

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



Politechnika Wrocławska
Instytut Fizyki

Marcin Nyk

**Synteza, własności strukturalne i optyczne nanometrycznych
azotków galu domieszkowanych jonami ziem rzadkich**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Jana Misiewicza

WROCLAW 2006

Podziękowania

Prof. dr hab. Wiesławowi Strękowski
za nieocenione wsparcie i opiekę naukową
oraz za wprowadzenie w świat nanotechnologii,
Prof. dr hab. Janowi Misiewiczowi
za stworzenie doskonałych warunków kształcenia
umożliwiających praktyczne wykorzystanie zdobytych umiejętności,
Centrum Materiałów Zaawansowanych i Nanotechnologii
przy PWR za stypendium naukowe,
Dr Januszowi Jabłońskiemu,
Dr Robertowi Kudrawcowi,
Doc. Dr hab. Leszkowi Kępińskiemu,
Doc. Dr hab. Markowi Wołczyrzowi,
kolegom z Zespołu Spektroskopii
Struktur Półprzewodnikowych Instytutu Fizyki
Politechniki Wrocławskiej,
kolegom z Zakładu Spektroskopii Stanów Wzbudzonych
INTiBS PAN we Wrocławiu,
Mamie,
Żonie Beacie.

Niniejsza praca powstała we współpracy z Zakładem Spektroskopii Stanów
Wzbudzonych INTiBS PAN we Wrocławiu kierowanym przez Prof. Wiesława Stręka

1. Wstęp	5
CZĘŚĆ OPISOWA	7
2. Właściwości fizykochemiczne azotku galu.....	8
3. Metody otrzymywania azotku galu.....	10
3.1. <i>Techniki epitaksjalne otrzymywania cienkich warstw GaN.....</i>	<i>11</i>
3.1.1. Podłoża alternatywne stosowane w epitaksji.....	12
3.2. <i>Technologia otrzymywania monokryształów GaN.....</i>	<i>13</i>
3.3. <i>Technologia benzeno-termalna</i>	<i>14</i>
3.4. <i>Wytwarzanie polikrystalicznego proszku GaN.....</i>	<i>14</i>
3.5. <i>Technologia zol-żel w produkcji nanokompozytów SiO₂:GaN.....</i>	<i>19</i>
4. Metody charakteryzacji azotku galu.....	21
4.1. <i>Charakteryzacja struktury i morfologii nanomaterialów</i>	<i>21</i>
4.1.1. Rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD) i dyfrakcja elektronowa (SEAD)	21
4.1.2. Transmisyjny mikroskop elektronowy w badaniach nanomaterialów.....	23
4.2. <i>Badania optyczne w charakteryzacji materiałów nanokrystalicznych</i>	<i>24</i>
5. Własności spektroskopowe jonów pierwiastków ziem rzadkich	27
5.1. <i>Procesy absorpcji i emisji</i>	<i>29</i>
5.2. <i>Reguły wyboru – przejścia wewnątrz konfiguracyjne.....</i>	<i>31</i>
5.3. <i>Teoria Judd'a-Ofelt'a</i>	<i>32</i>
5.4. <i>Jony pierwiastków ziem rzadkich w półprzewodnikach.....</i>	<i>36</i>
REZULTATY BADAŃ.....	42
6. Właściwości strukturalne i optyczne kompozytów SiO₂:GaN otrzymywanych metodą zol-żel	43
6.1. <i>Charakteryzacja niedomieszkowanego kompozytu SiO₂:GaN</i>	<i>43</i>
6.1.1. <i>Otrzymywanie kompozytu</i>	<i>43</i>
6.1.2. <i>Właściwości strukturalne kompozytu</i>	<i>44</i>
6.1.3. <i>Właściwości optyczne</i>	<i>48</i>
6.2. <i>Właściwości strukturalne i optyczne kompozytów SiO₂:GaN domieszkowanych jonami Eu^{2+,3+} oraz Tb³⁺</i>	<i>52</i>
7. Nanokrystaliczne proszki GaN.....	58
7.1. <i>Otrzymywanie</i>	<i>58</i>
7.2. <i>Właściwości strukturalne</i>	<i>62</i>

7.3. Właściwości optyczne.....	65
7.3. Właściwości strukturalne i optyczne nanokrystalicznego GaN domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich.....	70
8. Dyskusja wyników badań	77
8.1. Zastosowanie nanokrystalicznego sprasowanego proszku GaN w homo - epitaksji	77
8.2. Agregacja nanoproszku GaN:Eu ³⁺ w mikrometryczne aglomeraty i ich właściwości	82
8.3. Fotoluminescencja pochodząca od nanokrystalicznego GaN – wpływ rozmiarowości	88
8.4. Zmniejszenie się rozmiaru krystalicznych proszków GaN wywołane przez domieszkowywanie ich jonami pierwiastków ziem rzadkich	93
9. Podsumowanie uzyskanych rezultatów.....	98
10. Spis rysunków	100
11. Dorobek autora	102
Lista publikacji bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską	102
Patenty	103
Lista pozostałych publikacji.....	103
Komunikaty konferencyjne.....	104
12. Spis literatury	106

1. Wstęp

Technologia nano obejmuje produkcję i zastosowanie fizycznych, chemicznych i biologicznych układów w skali począwszy od kilku atomów lub cząsteczek do wymiarów submikronowych, jak również użycie nano-struktur w układach makroskopowych. Przypuszcza się, że nanotechnologia będzie miała głęboki wpływ na światową gospodarkę i społeczeństwo w XXI wieku, porównywalny z technologią półprzewodnikową, techniką informatyczną, komórkową i molekularną biologią. Nanotechnologie obiecują przełom w takich obszarach jak produkcja materiałów, nanoelektronika, a dalej medycyna, przemysł samochodowy, energia, ochrona środowiska, informatyka oraz bezpieczeństwo narodowe. Nie wykluczone, że niebawem nanotechnologia spowoduje następną rewolucję przemysłową.

Odkrycie nowych typów materiałów, procesów i zjawisk w nanoskali, jak również rozwój nowych doświadczalnych i teoretycznych metod badań dostarczają świeżych pomysłów dla rozwoju nowatorskich nanosystemów i nanostrukturalnych materiałów. Jako pierwszy wizje nano-miniaturyzacji przedstawił w 1959 roku na corocznym spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w Kalifornii laureat nagrody Nobla Richard P. Feynman otwierając cykl wykładów zatytułowanych „Jest dużo miejsca na samym dnie” [1]. Wykorzystując znane fizyczne prawa, Feynman wyobraził sobie, kilka lat przed pierwszym użyciem słowa chip technologię używającą czarnej skrzynki, budującą nano-objekty manipulując pojedynczymi atomami lub cząsteczkami.

Dlatego dziś nanomateriały tworzą nową, atrakcyjną grupę tworzyw w ceramice i elektronice, decydującą o przekroczeniu kolejnej bariery technologicznej, tak w rozwoju prototypowych urządzeń jak i w różnorodnych zastosowaniach materiałowych. W szczególności nanomateriały na podstawie azotków metali grupy III układu okresowego są użyteczne i preferowane jako materiały dla zaawansowanych technologicznie wyrobów, takich jak efektywnie działający „niebieski” laser [2] czy diody LED [3] w zakresie światła od niebieskiego do ultrafioletu. Należy podkreślić, że w zaledwie kilkunastoletniej historii praktycznych zastosowań azotków grupy III, szczególnie to dotyczy azotku galu – GaN, większość aplikacji oparta jest na epitaksjalnych heterostrukturach zbudowanych z nanokrystalicznych warstw azotkowych na drodze jednego z procesów osadzania i krystalizacji z fazy gazowej (epitaksjalne procesy wzrostu MBE czy MOVPE). Sukces komercyjny tzw.

„niebieskich” diod LED i laserów na osnowie azotku galu poprzedzony był jednak prawie trzydziestoletnim okresem żmudnych badań w licznych ośrodkach akademickich jak i liczących się firm amerykańskich, europejskich czy azjatyckich. Wyraźnie mniej badań dotyczyło natomiast otrzymywania i charakterystyki nanoproszków, nanoceramik bądź to kompozytów tego i podobnych związków, a już szczątkowa jest problematyka wykorzystania tej formy materiałowej azotku galu w praktyce. Wynika to w znacznej mierze z tego, że przez lata główny impet badawczy ukierunkowany był na osiągnięcie założonych celów w warunkach ostrej rywalizacji o wygranie rywalizacji i usadowienie się na rynku „niebieskich” źródeł światła.

Ważnym zagadnieniem było poszukiwanie wydajnej i ekonomicznej metody otrzymywania nanoproszków jako podłoża dla potencjalnych, uzupełniających bądź konkurencyjnych w stosunku do monokrystalicznego GaN, zastosowań w optoelektronice i ceramice.

Innym stosunkowo nowym prężnie rozwijającym się kierunkiem badań w technologii syntezy materiałów półprzewodnikowych jest rozpatrywanie możliwości domieszkowania ich jonami pierwiastków ziem rzadkich. Azotek galu domieszkowany jonami ziem rzadkich to potencjalnie nowa generacja wydajnych luminoforów: GaN:(Er,Tb) [4,5] – zielony luminofor, GaN:(Pr,Eu) [6,7,8] – czerwony oraz GaN:Tm [9] – niebieski luminofor.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie metody syntezy nanometrycznych proszków GaN czystych i domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz zbadanie ich właściwości strukturalnych, morfologicznych i optycznych. Należy tutaj zaznaczyć, iż szczególny nacisk w niniejszej rozprawie położono na badania podstawowych właściwości fizycznych nanokryształów GaN. Związane jest to między innymi z faktem, iż są to stosunkowo nowe materiały, posiadające ogromne możliwości aplikacyjne. Dodatkowo zbadany został wpływ rozmiaru ziarna na właściwości luminescencyjne.

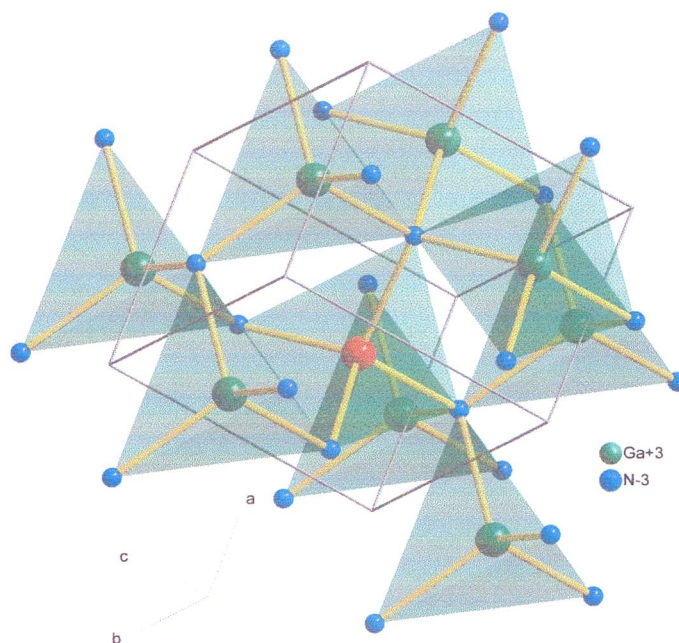
CZĘŚĆ OPISOWA

2. Właściwości fizykochemiczne azotku galu

Azotek galu jest przedmiotem intensywnych badań przede wszystkim ze względu na swoje właściwości: prostą i szeroką przerwę energetyczną (3,4 eV), dużą stabilność termiczną i znaczną odporność na działanie chemiczne.

Zainteresowanie tym związkiem oraz związkami potrójnymi typu GaN (In, Al) wynika z możliwości zastosowania ich w źródłach promieniowania w zakresie długości fali od światła żółtego do niebieskiego, a nawet ultrafioletu [10,11], oraz w tzw. elektronice wysokotemperaturowej.

Azotek galu krystalizuje zazwyczaj w układzie heksagonalnym typu wurcytu (rys. 1) o parametrach sieci $a = 3.18 \text{ \AA}$ i $c = 5.16 \text{ \AA}$ [12]. Istnieje również odmiana kubiczna typu blendy cynkowej [13]. Azotek galu ma właściwości fizyczne typowe dla półprzewodnikowych związków pierwiastków trzeciej i piątej grupy układu okresowego. Ma natomiast znacznie wyższą temperaturę topnienia ($1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$) niż pozostałe związki tej grupy: arsenki, antymonki czy bizmutki. Również odporność na utlenianie oraz reaktywne środowiska jest w przypadku azotku galu większa niż pozostałych połączeń $A_{III}B_V$. GaN nie ulega rozkładowi w gorących roztworach kwasów, a powoli rozkłada się w gorących, stężonych roztworach wodorotlenku sodu i potasu. Podstawowe parametry fizyko-chemiczne dla GaN zamieszczono w tab. 1.



Rys. 1. Schemat struktury krystalicznej GaN typu wurcytu. Czerwony atom symbolizuje atom domieszki np. Eu^{3+} .

Tab. 1. Podstawowe parametry fizyko-chemiczne GaN [134]

Struktura Parametr	wurcytu	blendy cynkowej
Grupa symetrii	$C_{6v}^4-P6_3mc$	T_d^2-F43m
Liczba atomów w 1cm^3	$8.9 \cdot 10^{22}$	$8.9 \cdot 10^{22}$
Temperatura debye'a	600 K	600 K
Gęstość	6.15 g cm^{-3}	6.15 g cm^{-3}
Stała dielektryczna (statyczna)	8.9 (300K)	9.7 (300K)
Stała dielektryczna (wysoko częstotliwościowa)	5.35 (300K)	5.3 (300K)
Stała sieciowa a	$3.160 \div 3.190 \text{ \AA}$	$4.52 \text{ \AA}$ (300K)
Stała sieciowa c	$5.125 \div 5.190 \text{ \AA}$	-
Współczynnik rozszerzalności termicznej a	$5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-
Współczynnik rozszerzalności termicznej c	$3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-
Przerwa energetyczna	3.47 eV (0 K) 3.39 eV (300K)	3.28 eV (0 K) 3.2 eV (300K)

3. Metody otrzymywania azotku galu

Istnieje wiele sposobów otrzymywania azotku galu, które można uszeregować następująco:

- I. Metody epitaksjalne stosowane w osadzaniu cienkich warstw GaN;
 - z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (MOVPE – *Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*),
 - z wiązek molekularnych (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*),
 - z fazy gazowej metodą wodorkową (HVPE – *Hydride Vapour Phase Epitaxy*),
- II. Metody otrzymywania monokryształów azotku galu
 - otrzymywanie monokryształów azotku galu metodą wysokociśnieniową,
 - metoda otrzymywania monokryształów GaN w wyniku transportu chemicznego,
 - metoda otrzymywania monokryształów GaN w wyniku reakcji metalicznego galu z amoniakiem,
 - metoda otrzymywania monokryształów GaN w wyniku reakcji chlorku galu z amoniakiem,
 - metoda otrzymywania monokryształów GaN w wyniku reakcji tlenku galu z amoniakiem,
 - otrzymywanie monokryształów GaN metodą MFX (*molten flux solution*),
- III. Metody otrzymywania azotku galu metodami benzeno-termalnymi,
- IV. Metody otrzymywania proszku azotku galu.
- V. Metoda zol-żel, umożliwiająca wzrost nanokrystalicznych wytrąceń GaN w matrycy szklanej.

3.1. Techniki epitaksjalne otrzymywania cienkich warstw GaN

Procesem technologicznym mającym najszersze zastosowanie przy wytwarzaniu warstw związków półprzewodnikowych AIII-N jest proces epitaksji, czyli proces kontrolowanego wzrostu monokrystalicznych warstw odwzorowujących strukturę krystaliczną podłoża. W technologii epitaksji warstw AIII-N stosuje się trzy techniki: MBE [14,15], MOVPE [16,17] i HVPE [18,19]. Proces MBE odbywa się w ultrawysokiej próżni ($\sim 10^{-11}$ hPa). Na podłoże podgrzane do kilkuset stopni Celsjusza kieruje się wiązki molekularne reagentów stanowiących źródło pierwiastków składowych osadzanej warstwy. Technika ta charakteryzuje się dużą precyzją kontroli procesu osadzania, głównie dzięki małej szybkości wzrostu warstw i możliwości śledzenia procesu *in-situ* przy użyciu analizatorów dyfrakcyjnych (np. RHEED) i innych. Cechy predestynują tę technikę do zastosowań badawczych. Zaletą MBE jest stosunkowo niska (niższa niż w MOVPE) temperatura podłoża (do około 900 °C). Przy stosowaniu MBE do wytwarzania warstw epitaksjalnych AIII-N konieczne jest stosowanie źródła azotu atomowego. Używa się skomplikowanych efuzyjnych komórek (tzw. krakingowych), które podnoszą i tak wysoki koszt aparatury. Technika MOVPE jest techniką epitaksji z fazy gazowej, w której część reagentów ma postać związków metaloorganicznych. Reagenty gazowe i metaloorganiczne rozkładają się w wysokiej temperaturze w reaktorze epitaksjalnym. Temperatura procesu epitaksji jest wyższa, niż w MBE, powyżej 1000 °C dla GaN i AlN. Proces prowadzi się przy ciśnieniu atmosferycznym lub obniżonym do poziomu kilkudziesięciu mmHg, gazem nośnym jest wodór lub azot. Również w tej technice można stosować kontrolę *in-situ* grubości i składu osadzanych warstw. Ze względu na duże szybkości wzrostu warstw i możliwość konstruowania przemysłowych reaktorów epitaksjalnych pozwalających prowadzić proces na kilku typowych podłożach 3-calowych jednocześnie. Technika MOVPE znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle, przede wszystkim w technologii diod elektroluminescencyjnych. Inną techniką osadzania warstw AIII-N z fazy gazowej jest technika HVPE, w której dzięki dużej szybkości wzrostu można uzyskać warstwy o grubości 300 ÷ 400 μm. Po ich odseparowaniu od podłoża i odpowiedniej obróbce, mogą zastępować kryształ objętościowy w homoepitaksji warstw AIII-N w technikach MOVPE bądź MBE.

3.1.1. Podłoża alternatywne stosowane w epitaksji

Prowadzone od szeregu lat badania mają na celu opracowanie powtarzalnej technologii wytwarzania materiałów i struktur spełniających wymagania konstrukcji przyrządów emitujących i wykrywających niebieskie światło oraz ultrafiolet, a także przyrządów elektroniki wysokotemperaturowej. Jednym z podstawowych ograniczeń rozwoju w badaniach podstawowych i aplikacyjnych jest brak tanich objętościowych, monokrystalicznych podłoży GaN o dużej powierzchni – odpowiednich dla technologii planarnej. Dlatego wprowadzono pojęcie podłoży alternatywnych w znaczeniu: wykonane z innego materiału niż azotki grupy III układu okresowego. Stosowane są podłoża alternatywne o odpowiedniej orientacji: szafir Al_2O_3 , węglik krzemu SiC , krzem Si , arsenek galu GaAs , galany LiGaO_2 NdGaO_2 , glinian LiAlO_2 czy ZnO . Warstwy osadzone na takich podłożach w technologiach MOVPE czy MBE są niestety mocno naprężone i zdefektowane. Wywołane jest to dużym niedopasowaniem stałych sieci, odmienną strukturą stosowanego podłoża i osadzonej warstwy, a także różnicą współczynników rozszerzalności termicznej podłoża i warstwy, co łącznie skutkuje m.in. dużą gęstością dyslokacji śrubowych, propagujących się od obszaru przejściowego podłoże-warstwa do powierzchni warstwy oraz, nierzadko, pękaniem struktury epitaksjalnej lub podłoża [20]. Stąd w wielu ośrodkach badawczych podstawowe prace dotyczą opracowania technologii quasi-objętościowych podłoży do zastosowań technologii epitaksji heterostruktur $(\text{In}, \text{Al}, \text{Ga})\text{N}$.

Rozwiązaniem może być albo próba syntezy kryształu azotku galu jako materiału na podłoże (z możliwością zastosowania w produkcji) – konieczne są jednak bardzo wysokie ciśnienia (do 2 GPa) i temperatura (do 2000 K) oraz czas krystalizacji co najmniej 100 godzin do wytwarzania podłoży o rozmiarach rzędu 100 mm^2 , metody sublimacyjne albo wytworzenie quasi-objętościowego materiału o cechach podłoża monokrystalicznego. Podłoża quasi-objętościowe o cechach podłoży monokrystalicznych próbuje się wytwarzać dwoma sposobami:

- a) techniką ELO (ELOG – epitaxial lateral over growth) lub SAE (selective epitaxy area),
- b) techniką HVPE (hydride vapour phase epitaxy), z ewentualnym zastosowaniem techniki MOVPE.

Wydaje się, że dalszy postęp w technologii struktur przyrządowych AIIIN uzależniony jest od rozwoju technologii otrzymywania podłoży, które zapewniają wytwarzanie warstwy buforowej GaN o zdecydowanie obniżonym poziomie koncentracji nośników defektów (rzędu 10^4 cm^{-2}), niskim tle koncentracji nośników ładunku w warstwie GaN niedomieszkowanej (spełniony warunek półizolacyjności, $n \sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) oraz o rozmiarach minimum 1,5 cala do zastosowań w technologii planarnej.

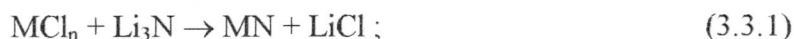
Niezależnie od wyboru techniki otrzymywania warstw azotku galu przydatnych do seryjnego wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych, konieczne jest stosowanie podłoży alternatywnych. Prace badawcze prowadzone z podłożami alternatywnymi mają na celu osiągnięcie poprawy jakości warstw epitaksjalnych i to niezależnie od techniki osadzania warstw [21].

3.2. Technologia otrzymywania monokryształów GaN

Monokryształy objętościowe azotku galu mogą znaleźć zastosowanie jako materiał podłożowy do osadzania homo-epitaksjalnych warstw tego związku. Opracowanie technologii otrzymywania dobrej jakości monokryształów objętościowych GaN jest niezmiernie trudnym wyzwaniem. Jedyną jak dotąd znaną metodą pozwalającą na uzyskiwanie dobrej jakości, lecz małych monokryształów azotku galu jest metoda wysokociśnieniowa opracowana w Instytucie Badań Wysokociśnieniowych PAN w Warszawie [22,23]. Niestety, istotnym ograniczeniem w zastosowaniu otrzymywanych monokrystalicznych podłoży GaN w technologii planarnej jest ich mała powierzchnia (około 1 cm^2), dość duży poziom naprężeń w otrzymywanych kryształach oraz wysoka koncentracja nieintencjonalnych domieszek. Opisywana metoda jest obecnie jedyną poznaną drogą pozwalającą zastosować uzyskane monokryształy do zastosowań komercyjnych. W warunkach wysokiego ciśnienia azotu uzyskano niebiesko-fioletową diodę opartą na monokryształach GaN [24].

3.3. Technologia benzeno-termalna

Wysokociśnieniowa metoda benzeno-termalna pozwala uzyskiwać nanometryczne proszki azotków w wysokim stopniu krystalizacji. Reakcja tworzenia się azotków zachodzi według następującej reakcji:



gdzie M to metal przejściowy. Reakcje przeprowadza się w reaktorze stalowym w ciśnieniach rzędu powyżej 100 atm oraz w temperaturze w zakresie od 300 do 400 °C. Jako rozpuszczalnika zazwyczaj używa się benzenu. Metodą tą otrzymano nanokrystaliczny GaN w reakcji GaCl₃ z Li₃N w benzenie; o średnim rozmiarze ziarna wynoszącym 30 nm [25-28]. Istotną zaletą tej metody jest bardzo niska temperatura syntezy wynosząca 280 °C oraz wynosząca ponad 80 % wydajność procesu. Jedynym mankamentem syntezy jest fakt iż cały proces przeprowadza się w ciśnieniowym reaktorze w idealnym środowisku bezwodnym. Technikami benzeno-termalnymi można uzyskać również inne azotki takie jak: ZrN [29], CN [30] i CrN [31]. Chen i in. [32] syntezując czysty metal galu metodą hydrotermalną (200 atm.) uzyskał przezroczysty lity blok azotku galu składający się z nanokrystalitów GaN o ciekawych właściwościach strukturalnych. Średni rozmiar pojedynczego krystalitu określony na podstawie badań TEM wynosił 12 nm.

3.4. Wytwarzanie polikrystalicznego proszku GaN

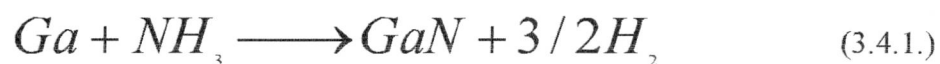
Z technologicznego punktu widzenia polikrystaliczny proszek azotku galu ma mniejsze znaczenie praktyczne niż monokryształy objętościowe czy warstwy epitaksjalne. Jednak szeroka gama metod pozwalająca otrzymywać proszki GaN o różnych wielkościach krystalitów, budzi żywe zainteresowanie wielu ośrodków naukowych na całym świecie. Poznanie podstawowych fizycznych właściwości tej formy materiałowej jest kluczowym celem, poprzedzającym późniejsze badania nad zastosowaniem tego materiału w urządzeniach komercyjnych. Pierwsze próby

otrzymywania proszku azotku galu pochodzą z 1932 roku. Syntezowano go w wyniku reakcji metalicznego Ga z NH_3 w zamkniętym reaktorze, w zakresie temperatur $800 \div 1000^\circ\text{C}$ [33].

Obecnie najbardziej rozpowszechnioną metodą otrzymywania wysokiej jakości czystego strukturalnie nanoproszku azotku galu jest metoda termicznej dekompozycji prekursora galowego (ang. combustion method) w przepływie gazowego reagenta azotującego. Zaletą tej metody jest możliwość uzyskiwania zarówno czystych jak i domieszkowanych azotków galu o rozmiarach krystalitów od kilkunastu nanometrów do kilkuset mikrometrów, charakteryzujących się dodatkowo bardzo wysokim stopniem krystalizacji i monodispersyjności rozmiaru ziarna. Domieszkowany lantanowcami nanokrystaliczny proszek GaN wykazuje silną luminescencję w zakresie od światła niebieskiego do ultrafioletu. W technice tej jako czynnika azotującego najczęściej używa się hydrazyny – N_2H_4 lub amoniaku NH_3 . Właśnie tego typu materiały nanokrystaliczne, domieszkowane jonami pierwiastków lantanowców o właściwościach luminescencyjnych, były głównym tematem badań eksperymentalnych przeprowadzonych w ramach realizacji niniejszej pracy.

Praktycznie wszystkie metody syntezy azotku galu polegają na użyciu amoniaku jako reagentu azotującego. Może to być gazowy amoniak, w atmosferze którego będzie przebiegał proces, a więc jest dostarczany do reagentu głównego (związku galu) niejako z zewnątrz. „Wewnętrzne” azotowanie ma natomiast miejsce w reakcjach rozkładu termicznego związków zawierających azot (adduktów z amoniakiem czyli soli amonowych). Nie otrzymuje się azotku w bezpośredniej syntezie z pierwiastków [34].

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania azotku galu jest reakcja metalicznego galu z amoniakiem w zakresie temperatur $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$.

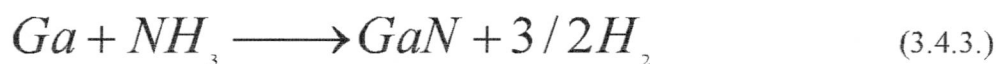
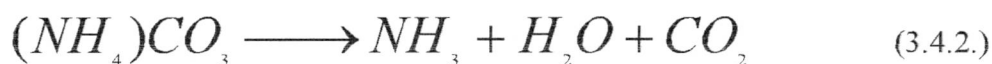


Stosując tego typu reakcje można uzyskać krystaliczne nano-belki GaN o średnicy 50-60 nm [35,36]. Polikrystaliczny proszek o strukturze wurcytu zawierający poszarpane aglomeraty o wielkości kilku mikrometrów uzyskano w reakcji metalicznego Ga i

azotując go w przepływie gazowego amoniaku w temperaturze 850÷950 °C i czasie od 2 do 12 godzin [37]. Ciekawe rozwiązanie w otrzymywaniu proszku GaN z metalicznego Ga zaproponowano w pracy [38]. Aby otrzymać proszek GaN o średnim rozmiarze ziarna 20÷200 nm zastosowano stało-prądowe łukowe wyładowanie plazmowe. Ciśnienie w komorze wynosiło 150÷600 Tor. Gazem inertnym była mieszanka N₂/NH₃ z różną koncentracją amoniaku. Jediną wadą tej metody jest częste utlenienie się do tlenku galu (β-Ga₂O₃) części metalicznego galu użytego jako prekursora galowego i konwertowanego do GaN.

Zasadniczą trudnością w realizacji procesu jest to, że gal w temperaturze reakcji jest cieczą (*t_f*=29.7 °C), stąd powierzchnia kontaktu międzyfazowego jest niewielka. Tworzący się azotek pokrywa powierzchnię metalu zwartą warstwą, która silnie ogranicza dyfuzję amoniaku. Całkowite przekształcenie metalu w azotek wymaga zastosowania dodatkowych rozwiązań. Po schłodzeniu mieszaniny galu i azotku galu, poddaje się ją zmieleniu, a następnie ponownemu azotowaniu. Otrzymanie azotku o składzie odpowiadającym teoretycznemu wymaga stosowania długiego czasu azotowania lub wielokrotnego mielenia.

Inną modyfikacją procesu jest dodanie do galu substancji, która w procesie rozkładu termicznego wydziela amoniak, co powoduje zarówno „wewnętrzne” azotowanie stopionego metalu jak i jego mieszanie. Związkiem, który doskonale spełnia te warunki jest węglan amonu. Mieszaninę galu z (NH₄)₂CO₃ powoli ogrzewa się do temperatury 1200°C w strumieniu amoniaku. W tych warunkach zachodzą następujące reakcje:



Wydzielanie się w dużych objętościach substancji gazowych powoduje energiczne mieszanie ciekłego układu reagentów. Od temperatury 500 °C mieszanina zestala się, jest jednak na tyle porowata, że proces azotowania amoniakiem dostarczanym z

zewnątrz trwa do temperatury 1200 °C. Otrzymany w ten sposób azotek nie zawiera co prawda wolnego galu, lecz jest zanieczyszczony tlenkiem, oraz trudnymi do usunięcia zanieczyszczeniami z węglanu amonu. Tlenek galu (III) reaguje z metalicznym galem tworząc, lotny w temperaturach powyżej 700 °C, tlenek galu (I), który można usunąć z powierzchni metalu przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Z tak przygotowanego metalu w wieloetapowym procesie azotowania amoniakiem uzyskuje się azotek o najniższym poziomie zanieczyszczeń tlenem.

Kolejnym reagentem używanym w syntezie azotku galu jest trójtlenek galu, który w reakcji z amoniakiem przekształca się z wydzielaniem wody w azotek zgodnie z reakcją



Stosując powyższą reakcję można uzyskiwać proszki azotku galu o różnych rozmiarach ziarna. Dowiedziono, że stosując metodę dekompozycji sześćfluorku galowo-europo-amonowego w gazowym amoniaku, można uzyskać nanokrystaliczny proszek GaN domieszkowany europem o średnim rozmiarze ziarna 1 µm [39,40,41]. Jako prekursora galowego użyto w tym przypadku komercyjnego azotanu galu. Pokazana przez autorów metoda jest zmodyfikowaną metodą otrzymywania GaN, która została opracowana przez Hahn i Juza już w 1940 roku [42]. Nanometryczne proszki (100 nm) uzyskano stosując jako prekursor wyjściowy oksywodorotlenek galowy GaOOH [43]. Zasadniczą różnicą w odróżnieniu do poprzednich metod jest fakt, iż konwersji do GaN podlega tutaj romboendryczna (α-Ga₂O₃) odmiana tlenku galu, a nie jak to jest z reguły β-Ga₂O₃. Azotując pod ciśnieniem 100 Tor w przepływie NH₃ mieszanek tlenku galu i metalicznego galu w proporcjach 1:4, autorzy pracy otrzymali bardzo drobny proszek GaN o średnim rozmiarze ziarna 45 nm [44].

Inną metodą otrzymywania polikrystalicznego GaN w reakcjach opierających się na wygrzewaniu w temperaturze odpowiednich prekursorów jest np. wygrzewanie w 1000 °C mieszaniny Ga/Li w NH₃ [45], lub wygrzewanie w temperaturach powyżej 1000 °C w zamkniętym systemie mieszaniny GaI₃/NH₄Cl/Li₃N [46]. W Polsce

preparatyką polikrystalicznego azotku galu zajmuje się Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie. Opracowano tam pyrolityczną metodę rozkładu amidku galu ($\{\text{Ga}(\text{NH})_{3/2}\}_n$) w gazowym lub ciekłym NH_3 [47,48]. Opiera się ona na reakcjach transaminacji i stopniowej deaminacji w układzie: $\text{Ga}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ + ciekły amoniak, prowadzącej do polimerowego imidka galu ($\{\text{Ga}(\text{NH})_{3/2}\}_n$). Związek ten w postaci proszku poddawany jest w drugim etapie pirolizie w temperaturach $300\div 1100\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze amoniaku, dając nanokrystaliczny GaN (2 – 30 nm).

Zmodyfikowana przez autora rozprawy metoda syntezy pozwala w reakcji $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ z NH_3 uzyskać krystaliczny proszek o średnim rozmiarze ziarna od 5 do 30 nm. Szczegółowy proces syntezy oraz zasadnicze różnice w stosunku do opisanych powyżej metod zostaną szczegółowo przedstawione w rozdziale 7.

3.5. Technologia zol-żel w produkcji nanokompozytów SiO₂:GaN

Technika zol-żel nie jest bezpośrednią metodą wytwarzania krystalicznych azotków, jednakże pozwala wytworzyć nanokrystaliczne wytrącenia zamknięte w matrycy szklanej. Istotną zaletą tej metody jest łatwości wprowadzania dowolnych domieszek do matrycy krzemionkowej na etapie zolu.

Proces otrzymywania materiałów metodą zol-żel na przykładzie krzemionki może być rozpatrywana jako metoda chemicznej syntezy materiałów nieorganicznych i niemetalicznych takich jak szkła i ceramiki. Proces zol-żel można podzielić na cztery etapy:

- **Hydroliza** - etap w którym następuje przygotowanie koloidalnego roztworu (zolu) w procesie hydrolizy użytego prekursora. Jest to przeprowadzenie dwuskładnikowego roztworu w układ ulegający stopniowej homogenizacji. Zachodzi ona zgodnie z reakcją:



lub w postaci ogólnej:



gdzie R jest grupą alkilową, M może być atomem metalu np. Ti, Al., Zr lub atomem niemetalu tak jak w przypadku Si.

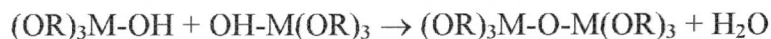
- **Kondensacja** – etap polimeryzacji łączący cząstki w łańcuchy, a następnie w sieć obejmującą całą objętość gęstego żelu. Na tym etapie powstają wiązania siloksanowe (Si–O–Si) i formowanie się krzemionki. Etap ten zachodzi zgodnie z dwoma równoległe zachodzącymi reakcjami:



oraz



lub w postaci ogólnej w reakcjach:



oraz



- **Suszenie** – etap w którym następuje konwersja mokrego żelu do żelu suchego (ang. xerogel) i polega na usunięciu możliwie dużej części cząsteczek alkoholu i wody.
- **Spiekanie (wygrzewanie)** – etap zagęszczenia czyli densyfikacji żelu zachodzący w temperaturze wyższej od temperatury suszenia żelu. Usunięte zostają resztki grup OH lub OR oraz ma miejsce zamykanie porów, któremu towarzyszy dalszy skurcz objętościowy. Może wtedy wystąpić niekorzystne zjawisko nazywane *pieniem się szkła*, a objawiające się pękaniem struktury. W procesie spiekania materiał szklisty staje się przezroczysty.

W metodzie tej jako prekursora galowego używa się najczęściej tlenku galu – Ga_2O_3 lub azotanu galu – $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$; tetraetoksylan TEOS lub tetrametoksylan – TMOS są prekursorami krzemionkowymi [49-52].

4. Metody charakteryzacji azotku galu

4.1. Charakteryzacja struktury i morfologii nanomateriałów

4.1.1. Rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD) i dyfrakcja elektronowa (SEAD)

Podstawową metodą pozwalającą na zidentyfikowanie struktury materiału i związanych z nią parametrów, takich jak:

- układ krystalograficzny w jakim materiał krystalizuje,
- typ sieci,
- parametry sieciowe komórki elementarnej (a, c)
- wskaźniki (hkl),
- budowa fazowa, analiza ilościowa faz,
- pomiar wielkości kryształitów,
- pomiar naprężeń

jest metoda analizy dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) na płaszczyznach krystalograficznych analizowanego materiału. Zjawisko dyfrakcji zajdzie tylko wtedy, jeśli na kryształ będzie padać promieniowanie o długości fali mniejszej lub równej parametrom sieci kryształu. Promieniowanie rentgenowskie emitowane jest z lamp, w których zastosowano różne materiały anody (Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, W). Długość fali promieniowania rentgenowskiego zmienia się od 0,021 nm do 0,275 nm [53]. Rejestrację dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przeprowadza się za pomocą licznika Geigera-Müllera lub scyntylacyjnego. Rezultatem jest dyfraktogram, na którym piki o różnym natężeniu i położeniu odpowiadają określonym płaszczyznom scharakteryzowanych wskaźnikami (hkl). Natężenie wiązki ugiętej na płaszczyznach krystalograficznych jest rejestrowane przy odpowiednim kącie dyfrakcji. Wzmocnienie impulsu następuje, gdy spełnione jest równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.1.1.1)$$

gdzie: n- rząd ugięcia,

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,

d- odległość płaszczyzn sieciowych,

θ - kąt między płaszczyzną a promieniowaniem padającym.

Wiadomo, że materiały o małej masie atomowej wykazują dobrą przenikliwość, a o dużej masie atomowej utrudniają przenikanie promieni rentgenowskich. Gdy rozmiary krystalitów ciała stałego wynoszą mniej niż 100 nm, w diagramie dyfrakcyjnym proszkowym próbek obserwuje się poszerzenie linii dyfrakcyjnej w stosunku do normalnej, skończonej jej szerokości, będącej wynikiem różnych czynników instrumentalnych (geometrii źródła, geometrii szczelin, absorpcji w preparacie, braku ścisłej monochromatyczności źródła promieniowania, itp.). Parametrem charakteryzującym poszerzenie linii rentgenowskiej, jest najczęściej połówkowa szerokość linii B w mierze kątowej (szerokość przy połowie maksymalnej jej intensywności), skorygowana o szerokość instrumentalną. Stosując metodę Scherrer'a można określić wielkość krystalitów. Znając szerokość połówkową linii dyfrakcyjnej, wielkość krystalitów w metodzie Scherrer'a określa się ze wzoru:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos\theta_B} \quad (4.1.1.2)$$

gdzie: D- średnica krystalitów (cząstki krystalicznej),

B – szerokość linii dyfrakcyjnej mierzona w połowie jej maksymalnego natężenia (w radianach),

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,

θ_B - kąt ugięcia wiązki promieniowania odpowiadający maksimum braggowskiemu.

Omówiona tu w zarysie metoda, oparta na równaniu Scherrer'a [4.1.1.2], daje średnią wartość D, której dokładność szacuje się na około 20 %, co jest spowodowane głównie różnym kształtem i rozkładem rozmiarów cząstek. Metody te nadają się szczególnie dobrze do cząstek o rozmiarach 3-50 nm [54], dla których ustalenie profilu względem tła nie przedstawia większych trudności, a różnica szerokości połówkowych – obserwowanej i instrumentalnej – jest wystarczająco duża, pod warunkiem oczywiście, że linie poszczególnych faz nie pokrywają się.

Inną techniką analizy strukturalnej związków, szczególnie użyteczną w przypadku badania materiałów kompozytowych i proszkowych jedno lub wielofazowych, jest selektywna mikroskopowa dyfrakcja elektronowa (SEAD z ang. Selected Electron Area Diffraction). Co najważniejsze, możliwość wykorzystania zjawiska dyfrakcji wiązki elektronów na wybranym obszarze powiększenia mikroskopowego i jej zilustrowanie w postaci rejestrowanych na elektronogramie kołowych refleksów umożliwia

identyfikację struktury wybranego obszaru próbki. SEAD wiąże się ściśle z metoda wskaźnikowania obrazów dyfrakcyjnych. Terminem tym nazywa się procedurę, w wyniku której możemy stwierdzić od jakich płaszczyzn pochodzą pierścienie, czy refleksy obserwowane na zdjęciu dyfrakcyjnym. W przypadku materiału polikrystalicznego (gdy na zdjęciu obserwujemy pierścienie) wskaźnikowanie sprowadza się od określenia typu płaszczyzn (hkl w notacji krystalograficznej), natomiast w przypadku refleksów pochodzących od pojedynczego ziarna trzeba uwzględnić relacje geometryczne wzajemnych położen refleksów, co prowadzi do podania jednego z wielu możliwych (krystalograficznie równoważnych) opisów wskaźnikowania zdjęcia [55].

4.1.2. Transmisyjny mikroskop elektronowy w badaniach nanomateriałów

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) oraz jej współczesna odmiana wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa (HRTM), jest jedną z najważniejszych metod badawczych dostarczających informacji o morfologii materiałów tj. określenia kształtów i rozmiarów cząstek. Metodą TEM mogą być badane obiekty zarówno krystaliczne jak i bezpostaciowe i co bardzo ważne uzyskuje się informacje nie tylko z powierzchni lecz również z objętości próbki. Oznacza to, że próbka może mieć złożona strukturę przestrzenną (np. nanocząsteczki w matrycy lub samoorganizujące się nanocząsteczki). Oczywiście jak każda metoda badawcza, TEM ma pewne ograniczenia. Najważniejsze z nich to konieczność przygotowania preparatów w postaci cienkich warstw (do kilkuset nm grubości), transparentnych dla wiązki elektronów oraz możliwość wystąpienia uszkodzeń bądź zmian próbki pod wpływem działania wysokoenergetycznego wiązki elektronów [56].

Wyjątkowa zdolność rozdzielcza TEM wynika przede wszystkim z faktu zastosowania promieniowania o bardzo małej długości fali. Dla typowych przyrządów pracujących przy napięciu 200 keV długość fali elektronów wynosi 0,0025 nm. Elektrony silnie oddziałują z atomami próbki i nawet niewielkie krystality (o rozmiarach pojedynczych nm) dają zauważalne i rejestrowalne efekty dyfrakcyjne. Mamy więc dwie komplementarne metody określania struktury atomowej cząstek – HRTEM oraz selektywna dyfrakcję elektronową SEAD. Warto podkreślić istotną różnicę między dyfrakcją elektronów a dyfrakcją promieni rentgenowskich. Promieniowanie X znacznie słabiej oddziałuje z materią niż elektrony (wartość atomowych

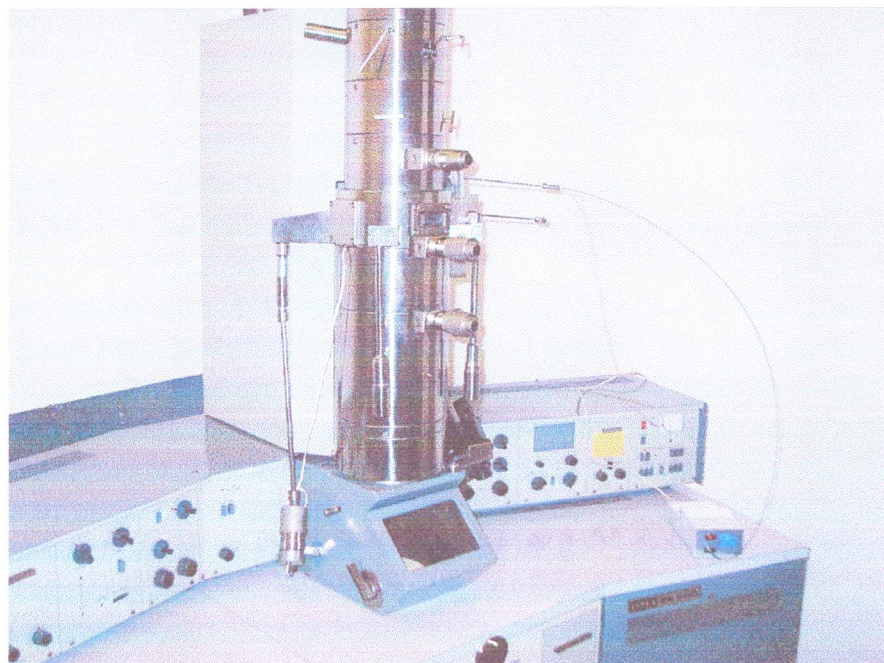
współczynników rozpraszania jest ponad 1000 razy mniejsza) i uzyskanie mierzalnego obrazu dyfrakcyjnego wymaga większych kryształitów.

4.2. Badania optyczne w charakteryzacji materiałów nanokrystalicznych

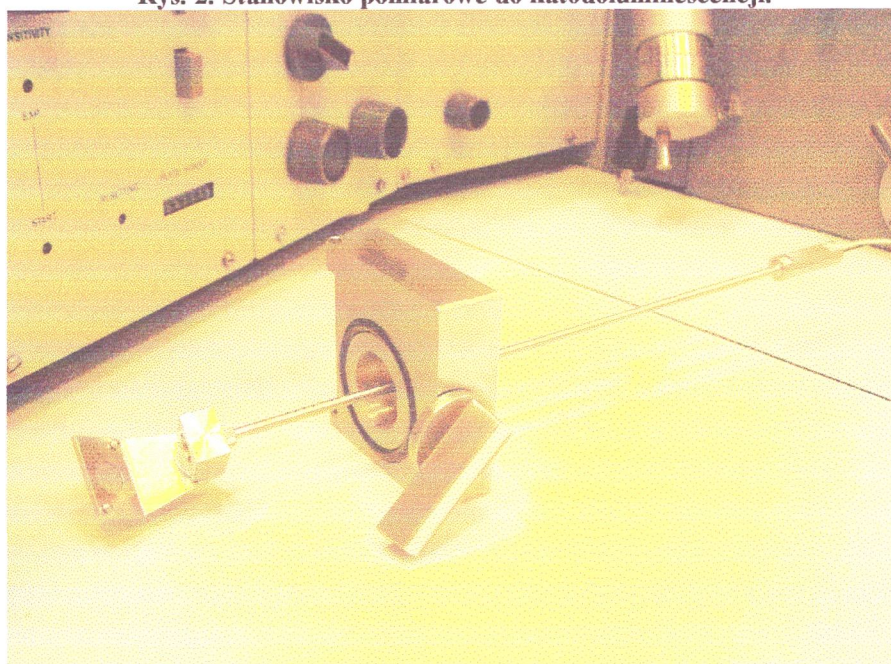
Wszystkie opisane poniżej metody badawcze dotyczą pomiarów w skali makroskopowej zaś ich wyniki są średnią dla całej reprezentacji nanokryształów biorących udział w eksperymencie. Stosowane w trakcie prowadzonych badań optyczne metody pomiarowe z racji swoich ograniczeń rozróżniania obiektów maksymalnie do zakresu pojedynczych mikrometrów nie pozwalają na analizę spektroskopową pojedynczych kryształów o rozmiarze poniżej 50 nm. Z tego też powodu istotne jest powiązanie uzyskanych wyników spektroskopii optycznej z wynikami badań mikroskopowych oraz wybór do pomiarów materiałów o możliwie wąskim rozkładzie rozmiarów ziaren.

Podstawowym narzędziem wykorzystywanym w niniejszej pracy do analizy właściwości optycznych nanokrystalicznego GaN oraz GaN domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich jest spektroskopia luminescencyjna. Wnikliwa interpretacja widm luminescencyjnych pozwala określić stopień zdefektowania struktury jak i efekty związane z tzw. rozmiarowością oraz ocenić możliwość zastosowania takich związków w układach opto-elektronicznych. Pomiar widm luminescencyjnych badanych próbek obejmuje obserwację i rejestrację widm luminescencyjnych wywołanych zarówno pod wpływem wzbudzenia wiązką monochromatyczną (źródłem jest laser) PL - fotoluminescencja, jak również wiązką elektronów (źródłem jest katoda) KL - katodoluminescencja. Analiza poszczególnych przejść elektronowych obserwowanych jako wąskie linie luminescencyjne pochodzących od jonu lantanowca pozwala również określić pozycje takiego jonu w sieci krystalicznej matrycy, np. zachodzących ze zmianą rozmiarów nanokryształów. Ponadto możliwe jest określenie na podstawie widm luminescencyjnych krytycznego rozmiaru dla którego emisja pochodząca od przerwy energetycznej GaN będzie obserwowana. Źródłem monochromatycznego promieniowania wzbudzającego w przypadku matrycy GaN jest argonowy laser pracy ciągłej o długości fali wzbudzającej 300 nm. W zależności od potrzeb detektorem jest monochromator (Jobin Yvon) wyposażony półprzewodnikowy w fotopowielacz GaAs o rozdzielczości 0,1 nm lub kamera CCD (Ocean Optics Spectrometer SD2000) o rozdzielczości 1,2 nm.

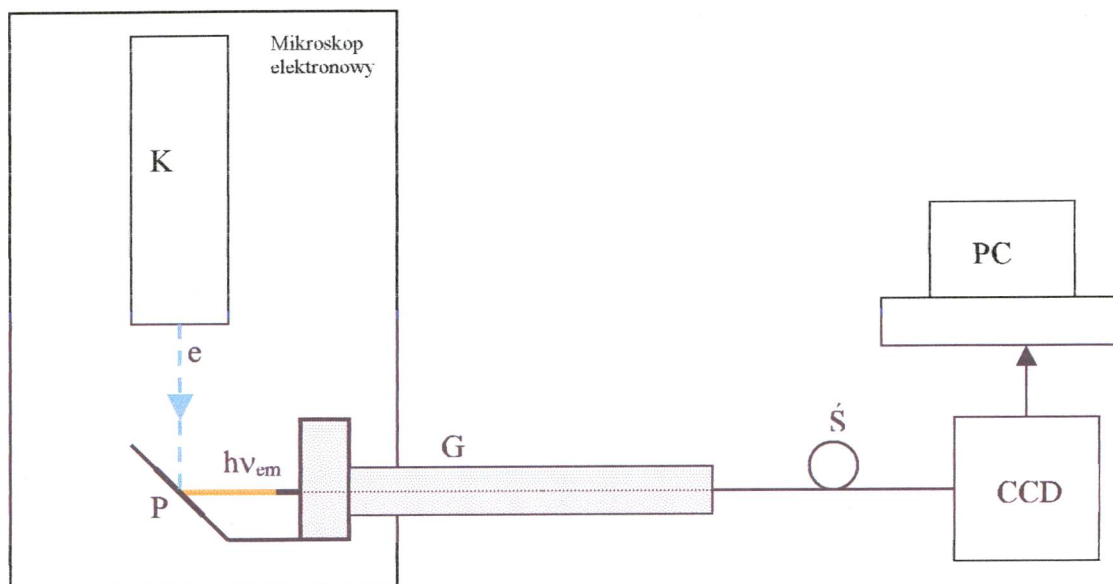
Do pomiarów widm katodoluminescencyjnych posłużyło zaprojektowane przez autora pracy stanowisko pomiarowe (rys. 2 i 3) [57,58]



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do katodoluminescencji.



Rys. 3. Głowica pomiarowa do pomiarów widm katodoluminescencyjnych.



Rys. 4. Schemat układu do pomiaru widm katodoluminescencyjnych pod wpływem wzbudzenia wiązką elektronów; gdzie: K- katoda jako źródło promieniowania wiązki elektronowej, e- wiązka elektronów, $h\nu_{em}$ - emisja widma katodoluminescencji, P- badana próbka, G- głowica pomiarowa, Ś- światłowód, CCD- spektrofotometr, PC- rejestrator.

Pomiary widm katodoluminescencyjnych badanych próbek pod wpływem wzbudzenia wiązką elektronów (zjawisko katodoluminescencji) zostały przeprowadzone na pokazanym schematycznie na rys. 4 układzie pomiarowym. W tym przypadku źródłem promieniowania jest wiązka elektronów pochodząca z katody transmisyjnego mikroskopu elektronowego firmy Tesla BC 500 (napięcia przyspieszające 90 kV, zakres temperatur do 1100 K). Głowica pomiarowa G jest tak zaprojektowana, aby stanowiła integralną część mikroskopu. Zaprojektowana głowica pomiarowa ma również na celu: umocowanie próbki pod kątem 45° oraz zbieranie za pomocą wklejonego do niej światłowodu (integralna część głowicy) emitowanego widma luminescencyjnego. Należy zaznaczyć że transmisyjny mikroskop elektronowy służy w tym przypadku tylko jako źródło wiązki elektronowej, zapewniając odpowiednią próżnię i geometrię. Główną zaletą wzbudzenia wiązką elektronów jest fakt iż wzbudzamy tutaj wszystkie aktywne optycznie domieszki. Czasami można również zaobserwować dodatkowe przejścia elektronowe z jonu lantanowca nie obserwowane w badaniach fotoluminescencyjnych.

Widma absorpcyjne zostały zmierzone za pomocą spektrofotometru Cary 5E w zakresie UV-VIS-NIR oraz IR. Pomiary miały na celu wyznaczenie pasm absorpcji

matrycy oraz jonów lantanowców. Pomiary w zakresie IR miały na celu wyznaczenie zawartości grup hydroksylowych (OH).

Spektroskopia Ramana i absorpcyjna IR są technikami umożliwiającymi uzyskanie wielu informacji o strukturze faz, rodzaju i sile wiązań chemicznych, defektach. Z tego powodu techniki te stały się wartościowymi narzędziami w badaniach nanomateriałów. W szczególności warto zwrócić uwagę, iż w widmach wibracyjnych ciał stałych obserwuje się dwa rodzaje modów wibracyjnych. Są to mody wewnętrzne, które są wrażliwe na porządek bliskiego zasięgu oraz mody zewnętrzne (sieciowe), które zależą bardzo silnie od struktury i odpowiadają one translacyjnym lub obrotowym ruchom całych cząstek lub jonów. Mody te są bardzo wrażliwe na porządek dalekiego zasięgu. Wiadomo, że w przypadku widm Ramana i IR różnice między właściwościami materiałów litych i nanomateriałów wynikają z dużego udziału atomów znajdujących się w warstwie przypowierzchniowej nanoziarna, które różnią się istotnie właściwościami spektroskopowymi od atomów położonych we wnętrzu ziaren.

5. Własności optyczne jonów pierwiastków ziem rzadkich

Jonami domieszkującymi badane kompozyty i proszki są trójdodatnie kationy lantanowców: europu (Eu^{3+}) i terbu (Tb^{3+}).

Jony lantanowców są interesujące ze względu na swoją strukturę elektronową. W szeregu lantanowców liczba powłok elektronowych nie ulega zmianie pomimo wzrostu liczby atomowej. W wyniku tego obserwuje się bardzo mały wpływ kolejnych elektronów wypełniających podpowłokę $4f$ na rozmiary atomów. Badania widm lantanowców, wykazują, że stanom podstawowym odpowiada zewnętrzna konfiguracja elektronowa $4f^n 6s^2$, bądź $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. W trójwartościowych jonach ziem rzadkich brakuje dwóch elektronów s i jednego elektronu d , jeżeli występował w atomie. Zatem stany podstawowe trójwartościowych lantanowców mają puste powłoki $5d$ i $6s$, wypełnione powłoki $5s$ i $5p$, oraz w zależności od lantanowca od 1 do 14 elektronów na powłoce $4f$. Konfigurację elektronową stanów podstawowych i trójwartościowych kationów badanych pierwiastków przedstawia tab. 2:

Tab. 2. Struktura elektronowa atomu europu i terbu

Z	Symbol	Konfiguracja elektronowa obojętnych atomów	Konfiguracja jonowa Ln^{3+} i Ln^{2+}
63	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6 5s^2 5p^6$ $4f^7$ dla Eu^{2+}
65	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8 5s^2 5p^6$

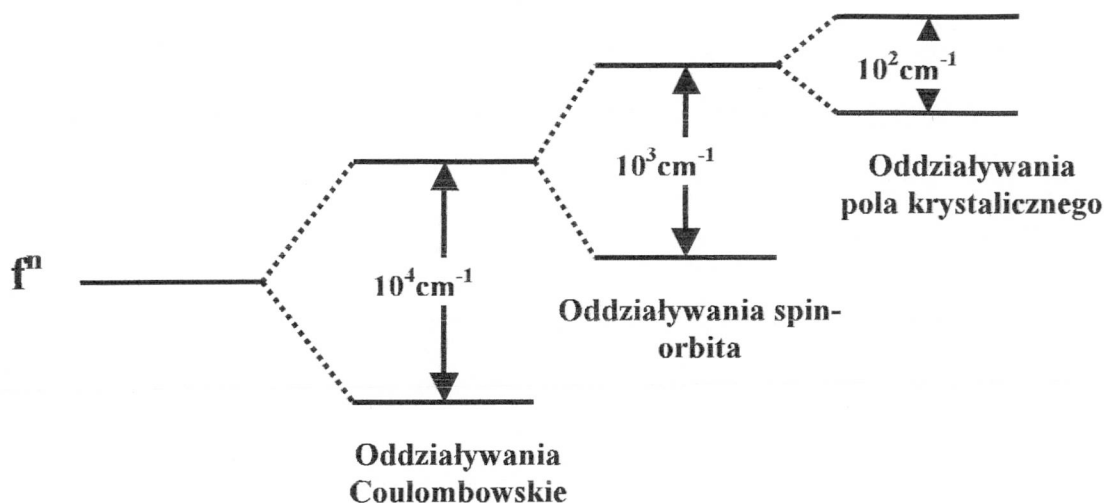
Korzystając z rozważań o sprzężeniu spinowo orbitalnym otrzymamy pełną listę stanów podstawowych i wzbudzonych przedstawiono w tab. 3.

Tab. 3. Termny odpowiadające konfiguracji f^n .

	Term Russella-Saundersa	Stany spinowo-orbitalne
Eu	5D	1D_0 1D_1 1D_2 1D_3
	7F	7F_0 7F_1 7F_2 7F_3 7F_4 7F_5 7F_6
Tb	5D	1D_4 1D_3
	7F	7F_6 7F_5 7F_4 7F_3 7F_2 7F_1 7F_0

Jeżeli jony lantanowców zostaną umieszczone w matrycy krystalicznej nastąpi dodatkowe rozszczepienie poziomów spinowo-orbitalnych. Rozszczepienia te są bardzo małe, około rząd mniejsze niż rozszczepienia wywołane przez oddziaływanie spin-orbita i noszą nazwę poziomów Starkowskich.

Oddziaływania pomiędzy jonami oraz rozszczepienia powstałe w ich wyniku przedstawiono na rys.5.



Rys. 5. Poglądowe przedstawienie rozszczepień poziomów energetycznych jonów ziem rzadkich (bez zachowania skali rozszczepienia).

Ponieważ elektrony $4f^n$ są ekranowane przez elektrony $5s$ i $5p$, wpływ zewnętrznego otoczenia na ich właściwości spektroskopowe jest znikomy. Dzięki temu widma elektronowe jonów lantanowców, którymi domieszkowane są materiały krystaliczne są bardzo podobne do widm swobodnych jonów. Poziomy energetyczne jonów lantanowców w kryształach były obszernie zbadane i wyznaczone przez Dieke'go w 1968 roku [59].

5.1. Procesy absorpcji i emisji

Jeżeli cząsteczkę lub atom o poziomach energetycznych E_1 i E_2 umieści się w polu promieniowania elektromagnetycznego, to taka cząsteczka pochłonie foton o energii $h\nu$ równej różnicy $E_2 - E_1$ i zostanie wzbudzona z niższego poziomu energetycznego E_1 do poziomu wyższego E_2 . Proces taki nazywamy *absorpcją wymuszoną*. Prawdopodobieństwo pochłonięcia przez cząsteczkę fotonu w jednostce czasu dP_{12}/dt , jest proporcjonalne do liczby fotonów o energii $h\nu$ w jednostce objętości i może być wyrażone przez widmową gęstość energii pola promieniowania $\rho(\nu)$ wyznaczoną przez prawo promieniowania Plancka:

$$\frac{d}{dt}P_{12} = B_{12}\rho(\nu) \quad (5.1.1)$$

gdzie: $\rho(\nu)$ z prawa promieniowania Plancka wynosi

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (5.1.2)$$

Czynnik B_{12} jest *współczynnikiem Einsteina dla absorpcji wymuszonej*.

Pole promieniowania może także wymusić przejście cząsteczki ze stanu wzbudzonego E_2 do stanu niższego E_1 z jednoczesną emisją fotonu o energii $h\nu$. Taki proces nazywa się *emisją wymuszoną*. Prawdopodobieństwo emisji jednego fotonu wymuszonego przez cząsteczkę w jednostce czasu jest równe:

$$\frac{d}{dt}P_{21} = B_{21}\rho(\nu) \quad (5.1.3)$$

gdzie B_{21} jest *stałym współczynnikiem Einsteina dla emisji wymuszonej*.

Jeżeli cząsteczka wzbudzona, w stanie energetycznym E_2 , może spontanicznie zmienić swoją energię na energię fotonu $h\nu$, to promieniowanie może być emitowane w dowolnym kierunku, a prawdopodobieństwo spontanicznej emisji przez cząstkę fotonu w jednostce czasu dP_{21}^{spont}/dt , zależy od budowy cząsteczki i rodzaju przejścia $E_2 \rightarrow E_1$, natomiast jest niezależne od zewnętrznego promieniowania

$$\frac{d}{dt}P_{21}^{spont} = A_{21} \quad (5.1.4)$$

Czynnik A_{21} jest *współczynnikiem Einsteina dla emisji spontanicznej* i nazywany jest często prawdopodobieństwem przejścia spontanicznego

Prawdopodobieństwo P_{ij} przejścia cząsteczki ze stanu wzbudzonego E_i do stanu niżej leżącego E_j w wyniku spontanicznej emisji kwantu światła $h\nu = E_i - E_j$ jest zgodne z zależnością (5.1.4). Jeżeli ze stanu wzbudzonego E_i mogą zachodzić przejścia do różnych stanów dolnych E_j to całkowite prawdopodobieństwo przejścia wynosi:

$$A_i = \sum_j A_{ij} \quad (5.1.5)$$

Ubytek dN_i obsadzenia N_i w przedziale czasu dt wynosi $dN_i = -A_i N_i dt$, co po rozwiązaniu równania daje zależność:

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t} \quad (5.1.6)$$

gdzie N_{i0} jest obsadzeniem stanu dla $t=0$. W czasie $\tau_i = 1/A_i$ obsadzenie N_i maleje e razy w stosunku do wartości początkowej, którą miało w chwili $t=0$. Wielkość τ_i jest *średnim czasem życia* wzbudzonego poziomu E_i ze względu na emisję spontaniczną.

5.2. Reguły wyboru – przejścia wewnątrz konfiguracyjne

Wewnątrz-konfiguracyjne przejścia $4f-4f$ są przejściami typu $u \rightarrow u$, a więc zakazanymi regułą Laporte'a [60]. Można je podzielić na cztery podstawowe typy [61]:

- Przejścia wymuszonego dipola elektrycznego indukowanego przez pole krystaliczne; ich pojawienie związane jest z faktem, że ligandy otaczające jon centralny wytwarzają pole elektrostatyczne, które oddziałuje z jonom lantanowca w wyniku czego następuje mieszanie się stanów konfiguracji $4f^n$ z konfiguracją wzbudzoną $4f^{n-1}5d$ o przeciwnej parzystości. Wobec tego przejścia przestają być typowymi $u \rightarrow u$, ale zawierają też domieszkę $g \rightarrow u$, co tym samym ogranicza zakaz Laporte'a. Ma to miejsce zazwyczaj w kompleksach nie posiadających środka symetrii.
- Przejścia wymuszonego dipola elektrycznego indukowanego przez drgania sieci. Struktura geometryczna jonu kompleksowego nie jest statyczna, ponieważ ligandy drgają wokół położenia równowagi. Prowadzi to do chwilowego obniżenia symetrii jonu kompleksowego.
- Przejścia dipola magnetycznego; Pomimo że są to przejścia dozwolone na parzystość są o jeden rząd słabsze niż zabronione przejścia typu dipola elektrycznego. W widmach absorpcyjnych związków lantanowców oba typy przejść mogą mieć podobną intensywność, ponieważ przejścia indukowanego dipola elektrycznego pojawiają się jako konsekwencja zaburzeń jonu centralnego.

- Przejścia elektrycznego kwadrupola; Przejścia te są dozwolone między stanami o tej samej parzystości, jednakże ze względu na bardzo małą intensywność są rzadko obserwowane eksperymentalnie.

5.3. Teoria Judd'a-Ofelt'a

W izolowanych, trójdodatnich jonach lantanowców dominuje mechanizm przejść pomiędzy stanami należącymi do konfiguracji elektronowej $4f^n$, w której prawdopodobieństwo dla przejść dipola elektrycznego jest dużo większe niż dla przejść dipola magnetycznego. Prawdopodobieństwo przejść jest zwykle określana jest w oparciu o modele fenomenologiczne.

Prawdopodobieństwo spontanicznego przejścia typu dipola elektrycznego wyznaczamy ze wzoru:

$$A^{ed}(i, j) = \frac{64\pi^4 \nu_{ij}^3}{3hc^3 g_i} \sum_{ij} |\langle i | \mu | j \rangle|^2 \quad (5.3.1)$$

gdzie $\langle i | \mu | j \rangle$ jest elementem macierzowym operatorów momentów dipolowych μ , przejścia $i \rightarrow j$. Jak widzimy we wzorze (5.3.1) właściwości spektroskopowe badanych kryształów zależą tylko od wartości momentów dipolowych μ .

Suma kwadratów występująca we wzorze (5.3.1) dla prawdopodobieństwa przejść spontanicznych nazywana jest siłą linii lub siłą przejścia i przedstawiana jest w postaci:

$$S_{ed} = \sum_{ij} |\langle i | \mu | j \rangle|^2 \quad (5.3.2)$$

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania możemy przedstawić współczynniki Einsteina dla absorpcji B_{21} oraz emisji A_{21} pod postacią:

$$A_{ij} = \frac{1}{g_i} \frac{64\pi^4 \nu_{ij}^3}{3hc^3} S_{ed} \quad (5.3.3)$$

$$B_{ji} = \frac{1}{g_i} \frac{8\pi^3}{3h^2} S_{ed} \quad (5.3.4)$$

Aby określić intensywność danego przejścia należy obliczyć S_{ed} . Jedną z wielu metod jest zastosowanie przybliżenia opracowanego niezależnie przez dwóch naukowców Judd'a [62] i Ofelt'a [63]. Przyjmując szereg uproszczeń i założeń zawarli we wzorach teoretyczny opis zachowania się jonu w polu wytworzonym przez matrycę krystaliczną. Pozwoliły one na obliczenie siły linii dla danego przejścia S_{ed} . Głównymi założeniami było; określenie parytetów (parzystości) dla stanów domieszki, między którymi następuje przejście, określenie wartości wypadkowego spinowego momentu pędu S i wypadkowego orbitalnego momentu pędu, oraz określenie wypadkowej całkowitego momentu pędu J . Dodatkowo zakładając iż rozszczepienie poziomów energetycznych jest nieistotne w porównaniu z szerokością przerwy energetycznej między poziomami, pominęli konieczność znajomości wartości energii stanów wzbudzonych, funkcji falowych poziomów wzbudzonych oraz nieparzystej części potencjału pola krystalicznego.

Dzięki tym założeniom można przedstawić siłę linii, dla określonego przejścia dipolowego, między stanami E_i i E_j . Stosując fenomenologiczne parametry intensywności Ω_t ($t = 2, 4, 6$), oddające wpływ niecentrosymetrycznego otoczenia jonu (matrycy krystalicznej) na jego właściwości spektroskopowe oraz elementów macierzowych $|U_t|$ niezależnych od matrycy, a charakterystycznych dla jonu domieszki, wyprowadzono wzór na siłę linii (5.3.5):

$$S_{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle f^n [\alpha SL] J \parallel U^{(t)} \parallel f^n [\alpha' S' L'] J' \right\rangle^2 \quad (5.3.5)$$

, gdzie:

U – element macierzowy charakterystyczny dla danego jonu domieszki

α, S, L, J – liczby kwantowe opisujące stan początkowy jonu

α', S', L', J' – liczby kwantowe opisujące stan końcowy jonu

Łącząc wzory (5.3.1) i (5.3.5) otrzymujemy wzór na prawdopodobieństwo przejścia (współczynnik Einstein'a):

$$A_{ij} = \frac{64\pi^4 \nu_{ij}^3 e^2}{3hc^3 g_i} \chi \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle f^n [\alpha SL] J \| U^{(t)} \| f^n [\alpha' S' L'] J' \rangle^2 \quad (5.3.6)$$

gdzie χ to lokalna korekta pola krystalicznego (tzw. korekta Lorentza), powiązana ze współczynnikiem załamania w matrycy zależnym od długości fali, wzorem:

$$\chi = \frac{n(\lambda)(n(\lambda)^2 + 2)^2}{9} \quad (5.3.7)$$

Rozpatrując wg klasycznej teorii promieniowania, atom jako oscylator absorbujący lub emitujący określoną długość fali to możemy powiązać siłę linii z siłą oscylatora.

$$f_{teor} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)} \frac{1}{\lambda} \chi_{ed} S_{ed} \quad (5.4.8)$$

gdzie:

m – masa elektronu ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg),

c – prędkość światła ($2,99 \cdot 10^8$ m/s),

h – stała Planck'a ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ J*s),

$(2J+1)$ – multipletowość.

Na podstawie widm absorpcyjnych danego kryształu, zarejestrowanych w temperaturze pokojowej możemy policzyć eksperymentalną wartość siły oscylatora:

$$f_{eksp} = \frac{mc^2}{e^2 N \pi \lambda^2} 4\pi \epsilon_0 \Gamma \quad (5.3.9)$$

, gdzie:

e – ładunek elektronu ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C),

ϵ_0 – stała dielektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m),

N – koncentracja jonów domieszki (m^{-3}),

$\Gamma = \int \alpha(\lambda) d\lambda$,

α – współczynnik absorpcji (m^{-1}).

Współczynniki intensywności Ω_t wyznacza się fitując f_{teor} z otrzymanym z pomiarów f_{exp} tak długo, aż uzyskane odchylenie standardowe RMS [wzór (5.3.10)] będzie najmniejsze z możliwych do uzyskania.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{\text{teor}} - f_{\text{exp}})^2}{n}} \quad (5.3.10)$$

gdzie:

X – liczba analizowanych przejść,

Y – liczba wyznaczanych parametrów (w tym przypadku 3 dla $\Omega_{t=2,4,6}$)

Otrzymane parametry Ω_t , pozwalają obliczyć intensywności wszystkich przejść promienistych A_{ij} . Obliczone prawdopodobieństwo przejść pozwala obliczyć czasy życia poziomów wzbudzonych:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad (5.3.11)$$

Oraz współczynniki rozgałęzienia luminescencji z poziomu „i”:

$$\beta_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} \quad (5.3.12)$$

5.4. Jony pierwiastków ziem rzadkich w półprzewodnikach

Domieszkowanie kryształów jonami lantanowców ma bardzo ważne znaczenie w optoelektronice i szeroko stosowane jest we wzmacniaczach światłowodowych oraz laserach półprzewodnikowych. W tym rozdziale zostaną przedstawione własności optyczne półprzewodników domieszkowanych jonami lantanowców na przykładzie GaN:Eu³⁺, Tb³⁺. Główny nacisk zostanie położony na europ który domieszkowując GaN, tworzy potencjalne pole do zastosowań takiego materiału jako nowej klasy luminoforu. Najbardziej popularną grupą luminoforów użytych w CRT (ang. cathode ray tube) wykorzystujących charakterystyczne przejścia elektronowe jonów na +3 stopniu utleniania stanowią erb (Er³⁺), europ (Eu³⁺), terb (Tb³⁺) i cer (Ce³⁺), które emitując nasycone kolory czerwień, zieleń i błękit pozwalały uzyskać zgodnie z trójkątem chromatyczności całe spektrum barw w zakresie światła widzialnego [64]. To spowodowało szerokie zastosowanie materiałów dotowanych tymi jonami w technologiach wytwarzania aktywnych luminoforów. Począwszy od 1960 roku rozpoczęto badania nad zastosowaniem lantanowców w laserach wykorzystujących luminescencję z jonów ziem rzadkich. Laser YAG:Nd jest najbardziej trafnym przykładem sukcesu osiągniętego w tej dziedzinie. Ostatnio badania nad luminescencją z jonów ziem rzadkich skupiły się głównie na trójwartościowym jonie Er i jego emisji o długości fali z maksimum przy 1,53 μm. Powodem tego był szybki wzrost zainteresowania wykorzystaniem materiałów domieszkowanych tym pierwiastkiem w optotelekomunikacji światłowodowej. Sukces tego pierwiastka opierał się głównie na tym, iż emisja pochodząca od jonu lantanowca dokładnie pokrywa się z trzecim oknem telekomunikacyjnym gdzie region absorpcji w światłowodzie jest minimalny. Pierwiastki ziem rzadkich, inaczej zwane lantanowcami, obejmują serię pierwiastków w szóstym rzędzie tablicy okresowej począwszy od lantanu do iterbu. Charakteryzują się częściowo zapełnionymi powłokami 4f, które są ekranowane przez powłoki elektronowe 5s² i 5p⁶. To powoduje że poziomy f-f są w dużej mierze nie czułe na otoczenie, w którym się znajdują. Umieszczone w krystalicznych lub amorficznych matrycach ziemie rzadkie zazwyczaj są stabilne na +3 lub +2 stopniu utleniania. Jony na +3 stopniu wykazują intensywne wąskie przejścia luminescencyjne f-f w szerokiej grupie matryc, a ochronne powłoki 5s² i 5p⁶ powodują że przejścia promieniste ziem rzadkich w matrycach są podobne do przejść wolnych jonów gdzie sprzężenie elektron-fonon jest słabe [65].

Pewna ilość półprzewodnikowych materiałów jest szeroko badana jako matryce dla jonów pierwiastków ziem rzadkich (RE – ang. rare earth). Z przyczyn ekonomicznych oraz głównie z powodu dobrze opanowanej technologii ostatnio szczególnie badany był krzem. Jednakże w ostatnich kilku latach pojawia się coraz więcej prac dotyczących azotku galu jako obiecującego materiału jako matryce dla jonów emitujących światło w zakresie widzialnym i mogącym mieć potencjalne zastosowania w kolorowych wyświetlaczach. Azotek galu domieszkowany jonami RE jest wciąż nowym obszarem badań i jak dotąd niewiele jest grup badawczych działających aktywnie w tej dziedzinie: głównie to grupa Prof. Steckl'a (Nanoelectronics Laboratory, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio), Prof. Contreras'a (Department of Physics and Astronomy, Arizona State University, Tempe, Arizona) oraz Prof. Lozykowskiego (Department of Electrical and Computer Engineering, and Condensed Matter & Surface Sciences Program, Ohio University, Athens, Ohio). Jednakże postęp w badaniach następuje szybko szczególnie w zakresie materiałów domieszkowanych erbem i europem. Azotek galu posiada własności odpowiednie by stosować go jako matryce dla jonów ziem rzadkich w obszarze emisji widzialnej i podczerwonej. Aspektami przemawiającymi za tym faktem są prosta i szeroka przerwa energetyczna, dobra stabilność chemiczna i termiczna oraz odpowiednio wysoki polowy transport ładunku oraz łatwe domieszkowanie lantanowcami na etapie wytwarzania. Inną również wspólną własnością charakteryzującą wszystkie azotki grupy III, jest to, że GaN wykazuje nadzwyczajnie słabą wrażliwość na obecność stosunkowo dużej ilości defektów, umożliwiając emisję z poziomów położonych w przerwie. W materiałach o mniejszej przerwie energetycznej podobna koncentracja defektów skutecznie wygaszałaby luminescencję. Defekty w azotku galu mogą zatem odgrywać znaczącą rolę w aktywowaniu jonów pierwiastków ziem rzadkich i inżynierii centrów defektowych, generując nowy obszar badań dotyczący kanałów aktywacji i pasm emisji [66]. Jest to szczególnie pozytywny aspekt jeśli spojrzeć na trudności związane z procesem otrzymywania azotku galu pozbawionego wszelkich wad. Kluczowym pytaniem stawianym w pracach o azotku galu domieszkowanym pierwiastkami ziem rzadkich jest pytanie o usytuowanie jonu w sieci krystalicznej. W większości przypadków jon lantanowca przez substytucję zajmuje miejsce jonu Ga^{3+} symetrii C_{3v} , lecz istnieją przypadki bardziej skomplikowanego usytuowania jonu w matrycy. Zbadanie symetrii jonu RE^{3+} na podstawie luminescencji f-f jest czasami problematyczne i dwuznaczne w wyniku wibronicznego rozczepienia,

tzn. mieszania się wkładu pola krystalicznego i rozczepiania się poziomów w polu krystalicznym. Badania luminescencyjne muszą często łączyć się metodami takimi jak: EPR (z ang. Electron Paramagnetic Resonance), ESR (z ang. Electron Spin Resonance) i metodami obliczeniowymi. Teoretyczne obliczenia zostały wykonane w nielicznych przypadkach ponieważ występują trudności z weryfikowaniem obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Badania RBS/C (Channeling Rutherford Back-Scattering) dowiodły że większość z badanych próbek GaN:RE (80-90 %) posiadały umiejscowione jony lantanowca w miejscach Ga [67]. Z drugiej strony pokazano również, że jony lantanowca mogą przyjmować miejsce symetrii niższej aniżeli C_{3v} . W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że jony europu mogą przyjmować bliskie położenia galowe z przesunięciem od miejsca Ga^{3+} o 0.2 Å w kierunku osi c [68]. Autorzy tej pracy donoszą, że dwa różne położenia Eu w matrycy GaN mogą być zidentyfikowane na podstawie emisji powiązanej z przejściem elektronowym $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ i czasem życia luminescencji z tego poziomu. Natomiast badania EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dla próbek GaN dotowanych Eu i Tb wykazały jednoznacznie że najbliższymi sąsiadami jonów lantanowca są 4 atomy N i mogą być przypisane symetrii C_{3v} [69].

Jeśli chodzi o transfer energii z matrycy do jonu lantanowca to obszerne analizy przeprowadził już w 1993 roku H. Lozykowski [70]. Jest dobrze znane że izoelektronowe domieszki w półprzewodnikach tworzą stany w paśmie zabronionym, wiązanie elektron – dziura. Izoelektronowe centra mogą mieć formę związanych stanów z powodu krótkiego zasięgu centralnej komórki potencjału. Najważniejszymi czynnikami oddziałującymi na wiążący potencjał są elektroujemność i różnica wielkości między domieszką i głównym jonem, który go zastępuje. Zostało dowiedzione eksperymentalnie [70], że tylko bardzo duże atomy albo bardzo małe atomy produkują izoelektronowe pułapki, ponieważ potrafią tworzyć duże zniekształcenia struktury wywołane substytucją atomów.

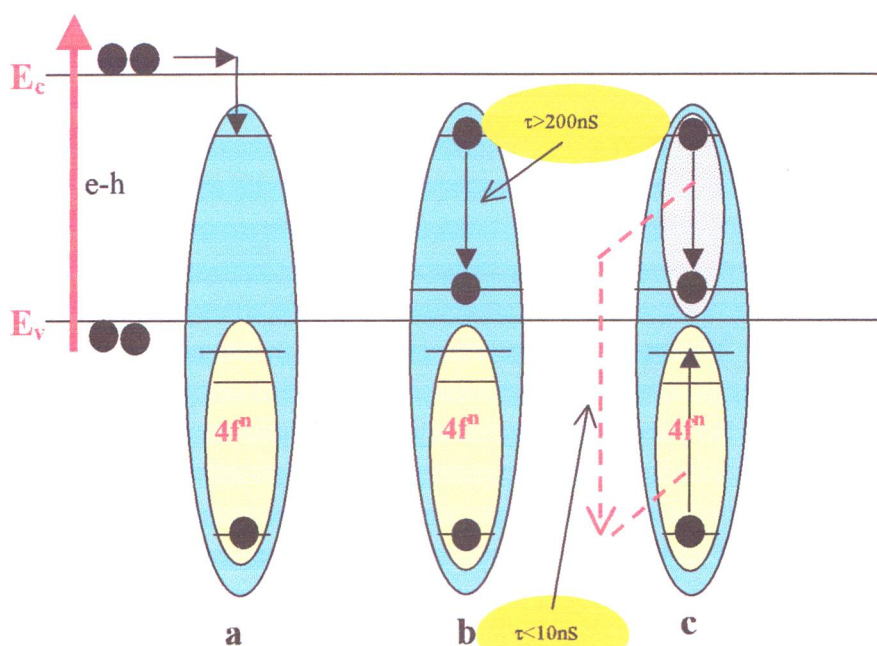
Izowalencyjne pułapki RE możemy nazwać izoelektronową "strukturą" celowego zanieczyszczenia posiadającą niewypełnione powłoki 4f. Struktura luminescencji wynika z f-f elektronowego przejścia w powłoce izoelektronowej "struktury" domieszki. Obecność umieszczonego nisko usytuowanego pustego orbitala w rdzeniu pierwiastka ziem rzadkich powoduje powstanie nowych zjawisk wzbudzenia i zjawisk rekombinacji. To odróżnia te domieszki od "prostych" nie intencjonalnych domieszek (zanieczyszczeń).

Domieszki wprowadzają stan w przerwie zabronionej półprzewodnika opisywany w przybliżeniu masy efektywnej. Podczas tworzenia ekscytynu elektron (dziura) związany jest w silnie zlokalizowanym stanie przez krótko-zasięgowy potencjał, który jest skutkiem dużej różnicy między elektroujemnościami RE i Ga. Gdy izoelektronowa pułapka schwyta elektron (dziurę) natychmiast staje się ujemnie (dodatnio) ładowana i przez oddziaływanie kulombowskie tworzy związany ekscyton. Ostatnio Li i in. [131] używając transformatu Fouriera w analizach widm podczerwieni zidentyfikował aktywność elektryczną od Eu^{3+} w GaN. Autorzy stwierdzili, że Eu^{3+} w GaN tworzy elektronową pułapkę na poziomie 0,37 eV poniżej pasma przewodnictwa.

Przejścia związanych ekscytynów do izoelektronowych pułapek charakteryzują się długim czasem zaniku luminescencji, począwszy od kilkuset do tysiąca nanosekund. Natomiast czas życia neutralnego donorowego związanego ekscytynu wynosi 0,5 ns InP, 1,07 ns GaAs, 0,25 ns GaN podczas gdy czas życia neutralnego akceptorowego związanego ekscytynu jest 1,5 ns InP, 1,2 ns GaN.

Wzbudzenie jonów RE może być generalnie podzielone na dwie kategorie: bezpośrednie i pośrednie. Pośredni proces wzbudzenia występuje w selektywnym wzbudzaniu 4f elektronów przez fotony (PL selektywna) lub przez bombardowanie wiązką elektronów (KL). Pośredni proces wzbudzenia występuje przez transfer energii do 4f elektronów z par e-h generowanych przez fotony, wstrzykiwanych do wewnątrz przez dodatnio spolaryzowane złącze p-n lub lub generowanych przez gorące elektrony w KL. Dla fotonicznych urządzeń najważniejszy z mechanizmów wzbudzania RE jest proces transferu energii od generowanych par e-h wstrzykiwanych przez spolaryzowane dodatnio złącze p-n.

Gdy izoelektronowa pułapka schwyta elektron (lub dziurę) (rys. 6a), izoelektronowa pułapka ujemnie jest ładowana i przez oddziaływanie kulombowskie będzie wychwytywać nośnik z tworzącego się przeciwnie naładowanego związanego ekscytynu (rys. 6b). Dalej energia zostanie przekazana od związanych ekscytynów do zbudowanych izoelektronowych centrów i dalej do elektronów rdzenia (rys. 6c). Zjawisko to zachodzi w wyniku elektrostatycznego oddziaływania opisanego rachunkiem zaburzeń pomiędzy elektronami rdzenia a ekscytonem.



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie zjawiska transferu energii z ekscytynu do jonu RE^{3+} .

Potwierdzeniem wydajnego transferu energii są przeprowadzane badania luminescencyjne na mikrometrycznych proszkach ($3\ \mu\text{m}$) $\text{GaN:1\%Eu}^{3+}$ otrzymywanych w reakcji metalicznego Ga i Eu z gazowym amoniakiem [71]. Autorzy pracy zarejestrowali różnice widmie fotoluminescencji w zależności od regionu wzbudzenia. Pobudzając matrycę laserem argonowym o długości fali emisji 458 nm (widmo wzbudzenia poniżej przerwy energetycznej półprzewodnika) rejestrowali tylko emisję z poziomów energetycznych jonu Eu^{3+} , (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 621 nm) i słabą emisję z ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (666 nm). Jeżeli próbkę wzbudzano wiązką laserową powyżej przerwy energetycznej półprzewodnika (laser HeCd 325 nm) obserwowano wydajny elektro-optyczny proces transferu energii gdzie energia wzbudzenia była absorbowana przez matrycę GaN i bardzo szybko transferowana do jonu Eu^{3+} [72]. W tym przypadku emisja z ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ była silniejsza w porównaniu z emisją z tego samego poziomu dla przypadku wzbudzenia wiązką laserową 458 nm. Dodatkowo obserwowana jest emisja z przerwy energetycznej półprzewodnika z maksimum przy 366 nm. W przypadku pobudzania wiązką elektronów proces transferu energii był jeszcze bardziej wydajny. Na widmach katodoluminescencyjnych obserwowano emisję z ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ oraz dodatkowo emisję z poziomu ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$. Wydajny proces transferu energii przy pobudzaniu wiązką elektronów zaobserwowano dla mikrometrycznych proszków ($0,5 - 1\ \mu\text{m}$)

otrzymywanych w syntezie $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ i używając jako środka azotującego gazowego N_2H_4 . [73,74]. Obserwowana wąska linia emisyjna z przerwy energetycznej półprzewodnika dowodzi dodatkowo o wysokiej jakości struktury półprzewodnika potwierdzonej przez autorów badaniami HRTEM.

Inną kwestią w wytwarzaniu GaN domieszkowanego jonami RE jest dobór odpowiedniej koncentracji domieszki w matrycy półprzewodnika. Oprócz dobrze znanego zagadnienia wygaszania luminescencji przy bardzo wysokich poziomach domieszkowania wynikającego z tzw. samopułapkowania (z ang. self-trapping), wywołaną przez migrację energii pomiędzy sąsiednimi jonami RE i wreszcie dezaktywację na centrach wygaszających, będących najczęściej zanieczyszczeniami lantanowców [75]. Istnieją zjawiska związane z przekroczeniem określonej koncentracji jonu w matrycy GaN oraz z desorpcją Ga na powierzchnię. Najczęściej obserwuje się to w warstwach GaN:RE wytworzonych techniką MBE [76, 77]. Zwiększanie koncentracji domieszki powyżej 2% Tb^{3+} w kropkach kwantowych GaN wyhodowanych techniką MBE na podłożu AlN nie powoduje wzmocnienia emisji z jonu Tb^{3+} (emisja pozostaje stała). Znika natomiast emisja z przerwy energetycznej GaN. Autorzy badań przypuszczają że lokalna symetria otoczenia jonu Tb^{3+} w takim przypadku jest zbliżona do symetrii D_2 [78].

REZULTATY BADAŃ

6. Właściwości strukturalne i optyczne kompozytów SiO₂:GaN otrzymywanych metodą zol-żel

6.1. Charakteryzacja niedomieszkowanego kompozytu SiO₂:GaN

6.1.1. Otrzymywanie kompozytu

Kompozyt SiO₂:GaN otrzymywano wykorzystując technikę zol-żel. Jako prekursora krzemionkowego używano tetrametoksylanu (TMOS), a trójtlenek galu (Ga₂O₃), po rozpuszczeniu w HNO₃, był używany jako prekursor galowy. Doświadczalnie określony optymalny skład stechiometryczny wyjściowych substratów, prowadzący do otrzymania zadanych materiałów wynosił: 0,38g Ga₂O₃, 10ml wody destylowanej, 10ml TMOS. Proces syntezy można podzielić na następujące etapy:

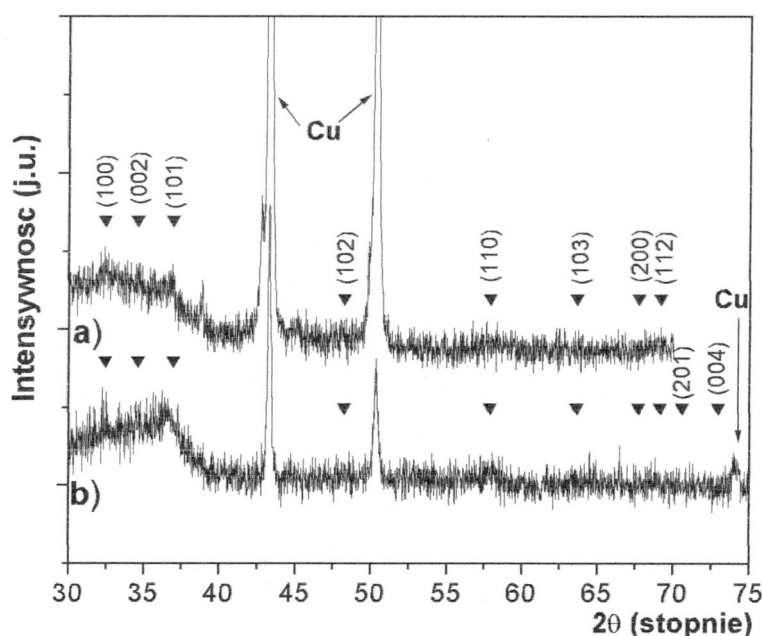
- roztwarzanie Ga₂O₃ (Alfa Aesar, 99,99%) w kwasie azotowym (intensywne mieszanie i podgrzewanie),
- Ga(NO₃)₃ + 20ml H₂O (mieszanie ok. 3 min w temperaturze pokojowej),
- dodawanie azotanów domieszek lantanowca Eu i Tb (kompozyty domieszkowane, 0,5 %at. do GaN)
- dodawanie 20 ml TMOS (mieszanie ok. 30 min w temperaturze pokojowej),
- umieszczenie roztworu w szczelnie zamkniętym pojemniku polimerowym (leżakowanie ok. 1 miesiąca),
- etap stopniowego suszenia w zakresie temperatur od 50 do 200 °C,
- kalcynacja w powietrzu w temperaturze 500°C (48 h, 10 °C/min),
- azotowanie w poziomym piecu kwarcowym przy użyciu jako środka reagującego gazowego amoniaku HN₃ - Messer, Poland, 99.85 % (przepływ amoniaku - 120 cm³/min, narost temperatury – 5 °C/min, temperatura azotowania w zakresie od 850°C do 950 °C, czas azotowania – 15 h)
- swobodne studzenie w przepływie HN₃.

Preparatykę również opisano szczegółowo w publikacjach [79-81]. Należy zaznaczyć, że zastosowana tutaj metoda zol-żel nie prowadzi bezpośrednio do otrzymywania nanokrystalicznego azotku galu, a umożliwia jedynie przekonwertowanie

nanokrystalicznych wytrąceń tlenku galu zamkniętych wyhodowanych w matrycy szklanej na nanokrystaliczne wytrącenia GaN.

6.1.2. Właściwości strukturalne kompozytu SiO₂:GaN

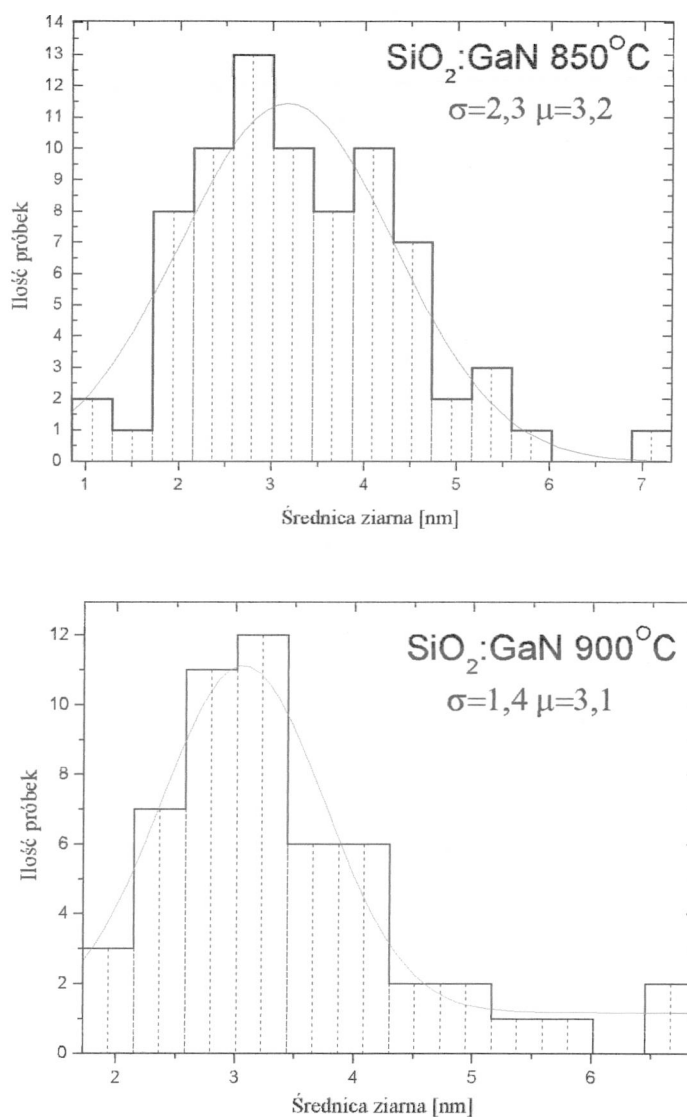
Rys. 7 przedstawia dyfraktogram XRD kompozytu SiO₂:GaN azotowanego w amoniaku przez 15 h w temperaturze 850 °C (a) i 950 °C (b). Obydwie próbki wykazują charakterystyczne piki, które zostały przypisane heksagonalnej budowie azotku galu o strukturze wurcytu (JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards Nr 02-1078). Znaczne poszerzenie pików świadczy o bardzo małym rozmiarze nanokrystalitów GaN (< 20 nm).



Rys. 7. Dyfraktogram XRD dla kompozytu SiO₂:GaN azotowanego w amoniaku przez 15 h w temperaturze 850 °C (a) i 950 °C (b).

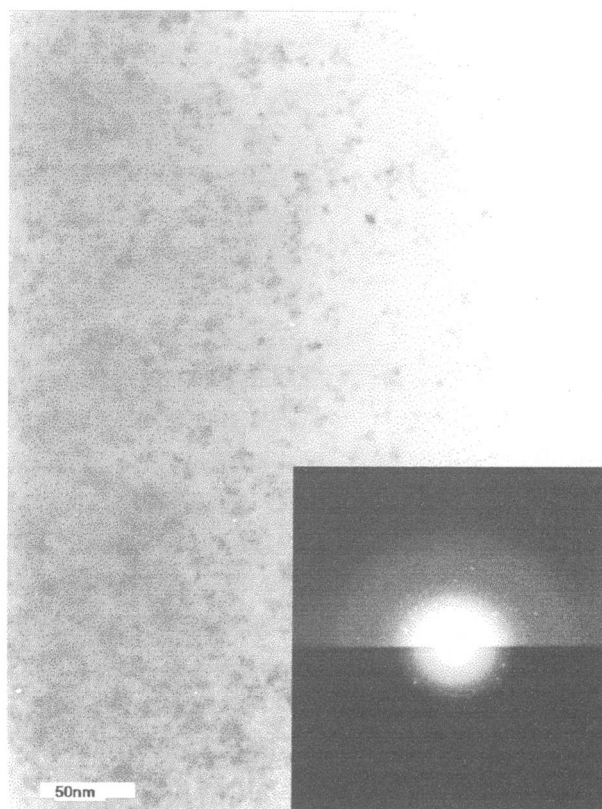
Rys. 9 przedstawia typowy obraz TEM nanokrystalicznych cząstek GaN o średnim rozmiarze ziarna 8 nm zamkniętych w matrycy szklanej SiO₂ azotowanej w temperaturze 950°C. Dla próbek azotowanych w temperaturze 850 °C i 900 °C średni rozmiar ziaren wynosił odpowiednio 2-3 nm i 3-4 nm. Przestrzenna dystrybucja nanokrystalicznych cząstek GaN we wszystkich próbkach jest raczej jednolita. Potwierdzeniem monodispersyjności krystalitów jest przedstawiony na (rys. 8) rozkład

normalny z funkcją gęstości $X \sim N(\mu, \sigma)$ dla próbek azotowanych w temperaturze 850 °C i 900 °C. Analiza rozkładu została przeprowadzona dla ok. 100 cząstek dla każdej próbki.



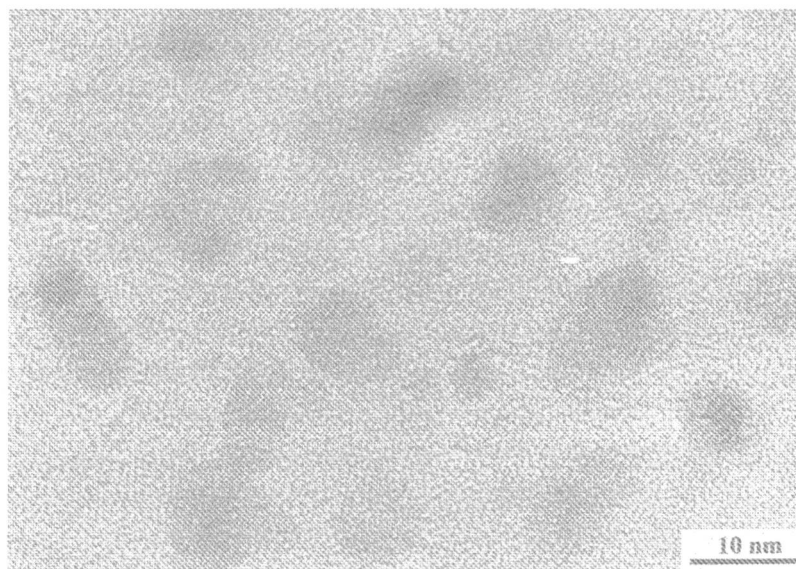
Rys. 8. Rozkład normalny rozmiarów ziaren dla próbek SiO₂:GaN azotowanych w temperaturze 850 °C i 950 °C.

Selektywna dyfrakcja promieni elektronowych potwierdziła, że mamy do czynienia z heksagonalnym azotkiem galu o strukturze wurcytu. Płaszczyzny sieciowe były rozmieszczone przy 2.73, 2.61 i 2.41 Å co zgadza się heksagonalną fazą GaN (100) 2.76 Å, (002) 2.59 Å i (101) 2.43 Å.



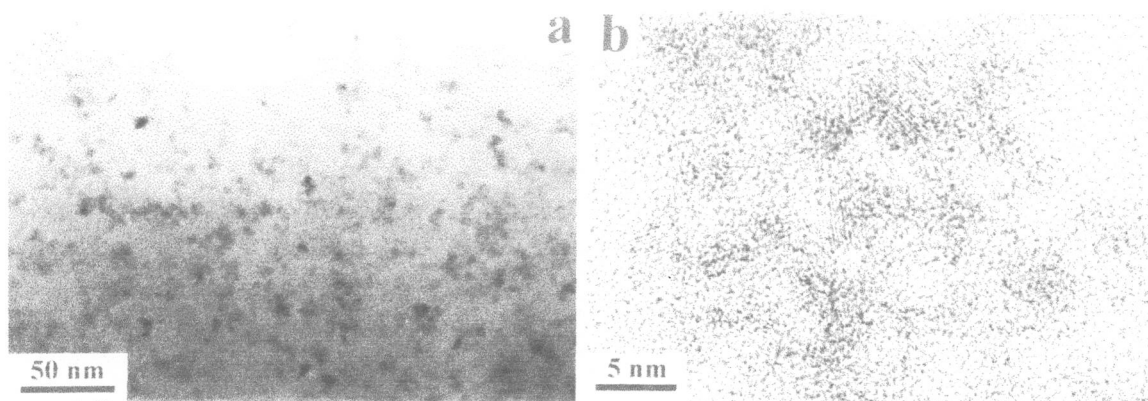
Rys. 9. Obrazy TEM i SAED kompozytu SiO₂:GaN azotowanego w temperaturze 950 °C.

Zdjęcie TEM o wysokiej rozdzielczości dla kompozytu SiO₂:GaN azotowanego w temperaturze 950 °C zostało pokazane na rys. 10. Widoczne ciemne obszary to nanokrystaliczne ziarna GaN o średnim rozmiarze 10 nm. Widoczne linie równoległe na ciemnych obszarach dobrze korespondują z różnymi kierunkami krystalograficznymi dla tego materiału.



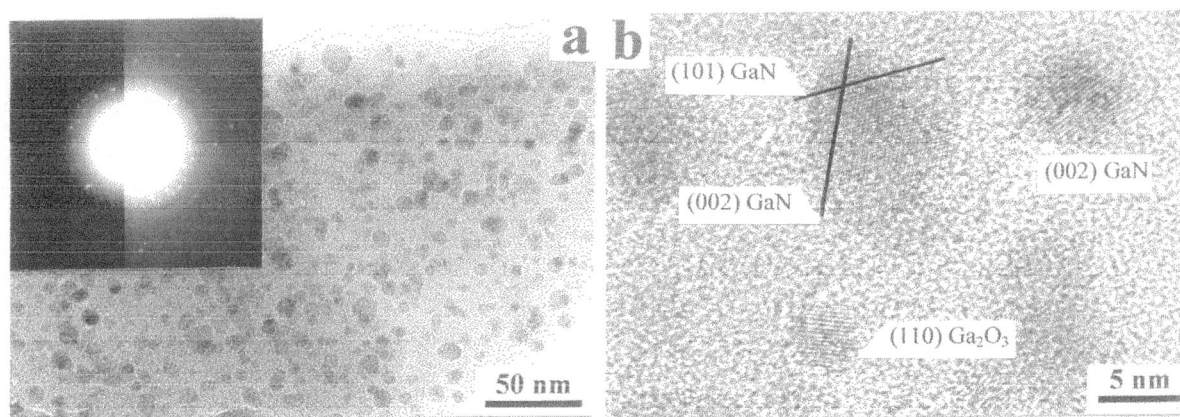
Rys. 10. Obraz HRTEM kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ azotowanego w temperaturze 950 °C.

Dokładne badania strukturalne kompozytu ujawniły nieznaczne zmiany w morfologii próbki spowodowane różną temperaturą azotowania [82]. Analizę mikrostruktury dla próbki kalcynowanej w temperaturze 500 °C i azotowanej w temperaturze 800 °C przedstawiono na rys. 11a i 11b. Dla niskiej rozdzielczości obrazu TEM (rys. 11a) obserwujemy rozproszone cząsteczki GaN w matrycy szklanej w formie nieregularnych agregacji ziaren. Obraz HRTEM dla tej temperatury azotowania nie ujawnia wyraźnych linii krystalograficznych, a potwierdza jedynie, że pojedyncza cząsteczka jest agregatem ziaren o średnicy około 4 nm. Ledwo widoczne linie od płaszczyzn krystalograficznych nie pozwalają jednoznacznie określić czy pochodzą one od nieprzereagowanego nanokrystalicznego Ga_2O_3 czy nanokrystalicznego GaN.



Rys. 11. Obrazy TEM (a) i HRTEM (b) kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$; kalcynowanego w temperaturze 500 °C i azotowanego w temperaturze 800 °C.

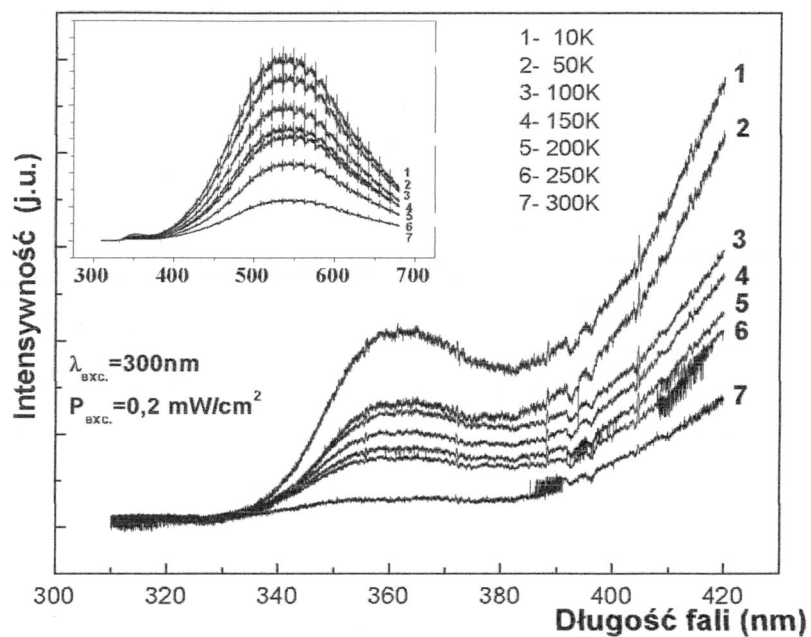
Azotowanie próbki w temperaturze 950 °C wywołuje istotne zmiany w morfologii kompozytu. Na rysunku 12a i 12b możemy zaobserwować pojedyncze i prawie kuliste cząsteczki GaN o średnim rozmiarze 10 nm. Przestrzenna dystrybucja ziaren w próbce jest raczej jednolita. SAED ujawniła zarówno refleksy od krystalicznego Ga_2O_3 jaki i krystalicznego GaN. Widoczne mniej wykształcone linie krystalograficzne (rys. 5b) 0,28; 0,27; 0,26; 0,24 nm mogą odpowiadać odległościom międzypłaszczyznowym dla GaN jak również dobrze dla Ga_2O_3 .



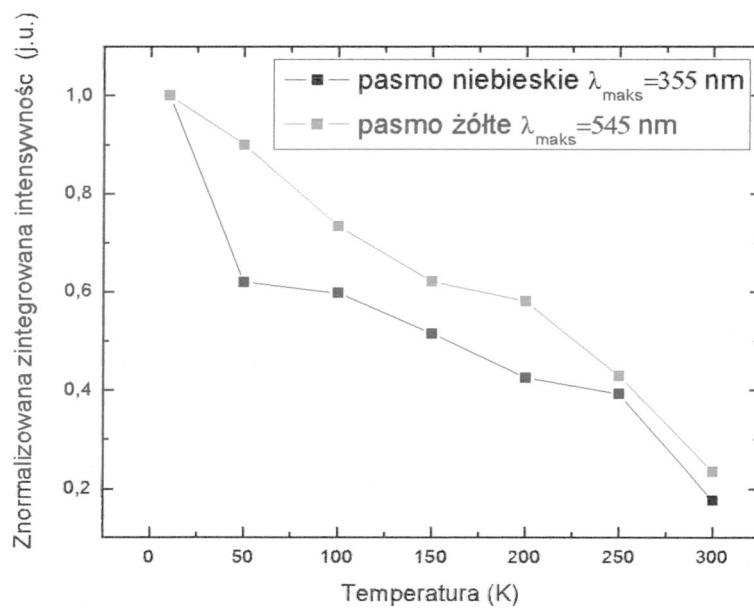
Rys. 12. Obraz TEM (a) i HRTEM (b) kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$; kalcynowanego w temperaturze 500 °C i azotowanego w temperaturze 950 °C.

6.1.3. Właściwości optyczne

Widmo fotoluminescencji $\text{SiO}_2\text{:GaN}$, zmierzone w funkcji temperatury, zostało pokazane na rys. 13. Zarejestrowano słabe niebieskie pasmo zlokalizowane przy 355 nm, odpowiadające przerwie energetycznej półprzewodnika, oraz żółte pasmo przy 545 nm pochodzące od defektów matrycy zol-żelowej i azotku galu. Intensywność obydwu pasm wzrasta wraz z obniżaniem temperatury pomiaru prawie liniowo (rys. 14), co jest charakterystyczne dla półprzewodnika.

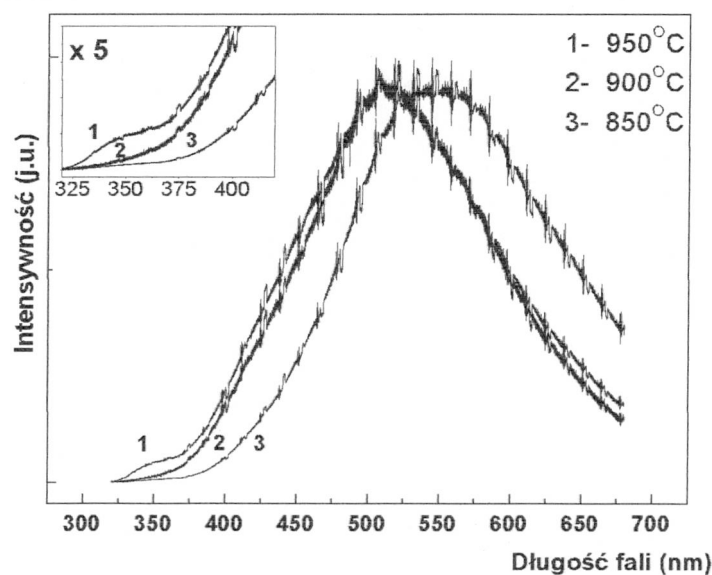


Rys. 13. Widmo fotoluminescencji kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$, mierzone w temperaturze 10-300 K wzbudzone wiązką laserową $\lambda=300 \text{ nm}$ i $P=0,2 \text{ mW/cm}^2$.



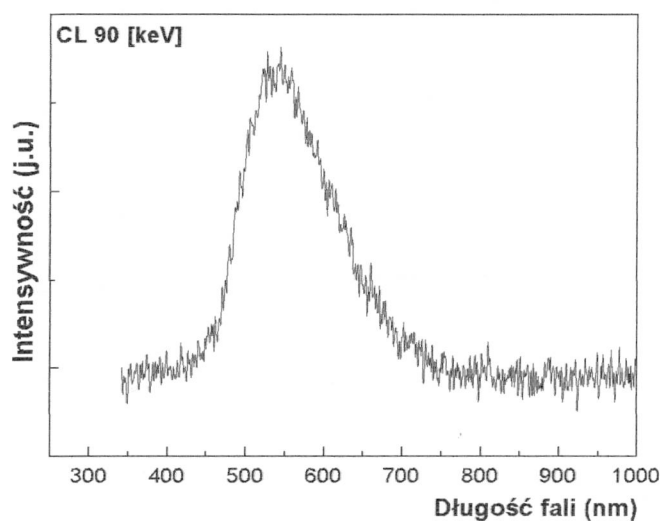
Rys. 14. Zależność zintegrowanej i znormalizowanej intensywności fotoluminescencji kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ dla pasma niebieskiego i żółtego w funkcji temperatury.

Rys. 15 przedstawia widma fotoluminescencji PL nanokrystalicznego GaN zamkniętego w matrycy SiO_2 , w funkcji temperatury azotowania. Obserwowany wzrost intensywności niebieskiej emisji wraz ze wzrostem temperatury azotowania jest najprawdopodobniej związany ze wzrostem średniej wielkości nanokrystalitów GaN, ich lepszym uporządkowaniem oraz mniejszą ilością defektów w matrycy.



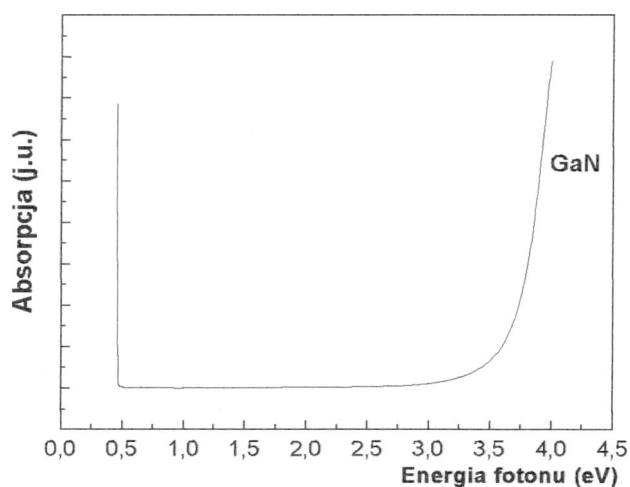
Rys. 15. Widmo fotoluminescencji kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ dla próbek azotowanych w temperaturze 950 °C(1), 900 °C(2) i 850 °C(3), mierzone w temperaturze 300 K w wzbudzone wiązka laserową $\lambda=300\text{ nm}$ i $P=0,2\text{ mW/cm}^2$.

Widmo kadoluminescencji $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ wzbudzone wiązką elektronów 90 kV i zmierzone w temperaturze pokojowej przedstawiono na rys. 16. W widmie stwierdzono obecność pojedynczego obszernego żółtego pasma z maksimum przy 530 nm. Niebieskie pasmo luminescencji w tym przypadku nie było obserwowane.



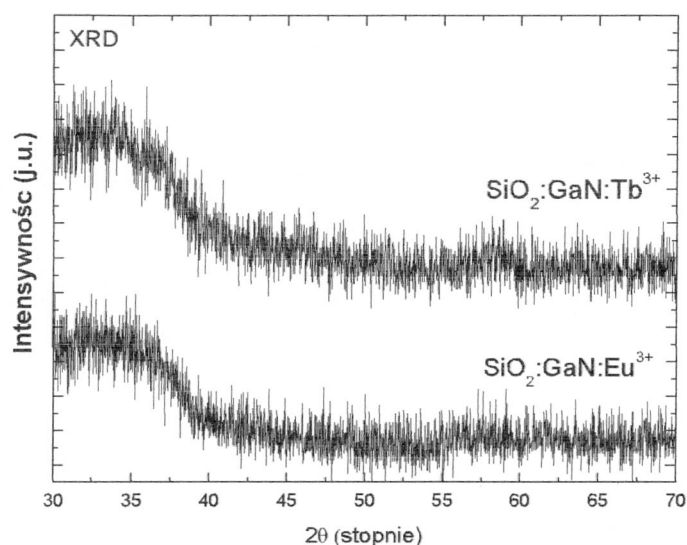
Rys. 16. Widmo kadoluminescencji $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ dla kompozytu azotowanego w temperaturze 850°C , zmierzone w temperaturze pokojowej.

Rys. 17 przedstawia widmo absorpcyjne kompozytu GaN-SiO_2 zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Obserwowana krawędź absorpcji nanometrycznych cząstek GaN w okolicy 3.5 eV odpowiada przerwie energetycznej tego materiału.



Rys. 17. Widmo absorpcji kompozytu GaN-SiO_2 azotowanego w temperaturze 850°C zarejestrowane w temperaturze pokojowej.

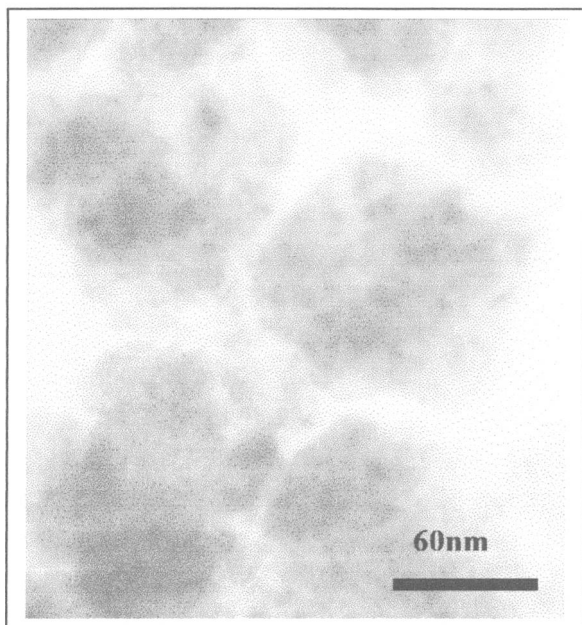
6.2. Właściwości strukturalne i optyczne kompozytów $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ domieszkowanych jonami $\text{Eu}^{2+,3+}$ oraz Tb^{3+}



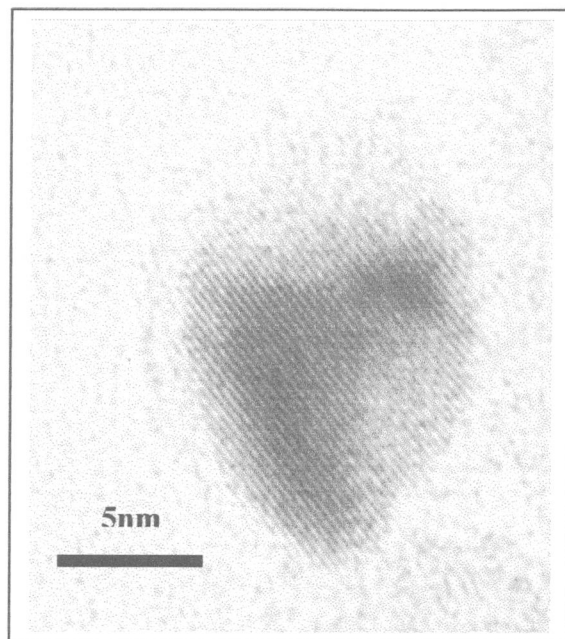
Rys. 18. Dyfraktogramy XRD dla kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN:Eu}^{3+}$ oraz $\text{SiO}_2\text{:GaN:Tb}^{3+}$.

Dyfraktogramy XRD (rys. 18.) dla kompozytów $\text{SiO}_2\text{:GaN:Eu,Tb}$ kalcynowanych i azotowanych w amoniaku nie pokazały widocznych charakterystycznych pików przypisanych do krystalicznych tlenków lub związków azotowych. Spowodowane jest niezmiernie wysokim rozproszeniem małych (nano) cząstek tlenku galu oraz cząstek azotowych.

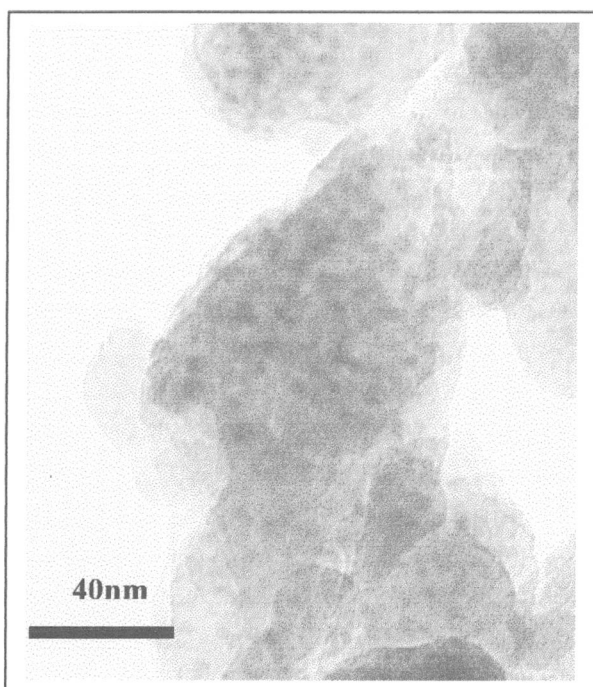
Badanie TEM azotowanych próbek ujawniły, że obecność nanokrystalicznych cząstek GaN o raczej jednolitej dyspersji rozproszonych w matrycy SiO_2 (rysunek 19a i 19c). Wysokiej rozdzielczości mikroskopia (rysunek 19b i 19d) pozwala zaobserwować charakterystyczne płaszczyzny krystalograficzne z odległościami 2,79 Å i 2,55 Å, który mogą zostać przypisane do płaszczyzn nanokrystalicznego GaN. Średni rozmiar krystalitów w obydwóch próbkach nie przekracza 10 nm. Nie zaobserwowano formacji oddzielnych faz tlenku europu lub terbu lub związków EuN i TbN [81] .



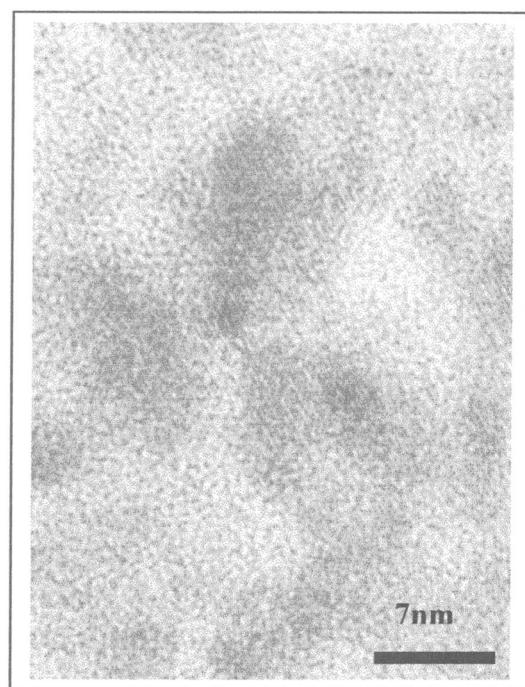
Rys. 19(a)



Rys. 19(b)



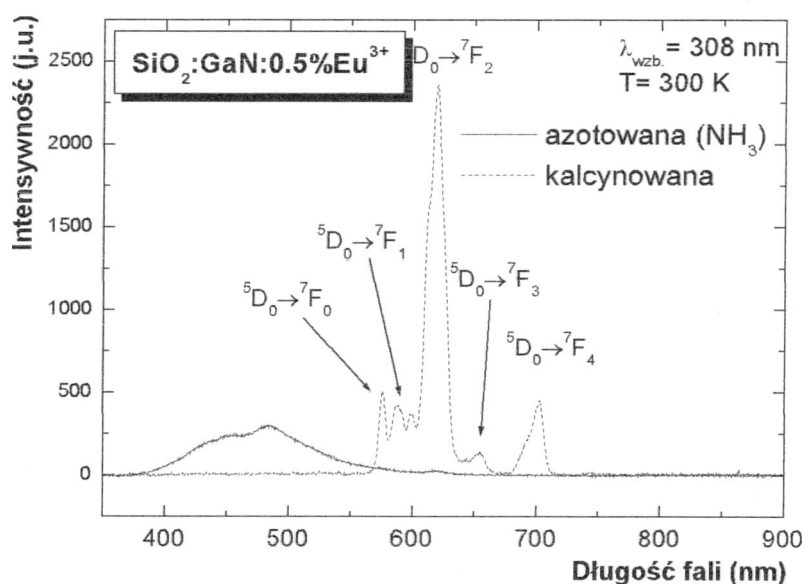
Rys. 19(c)



Rys. 19(d)

Rys. 19. Obrazy TEM i HRTEM dla kompozytów $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ domieszkowanych Eu^{3+} (a i b) oraz kompozytów domieszkowanych Tb^{3+} (c i d).

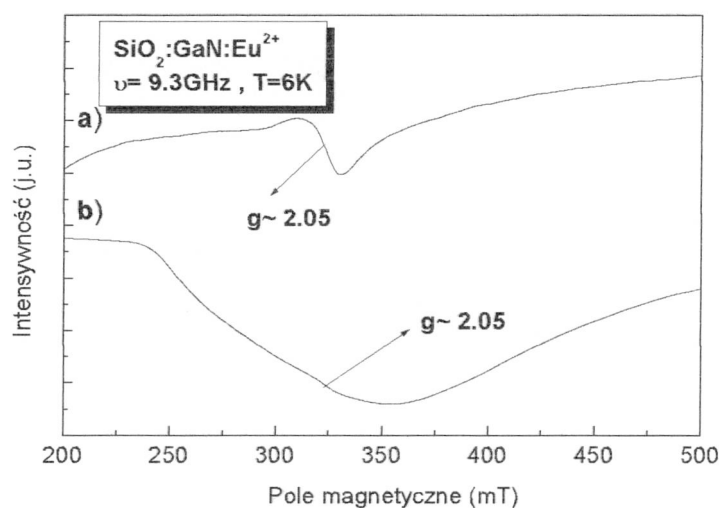
Rysunek 20 pokazuje typowe spektrum fotoluminescencji dla $\text{SiO}_2:\text{GaN}$ domieszkowanego 0.5 (at. %) Eu^{3+} próbki przed (tylko kalcynowanej w powietrzu) i po azotowaniu w przepływie NH_3 (15 h, 750 °C). Dla próbki nie azotowanej obserwujemy charakterystyczne piki, które można przypisać przejściom elektronowym 4f-4f jonu Eu^{3+} . Po azotowaniu tylko obszerne pasmo luminescencji z maksimum przy 470 nm jest obserwowane i prawdopodobnie jest to spowodowane zmianą stanu utlenienia europu. To sugeruje że część jonów Eu^{3+} została w wyższej temperaturze azotowania zredukowana do +2 stopnia. Hreniak i in. [83] zaobserwowali obszerną emisję z maksimum przy 445 nm dla europu umieszczonego w szkłe krzemionkowym w obecności Al^{3+} . Proces wygrzewania w tym przypadku odbywał się w temperaturze 1250 °C. Obserwowane pasmo również zostało przypisane emisji z jonu europu na +2 stopniu utleniania.



Rys. 20. Widmo fotoluminescencji dla $\text{SiO}_2:\text{GaN}:\text{Eu}^{2+,3+}$ po kalcynacji oraz po azotowaniu.

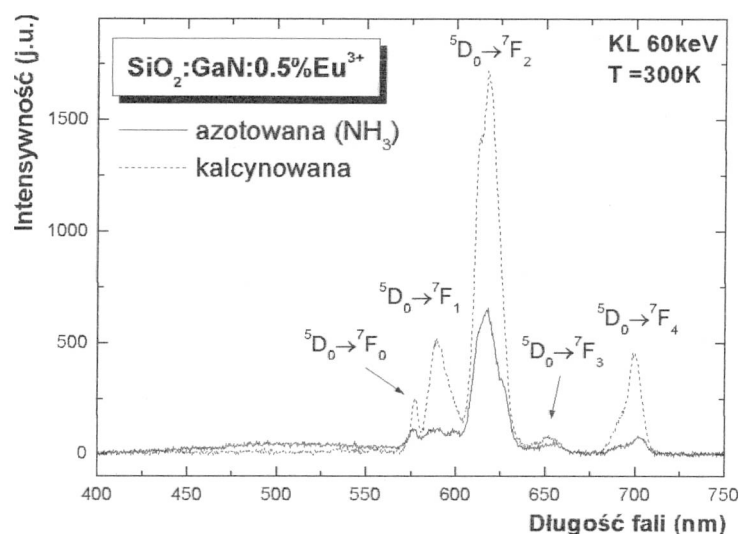
Widmo EPR zostało zmierzone w temperaturze 6K (rys. 21) dla próbki $\text{SiO}_2:\text{GaN}:\text{Eu}^{2+}$ przed azotowaniem (rys. 21a) oraz po azotowaniu (rys. 21b). Obszerna niczym nie wyróżniająca się absorpcja w punkcie $g \cong 2,05$ w widmie EPR odpowiada klasycznemu oddziaływaniu jon-jon. Po azotowaniu próbki zarejestrowano wzrost

koncentracji jonów Eu^{2+} . Znany jest fakt że koncentracja Eu^{2+} jest funkcją pola pod krzywą absorpcji [84]. W rozwoju szkieł laserowych domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich włożono wiele wysiłku w zakresie uniknięcia min. koncentracji gaszącej będącej skutkiem agregacji jonów lub tendencji do zmieniania stopnia utleniania. W pracy [85] również obserwowano obszerne pasmo rezonansowe przy $g \sim 2,0$ dla szkieł $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ i SiO_2 domieszkowanych jonami Eu^{2+} . Autorzy sugerują, że pochodzi od dystrybucji wielu umiejscowień dwuwartościowych jonów europu.



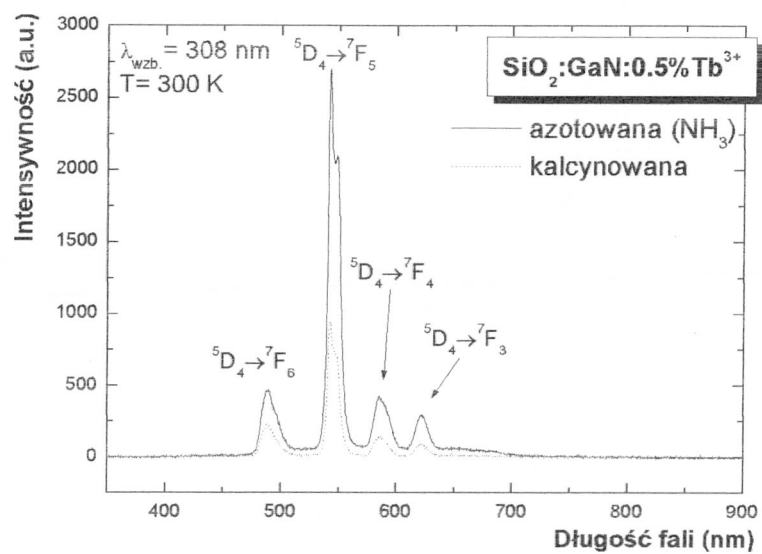
Rys. 21. Widmo EPR dla kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN:Eu}^{2+,3+}$ po kalcynacji (a) i po azotowaniu (b).

W widmie katoluminescencyjnym (rys. 22) dla kompozytu $\text{SiO}_2\text{/GaN/Eu}$ zaobserwowano przejścia f-f z poziomu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) odpowiadające przejściom od jonu Eu^{3+} . Słabe niebieskie pasmo luminescencji pochodzące od jonu Eu^{2+} również jest obserwowane. To potwierdza że w próbce po azotowaniu są lokalizowane zarówno jony Eu^{3+} jak i jony Eu^{2+} . Rodzaj energii wzbudzenia powoduje że w widmie katodoluminescencyjnym uzyskujemy spektralną odpowiedź od trójwartościowego jonu.

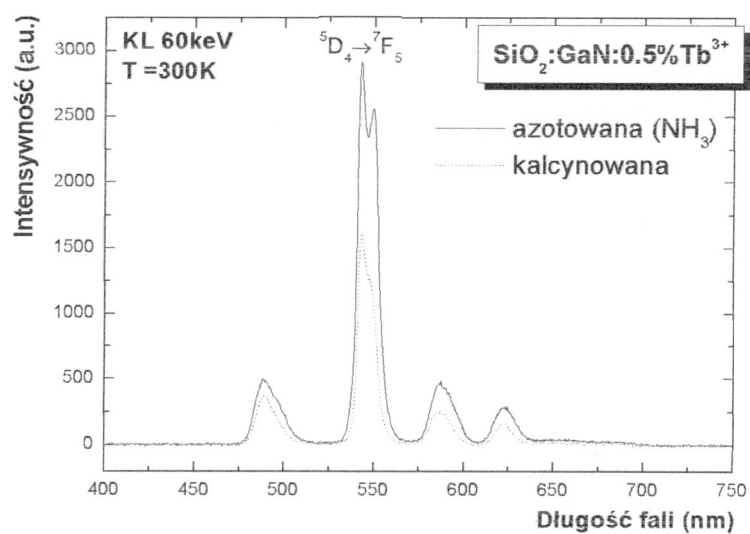


Rys. 22. Widmo katodoluminescencji dla $\text{SiO}_2:\text{GaN}:\text{Eu}^{2+,3+}$ po kalcynacji oraz po azotowaniu.

Widma fotoluminescencji i katodoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej dla kompozytu $\text{Tb}^{3+}:\text{GaN}-\text{SiO}_2$ zostały pokazane na rysunku 23a i b. Przejścia z poziomów elektronowych $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$) zostały przypisane jonowi Tb^{3+} . Jak można zauważyć, zarejestrowane widma fotoluminescencyjne i katodoluminescencyjne dla tej samej próbki przed i po azotowaniu są zdecydowanie różne. Widoczne zmiany intensywności przejścia $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ wskazują bez wątpienia na zmiany symetrii otoczenia emitujących jonów Tb^{3+} . Próbka przed azotowaniem charakteryzuje się widmem emisyjnym typowym dla fazy amorficznej, której istnienie potwierdziły również badania strukturalne TEM. Dla kompozytu domieszkowanego Tb^{3+} po azotowaniu główne pasmo emisyjne $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ składa się z kilku wąskich linii spektralnych, będących konsekwencją dużej wartości liczby J i rozczepienia termu $^7\text{F}_5$ w polu krystalicznym. Fakt zmiany intensywności emisji po azotowaniu można również wytłumaczyć zmniejszeniem się ilości grup hydroksylowych (OH) tłumiących luminescencję, a pochodzących od wody zawartej w kompozycie.



Rys. 23a. Widmo fotoluminescencji dla $\text{SiO}_2:\text{GaN}:\text{Tb}^{3+}$ po kalcynacji oraz po azotowaniu.



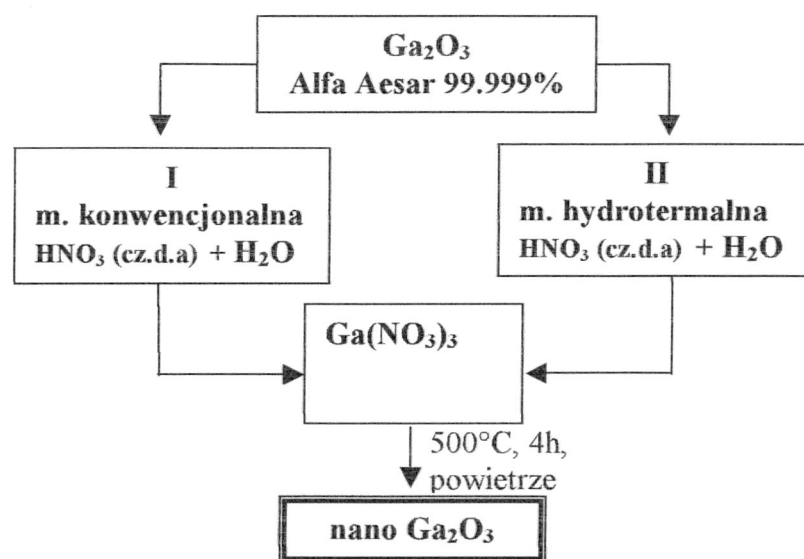
Rys. 23b. Widmo katodoluminescencji dla $\text{SiO}_2:\text{GaN}:\text{Tb}^{3+}$ po kalcynacji oraz po azotowaniu.

7. Nanokrystaliczne proszki GaN

7.1. Otrzymywanie

Otrzymywane były czyste proszki GaN [86,87] oraz proszki GaN domieszkowane jonami Eu^{3+} i Tb^{3+} [88]. Jako prekursora galowego użyto Ga_2O_3 (99,999%, Alfa Aesar), który roztwarzano w gorącym kwasie azotowym celem uzyskania azotanu galu $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Prekursorami domieszek były tlenki lantanowców, odpowiednio Eu_2O_3 (99,99 %) oraz Tb_4O_7 (99,99 %), które podobnie jak trójtlenek galu roztwarzano w HNO_3 przeprowadzając je do postaci azotanów a następnie odparowując do sucha na łaźni wodnej w temperaturze ok. 95 °C. Po dodaniu prekursorów azotanowych w końcowym etapie uzyskiwano próbki GaN, GaN:0.77 at% Eu^{3+} oraz GaN:0.77 at% Tb^{3+} . Sproszkowane sole starannie suszono w temperaturze od 70 do 200 °C. W kolejnym etapie proszki umieszczono w tyglu korundowym i poddawano kalcynacji w reaktorze kwarcowym w temperaturze 500°C (4h), w przepływie powietrza

(100 cm^3/min) celem przetworzenia azotanów galu czystych i domieszkowanych azotanami lantanowców do odpowiednich tlenków. W końcowym etapie proszki azotowano w reaktorze kwarcowym w przepływie amoniaku NH_3 (120 cm^3/min) w określonej temperaturze przez 3.5 h: próbka A – 1050 °C, próbka B – 850 °C, próbka C – 700 °C, próbka D – 850 °C (GaN: Eu^{3+}) oraz próbka E – 850 °C (GaN: Tb^{3+}). Gazowy amoniak poddawano oczyszczaniu przepuszczając go przez płuczkę zawierającą zeolit. Nowatorstwem opracowanej przez autora syntezy jest przekonwertowanie zaglomerowanego submikronowego i spieczonego komercyjnego tlenku galu do nanokrystalicznego proszku Ga_2O_3 . Nanokrystaliczny proszek tlenku galu charakteryzuje się większą reaktywnością z gazowym NH_3 . Proces konwersji zachodzi według następującego schematu przedstawionego na rys. 24:

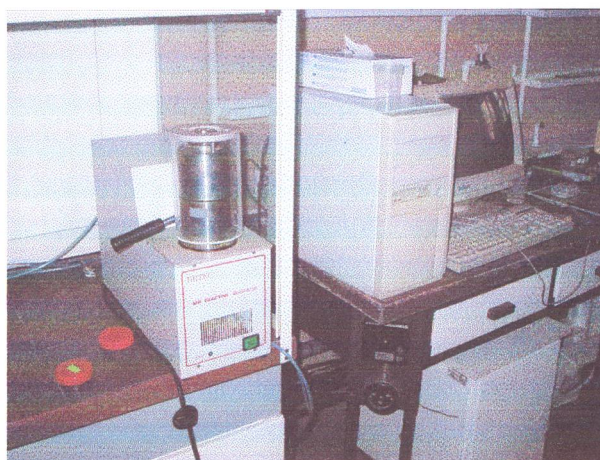


Rys. 24. Schemat konwersji komercyjnego tlenku galu do nanokrystalicznego β -Ga₂O₃.

Konwencjonalny proces rozpuszczania Ga₂O₃ polega na roztwarzaniu go w ultraczystym gorącym kwasie azotowym HNO₃ z dodatkiem wody redystylowanej. Ze względu na słabą rozpuszczalność tlenku galu w kwasie azotowym proces ten przebiega bardzo powoli, a w celu jego przyspieszenia stosuje się intensywne mieszanie oraz grzanie. Wadą tej metody jest: długotrwałość procesu ok. 24 h/1g Ga₂O₃, duże zużycie kwasu azotowego ok. 100 ml/1g Ga₂O₃ oraz duże zużycie energii elektrycznej ok. 15 kWh/1g Ga₂O₃.

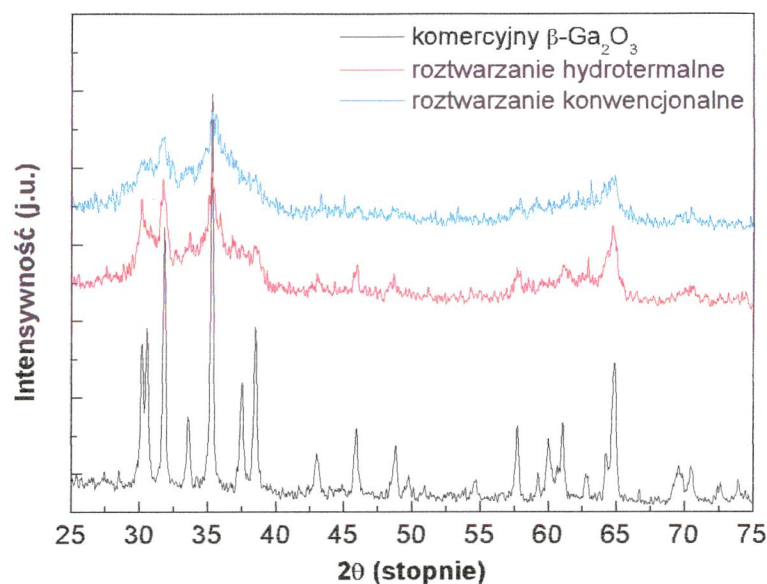
Zmodyfikowana metoda wytwarzania czystych strukturalnie nanoproszków polega na wykorzystaniu hydrotermalnego roztwarzania tlenku galu z zastosowaniem reaktora mikrofalowego.

Stosując opracowaną metodę, wykonano czyste strukturalnie nano-proszki GaN o różnym średnim rozmiarze krystalitu. Procedura wytwarzania nano-proszku azotku galu była podzielona na dwa etapy -pierwszy etap to hydrotermalne roztwarzanie prekursora galowego Ga₂O₃ (99,999 %, Alfa Aesar) używając reaktora mikrofalowego (rys. 25); drugi etap to wypalanie prekursora używając poziomego pieca kwarcowego z przepływem gazu reaktywującego.



Rys. 25. Reaktor mikrofalowy firmy ERTEC Poland.

Proces hydrotermalny z zastosowaniem reaktora mikrofalowego został użyty tu jako stymulator i katalizator w konwersji Ga_2O_3 do $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Najważniejszą zaletą w porównaniu do klasycznych reaktorów ciśnieniowych jest to że falowód reaktora został zamontowany na zewnątrz obszaru reakcji i ten sposób technicznego rozwiązania pozwala odseparować reaktanty od elementów grzejnika. Osobno $3 \times 0,5 \text{ g}$ Ga_2O_3 (Alfa Aesar 99,999%) zostało umieszczone w naczyniu teflonowym, następnie dodano 10 ml kwasu azotowego oraz 1 ml wody destylowanej. Naczynie teflonowe wraz z odczynnikami zostało umieszczone w reaktorze mikrofalowym (ERTEC MV 02-02) i w temperaturze 300°C w czasie 1 h i ciśnieniu nie przekraczającym 20 atm. otrzymano $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Należy zwrócić uwagę, że zużycie w tym przypadku kwasu azotowego jest o dziesięć razy mniejsze a czas trwania reakcji skraca się dwudziestoczekrotnie w porównaniu z konwencjonalnym procesem roztwarzania tlenku galu. Zużycie energii elektrycznej wyniosło $0,8 \text{ kWh/lg}$ Ga_2O_3 . Potwierdzeniem konwersji komercyjnego zaglomerowanego tlenku galu w nanokrystaliczny Ga_2O_3 są widma XRD przedstawione na rys. 26. Na podstawie zarejestrowanych dyfraktogramów rentgenowskich możemy stwierdzić, że faza Ga_2O_3 podczas konwersji nie ulega zmianie i jest to krystalograficzna odmiana β - Ga_2O_3 [89]. Znaczne poszerzenie i zmniejszenie intensywności refleksów przypisanych krystalicznej fazie tlenkowej świadczy o znacznym rozdrobnieniu ziaren po konwersji w porównaniu z komercyjnym Ga_2O_3 .



Rys. 26. Widmo XRD dla tlenku galu.

Następnie uzyskane azotany zostały starannie wysuszone w temperaturze od 70 do 200°C, umieszczone w tyglu z tlenku glinu, które w reaktorze kwarcowym zostały poddane kalcynacji w temperaturze 500°C (4h) w przepływie powietrza (100cm³/min) w celu przekonwertowania galu do odpowiednich nanokrystalicznych tlenków. Kończącym etapem było azotowanie proszków w poziomym reaktorze kwarcowym (rys. 27) w przepływie amoniaku NH₃ (120cm³/min) w wymaganej temperaturze w czasie 3,5h: próbka A - 850°C, próbka B - 950°C, próbka C - 1050°C. Dodatkowo gazowy amoniak w trakcie procesu azotowania został poddawany oczyszczaniu w płuczce z zawartością zeolitu.

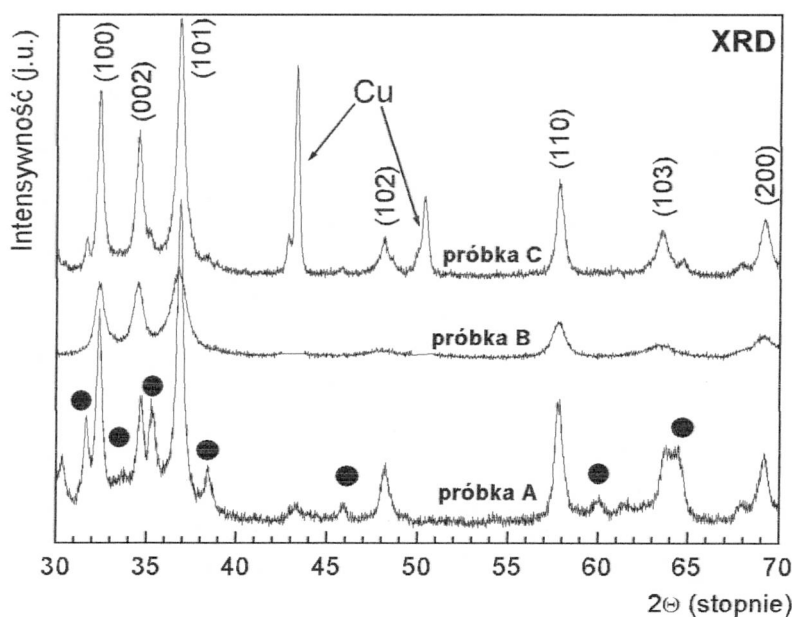


Rys. 27. Poziomy reaktor kwarcowy służący do azotowania próbek przy użyciu gazowego amoniaku.

7.2. Właściwości strukturalne

W celu określenia podstawowych właściwości strukturalnych oraz dla sprawdzenia ich jednorodności fazowej wykonano szereg uzupełniających badań dyfrakcyjnych XRD, SEAD oraz zbadano morfologie otrzymanych próbek TEM, HRTEM i SEM.

Na rys. 28 zamieszczono dyfraktogram czystych proszków GaN azotowanych w różnych temperaturach. Zaobserwowane refleksy przypisano heksagonalnemu azotkowi galu o strukturze wurcytu (JCPDS Nr 02-1078). Dodatkowo, w przypadku próbki C, obserwowano refleksy krystalicznego (czarne kropki) tlenku galu (JCPDS Nr 11-0370) nie przereagowanego w procesie azotowania w temperaturze 700°C do azotku galu. Na podstawie wzoru Scherrera oszacowano średni rozmiar ziarna krystalitów (tab. 1) wykorzystując poszerzenia najbardziej intensywnych pików (100), (002) i (101).



Rys. 28. Widma XRD dla nakrystalicznego proszku GaN.

Wykorzystując zależność (7.1.1) na odległość międzypłaszczyznową - d_{hkl} dla układów heksagonalnych i podstawiając do wzoru Bragg'a (4.1.1.1), wyliczono parametry stałych sieciowych a i c dla azotku galu (tab. 4).

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7.1.1)$$

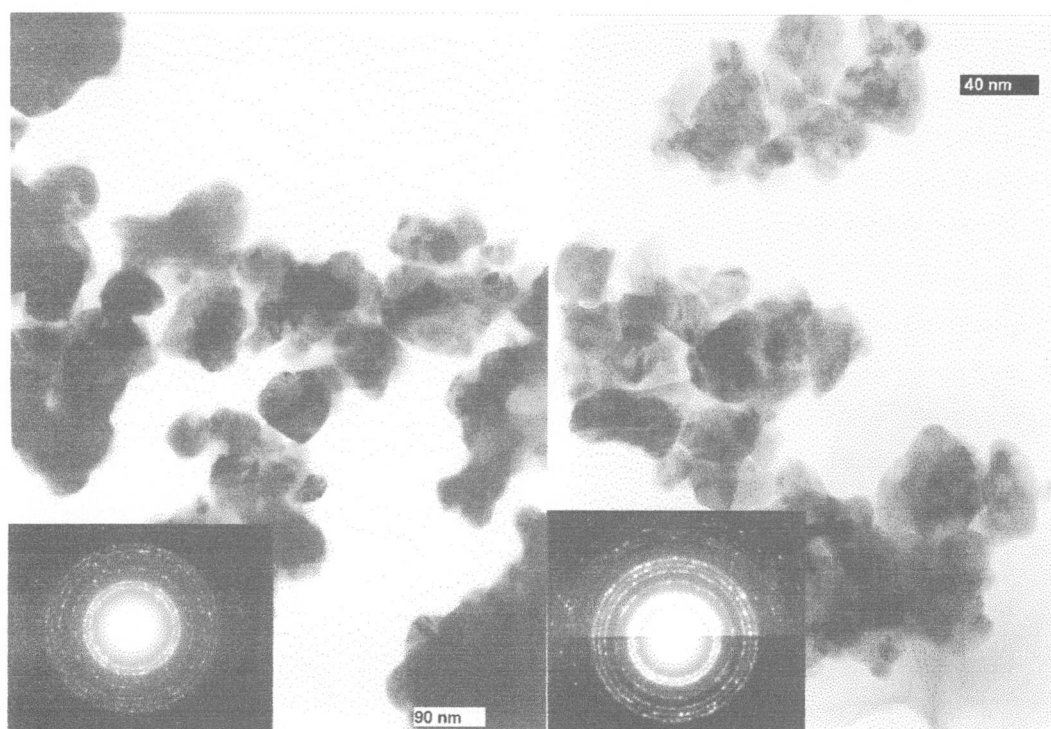
Zaobserwowano, że stała sieciowa c zmienia się wraz ze zmianą średniego rozmiaru krystalitu. Takiej zależności nie zaobserwowano w przypadku stałej sieciowej a , która zmienia się tylko nieznacznie w granicach błędu. Parametry sieci krystalicznej półprzewodnika zależą od zmiennych czynników: (i) koncentracji wolnych elektronów w paśmie przewodnictwa, (ii) koncentracji domieszek (lub defektów) i ich różnicy promieni jonowych w stosunku do matrycy, (iii) naprężeń (w przypadku cienkich warstw wywołane złym dopasowaniem podłoża i warstwy), i (iv) termiczna rozszerzalnością (jeśli pomiary odbywają się w niezerowych temperaturach) [90]. Półprzewodnikowe azotki mogą zawierać pewne ilości zanieczyszczeń. Wiadomo dobrze, że takie domieszki mogą wpływać na parametry sieci półprzewodnika [91].

Tab. 4. Wyznaczone średnie rozmiary krystalitów oraz stałe sieciowe dla nanoproshku GaN.

Proszek	Średni rozmiar $d \text{ (nm)} \pm 0.1$	Struktura krystaliczna	Pozycja (2θ)	h k l	Stała sieciowa (Å)	
					$a \pm 0.001$	$c \pm 0.001$
GaN (700 °C) (próbka A)	21.5	wurcytu	32.432	100	3,187	5,170
			34.661	002		
			36.863	101		
GaN (850°C) (próbka B)	14.4		32.394	100	3.194	5.199
			34.484	002		
			36.720	101		
GaN (1050°C) (próbka C)	33.1		32.381	100	3.191	5.190
			34.535	002		
			36.810	101		

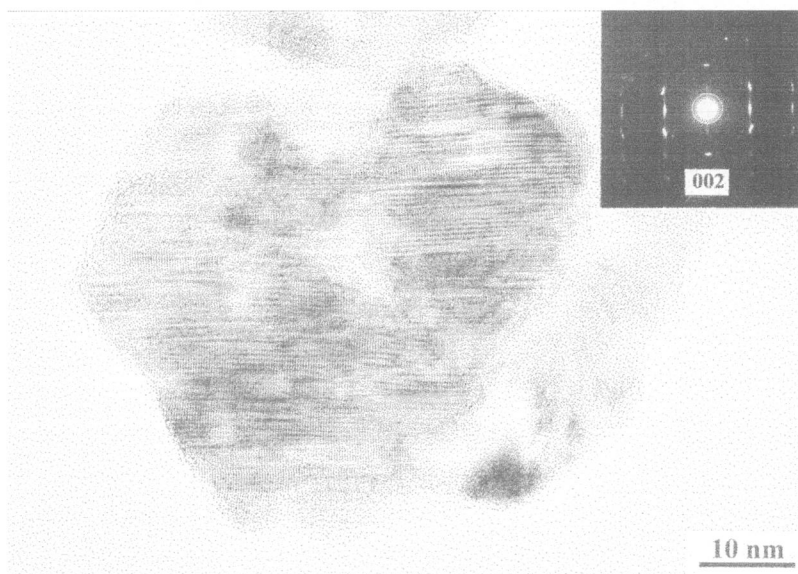
Analiza TEM (rys. 29a i 29b) wyraźnie wskazuje, że próbki zawierają konglomeraty krystalitów z wielkości 20-50 nm (próbka C) i 50-110 (próbka A), tj. nieznacznie większe rozmiary niż to zostało ocenione w badaniach XRD (tab. 4). Różnice te mogą

wynikać z faktu, iż użycie formuły Scherrer'a pozwala określić przeciętną wielkość indywidualnych krystalitów, podczas gdy transmisyjna mikroskopia elektronowa w pewnych przypadkach odzwierciedla wymiar całej z aglomerowanej cząstki składającej się z kilku nanokrystalitów. Dla próbki azotowanej w 850°C (mikrograf nie został pokazany) przeciętne wielkości krystalitów GaN zawierały się w zakresie od 20 do 100 nm. Przestrzenna dystrybucja nanokrystalitów GaN w próbkach była jednolita. Selektowna dyfrakcja elektronowa z obszaru (wstawki rys. 29a i 29b) została zaindeksowana, jako sześciokątna faza GaN. Odległości płaszczyzn sieciowych zgadzają się dobrze z sześciokątną fazą dla GaN (100) 2.76Å, (002) 2.59Å i (101) 2.43Å.



Rys. 29. Obrazy TEM i SEAD dla nanokrystalicznego GaN azotowanego w temperaturze 950 i 1050°C.

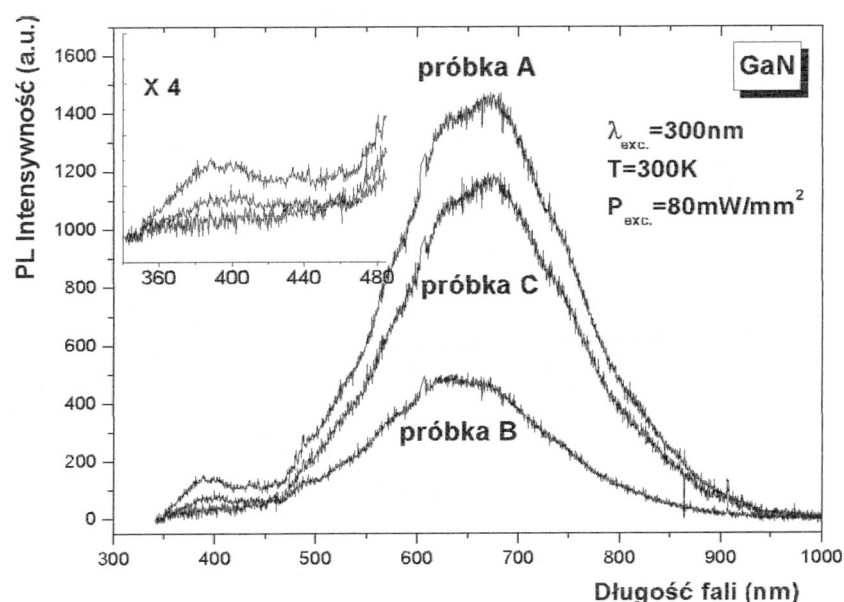
Analiza HRTEM i danych SAED dla próbki B (rys. 30) pokazała nieznaczny nieporządek w strukturze pojedynczego krystalitu [92]. Krystalit pokazany na rys. 30 jest ukierunkowany [010], a wyraźny nieporządek jest zorientowany wzdłuż osi [001].



Rys. 30. Obrazy HRTEM oraz SAED proszku GaN azotowanego w temperaturze 850°C.

7.3. Właściwości optyczne

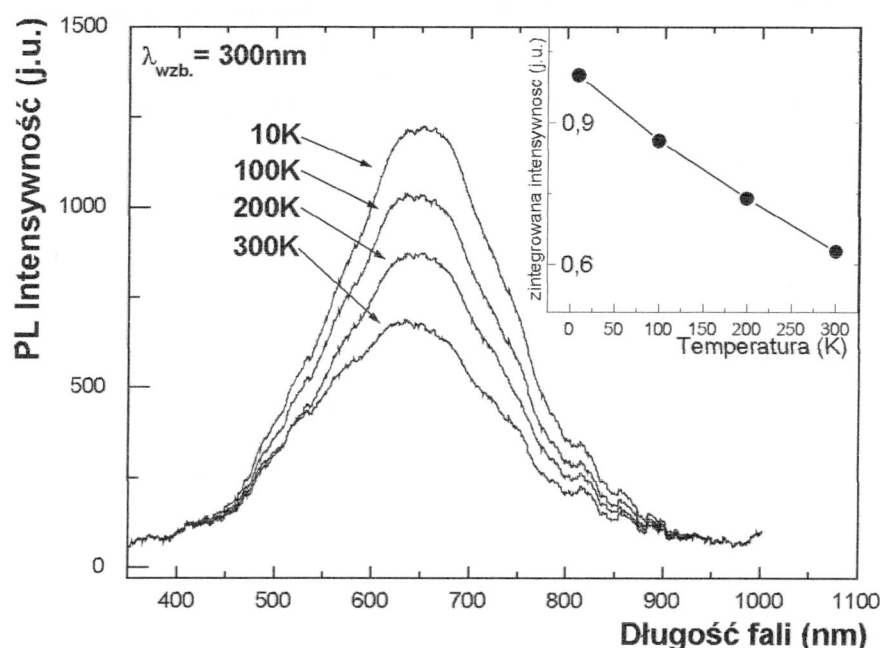
Widmo fotoluminescencji dla czystych proszków GaN zmierzone w temperaturze pokojowej przy pobudzaniu wiązką laserową $\lambda=300$ nm o mocy $P=80$ mW/mm² przedstawia rys. 31. Dla wszystkich trzech próbek A, B i C zaobserwowano dwa pasma luminescencji: słabsze odpowiadające emisji niebieskiej z maksimum przy 385 nm oraz silniejsze z maksimum luminescencji przy 650 nm.



Rys. 31. Widmo fotoluminescencji dla niedomieszkowanych nano-proszków GaN azotowanych w temperaturze 1050°C(A), 850°C(B) 700°C(C).

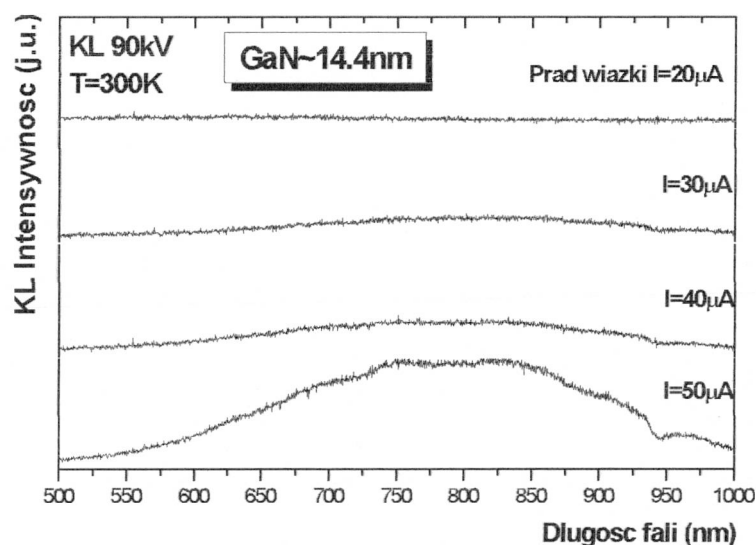
Tlen jest najczęstszym zanieczyszczeniem zarówno dla kryształów AlN jak i GaN. W fazie wurcytu zanieczyszczenia tlenem niekiedy mogą osiągać koncentracje rzędu $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ natomiast w GaN koncentracja może wynosić $3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$. Wysokie koncentracje tlenu w sposób niekorzystny oddziałują na luminescencje (żółte pasmo emisyjne), optyczną absorpcję, przewodnictwo cieplne jak i samą strukturę kryształu [93]. Bengert i in. [94] donieśli, że przemieszczenia, szczególnie dyslokacje śrubowe, mogą oddziaływać jako niepromieniste centra rekombinacji, degradując jednocześnie wydajność luminescencji w niebieskiej części spektrum dla GaN. Badania nad luminescencją GaN pokazały, że może być ona obserwowana dla azotku galu zarówno w niebieskim, zielonym jak również żółtym obszarze widzialnym. Szczególnie żółta luminescencja jest rejestrowana dla mikro i nano-proszków GaN. Źródło tej luminescencji jest przypisywane kompleksom $V_{\text{Ga}}\text{-O}$ i może być powiązane z defektami, szczególnie z z defektami kątowymi ziaren [95]. Natura donorów i akceptorów może zostać przypisana do wrodzonych wad jak również zewnętrznych zanieczyszczeń. Na przykład wakansje azotu lub międzywęzłowe pierwiastki galu mogą wywołać płytki stan donorowy w azotku galu. Zewnętrzne zanieczyszczenie poprzez wprowadzenie płytkich poziomów donorowych mogą spowodować przechodzenie pierwiastków z grupy VI do grupy V. Pierwiastek tlenu jest tu jednym z przykładów [96].

Na rys. 32 przedstawiono widma fotoluminescencji dla próbki azotowanej w temperaturze 850 °C zarejestrowane w funkcji temperatury pomiaru. Wraz ze wzrostem temperatury pomiaru liniowo maleje intensywność żółtej emisji co jest charakterystyczne dla wszystkich półprzewodników.



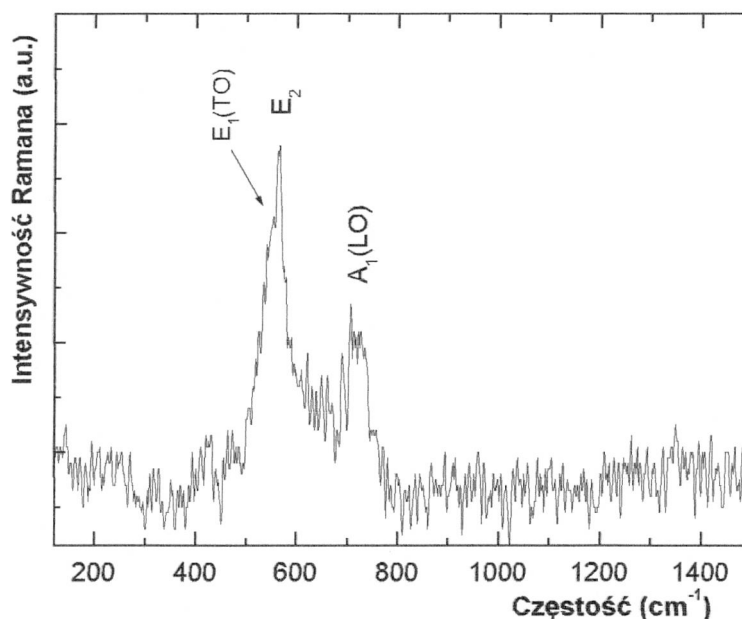
Rys. 32. Widmo PL dla proszku GaN azotowanego w 850°C zmierzone w funkcji temperatury pomiaru.

Widma katodoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej w funkcji prądu wiązki bombardującej dla próbki azotowanej w temperaturze 850 °C zostało przedstawiane na rys. 33. Na podstawie pomiarów wyznaczono próg mocy dla emisji. Odpowiadał on prądowi równemu $I=30 \mu\text{A}$ i napięciu przyspieszającemu 90 kV. Dla pomiarów katodoluminescencyjnych zauważalne niekorzystne żółte pasmo emisji dla matrycy GaN obserwowane było przy pobudzaniu wiązką o prądzie 50 μA i 4 krotnym powiększeniu skali intensywności. Podobne badania przeprowadził Lozykowski i in. [97] dla warstw GaN implantowanych jonami Tb^{3+} . Przy stałym prądzie skanowania $I=15 \mu\text{A}$ i zmiennym napięciu przyspieszającym wyznaczony próg mocy dla emisji przypadał przy napięciu 1.4 kV ($T_{\text{pom.}}=7 \text{ K}$). Żółte pasmo emisji obserwowane było od napięcia powyżej 5 kV.



Rys. 33. Widmo katodoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej w funkcji prądu wiązki bombardującej dla czystego nanoproszku GaN.

Na rys. 34 zostało przedstawione widmo rozpraszania ramanowskiego dla próbki B. W budowie wurcytu dla GaN wszystkie atomy zajmują pozycję opisaną symetrią C_{3v} i aktywne optycznie fonony w widmie Ramanowskim są opisywane przez tryby $E_1(\text{TO})$, E_2 i $A_1(\text{LO})$ obserwowane kolejno przy 556 , 566 i 722 cm^{-1} [98,99].



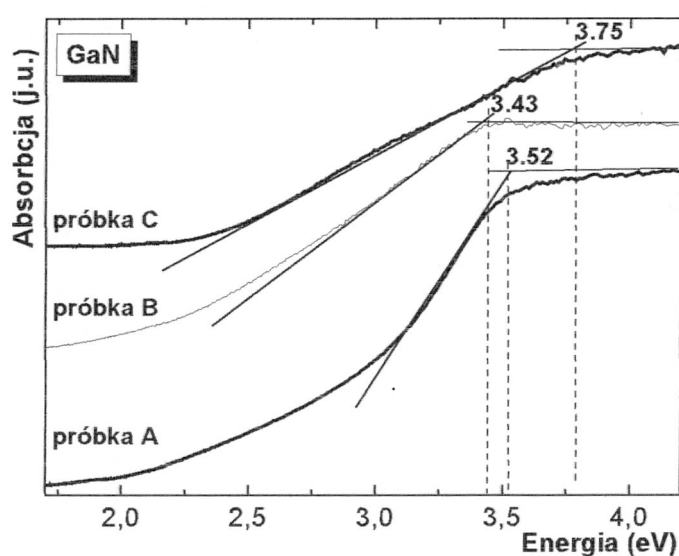
Rys. 34. Widmo rozpraszania ramanowskiego dla GaN azotowanego w temperaturze 850°C .

Widmo absorpcji dla czystych proszków GaN przedstawia rys. 35. Na podstawie zarejestrowanych krzywych można wyznaczyć krawędź absorpcji [100,101] określając szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika GaN o różnych średnich rozmiarach ziarna. Określona szerokość przerwy energetycznej wynosiła kolejno 3.43eV dla próbki B, 3.52eV dla próbki A oraz 3.75 dla próbki C. Prostoliniowe zakresy zwane inaczej ogonem spektralnym Urbacha zastały wyznaczone dla każdej z trzech próbek wygrzewanych kolejno w 700, 850 i 1050 °C. Charakterystyczne zbocze absorpcji zostało aproksymowane liniową funkcją (7.3.1) w zakresie $3.0 \text{ eV} < h\nu < 3.5 \text{ eV}$.

$$\alpha(h\nu) = b + (h\nu - E_g)/U \quad (7.3.1)$$

Parametr U zwany jest energią Urbacha. Jest on zależny w naszym przypadku ściśle od temperatury azotowania próbki i może być pomocny w określeniu stopnia zdefektowania struktury. Im mniejsza jest wartość energii Urbacha tym mniej rozmyta jest krawędź absorpcji. W naszym przypadku wartość energii wynosiła kolejno: $U=700 \text{ meV}$ dla próbki A, $U=1,4 \text{ eV}$ dla próbki B i $U=2 \text{ eV}$ dla próbki C; i była bardzo wysoka co świadczy o nieznacznym zdefektowaniu struktury.

Jacobson doniósł [102], że dla cienkich filmów GaN energia Urbacha jest złożeniem dwóch funkcji liniowych: $U_1=400\text{--}470 \text{ meV}$ and $U_2=10\text{--}20 \text{ meV}$. Autorzy pracy również sugerują że pierwszy komponent o dużej wartości energii Urbacha jest ściśle związany ze strukturalnymi defektami warstwy.

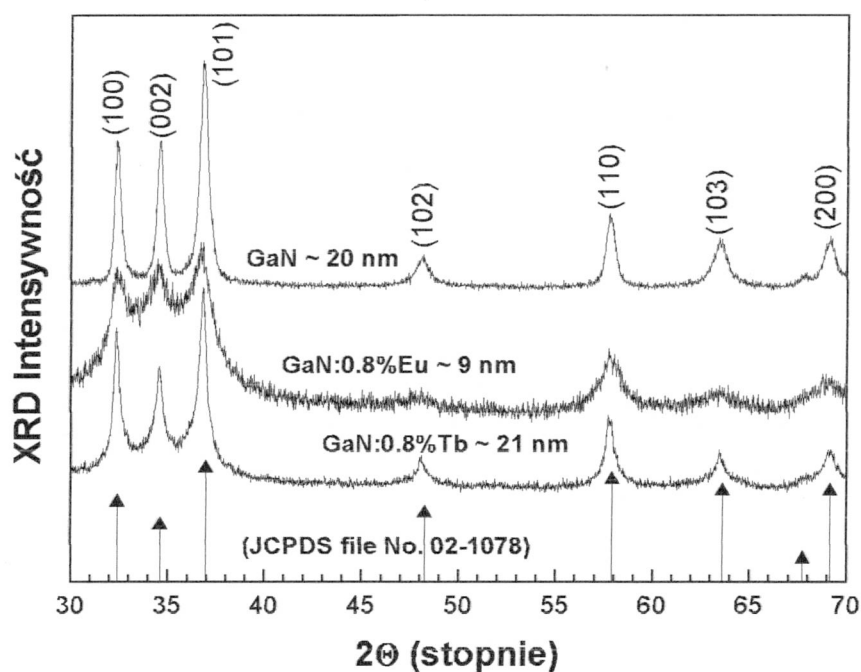


Rys. 35. Współczynnik absorpcji dla czystego nanoproszku GaN: próbka A azotowana w 700 °C, B – 850 °C i C – 1050 °C.

7.3. Właściwości strukturalne i optyczne nanokrystalicznego GaN domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich

Nanoproszki GaN domieszkowane jonami Eu^{3+} i Tb^{3+} oraz nanoproszek GaN jako próbka odniesienia zostały wykonane w tych samych temperaturach i czasach azotowania (850 °C, 3,5 h).

Na rys. 36 pokazano widmo XRD niedomieszkowanego proszku GaN oraz domieszkowanych proszków GaN:Eu^{3+} i GaN:Tb^{3+} . Wszystkie refleksy na podstawie bazy krystalograficznej (JCPDS Nr 02-1078) przypisano sześciokątnej strukturze azotku galu typu wurcytu. Średni rozmiar pojedynczego krystalitu oszacowany na podstawie reguły Scherrer'a wynosił: ~20 nm, 9 nm i 21 nm odpowiednio dla GaN, $\text{GaN:0.8\%Eu}^{3+}$ i $\text{GaN:0.8\%Tb}^{3+}$.



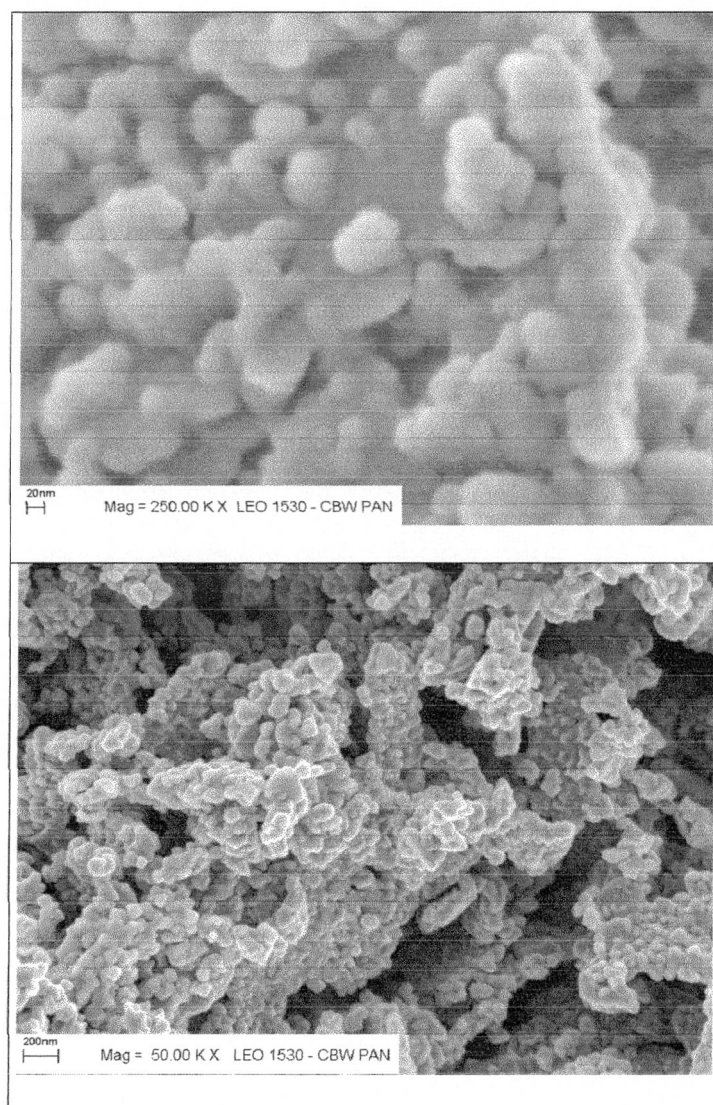
Rys. 36. Dyfraktogramy proszkowe dla GaN, GaN:Eu^{3+} oraz GaN:Tb^{3+} .

Analiza obrazów SEM (rys. 37) wykazuje wyraźnie, że próbka GaN zawiera aglomeraty krystalitów z wielkościami od 20 do 100 nm, tj. znacznie większymi niż to oszacowano na podstawie badań XRD. Jednakże jest to również widoczne, że wielkość indywidualnego krystalitu jest porównywalna z oszacowaną przeciętną wielkością na podstawie XRD.

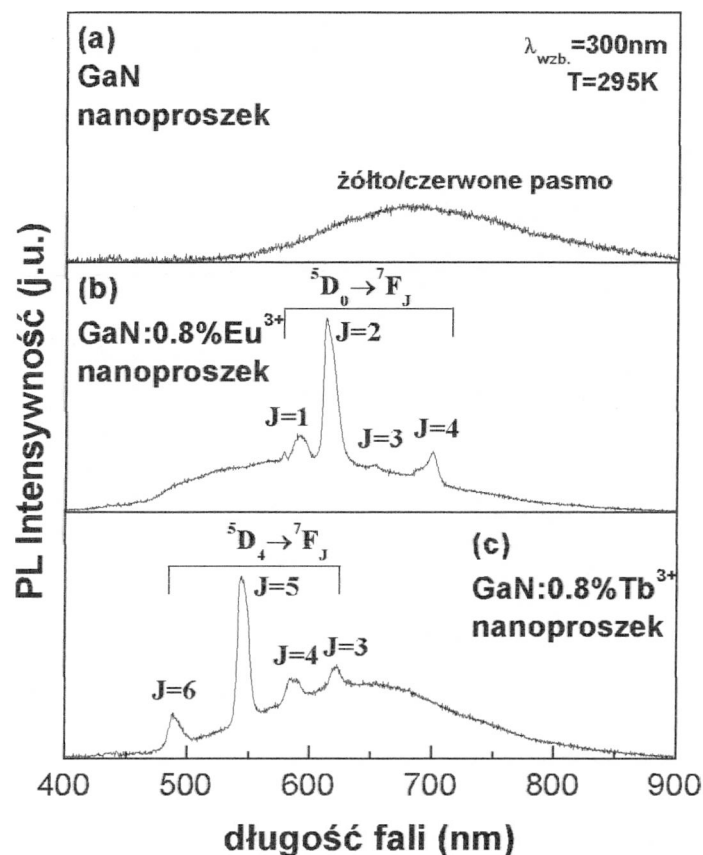
Widmo fotoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej dla niedomieszkowanego oraz domieszkowanego jonami Eu^{3+} i Tb^{3+} - GaN pokazano na

rys. 37. Widma składają się z obszernego czerwono/żółtego pasma z maksimum przy 600-680 nm i charakterystycznych przejść elektronowych 4f-4f pochodzących od jonów pierwiastków ziem rzadkich.

Czerwono/żółte pasmo emisji jak już to było wspomniane jest powiązane z emisją ze stanów defektowych GaN [103]. Dla GaN:0,8%Eu³⁺ (rys. 38b) można zaobserwować rozdzielone piki odpowiadające przejściom z $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,3,4}$ dla jonu Eu³⁺ oraz szerokie żółte pasmo luminescencji z maksimum przy 600 nm. Intensywny pik czerwonej luminescencji przy 613 nm został przypisany przejściu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Widoczna intensywna zielona emisja z próbki GaN:0,8%Tb³⁺ (rys. 38c) posiada cztery charakterystyczne piki przy 488, 543, 587 i 621 nm, które zostały przypisane odpowiednim przejściom $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, gdzie J= 6, 5, 4, i 3.

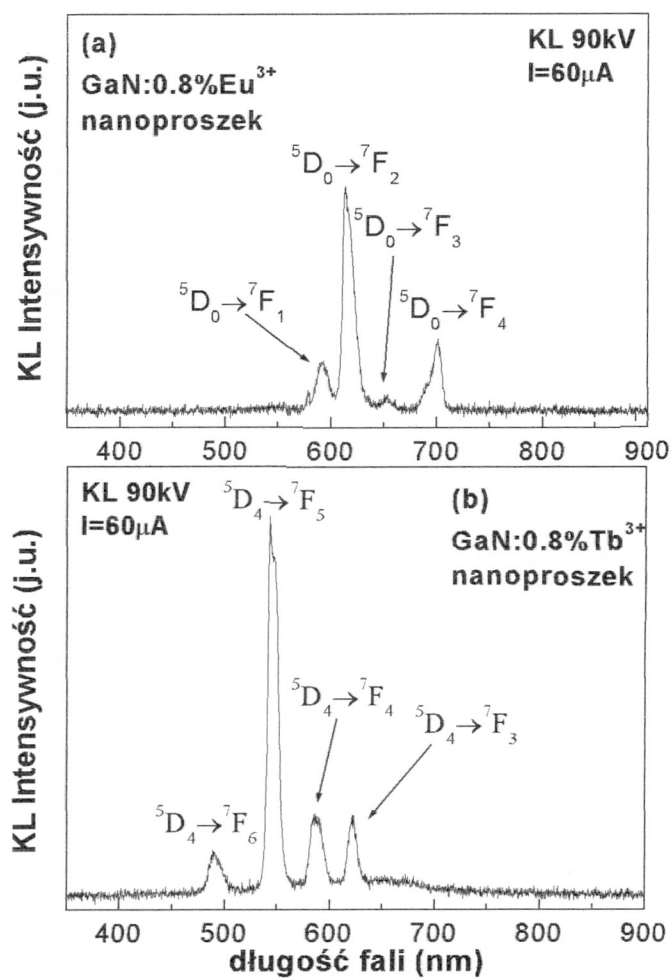


Rys. 37. Obraz SEM dla GaN azotowanego w temperaturze 850 °C.



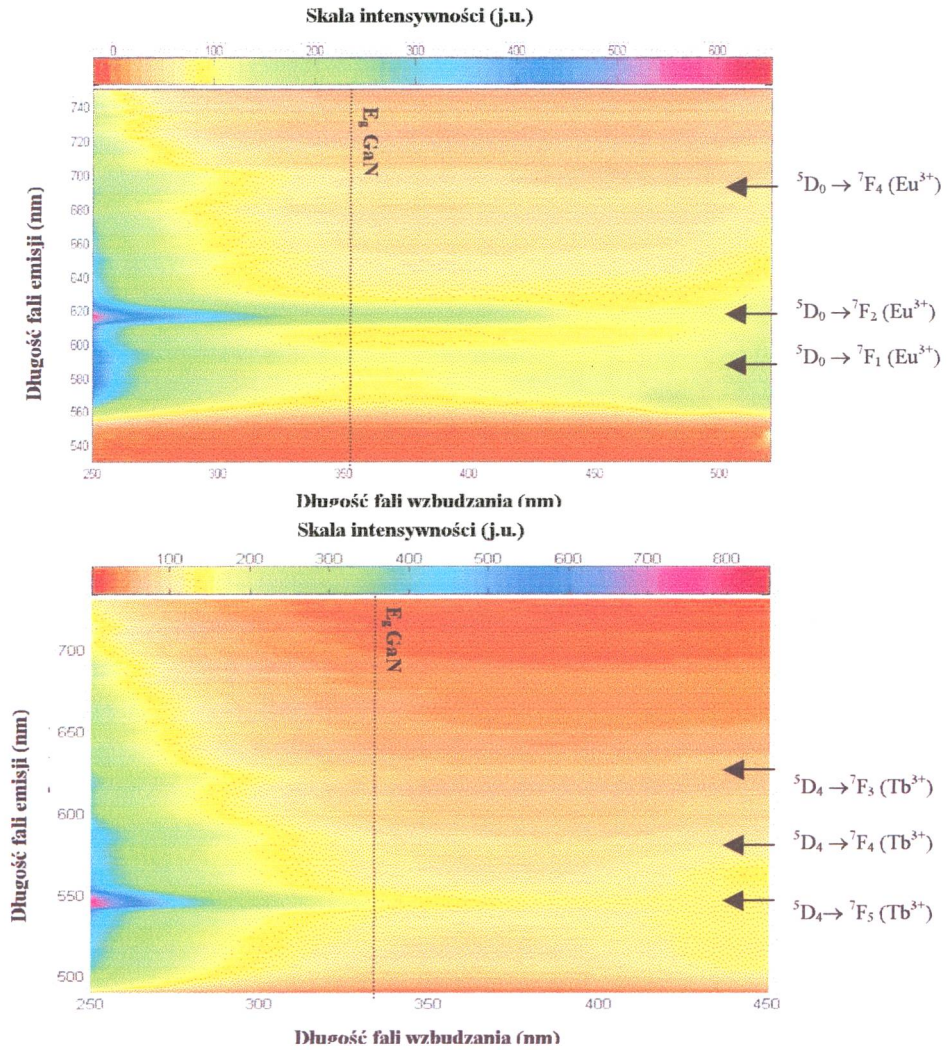
Rys. 38. Widmo fotoluminescencji dla GaN oraz GaN domieszkowanego Eu^{3+} i Tb^{3+} .

Widmo katodoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej przy pobudzaniu wiązką elektronów z energią 90keV i prądem wiązki równym 60 μA zostało pokazane na rys. 38d. Wszystkie charakterystyczne przejścia 4f-4f dla jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} były rejestrowane. Charakterystyczne natomiast jest to, że obszerne pasmo czerwono/żółte w tym przypadku jest prawie niewidoczne. Różnica między widmem PL i KL jest wywołana różną energią wzbudzenia w eksperymencie. Głębsze zrozumienie zaistniałych różnic w widmach PL i KL wymagałoby wykonania dodatkowych badań, np. rejestracji widm fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia laserowego oraz widm katodoluminescencji w porównywalnej funkcji mocy wiązki elektronów. Ze względu na ograniczenia sprzętowe taki eksperyment był niełatwy do zrealizowania ($P_{\text{KL}} \gg P_{\text{PL}}$).



Rys. 38d. Widmo katodoluminescencji dla GaN domieszkowanego Eu³⁺ i Tb³⁺.

Rys. 39 obrazuje mapę intensywności emisji w funkcji długości fali wzbudzenia oraz długości fali emisji (kolory symbolizują intensywność emisji) dla nanoproszku GaN:1% Eu³⁺ i GaN:1% Tb³⁺. Zastosowany filtr krawędziowy o długości fali odcięcia 550 nm ograniczał długość fali wzbudzenia. Spektralna rozdzielczość w pomiarach PLE została ograniczona do szerokości linii wzbudzenia lampy halogenowej (~ 4 nm).



Rys. 39. Widmo fotoluminescencji w funkcji długości fali wzbudzenia dla GaN:Eu^{3+} .

Dla zilustrowania wpływu energii pobudzającej (PL lub KL) na charakter przejść emisyjnych GaN:Eu^{3+} , wyliczono wartości parametrów intensywności Ω_2 i Ω_4 zgodnie z przedstawionymi wcześniej założeniami teorii Judda-Ofelta. Ze względu na trudności w rejestracji widm absorpcyjnych zastosowano metodę wyznaczania parametrów intensywności z widm emisyjnych [132,133]. Dla przeprowadzenia tego typu analizy dla przejść ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, można założyć, że wkład od elementów macierzowych $\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_1 \rangle^2$ dla przejść z poziomu 5D_0 jest bliski zeru ($\langle {}^5D_0 || U^{(6)} || {}^7F_6 \rangle^2 = 0,0005$) i w związku z tym emisja ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ w większości przypadków jest bardzo słaba, możliwe jest zatem uproszczenie ogólnego równania do postaci

$$A_{0-\lambda} = \frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3hc^3} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \left\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \right\rangle^2 \quad (7.3.1)$$

Dodatkowo, korzystając z zerowania się elementów macierzowych $U^{(4)}$ i $U^{(6)}$ oraz $U^{(2)}$ i $U^{(6)}$ odpowiednio dla przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ uzyskać można wartości parametrów Ω_2 i Ω_4 przez wyznaczenie $A_{0-\lambda}$ bezpośrednio z pomiarów widm luminescencyjnych jonu Eu^{3+} przyjmując za $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_2 \rangle^2 = 0,0035$ oraz za $\langle {}^5D_0 \| U^{(4)} \| {}^7F_4 \rangle^2 = 0,003$. Następnie, korzystając z zależności intensywności integralnej emisji w funkcji energii fali $h\nu$ wyrażonej wzorem

$$I = h\nu AN \quad (7.3.2)$$

gdzie A jest współczynnikiem emisji spontanicznej Einsteina, a N populacją poziomu elektronowego z którego zachodzi emisja, w tym wypadku poziomu 5D_0 , i porównując stronami przez porównanie do wartości N (jednakowej dla wszystkich przejść) otrzymujemy zależność na współczynnik Einsteina $A_{0-\lambda}$ emisji ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{\lambda}$ ($\lambda=2,4$) w zależności od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{h\nu_{0-1}}{h\nu_{0-J}} \quad (7.3.3)$$

gdzie I_{0-J} i $h\nu_{0-J}$ oraz I_{0-1} i $h\nu_{0-1}$ są odpowiednio intensywnością integralną i energią przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ oraz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Przyjmując wartość A_{0-1} związaną z przejściem dipolowo-magnetycznym jako niezależną od wpływu pola krystalicznego i przybliżoną do wartości 50 s^{-1} , zależność ta w stosunkowo prosty sposób pozwala na wyznaczenie całkowitej szybkości relaksacji promienistej oraz wydajności kwantowej (tab. 5).

Tab. 5. Wyznaczone z analizy widm emisyjnych i zaników luminescencji zarejestrowanych dla nanokrystalicznego GaN:Eu^{3+} wartości: promienistej, bezpromienistej i całkowitej szybkości dezaktywacji (A_{rad} , A_{nrad} , A_{tot}), czasów życia, parametrów intensywności (Ω_2 i Ω_4), oraz wydajności kwantowej (η) w zależności od rodzaju energii wzbudzenia materiału.

	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{tot}} (\text{s}^{-1})$	$\tau (\text{ms})$	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\eta (\%)$
PL	343	3967	4310	0,232	4,18	1,92	8
KL	320	3990	4310	0,232	3,32	2,73	7,4

Wyliczone parametry są makroskopowym parametrem określającym zmiany charakteru całej obserwowanej emisji w zależności od rodzaju energii pobudzenia. Przeprowadzona analiza teoretyczna pozwala wywnioskować, że rodzaj energii wzbudzającej nano-GaN:Eu³⁺ nie wpływa zasadniczo na wydajność kwantową emisji, a ma wpływ jedynie w niewielkim stopniu na zmianę parametrów Ω_2 i Ω_4 określających wpływ pola krystalicznego na charakter przejść emisyjnych.

8. Dyskusja wyników badań

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- I. Nanokrystaliczny proszek GaN może służyć jako alternatywne podłoża dla warstw homo-epitaksjalnych [104].
- II. Bombardowanie wiązką elektronów (KL) prowadzi do agregacji nanoziaren GaN:Eu³⁺ do konglomeratów o rozmiarze mikrometrów [105,106].
- III. Zmiana rozmiaru krystalitu GaN (zmiana stosunku powierzchnia/objętość) prowadzi do zmian w obserwowanym widmie fotoluminescencyjnym [107].
- IV. Domieszkowanie GaN jonami pierwiastków ziem rzadkich prowadzi do zmniejszenia rozmiaru krystalitu [108].

8.1. Zastosowanie nanokrystalicznego sprasowanego proszku GaN w homo - epitaksji

Celem niniejszych badań było między innymi rozstrzygnięcie czy zastosowanie krystalicznego podłoża do homoepitaksji otrzymanego z nanoproszku GaN umożliwia uzyskanie wysokiej jakości cienkich warstw tego materiału.

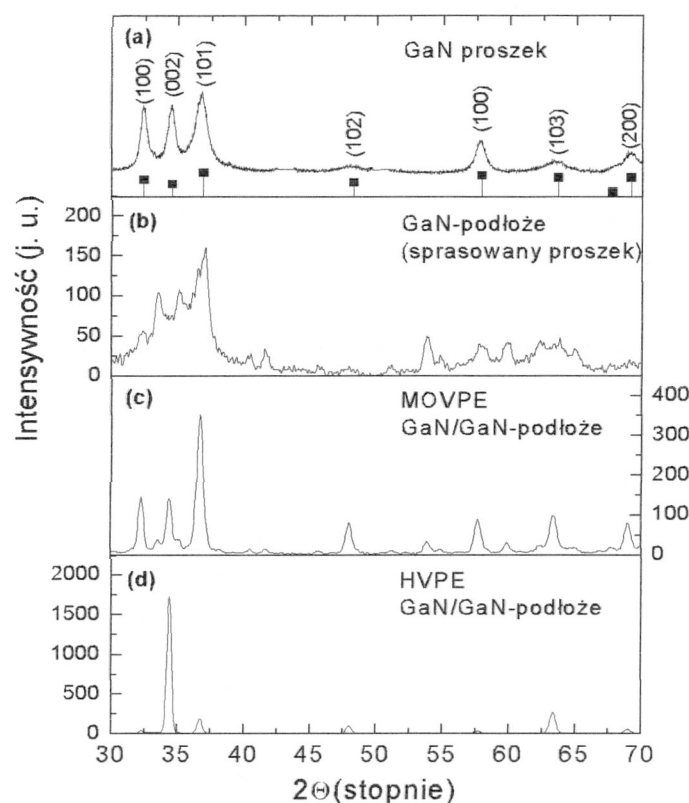
Żeby otrzymać wysokiej jakości warstwę GaN wymagany jest wzrost homo-epitaksjalny na podłożu z materiału o parametrach sieciowych zbliżonych do GaN. Dotychczas wysokiej jakości homoepitaksjalne warstwy GaN, które znalazły zastosowanie, były osadzone na podłożach GaN wyhodowanych w warunkach wysokiego ciśnienia azotu.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły zaproponować zasadniczo nowe podejście w wytwarzaniu cienkich warstw GaN. Cienkie warstwy zostały naniesione techniką (MOVPE) oraz (HVPE) na sprasowanym w tabletkę nanoproszku GaN. Proszek GaN był również zsyntezowany w reakcji tlenku galu z amoniakiem w poziomym reaktorze kwarcowym. Wszystkie próbki zarówno przed, jak i po procesie epitaksjalnym zostały poddane badaniom dyfrakcji rentgenowskiej i wykazały dla proszku typowe piki odbiciowe charakterystyczne dla różnych kierunków krystalograficznych. W przypadku cienkich warstw zaobserwowano znacząco różniące się widmo XRD. Spostrzeżono uprzywilejowane kierunki wzrostu krystalograficznego tj. dla warstw HVPE piki od płaszczyzn (002) i (103) wyraźnie zaczynają dominować. W widmie fotoluminescencyjnym dla cienkich warstw GaN również zaobserwowano zasadnicze różnice w porównaniu z widmem PL dla tabletki proszkowej GaN. W przypadku

proszku GaN zaobserwowano tylko obszerną żółtą emisję, gdy w przypadku MOVPE i HVPE cienkich warstw zaobserwowano słabą żółtą emisję, a emisja z przerwy energetycznej GaN była silna i o wąskim współczynniku FWHM.

Rys. 40a przedstawia widmo XRD dla proszków GaN. Charakterystyczne refleksy zostały przypisane heksagonalnej strukturze GaN typu wurcytu (JCPDS nr 02-1078). Wyliczone parametry sieciowe komórki $a=3,186 \text{ \AA}$ i $c=5,174 \text{ \AA}$ są w dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Należy zauważyć że znaczące poszerzenie refleksów spowodowane jest bardzo małą wielkością krystalitów GaN. Wyliczone za pomocą formuły Scherrer'a średnie wielkości ziaren wynoszą w tym przypadku ok. 15 nm. Po procesie prasowania proszku w tabletkę za pomocą prasy mechanicznej (80 kN) obserwujemy nieznaczną zmianę w widmie XRD (rys. 40b). Zmiany te mogą być spowodowane słabym zdeformowaniem ziaren GaN lub innymi nieznanymi zjawiskami. Reasumując zastosowany przez nas nanokrystaliczny proszek GaN o różnych orientacjach krystalograficznych w stosunku do powierzchni podłoża jest polikrystalicznym podłożem o parametrach sieciowych GaN.

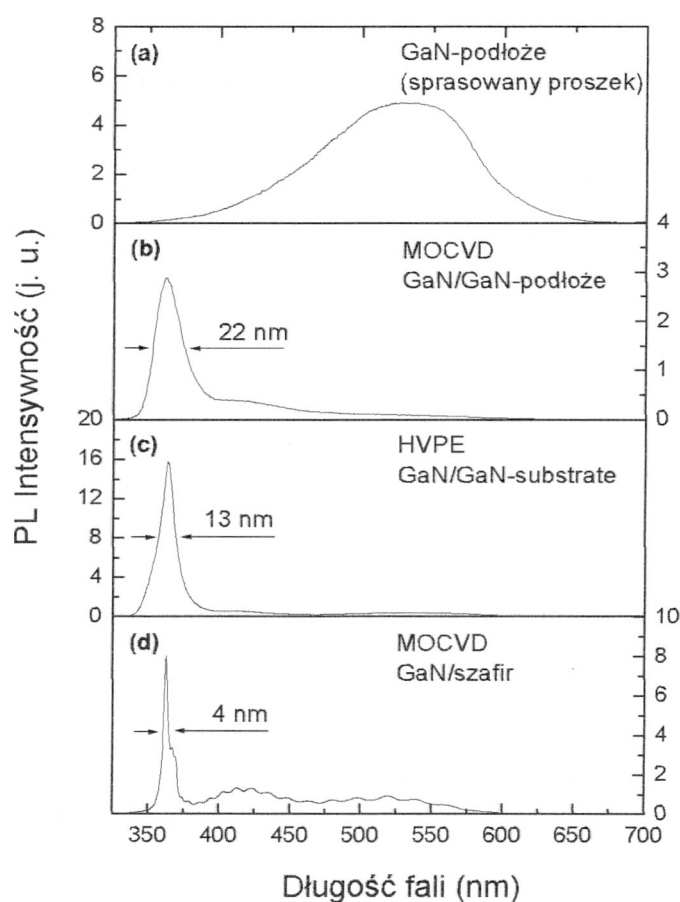
Dyfraktogram dla warstw MOVPE oraz HVPE przedstawiony na rys. 40c i 40d pozwala zauważyć wyraźne różnice w stosunku do widm XRD dla proszków. Zaobserwowano że refleksy charakterystyczne dla niektórych kierunków krystalograficznych są odpowiednio silniej wykształcone. Szczególnie jest to widoczne dla warstw GaN HVPE, gdzie dwa piki przy $34,6^\circ$ i $63,6^\circ$ pochodzące od płaszczyzn (002) i (103) są dominujące. To może sugerować, że cienka warstwa GaN rośnie lepiej w określonych kierunkach. Innym zaobserwowanym zjawiskiem jest zwężenie szerokości refleksów. Związane jest to prawdopodobnie tym, iż podczas osadzania epitaksjalnego nanowymiarowe wyspy na początku są widoczne, ale wraz postępującym wzrostem warstwy GaN ich wielkość ulega znacznemu powiększeniu, zbliżając się do materiału litego (prawdopodobnie łączą się w jedną całość). Stąd obserwowany znaczny spadek poszerzenia refleksów krystalograficznych.



Rys. 40. Widma XRD dla proszkowego podłoża GaN oraz cienkich warstw epitaksjalnych.

Badania fotoluminescencyjne których wyniki pokazane są na rys. 41 przeprowadzone zostały w temperaturze pokojowej dla podłoża nanokrystalicznego (a), warstwy GaN - MOVPE (b), warstwy GaN HVPE (c) i warstwy odniesienia GaN na podłożu szafirowym. Widmo PL dla sprasowanej tabletki proszku GaN pokazuje obszerną żółtą luminescencję typową dla zdefektowanej warstwy GaN. Nie zaobserwowano żadnej emisji z przerwy energetycznej półprzewodnika. Zjawisko związane jest w tym przypadku z bardzo małą wielkością ziarna GaN. Powierzchnia ziarna GaN jest optycznie aktywna i prawdopodobnie wnosi ogromny wkład do całościowego widma PL. Emisja z przerwy energetycznej półprzewodnika jest związana bardziej z objętością kryształu. Zmniejszenie wielkości kryształu, oprócz przesunięcia emisji w kierunku niebieskim związanymi z efektami granicznymi, prowadzi do zmian w transferze energii z wzbudzanych stanów do stanów podstawowych. To może wpływać na intensywność emisji od przerwy energetycznej. Dodatkowo ze spadkiem wielkości średniego rozmiaru ziarna stosunek powierzchni do objętości w takim kryształku ogromnie wzrasta, co powoduje, że emisja powiązana z przerwą energetyczną zanika

na korzyść emisji z powierzchni. Zjawiska te powodują, że trudności w zarejestrowaniu emisji z przerwy energetycznej dla nanokrystalicznych proszków GaN o rozmiarach rzędu 15nm. W literaturze jak dotąd brak jest doniesień rejestracji takiej emisji dla takich nanoproszków GaN. Contreras i współautorzy [109] obserwowali emisję z przerwy energetycznej w układzie, gdzie średnie rozmiary krystalitów wynosiły powyżej 1 μ m. Jednakże dla kompozytów SiO:GaN z nanokrystalitami około 10 nm obserwowaliśmy słabe niebieskie pasmo pochodzące od przerwy energetycznej półprzewodnika.



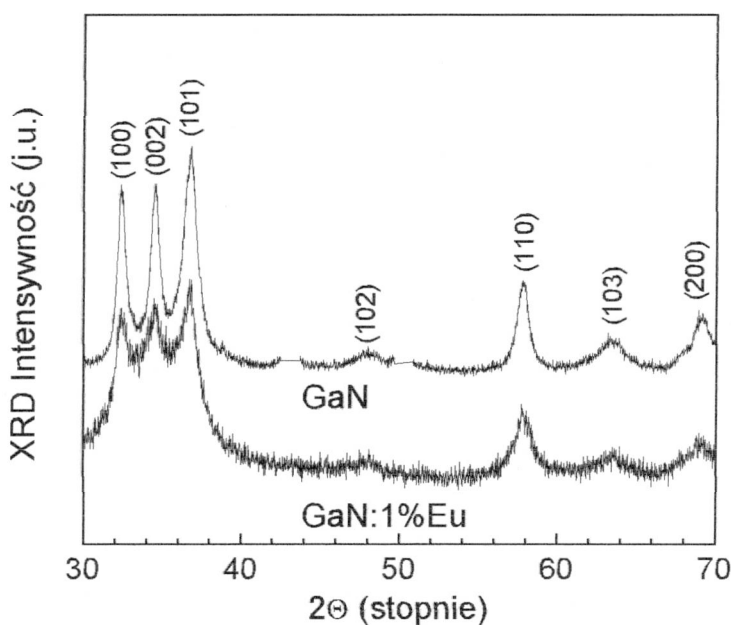
Rys. 41. Widmo PL dla proszkowego podłoża GaN oraz cienkich warstw epitaksjalnych.

Widmo fotoluminescencji dla warstw MOVPE i HVPE wykazuje ogromne różnice w porównaniu z widmem PL dla proszkowego podłoża GaN (rys. 41b i 41c). Zarejestrowano silną emisję związaną przerwą energetyczną, natomiast emisja żółta w tym przypadku była bardzo słaba. Maksimum niebieskiej emisji rejestrowano przy 362 nm co jest w dobrej zgodności z wielkością przerwy energetycznej $E_g=3,4$ eV. Poszerzenie piku przy 362 nm jest dużo większe aniżeli dla warstw osadzanych na podłożu szafirowym (rys. 41d). Zauważono również że poszerzenie niebieskiego piku dla warstw MOVPE jest około dwa razy większe w stosunku do warstw wyhodowanych z zastosowaniem techniki HVPE. Dodatkowo warstwa MOVPE oprócz żółtej emisji która jest bardzo słaba, wykazuje dodatkową emisję z maksimum przy 425 nm. Szerokie niebieskie pasmo PL jest również rejestrowane dla warstw GaN na szafirze (rys. 41d) i jest związane z defektami rekombinacyjnymi podobnie jak emisja żółta [110]. Reasumując żółta emisja jest głównym kanałem rekombinacyjnym dla podłoży nanokrystalicznych GaN. Spadek jej intensywności dla warstw MOVPE i HVPE jest wyznacznikiem poprawy jakości ziaren GaN i ich grupowania się do rozmiarów mikrometrycznych. Zjawisko to prowadzi do pojawienia się emisji z przerwy energetycznej półprzewodnika. Badania te pokazują, że po dalszych optymalizacjach syntezy nanokrystalicznego proszku GaN jak i również optymalizacji parametrów wzrostu epitaksjalnego możliwe jest zastosowanie takiego podłoża w produkcji tanich urządzeń opto-elektronicznych.

8.2. Agregacja nanoproszku GaN:Eu³⁺ w mikrometryczne aglomeraty i ich właściwości

W tym rozdziale przedstawiono zjawisko agregacji nanokrystalicznych ziaren GaN:Eu³⁺ w konglomeraty, które wykazują inne właściwości niż pojedyncze nanoziarna. Pokazano również, że opisane tu zjawisko ma związek ze stosunkiem powierzchnia/objętość krystalitu.

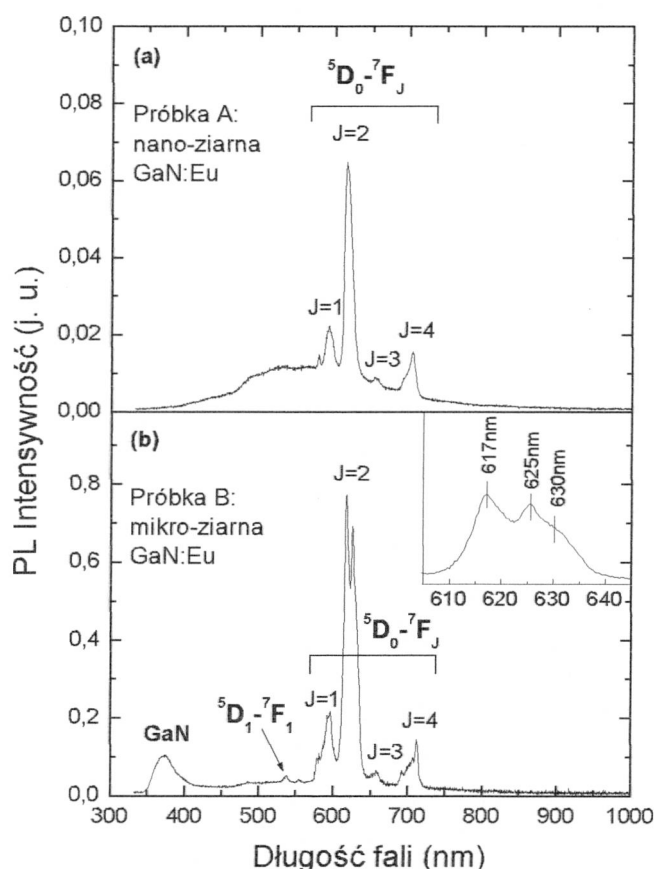
Rys. 42 przedstawia widma rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej XRD dla badanej próbki GaN:Eu³⁺ oraz referencyjne widmo niedomieszkowanego GaN wytworzonego w tych samych warunkach. Charakterystyczne piki pozwalają nam przypisać dany materiał do krystalicznej struktury heksagonalnej o strukturze wurcytu dla GaN. Średni rozmiar krystalitów wynosił tutaj odpowiednio 10 i 7 nm odpowiednio dla GaN i GaN:Eu³⁺.



Rys. 42. Widmo XRD dla GaN i GaN:Eu³⁺.

Analiza HRTEM dla próbki GaN wykazała nieznaczny stopień nieuporządkowania w strukturze pojedynczego krystalitu. Dodatkowo wyraźnie można było zaobserwować, że próbka zawiera zebrane krystality z wielkościami 20-100 nm tzn. dużo większymi ziarnami niż to zostało ocenione za pomocą Scherrer'a. To potwierdza fakt, że oprócz częściowego zdefektowania sieci krystalicznej, nanoproszki wykazują skłonność grupowanie się w większe ziarna podczas miejscowego wzbudzenia i grzania

termicznego wiązką elektronów KL (katodoluminescencja), gdzie występuje lokalnie bardzo duża temperatura. Taka aglomeracja nanoziaren w systemy konglomeratów jest bardzo dobrze znana w literaturze. Dla ziaren GaN takie zlewanie się krystalitów do mikrometrycznych konglomeratów zostało doniesione przez Contrerasa i współautorów [109]. Ogólnie można powiedzieć że morfologia próbek ściśle zależy od preparatyki próbki i obróbki jej po procesie wzrostu. Jak już to było powiedziane, zmieniając jedynie jeden parametr jakim jest temperatura azotowania próbki, możemy kontrolować wielkość ziaren GaN od 5 do 30nm [86,88,105]. Ziarna nanometryczne GaN po syntezie w naszym przypadku zostały zlepione do konglomeratów mniejszych niż 200 nm [92]. Badania dotyczące szeroko pojętego efektu rozmiarowego opisane były już powyżej. Dlatego w tym przypadku do analizy posłużyły dwie próbki charakteryzujące się skrajnym przypadkiem różnicy w wielkości ziaren. Mianowicie próbka A z nanometryczną GaN:Eu (próbka po procesie wzrostu) oraz próbka B GaN:Eu³⁺ z mikrometrycznymi konglomeratami (próbka po procesie grzania wiązką elektronów).



Rys. 43. Widmo fotoluminescencji dla GaN:Eu³⁺ z ziarnami nano i mikrometrycznymi.

Rys. 43a i 43b przedstawia widmo PL dla próbek A (nano) i B (mikro). Widma te pozwalają zaobserwować dwa źródła emisji, których pasma związane są z matrycą GaN oraz jonami Eu^{3+} . Dla próbki z nanokrystalicznymi ziarnami (próbka A) w widmie PL obserwujemy szerokie żółto/czerwone pasmo typowe dla struktury GaN z licznymi defektami. Ponadto nie zarejestrowano dla tej próbki żadnej emisji pochodzącej od przerwy energetycznej półprzewodnika. Jak już to było wcześniej stwierdzone zjawisko to związane jest z bardzo małą wielkością ziaren GaN. Powierzchnia ziaren GaN jest optycznie aktywna i jest źródłem niepożądanego żółto/czerwonego emisji. Emisja z przerwy energetycznej głównie związana jest z objętością krystalitu. Zmniejszenie wielkości kryształu wiąże się, oprócz znanego dobrze i opisanego w literaturze kwantowego efektu rozmiarowego, polegającego w ogólności na zwiększeniu wartości przerwy energetycznej, a co za tym idzie przesunięciu emisji z przerwy w kierunku ultrafioletu; z wprowadzeniem zmian w transferze energii ze stanów wzbudzonych do stanów podstawowych. Dodatkowo przy zmniejszeniu krystalitu powiększa się stosunek powierzchnia/objętość. W wyniku wzrostu tego stosunku przerwa związana ściśle z emisją zanika na korzyść emisji związanej z powierzchnią. Dlatego, to co już było wspomniane, nie jest możliwe zarejestrowanie silnej emisji z przerwy energetycznej dla GaN o średniej wielkości ziarna ok. 10 nm. Diametralną różnicę w widmie PL można zaobserwować dla ziaren GaN:Eu^{3+} ze średnim rozmiarem mikrometrycznym gdzie emisja z przerwy jest w tym przypadku rejestrowana (rys. 43b). Dodatkowo żółto/czerwone pasmo dla tej próbki w zasadzie zanika. To sugeruje, że po agregacji nanoziaren w mikrometryczne konglomeraty stosunek powierzchnia/objętość gwałtownie spada i odtąd powierzchnia odpowiedzialna za emisję zmalała na korzyść tak zwanej emisji powiązanej z rekombinacją pasmo-pasmo. Poszerzenie obserwowanego pasma emisji z przerwy jest duże i wynosi w naszym przypadku (50 nm, tj. 300 meV) i sugeruje wysoką koncentrację stanów defektowych w pobliżu pasma przewodnictwa GaN. Ponadto maksimum emisji jest rejestrowane przy 372 nm (3.30 eV) to jest 8 nm (10 meV) poniżej przerwy energetycznej GaN. Oprócz emisji pochodzącej od matrycy wąskie linie w widmie PL związane z jodem Eu^{3+} wyraźnie były obserwowane dla obu próbek. W przypadku próbki A zaobserwowano cztery piki przy 593, 616, 655 i 705 nm. Piki te zostały przypisane przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. W przypadku próbki B jak to zostało pokazane na rysunku 3 oprócz emisji związanej z przejściami elektronowymi ze stanów $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$,

gdzie $J=1, 2, 3, 4$; obserwujemy dodatkowo przejście ze stanu ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$. Ponadto można zauważyć dla dwóch próbek znacząco różniący się kształt linii związanych z przejściami ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Obserwujemy pojedynczy najsilniejszy pik dla próbki A przy 616 nm natomiast dla próbki B można wyraźnie zauważyć rozczepienie piku związanego z przejściem ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Piki pochodzące od próbki B są również węższe i bardziej złożone w porównaniu z widmem pochodzącym od próbki A. Zwężenie i rozczepianie pasm może zostać przypisane agregacji nanoziaren GaN:Eu^{3+} do konglomeratów, które z pewnością mają bardziej jednorodne pole krystaliczne w porównaniu z ziarnami nanometrycznymi. Dodatkowo w nanokryształach prawdopodobieństwo umieszczenia jonu Eu^{3+} blisko powierzchni jest dużo bardziej prawdopodobne. To nam sugeruje że zewnętrzne stany wpływają na energię i rozczepienie przejść elektronowych 4f-4f. Należy tutaj zaznaczyć, że nie jest wykluczone że widmo emisyjne dla pojedynczego krystalitu GaN:Eu^{3+} o wielkości nanometrów mogłoby być również poroździelane, ale w naszym przypadku rejestrowalna jest suma emisji pochodzących od ponad 10^9 nanoziaren. Taka emisja będąca sumą emisji ziaren, jest szeroka i słabo rozdzielona oraz typowa dla amorficznych materiałów zol-żelowych (Al_2O_3) dotowanych jonami Eu^{3+} [111-113].

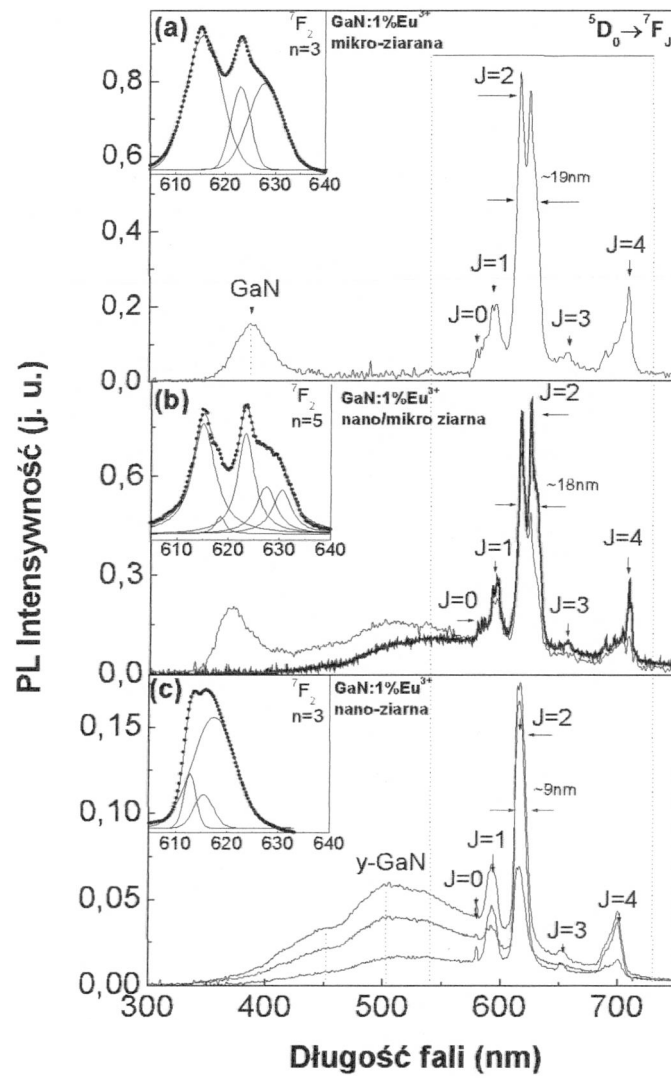
W przypadku proszku GaN:Eu^{3+} z ziarnami mikrometrycznymi, krystaliczne pole jest bardziej jednorodne i dlatego rozszczepianie przejść elektronowych może zostać zaobserwowane. Rozczepienie silnie zależy symetrii pola krystalicznego oraz pozycji jonu w sieci krystalicznej. Jony europu przeważnie zajmują pozycje Ga^{3+} w sieci romboedrycznej w symetrii C_{3v} . W takiej symetrii obserwujemy potrójne rozczepienie przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Taką sytuację obserwujemy na rys. 43b (wstawka), gdzie potrójne rozczepienie piku świadczy o prawidłowym umieszczeniu jonu w matrycy. Z drugiej strony, analizując widmo dla próbki B obserwujemy przejście ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ związane z jonem Eu^{3+} , które może być obserwowane dla umiejscowień różnych niż w pozycjach Ga^{3+} , ponieważ przejście to jest zabronione, nawet kiedy bierzemy pod uwagę mieszanie się wpływu pola krystalicznego z przejściami J-J. Również obserwacja przejścia ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ potwierdza fakt, iż jony Eu^{3+} mogą być umiejscowione w symetrii niższej niż C_{3v} .

Dodatkowo zostało zaobserwowane, że relatywna intensywność przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dla próbek z ziarnami mikrometrycznymi jest silniejsza w porównaniu z intensywnością

dla próbek nanometrycznych. Współczynnik wzmocnienia PL zmienia się od 2 do 10 w zależności od czasu trwania procesu pobudzania (grzania) elektronowego. W tym przypadku wzmocnienie było bardzo duże i wynosiło ok. 10 (rys. 43).

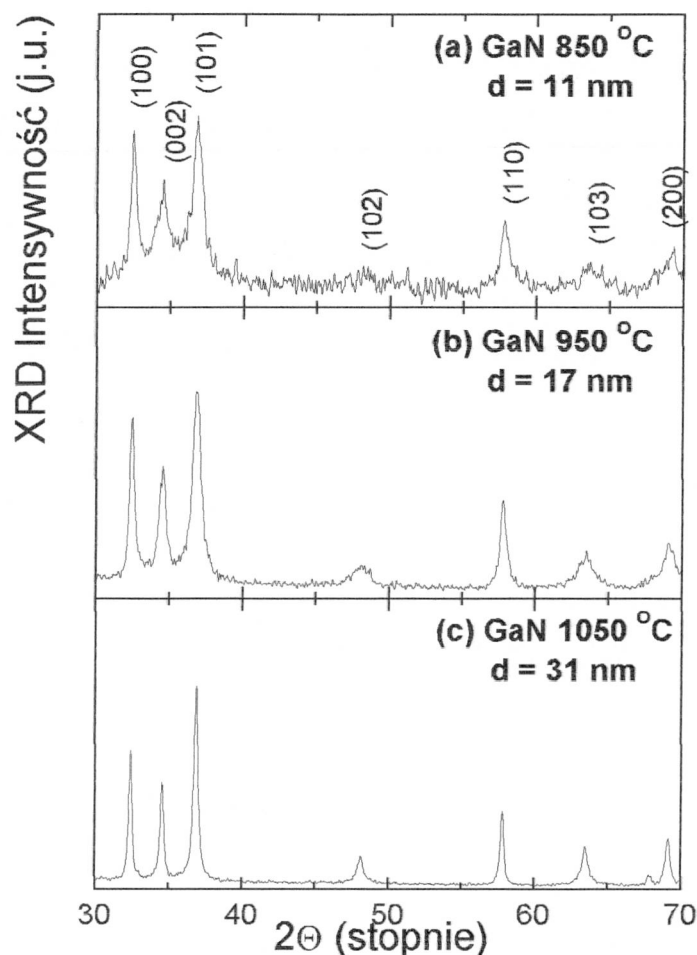
Podsumowując, można stwierdzić, że aglomeracja nanoziaren do konglomeratów mikrometrycznych prowadzi do zmian w obserwowanym widmie PL. Wykazano, że emisja z przerwy energetycznej GaN obserwowana jest tylko dla ziaren mikrometrycznych. Emisja pochodząca od jonów Eu^{3+} różniła się również dla obu rodzaju próbek. Różnice te są w znacznej części przypisywane zmianom stosunku powierzchnia/objętość.

Aby zanalizować dokładniej widmo fotoluminescencji wykonano dekonwolucję krzywymi Gausowskimi głównych pików dla każdego z trzech próbek (wstawka na rys. 44) [106]. Suma wszystkich krzywych z dekonwolucji (cienka linia) jest dobrze dopasowana do zmierzonego widma. Liczba składowych Starkowskich jest wyznaczana dla poziomów ${}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ dla próbki GaN:Eu $^{3+}$ z ziarnami mikrometrycznymi i wynosi odpowiednio: 3,3,3,2 i 4 (rys 44a). Dla próbki GaN:Eu $^{3+}$ zawierającymi zarówno ziarna mikro i nano (cienka linia) liczba Starkowskich składowych jest przypisywana dla poziomów ${}^7\text{F}_{0,1,2,4}$ i wynosi 3, 4, 5 i 7. Dla przejścia ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ z powodu słabej rozdzielczości widma, dekonwolucja lini nie była możliwa. Dla luminescencji obserwowanej dla nano-GaN:Eu $^{3+}$ liczba składowych wyznaczanych dla poziomów ${}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ wynosiła odpowiednio 1,3,3,3 i 6. (rys. 44c). To sugeruje, że degeneracja poziomów dla struktury ziaren nano/mikro jest zupełnie inna, co ma miejsce dla symetrii niższej aniżeli C_{3v} .



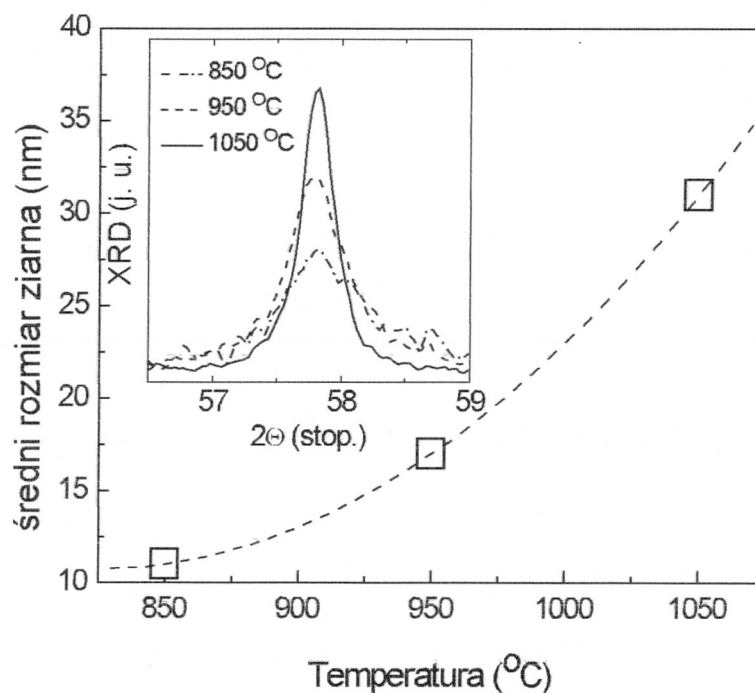
Rys. 44. Widmo fotoluminescencji i dekonwolucja pasm dla GaN:Eu³⁺ z ziarnami nano, nano/mikro i mikrometrycznymi.

8.3. Fotoluminescencja pochodząca od nanokrystalicznego GaN – wpływ rozmiarowości



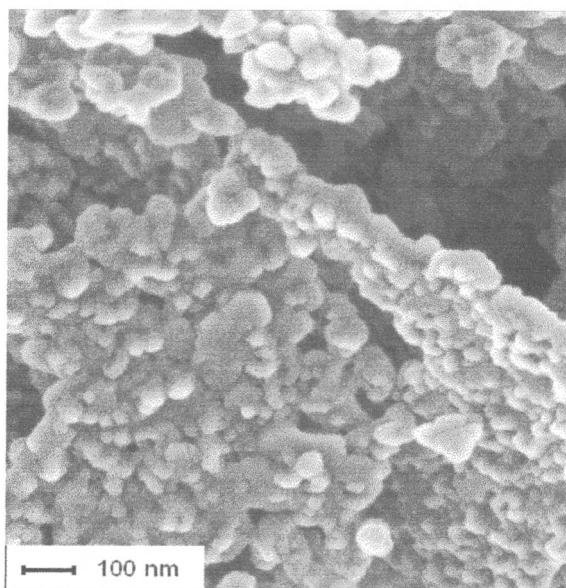
Rys. 45. Widmo XRD dla proszku GaN azotowanego w różnych temperaturach.

Rys. 45 przedstawia widma XRD dla proszków GaN otrzymywanych w temperaturach: 850 °C, 950 °C i 1050 °C. Widoczne charakterystyczne refleksy zostały przypisane sześciokątnej budowie GaN ze strukturą wurcytu (JCPDS Nr 02-1078). Za pomocą reguły Schererera, wyznaczono średni rozkład wielkości ziarna, który zwiększał się w raz ze wzrostem temperatury azotowania. Dla piku związanego z kierunkiem krystalograficznym (110), wielkość ziarna wynosiła 11, 17 i 31 nm odpowiednio dla próbek GaN azotowanych kolejno w temperaturze 850, 950 i 1050 °C. Należy tutaj podkreślić, że wyznaczony rozmiar ziarna jest określony jako średni rozmiar dla ściśle określonego kierunku krystalograficznego. Wszystkie trzy próbki zostały spreparowane w identycznych warunkach w tym samym procesie syntezy.



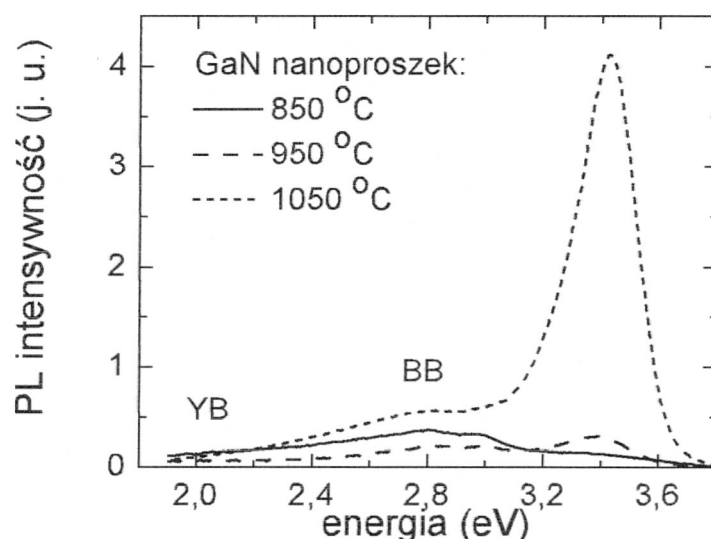
Rys. 46. Średni rozmiar wielkości ziarna w funkcji temperatury azotowania oraz charakterystyczne poszerzenie refleksu dla kierunku (110).

Rys. 46 pokazuje szczegółowo średni wielkość ziarna w funkcji temperatury oraz charakterystyczne poszerzenie refleksu dla kierunku (110) dla trzech próbek. Obserwujemy charakterystyczny wzrost intensywności pików oraz zmniejszenie ich poszerzenie wraz ze wzrostem temperatury azotowania. To może sugerować, że średni rozmiar krystalitu dla proszków GaN można kontrolować poprzez temperaturę azotowania.



Rys. 47. Obraz SEM dla proszku GaN (850 °C).

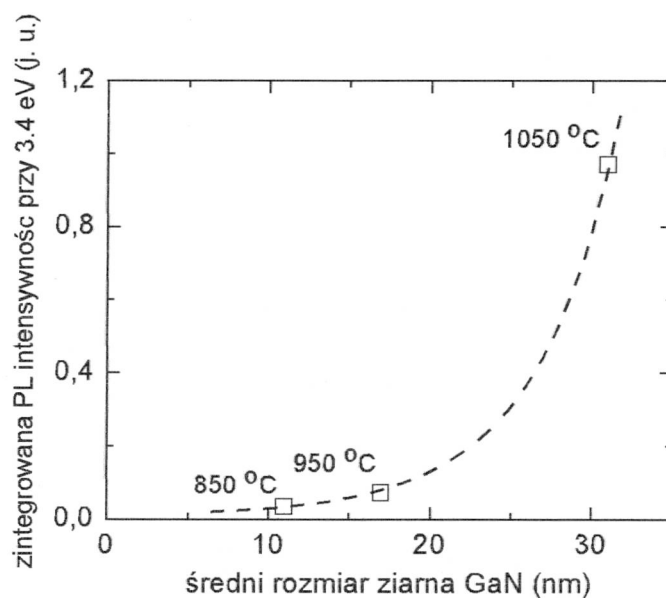
Jednakże mikrogram SEM (rys. 47) pokazuje, że taki nano-proszek GaN jest skłonny do tworzenia aglomeratów za pomocą oddziaływań van der Walssa pomiędzy nanocząstkami. Dlatego próbki zawierają niekiedy zaglomerowane widoczne krystality z wielkościami pomiędzy 100-200 nm (znacznie większe niż to zostało oszacowane za pomocą badań XRD). Jednakże granica między ziarnami dla pojedynczej nanocząsteczki nadal istnieje co pozwala przypuszczać, że powinna wpłynąć na właściwości optyczne proszku GaN.



Rys. 48. Widmo PL mierzone w temperaturze pokojowej dla proszku GaN azotowanego w temperaturze 850 °C, 950°C i 1050°C.

Rys. 48 pokazuje widmo PL dla proszków GaN zmierzone w temperaturze pokojowej dla nie skupionej wiązki laserowej o mocy pobudzenia rzędu $0,1 \text{ W/cm}^2$. Takie same widmo otrzymano również dla laserowej wiązki skupionej, której moc była o 3 rzędy wielkości większa. Jak można zauważyć emisja pochodząca od nanoproszku GaN zmienia się ze wzrostem średniej wielkości krystalitu. Dla proszku GaN ze średnią wielkością ziarna 11 nm, widmo PL pokazuje silną niebieską emisję (BB- blue band) przy 2,8 eV. Dodatkowo obserwujemy słabą żółtą emisję (YB) przy ok. 2,0 eV i emisję pochodzącą z przerwy energetycznej półprzewodnika przy 3,4 eV. Należy zauważyć, że dla poprzednich próbek z średnią wielkością krystalitów ok. 15 nm najsilniejsza emisja była obserwowana tylko przy 2,2 eV (YB), natomiast nie rejestrowano żadnej emisji związanej z przerwą energetyczną [104]. To co już było wspomniane w poprzednich analizach przerwa energetyczna odpowiedzialna za niebieską emisję uwydatnia się dla

proszków GaN z większymi ziarnami jak to można zauważyć na rys. 48. Dla próbki z ziarnami 17 nm przerwa energetyczna odpowiedzialna za emisję przy 3,4 eV jest porównywalna z emisją BB, gdzie dla próbki z ziarnami 31 nm emisja BB jest ledwo widoczna na tle silnej emisji pochodzącej od przerwy energetycznej GaN. Wcześniejsze badania wykazują, że niebieska emisja związana z przerwa energetyczną jest silna dla kompozytów i proszków o wymiarach większych niż 100 nm [114-118]. Dla nanoproszków GaN z ziarnami mniejszymi aniżeli 20nm emisja z przerwy energetycznej półprzewodnika nie była jak do tej pory obserwowana. Z drugiej strony emisja z przerwy energetycznej dla azotku galu została zarejestrowana dla kropek kwantowych (ang. quantum dots - QDs) otrzymywanych jedną z technik epitaksjalnych MBE lub MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) [119,120]. Główna różnica pomiędzy QDs GaN i nanoproszkami GaN spowodowana jest zasadniczą różnicą w morfologii tych sytemów. Proszek GaN jest „otwartym” systemem gdzie powierzchnia cząsteczki GaN może wpływać znacząco na właściwości. Fakt, że optyczne właściwości GaN są bardzo czułe na powierzchniowe stany jest dobrze znany i zbadany w epitaksjalnych warstwach azotkowych [121,122]. W podobny sposób optyczne właściwości nanoproszku GaN powinny się zmieniać wraz ze wzrostem stosunku powierzchni do objętości w takim systemie. Dowodem są również przedstawione powyżej widma PL dla nanoproszków GaN. Integralna intensywność emisji przy 3,4 eV dla GaN została pokazana na rys. 49.



Rys. 49. Całka krzywej intensywności emisji z maksimum przy 3,4 eV w funkcji średniego rozmiaru ziarna GaN.

Nasze badania (wyniki przedstawia rys. 49) pokazały, że niemożliwe jest zarejestrowanie emisji przy 3,4 eV dla proszków azotku galu z bardzo małymi ziarnami < 20 nm. Taki wniosek jest bardzo ważny dla układów wykonanych z nanokrystalicznych proszków GaN, ponieważ kontrola emisji z nanoproszku GaN ze względu na efekt rozmiarowy może być trudna. To zjawisko jest przypisywane oddziaływaniem powierzchniowych stanów. Dodatkowo inne procesy, które są obserwowane w azotku galu (np. spontaniczna polaryzacja [121]) mogą być odpowiedzialne za to zjawisko. Ogólnie rzecz biorąc stany powierzchniowe w GaN (ich energia, aktywność i wielkość) zależą od użytej metody syntezy i kluczowych parametrów preparatyki (czas i temperatura azotowania). W przypadku próbek pokazanych w tej części analizy badawczej wielkość ziaren GaN jest kontrolowana tylko przez temperaturę azotowania. Nie zbadano wpływu parametru jakim był czas azotowania. Można przyjąć, że ten parametr nie zmienia znacząco powierzchni i struktury krystalograficznej, a zmiana właściwości PL jest związana wyłącznie stosunkiem powierzchni do objętości takiego systemu nanoziaren tj. emisja z przerwy energetycznej zanika kiedy ten stosunek wzrasta. Można przypuszczać, że powierzchniowe właściwości mogą zostać zmodyfikowane podczas wzrostu albo po procesie wzrostu i w ten sposób nie wykluczone jest, że emisja z przerwy energetycznej dla GaN dla cząsteczek mniejszych od 20 nm może zostać zaobserwowana. Dotychczas doniesiono tylko dwa przypadki emisji dla koloidalnego QDs GaN ($d \sim 3$ nm) [123] oraz nanokryształów GaN wytworzonych techniką laserowej ablacji z czystego metalicznego galu oraz w atmosferze N_2 ($d \sim 4,5$ nm) [37].

Reasumując, optyczne własności nanoproszku GaN z różnymi wielkościami ziaren zostały zbadane metodą spektroskopii PL. Zaobserwowano, że emisja związana z przerwą energetyczną GaN zanika dla proszku GaN o bardzo małych wielkościach kryształitów (< 20 nm). To zjawisko zostało przypisane wysokiej aktywności powierzchni w proszkach GaN. Zewnętrzne stany zaczynają odgrywać kluczową rolę, w przypadku kiedy stosunek powierzchni do objętości jest wysoki ($> 0.1 \text{ nm}^{-1}$ w naszym przypadku). Dla dużych cząstek GaN (> 30 nm w naszym przypadku) zewnętrzne stany powierzchniowe są nadal aktywne, jednakże ich względny wkład do spektrum emisji jest mniejszy w porównaniu do wkładu powstającego od objętości ziarna, który powiązany jest głównie z emisją z przerwy energetycznej GaN.

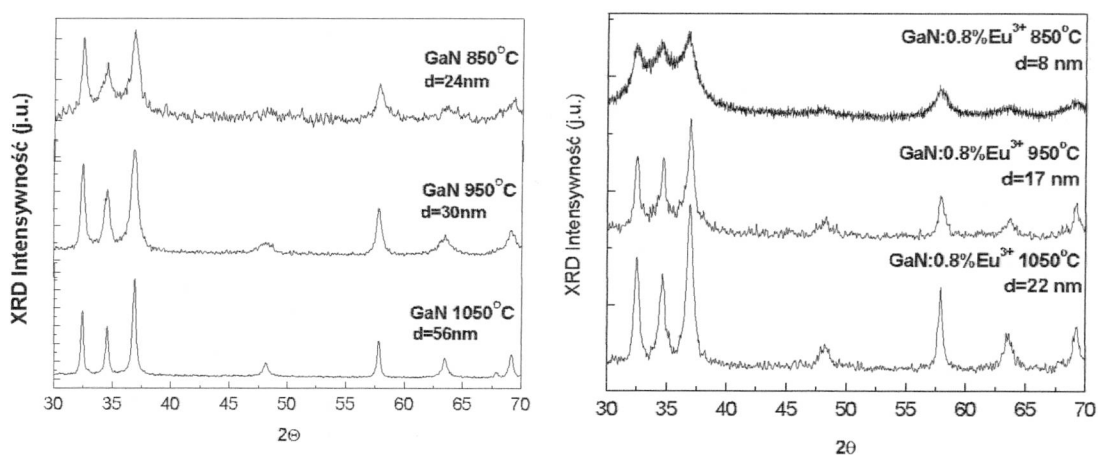
8.4. Zmniejszenie się rozmiaru krystalicznych proszków GaN wywołane przez domieszkowywanie ich jonami pierwiastków ziem rzadkich

Niedomieszkowany nanokrystaliczny GaN z średnią wielkością kryształitów zmieniającą się od ~ok. 20 nm do 60 nm został otrzymany poprzez syntezę spalania prekursora (ang. combustion method) z pewną modyfikacją (rozdział 7.1.). Kontrola wielkości ziarna została tutaj również osiągnięta poprzez zmianę temperatury azotowania. W podobnej syntezie uzyskano referencyjny nanoproszek GaN domieszkowany jonami lantanowca Eu^{3+} . Zauważono, że wprowadzenie do proszkowej matrycy GaN niewielkiej koncentracji jonu lantanowca 0,8 %at. powoduje zmniejszenie średniej wielkości ziarna o ok. 50-60 %. W dodatku w tej części badań również pokazano że optyczne właściwości zmieniają się w raz ze zmianą wielkości ziarna GaN. Jednakże jak dotąd w literaturze nie został przedstawiony wpływ jonu lantanowca na wielkość kryształitu. W niniejszych części pracy zbadano wpływ domieszkowanego jonami europu nanokrystalicznego proszku GaN na jego właściwości strukturalne i optyczne.

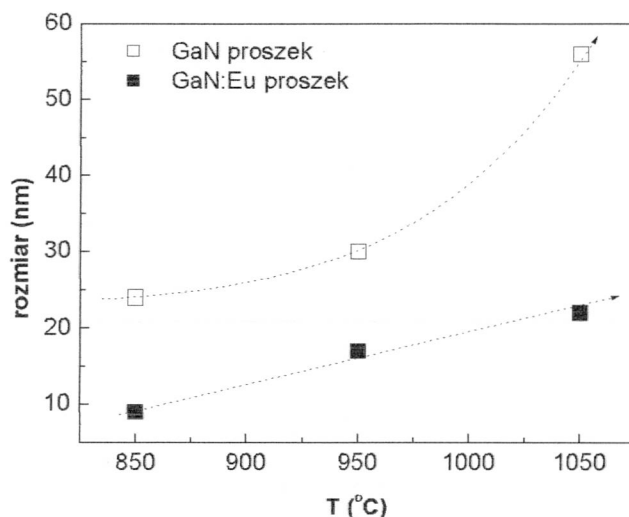
Dyfraktogram na rys. 50 przedstawia widma XRD dla czystych oraz domieszkowanych nanokrystalicznych proszków GaN. Na podstawie bazy krystalograficznej (JCPDS Nr 02-1078) przypisano zarejestrowanym refleksom heksagonalną budowę o strukturze wurcytu. Również za pomocą reguły Scherrera oszacowano średni rozmiar kryształitu. Średni rozmiar dla czystych nanoproszków GaN wynosił 24, 30 i 56 nm a dla proszków GaN:1%Eu - 8, 17 i 22 nm odpowiednio dla temperatur azotowania wynoszących kolejno 850 °C, 950 °C i 1050 °C. Rozmiar ziarna dla wszystkich próbek w funkcji temperatury azotowania przedstawiono na rysunku 51.

Na podstawie tych zależności można wysunąć dwa wnioski: i) średnia wielkość rozmiaru ziarna dla obu próbek tzn. domieszkowanych i niedomieszkowanych powiększa się wraz ze wzrostem temperatury azotowania, ii) dotowanie nanokrystalicznego proszku GaN jonami Eu^{3+} zmniejsza rozmiar kryształitu o ok. 40-60 %. Podobne rezultaty otrzymał Pires [125] dla ziaren Gd_2O_3 otrzymywanego z zasadowego prekursora węglanowego. Autorzy tej pracy zarejestrowali nieliniowy spadek średniej średnicy ziaren wraz ze wzrostem koncentracji Eu^{3+} od ~ 150 nm (dla materiału niedomieszkowanego) do ~ 110 nm i ~ 100 nm dla materiału odpowiednio domieszkowanego 1 % i 5 % koncentracją Eu^{3+} . Inni autorzy [126] donoszą natomiast, że obecność jonów europu w nanometrycznym półprzewodnikowym ZnO o wielkościach ziaren pomiędzy 600 nm i 1000 nm; wykonanych metodą rozpylania

pyrolitycznego nie wpływa na zmianę wielkości i morfologii takich cząstek. Ziarna badane przez nas mają jednak średni rozmiar bardzo mały w porównaniu do ziaren badanych w pracach Piresa i współautorów oraz Panataraniego i współautorów [125,126]. Można zatem przypuszczać, że z tej przyczyny obserwujemy silniejszy wpływ jonu lantanowca na strukturę materiału. Jony ziem rzadkich w GaN zajmują przeważnie miejsca Ga^{3+} w symetrii C_{3v} [127]. Dlatego bliskim sąsiadem Eu^{3+} jest zawsze azot. Powszechnie wiadomo, że kowalencyjne promienie jonowe dla wszystkich jonów lantanowców są nieznacznie większe niż Ga, które podstawiają. Dlatego też elektroujemność Paulinga elementu RE (1,1-1,25) jest zawsze mniejsza aniżeli Ga (1,81)[128]. Różnice promieni jonowych Ga i RE powoduje to, że długość wiązania pomiędzy Eu i N będzie różna w porównaniu do długości wiązania pomiędzy N a Ga [129], co powoduje że warunki termodynamiczne w takim układzie podczas wzrostu zmieniają się zasadniczo. Dlatego obecność dotującego matryce jonu lantanowca może zahamować lub opóźnić proces zarodkowania cząstki krystalitu GaN. To wszystko powoduje zmianę wielkości cząstek dla GaN domieszkowanego Eu^{3+} w porównaniu do niedomieszkowanego GaN przygotowywanych w tych samych warunkach, tj. temperatury i czasu syntezy.



Rys. 50. Dyfraktogramy proszkowe XRD dla GaN i GaN:Eu³⁺.



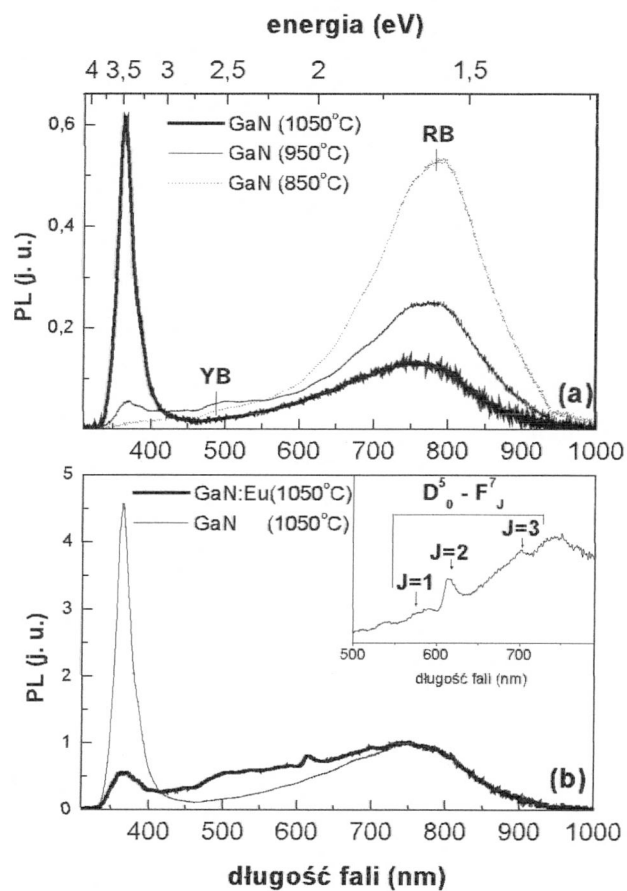
Rys. 51. Rozmiar ziarna dla wszystkich próbek GaN oraz GaN:Eu³⁺ w funkcji temperatury azotowania.

Rys. 52a i 52b przedstawia widmo PL dla niedomieszkowanego nanoproszku GaN otrzymywanego w różnych temperaturach azotowania jak również widmo fotoluminescencji dla nanoproszku GaN domieszkowanego jonem Eu³⁺. Jak można zaobserwować emisja z nanoproszku GaN zmienia się wraz ze zmianą wielkości krystalitu. W tym przypadku dla nanoproszku GaN ze średnim rozmiarem ziarna wynoszącym 24 nm widmo fotoluminescencyjne charakteryzuje się silną czerwoną emisją (RB – red band) przy 1,65 eV (~750 nm). Dodatkowo obserwowana jest słaba szerokopasmowa żółta emisja (yellow-band (YB)) z maksimum przy 2,4 eV (~520 nm). Dla tej próbki nie obserwuje się charakterystycznej emisji z przerwy energetycznej półprzewodnika. Emisja ta obserwowana jest dopiero dla próbek z większymi ziarnami. Dla próbki z 30 nm ziarnami niebieska emisja z przerwy jest porównywalna YB emisją lecz RB emisja jest nadal bardzo intensywna. W przypadku próbki z 56 nm ziarnami YB jest prawie niemierzalna, a emisja z przerwy energetycznej dominuje i jest bardzo silna. Silna jest również emisja RB. Zaobserwowane zmiany w widmie fotoluminescencji, jak to już było wcześniej powiedziane, związane są ze zmianą stosunku powierzchni do objętości krystalitów [105]. Powierzchnia nanokrystalitów jest odpowiedzialna min. za luminescencyjne pasma RB i YB, których intensywność wzrasta w odróżnieniu do niebieskiej luminescencji przy 3,4 eV pochodzącej od przerwy wraz ze wzrostem stosunku powierzchni do objętości. Współczynnik sprawności PL również zależy od innych fizycznych właściwości takich jak: krystaliczność, czystość fazy oraz dystrybucja jonów w matrycy które mogą zależeć

min. od temperatury azotowania próbek. Emisja z przerwy energetycznej wzrasta dla nanokrystalicznego GaN wraz ze wzrostem temperatury, prawdopodobnie na skutek lepszej krystaliczności ziarna gdzie strukturalne defekty dyfundują do powierzchni, powodując że rdzeń ziarna staje się wolny od defektów. Przyjmujemy jednak, że te wszystkie dodatkowe opisane powyżej efekty nie odgrywają większej roli i w istocie nie zmieniają powierzchniowych własności ziarna w znaczący sposób. Zmiana w widmie luminescencji jest związana głównie ze stosunkiem powierzchni do objętości takiego układu. Stosunek ten wpływa na intensywność obserwowanych poszczególnych pasm luminescencyjnych (rys. 52b). Na rysunku tym można zaobserwować widma PL otrzymane dla niedomieszkowanego GaN (cienka linia) i proszku GaN domieszkowanego Eu^{3+} (wytluszczona linia) znormalizowane do jedności w stosunku do pasma z maksimum przy 750 nm. Obydwie próbki zostały zsyntezowane w 1050°C , ale wielkość ziarna dla nich była różna (56 i 22 nm odpowiednio dla GaN i GaN:Eu $^{3+}$). Widoczne jest, że stosunek relatywnej intensywności pasma przy 3,4 eV i pasma RB związanego z powierzchnią jest większy w próbce o większym rozmiarze krystalitu.

W przypadku próbek domieszkowanych europem mechanizmy emisji są bardziej skomplikowane i związane tym, że wprowadzenie takiego pierwiastka w strukturę matrycy GaN może wytworzyć optycznie aktywne defekty. Uedeno i in. [130] donieśli, że źródłami wad GaN domieszkowanego Eu^{3+} są skupiska pojedynczych wakansów, które mogą się grupować w większą grupę skupisk. Spowodowane jest to zastąpieniem atomu Ga jonami RE. Dla nanoproszku GaN:Eu azotowanego w temperaturze 1050°C wszystkie pasma emisji były rejestrowane tj. pasmo z przerwy energetycznej, oraz o podobnej intensywności żółte i czerwone pasmo. W porównaniu do niedomieszkowanego GaN względna intensywność żółtej emisji jest większa, a natomiast słabsza (jeśli porównamy do próbki zsyntezowanej w tej samej temperaturze) jest emisja z przerwy energetycznej GaN. Dalsza analiza różnic może prowadzić do stwierdzenia, że w przypadku domieszkowanych próbek stosunek powierzchnia/objętość jest różna (różna jest wielkość krystalitu) oraz pozwala przypuszczać, że w tych próbkach powstaje nowy kanał rekombinacyjny związany z wprowadzeniem do matrycy jonu Eu^{3+} . Zasadniczo zmniejsza to ilość par elektron-dziura i znacznie osłabia emisję z przerwy energetycznej. Zmiany w defektach odpowiedzialnych za pasmową emisję w nano-GaN niedomieszkowanym i domieszkowanym są konsekwencją co najmniej dwóch czynników. Można przypuszczać, że najważniejszym czynnikiem są zmiany stosunku

powierzchnia/objętość. Wprowadzenie jonu europu zmniejsza rozmiar ziarna i znacznie powiększa powierzchnię aktywną optycznie. Z drugiej strony wprowadzenie europu do nanokrystalicznego GaN może też wprowadzać dodatkowe defekty w strukturze półprzewodnika powiększając liczbę aktywnych optycznie stanów defektowych, a jednocześnie zmniejszając emisję z przerwy energetycznej GaN.



Rys. 52. Widma fotoluminescencji dla GaN (jako referencja) oraz GaN:Eu³⁺.

9. Podsumowanie uzyskanych rezultatów

W niniejszej pracy została przedstawiona opracowana przez autora metoda zol-żelowa otrzymywania kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN}$ oraz kompozytu $\text{SiO}_2\text{:GaN:RE}$. Rozmiar nanokrystalicznych wytrąceń GaN kontrolowany był temperaturą azotowania. Pokazano wpływ nanokrystalicznych wytrąceń GaN umieszczonych w matrycy szklanej na właściwości luminescencyjne. Przedstawiono możliwość zastosowania takiego kompozytu w optoelektronice.

Wykorzystując metodę spalenkową otrzymano czyste strukturalnie nanokrystaliczne proszki GaN oraz nanoproszki GaN domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich (Eu^{3+} , Tb^{3+}). Rezultaty przeprowadzonych badań spektroskopowych dowodzą wpływu rozmiaru nanokryształów GaN na ich właściwości optyczne, w szczególności luminescencje.

Najważniejsze rezultaty uzyskane w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej można przedstawić następująco:

- I. Opracowano metodę zol-żelową pozwalającą otrzymywać nanokrystaliczne wytrącenia GaN (<10 nm) w matrycy SiO_2 .
- II. Opracowano metodę wytwarzania czystego strukturalnie nanokrystalicznego proszku GaN (<40 nm); czystego oraz domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich.
- III. Wykazano możliwość zastosowania sprasowanego (80 kN) nanokrystalicznego GaN jako alternatywnego podłoża do homo-epitaksji cienkich warstw GaN. Wyniki podstawowych badań pozwoliły zaproponować zasadniczo nowe podejście w wytwarzaniu cienkich warstw GaN.
- IV. Wykazano, że grzanie wiązką elektronów (KL) prowadzi do agregacji nanoziaren GaN:Eu^{3+} do konglomeratów o rozmiarze mikrometrów. Zmianom tym towarzyszy zmiana symetrii pola krystalicznego oraz pozycji jonu w sieci krystalicznej.

- V. Wykazano wpływ rozmiaru niedomieszkowanych nanokrystalów GaN na właściwości luminescencyjne. Zaobserwowano, że emisja związana z przerwą energetyczną GaN znika dla proszku GaN o bardzo małych wielkościach krystalitów (< 20 nm). To zjawisko zostało przypisane wysokiej aktywności powierzchni w cząstkach GaN. Zewnętrzne stany zaczynają odgrywać kluczową rolę kiedy stosunek powierzchni do objętości jest wysoki. Dla dużych krystalitów GaN zewnętrzne stany są nadal aktywne, jednakże ich względny wkład do spektrum emisji jest mniejszy w porównaniu do wkładu powstającego od objętości ziarna, który powiązany jest głównie z emisją z przerwy energetycznej GaN.
- VI. Zaobserwowano, że wprowadzenie do proszkowej matrycy GaN niewielkiej koncentracji jonu lantanowca 0,8 %at. powoduje zmniejszenie średniej wielkości ziarna o ok. 50-60 %. Obecność dotującego matryce jonu lantanowca może hamować lub opóźniać proces zarodkowania cząstki krystalitu GaN.

10. Spis rysunków

Rys. 1. Schemat struktury krystalicznej GaN typu wurcytu.....	8
Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do katodoluminescencji.....	25
Rys. 3. Głowica pomiarowa.....	25
Rys. 4. Schemat układu do pomiaru widm katodoluminescencyjnych pod wpływem wzbudzenia wiązką elektronów.....	26
Rys. 5. Poglądowe przedstawienie rozszczepień poziomów energetycznych jonów ziem rzadkich (bez zachowania skali rozszczepienia).....	29
Rys. 6. Schematyczne przedstawienie zjawiska transferu energii z ekscytanu do jonu RE ³⁺	40
Rys. 7. Dyfraktogramy XRD dla kompozytu SiO ₂ :GaN azotowanego w amoniaku przez 15h w temperaturze 850 °C (a) i 950 °C (b).....	44
Rys. 8. Rozkład normalny dla próbek SiO ₂ :GaN azotowanych w temperaturze 850°C i 950°C.....	45
Rys. 9. Obrazy TEM i SAED kompozytu SiO ₂ :GaN azotowanego w temperaturze 950°C.....	46
Rys. 10. Obrazy HRTEM kompozytu SiO ₂ :GaN azotowanego w temperaturze 950°C.....	47
Rys. 11. Obrazy TEM (a) i HRTEM (b) kompozytu SiO ₂ :GaN; kalcynowanego w temperaturze 500°C i azotowanego w temperaturze 800°C.....	47
Rys. 12. Obraz TEM (a) i HRTEM (b) kompozytu SiO ₂ :GaN; kalcynowanego w temperaturze 500 °C i azotowanego w temperaturze 950 °C.....	48
Rys. 13. Widma fotoluminescencji kompozytu SiO ₂ :GaN, mierzone w temperaturze 10- 300 K w wzbudzone wiązką laserową.....	49
Rys. 14. Zintegrowana znormalizowana intensywność fotoluminescencji kompozytu SiO ₂ :GaN dla pasma niebieskiego i żółtego w funkcji temp.....	49
Rys. 15. Widmo fotoluminescencji kompozytu SiO ₂ :GaN dla próbek azotowanych w temperaturze 950 °C(1), 900 °C(2) i 850 °C(3), mierzone w temperaturze 300K w wzbudzone wiązką laserową $\lambda=300$ nm i $P=0.2$ mW/cm ²	50
Rys. 16. Widmo katodoluminescencji SiO ₂ :GaN dla kompozytu azotowanego w temperaturze 850°C, zmierzone w temperaturze pokojowej.....	51
Rys. 17. Widmo absorpcji kompozytu GaN-SiO ₂ azotowanego w temperaturze 850°C zarejestrowane w temperaturze pokojowej.....	51
Rys. 18. Dyfraktogramy XRD dla kompozytu SiO ₂ :GaN:Eu ³⁺ oraz SiO ₂ :GaN:Eu ³⁺	52
Rys. 19. Obraz TEM i HRTEM dla kompozytów SiO ₂ :GaN domieszkowanych Eu ³⁺ (a i b) oraz kompozytów domieszkowanych Tb ³⁺ (c i d).....	53
Rys. 20. Widmo fotoluminescencji dla SiO ₂ :GaN:Eu ^{2+,3+} po kalcynacji oraz po azotowaniu.....	54
Rys. 21. Widmo EPR dla kompozytu SiO ₂ :GaN:Eu ^{2+,3+} po kalcynacji (a) i po azotowaniu (b).....	55
Rys. 22. Widmo katodoluminescencji dla SiO ₂ :GaN:Eu ^{2+,3+} po kalcynacji oraz po azotowaniu.....	56
Rys. 23a. Widmo fotoluminescencji dla SiO ₂ :GaN:Tb ³⁺ po kalcynacji oraz po azotowaniu.....	57
Rys. 23b. Widmo katodoluminescencji dla SiO ₂ :GaN:Tb ³⁺ po kalcynacji oraz po azotowaniu.....	57

Rys. 24. Schemat konwersji komercyjnego tlenku galu do nanokrystalicznego b-Ga ₂ O ₃ ..	59
Rys. 25. Reaktor mikrofalowy firmy ERTEC Poland.....	60
Rys. 26. Widmo XRD dla tlenku galu.....	61
Rys. 27. Poziomy reaktor kwarcowy służący do azotowania próbek przy użyciu gazowego amoniaku.....	61
Rys. 28. Widmo XRD dla nakrystalicznego proszku GaN.....	62
Rys. 29. Obraz TEM i SEAD dla nanokrystalicznego GaN azotowanego w temperaturze 950 i 1050°C.....	64
Rys. 30. Obrazy HRTEM oraz SAED proszku GaN azotowanego w temp. 850°C.....	65
Rys. 31. Widma fotoluminescencji dla niedotowanych nano-proszków GaN azotowanych w temperaturze 1050°C(A), 850°C(B) 700°C(C).....	66
Rys. 32. Widmo PL dla proszku GaN azotowanego w 850°C zmierzone w funkcji temperatury pomiaru.....	67
Rys. 33. Widmo katodoluminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej w funkcji prądu wiązki bombardującej dla czystego nanoproszku GaN.....	68
Rys. 34. Widmo rozpraszania ramanowskiego dla GaN azotowanego w temperaturze 850 °C.....	68
Rys. 35. Współczynnik absorpcji dla czystego nanoproszku GaN: próbka A azotowana w 700 °C, B – 850 °C i C – 1050 °C.....	69
Rys. 36. Dyfraktogramy proszkowe dla GaN, GaN:Eu ³⁺ oraz GaN:Tb ³⁺	70
Rys. 37. Obraz SEM dla GaN azotowanego w temperaturze 850 °C.....	71
Rys. 38. Widmo fotoluminescencji dla GaN oraz GaN domieszkowanego Eu ³⁺ i Tb ³⁺	72
Rys. 38d. Widmo katodoluminescencji dla GaN domieszkowanego Eu ³⁺ i Tb ³⁺	72
Rys. 39. Widmo fotoluminescencji w funkcji długości fali wzbudzenia dla GaN:Eu ³⁺	74
Rys. 40. Widmo XRD dla proszkowego podłoża GaN oraz cienkich warstw epitaksjalnych.....	79
Rys. 41. Widmo PL dla proszkowego podłoża GaN oraz cienkich warstw epitaksjalnych.....	80
Rys. 42. Widmo XRD dla GaN i GaN:Eu ³⁺	82
Rys. 43. Widmo fotoluminescencji dla GaN:Eu ³⁺ z ziarnami nano i mikrometrycznymi.....	83
Rys. 44. Widmo fotoluminescencji i dekonwolucja pasm dla GaN:Eu ³⁺ z ziarnami nano, nano/mikro i mikrometrycznymi.....	87
Rys. 45. Widmo XRD dla proszku GaN azotowanego w różnych temperaturach.....	88
Rys. 46. Średni rozmiar wielkości ziarna w funkcji temperatury azotowania oraz charakterystyczne poszerzenie refleksu dla kierunku (110).....	89
Rys. 47. Obraz SEM dla proszku GaN (850 °C).....	89
Rys. 48. Widmo PL mierzone w temperaturze pokojowej dla proszku GaN azotowanego w temperaturze 850 °C, 950°C i 1050°C.....	90
Rys. 49. Całka krzywej intensywności emisji z maksimum przy 3,4 eV w funkcji średniego rozmiaru ziarna GaN.....	91
Rys. 50. Dyfraktogramy proszkowe XRD dla GaN i GaN:Eu ³⁺	94
Rys. 51. Rozmiar ziarna dla wszystkich próbek GaN oraz GaN:Eu ³⁺ w funkcji temperatury azotowania.....	95
Rys. 52. Widma fotoluminescencji dla GaN (jako referencja) oraz GaN:Eu ³⁺	97

11. Dorobek autora

Lista publikacji bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską

- **M. Nyk**, A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, W. Strek, *Size shrinkage of GaN nanograins induced by Eu^{3+} doping*, (wysłane do Appl. Phys. Lett.)
- L. Krajczyk, J.M. Jabłoński, **M. Nyk**, W. Stręk, J. Misiewicz, *TEM study of indium and gallium nitrides nanocrystals in silica glasses obtained by the sol-gel method*, (w druku J. Microscopy)
- R. Kudrawiec, **M. Nyk**, A. Podhorodecki, M. Syperek, J. Misiewicz, W. Stręk Photoluminescence from GaN nanopowder. *The size effect associated with the surface-to-volume ratio*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 181916
- Podhorodecki, **M. Nyk**, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, W. Strek, *Optical investigation of the emission lines for Eu^{3+} and Tb^{3+} ions in the GaN powder host*, (w druku Journal of Luminescence)
- **M. Nyk**, R. Kudrawiec, W. Strek, J. Misiewicz, *Synthesis and optical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped GaN nanocrystallite powders*, Opt. Mater. 28 (2006) 767
- R. Kudrawiec, **M. Nyk**, A. Podhorodecki, W. Strek, J. Misiewicz, M. Wołczyr, *Change in photoluminescence spectra of Eu-doped GaN powders due to the aggregation of nano-sized grains into micrometer-size conglomerations*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 061916

Artykuł wybrany do publikacji w Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology

- V. Kityk, **M. Nyk**, W. Strek, J. M. Jablonski, J. Misiewicz, *Circularly photostimulated electrogyration in europium- and terbium-doped GaN nanocrystals embedded in a silica xerogel matrix*, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 5235-5345.
- **M. Nyk**, R. Kudrawiec; J. Misiewicz; R. Paszkiewicz; R. Korbutowicz; J. Kozłowski, J. Serafiniczuk; W. Strek, *Structure and optical properties of MOVPE and HVPE GaN films grown on GaN nanocrystalline powder substrate*, Journal of Crystal Growth 277 (2005) 149-153.

- **M. Nyk**, W. Stręk, J. M. Jabłoński, L. Kępiński, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, *Synthesis, Structure and Optical Properties of GaN Nanocrystallites*, *Materials Science in Semiconductor Processing* 8 (2005) 511-514.

Artykuł na liście "ScienceDirect TOP25 Hottest Articles within the journal: Materials Science in Semiconductor Processing" (2005)

- **M. Nyk**, W. Stręk, J. Misiewicz, J.M. Jabłoński, *Synteza, struktura i własności optyczne nanokrystalicznych azotków galu*, *Wiadomości Chemiczne*, Monografia pt.: *Nanomateriały*, Wrocław 2004.
- **M. Nyk**, W. Stręk, J. M. Jabłoński, J. Misiewicz, *Morphology, Structural and Absorption Studies on Gallium Nitride Powder*, *Materials Science* 22 (2004) 235-240.
- **M. Nyk**, J.M. Jabłoński, W. Stręk, J. Misiewicz, *Yellow Emission of GaN Nanocrystals Embedded in a Silica Xerogel Matrix*, *Optical Materials* 26 (2004) 133-136.

Patenty

W. Stręk, **M. Nyk**, J. Misiewicz, K. Nitsch, *Sposób wytwarzania nanoceramik GaN*, zgłoszenie patentowe P 378376

Lista pozostałych publikacji

- Baszczuk, M. Jasierski, **M. Nyk**, J. Hanuza, M. Maczka and W. Stręk, *Luminescence Properties of Europium Activated SrIn_2O_4* , *Journal of Alloys and Compounds* 394 (2005) 88-92.
- Hreniak, **M. Nyk**, D. Hreniak, W. Stręk, L. Kępiński, J. Misiewicz, K. Maruszewski, *Optical Properties of Eu (III) Doped Nanocrystalline Films of TiO_2* , *Materials Science* 22 (2004) 227-234.
- D. Hreniak, W. Stręk, A. Opalińska, **M. Nyk**, M. Wołczyr, W. Lojkowski, and J. Misiewicz, *Luminescence Properties of Tb-doped Yttrium Disilicate Prepared by the Sol-Gel Method*, *Journal of Sol-Gel Science And Technology* 32, (2004), 195-200.
- **M. Nyk**, D. Hreniak, W. Stręk, J. Misiewicz, and E. Zych, *Photo- and Cathodoluminescence Properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ Nanocrystallites Embedded in*

TiO₂ Films on Silicon and Quartz Substrates, Optical Materials 26 (2004) 129-132.

Komunikaty konferencyjne

- **M. Nyk**, J.M. Jablonski, W. Strek, J. Misiewicz Yellow emission of GaN nanocrystals in a silica xerogel matrix, 2nd International Conference on Sol-Gel Materials, Research, Technology, Applications. 15 - 20 June 2003 Szklarska Poreba.
(wyróżnienie za najlepszą prezentację plakatu)
- **M. Nyk**, D. Hreniak, W. Strek, E. Zych, and J. Misiewicz, Photo- and Cathodoluminescence Properties of Lu₂O₃:Tb³⁺ Doped Nanocrystalline Films of TiO₂ on Si Substrates, 2nd International Conference on Sol-Gel Materials, Research, Technology, Applications. 15 - 20 June 2003 Szklarska Poreba.
- A. Hreniak, **M. Nyk**, W. Stręk, D. Hreniak, K. Maruszewski, J. Misiewicz, Optical Properties of Europium(III) Doped Nanocrystalline Films of TiO₂ 4th International Spring Workshop on Spectroscopy, Structure and Synthesis of Rare Earth Systems Wrocław - Ładek Zdrój, Poland, 21-26 June 2003.
- D. Hreniak, **M. Nyk**, W. Stręk, J. Misiewicz, Influence of Grains Size on Luminescence Properties of Tb-doped Nanostructured Materials Prepared by the Sol-Gel Method, XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Sydney Australia, August 24 - 29 2003
- **M. Nyk**, J.M. Jablonski, W. Strek, and J. Misiewicz, Luminescence Properties of Eu³⁺ and Tb³⁺ Doped GaN Nanocrystals Embedded in a Silica Xerogel Matrix, 3rd International Conference on Sol-Gel Materials, Research, Technology, Applications, Wrocław June 6-11 2004
- A. Baszczuk, **M. Nyk**, M. Jasierski, W. Strek, J. Misiewicz, Production technique and investigation of ecoceramics - porous ceramic structures derived from wood, 3rd International Conference on Sol-Gel Materials, Research, Technology, Applications, Wrocław June 6-11 2004
- **M. Nyk**, R. Kudrawiec, W. Strek, and J. Misiewicz, *Synthesis and Optical Properties of Eu³⁺ Doped GaN Nanopowder*, 7th International Conference on Nanostructured Materials June 20 - 24, 2004, Wiesbaden/Germany

- W. Stręk, M. Nyk, J.M. Jabłoński, J. Misiewicz, Luminescence Properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} Doped GaN Nanocrystallites, , Rare Earths 2004, Nara JAPAN, November 7-12, 2004
- M. Nyk, R. Kudrawiec, W. Strek, and J. Misiewicz, *Structure and optical properties of MOVPE and HVPE GaN films grown on GaN nanocrystalline powder substrate*, X Seminarium Powierzchni i Struktury Cienkowarstwowej, Szklarska Poręba, 17-21 Maja 2005
(wyróżnienie za najlepszą prezentację plakatową)
- M. Nyk, R. Kudrawiec, W. Strek, J. Misiewicz, Synthesis and optical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped GaN nanocrystallites, E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg France, May 31 – June 3 2005
- A. Podhorodecki, M. Nyk, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, W. Strek, Optical Properties of Eu-Doped GaN Nanocrystalline Powders, XXXIV International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec 2005" June 4 - 10, 2005
- L. Krajczyk, J.M. Jabłoński, M. Nyk, W. Stręk and J. Misiewicz TEM study of indium and gallium nitrides nanocrystals in silica glasses obtained by the sol-gel method, XII International Conference on Electron Microscopy of Solids, Kazimierz Dolny, 5-9 June, 2005

12. Spis literatury

- [1] R. P. Feynmann "There's plenty of room at the bottom", Eng. Sci. 23 (1960) 22.
- [2] S. Nakamura, Science 281 (1998) 956.
- [3] T. Suski, G. Franssen, P. Perlin, R. Bohdan, A. Bercha, P. Adamiec, F. Dybala, T. Trzeciakowski, P. Prystawko, M. Leszczyński, I. Grzegory, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1236.
- [4] M. Lipson, L.C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1150.
- [5] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 861.
- [6] R. Birkhahn, M. Garter, and A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2161.
- [7] Shinji Yodate, Ryo Sasaki, Takashi Kataoka, Sho Shirakata, Opt. Mat. 28 (2006) 742.
- [8] J. Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1189.
- [9] D. S. Lee, A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 55.
- [10] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1868.
- [11] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyota, and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, L74 (1996) 35.
- [12] SM Zhou, Mat. Lett., 57 (2003) 3880.
- [13] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, S. J. Berkowitz, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4933.
- [14] Zhu, C.F.; Fong, W.K.; Leung, B.H.; Surya, C., Appl. Phys. A Mat. Science & Processing 72 (2001) 495.
- [15] Oikawa Takeshi, Ishikawa Fumitaro, Sato Taketomo, Hashizume Tamotsu, Hasegawa Hideki, Applied Surface Science 244 (2005) 84.
- [16] Zhu Qin-Sheng, Matsushima H., Hiramatsu K., Sawaki N., Applied Surface Science 167 (2000) 149.
- [17] Witte H., Krtischil A., Lisker M., Krost A., Christen J., Kuhn B., Scholz F., Materials Science and Engineering B 82 (2001) 85.
- [18] J. Molnar, W. Goetz, L.T. Romamo, N.M. Johnson, J. Crystal Growth 178 (1997) 147.
- [19] Callahan M., Wang B.-G., Rakes K., Bliss D., Bouthillette L., Suscavage M., Wang S.-Q., Journal of Materials Science 41 (2006) 1399.
- [20] R. Korbutowicz, E. Dumiszewska, J. Grabowska, Elektronika, 11 (2003) 5.

- [21] C. R. Miskys, M. K.Kelly, O. Ambacher, M. Stutzmann, Phys. Stat. Sol. (c) 0 (2003) 1627.
- [22] J. Karpínski, J.Jun, S. Porowski, Journal of Crystal Growth 66 (1984) 1.
- [23] S. Porowski, I. Grzegory, Journal of Crystal Growth 178 (1997) 174.
- [24] T. Suski, G. Franssen, P. Perlin, R. Bohdan, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 1236.
- [25] Yi Xie, Yitai Qian, Wenzhong Wang, Shuyuan Zhang, Yuheng Zhang, Science 272 (1996) 1926.
- [26] Y.C. Lan, X.L.Chen, Y.P. Xu, Y.G. Cao, F. Huang, Materials Research Bulletin 35 (2000) 2325.
- [27] R. Dwiliński, J.M. Baranowski, M. Kamińska, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, Acta Physica Polonica A 90 (1996) 763.
- [28] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, J.M. Baranowski, M. Kamińska Diamond and Related Materials 7 (1998) 1348.
- [29] Yungle Gu, FaN Guo, Yitai Qian, Huagui Zheng, Ziping Yang, Materials Letters 57 (2003) 1679.
- [30] Q. Luv, C.B. Cao, J.T. Li, H.S. Zhu, Appl. Phys. A 79 (2004) 633.
- [31] X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, K.B. Tang, Y. Xie, Y.T. Qian, Materials Research Bulletin 34 (1999) 433.
- [32] X. L. Chen, Y. G. Cao, Y. C. Lan, X. P. Xu, J. Q. Li, K. Q. Lu, P. Z. Jiang, T. Xu, Z. G. Bai, Y. D. Yu, J. K. Liang, J. Cryst. Growth, , 209 (2000) 208.
- [33] W.C. Johnson, J.B. Parson, M.C. Crew,Journal of Physical Chemistry, 36 (1932) 2651.
- [34] S. Podsiadło, Azotki, WNT, Warszawa 1991.
- [35] S.C. Lyu, O H Cha, E K Suh, H. Ruh, HJ Lee, CJ Lee, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 136.
- [36] S Y Bae, H W Seo, J Park, H Yang, S A Song, Chem. Phys. Lett. 365 (2002) 525.
- [37] M. S. Kumer, J. Kumar, Mat. Chem. Phys. 77 (2002) 341.
- [38] H.D. Li, H.B. Yang, S. Yu, G.T. Zou, Y.D. Li,S.Y. Li, S. R Yang, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1285.
- [39]O. Contreras, S. Srinivasan, F.A. Ponce, G.A. Hirata, F. Ramos, J. McKittrick, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 1993.
- [40] G.A. Hirata, F. Ramos, R. Garcia, E.J. Bosze, J. McKittrick, O. Contreras, F.A Ponce, Phys. Stat. Sol. (a) 188 (2001) 179.
- [41] Gary L. Wood, Eugene A. Pruss, Robert T. Paine Chem. Mater., 13 (2001) 12.

- [42] H. Hahn, R. Juza, Z. Anorg. Allg. Chem. 244 (1940) 111.
- [43] S. Cho, J Lee, I.Y. Park, S. Kim, Mater. Sci. Eng. B95 (2002) 275.
- [44] J.C. Wang, D.P. Yu, C.Y. Li, J.F. Zhou, Y.Z. Wang, S.Q. Feng, Appl. Phys. A 78 (2004) 753.
- [45] Barry, S. T.; Ruoff, S. A.; Ruoff, A. L. Chem. Mater. 10 (1998) 2571.
- [46] Wallace, C. H.; Reynolds, T. K.; Kaner, R. B. Chem. Mater. 11 (1999) 2299.
- [47] Jerzy F. Janik, Richard L. Wells Chem. Mater., 8 (1996) 2708.
- [48] Jerzy F. Janik, Mariusz Drygaś, Cezary Czosnek, Maria Kamińska, Maria Palczewska, Robert T. Paine Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 639.
- [49] Yi Yang, Cindy Tran, Valerie Leppert, Subhash H. Risbud, Materials Letters 43 (2000) 240.
- [50] K. Sardar, A.R. Raju, G.N. Subbanna, Solid State Communication 125 (2003) 355.
- [51] A.K. Murali, V.J. Leppert, S.H. Risbud, Mater. Sci. Eng. B 76 (2000) 206.
- [52] K. Sardar, A.R. Raju, G.N. Subbanna, Solid State Communications 125 (2003) 355.
- [53] M. Jurczyk, J. Jakubowicz, Nanomateriały ceramiczne, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Poznań 2004.
- [54] W. Romanowski, Metale w stanie wysokiej dyspersji, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
- [55] J. A. Kozubowski, Wskaźnikowanie elektronogramów, Materiały pomocnicze do laboratorium Metod Badania Materiałów, Politechnika Warszawska, Warszawa 2000.
- [56] L. Kępiński, L. Krajczyk, Transmisyjna mikroskopia elektronowa nanomateriałów, s. 101-124, Nanomateriały, Biblioteka Wiadomości Chemicznych, Wrocław 2004.
- [57] M. Nyk, Zbadanie zjawiska katodoluminescencji w ceramikach nanometrycznych aktywowanych jonami Eu^{3+} i Tb^{3+} , Praca magisterska, Politechnika Wrocławska 2002.
- [58] M. Nyk, D. Hreniak, W. Strek, J. Misiewicz, E. Zych, Optical Materials 26 (2004) 129.
- [59] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, H. Crosswhite, Spectra and Energy levels of Rare-Earth Ions in Crystals, Wiley, New York, 1968.
- [60] J.H. Van Vleck, J. Phys. Chem. 41 (1937) 67.
- [61] R.D. Peacock, Structure and Bonding, 22 (1975) 83.
- [62] Judd B R, Phys. Rev. 127 (1962) 750.

- [63] Ofelt G S, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- [64] D. S. Lee, J. Heikenfeld, R. Birkhahn, M. Garter, B. K. Lee, A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1525.
- [65] M. Godlewski, M. Leskela, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 19 (1994) 199.
- [66] A.J. Kenyon Progress in Quantum Electronics 26 (2002) 284.
- [67] K. Lorenz, R. Vianden, R. Birkhahn, A. J. Steckl, M. F. da Silva, J. C. Soares, E. Alves, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 946 (2000) 161.
- [68] J. H. Park and A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 011111.
- [69] H. Bang, S. Morishima, Z. Li, K. Akimoto, M. Nomura, E. Yagi, J. Crystal Growth 237-239 (2002) 1027.
- [70] H. Lozykowski, Phys Rev B 48 (1993) 17758.
- [71] Huaqiang Wu, Carl B. Poitras, Michal Lipson, Michael G. Spencer, Janet Hunting, Francis J. DiSalvo, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 011921.
- [72] C. W. Lee, H. O. Everitt, D. S. Lee, A. Steckl, and J. M. Zavada, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7717.
- [73] O. Contreras, S. Srinivasan, F. A. Ponce, G. A. Hirata, F. Ramos J. McKittrick, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1993.
- [74] G. A. Hirata, F. Ramos, R. Garcia, E. J. Bosze, J. McKittrick, O. Contreras, F. A. Ponce Phys. Stat. Sol. (a) 188 (2001) 179.
- [75] F. Auzel, G. Baldachini, L. Laversenne, G. Boulon, Opt Mat 24 (2003) 103.
- [76] Huaqiang Wu, a_ Carl B. Poitras, Michal Lipson, and Michael G. Spencer, Janet Hunting and Francis J. DiSalvo, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 011921.
- [77] A. Uedono, H. Bang, K. Horibe, S. Morishima, K. Akimoto J. Appl. Phys. Lett. 93 (2003) 5181.
- [78] Y. Hori, T. Andreev, D. Jalabert, E. Monroy Le Si Dang, B. Daudin M. Tanaka, O. Oda, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 053102.
- [79] Yi Yang, Cindy Tran, Valerie Leppert, Subhash H. Risbud, Materials Letters 43 (2000) 240.
- [80] M. Nyk, J.M. Jabłoński, W. Stręk, J. Misiewicz, Optical Materials 26 (2004) 133-136.
- [81] V. Kityk, M. Nyk, W. Stręk, J. M. Jablonski, J. Misiewicz, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 5235.

- [82] L. Krajczyk, J.M. Jabłoński, M. Nyk, W. Stręk, J. Misiewicz, TEM study of indium and gallium nitrides nanocrystals in silica glasses obtained by the sol-gel method, (w druku J. Microscopy)
- [83] D. Hreniak, M. Jasiorski, K. Maruszewski, L. Kepinski, L. Krajczyk, J. Misiewicz, W. Strek, Journal of Non-Crystalline Solids 298 (2002) 146.
- [84] V. Ramesh Kumar, K.V. Narasimhulu, N. O. Gopal, J.L. Rao, R.P.S. Chakradhar, Physica B 348 (2004) 446.
- [85] T. Hayakawa, M. Nogami, Sol. State Comm. 116 (2000) 77.
- [86] M. Nyk, W. Stręk, J. M. Jabłoński, J. Misiewicz, Materials Science 22 (2004) 235.
- [87] W. Stręk, M. Nyk, J. Misiewicz, K. Nitsch, Sposób wytwarzania nanoceramik GaN, zgłoszenie patentowe P 378376.
- [88] M. Nyk, R. Kudrawiec, W. Strek, J. Misiewicz, Opt. Mater. 28 (2006) 767.
- [89] Hong-Di Xiao, Hong-Lei Ma, Wei Liang, Cheng-Shan Xue, Hui-Zhao Zhuang, Jin Ma, Wen-Rong Hu, Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 261.
- [90] M. Leszczyński, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M Bockowski, J. Jun, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, T. S. Cheng, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 73.
- [91] G. Chris, V. Walle, Physical Review B, 2003, 68, 1.
- [92] M. Nyk, W. Stręk, J. M. Jabłoński, L. Kępiński, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, Materials Science in Semiconductor Processing 8 (2005) 511.
- [93] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, J. A. Freitas Jr., J. Cryst. Growth, 2002, 246, 287.
- [94] U. Bangert, A. Gutierrez-Sosa, A. J. Harvey, C. J. Fall, R. Jones, J. Appl. Phys., 93 (2003) 2728.
- [95] F. Ponce, D. B. Bour, W. Gotz, P. J. Wright, Appl. Phys. Lett., 86 (1996) 57.
- [96] W. Zhang, B. K. Meyer, Phys. Stat. Sol. (c), 0 (2003) 1571.
- [97] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak, I. Brown, Mater. Scien. Engin. B81 (2001) 40.
- [98] L. X. Zhao, G. W. Meng, X. S. Peng, X. Y. Zhang, L. D. Zhang. J. Cryst. Growth, 235 (2002) 124.
- [99] H-L. Liu, Ch-Ch. Chen, Ch-Ta. Chia, Ch-Ch. Yeh, Ch-Ho. Chen, M-Y. Yu, S. Keller, S. DenBaars, Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 245.
- [100] O. Ambacher, W. Riger, P. Ansmann, H. Angerer, T. D. Moustakas, M. Stutzmann, Solid State Commun., 97 (1996) 365.

- [101] G. Bentoumi, A. Deneuve, B. Beaumont, P. Gibart, *Mat. Sci. Eng.*, B50 (1997), 142.
- [102] M. A. Jacobson, O.V. Nelson, S.O. Romanovskii, Z.J. Hatzopoulos, *J. Cryst. Growth*, 230 (2001) 459.
- [103] M.A. Reshchikov, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 61301.
- [104] M. Nyk, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, R. Paszkiewicz, R. Korbutowicz, J. Kozłowski, J. Serafiniczuk, W. Strek, *Journal of Crystal Growth* 277 (2005) 149.
- [105] R. Kudrawiec, M. Nyk, A. Podhorodecki, W. Strek, J. Misiewicz, M. Wołczyr, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 061916.
- [106] Podhorodecki, M. Nyk, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, W. Strek, Optical investigation of the emission lines for Eu³⁺ and Tb³⁺ ions in the GaN powder host, (w druku *Journal of Luminescence*)
- [107] R. Kudrawiec, M. Nyk, M. Syperek, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, W. Stręk, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 181916.
- [108] M. Nyk, A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, W. Strek, Size shrinkage of GaN nanograins induced by Eu³⁺ doping, (wysłane do *Appl. Phys. Lett.*)
- [109] O. Contreras, S. Srinivasan, F.A. Ponce, G.A. Hirata, F. Ramos, J. McKittrick, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1993.
- [110] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, 1997.
- [111] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L. Bryja, I. S. Molchan, N. V. Gaponenko, G. E. Thompson, S. Skeldon, *Journal of Alloys & Compounds* 211 (2002) 341.
- [112] I.S. Molchan, N.V. Gaponenko, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, G.E. Thompson, and P. Skeldon, *J. Electrochem. Soc.*, H16 (2004) 151.
- [113] Hreniak D, Jasiorski M, Maruszewski K, Kepinski L, Krajczyk L, Misiewicz J, Strek W, *J. Non-Cryst Solids*, 146 (2002) 298.
- [114] O. Contreras, S. Srinivasan, F. A. Ponce, G.A. Hirata, F. Ramos, and J. McKittrick, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1993.
- [115] H.-D. Xiao, H.-L. Ma, C.-S. Xue, W.-R. Hu, J. Ma, F.-J. Zong, X.-J. Zhang, and F. Ji, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1730.
- [116] H. Wu, C. B. Poitras, M. Lipson, M. G. Spencer, J. Hunting, F. J. DiSalvo, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 191918.
- [117] H. Wu, J. Hunting, K. Uheda, L. Lepak, P. Konkapaka, F. J. DiSalvo, M. G. Spencer, *J. Cryst. Growth* 279 (2005) 303.
- [118] R. Ghosh and D. Basak, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 086104.

- [119] P. Ramvall, P. Riblet, S. Nomura, Y. Aoyagi, and S. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3883.
- [120] K. Hoshino, S. Kako, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1262.
- [121] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 2653.
- [122] B. Monemar, and G. Pozina *Progress in Quantum Electronics* 24 (2000) 239.
- [123] O. I. Micic, S. P. Ahrenkiel, D. Bertram, and A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 478.
- [124] V. J. Leppert, Ch. J. Zhang, H. W. H. Lee, I. M. Kennedy, and S. H. Risbud, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3035.
- [125] A. M. Pires, M. F. Santos, M. R. Davolos, E. B. Stucchi, *J. Alloys Compounds* 344 (2002) 276.
- [126] C. Panatarani, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1843.
- [127] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak, and I. Brown, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1129.
- [128] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak, I. Bron, *Materiale Sci. Eng. B* 81 (2001) 140.
- [129] H. Bang, S. Morishima, Z. Li, K. Akimoto, M. Nomura, and E. Yagi, *J. Cryst. Growth* 237 (2002) 1027.
- [130] A. Uedono, H. Bang, K. Horibe, S. Morishima, K. Akimoto, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5181.
- [131] Z. Li, H. Bang, G. Piao, J. Sawahata, K. Akimoto, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 382.
- [132] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, *Journal of Luminescence* 101 (2003) 11.
- [133] D. Hreniak, W. Stręk, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutaudier, R. Pązik, *J. Alloys Compounds* 380 (2004) 348.
- [134] V. Bougrov, M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov, in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Eds. M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

