

Tematem badań były właściwości fotoluminescencyjne proszkowych form azotku galu GaN. Do realizacji tego zadania wykorzystano szeroką gamę proszków azotku galu, otrzymanych różnymi metodami (metoda aerozolowa, anaerobowa, azotkowanie arsenku galu GaAs) i w różnych warunkach (czasy, temperatury).

Część eksperymentalna

Do syntezy proszków azotku galu GaN zostały wykorzystane następujące metody:

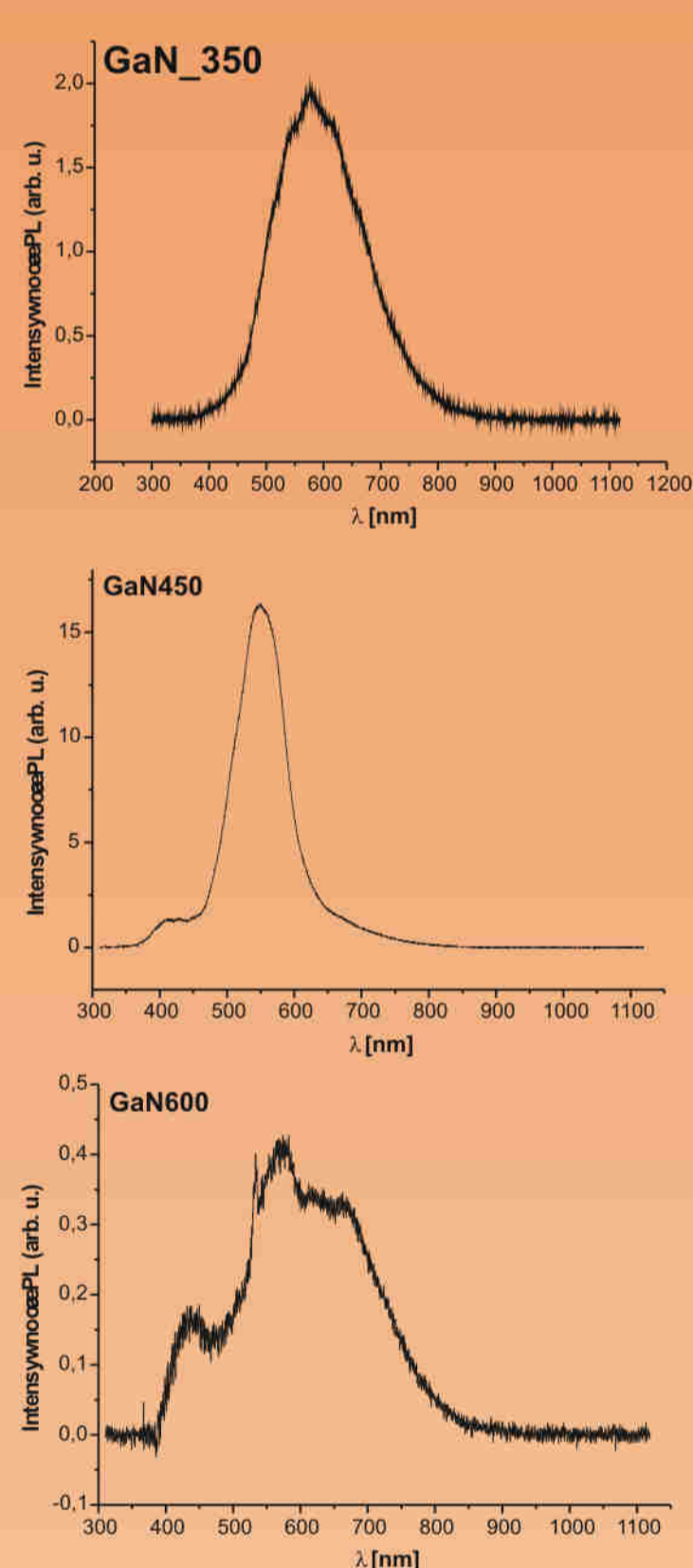
- Metoda aerozolowa: prekursor - azotan galu $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Prekursor był rozpuszczany w rozpuszczalniku (woda, metanol), a następnie z roztworu generowano aerosol, który był wprowadzany wraz z gazem azotującym (amoniak) do wnętrza pieca rurowego ogrzanego do temperatury 1050 °C. Surowy proszkowy produkt zebrany na filtrze wyjściowym poddawano dodatkowej pirolizie w temperaturach rzędu 1000 °C w atmosferze NH_3 , celem dokończenia reakcji azotkowania.
- Metoda anaerobowa (imidkowa) - w metodzie tej pierwszym etapem była synteza dimetylamidku galu $\text{Ga}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$. Otrzymany dimetylamidek galu poddano reakcji z ciekłym amoniakiem (amonioliza), w wyniku czego otrzymano stały polimer typu imidku galu $[\text{Ga}(\text{NH})_{3/2}]_n$. Związek ten poddano następnie pirolizie w atmosferze amoniaku w kilku wybranych temperaturach, otrzymując finalne produkty. Metodą tą otrzymano też materiały proszkowe na bazie azotku galu domieszkowane tujem i europem. Jako prekursorów tulu i europu użyto chlorków tych metali, stosunek Ga/Tm (Ga/Eu) = 50/1 at.
- Metoda azotkowania arsenku galu GaAs - ta droga syntezy polegała na reakcji rozdrobnionego monokrystalicznego arsenku galu z gazowym amoniakiem jako czynnikiem azotującym. Proces prowadzono w reaktorze kwarcowym w temperaturach z zakresu 700 - 900 °C, w czasie od 60 do 150 h.



Wszystkie proszki poddano badaniom takimi metodami jak XRD, NMR, FT-IR, SEM. Ponadto próbki proszków pobudzano światłem laserowym o długości fali 266 nm, a emisję promieniowania PL rejestrowano w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni (300-1200 nm). Wyniki tych badań przedstawione są poniżej.

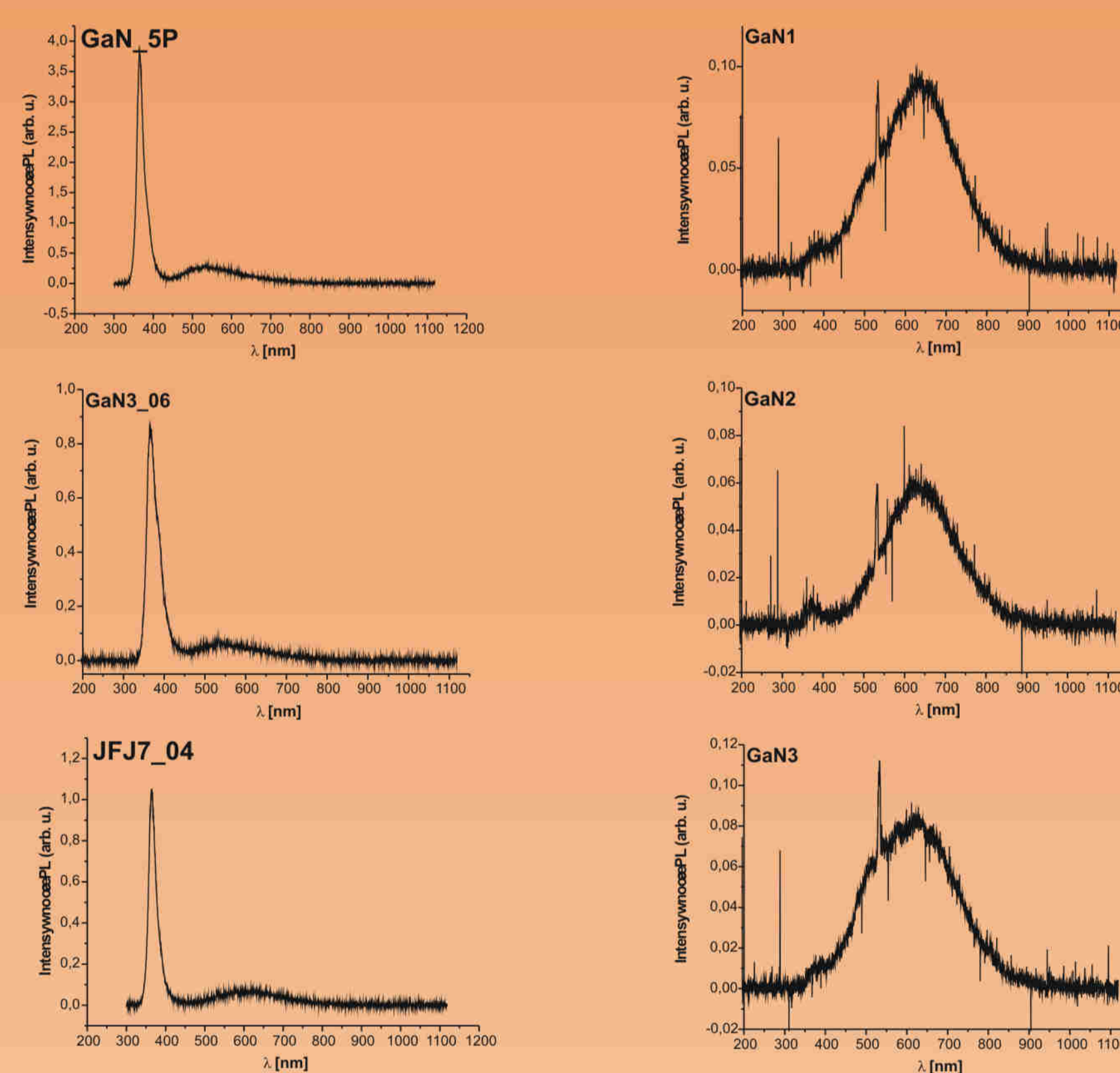
Wyniki badań

Metoda anaerobowa



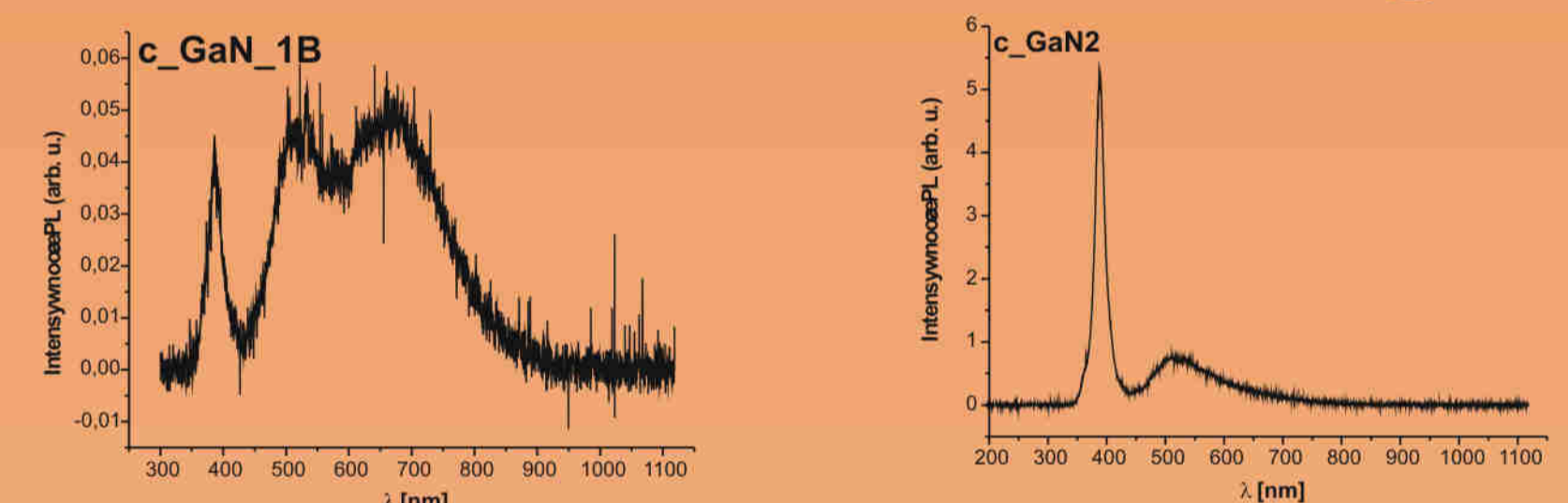
Materiały otrzymane metodą anaerobową składają się z heksagonalnego GaN i pewnej ilości regularnej formy GaN, rozmiary krystalitów są rzędu kilku-kilkunastu nanometrów (badania XRD). W materiałach otrzymanych w najniższej temp. (GaN350) występuje pojedynczy pik luminescencji przy ok. 570 nm związany z emisją poprzez fazy zdefektowane. Ze wzrostem temperatury syntezy pik zmienia kształt i przesuwa się w kierunku niższych wartości. Jednocześnie pojawia się dodatkowy pik w okolicach 400 - 420 nm.

Metoda aerozolowa



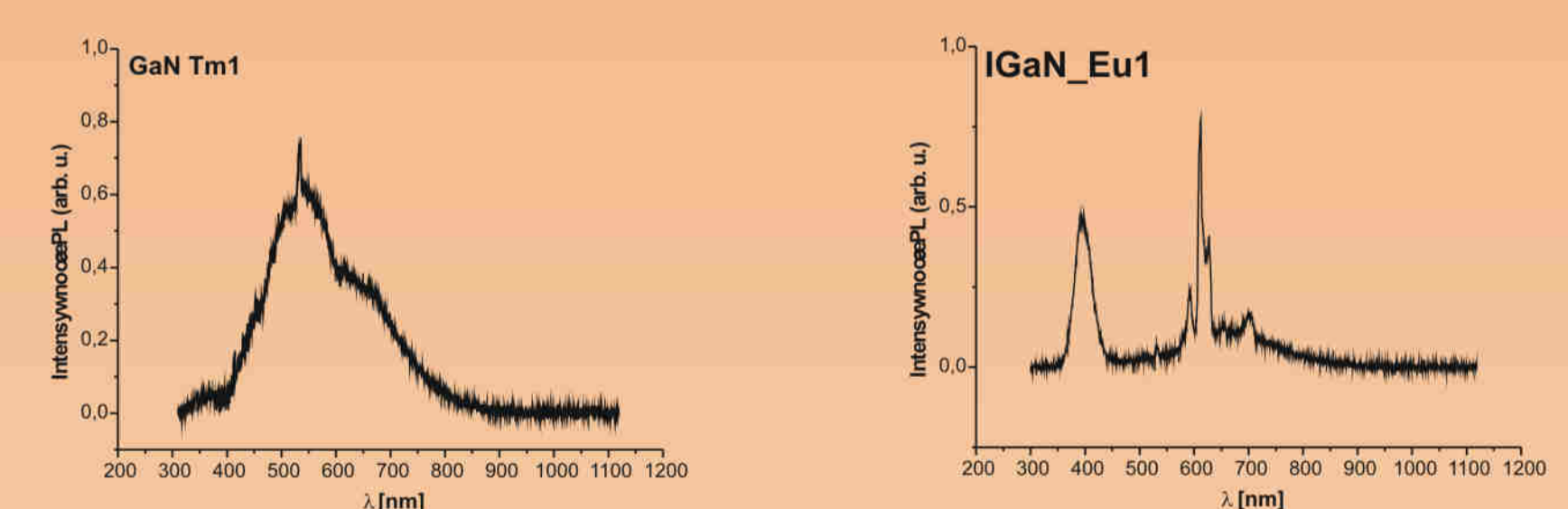
Azotek galu otrzymany metodą aerozolową posiada widma PL o kształcie zależnym od rodzaju rozpuszczalnika prekursora galu użytego w trakcie syntezy. W przypadku roztworów wodnych (wykresy po lewej) widma składają się z ostrego pasma z maksimum w okolicy 370 nm typowego dla emisji międzypasmowej, oraz szerokiego i znacznie mniej intensywnego pasma w zakresie 500-600 nm pochodzącego od stanów zdefektowanych. Pasma 370 nm jest znacznie słabiej zaznaczone w przypadku azotków otrzymanych z użyciem rozpuszczalników organicznych (metanol, dimetyloformamid). Występuje natomiast szerokie pasmo z maksimum w okolicy 650 nm.

Azotkowanie arsenku galu



Na podstawie badań XRD stwierdzono, że azotkowanie GaAs daje azotek galu. Dynamika tego procesu silnie zależy od temperatury procesu. Niższe temperatury (700 °C, widmo po lewej) dały materiał zawierający nieprzereagowany GaAs o złożonym widmie PL. Przy wyższych temperaturach otrzymano materiał o widmie zbliżonym do materiałów otrzymanych metodą aerozolową z roztworów wodnych.

Azotek galu domieszkowany tujem i europem



Widma XRD dla tych proszków wykazują obecność jedynie fazy h- GaN. Wprowadzenie domieszki tulu do prekursora galu w trakcie syntezy nie zmieniło znacząco widma PL które jest zbliżone do materiałów otrzymanych metodą anaerobową. Natomiast dodatek europu spowodował pojawienie się szeregu charakterystycznych pasm w zakresie 600 - 700 nm oraz silnego pasma z maksimum przy 400 nm.

Wnioski

- Wszystkie metody syntezy umożliwiły uzyskanie nanoproszkowego azotku galu. W materiałach z metody anaerobowej rozmiary krystalitów są rzędu kilkunastu, a z metody aerozolowej i azotkowania GaAs - kilkudziesięciu nanometrów.
- Materiały o wysokim stopniu uporządkowania krystalicznego (metoda aerozolowa, roztwory wodne) posiadają charakterystyczne widmo PL zawierające pik przy ok. 370 nm (emisja międzypasmowa) i łagodne, mniej intensywne pasmo w zakresie 500-600 nm (emisja poprzez stany zdefektowane).
- Dla proszków otrzymanych metodą anaerobową obserwuje się zależność charakteru widma od temperatury syntezy, tj. przesuwanie się maksimum pików PL w kierunku mniejszych długości fal ze wzrostem tej temperatury. Domieszki (nieprzereagowany GaAs i europ) powodują pojawienie się dodatkowych, charakterystycznych pasm w widmie PL.