



Matematicko-fyzikální fakulta University Karlovy, Praha

Katedra chemické fyziky a optiky

obor: Fyzika, studijní směr: Optika a optoelektronika

Ultrarychlé optické nelinearity v polovodičových kompozitních materiálech:

O luminiscenci porézního křemíku

Leoš Převrátil

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Petr Malý, CSc.

Praha 1997

Děkuji docentu Petru Malému za odborné vedení, optimismus, dostatek trpělivosti a pochopení během celé mé práce.

Děkuji lidem v naší laboratoři - Janu Jiříčkovi, Jakubu Kudrnovi, Petru Němcovi, Shanti Surendran a Františku Trojánkovi za mnohostrannou pomoc při měření.

Obsah

I. Úvod	4
II. Seznámení s PSi	6
<i>Jak se dělá PSi aneb elektrochemie</i>	6
<i>Modely utváření PSi</i>	8
<i>Mapujeme porézní labyrint</i>	10
<i>Jak svítí PSi</i>	14
III. Proč svítí PSi - Fyzikální náčrt mikroskopické situace	16
IV. O původu luminiscence	23
<i>Citlivost luminiscence na chemické složení povrchové vrstvy a na strukturní rozměry PSi</i>	24
<i>Stupňovitá struktura luminiscenčního spektra</i>	30
<i>Závěr ze IV. kapitoly - Původ luminiscence PSi</i>	35
V. Měření luminiscenčního doznívání	41
<i>Předmět měření</i>	43
<i>Vzorky</i>	44
<i>Experimentální zařízení</i>	45
<i>Výsledky</i>	46
<i>Provnání s výsledky jiných badatelů</i>	48
VI. Diskuse	63
<i>Význam protažené exponenciály</i>	63
<i>Všeobecný rozbor mikroskopické situace po pulsní excitaci</i>	65
<i>Je křivka doznívání určena zářivými či nezářivými procesy?</i>	67
<i>Teplotní závislost luminiscenční intenzity a doznívání</i>	69
<i>Spektrální závislost luminiscenčního doznívání</i>	73
<i>Závěr ze VI. kapitoly - Chování excitovaných nosičů v PSi</i>	76
VII. Závěr	78
 <i>Použitá literatura</i>	 81

I. Úvod

Porézní křemík (PSi) přitahuje intenzivní pozornost zejména v několika posledních letech, není to však rozhodně nějaký *nový* materiál. První zprávy o něm (A.Uhlíř 1956, D.R.Turner 1958) jsou dnes již čtyři desítky let staré a pocházejí z období tzv. *elektroleštění* křemíku v roztoku kyseliny fluorovodíkové. Při proudu menším než jistá kritická hodnota se během elektrochemické procedury pozorovalo na povrchu křemíkové oplatky utváření tmavě červené matné vrstvy, která se zpočátku pokládá za amorfni křemík vzniklý opětým usazením odleptaných křemíkových iontů. Nicméně pozdější difrakční experimenty ukazují, že materiál na povrchu - mezi uzoučkými póry - si udržuje svoji původní diamantovou krystalicitnost.

Ačkoli se stále nedaří vysvětlit mechanismus jeho utváření, pomalu se rýsují možné aplikace PSi. V 80. letech probíhá rozsáhlý výzkum zaměřený na aplikace PSi při izolaci integrovaných elektronických prvků, kde se využívá jeho snadné oxidovatelnosti a vysokého měrného odporu ($>10^6 \Omega cm$). Jedinečné prostředí porézní sítě dává vzniknout tenkým vrstvám rozmanitých vlastností, její velká plocha a reaktivita se ukazuje vhodná např. pro výrobu chemických čidel [S&C]. Nejlákavější je však využít PSi jako optoelektronický materiál, konkrétně podnítit ho k emisi světla.

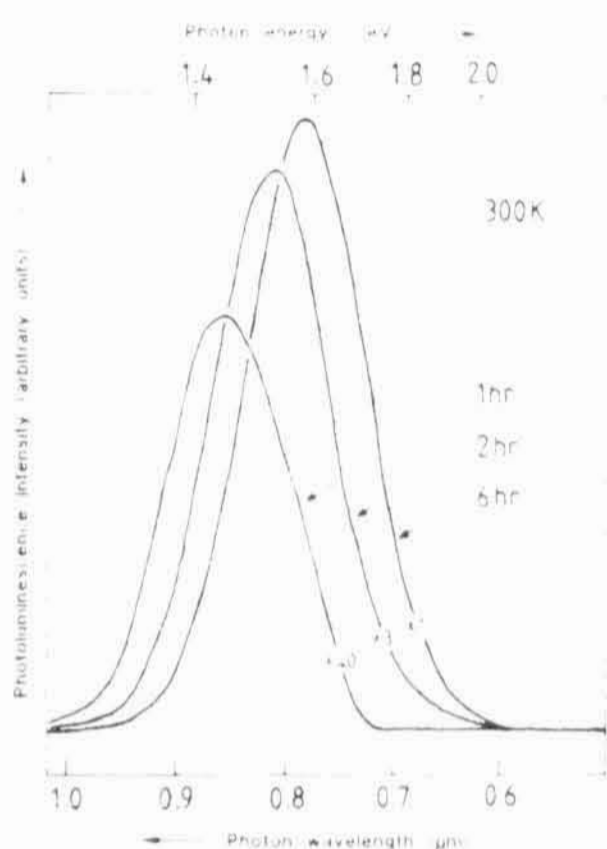
Realizace účinné křemíkové luminiscenční diody je už dlouhou dobu toužebným přáním polovodičového výzkumu. Taková součástka by umožnila začlenit do rozvinutých křemíkových technologií i práci s optickými signály, vyrábět na křemíku integrovaná optoelektronická zařízení (detektory, vlnovody a modulátory už jsou známy), a soustředit se tedy čistě na tento nejlépe prozkoumaný a technologicky zvládnutý materiál.

Připomeňme, že obyčejný krystalický křemík má relativně úzký (1,1 eV) nepřímý zakázaný pás, který za normálních podmínek brání účinné zářivé rekombinaci. Jednou z cest jak tuto pomalou zářivou rekombinaci překonat je zavedení příměsí aktivujících optické přechody. Tyto snahy (tzv. inženýrství krystalových poruch) byly dovedeny až k demonstraci infračerveného zdroje na bázi křemíku se silnou dotací izovalentních příměsí [Can]. Druhou možností je výroba křemíkových mikrostruktur vykazujících kvantové rozměrové jevy. Výroba takových pravidelných a dobře definovaných struktur (kvantové jámy, dráty, tečky; velká pozornost byla věnována např. supermřížkám $Si_{1-x}Ge_x$) je však nesmírně technologicky náročná.

Oběma způsoby podnícení elektroluminiscence křemíku se zabýval dlouhou dobu také inženýr Královského ústavu pro signály a radary L.T.Canham, který v roce 1990 zveřejňuje [Can] svoje měření účinné fotoluminiscence PSi za pokojové teploty, která je navíc ve viditelné oblasti spektra (viz obr.I.1). Fotoluminiscence z porézního křemíku s energií větší než je šířka zakázaného pásu objemového křemíku byla sice pozorována už v

roce 1984 (Pickering a kol.), ale její význam se stal zjevný teprve když ji Canham v roce 1990 obdržel vysoce efektivní i za pokojové teploty a vyložil ji jako «povstávající z volně stojících kvantových drátů, kde kvantové uvěznění nosičů ve dvou rozměrech značně rozšiřuje zakázaný pás křemíku». Objev pak spustil lavinu nového zájmu o P-Si. Začala se zkoumat luminiscence nejrůzněji vyráběných a upravovaných vzorků, studují se nelineární optické vlastnosti, testují se první elektroluminiscenční diody (zatím mají nízkou elektroluminiscenční účinnost nebo se rychle kazi). Navzdory všemu vynaloženému úsilí však zůstává kolem P-Si hodně nevyjasněných otázek a původ mnohých vlastností stále čeká na své vysvětlení, které by mohlo pomoci *efektivnímu rozsvícení křemíku*

V této práci se zaměřujeme na výzkum fotoluminiscenčních vlastností porézního křemíku. I když fotoluminiscence sama o sobě nemá valného praktického významu, máme naději, že užitečné budou poznatky, kterých se jejím studiem dobereme. Chceme zkoumat zejména chování excitovaných nosičů a strukturu energetických hladin P-Si.



Obr.1.1 : Canhamovo první měření účinné fotoluminiscence porézního křemíku za pokojové teploty. Vzorek je ponořen ve vodném roztoku HF (celková doba jeho čistě chemického leptání je vyznačena) [Can].

II. Seznámení s PSi

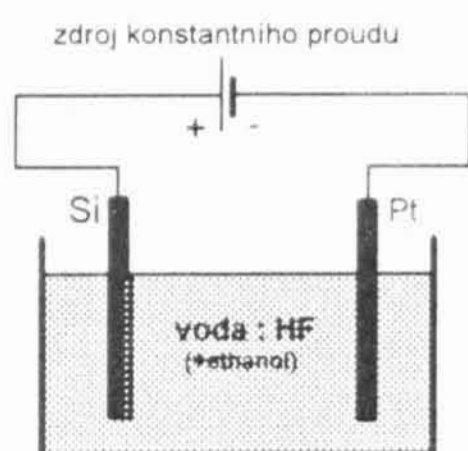
Porézni křemík je podivuhodně složitý materiál s velice jemnou kvantovou strukturou, která je zatím v pravidelné formě pro dnešní technologie naprosto nedosažitelná. Seznámení s PSi začneme v této kapitole studiem způsobu jejího utváření.

Podrobná znalost výrobního postupu ovšem není z hlediska luminiscence a jiných fyzikálních procesů nijak podstatná, a proto čtenář, kterého vznik porézni vrstvy nezajímá, může následující odstavce přeskočit a přejít rovnou k podkapitole věnující se morfologii PSi.

Jak se dělá PSi aneb elektrochemie

Křemík je znám jako snadno oxidovatelný materiál. Stabilita křemíkových elektrod způsobovala elektrochemikům vždycky nemalé potíže [Chalz]. Naštěstí, schopnost tohoto materiálu oxidovat nebo se rozpouštět může být i výhodou, například při utváření anodických oxidů nebo výrobě PSi.

Výroba porézniho křemíku je ve své podstatě velice jednoduchá (obr.II.1). Do lázně vodného roztoku kyseliny fluorovodíkové (HF) vložíme křemíkovou destičku a připojíme ji jako anodu k proudovému zdroji. Druhá elektrda, katoda, je nejčastěji platinová (nebo z jiného chemicky odolného materiálu). Anodické leptání křemíku se pak provádí zpravidla při konstantním proudu, který je spolu s koncentrací kyseliny HF a stupněm dopování vzorku nejdůležitějším parametrem určujícím výsledný vzhled křemíkového povrchu.

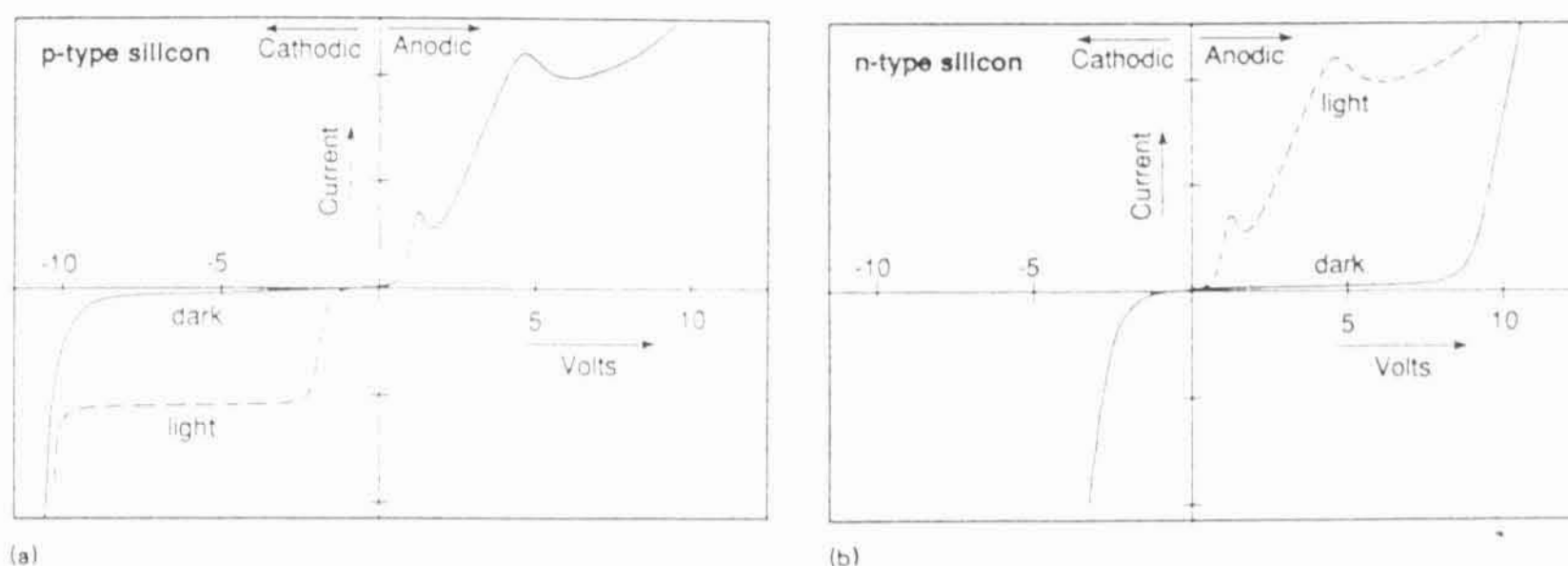


Obr.II.1 : Výroba porézniho křemíku

Podívejme se nyní na typickou voltampérovou charakteristiku leptaného křemíku (Obr.II.2), která slouží jako základní vodítka při zkoumání utváření PSi vrstvy.

V obou případech (*p*-typ i *n*-typ) si můžeme všimnout nápadné podobnosti s Schottkyho kontaktem: Průběh je usměrňující, v propustném směru má při malých

napětích exponenciální tvar, závěrný proud lze podstatně zvýšit dodatečným osvětlením, nad jistou mezi závěrného napětí nastává zpětný průraz



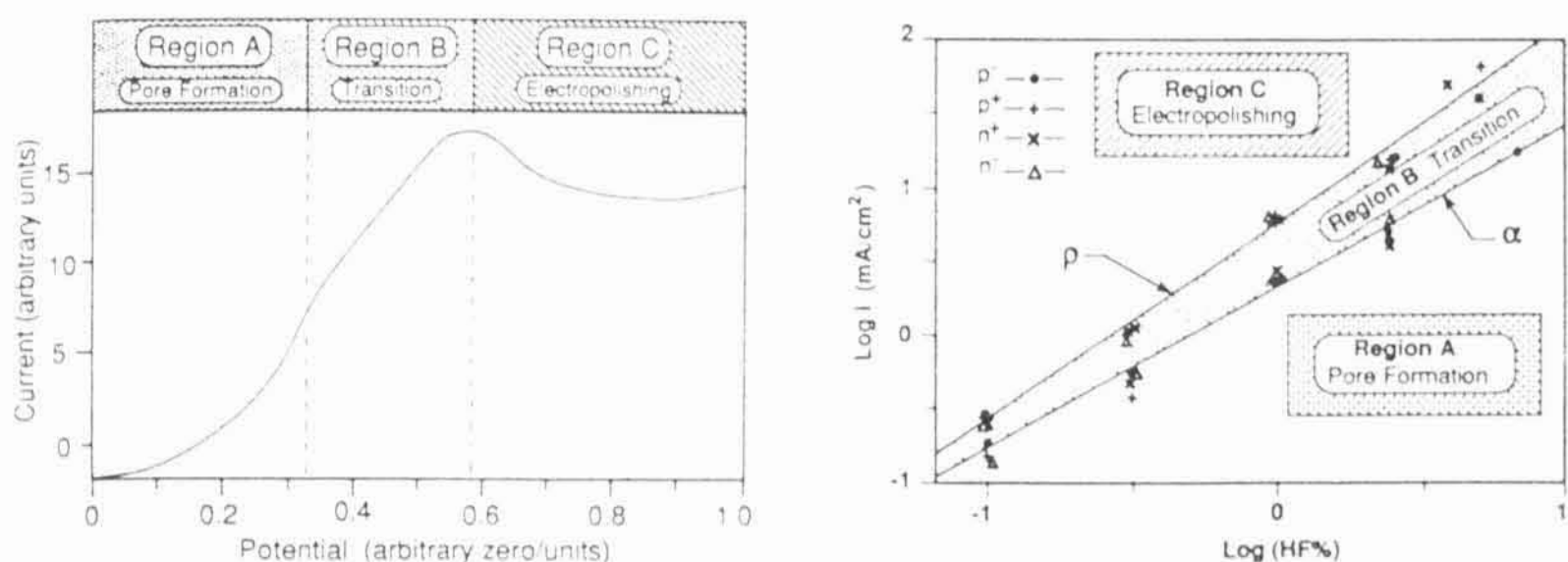
Obr. II.2 a,b : Voltampérové charakteristiky p - a n -typového křemíku v leptacím roztoku [S&C].

Jsou zde však i podstatné odlišnosti od chování Schottkyho bariéry vyplivající ze záměny kovu elektrolytem. A to existence lokálních maxim a plavnějších oblastí průběhu, kromě toho změny způsobené zpětným průrazem jsou na rozdíl od Schottkyho kontaktu vratné [Föll].

To nejpodstatnější z elektrochemického hlediska však ve V-A charakteristikách nevidíme. Leptání křemíku probíhá u obou (n i p) typů vzorků pouze při kladné polaritě na křemíkové elektrodě. Což je pro p -typ přímé pólování, při kterém je proud řízen majoritními nosiči, zatímco pro n -typ pólování závěrné, kdy jsou rozhodující nosiče minoritní. Jinak řečeno: anodický proud při leptání je řízen *děrami*.

Porovnáním obr. II.2a a II.2b dále zjišťujeme, že při intenzivním osvětlení generujícím dostatek minoritních nosičů se n -typový vzorek chová velice podobně jako p -typový, (který je v přímém směru na osvětlení nezávislý). Z toho můžeme usoudit, že při dostatečné koncentraci děr V-A průběh určují zejména chemické reakce probíhající na rozhraní křemík/elektrolyt a místa lokálních extrémů souvisí se změnou chemie leptání v roztoku. Skutečně tomu tak je. Na obr. II.3a je výřez anodického kvadrantu V-A charakteristiky i s vymezením reakčních režimů. Oblast malých napětí a prudkého růstu proudu je právě oblastí, kde dochází k přímému leptání a tvorbě pórů v povrchové vrstvě křemíkového substrátu. Následuje oblast přechodná, kolem lokálního maxima, ve které se začíná křemíková anoda pokrývat oxidem tak důležitým pro oblast třetí - oblast elektrošetění. Zde v protikladu k části první dochází k zahlazování všech nerovností povrchu, což je jeden z důležitých technologických kroků při úpravách křemíkových povrchů. Přechodová část charakteristiky, ve které je vzhled povrchu dán soupeřením obou rozpouštěcích procesů, se při vyšších koncentracích HF posouvá k vyšším proudovým hustotám. [Beale], [S&C] Hranice rozpouštěcích režimů v závislosti na

koncentraci HF a proudové hustotě mapuje obr. II.3b a ukazuje, že tvorba P*Si* je upřednostňována při vysokých koncentracích HF a malých proudových hustotách.



Obr. II.3 : (a) Anodický kvadrant (křemík jako anoda) V-A charakteristiky s vymezením leptacích režimů. (b) Závislost jednotlivých režimů leptání na koncentraci HF a proudové hustotě [S&C]

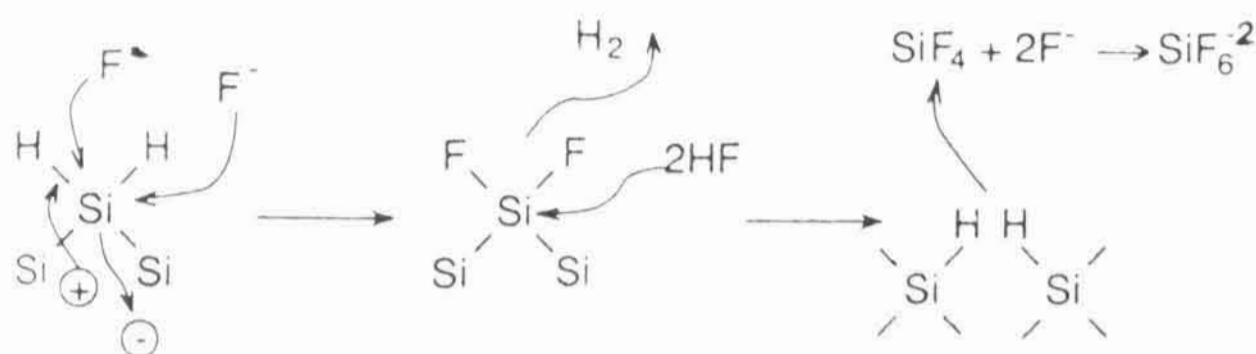
Modely utváření P*Si*

Mechanismus elektrochemického rozpouštění křemíkové elektrody zatím není přesně znám. Ačkoli bylo navrženo už mnoho reakcí zůstává otázka chemie leptání ještě otevřená. Uveďme nejprve empirické fakty sloužící za základ spekulacím o reakčních cestách.

- Rozpouštění křemíku vyžaduje přítomnost děr [L&G, S&C, Chalz, Halim].
- Pozoruje se, že při tvorbě pórů se z křemíkového povrchu uvolňují bublinky vodíkového plynu (ne tak při elektroleštění). V čistě vodném roztoku HF zůstávají tyto bublinky zachycené na povrchu a způsobují pak nehomogenní leptání, lze je však lehce odstranit přidáním ethanolu do roztoku. Ethanol navíc zlepšuje pronikání HF roztoku do pórů a tím podporuje tvorbu P*Si* [Halim].
- Chemické složení křemíkového povrchu v HF bylo zkoumáno infračervenou spektroskopií. Z obdržených výsledků vyplývá, že povrch je v režimu tvorby P*Si* pokryt vodíkem (vazby Si-H, Si-H₂) a při elektroleštění oxidovou/vodíkovou vrstvou. [S&C, Chalz, Halim]
- Počet elektronů uvolněných pro vedení proudu při odstranění jednoho křemíkového atomu je dva pro režim tvorby pórů a 4 při elektroleštění. [Föll], [Beale] (zjistí se měřením celkového náboje prošlého obvodem během anodizace a hmotnostního úbytku elektrody)

- Bez ohledu na to zda dochází k tvorbě P_{Si} nebo k elektroleštění je konečným produktem v leptacím roztoku H₂SiF₆, nebo jeho ionizovaná forma (2H⁺, SiF₆⁻) [S&C].

Lehmann a Gösele [L&G] navrhli v soulase s těmito fakty reakční mechanismus (obr.II.4, který je v současnosti nejširěji přijímán).



Obr.II.4 : Schema rozpouštěcí reakce podle Lehmann a Göseleho [L&G]

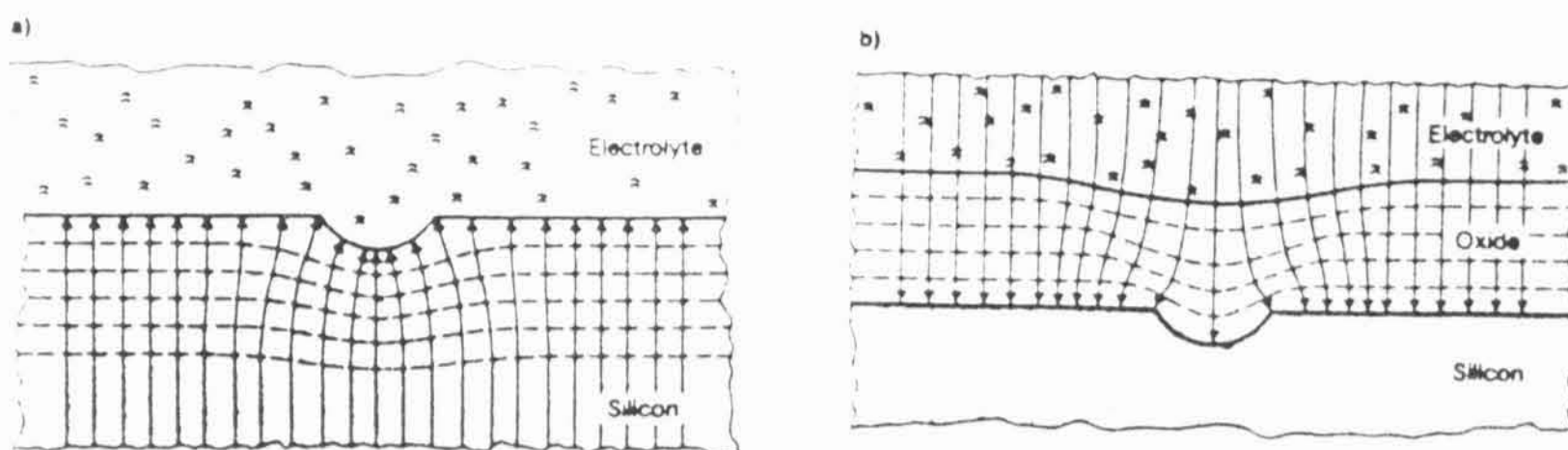
Pro utváření P_{Si} je stěžejní, že křemíkový povrch zcela pokrytý vodíkem účinně odolává útoku fluoridových iontů tak dlouho, dokud se v objemu křemíkové elektrody neobjeví dosažitelná volná díra. Elektronegativity vodíku a křemíku jsou totiž přibližně stejné a indukovaná polarizace vazby je proto slabá. Jestliže se konečně některá díra objeví v blízkosti křemíkového povrchu útok fluoridových iontů může začít a vytváří se Si-F vazba. Díky polarizačnímu vlivu navázaného atomu fluoru se na povrch může navázat i další iont F⁻, což je provázáno uvolněním vodíkové molekuly a injekcí elektronu do objemu elektrody. Vzhledem k silné polarizaci indukované těmito Si-F vazbami se elektronová hustota zadních Si-Si vazeb snižuje a takto oslabené vazby pak snadno podléhají náporu molekul HF nebo H₂O, dochází k odtržení povrchového atomu křemíku obklopeného fluorem a nová povrchová zakončení obsazuje vodík. Pokud byl touto reakcí křemíkový atom odstraněn z atomově rovného povrchu, zůstává na jeho místě malá prohlubeň a tato změna povrchové geometrie mění lokální elektrické pole takovým způsobem, že další díra je dopravena na toto místo přednostně a povrchové nerovnosti se takto prohlubují.

Toto prosté vysvětlení přednostního leptání povrchových jamek upřesňuje ve svém článku H.Föll [Föll], jehož jednoduchý model (viz obr.II.5) navíc dokáže vysvětlit i zarovnávání povrchu při elektroleštění. Vidíme tady, že vlastní mechanismus tvorby pórů už se uvažuje ryze fyzikální. Jde zkrátka o to, vysvětlit proč je nejpravděpodobnějším místem určení díry vyslané z objemu křemíku špička póru. Kromě uvedených elektrostatických důvodů - tzn. proud děr se bere jako driftový (tzv. Bealeho model [Beale]) se soustředování proudu do špiček pórů zdůvodňuje také koncentračními gradienty - tzn. proud se bere jako difuzní (tzv. Difuzní omezený model) v obou případech je fokusace ještě zesilována zrcadlovým jevem: díra přicházející do blízkosti porézní vrstvy z objemu si přitahuje záporný iont v leptacím roztoku; nejbližší takový se nachází

ve špičce póru a tam tedy také nejspíš proběhne elementární leptací reakce při jejich stkání.

Ochuzenost porézní vrstvy je zřejmá z usměrňovacích charakteristik přechodu a poukazuje na ni taky vysoký měrný odpor P_{Si}. U velice jemných porézních struktur (na slabě dopovaných p-vzorcích) přitom k ochuzenosti porézní vrstvy přispívá ještě rozšíření zakázaného pásu v důsledku kvantového rozměrového jevu.

Rozvedení těchto základních principů utváření porézní vrstvy čtenář nalezne v přehledovém článku [S&C] nebo v diplomové práci [Kudrna]. V obou pracích se také diskutuje vznik morfologicky odlišných struktur při odlišných podmínkách anodizace.



Obr.II.5 : Mechanismus prohlubování (a) a zarovnávání (b) povrchových nerovností při elektrochemickém leptání křemíku. Znárodněny jsou ekvipotenciální (čárkovaně) a proudové (plně) čáry. Tento mechanismus se zakládá na faktu, že průběh proudu na rozhraní křemík/ elektrolyt je určován oblastí s největším měrným odporem, to jest oblastí, kde jsou ekvipotenciální čáry nejhustěji uspořádané. Touto oblastí je v případě elektroleptání (a) ochuzená povrchová vrstva křemíku na vypouklé straně nerovnosti, kdežto při elektroleštění (b) vrstva narostlého oxidu na straně vydutě a podle toho pak dochází buď k fokusaci (a) nebo defokusaci (b) procházejícího proudu na vyhloubené místo a tedy k prohlubování nebo zarovnávání povrchu [Föll].

Mapujeme porézní labyrint

Vzhled a strukturu výsledné porézní vrstvy na povrchu křemíku můžeme zkoumat buďto přímo pomocí elektronového mikroskopu (TEM, SEM, STM) a nebo metodami nepřímými, kde k poznání strukturních vlastností P_{Si} přicházíme oklikou přes zvolený model, který je spojuje s měřenými parametry. Elektronová mikroskopie se sice dnes stala metodou už poměrně běžnou, nicméně je velice náročná na technické vybavení a preparaci vzorku. Naproti tomu nepřímé metody jsou oblíbené právě svými menšími technickými nároky, za to ale vyžadují mnohem více počátečních předpokladů.

Patří k nim například analýza Ramanových spekter, ze které lze získat rozdělení strukturních rozměrů P_{Si} (obr.II.11). Využívá se zde existence prostorových omezení v

porézní vrstvě, která vedou k silné lokalizaci fononů a tím i k rozšiřování a posouvání fononových čar v Ramanovském spektru. Poznamenejme jenom, že konkrétní výsledek této metody závisí na přesné volbě matematického modelu použitého pro transformaci spektra na rozdělení omezujících rozměrů a proto je vhodné ověřit jeho správnost alespoň na počátku (to znamená kalibrovat transformaci) pomocí metody přímé.

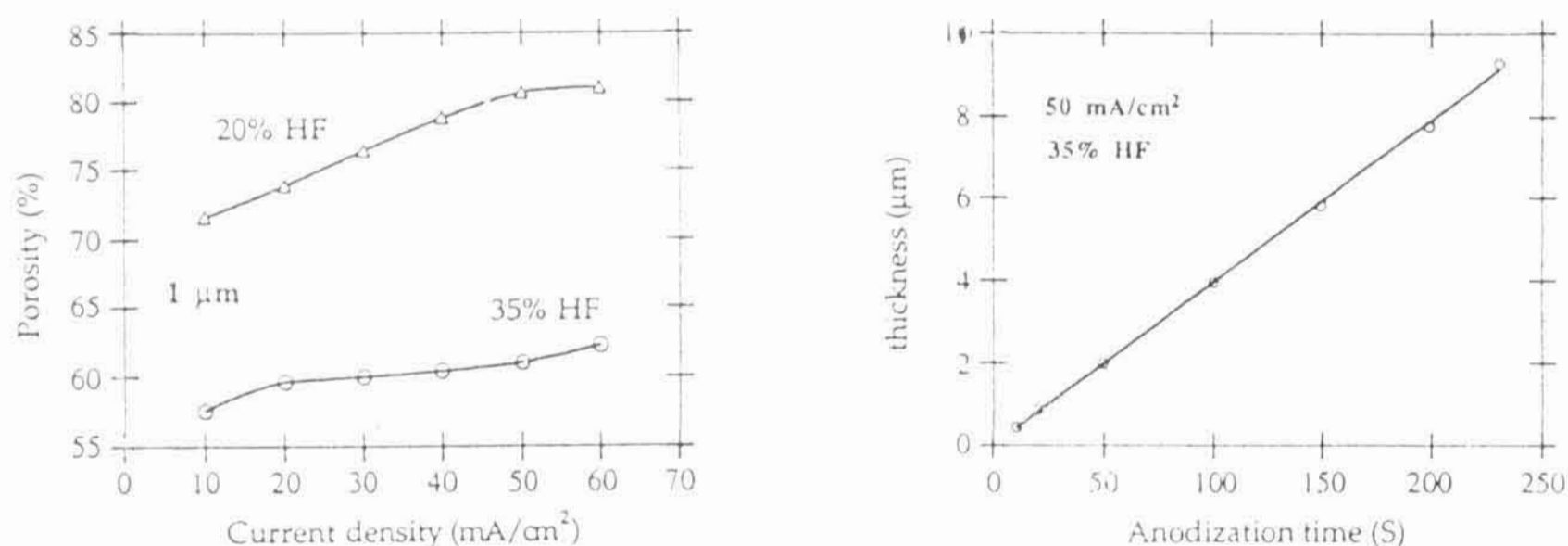
Jiná metoda - měření adsorpce molekul plynu na stěnách porézního labyrintu - nám může dát informaci o celkové vnitřní povrchové ploše PSi (typicky se pohybuje kolem $1000 \text{ m}^2 \text{ cm}^3$ [Hilbrich, Halim]).

Dalším důležitým parametrem PSi je jeho *porosita*, která se definuje jako objemový podíl 'prázdného' prostoru (tzn. pórů) v porézní vrstvě. Je jí možné určit například měřením hmotnostního úbytku křemikové destičky při anodizaci, při současně znalosti tloušťky vrstvy (dá se zjistit obyčejným optickým mikroskopem). Nebo u samonosných vzorků prostým zvažením a proměřením vzorku.

Výsledný vzhled porézní struktury - velikost, tvar a hustota vyleptaných pórů, který se popisuje uvedenými parametry, je u každého vzorku určen vlastnostmi matečního substrátu (zejména typem vodivosti a koncentrací dopantů), přesnými anodizačními podmínkami, za nichž byl vyroben (složením leptacího roztoku, proudovou hustotou, celkovou dobou anodizace) a jeho postanodizační historií (obvykle přirozená oxidace na vzduchu).

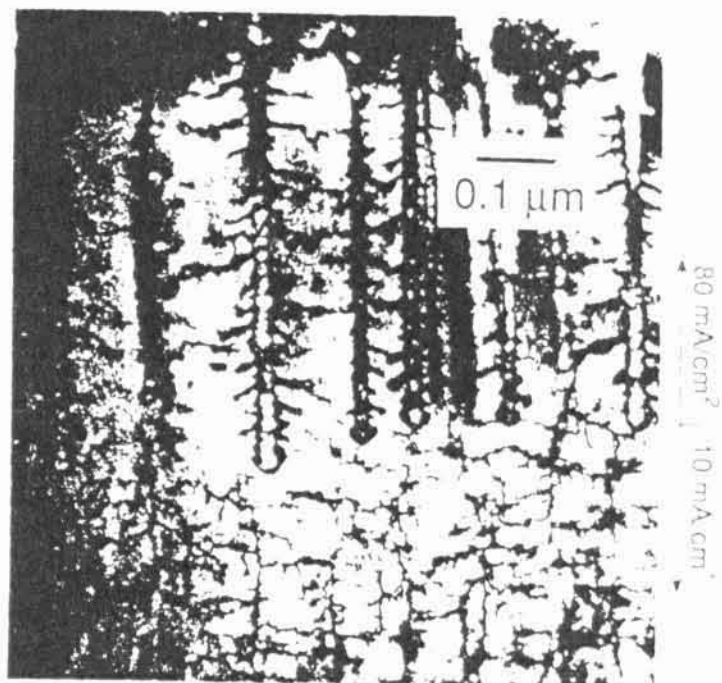
Jak konkrétně jednotlivé parametry vzhled PSi ovlivňují probereme v následujících odstavcích.

Obrázek II.7 ukazuje závislost porézní morfologie na proudové hustotě při anodizaci. Obecně platí, že průměr pórů (a potažmo porosita) roste s proudovou hustotou



Obr. II.6 (a) Porosita PSi vzorku v závislosti na proudové hustotě při leptání ve dvou různých roztocích HF (*p*-typový substrát $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$, tloušťka porézní vrstvy je ve všech případech $1 \mu\text{m}$). **(b)** Tloušťka porézní vrstvy roste s dobou anodizace (*p*-typový substrát $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$, proudová hustota 50 mA/cm^2 , konc. HF 35%) [Halim]

nebo s klesající koncentrací HF (viz obr II.6a) pro oba (p i n) typy křemíku [Beale, S&C, Chang, Halim]. Při dané proudové hustotě se pak hloubka porů - tloušťka P_{Si} vrstvy - zvětšuje s časem lineárně [Halim, Kaneko] (viz obr II.6b), přičemž rozhraní mezi P_{Si} vrstvou a substrátem zůstává jasně definované a přibližně rovinné. Průměr porů je po celé délce zhruba stejný. To souvisí s tím, že rychlost čistě chemického leptání, které jediné (viz předchozí podkapitola) přichází pro rozšiřování porů v úvahu je malá ($\sim 0,05 \text{ nm min.}$ [Halim]), takže při typických anodizačních dobách ($\sim 10 \text{ min}$) se příliš neuplatní. Nicméně u vysoce porézních vzorků s útlou křemíkovou strukturou (p -typ) se uplatnit může a při delších časech může dokonce dojít k naprostému odleptání křemíku, P_{Si} vrstava se bude ztenčovat a rostoucí závislost tloušťky vrstvy na čase dosáhne nasycení.

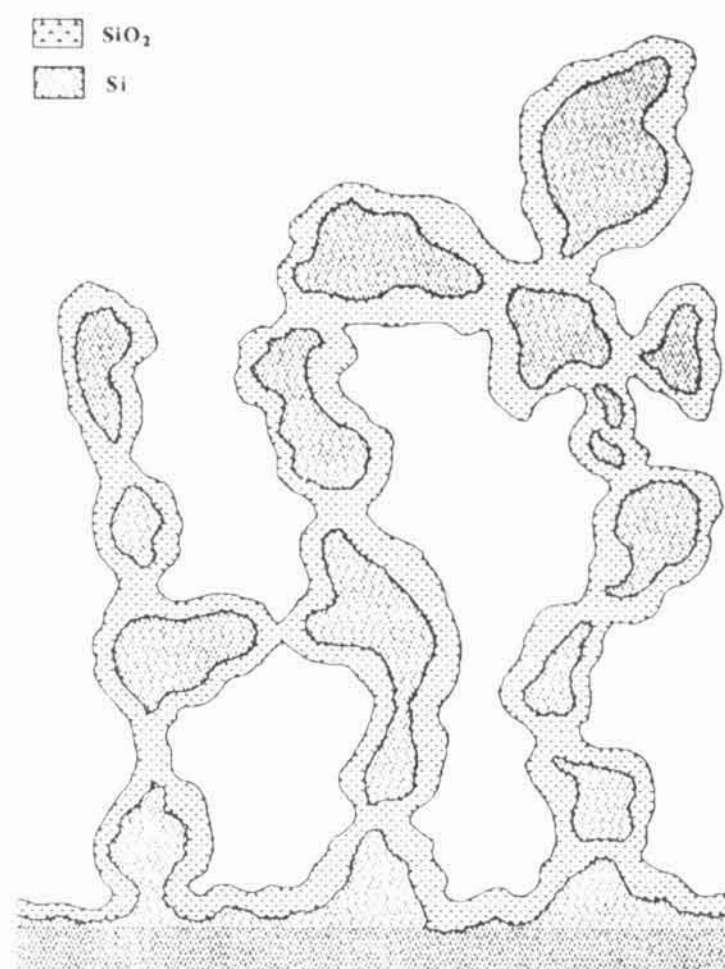
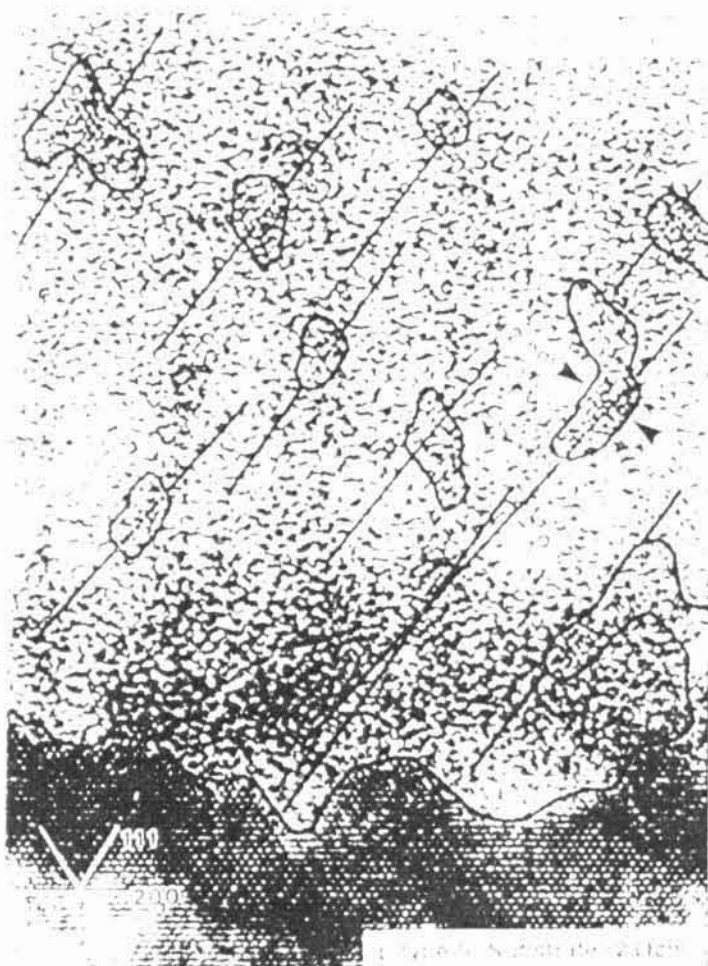


Obr.II.7 : Příčný řez porézní vrstvou na n -typovém substrátu - TEM fotografie. Horní část leptaná při proudové hustotě 10 mA/cm^2 pak změněno na 80 mA/cm^2 . [S&C]

Podstatný vliv na strukturu a tvar porézní vrstvy má typ substrátu a jeho měrný odpor (resp. koncentrace příměsí). Největší póry se tvoří u silně dopovaných n a p vzorků. Jejich vzezření je jasně anizotropní. K povrchu kolmé kanálky o průměru zhruba 10 nm se dále větví a zase spojují a zanechávají mezi sebou křemíkový materiál, jehož typický rozměr je rovněž okolo 10 nm [Halim, S&C, Beale]. Se zmenšující se koncentrací příměsí průměr porů pozvolna klesá a charakter porézní sítě se poněkud mění v závislosti na typu vodivosti. Struktura n -typových vzorků se stává ještě zřetelněji anizotropní (viz Obr.II.7). Hlavní, k povrchu kolmé tunýlky, si po celé délce zachovávají svůj původní směr a postranní chodbičky z nich vybihají přibližně v kolmém směru, jsou užší a samy se podobným způsobem dále větví, takže výsledný vzhled je do jisté míry fraktální.

Vůbec nejjemnější a nejčlenitější porézní strukturu jeví slabě dopované ($\sim 1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) p -typové vzorky, tedy právě ty účinně luminiskující. Průměry porů i typický rozměr meziporézních prostor se u nich pohybují kolem 3 nm a porézní vrstva je tvořena izotropní a homogenní sítí vzájemně propojených krystalků nanometrové velikosti [S&C, Xie] (obr II.8). Mechanické napětí v leptané struktuře přitom může vést ke vzájemnému natočení jednotlivých elementárních krystalků [Cole, Berzebier, Kanem-Rep], takže u intenzivně anodizovaných vzorků lze hovořit o polykrystalickém materiálu s přednostní orientací. Důležitým faktem je ovšem skutečnost, že krystaličnost zůstává u porézního materiálu nadále zachována (jak dokládá elektronová difrakce [Berzebier, Cullis], Rentgenovské studie [Bellet, Halim] i Ramanovská analýza [Münder]). Vzhledem k ob-

rovské ploše povrchu však významná část Si atomů neleží přesně v mřížových polohách a tak je elektronový difrakční obrazec mírně rozmazaný (rozmazání stop je větší v kruhovém směru vlivem natočení krystalků). U vysoce porézních materiálů (>85 %) se už izotropie krystalové sítě neudrží a tato se stává slabě anizotropní (s osou kolmou k povrchu). Napětí mezi krystalky je větší, na některých místech dochází ke zborcení krystalové struktury a u vysoce porézních vzorků je pak zřetelná i amorfni fáze. S růstem porosity se také zvětšuje mřížový parametr, ale jenom malinko (80% por. : $\Delta a/a \approx 10^{-3}$ [Bellet, Halim]).

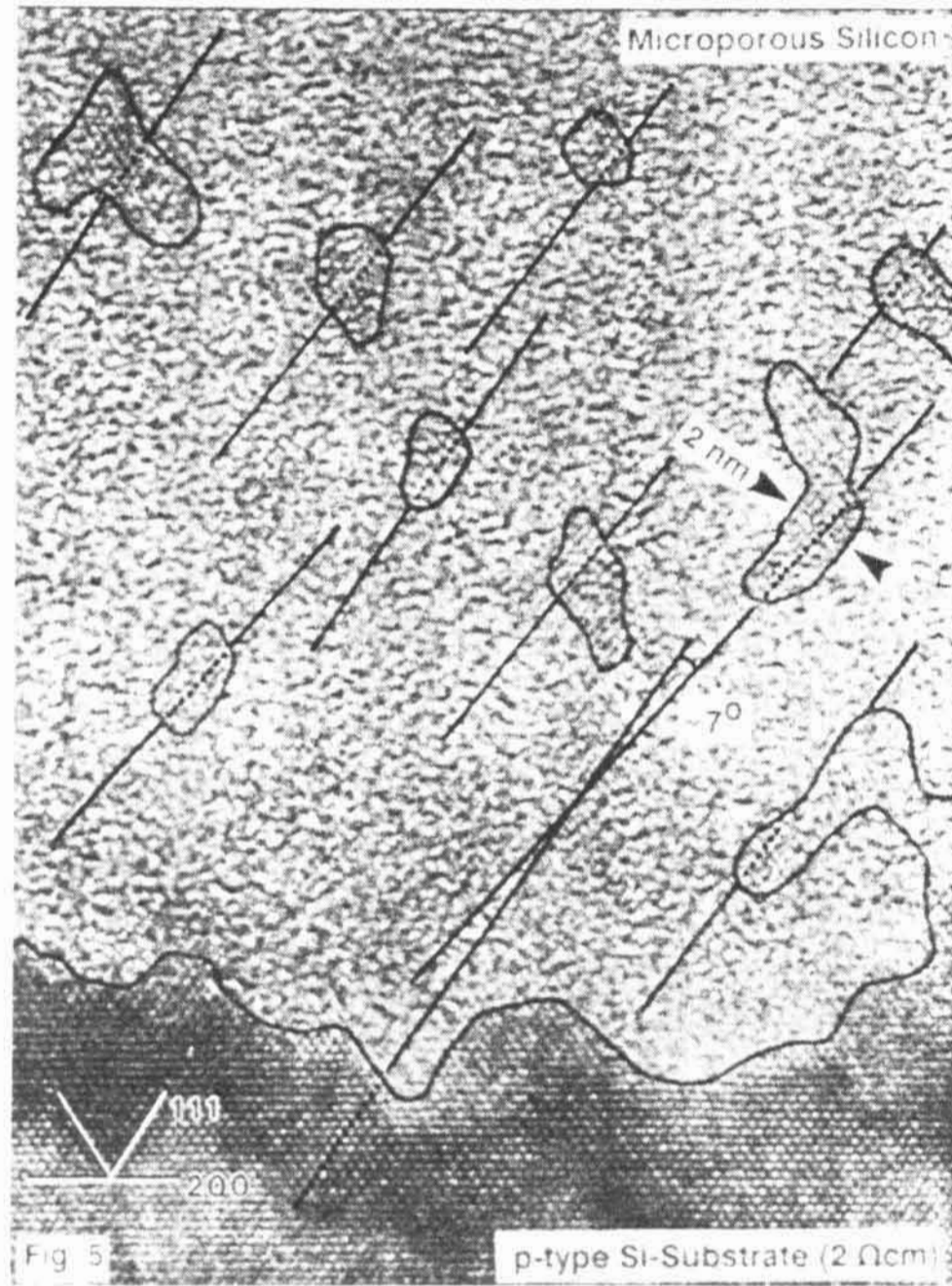


Obr.II.8 : TEM fotografie porézní vrstvy připravené na *p*-typovém substrátu. Zřetelná je krystalická struktura vyleptaných krystalků [Kanem-Rep].

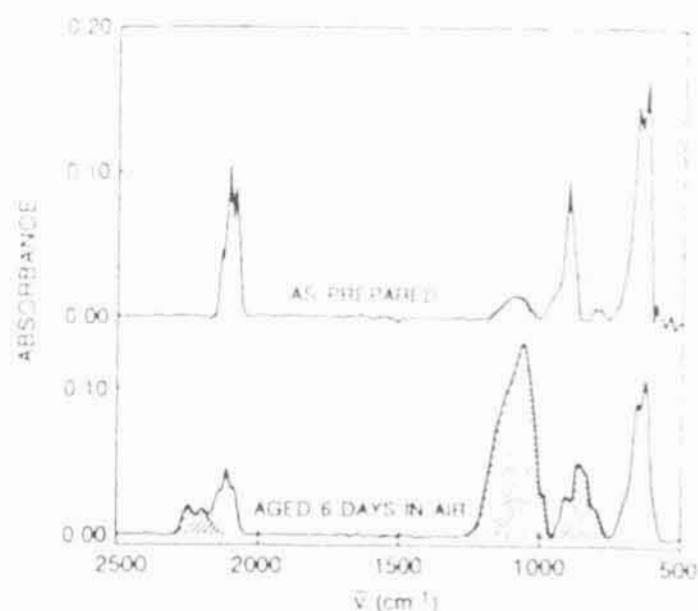
Obr.II.9 : Schematické znázornění silně zoxidované PSi struktury [Vial].

Čerstvě vyleptaný PSi je pokryt vodíkem. Podle [Ban] je množství Si-H_n vazeb, stejně jako tloušťka vrstvy, přímo úměrné celkovému náboji, který během anodizace prošel obvodem. Vzorek ponechaný volně na vzduch záhy oxiduje, malá část původního vodíku přitom desorbuje, ale většina zůstává spolu s kyslíkem zabudovaná v povrchové vrstvě, která se s postupující oxidací rozšiřuje na úkor krystalického křemíkového jádra a dochází i k částečnému zarůstání porů (Si po zoxidování na SiO₂ zhruba zdvojnásobuje svůj objem, lze proto říci, že celkový objemový přírůstek PSi oxidací (na úkor porů) je stejný, jako úbytek vnitřního křemíkového jádra, tj. oxidová vrstva narůstá ve stejné míře vně jako dovnitř.)

Strukturu luminiskujícího PSi si tedy budeme představovat zhruba tak, jak je znázorněna na obr.II.9 - síť vzájemně propojených krystalků s krystalickým křemíkovým

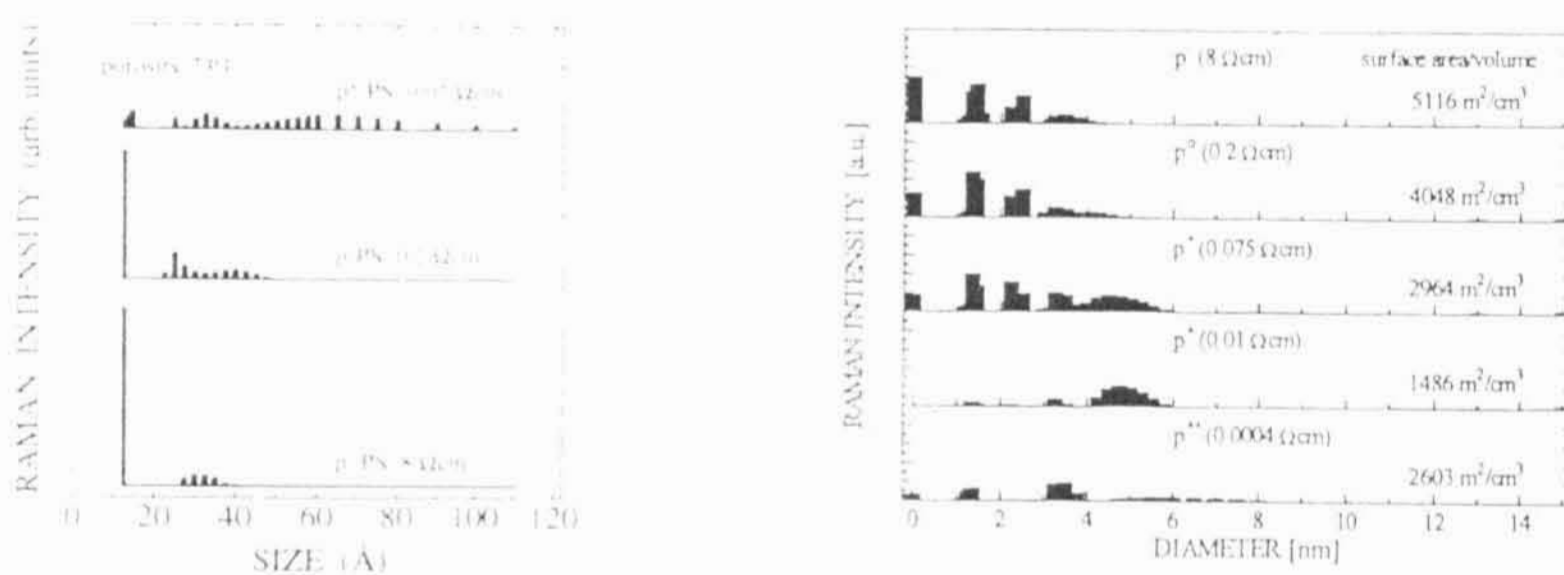


jádrem a povrchovou vrstvou tvořenou směsí Si, O a H atomů. Typický rozměr



Obr.II.10 : Infračervená absorpční spektra p-Si vzorku čerstvě připraveného (nahore) a po šesti dnech skladování na vzduchu (dole). Šrafované a nešrafované části spektra odpovídají Si-O_x a Si-H_x skupinám [Xie].

takových krystalků je 3 nm. Rozdělení jejich velikostí je přitom kupodivu nespojitě (obr.II.11). U obou výsledků Ramanovských analýz pozorujeme několik oddělených skupinek krystalků o podobné velikosti. Rozdělení malých krystalků (<4nm) zůstává do jisté míry zachováno u všech vzorků a silně dopované vzorky se liší od slabě dopovaných hlavně tím, že navíc obsahují i krystalky větší (>4nm).



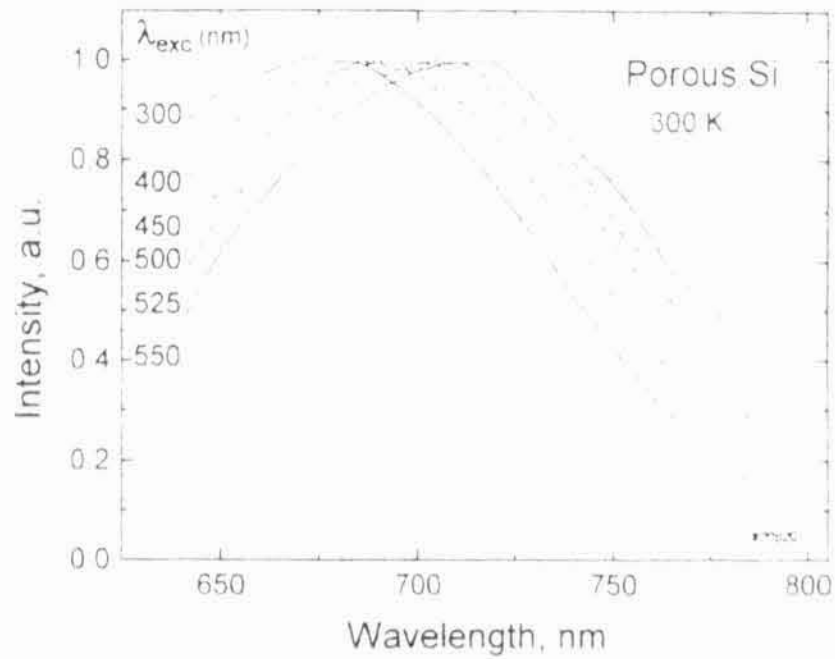
Obr.II.11 : Rozdělení velikosti krystalků různě dopovaných p-typových vzorků. Výsledek Ramanovské analýzy [Münder] a [Hilbrich].

Jak svítí p-Si

Vůbec první zpráva o účinné luminiscenci p-Si [Can] za pokojové teploty obsahuje měření luminiscence zasahující blízkou IČ a červenou oblast spektra (obr.I.1), a ačkoli později byly vyrobeny vzorky s rozpětím luminiscenčních maxim od vzdálenější IČ přes červenou, zelenou až do modra, zůstávají zdaleka nejstudovanějšími vzorky 'červené'.

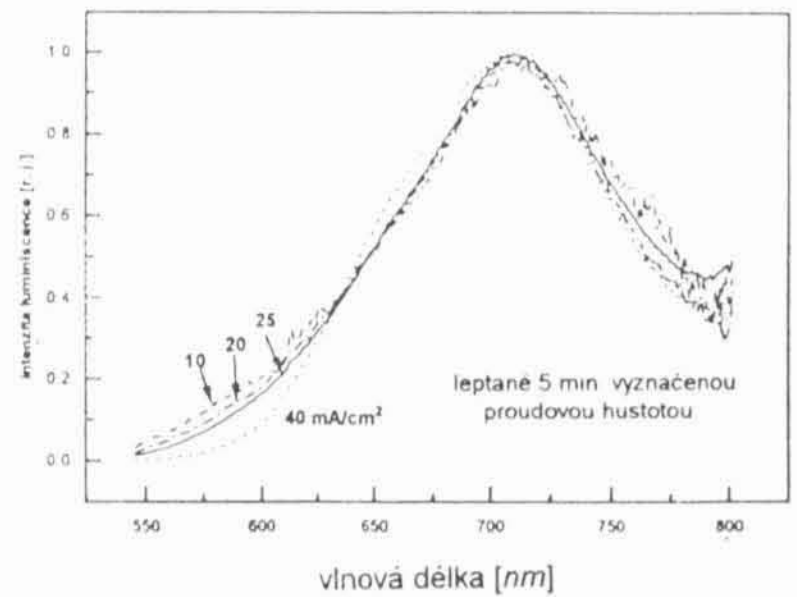
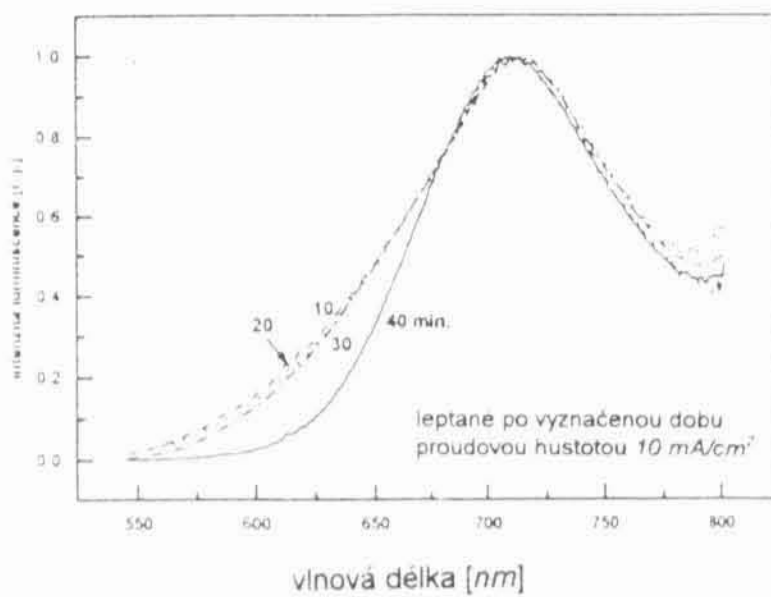
To má několik důvodů. Především, naprostá většina standartně vyrobených vzorků, to znamená anodicky leptaných a poté ponechaných na vzduch procesům přirozené oxidace, jeví ihned nebo po krátké době širokopásmovou luminiscenci od 950 do 550 nm s maximem nejčastěji kolem 720 nm, které se lehce posunuje při přeladování

excitační vlnové délky (viz obr.II.12). Takováto luminiscence je potom už poměrně stabilní a její spektrum je prakticky teplotně nezávislé od velmi nízkých teplot až po ~ 600 °C.



Obr.II.12 : Luminiscenční spektrum porézního křemíku měřené při různých excitačních vlnových délkách. [Gaponenko]

I my si v této práci budeme hledět výhradně tohoto rozšířeného červeného pásu. Naše vzrky totiž, pokud u nich bylo luminiscence měřena, vykazovaly spektrum právě takové (viz obr.II.13).



Obr.II.13 : Luminiscenční spektra našich vzorků PSi (excit. na 488 nm) [Kudrna]

III. Proč svítí P_{Si}

Fyzikální náčrt mikroskopické situace

Nejprve si připomeňme, proč 'obyčejný' krystalický křemík nesvítí, to znamená, proč jeho nerovnovážné nosiče rekombinují po excitaci v naprosté většině nezářivě. Elektron vybuzený do vodivostního pásu i díra, kterou po sobě zanechává v pásu valenčním, se velice rychle ($\sim 10^{-12}$ s) po excitaci dostávají, při současné emisi fononů, do energeticky nejnižších položených stavů uvnitř svých pásů (termalizace). Tyto jejich stavy se však u křemíku značně liší svojí hybností (resp. kvazihybností), takže má-li se unavený elektron vrátit do prázdného valenčního stavu, musí být kromě vyzařovaného fotonu, který odnáší přebytečnou energii, přítomna ještě další částice, fonon, která se ujme jeho nadbytečné hybnosti. Tato nutná přítomnost třetí částice při rekombinaci činí tento přechod poměrně málo pravděpodobným a tím velice pomalým, takže než-li k němu může dojít, vybuzený nosič bývá zpravidla polapen některou nezářivou pastí a rekombinuje nezářivě.

Snaha zvýšit zářivou účinnost krystalického křemíku vede badatele po dvou cestách.

Na jedné z nich se snaží zavést do krystalického materiálu opticky aktivní centra, kterými mohou být cizí atomy, molekuly, nebo jiné bodové defekty. Tato centra pak svým krátkodosahovým potenciálem zachycují volné nosiče náboje a poutají je na velmi malém prostoru, což podle principu neurčitosti znamená zároveň velkou neurčitost v jejich hybnostech (delokalizace v k -prostoru, k přestává být dobré kvantové číslo) a tak jsou umožněny i bezfononové přechody, které mohou být velmi rychlé.

Druhou cestou je změna pásové struktury křemíku kvantovým omezením v jednom, dvou, či všech třech rozměrech. Tím se změní rovněž výběrová pravidla pro elektronové přechody a může se stát, že rychlost mezipásové rekombinace se podstatně zvýší.

Porézní křemík je zvláštní strukturou, kde se o svou roli mohou přihlásit oba dva mechanismy. Typický rozměr krystalků je tak malý, že se zde výrazně projevuje kvantový efekt prostorového omezení, 'všudypřítomnost' povrchu se zase odrazí ve velkém počtu krátkodosahových center na hranici krystalického křemíku, kolem zkroucených a protažených povrchových zakončení i ve vrstvě povrchových sloučenin, jejíž složení je dáno způsobem přípravy a historií P_{Si}.

Prozkoumejme napřed kvantový jev spojený s uvězněním volných nosičů v křemíkovém krystalku. Aby se prostorové omezení elektronů či děr znatelně projevilo posunutím jejich energetických pásů, musí být jim příslušející de Broglieho vlnová délka

větší nebo alespoň srovnatelná s omezujícím rozměrem věznicového prostředí. Pro idealisovaný případ nekonečně vysokých pravouhlých zdí ve vzdálenosti d dostáváme jednoduchým kvantovým výpočtem posun pásu $\Delta E = \frac{h^2}{8m^*d^2}$ na každý omezený rozměr (m^* je efektivní hmotnost nosiče). Kvantové křemíkové krychličky o straně 3 nm s nekonečnou výstupní prací se takto rozšíří zakázaný pás o

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_0} \cdot \frac{1}{(3 \text{ nm})^2} \left(\frac{2}{0,191} + \frac{1}{0,916} + \frac{3}{0,52} \right) \approx 0,72 \text{ eV},$$

kde m_0 je klidová hmotnost elektronu a za efektivní hmotnosti elektronů a děr jsme dosadili podle H.Franka [Frank] hodnoty pro rozlehlý krystal.

Vidíme, že efekt, který je pro daný modelový případ v řádovém souhlasu se vzdáleností luminiscenčního maxima ($\sim 1,7 \text{ eV}$) od energetické šířky zakázanému pásu rozlehlého krystalu ($\sim 1,1 \text{ eV}$), mizí velmi rychle s růstem krystalku, takže pro $d=10 \text{ nm}$ je už téměř zanedbatelný ($\sim 0,06 \text{ eV}$). To je právě typický případ p' -poréznic vzorků, kde se významný posun pásů ani viditelná luminiscence již skutečně nepozoruje [Koch, Tsybeskov]. Naopak při zmenšování strukturních rozměrů posun pásů prudce roste. Proto se také zúžená místa ve vyleptané struktuře stávají skutečnými bariérami bránícími pohybu volných nosičů, jednotlivé krystalky tím definují a navzájem je od sebe izolují (v míře závislé na stupni zúžení).

Energetické pásy se tedy evidentně posunuly, zakázaný pás se rozšířil. Evidence je přitom dána kromě samotné spektrální polohy luminiscenčního pásu i posuvem absorpční hrany u PSi [Kanem-Rep, Petrova, Kovalev]. Došlo ale i ke změně tvaru pásů? Konkrétně k vzájemnému přiblížení nebo zploštění jejich energetických minim, které by vedlo ke zvětšení pravděpodobnosti přímých rekombinačního přechodu?

Uvědomme si o jakém systému zde vlastně hovoříme. Křemíkový krystalek s typickým rozměrem 3 nm obsahuje asi 1000 atomů, z toho přibližně 300 na povrchu. Jeho tvar je obecně nepravidelný a jeho krystalické jádro přechází souvisle v neuspořádanou vrstvu povrchových zakončení a adsorbovaných sloučenin. Teoretické výpočty elektronové struktury, které by mohly poskytnout odpověď na výše položenou otázku, musí u tak složitého systému nutně předcházet jistý stupeň zjednodušení. Prvotní idealizaci zpravidla představuje dokonalé krystalické uspořádání křemíkových atomů v nějakém jednoduchém geometrickém tvaru, se všemi vně trčícími povrchovými vazbami dokonale pasivovanými vodíkem. Výpočet se pak provádí buďto přímo z prvních principů (nejčastěji metodou LDA-Local Density Aproximation) [John-Rep], kde jsou v dnešní době stovky atomů hranicí početních možností, nebo na základě semiempirického přístupu (nejčastěji metoda těsné vazby) [John-Rep, Sanders, Sawada], který zase potřebuje mnoho předem volených parametrů. Periodické okrajové podmínky při výpočtu mohou anebo nemusejí být uvažovány, podle toho je potom výsledkem buď klasická pásová struktura nebo spektrum klastrových orbitalů. Autoři teoretických výpočtů se navzájem liší nejen použitou metodou, ale i dosahovanými výsledky a to mnohdy i značně [John-Rep]. Obecně jim ale většinou vychází to, co vznik intenzivní viditelné fotoluminiscence ospravedlňuje: rozšíření zakázaného pásu (pozn.: lze definovat i u klastru - molekulárního objektu, a sice jako rozdíl mezi energií nejvyššího obsazeného a

nejnižšího neobsazeného stavu) a zvětšení oscilátorové síly přechodu nebo dokonce přímý zakázaný pás [Sanders].

Úvahy o přímosti a nepřímosti zakázaného pásu na základě experimentálních dat jsou rovněž obtížné, neboť vyžadují jako předpoklady apriorní soudy o mikroskopických procesech v PSi. Tak například, ačkoli se zdá, že kladná hodnota diferenciální absorpce PSi svědčí o přetrvávající existenci nepřímého zakázaného pásu, dala by se vysvětlit také rychlým odváděním excitovaných nosičů do lokalizovaných stavů při existenci přímého zakázaného pásu. Také z 'prostého náhledu' někteří autoři usuzují, že 1000 atomů je ještě dostatečný soubor pro zachování objemových vlastností krystalu a tedy i nepřímého zakázaného pásu.

Spokojíme se tedy prozatím se závěrem, že teoretické ani experimentální výsledky nevylučují podstatné zvětšení oscilátorové síly přímého mezipásového rekombinačního přechodu.

Obrátme nyní svou pozornost na krátkodosahová centra, která jistě existují na rozhraní krystalického materiálu a vrstvy povrchových sloučenin, ať už stavy, které se na ně vážou, zasahují spíše krystalickou, amorfni nebo vnější sloučeninovou část porézního materiálu. V každém případě zde uvažujeme jejich silnou lokalizaci a díky ní pevnou polohu v energetickém schématu, čímž máme na mysli, že se v důsledku QCE neposouvají spolu s energetickými pásy a jejich energetická hladina na rozměru krystalku nezávisí. Její poloha je dána pouze fyzikálními vlastnostmi centra samotného, a tak může být v principu pro volné nosiče záchytným centrem, pastí, to jest položena energeticky níže než okraj vodivostního pásu příslušného krystalku, nebo naopak (bidélkem, podstavcem ...?), pokud leží výše. Může se taky vyskytnout případ, že lokalizovaný stav je uzavřen ve vnější povrchové vrstvě sloučenin a je od křemíkového jádra oddělen potenciálovou bariérou. Dále se záchytná centra mohou lišit typem zachycovaného nosiče. Mohou vázat pouze díry nebo pouze elektrony, případně na sebe převzít celou excitaci, takže bychom hovořili o záchytné Frenkelova excitonu. Pokud se ani jednomu členu páru elektron - díra nepodaří po excitaci z krystalku uniknout, jedná se na tak malém prostoru vlastně vždy o poměrně silně vázaný exciton a energie volného elektron - děrového páru je oproti šířce zakázaného pásu zmenšena o energii Coulombické interakce.

Příspěvek tohoto vazebného členu $-\frac{e^2}{\epsilon r_{eh}}$ není příliš podstatný, činí pro $r_{eh} \approx 3 \text{ nm}$ jenom asi $0,1 \text{ eV}$ [John-Rep] a dále při zmenšování krystalku roste pomaleji ($\sim d^{-1}$) než rozšíření gapu v důsledku QCE.

Sledovali jsme teď snahy o urychlení zářivých procesů, které jsou v polovodičích s nepřímým zakázaným pásem tradičně pomalé, a tak za normálních podmínek nemají šanci v soutěži s procesy nezářivými. Jaké nezářivé kanály nám zde pro zhášení luminiscence přicházejí v úvahu?

Technologie výroby křemíkových krystalů je dnes z hlediska kvality a čistoty krystalu zvládnuta natolik, že rekombinaci na nebodových poruchách uvnitř krystalu, stejně jako rekombinaci na většině hlubokých center (např. přechodové kovy) můžeme prakticky zanedbat. Jako nezářivé procesy tudíž zůstávají už jen Augerova rekombinace a rekombinace povrchová. Augerův proces, předání přebytečné energie excitovaného nosiče

jinému volnému nosiči, vyžaduje aby v daném krystalku naráz existovaly aspoň 2 excitace, neboli alespoň 3 nosiče nestejného znaménka náboje. Při typickém rozměru krystalku 3 nm, porositě 75% , době života nosiče 50 μs, excitační energii 3 eV a absorpčním koeficientu porézni vrstvy 10⁴ cm⁻¹ potřebujeme k vytvoření průměrně jednoho excitovaného nosiče na krystalek budící intenzitu

$$I = (1 - 0,75) \cdot \frac{1}{(3 \text{ nm})^3} \cdot \frac{3 \text{ eV}}{50 \mu\text{s}} \cdot \frac{1}{10^4 \text{ cm}^{-1}} \approx 10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2},$$

což je hodnota celkem běžně dosahovaná ve fokusovaném svazku kontinuálních laserů a obvykle překračovaná při buzení krátkými pulsy. Absorpční koeficient ovšem velice silně závisí na excitační vlnové délce, takže se pro konkrétní případ může i o několik řádů lišit. Netroufáme si však tvrdit, ač by třeba byl řádový odhad této 'mezni intenzity' správný, že její překročení povede k rozpoutání Augerovských procesů. Nedovolují nám to nejasnosti kolem mikroskopických dějů po excitaci. Můžeme pouze říci, že pokud bude hodnota budící intenzity podstatně menší, Augerovy procesy se určitě neuplatní.

Co se týče povrchové rekombinace, už delší dobu je známo, že krystalický křemík vykoupáný v HF vychází z této lázně s vodíkovým pokrytím a jeví nejmenší rychlost povrchové rekombinace, jaká kdy byla u polovodiče měřena [Chalz]. Za její dějiště se pokládají zejména volné nespárované vazby na křemíkovém povrchu. Nespárovaný elektron takové nenasycené vazby se projevuje svým spinem, a tak lze koncentraci nezářivých povrchových pastí zjišťovat pomocí elektronové spinové rezonance. Měření touto metodou na PSi ukazují očekávanou korelaci mezi růstem koncentrace spinově reagujících center a slábnoucí intenzitou fotoluminiscence [Bardeleben].

Fakta a úvahy uvedené v předchozích odstavcích nám dávají jistou představu o mikroskopické situaci a dějích probíhajících v jednolitým i porézním křemíkovém materiálu. Pokusíme se nyní z této půdy objasnit, co je příčinou vysoké luminiscenční účinnosti krystalického křemíku po jeho porézni úpravě.

Vnitřní kvantová účinnost luminiskujícího materiálu je definována jako

$$\gamma_{int} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}},$$

kde τ_r a τ_{nr} je zářivá a nezářivá doba života excitovaného nosiče. To jest, je to poměrná část excitovaných nosičů, které se podílejí na luminiscenci. Část fotonů emitovaných při luminiscenčním procesu však podléhá na výstupním rozhraní polovodiče totálnímu odrazu, a tak je vnější kvantová účinnost menší.

$$\gamma_{ext} = \gamma_p \cdot \gamma_{int}$$

U klasického krystalického křemíku se při pokojové teplotě γ_{ext} typicky pohybuje v intervalu 10⁻⁷ - 10⁻⁵ [Can-čs, Lockwood], což při $\gamma_p = 0,02$ daném indexem lomu křemíku (~3,5) odpovídá γ_{int} mezi 10⁻⁵ až 10⁻³. Zářivá doba života je za normálních podmínek řádově $\tau_r \sim 10 \text{ ms}$ [Can-čs, Fot.III]. Nezářivá doba je při malých budících intenzitách (zanedbáváme Augerovské procesy) nepřímo úměrná koncentraci nezářivých pastí, jejich účinnému průřezu (typicky 10⁻¹⁵ cm² [Can-čs]) a (tepelné) rychlosti volných

nosičů. Z uvedených hodnot ji lze dopočítat, spadá do intervalu 100 ns až $10 \mu\text{s}$, především v závislosti na kvalitě křemíkového povrchu.

Porézní struktura má v porovnání s jednolitým Si obrovskou povrchovou plochu ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [Hilbrich, Halim]), a tak bychom snad očekávali odpovídající posílení nezářivých procesů příslušejících povrchovým pastem. Co se však nestalo!? Vnější kvantová účinnost, mimochodem ve výzkumných zprávách zabývajících se luminiscencí porézního křemíku jen velice vzácně udávaný parametr, se podstatně zvětšila a u vysoce porézních vzorků dosahuje až několika procent. [Lockwood, Vial]

Jako důvod se nabízí argument o zvýšení rychlosti zářivé rekombinace v důsledku kvantových rozměrových jevů či přítomnosti opticky aktivních center na povrchu, ale charakteristická časová konstanta luminiscenčního dozívání $\tau \left(= \frac{1}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} \right) \sim 10^{-4} \text{ s}$ vypovídá o tom, že muselo hlavně dojít k silnému potlačení nezářivého kanálu. Jak? Článek [Can-čs] udává plošnou hustotu nezářivých povrchových pastí v závislosti na druhu povrchové pasivace křemíku 10^8 cm^{-2} (resp. 10^{10} a 10^{12} cm^{-2}) pro vodíkové pokrytí (resp. pasivaci termálním a přirozeným oxidem). Přeneseme-li tyto hodnoty na PSi dostaneme pro typickou strukturu s krystalky o průměru 3 nm v přepočtu jednu past na 10^5 (resp. 1000 a 10) nanokrystalků. A i když se dá předpokládat, že v důsledku větší členitosti povrchu bude u přirozeně zoxidovaných porézních vzorků toto číslo ještě o něco menší (tj. počet pastí bude řádově shodný s počtem krystalků), lze očekávat, že podstatná část křemíkových krystalků zůstane přímému vlivu nezářivé pasti uchráněna. Vzájemná izolace krystalků potenciálovými bariérami pak způsobí, že nosičům excitovaným do uzavřeného prostoru bez nezářivé pasti bude ponecháno dostatek času k zářivému přechodu.

Jinými slovy, vyjímečná nanostruktura porézního křemíku rozparcelovaná kvantovým rozměrovým efektem na samostatné buňky omezuje působnost nezářivých pastí a dává velkému počtu těchto buněk (= krystalků) zazařit.

Luminiscenční nehomogenita PSi, krystalky s a bez dominantního působení nezářivé pasti, nás nyní povede k částečně oddělenému popisu obou skupin krystalků. Nosiče excitované v 'tmavých' krystalcích skončí pravděpodobně velice brzy ve chřtánu nezářivé pasti. Lze se dokonce pokusit o řádový odhad doby záchytu:

$$\text{doba záchytu pastí} = \frac{\text{průměr krystalku}}{\text{tepelná rychlost}} \cdot \frac{\text{povrch krystalku}}{\text{účinný průřez pasti}} = \frac{3 \text{ nm}}{10^5 \text{ cm/s}} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2}{10^{-15} \text{ cm}^2} = 10 \text{ ps}$$

Ostatní nosiče excitované v krystalcích bez pasti ('světlych') mají buď čas rekombinovat zářivě, nebo se mohou tunelující kvantovými bariérami difuzně potloukat po křemíkové síti, přičemž se mohou stát obětí nezářivé pasti, Augerovy rekombinace při setkání s jiným volným nosičem nebo zrekombinují zářivě na jiném místě.

Z provedeného nástinu mikroskopických procesů, které se mohou odehrát v PSi, nám vyvstává pro vyjasnění chování excitovaných nosičů mnoho otázek. Tak například nás zajímá:

Zachytí se nosiče po excitaci v nějakém lokalizovaném centru ?

Jestliže ano, jak rychle ?

Jaké stavy zaujmají nosiče těsně před rekombinací ?

Jaký je vliv transportu nosičů na luminiscenci, zejména na její účinnost a doznívání ?

V podstatě této zvidavosti samozřejmě leží obecná snaha vysvětlit všechna experimentální pozorování pomocí fundamentálních mikroskopických představ a tak je *pochopit*. Můžeme však chtít i něco víc? Uvidíme.

Budeme se nyní snažit přesněji určit zářivý proces, při němž dochází k luminiscenci. Vybereme si k tomu účelu pouze jednotlivý (světlý) krystalek z křemíkové sítě, neboť transport excitovaných nosičů může být významný pouze z hlediska luminiscenční dynamiky, nemůže však nic nového přinést, co se týče samotného luminiscenčního mechanismu. Z náčrtu mikroskopické situace vyplývají pro luminiscenční mechanismus následující možnosti:

- 1) luminiscence vzniká při rekombinaci excitovaného stavu, který je rozšířen po celém objemu krystalku ➤ *objemový model*
- 2) emise luminiscenčního fotonu nastává při deexcitaci lokalizovaného centra na povrchu krystalku, přičemž toto centrum
 - a) je těsně svázáno s krystalickým materiálem
 - b) se váže na některou ze sloučenin, které se na povrchu krystalku v průběhu anodizace nebo po ní utvářejí➤ *povrchový model*
- případně 3) ➤ *hybridní model*, kde zářivá rekombinace nastává v situaci, kdy jeden z nosičů elektron - děrového páru je povrchově lokalizován, zatímco druhý se volně pohybuje krystalkem

Dříve než se budeme podrobněji zabírat jednotlivými modely zaměříme se na proces excitace, který jim předchází.

Zde jsou nám hlavním zdrojem poznatků absorpční měření, která shodně uvádějí výrazný posuv absorpční hrany P_{Si} [Kanem-Rep, Halim, Kovalev] vzhledem k rozlehlému materiálu a jasnou přítomnost QCE dotvrzuje i očekávaná závislost tohoto posuvu na typickém rozměru struktury. Proces excitace tedy probíhá v krystalickém jádru P_{Si} a budících fotonů se ujímají objemové stavy.

Někteří autoři [Koch, Kanem-Rep] se měřením absorpčního chvostu pokoušeli dokládat rovněž přímou excitaci do povrchových stavů, nebo ještě lépe získat informaci o jejich hustotě. Nicméně pečlivá měření [Kovaiev] ukazují nekonzistenci tohoto názoru s teplotním chováním absorpční hrany a absorpční chvost připisují excitacím v krystalcích s velkým poloměrem.

Excitační proces tedy vytváří v krystalickém skeletu P_{Si} volné nosiče a ty obvykle ve velice krátké době termalizují. Takto vzniklý elektron - děrový pár, nebo také exciton, se pak díky uvěznění v krystalku nerozpadá ani za pokojové teploty a podle objemového modelu pouze jistou dobu vyčkává, než zářivě zrekombinuje. Tento model, který zde nazýváme *objemový*, se v literatuře často označuje také jako model *kvantový*. Ovlivnění pásové struktury kvantovým jevem prostorového omezení, jednak rozšířením zakázaného pásu a jednak zvětšením pravděpodobnosti zářivého přechodu, se zde totiž bere jako jediný fyzikální mechanismus vysvětlující luminiscenční chování.

Povrchový mechanismus naproti tomu počítá se zachycením objemové excitace v neuspořádané povrchové vrstvě, kde může snad nějakou dobu migrovat mezi jednotlivými lokalizovanými centry a nakonec na jednom z nich dojde vyzářením luminiscenčního fotonu k jejímu zániku.

Jistým kompromisem mezi povrchovým a objemovým modelem by pak byl model hybridní, kde jedna polovina $e^- - h^+$ páru zůstává v objemu, zatímco druhá je chycena v povrchové pasti. Mohli bychom nalézt i jiný druh kompromisu, a sice, že bychom uvažovali pouze jistý stupeň lokalizace excitace v povrchové vrstvě, na škále od objemového stavu až po silně lokalizovaný povrchový stav.

Pro diskusi luminiscenčního mechanismu, které se chceme věnovat v následující kapitole se však kompromisní modely právě vzhledem ke své obojakosti příliš nehodí. Tam potřebujeme naopak co nejzřetelněji definované odlišné názory, ze kterých lze odvodit co nejurčitější fyzikální předpovědi a na základě toho posoudit jejich oprávněnost. Zaměříme se proto především na první dva uvedené modely a teprve v případě jejich nerozhodnutelnosti budeme uvažovat o něčem dalším.

IV. O původu luminiscence P_{Si}

V minulé kapitole jsme nejprve načrtli mikroskopickou situaci v P_{Si} a po jejím rozboru jsme celkem přirozeným způsobem dospěli ke dvěma luminiscenčním mechanismům, které se v porézni struktuře mohou uplatnit. Zajímavé je, že každý z nich v podstatě přímo navazuje na jednu z cest, po níž se snahy o rozsvícení křemíku ubíraly už před Canhamovým objevem (kvantové struktury / opticky aktivní centra). Máme tedy dva modely, které nyní budeme na základě různých experimentálních pozorování diskutovat se snahou je upřesnit a rozhodnout, který z nich luminiscenční chování P_{Si} lépe vystihuje. Předem budiž řečeno, že pro oba existují experimentální pozorování, které je poměrně silně podporují a každý z nich si v badatelských kruzích nachází svoje příznivce. Ti badatelé, kteří se už zařadili do jednoho z táborů a mají svůj názor na původ luminiscence P_{Si} do značné míry vyhraněný, se přitom zpravidla nepouštějí do objasňování experimentů, které spíše svědčí ve prospěch druhé strany a z jejich hlediska jsou jen těžko pochopitelné.

Následující stať je prostorem, kde se má názor teprve tvořit. Chceme se v ní proto vyhnout předčasné jednostrannosti a budeme co nejdéle sledovat oba názorové proudy a pokoušet se vysvětlovat experimentální výsledky pokud možno z obou pohledů.

K takové diskusi se jeví nejvhodnější formou dialog.

Diskutující : O... příznivec objemového modelu

P... příznivec povrchového modelu

N... si svůj názor teprve vytváří

N: Přibližte nám prosím nejprve názory svých skupin.

O: Pro celý luminiscenční proces je klíčový kvantový rozměrový (QCE) jev v nanokrystalku, který způsobuje jednak rozšíření zakázaného pásu a pak také jeho částečné 'napřimění', to znamená zvětšení oscilátorové síly mezipásového přechodu. Luminiscence potom nastává po excitaci objemového stavu krystalku a případné termalizaci zářivou mezipásovou rekombinací.

P: Souhlasíme s důležitostí QCE pro rozšíření zakázaného pásu krystalického křemíku. Objemový stav však slouží pouze jako prostředí pro zachycení excitace a její přenesení do lokalizovaného povrchového centra, které pak deexcituje vyzářením luminiscenčního

fotonu. Není nám přitom zatím jasné s jakým konkrétním uspořádáním chemických vazeb a atomů je toto centrum spojeno, nicméně předpokládáme, že je lokalizováno natolik, že rozměr krystalku téměř nevnímá a jeho vlastnosti, zejména rozmístění energetických hladin, jsou určeny pouze nejbližším okolím. Velkou důležitostí povrchových stavů pro luminiscenci ukazuje mimo jiné její citlivost na chemické složení povrchové vrstvy.

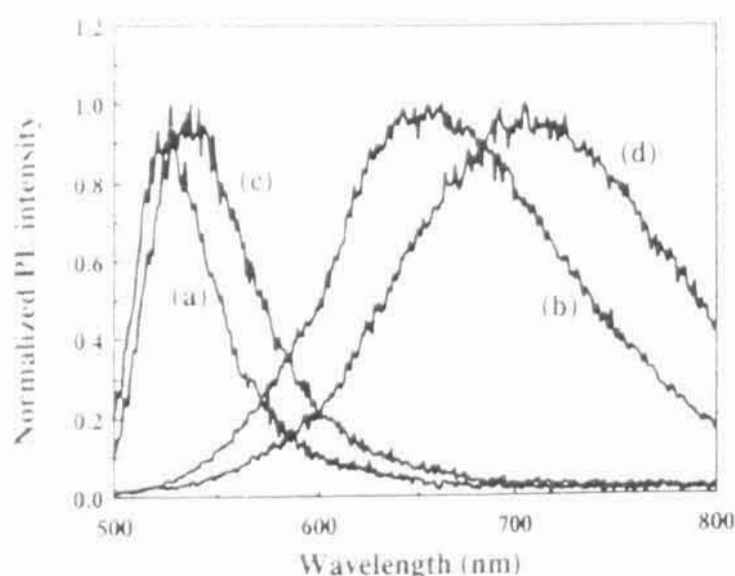
N: Prozkoumáme to tedy podrobněji ...

Citlivost luminiscence na chemické složení povrchové vrstvy a na strukturní rozměry PSi

Spojení obou témat nadpisu do jednoho článku si vynutila následující nesnáz. Často je velice obtížné rozpoznat, do jaké míry změněný výrobní postup, nebo následná úprava PSi mění pouze složení a strukturu povrchové vrstvy, a jak výrazně může ovlivnit i vnitřní krystalické jádro, to jest zmenšit objem krystalků, zahradit jejich vzájemné spojení a podobně.

Je to už problém první Canhamovy zprávy (viz obr.I.1), kde se po několika hodinách čistě chemického působení HF posunuje luminiscenční pás a dramaticky vzrůstá intenzita luminiscence a není jasné jakou roli při tom hraje zeštíhlování porézní struktury leptáním a jakou zlepšování pasivace vodíkem, případně jiné vlivy.

P. V této souvislosti bych rád upozornil na experimenty Li [Li] a Prokese [Prokes92], ve kterých jasně vystupuje pouze povrchový vliv. Li vzorek PSi střídavě vnořoval do vodného roztoku HF a zase osušoval na vzduchu, pořád dokola, více než 100 krát. Pozoroval při tom cyklický posuv luminiscenčního spektra mezi zelenou (v HF) a červenou (na vzduchu) - viz obr.IV.1. Podobně Prokes dosáhl cyklických změn PL, když opakovaně žihal PSi vzorek při 420 °C a pak ho smáčel na jednu vteřinu do roztoku HF. Při takovémto experimentování je tedy vliv čistě povrchové chemie naprosto zřetelný.



Obr.IV.1 : Luminiscenční spektra
(a) právě anodizovaného vzorku, který je ještě v leptacím roztoku,
(b) po vyjmutí z roztoku a osušení,
(c) když byl znovu vrácen do roztoku a
(d) opět usušen. [Li]

O: Jistě, povrch má při luminiscenci také svůj význam, to je nesporné. Jenomže tento význam, jak se domnívám, spočívá především v působnosti nezářivých procesů

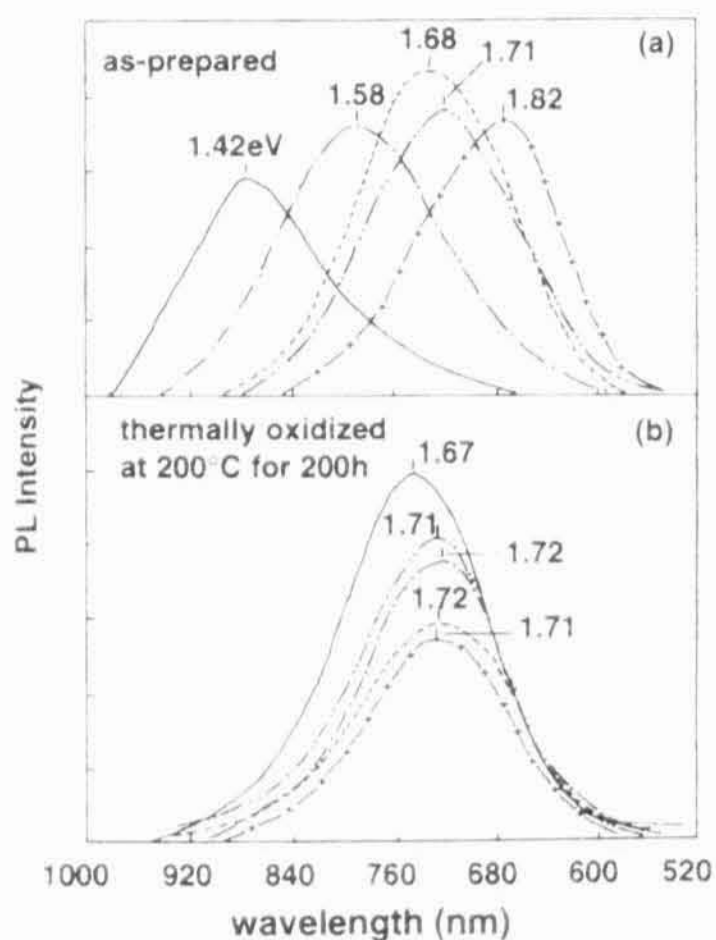
P: Jak ale chcete vysvětlit tak výrazný a navíc opakovaný posuv luminiscenčního spektra, když k odpovídajícím objemovým změnám očividně nedochází. Předpokládáte snad tak inteligentní nezářivá centra, která na vzduchu zhašejí pouze zelenou a v roztoku zase jen červenou luminiscenci?

O: To je skutečně velice těžko představitelné. A v podobných případech *nestandardního zacházení* se vzorkem nezbyvá než uznat přítomnost luminiscence, která nepochází z objemu, ale váže se na určitá povrchová centra. Pokud se však jedná o vzorky vyrobené standardně a poté přirozeně zoxidované, nadále se držím představy o objemovém původu jejich luminiscence. Právě takových vzorků se vesměs týkají měření, která později uvedu na podporu objemového modelu.

N: Chápu, že luminiscence různě připravených a upravených vzorků může mít i různý původ, a tak, abychom se vůbec něčeho dobrali, soustředíme se pouze na vzorky *standardní*, to jest anodicky leptané ve vodném roztoku HF s příměsí ethanolu a poté ponechané na vzduchu procesům přirozené oxidace, u kterých, jak doufáme, je luminiscenční mechanismus shodný. (Pozn.: k takovým se řadí i naše vzorky)

O: Souhlasím. Uvědomme si, že ve výše uvedených experimentech Liho a Prokese šlo vždy buďto přímo o luminiscenci v roztoku, anebo o luminiscenci ještě 'mokrých' (resp. čerstvě leptaných) vzorků. V takových případech se skutečně nezdá vyskytovat zelená nebo infračervená luminiscenční spektra (viz obr. IV.2 a I.1) a platí o ní obecně to, co už je zmíněno v odstavci 'Jak svítí PSi'.

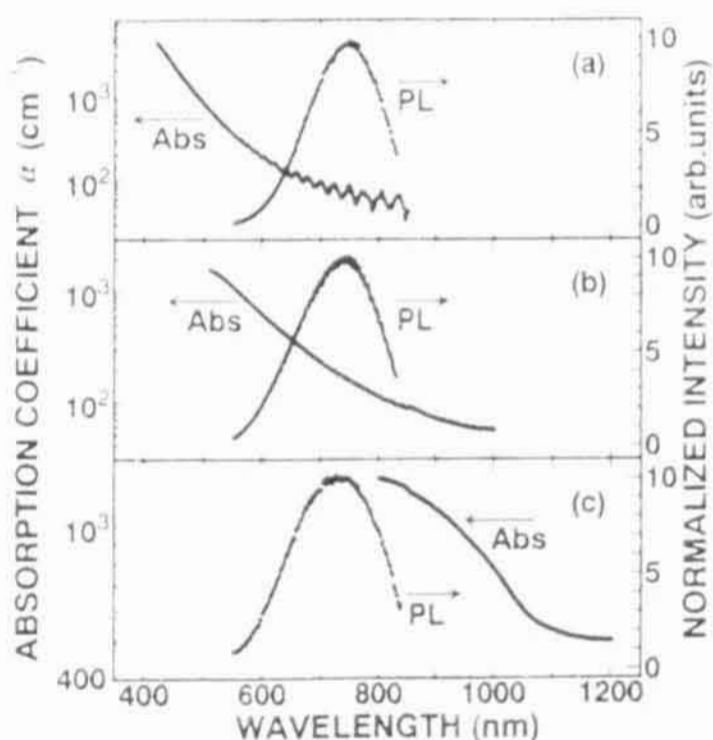
N: Můžete to upřesnit?!



Obr. IV.2 : PL spektra pětice PSi vzorků
(a) čerstvě připravených,
(b) po oxidaci při 200 °C
[Qin2]

O: Naprostá většina luminiscenčních měření na přirozeně oxidovaných vzorcích udává velice podobná PL spektra s vrcholem mezi 1,6 a 1,8 eV (680 až 780 nm, ale nejčastěji kolem 720 nm) mírně závislým na excitační vlnové délce (viz obr.II.12), s pološířkou 0,3 až 0,4 eV a celkovým záběrem od 1,3 po 2,3 eV. Rozpětí anodizačních podmínek, za kterých byly tyto vzorky vyrobeny, je přitom poměrně široké (viz zejména ref.[Chang] a [Andersen]). Zahrnuje proudové hustoty 1 až 150 mA cm², leptací doby od jedné minuty po více než dvě hodiny, HF koncentrace 10 až 40 % a výchozí substráty s dopováním mezi 0,005 a 30 Ωcm. Mimochodem i Liho vzorek na vzduchu a Prokesův vyžiháný vykazovaly klasický červený luminiscenční pás.

P: To je právě zvláštní. Struktura takových vzorků, co se týče velikosti krystalků ap. se jistě velmi liší a přitom spektrum zůstává téměř stejné. Náhornou studii provedl v tomto směru Kanemitsu [Kanem-Rep]. Pro svůj experiment vyrobil standartním způsobem sérii samonosných porézních vrstev s rozdílnou typickou velikostí krystalků 2, 3,5 a 9 nm (byla stanovena z Ramanových spekter a TEM) a měřil jejich absorpční a luminiscenční spektra. Výsledek je zachycen na obr.IV.3. Jednotvárnost luminiscenčních spekter vzorků jasně rozlišených typickou velikostí struktury, jakož i různých jiných, měřených jinými autory, svědčí na první pohled proti objemovému modelu, neboť v něm je to právě velikost krystalků, co určuje vlnovou délku luminiscenčního fotonu. Uváděné typické rozměry 2, 3,5 a 9 nm by dávaly, použijeme-li pro odhad jednoducheého modelu efektivní hmoty, kde, posun zakázaného pásu v poměru 20:7:1, a nutně by tedy vedly k dramatickým spektrálním změnám. Naopak nezávislost spektra na strukturních rozměrech je naprosto přirozená pro model povrchový, kde luminiscence přichází ze silně lokalizovaných excitovaných stavů. Lze si přitom snadno představit, že neuspořádanost povrchové vrstvy, pokroucené vazby a různá povrchová zakončení, dávají vzniknout celému pásu takových lokalizovaných stavů, kterému odpovídá spektrum luminiscence.

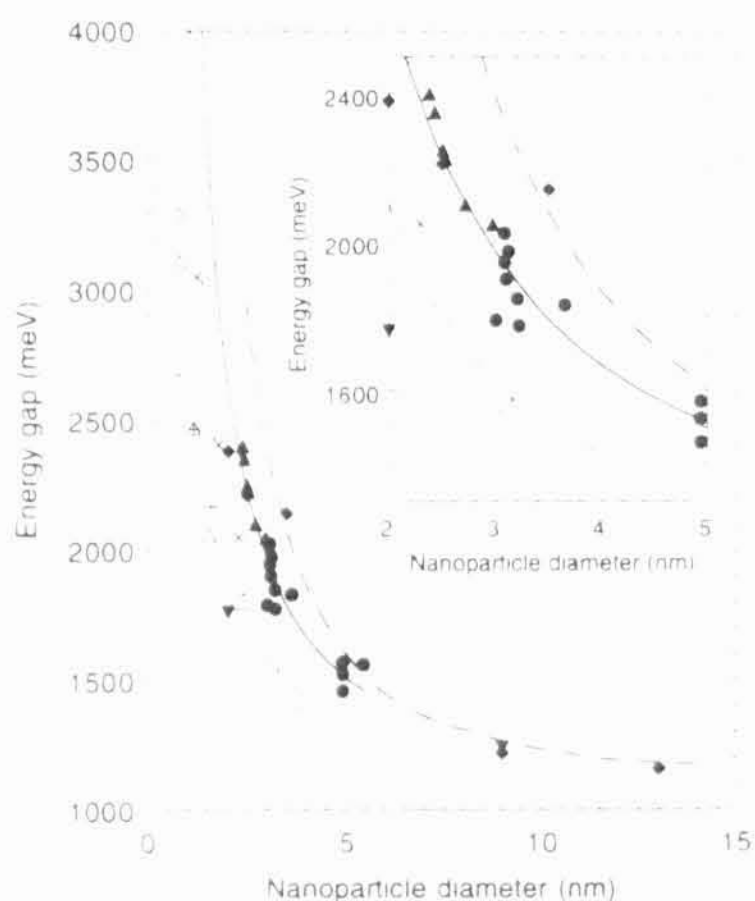


Obr.IV.3 : Luminiscenční a absorpční spektra tří vzorků s různými typickými velikostmi krystalků, od shora 2, 3,5 a 9 nm. [Kanem-Rep]

O: Neukvapujme se však předčasným závěrem. Nedá se snad soulad mezi uvedenými experimenty a objemovým modelem za určitých předpokladů přece jenom nalézt? Pokusíme se o to. Uvažujme tedy, že luminiscenční spektrum je dáno rozdělením velikostí luminiskujících krystalků, jak to objemový model vyžaduje. Krystalky s patřičnými

velikostmi budou existovat v porézní struktuře ve větší či menší míře vždy, neboť hodnota jejich typické velikosti je pouze střední hodnotou přes jejich rozdělení.

Podívejme se na obr. IV.4. Jsou tam shrnuta některá měření i výpočty gapu pro krystalky různých velikostí. Mimo jiné z něj vyčteme, že luminiscenční maximum $1,7 \text{ eV}$ ($\sim 720 \text{ nm}$) přináleží krystalkům s velikostí kolem 3 až 4 nm a to je pro ně také nejčastěji udávaná hodnota. To, že se větší podíl malých krystalků neprojeví posuvem spektra, může být způsobeno například tunelováním nosičů náboje do větších krystalků, které jsou pro ně energeticky výhodnější, nebo třeba existenci nezářivého procesu s vysokou aktivační energií, který tyto malé krystalky zhaší. Naopak nepřítomnost červeného posuvu u vzorků s krystalky velkými se dá vysvětlit mnohem větší pravděpodobností výskytu nezářivé pasti u velkých krystalků díky jejich většímu povrchu a oslabením oscilátorové síly přechodu díky menšímu efektu prostorového omezení (QCE). Tyto velké krystalky se totiž už velice blíží rozlehlému krystalu, a to jak šířkou gapu, tak výběrovými pravidly přechodu. Z toho by plynula i předpověď vyšší zářivé účinnosti struktur s menší typickou velikostí krystalku a to se skutečně pozoruje [Kanem-Rep].



Obr. IV.4 : Závislost šířky optického gapu na velikosti nanokrystalků. Experimentální výsledky pro PSi (plně značky) a teoretické výsledky pro křemíkové kvantové tečky (plná a horní přerušovaná čára) a kvantové dráty (zbytek) [Lockwood].

P: Uvedené jevy ovšem pozorovanou stabilitu spektra v případě objemového mechanismu nemohou zaručit, neboť se projevují vždy, bez ohledu na typický rozměr krystalku.

O: Ano, k tomu, aby luminiscenční spektrum zůstalo nehybné je skutečně třeba ještě jednoho předpokladu, a sice, že tvar rozdělení velikostí krystalků, které luminiskují, zůstává rovněž přibližně konstantní. V Kanemitsově článku [Kanem-Rep] se rozdělení velikostí krystalků neuvádí (ačkoli Ramanovskou analýzu prováděl), a tak se lze domnívat, že zminěný rozdíl v typických strukturních velikostech je u jeho vzorků způsoben pouze různým zastoupením krystalků velkých ($>5 \text{ nm}$) a maličkých ($<2 \text{ nm}$), které z výše uvedených důvodů nesvíti, zatímco tvar rozdělení (luminiskujících) krystalků ve zbylém intervalu zůstává přibližně stejný.

N: To je ale dosti odvážná domněnka.

O: Ne zas tolik. Podíváme-li se na výsledek Ramanovských studií Mündera [Münder] a Hilbricha [Hilbrich] - viz obr. II.11, zjistíme, že spektrum krystalků je nespojité, v průměru větší strukturní rozměry silně dopovaných vzorků (různým stupněm dopování dosáhl různých typických rozměrů i Kanemitsu) jsou skutečně dány především větším zastoupením krystalků velkých a tvar rozdělení kolem 3 μm zůstává zhruba shodný.

P: Přesto jsou tyto výsledky daleko tomu, co by odpovídalo objemovému modelu. Z odhadu efektivní hmoty (viz kap. III) i z obr. IV.4 plyne, že klasický červený luminiscenční pás 1,3 až 2,2 eV vytvářejí krystalky o rozměrech 2 až 6 μm . Tvar spektra i tvar rozdělení krystalků by si musely v těchto intervalech nějakým způsobem odpovídat, což se naprosto nedá říct (viz např. zmiňované nespojitosti v rozdělení krystalků). Navíc předpoklad o stabilitě rozdělení luminiscujících krystalků, do té míry jak je stabilní luminescence, tj. bez ohledu na anodizační podmínky [Andersen, Chang, Kudrna], dopování [Andersen], porositu [Hilbrich], či přímo strukturní rozměry [Kanem] je naprosto neodůvodněný a podle našeho názoru neodůvodnitelný.

O: Dobrá, najdou se ale i experimenty, kde byla přece jen zjištěna souvislost polohy luminiscenčního pásu s typickou strukturní velikostí. [Lockwood] a [Schuppler] pozorovali modrý posuv spektra při zmenšování strukturních rozměrů, tak jak to objemový model předpovídá.

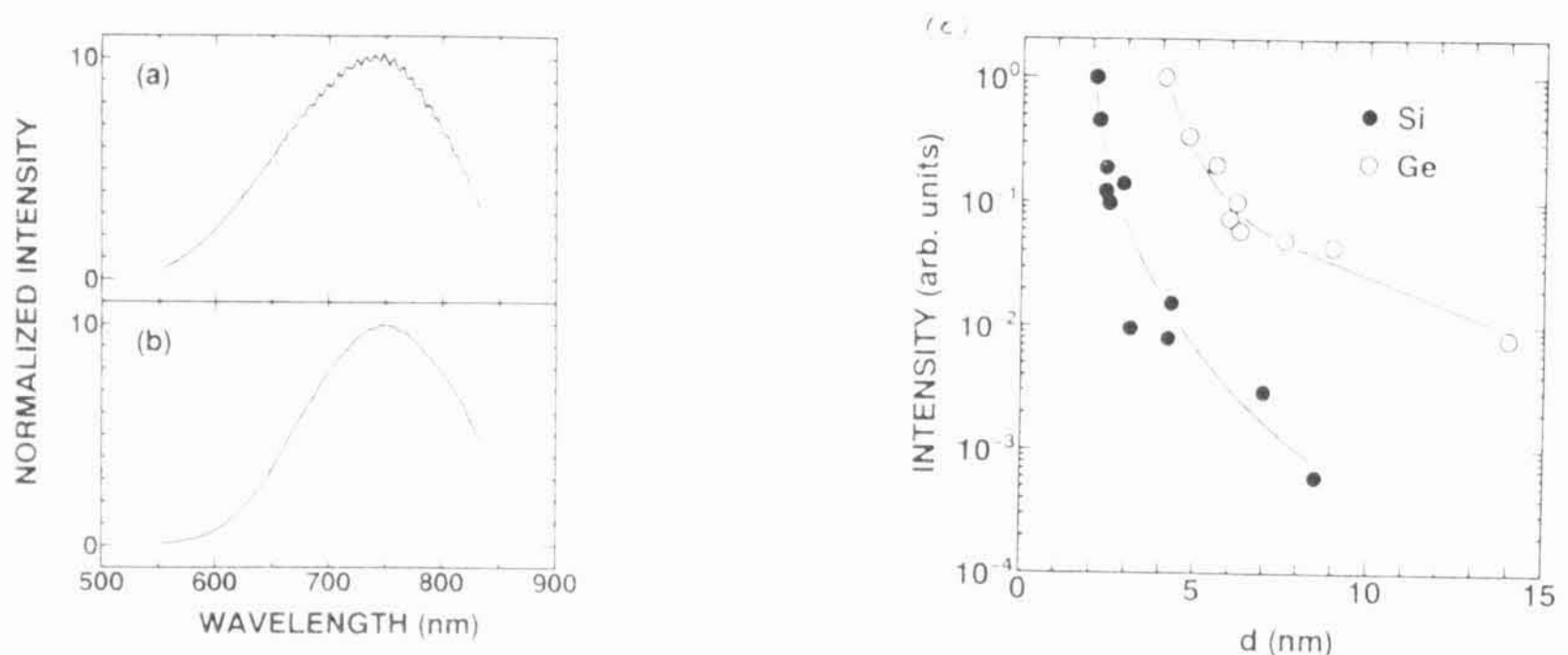
P: Prozkoumáme-li uvedené články podrobněji, zjistíme, že se v nich o zoxidovaný PSi vlastně nejedná. [Schuppler] prováděl měření na anodicky vyráběných vzorcích, které chránil před oxidací uchováváním v inertní atmosféře. [Lockwood] ve svém článku shrnuje data jednak právě Schupplerovi a dále výsledky, které se netýkají PSi, ale jiných křemíkových nanostruktur.

O: To je pravda. Za této situace známe tedy pouze jediný experiment, který u *standardního* PSi ukazuje závislost polohy luminiscenčního pásu na strukturní velikosti: Pavesiho [Pavesi96] anodicky vyrobené vzorky i po půl roce volného skladování na vzduchu vykazovaly PL pás, který se posouval do modra při rostoucí porositě. Konkrétně pro vzorky s porositou od 45 do 87 % se luminiscenční maximum nacházelo na 1,52 až 1,86 eV . Dodejme, že různé porosity bylo dosaženo změnou koncentrace HF v leptacím roztoku a že luminescence s maximem $<1,6 eV$ a $>1,8 eV$ byla relativně málo účinná.

P: Různá koncentrace HF v použitém roztoku a různá výsledná strukturní velikost (vyjádřená porositou) mohou vést i k mírným odlišnostem v chemickém složení a vazebném uspořádání povrchové vrstvy. To ovlivní i luminiscenční centra a Pavesiho výsledek je tím pochopitelný i z hlediska povrchového modelu. Ve většině ostatních případů, jak již bylo řečeno, zůstávají však spektrální charakteristiky luminescence velice podobné, přes výrazné odlišnosti v parametrech přípravy vzorků.

Rád bych zde nastolené téma doplnil ještě o jeden experiment, který se sice přímo PSi netýká, nicméně jde v něm o křemíkovou strukturu poréznímu křemíku velice podobnou Kanemitsu, aby vyjasnil význam povrchových stavů, vyrobil laserovým průrazem silanového plynu (SiH_4) křemíkové krystalky kulového tvaru, které nanas na

křemenný substrát a nechal zoxidovat. Strukturní analýza ukázala, že tyto křemíkové kuličky (říkejme jim tak pro odlišení od krystalků PSi) se skládají z krystalického jádra nanometrových rozměrů ($\sim 3 \text{ nm}$) a amorfni povrchové SiO_2 vrstvy ($1,5 \text{ nm}$). Přejídná oblast je tvořena amorfním křemíkem s nestechiometrickým obsahem kyslíkových atomů. Kuličky se tedy svým charakteristickým rozměrem, strukturou i složením podobají krystalkům v PSi. Jejich tvar je ovšem dokonalejší, jsou vzájemně izolované a neobsahují vodík v povrchové vrstvě. Luminiscenční spektrum (viz obr. IV.5a) je v podstatě stejné jako u klasických PSi vzorků a je na středním průměru kuličkového jádra nezávislé. Výhodou je zde to, že rozdělení velikostí kuliček ve vzorku je spojitě (má tvar 'deformované gaussovky') a střední velikost lze regulovat tlakem silanového plynu při výrobě. Intenzitní závislost luminiscence na středním průměru je rovněž obdobná PSi (viz. obr. IV.5b - srovnej s obr. V.15f).



Obr. IV.5 : Luminiscenční spektrum (a) porézního křemíhu se střední velikostí krystalku $\sim 3,5 \text{ nm}$ a (b) křemíkových kuliček se střední velikostí kryst. jádra $\sim 3,7 \text{ nm}$ [Kanem 93]. (c) závislost luminiscenční intenzity na středním průměru kuličky ve vzorku (i pro germaniové) [Kanem-Rep].

N Jak vlastně vysvětlíte tuto závislost v rámci povrchového modelu?

P Celkem jednoduše. Mluvíme-li o intenzitě, je třeba napřed vyslovit nějaký předpoklad o počtu nezářivých pastí. Zdá se rozumné předpokládat, že jejich povrchová hustota je u všech krystalků (nebo kuliček) zhruba stejná. Dokonalá izolace kuliček zamezuje transportu nosičů a podobnost intenzitní závislosti s PSi naznačuje, že ani tam nebude transport mezi krystalky pro intenzitu luminiscence rozhodující. Soustředíme se proto na jednotlivý krystalek. Po excitaci v jeho objemu je se záchytem e^-h^+ páru v povrchovém luminiscenčním centru spojen jistý relaxační krok, což znamená, že šířka zakázaného pásu luminiskujícího krystalku musí být o něco větší než charakteristická energie lokaliz. centra (energie vyzařovaného fotonu). Povrchové centrum se tak má možnost projevit jen naleží-li krystalku dostatečně malému. Tzn. čím větší je podíl těchto maličkých krystalků, tím silnější je luminiscence vzorku a tento trend ještě posiluje menší pravděpodobnost vyskytu nezářivé pastí u menšího krystalku.

O: Musím upozornit, že přenášení závěrů z výzkumu Si kuliček na P_{Si} je nepřipadné. Hovořili jsme už o možných odlišnostech v luminiscenčním mechanismech podobných křemíkových struktur. Proto se domnívám, že bychom se měli nadále držet standartních P_{Si} vzorků.

N: Dobrá. Přesto myslím, že dosavadní diskuse vyznívá dosti jednoznačně ve prospěch povrchového modelu. Objemový model, jak se zdá, si neví rady ani se spektrálními posuvy při stejné velikosti struktury ...

O: Tam jsme navrhli změnu lum. mechanismu

N: ... ani se spektrální stabilitou (přirozeně) oxidovaných vzorků, které mají odlišnou strukturní velikost.

O: Stabilita spektra se z objemového hlediska vysvětluje skutečně velice těžko. Na druhou stranu máme ale v rámci objemového modelu velké pochopení pro přechody, jichž se účastní fonony a takové se ve spektrech skutečně pozorují. Zajímavé je, že fononová spektrální struktura se neobjevuje v luminiscenci Kanemitsových kuliček [Kanem-kul].

N: Přístupme tedy k novému tematu.

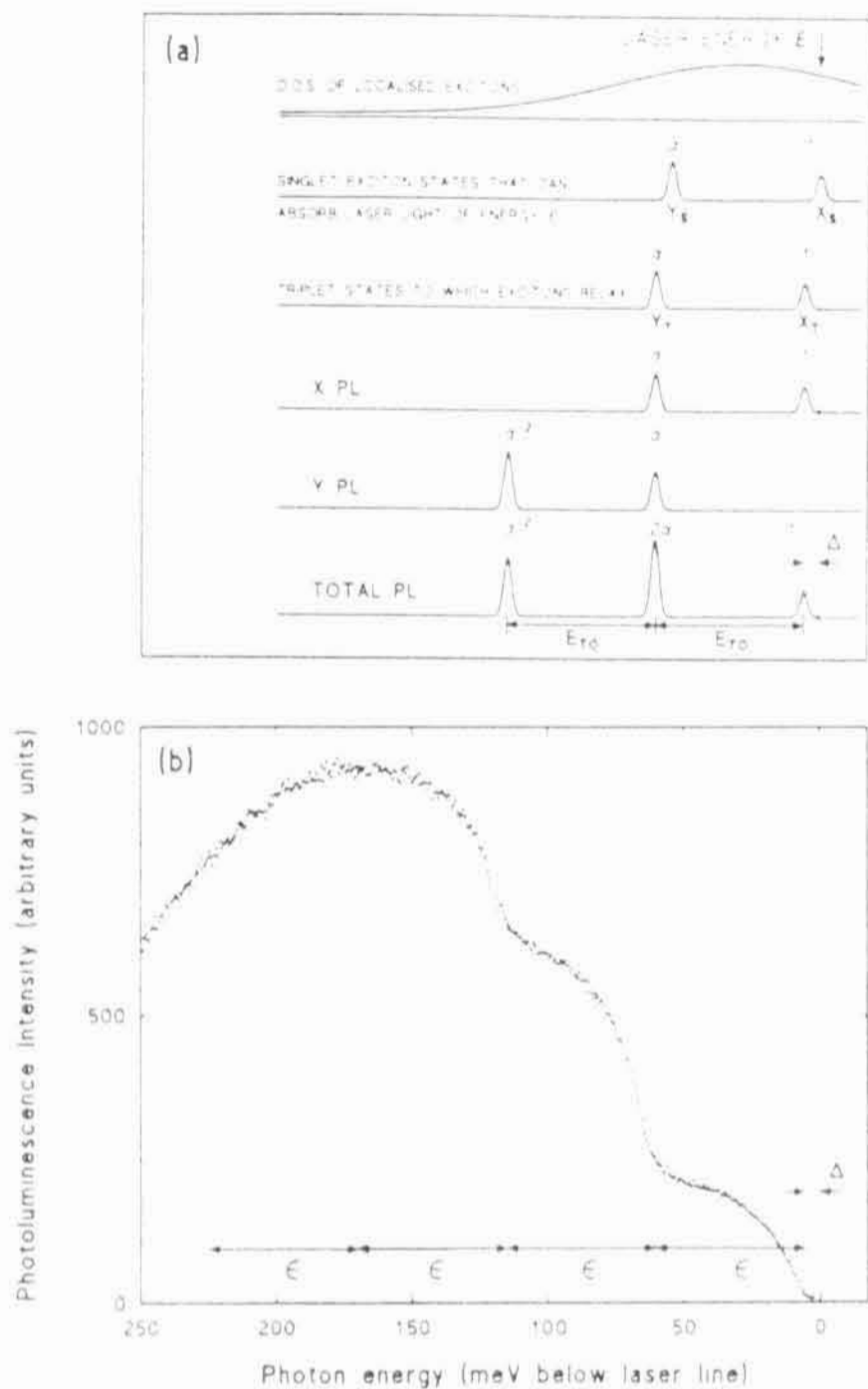
Stupňovitá struktura luminiscenčního spektra

O: V roce 1993 pozoroval P. Calcott [Calcott] spolu se spolupracovníky mezi nimiž byl i L. Canham luminiscenci P_{Si} při heliových teplotách a při excitaci zasahující do luminiscenčního pásu P_{Si} objevil na krátkovlnné straně spektra schodovitou strukturu (viz obr. IV.6b). Aby tento výsledek vyložil, označil za původce luminiscence P_{Si} v křemíkovém jádře uvězněné excitony, jejichž základní stav je spin-orbitální interakcí rozštěpen¹ na singlet s vyšší a triplet s nižší energií, a které zářivě rekombinují za účasti fononů. Celý luminiscenční proces nyní vysvětlíme s pomocí idealisovaného schématu na obr. IV.6a.

Fotoexcitace excitonů probíhá přednostně do stavů singletních, neboť oscilátorová síla přechodu je nepřímo úměrná zářivé době života, a ta je mnohem kratší právě u singletních stavů. Následuje relaxace do stavů tripletních. Při 2 K je tato relaxace, která se ve spektru projevuje jako mezera mezi excitací a náběhem luminiscence, mnohem větší než tepelná energie ($kT=0,17 \text{ meV}$) a luminiscence probíhá pouze z tripletních stavů.

To je dost neobvyklé, obecně má totiž tripletní stav nekonečnou dobu života. Calcott ovšem kalkuluje s tím, že spin-orbitální interakce mu přidává trochu singletnosti a tak ho činí slabě dovoleným. Mimochodem, právě na základě rychlého vyššího a pomalého nižšího excitovaného stavu pak umí velice úspěšně vysvětlit i teplotní závislost luminiscenčního doznívání (viz dále).

¹ Podobné rozštěpení excitovaného lokalizovaného stavu bylo poprvé pozorováno a zároveň teoreticky popsáno C.H. Henrym na sulfidu kadmnatém [Henry]. V kvantové nanostruktuře je patrně Calcottem 'pozorováno' (neboli přirozeně použito k vysvětlení) poprvé (?)



Obr.IV.6 : (a) Idealisované znázornění absorpčních luminiscenčních dějů, které se mohou při rezonanční excitaci (excitaci uvnitř PL pásu) v P-Si odehrát. Relativní síla jednotlivých procesů je označena kurzívou. (b) Rezonančně excitované (1,82 eV) luminiscenční spektrum P-Si sejmuté při teplotě 2 K. [Calcott]

Přechody, ať už excitační nebo luminiscenční, se zde uvažují dvojího typu. Jsou to jednak přechody s emisí fononu, typické v materiálech s nepřímým zakázaným pásem (při nízkých teplotách), mimo to zde však ještě vlivem uvěznění elektron-děrového páru v křemíkovém krystalku existuje jistá pravděpodobnost přechodů přímých, bez fononové účasti. Během celého absorpčně-emisního děje tedy může vzniknout pouze žádný, jeden nebo dva fonony a tím ve spektru očekáváme právě tři luminiscenční čáry. V úvaze jsme ale zatím pominuli termalizační mezikrok a širokou distribuci zakázaných pásů příslušejících jednotlivým krystalkům P-Si. Uvažme-li je, dostaneme luminiscenční spektrum se třemi schody na vysokoenergetické straně, jako na obr.IV.6.

Uvedenou interpretaci třístupňového spektra potvrzuje i to, že vzdálenost jednotlivých náběhů je konstantní a je rovna 56 meV , což je hodnota velmi blízká energii transverzálního optického fononu v rozlehlém křemíkovém krystalu ($57,3 \text{ meV}$).

Nezávisle na Calcottovi pozoroval fononovou strukturu luminiscence P-Si (a navíc i v absorpci) Suemoto [Suemoto] a interpretoval je rovněž jako zářivou rekombinaci přes kvantově rozšířený zakázaný pás, kde QCE umožňuje i bezfononové přechody. Suemoto ovšem pracoval při trochu vyšší teplotě 6 K a tak si mezery mezi excitací a náběhem luminiscenčního spektra nevšiml. Neuvažoval proto o žádném excitonovém rozštěpení, ačkoli mu mohlo být divné, že šířka prvního schodu (61 meV), měřená už od excitace, je

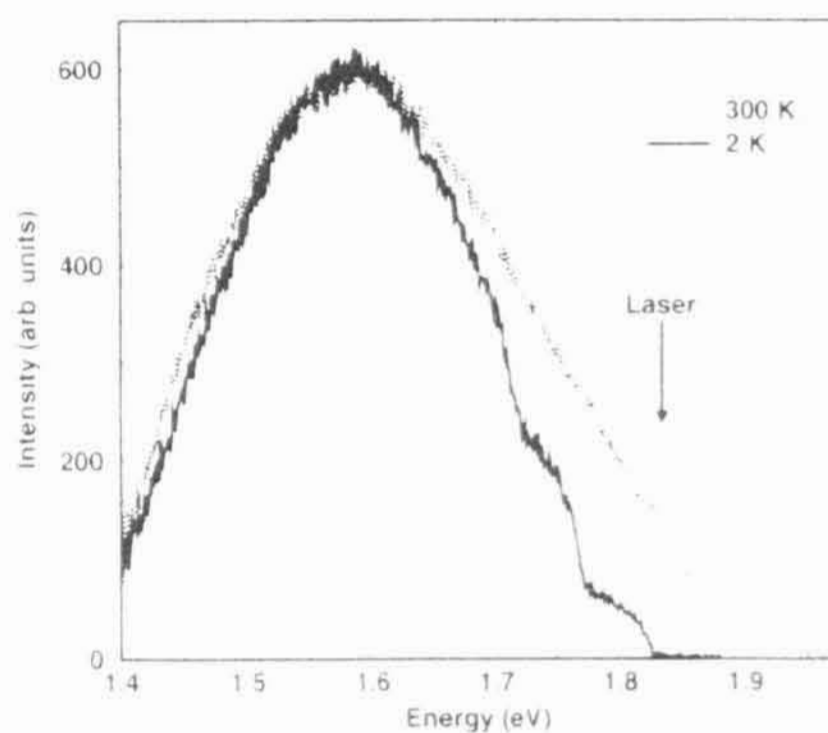
větší než u druhého (56 meV - shodná s Calcottem). Přebývající 5 meV je přibližně shodných s excitonovým rozštěpením, které Calcott měřil při stejné excitační vlnové délce.

Nakonec dodejme, že při dobrém spektrálním rozlišení a dostatečně nízkých teplotách bylo lze ve spektru pozorovat i přechody vicefononové [Rosenbauer, Calcott, Suemoto].

N: Jak se zdá, fononová struktura luminiscenčních spekter je velice silným argumentem svědčícím pro luminiscenci z objemových stavů.

P: Nezapomínejme ovšem, že fononová struktura se objevuje pouze při velice nízkých teplotách. Všechna Calcottova spektra byla sejmuta při 2 K .

O: Rosenbauer [Rosenbauer], který se zkoumáním fononové struktury také zabýval, však při přesném měření spektra rozeznal jemné spektrální zlomy ve vzdálenosti 55 meV ještě při 50 K . Navíc, jak ukázali mnozí autoři, je tvar spekter v celém teplotním intervalu, od velice nízkých až nad pokojové teploty, prakticky totožný. Při excitaci v luminiscenčním pásu se samozřejmě s rostoucí teplotou stupňovitá struktura na krátkovlnném křídle postupně zahlužuje (viz obr. IV.7) a díky tepelným excitacím se dostává dokonce nad excitační čaru. To je ale jen další důkaz pro to, že zářivá rekombinace je mezipásová.



Obr. IV.7 : Rezonančně excitované ($1,833 \text{ eV}$) PL spektrum P-Si při 2 K a při pokojové teplotě. [Rosenbauer]

P: Jak se zdá, stabilita spektra je nyní paradoxně argumentem proti povrchovému modelu a slouží jako zástěrka k extrapolaci luminiscenčních dějů probíhajících za heliových teplot až k pokojovým podmínkám. Přitom existuje mezi 'stupňovitou' a pokojovou luminiscencí výrazná odlišnost. Luminiscenční účinnost při buzení uvnitř pásu, tzn. při delších excitačních vlnových délkách totiž velice prudce poklesá [Pavesi96], [Rosenbauer]. Tento výrazný rozdíl v luminiscenčních účinnostech pak naznačuje, že i příslušné luminiscenční mechanismy by mohly být rozdílné, jak to ostatně vyjádřil ve svém článku i Rosenbauer [Rosenbauer]

O: Jak ale vysvětlit tuto teplotně indukovanou změnu v luminiscenčních mechanismech?

P: Tak například existenci nezářivého kanálu, který se aktivuje až za nízkých teplot a odsává excitační energii povrchovým centrem.

O: Hm. Těžko představitelné, ale dejme tomu. Jenomže proč by objemová rekombinace, pokud ji uznáte za původce červeného luminiscenčního pásu při nízkých teplotách, nemohla způsobovat jeho vznik stejně tak dobře i při teplotách pokojových? Velikosti krystalků se přece příliš nezmění.

P: To je pravda. Pokud nevěřím v objemový původ luminiscence za pokojových teplot, nemohu ho uznat ani při teplotách nízkých, proto se už o další vysvětlení změny luminiscenčního mechanismu nebudeme pokoušet. Raději se zeptáme: Proč by fonony nemohly interagovat i s lokalizovanými luminiscenčními centry? Tak například Murayama [Murayama], ač v jiné souvislosti, uvažuje ve svém článku o lokalizovaném luminiscenčním centru se silnou elektron - fononovou vazbou.

N: To je zajímavá myšlenka. Ovšem o pravděpodobnosti existence takového objektu v PSi nemáme ponětí. Fononová struktura je spolu s posuvem spektra při prostorovém omezení základním znakem objemových pásových stavů. Nevidíme ale zásadní důvod, proč by se nedala připsat v případě PSi i lokalizovanému stavu.

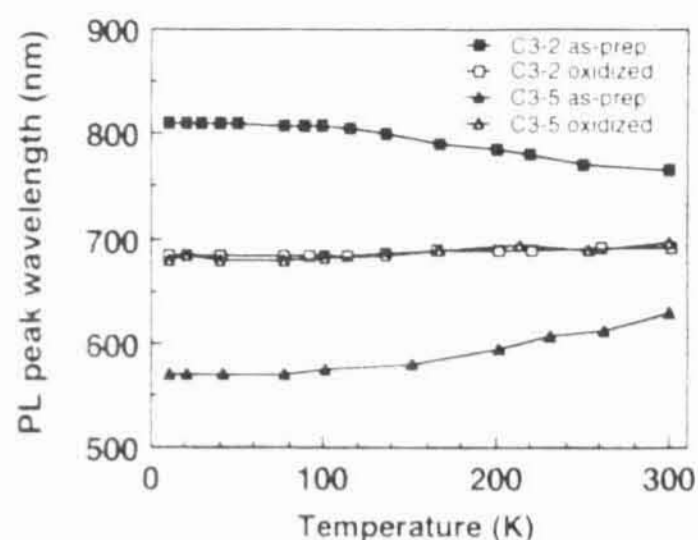
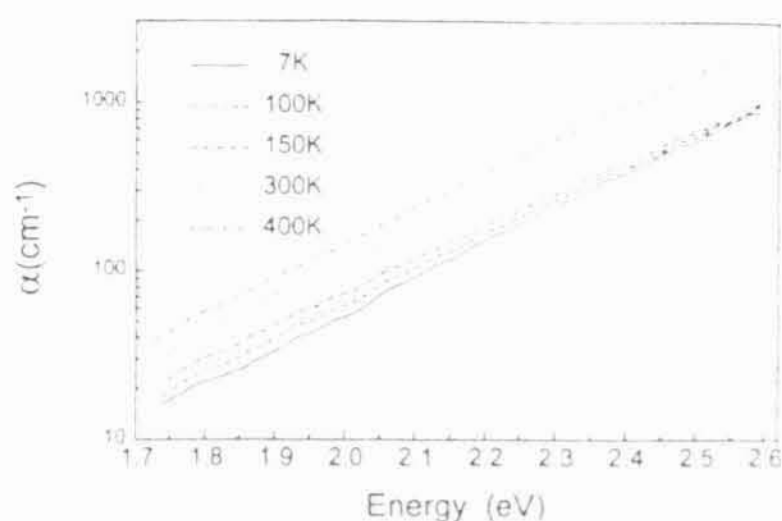
O: Není vám ale divné, že se luminiscence z povrchového centra objevuje i nad excitační čarou (viz obr.IV.7)? U objemové luminiscence by to bylo pochopitelné, ale pokud luminiscence vzniká v lokalizovaném centru, je k zachycení excitace přece potřeba relaxační krok a tak se těžko objeví anti-Stokesovo křídlo luminiscence.

P: Při buzení uvnitř luminiscenčního pásu je excitace rezonančním jevem. Probíhá přímo a ne skrže objemové stavy a relaxační krok tedy odpadá. Tepelná excitace přitom způsobuje, analogicky jako v jiných případech, že se luminiscence pozoruje i nad excitační čarou.

N: Hovořilo se o tom, že spektrum je teplotně stabilní a ani při velmi nízkých teplotách se jeho poloha výrazně nemění. Je ale známo, že šířka zakázaného pásu krystalického křemiku se při změnách teploty i s působením vnějšího tlaku mění [Peygh]:

$$\Delta E_g = -0,23 \frac{meV}{K} \cdot \Delta T - 15 \frac{\mu eV}{MPa} \cdot \Delta p \quad \text{při } 300 \text{ K}$$

P: Ano, podobné chování bylo zaznamenáno i u PSi. Kovalev ve svém experimentu [Kovalev] rudý posuv absorpční hrany při zvyšování teploty skutečně zaznamenal (viz obr. IV.8a). Studium teplotního vlivu na polohu luminiscenčního maxima se zase podrobně zabíral Qin a kol. [Qin2]. Zjistil podivuhodnou věc. U málo zoxidovaných vzorků, které vykazovaly dosti odlišné luminiscenční pásy (viz obr.IV.2a), nastal při zvyšování teploty od 10 do 300 K modrý posuv, pokud bylo lum.maximum vzorku větší než 720 nm, červený posuv u vzorků s maximem pod 680 nm a spektra s maximem kolem 700 nm zůstaly nehybná. Po termální oxidaci se luminiscenční pásy srovnaly kolem 700 nm (viz obr.IV.2b) a žádný významnější posuv spektra s teplotou se už nepozoroval (obr.IV.8b).



Obr.IV.8 : (a) Posuv absorpční hrany PSi s teplotou. [Kovalev]. (b) Teplotní závislost vrcholu luminiscenčního spektra čtyř vzorků - dvou čerstvě připravených (as-prep) a dvou zoxidovaných (oxidized) [Qin2].

Anomální teplotní chování čerstvých vzorků pozoroval také Zheng [Zheng]. I jeho vzorky se chovaly naprosto odlišně, dokonce není ani možné stanovit nějakou dělicí čáru mezi vzorky s posuvem modrým a červeným, jako u Qina.

Co se týče tlakového působení, zakázaný pás se s rostoucím vnějším tlakem zužuje. Spektrální posuv, který změřil [Zhou] je však modrý a to až do 2 MPa, pak stagnuje nebo se maličko vrací zpátky do červena.

Zkoumala se i luminiscenci při mnohem vyšších tlacích Zeman [Zeman] tlakem nad 13 GPa vynutil dokonce přeměnu křemikové krystalické struktury z diamantové do b-cinové (kovové!) fáze, očekávaný prudký pokles luminiscence však nastal až při 17 GPa. Z toho, že se dramatické luminiscenční změny nekonají současně s fázovým přechodem, Zeman vyvozuje, že luminiscence není přímo vázána na strukturně se transformující objemový křemík.

O Zeman však nevylučuje ani existenci velice malých nanokrystalků, které přetrvávají strukturně netransformované (tedy polovodivé) až do 17 GPa a mohou být zodpovědné za luminiscenci. Tato možnost je mnohem pravděpodobnější, neboť objemový materiál je důležitý jak pro objemový, tak pro povrchový mechanismus. Zemanův experiment tím pro naši otázku postrádá výpovědní hodnotu.

P Souhlasím. Předchozí měření teplotních a tlakových závislostí však tím, že posuvy spektra nekopírují změny šířky zakázaného pásu, představují další silnou neshodu s modelem založeným na mezipásové rekombinaci.

O Pokud si změny luminiscence a změny zakázaného pásu *skutečně* neodpovídají, pak musím přiznat, že nevím, jak to dát s objemovým modelem dohromady. Mojí nadějí však je, že tato neshoda ve skutečnosti tj. u konkrétního vzorku neexistuje, ale vzniká jen díky tomu, že se zde dává do souvislosti posuv absorpční hrany a posuv spektra, které byly měřeny různými autory na vzorcích různých. V případě tlakového působení navíc posuv absorpční hrany přímo u PSi ani neznáme, s největší pravděpodobností ho ještě nikdo

neměřil. Mimo to, se silicím tlakem Zhou pozoroval i významný pokles luminiscenční intenzity. Kdo ví, co všechno se tam děje.

P: No ale, Kovalevovy vzorky připravené pro měření absorpce jsou naprosto standartní. Posuv absorpční hrany s teplotou má u nich stejný charakter jako u klasického Si, jen je asi dvojnásobný, což odpovídá zhruba 25 μm na 100 K (viz obr. IV.8). Nevidím důvod, proč by se tato hodnota nedala zobecnit i na jiné standartní vzorky, vždyť je to vlastnost krystalické struktury. Žádný takto výrazný posuv však u Qina [Qin2], ani u jiných autorů [Prokes, Andersen] nenacházíme.

Pokud nemáte v zásobě ještě nějaký argument na podporu objemového modelu, myslím, že je čas, zeptat se N, jaký závěr si z diskuse učinil.

P,O: Nezastavujeme sice ještě pátrání po původu luminiscence P_{Si}, nicméně základní okruhy faktů byly v této věci již předneseny. Můžete vyslovit svůj úsudek o původu luminiscence P_{Si}?

Závěr ze IV. kapitoly - Původ luminiscence P_{Si}

N: Obecně platnou odpověď samozřejmě dát nemůžeme. Jednotlivé vzorky se vzájemně v různých ohledech liší, a tak se mohou lišit i jejich luminiscenční mechanismy. Abychom mohli odpovědět vůbec nějak, musíme vymezit třídu vzorků, na které se bude odpověď vztahovat a u kterých tedy budeme předpokládat luminiscenční mechanismus shodný. Takovou třídu, vzorky z ní zde označujeme jako *standartní*, jsme zvolili a definovali na základě podmínek přípravy: *p*-typové vzorky, anodicky leptané ve vodném roztoku HF s příměsí ethanolu a následně zoxidované. Vymezení je to dosti široké, jedná se prakticky o nejběžnější vzorky (patří k nim i ty naše), a tak zůstala pro diskusi k dispozici ještě velká část z dosud publikovaných experimentálních výsledků týkajících se P_{Si}. A teď k jádru sporu. Objemový nebo povrchový?

Základním kritériem pro rozlišení obou modelů je fakt, že objemový luminiscenční stav je určen velikostí onoho objemu, přes který se rozprostírá, tzn. energie luminiscenčního fotonu závisí na strukturní velikosti P_{Si}. Objemový model tím poskytuje celkem jasné předpovědi chování luminiscenčního spektra: mělo by podle něj sledovat šířku zakázaného pásu luminiskujících krystalků. Z toho lze odvodit řadu experimentů, které mohou o platnosti objemového modelu rozhodnout. Stačí měnit šířku zakázaného pásu (velikostí struktury, tlakem, teplotou) a odpovídající posuny luminiscenčního pásu se buď dostaví, nebo nedostaví.

Zdá se to snadné a čtenář se možná zeptá: Proč se ještě vedou o lum. původ spory? V odpověď naznačíme hlavní obtíže, které zjištění uvedených závislostí znesnadňují. Tak především jsou tu potíže s určením strukturních velikostí. Nejraději bychom znali přímo tvar rozdělení velikostí krystalků, nebo ještě lépe šířek zakázaných

pásů. To se ale z TEM (SEM) fotografií určuje nesmírně těžko, nehledě na potíže s přípravou vzorku ap. Elektronová mikroskopie může snad celkem spolehlivě poskytnout údaj o střední velikosti krystalku, na přesnější statistické údaje se však nehodí. U Ramanovské analýzy je zase problém se zvolením transformace Ramanova spektra na rozdělení krystalkových velikostí, nevíme do jaké míry si zde výsledným rozdělením můžeme být jisti. Vcelku nejvýhodnějším postupem se zdá měření absorpční hrany (nutné jsou samonosné vzorky, ale to není problém). Přetransformovat ji na rozdělení zakázaných pásů krystalků je sice prakticky neproveditelné, ale k prostému porovnání různých vzorků se jeví dostatečnou, ačkoliv, jak v diskusi argumentoval příznivec objemového modelu, neznáme-li tvar rozdělení strukturních rozměrů, nemůžeme vědět, jestli změna střední velikosti nebo posuv absorpční hrany nejsou náhodou způsobeny pouze různým obsahem krystalků neluminiskujících (například velkých určujících náběh absorpční hrany) a tvar rozdělení luminiskujících krystalků a tím i spektra zůstane stejný. Uvedeným problémům se z velké části vyhneme, zaměříme-li se pouze na jednotlivý vzorek, měníme-li s teplotou nebo tlakem šířku zakázaného pásu a sledujeme-li odezvu v luminiscenci. I tady sice mohou být přítomni činitelé, kteří projev změny šířky gapu na luminiscenci zeslabují (nezářivé kanály, transport), ale je nepředstavitelné, že by byli tak rafinovaní, aby spektrum stabilizovali do té míry, jak se to pozoruje. A tím už vyslovujeme závěr.

Existuje sice velice málo experimentálních studií, které se systematicky zabývají vlivem šířky zakázaného pásu na polohu luminiscenčního spektra, ty které jsme našli však svědčí vesměs proti objemovému modelu. Za zdroj luminiscence proto pokládáme excitované stavy lokalizované v povrchové vrstvě.

Shrneme fakta, která nás k tomuto závěru vedla:

- Luminiscenční spektru nezávisí v širokém rozsahu na podmínkách přípravy a strukturních velikostech P_{Si} (viz zejména [Kaneminsu], [Chang], [Andersen], [Kudrna], [Hilbrich],[Petrova]).

Čím může zastánce objemového modelu oponovat: Jediný 'proti'experiment na standartních vzorcích jsme našli u Pavesiho [Pavesi] - modrý posuv při rostoucí porositě. Jeho vysvětlení z hlediska povrchového: viz diskuse.

- Luminiscenční spektrum nesleduje teplotní a tlakové změny šířky zakázaného pásu [Qin2], [Zhou].

Objemový příznivec: Měření posuvu absorpční hrany u P_{Si} ale známe pouze od Kovaleva [Kovalev] a to jen v závislosti na teplotě.

- Tvar rozdělení velikostí nanokrystalků, tak jak jej podávají výsledky Ramanovské analýzy [Múnder], [Hilbrich] (viz obr.II.11) naprosto neodpovídá tvaru luminiscenčního pásu.

Co může objemový příznivec namítnout: Nevěřím výsledkům Ramanovské analýzy. Nebo snad ještě: Mám speciální vzorec jak přepočít její výsledky na pozorované luminiscenční spektrum.

- Luminiscence je citlivá na složení povrchové vrstvy [Li], [Prokes], [Fauchet HO].

Proti: To co je citlivé na uspořádání povrchu nejsou zářivá centra, ale nezářivé pasti. Ty vždycky ukrajují spektrum, aby vypadalo tak, jak se pozoruje.

To, že lze vysvětlit ze stanoviska povrchového modelu i takové experimenty jaké konal Pavesi, je odrazem skutečnosti, že povrchový model, tak jak je zde formulován, má ještě mnohé stupně volnosti. Neposkytuje tak určité předpovědi jako model objemový a tudíž by jeho vyvrácení bylo obtížnější. Jinými slovy nelze dopředu s určitostí říct, jak se lokalizované stavy budou chovat. Tak jsme zde mohli připsat povrchovým stavům luminiscenční vlastnost, která je jinak hlavním opěrným bodem [Calcott], [Can-tab] zastánců objemového modelu: fononovou strukturu, která se ve spektrech objevuje za nízkých teplot. V této souvislosti pak o povrchovém centru uvažujeme jako o objektu se silnou elektron fononovou vazbou. Co dalšího tato vazba může znamenat? Napadá nás jenom teplotní zhášení vzbuzeného stavu (jestli na tom něco je - viz další kapitola).

Určili jsme luminscenční mechanismus. Zajímá nás nyní jeho bližší charakteristika. Váže se luminiscenční spektrum na nějaké specifické atomy či sloučeniny? Náleží celý luminiscenční pás jednomu typu lokalizovaných center nebo je jich několik?

P: Jak víme, vychází křemíkový skelet P₂Si z leptacího roztoku s vodíkovým pokrytím. Na vzduch začíná povrchová vrstva okamžitě oxidovat, luminiscenční spektrum se srovnává do klasické červené polohy a s pokračující oxidací pak dochází obvykle k zintenzivnění luminiscence a následně k její stabilizaci. Někaké množství vodíku sice při tomto procesu desorbuje, ale větší část zůstává (viz. obr.II.10) a výsledný povrch tvoří nestechiometrická neuspořádaná vrstva složená z Si, O a H atomů. V souvislosti s tím bylo navrženo hned několik původců povrchové luminiscence: polysilanové komplexy (SiH_x), amorfni Si:O:H fáze, sloučeniny odvozené od siloxenu (Si₆O₃H₆), lokalizované povrchové defekty vztahující se k nedokonalým kyslíkovým zakončením. Horkým kandidátem na luminiscenci byl svého času žiháný siloxen, jehož šestihranné křemíkové prstence mají podobné luminiscenční spektrum i doznívání jako P₂Si [Stutzmann]. U a-Si:O:H závisí luminiscenční vlastnosti značně na obsahu kyslíku [Stutzmann]. Červená luminiscenční spektra byla změřena u vzorků, kde byl atomový podíl kyslíku blízký 50 %. Pro model luminiscence z povrchových kyslíkových defektů [Prokes95] hledá jeho autor stále další důkazy.

O jeden z experimentů, které se v této oblasti pokládají za rozhodující se zasloužila Kochova skupina [Petrova]. Měřili PL na P₂Si vzorcích rychle termálně oxidovaných (RTO), přičemž pozorovali ostré změny luminiscenční intenzity, pouze mírné změny lum. spektra a výrazný posuv absorpční hrany s teplotou RTO. Důležitým výsledkem je zjištění, že luminiscenční intenzita vzorku je po RTO na 900 °C srovnatelná s původní a rovněž luminiscenční spektrum je prakticky totožné, ačkoliv absorpční spektrum termálně oxidovaného vzorku je výrazně (>1 eV) posunuté do modra a v infračerveném spektru už nejsou detekovatelné Si-H vibrace. Tedy, došlo k výraznému zeštíhlení křemíkového jádra, vodík byl úplně nahrazen kyslíkem a luminiscence zůstala v podstatě stejná. Tento experiment tedy naznačuje, že vodík není k luminiscenci vůbec

potřeba a pokud tento závěr přijmeme, znamená to vyloučení amorfního hydrogenovaného křemíku, polysilanových a siloxenových modelů ze hry.

N: V uvedeném případě ovšem neznáme ani detekční mez pro vodíkové vazby a nemáme ani informaci o počtu nezářivých center před a po RTO. Proto je možné i to, že oxidací počet luminiscenčních center poklesl a o udržení intenzity luminiscence se postarala lepší pasivace krystalků a celkové zeštíhlení křemíkového jádra ve prospěch oxidu.

P: Pozor! Netvrdíme, že čím tlustší oxidová vrstva, tím více je luminiscenčních center. Křemičitý materiál (SiO_2), ve který se proměnila část křemíkového jádra, má šířku zakázaného pásu větší než 8 eV a vnější zcela zoxidovaná vrstva tedy k viditelné luminiscenci zřejmě nepřispívá. Luminiscenční agent se proto nejspíše skrývá v oblasti rozhraní křemíkového jádra s vnější oxidovou vrstvou. Připomeňme v této souvislosti Kanemitsovy kuličky [Kanem-kul, Kanem-Rep]. Jejich jádro je obaleno asi 2 nm tlustou vrstvou amorfního SiO_2 a tenkou přechodovou vrstvou tvoří a- SiO_x . O velké podobnosti jejich luminiscence s PSi jsme už hovořili.

To, že luminiscenční centrum by mohlo být vázáno na Si-O skupiny v povrchové vrstvě naznačuje i pozorované zvyšování luminiscenční intenzity během přirozené oxidace vzorků. Konkrétně například Chang [Chang] pozoruje při stárnutí vzorku více než dvacetinásobný nárůst luminiscenční intenzity, podobně Murayamovi [Murayama] po čtyřech týdnech na vzduchu vyrostla intenzita PL také více než 20-krát a Vial [Vial] při elektrochemickém oxidování PSi změřil nárůst PL ještě rapidnější. Lze samozřejmě namítnout, a je to oprávněné, že růst účinnosti luminiscence je tady způsoben především zlepšováním pasivace a také zmenšováním křemíkového jádra během oxidace. Ano. Představujeme si ale také, že s postupující oxidací hlouběji do tělesa PSi je v hraniční vrstvě na pomezí krystalického křemíku stále méně vodíkových atomů, které zůstávají na vnějším povrchu (za bariérou z SiO_2) a rozhraní už obsahuje čistě oxidy.

Kromě zintenzivňování luminiscence je zaznamenáno také srovnávání původně třeba zeleného nebo IČ pásu do klasické červené polohy při oxidaci. Zřetelně je to vidět u Qina [Qin2], který mimo to naměřil výše diskutovaný vývoj spekter čerstvých vzorků s teplotou. Jediné vysvětlení, které našel pro soustředování luminiscenčního maxima při růstu teploty k 1,7 eV je, že mezi různými povrchovými centry získávají ty s polohou poblíž 1,7 eV při vyšších teplotách převahu. Po oxidaci se zdá, že tato centra už naprosto převládla a spektrum je u všech vzorků klasické červené (viz obr.IV.2).

Oxidový původ podporuje také zmiňovaný Liho experiment [Li]. Jeho vzorek v HF, kde je pokryt vodíkem svítí zeleně a na vzduchu (oxidace začíná okamžitě) se PL posunuje do červené oblasti.

N: Existuje ale ještě jedna odrůda povrchového mechanismu, která nepotřebuje k fungování vodík, ba dokonce ani jiné specifické atomy. Kochův model [Koch]. Koch vychází z toho, že PSi může luminiskovat stejně účinně ať pasivován výhradně vodíkem, nebo pouze kyslíkem. Hledá proto luminiscenční centra v křemíku samotném a povrchové pasivující vrstvě ponechává pouze pasivní roli. Luminiscence podle něj probíhá za účasti povrchových stavů příslušejících křemíku, které mají nižší energii než objemové a nosiče z objemu zachytávají. Očekává se jejich rozdělení v zakázaném pásu v U tvaru.

P: Co to však znamená povrchový *křemíkový* stav? Ve vrstvě povrchových zakončení, kde jsou neuspořádané vazby a kde se výskyt lokalizovaných center předpokládá, vždy navazuje bezprostředně na křemíkový atom kyslíkový, vodíkový ap. Koch může uvažovat, že excitovaný luminiscenční stav zaujímá zejména oblast křemíkových atomů a že nezávisí na druhu atomů přimíšených, pasivujících. Luminiscence ovšem na druhu pasivace závisí (vzpomeňme na Liho [Li]; také [Prokes], [Fauchet OH]). Možná by někdo namítl ještě, že různá pasivace různě mění uspořádání křemíkových atomů u povrchu, ale luminiscenční stavy přesto mohou být vázané výhradně na křemík. Toto by však byl jenom jiný způsob vazby na ony pasivující atomy (skrže uspořádání které křemíkovým atomům dávají) a je nerozlišitelné od vazby skutečné (kdy stavová funkce excitace zasahuje přimíšený atom).

Teď ještě ke zmiňovanému 'účkovitému' tvaru hustoty povrchových stavů v zakázaném pásu. Je otázkou, nakolik je tato představa v případě P_{Si} opodstatněná, nebo co nám může poskytnout. Výsledná pásová struktura shrnující všechny krystalky P_{Si} musí být zajisté dosti nepřehledná a objemové stavy krystalků větších se v ní překládají přes povrchové stavy krystalků menších. Možnost transformace na jakési efektivní schema energetických hladin s klasickou strukturou dvou pásů s exponenciálními chvosty, tedy onen U tvar, je přinejmenším nejasná. Nevidíme ani, jak by právě toto schema mohlo být užitečné při objasňování luminiscenčních vlastností, třeba samotného tvaru spektra (ještě se k tomu však vrátíme při vyšetřování luminiscenčního dozívání). Exponenciální chvosty se navíc obvykle uvažují jako odvíjející od příslušného pásu a tím také mění svou polohu spolu s ním. To by však bylo v rozporu se silnou lokalizací povrchových stavů, ke které jsme tu dospěli.

N: Sestavení konkrétního energetického schématu je zřejmě nad současné možnosti. Chci se ještě zeptat, jestli by celé spektrum nemohlo být rozšířeno homogenně?

P(odmitavě kroutí hlavou): Spektrum se posouvá s excitační vlnovou délkou [Gaponenko, ...]. Kromě toho je příliš široké. Kdyby takovou spektrální charakteristiku mělo mít jediné lokalizované centrum, vyžadovalo by to velmi velkou hodnotu Huang-Rhysova faktoru, která se nikde jinde nepozoruje.

N: Dobrá. Pátrání po totožnosti povrchových luminiscenčních agentů tedy shrnuji do věty: Je pravděpodobné, že se klasická červená luminiscence standartních vzorků váže na oxidy bezprostředně navazující na krystalické jádro.

Je možná ještě bližší specifikace?

P: Jediný nám známý autor, který se pokusil o ještě větší upřesnění je Prokes [Prokes95]. Vyslovil hypotézu, že luminiscenčními centry jsou kyslíkem tvořené donorové poruchy (kyslík je poután křemíkem pouze jednou vazbou a druhý vazebný elektron je nevyužitý) a podpořil ji změřením korelace mezi PL intenzitou a hustotou těchto center (měřena ESR) při rychlé termální oxidaci. Na kolik tato hypotéza může být pravdivá, si netroufám posoudit. K takovému tvrzení by bylo potřeba zevrubnějšího výzkumu.

N: Došli jsme k závěru, že luminiscenční mechanismus je povrchový, alespoň u standartních vzorků. Objemový model jsme z posledních odstavců diskuse vyloučili. Může mít větší šanci u vzorků nestandardních?

O: Snad ano. U vzorků čerstvě leptaných, mokrých nebo ještě ponořených v HF roztoku totiž luminiscence neprojevuje takový konzervativismus, jako u vzorků standartních (zoxidovaných), nýbrž nalézáme tam spektra velice výrazně odlišná [Qin2] (viz obr.IV.2), [Zheng]. To by tedy mohl být konečně ten jasný projev odlišné strukturní velikosti. Čtyři takové vzorky zkoumal Shuppler [Schuppler] a objemově očekávanou závislost polohy luminiscenčního pásu na strukturní velikosti skutečně změřil. Také prvotní článek Canhamův [Can](obr.I.1) ukazuje modrý posuv luminiscence během čistě chemického působení leptacího roztoku. Pokud by toto chování bylo skutečně nějak šířeji potvrzeno, znamenalo by to příležitost i pro jiné modely, než jen povrchový. Nemuselo by přitom jít hned o model objemový. Stejně projevy lze čekat i od mechanismu *hybridního* (lokalizován pouze jeden nosič páru elektron-díra) nebo pokud je lokalizace v povrchové vrstvě slabá.

P: Podotýkám jen, že anomální chování luminiscenčního spektra čerstvých vzorků s teplotou [Qin2], [Zheng], [Xu] (červený i modrý posuv lum. pásu s teplotou) staví hned argument proti názoru, že jsou excitace rozprostřeny v objemu.

N: Je také možné, že zde spolupůsobí více mechanismů v různém vzájemném poměru.

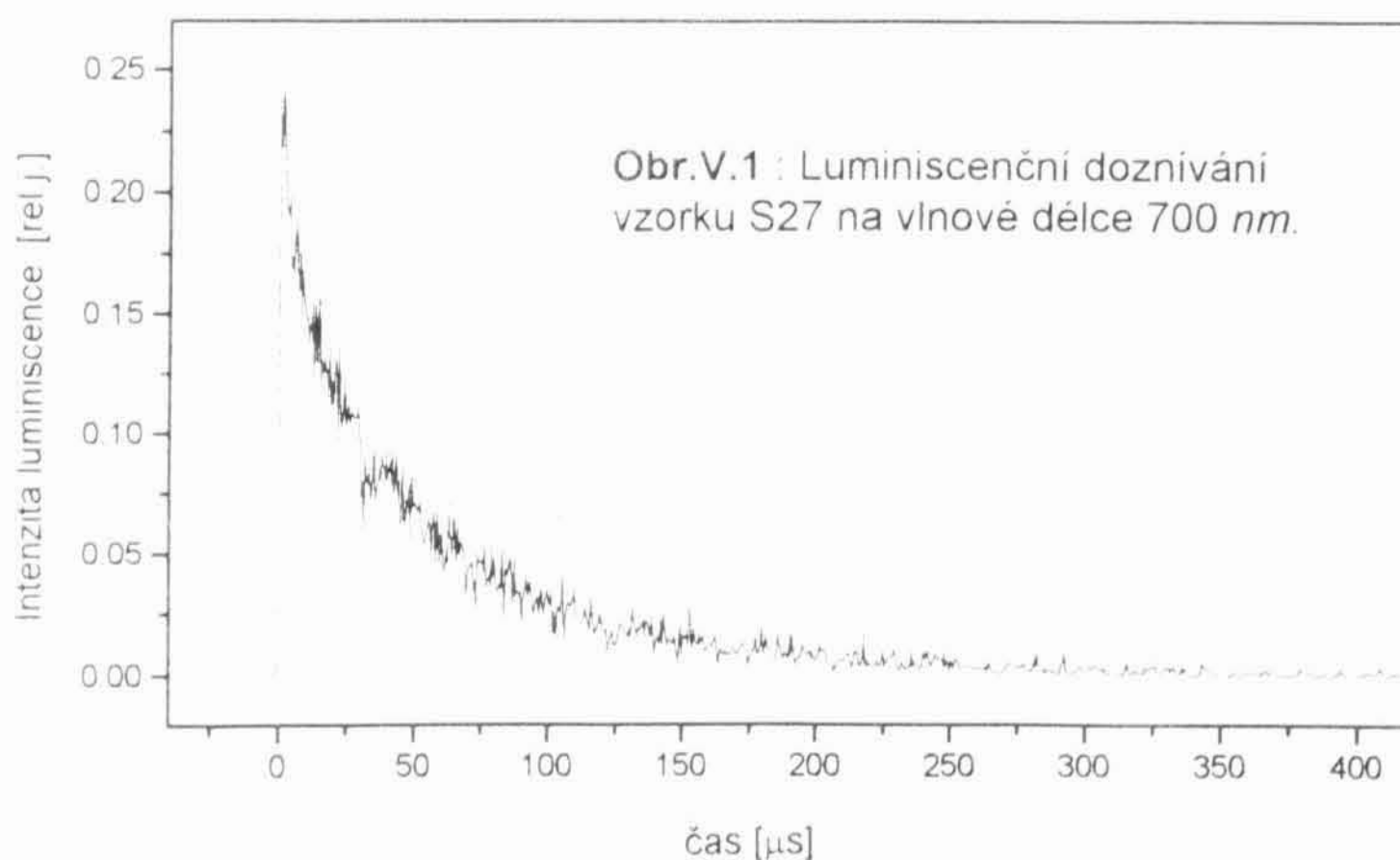
Za účelem rozpoznání luminiscenčního mechanismu jsme si v předchozí kapitole všimli zejména vlivu různých faktorů na tvar luminiscenčního spektra, neboť právě spektrum a jeho chování je nejcharakterističtějším znakem každého luminiskujícího objektu. Zabývali jsme se především luminiscenčním aktem samotným a nezajímaly nás podrobnosti mikroskopických dějů, které mu předcházely. V této kapitole už nás zajímat budou, problematiku chování excitovaných nosičů otvíráme úplně.

Nástroje pro zkoumání časového vývoje mikroskopické situace po excitaci nám poskytuje časově rozlišená spektroskopie. Její metody jsou v podstatě dvoji: Buďto se sleduje přímo časový vývoj vlastní luminiscenční aktivity vzorku při přechodu do stavu tepelné rovnováhy (luminiscenční dozívání), nebo se na vzorek v nějakém čase po excitaci posílá slabý sondovací svazek a sledují se změny, které interakcí se vzorkem prodělal (metoda excitace a sondování; ve spec. případě metoda přechodné mřížky).

Použili jsme metodu první.

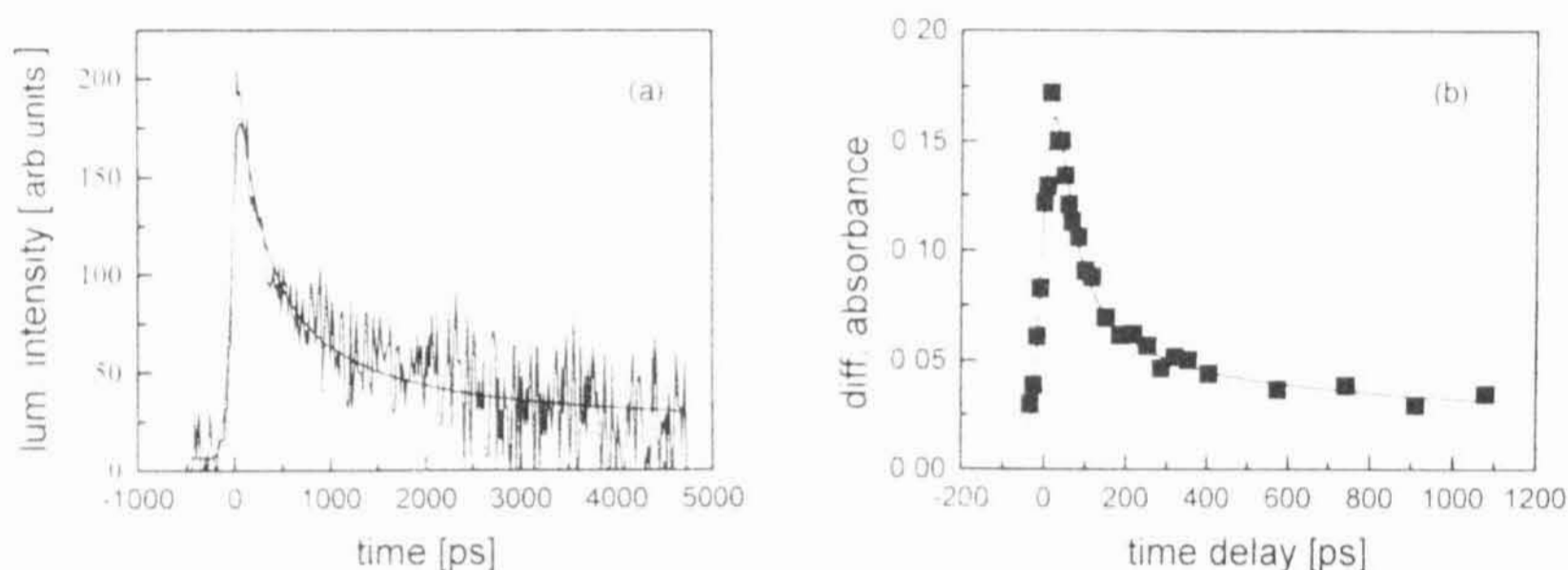
V. Měření luminiscenčního dozívání

Mikroskopická situace, kterou luminiscenční dozívání obráží, je v obecnosti dosti složitá. Při návratu látky ze stavu excitovaného do stavu tepelné rovnováhy se může dít leccos. Možnostmi pro zářivou a nezářivou rekombinaci jsme se zabývali už v III. kapitole, zde však do hry vstupuje i způsob, jakým se excitace k zářivým či nezářivým centrům dostává - pohyb excitace strukturou, možná oddělený pohyb elektronové a děrové části, zachytávání a uvolňování nosičů z různých stavů, postupná relaxace, tunelování z místa na místo. Chování excitovaných nosičů se zkrátka v luminiscenční dynamice projevuje v plné šíři a přirozeným úkolem je právě rozpoznat jednotlivé procesy a určit jejich význam.



Na obr. V.1 je typická křivka luminiscenčního dozívání PSi změřená s časovým rozlišením ~ 100 ns. Kdybychom měli při měření rozlišení lepší, zjistili bychom, že počáteční pokles luminiscenčního signálu je ve skutečnosti mnohem prudší, než se z obrázku jeví. V roce 1993 to objevil Matsumoto [Matsumoto], když lum. odezvu měřil na pikosekundové časové škále. Od té doby se v luminiscenčním dozívání rozlišují dvě složky: Rychlá složka, která má charakteristickou časovou konstantu stovky pikosekund (viz obr.V.2a) a pomalá složka, která po excitaci přetrvává podstatně déle, desítky až stovky mikrosekund.

To, že mají obě složky kromě časové konstanty odlišný i původ se pokusil ukázat Malý a kol. [Malý]. Malý kromě luminiscence měřil i diferenciální absorpci (metoda excitace a sondování) a zjistil, že *diferenciální absorpce* příslušná rychlé složce (viz obr.V.2b) je úměrná kvadrátu vlnové délky sondovacího pulsu (což je typické pro absorpci na volných nosičích) a tvar jejího dozívání a závislost na budící intenzitě odpovídají bimolekulární rekombinační dynamice. Tyto výsledky ho vedly k závěru, že rychlá složka pochází z objemu nanokrystalků PSi.



Obr.V.2 : (a) Rychlá složka luminiscenčního dozívání a (b) příslušná diferenciální absorpce. [Malý]

Co se týče složky pomalé, spektrální chování diferenciální absorpce bylo odlišné a její signál vykazoval při rostoucí budící intenzitě nasycení². To bylo celkem přirozeně vysvětleno omezeným počtem příslušných absorbujících stavů a připsání pomalé složky povrchové rekombinaci podpořil i fakt, že relativní význam pomalé složky v dozívání byl větší u vzorků, kde se očekával rovněž větší podíl povrchu k objemu, tzn. jemnější krystalková struktura.

My se zde podrobnějším zkoumáním rychlé složky zabývat nebudeme, ač pro poznání chování nosičů bezprostředně po vybuzení by to mohlo být přínosné. Zaměříme

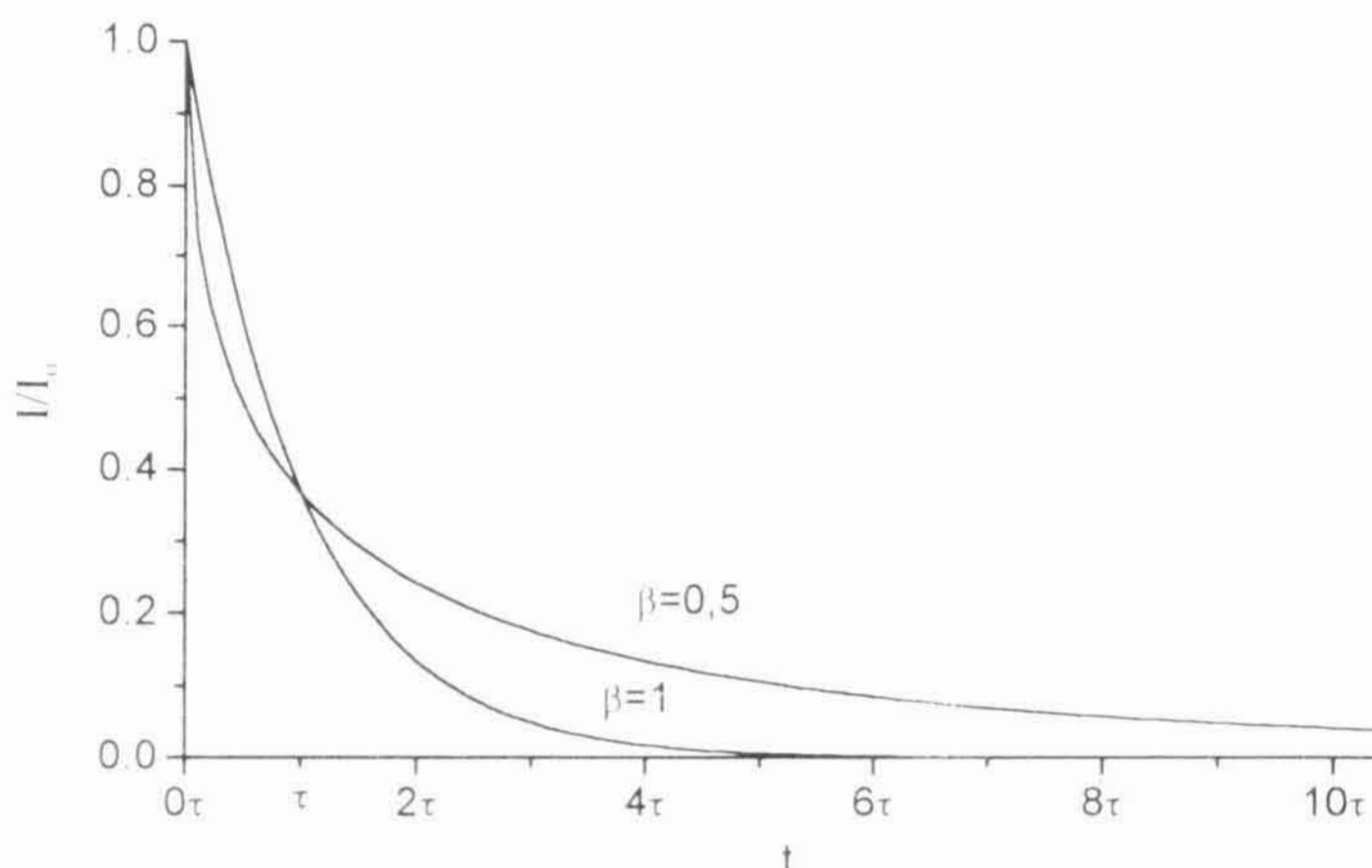
² Jednalo se o diferenciální absorpci sondy s vlnovou délkou 1064 nm, u níž je vzhledem k rozšířenému zakázanému pásu PSi mezipásová absorpce zanedbatelná; tudíž šlo o absorpci na vybuzených nosičích.

se pouze na složku pomalou. V ní je soustředěna rozhodující část luminiscenčního výkonu (jak je vidět z obr.V.1) a to je tedy složka, která určuje luminiscenční účinnost a také chování luminiscence kontinuální.

Odmyslíme-li si z obr.V.1 zhruba první mikrosekundu (odezvová fce aparatury $\sim 100 \text{ ns}$), představuje celý zbytek křivky už pouze pomalou složku dozívání. Jak se shodují téměř všichni badatelé, kteří se zabývají časově rozlišenou spektroskopií PSi, tvar pomalé složky dozívání je neexponenciální a velice dobře ho vystihuje tzv. *protážená exponenciála* ('stretched exponential')

$$I(t) = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (\text{V.1})$$

Tato funkce má oproti exponenciále se stejnou časovou konstantou τ o něco prudší počáteční pokles a pozvolnější dozívání pro $t > \tau$ (viz obr.V.3).



Obr.V.3 : Srovnání klasické exponenciály a protážené exponenciály se stejnou časovou konstantou.

Nyní k podrobnostem našich měření.

Předmět měření

Měřili jsme časový vývoj luminiscenční odezvy PSi po excitaci pikosekundovým světelným pulsem (35 ps , 532 nm) s časovým rozlišením $\sim 10^{-7} \text{ s}$. Luminiscenční dozívání jsme sledovali na vlnových délkách od 560 nm po 840 nm při teplotách od pokojové až po velmi nízké (10 K).

Vzorky

Měření jsme prováděli na vzorcích, které vyrobil ve spolupráci s T. Banášem v Tesle Trimex v Rožnově pod Radhoštěm J. Kudrna. Výchozím materiálem byly alkalicky leptané křemíkové destičky dopované bórem (*p*-typ) s rezistivitou $1,2 \Omega cm$, krystalografickou orientací (111) a tloušťkou $430 \mu m$. Pro účely anodizace byla z jedné strany destičky napařena kovová vrstva, na kterou se po rozřezání na rozměr $1 \times 1 cm$ nakontaktoval stříbrný pásek. Porézní křemík se pak vyráběl anodickým leptáním ve vodném roztoku HF s příměsí ethanolu ($50\% HF: C_2H_5OH = 1:1$) za konstantní proudové hustoty, která byla pro námi měřené vzorky série S $10 mA/cm^2$. Jednotlivé vzorky dané série se liší dobou svého pobytu v leptací lázni, která je v minutách udána v označení vzorku (např. S27 - elektroleptaný po dobu 27 min.).

Strukturu vzorků neznáme, známe ale poměrně přesně podmínky výroby a tak strukturní parametry můžeme odhadnout na základě publikovaných údajů o podobně vyrobených vzorcích. J. Kudrna [Kudrna] učinil na základě článků [Can, L&G, Múnder] odhad o porositě: 70 až 80 % a tloušťce P-Si vrstvy: $5-50 \mu m$. Vzorek vyrobený podobně jako náš S27 nalézáme u Ookuba [Ookubo], který udává 65 % porositu a tloušťku $8 \mu m$ (Si dopovaný B, $\sim 10 \Omega cm$, $50\% HF: C_2H_5OH = 1:1$, $13 mA/cm^2$, 24 min).

Naše vzorky jsou již po 3 léta skladovány na vzduchu, proto očekáváme silnou oxidaci jejich povrchové vrstvy. Výsledek měření IČ absorpce je na obr.V.4. Je vidět, že kromě kyslíku obsahuje povrchová vrstva ještě velké množství prvotního vodíku.



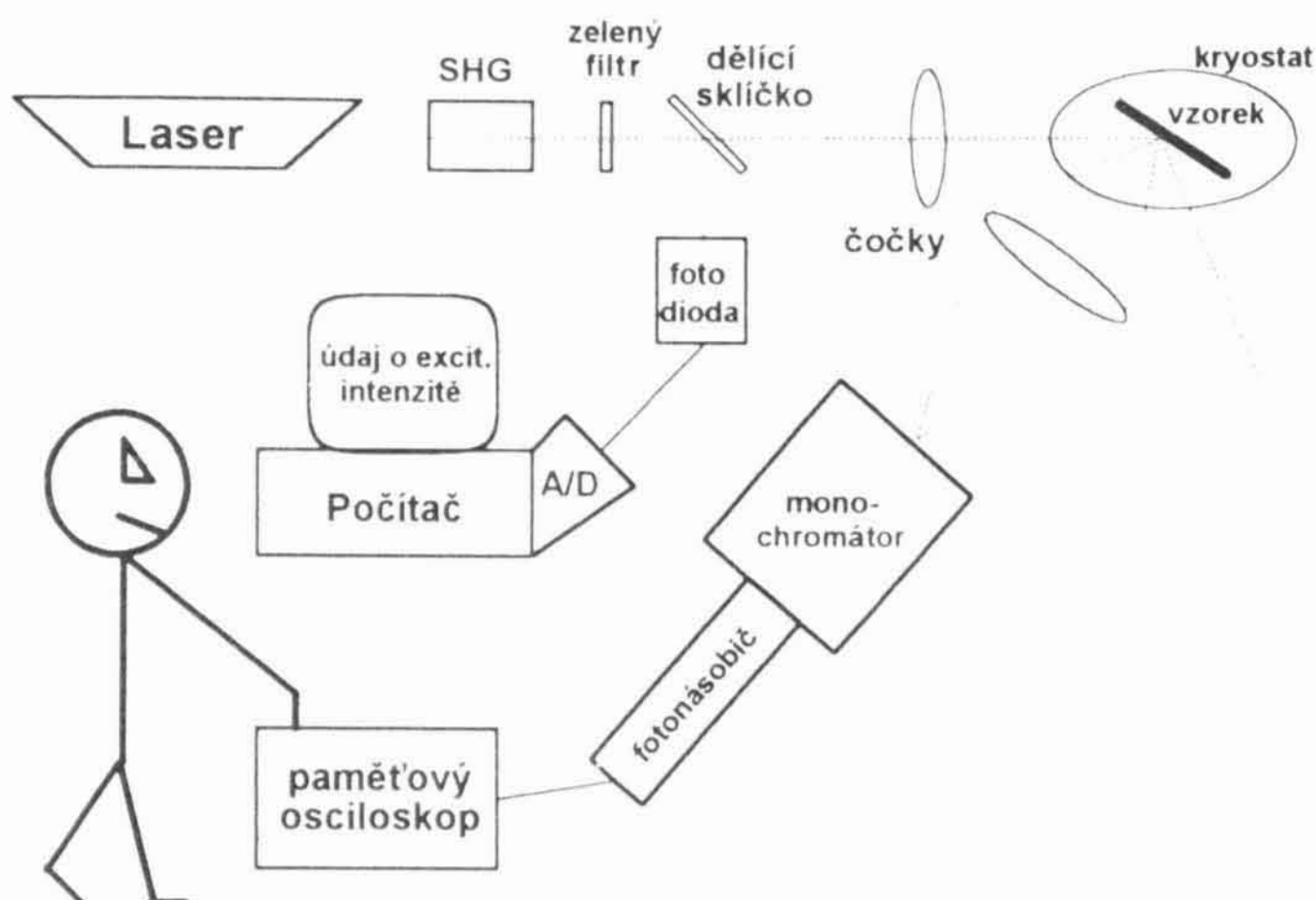
Obr.V.4 : Infračervené absorpční spektrum vzorku S20 s vyznačením odpovídajících absorpčních skupin. Upozorňujeme na možnost porovnání s obr.II.10.

Pokud jde o vzezření vzorků, porézní úpravou dostává původně tmavě šedý lesklý povrch Si matnější hnědavou barvu někdy přecházející až do zlatova. Vzorky samonosné³, tedy tvořené samotnou porézní vrstvou (typická tloušťka $10 \mu m$), byly průhledné žluté až žlutohnědé.

³ Samonosné vzorky byly připraveny ve FzÚ AV R.Sedlačíkem a A.Hospodkovou.

Experimentální zařízení

Měřili jsme na aparatuře, která je schematicky znázorněna na obr.V.5.



Obr.V.5 : Schematické znázornění uspořádání experimentu.

Technické podrobnosti:

Laser: Pulsní Nd:YAG s dvoustupňovým zesilovačem

- pracuje na vlnové délce 1064 nm
- poskytuje pulsy dlouhé $\sim 35 \text{ ps}$ s opakovací frekvencí 1 Hz

SHG: Generátor druhé harmonické - KDP krystal

Zelený filtr: odfiltrovává zákl. frekvenci a ponechává pouze druhou harmonickou

Kryostat : heliový s uzavřeným cyklem; mezní teplota 10 K

Monochromátor: s mřížkou blejzovanou na 510 nm

- pracoval se spektrálním rozlišením 4 nm

Fotonásobič: Hamamatsu s fotokatodou R2228 (pásmo citlivosti $400 \text{ až } 850 \text{ nm}$)

- měřili jsme pouze v oblasti jeho linearit

Osciloskop: paměťový (HP 54522a)

- pracoval s časovým rozlišením $\sim 10^{-7} \text{ s}$

Ultrakrátký (~ 35 ps) IČ puls vycházející z laseru je v nelineárním krystalu frekvenčně zdvojen na 532 nm a dopadá na vzorek P₃Si umístěný v kryostatu. Luminiscence, kterou vyvolává se sbírá čočkou a soustřeďuje na vstupní štěrbinu monochromátoru. Na jeho výstupu detekuje vybranou čáru fotonásobič spojený s osciloskopem, na kterém se zobrazuje časový průběh. Vzhledem k tomu, že se jednotlivé pulsy mohou i značně lišit svojí energií, je z laserového svazku ještě před excitací odštěpena malá část jako reference. Informace, kterou podává o stupni excitace se zobrazuje na monitoru počítače. Přibližná konstantnost excitačních podmínek je pak zaručena tím, že člověk ovládající paměťový osciloskop ukládá pouze luminiscenční křivky vybuzené pulsy, jejichž stupeň excitace spadá do zvoleného úzkého intervalu. Při takovémto způsobu měření se ukazuje jednovteřinová prodleva mezi jednotlivými pulsy jako velmi výhodná.

Výsledky

Typická křivka luminiscenčního doznívání je znázorněna na obr. V.1. Doufali jsme ve tvar jejího průběhu, který zjistili i ostatní badatelé a prokládali jsme naměřená data protaženou exponenciálou (V.1). Jak lze vidět na obr. V.5¹ a V.6, vystihuje tato křivka naměřená data velmi dobře.

Prokládání. Před samotným prokládáním byla změřená křivka nejprve posunuta po časové ose tak, aby náběh luminiscence skutečně odpovídal počátku času a po intenzitní ose tak, abychom se zbavili pozadí (určeno z průběhu křivky ještě před náběhem luminiscence). Na to byl odseknut celý počátek křivky až do 1 μ s, čímž jsme se zbavili rychlé složky (~ 100 ps), kterou odezvoivá funkce (~ 100 ns) do tohoto intervalu rozprostírá. Potom už byla zahájena metodou nejmenších čtverců vlastní prokládání. Prokládalo se se všemi třemi parametry volnými. Výsledek je velmi dobrý (viz obr. V.5¹, V.6)

Chyby měření. Na základě opakovaných měření za stejných podmínek odhadujeme chybu určení charakteristické doby doznívání τ na 10%. Tato chyba přitom může být větší u doznívání na delších vlnových délkách (>800 nm), neboť to už je na ohraji detekčního pásma fotonásobiče, a chyba je také větší pro měření při velmi nízkých teplotách. To je dáno jednak tím, že při zmenšené amplitudě signálu se výrazněji projevuje šum, druhý důvod pak souvisí se zmenšováním parametru β (vzdalování se od exponenciály). Při nízké hodnotě β pokles signálu na $1/e$ nastává v čase mnohem kratším, než je střední doba celého doznívání a τ je tedy určeno jen z oblasti relativně úzké, tudíž méně přesně. Tyto vlivy způsobují, že při teplotě 20 K je předpokládaná chyba τ asi 20% a při 10 K ještě vyšší. Při této teplotě jsme dokonce v jednom případě po opakovaném měření a proložení zjistili rozdíl v časových konstantách 50%! Výsledky obdržené při 10 K lze proto brát jen orientačně. Zhruba stejnou chybu jako τ má i parametr β .

V grafech V.7 až V.14 jsou shrnuty hodnoty parametrů τ a β , které jsme na různých vlnových délkách při různých teplotách z prokládání obdrželi. Všimněme si nejprve závislosti τ na vlnové délce lum. emise - obr. V.10. Vidíme, že závislost je rostoucí

a při logaritmické škále na časové ose a emisní energii na ose druhé (viz obr.V.11) se v grafu rýsuje něco jako přímky. Proložili jsme to tedy funkcí

$$\tau \propto e^{-\Gamma E_{em}} \quad (\text{viz obr.V.12}) \quad (\text{V.2})$$

Obdrželi jsme následující hodnoty parametru Γ :

5,3 eV^{-1}	při 300 K
4,4 eV^{-1}	při 160 K
3,2 eV^{-1}	při 80 K
3,1 eV^{-1}	při 20 K

Vývoj časové konstanty na dané vlnové délce s teplotou je znázorněn na obr.V.7 až V.9. Při rozmanitě škálovaných osách jsme rovněž tady hledali lineární průběh. Zhruba jsme ho našli na obr.V.8 a závislost $\tau(T)$ můžeme proto matematicky přibližně popsat jako

$$\tau \propto e^{-\frac{T}{T_0(\lambda)}} \quad (\text{V.3})$$

Tento popis je celkem výstižný od pokojové teploty až po zhruba 80 K. Při teplotách nižších se však skutečnost od myšlené přímky v semilogaritmickém grafu odklání a doba dozívání roste při velmi nízkých teplotách prudčeji než (V.3). Chceme-li zůstat u exponenciály, z obr.V.9 se zdá, že výstižnější při velmi nízkých teplotách by bylo $\tau \propto \exp(+C/T)$.

Podívejme se na hodnoty, které vzešly z prokládání pro parametr β . V obr.V.14 pozorujeme poměrně stejnoměrný nárůst tohoto parametru s rostoucí vlnovou délkou. Vývoj teplotní je nevýrazný při snižování teploty od pokojové až asi po 100 K, při nižších teplotách hodnota parametru β prudčeji poklesá.

Nakonec k luminiscenční intenzitě, jejíž teplotní závislost je důležitým doplňkem předchozích charakteristik, abychom mohli uvažovat o povaze dějů probíhajících v PSi. Konstantnost podmínek excitace lze u nás zaručit jen do jisté míry. Jednotlivé excitační pulsy se svou energií značně liší. Zpracovávali jsme proto jen měření, u kterých stupeň excitace spadl do určeného asi 10%-ního intervalu a taková je tedy zhruba i přesnost měření amplitudy a integrované intenzity luminiscence (integrovali jsme křivku prokládanou). Teplotní závislost integrované luminiscenční intenzity je pro různé vlnové délky znázorněn v obr.V.13. Průběh je pro všechny vlnové délky v rámci přenosti měření stejný, nejdřív, od velmi nízkých teplot až po ~200 K přibližně konstantní, potom je patrný mirný pokles

Měřením luminiscenčního dozívání se v posledních letech zabývalo vícero badatelských skupin. Většinou se jedná o měření za pokojové teploty.

Porovnání s výsledky jiných badatelů

Jak už bylo zmíněno, autoři, kteří se zabývali měřením luminiscenčního dozívání a rozhodli se svoje data prokládat protaženou exponenciálou, byli v tomto počínání zpravidla velice úspěšní. Shodují se na tom, že křivka (V.1) vystihuje naměřená data velice dobře na všech vlnových délkách a při různých teplotách. [Pavesi, Kanemitsu, Bustaret, Ventura, Mihalescu, Gaponenko, Ookubo, Murayama, Malý, Kudrna, Bartošek, Tato práce]

Malou výjimkou je [Ookubo], který hlásí odchylku od protaženě exponenciálního dozívání pro časy $t \gg \tau$ při nízkých teplotách (20 K). [Kanemitsu] a [Mihalescu] používají zase při prokládání namísto klasické protažené exponenciály (V.1) její derivaci. Předpokládají totiž, že vlastní protažená exponenciála popisuje počet excitovaných nosičů v daném čase, které nakonec zazáří, jak to vychází z teorií o transportu v neuspořádaných systémech [Scher, Bartošek, ještě se o tom zmíníme] a intenzitu pak tedy představuje derivace. Prokládání protaženou exponenciálou i její derivací je stejně úspěšné.

Najdou se i autoři, kteří prokládají jinými křivkami, třeba [Gaponenko] a [Tsuboi]. Přestože mají v uvedených případech používané funkce více než tři volné parametry, znatelně lepšího výsledku se s nimi při prokládání nedosahuje, ono to ani nejde.

Porovnáme teď nejprve údaje získané při měření za pokojové teploty, tady máme k dispozici různých zdrojů nejvíce. V tabulce V.1 jsou shrnuty charakteristické doby dozívání (popřípadě i hodnoty parametru β) na vlnové délce 700 nm, nebo blízko ní, ke kterým došli různí autoři.

Tabulka V.1 : Sebrané parametry dozívání na vln. délce 700 nm při pokojové teplotě.

τ [μ s]	β	zdroj
37	0,74	tato práce
25	0,72	[Mihalescu] (fituje derivací!)
15	0,5	[Ookubo]
20-40	0,65-0,85	[Pavesi95]
20	0,55	[Koyama]
30		[Bustaret]
30	0,8	[Ventura] na 750 nm
15-30		[Vial] (střední doba)
16-32	0,6-0,7	[Bartošek]

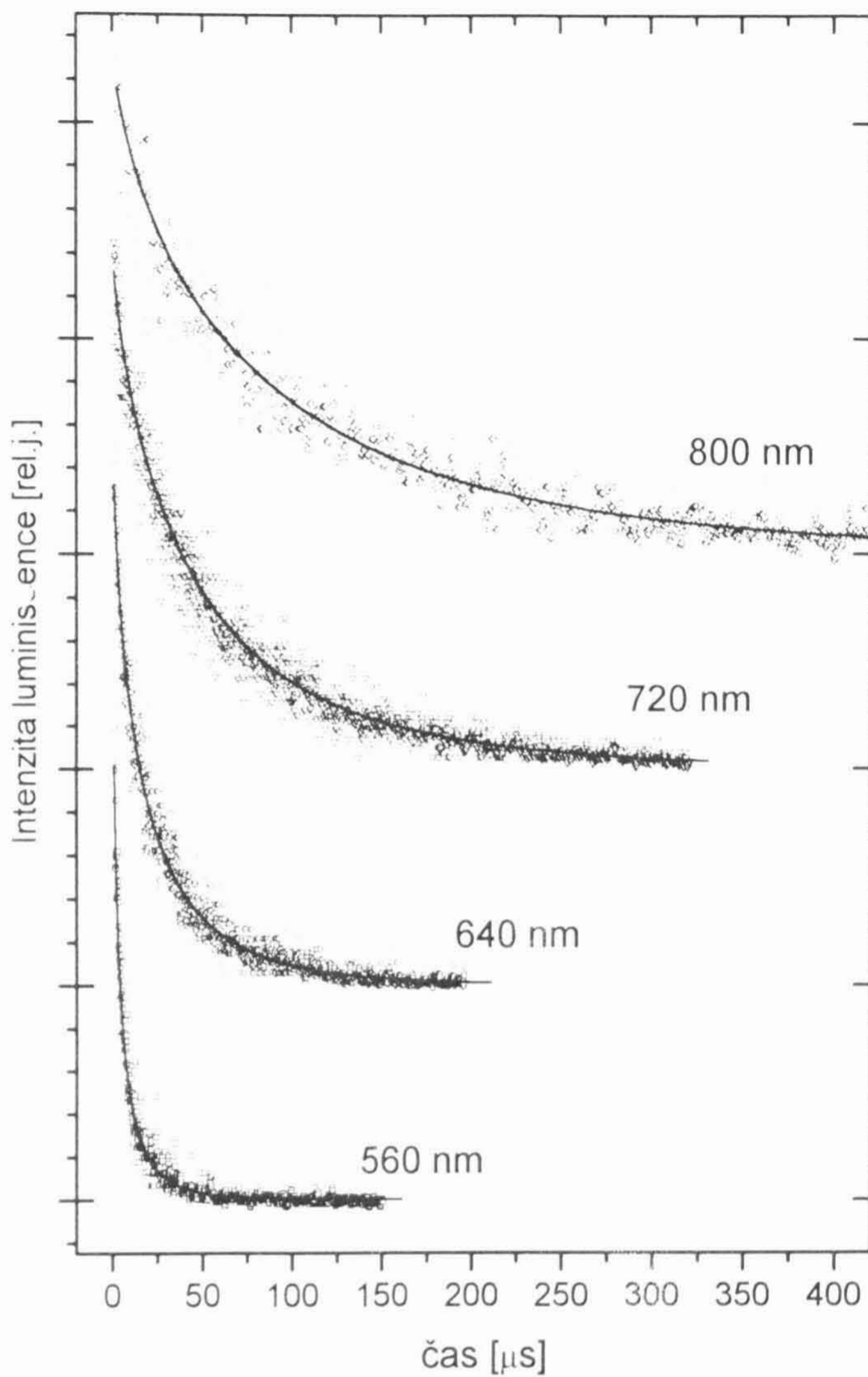
Vidíme, že námi změřená hodnota souhlasí velmi dobře s ostatními, rozptýlenými v intervalu 15 až 40 μ s. S jinými autory se shodujeme i v tom, že při dané teplotě je doba dozívání exponenciálně klesající funkcí emisní energie - viz vztah (V.2). Hodnoty koeficientu Γ jsou pro srovnání shrnuty v tabulce V.2.

Tabulka V.2 : Sebrané hodnoty parametru Γ spektrální závislosti (V.2) (při 300 K)

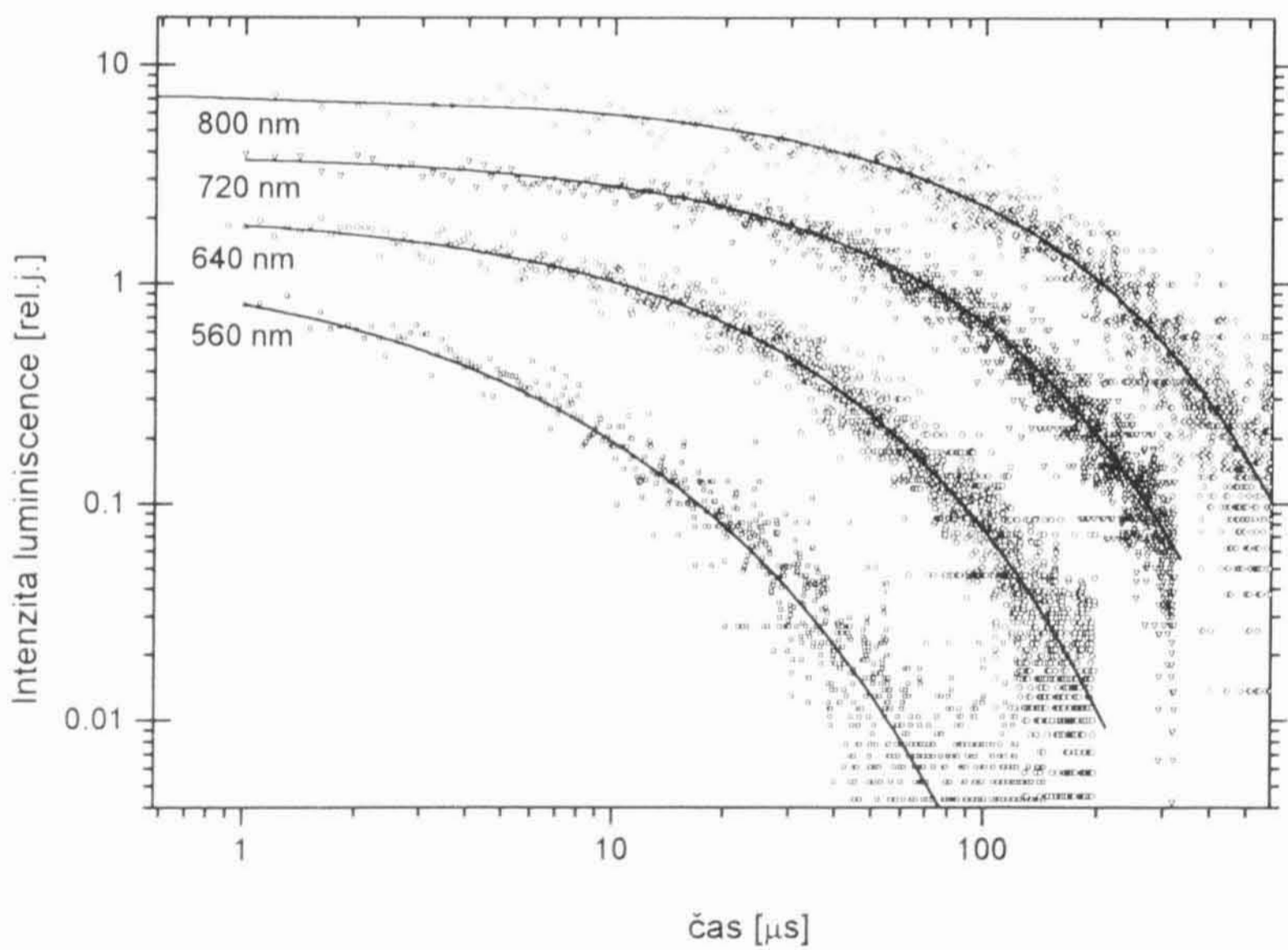
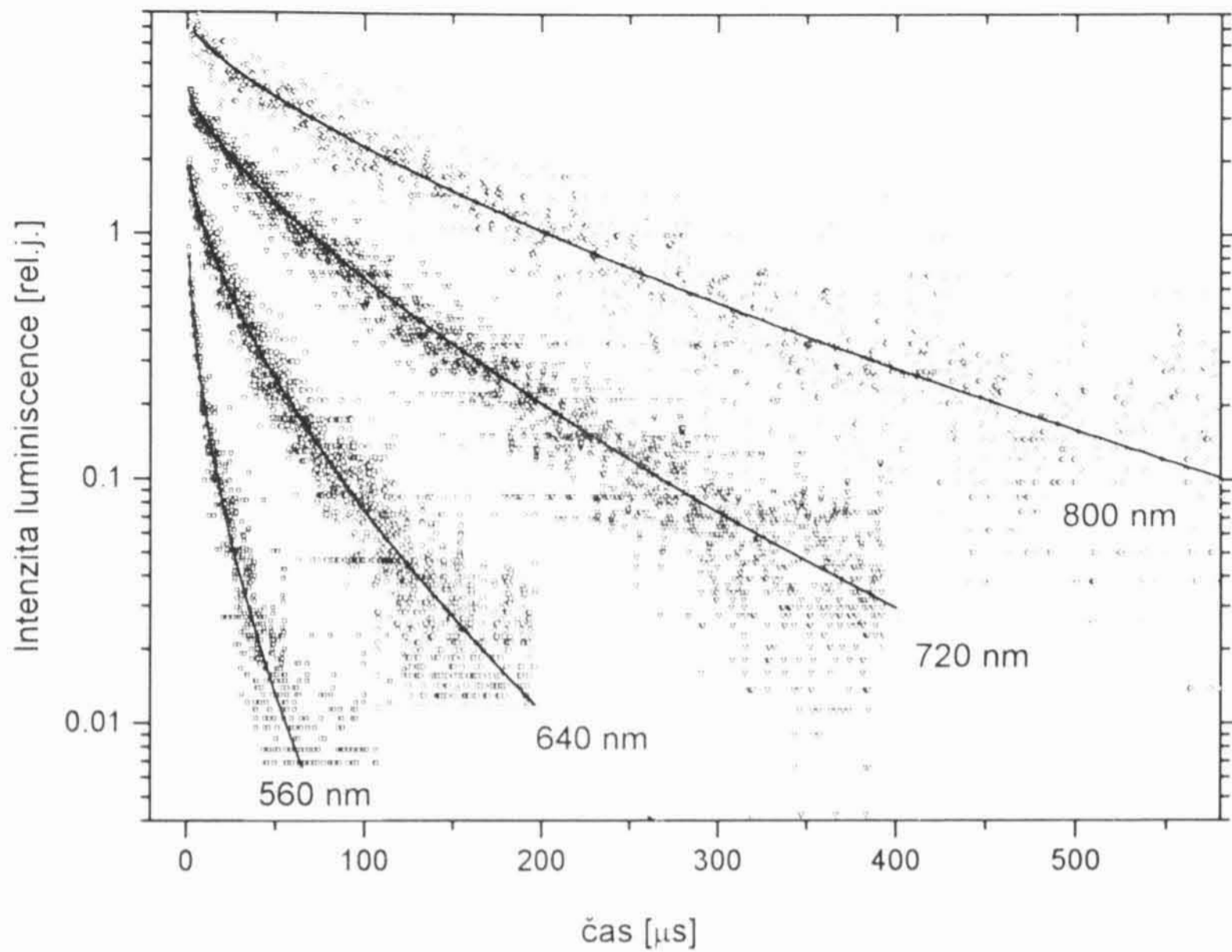
Γ [eV ⁻¹]	zdroj
5,3	tato práce
6	[Malý]
6,4	[Bartošek]
3	[Pavesi]
3,4	[Kanem-Rep] (kuličky)
3,6	[Vial]

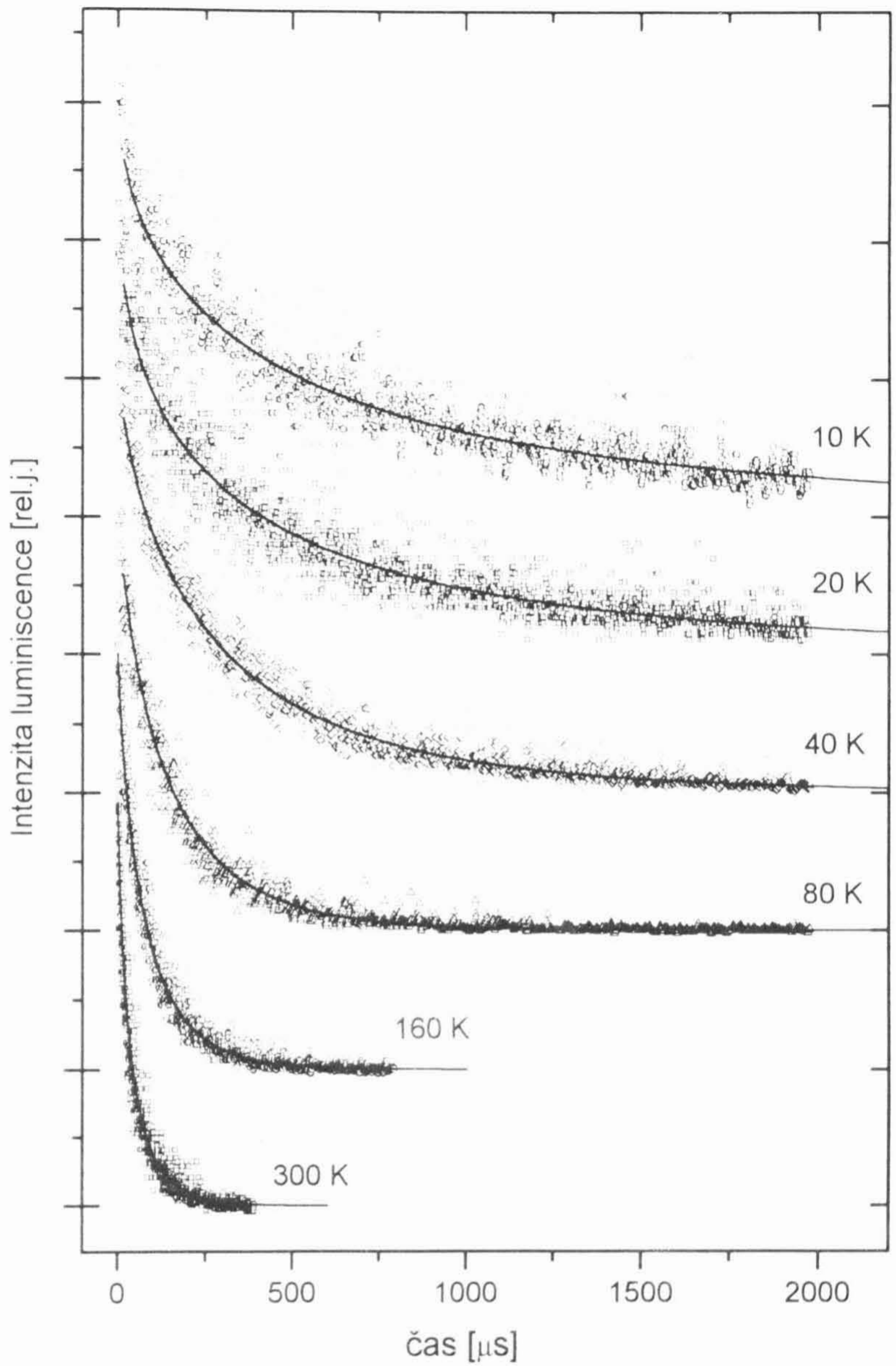
Při nízkých teplotách můžeme své výsledky srovnávat s Pavesim, Ookubem a Kanemitsem - viz obr.V.17. Ve všech případech zjišťujeme výrazný trend prodlužování doby doznívání s klesající teplotou, závislost $\tau(E_{em})$ přitom zůstává při dané teplotě exponenciální, pouze spád Γ exponenciály se zmenšuje.

Přehled závislostí lum. intenzity na teplotě a doby doznívání na teplotě a emisní energii, jak je změřili různí autoři, je setaven v obrázcích V.15, V.16 a V.17. Podrobněji je budeme diskutovat v následující kapitole.

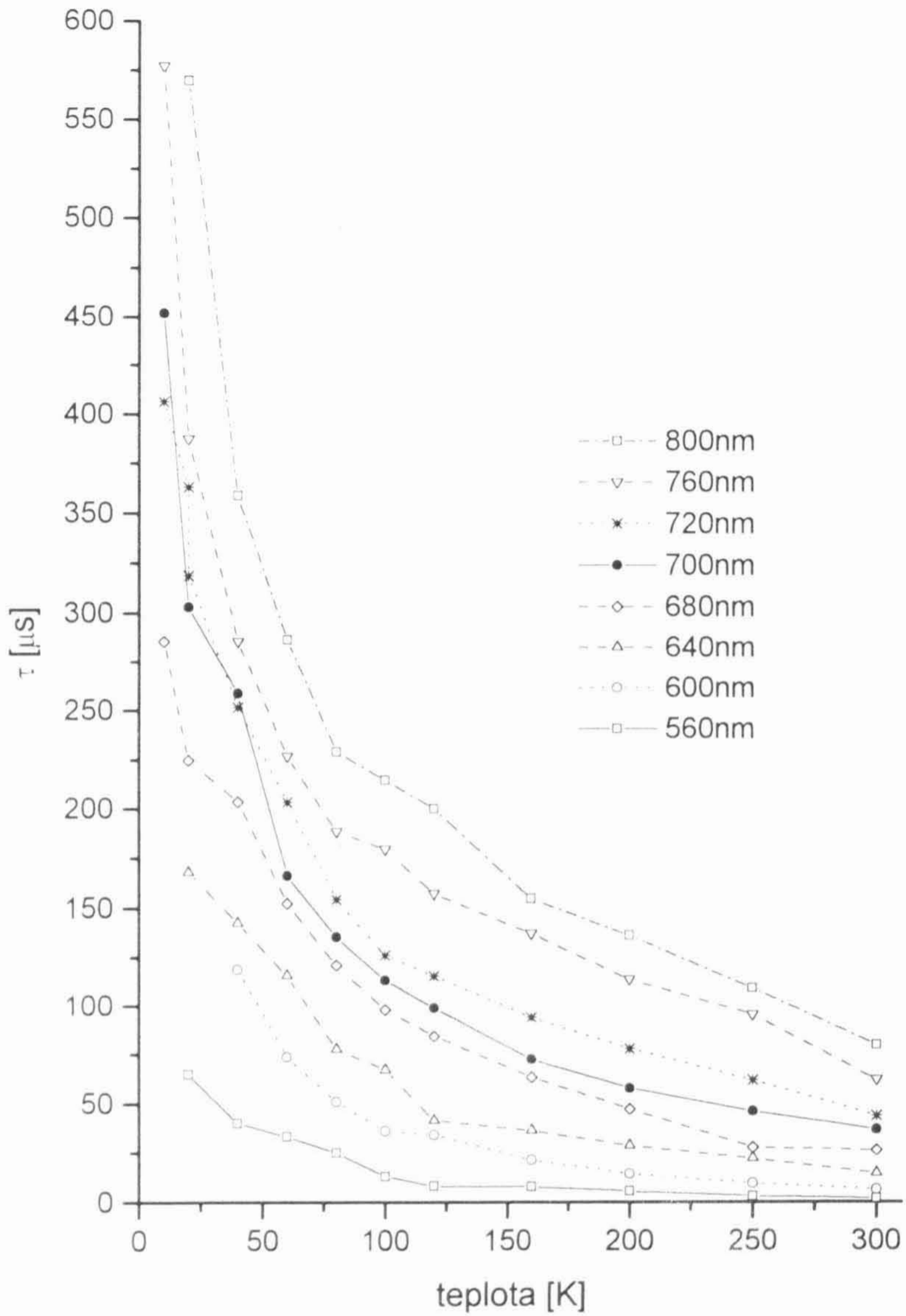


Obr.V.5¹: Luminiscenční dozívání na různých vlnových délkách při pokojové teploté s proložením protaženou exponenciálou. (Na další straně s rozličným škálováním.)

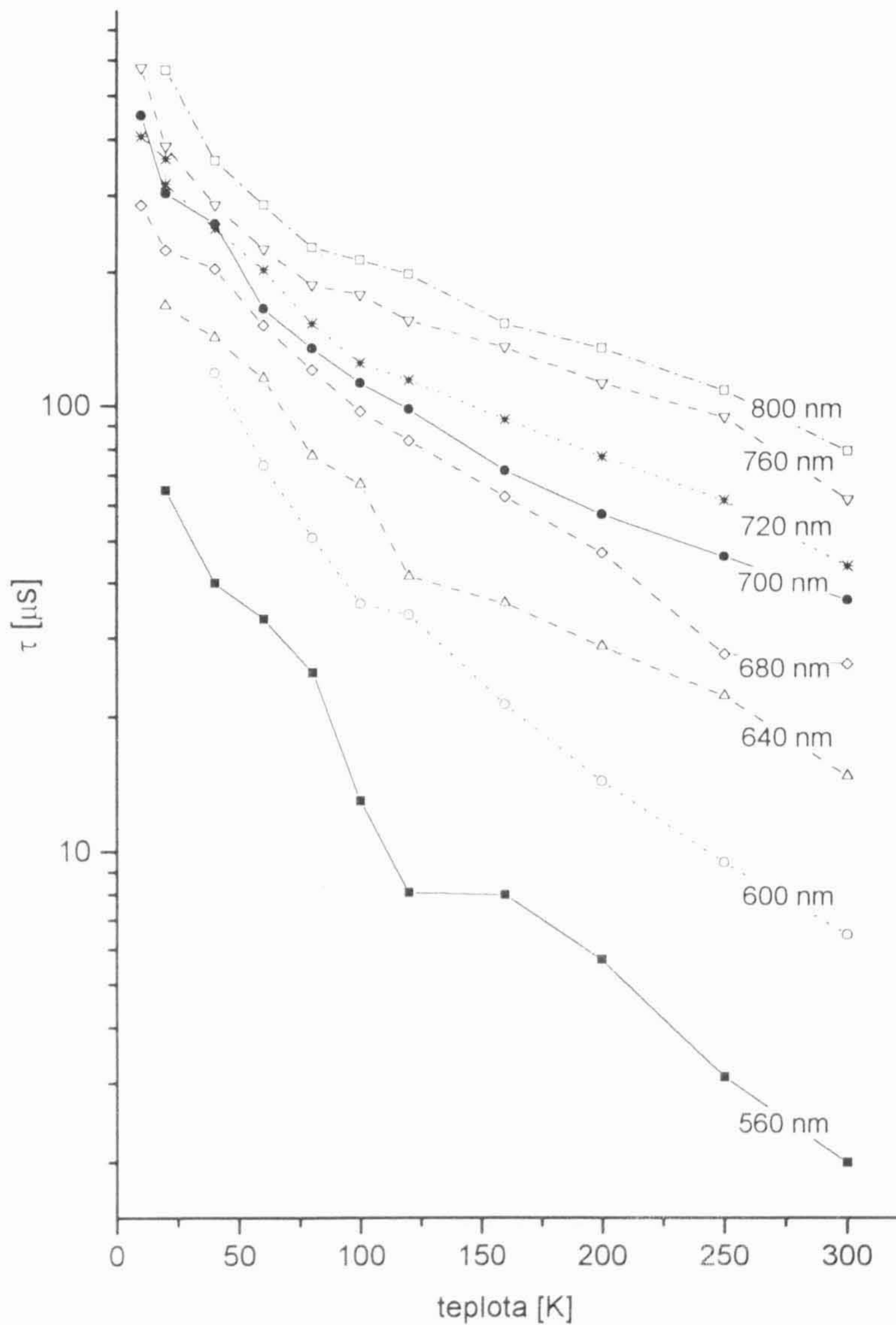




Obr.V.6 : Luminiscenční dozívání na 700 nm při různých teplotách s proložením protaženou exponenciálou.

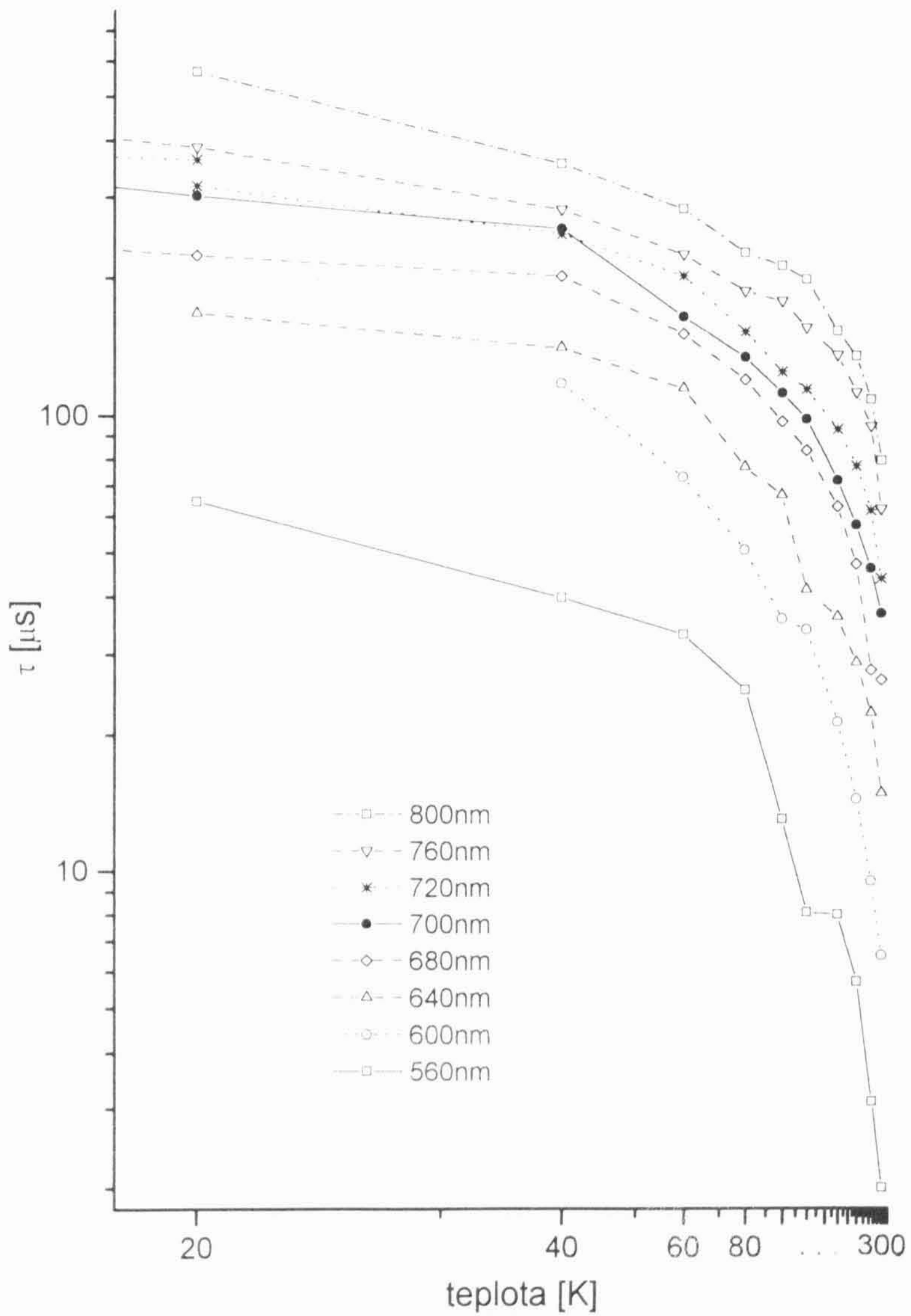


Obr.V.7 : Teplotní vývoj doby dozívání.

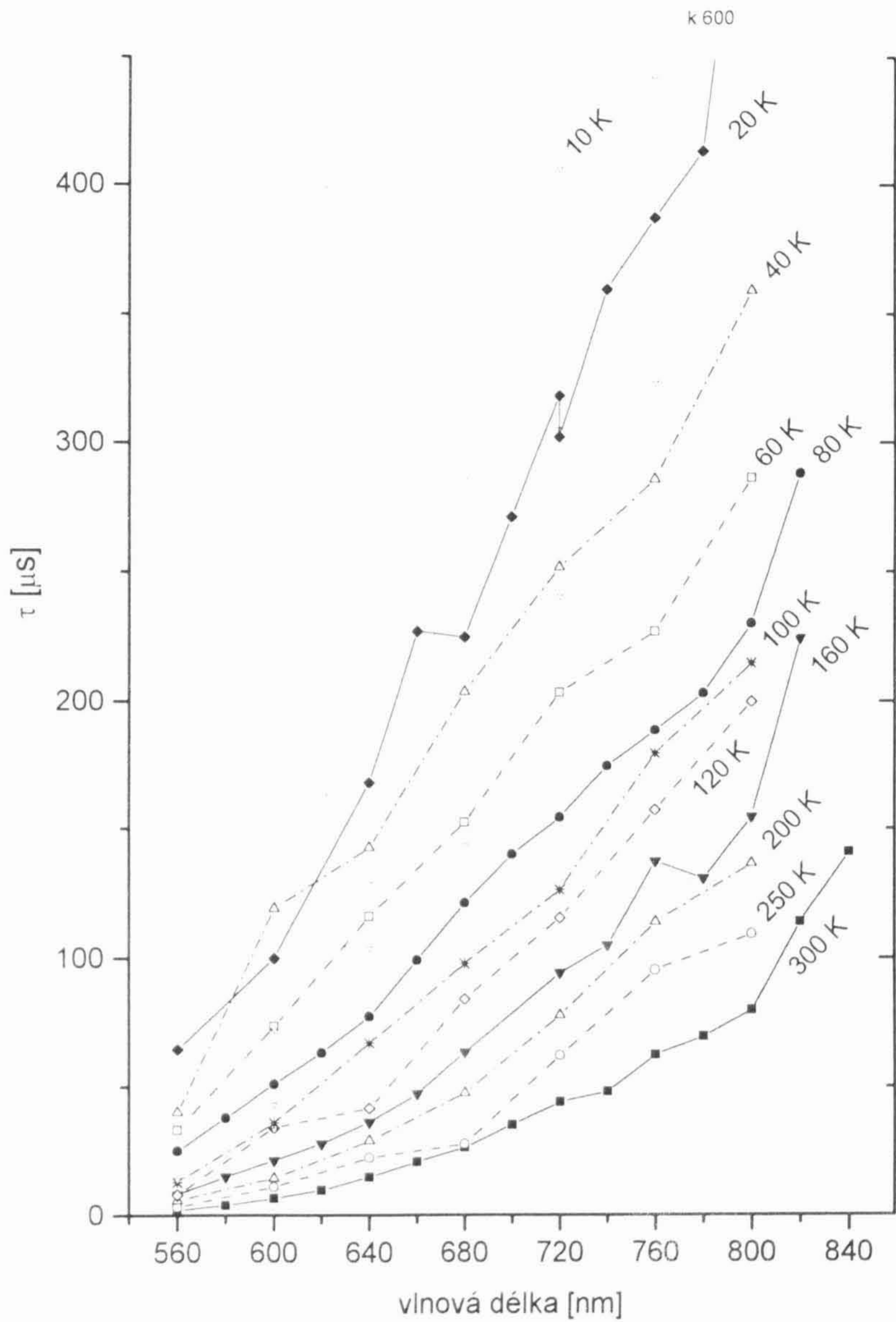


Obr.V.8 : Teplotní vývoj doby dozívání.

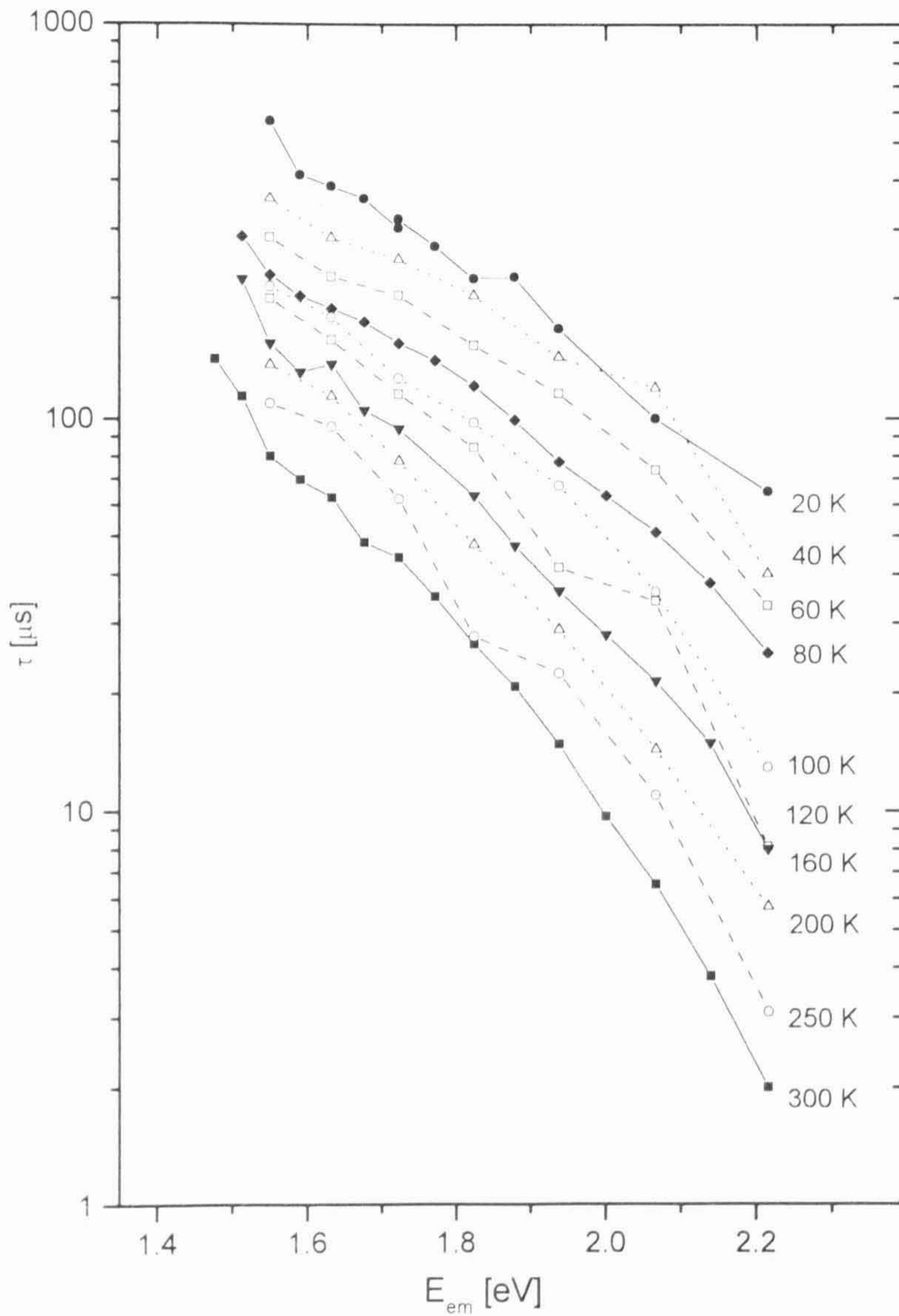
Přímka v tomto grafu znamená závislost $\tau^{-1} \propto e^{-\frac{E}{kT}}$.



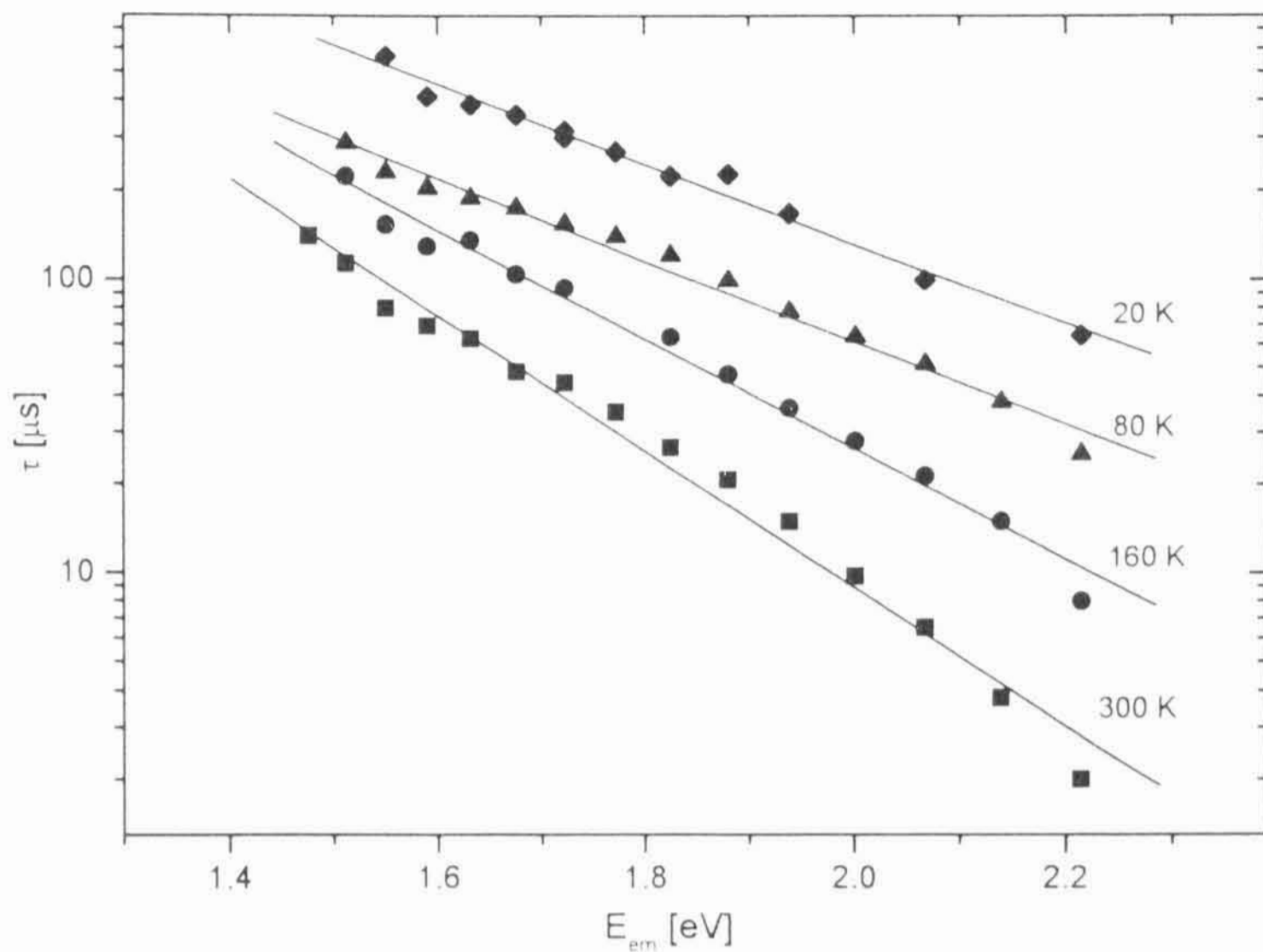
Obr.V.9 : Teplotní vývoj doby dozívání.
 Přímka v tomto grafu znamená závislost $\tau \propto e^{-\frac{c}{T}}$.



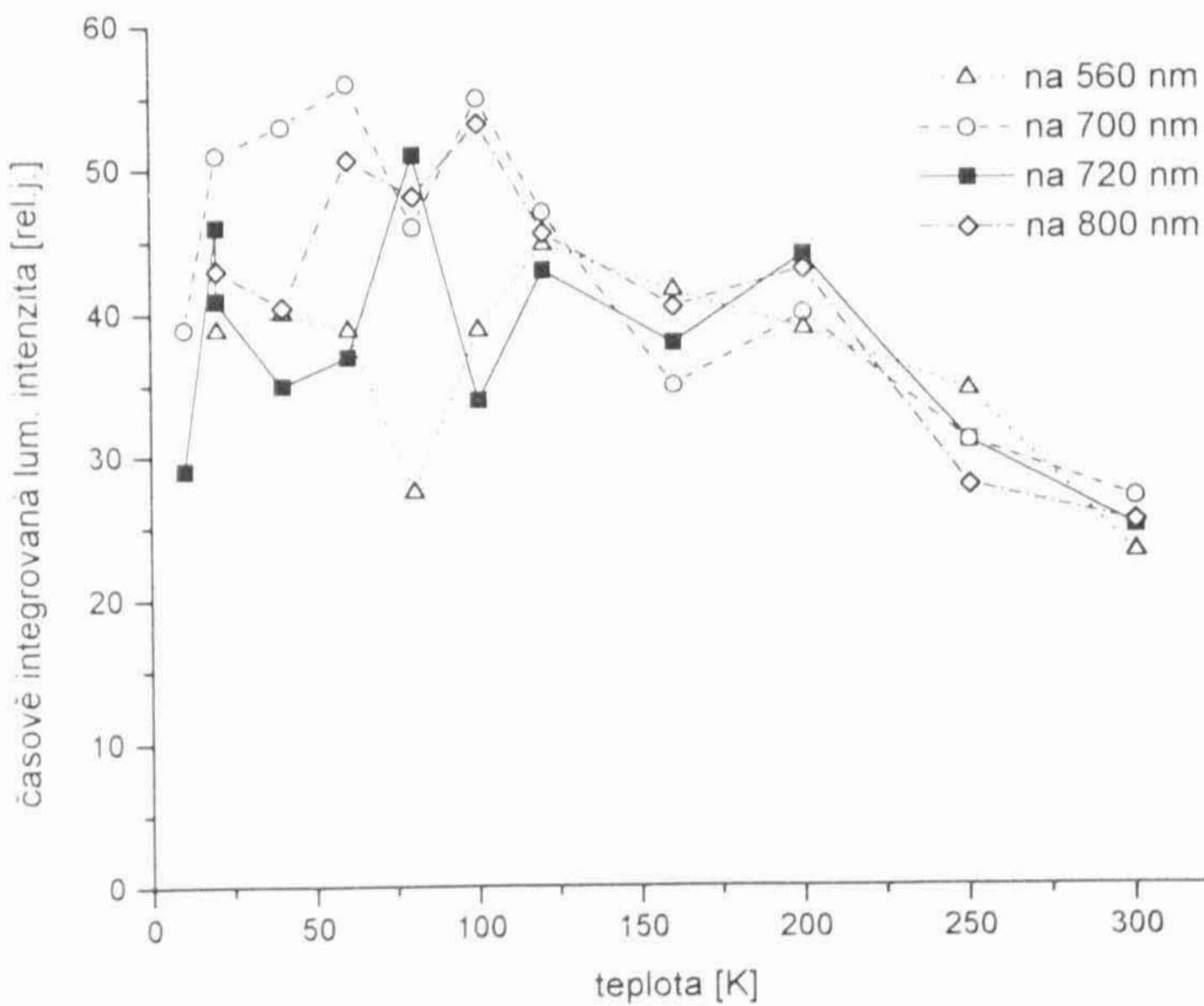
Obr.V.10 : Spektrální závislost doby doznívání.



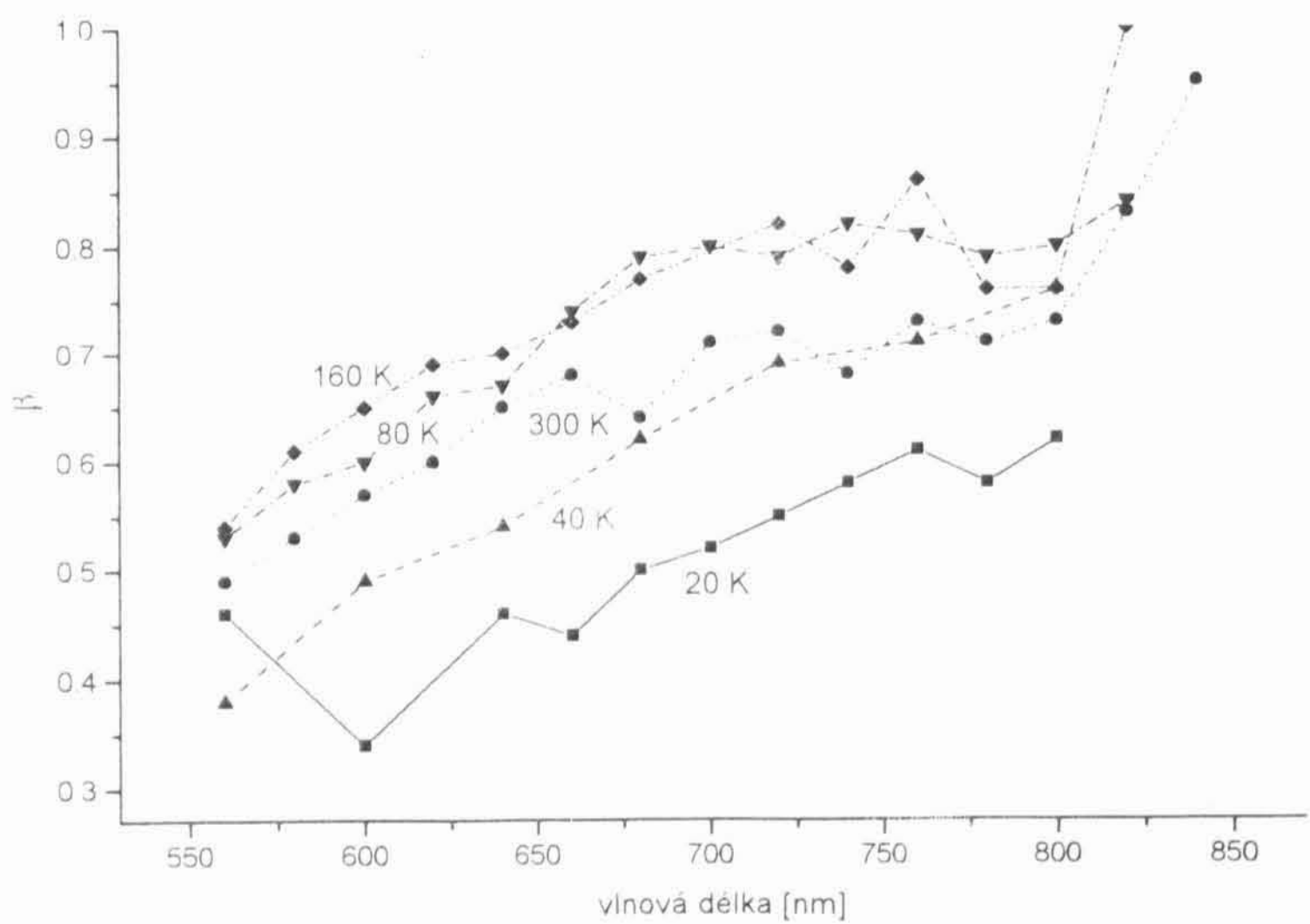
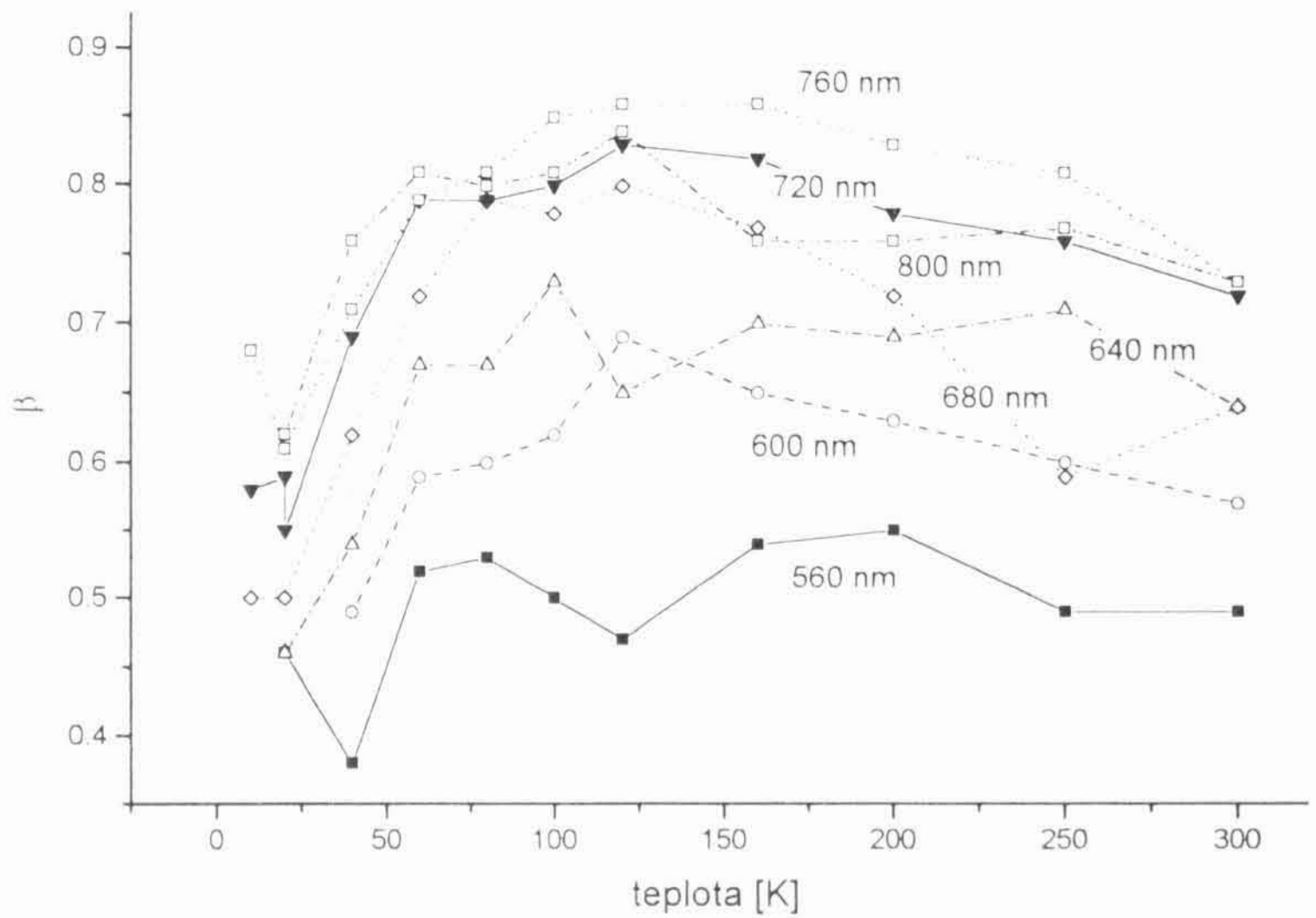
Obr.V.11 : Závislost doby dozívání na energii emitovaných fotonů.



Obr.V.12 : Závislost doby doznívání na emisní energii s proložením funkcí $\tau \propto e^{-VE_{em}}$

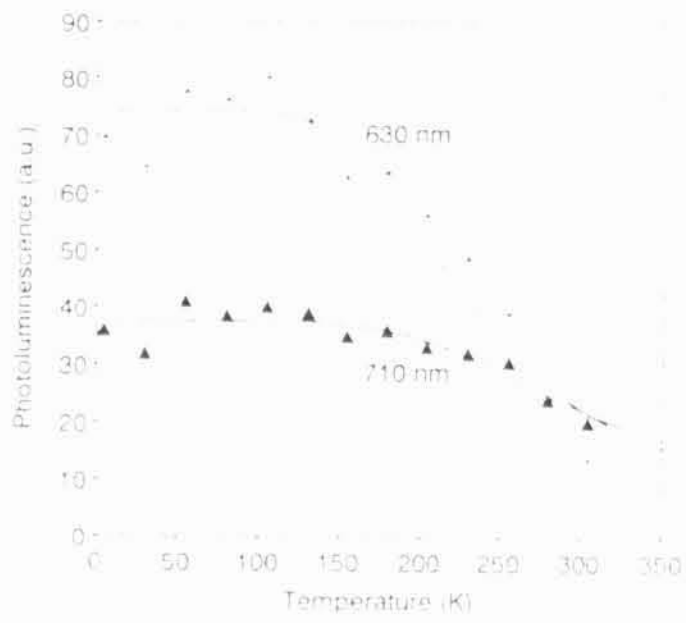


Obr.V.13 : Teplotní vývoj integrované intenzity luminiscenčního doznívání (normováno pro každou vln. délku zvlášť).

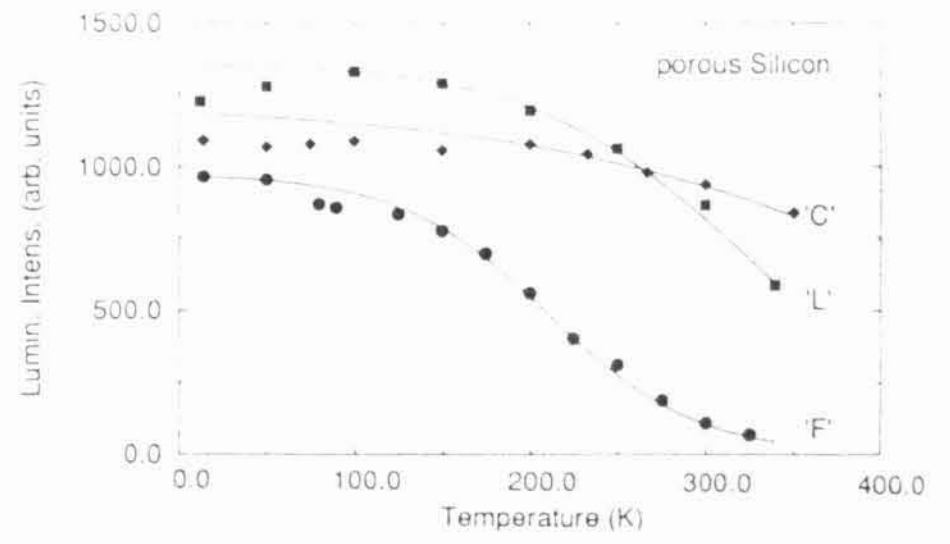


Obr.V.14 Teplotní a spektrální závislost parametru β protaženě exponenciálního dozívání.

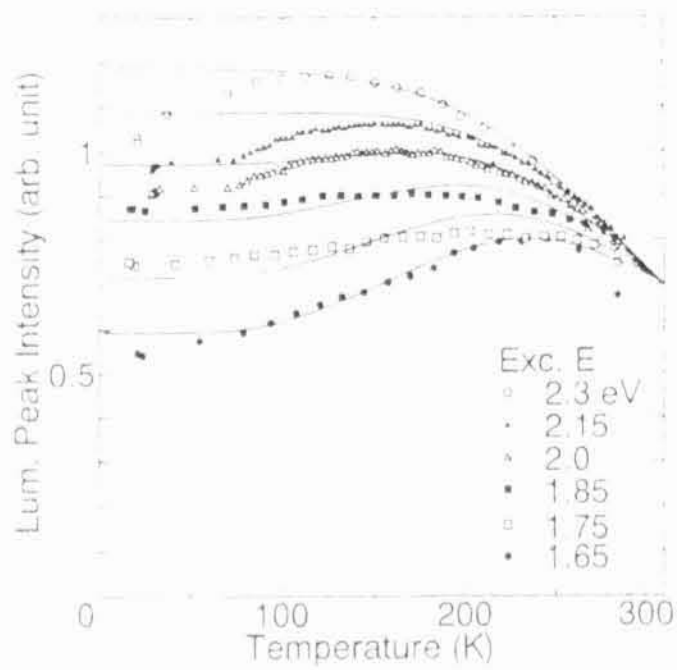
(a) [Malý94]



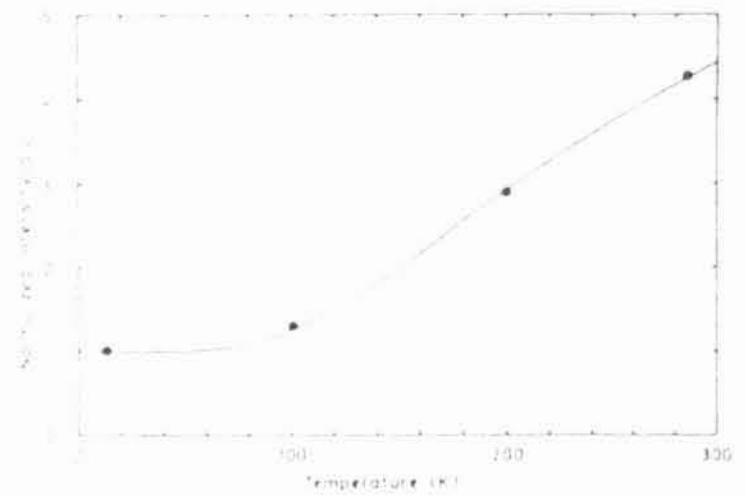
(b) [Rosenbauer2]



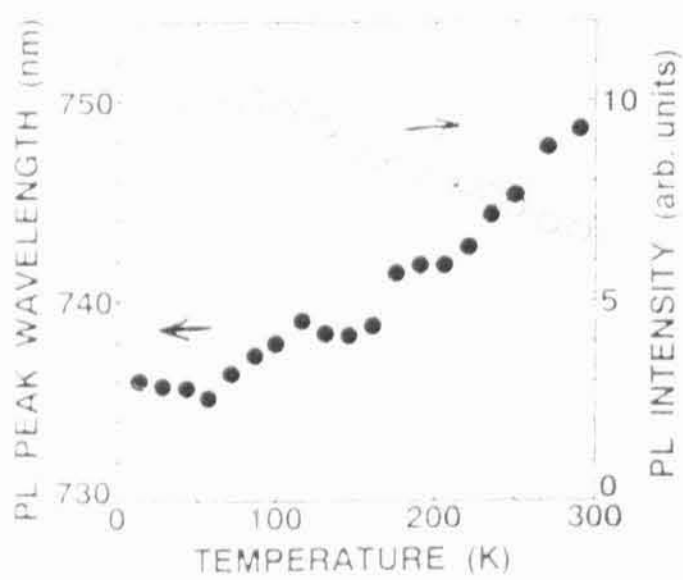
(c) [Murayama96]



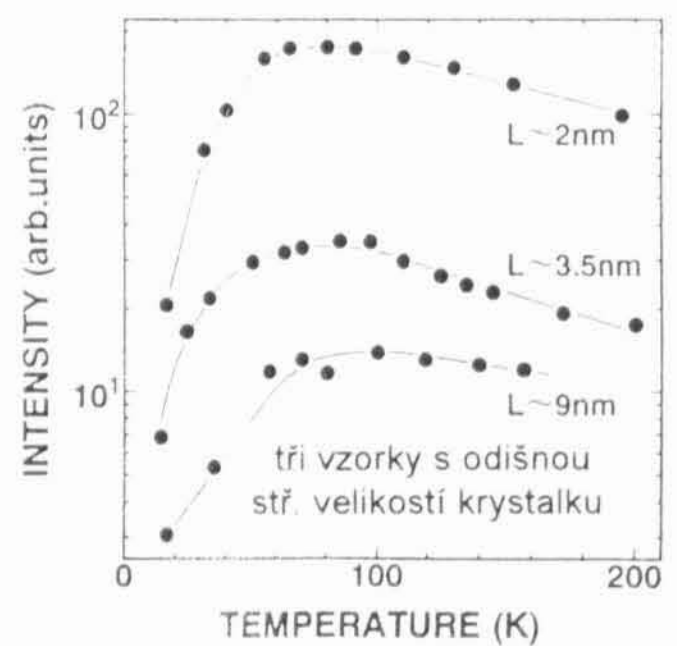
(d) [Ventura]



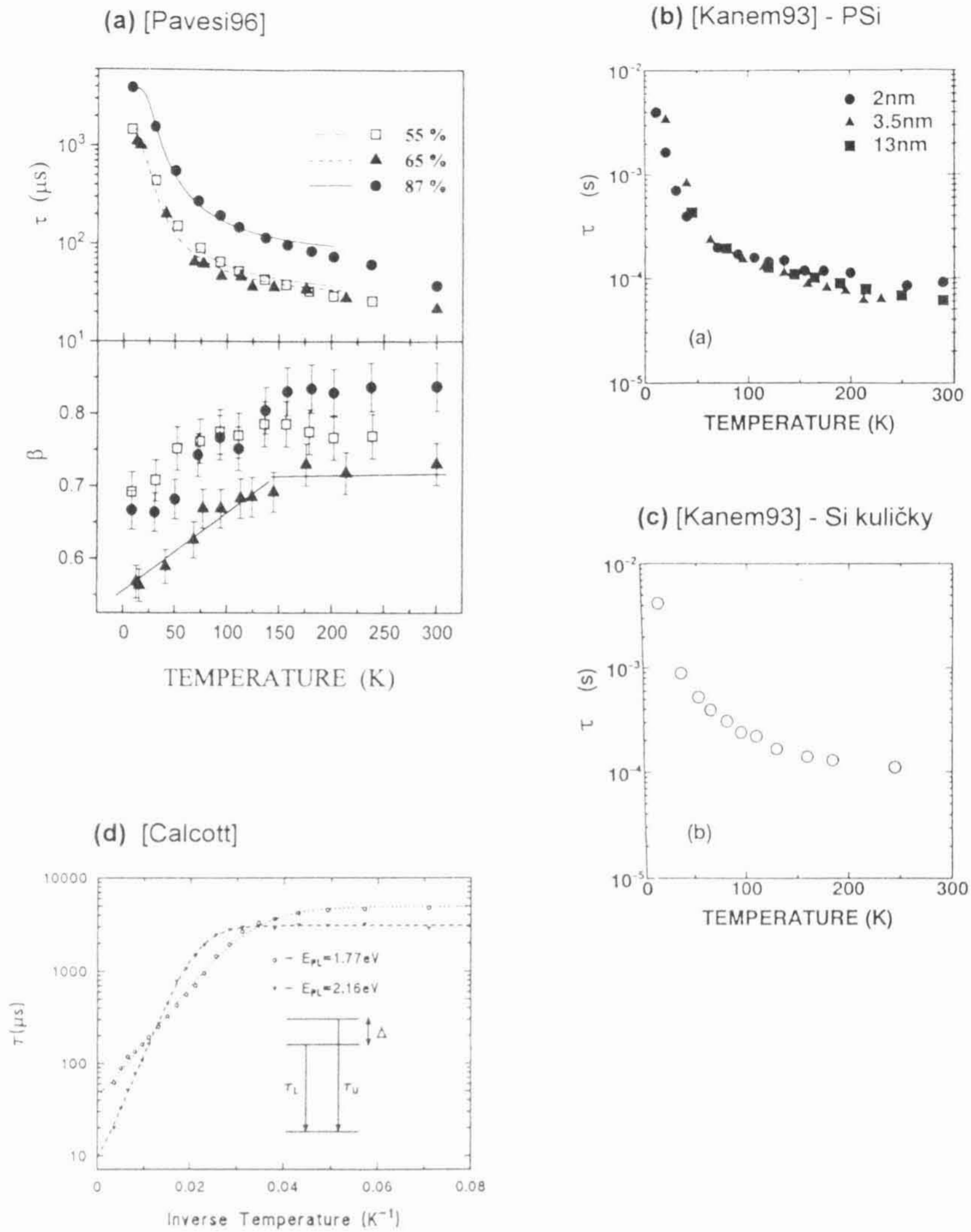
(e) [Kanem-kuličky]



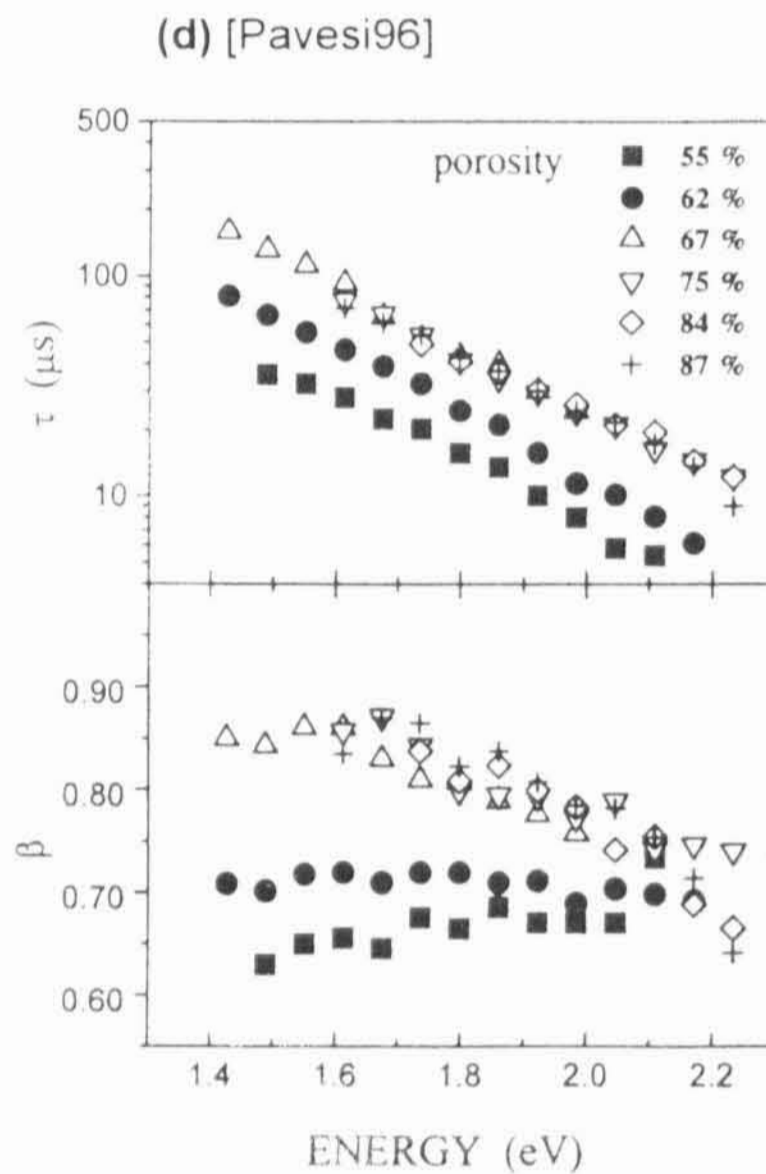
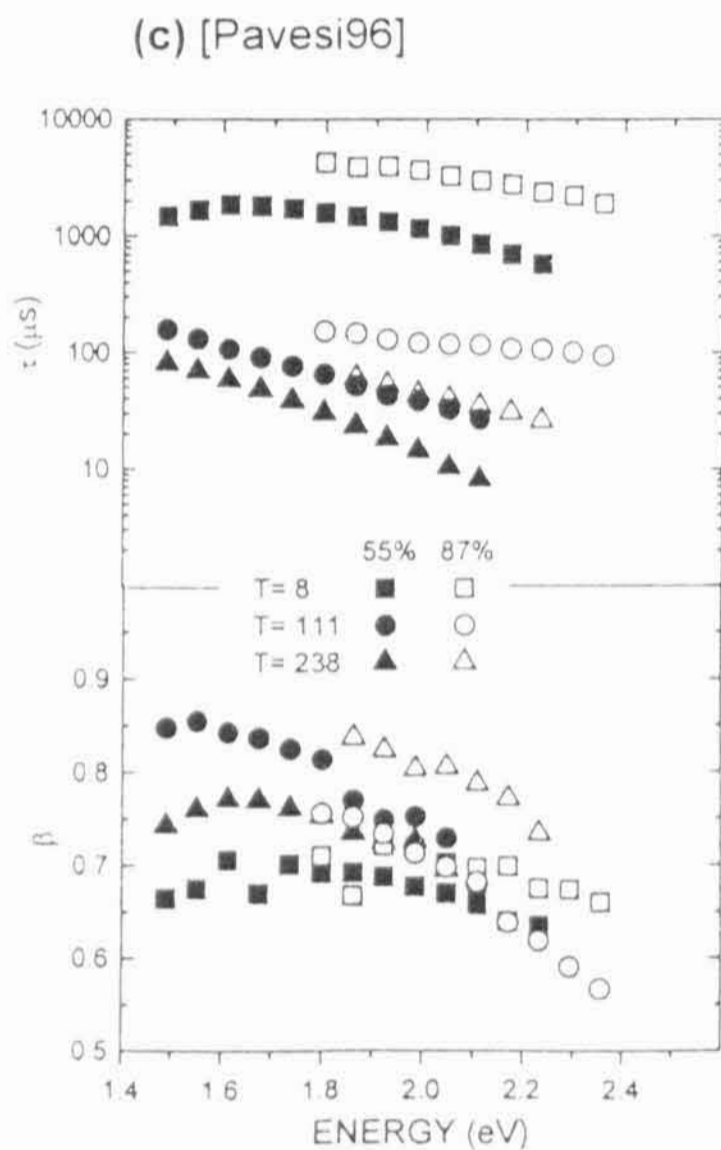
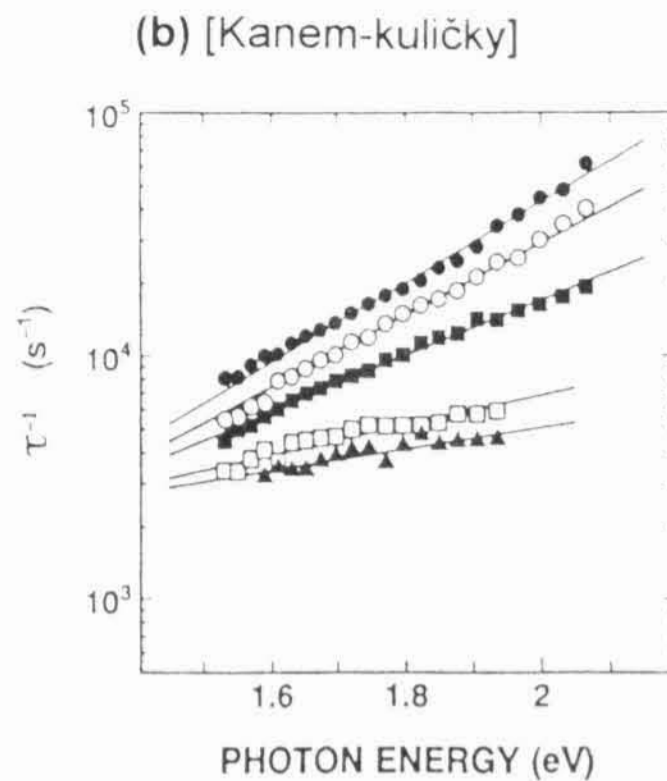
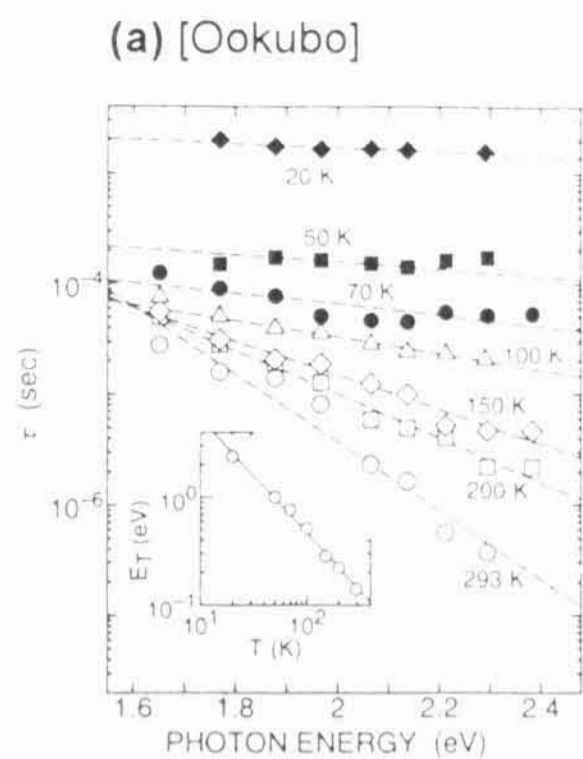
(f) [Kanem-Rep]



Obr.V.15 : Teplotní závislost intenzity luminiscence, jak ji změřili různí autoři.



Obr.V.16 : Teplotní závislosti doby dozívání od různých autorů.



Obr.V.17 : Spektrální závislost doby dozívání a parametru β tak, jak ji změřili různí autoři.

VI. Diskuse

Význam protažené exponenciály

Takže tvar luminiscenčního doznívání vystihuje všeobecně velice dobře protažená exponenciála. Hned se vynořuje otázka: Co to může napovědět o fyzikálních dějích v P*Si*?

Hledáním odpovědi na tuto otázku se ve své práci důkladně teoreticky zaobíral P. Bartošek [Bartošek]. Prozkoumal dva teoretické modely vedoucí analyticky na protaženě exponenciální relaxaci, nějakou jasnou paralelu mezi některým z nich a P*Si* se však nalézt nepodařilo. Oba modely byly založeny na pohybu nosičů náboje ve struktuře s nepravidelně rozmístěnými lokalizovanými stavy. Další možností jak interpretovat protaženou exponenciálu je prohlásit ji za doznívání souboru exponenciálních zářičů s různými časovými konstantami:

$$I(t) = \int f(W) W e^{-Wt} dW \quad (\text{VI.1})$$

kde W je pravděpodobnost zářivé rekombinace za jednotku času. Rozdělovací funkci je podle (VI.1) možno vypočítat inverzní Laplaceovou transformací protažené exponenciály (nutno provést numericky). Jak se dá očekávat, roste její šířka se zmenšováním parametru β , tedy se vzdalováním tvaru doznívání od exponenciály. Vzhledem k tomu, že však každou křivku lze změřit jen s konečnou přesností, existuje velice mnoho různých součtů exponenciálních funkcí, které poskytují dobrý popis změřených doznívání. Obecně má dokonce součet exponenciál přes jakoukoli váhu špičatější špičku⁴ a menší tlumení chvostu, než nějaká střední exponenciála a blíží se tedy více nebo méně protažené exponenciále [Bartošek].

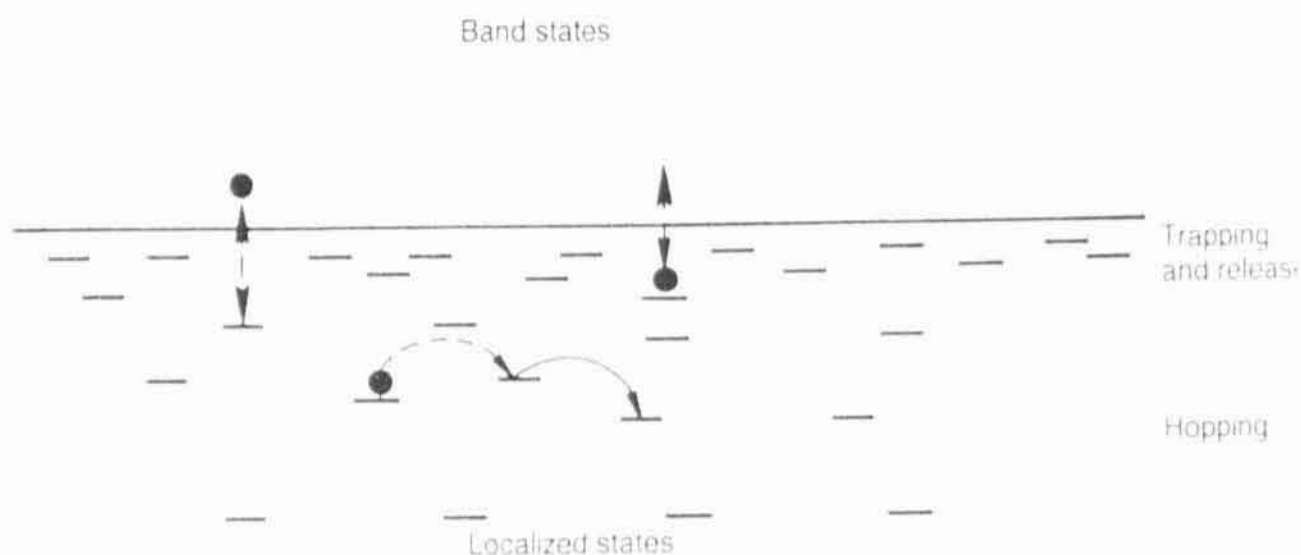
Protažená exponenciála se zkrátka ukazuje být natolik obecnou funkcí, že z ní automaticky neplyne žádný mikroskopický mechanismus, je prostě přirozeným zobecněním exponenciály a jeden parametr navíc ji umožňuje dosáhnout větší úspěšnosti při popisu různých doznívání (resp. prokládání). Její tvar poukazuje jedině na to, že existuje rozptyl v rychlostních konstantách relaxačních procesů, relaxační proces je *disperzní*.

Obraťme nyní svoji pozornost k empirickým poznatkům: Protaženě exponenciální průběh relaxace se objevuje typicky u neuspořádaných systémů [Scher]. Příkladem z

⁴ Skutečně, je to celkem jednoduchá matematická úloha, vychází, že poměr špičatosti (hodnota derivace v čase $t=0$) součtu exponenciál ku špičatosti střední exponenciály je roven poměru aritmetického ku harmonickému průměru časových konstant jednotlivých exponenciál, a ten je jak známo vždy větší nebo roven jedné.

oblasti poréznímu křemíku dosti blízké je transport a luminiscenční doznívání u amorfních polovodičů (např. a-Si:H). Čím jsou tyto systémy charakteristické?

Energetické schema takového neuspořádaného polovodiče je na obr. VI.1. Nachází se v něm množství lokalizovaných stavů a při dostatečné energii může nosič zaujímat také stav vodivostní, delokalizovaný. Pohyb nosičů mezi lokalizovanými stavy může v principu probíhat dvojím způsobem: Buďto je nosič vybuzen do vodivostního stavu, načež relaxuje a sedá si na jiné místo, nebo může přejít z jednoho lokalizovaného stavu do druhého přímo - tunelováním. Transport nosiče náboje látkou uskutečňovaný prvním způsobem se nazývá *opakované zachycování* (anglicky 'multiple trapping'), pokud nosič látkou tuneluje, říká se tomu *poskakování*⁵ (anglicky 'hopping'). Oba mechanismy transportu se liší především závislostí na teplotě. Opakované zachycování je vzhledem k excitačně-relaxačnímu mezikroku, který obstarávají fonony, značně teplotně závislé, naproti tomu tunelování a tím i poskakování se zpravidla jako teplotně závislé neuvažuje. Uvážíme-li ovšem, že i v poskakování se mohou vyskytovat přechody na energeticky výše položené stavy, dá se nakonec očekávat závislost na teplotě i tam. Budeme zde proto hovořit o pohybu nosiče přes jednotlivé lokalizované stavy jako o přeskakování s jistou mírou tepelné aktivace (kterou se budeme snažit určit).



Obr. VI.1 : Schema energetických hladin neuspořádaného polovodiče. Znáznorněny jsou i transportní procesy: zachycování a poskakování [Scher].

Souvislost porézního křemíku s amorfním polovodičem je zřejmá. Schema na obr. VI.1 můžeme klidně považovat za znázornění krystalku P-Si. Vodivostní pás přitom bude představovat stavy rozprostřené po krystalkovém objemu, nebo případně pouze po povrchové vrstvě; oba případy jsou ale prakticky nerozlišitelné, a tak je budeme brát jako jeden.

Co se týče původu protažené exponenciály, není tato otázka dořešena ani u amorfních polovodičů, nicméně se nejčastěji předpokládá, že protaženě exponenciální luminiscenční dynamika vzniká právě jako důsledek přeskakování excitovaných nosičů mezi jednotlivými zachytnými centry před vlastním luminiscenčním aktem (mají různou

⁵ možná by bylo výstižnější proskakování; česká terminologie zde ještě není ustálená.

vzdálenost, odtud disperze procesu) a toto vysvětlení pak někteří autoři přenášejí i na P_{Si}. Je to samozřejmě nutno upřesnit a také pokud možno prověřit.

Analogie s amorfními polovodiči nám posloužila hlavně k představení pásového schématu a možnosti pohybu excitovaných nosičů, které budeme v P_{Si} uvažovat. Byla to příprava na

Všeobecný rozbor situace po pulsní excitaci

Situace v P_{Si} po excitaci, při postupném návratu do tepelné rovnováhy, může být ledasjaká. P_{Si} je složitý materiál, uspořádaný jen místy - v jádrech krystalků, a (hypotetických) možností pro chování excitovaných nosičů existuje velmi mnoho. Obecnou metodou zde je 'vidět' co nejvíce těchto možností a při následném srovnávání s experimentálními výsledky vyloučit ty nepravé. Luminiscenční doznívání nám přitom poskytuje jen omezenou třídu údajů, a tak se musíme připravit na to, že k jasnému či jednoznačnému výsledku v mnohých ohledech nedospějeme.

Zkoumáme-li chování excitovaných nosičů, zajímá nás způsob přenosu excitace strukturou a závěrečný rekombinační akt. Možnými kanály nežářivého procesu jsme se zabývali ve III. kapitole a dospěli jsme k tomu, že v úvahu připadá rekombinace Augerova a rekombinace na poruchách v povrchové vrstvě (typickou poruchu představuje nenasycená volná vazba).

Zářivý proces jsme po zevrubné diskusi v kapitole IV. přiřkli lokalizovaným centřům v povrchové vrstvě, nejspíš na její vnitřní straně - na rozhraní křemíkového jádra krystalku a vnější zoxidované vrstvy.

A co pohyb excitace, přechod mezi jednotlivými excitovanými stavy?

Máme zde stavy povrchové lokalizované a objemové delokalizované. Přechody mohou tedy nastat mezi dvěma povrchovými stavy (dá se představit i, že by příslušely různým krystalkům), dále mezi povrchovým a objemovým stavem a také mezi objemovými stavy dvou sousedních krystalků - protunelováním excitace skrze izolující bariéru. Jako zastánci povrchového modelu uvažujeme přirozeně, že po excitaci, které se ujímá objemový stav, následuje relaxace do povrchově lokalizovaného stavu. Náběh pomalé složky luminiscence začíná nejpozději po odeznění složky rychlé, tedy s prodlevou nanejvýš řádově ~ 100 ps. Z toho plyne, že také onen relaxační krok netrvá déle a asi 1 ns po excitaci už tedy s určitostí očekáváme excitace lokalizované v povrchové vrstvě. Nevíme přesně jaká je nějaká typická energetická velikost relaxačního mezikroku, nicméně vzhledem k energetické pološířce luminiscenčního pásu $\sim 0,4$ eV a silné lokalizaci povrchových stavů si troufáme odhadnout, že bude v průměru mnohem větší než $kT \approx 25$ meV a tudíž zpětná excitace do objemového stavu je málo pravděpodobná, a i když třeba občas nastane, je jen součástí excitačně-relaxačního mezikroku zprostředko- vávajících přeskok nosiče na jiné záchytné centrum (popřípadě jen povyskočení na tomtéž centru).

Pohyb excitace strukturou tedy budeme uvažovat jenom po lokalizovaných stavech v povrchové vrstvě.

Příznivec objemového modelu tady s námi samozřejmě souhlasit nebude, stěží uzná vůbec existenci povrchových zachytných center. Přesto schema na obr.VI.1 může přijmout i on. Jednotlivé lokalizované stavy ovšem pro něj nebudou představovat povrchově lokalizované stavy, nýbrž objemové stavy jednotlivých krystalků. Tak i on je na tom při vykládání poexcitační dynamiky vlastně podobně. Má v podstatě stejné schema jednotlivých vzbuzených stavů (obr.VI.1) a zkoumá přenos excitace mezi nimi a rychlosti zářivých a nezářivých procesů. Závěry, ke kterým dospějeme bude proto obvykle možné přenést i do objemového kontextu a naopak úvahy zastánců objemu (řadí se k nim např. jeden z nejdůkladnějších badatelů ve věcech doznívání - Pavesi) bude možné převést do rámce modelu povrchového a zapojit do naší diskuse.

Předpokládáme tedy rychlé zachycení excitace v povrchové vrstvě a zvažujeme možnosti jejího pohybu. Tato povrchová vrstva necht' pokrývá krystalek dostatečně malý, tak aby se alespoň některé lokalizované luminiscentní stavy nacházely pod hranou pásu objemových stavů, a také neobsahující nějakou nezářivou past s dominantním vlivem. Takové krystalky jsme ve III. kapitole nazvali jako *světlé*, neboť jen v nich může excitace skončit zářivě. Ostatní krystalky, které jsou buď příliš velké, takže se luminiscentní stavy nacházejí nad hranou pásu objemových stavů nebo s dominantním působením nezářivé pasti naopak označujeme jako *tmavé*. Excitace, kterou jednou zachytí, se už v luminiscenční foton nepromění. (Oprávněnost tohoto dělení krystalků dokládá pozorované zvyšování luminiscenční účinnosti při menší střední velikosti krystalků v P_{Si} vzorku [Kanem-Rep], [Hilbrich], [Mihalescu], které ovšem souvisí také s jejich větší vzájemnou izolací v útlejších strukturách.)

Excitace se tedy může při svém pohybu povrchovou vrstvou, která se rozprostírá od jednoho krystalku k druhému, ocitnout na území tmavém, tudíž z hlediska luminiscence v nenávratnu. Toto nastává především u nízkoporézních vzorků, kde jednotlivé krystalky nejsou dostatečně izolovány. [Hilbrich] pozoroval, že účinná luminiscence P_{Si} se objevuje až u vzorků s porositou 65% a vyšší. Podobné výsledky nalézáme i u Pavesiho [Pavesi96], který při svém měření navíc zjistil, že se jeho vzorky s porositou větší než 65% mají stejné časové konstanty doznívání, zatímco vzorky s porositou nižší mají doznívání rychlejší a to tím víc, čím menší je jejich porosita (viz obr.V.17d). [Kanemitsu93] získal velice podobné charakteristiky doznívání (i kontinuální luminiscence) u P_{Si} i u zoxidovaných křemíkových kuliček, kde je izolace prakticky dokonalá. To všechno ukazuje na to, že u účinně luminiskujících vzorků *není třeba uvažovat přenos excitační energie mezi krystalky* a izolující bariéry pravděpodobně účinkují i na nosiče v povrchové vrstvě.

Jiná možnost nezářivého konce excitace je, že nezářivá past číhá např. na vnějším povrchu krystalku světlého nebo někde v oxidové vrstvě, takže bezprostřední vliv na krystalek nemá, ale excitace k ní může při pohybu povrchovou vrstvou s jistou pravděpodobností protunelovat, nebo tepelně přeskočit. Ohledně nezářivých procesů pak zbývá ještě možnost Augerovy rekombinace při setkání excitace s jinou excitací. Toto setkání nelze předem vyloučit či prohlásit za nepravděpodobné:

Při buzení krátkým pulsem s plošnou energií 50 mJ/cm^2 a absorpčním koeficientu pro vlnovou délku 532 nm $\alpha \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ ⁶ vychází pro vzorek s porositou 70% a střední velikostí krystalku 3 nm ⁷ excitací na jeden krystalek.

Počet povrchových center neznáme, ale odhadujeme, že je menší než 300, což je asi počet atomů na povrchu krystalku. Augerovy procesy závisí především na hustotě excitovaných nosičů a tedy na intenzitě buzení (mimo to také, skrze absorpční koeficient, na vlnové délce). [Koyama] zkoumal rychlosti doznívání na různých vlnových délkách v závislosti na energii budícího pulsu a nezaznamenal žádné změny, ani když buzení posílil 80-krát. Pavesi zaznamenal při 20 K, kdy je doba doznívání velmi dlouhá ($\sim 1 \text{ ms}$), po 40-ti násobném zvětšení budící intenzity pokles doby doznívání asi o 20%. [Murayama92] zjistil přímou úměrnost mezi luminiscenčním výkonem a budící intenzitou až asi do 3 W/cm^2 , kdy se závislost od přímky začala odklánět.⁷ Jako možnou příčinu udává Augerův proces nebo nasycování luminiscentních stavů. Pravděpodobná je zde však i další možnost, a sice posílení nezářivých procesů ohřevem vzorku svazkem (šlo by prokázat jednoduše setrvačností stavu).

Všechny uvedené výsledky hovoří proti Augerovi rekombinaci jako významném rekombinačním kanálu při luminiscenčním doznívání pomalé složky.

A co zářivá rekombinace?

Liší se excitované stavy zachycené v povrchové vrstvě výrazně pravděpodobností fotonové emise? Vyloučit to nelze. Někteří autoři dokonce uvažují, že se elektron s dírou hledají po lokalizovaných stavech dokud se nenaleznou a nezrekombinují. To by pak byl jen speciální případ výše uvedeného a sice takový, že excitace prochází jednotlivými stavy s malou pravděpodobností rekombinace, až se dostane do stavu, kde je tato pravděpodobnost velká. Jestliže chceme získat nějaké bližší informace o zářivých či nezářivých procesech (ujasnit si, které z načrtnutých možností se uplatňují více a které méně a jak) a to vše na základě výsledků luminiscenčního doznívání, musíme si nejprve položit základní otázku:

Je křivka doznívání určena zářivými nebo nezářivými procesy?

Snad si zde vzpomeneme na přece jen nízkou luminiscenční účinnost P_{Si} (udává se nejvýše kolem 5% ⁸) a jsme v pokušení připsat řízení časového vývoje luminiscence nezářivým procesům. Tato účinnost je však vnější kvantovou účinností a odpovídající vnitřní kvantová účinnost je vzhledem ke zpětnému odrazu a reabsorbci části vyzařených

⁶ Odhadnuto na základě článku [Malý], tzn. jde o parametry zhruba odpovídající i našemu experimentu. Uvedený absorpční koeficient (hodnota podle Obr. 1 v [Malý]), vzhledem k relativně dlouhé exc. vlnové délce, odpovídá absorpční délce $20 \mu\text{m}$, což je zároveň zhruba tloušťka porézní vrstvy !

⁷ Zajímavé je, že Murayamovi se luminiscenční spektrum při zesilování buzení neměnilo, zatímco Koyama pozoroval v pulsním režimu jeho modrý posuv (až o 100 nm při 80-násobném zvětšení pulsu)

⁸ Je mimo jiné silně závislá na excitační vlnové délce, viz [Pavesi96], [Rosenbauer] aj.

fotonů větší. Podle výpočtů [Thieß] se u 80%-porézního vzorku dostane ven z porézní vrstvy jen asi 12% krystalky emitovaných fotonů. Vnitřní kvantová účinnost odpovídající pěti procentům vnější vychází mezi 40 a 50%. Zásadní chyba zde však spočívá v opomenutí dvou odlišných skupin: tmavých a světlých krystalků. O účinnosti luminiscence (mimo jiné) rozhoduje, kolik je ve vzorku kterých. *Tvar luminiscenčního doznívání přitom určují jen zářivé a nezářivé děje probíhající v krystalcích světlých* a jenom těmi se tedy budeme dále zabývat.

Časová konstanta doznívání se dá pomocí časových konstant zářivých a nezářivých procesů vyjádřit:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (\text{VI.2})$$

a vnitřní kvantová účinnost (resp. intenzita lum.) je

$$I \propto \eta_{int} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}} \quad (\text{VI.3})$$

což se dá přepsat jako

$$\frac{I}{\tau} \propto \frac{1}{\tau_r} \quad (\text{VI.4})$$

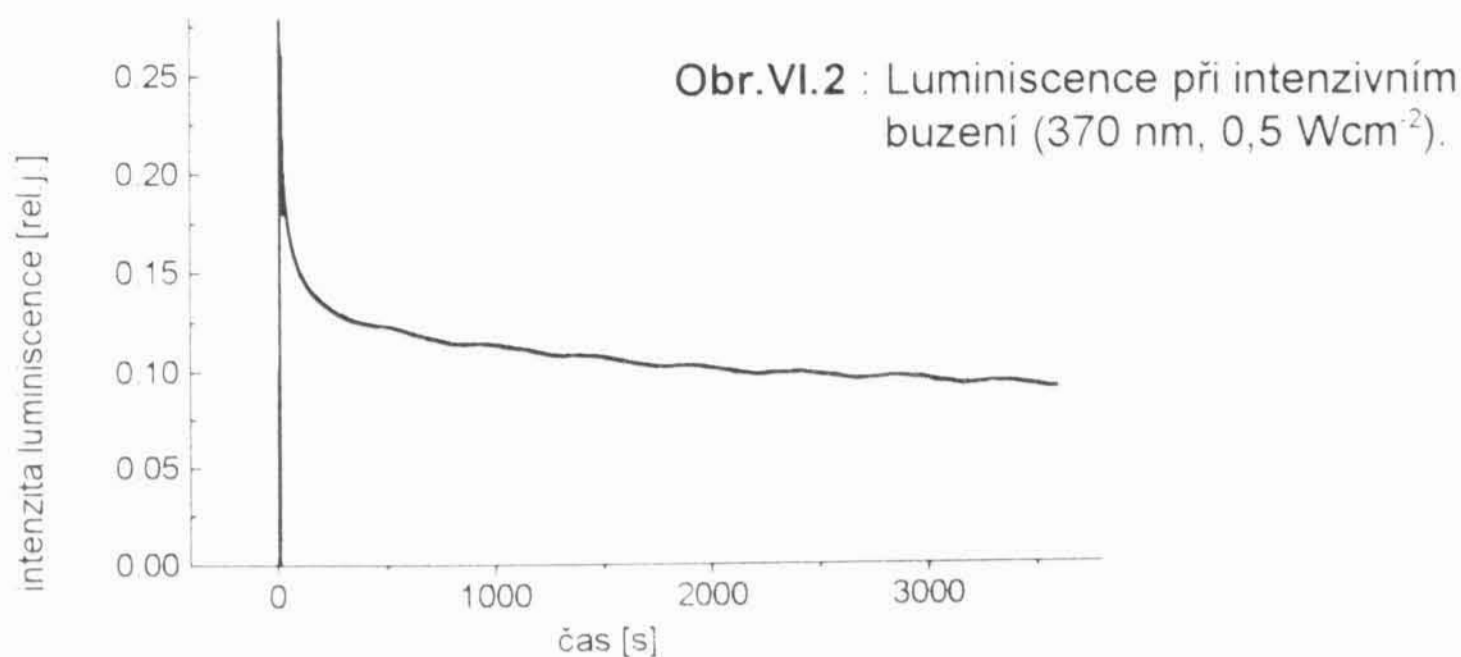
Podle posledního vztahu lze určit relativně vývoj zářivé doby života, známe-li odpovídající vývoj luminiscenční intenzity a konstanty doznívání. Principiálně však nelze nějakým podobným způsobem získat teplotní vývoj nezářivých procesů. Např. vztah upravený z (VI.2)

$$\frac{\tau_r}{\tau} = 1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} \quad (\text{VI.5})$$

nám nepomůže, když neznáme aspoň při některé teplotě kvantovou účinnost (týkající se světlých krystalků). Existence tmavých krystalků přitom zmaří každý pokus o její určení.

Abychom alespoň hrubě zjistili do jaké míry ovlivňují nezářivé procesy luminiscenční doznívání, provedli jsme následující experiment. Změřili jsme luminiscenční doznívání a vzorek jsme pak ozářili UV lampou v naději, že vysokoenergetické fotony ultrafialového světla poškodí pasivaci porézní vrstvy, počet nezářivých pastí vzroste, tím pádem luminiscenční intenzita poklesne a nové měření luminiscenčního doznívání ukáže, zda se doba doznívání zmenšila v soulase s poklesem intenzity. Nic se však bohužel nestalo, pozorovatelně se s ozářením vzorku neměnila ani intenzita, ani časová konstanta doznívání a k očekávaným procesům nedošlo ani při 60-minutovém ozařování laserovým svazkem s vlnovou délkou 370 nm a intenzitou na vzorku $\sim 0,5 \text{ W/cm}^2$ (viz obr.V.2). Došlo pouze k poklesu intenzity asi na 1/2 původní hodnoty, který byl však vratný, proto ho vysvětlujeme pouhým ohříváním exponovaného místa.

Naše vzorky se tedy ukázaly být značně odolné, na rozdíl od vzorků ozařovaných v [Koch] nebo [Tischler], kde intenzita luminiscence dramaticky poklesala. Zřejmě se o to zasloužila už tři roky na vzduchu volně probíhající oxidace.



O relativním významu zářivých a nezářivých procesů si přesto dovolíme vyslovit názor v následujícím článku.

Teplotní závislost luminiscenční intenzity a doznívání

Teplotní závislost luminiscenční intenzity, tak jak jsme ji změřili, je na obr.V 13. Až do přibližně 200 K je její průběh v rámci přesnosti měření konstantní, při teplotách vyšších se objevuje mírný pokles. Na základě (VI.3) tedy dostáváme, že teplotní vývoj τ_r je zhruba stejný jako vývoj τ a v takovém případě existují pro vývoj τ_{nr} podle (VI.5) dvě řešení. Buďto je $\tau_r(T) \propto \tau_{nr}(T)$, tedy teplotní závislost obou dob života, zářivé i nezářivé, je stejný, nebo $\tau_r \ll \tau_{nr}$ a $\tau \approx \tau_r$, tedy rychlost nezářivé rekombinace je vzhledem k zářivé zanedbatelná a průběh doznívání určují zářivé procesy.

Zdá se nám ne příliš pravděpodobné, že by zářivé i nezářivé procesy měly prakticky stejnou teplotní závislost a přikláníme se k druhému řešení. Z toho, že intenzita luminiscence zůstává na stejné úrovni, i když se doba doznívání dramaticky mění, zkrátka usuzujeme, že doznívání neřídí procesy nezářivé. Máme i druhý argument, i když slabší: časové konstanty doznívání při pokojové teplotě sebrané z různých zdrojů (viz tabulka V.1 - rozpětí konstant je 15 až 40 μm) jsou si dost blízké. Domníváme se, že kdyby doznívání určovaly nezářivé přechody, rozptyl časových konstant tak rozmanitých vzorků by musel být větší, tak jako jsou velké rozdíly v intenzitách jejich luminiscence⁹ (viz např. [Kanem93], pozorovali jsme to jasně i na našich vzorcích).

Podívejme se nyní na změřené teplotní závislosti luminiscenční intenzity k jiným autorům (obr.V.15). Jejich výsledky se v této věci značně liší. [Kanem-Rep] (obr.V.15f) hlásí prudký pokles luminiscence pod 100 K, něco podobného změřil také [Calcott] a pokles intenzity s klesající teplotou se objevuje, i když už ne tak výrazně, ve čtyřbodovém grafu [Ventury](obr.V.15d). Přibližně konstantní intenzita luminiscence až do 200 K a pak mírný pokles zaznamenali kromě nás [Malý94], [Rosenbauer2], [Murayama96], [Ookubo]

⁹ Zde hraje roli samozřejmě i poměr světlých a tmavých krystalků ve vzorku.

a také [Kanemitsu-kul] u svých zoxidovaných Si kuliček (viz obr.V.15abce). Zajímáme se pochopitelně hlavně o tyto práce.

[Malý94] a [Murayama96] svá data prokládají tříparametrovou formulí¹⁰:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}} \quad (\text{VI.6})$$

a dostávají pro aktivační energii E_a teplotního zhášení, které tento vztah popisuje, blízké hodnoty ~ 100 a 130 meV ; $C \approx 85, 45$ a 60 . Žádné závěry z toho ale nevyvozují.

Rozborem vztahu (VI.6) zjišťujeme, že odpovídá úměrnosti $\frac{1}{\tau_{nr}} = C \frac{1}{\tau_r} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, kterou lze na zářivou a nezářivou část nejpřirozeněji rozdělit takto:

$$\frac{1}{\tau_{nr}} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{a} \quad \frac{1}{\tau_r} = \text{konst.} \quad (\text{VI.7 a,b})$$

tedy nezářivé procesy se teplotně aktivují s energií E_a a rychlost zářivých procesů je teplotně nezávislá. Konstanta C přitom vyjadřuje relativní význam obou procesů.

[Rosenbauer2] vystihuje teplotní závislost intenzity luminiscence vztahem podobným, i když odlišným¹¹:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + e^{\frac{kT}{E_b}}} \quad (\text{VI.8})$$

Rosenbauerovo odvození a tedy i interpretace tohoto vztahu jsou sice chybné, nicméně vztah samotný, se svými dvěma parametry I_0 a E_b , popisuje teplotní vývoj intenzity poměrně dobře (obr.V.15b), proto ho neztracujme. Co může ještě znamenat? Nabízí se interpretace podobná jako pro vztah (VI.6), teplotní nezávislost zářivé rekombinace a rychlost nezářivých procesů

$$\frac{1}{\tau_{nr}} \propto e^{\frac{kT}{E_b}} \quad (\text{VI.9})$$

Teplotní chování vyjádřené posledním vztahem (někdy zvané Berthelotovo) se dá připisat (resp. modelovat) tunelování nosičů skrze kmitající bariéru [John] a E_b se pak píše ve tvaru $E_b = \frac{M\Omega^2}{2\alpha^2}$, kde M je setrvačnost bariéry, Ω její frekvence a α je míra lokalizace nosiče.

¹⁰ Murayama přidává k tomuto vztahu ještě teplotně závislý koeficient, aby vysvětlil i pozorovaný mírný pokles intenzity při teplotách pod $\sim 100 \text{ K}$.

¹¹ Odvození tohoto vztahu zde neuvádíme. Rosenbauer jej sice provádí, je ale naprosto chybné. Vychází se v něm ze dvou základních předpokladů: jednak se z nízké účinnosti luminiscence vyvozuje, že dozívání je určeno nezářivými procesy, druhým předpokladem je exponenciální chvost hustoty stavů odvíjející od hrany vodivostního pásu. Oba předpoklady jsme zde již zpochybnili, nicméně přesto by je snad bylo možno přijmout, kdyby si je autoři svými výsledky nevyvrátili sami. Obdrželi z prokládání hodnotu $E_b \approx 100 \text{ meV}$ a kdyby si ji dosadili do svého vlastního stavu pro kvantovou účinnost luminiscence $\eta = \exp(-kT/E_b)$, dostali by, že v teplotním intervalu 0 až 300 K se kvantová účinnost pohybuje nad hranicí 80% ! (při nízkých teplotách se jim η blíží 1 dokonce bez ohledu na velikost E_b .)

Právě jsme tedy provedli interpretaci vztahů (VI.6) a (VI.8), která vychází z jejich podobnosti s výrazem (VI.3) a bere tedy nekonstantní sčítanec v jejich jmenovateli za podíl rychlosti nezářivého a zářivého procesu. Na základě této interpretace a hodnot, které citovaní autoři obdrželi pro konstanty C , E_a a E_b , dostáváme ve všech třech případech schodně, že při teplotách menších než 200 K byl zářivý proces v převaze nad nezářivým, přičemž pro teploty pod 150 K se jedná o převahu výraznou, takže ani není potřeba uvažovat teplotní nezávislost τ_r a lze klást $\tau_r \approx \tau$. To je závěr, ke kterému jsme dospěli i z našich měření.

Při rozboru teplotních závislostí intenzity luminscence tu mimo jiné byly představeny tři elementární teplotní závislosti, které mikroskopické děje mohou mít:

(a) termální aktivaci s aktivační energií E_a :

$$\frac{1}{\tau} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (\text{VI.10a})$$

(b) teplotní nezávislost: $\tau = \text{konst.}$

(c) Berthelotovo chování:

$$\frac{1}{\tau} \propto e^{\frac{kT}{E_b}} \quad (\text{VI.10c})$$

Jako příslušný proces je možno uvažovat tunelování do energeticky stejně vysoko nebo níže položeného stavu přes kmitající bariéru. O E_b přitom nelze v pravém slova smyslu hovořit jako o aktivační energii. Proces je aktivní už při $kT \rightarrow 0$ eV.

Podívejme se nyní jak jiní autoři změřili přímo tvar závislosti τ na teplotě. Jak již víme, všichni dostávají prodlužování doby doznívání se snižováním teploty. Teď půjde o to, jaký konkrétní tvar tato závislost má.

Nejprve dva zastánci objemového modelu: [Calcott] a [Pavesi].

Calcottův model uvězněného excitonu se základní hladinou rozštěpenou na níže položený tripletní stav s dlouhou dobou života ($\tau_T \sim ms$) a výše položený singletní stav s kratší dobou života ($\tau_S \sim \mu s$) jsme představili ve IV. kapitole (*Stupňovitá struktura spektra*). Pro rychlostní konstantu doznívání podle něj můžeme psát:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\frac{3}{\tau_T} + \frac{e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{\tau_S}}{3 + e^{-\frac{\Delta}{kT}}} \quad (\text{VI.10d})$$

kterýžto vztah se třemi parametry τ_T , τ_S a rozštěpením Δ (trojka je degenerační faktor tripletního stavu) vystihuje měřenou teplotní závislost doby doznívání velice dobře - viz obr.V.16d. Ve stejném obrázku je i teplotní závislost luminiscenční intenzity. K jejímu výkladu potřebuje Calcott kromě teplotně aktivovaného zářivého mechanismu vyjádřeného vztahem (VI.10d) ještě slabý ($\tau_{nr} \sim 5$ ms) teplotně nezávislý nezářivý kanál.

Na Calcottův model spoléhá i Pavesi [Pavesi96, 95, 93] a uvažuje tedy také doznívání určené zářivou rekombinací objemového excitonu. Vztahem (VI.10d) ovšem dokáže vystihnout svá data jen do $\sim 200\text{ K}$ (obr.V.16a). Nad touto teplotou musí do své interpretace zahrnout ještě nezářivé procesy, které tam, s už plně aktivovanými zářivými, soupeří. Podrobnější charakteristiku nezářivé rekombinace ani teplotní závislost luminiscenční intenzity Pavesi bohužel neuvádí.

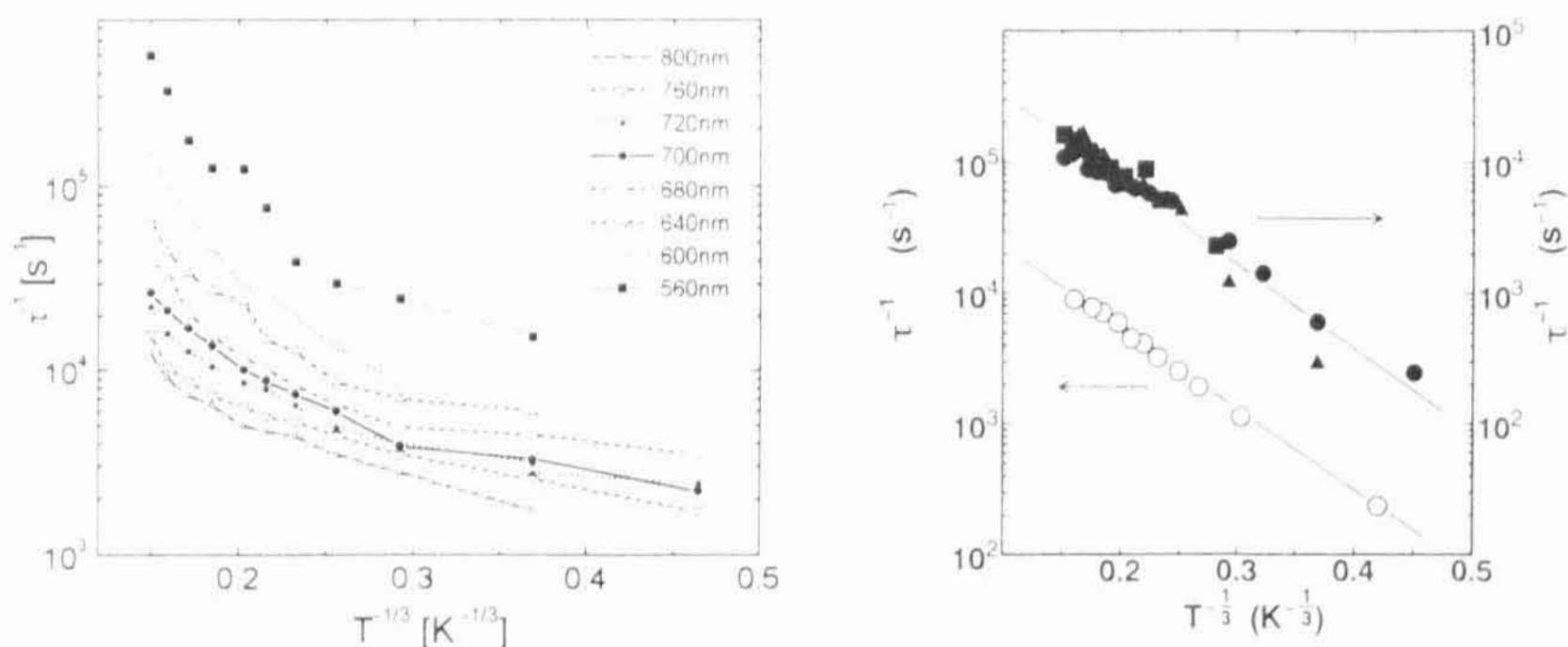
Naše data jsou Pavesimu dosti podobná a dokonce bychom zřejmě mohli na omezeném intervalu v oblasti nízkých teplot použít k jejich popisu závislosti (VI.10d). Nic bychom tím však nezískali. Samotný dobrý výsledek prokládání by stěží mohl být dostatečným důvodem pro přijetí 'rozštěpeného' modelu, ač by se třeba o rozštěpení dalo uvažovat i u povrchových stavů.

Specifickou teplotní závislost doby doznívání nacházíme u Kanemitsa, badatele, který důkladně zkoumá luminiscenci porézního křemíku i zoxidovaných kuliček. Zjistil, že u obou struktur je teplotní závislost časové konstanty doznívání velmi podobná (viz obr.V.16bc), a že se dá matematicky vystihnout vztahem

$$\frac{1}{\tau} \propto e^{-\frac{C}{T^{1/3}}} \quad (\text{VI.10e})$$

který popisuje rychlost poskakování nosičů v dvourozměrných systémech [Kanem93]. Z toho vycházející interpretace říká: «Teplotní závislost (VI.10e) ukazuje, že dynamika doznívání je určena rekombinačním procesem omezeným poskakování excitonů v kvazi-dvourozměrné oblasti na rozhraní mezi křemíkovým jádrem a povrchovou vrstvou.» [Kanem93], [Kanem-Rep].

Stejně jako Kanemitsu a jiní zastánci povrchového modelu, uvažujeme i my o poskakování po povrchových stavech. Prověřili jsme proto, zda-li i naše výsledky neodrážejí závislost (VI.10e) - viz obr.VI.3. Neodrážejí.



Obr.VI.3 : Porovnání našich výsledků s [Kanem93].

Podívejme se na naše výsledky nyní blíže (závislost τ na teplotě je v různých škálách na obrázcích V.7,8,9) Jdeme-li od pokojové teploty dolů, závislost se nejprve chová Berthelotovsky (VI.10c) - je lineární v grafu V.9, pak, při teplotách nižších než asi 100 K, je ale nárůst τ prudší a odpovídá spíše zamrzání rekombinace popsanému vztahem (VI.10a) - je lineární v grafu V.10. Spojíme-li nyní tento výsledek s našimi vývody o působení zářivých a nezářivých procesů, dojdeme k následujícímu závěru. Zářivý proces, který řídí při teplotách pod 200 K časový vývoj luminiscenčního doznívání, se při velmi nízkých teplotách nejprve klasickým způsobem teplotně aktivuje a nad 100 K je potom omezen hlavně teplotně závislým tunelováním. Nezářivý proces nabývá na významu až nad teplotou 200 K, souběžně s pozvolným snižováním luminiscenční intenzity. Žádná změna v teplotním chování doby doznívání s jeho nástupem ovšem nesouvisí. Buďto na to není ještě dostatečně silný, nebo je jeho teplotní závislost podobná jako u zářivého procesu.

Spektrální závislost luminiscenčního doznívání

V předcházející podkapitole se měli možnost setkat u různých autorů s mnohdy i naprosto různými teplotními závislostmi luminiscenční intenzity a teplotní vývoj časové konstanty doznívání, i když si aspoň zachovával monotónní trend, se také poněkud lišil. Nyní přistupujeme ke studiu závislosti, o jejímž tvaru panuje mezi badateli vzácná shoda. Vztah mezi emisní energií luminiscence a příslušnou charakteristickou dobou doznívání vyjadřují všichni vztahem

$$\tau \propto e^{-\Gamma E_{em}} \quad (\text{VI.12})$$

kde parametr Γ závisí na teplotě (závislost je vzhledem k tomu, že τ při zvyšování teploty klesá, rostoucí).

Je možné si představit několik mikroskopických mechanismů, které vedou k prodlužování luminiscenční odezvy na delších vlnových délkách.

(1) Tunelování nosičů přes bariéru k nezářivým pastem. Průchodnost bariéry je větší pro nosiče v energeticky výše položených stavech, neboť bariéra je pro ně menší.

(2) Větší lokalizace nosičů umístěných na energeticky níže položených stavech, popřípadě menší hustota a tím větší vzdálenost hlubších stavů, při uvažování prostorově oddělené elektronové a děrové části excitace, znamená menší překryv vlnových funkcí elektronu a díry a tím menší pravděpodobnost rekombinace.

(3) Termalizace nosičů v pásu lokalizovaných stavů během doznívání, to jest kaskádovité seskoky nosičů z výše položených do níže položených stavů.

První vysvětlení pochází od [Vial], který měřil doznívání při teplotách od 300 do 500 K a zjistil silnou korelaci mezi poklesem luminiscenční intenzity a zmenšováním časové konstanty doznívání. Uvažuje proto, že doznívání je řízeno nezářivými procesy. Nosič podle něj uniká z objemu¹² krystalku skrze bariéru tvořenou SiO₂ k nezářivé pasti

umístěné buď v oxidové vrstvě, nebo až za ní, na vnějším povrchu. Z tohoto modelu je pak vyvozen vztah pro průchodnost bariéry $P \propto \exp(E_{em}/\beta)$, který formálně odpovídá vztahu (VI.12); parametr β je nepřímo úměrný šířce bariéry. Vzhledem k teplotní nezávislosti tunelování však Vial nevysvětluje silný teplotní vliv na dobu doznívání (při zahřívání od 300 do 500 K se mu τ zmenšuje pětinasobně). Klasická teplotní aktivace (VI.10a) tady nepřípadá v úvahu, neb $kT \ll \beta = 1/\Gamma$ a rovněž $kT \ll 0,4 \text{ eV} \approx$ pološířka pásu všech lokalizovaných stavů. Snad by se to dalo dodatečně vyřešit kmitáním bariéry a tedy její propustnost by byla dána Berthelotovým faktorem $\exp(kT/E_b)$, kde E_b by podle Vialových dat muselo být asi 10 meV. Zhruba stejná teplotní závislost vychází shodou okolností i z našich měření; měřili jsme ovšem na jiném teplotním intervalu a připisujeme ji zářivému procesu.

U druhého výkladu spektrální závislosti doby doznívání se setkáváme se stejným problémem jako u původního Vialova návrhu - nevysvětluje teplotní chování. A skutečně je velice těžké tento problém odstranit, když rychlost rekombinace závisí prakticky jenom na energetické hloubce nebo prostorové vzdálenosti lokalizovaných stavů. Dá se to vyřešit snad opět jenom kmitající bariérou a první dva návrhy se pak tedy liší pouze dominancí zářivého nebo nezářivého procesu. V obou případech je rekombinační rychlost řízena tunelováním skrze kmitající bariéru, jednou se však jedná o tunelování k nezářivé pasti, podruhé jde o protunelování elektronu k díře (či naopak).

Výhodou třetího vysvětlení by mohlo být, že jeho platnost není bezprostředně svázána s konkrétním rekombinačním mechanismem¹³. Týká se dějů, které mu předcházejí. Střední doba rekombinace je podle něj pro všechny lokalizované stavy zhruba stejná, a kdyby neprobíhaly seskoky excitací z výše do níže položených stavů, tak by se žádná výraznější závislost doby doznívání na excitační energii nepozorovala. Protože však tyto seskoky probíhají a tento kaskádní proces, neboli termalizace v pásu lokalizovaných stavů, je poměrně účinný, prodlužuje se výrazně luminiscenční odezva na nižších energiích a na vyšších se zase výrazně zkracuje. Vlastní rekombinační doba tedy určuje doznívání na vlnové délce někde poblíž středu luminiscenčního pásu, kdežto doznívání na okrajích spektra bude více či méně dáno rychlostí kaskádního procesu. Typicky se při pokojové teplotě liší časová konstanta doznívání na okrajích spektra o dva řády. To znamená, že doznívání na těchto okrajích je v rozhodující míře určeno procesem kaskádním. Rychlost seskakování přitom nemá důvod být závislá na teplotě a teplotní vývoj doby doznívání je proto určen pouze teplotní závislostí samotného rekombinačního aktu (i na spektrálních okrajích).

Zbývá ještě vyložit teplotní chování parametru Γ . Jeho hodnota nám při snížení teploty od pokojové na 20 K klesla asi na jednu polovinu a ostatní autoři [Ookubo], [Kanem-Rep] pozorovali její pokles ještě mnohem prudší (viz obr.V.17), při 20 K byla jimi měřená doba doznívání dokonce už téměř spektrálně nezávislá.

¹² Je zřejmé že model můžeme bez obtíží vsadit i do rámce povrchového modelu; viz poznámka v textu na str. 65

¹³ Bohužel nemáme k dispozici měření, které by ukazovalo, zda-li se prudký spektrální průběh doby doznívání objevuje bez ohledu na převahu zářivého či nezářivého rekombinačního procesu. Dalo by se to snad zjistit na našem vzorku, a sice při teplotách nad 300 K, kde lze očekávat zmožnění nezářivých procesů.

Posledně zmiňovaný model něco takového ovšem vysvětlit nedovede. Kaskádní proces, který v něm hodnotu parametru Γ určuje, se uvažuje jako teplotně nezávislý. Ledaže bychom ještě dodatečně našli způsob, jak mu teplotní závislost připsat. Geometrie lokalizovaných stavů se s teplotou určitě nemění, co se ale může měnit, je jejich obsazení. Skutečně, střední doba života se při nízkých teplotách prodlužuje, to znamená, že vyprazdňování spodních stavů je pomalejší a kaskáda se tudíž utlumuje. Toto vysvětlení ovšem automaticky předpokládá, že počet excitovaných nosičů v každém krystalku je dostatečný a na tomto množství nosičů by pak také rychlost kaskády měla podstatně záviset. Nic takového se však nepozoruje. [Koyama], který prováděl měření spektrálního průběhu doby doznívání v závislosti na intenzitě buzení (a potažmo hustotě excitovaných nosičů) zjistil, že tato závislost se nemění ani při 80-ti násobném nárůstu energie v budícím pulsu. Také bychom uvedeným způsobem těžko vysvětlili tak plochou závislost, jako při velmi nízkých teplotách měřili [Ookubo] nebo [Pavesi96]. Poslední možností jak zavést teplotní závislost do kaskády je tedy připsat ji přímo každému jednotlivému seskoku. Tak například bychom prohlásili seskok (zase) za tunelování skrze kmitající bariéru, které se, jak známo, při nízkých teplotách utlumuje.

Tak tedy celé teplotně-spektrální chování doby doznívání by se s kaskádou dalo vysvětlit.

Je tu však ještě jedna věc, se kterou musí být kaskáda v souladu: teplotní a spektrální chování luminiscenční intenzity. Namísto souladu však nacházíme zásadní rozpor! Kaskáda nosičů mimo jiné znamená přenos excitační energie z horních do dolních lokalizovaných stavů. Tento přenos je při nízkých teplotách malý, zatímco při vyšších, při pokojové teplotě, enormě narůstá. To musí vést k výrazným změnám v luminiscenčním spektru. Tak například u našich měření (viz obr.V.10) je při 20 K doba doznívání na dlouhovlnné straně spektra asi 10-krát větší než na krátkovlnné, zatímco při pokojové teplotě už je to 100 krát. To znamená, že hypotetická kaskáda přenáší asi desetinásobně více energie a poměr luminiscenční energie vyzářené na dlouhovlnném a krátkovlnném okraji spektra by měl vzrůst rovněž asi 10 krát. Nic takového se však ve skutečnosti neděje (viz obr.V.13). Ani Ookubo, ani Pavesi žádný výrazný spektrální posuv také nezaznamenali. Kaskáda nosičů tedy jako vysvětlení spektrální závislosti doby doznívání odpadá. Rozdílná doba doznívání výše a níže položených stavů nesouvisí s nějakým přenosem energie mezi nimi. To, že zkrácení luminiscenční odezvy na krátkovlnné straně spektra je při zvyšování teploty až na pokojovou asi desetinásobně větší než na straně dlouhovlnné a přitom vzájemný poměr odpovídajících luminiscenčních intenzit zůstává prakticky stejný (dokonce ani absolutní hodnoty se s růstem teploty výrazně nemění) naznačuje, že to vedle kaskády nejsou ani nežádoucí procesy, co určuje doznívání.

Jeví se to zkrátka tak, že doznívání na každé vlnové délce řídí zářivý rekombinační proces s vlastní časovou konstantou, která má i svůj vlastní teplotní vývoj. Výklad těchto závislostí jsme již podali. Jako mikroskopický mechanismus, který řídí teplotní chování, si lze představit tunelování přes kmitající bariéru. Možné příčiny pomalejší rekombinace u níže položených stavů jsou (s předpokladem oddělené lokalizace elektronu a díry) silnější lokalizace a/nebo větší střední vzdálenost těchto stavů (návrh (2)). Musíme však ještě vysvětlit závislost Γ na teplotě (resp. E_b na emisní energii), neboli vysvětlit teplotně-spektrální závislost rychlosti rekombinace v úplnosti. To je ale problém. Nevíme, jak vyložit zplošťování spektrální závislosti τ (resp. zmenšování Γ) při nízkých teplotách,

když je tato závislost daná rozdílnými středními vzdálenostmi stavů na nižších energetických hladinách a/nebo přímo jejich polohou (resp. stupněm lokalizace). A tak jedinou možností zde asi je spolehnout se pouze na model kmitající bariéry a prohlásit, že aktivační parametr E_b daný vlastnostmi bariéry, je menší pro nosiče s vyšší energií, to jest průchodnost kmitajících bariér, skrze které rekombinují e^-h^+ páry s vyšší energií, roste s teplotou rychleji, konkrétně z platnosti (VI.10c) a (VI.12) dostáváme $E_b = C_1 E_{em} + C_2$, kde C_1 a C_2 jsou konstanty už teplotně i spektrálně nezávislé.

To je tedy výsledek naší (v poslední fázi úporné) snahy nalézt nějaký mikroskopický mechanismus, který by co nejuplněji vysvětlil změřené teplotní a spektrální charakteristiky luminiscenčního doznívání.

Závěr ze VI. kapitoly - Chování excitovaných nosičů v PSi

Zkoumali jsme zde luminiscenční doznívání, nezabývali jsme se však jeho rychlou složkou. O chování excitovaných nosičů se začínáme zajímat až po jejím odeznění, asi 1 ns po excitaci. V tu dobu už je pomalá složka doznívání v plné síle, a tak očekáváme, že i excitované nosiče už jsou usazeny v lokalizovaných stavech v povrchové vrstvě. Šířka luminiscenčního pásu i silná lokalizace stavů (zjištěná ve IV. kapitole) nám dále naznačují, že nosiče mohou být jen velmi zřídka vyzdviženy zpět do objemového (případně povrchového delokalizovaného) stavu, a i kdyby se tak stalo, zase by se rychle zachytily. Jejich pohyb se tedy uvažuje pouze mezi lokalizovanými stavy. A teď zásadní otázka:

Nastává tento pohyb mezi lokalizovanými stavy skutečně?

Žádný přesvědčivý argument jsme pro to nenalezli, ba dokonce jsme jeden druh pohybu vyloučili - kaskádu neboli postupnou termalizaci v pásmu lokalizovaných stavů. Přestože pozorujeme u energeticky nižších stavů delší luminiscenční odezvu, nesouvisí to s příchodem excitovaných nosičů na tyto stavy ze stavů vyšších. Nosiče rekombinují na těžce energetické hladině, na které se krátce po excitaci nacházely a pohyb tedy probíhá nanejvýš mezi stejně energeticky vysoko položenými stavy. Jako takový je ovšem časově spektroskopickými metodami *neidentifikovatelný* (rozměry krystalků jsou tak malé, že nám nepomůže např. ani metoda přechodné mřížky). Zůstává pak otázkou, jestli je tento pohyb vůbec možný. Vzhledem k naší představě energeticko-prostorového schématu PSi (obr. VI.1), o tom silně pochybujeme. Navíc máme v záloze ještě jeden argument proti pohybu nosičů mezi jednotlivými stavy: excitačním fotonům zůstává i po transformaci na fotony luminiscenční (kterou obstarávají excitované nosiče) jistý stupeň původní polarizace [Koyama2], [Kanem-Rep].

Původ veškerých vlastností luminiscence tedy připisujeme vlastnímu rekombinačnímu aktu a pro jejich vysvětlení se obracíme pouze na akt samotný. Z nezářivých kanálů jsme uvažovali tunelování k nezářivé pasti a teplotní zhášení lum.center. Augerovu rekombinaci jsme vyloučili na základě slabé závislosti luminiscenční účinnosti na intenzitě excitace. V případě zářivého aktu můžeme nanejvýš rozlišovat nakolik jsou odděleně lokalizovány elektron a díra. To, že časově integrovaná intenzita luminiscence se s teplotou ztlačně nemění (trochu poklesá až nad 200 K), přestože se doba doznívání při

zvyšování teploty dramaticky zkracuje a dokonce ani spektrum integrované luminiscence se nemění, i když je teplotní vývoj doby doznívání značně spektrálně závislý, je pro nás dostatečným důvodem k tvrzení, že luminiscenční doznívání je řízeno zářivou rekombinací.

Nějaký jednoduchý model rekombinačního procesu, který by vysvětlil celou spektrálně-teplotní charakteristiku doznívání jsme ovšem nenašli. Všechny mechanismy, které jsme zvažovali, dokázaly vysvětlit vlastnosti doznívání jen částečně. Pokud si přesto přejeme 'mít' nějaký model, odkazujeme na předposlední odstavec předešlé podkapitoly, kde je specifikováno tunelování přes kmitající bariéru s aktivačním parametrem závislým na energii rekombinujícího elektron-děrového páru. Tento mechanismus dokáže modelovat chování luminiscenční odezvy našeho vzorku při teplotách od 80 do 300 K. Při teplotách nižších je třeba vzít do úvahy ještě klasickou teplotní aktivaci.

Z uvedeného plyne samozřejmě i náš výklad protažené exponenciály. Tuto časovou závislost vysvětlíme, řekneme-li prostě, že rekombinační proces je disperzní. A rozptýl v rychlostech rekombinace na každé hladině lze skutečně v neuspořádané povrchové vrstvě očekávat. O výklad spektrálně-teplotních charakteristik parametru protaženosti β se zde pokoušet nebudeme, pouze poznamenáváme, že nesouvisí pouze s rozmístěním lokalizovaných stavů, jak je patrné z vlivu teploty na jeho hodnotu (viz obr. 14).

Po *celkem určitých* závěrech, které zde byly proneseny, je přirozené ptát se do jaké míry jsou tyto závěry obecné nebo do jaké míry se vztahují pouze na náš konkrétní případ. Jako v celém porézně-křemíkového výzkumu, vyskytují se i při studiu luminiscenčního doznívání potíže s odlišným chováním různě vyráběných vzorků. Neznáme většinou rozdíly ve struktuře těchto vzorků, a tak potom zpravidla nelze určit ani původ jejich odlišného chování. Při pátrání po luminiscenčním mechanismu ve IV. kapitole jsme tuto potíž překlenuli vymezením určité třídy vzorků, jejichž podobné chování i historie výroby měly být zárukou stejného luminiscenčního původu. U doznívání nemáme dostatek měření na různých vzorcích, a tak něco takového nemá význam. Kromě našich vlastních výsledků známe vlastně pouze tři další systematické studie spektrálně-teplotních charakteristik doznívání ([Ookubo], [Pavesi], [Kanemitsu]). Nelze tedy říci, než: Závěry, které tu činíme o chování excitovaných nosičů, lze přenášet na jiné P-Si vzorky je potud, pokud i ony projevují ty luminiscenční vlastnosti, na jejichž základě byly tyto závěry vyvozeny.

VII. Závěr

Hlavním předmětem této práce bylo zkoumání chování fotoexcitovaných nosičů v porézním křemíku. Výzkumným nástrojem nám byly metody optické, zejména jsme se zajímali o různé vlastnosti luminiscence. K dispozici jsme měli velké množství článků, které publikovali různí autoři v minulých sedmi letech celkově intenzivního, ale obsahově roztrášeného výzkumu P_{Si}. Střípky jednotlivých prací jsme se pokoušeli složit do útvaru, který by pokud možno co nejobsáhleji a co nejvěrněji zrcadlil mikroskopickou podstatu makroskopických pozorování. Nespolehali jsme se přitom na to, co v jednotlivých úlomcích viděli jejich autoři, nechali jsme si od nich sice poradit, ale popisujeme zde jen to, co jsme uviděli sami. Nyní tedy shrneme, k čemu jsme dospěli, a naznačíme i jak.

Nejprve jsme zjišťovali strukturu vlastního porézního materiálu. Tvoří ji více či méně pospojované krystalky různých velikostí a tvarů s krystalickým jádrem a neuspořádanou povrchovou vrstvou, která vedle křemíku obsahuje i atomy kyslíku a vodíku. Mnohé krystalky jsou tak malé, že v nich kvantové jevy způsobují rozšíření zakázaného pásu i na více než dvojnásobek.

Kladli jsme si otázku, v čem tkví příčina vysoké luminiscenční účinnosti P_{Si} ve viditelném oboru ve srovnání s jinými křemíkovými materiály. Zkoumali jsme účinky kvantového rozměrového jevu a také možnosti uplatnění zářivých a nezářivých rekombinačních kanálů. Dospěli jsme k závěru, že zásadní význam pro účinnou luminiscenci P_{Si} mají kvantovým rozměrovým jevem vytvářené bariéry, které jednotlivé krystalky izolují, rozdělují celou strukturu na slepenec samostatných systémů a brání nosičům excitovaným na uzavřeném území bez nezářivé pasti, aby se k ní dostali, nebo odešli do větších krystalků se zakázaným pásem v IČ oblasti.

Dále jsme sledovali střet dvou odlišných názorů v debatě o původu luminiscence a uzavřeli jsme ji konstatováním, že luminiscenční fotony pocházejí (u dostatečně zoxidovaných vzorků) s největší pravděpodobností ze silně lokalizovaných stavů rozmístěných na rozhraní krystalického jádra a vnější zoxidované vrstvy krystalků. (viz **Závěr ze IV. kapitoly**)

V popsanych přípravných krocích jsme vlastně zjistili, že v dostatečně malých krystalcích existují pod hranou pásu delokalizovaných stavů stavy lokalizované, na kterých se excitované nosiče usazují a také zářivě rekombinují. Můžeme tedy zhruba načrtnout prostorově-energetické schéma krystalku, i když neznáme prostorovou ani energetickou hustotu lokalizovaných stavů. Na základě tohoto schématu nám pak vyvstávají možnosti pohybu excitace, tzn. dostáváme se konečně ke zkoumání vlastního

chování excitovaných nosičů. Hlavním zdrojem poznatků nám při tom jsou měření luminiscenčního doznívání, hojně čerpáme především z vlastních experimentálních výsledků.

Na základě rozboru charakteristik luminiscenčního doznívání jsme odmítli hypotézu o přeskokování fotoexcitovaných nosičů mezi jednotlivými lokalizovanými stavy během doznívání pomalé luminiscenční složky jako nepravděpodobnou a za původce veškrých vlastností luminiscenčního doznívání považujeme samotný rekombinační proces (viz **VI. kapitola** a její **Závěr**). Ten jsme také identifikovali. Z prudkých změn doby doznívání při souběžné stabilitě časově integrované luminiscenční intenzity vyvozujeme, že doznívání pomalé luminiscenční složky je řízeno (alespoň u našeho vzorku) rekombinací *zářivou*. Nalezli jsme i jistý modelový mechanismus zářivého procesu, který může vlastnosti doznívání 'vysvětlit'. Tento model je ovšem věc sama pro sebe, těžko z něj dostaneme nějaké další výsledky, než ty, které byly použity k jeho konstrukci a jako takový nemá význam.

Zamysleme se nyní nad porézním křemíkem obecněji. Výzkum jeho fotoluminiscence probíhá už 7 let a stále ještě není jasno ani v základní otázce o luminiscenčním původu. Proč taková neúspěšnost?

Některé objektivní příčiny jsou celkem zřejmé. Největším problémem porézního křemíku jsou *vzorky*. Celý výzkum ztěžuje fakt, že experimentální výsledky jsou závislé na konkrétním zkoumaném vzorku, proto jsou si často nepodobné, 'odporují si' (připomeňme jenom teplotní chování spektra a lum. intenzity). Veškeré zobecňování výsledků je tudíž ošemetné a vynořuje se zásadní požadavek, aby se u obecněji vyslovovaných závěrů vymezoval okruh jejich platnosti a aby byly konfrontovány s co největším počtem různých souvisejících měření. Největší platnost a nejcennější pak jsou ty výsledky, které dávají do souvislosti chování vzorků přímo s jejich strukturou, složením povrchové vrstvy, dokonalostí pasivace ap., tam se pak podle následujícího zjednodušujícího schématu obkličuje vlastní problém a můžeme se dostat k jádru věci.

podmínky výroby --> struktura vzorku --> mikroskopické chování --> makroskopické projevy
(jádro věci)

Zjišťování strukturních parametrů vzorků je však zpravidla náročné a možné jen pomocí speciálních experimentálních zařízení, a tak se popis vzorků udává tradičně jen skrze některé parametry výrobního procesu, nanejvýš se uvádí porosita a k základním charakteristikám můžeme řadit též luminiscenční spektrum. Jisté statistické korelace mezi podmínkami výroby a strukturou vzorků jsou sice známé, ale už to, že je autoři při charakterizaci svých vzorků nepoužívají, svědčí o tom, že kolem nich je mnoho nejasností.

Co se týče makroskopických projevů P_{Si}, existuje mnoho modelů (viz např. přehledový článek [John-Rep]) fotoluminiscenčního chování P_{Si}. Mnohé z nich jsme diskutovali. Modely jsou však svojí podstatou hlavně fenomenologické a většinou postrádají předpovědní hodnotu. «Ačkoli se může zdát, že dokáží kvalitativně vysvětlit pozorované jevy, bližší pohled odhalí, že v obecnosti jsou nevyvratitelné, ve smyslu, že jsou dostatečně pružné na to, aby se přizpůsobily každé situaci.»[John-Rep]. Tato práce se snažila mimo jiné tyto modely konkretizovat až do té míry, aby se dala skutečně

posoudit jejich platnost. Viděli jsme, že po podrobné analýze se pak mnohé hypotézy ukázaly jako neopodstatněné.

Vzhledem k tomu, že zde hovoříme o výzkumu fotoluminiscence P_{Si}, která jako taková nemá přímý praktický význam, neovlivňují ani nejasnosti na tomto poli příliš úspěšnost porézního křemíku při konkrétních aplikacích. Máme na mysli zejména elektroluminiscenční prvky na bázi porézního křemíku. Ptejme se: A jak vlastně může přispět studium fotoluminiscence, či jiné čistě optické metody k tomuto výzkumu?

Vzhledem k tomu, že elektroluminiscenční a fotoluminiscenční spektra se pozorují podobná [Kanem-Rep], [Lang], dá se očekávat, že i jejich původ by mohl být stejný a jedním z nejpodstatnějších výsledků měření fotoluminiscence je tedy zřejmě střední doba života luminiscentního stavu. Ve fotoluminiscenčním (a obecně optickém) experimentu se ovšem fotoexcitovaný pár elektron-díra vytvářejí 'na jednom místě', pravděpodobně uvnitř jednoho krystalku, kde také zrekombinují. Při elektroluminiscenci je k emisi světla nutné, aby se k sobě elektron a díra z opačných pólů diody nejprve dostaly. To znamená hlavní roli tu hraje transport. Jestliže u fotoexcitovaných nosičů jsme se mohli soustředit pouze na jednotlivý krystalek a čím byl izolovanější, tím byla celková lum. účinnost větší, pak u elektroluminiscence má naopak, zjednodušeně řečeno, nízký stupeň izolace životodárnou roli. Jak tedy mohou optické metody pomoci při úvahách o transportu?

Nejpříměji s transportem souvisí difuzní délka excitovaných nosičů, kterou lze obdržet z experimentu s přechodnou mřížkou. Všechny další poznatky potencionálně užitečné úvahám o transportu nosičů se týkají hlavně struktury vzorku (míry spojení krystalků, rozdělení jejich velikostí - resp. šířek zakázaných pásů, hustoty nezářivých pastí ap.) Jde tedy v podstatě o vyšetřování elementárních parametrů vzorků. Mluvili jsme o Ramanovské analýze jako nástroje pro určování velikostí krystalků, jistou informaci velikosti struktury poskytuje také měření absorpčního spektra. Nakolik mohou být při charakterizaci struktury vzorků užitečná ostatní optická měření včetně fotoluminiscence zatím nevíme, má to být předmětem dalšího výzkumu. Je však zřejmá cesta, která nás jedině může dovést k nějakým plodným výsledkům: systematická práce při připravování rozmanitých porézních vzorků, zkoumání jejich struktury a měření základních luminiscenčních charakteristik.¹⁴

To jsou tedy vposledku perspektivy fotoluminiscence a dalších optických metod při elektrorozsvěcování porézního křemíku, jak je vidí autor této práce.

¹⁴ v souvislosti s přenosem náboje se jeví zajímavá kupříkladu možnost použití fotoluminiscenčních měření na vzorcích v elektrickém poli. [Koyama-el]

Použitá literatura

- [Andersen] O.K.Andersen and E.Veje, Phys.Rev.B 53 (1996) 15 643
- [Ban] T.Ban et al., Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1994) 5603
- [Bardeleben] H.J.von Bardeleben, M.Chamarro, A.Grosman, V.Morazzani, J.Siejka and S.Rigo, J.Lum. 57 (1993) 39
- [Bartošek] P.Bartošek, Diplomová práce, MFF UK 1996.
- [Beale] M.I.J.Beale, J.D.Benjamin, M.J.Uren, N.G.Chew and A.G.Cullis J.Cr.Growth 73 (1985) 662
- [Bellet] D.Bellet, G.Dolino, Thin solid Films 276 (1996) 1
- [Berbezier] I.Berbezier, A.Halimaoui, J.Appl.Phys. 74 (1993) 5421
- [Butturi] M.A.Butturi, M.C.carotta, G.Martinelli, L.Passari, G.M.Youssef, A.Chorino, G.Ghiotti, Solit State Commun. 101 (1997) 11
- [Calcott] P.D.J.Calcott, K.L.Nash, L.T.Canham, M.J.Kane and D.Brumhead, J.Lum. 57 (1993) 257
- [Can] L.T.Canham, Appl.Phys.Lett. 57 (1990) 1046
- [Can-čs] L.T.Canham, Čs.čas.fyz. 43 (1993) 239
- [Can-tab] L.T.Canham, Phys.Stat.Sol.(b) 190 (1995) 9
- [Chalz] J.-N.Chalzaviel in P*Si* Science and Technology, ed. J.-C.Vial, J.Derrien Springer-Verlag, Berlin 1994
- [Chang] C.S.Chang, J.T.Lue, Thin Solid Silms 259 (1995) 275
- [Cullis]A.G.Cullis, L.T.Canham, Nature 353 (1991) 335
- [Fauchet] P.M.Fauchet, J.Lum. 70 (1996) 284
- [FauchetOH] L.Tsybeskov and P.M.Fauchet, Appl.Phys.Lett. 64 (1994) 1985
- [Föll] H.Föll, Appl.Phys. A 53 (1991) 8
- [Fot.III] B.E.A.Saleh and M.C.Teich, Základy fotoniky sv.3, Matfyzpress Praha 1995.
- [Frank]H.Frank, Fyzika a technika polovodičů, SNTL 1990, str.49.
- [Gaponenko] S.V.Gaponenko, E.P.Petrov, U.Woggon, O.Wind, C.Klingshirn, Y.H.Xie, I.N.Germanenko, A.P.Stupak, J.Lum. 70 (1996) 364
- [Halim] A.Halimaoui in P*Si* Science and Technology, ed. J.-C.Vial, J.Derrien Springer-Verlag, Berlin 1994
- [Henry] C.H.Henry, R.A.Faulkner and K.Nassau, Phys.Rev. 183 (1969) 789
- [Hilbrich] S.Hilbrich, W.Thieß, R.Arens-Fischer, O.Glück, M.G.Berger, Thin Solid Films 276 (1996) 231
- [John] G.C.John and V.A.Singh, Phys.Rev.B 54 (1996) 4416
- [John-Rep] G.C.John and V.A.Singh, Phys.Rep. of Phys.Lett. 263 (1993) 93
- [Kaneko] H.Kaneko, P.J.French and R.F.Woeffenbuttel, J.Lum. 57 (1993) 101
- [Kanem93] Y.Kanemitsu, Phys.Rev.B 48 (1993) 12 357
- [Kanem-kul] Y.Kanemitsu, Phys.Rev.B 53 (1996) 13 515
- [Kanem-Rep] Y.Kanemitsu, Phys.Rep. of Phys.Lett. 263 (1995) 1
- [Koch] F.Koch, V.Petrova-Koch and T.Muschnik, J.Lum 57 (1993) 271

- [Kovalev] D.Kovalev, G.Polisski, M.Ben-Chorin, J.Diener and F.Koch, J.Appl.Phys. 80 (1996) 5978
- [Koyama] H.Koyama, T.Ozaki, N.Koshida, Phys.Rev.B 52 (1995) R11 561
- [Koyama2] H.Koyama and N.Koshida, Phys.Rev.B 52 (1995) 2649
- [Koyama-el] H.Koyama and N.Koshida, J.Lum 57 (1993) 293
- [Kudrna] J.Kudrna, Diplomová práce, MFF UK 1995.
- [L&G] V.Lehmann & U.Gösele, Appl.Phys.Lett. 58 (1991) 856
- [Lang] W.Lang, P.Steiner and F.Kozlowski, J.Lum. 57 (1993) 341
- [Li] K.H.Li, C.Tsai, J.Sarathy and J.C.Campbell, Appl.Phys.Lett. 62 (1993) 3192
- [Lockwood] D.J.Lockwood, Solid State Com. 92 (1994) 101
- [Lockwood2] D.J.Lockwood and A.G.Wang, Solid State Commun. 94 (1995) 905
- [Malý] P.Malý, F.Trojánek, J.Kudrna, A.Hospodková, S.Banaš, V.Kohlová, J.Valenta and I.Pelant, Phys.Rev.B 54 (1996) 7929
- [Malý94] P.Malý, F.Trojánek, J.Valenta, V.Kohlová, S.Banaš, M.Vácha, F.Adames, J.Dian, J.Hála, I.Pelant, J.Lum 60&61 (1994) 441
- [Matsumoto] T.Matsumoto, T.Futagi, H.Mimura and Y.Kanemitsu, Phys.Rev.B 47 (1993) 13 876
- [Mihalescu] I.Mihalescu, J.-C.Vial and R.Romestain, J.Appl.Phys. 80 (1996) 2404
- [Murayama92] K.Murayama, S.Miyazaki, M.Hirose, Jpn.J.Appl.Phys. 31 (1992) L1358
- [Murayama94] K.Murayama and S.Ohtani, Appl.Phys.Lett. 65 (1994) 1347
- [Murayama95] K.Murayama, S.Miyazaki, M.Hirose, Solid State Comm. 93 (1995) 841
- [Murayama96] K.Murayama, H.Komatsu, S.Miyazaki, M.Hirose, J.Lum. 66&67 (1996) 319
- [Münder] H.Münder, M.G.Berger, S.Frohnhoff, M.Thönissen and H.Lüth J.Lum. 57 (1993) 5
- [Ookubo] N.Ookubo, S.Sawada, Phys.Rev.B 51 (1995) 17 526
- [Pavesi93] L.Pavesi and M.Ceschini, Phys.Rev.B 48 (1993) 17 625
- [Pavesi95] L.Pavesi, M.Ceschini, H.E.Roman, ThinSolid Films 255 (1995) 67
- [Pavesi96] L.Pavesi, J.Appl.Phys. 80 (1996) 216
- [Petrova] V.Petrova-Koch, T.Muschnik, A.Kux, B.K.Meyer and F.Koch, Appl.Phys.Lett. 61 (1992) 943
- [Peygh] N.Peyghambrian, S.W.Koch, A.Mysyrowicz, Introduction to Semiconductor Optics, Prentice Hall 1993.
- [Prokes92] S.M.Prokes, W.E.Carlos and V.M.Bermudez, Appl.Phys.Lett. 61 (1992) 1447
- [Prokes94] S.M.Prokes and O.J.Glembocki, Phys.Rev.B 49 (1994) 2238
- [Prokes95] S.M.Prokes and O.J.Glembocki, Phys.Rev.B 51 (1995) 11183
- [Prokes] S.M.Prokes and W.E.Carlos, J.Appl.Phys. 78 (1995) 2671
- [Qin] G.G.Qin, Y.Q.Jia, Solid State Commun.86 (1993) 559
- [Qin2] G.G.Qin, H.Z.Song, B.R.Zhang, J.Lin, J.Q.Duan, G.Y.Yao, Phys.Rev.B 54 (1996) 2548
- [Rosenbauer] M.Rosenbauer, M.Stutzmann, H.D.Fuchs, S.Finkbeiner and J.Weber, J.Lum 57 (1993) 153
- [Rosenbauer2] M.Rosenbauer, S.Finkbeiner, E.Bustaret, J.Weber and M.Stutzmann, Phys.Rev.B 51 (1995) 10 539
- [S&C] R.L.Smith & S.D.Collins, J.Appl.Phys. 71 (1992) R1

- [Sanders] G.D.Sanders and Y.C.Chang, Phys.Rev.B 45 (1992) 9202
- [Sawada] S.Sawada, N.Hamada and N.Ookubo, Phys.Rev.B 49 (1994) 5236
- [Scher] H.Scher, M.F.Schlesinger and J.T.Bendler, Phys.Today 1 (1991) 26
- [Schuppler] S.Schuppler et al., Phys.Rev.Lett. 72 (1994) 2648 &
Phys.Rev.B 52 (1995) 4910
- [Suemoto] T.Suemoto, K.Tanaka, A.Nakajama, T.Hakura,
Phys.Rev.Lett.70 (1993) 3659
- [Stutzmann] M.Stutzmann, Phys.Stat.Sol.(b) 192 (1995) 273
- [Thieß]W.Thieß, Thin Solid Films 276 (1996) 7
- [Tischler] M.A.Tischler, R.T.Collins, J.H.Stathis and J.C.Tsang,
Appl.Phys.Lett. 60 (1992) 639
- [Tsuboi] T.Tsuboi, R.Laiho, A.Pavlov, Thin Solid Films 255 (1995) 216
- [Tsybeskov] L.Tsybeskov, K.L.Moore, D.G.Hall, P.M.Fauchet,
Phys.Rev.B 54 (1996) R8361
- [Ventura] P.J.Ventura, M.C. do Carno and P.O'Donnell, J.Appl.Phys. 77 (1995) 323
- [Vial] J.-C.Vial, A.Bsiesy, F.Gaspard, R.Herino,M.Ligeon, F.Muller,
R.Romestain, R.M.Macfarlane, Phys.Rev.B 45 (1992) 14 171
- [Wang] J.Wang, W.Wang and J.Zheng, Solid State Com. 91 (1994) 239
- [Xie] Y.H.Xie, W.L.Wilson, F.M.Ross, J.A.Mucha, E.A.Fitzgerald,
M.Macauley and T.D.Harris, J.Appl.Phys. 71 (1992) 2403
- [Xu] Z.Y.Xu, M.Gal and M.Gross, Appl.Phys.Lett. 60 (1992) 1375
- [Zeman] J.Zeman, M.Zigone, G.L.J.A.Rikken, G.Martinez, Thin Solid Films 276
- [Zheng] X.L.Zheng, W.Wang and H.C.Chen, Appl.Phys.Lett. 60 (1992) 986
- [Zhou] W.Zhou et al., Appl.Phys.Lett. 61 (1992) 1435

Autor¹⁵ bude vděčen za jakékoli *připomínky a návrhy* :

¹⁵ kontaktní adresa: Leoš Převrátíl, Bavlnářská 531, 513 01 Semily