rys. 6.** Widma w podczerwieni produktów syntez D3\_300 i D5\_300.

**Fig. 6.** Infrared spectra of D3\_300 and D5\_300 syntheses products.

Szerokie pasmo absorpcji w zakresie 2500-3500  $\text{cm}^{-1}$  jest wynikiem drgań rozciągających powierzchniowych grup hydroksylowych. Absorpcja w tym zakresie widmowym zanika, jeżeli synteza przebiega w wyższej temperaturze: 500°C (Rys. 7).

Intensywne pasma, których maksima występują przy 1635, 1430 i 1320  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą od asymetrycznych i symetrycznych drgań grup karboksylowych. Duża szerokość widmowa absorpcji tych grup wskazuje, że są one koordynowane zarówno mono- jak i didentnie [25]. W widmie próbki D5\_300 obecne jest pasmo z maksimum przy 1130  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C=O w cząsteczkach ditlenku węgla zaadsorbowanych na powierzchni tlenków metali. Taki sposób wiązania cząsteczek CO<sub>2</sub> nazywany jest mostkowym lub węglanem organicznopodobnym [26].



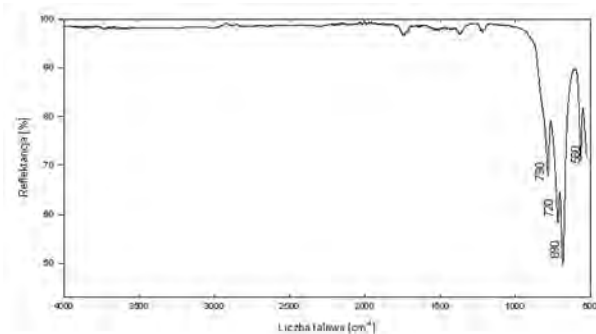
**Rys. 7.** Widma w podczerwieni produktów syntez D5\_300, D3\_500 i D5\_500.

**Fig. 7.** Infrared spectra of D5\_300, D3\_500 and D5\_500 syntheses products.

W widmie produktów syntez prowadzonych w 500°C (Rys. 7) zanikają pasma absorpcji grup karboksylowych, pozostają natomiast pasma odpowiadające drganiom walencyjnym grup węglanowych

(1535 i 1405  $\text{cm}^{-1}$ ) [27]. Widma produktów reakcji w mieszaninach zawierających glukozę, dekstrynę lub skrobię są niemal identyczne, a zatem rodzaj użytego reduktora nie ma wpływu na skład i strukturę surowych produktów syntezy.

Podczas kalcynacji produktów w 900°C rozkładają się także węglany, a amorficzne tlenki itrowo-glinowe krystalizują w fazie YAG, czego dowodem jest obecność w widmie IR wąskich, intensywnych pasm absorpcji w zakresie 900-500  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma 790 i 690  $\text{cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla wiązań Al-O, natomiast pasma 720 i 560  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą od drgań wiązań Y-O w kryształach granatu [28] (Rys. 8).



**Rys. 8.** Widmo w podczerwieni produktów syntezy D5\_300 kalcynowanych w 900°C.

**Fig. 8.** Infrared spectrum of D5\_300 synthesis products calcinated at 900°C.

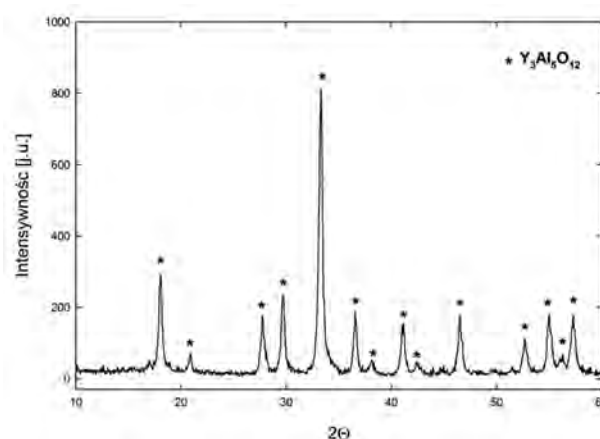
### 3.4. Analizy dyfraktometryczne produktów syntez

Wyniki badań dyfraktometrycznych ostatecznie potwierdziły, że dwugodzinna kalcynacja w temperaturze 900°C surowych produktów syntez pozwala uzyskać wolne od zanieczyszczeń i dobrze skrytalizowane nanoproszki granatu itrowo-glinowego (Rys. 9).

Nie stwierdzono wpływu rodzaju i zawartości reduktora oraz temperatury prowadzenia reakcji (w badanym zakresie zmienności tych parametrów) na czystość chemiczną i fazową oraz rozmiary kryształitów. Rozmiary obszarów koherentnego rozpraszania (wyznaczone metodą Scherrera) zmieniały się od 18 do 23 nm. Są to wartości dwu- trzykrotnie mniejsze od średnich rozmiarów proszków YAG otrzymanych innymi metodami [11, 19, 29].

### 3.5. Badania mikroskopowe produktów syntez

Analiza zdjęć SEM uzyskanych proszków potwierdziła, że w każdym przypadku udało się uzyskać sferoidalne, submikronowe ziarna. Zmniejszeniu

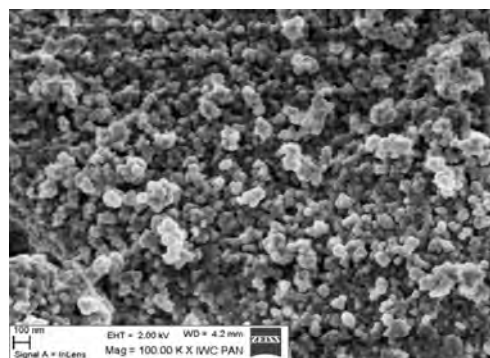


**Rys. 9.** Widmo XRD produktów syntezy D3\_300 kalcynowanych w 900°C.

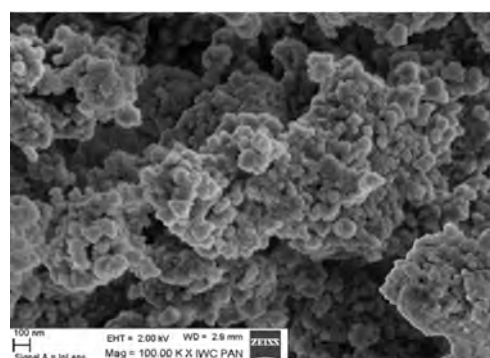
**Fig. 9.** The XRD diffraction pattern of D3\_300 synthesis products calcinated at 900°C.

stopnia aglomeracji proszków sprzyja użycie mieszanin zawierających co najmniej 3 mole reduktora na 8 moli azotanów metali oraz zastosowanie w tej roli skrobi lub dekstryny zamiast glukozy. Prawdopodobną przyczyną jest skomplikowana, przestrzenna struktura polisacharydów. Jony metali są w tym przypadku skutecznie separowane poprzez ich związanie na atomach tlenu grup hydroksylovych, równomiernie rozłożonych w łańcuchach glukozowych.

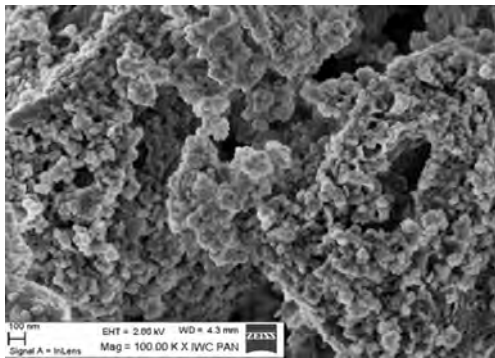
Na Rys. 10 przedstawiono zdjęcia SEM potwierdzające powyższe spostrzeżenia.



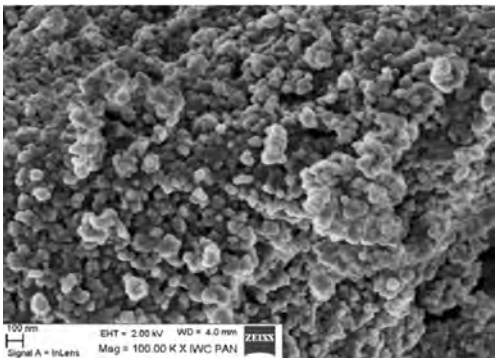
**S3\_500**



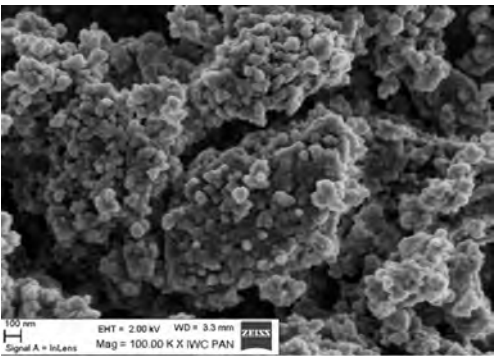
**S5\_500**



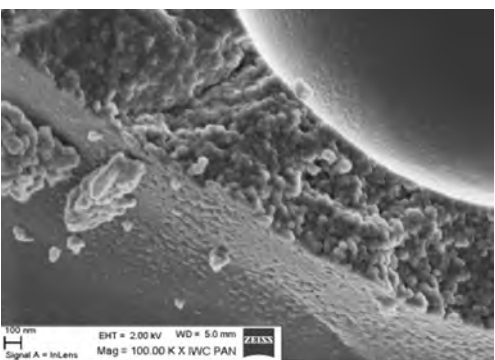
D3\_500



D3\_300



G3\_500



G2\_300

**Rys. 10.** Przykładowe zdjęcia SEM produktów syntez przeprowadzonych w różnych warunkach (S – skrobia, D - dekstryna, G – glukoza).

**Fig. 10.** SEM images of products of syntheses conducted at different conductions (S - starch, D – dextrin, G – glucose).

Jedynie w przypadku syntezy w mieszaninie oznaczonej symbolem G2\_300 otrzymano proszek w formie dużych płytkowych cząstek. Pozostałe produkty zawierały ziarna o wymiarach mniejszych od 1  $\mu\text{m}$  zbudowane z krystalitów, których średni wymiar wynosił 20  $\div$  50 nm.

## 4. WNIOSKI

Ogrzewanie wodnych roztworów azotanów glinu, itru i neodymu (wziętych we właściwych proporcjach), oraz skrobi, dekstryny lub glukozy umożliwia otrzymanie jednofazowych proszków granatu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem za pomocą syntezy spaleniowej. Ziarna tych proszków mają submikronowe wymiary i są luźnymi aglomeratami krystalitów o średnicach  $\sim$  20 nm. Najlepsze rezultaty osiągnięto stosując mieszaniny zawierające od 3 do 5 moli dekstryny lub skrobi na 8 moli azotanów metali i prowadząc reakcje w temperaturach z przedziału 300-500°C. Niezależnie od rodzaju reduktora i temperatury reakcji, surowe produkty wymagają  $\sim$  2-godzinnej kalcynacji w temperaturze 900-950°C, w celu całkowitego rozkładu powstających ubocznie karboksylanów i węglanów metali oraz krystalizacji-przemiany amorficznego złożonego tlenku w uporządkowaną krystaliczną fazę YAG.

## LITERATURA

- [1] de With G., van Dijk H.J.A.: Translucent  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 19, (1984), 1669-1674
- [2] Sekita M., Haneda H., Yanagitani T., Shirasaki S.: Induced emission cross section of Nd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics, *J. Appl. Phys.*, 67, (1990), 453-458
- [3] Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K.: Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid state lasers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 1033-1040
- [4] Ikesue A.: Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers, *Opt. Mater.*, 19, (2002), 183-187
- [5] Lu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Akiyama Y., Kaminskii A.: Neodymium doped yttrium aluminium garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials, *J. Alloys Compd.*, 341, (2002), 220-225
- [6] Fu Y., Wen S., Hsu C.: Preparation and characterization of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : Ce and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :Eu phosphors powders by combustion process, *J. Alloys Compd.*, 458, (2008), 318-322
- [7] Ru Y., Jie Q., Min L., Guoqiang L.: Synthesis of yttrium aluminium garnet (YAG) powder by homo-



- geneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, (2008), 2903-2914
- [8] Lipińska L., Lojko L., Kłos A., Ganschow S., Diduszko R., Ryba-Romanowski W., Pajączkowska A.: Nanopowders and crystals in  $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$  system: preparation and properties, *J. Alloys Compd.*, 432, (2007), 177-182
- [9] Xia G., Zhou S., Zhang V., Wang S., Liu Y., Xu J.: Sol-gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG:Eu<sup>3+</sup> phosphors, *J. Cryst. Growth*, 285, (2005), 257-262
- [10] Qiu F., Pu X., Liu X., Pan Y., Guo J.: Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol-gel combustion process, *Ceram. Int.*, 31, (2005), 663-665
- [11] Hakuta Y., Seino K., Ura H., Adschiri T., Takizawa H., Arai K.: Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 2671-2674
- [12] Caponetti E., Saladino M.L., Serra F., Enzo S.: Co-precipitation synthesis of Nd:YAG nano-powders: the effect of Nd dopant addition with thermal treatment, *J. Mater. Sci.*, 42, (2007), 4418-4427
- [13] Li X., Wang W.: Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafine powders by co-precipitation method with SDS treatment, *Powder Technol.*, 196, (2009), 26-29
- [14] Liu M., Wang S. W., Zhang J., An L.Q., Chen L.D.: Upconversion luminescence of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG):Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> nanocrystals, *Opt. Mater.*, 30, (2007), 370-374
- [15] Mancic L., Marinkovic K., Marinkovic B.A., Dramicanin M., Milosevic O.: YAG:Ce<sup>3+</sup> nanostructured particles obtained via spray pyrolysis of polymeric precursor solution, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, (2010), 577-582
- [16] Fu Y.P.: Preparation of  $Y_3Al_5O_{12}$ :Eu powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties, *J. Alloys Compd.*, 414, (2006), 181-185
- [17] Xia G., Zhou S., Zhang J., Wang S., Xu J.: Solution combustion synthesis, structure and luminescence of  $Y_3Al_5O_{12}$ :Tb<sup>3+</sup> phosphors, *J. Alloys Compd.*, 421, (2006), 294-297
- [18] Oshimura M., Byrappa K.: Hydrothermal processing of materials: past, present and future, *J. Mater. Sci.*, 43, (2008), 2085-2103, Cabanas A., Li J., Blood P., Chudoba T., Lajkowski W., Poliakov M., Lester E.: Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminium garnet in supercritical water-ethanol mixtures, *J. Supercrit. Fluids*, 40, (2007), 284-292
- [19] Mancic L., Milosevic O., Marinkovic B., da Silva Lopez M.de F., Rizzo F.: Rapid formation of high T<sub>c</sub> phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system, *Physica C*, 341-348, (2000), 503-504
- [20] Veith M., Mathur, S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmer M., Huch V.: Low temperature synthesis of nanocrystalline  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) and Ce-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  via different sol-gel methods, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 3069-3079
- [21] Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P.: Solution combustion synthesis of nanomaterials, *Proc. Comb. Inst.*, 31, (2007), 1789-1795
- [22] Patil K.C., Saruna S.T., Mimani T.: Combustion synthesis: an update, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, 6, (2002), 507-512
- [23] Biswas M., Prabhakaran K., Gokhale N.M., Sharma S.C.: Synthesis of nanocrystalline yttria doped ceria powder by urea-formaldehyde polymer gel auto-combustion process, *Mater. Res. Bull.*, 42, (2007), 609-617
- [24] Mukasyan A.S., Dinka P.: Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 16, (2007), 23-35
- [25] Kazuo Nakamoto: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed. Wiley, New York, 1986, 232, 253
- [26] Morterra C., Magnacca G.: A case study surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today*, 27, (1996), 497-532
- [27] Veitch C. D.: Synthesis of polycrystalline yttrium iron garnet and yttrium aluminium garnet from organic precursors, *J. Mater. Sci.*, 26, (1991), 6527-6532
- [28] Li J., Pan Y., Qiu F., Wu Y., Guo J.: Nanostructured Nd:YAG powders via gel combustion: the influence of citrate-to-nitrate ratio, *Ceram. Int.*, 34, (2008), 141-149
- [29] Li J., Pan Y., Qiu F., Wu Y., Liu W., Guo J.: Synthesis of nanosized Nd:YAG powders via gel combustion, *Ceram. Int.*, 33, (2007), 1047-1052

## SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF Nd:YAG NANOPOWDERS

### SUMMARY

Nanostructured powders of yttrium aluminium garnet doped by neodymium (Nd:YAG) were obtained as a result of reaction of aluminum, yttrium and neodymium nitrates with glucose, dextrin or starch while heating aqueous solutions of the compounds. An influence of the kind and amount of carbohydrates (reducing agent) as well as temperature on the product composition and microstructure was investigated. The temperatures of the reacting mixture were measured and the results were used to establish the

type, sequence and intensity of the running processes. In the starting solution, carbohydrates trap the metal ions, what guarantees homogeneity of their space distribution and reduces the diffusion lengths of the oxide precursors. Amorphous aluminum yttrium oxides containing metal carboxylates and carbonates are the raw products of the reactions. They transform into monophase Nd:YAG crystallites during calcination at

900°C for 2 hours. Regardless the type of reducing agent, the crystallites are ca. 20 nm in diameter. The final powder particles are more homogenous in shape and size when an excess of carbohydrate with complicated, 3D structure is used, e.g. starch.

**Keywords:** solution combustion synthesis, nanostructured powder, Nd:YAG

## INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH (ITME) –WCZORAJ I DZIŚ

### Laboratorium Charakteryzacji Materiałów Wysokiej Czystości (Z-1)

Wanda Sokołowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: wanda.sokolowska@itme.edu.pl

Badanie składu chemicznego stanowiło w ITME zawsze istotny element prac naukowo-badawczych związanych z opracowywaniem technologii nowych materiałów, zapewniający oznaczanie pierwiastków podstawowych, celowo wprowadzanych domieszek, a także zanieczyszczeń. Na przestrzeni lat opracowano kilkaset metod analitycznych.

Tradycje obecnego Laboratorium Charakteryzacji Materiałów Wysokiej Czystości (Z-1) sięgają lat sześćdziesiątych: początkowo w Przemysłowym Instytucie Elektroniki, następnie w Ośrodku Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych i obecnie w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Wydzielony z PIE Zakład Analiz Chemicznych, kierowany wówczas przez mgr Janinę Witkowską ulegał wielu przekształceniom w czasie, gdy kierowali nim kolejno: mgr Czesław Jaworski, dr Andrzej Ramsza i dr Krzysztof Kalinowski. Od roku 1992 kierownikiem zakładu jest dr inż. Wanda Sokołowska

Efektowności prac własnych prowadzonych w Laboratorium jest opracowanie metod oznaczania składu chemicznego wielu materiałów laserowych, piezoelektrycznych, podłożowych dla nadprzewodników wysokotemperaturowych, monokryształów tlenkowych, kompozytów, szkieł technicznych i optycznych oraz wielu innych materiałów złożonych. W badaniach stosowano metody analityczne, klasyczne oraz instrumentalne. Możliwości charakteryzacji materiałów przez Laboratorium są na tyle

różnorodne i uniwersalne, że stanowią ofertę nie tylko dla środowiska związanego z elektroniką, ale z usług jego korzystają również liczne przedsiębiorstwa i placówki badawcze.

Laboratorium jest wyposażone w aparaturę pomiarowo-badawczą. Posiada: spektrometr ICP-OES z plazmowym źródłem wzbudzenia firmy Jobin Yvon, spektrofotometr UV/VIS firmy Secomam, spektrografy: przyzmatyczny i siatkowe firmy Zeiss, a ostatnio Laboratorium wzbogaciło się o nowoczesny spektrometr absorpcji atomowej Sollar M6 firmy Thermo z możliwością pracy w wariacie atomizacji płomieniowej (FAAS), jak również atomizacji elektrotermicznej z użyciem pieca grafitowego (GFAAS).

Badanie większości materiałów wymaga przeprowadzenia próbki do postaci roztworu i zastosowania kilku technik instrumentalnych. Laboratorium posiada dwa urządzenia pracujące pod normalnym ciśnieniem i wysokociśnieniowe umożliwiające przeprowadzenie próbek do roztworu. Ustalenie warunków roztwarzania jest na ogół procesem czasochłonnym, nie gwarantującym w każdym przypadku wyniku pozytywnego. Agresywne warunki pracy (mieszanki silnych kwasów nieorganicznych, wysoka temperatura i ciśnienie) powodują często uszkodzenie elementów aparatury (odkształcenie naczyń pomiarowych, niszczenie obudowy czujnika temperatury, przegrzanie).

Oprócz analizy składu chemicznego materiałów Laboratorium prowadzi prace związane z ochroną