



Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



*Branislav Dzurňák*

### **Ultrarychlé procesy v polovodičových nanokrystalech**

*Katedra chemické fyziky a optiky*

Vedoucí diplomové práce: *Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.*

Studijní program: *Optika a optoelektronika, Fyzika*

Ďakujem Doc. RNDr . Františkovi Trojánkovi, Ph.D. za odborné vedenie diplomovej práce, pomoc v laboratóriu a konzultácie pri spracovaní a interpretácii výsledkov, Mgr. Karlovi Žídkovi za pomoc a cenné rady pri meraní.

Ďalej ďakujem svojim rodičom a Gabike za podporu počas celého štúdia.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 28.8.2007

Branislav Dzurňák

# OBSAH

<b>1 Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2 Príprava SiNC</b>	<b>4</b>
2.1 Elektrochemické leptanie.....	4
2.2 Iónová implantácia.....	6
2.3 PECVD.....	7
2.4 Laserová ablácia.....	7
<b>3 Luminiscencia SiNC</b>	<b>8</b>
3.1 Optické vlastnosti SiNC.....	8
<b>4 Časovo rozlíšené merania luminiscencie</b>	<b>12</b>
4.1 Fotonásobič.....	12
4.2 Fotodióda.....	13
4.3 Rozmietacia kamera.....	14
<b>5 SiNC pripravené iónovou implantáciou</b>	<b>15</b>
5.1 Parametre prípravy vzorky implantovaného Si.....	15
5.2 Určenie rozdelenia efektívneho indexu lomu .....	15
5.3 Určovanie veľkostí SiNC Ramanovou spektroskopiou.....	17
5.4 Výpočet koncentrácie a vzájomných vzdialeností SiNC.....	21
<b>6 Absorpcia vzoriek SiNC</b>	<b>23</b>
6.1 Meranie absorpcie vzorky SiNC.....	23
6.2 Zakázaný pás SiNC.....	28

<b>7 Časovo integrovaná luminiscencia SiNC</b>	<b>30</b>
7.1 Teplotná závislosť luminiscencie.....	30
7.2 Nízko teplotná rezonančná luminiscencia.....	35
<b>8 Časovo rozlíšená luminiscencia SiNC</b>	<b>38</b>
8.1 Závislosť luminiscencie na excitačnej vlnovej dĺžke.....	38
8.2 Spektrum luminiscencie.....	46
8.3 Degradácia luminiscencie.....	49
<b>9 Upkonvertovaná luminiscencia</b>	<b>50</b>
9.1 Intenzitná závislosť upkonvertovanej luminiscencie.....	50
<b>10 Záver</b>	<b>52</b>
<b>Použitá literatúra</b>	<b>54</b>

## ABSTRAKT

*Název práce:* Ultrarychlé procesy v polovodičových nanokrystalech

*Autor:* Branislav Dzurňák

*Katedra (ústav):* Katedra chemické fyziky a optiky

*Vedoucí diplomové práce:* Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

*e-mail vedoucího:* trojane@karlov.mff.cuni.cz

*Abstrakt:* Práce se zabývá optickými vlastnostmi nanokrystalického křemíku implantovaného do substrátu z oxidu křemičitého. Zkoumali jsme vzorky s různými koncentracemi nanokrystalů. Proměřili jsme Ramanovské spektra vzorků a určili jsme velikosti a vzájemné vzdálenosti nanokrystalů ve vzorku v závislosti na hloubce. Měřili jsme absorpci i reflektivitu vzorků a určili jsme šířku zakázaného pásu. U vzorků s různými dózami byla pozorována teplotní závislost luminiscenčních spekter. Při excitaci vlnovou délkou 408 nm byly pozorovány dvě maxima, jedno z nich se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším vlnovým délkám, druhé zůstává neměnné. Sledovali jsme také spektrum nízkoteplotní rezonanční luminiscence, za účelem rozpoznání fononovej struktury. Při zkoumání časově rozlišené luminiscence byly pozorovány dvě složky rychlé luminiscence – pomalejší v řádu nanosekund a rychlejší v řádu 100 ps. Soustředili jsme se na studium rychlejší složky. U rychlejší složky byla pozorována upkonvertovaná luminiscence. Její intenzitní závislost je kvadratická. Sledovali jsme také degradaci luminiscence vlivem silného laserového svazku. Závěrem jsme diskutovali původ jednotlivých složek luminiscence.

*Klíčová slova:* křemík, nanokrystaly, luminiscence

*Title:* Ultrafast processes in semiconductor nanocrystals

*Author:* Branislav Dzurňák

*Department:* Department of Chemical Physics and Optics

*Supervisor:* Doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

*Supervisor's e-mail address:* trojane@karlov.mff.cuni.cz

*Abstract:* This diploma thesis deals with optical properties of silicon nanocrystals implanted in silicon oxide substrate. We examined samples with various concentrations of nanocrystals. We measured Raman spectra of our samples and identified size of nanocrystals and distance between them as function of depth. We measured absorption and reflection of samples and calculated the energy of band gap. For various implantation doses we examined temperature dependence of luminescence spectra. Two peaks were observed for excitation wavelength of 408 nm, the first shifts towards longer wavelength with increasing temperature, the second one stays unchanging. We observed low-temperature resonant luminescence in order to identify fonon structure. During observation of time-resolved luminescence two components of fast luminescence appeared – the slower in scale of nanoseconds, the faster in scale of picoseconds. We devoted to study of the faster component. For the faster component we observed up-converted luminescence. Intensity dependence of this component is quadratic. We also observe degradation of luminescence owing to strong laser beam. In conclusion we discussed origin of each component of luminescence spectra.

*Keywords:* silicon, nanocrystals, luminescence

# 1. ÚVOD

V diplomovej práci sa budeme zaoberať spektroskopiou polovodičových nanokryštálov. Za nanokryštály možno považovať zoskupenie častíc o veľkosti rádovo nanometre. Obmedzili sme sa na štúdium kremíkových nanokryštálov. Kremík je totiž pomerne lacný a veľmi dobre preštudovaný materiál, v mikroelektronike je dominantným materiálom. Avšak je známe, že je neschopný účinnej emisie svetla, preto sa doteraz prakticky nepodarilo zhotoviť efektívny kremíkový zdroj svetla.

Objemový kremík je polovodičom s nepriamym zakázaným pásom, a preto sú nežiarivé procesy oveľa pravdepodobnejšie ako žiarivé. Žiarivá účinnosť luminiscencie je určená vzťahom:

$$\gamma = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (1.1),$$

kde  $\tau_r$  resp.  $\tau_{nr}$  sú doby života pochádzajúce od všetkých žiarivých resp. nežiarivých prechodov. U objemového kremíka dosahuje  $\tau_r$  rádovo milisekundy a  $\gamma$  typicky rády  $10^{-6}$ .

Optické vlastnosti nanokryštalického kremíka sa značne odlišujú od vlastností objemového. To si v roku 1990 všimol Canham u porézneho kremíku ([1]), keď pozoroval účinnú luminiscenciu poréznych kremíkových vrstiev. Efektívnosť luminiscencie je podmienená priestorovým kvantovým obmedzením a značným vplyvom povrchových stavov a defektov. Na luminiscenciu má však vplyv veľa ďalších mechanizmov a jej pôvod nebol ešte dostatočne vysvetlený.

Cieľom tejto práce je podrobnejšie preskúmať optické vlastnosti kremíkových nanokryštálov (ďalej len SiNC) implantovaných do substrátu z  $\text{SiO}_2$ . V kapitole 2 popisujem najpoužívanejšie metódy prípravy SiNC. V kapitole 3 sú stručne popísané optické vlastnosti nanokryštálov. V kapitole 4 stručne popisujem prístroje, využívané na merania s vysokým časovým rozlíšením. V kapitole 5 sa zameriavam na charakterizáciu skúmaných vzoriek, výpočet ich veľkostí a vzdialeností. V kapitole 6 uvádzam meranie absorpcie SiNC a následný výpočet šírky zakázaného pásu. V kapitole 7 sa venujem meriam teplotnej závislosti

luminiscencie. Časovo rozlíšené merania sú uvedené v kapitole 8, skúmame časové priebehy luminiscencie pri excitácii rôznymi vlnovými dĺžkami a sledujeme tiež rôzne spektrálne oblasti luminiscencie. V kapitole 9 je premeraná intenzitná závislosť luminiscencie. Najdôležitejšie výsledky sú zhrnuté v kapitole 10.



## 2. PRÍPRAVA SiNC

V tejto kapitole uvedieme najčastejšie používané metódy prípravy nanokryštálov kremíka.

### 2.1 Elektrochemické leptanie

Najjednoduchšou a najbežnejšou metódou prípravy kremíkových SiNC je elektrochemické leptanie kryštalického kremíka (ďalej len cSi) vo vodnom roztoku kyseliny fluorovodíkovej HF (obr. 2.1 A). Proces leptania trvá niekoľko minút až hodinu. Leptaním vznikne sieť kanálikov obsahujúcich SiNC o rozmeroch 2-4nm. Kvôli tejto štruktúre sa nazýva produkt leptania *porézny kremík* (ďalej len pSi).

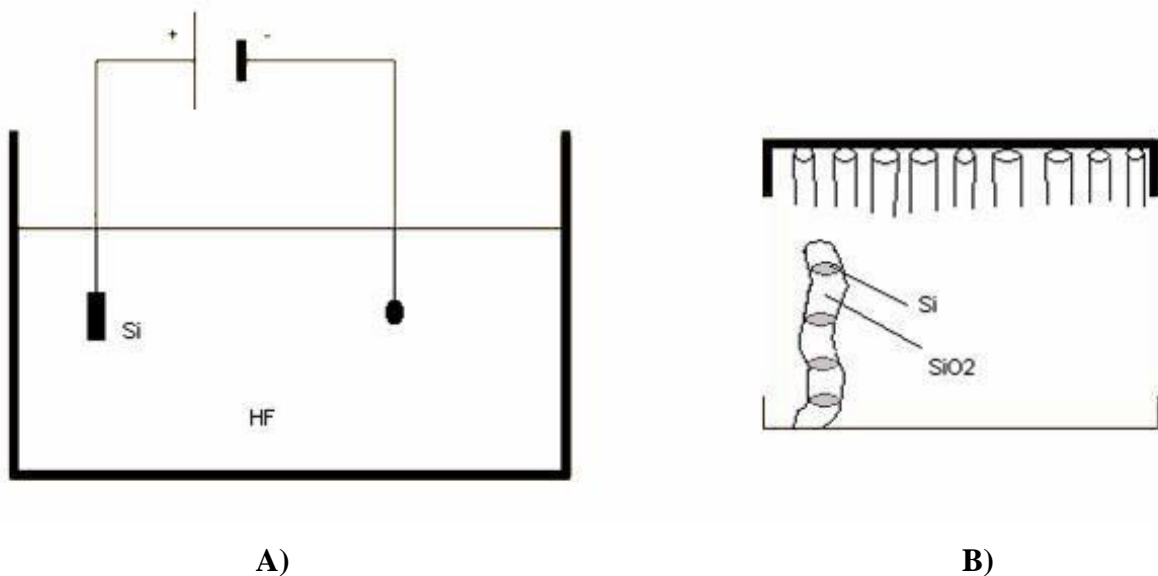


Fig. 2.1: Príprava porézneho kremíku

Podmienkou leptania je prítomnosť dier na povrchu cSi. Preto musí byť použitý substrát typu p. Anióny  $F^-$  narušujú cSi tým, že ovplyvňujú väzby medzi atómami Si oslabené neprítomnosťou elektrónov.

Vlastnosti vznikajúcich nanokryštálov určuje viacero parametrov. Hlavným parametrom určujúcim veľkosť a hustotu vznikajúcich pórov je hustota prúdu. Jej zmenou v čase možno vytvoriť multivrstvy pSi. Bežne používané hodnoty hustoty prúdu sú 5-50  $mA/cm^2$ .

V kyslíkovej atmosfére sa na povrchu vyleptaného pSi začne vytvárať vrstva  $SiO_2$ , ktorá nahradí v zúžených miestach kryštalický kremík oddelí tým od seba vznikajúce nanokryštály (obr. 2.1 B).

Táto metóda úpravy kremíka bola známa už v 50-tych rokoch, luminiscencia na tejto forme bola prvýkrát pozorovaná v roku 1990 Leighom Canhamom. Luminiscencia je značne ovplyvňovaná úpravou povrchu.

Výhodou pSi je jeho lacná a nenáročná výroba. Medzi nevýhody patrí predovšetkým reaktívnosť, zlé mechanické vlastnosti a zlá definovateľnosť populácie SiNC vo výslednom produkte. Na zlepšenie vlastností pSi sa je možné nechať zatuhnúť pSi v práškovej podobe do substrátu na báze  $SiO_2$ , ktorý sa pripraví metódou sol-gel. Tým sa dosiahne zlepšenie optických vlastností a vyššia hustota SiNC.

## 2.2 Iónová implantácia

Ďalšou používanou metódou prípravy SiNC je iónová implantácia. Pri tomto procese sú ióny  $\text{Si}^+$  implantované do pripraveného substrátu z amorfného  $\text{SiO}_2$  (obr. 2.2 A). Ióny  $\text{Si}^+$  sú elektrostaticky urýchľované na vysokú energiu (rádovo stovky keV). Okamžitý počet atómov implantovaný v substráte je určený integrálom prúdu cez čas. Toto množstvo nazývame *dóza*. Energia urýchlených iónov, ich druh a zloženie substrátu určuje hĺbku prieniku iónov do substrátu. V dôsledku pružných a nepružných zrážok s elektrónmi a iónmi substrátu dôjde k prieniku iba do blízkej vzdialenosti od povrchu substrátu (rádovo 10 nm – 1  $\mu\text{m}$ ) (obr. 2.2 B). Profil hustoty iónov implantovaných v substráte najčastejšie aproximujeme asymetrickým gaussovým rozdelením.

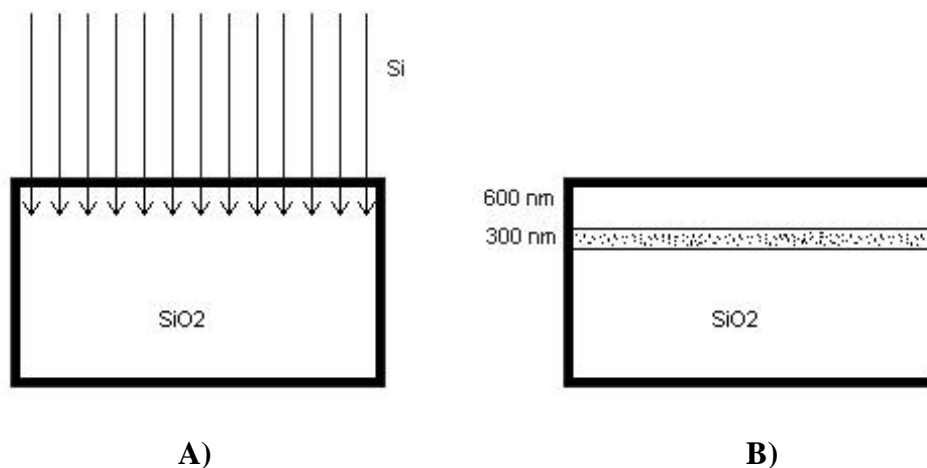


Fig 2.2: Príprava SiNC iónovou implantáciou

Ďalším krokom je žihanie, teda zahriatie implantovanej štruktúry v plynnej atmosfére. Zahrieva sa na teploty väčšie ako 1000 °C na dobu približne 1 h. Vtedy dochádza ku vzniku nanokryštálov o veľkosti 3-5 nm, zároveň sa opravujú väzby  $\text{SiO}_2$ , ktoré boli porušené implantáciou.

Výhodou prípravy SiNC iónovou implantáciou je dobrá definovateľnosť populácie NC a možnosť použitia kvalitného substrátu z  $\text{SiO}_2$ , čo sa prejavuje vo zvýšenej kvalite optických vlastností výsledného produktu.

## 2.3 PECVD

Pri metódach CVD (chemical vapour deposition) je substrát vystavený pôsobeniu plynnej zmesi, ktorá sa reaguje so substrátom a vytvára požadovaný povrch. Metóda PECVD (plasma enhanced CVD) využíva plazmový výboj na zvýšenie chemických reakcií. Pre tvorbu vrstiev obsahujúcich Si sa ako zdrojová zmes často používa silan  $\text{SiH}_4$ .

Na tvorbu SiNC sa pri metóde PECVD používa zmes silánu a plynu, ktorý dodáva atómy kyslíka, najčastejšie  $\text{N}_2\text{O}$ . Zmes má izbovú teplotu. Ako substrát sa používa tenký film  $\text{SiO}_x$ . Vzniknutý medziprodukt sa ďalej vyžíha pri vysokej teplote ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) v dusíkovej atmosfére po dobu niekoľkých hodín, aby sa nadbytočné atómy Si zoskupili do nanokryštálov.

Výhodou tejto metódy je dobrá definovateľnosť veľkostí nanokryštálov s úzkym rozdelením, a tiež chemická stabilita vzoriek.

## 2.4 Laserová ablácia

Laserová ablácia je proces odstraňovania materiálu z povrchu tuhej látky pomocou ožarovania laserovým pulzom. Po dopade laserového pulzu na vyleštený povrch kryštalického Si v dusíkovej atmosfére boli na ožiarenom povrchu nájdené nanokryštály. Práve prítomnosť plynu je dôležitá pri tvorbe SiNC, pretože pomáha ochladzovať vzniknutú plazmu.

Výhodou tejto metódy je chemická čistota produktu a možnosť docieľiť priestorové oddelenie SiNC podľa veľkostí.

### 3. LUMINISCENCIA SiNC

Kremíkový zdroj svetla by mohol umožniť vznik celokremíkových optoelektronických čipov – to by radikálne posunulo dopredu rozvoj elektroniky. Bohužiaľ, kryštalický kremík nie je vhodný ku konštrukcii zdrojov svetla. Avšak sľubným materiálom sa zdajú byť práve kremíkové nanokryštály.

#### 3.1 Optické vlastnosti SiNC

Kryštalický kremík je polovodičom s nepriamy zakázaným pásom, to znamená, že stavom vo valenčnom páse s maximálnom energiou prislúcha vlnový vektor  $k$ , ktorý má inú hodnotu než vlnový vektor stavov vo vodivostnom páse s minimálnou energiou. V takomto prípade je podmienkou žiarivej rekombinácie nosičov účasť tretej častice, napr. fonónu, aby bolo splnené zachovanie kváziimpulzu (obr. 3.1). To ale znižuje pravdepodobnosť tohto procesu, preto je účinnosť luminiscencie cSi veľmi nízka (rádovo  $10^{-4}$  %).

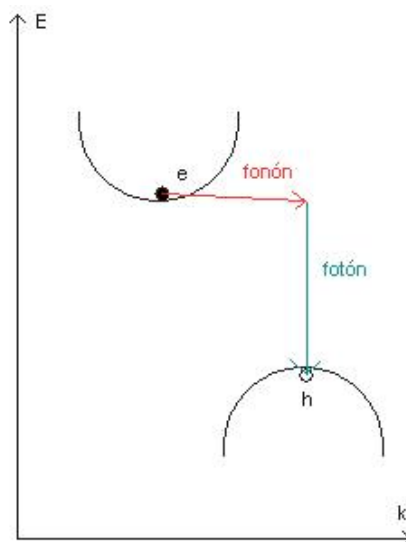


Fig 3.1: Nepriamy zakázaný pás

V roku 1990 bola pozorovaná Canhamom na poréznom kremíku luminiscencia vo viditeľnom spektre a za izbovej teploty. V najbližších rokoch preto vzrástol záujem o porézny kremík ako aj o ďalšie metódy prípravy SiNC.

Mechanizmy luminiscencie sú vždy podmienené niektorou z vlastností, ktorou sa nanokryštalická forma kremíku odlišuje od objemového cSi, predovšetkým priestorovým obmedzením vlnových funkcií elektrón-dierového ( $e^-h^+$ ) páru na objem NC, množstvom povrchových atómov a s nimi spojených povrchových stavov alebo existenciou defektov v okolnej vrstve SiO<sub>2</sub>.

Ukážme, aký vplyv má priestorové kvantové obmedzenie na zakázaný pás. Budeme používať aproximáciu efektívnej hmotnosti, to znamená, že pôsobenie periodického atómového potenciálu na elektróny a diery budeme popisovať pomocou efektívnych hmotností  $m_e^*$  a  $m_h^*$  a následne brať častice  $e^-$  a  $h^+$  ako voľné častice, obmedzené iba vzájomnou Coulombickou interakciou. Hľadáme teda stavy  $e^-h^+$  párov viazaných Coulombickou interakciou a vyskytujúcich sa na dne 3D potenciálovej jamy. Jeden excitovaný pár v jame s potenciálom  $U(r)$  má Hamiltonián v tvare:

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2m_e^*} \nabla_{r_e}^2 - \frac{\eta^2}{2m_h^*} \nabla_{r_h}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|r_e - r_h|} + U(r) \quad (3.1)$$

Na popis režimu kvantového obmedzenia sa používa Bohrov polomer excitónu  $a_B$ , určený vzťahom:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon\eta^2}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \cong 4,3 \text{ nm} \quad (3.2)$$

Režim slabého kvantovania je určený podmienkou  $R > a_B$ , kde  $R$  je polomer kryštálu.

V režime silného kvantovania platí  $R < a_B$ .

Riešme túto úlohu v režime slabého kvantovania. Potom je možné previesť Hamiltonián (3.1) na Hamiltonián excitónu, jeho kinetická energia je kvantovaná číslami  $l, m$ , Coulombická energia číslom  $n$ :

$$E_{n,l,m} = E_g + \frac{\eta^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \frac{\chi_{l,m}^2}{R^2} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon a_B} \frac{1}{n^2} \quad (3.3)$$

Za kvantovanie kinetickej energie excitónu je zodpovedný druhý člen.  $\chi_{l,m}$  je  $m$ -tý koreň Besselovej funkcie  $l$ -tého rádu.

V režime silného kvantovania neexistuje viazaný stav elektrónu a diery vo forme excitónu. Približne spočítané energetické spektrum má tvar:

$$E_{n,l} = E_g + \frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\chi_{n,l}^2}{R^2} m^2 \quad (3.4),$$

kde  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$  je redukovaná hmotnosť excitónu.

Vzťahy (3.3) a (3.4) vypovedajú o základných vlastnostiach energetickej štruktúry nanokryštálov, a síce nanokryštál má diskkrétne energetické hladiny a s klesajúcim polomerom  $R$  sa zväčšuje šírka zakázaného pásu.

S klesajúcim polomerom sa tiež zvyšuje pravdepodobnosť žiarivých prechodov. To je spôsobené rozmazaním vlnovej funkcie v  $k$ -priestore v dôsledku relácií neurčitosti:

$$(\Delta k) (\Delta x) \geq \frac{1}{2} \quad (3.5)$$

S klesajúcim polomerom dochádza k narovnaniu pásu – to znamená, že dôsledkom rozmazania sa vlnové funkcie elektrónu a diery nachádzajú v pásovom diagrame nad sebou (viď schéma na obrázku 3.2), teda k žiarivej rekombinácii nie je nutná účasť fonónu.

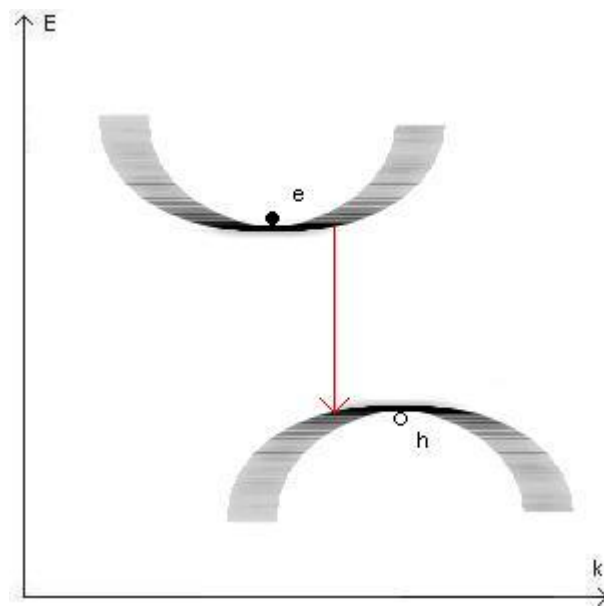


Fig 3.2: „Narovnanie“ nepriameho zakázaného pásu

Stavy v pásoch a ich energetická závislosť sú popisované hustotou stavov  $\rho$ . Hustota stavov je definovaná ako počet stavov na jednotku objemu a jednotku energie. To znamená, že celkový počet stavov  $N$  na jednotku objemu v páse o energiách  $E_1$  (dno pásu) a  $E_2$  (vrchol pásu) je určený vzťahom:

$$N = \int_{E_1}^{E_2} \rho(E) dE \quad (3.6)$$

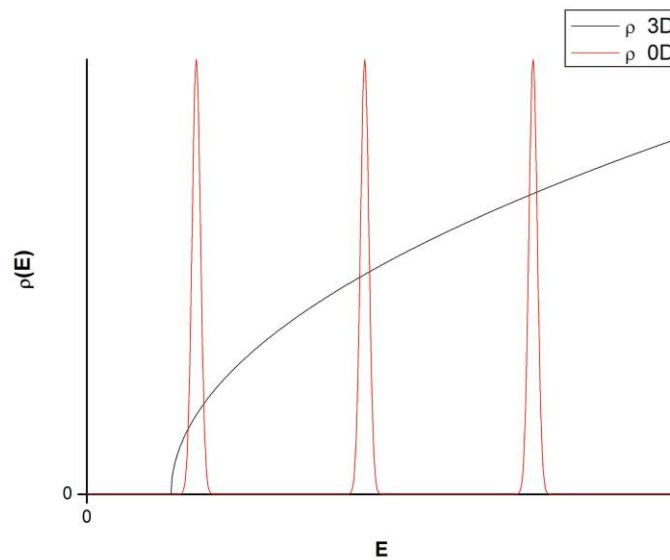
Aby sme poznali hustotu stavov, musíme určiť, aký objem  $k$ -priestoru prislúcha energetickému intervalu  $E+dE$ . Pokiaľ aproximujeme pásy parabolickou funkciou, dostávame pre hustotu stavov v trojrozmernom polovodiči vzťah:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m^*}{\eta^2} \sqrt[3]{E - E_0} \quad (3.7)$$

Pre 0-dimenzionálne systémy (nanokryštál) sa hustota stavov zredukuje na vzťah:

$$\rho(E) = 2\delta(E - E_0) \quad (3.8)$$

Obe závislosti sú vynesené v grafe 3.3.



**Fig 3.3: Hustota stavov**



## 4. ČASOVO ROZLIŠENÉ MERANIA LUMINISCENCIE

V tejto kapitole sa budeme zaoberať popisom prístrojov umožňujúcich vysoké časové rozlíšenie pri meraniach relaxácie optických vlastností. Na takéto merania sa používajú ultrakrátke laserové pulzy, rádovo pikosekundové ( $10^{-12}$  s), prípadne femtosekundové ( $10^{-15}$  s). Na sledovanie fotoluminiscencie sa používajú rýchle diódy a fotonásobiče v kombinácii s osciloskopom, prípadne rozmietačiacou kamerou (streak kamera). Časové rozlíšenie týchto opticko-elektronických zariadení dosahuje v súčasnosti jednotiek pikosekúnd.

### 4.1 Fotonásobič

Fotonásobiče sú veľmi citlivé detektory svetla v ultrafialovej, viditeľnej a blízkej infračervenej oblasti. Fotonásobič je schopný detekcie jediného fotónu, pretože je schopný signál spôsobený dopadajúcim svetlom zosilniť až  $10^8$ -krát. Časové rozlíšenie fotonásobičov sa pohybuje rádovo v nanosekundách.

Fotonásobič pozostáva z vákuovej trubice, fotokatódy, niekoľkých dynód a anódy (obr. 4.1). Dopadajúce fotóny spôsobujú v dôsledku fotoelektrického javu na fotokatóde produkciu elektrónov. Tieto elektróny sú elektródou nasmerované na dynódy, kde sa znásobujú procesom sekundárnej emisie.

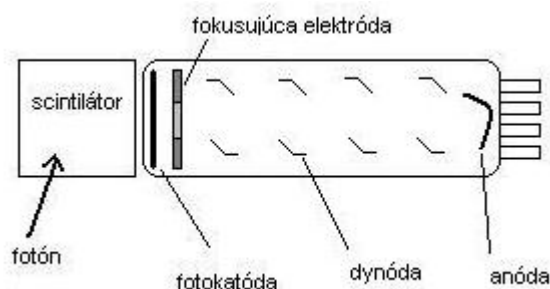


Fig 4.1: Fotonásobič

K činnosti fotonásobiča je potrebné napätie 1000-2000 V. Pokiaľ je fotonásobič napájaný, musí byť ochránený od akéhokoľvek vonkajšieho svetla, pretože hrozí jeho poškodenie v dôsledku nadmernej excitácie.

## 4.2 Fotodióda

Ďalším používaným detektorom s rýchlou odozvou je fotodióda. Fotodióda má štruktúru p-n alebo p-i-n prechodu. Svetlo s dostatočnou energiou dopadajúce na fotodiódu excituje elektróny a diery. Ak dôjde k absorpcii v ochudobnenej oblasti, nosiče náboja sú z ochudobnenej oblasti unášané a vytvárajú fotoelektrický prúd.

Ako fotodiódy s rýchlou odozvou sa používajú tzv. lavínové (“avalanche”) diódy, ktoré umožňujú znásobenie generovaných nosičov tzv. lavínovým prierazom ( $10^2$ - $10^3$  –krát).

Vlastnosti fotodiódy sú značne ovplyvnené použitým materiálom, pretože iba fotóny s energiou dostatočnou na excitáciu elektrónu cez zakázaný pás daného materiálu sú schopné vytvoriť merateľný prúd. Najčastejším materiálom je kremík, používa sa na konštrukciu fotodiód v obore vlnových dĺžok 190-1100 nm.

Výhodou oproti fotonásobičom je výborná linearita výstupného prúdu v závislosti na dopadajúcom svetle, malý šum, nízke náklady a dlhá životnosť. Fotodióda tiež nevyžaduje napájanie vysokým napätím. Nevýhodou je naopak celková nižšia citlivosť a pomalšia odozva. Bežne používané fotodiódy majú časové rozlíšenie rádovo nanosekundy, špeciálne diódy až desiatky pikosekúnd.

### 4.3 Rozmietacia kamera

Rozmietacia kamera („streak camera“) je ďalším prístrojom používaným na časovo rozlíšené merania svetelnej intenzity. Rozmietacia kamera transformuje časový profil svetelného pulzu na geometrický profil na detektore tak, že postupne odkláňa svetlo po celej šírke detektora. Z výsledného obrazcu možno určiť trvanie pulzu (schéma je na obrázku 4.2). Mechanické rozmietacej kamery používajú na odklon svetla pohybujúce sa zrkadlo alebo štrbinu. Dôležitejšie sú optoelektronické rozmietacie kamery.

V optoelektronickej rozmietacej kamere je svetlo nasmerované priamo na fotokatódu, ktorá produkuje po dopade svetla elektróny. Elektróny sú urýchľované v katódovej trubici a prechádzajú elektrickým poľom medzi dvoma platňami. Tie elektróny bočne vychyľujú. Zmenou napätia medzi platňami možno dosiahnuť rýchlu zmenu odklonu elektrónov. Elektróny sa takto nechávajú rozmietat' po fosforovom tienidle na konci trubice. Na zmeranie výsledného obrazcu sa potom používa CCD detektor s výstupom na osciloskop.

Rozmietacia kamera môže pracovať v dvoch režimoch – „single-shot“ a „synchro-scan“. V režime „single-shot“ meria práve jeden pulz. Výhodou tohto režimu je dosiahnuteľná vysoké časové rozlíšenie – až 200 fs, avšak je nutné používať silné signály. V režime „synchro-scan“ prebieha integrácia cez mnoho meraní, čím sa znižuje časové rozlíšenie na 500 fs, ale zlepšuje sa pomer signálu voči šumu. V našich meraniach sme používali rozmietaciu kameru v režime „single-shot“.

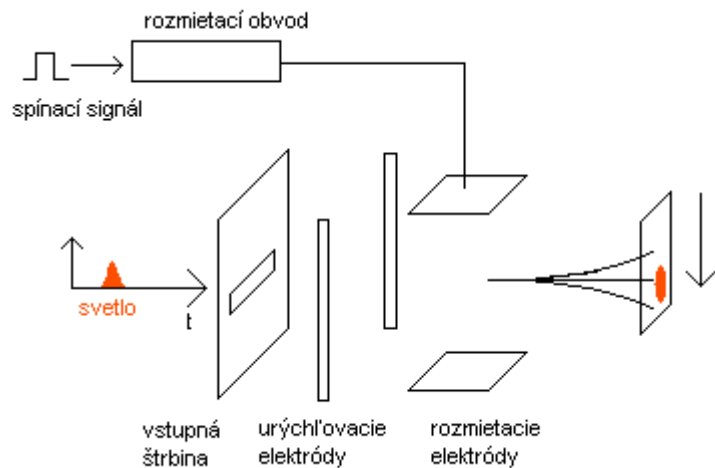


Fig 4.2: Rozmietacia kamera

## 5. SiNC PRIPRAVENÉ IÓNOVOU IMPLANTÁCIOU

V tejto kapitole popíšeme vzorky, na ktorých sme prevádzali merania a budeme sa zaoberať výsledkami charakterizačných meraní.

### 5.1 Parametre prípravy vzorky implantovaného Si

Metódou iónovej implantácie ako spôsobu výroby SiNC sme sa zaoberali už v časti 2.2. Uvedieme parametre prípravy našej vzorky.

Vzorka bola pripravená na University of Canbere v Austrálii. Ióny  $\text{Si}^+$  boli urýchlené na energiu 400 keV a boli implantované do substrátu z  $\text{SiO}_2$  o hrúbke 1 mm. Boli použité plošné koncentrácie iónov (dózy) 3, 4, 5 a  $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Podľa dózy budeme ďalej označovať jednotlivé miesta vzorky D3, D4, D5 a D6. Vzorky boli žíhané po dobu 1h pri teplote  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  v dusíkovej atmosfére, následne po dobu 1h pri teplote  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  v zmesi  $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

V niektorých meraniach sme použili aj ďalšie vzorky implantovaného kremíka s dózami 3 a  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Budeme ich označovať B3 a B4. Tieto vzorky boli pripravované rovnakým spôsobom, ako spomínané vzorky s označením D.

### 5.2 Určenie rozdelenia efektívneho indexu lomu

Priebeh efektívneho indexu lomu  $n$  v závislosti na hĺbke vzorky  $x$  možno vyhodnotiť z nameraných transmisných spektier použitím maticovej metódy pre tenké vrstvy ([2]). Profil efektívneho indexu lomu môžeme dostatočne presne aproximovať asymetrickou Gaussovou funkciou (obr. 5.1), podľa vzťahu:

$$n(x) = n_0 + \Delta n \left[ e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_1^2}} \Theta(x_0 - x) + e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_2^2}} \Theta(x - x_0) \right] \quad (5.1),$$

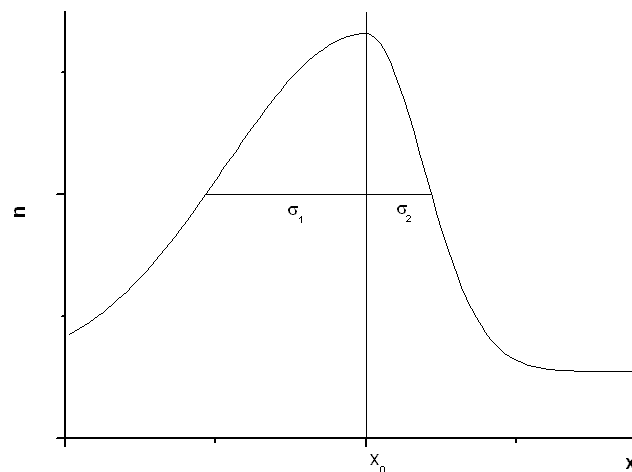
kde  $\Theta(x)$  predstavuje posunutú Heavysideovu funkciu ( $\Theta(x) = 0$  pre  $x < 0$ ,  $\Theta(x) = 1$  pre  $x > 0$ ).

V tabuľke (5.1) sú uvedené parametre profilov efektívneho indexu lomu pre rôzne dózy, vypočítané pre naše vzorky T. Ostatnickým ([3]).

dóza ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\sigma_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta n$
$3 \cdot 10^{17}$	0,295	0,120	0,277
$4 \cdot 10^{17}$	0,223	0,142	0,346
$5 \cdot 10^{17}$	0,236	0,143	0,412
$6 \cdot 10^{17}$	0,234	0,146	0,520

**Tab. 5.1: Parametre profilov efektívneho indexu lomu**

Vidíme, že pološírky  $\sigma_1$  a  $\sigma_2$  sa pre jednotlivé dózy výrazne nemenia. So zvyšujúcou sa dózou rastie parameter  $\Delta n$ .



**Fig 5.1: Asymetrická Gaussova funkcia**

### 5.3 Určovanie veľkostí SiNC Ramanovou spektroskopiou

Veľkosti nanokryštálov v našej vzorke sme premeriavali Ramanovou spektroskopiou. Tá spočíva v rozptyle monochromatického svetla z viditeľnej, blízkej infračervenej alebo ultrafialovej oblasti spektra. Vplyvom prechodu laserového svetla vzorkou v nej dôjde k emisii alebo absorpcii fonónov. To spôsobí posun v energii laserových fotónov. Zmeraný posun („Raman shift“) nám potom dáva informácie o skúmanej vzorke. Na detekciu rozptýleného svetla sa používa fotonásobič alebo CCD kamera.

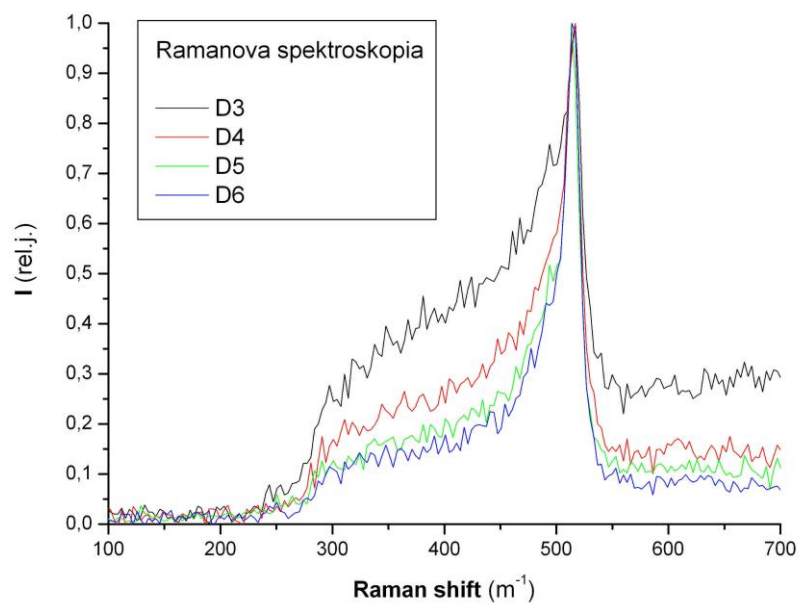
Práve Ramanova spektroskopia je vhodnou technikou na skúmanie štruktúry Si (či už SiNC alebo kryštalického). Z tohto spektra je možné pre nanokryštalický Si určiť veľkosti kryštálov.

V grafe na obrázku 5.2 sú zmerané Ramanove spektrá pre všetky dózy našej vzorky. Poloha hlavného píku bola v prípade vzorky D3 a D4 na  $516 \text{ m}^{-1}$ , v prípade D5 a D6 na  $513 \text{ m}^{-1}$ . Po premeraní všetkých dóz sme premerali aj spektrum skla z našej vzorky. V grafoch na obrázkoch 5.3 až 5.6 sú postupne uvedené spektrá všetkých dóz zmenšené o spektrum skla, teda vidno spektrum pochádzajúce výhradne od SiNC.

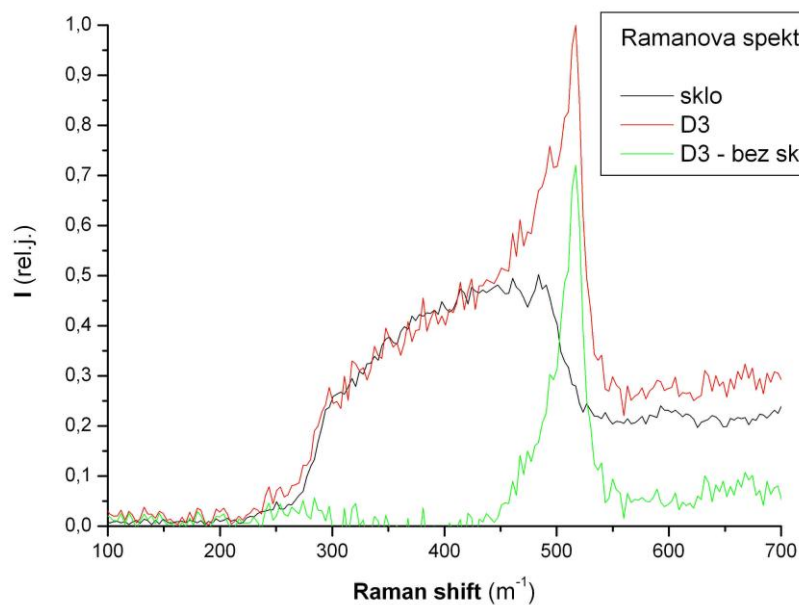
Zo zmeraných Ramanovských spektier je možné vyhodnotiť priemernú veľkosť nanokryštálov, a to na základe teoretických modelov kvantifikujúcich fonónové obmedzenie. Existuje viacero modelov, ktoré používajú v týchto výpočtoch zmerané Ramanovského posuny prípadne tvary Ramanovského spektra ([4], [5], [6]). Podľa [5] súvisí veľkosť nanokryštálov s Ramanovským posunom  $\Delta\omega$  nasledovným vzťahom (Richterov RWL model):

$$\Delta\omega = -\beta\left(\frac{\alpha}{D}\right)^\gamma \quad (5.1),$$

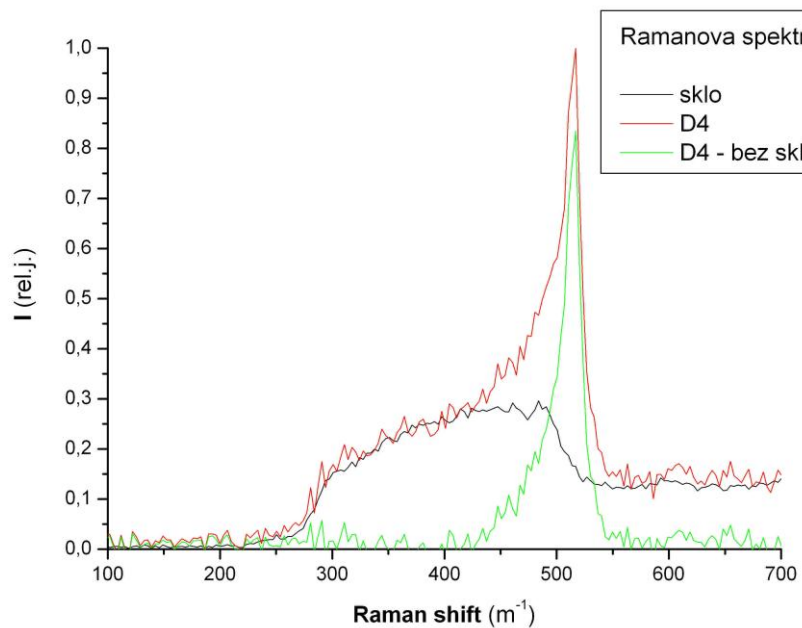
kde  $\alpha = 0,543 \text{ nm}$ ,  $\beta = 52,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $\gamma = 1,586$ . Z toho dostávame veľkosti SiNC pre všetky vzorky 2,3 nm. Na rovnakom vzťahu je založený aj výpočet podľa [4] (tzv. Zi model), autori používajú konštanty  $\alpha = 0,543 \text{ nm}$ ,  $\beta = 52,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $\gamma = 1,44$ , a teda veľkosti SiNC vychádzajú pre všetky vzorky 2,5 nm. Ďalej autori uvádzajú tzv. “correlation length model” s konštantami  $\alpha = 0,543 \text{ nm}$ ,  $\beta = 97,462 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 1,39$ , podľa neho vychádzajú veľkosti SiNC 4,5 nm pre všetky vzorky. Model uvedený v [6] (Changova modifikácia RWL modelu) berie do úvahy Ramanovské posuny ako aj tvary píkov. S klesajúcou veľkosťou SiNC šírka píkov rastie. Porovnaním s týmto model vychádza veľkosť SiNC pre vzorky D3 a D4 3,2 nm, pre vzorky D5 a D6 vychádza 3,8 nm.



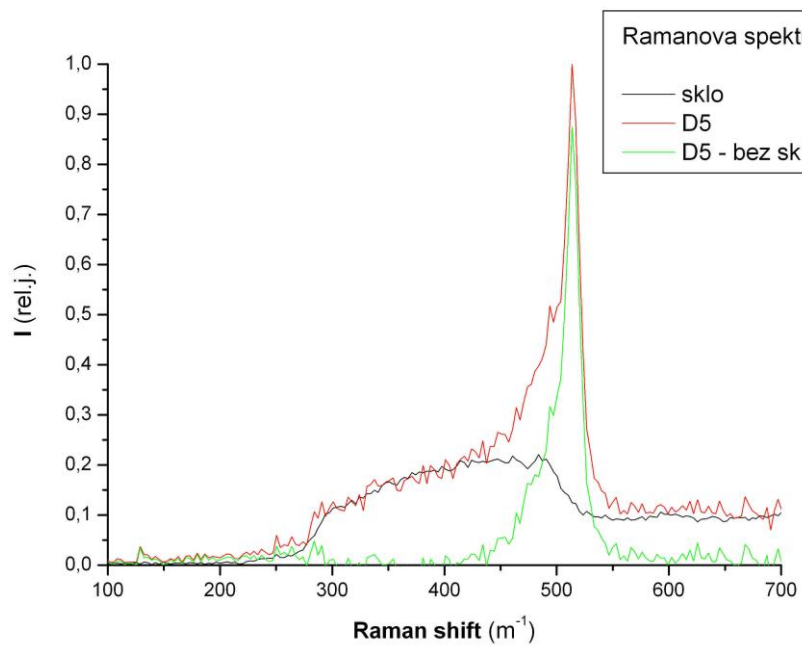
**Fig 5.2: Zmerané Ramanove spektrum vzorky SiNC**



**Fig 5.3: Zmerané Ramanove spektrum skla a vzorky D3**



**Fig 5.4: Zmerané Ramanove spektrum skla a vzorky D4**



**Fig 5.5: Zmerané Ramanove spektrum skla a vzorky D5**



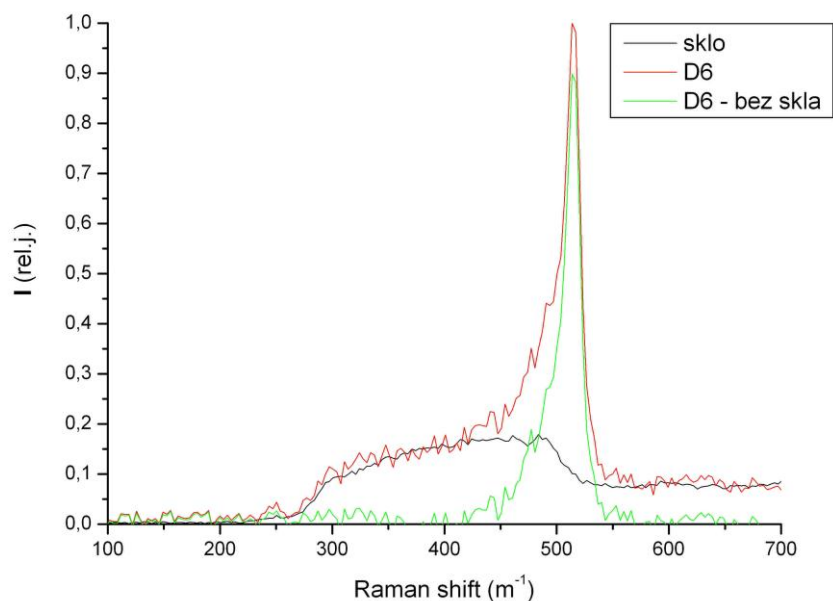


Fig 5.6: Zmerané Ramanove spektrum skla a vzorky D6

Prehľad jednotlivých modelov a ich výsledkov uvádzam v tabuľke 5.2.

Experimentálne výsledky sú ovplyvnené distribúciou vo veľkosti SiNC - uvedené modely túto distribúciu neuvažujú. V ďalšom budeme brať do úvahy výsledky získané z modelu [6].

model	veľkosti SiNC			
	D3	D4	D5	D6
<b>RWL</b>	2,3 nm	2,3 nm	2,3 nm	2,3 nm
<b>Zi</b>	2,5 nm	2,5 nm	2,5 nm	2,5 nm
<b>correlation length</b>	4,5 nm	4,5 nm	4,5 nm	4,5 nm
<b>Chang</b>	3,2 nm	3,2 nm	3,8 nm	3,8 nm

Tab 5.2: Veľkosti SiNC podľa jednotlivých modelov

#### 5.4 Výpočet koncentrácie a vzájomných vzdialeností SiNC

Keď už poznáme priebeh efektívneho indexu lomu v našich vzorkách a priemerné veľkosti SiNC, môžeme spočítať koncentráciu a vzájomné vzdialenosti SiNC v závislosti na hĺbke v každej dóze.

Hodnota efektívneho indexu lomu súvisí s relatívnym zastúpením SiNC v SiO<sub>2</sub> podľa Bruggemanovho vzťahu odvodeného z Bruggemanovej teórie efektívneho prostredia (pre dve zložky s porovnateľným objemovým zastúpením v látke) ([7]):

$$0 = p_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + p_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} \quad (5.2)$$

Vo vzťahu 5.2 je  $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$  index lomu SiO<sub>2</sub> ( $n_1 = 1,45$ ),  $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$  index lomu Si ( $n_2 = 3,42$ ) a  $n = \sqrt{\varepsilon}$  je efektívny index lomu.  $p_1$  resp.  $p_2$  je relatívne zastúpenie SiO<sub>2</sub> resp. Si.

Podľa vzťahu  $dóza = \int_0^{\infty} c(x) dx$  môžeme potom určiť koncentráciu nanokryštálov v každej

hĺbke  $x$  vzorky (viď obrázok 5.7), a z nej následne priemernú vzdialenosť stredov NC za predpokladu veľkosti NC 3,2 nm pre vzorky D3, D4 a 3,8 nm pre vzorky D5, D6. Závislosť týchto vzdialeností na hĺbke vzorky je pre všetky dózy uvedená v grafe na obrázku 5.8.

Z tohto rozdelenia vzdialeností SiNC vo vzorke možno usudzovať, že v niektorých miestach s vyššou koncentráciou môže dochádzať k dotýkaniu SiNC, prípadne k ich splývaniu do zhlukov (viď [8]) – výskyt zhlukov môže byť príčinou rozdielnych výsledkov, ktoré poskytujú jednotlivé modely spracovania Ramanovských spektier uvádzané v predchádzajúcej kapitole.

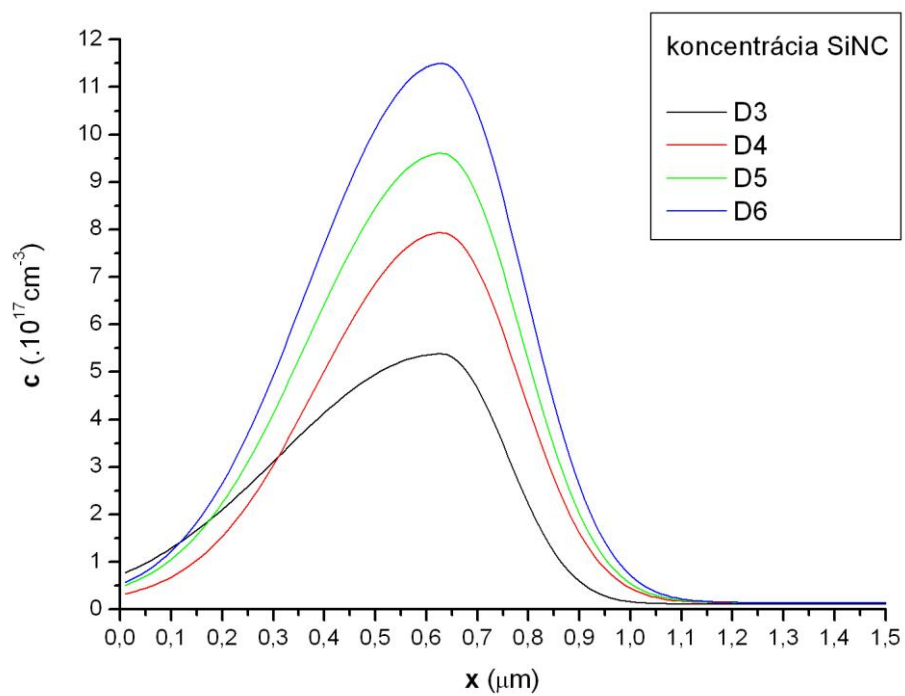


Fig 5.7: Koncentrácia SiNC vo vzorke implantovaného Si

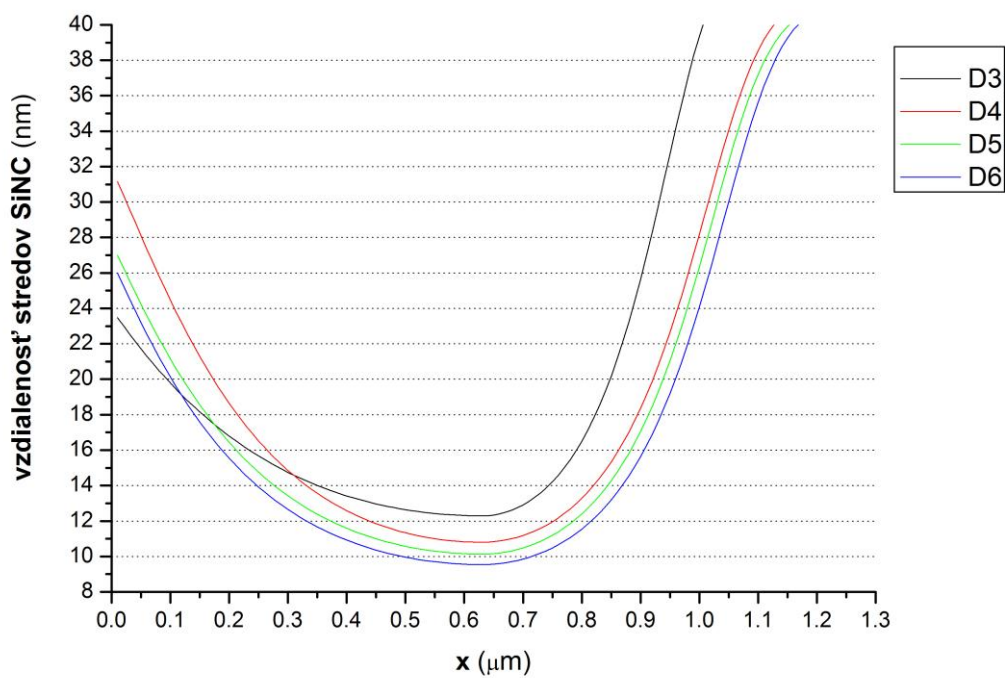


Fig 5.8: Vzdialenosti stredov NC vo vzorke implantovaného Si

## 6. ABSORPCIA VZORIEK SiNC

V tejto kapitole sa budeme zaoberať absorpciou, popíšem spôsob a výsledky merania absorpčného spektra jednotlivých dóz vzorky.

Interakciu žiarenia so vzorkou budeme popisovať pomocou intenzity svetla prejdeného vzorkou  $T$ , absorbovanej intenzity  $A$  a intenzity odrazenej vzorkou  $R$ . V lineárnom režime (pre malé intenzity) súvisia tieto veličiny so vstupnou intenzitou  $E_i$  nasledovnými vzťahmi:

$$T = \frac{E_t}{E_i}, R = \frac{E_r}{E_i}, A = \frac{E_a}{E_i} \quad (6.1),$$

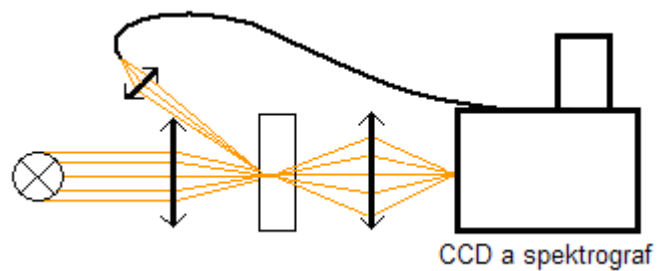
a teda platí:

$$T + R + A = 1 \quad (6.2)$$

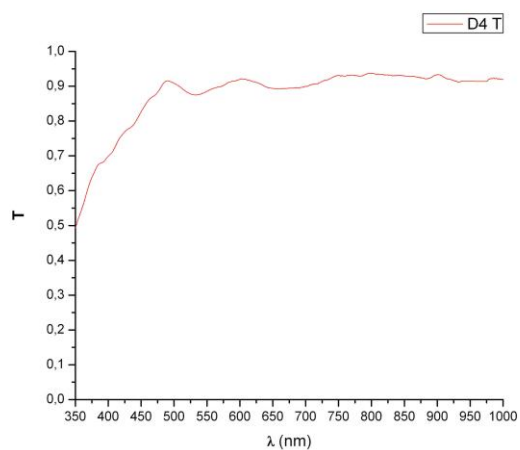
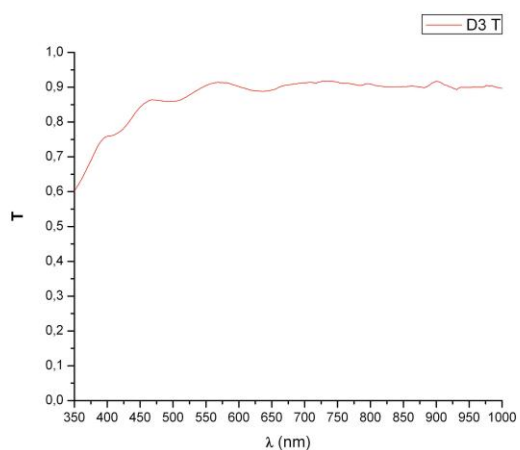
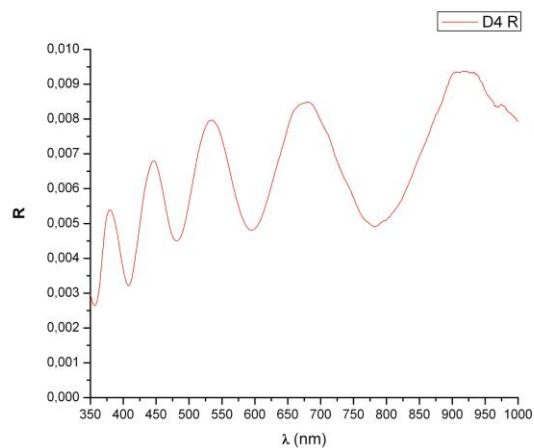
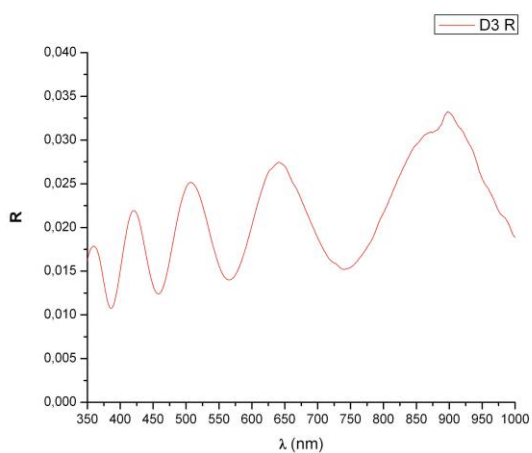
### 6.1 Meranie absorpcie vzorky SiNC

Spektrum priepustnosti a odrazivosti (závislosť  $T$  a  $R$  na vlnovej dĺžke žiarenia  $\lambda$ ) vzorky SiNC sme premeriavali v usporiadaní uvedenom na obrázku 6.1. Zdrojom žiarenia bola halogénová lampa (Oriol). Lampou bola ožarovaná clonka. Tá bola zobrazená spojnu kremenou šošovkou na vzorku natočenú pod malým uhlom – rádovo niekoľko stupňov. Osvetlené miesto vzorky bolo zobrazované optickým vláknom na detektor (CCD – Andor DV420). Svetlo odrazené od vzorky bolo fokusované na optické vlákno vedené do detektora.

Zmerané spektrum priepustnosti a odrazivosti je pre všetky dózy vynesené v grafoch na obrázkoch 6.2. Oscilácie v spektre sú spôsobené interferenciou svetla medzi vrstvami substrátu  $\text{SiO}_2$  a vrstvou SiNC.

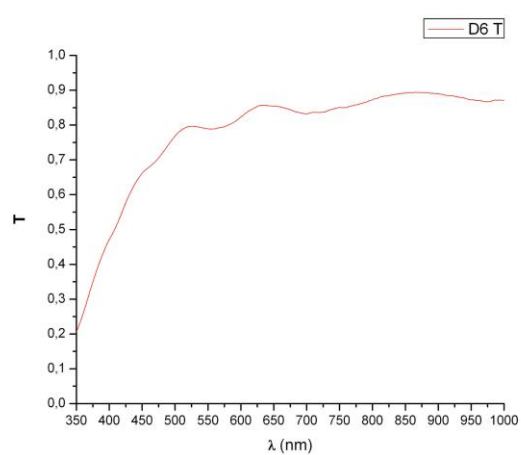
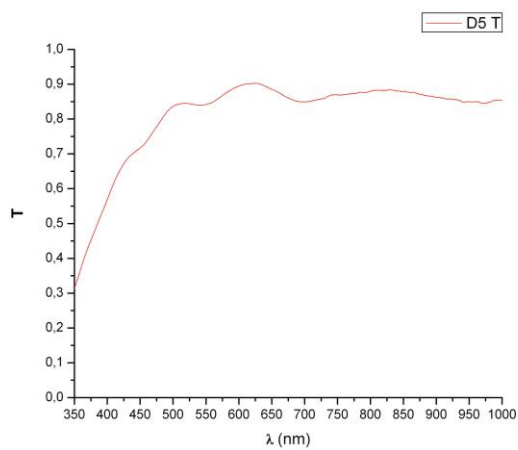
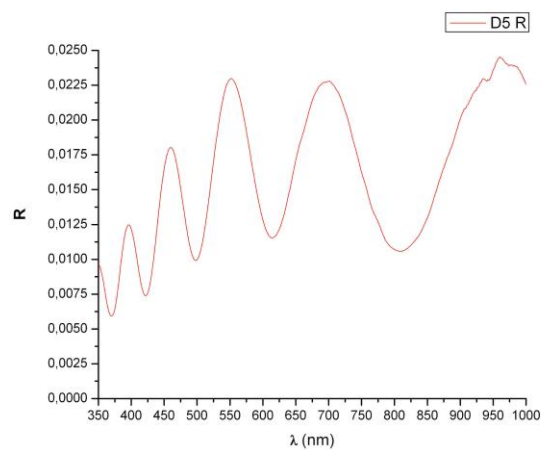
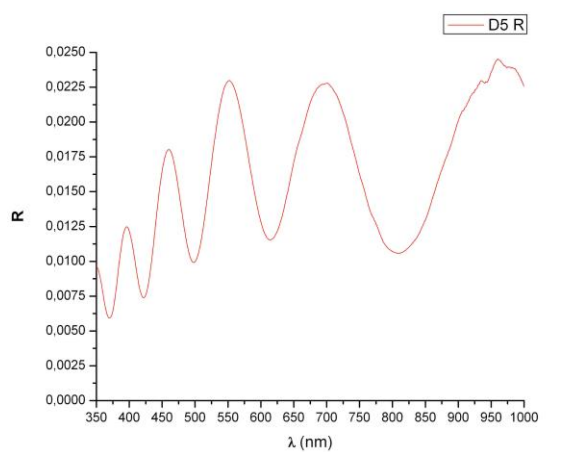


**Fig 6.1: Experimentálne usporiadanie merania absorpcie**



**Fig 6.2: Spektrum priepustnosti a odrazivosti vzorky D3**

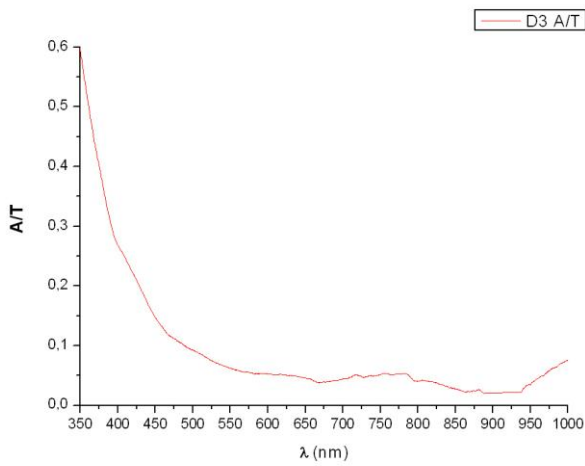
**Fig 6.3: Spektrum priepustnosti a odrazivosti vzorky D4**



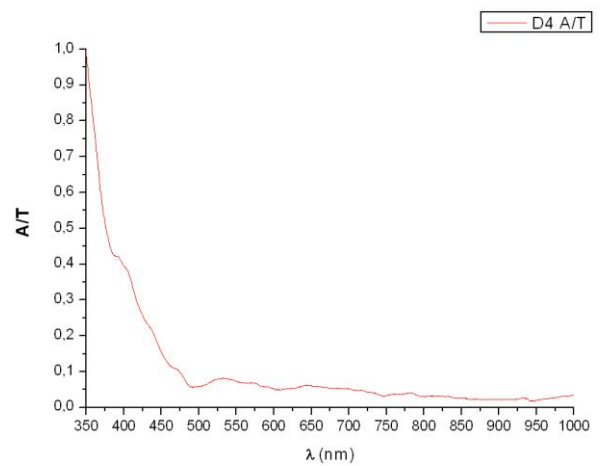
**Fig 6.4: Spektrum priepustnosti  
a odrazivosti vzorky D5**

**Fig 6.5: Spektrum priepustnosti  
a odrazivosti vzorky D6**

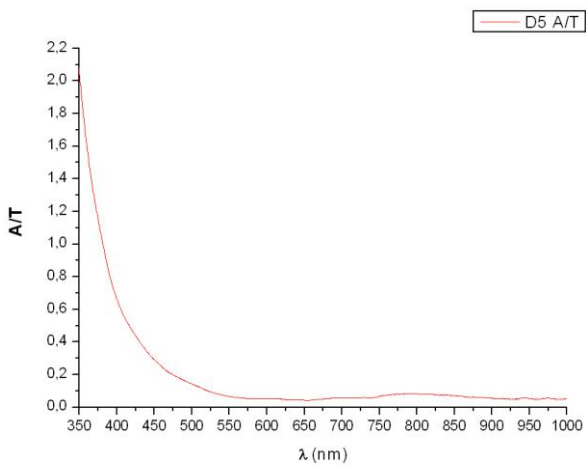
Spektrá absorpcie získame jednoduchým výpočtom podľa vzťahu 6.2. Aby sme potlačili nežiadúce oscilácie spôsobené interferenciou, vyhodnotíme pomer absorpcie k priepustnosti  $A/T$  ([9]).



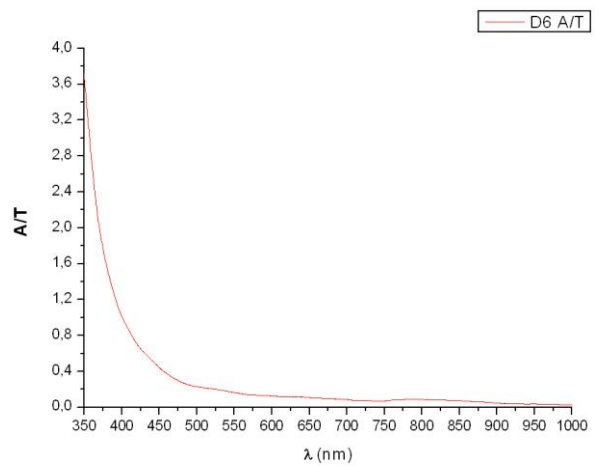
**Fig 6.6: Spektrum absorpcie vzorky D3**



**Fig 6.7: Spektrum absorpcie vzorky D4**



**Fig 6.8: Spektrum absorpcie vzorky D5**



**Fig 6.9: Spektrum absorpcie vzorky D6**

V ďalšom budeme pracovať s absorbanciou  $\alpha d$  –  $\alpha$  je absorpčný koeficient,  $d$  je hrúbka vzorky. Absorbancia súvisí s absorbovanou a prejdenu intenzitou nasledovným vzťahom, ktorý je odvodený zo základných vzťahov pre transmisiu a reflektivitu absorbujúcej vrstvy na neabsorbujúcom substráte (podrobnejšie vid' [9]):

$$\alpha d = \ln \frac{1}{2} ((1 - R_2)(1 + A/T) + \sqrt{(1 - R_2)^2 (1 + A/T)^2 + 4R_2}) \quad (6.3),$$

kde  $R_2$  je reflektivita rozhrania SiNC a SiO<sub>2</sub> substrátu (používame hodnotu 1 %, spočítanú z Fresnelových vzorcov).



## 6.2 Zakázaný pás SiNC

Zo zmeraného absorpčného spektra nanokryštálov môžeme odhadnúť šírku zakázaného pásu, t.j. energiu najnižšieho prechodu. Graf na obrázku 6.1 najprv prekreslíme ako graf závislosti  $(\alpha d \cdot h\nu)^{1/2}$  na  $h\nu$ , kde  $h\nu$  je energia fotónu prislúchajúca danej vlnovej dĺžke (viď graf na obrázku 6.3). Takáto závislosť by mala byť pre polovodič s nepriamym zakázaným pásom lineárna ([10]). Šírku zakázaného pásu určuje hodnota, ktorú získame extrapoláciou závislosti k nulovej absorpcii.

Lineárnu závislosť skreslenú interferenciou sme v spektre našich vzoriek pozorovali v intervale približne od 2,5 – 3,5 eV. Pozvoľný nárast pod 2,5 eV je spôsobený prítomnosťou povrchových stavov a plytkých pascí. Šírky zakázaného pásu vyšli nasledovne: pre dózu 3 - 2,20 eV, pre dózu 4 - 2,13 eV, pre dózu 5 - 2,21 eV a pre dózu 6 - 2,13 eV. Hodnoty sú v porovnaní so šírkou zakázaného pásu kryštalického kremíka (1,12 eV) podstatne posunuté k vyšším energiám.

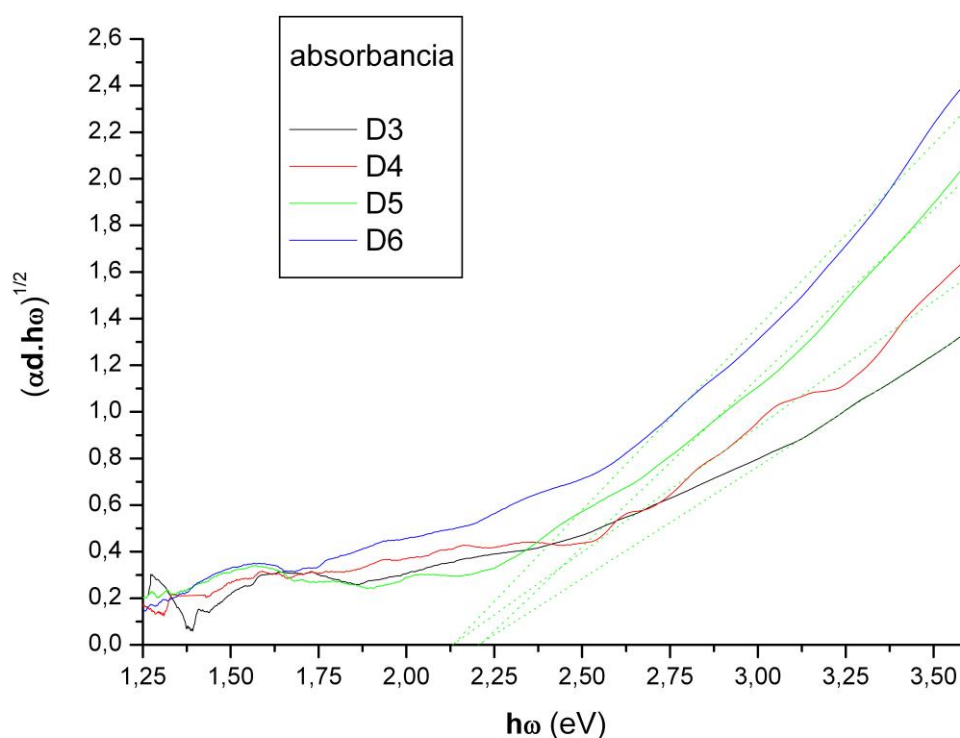
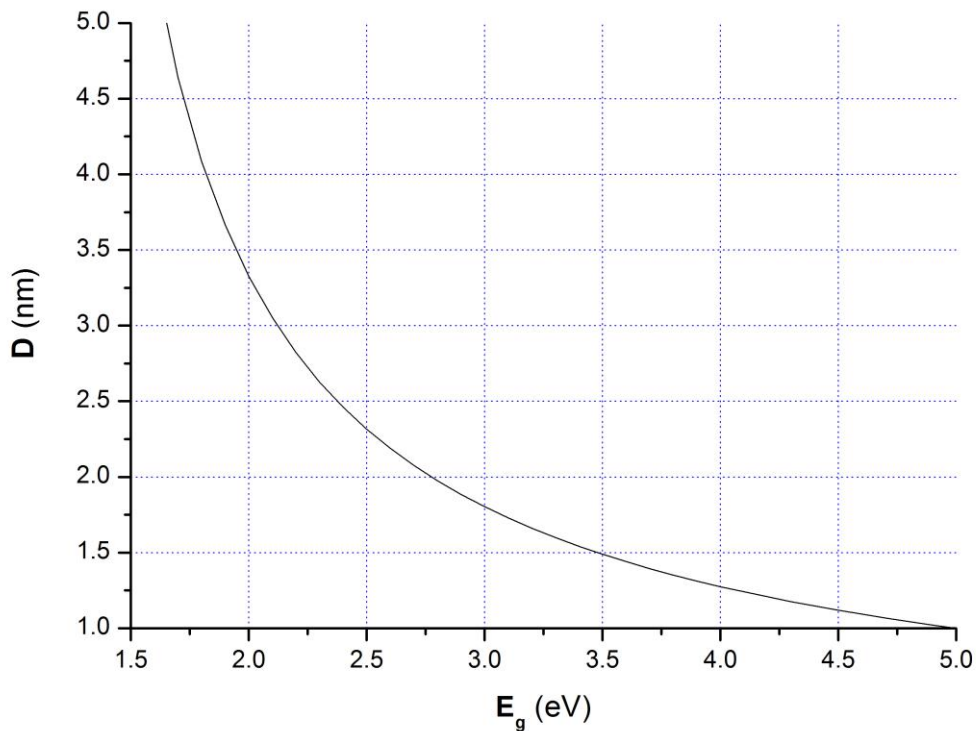


Fig. 6.3: Energetické spektrum absorpcie

V článku [11] je uvedený model tesnej väzby („tight-binding model“) dávajúci do súvisu veľkosti SiNC a šírku zakázaného pásu. Model predpokladá Gaussovskú distribúciu veľkostí SiNC a pokles energie zakázaného pásu s rastúcim polomerom SiNC v dôsledku priestorového obmedzenia. Výsledná závislosť je uvedená na obrázku 6.4 ( $D$  je priemer SiNC). Podľa tohto modelu zodpovedajú nami určeným šírkam zakázaného pásu veľkosti SiNC v rozmedzí 2,8 – 3,4 nm. Tieto hodnoty sú v súlade s veľkosťami SiNC, ktoré sme vyhodnotili na základe Ramanovských spektier v kapitole 3.3.

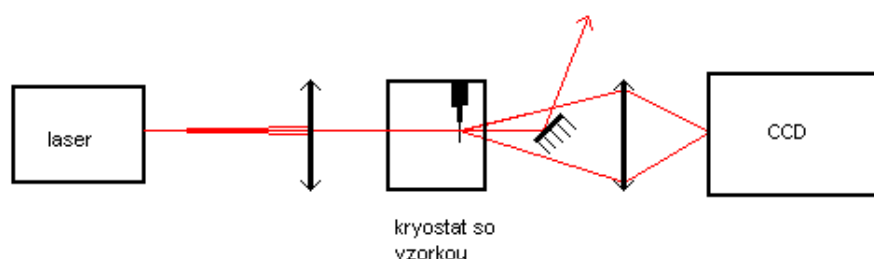


*Fig. 6.4: Vplyv veľkosti SiNC na zakázaný pás podľa [11]*

Existuje mnoho ďalších modelov, ktoré dávajú do súvisu rozmery SiNC a šírku zakázaného pásu, navzájom sa však ich výsledky odlišujú. V budúcnosti by bolo vhodné previesť meranie transmisným elektrónovým mikroskopom.

## 7. ČASOVO INTEGROVANÁ LUMINISCENCIA SiNC

Spektrum luminiscencie sme premeriavali v usporiadaní podľa obrázku 7.1. Na ožarovanie vzorky sme používali laser Ti:zařirový laser(Tsunami) na rôznych vlnových dĺžkach, prípadne kontinuálny laser Melles Griot na vlnovej dĺžke 780 nm. Laserový zväzok sme fokusovali šošovkou na vzorku umiestnenú v kryostate. Za kryostat sme umiestnili malé zrkadlo, za účelom vychýlenia pôvodného laserového zväzku od detektora. Luminiscencia bola potom spojnu šošovkou zobrazená na štrbinu spektrografu a CCD detektoru. S využitím kryostatu sme boli schopní premerať teplotnú závislosť luminiscenčných spektier v intervale od 14-300 K. Okrem súčasných vzoriek sme na porovnanie previedli merania aj na vzorkách označených ako B.



*Fig 7.1: Experimentálne usporiadanie merania luminiscencie*

### *7.1 Teplotná závislosť luminiscencie*

Teplotnú závislosť sme najprv premerali na vzorke D4 pri excitácii na vlnovej dĺžke 408 nm. Graf je na obrázku 7.2. Pík pozorovaný v týchto meraniach na vlnovej dĺžke 816 nm je druhý rád excitačnej vlnovej dĺžky. V spektre môžeme pozorovať dva pásy získane rozkladom spektra na dva gaussovské píky - jeden so stredom v okolí 800 nm, druhý v okolí 970 nm (obrázok 7.3). Po premeraní teplotnej závislosti zistujeme, že poloha maxima na 970 nm sa

nemení. V píku na 800 nm je obtiažne sledovať jeho posun vo vlnovej dĺžke so zmenou teploty, pretože pík na 970 je dominantnejší. Preto sme rovnakú závislosť premerali na vzorke B4, kde je zastúpenie píkov v luminiscencii obrátené.

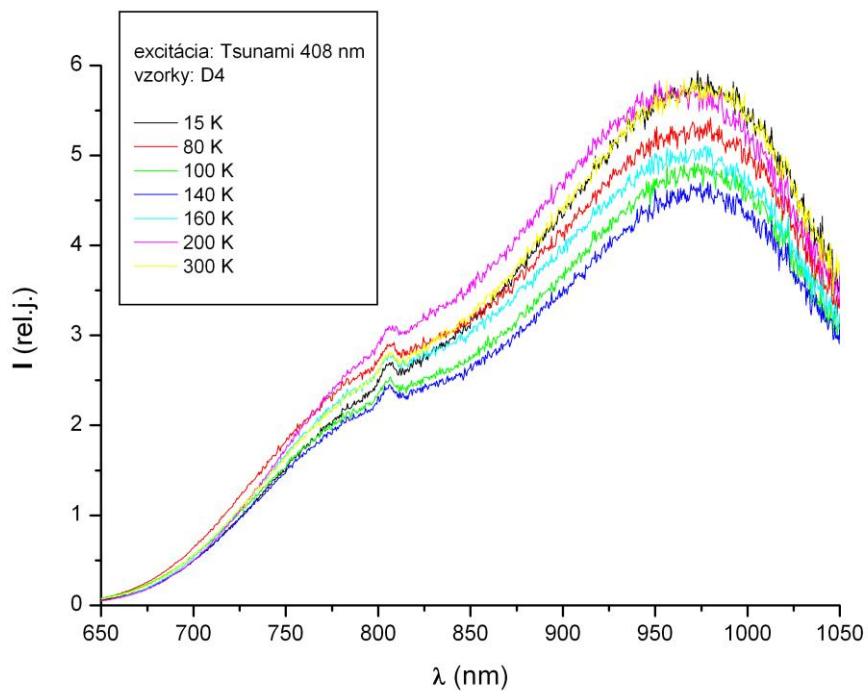
Z grafov vidno, že s klesajúcou teplotou mierne vzrastala intenzita luminiscencia. Spektrum luminiscencie ostávalo nemenné.

Pre porovnanie sme premerali spektrum luminiscencie v závislosti na teplote aj pre vzorky B, pre rovnakú dózu (ďalej označovaná B4) -  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (viď graf na obrázku 7.4). Opäť sme spektrum mohli rozložiť na dva gaussovské píky – jeden v okolí 770 nm, druhý v okolí 950 nm (obrázok 7.5). V prípade prvého píku bol zreteľný posun maxima luminiscencie (o cca 25 nm) – s rastúcou teplotou k vyšším vlnovým dĺžkam. Tento teplotný posun je zobrazený v grafe na obrázku 7.6 (posun vlnovej dĺžky je uvedený v elektrónvoltoch). Podľa [12] je za tento posun zodpovedné kvantové obmedzenie SiNC. V prípade kryštalického kremíku je známe, že kombinácia teplotnej rozťažnosti a elektrón-fonónovej interakcie prispieva k zužovaniu zakázaného pásu s rastúcou teplotou. Túto závislosť môžeme vyjadriť vzťahom:

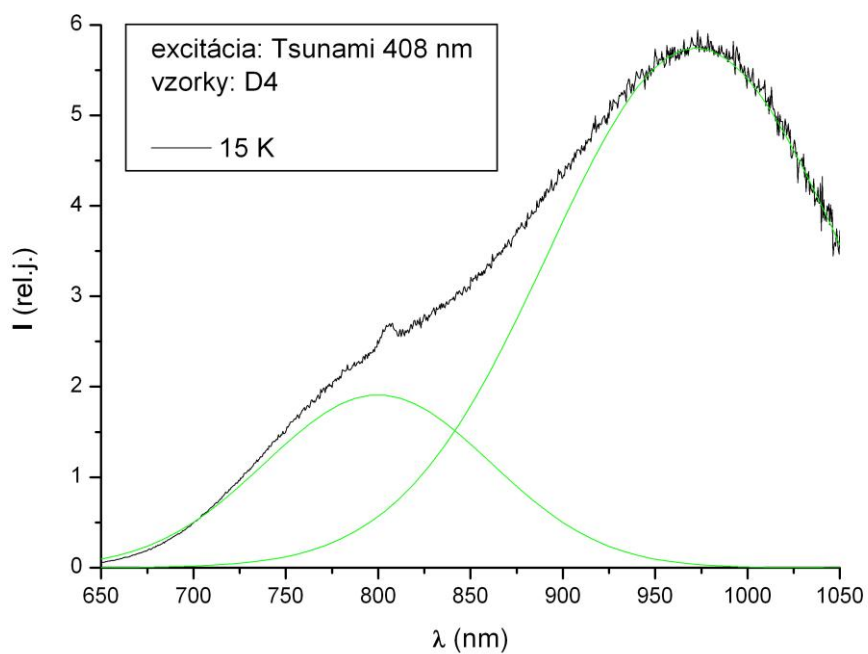
$$E(T) = E_0 - A \cdot \left( \frac{2}{\exp\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) - 1} + 1 \right) \quad (7.1)$$

Vo vzťahu 7.1 predstavuje  $E_0$  energiu zakázaného pásu pri teplote  $T = 0 \text{ K}$ ,  $\Omega$  je priemerná energia fonónu,  $k_B$  je Boltzmanova konštanta a  $A$  je teplotne nezávislá konštanta. Poloha maxima luminiscencie pre SiNC ako funkcia teploty by tiež mala splňovať závislosť udávanú vzťahom 7.1. V grafe na obrázku 7.6 sme preto preložili zmerané body krivkou popísanou rovnicou 7.1, s parametrami  $E_0 = (1,84 \pm 0,08) \text{ eV}$ ,  $A = (0,17 \pm 0,08) \text{ eV}$  a  $\Omega = (0,06 \pm 0,01) \text{ eV}$ .  $\Omega$  predstavuje priemernú energiu fonónu. Získaná hodnota je v zhode s hodnotou energie 64 meV fonónu, ktorú možno spočítať z Ramanovského posunu v kapitole 5.3. Jedná sa o TO fonón (v kremíku s energiou 56 meV).

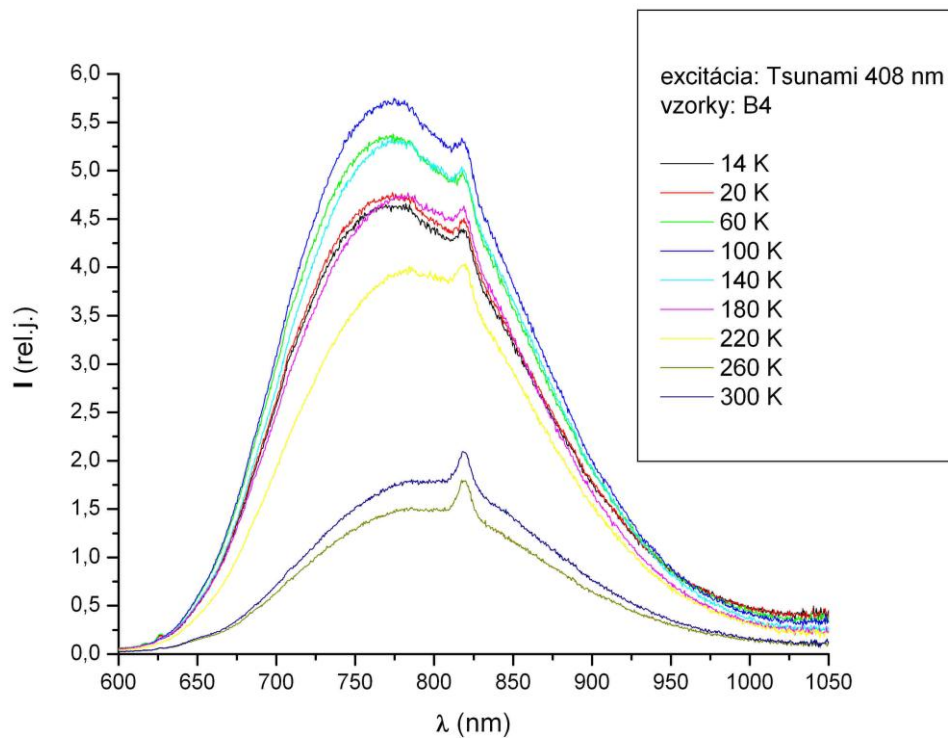
Poloha druhého píku sa ani v tomto prípade so zmenou teploty nemenila. Z toho možno usudzovať, že jeho pôvod nebude v priestorovom obmedzení. Túto luminiscenciu možno pripísať žiarivým rekombináciám medzi hladinami vzniknutými na rozhraní medzi NC a  $\text{SiO}_2$ , prípadne defektmi v  $\text{SiO}_2$  ([12]). Autori Wang a spol. ([12]) skúmali ďalej vplyv žihania svojich vzoriek v zmesi  $\text{N}_2$  a  $\text{H}_2$  na intenzitu takéhoto píku. Vyžíhaním sa potlačí vplyv defektov v  $\text{SiO}_2$  na luminiscenciu. Keďže pozorovaná luminiscencia sa nezmenila, pôvod v defektoch možno v prípade tohto píku vylúčiť.



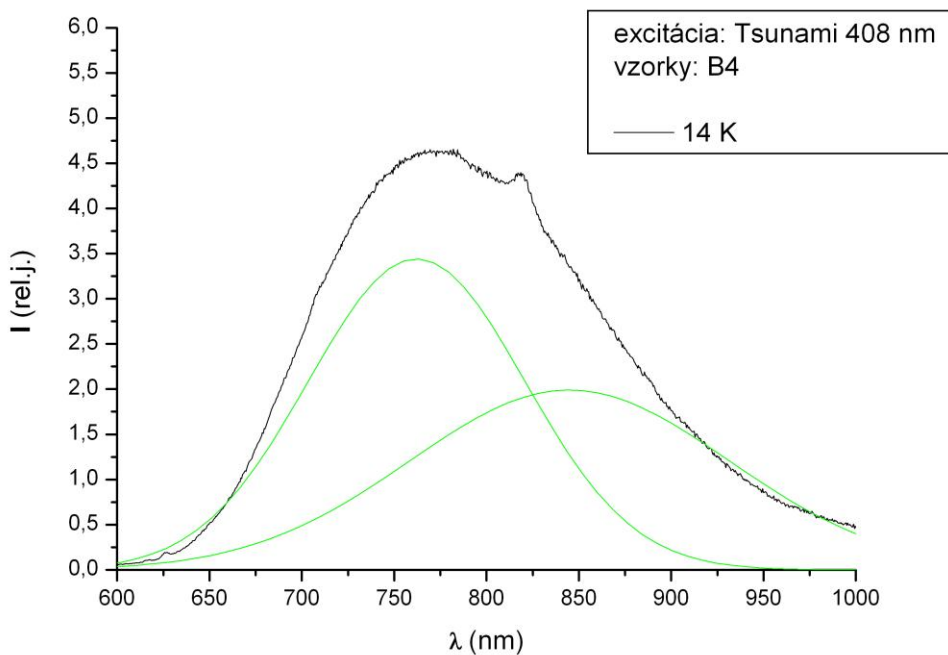
**Fig. 7.2: Teplotná závislosť luminiscencie vzorky D4(excitácia 408 nm)**



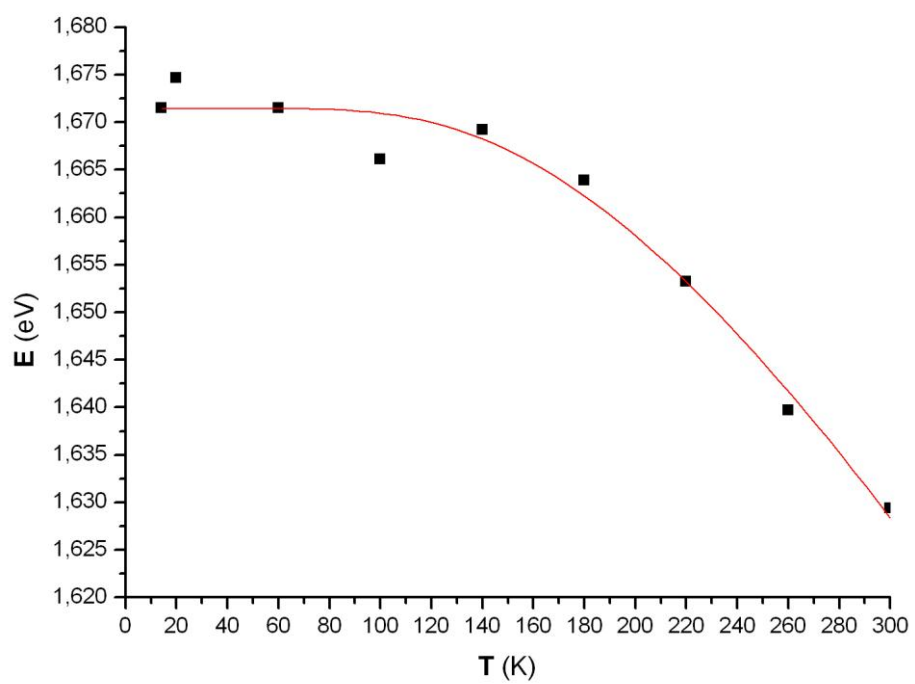
**Fig. 7.3: Príklad spektra luminiscencie vzorky D4 (excitácia 408 nm)**



**Fig. 7.4: Teplotná závislosť luminiscencie vzorky B4 (excitácia 408 nm)**



**Fig. 7.5: Príklad spektra luminiscencie vzorky B4 (excitácia 408 nm)**



*Fig. 7.6: Teplotná závislosť polohy luminiscenčného maxima (770 nm) D4 (excitácia 408 nm)*

## 7.2 Nízkoteplotná rezonančná luminiscencia

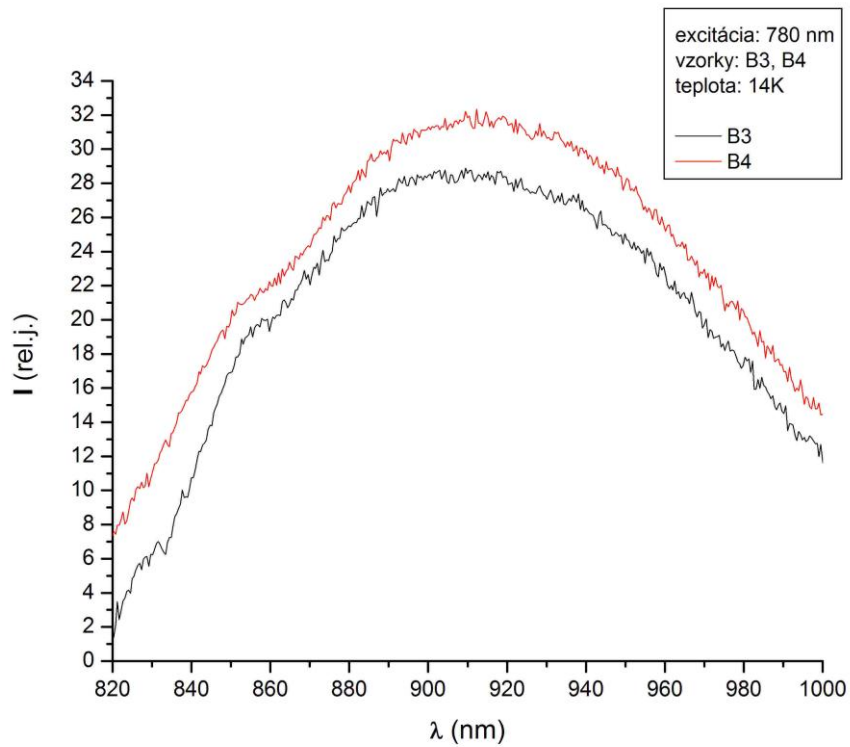
V rovnakom usporiadaní ako doteraz sme premerali luminiscenčné spektrum vzoriek pri nastavení najnižšej možnej teploty (cca 15 K) a blízko rezonancie. Našou snahou bolo vypozerovať v spektre štruktúru, ktorá by vypovedala o fonónových príspevkoch. V tomto prípade bola luminiscencia podstatne slabšia v dôsledku malej absorpcie vzorky.

Najprv sme zmerali spektrá vzoriek B3, B4 pri excitácii 780 nm (vid' obrázok 7.7). Pozorovali sme jeden gaussovský pík s maximom v okolí 920 nm (graf 7.8).

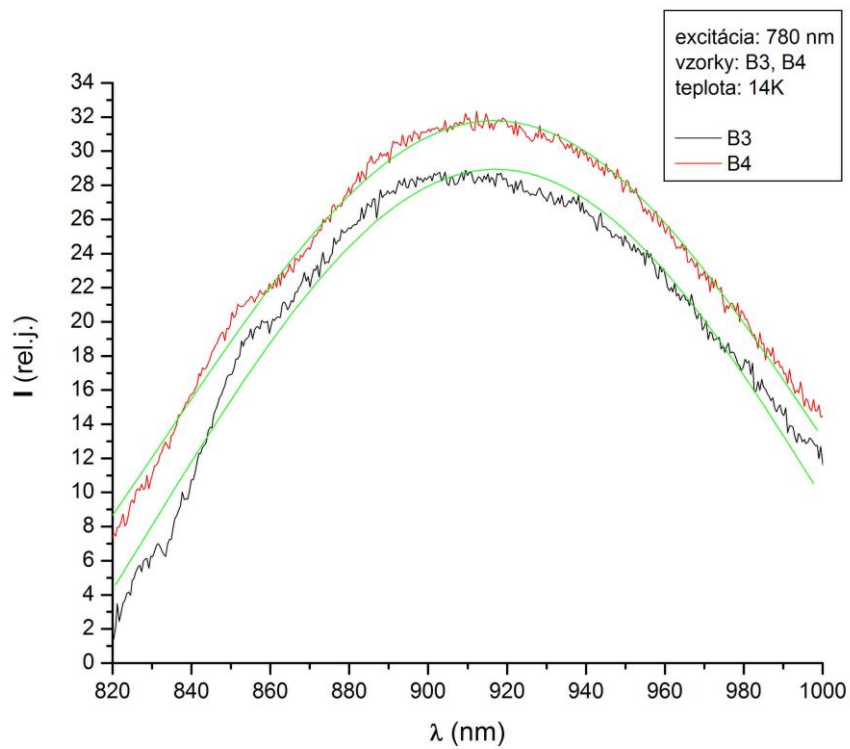
Ďalej sme premerali teplotnú závislosť luminiscencie vzorky D4 pri kontinuálnej excitácii laserom Tsunami na vlnovej dĺžke 745 nm. Zmeraná závislosť je zobrazená v grafe na obrázku 7.9. Spektrum pokrýva iba jeden pík so stredom v okolí 930 nm (vid' graf 7.10), s teplotou sa jeho poloha nemení.

V zmeraných spektrách sme nepozorovali žiadnu štruktúru. Podobné výsledky dosiahol Kovalev ([10]), pri excitácii energiou 1,7 eV. Štruktúru v spektre pozoroval až pri excitácii nižšími energiami (1,45 eV). S rastúcou energiou excitácie sa stávajú slabšími fonónové príspevky.

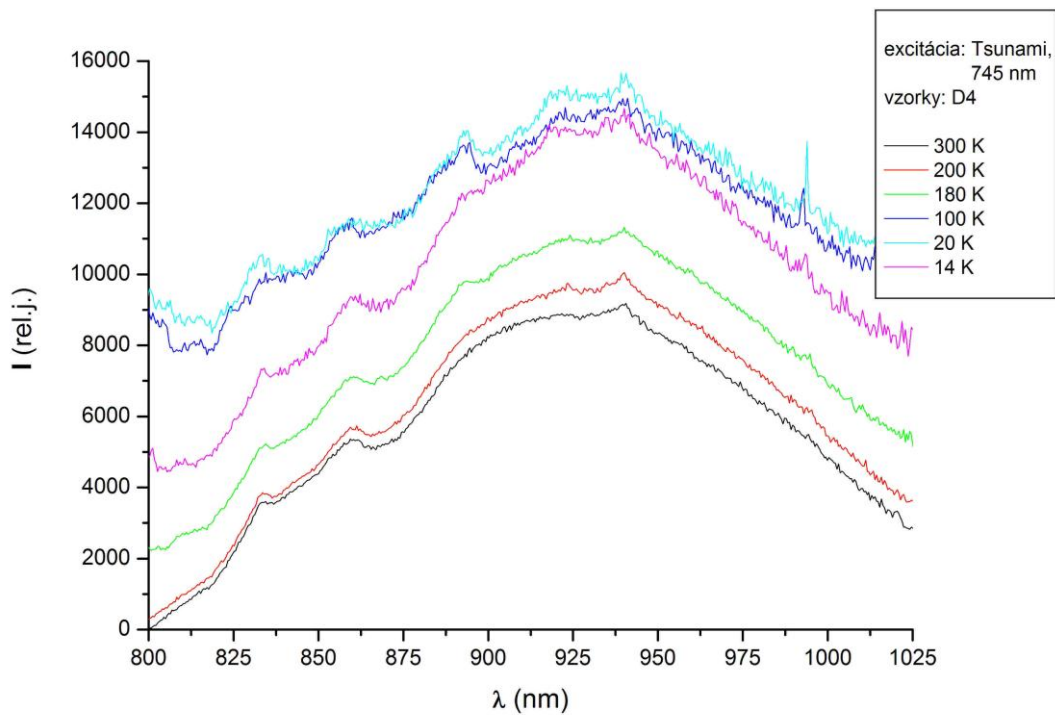




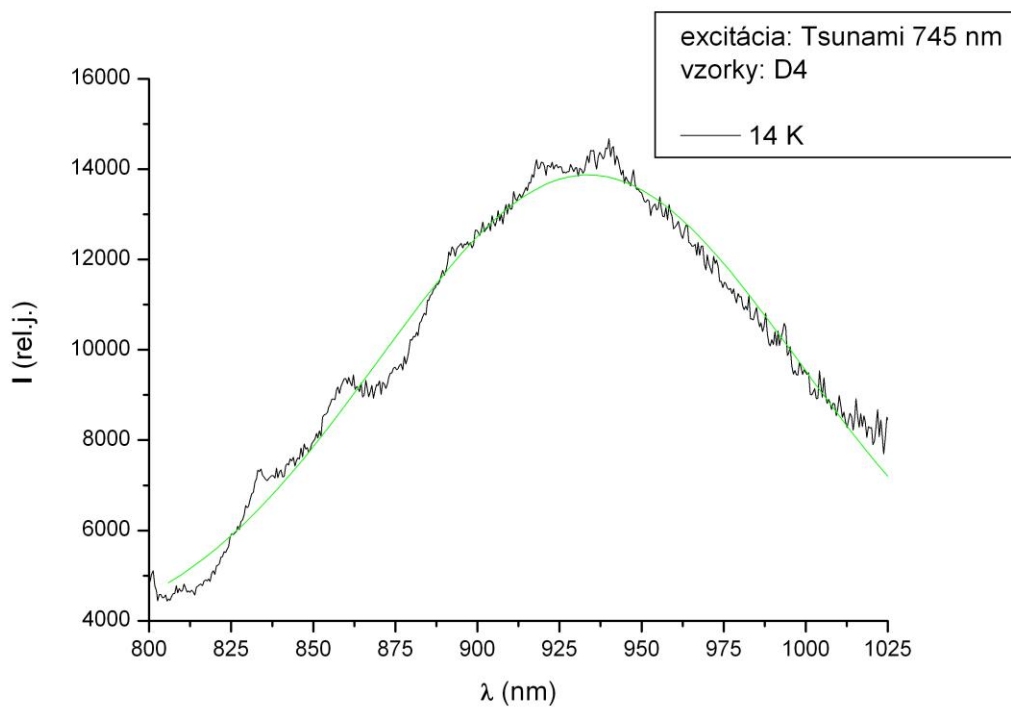
**Fig 7.7: Nízko-teplotné spektrum luminiscencie B4 (excitácia 780 nm)**



**Fig 7.8: Nízko-teplotné spektrum luminiscencie B4 (excitácia 780 nm)**



**Fig. 7.9: Teplotná závislosť luminiscencie vzorky D4 (excitácia 745 nm)**



**Fig. 7.10: Príklad luminiscencie vzorky D4 (excitácia 745 nm)**

## 8. ČASOVO ROZLIŠENÁ LUMINISCENCIA SiNC

Časový priebeh rýchlej (pikosekundovej) luminiscencie sme premeriavali v usporiadaní podľa obrázku 8.1. Pomalou, mikrosekundovou zložkou, ktorá má typicky stretched-exponenciálny charakter, sme sa v tejto práci nezaoberali – vid' napríklad [odkaz].

Používali sme pevnolátkový Nd<sup>+</sup>:YAG laser s dvojstupňovým zosilňovačom. Laser je čerpaný xenónovou výbojkou. Laser generuje pulzy vlnovej dĺžky 1064 nm a pološírkou približne 45 ps s opakovacou frekvenciou 1 Hz. Pri meraní sme obvykle používali pulzy na druhej harmonickej frekvencii (532 nm), ktoré sú generované pomocou kryštálu KDP. Pracovali sme aj s excitačnými pulzmi na tretej harmonickej frekvencii (355 nm). Tie sú generované ako súčet základnej a druhej harmonickej frekvencie v kryštále KDP.

### 8.1 Závislosť luminiscencie na excitačnej vlnovej dĺžke

V tejto kapitole porovnáme časový priebeh luminiscencie po excitácii laserovým pulzom na vlnovej dĺžke 532 nm a 355 nm.

Merania sme prevádzkali v usporiadaní podľa obrázku 8.1, zväzok sme na vzorku fokusovali dvomi valcovými šošovkami. Na rozmetacej kamere Imacon 500 a ponechali široko otvorenú štrbinu. Energia v excitačnom pulze bola približne 0,07 mJ a stopa pulzu bola eliptického tvaru o veľkosti približne 0,5 mm x 0,1 mm, teda hustota energie bola ~100 mJ/cm<sup>2</sup>. V grafe na obrázku 8.2 sú normované časové závislosti všetkých dóz pri excitácii vlnovou dĺžkou 532 nm. Všetky krivky vznikli priemerovaním z viacnásobných meraní prevedených na rôznych miestach vzorky. Pri opakovaných meraniach na jednom mieste totiž dochádzalo k vyhasínaniu signálu (vid' kapitola 8.3). Zmeraný signál je zmenšený o vopred zmerané pozadie. Zmerané závislosti sme prekladali súčtom dvoch klesajúcich exponenciálnych funkcií a dlhožijúceho pozadia  $I_0$  podľa vzťahu ([13]):

$$I = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_0 \quad (8.1)$$

Určené časové konštanty  $\tau_1$  a  $\tau_2$  uvádzame v tabuľke 8.1.

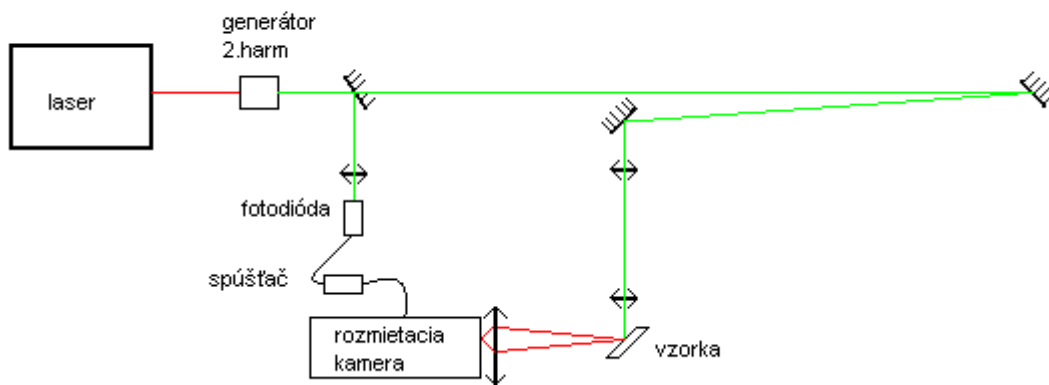
Rovnako sme previedli merania pri excitácii vlnovou dĺžkou 355 nm. Časové závislosti luminiscencie sú v grafe na obrázku 8.4. Krivky sme tentokrát prekladali monoexponenciálnou funkciou:

$$I = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_0 \quad (8.2)$$

Hodnoty časovej konštanty  $\tau_1$  opäť uvádzame v tabuľke (Tab. 8.2).

Grafy priebehu luminiscencie sme previedli aj do logaritmického škály (obrázky 8.3 a 8.5).

V grafoch 8.6 – 8.9 porovnávame postupne pre každú dózu časový priebeh luminiscencie pod excitáciou druhou a treťou harmonickou frekvenciou.



**Fig. 8.1: Experimentálne usporiadanie merania časovo rozlíšenej luminiscencie**

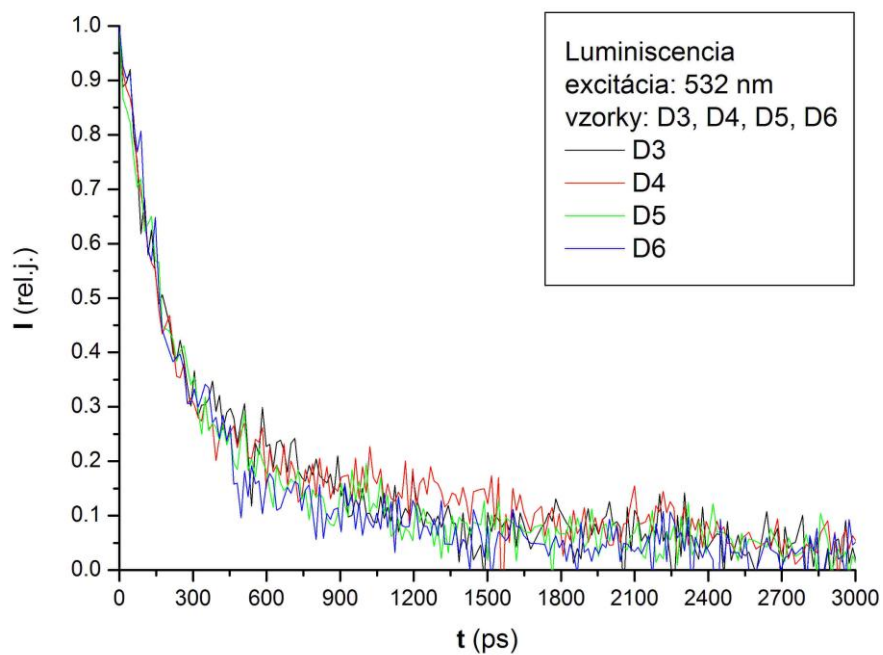
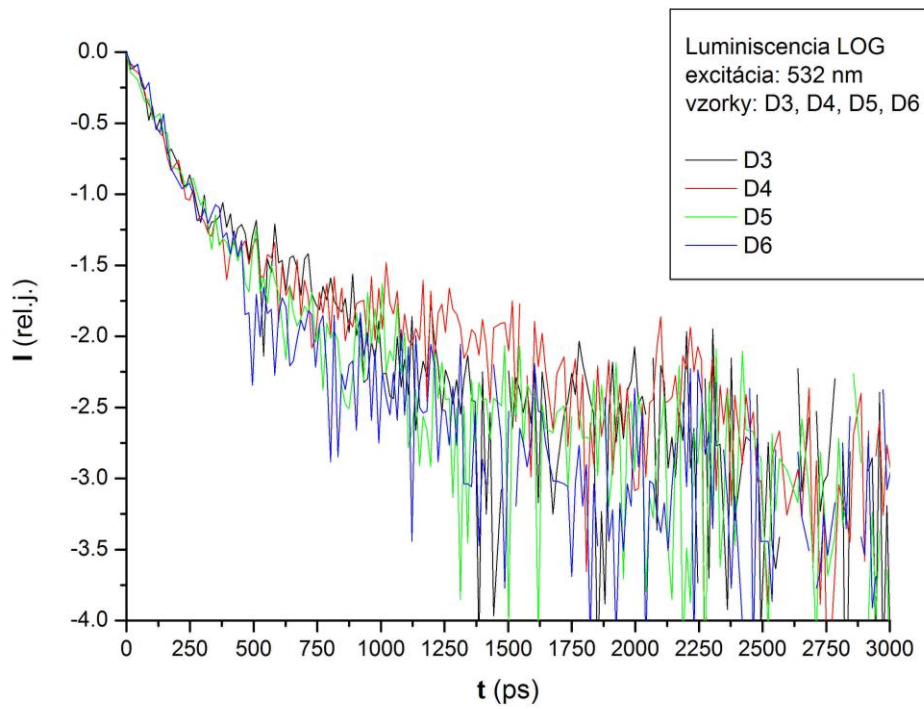


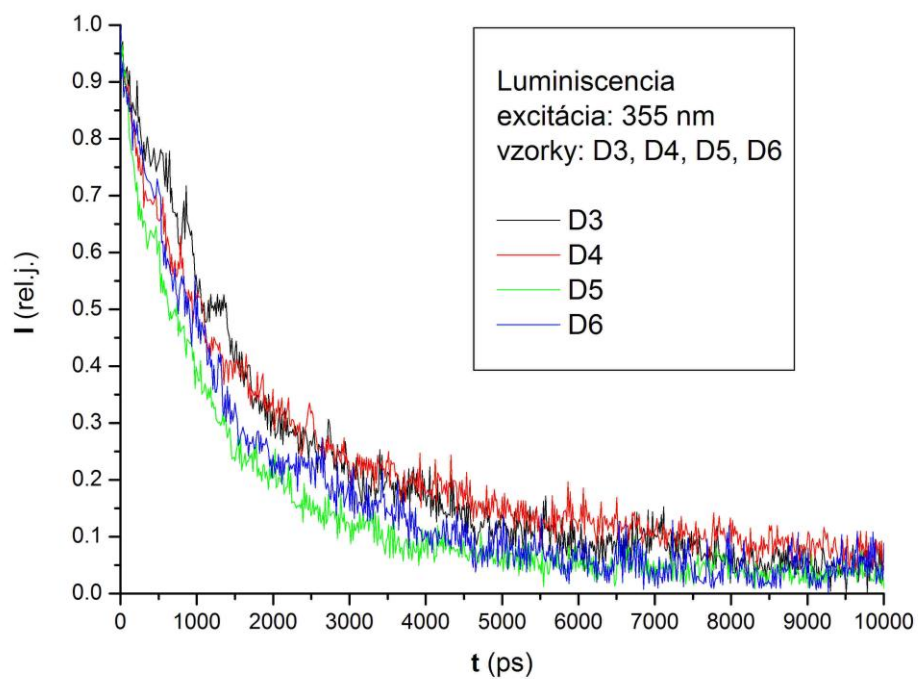
Fig. 8.2: Časový priebeh luminiscencie pri excitácii 532 nm

vzorka	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)
<b>D3</b>	160	1300
<b>D4</b>	130	1300
<b>D5</b>	220	2200
<b>D6</b>	180	1600

Tab 8.1: Časové konštanty luminiscencie pri excitácii 532 nm



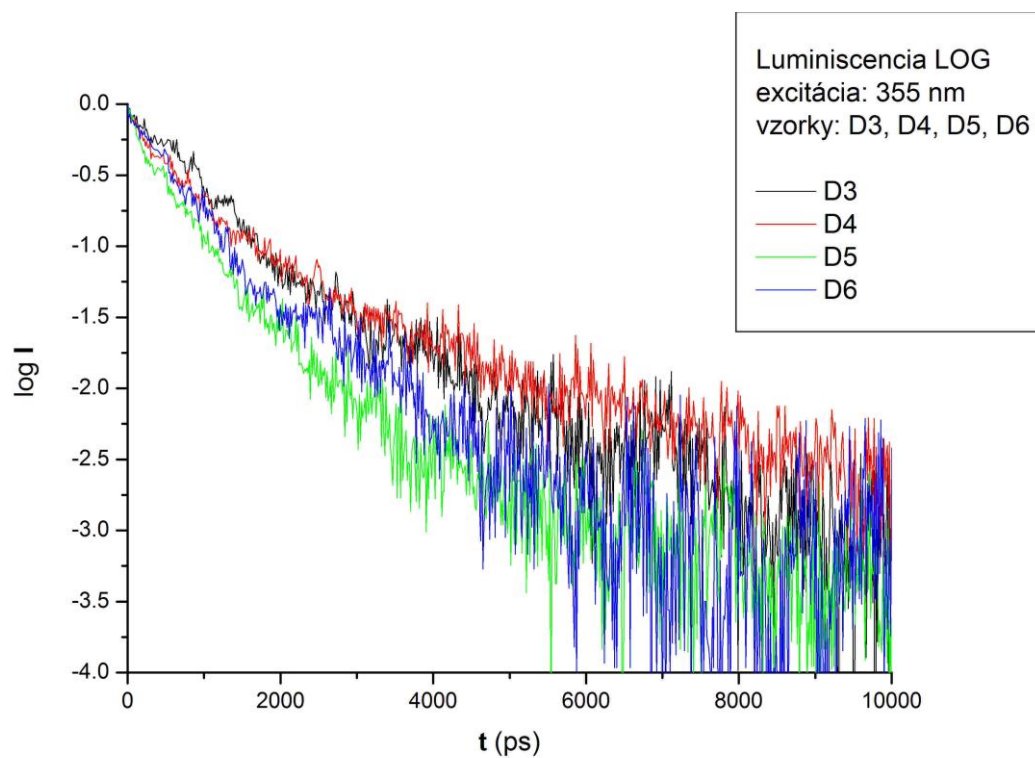
*Fig. 8.3: Časový priebeh luminiscencie pri excitácii 532nm v logaritmicknej škále*



*Fig. 8.4: Časový priebeh luminiscencie pri excitácii 355 nm*

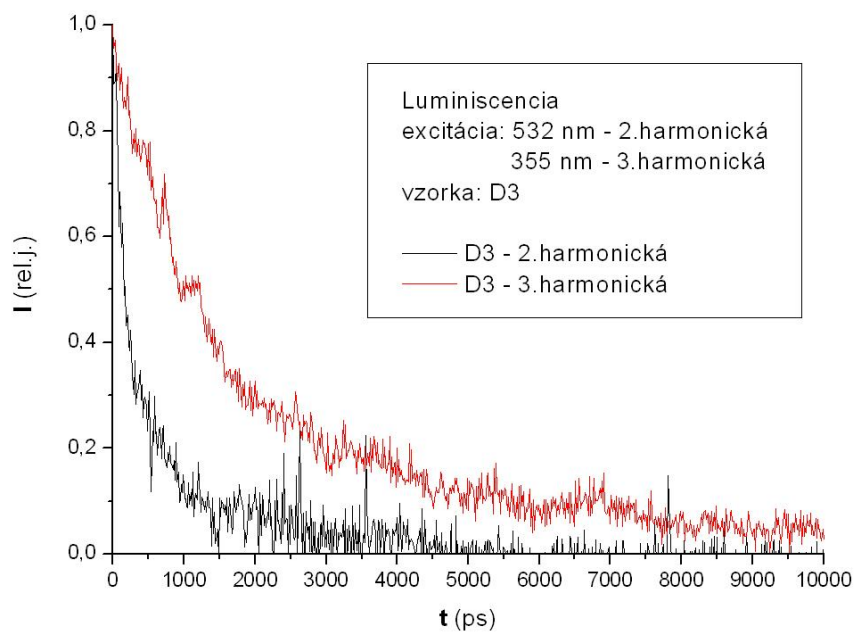
vzorka	$\tau_l$ (ps)
<b>D3</b>	1800
<b>D4</b>	1900
<b>D5</b>	1200
<b>D6</b>	1400

*Tab 8.2: Časové konštanty luminiscencie pri excitácii 355 nm*

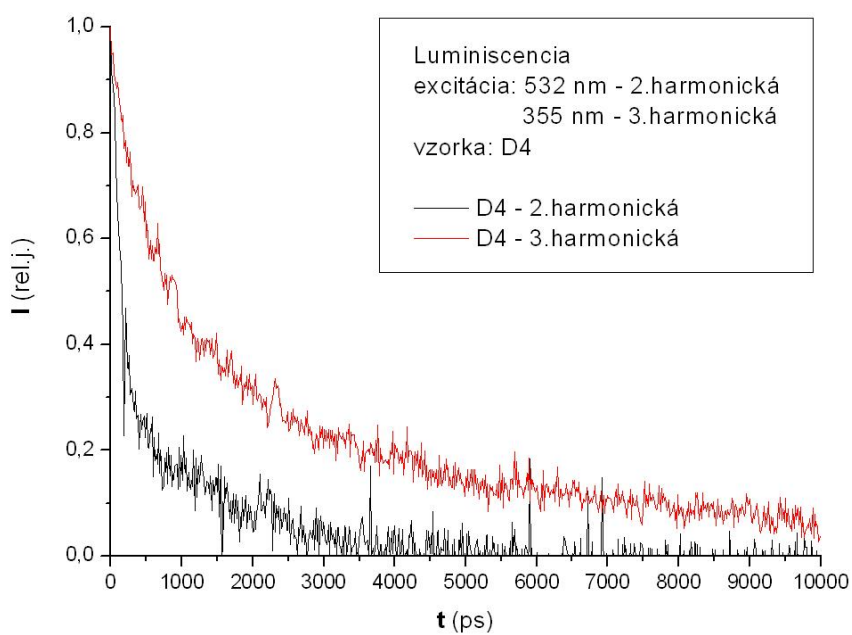


*Fig. 8.5: Časový priebeh luminiscencie pri excitácii 355 nm v logaritickej škále*

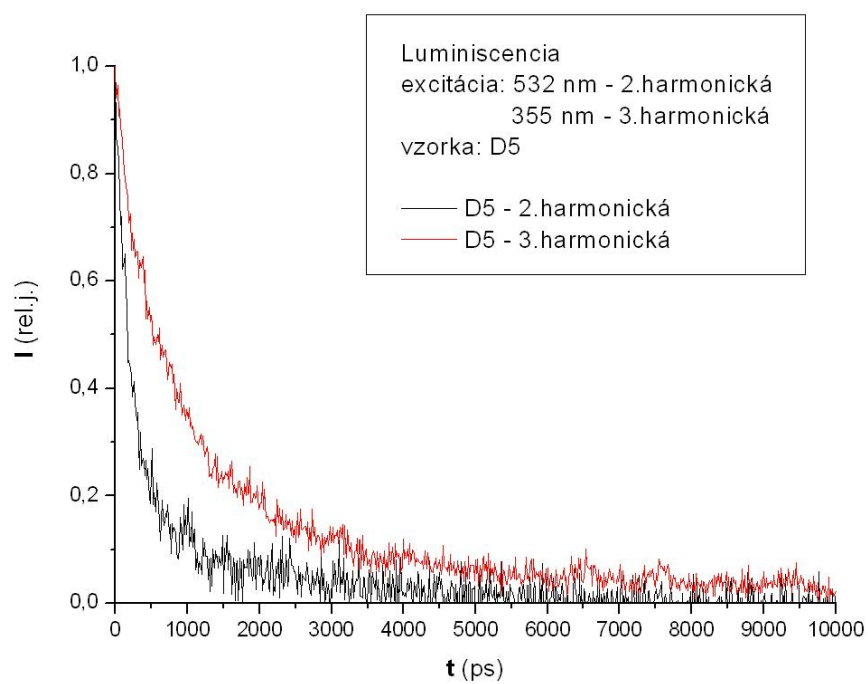




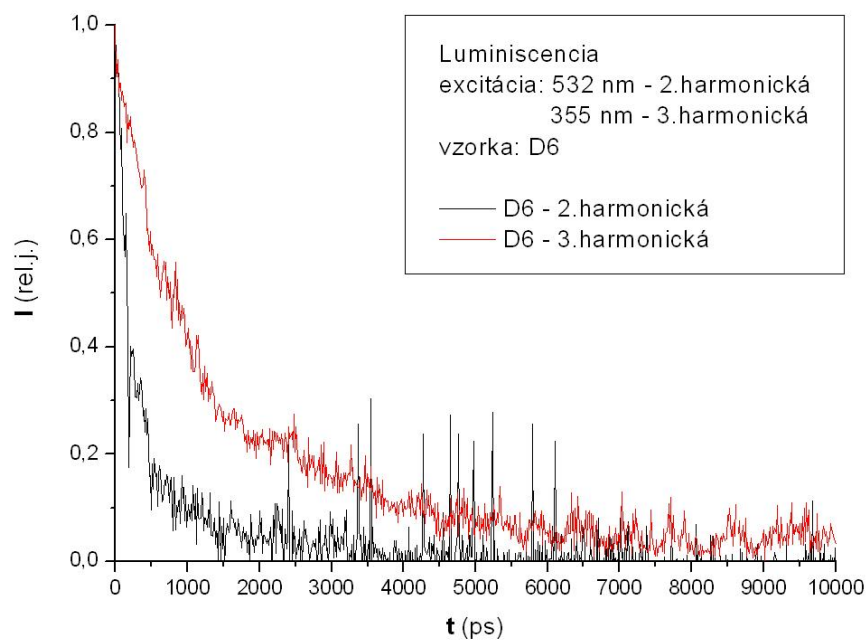
**Fig. 8.6: Porovnanie luminiscencie pre D3**



**Fig. 8.7: Porovnanie luminisce pre D4**



**Fig. 8.8: Porovnanie luminisce pre D5**



**Fig. 8.9: Porovnanie luminisce pre D6**

## 8.2 Spektrum luminiscencie

S použitím filtrov, ktoré sme umiestňovali tesne pred rozmietačiu kameru, sme premerali časový priebeh luminiscencie v rôznych častiach spektra.

Vzorky sme opäť excitovali na 532 nm, energia v jednom pulze bola približne 0,3 mJ ( $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ ). Najprv sme premerali spektrum luminiscencie na dóze  $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}$  filtermi označenými ako 1755, 1761 a Andover 600. Filter 1755 umožňuje sledovať spektrum výhradne nad vlnovou dĺžkou 595 nm, filter 1761 nad 605 nm. Andover 600 prepustí oblasť spektra v rozmedzí 400-600 nm. Zmerané závislosti sú v grafe na obrázku 8.10. Tentokrát bola pozorovaná rýchla zložka dohasínania luminiscencie, ktorú popisujeme klesajúcou exponenciálnou funkciou podľa vzťahu 8.2. Časové konštanty sú uvedené v tabuľke 8.3.

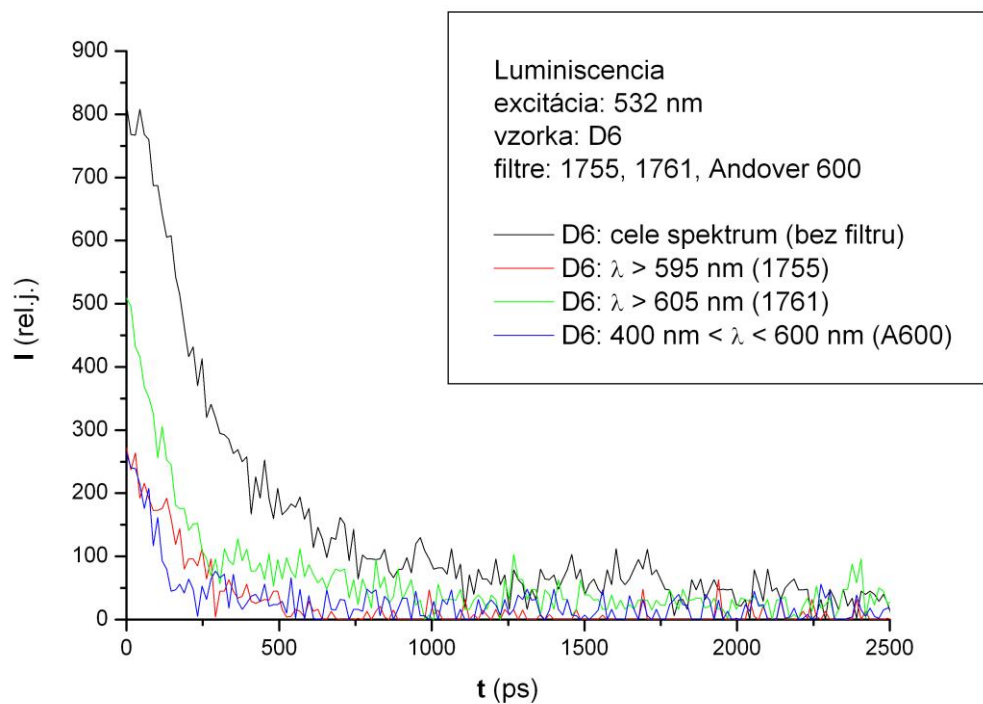
Ďalej sme premerali na všetkých dózach priebeh luminiscencie so súčasným použitím filtrov s označením 1624, Andover 450 a Andover 500, ktoré prepúšťajú vlnové dĺžky v intervale 350-450 nm. Priebeh luminiscencie všetkých dóz je vyneseny v grafe 8.11. Opäť sme pozorovali rýchly pokles s časovými konštantami uvedenými v tabuľke 8.4.

Výrazné odlišnosti v zmeraných časových konštantách sme v rámci presnosti našich meraní nepozorovali. Pre podrobnejšie sledovanie zmien časových konštant by v budúcnosti bolo vhodné použiť experimentálne usporiadanie s lepšou citlivosťou aparatúry.

Pomalá zložka sa v týchto meraniach neprejavila, podľa [13] je spektrum pomalej zložky v pásme vlnových dĺžok nad 600 nm, a len rýchla zložka je pozorovateľná v širokom pásme od 350 – 850 nm. Pôvod rýchlej zložky predpokladáme v nanokryštáloch obsahujúcich dva elektón-dierové páry. Podľa [13] je doba Augerových rekombinácií (obr. 9.3) v prípade týchto SiNC daná vzťahom:

$$\tau_A = \frac{I}{C n^2} \quad (8.1),$$

kde  $C$  je Augerov koeficient ( $C = 4 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  pre kryštalický kremík) a  $n$  je hustota excitovaných elektrónov, pre nanokryštály obsahujúce dva elektón-dierové páry  $n = \frac{2}{V}$ , kde  $V$  je objem SiNC. Pri predpokladaných rozmeroch SiNC z kapitoly 3.3 dostávame hodnoty 180 ps, čo zodpovedá našim meraniam.



**Fig 8.10: Časový priebeh luminiscencie vzorky D6 pri excitácii 532 nm s použitím filtrov v detekcii**

vzorka	$\tau_l$ (ps)
<b>D6 bez filtru</b>	210
<b>D6 + 1755</b>	200
<b>D6 + 1761</b>	160
<b>D6 + Andover600</b>	110

**Tab 8.3: Časové konštanty luminiscencie vzorky D6**

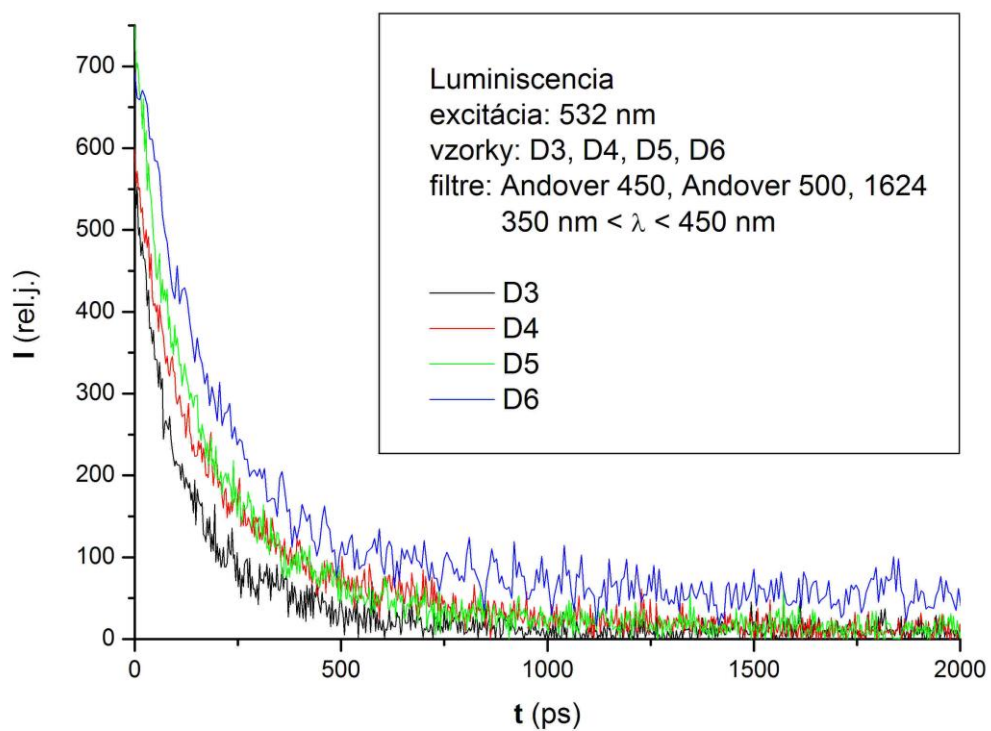


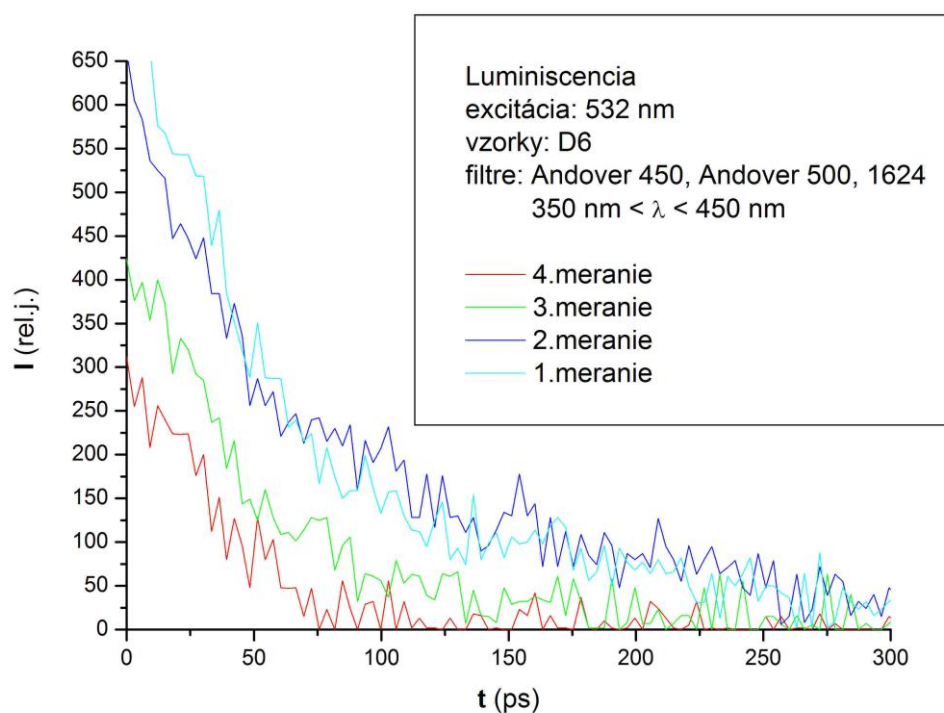
Fig. 8.11: Časový priebeh luminiscencie pri excitácii 532 nm s použitím filtrov v detekcii

vzorka	$\tau_1$ (ps)
<b>D3</b>	220
<b>D4</b>	220
<b>D5</b>	200
<b>D6</b>	300

Tab 8.4: Časové konštanty luminiscencie

### 8.3 Degradácia luminiscencie

Ako sme spomenuli v kapitole 8.1, pri osvetľovaní rovnakého miesta veľmi intenzívnym laserovým zväzkom (približne  $140 \text{ mJ/cm}^2$ ) dochádza k degradácii vzorky, a preto pri meraní luminiscencie pozorujeme jej vyhasínanie. V rovnakom usporiadaní ako pri meraniach v kapitole 8.2. sme toto vyhasínanie premerali na dóze  $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  – na nej sa prejavuje najzreteľnejšie. Zmerané vyhasínanie je v grafe 8.12.



**Fig. 8.12: Zmena luminiscencie vplyvom opakovaných meraní s intenzitou excitácie  $140 \text{ mJ/cm}^2$**

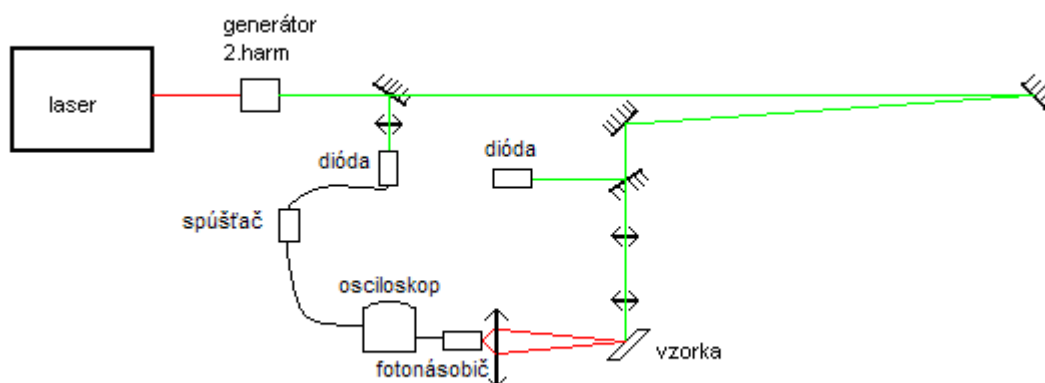
## 9. UPKONVERTOVANÁ LUMINISCENCIA

Ako vidno vo výsledkoch predchádzajúcej kapitoly, luminiscenciu SiNC možno pozorovať aj v spektre energeticky nad excitáciou, jedná sa o upkonvertovanú luminiscenciu (“up-converted luminescence”). V tejto kapitole budeme sledovať intenzitnú závislosť upkonvertovaného signálu.

### 9.1 Intenzitná závislosť upkonvertovanej luminiscencie

Intenzitnú závislosť luminiscencie sme premeriavali v usporiadaní podľa obrázku 9.1.

Luminiscenciu sme budili Nd:YAG laserom na druhej harmonickej frekvencii 532 nm. Pulzy sme fokusovali na vzorku dvomi valcovými šošovkami. V detekcii sme použili filter Andover 450, takže sme sledovali luminiscenciu v obore 350 - 450 nm. Ako detektor sme použili fotonásobič s výstupom na osciloskop. Skúmali sme amplitúdu luminiscencie (t.j. maximum luminiscenčného píku) v závislosti na intenzite excitácie. Rôzne intenzity excitácie boli dosahované výkyvmi intenzity pulzov vychádzajúcich priamo z laseru.



**Fig. 9.1: Experimentálne usporiadanie merania intenzitnej závislosti luminiscencie**

Prevedli sme 1000 jednotlivých meraní na vzorke D5. Kvôli prehľadnosti uvádzam v grafe 9.2 prvých 200 a posledných 200 meraní. Na x-ovej ose zodpovedá 1000 rel.j. hustote

energie približne  $100 \text{ mJ/cm}^2$ . Obe skupiny nameraných hodnôt sme preložili jednoduchou parabolou  $y = A+Bx^2$ . Parameter kvadratického členu  $B$  má v prípade prvých meraní hodnotu  $(113 \pm 4) \cdot 10^{-5}$ , v prípade posledných meraní  $(65 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ . Kvadratická závislosť potvrdzuje, že táto luminiscencia má pôvod v NC obsahujúcich dva  $e^-h^+$  páry, ktoré Augerovsky rekombinujú ([13]) (obr.9.3), ich počet totiž rastie kvadraticky s intenzitou ([14]). Pokles kvadratického členu pri neskorších meraniach súvisí s degradáciou luminiscencie pri používaní veľmi silných intenzít (viď kapitola 8.3).

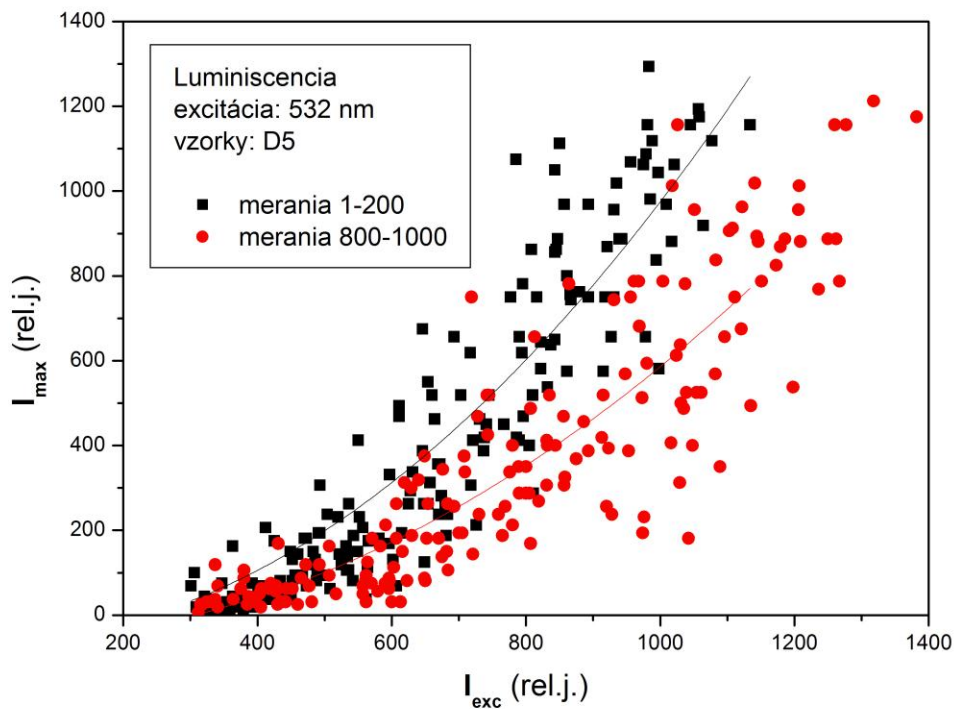


Fig. 9.2: Intenzitná závislosť luminiscencie

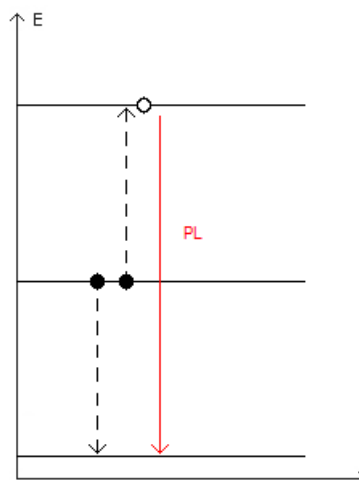


Fig. 9.3: Augerova rekombinácia typu ee-h



## 10. ZÁVER

Táto práca sa zaoberá implantovaným nanokryštalickým kremíkom a jeho optickými vlastnosťami. Venovali sme sa popisu základných vlastností SiNC, hlavným cieľom práce bolo experimentálne preskúmať absorpciu a luminiscenciu, jej teplotnú závislosť a časový priebeh.

V kapitole 5 sme určili základné charakteristiky nanokryštálov – ich veľkosti a vzájomné vzdialenosti. Veľkosti nanokryštálov sme určovali z výsledkov Ramanovej spektroskopie, porovnali sme niekoľko modelov vyhodnocujúcich veľkosti nanokryštálov z tvaru Ramanovského spektra. Spočítali sme veľkosti podľa Changovho RWL modelu, vyšli 3,2 nm a 3,8 nm. Tieto hodnoty sme spolu so známymi parametrami prípravy vzoriek využili pre výpočet vzájomných vzdialeností nanokryštálov v závislosti na hĺbke vzorky. Usúdili sme, že v miestach s vysokou koncentráciou nanokryštálov môže dochádzať k ich splývaniu do zhlukov, a tým k možnému prenosu a interakcii nosičov náboja medzi jednotlivými NC.

V kapitole 6 sme detailne premerali absorpciu a reflektivitu vzoriek. Použitím modelu na potlačenie interferenčných oscilácií v spektre sme zlepšili jej vyhodnotenie. Určili sme hodnoty zakázaného pásu na 2,13 – 2,21 eV a diskutovali sme možné veľkosti SiNC.

V kapitole 7 sme premeriavali teplotnú závislosť luminiscenčných spektier vzoriek pri nerezonančnej excitácii vlnovou dĺžkou 408 nm. Pri skúmaní prvej vzorky (D4) sme pozorovali píky – prvý na 800 nm (slabší) a druhý na 970 nm (silnejší). Druhý pík nevykazoval so zmenou teploty žiaden posun, posun prvého bol kvôli prítomnosti intenzívneho druhého píku ťažko rozpoznateľný. Preto sme preskúmali druhú vzorku (B4). Prvý a dominantný pozorovaný pík na 770 nm sa zreteľne posunul o 25 nm s rastúcou teplotou k vyšším vlnovým dĺžkam. Pôvod tohto píku priradíme kvantovému priestorovému obmedzeniu nanokryštálov. Druhý pík na 950 nm ostával nemenný. Pôvod nemenných píkov u oboch vzoriek priradíme rekombináciám na rozhraní nanokryštálov a SiO<sub>2</sub> substrátu. Meraním nízko teplotnej rezonančnej luminiscencie (excitáciou 745 nm a 780 nm) sa nám nepodarilo pozorovať v spektre fonónovú štruktúru.

Časovo rozlíšenou luminiscenciou v pikosekundovej oblasti sme sa zaoberali v kapitole 8. Pri excitácii pulzmi 532 nm sme pozorovali dve zložky – pomalú zložku (rádovo ns) a rýchlu zložku (rádovo 100 ps). Sústredili sme sa na spektrum oboch zložiek a overili sme, že len rýchla zložka siaha ku kratším vlnovým dĺžkam, t.j. objavuje sa aj energeticky nad excitáciou (upkonverzia). Pokrýva interval od 350 - 850 nm. Spektrum pomalej zložky je nad 600 nm. Domnievame sa, že rýchlu zložku spôsobuje Augerova rekombinácia s pôvodom v nanokryštáloch s dvomi elektrón-dierovými párami. Venovali sme sa tiež degradácii luminiscencie, ktorá sa prejavovala v niektorých našich meraniach pri použití veľmi intenzívnych laserových zväzkov. Prah degradácie vzorky je približne  $140 \text{ mJ/cm}^2$ .

V poslednej kapitole sme sa zamerali na upkonvertovanú luminiscenciu – jej intenzitnú závislosť. Excitovali sme vlnovou dĺžkou 532 nm, závislosť sa javila ako kvadratická. Jej pôvod teda môžeme pripísať opäť nanokryštálom obsahujúcim dva elektrón-dierové páry, ktoré Augerovsky rekombinujú.

Uvedené výsledky rozšírili naše poznatky o kremíkových nanokryštáloch. Na ich základe sa môžeme prikláňať k jednotlivým modelom popisujúcich ich vlastnosti.

V budúcnosti je vhodné niektoré merania ďalej rozvinúť.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Canham L.T. (1993): *Progress Toward Crystalline-Silicon-Based Light-Emitting Diode*, Československý časopis pre fyziku **43**, 239
- [2] Elliman R.G. (2002): Optical absorption measurements of silica containing Si nanocrystals produced by ion implantation and thermal annealing, *Applied Physics Letter* **80**, no. 8
- [3] Valenta J. a kol (2004): Microcavity-like leaky mode emission from a planar optical waveguide made of luminescent silicon nanocrystals, *Journal Of Applied Physics* **96**, no. 9
- [4] Viera G. a kol (2001): Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy, *Journal Of Applied Physics* **90**, no. 8
- [5] Faraci G. a kol (2006): Modified Raman confinement model for Si nanocrystals, *Physical Review* **73**, 033307
- [6] Chang C. S. a kol (1995): Photoluminescence and Raman studies of porous silicon under various temperatures and light illuminations, *Thin Solid Films* **259**, 275
- [7] Woggon U. (1997): *Optical properties of semiconductor quantum dots*, Springer
- [8] Faraci G. a kol (2005): Si/SiO<sub>2</sub> core shell clusters probed by Raman spectroscopy, *The European Physical Journal B* **46**, 457
- [9] Ritter D., Weiser K. (1986): Suppression of interference fringes in absorption measurements on thin films, *Optics Communications* **57**, no.5

- [10] Kovalev D. a kol. (1999): Optical properties of Si nanocrystals, *Physica Status Solidi B* **215**, 871
- [11] Ritter V. a kol. (2002): The band gap in silicon nanocrystallites, *Journal Of Physics: Condensed Matter* **14**, 6647
- [12] Wang X. X. a kol. (2005): Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix, *Physical Review B* **72**, 195313
- [13] Trojánek F. a kol. (2005): Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals, *Physical Review B* **72**, No. 075365
- [14] Achermann M., Hollingsworth J. A., Klimov V. I. (2003): Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals, *Physical Review B* **68**, No. 245302