

Politechnika Wrocławska

Instytut Fizyki

**Właściwości optyczne nanokryształów krzemowych w
matrycach tlenkowych**

Grzegorz Zatoryb

PRACA DOKTORSKA

Promotorzy pracy: prof. Jan Misiewicz, prof. Danuta Kaczmarek

Wrocław 2011

Rozprawę doktorską dedykuję swoim Rodzicom, z podziękowaniem za pomoc i wsparcie, jakiego udzielali mi na każdym kroku mojej edukacji.

“There is plenty of room at the bottom”

R. P. Feynman

Podziękowania

Chciałbym serdecznie podziękować moim promotorom, Panu profesorowi Janowi Misiewiczowi i Pani profesor Danucie Kaczmarek, za nieocenioną pomoc okazaną mi podczas pisania niniejszej pracy. Ponadto, dziękuję Panu profesorowi Janowi Misiewiczowi za stworzenie wspaniałych warunków do prowadzenia pracy naukowej w Laboratorium Optycznej Spektroskopii Nanostruktur Politechniki Wrocławskiej.

Dziękuję również dr Arturowi Podhorodeckiemu, którego wiedza i wyrozumiałość w dużym stopniu przyczyniły się do mojego rozwoju naukowego.

Chciałbym również wyrazić wdzięczność Pani profesor Karinie Weron, za udzielenie wielu cennych uwag na temat teorii zjawisk relaksacji.

Wykaz ważniejszych skrótów występujących w pracy

BZ	<i>Brillouin Zone</i>	<i>Strefa Brillouina</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>	<i>Absorpcja w podczerwieni</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>	<i>Najwyższy Zapelniony Orbital Molekularny</i>
k	<i>Total Recombination Rate</i>	<i>Efektywna Szybkość Rekombinacji/Relaksacji</i>
k_{NR}	<i>Non-radiative Recombination Rate</i>	<i>Szybkość Rekombinacji/Relaksacji Niepromienistej</i>
k_R	<i>Radiative Recombination Rate</i>	<i>Szybkość Rekombinacji/Relaksacji Promienistej</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>	<i>Najniższy Niezapelniony Orbital Molekularny</i>
PL	<i>Photoluminescence</i>	<i>Fotoluminescencja</i>
PLE	<i>Photoluminescence Excitation</i>	<i>Pobudzanie Fotoluminescencji</i>
R	<i>Reflectance</i>	<i>Odbicie</i>
T	<i>Transmittance</i>	<i>Transmisja</i>
τ	<i>Lifetime</i>	<i>Czas Życia</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>	<i>Transmisyjny Mikroskop Elektronowy</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>	<i>Spektroskopia Fotoelektronów</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>	<i>Dyfrakcja Promieni Rentgenowskich</i>

Spis treści

1.	Wprowadzenie	3
1.1.	Krzem i nanokryształy krzemowe.....	3
1.2.	Ogniwa słoneczne	4
1.3.	Diody LED i lasery	8
2.	Wstęp teoretyczny	11
2.1.	Struktura energetyczna	11
2.2.	Lokalizacja przestrzenna fononów.....	18
2.3.	Procesy promieniste i niepromieniste	21
2.4.	Niewykładnicze zaniki fotoluminescencji.....	26
3.	Zastosowane metody eksperymentalne.....	33
3.1.	Spektroskopia transmisyjna i odbiciowa.....	33
3.2.	Spektroskopia fotoluminescencji i pobudzania fotoluminescencji.....	33
3.3.	Spektroskopia fotoluminescencji rozdzielonej w czasie	35
3.4.	Spektroskopia Ramanowska	37
4.	Pojedyncze warstwy tlenkowo-krzemowe	40
4.1.	Opis badanych struktur	40
4.2.	Właściwości strukturalne	41
4.2.1.	Wpływ ciśnienia parcjalnego wodoru na właściwości strukturalne	41
4.2.2.	Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości strukturalne	43
4.3.	Wyniki badań optycznych	44
4.3.1.	Rozpraszanie Ramana	44
4.3.2.	Właściwości absorpcyjne	49
4.3.3.	Właściwości emisyjne.....	55
4.3.4.	Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości emisyjne.....	60

5.	Wielowarstwy tlenkowo-krzemowe	68
5.1.	Opis badanych struktur	68
5.2.	Wyniki badań strukturalnych	69
5.2.1.	Struktury o różnej koncentracji krzemu	69
5.2.2.	Struktury domieszkowane borem	73
5.3.	Badania optyczne wielowarstw w funkcji O/Si	76
5.3.1.	Właściwości absorpcyjne	76
5.3.2.	Właściwości emisyjne	78
5.3.3.	Rozpraszanie Ramana	82
5.3.4.	Zaniki fotoluminescencji	90
5.4.	Badania optyczne wielowarstw domieszkowanych borem	97
5.4.1.	Właściwości absorpcyjne i emisyjne	97
5.4.2.	Właściwości kinetyczne	100
6.	Podsumowanie	103
	Dorobek naukowy	106
I.	Publikacje z tematyki rozprawy	106
II.	Pozostałe publikacje	106
III.	Wystąpienia konferencyjne	108
	Bibliografia	110

1. Wprowadzenie

1.1. Krzem i nanokryształy krzemowe

Krzem jest półprzewodnikiem powszechnie wykorzystywanym we współczesnej mikroelektronice i jednym z najważniejszych materiałów służących do budowy ogniw fotowoltaicznych. Jako pierwiastek krzem występuje w przyrodzie bardzo powszechnie, nie jest toksyczny, a metody jego oczyszczania i przetwarzania są bardzo dobrze znane i stosowane na masową skalę. Ze względu na skośną przerwę energetyczną krzem nie był jednak dobrym kandydatem do niektórych zastosowań np. jako materiał aktywny w diodach elektroluminescencyjnych LED czy laserach półprzewodnikowych. Tak było do roku 1990 kiedy odkryto po raz pierwszy wydajną luminescencję w porowatym krzemie [1], a później w nanokryształach krzemowych o rozmiarach kilku nanometrów. Od tego czasu badania nanostruktur krzemowych zyskały na znaczeniu stanowiąc potencjalnie tańszą alternatywę w stosunku do niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych związków III-V.

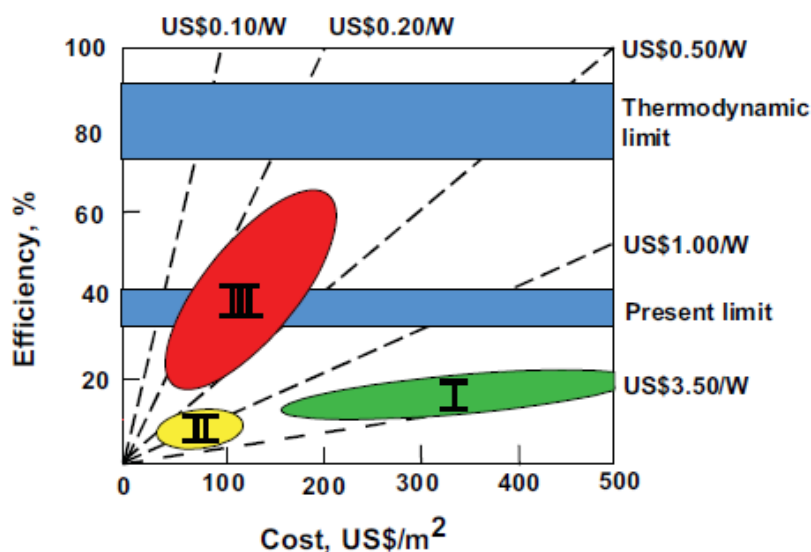
Do dziś poczyniono wiele starań mających na celu zrozumienie zjawisk fizycznych zachodzących w nanokryształach krzemu jak i usprawnienie technologii wytwarzania tego typu struktur. Inspiracją do badań są potencjalne zastosowania nanokryształów krzemu: od elektrycznie pompowanego lasera bazującego na ośrodku aktywnym z nanokryształów krzemu, przez nowego rodzaju komputer optyczny integrujący tradycyjne elementy krzemowe z nowymi za pomocą światła [2], po wydajne i tanie w produkcji ogniwa słoneczne trzeciej generacji [3]. Jak wskazuje raport [4] sporządzony w 2008 roku na zamówienie Komisji Europejskiej przez MONA (*The Merging Optics & Nanotechnologies*) w dużej części są to badania podstawowe, wymagające zrozumienia zachodzących w nanokryształach krzemowych zjawisk. Potencjał aplikacyjny nanokryształów krzemowych oceniono w raporcie bardzo wysoko wskazując jednocześnie, że większość badań znajduje się na wczesnym

etapie rozwoju, z perspektywą masowej produkcji nowego typu urządzeń sięgającą 10-20 lat.

1.2. Ogniwa słoneczne

Światowy rynek urządzeń fotowoltaicznych rozwija się niezwykle dynamicznie. Zgodnie z raportem MONA [4], na przestrzeni 3 lat (2006 - 2008) powiększył się niemal o 50%. Rok 2009 przyniósł kolejny, 15% wzrost, a całkowita moc wytwarzana z urządzeń fotowoltaicznych osiągnęła 22.9 GW [5]. Jest to tym samym drugi co do wielkości rynek zbytu dla urządzeń bazujących na nowoczesnych technologiach (zaraz po rynku płaskich paneli wyświetlających – *Flat Panel Displays*) [4]. Najważniejszym pod względem oczekiwań rynkowych obszarem zainteresowań fotowoltaiki są tanie i wydajne ogniwa słoneczne. Obecnie, na rynku dostępne są głównie ogniwa tzw. pierwszej i drugiej generacji, oraz w dużo mniejszym stopniu generacji trzeciej. Pierwsza generacja ogniw opiera się o tradycyjne złącze p-n materiałów tego samego rodzaju. Najczęściej stosowanym półprzewodnikiem w tych ogniwach jest lity krzem. Najwyższe osiągnięte sprawności w konwersji energii słonecznej na elektryczną to ok. 25% [6] (wynik laboratoryjny, zmierzony dla pojedynczego ogniwa bez żadnej dodatkowej optyki; grupa prof. M. A. Greena, University of New South Wales, Sydney, Australia). Wadą ogniw krzemowych pierwszej generacji jest ich wysoka cena. Wynika to m. in. z faktu, że wytwarzanie dobrej jakości kryształów krzemu o możliwie dużej powierzchni jest bardzo skomplikowane (potrzebne są specjalne procedury wzrostu i cięcia kryształu). W dodatku proces produkcji krzemu o wysokiej czystości wymaga stosowania wysokich temperatur i jest bardzo energochłonny. Wysoka czystość jest jednak koniecznością, gdyż obecność defektów w sieci krystalicznej (np. dyslokacji) mocno skraca czas życia nośników wzbudzonych do pasma przewodnictwa, uniemożliwiając im tym samym dotarcie w obszar złącza, gdzie następuje rozdzielenie dziur i elektronów polem elektrycznym i w rezultacie generacja prądu. Dodatkowo,

teoretycznie oszacowany limit wydajności ogniw z litego krzemu wynosi około 31%. Limit ten wynika głównie z niedopasowania przerwy energetycznej krzemu (1.1 eV) do całości spektrum słońca. W ten sposób wysokoenergetyczne fotony pochłaniane przez ogniwo część swojej energii oddają do sieci krystalicznej w postaci ciepła (termalizacja). Energia ta nie może zostać zamieniona na energię elektryczną i z punktu widzenia użytkownika ogniwa jest tracona.



Rysunek 1.1 Porównanie wydajności i kosztów produkcji ogniw I, II i III generacji [7]. Ogniwa słoneczne trzeciej generacji mają łączyć niskie koszty z wysoką wydajnością.

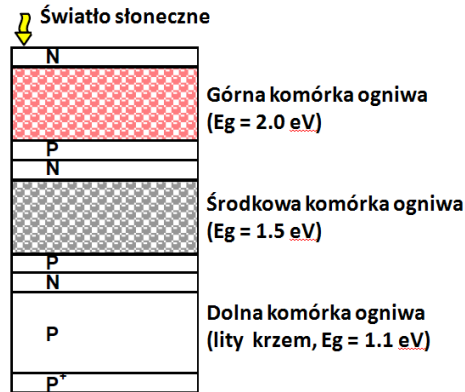
Druga generacja ogniw słonecznych bazuje na technologii cienkich warstw. Ogniwa z litego krzemu mają grubość około 300 μm czyli bardzo dużo w porównaniu do 1 – 10 μm w przypadku ogniw drugiej generacji. Najpopularniejszymi materiałami używanymi do produkcji ogniw cienkowarstwowych są połączenia miedzi, indu, galu i selenu (tzw. CIGS o formule chemicznej $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$), tellurek kadmu (CdTe, niestety wysoce toksyczny), czy amorficzny krzem (a-Si). Najlepsze osiągnięte wydajności dla ogniw CIGS i CdTe to około 20% w warunkach laboratoryjnych [6]. W przypadku amorficznego krzemu rekord wynosi ok. 13% [6]. Zaletą ogniw drugiej generacji jest przede wszystkim niska cena (dzięki zastosowaniu mniejszej ilości materiału o wysokim współczynniku absorpcji oraz

możliwości osadzania cienkich warstw na dużych powierzchniach) i możliwość napyłania na różnego rodzaju podłoża (np. szkło).

Problemem dotyczącym ogniw pierwszego i drugiego rodzaju jest fakt, że w modułach komercyjnych osiąga się wydajności sięgające zaledwie 50 – 70% wartości laboratoryjnych (ok. 15 - 17% dla ogniw z litego krzemu, 10% dla ogniw cienkowarstwowych CIGS czy CdTe, 5 – 8% dla ogniw a-Si). Z tego powodu trwają prace nad ogniwami trzeciej generacji, które powinny charakteryzować się wysoką wydajnością i możliwie niskimi kosztami produkcji. Jednym z proponowanych rozwiązań jest jednoczesne wykorzystanie kilku materiałów półprzewodnikowych o różnych szerokościach przerwy energetycznej, przeznaczonych na różne długości fal promieniowania słonecznego. Dzięki temu absorpcja światła może następować w sposób selektywny i energia gorących elektronów nie jest tracona wskutek termalizacji. Pomysł ten z powodzeniem realizuje się z wykorzystaniem półprzewodników grup III-V wytwarzając ogniwa wielozłączone z materiałów takich jak np. GaInP/GaInAs/Ge (trzy złącza). W ten sposób otrzymuje się ogniwa trzeciej generacji o wydajności przekraczającej 27% [6,8] (Fraunhofer Institute, Freiburg, Niemcy). Po zastosowaniu koncentratorów słonecznych wynik ten udało się polepszyć do 41%. Limit termodynamiczny (bez koncentratorów) to jednak około 60 - 70% więc wciąż istnieje wiele możliwości do zwiększenia wydajności ogniw.

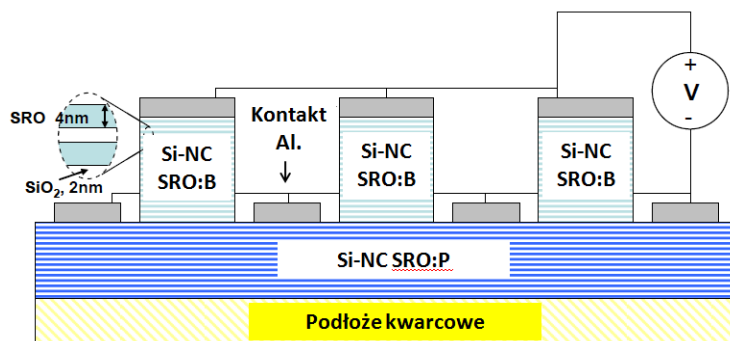
Ogniwa grup III-V wytwarza się jednak drogimi metodami epitaksjalnymi (*metal-organic vapour-phase epitaxy*) co odbija się na ich bardzo wysokiej cenie i dlatego nie do końca wpisuje się w nurt ogniw trzeciej generacji. Alternatywnym i znacznie tańszym w produkcji materiałem są nanokryształy krzemowe, o kontrolowanym rozmiarze. Ze względu na efekt rozmiarowy (*quantum confinement*), przerwa energetyczna nanokryształu zmienia się wraz z rozmiarem. Kontrolując rozmiar nanokryształów możliwe jest zatem dopasowanie przerwy energetycznej do energii fotonów pochodzących z promieniowania

słonecznego i tym samym efektywnie pochłanianie energii bez strat w postaci ciepła.



Rysunek 1.2 Prototypowe ogniwo fotowoltaiczne wykorzystujące nanokryształy krzemu do absorpcji fotonów o wysokich energiach. Ogniwo składa się z trzech złączy p-i-n. Krótkie fale absorbowane są w górnej komórce, a długie w komórkach dolnych, zapewniając lepszą wydajność ogniwa. Górne komórki zawierają nanokryształy krzemu (Si-NC) w matrycy SiO₂.

W tym celu należy wytworzyć warstwy zawierające nanokryształy i ułożyć je jedna na drugą w taki sposób, aby przerwa energetyczna nanokryształów w kolejnych warstwach malała, absorbując coraz to inną część widma promieniowania słonecznego (Rysunek 1.2). Jeżeli dodatkowo nanokryształy są położone blisko siebie, nośniki mogą poruszać się pomiędzy nimi na skutek tunelowania, umożliwiając przepływ prądu.



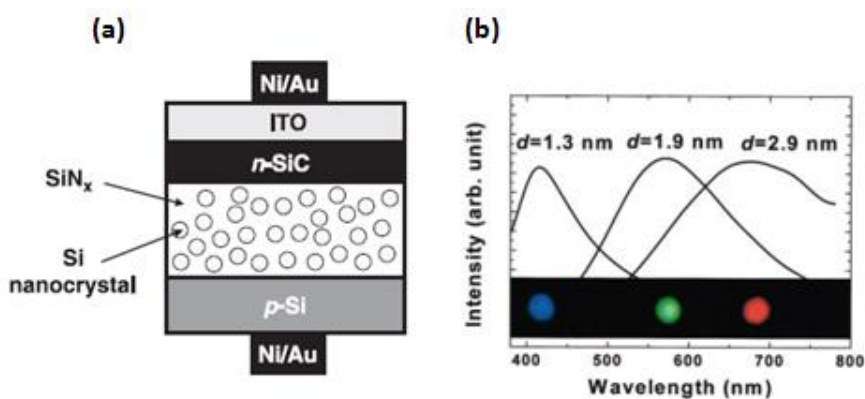
Rysunek 1.3 Pierwsze ogniwo słoneczne wykorzystujące naprzemiennie ułożone warstwy tlenkowe (SRO) zawierające nanokryształy krzemu (Si-NC) i warstwy rozdzielające SiO₂. Pod wpływem oświetlenia napięcie obwodu otwartego wynosiło $V_{oc}=373 \text{ mV}$ [9]. SRO:B (P) oznacza warstwy domieszkowane borem (fosforem).

Możliwość wytwarzania tego typu struktur do zastosowań w ogniwach słonecznych trzeciej generacji została zaproponowana przez grupę M.A. Greena [3] w 2007 roku. Dwa lata później zademonstrowano działanie diody p-i-n opartej o wielowarstwy zawierające nanokryształy krzemu w matrycy tlenkowej [9]. Rysunek 1.3 przedstawia schemat tego urządzenia. Struktura wielowarstwowa – naprzemiennie ułożone warstwy zawierające nanokryształy i warstwy separujące dwutlenku krzemu – służyła precyzyjnej kontroli rozmiaru nanokryształów. Rozdzielające warstwy SiO₂ były bardzo cienkie (ok. 2 nm), aby umożliwić tunelowanie nośników wzbudzonych w nanokryształach przez barierę SiO₂. Pod wpływem oświetlenia ogniwa wytworzono napięcie obwodu otwartego (V_{OC}) wynoszące 373 mV. Teoretycznie, limit wydajności dla ogniw tego typu wynosi około 50% dla struktury wykorzystującej trzy złącza p-i-n. Warto nadmienić, że mieszanina amorficznych i krystalicznych nanokryształów krzemowych pasywowanych wodorem (nc-Si:H) była z powodzeniem wykorzystana jako dolna komórka w cienkowarstwowych ogniwach z amorficznego krzemu (trzy złącza a-Si/nc-Si:H/nc-Si:H). W 2010 roku United Solar donosił o osiągnięciu wydajności 10 – 13% dla struktur tego typu [10]. W praktyce badania nanokryształów i wielowarstw nanokrystalicznych otrzymywanych różnymi technikami znajdują się wciąż na wczesnym etapie rozwoju. Istnieje wiele otwartych pytań i dlatego wciąż potrzebne są badania właściwości optycznych tych materiałów.

1.3. Diody LED i lasery

Rynek płaskich paneli wyświetlających stanowi obecnie największy na świecie rynek zbytu dla urządzeń bazujących na nowoczesnych technologiach. Duże i ultra cienkie telewizory oparte na diodach elektroluminescencyjnych LED nie weszły jednak do powszechnej produkcji, ze względu na ograniczenia dostępnych obecnie technologii. Pewną popularność zdobyły organiczne diody OLED (stosowane w niektórych płaskich panelach np. firmy Sony), jednak z powodu wysokiej

ceny i ograniczonej żywotności materiału nie zdobyły szerokiego rynku. Z tego punktu widzenia, możliwość skonstruowania opartej na krzemie diody LED jest więc bardzo kuszącą perspektywą. Co więcej, główną zaletą nanokrystalicznych materiałów krzemowych jest ich pełna zgodność z konwencjonalną technologią wykorzystywaną przy produkcji układów scalonych CMOS (skrót od ang. *complementary metal-oxide-semiconductor*). Pozwoliłoby to w prosty sposób zintegrować nanokrystaliczne diody LED z urządzeniami mikroelektronicznymi. Dzięki efektom kwantowym (*quantum confinement*), możliwe jest z kolei przestrajanie długości fali emitowanego światła w zakresie widzialnym.



Rysunek 1.4 (a) Schemat diody LED opartej o nanokryształy krzemu [11]. Nanokryształy znajdują się tu w matrycy SiN_x , która zapewnia lepszą przewodność. Złącze stanowią lity krzem domieszkowany na typ p ($p\text{-Si}$) oraz SiC domieszkowany na typ n ($n\text{-SiC}$).

(b) Możliwość przestrajania długości fali emisji w nanokryształach krzemu za pomocą zmiany rozmiaru nanokryształów [12].

W chwili obecnej zewnętrzna wydajność kwantowa pierwszych laboratoryjnych diod LED opartych o nanokryształy krzemu jest jednak niewielka [13] – rzędu 0.1%. Jest to wciąż mało w porównaniu do wydajności komercyjnie dostępnych diod LED takich jak GaP (3 – 7% dla koloru czerwonego i ok. 0.6% dla koloru zielonego), GaAsP (0.5 – 2%) czy OLED (ok. 10% dla koloru zielonego). Istnieje też problem z krótką żywotnością takich diod. Z drugiej strony, nanokryształy krzemowe oferują możliwość domieszkowania jonami ziem rzadkich. Jony lantanowców same w sobie mają mały przekrój na absorpcję, przez co trudno zmusić je do

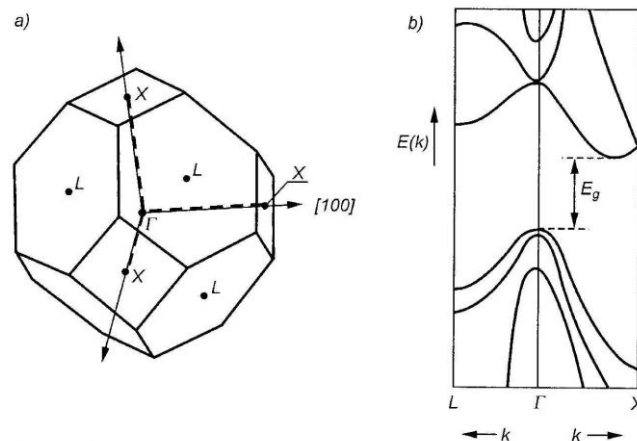
wydajnej emisji. Staje się to możliwe dopiero po zastosowaniu nanokryształu, który pełni rolę absorbera przekazując energię wzbudzenia do jonu. Dla nanokryształów krzemowych domieszkowanych jonami erbu skonstruowano diodę LED o zewnętrznej wydajności kwantowej 0.4% (uzyskując emisję w najważniejszym oknie telekomunikacyjnym przy 1.55 μm). Jednocześnie trwają prace nad białymi diodami LED opartymi o jony ceru i nanokryształy krzemu (grupa Group 4 Semiconductor). Takie diody mogłyby w przyszłości służyć jako energooszczędne i wytrzymałe źródła oświetlenia.

Bardziej odległą lecz równie kuszącą perspektywą, jest elektrycznie pompowany laser oparty o nanokrystaliczny krzem [14]. Ze względu na zgodność technologii wytwarzania nanokryształów z technologią CMOS, taki laser mógłby zostać zintegrowany z innymi elementami mikroelektronicznymi i posłużyć np. do budowy komputera optycznego w którym tradycyjne obwody zastąpiono by światłem. Pierwszy działający laser krzemowy o działaniu ciągłym został zademonstrowany w roku 2005 (a później w 2007 roku jego ulepszona wersja) przez firmę Intel [15]. Był to jednak laser Ramanowski. Potencjał nanokryształów w tej dziedzinie zademonstrowano wcześniej, w roku 2000. Eksperymentalnie dowiedziono wtedy, że możliwe jest osiągnięcie inwersji obsadzeń i w rezultacie wzmocnienia optycznego dla nanokryształów krzemu w matrycy tlenkowej [14]. Spełniono tym samym podstawowy warunek wymagany od każdego materiału laserowego. Doniesienia o wzmocnieniu optycznym w nanokryształach krzemowych powtarzały się jeszcze wielokrotnie [16]. Mimo niewielkiego postępu w tej dziedzinie problematyka lasera krzemowego jest wciąż szeroko badana.

2. Wstęp teoretyczny

2.1. Struktura energetyczna

Lity krzem krystalizuje w strukturze diamentu i jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej wynoszącej 1.1 eV (Rysunek 2.1). Prosta przerwa krzemu wynosi około 3.4 eV. Maksimum pasma walencyjnego znajduje się w środku strefy Brillouina, natomiast minimum pasma przewodnictwa leży poza środkiem strefy Brillouina w kierunku $\Gamma - X$ ([100]). Najniższe przejście energetyczne ($\Gamma \rightarrow X$) wymaga więc absorpcji lub emisji fononu w celu zachowania wektora falowego. W rezultacie przejście radiacyjne jest wysoce nieprawdopodobne i procesy relaksacji zdominowane są przez przejścia niepromieniste (np. rozpraszanie na defektach sieci krystalicznej). Wydajność kwantowa emisji z litego krzemu jest więc ograniczona czystością materiału i nie przekracza 0.001% w temperaturze pokojowej.



Rysunek 2.1 a) Pierwsza strefa Brillouina sieci regularnej powierzchniowo centrowanej, b) struktura pasmowa litego krzemu (skośna przerwa 1.1 eV).

Wydajną emisję z krzemu można uzyskać redukując wymiary kryształu aż do rozmiaru rzędu kilku nanometrów. Powoduje to uwięzienie nośników w skończonym obszarze przestrzeni i jednocześnie rozmywanie się funkcji falowej w przestrzeni wektora falowego oraz silną modyfikację reguł wyboru dla przejść optycznych (w szczególności złamana zostaje zasada

zachowania wektora falowego \mathbf{k}). Poziomy energetyczne nanokryształu przybierają natomiast formę dyskretną. Efekt ten po angielsku określa się jako *quantum confinement* (QC) i jest on obserwowany eksperymentalnie dla wielu rodzajów nanokryształów. Historycznie, jedna z pierwszych prób teoretycznego opisu efektu QC w nanokryształach podjęta została przez L.E. Brusa [17] w 1983 dla półprzewodnika CdSe. W tym modelu, nanokryształ jest sferą o promieniu R . Stała dielektryczna wewnątrz nanokryształu wynosi ε_1 , a otoczeniem jest jednorodne medium o stałej dielektrycznej ε_2 . Energia potencjalna na zewnątrz nanokryształu przyjęta jest za nieskończoną. Wewnątrz nanokryształu znajduje się para nośników – elektron i dziura – o masach efektywnych odpowiednio m_e i m_h i położeniu S_e i S_h . Hamiltonian układu wynosi:

$$H = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar}{2m_h} \nabla_h^2 + V(\overline{S_e}, \overline{S_h}) \quad (2.1)$$

Energia potencjalna układu elektron-dziura $V(S_e, S_h)$ występująca w powyższym Hamiltonianie dana jest wzorem:

$$V(\overline{S_e}, \overline{S_h}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_2\varepsilon_0|\overline{S_e} - \overline{S_h}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{(S_e^{2n} + S_h^{2n})}{R^{2n+1}} \quad (2.2)$$

gdzie współczynnik α_n wynosi:

$$\alpha_n = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - 1\right)(n+1)}{4\pi\varepsilon_2\varepsilon_0\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}n + n + 1\right)} \quad (2.3)$$

Pierwszy człon równania 2.2 opisującego energię potencjalną to Coulombowskie przyciąganie pomiędzy elektronem i dziurą (ε_0 oznacza przenikalność dielektryczną próżni). Drugi człon opisuje energię polaryzacji kryształu i zanika dla R dążących do nieskończoności (Hamiltonian w granicy nieskończenie dużych R przechodzi w Hamiltonian opisujący ekscytyny Wanniera w litym kryształ). W celu wyznaczenia energii pary

elektron-dziura w nanokryształe należy rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar}{2m_h} \nabla_h^2 + V(\overline{S}_e, \overline{S}_h) \right] \Phi(\overline{S}_e, \overline{S}_h) = E \Phi(\overline{S}_e, \overline{S}_h) \quad (2.4)$$

Naturalną bazą do konstrukcji funkcji falowej Φ będącej rozwiązaniem powyższego równania Schrödingera są funkcje falowe typu S będące rozwiązaniem równania Schrödingera dla cząstki w nieskończenie głębokiej sferycznej studni potencjału o promieniu R:

$$\Psi_n(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi R}} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad (2.5)$$

z energią wynoszącą:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2} \quad (2.6)$$

W pierwszym przybliżeniu za rozwiązanie równania własnego dla ekscytynu w nanokryształe można przyjąć nieskorelowaną funkcję falową w postaci iloczynu:

$$\Phi_{ex}(\overline{S}_e, \overline{S}_h) = \Psi_1(\overline{S}_e) \Psi_1(\overline{S}_h) \quad (2.7)$$

Używając funkcji falowej danej wzorem 2.7 i rozwiązując równanie Schrödingera energia najniższego stanu wzbudzonego w nanokryształe to:

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_2\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \overline{\alpha_n} \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} \quad (2.8)$$

Ostatni człon w równaniu 2.8 wynosi:

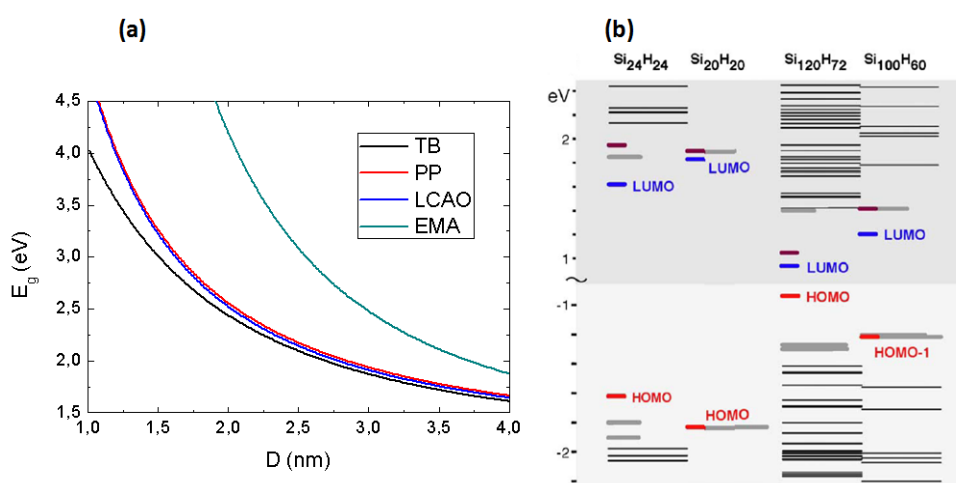
$$\frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \overline{\alpha_n} \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} = \frac{e^2 \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right)}{2\pi R^2 \epsilon_2 \epsilon_0} \int_{r=0}^R \sin^2 \left(\frac{\pi r}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n+1}{\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} + 1 \right) n + 1} \left(\frac{r}{R} \right)^{2n} dr \quad (2.9)$$

Energia potrzebna na stworzenie w nanokryształe ekscytonu w stanie podstawowym wynosi $E_{nc}=E_g+E_{ex}$ (E_g oznacza tu przerwę energetyczną materiału litego; E_{nc} jest więc przerwą optyczną nanokryształu). Jak widać E_{ex} składa się z trzech członów. Pierwszy człon proporcjonalny do R^{-2} jest energią kinetyczną wynikającą z lokalizacji nośników w przestrzeni. Ten człon jest dominujący i oznacza po prostu sumę energii dwóch cząstek zamkniętych w pudle (sferycznym) potencjału. Jak widać wynika stąd, że dla małych R przerwa optyczna nanokryształu E_{nc} zmienia się wraz z rozmiarem (zmniejszanie R powoduje wzrost E_{nc}). Wpływa to zarówno na właściwości emisyjne jak i absorpcyjne - pozwala np. w prosty sposób zmieniać kolor emitowanego przez nanokryształ światła poprzez zwiększanie bądź zmniejszanie R . Ponadto, podobnie jak dla cząstki w pudle potencjału, poziomy energetyczne małych nanokryształów ulegają kwantyzacji. Drugi człon E_{ex} – zmniejszający energię – jest proporcjonalny do R^{-1} i wynika z oddziaływania Coulombowskiego pomiędzy elektronem i dziurą. Ostatni człon (również zmieniający się jak R^{-1}) to energia polaryzacji. Ten człon ma najmniejszy wkład do E_{ex} ale może odgrywać pewną rolę w materiałach o dużym kontraście stałych dielektrycznych (tzn. kiedy stała dielektryczna nanokryształu ϵ_2 różni się znacząco od stałej dielektrycznej otaczającego go ośrodka ϵ_1). Wynika stąd ważny wniosek, że właściwości nanokryształu obserwowane w eksperymencie mogą zależeć od właściwości matrycy, w której nanokryształ się znajduje. W ten sposób zmiana właściwości medium otaczającego nanokryształ może do pewnego stopnia modyfikować widma absorpcji i emisji, nawet jeżeli rozmiar nanokryształu nie zmienia się.

W przypadku krzemu pasma energetyczne są zdegenerowane wzdłuż linii wysokiej symetrii, a przerwa energetyczna ma charakter skośny co znacznie utrudnia obliczenia teoretyczne. W praktyce, do obliczeń struktury energetycznej nanokryształów krzemowych używane są pół-empiryczne techniki numeryczne takie jak metoda pseudopotencjału czy kp. W przypadku małych nanokryształów (składających się maksymalnie z około

$\text{Si}_{1525}\text{H}_{276}$ atomów) ciekawe rezultaty osiąga się również stosując np. metody *ab initio*.

Rysunek 2.2 przedstawia wyniki obliczeń teoretycznych dla przerwy optycznej nanokryształu krzemowego w funkcji rozmiaru dla kilku wybranych metod oraz dyskretną naturę tych poziomów. Jak widać metoda masy efektywnej najbardziej odbiega od pozostałych wyników, jednak jakościowo wszystkie rezultaty przewidują wzrost przerwy energetycznej w miarę zmniejszania rozmiaru nanokryształu.

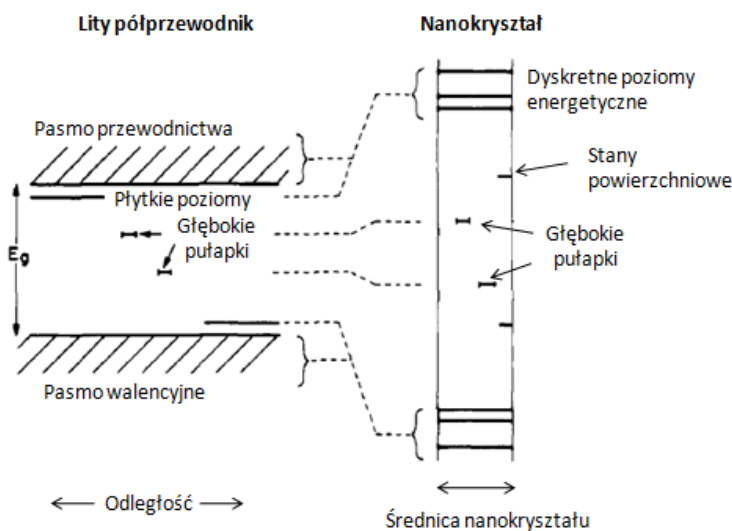


Rysunek 2.2 (a) Wyniki obliczeń teoretycznych przerwy optycznej nanokryształu krzemowego w funkcji rozmiaru (D oznacza średnicę). Metoda ciasnego wiązania (TB), metoda pseudopotencjału (PP), metoda kombinacji liniowej orbitali atomowych (LCAO), przybliżenie masy efektywnej (EMA) z uwzględnieniem degeneracji pasm [18-20].

(b) Obliczona *ab initio* [21] struktura energetyczna nanokryształów krzemu z widocznymi dyskretnymi poziomami energetycznymi i przerwą HOMO – LUMO (HOMO – *najwyższy zapełniony orbital molekularny* oraz LUMO *najniższy niezapełniony orbital molekularny*).

W przypadku nanokryształów w matrycy SiO_2 dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że obecność defektów i różnego rodzaju wiązań krzemu z tlenem na powierzchni nanokryształu wpływa znacząco na właściwości optyczne. W szczególności, wraz ze wzrostem ilości wiązań podwójnych $\text{Si}=\text{O}$, występujących na styku nanokryształ - matryca przerwa optyczna nanokryształu może maleć [22] (zamykanie przerwy - efekt odwrotny do QC). Tego rodzaju defekty wprowadzają zlokalizowane stany na

powierzchni nanokryształu, których energia leży w przerwie optycznej nanokryształu (Rysunek 2.3).

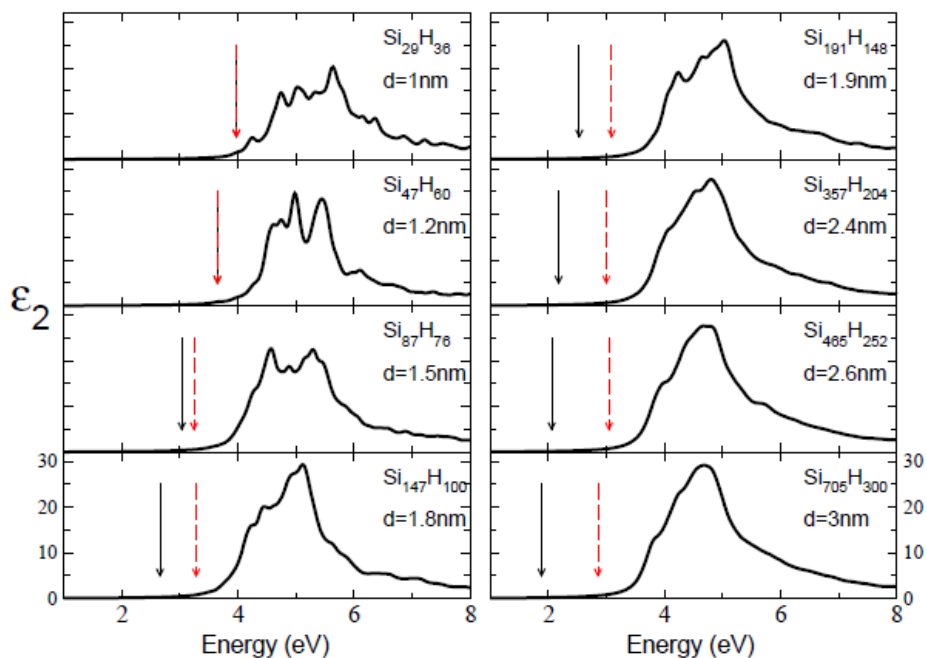


Rysunek 2.3 Schemat łączący stany energetyczne w litym kryształ z stanami w obiekcie nanokrystalicznym [23].

W materiale litym poziomy defektowe można podzielić na głębokie i płytkie. Głębokie poziomy są zlokalizowane przestrzennie (np. w miejscu defektu sieci krystalicznej) i leżą mniej więcej w środku przerwy energetycznej. Płytkie poziomy leżą kilka-kilkanaście milielektronowoltów poniżej (powyżej) pasma przewodnictwa (pasma walencyjnego). Można je opisać w przybliżeniu modelem wodoropodobnym, w którym mobilny nośnik jest uwiązany na orbicie o promieniu $\alpha = \epsilon_0 n^2 / (m^* / m_0)$ (m^* to masa efektywna, a_0 to promień Bohra, n jest liczbą naturalną). Promień ten może być stosunkowo duży (kilkanaście razy większy niż rozmiar komórki elementarnej) co oznacza dużą delokalizację przestrzenną stanu. Płytkie poziomy pułapkowe są bardziej czułe na efekty rozmiarowe niż pułapki głębokie. W miarę zmniejszania rozmiaru kryształu, kiedy rozmiar staje się porównywalny z α , płytkie poziomy pułapkowe zostają przesunięte w stronę większych energii. Dla małych nanokryształów ich energia nie zależy już jednak od rozmiaru tak mocno jak przerwa optyczna nanokryształu. Opisane powyżej stany pułapkowe mogą następnie brać udział w przejściach optycznych, a w szczególności w procesie emisji. W ten sposób

przesunięcie energii emisji wywołane efektem QC może być małe (emisja ze stanów powierzchniowych), mimo że krawędź absorpcji przesuwa się bardzo znacznie. Utrudnia to eksperymentalną obserwację efektu QC w przypadku widm emisyjnych (np. fotoluminescencji).

Rysunek 2.4 przedstawia urojoną część funkcji dielektrycznej nanokryształów krzemowych o różnych rozmiarach. Pierwsze dozwolone dipolowo przejście optyczne (przejście HOMO - LUMO, oznaczone czarną strzałką) przesuwa się w stronę mniejszych energii wraz ze wzrostem rozmiaru nanokryształów. Wysokoenergetyczna część gęstości stanów jest jednak dużo mniej czuła na zmianę rozmiaru, a jej maksimum pozostaje mniej więcej w tym samym miejscu. Ponadto, w obszarze małych energii leży wiele stanów o bardzo małej sile oscylatora (w szczególności najniższe energetycznie przejście HOMO - LUMO jest bardzo słabe).



Rysunek 2.4 Część urojona funkcji dielektrycznej sferycznych nanokryształów krzemowych o różnym rozmiarze, obliczona metodą ciasnego wiązania. Czarna strzałka oznacza pierwsze dozwolone przejście dipolowe. Strzałka czerwona oznacza krawędź absorpcji możliwą do zaobserwowania w eksperymencie. Największa gęstość stanów leży w obszarze wysokich energii i słabo zależy od rozmiaru [24].

Biorąc pod uwagę ograniczone możliwości eksperymentu, czerwoną strzałką oznaczono krawędź absorpcji, która może być obserwowana w

pomiarach spektroskopowych. Zależność tej przerwy od rozmiaru jest znacznie słabsza. Rysunek 2.4 pokazuje również, że absorpcja jest największa w obszarze wysokich energii (największa gęstość stanów o dużej sile oscylatora leży w przedziale energetycznym 4 - 6 eV).

2.2. Lokalizacja przestrzenna fononów

Redukcja rozmiaru wpływa nie tylko na strukturę energetyczną nanokryształu, ale również na drgania sieci krystalicznej, ze względu na ograniczony przez powierzchnię zasięg rozchodzenia się fal mechanicznych. Mały rozmiar powoduje lokalizację fononów w skończonej przestrzeni wewnątrz nanokryształu i modyfikację ich funkcji falowej Φ [25]:

$$\Phi(q_0, r) = u(q_0, r) \exp(-iq_0 r) \quad (2.10)$$

gdzie $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ jest funkcją posiadającą periodyczność sieci krystalicznej. Ze względu na lokalizację wektor falowy fononu \mathbf{q}_0 przestaje być dobrą liczbą kwantową. Nową funkcję falową fononu o wektorze falowym \mathbf{q}_0 w nanokryształce o rozmiarze d można przybliżyć w postaci iloczynu:

$$\psi(q_0, r) = W(r, d) \Phi(q_0, r) \quad (2.11)$$

$$\psi(q_0, r) = \psi'(q_0, r) u(q_0, r) \quad (2.12)$$

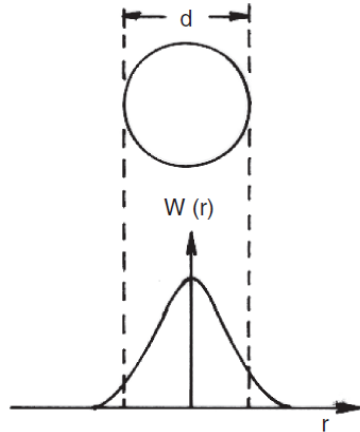
gdzie $W(\mathbf{r}, d)$ jest pewną fenomenologiczną funkcją wagową. Funkcję $\psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ można następnie przedstawić w postaci całki Fouriera:

$$\psi'(q_0, r) = \int C(q_0, q) \exp(iqr) d^3 q \quad (2.13)$$

o współczynnikach $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ wynoszących:

$$C(q_0, q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \psi'(q_0, r) \exp(-iqr) d^3 r \quad (2.14)$$

W ten sposób funkcja falowa fononu w nanokryształe jest wyrażona jako superpozycja odpowiednio przeważonych fal płaskich o wektorze falowym \mathbf{q} zaczynającym się w \mathbf{q}_0 . Ponieważ funkcja falowa ma postać całki Fouriera, lokalizacja w przestrzeni rzeczywistej powoduje silną delokalizację w przestrzeni \mathbf{q} .



Rysunek 2.5 Gaussowska funkcja ważąca $W(r)$ dla sferycznego nanokryształu [26]. Średnica nanokryształu wynosi d . Dzięki funkcji $W(r)$ fonony można „uwięzić” wewnątrz nanokryształu.

Wybór funkcji ważącej $W(\mathbf{r},d)$ jest zazwyczaj dość arbitralny i zależy od półprzewodnika z którego zbudowane są nanokryształy. W przypadku krzemu bardzo często zakłada się funkcję ważącą typu Gaussa:

$$W(r,d) = \exp\left(\frac{-\alpha r^2}{d^2}\right) \quad (2.15)$$

Współczynniki Fouriera powyższej funkcji dane są wzorem [26]:

$$C(q_0, q) \propto \exp\left[\frac{-d^2(q - q_0)^2}{4\alpha}\right] \quad (2.16)$$

Parametr α określa jak mocno fonony uwięzione są we wnętrzu nanokryształu. Dobre rezultaty daje np. założenie mocnego wiązania z amplitudą $W(\mathbf{r},d)$ bliską zera przy powierzchni.

Ze względu na mocno fenomenologiczny charakter modelu funkcje $W(\mathbf{r},d)$ są sprawdzane w sposób eksperymentalny. W przypadku fononów

optycznych, słusność modelu można zweryfikować np. za pomocą spektroskopii Ramanowskiej. Ze względu na konieczność zachowania wektora falowego dla materiałów litych w procesie rozpraszania Ramanowskiego biorą udział tylko fonony optyczne o wektorze falowym $\mathbf{q} \approx 0$ (ze środka strefy Brillouina). Wiązanie fononów w skończonym obszarze przestrzeni powoduje, że powyższe reguły wyboru są złamane w przypadku nanokryształów (rozmycie wektora falowego \mathbf{q}) i udział w rozpraszaniu Ramanowskim mogą mieć również fonony odległe od środka strefy ($\mathbf{q} \neq 0$). Ponadto, dla procesów pierwszego rzędu można podstawić $\mathbf{q}_0 = 0$. Wtedy kształt linii Ramanowskiej opisuje wzór:

$$I(\omega) = \int_{BZ} \frac{|C(0, \mathbf{q})|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad (2.17)$$

gdzie całkowanie przebiega po całej strefie Brillouina (BZ), $\omega(\mathbf{q})$ oznacza krzywą dyspersji fononów optycznych, a Γ_0 to naturalna szerokość linii Ramanowskiej w materiale litym (ok. 3 cm^{-1} dla Si). Dla uproszczenia zazwyczaj zakłada się sferyczną strefę Brillouina, a krzywe dyspersyjne uważa się za izotropowe. Warto podkreślić, że zarówno kształt linii widmowej jak i jej położenie czy poszerzenie, zależą znacząco od wyboru funkcji wagowej $W(\mathbf{r}, d)$. Oprócz funkcji Gaussa inną często używaną funkcją jest funkcja typu sinusoidalnego:

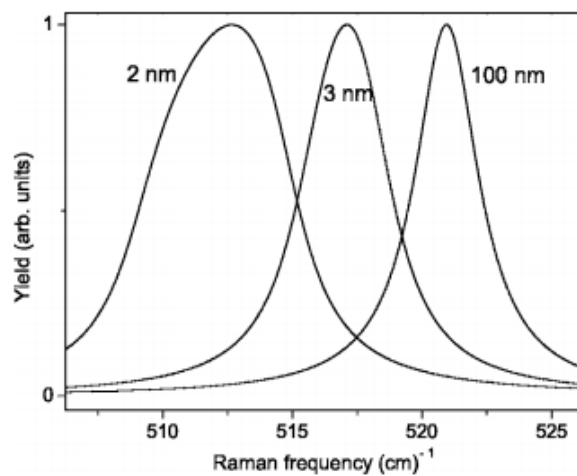
$$W(r, d) = \begin{cases} \sin(2\pi r / d) / 2\pi r / d & \text{dla } r < d / 2 \\ 0 & \text{dla } r \geq d / 2 \end{cases} \quad (2.18)$$

dla której współczynniki $C(0, \mathbf{q})$ wynoszą [26]:

$$C(0, \mathbf{q}) \cong \frac{\sin(qd / 2)}{q(4\pi^2 - q^2 d^2)} \quad (2.19)$$

Funkcja tego typu również daje dobre wyniki w przypadku nanokryształów krzemowych. Rysunek 2.6 przedstawia trzy przykładowe widma Ramana obliczone z wykorzystaniem funkcji lokalizującej typu sinus. W obliczeniach przyjęto, że linia rozpraszania Ramana dla litego krzemu ma

kształt lorentzowski z maksimum przy 522 cm^{-1} . Jak widać, zmniejszanie rozmiaru nanokryształu powoduje przesuwanie linii Ramanowskiej w stronę mniejszych energii względem wartości dla materiału litego. Ze względu na to, że coraz więcej fononów oddalonych od środka strefy Brillouina bierze udział w rozpraszaniu, linia Ramana ulega stopniowemu poszerzaniu. Powyższy model był wielokrotnie weryfikowany eksperymentalnie i dobrze oddaje zachowanie nanokryształów krzemu.



Rysunek 2.6 Otrzymane drogą obliczeń widma rozpraszania Ramana dla nanokryształów krzemowych o różnym rozmiarze [27]. Założono, że linia rozpraszania Ramana dla litego krzemu ma maksimum przy 522 cm^{-1} i szerokość połówkową wynoszącą 3 cm^{-1} .

2.3. Procesy promieniste i niepromieniste

Wektor falowy \mathbf{k} numerujący funkcje falowe elektronów i dziur w litym kryształach nie jest dobrą liczbą kwantową w przypadku nanokryształów. W miarę zmniejszania rozmiaru kryształu \mathbf{k} przestaje być określone i zasada zachowania pędu przestaje obowiązywać. W ten sposób znacznie większa część spośród dostępnych stanów fononowych może pośredniczyć w relaksacji nośników wzbudzonych w nanokryształach, jak i brać udział w rekombinacji promienistej i niepromienistej.

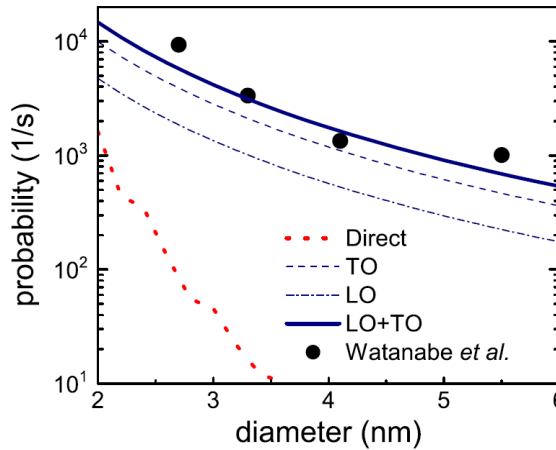
Szybkość rekombinacji promienistej k_R (z ang. *radiative recombination rate*) można opisać za pomocą złotej reguły Fermiego:

$$k_R = \tau_R^{-1} = \frac{e^2 n \omega}{\pi \varepsilon_0 m^2 \hbar c^3} \left| \langle \Psi_0 | \hat{p} | \Psi_1 \rangle \right|^2 \quad (2.20)$$

Ponieważ siła oscylatora przejścia dipolowego $f_{osc}(\omega)$ jest proporcjonalna do k_R (odwrotnie proporcjonalna do czasu życia τ_R), można napisać, że:

$$f_{osc}(\omega) \propto \left| \langle \Psi_0 | \hat{p} | \Psi_1 \rangle \right|^2 \quad (2.21)$$

Element macierzowy w powyższym wzorze opisującym siłę oscylatora przejścia dipolowego zależy od całki przekrycia pomiędzy funkcją falową elektronu i dziury. Ponieważ nanokryształ tworzy studnię potencjału, wiążącą elektrony i dziury przestrzennie, element macierzowy i siła oscylatora w ogólności wzrasta gdy zmniejszamy nanokryształ. Jest to główny powód wydajnej rekombinacji promienistej z nanokryształów krzemowych. Aktywny udział fononów w procesie rekombinacji może dodatkowo przyczyniać się do wzrostu k_R .

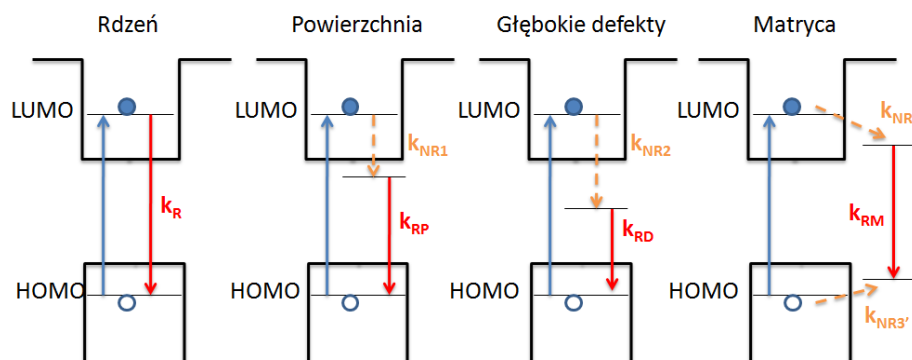


Rysunek 2.7 Zależność szybkości rekombinacji promienistej od rozmiaru nanokryształu otrzymana z obliczeń metodą masy efektywnej [20]. Pokazano wartości dla przejść bez udziału fononów (Direct) i z udziałem fononów TO, LO, LO+TO. Punkty oznaczają wartości eksperymentalne [28].

Rysunek 2.7 przedstawia przykładowe zależności k_R od rozmiaru dla nanokryształów krzemowych w matrycy SiO_2 obliczone teoretycznie dla rekombinacji z najniższego poziomu wzbudzonego w nanokryształach. Pod

uwagę wzięto przejścia bez udziału fononów jak i przejścia z udziałem fononów TO, LO i TO + LO. Dla porównania pokazano również kilka punktów otrzymanych eksperymentalnie [28]. Jak widać k_R rośnie w miarę zmniejszania rozmiaru nanokryształu. W przypadku przejść w których nie biorą udziału fonony zależność k_R od rozmiaru jest dużo mocniejsza niż w przypadku przejść z udziałem fononów.

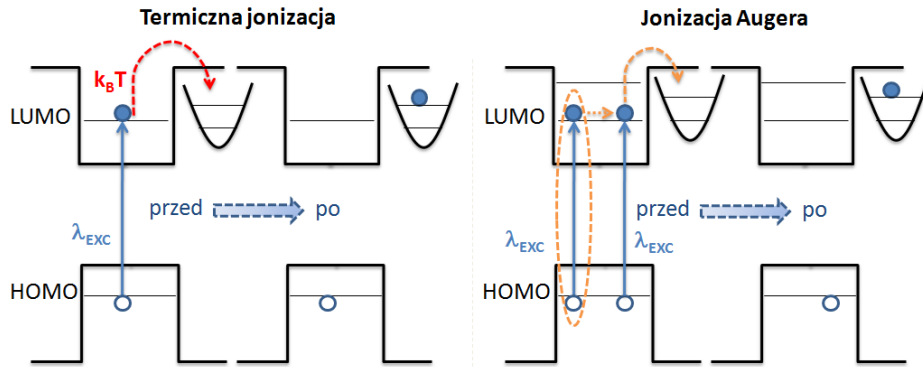
Jak widać dla nanokryształu o rozmiarze około 2.5 nm w zależności od rodzaju przejścia k_R może wahać się w przedziale od $0.0001 \mu\text{s}^{-1}$ do $0.01 \mu\text{s}^{-1}$ (wg. innych obliczeń nawet od $0.0001 \mu\text{s}^{-1}$ do $0.1 \mu\text{s}^{-1}$ [18]). Jest to bardzo szeroki zakres, co utrudnia znacznie interpretację wyników eksperymentalnych i powiązanie ich z konkretnym rodzajem procesu. Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że rekombinacja promienista nie zawsze zachodzi bezpośrednio z poziomu HOMO – LUMO (przerwa optyczna nanokryształu). Wielokrotnie mamy do czynienia z rekombinacją za pośrednictwem innych kanałów promienistych. Rysunek 2.8 pokazuje kilka przykładów takich kanałów. Tylko w pierwszym przypadku mamy do czynienia z czystą rekombinacją z poziomu HOMO – LUMO nanokryształu. Współczynnik rekombinacji wynosi k_R . Jest to przypadek idealny, umożliwiający obserwację efektów rozmiarowych w eksperymentach emisyjnych (przesuwanie się widma fotoluminescencji z rozmiarem). Drugi przykład dotyczy rekombinacji promienistej za pośrednictwem stanów powierzchniowych. W tym przypadku najpierw następuje relaksacja niepromienista (k_{NR1}) do stanu powierzchniowego (np. z udziałem fononów), a następnie emisja kwantu światła. W tej sytuacji zazwyczaj nie obserwuje się przesuwania widma fotoluminescencji w efekcie zmiany rozmiaru nanokryształu, ponieważ rozmiar nie wpływa istotnie na energię stanów powierzchniowych biorących udział w przejściu optycznym. W podobny sposób w emisji mogą brać udział również głębokie defekty w nanokryształe jak i w matrycy. Warto zauważyć, że w ogólności szybkości relaksacji promienistej będą się między sobą różnić w zależności od procesu emisji.



Rysunek 2.8 Przykładowe kanały rekombinacji promienistej w nanokryształach: rekombinacja ze rdzenia (HOMO-LUMO), rekombinacja przez stany powierzchniowe, głębokie defekty w nanokryształe i poziomy defektowe w matrycy.

Oprócz procesów promienistych w nanokryształe zachodzić mogą procesy, w których wzbudzone nośniki relaksują do stanu podstawowego niepromieniście (np. w procesach wielofononowych) lub są tracone na skutek innych oddziaływań. Jako przykład wymienić można rezonansowe lub nierezonansowe (z udziałem fononu) tunelowanie do poziomów defektowych matrycy bądź proces rozproszeniowy typu Augera (Rysunek 2.9). Pierwszy z tych procesów może zależeć od temperatury natomiast drugi zależy od mocy wzbudzenia. W obu wymienionych przypadkach nośniki (np. elektrony) biorące udział w procesie niepromienistym są tracone i emisja fotonu z nanokryształu nie następuje. Co więcej, jeżeli po ucieczce elektronu w nanokryształe pozostanie samotna dziura, to może ona brać udział w bardzo szybkim procesie Augera przy następnej absorpcji fotonu. W tym sensie często mówi się, że zjonizowany nanokryształ jest „ciemnym nanokryształem”.

W rzeczywistości, procesy promieniste i niepromieniste współzawodniczą ze sobą. W rezultacie wydajność kwantowa emisji z nanokryształów krzemu jest zawsze dużo mniejsza od 1. Typowym eksperymentem badającym stałe rekombinacji jest pomiar zaniku fotoluminescencji (fotoluminescencja czasowo rozdzielcza). Ze względu na koegzystencję procesów promienistych i niepromienistych mierzone szybkości rekombinacji są stałymi efektywnymi tzn. są sumą wszystkich procesów zachodzących w nanokryształe ($k_{\text{EFEKTYWNE}} = k_{\text{NR}} + k_{\text{R}} + \dots$).



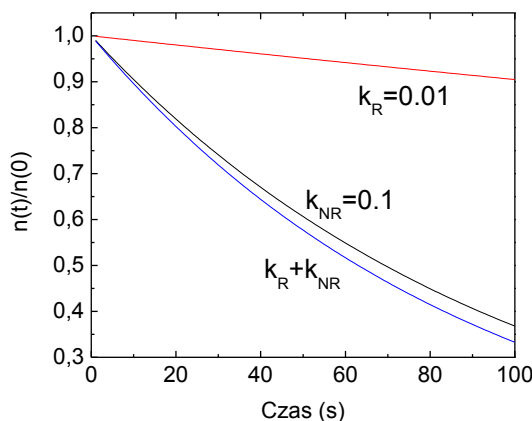
Rysunek 2.9 Przykładowe procesy niepromieniste: termicznie aktywowana ucieczka nośników z nanokryształu oraz jonizacja rozproszeniowa w procesie Augera. W efekcie powstaje zjonizowany nanokryształ.

W celu opisanego procesów relaksacji nanokryształów, rozumianej jako przejście z nierównowagowego stanu wzbudzonego zbioru nanokryształów do stanu podstawowego, używa się często formalizmu układów równań różniczkowych (ang. *rate equations*). Rozwiązaniem najprostszego, dwupoziomowego układu równań, w którym występuje jeden proces promienisty i jeden niepromienisty, jest funkcja [29]:

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \exp(-k_R t) \cdot \exp(-k_{NR} t) \quad (2.22)$$

gdzie $n(t)$ oznacza gęstość nanokryształów w stanie wzbudzonym w chwili t , $n(0)$ to początkowa gęstość wzbudzonych nanokryształów, k_R to szybkość rekombinacji promienistej i k_{NR} to szybkość rekombinacji niepromienistej. Wzór został zapisany w postaci iloczynu dwóch funkcji wykładniczych dla podkreślenia faktu, że zarówno procesy promieniste jak i niepromieniste biorą udział w relaksacji i mogą decydować o ostatecznym kształcie krzywej $n(t)/n(0)$. W szczególności, jeżeli k_{NR} jest dużo większe od k_R (np. o rząd większe), kształt krzywej relaksacji $n(t)/n(0)$ zdominowany jest przez wykładniczy człon $\exp(-k_{NR}t)$. Rysunek 2.10 ilustruje tę tendencję. Widać, że dla $k_R=0.01 \text{ s}^{-1}$ i $k_{NR}=0.1 \text{ s}^{-1}$ szybki zanik $n(t)/n(0)$ spowodowany jest procesami niepromienistymi. Funkcja $\exp(-k_R t)$ w przedziale od 0 do 100 s zmienia się tylko nieznacznie. Wydajność kwantowa emisji zdefiniowana

jako $\eta = k_R / (k_R + k_{NR})$ wynosi około 9%, a więc tego typu proces powinien być możliwy do zaobserwowania eksperymentalnie.



Rysunek 2.10 Przykład krzywych relaksacji: proces relaksacji kanałem promienistym k_R , niepromienistym k_{NR} , całkowity $k_R + k_{NR}$. Wydajność kwantowa emisji ok. 9%.

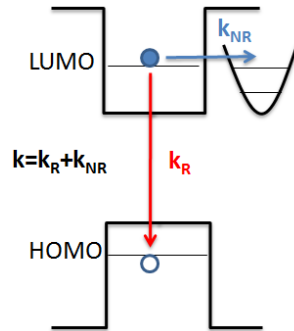
W tym miejscu warto zdefiniować efektywny czas życia τ_{eff} , jako $\tau_{\text{eff}} = 1/k_{\text{eff}}$, gdzie k_{eff} oznacza efektywną szybkość relaksacji (tzn. sumę wszystkich szybkości relaksacji $k_{\text{eff}} = k_{NR} + k_R$). Widać od razu, że wzrostowi k_{NR} towarzyszyć będzie skracanie efektywnego czasu życia.

2.4. Niewykładnicze zaniki fotoluminescencji

Emisja pojedynczych fotonów ze wzbudzonego optycznie nanokryształu jest przykładem sekwencji zdarzeń zachodzących w „losowych” momentach. Podobnie, przejście układu ze stanu wzbudzonego do podstawowego jest przykładem tego typu zjawiska. Czas pomiędzy kolejnymi zdarzeniami (np. obserwacją fotonu) opisać można przy pomocy zmiennej losowej T . Jest to rzeczywista zmienna losowa o wartościach dodatnich. W celu opisanie zjawisk losowych wykorzystać można funkcję gęstości prawdopodobieństwa rozkładu wykładniczego:

$$f(t) = \begin{cases} k \exp(-kt) & \text{dla } t \geq 0 \\ 0 & \text{dla } t \leq 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

Współczynnik k jest odwrotnością średniej wartości zmiennej losowej T . Niech k oznacza efektywne prawdopodobieństwo przejścia z poziomu wzbudzonego do podstawowego w jednostce czasu.



Rysunek 2.11 Dwa możliwe kanały relaksacji dla wzbudzonego elektronu w nanokryształe: proces promienisty (k_R) i niepromienisty (k_{NR}).

Załóżmy, że mamy do czynienia tylko z jednym rodzajem procesów promienistych o prawdopodobieństwie k_R (np. emisja fotonu) i niepromienistych (np. ucieczka wzbudzonego nośnika z nanokryształu) o prawdopodobieństwie k_{NR} . Możemy więc napisać $k = k_R + k_{NR}$ (Rysunek 2.11). Efektywny czas życia zdefiniowany jest natomiast jako $\tau = 1/k$ (zachodzi przy tym $1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$). Jedną z własności rozkładu wykładniczego jest tzw. brak pamięci (ang. *memoryless property*). Oznacza to, że długość oczekiwania na zdarzenie losowe nie zależy od czasu, który upłynął od momentu rozpoczęcia pomiaru. Prawdopodobieństwo, że po czasie t nanokryształ przejdzie ze stanu wzbudzonego do stanu równowagowego (tzn. prawdopodobieństwo, że zmienna losowa T przyjmie wartość większą od t) można obliczyć jako [30]:

$$\Pr(T > t) = G(t) = \int_t^{\infty} k \exp(-kt') dt' = \exp(-kt) \quad (2.24)$$

Powyższa funkcja jest często określana „prawdopodobieństwem przeżycia” (ang. *survival probability*) układu w stanie wzbudzonym poza czas t . Jeżeli początkowa gęstość nanokryształów w stanie wzbudzonym wynosi $n(0)$ to

ilość nanokryształów, które pozostaną w stanie wzbudzonym po czasie t wynosi $n(t)=n(0)G(t)$.

Funkcję, która opisuje relaksację układu z nierównowagowego stanu wzbudzonego do stanu równowagowego, mającą jednocześnie interpretację prawdopodobieństwa przeżycia układu w stanie wzbudzonym poza czas t , nazywamy funkcją relaksacji. Jej pochodną po czasie wziętą ze znakiem minus nazywamy natomiast funkcją odpowiedzi. W zależności od rodzaju eksperymentu, obie funkcje można obserwować doświadczalnie.

W przypadku bardzo dużego zbioru nanokryształów o różnych efektywnych prawdopodobieństwach relaksacji na jednostkę czasu k , funkcję relaksacji układu można zapisać jako sumę poszczególnych procesów relaksacji [31,32]:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \Phi(k) \exp(-kt) dk \quad (2.25)$$

$\Phi(k)$ jest nieujemną, ciągłą funkcją, która może być interpretowana jako gęstość rozkładu prawdopodobieństwa zmiennej losowej k . Ze względu na dużą złożoność badanego układu, powyższy formalizm jest użyteczny przy badaniu procesów relaksacji w nanokryształach krzemowych. Rzadko zdarza się, żeby procesy kinetyczne w tego typu materiałach miały charakter wykładniczy [33]. Szczególnie na poziomie makroskopowym, kiedy badany jest zbiór wielu nanokryształów różniących się rozmiarem i otoczeniem w jakim się znajdują, do czynienia mamy z wieloma różnymi wartościami k . Z tego powodu krzywe relaksacji znacznie odbiegają od krzywych wykładniczych [34,35]. W praktyce, eksperymentem pozwalającym badać procesy kinetyczne w nanokryształach półprzewodnikowych jest fotoluminescencja rozdzielona w czasie (zanik fotoluminescencji). Zakładając pomijalnie mały udział procesów niepromienistych (tzn. $k_{NR} \ll k_R \Rightarrow k \approx k_R$), w typowej wersji tego eksperymentu mierzona jest funkcja odpowiedzi, dana wzorem:

$$f(t) = -\frac{d}{dt} \int_0^{\infty} \Phi(k) \exp(-kt) dk \quad (2.26)$$

Ponieważ $\Phi(k)$ nie zależy od czasu możemy napisać [36]:

$$f(t) = \int_0^{\infty} k \Phi(k) \exp(-kt) dk \quad (2.27)$$

W większości przypadków powyższe założenie ($k_{NR} \ll k_R \Rightarrow k \approx k_R$) nie jest jednak słuszne i procesy niepromieniste grają bardzo istotną rolę. W takiej sytuacji mamy $k = k_R + k_{NR}$ i funkcja odpowiedzi może być zapisana jako suma dwóch członów [37]:

$$f(t) = \int_0^{\infty} k_R \Phi(k) \exp(-kt) dk + \int_0^{\infty} k_{NR} \Phi(k) \exp(-kt) dk \quad (2.28)$$

W przypadku granicznym, gdy $\Phi(k)$ jest funkcją typu delta Diracka (tzn. istnieje tylko jeden proces promienisty i jeden niepromienisty), powyższe równanie przechodzi po prostu w sumę dwóch funkcji wykładniczych:

$$f(t) = k_R \exp(-kt) + k_{NR} \exp(-kt) \quad (2.29)$$

Należy tu podkreślić, że w typowym eksperymencie mierzącym zanik fotoluminescencji w czasie, mierzona jest jedynie pierwsza część sumy występującej we wzorze 2.29 [29,37], tzn. człon mnożony przez k_R , związany z rekombinacją promienistą. Druga część, mnożona przez k_{NR} , nie jest widoczna w tym eksperymencie. Powyższa uwaga dotyczy również funkcji $f(t)$ wyrażonej wzorem 2.28. Co ważne, w wyznaczanych rozkładach k ma interpretację sumy $k = k_R + k_{NR}$ [29] (tzn. wyznaczane jest k efektywne).

Z powyższych względów do opisu niewykładniczych zaników fotoluminescencji często wygodniej jest użyć przybliżoną, fenomenologiczną funkcję w postaci [38-41]:

$$I_{PL}(t) = \int_0^{\infty} \sigma(k) \exp(-kt) dk \quad (2.30)$$

Tego typu krzywa nie powinna być mylona z funkcją relaksacji $G(t)$ daną wzorem 2.25. W tym przypadku, rozkład $\sigma(k)$ nie jest stricte gęstością prawdopodobieństwa i stanowić może jedynie pewne przybliżenie właściwego rozkładu. Jeżeli jednak funkcja $\sigma(k)$ posiada dobrze zdefiniowane momenty centralne, możliwe jest wykorzystanie jej do ilościowej oceny tego, jak mocno niewykładnicza jest badana krzywa zaniku fotoluminescencji [29]. Porównując wybrane momenty centralne rozkładu $\sigma(k)$, otrzymane dla różnych próbek, można więc w ilościowy sposób porównać próbki między sobą (ustalić np. która krzywa zaniku fotoluminescencji najbardziej odbiega od funkcji wykładniczej).

Przykładem zjawisk niewykładniczych może być funkcja typu *stretched-exponential*. Jak pokazano w latach 80-tych [42,43], taka funkcja może być wyprowadzona np. przy założeniu, że wokół donora w stanie wzbudzonym (nanokryształ) znajdują się akceptory (np. defekty, lub stany promieniste), do których energia wzbudzenia może „uciekać”. Akceptory te są rozmieszczone w przestrzeni w sposób losowy (np. na strukturze fraktalnej). W ten sposób relaksacja wzbudzonego donora (nanokrystały) może przebiegać wieloma konkurującymi ze sobą kanałami. Rysunek 2.12 przedstawia tę ideę w sposób schematyczny. Prawdopodobieństwo przeżycia donora w stanie wzbudzonym (funkcja relaksacji) można w tej sytuacji opisać wzorem [42]:

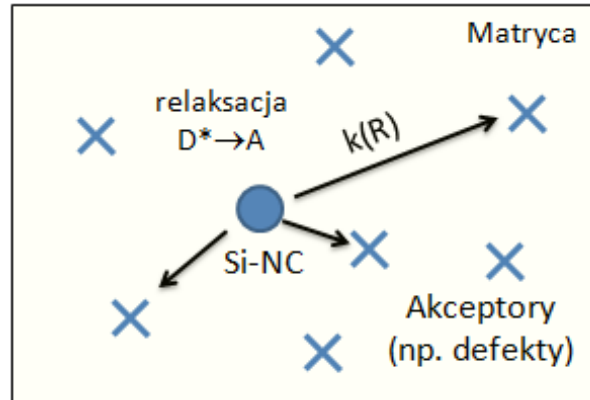
$$G_{[R_i]} = \prod_{i=1} \exp[-t \cdot k(R_i)] \quad (2.31)$$

gdzie R_i wskazuje położenie akceptora w przestrzeni, a k jest prawdopodobieństwem przejścia donor-akceptor w jednostce czasu.

W przypadku kiedy proces przekazania energii wzbudzenia od donora do akceptora jest transferem energii typu Förstera, prawdopodobieństwo relaksacji na jednostkę czasu można opisać wzorem $k(R)=CR^{-s}$ (gdzie C i s to pewne stałe). Funkcja relaksacji ma wtedy postać:

$$G(t) = \exp\left[-(t/\tau_0)^\beta\right] \quad (2.32)$$

Z przedstawionej teorii wynika, że w ogólności szybkość relaksacji k może przybierać różne wartości (zależy np. od położenia donora, charakteru fizycznego przejścia donor - akceptor itp). W tym sensie można mówić o rozkładzie wartości k .



Rysunek 2.12 Nanokryształ krzemowy będący początkowo w stanie wzbudzonym (donor D^*) przekazuje energię wzbudzenia do stanów defektowych (akceptor A). W zależności od położenia akceptora i rodzaju procesu, który pośredniczy w transferze wzbudzenia, zmienia się prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu $k(R)$. W ten sposób proces relaksacji donora może zachodzić wieloma konkurującymi między sobą kanałami jednocześnie.

W przypadku funkcji stretched-exponential rozkład szybkości relaksacji k można obliczyć wykorzystując odwrotną transformatę Laplacea:

$$L^{-1}\{G(t)\} = \Phi(k) \quad (2.33)$$

W rezultacie otrzymuje się następującą zależność [44]:

$$\Phi(k) = \frac{a\tau}{\sqrt{2\pi\beta}} (k\tau)^{-1-a/2} \exp\left[-(k\tau)^{-a}\right] \quad (2.34)$$

gdzie $a = \beta(1-\beta)^{-1}$ i $\tau = \tau_0[\beta(1-\beta)^{1/a}]^{-1}$. Parametr β przybiera wartości z przedziału $(0, 1)$ i pokazuje w jakim stopniu funkcja relaksacji, opisana powyższym rozkładem, odbiega od funkcji wykładniczej.

Jak wynika z rozdziału 2.4, zjawiska relaksacji mogą przebiegać w bardzo złożony sposób. Dotyczy to w szczególności materiałów,

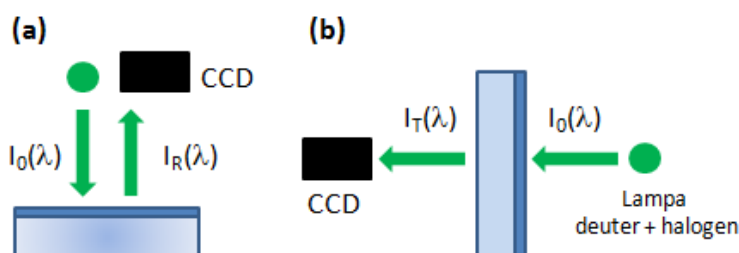
charakteryzujących się niejednorodnością strukturalną. **Celem niniejszej pracy jest:**

- (1) Eksperymentalne zbadanie procesów kinetycznych, zachodzących w nanokryształach krzemowych, umieszczonych w matrycach tlenkowych i określenie ich wpływu na właściwości optyczne badanych struktur.
- (2) Przeprowadzenie analizy wpływu zjawisk niepromienistych, na krzywe zaniku fotoluminescencji oraz określenie związku z parametrami technologicznymi procesu rozpylania jonowego, zastosowanymi w trakcie osadzania struktur.
- (3) Dokonanie analizy wpływu efektów rozmiarowych na właściwości absorpcyjne, emisyjne oraz widma rozpraszania Ramana, w materiałach zawierających nanokryształy krzemowe w matrycach tlenkowych.

3. Zastosowane metody eksperymentalne

3.1. Spektroskopia transmisyjna i odbiciowa

Do pomiaru transmisji (T) i odbicia (R) wykorzystywane jest szerokie spektralnie źródło światła I_0 w postaci lampy deuterowo-halogenowej (firmy Ocean Optics). Badana cienka warstwa zawierająca nanokryształy oświetlana jest pod kątem prostym za pomocą światłowodów wyposażonych w soczewki. Sygnał odbiciowy I_R mierzony jest pod kątem prostym do badanej powierzchni. W przypadku transmisji sygnał I_T mierzony jest pod kątem prostym od strony podłoża (dla próbek osadzanych na kwarcu). W obu przypadkach jako detektor wykorzystano krzemową kamerę CCD (Ocean Optics).

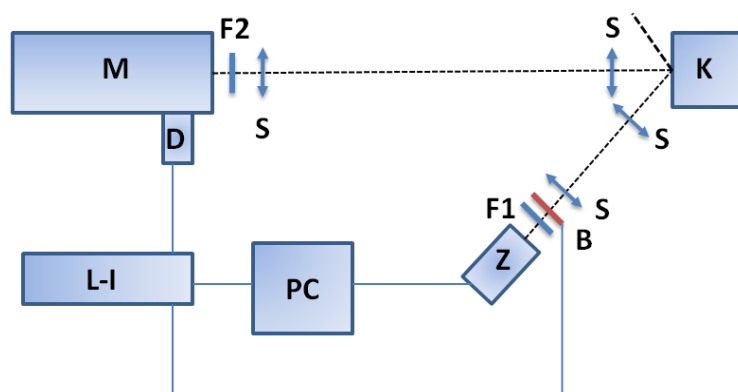


Rysunek 3.1 Schemat warunków geometrycznych przy jakich mierzone były wszystkie widma (a) odbicia oraz (b) transmisji.

3.2. Spektroskopia fotoluminescencji i pobudzenia fotoluminescencji

W eksperymencie fotoluminescencji (PL od ang. *photoluminescence*) mierzona jest intensywność emisji, pochodzącej z badanej struktury, w funkcji długości fali emitowanego światła. Rysunek 3.2 zawiera schemat układu pomiarowego. Próbkę pobudzana jest do emisji za pomocą zewnętrznego źródła światła (Z). W tym celu wykorzystano laser argonowy (Ar^+) o różnych długościach fali (m. in. 351 nm, 363 nm, 514 nm, 488 nm) lub lampę ksenonową. W tym drugim przypadku, w celu zapewnienia monochromatyczności wiązki, na wzbudzeniu zastosowano dodatkowo monochromator. Jako detektor zastosowano kamerę CCD lub diodę

krzemową (D). Przy detekcji za pomocą diody zastosowano dodatkowo wzmacniacz fazoczuły typu lock-in (L-I) połączony z komputerem (PC) oraz przerywacz wiązki wzbudzającej o regulowanej częstotliwości (B).



Rysunek 3.2 Schemat układu do pomiaru fotoluminescencji z wykorzystaniem detekcji fazoczułej (lock-in). Oznaczenia elementów znajdują się w tekście.

Taka metoda pozwala uzyskać lepszy stosunek sygnał/szum i wykorzystywana jest przy bardzo słabych sygnałach emisyjnych. Emitowane światło doprowadzane jest do monochromatora (M) za pomocą zestawu soczewek (S). Dodatkowo, wykorzystano zestaw filtrów (F1, F2) pozwalający regulować intensywność światła wzbudzającego lub pozbyć się niepożądanego promieniowania (np. z wiązki laserowej). W przypadku pomiarów w funkcji temperatury, próbka była umocowana w specjalnym kriostacie (K) (zakres osiągniętych temperatur 10 – 300 K).

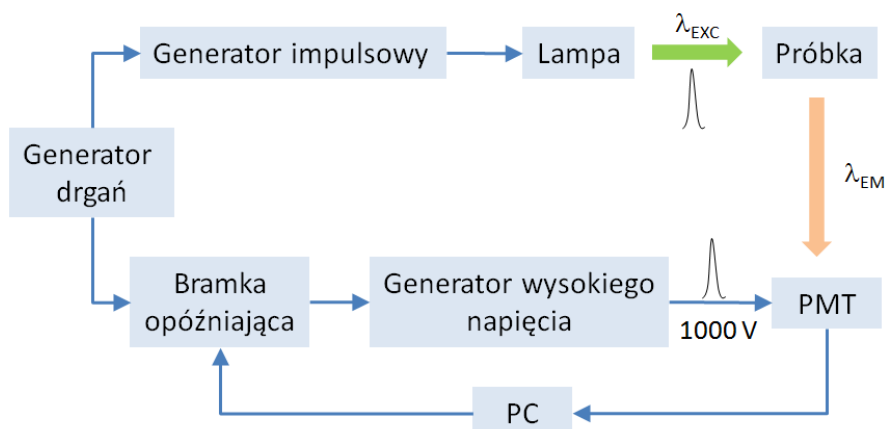
Podobny układ pomiarowy zastosowano w eksperymencie pobudzania fotoluminescencji (PLE od ang. *photoluminescence excitation*). Ze względu na specyfikę pomiaru źródłem światła była tu lampa ksenonowa (światło przechodziło dodatkowo przez monochromator). Przy pomiarze pobudzania fotoluminescencji długość fali wiązki wzbudzającej jest zmieniana ze stałym krokiem w szerokim zakresie spektralnym (np. od 210 nm do 600 nm). Dla danej długości fali pobudzania mierzone jest całe widmo fotoluminescencji z badanej struktury lub tylko intensywność fotoluminescencji w wybranym punkcie. Generalnie, intensywność emisji I_{EM} dla danej długości fali λ można opisać wzorem:

$$I_{EM}(\lambda) = I_{EXC} P_{ABS} P_{REL} P_{EM} \quad (3.1)$$

gdzie I_{EXC} jest intensywnością wiązki wzbudzającej, P_{ABS} oznacza prawdopodobieństwo absorpcji, P_{REL} to prawdopodobieństwo relaksacji nośników do stanu emitującego i P_{EM} oznacza prawdopodobieństwo emisji. Przy założeniu, że P_{REL} i P_{EM} nie zmienia się znacznie w funkcji długości fali (I_{EXC} jest utrzymywane stałe), widma pobudzenia fotoluminescencji można w pierwszym przybliżeniu traktować jako proporcjonalne do absorpcji. Warto podkreślić, że w odróżnieniu od eksperymentu mierzącego transmisję, który również pozwala wyznaczyć absorpcję, widma pobudzenia fotoluminescencji mają charakter bardzo selektywny tzn. dotyczą tylko emitującego obiektu, a nie np. jego otoczenia.

3.3. Spektroskopia fotoluminescencji rozdzielonej w czasie

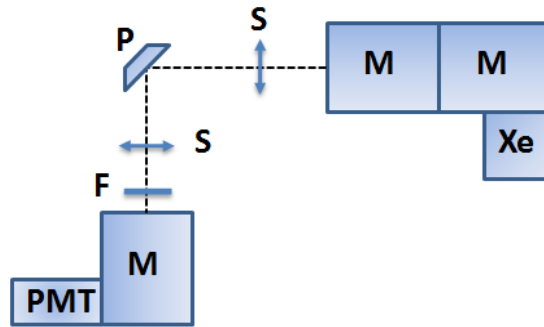
Pomiary fotoluminescencji rozdzielonej w czasie (ang. *time-resolved photoluminescence*) zostały wykonane przy pomocy techniki stroboskopowej (ang. *strobe*). W eksperymencie tego typu wykorzystuje się krótki impuls świetlny, w celu pobudzenia badanej struktury. Następnie, dla wybranej długości fali, intensywność fotoluminescencji jest mierzona w funkcji czasu. W ten sposób powstaje tzw. krzywa zaniku fotoluminescencji. Możliwe jest również mierzenie całych widm fotoluminescencji dla różnych odstępów czasowych po impulsie. Rysunek 3.3 wyjaśnia zasadę działania techniki stroboskopowej. Generator drgań wytwarza impulsy o stałej częstotliwości. Impulsy są wysyłane jednocześnie do generatora zasilającego źródło światła (lampa ksenonowa) i bramki opóźniającej. Źródło światła wytwarza krótki impuls świetlny pobudzający próbkę do emisji. Jednocześnie, bramka opóźniająca wysyła impuls TTL. Zarówno bramka jak i opóźnienie impulsu TTL są kontrolowane za pomocą komputera.



Rysunek 3.3 Diagram blokowy systemu służącego do pomiaru zaniku fotoluminescencji w technice stroboskopowej. W tym pomiarze fotopowielacz (PMT) jest aktywny tylko w określonych momentach (okna pomiarowe).

Następnie, opóźniony impuls TTL powoduje wyzwolenie wysokonapięciowego impulsu (ok. 1000 V) zasilającego na krótką chwilę fotopowielacz. Jest to tak zwane tymczasowe okno pomiarowe, w którym możliwe jest zmierzenie intensywności fotoluminescencji (w danym interwale czasowym). Zmieniając opóźnienie impulsu TTL można konstruować krzywe zaniku fotoluminescencji w czasie. Należy pokreślić, że dynody fotopowielacza w technice stroboskopowej nie są połączone tradycyjnym dzielnikiem napięć. Zamiast tego, impuls napięciowy podąża specjalnym obwodem od dynody do dynody, wzmacniając tylko fotoelektrony wybite z fotokatody w określonym momencie czasu po impulsie wzbudzającym.

Rysunek 3.4 przedstawia schemat układu pomiarowego. Impulsowym źródłem światła jest lampa ksenonowa (Xe). Długość fali wiązki wzbudzającej może być wybierana w zależności od potrzeb układem dwóch połączonych monochromatorów (M), które pozwalają uzyskać wysoką monochromatyczność światła. Układ soczewek (S) służy do pobudzania próbki (P) i kolekcji sygnału, a wiązka wzbudzająca jest usuwana przy pomocy filtra (F). Kolejny monochromator (M) pozwala zmierzyć sygnał wybranej długości fali za pomocą fotopowielacza (PMT).



Rysunek 3.4 Schemat układu do pomiaru fotoluminescencji rozdzielonej w czasie.
Oznaczenia poszczególnych elementów wyjaśniono w tekście.

Szerokość czasowa impulsu lampy ksenonowej wynosi około 2 μs . Zaniki fotoluminescencji mierzone w układzie stroboskopowym są zazwyczaj znacznie dłuższe (300 μs i więcej). Tym niemniej, jeżeli występuje taka potrzeba, w celu eliminacji wkładu impulsu pobudzającego z wyniku pomiaru, stosowana jest procedura rozplątywania (ang. *deconvolution*) odpowiedzi impulsowej próbki $f(t)$ i impulsu lampy $g(t)$. Wykorzystuje się tu fakt, że sygnał mierzony jest w rzeczywistości splotem matematycznym funkcji $f(t)$ i $g(t)$ [45]:

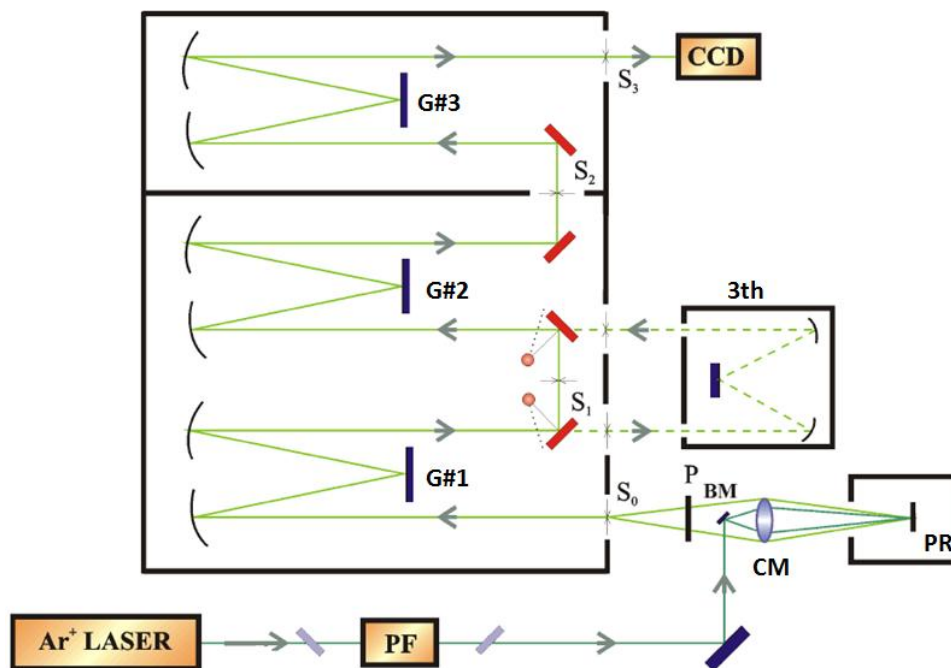
$$I_{PL}(t) = f(t) \otimes g(t) = \int_0^t f(\tau)g(t-\tau)d\tau \quad (3.2)$$

Mierząc dodatkowo $g(t)$ można wydobyć z pomiaru $I_{PL}(t)$ pełniejszą informację na temat $f(t)$, stosując procedury iteracyjne (np. algorytm Lavenberga-Marquardta). Ma to znaczenie szczególnie w przypadku zaników niewykładniczych.

3.4. Spektroskopia Ramanowska

Pomiary rozpraszania Ramana zostały przeprowadzone na wysokorozdzielczym spektrometrze Horiba Jobin Yvon T64000 wyposażonym w mikroskop konfokalny. W zależności od potrzeb spektrometr ten może pracować w trybie pojedynczym (jedna siatka dyfrakcyjna), jak i potrójnym (trzy siatki dyfrakcyjne). Rysunek 3.5 przedstawia schemat urządzenia i jego główne elementy. Źródłem światła

jest laser argonowy (wykorzystywana była tylko jedna długość fali $\lambda=514.5$ nm). Filtr interferencyjny (PF) służy do eliminacji linii plazmowych z wiązki laserowej.



Rysunek 3.5 Schemat spektrometru użytego do pomiaru rozpraszania Ramana.
Oznaczenia elementów znajdują się w tekście.

Następnie, za pomocą specjalnego lustra (BM) wiązka wzbudzająca trafia do mikroskopu konfokalnego (CM), a później pod kątem prostym do powierzchni oświetla próbkę (PR). Światło rozproszone wraca tym samym obiektywem i przez polaryzator (P) trafia do pierwszej szczeliny (S_0) spektrometru, a później na pierwszą siatkę dyfrakcyjną (G#1). Podczas pomiaru wysokorozdzielczych widm wiązka przechodzi przez kolejne szczeliny (S_1 , S_2) i siatki dyfrakcyjne (G#2, G#3). Możliwe są również pomiary z użyciem jednej siatki dyfrakcyjnej (wykorzystuje się wtedy filtr Notcha). Przez szczelinę S_3 światło trafia do krzemowej kamery CCD chłodzonej ciekłym azotem. Mikroskop konfokalny pozwala na uzyskanie lepszej rozdzielczości przestrzennej (a dzięki temu np. na zmniejszenie sygnału pochodzącego od podłoża). W pomiarach wykorzystano obiektyw x100 o aperturze 0.9, pozwalający mierzyć nawet bardzo słabe sygnały.

Wszystkie pomiary widm Ramana zostały wykonane przy małych mocach wiązki wzbudzającej, aby uniknąć przegrzewania próbki. Temperaturę na próbce można oszacować z zależności [46]:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \exp\left(-\frac{E_R}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

gdzie I_{AS} oznacza intensywność rozpraszania anty-Stokesowskiego, I_S to intensywność rozpraszania Stokesowskiego, E_R jest energią fononu, k_B stałą Boltzmanną i T temperaturą w oświetlonym obszarze. W celu oszacowania bezpiecznej mocy lasera obserwowano więc jednocześnie zachowanie pasm I_{AS} i I_S . Po ustaleniu mocy pomiary wykonano w węższym oknie, ze względu na konieczność użycia wysokorozdzielczych siatek dyfrakcyjnych. Jako strukturę referencyjną wykorzystano czyste podłoże krzemowe, kalibrując spektrometr tak, aby sygnał znalazł się przy 520 cm^{-1} .

4. Pojedyncze warstwy tlenkowo-krzemowe

W tej części pracy przedstawione są wyniki badań dla pojedynczych warstw SiO_x , zawierających nanokryształy krzemu. Badane struktury osadzone zostały na podłożach kwarcowych metodą rozpylania jonowego w laboratorium CNRS, SIFCOM, w Caen we Francji.

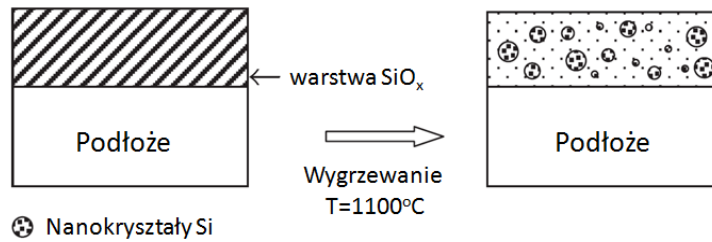
4.1. Opis badanych struktur

Warstwy tlenkowo-krzemowe SiO_x o dużej zawartości krzemu (SRSO – *silicon rich silicon oxide*) i grubości wynoszącej około 500 nm zostały naniesione techniką reaktywnego rozpylania jonowego (*ang. rf reactive magnetron co-sputtering*) na podłoża kwarcowe lub krzemowe. Zawartość atomów krzemu w osadzanych warstwach kontrolowana była poprzez zmianę parametru r_H opisującego ciśnienie parcjalne wodoru (P_{H_2}) w plazmie argonowo-wodorowej zdefiniowane jako:

$$r_H = \frac{P_{H_2}}{P_{Ar} + P_{H_2}} \quad (4.1)$$

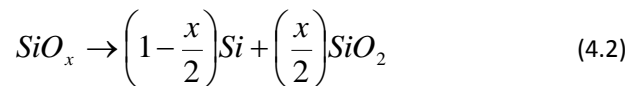
gdzie P_{Ar} jest parcjalnym ciśnieniem argonu, które utrzymywane jest jako stałe (3×10^{-2} Torr) podczas procesu osadzania. Jako katoda używany jest czysty kwarc (SiO_2 , 10 cm średnicy). Wodór służy do redukcji ilości tlenu w plazmie. Badano dwa rodzaje struktur:

- a) Struktury osadzone przy trzech różnych P_{H_2} wynoszących: 0.3, 1.3, do 3×10^{-2} Torr ($r_H = 10, 30$ oraz 50%). Warstwy osadzono bez dodatkowego wygrzewania podłoża przy gęstości mocy mikrofal 0.75 W/cm^2 . Wszystkie trzy warstwy zostały wygrzane w temperaturze 1100°C przez 1 h w atmosferze azotowej (N_2) (Rysunek 4.1). Struktury osadzono na podłożach kwarcowych.
- b) Struktury osadzone na podłożach krzemowych przy stałym $r_H=10\%$, wygrzewane w atmosferze azotowej w różnych temperaturach wynoszących: 900°C , 950°C , 1070°C , 1100°C .



Rysunek 4.1 Proces formowania nanokryształów krzemowych w warstwie SiO_x .

Dzięki wysokiej temperaturze wygrzewania osiąga się separację faz i formowanie się nanokryształów w warstwie SiO_x na drodze dyfuzji i łączenia się atomów nadmiarowego krzemu w większe klastry w matrycy. Ten proces można opisać za pomocą następującego równania:

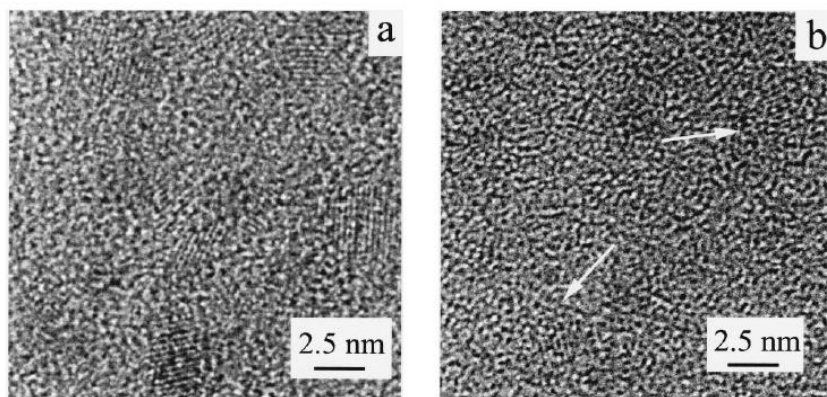


Warto podkreślić, że zmiana koncentracji nadmiarowego krzemu umożliwia kontrolę rozmiaru nanokryształów [47] (w pewnym zakresie). Ponieważ powstawanie nanokryształów odbywa się wskutek dyfuzji krzemu w matrycy, proces ten zależy również od temperatury. Przy wyższych temperaturach zasięg dyfuzji wzrasta, co ułatwia powstawanie dużych nanokryształów.

4.2. Właściwości strukturalne

4.2.1. Wpływ ciśnienia parcjalnego wodoru na właściwości strukturalne

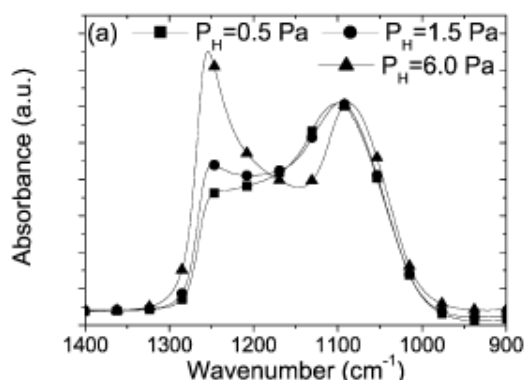
Rysunek 4.2 przedstawia zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) wykonane w ośrodku SIFCOM, CNRS we Francji dla struktur o identycznych parametrach wzrostu, jak badane w niniejszej pracy. Ponieważ technologia nanoszenia warstw w wymienionym ośrodku jest dobrze opanowana i powtarzalna, możemy przyjąć podobny wpływ ciśnienia parcjalnego wodoru (r_H) również w strukturach badanych w niniejszej pracy.



Rysunek 4.2 Zdjęcia TEM dla struktur o (a) $r_H=10\%$ i (b) $r_H=50\%$ [48].

Jak widać na zdjęciach TEM, w przypadku $r_H=10\%$ otrzymano wiele uporządkowanych struktur krystalicznych z wyraźnie widocznymi płaszczyznami sieciowymi (w postaci podłużnych, równoległych prążków). Są to nanokryształy krzemowe, a ich średni rozmiar wynosi około 3 nm. W przypadku $r_H=50\%$ sytuacja zmienia się drastycznie. Na badanej powierzchni zaobserwowano znacznie mniej nanokryształów, a ich rozmiar zmniejszył się i nie przekracza 2 nm.

Rysunek 4.3 przedstawia typową ewolucję widma absorpcji w podczerwieni otrzymywaną dla struktur osadzonych przy różnym ciśnieniu wodoru P_H . Można na nich zaobserwować dwa główne pasma związane z różnymi modami drgań wiązań Si-O-Si odpowiednio przy 1250 cm^{-1} (podłużne optyczne - LO_3) i 1080 cm^{-1} (poprzeczne optyczne - TO_3).



Rysunek 4.3 Widma absorpcji w podczerwieni (FTIR) dla struktur osadzonych przy kilku różnych ciśnieniach wodoru P_H wygrzanych w 1100°C [49]. Widma znormalizowano dla modu TO_3 .

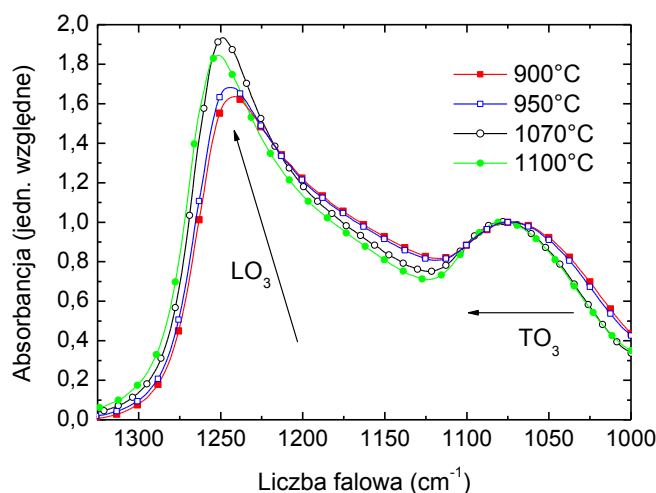
W miarę wzrostu r_H rośnie intensywność modu LO_3 co związane jest z lepszą separacją fazową pomiędzy Si i SiO_2 (powstawanie nanocząstek krzemowych). Dodatkowo, w widmie obecne są mody drgań Si-O-Si przy 1160 cm^{-1} (LO_4) i 1200 cm^{-1} (TO_4). Te dwa mody są bardzo słabe w kwarcu o dobrej jakości krystalicznej, a ich siła rośnie w miarę pogarszania się jakości kwarcu [50] (przejście do bardziej amorficznego SiO_2). Wzrost intensywności modów $LO_4 - TO_4$ następuje kosztem intensywności modów $LO_3 - TO_3$. W ten sposób pomiary absorpcji w podczerwieni dostarczają również informacji na temat strukturalnej jakości matrycy, w której znajdują się nanokryształy. W przypadku reaktywnego rozpylania jonowego, wzrostowi r_H (lub ciśnienia wodoru P_H) towarzyszy wzrost intensywności modu LO_3 i jednoczesny spadek intensywności modów $LO_4 - TO_4$. Świadczy to o coraz lepszym uporządkowaniu strukturalnym matrycy w miarę wzrostu parametru r_H .

Podsumowując, z badań strukturalnych wyciągnąć można następujące wnioski. Wzrost ciśnienia parcjalnego wodoru (lub r_H) powoduje lepszą separację faz Si/ SiO_2 oraz zmniejszenie nieuporządkowania strukturalnego matrycy, zawierająca nanokryształy (matryca jest mniej amorficzna). Ponadto dla $r_H = 10\%$ mamy do czynienia głównie z nanokryształami o średnim rozmiarze wynoszącym ok. 3 nm. Posiadają one dobrze zdefiniowaną strukturę krystalograficzną. Dla $r_H = 50\%$ przeważają natomiast małe ($<2\text{nm}$) nanokryształy. Ponadto, należy spodziewać się, że udział nanocząstek amorficznych (niewidocznych w badaniach TEM) rośnie dla $r_H=50\%$.

4.2.2. Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości strukturalne

Rysunek 4.4 przedstawia widma absorpcji w podczerwieni otrzymane dla badanych struktur wygrzewanych w temperaturze 900 – 1100°C. Cztery główne mody (LO_3 , TO_3 , LO_4 , TO_4), związane z drganiami Si-O-Si, opisane w poprzednim podrozdziale są obecne również w tym przypadku. Obserwowany wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania spadek

intensywności modów LO_4 – TO_4 związany jest z redukcją nieuporządkowania strukturalnego (porządkowanie się matrycy). Jest to efekt zgodny z oczekiwaniami, ponieważ wyższa temperatura wygrzewania ułatwia separację faz i redukuje ilość defektów krystalicznych.



Rysunek 4.4 Widma absorpcji w podczerwieni otrzymane dla badanych struktur, wygrzewanych w temperaturze 900 – 1100°C (znormalizowane dla modu TO_3).

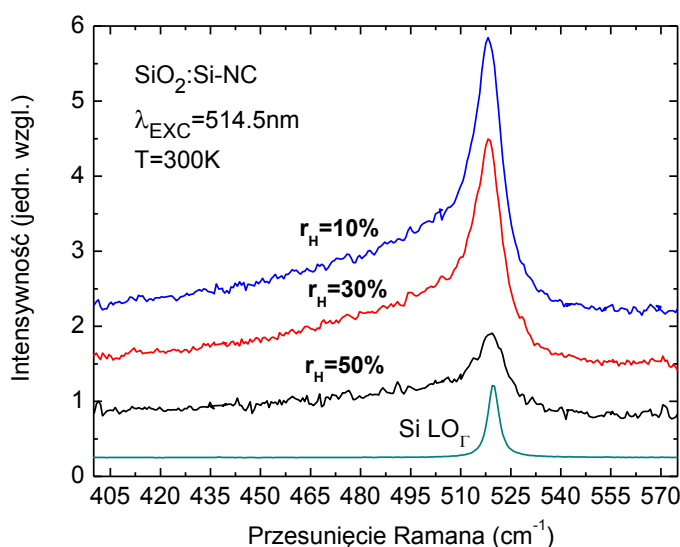
Ponadto, wzrostowi temperatury wygrzewania towarzyszy przesuwanie się położenia modów LO_3 i TO_3 w stronę większych liczb falowych. Pasma LO_3 ulega przesunięciu aż do 1250 cm^{-1} natomiast pasmo TO_3 do około 1080 cm^{-1} . Są to położenia charakterystyczne dla amorficznego SiO_2 . Jednocześnie wzrost temperatury wygrzewania powoduje wzrost intensywności modu LO_3 , co świadczy o separacji faz Si - SiO_2 i formowaniu nanocząstek krzemowych.

4.3. Wyniki badań optycznych

4.3.1. Rozpraszanie Ramana

Rysunek 4.5 przedstawia widma rozpraszania Ramana zmierzone dla struktur osadzonych przy trzech różnych r_H wynoszących 10%, 30% i 50%. We wszystkich przypadkach uzyskano wyraźne linie Ramanowskie pomiędzy 518 cm^{-1} a 519 cm^{-1} . Ten ważny rezultat potwierdza obecność nanokryształów we wszystkich badanych próbkach [51,52]. Ponadto, przy

około 480 cm^{-1} widoczny jest pewien szeroki wkład pochodzący od amorficznego krzemu [53]. Dla porównania na rysunku pokazano również linię rozpraszania na fononach optycznych ze środka strefy Brillouina uzyskaną dla referencyjnego podłoża krzemowego. Jest ona wycentrowana przy 520 cm^{-1} . Ponieważ rozdzielczość używanego spektrometru jest lepsza niż 1 cm^{-1} , przesunięcie linii pochodzących od nanokryształów w porównaniu do linii litego krzemu jest efektem fizycznym, prawdopodobnie związanym ze zjawiskiem uwięzienia fononów w skończenie małej przestrzeni. Jak pokazano we wstępie, zmniejszanie rozmiaru nanokryształu skutkuje przesuwaniem linii Ramana w stronę mniejszych energii. Stosując dostępne modele można wywnioskować, że dla nanokryształów o rozmiarze 4 nm rozpraszanie powinno występować przy około 517 cm^{-1} [27]. Jak wynika z badań strukturalnych, dla próbek uzyskanych przy r_H zawartym w przedziale $10\% - 50\%$ rozmiar nanokryształów powinien być mniejszy niż 4 nm , a więc linia rozpraszania Ramana powinna znajdować się nawet poniżej 517 cm^{-1} . Co więcej - rozmiar nanokryształów zależy od r_H , a więc zmiana tego parametru powinna skutkować przesuwaniem się linii rozpraszania Ramanowskiego.



Rysunek 4.5 Widma rozpraszania Ramana otrzymane dla struktur osadzonych przy różnych r_H . Widoczne są charakterystyczne szerokie pasma związane z nanokryształami krzemu. Dla porównania pokazano również referencyjne widmo litego krzemu z maksimum przy 520 cm^{-1} .

W celu sprawdzenia dlaczego tak się nie dzieje, uzyskane wyniki eksperymentalne porównano z omówionym we wstępie modelem pozwalającym opisać widmo Ramana w przypadku lokalizacji fononów we wnętrzu nanokryształów. Wykorzystano funkcję lokalizującą typu Gaussa, z amplitudą równą $1/e$ ($\alpha=2$) przy powierzchni. Po przekształceniu wzór przybiera następującą postać [54]:

$$I_{Si-NC}(\omega) = C \int_0^1 \frac{\exp\left(-q^2 d^2 / 4a_0^2\right) \cdot 4\pi q^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} dq \quad (4.3)$$

gdzie C jest pewnym parametrem, d oznacza średnicę nanokryształu (parametr dopasowania), a_0 to stała sieciowa litego krzemu ($a_0=0.543$ nm), a wektor falowy q jest wyrażony w jednostkach $2\pi/a_0$. Jako $\omega(q)$ przyjęto zależność dyspersyjną fononów optycznych w litym krzemie o postaci [55]:

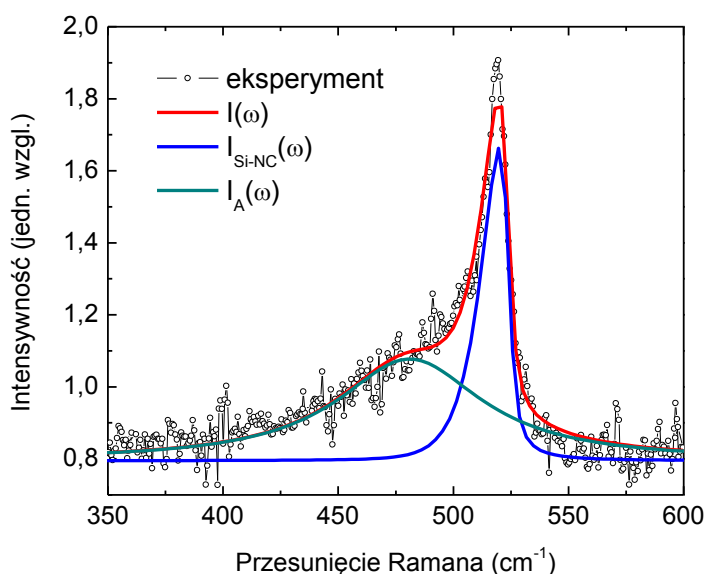
$$\omega(q) = \omega_c (1 - 0.18q^2) \quad (4.4)$$

Stała ω_c powinna wynosić 520 cm^{-1} (jak dla nienapężonego, litego krzemu - fonon LO w punkcie Γ) ale podczas dopasowania modelu do punktów eksperymentalnych przyjęto, że ω_c może zmieniać się w niewielkim zakresie. Jest to konieczne, ponieważ eksperymentalne linie Ramana nie przesuwają się w odpowiednim kierunku. Dodatkowo, zastosowano funkcję Gaussa aby zamodelować rozpraszanie pochodzące od amorficznego krzemu, występujące przy $\omega_A=480 \text{ cm}^{-1}$ (A_A jest parametrem oznaczającym amplitudę, δ jest parametrem związanym z szerokością):

$$I_A(\omega) = A_A \exp\left(-\frac{[\omega - \omega_A]^2}{2\delta_A^2}\right) \quad (4.5)$$

Ostatecznie zastosowany model jest sumą wkładu pochodzącego od nanokryształów i od amorficznego krzemu:

$$I(\omega) = I_{Si-NC}(\omega) + I_A(\omega) \quad (4.6)$$



Rysunek 4.6 Dopasowanie krzywej teoretycznej (czerwona linia) do wyników eksperymentalnych (punkty) otrzymanych dla struktury $r_H=50\%$. Niebieska linia oznacza rozpraszanie Ramana nanokryształów, zielona to wkład amorficznego krzemu.

Rysunek 4.6 pokazuje rezultaty obliczeń wykonanych dla próbki $r_H=50\%$. Zielona krzywa oznacza wkład od amorficznego krzemu, krzywa niebieska od nanokryształów, a czerwona jest sumą obu wkładów. Dla pozostałych próbek uzyskano niewiele gorszą jakość dopasowania. Mimo iż dopasowanie nie jest idealne, z przeprowadzonej analizy można wyciągnąć następujące wnioski:

- (1) Wkład rozpraszania pochodzącego od amorficznego krzemu jest największy dla struktur osadzonych przy $r_H=50\%$. Pasma Ramana znajduje się przy 481 cm^{-1} i jest o około 20% szersze niż w przypadku pozostałych próbek. Dla struktur $r_H=10\%$ i $r_H=30\%$ wkład rozpraszania od amorficznego krzemu jest porównywalny, a pasmo przesunięte jest do 485 cm^{-1} , co może świadczyć o porządkowaniu się amorficznego krzemu w struktury krystaliczne. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi przewidywaniami na podstawie badań strukturalnych.

- (2) Rozmiar nanokryształów oszacowany na podstawie analizy widm Ramana maleje ze wzrostem ciśnienia parcjalnego wodoru (parametr r_H). Jest to tendencja zgodna z oczekiwaniami na podstawie badań strukturalnych. Rozmiar wynosi 4.2 nm, 4.7 nm, 4.8 nm dla r_H równego odpowiednio 50%, 30% i 10%. Rozmiar ten wydaje się być jednak zbyt duży w stosunku do oczekiwań podpartych eksperymentami strukturalnymi.
- (3) Parametr ω_C jest przesunięty w górę w stosunku do rzeczywistej wartości, która wynosi 520 cm^{-1} (wynika to z kalibracji spektrometru dla podłoża krzemowego). Dla $r_H=50\%$ ω_C wynosi 524 cm^{-1} , dla $r_H=10\%$ i $r_H=30\%$ $\omega_C=523\text{ cm}^{-1}$. Jest to związane z faktem, że linie Ramana otrzymane eksperymentalnie nie przesuwają się zgodnie z efektem rozmiarowym. Może to wynikać z istnienia naprężeń wywieranych na nanokryształy od strony matrycy, które zmieniają położenie linii Ramana (zmieniają ω_C). Dla przykładu, naprężenia ściskające przesuwają linię Ramana w stronę wyższych częstości, a rozciągające w stronę niższych. W litym krzemie naprężenia rzędu 250 MPa prowadzą do przesunięcia linii o około 1 cm^{-1} [52]. W rezultacie, przesunięcia linii Ramana związane z efektami rozmiarowymi mogą być kompensowane działającymi naprężeniami i stają się niewidoczne. W tym sensie parametr ω_C zawiera więc informację o tym, jak silne naprężenia działają na nanokryształ w danej strukturze [56,57]. Ponieważ ω_C jest najbardziej odległe od 520 cm^{-1} dla $r_H=50\%$ (najmniejsze nanokryształy) wydaje się, że naprężenia w tej strukturze są największe. Badania absorpcji w podczerwieni (FTIR), które dostarczają informacji na temat właściwości strukturalnych matrycy, zdają się potwierdzać takie wnioski. Jak wykazano, dla $r_H=50\%$ jakość strukturalna matrycy jest najlepsza [48] (najmniej amorficzne SiO_2). W miarę kształtowania się dobrej matrycy nanokryształy są ściskane i muszą „dostosować” się do otoczenia, które wymusza na nich pewne strukturalne zmiany.

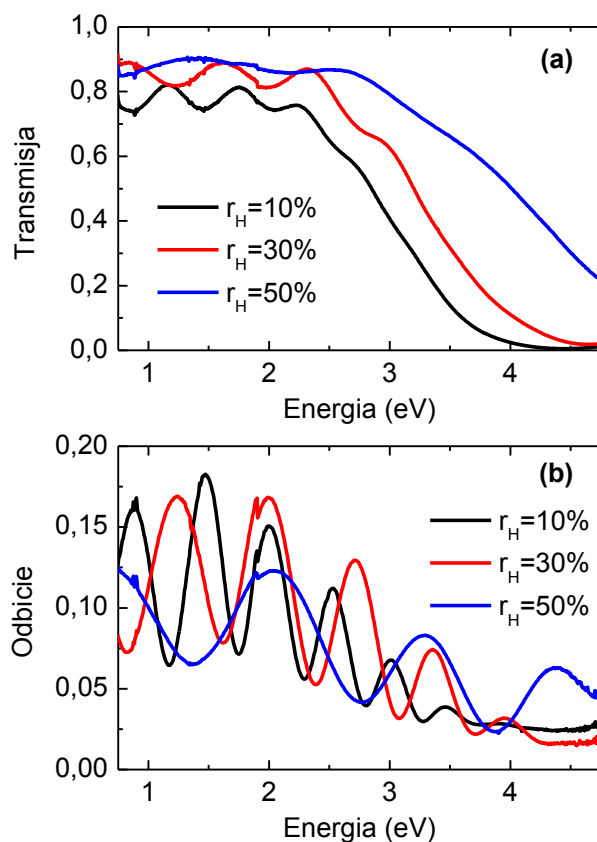
W efekcie frakcja nanocząstek amorficznych jest większa (łatwiej jest im dostosować się do matrycy), a nanostruktury krystaliczne są mocno naprężone (naprężenia ściskające). Gdy jakość matrycy SiO₂ wokół nanokryształów pogarsza się (tzn. matryca staje się coraz bardziej amorficzna, co zgodnie z badaniami FTIR następuje w miarę spadku parametru r_H) powstawanie struktur krystalicznych jest ułatwione. W ten sposób dla małych r_H (duże nanokryształy) naprężenia są słabsze, a frakcja nanocząstek amorficznych maleje (więcej jest struktur nanokrystalicznych). Ewentualnie, naprężenia zmieniają charakter ze ściskających na rozciągające.

- (4) Intensywność rozpraszania Ramana maleje ze wzrostem r_H . Ponieważ pomiary przeprowadzono dla stałej mocy i na tym samym obiektywie, próbkowana objętość powinna być stała. Zakładając, że przekrój na rozpraszanie nie zmienia się znacznie z rozmiarem nanokryształu, zmiany intensywności mogą być związane z malejącą gęstością form krystalicznych dla większych r_H .

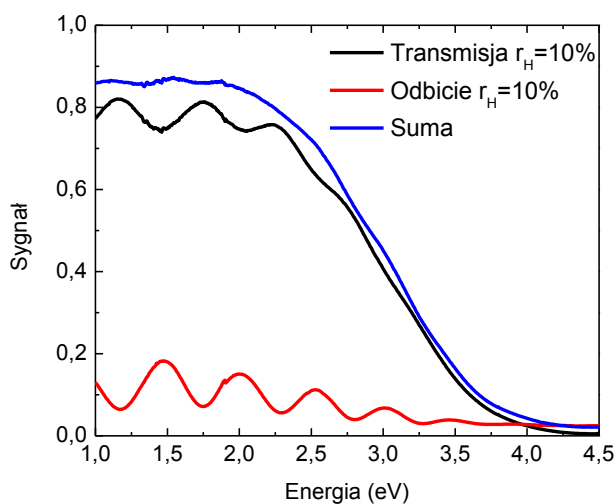
Omówione powyżej efekty będą dyskutowane jeszcze w dalszych rozdziałach pracy. Warto jednak już teraz podkreślić, że korelacja widm Ramana z rezultatami FTIR wskazuje, że ten pierwszy pomiar również dostarcza pewnych informacji na temat otoczenia nanokryształu. W szczególności, zmiana naprężeń może świadczyć o zmianach strukturalnych zachodzących w otoczeniu nanokryształu. Jak zostanie pokazane później, powiązane jest to ze zmianą pozostałych właściwości optycznych badanych struktur.

4.3.2. Właściwości absorpcyjne

W celu analizy właściwości absorpcyjnych struktur osadzonych przy różnych r_H , wykonano pomiary transmisji (T) i odbicia (R). Rysunek 4.7 przedstawia otrzymane rezultaty. Jak widać widma różnią się między sobą dosyć znacznie w zależności od parametru r_H .

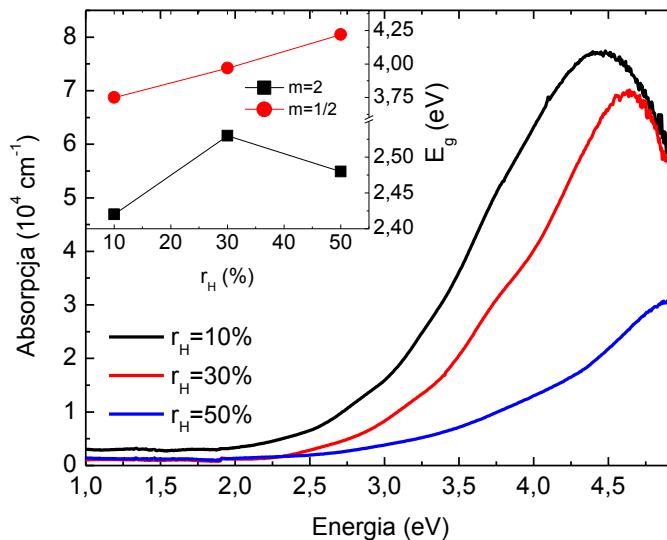


Rysunek 4.7 Wyniki pomiarów (a) transmisji oraz (b) odbicia dla struktur o różnym r_H . W obu przypadkach widoczne są mocne interferencje, utrudniające analizę wyników.



Rysunek 4.8 Transmisja, odbicie i ich odpowiednie połączenie dla próbki $r_H=10\%$. Jak widać dzięki zmierzeniu odbicia możliwe jest zminimalizowanie wkładu interferencji w zakresie niskich energii.

Zarówno widma transmisji jak i odbicia charakteryzują się silnymi interferencjami, których fazy są odwrotne tzn. maksimum odbicia jest jednocześnie minimum transmisji. W celu wyznaczenia krawędzi absorpcji, widma transmisji i odbicia dodano do siebie przemnażając wcześniej odbicie przez pewien czynnik tak, aby jak najlepiej wyeliminować interferencje. Rysunek 4.8 pokazuje wynik takiej operacji dla próbki $r_H=10\%$. Jak widać suma T i R nie jest w istotny sposób zaburzona. Podobną operację wykonano dla pozostałych struktur. Z tak otrzymanych wyników obliczono absorpcję α przyjmując grubość warstwy z nanokryształami jako $h=500$ nm.



Rysunek 4.9 Absorpcja badanych struktur obliczona z widm transmisji i odbicia. Na mniejszym wykresie pokazano skośną ($m=2$) i prostą ($m=1/2$) przerwę energetyczną.

Traktując badaną warstwę jako medium efektywne (złożone z amorficznej matrycy SiO_2 i nanokryształów krzemu), krawędź absorpcji E_g można wyznaczyć w przybliżeniu z wzoru Tauc'a:

$$(\alpha\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^m \quad (4.7)$$

Parametr m wynosi $1/2$, $1/3$ odpowiednio dla dozwolonych oraz zabronionych prostych przejść optycznych, oraz 2 , $2/3$ odpowiednio dla skośnych przejść dozwolonych oraz zabronionych. Wyrażenie Tauc'a

dotyczy materiałów litych o gęstości stanów proporcjonalnej do $E^{1/2}$, podczas gdy dla obiektów zero-wymiarowych (nanokryształy) gęstość stanów ma charakter delty Diracka $\delta(E)$. Nie bardzo wiadomo jak poprawnie wyznaczać krawędź absorpcji w przypadku nanokryształów krzemu, gdzie przejście absorpcyjne HOMO-LUMO jest bardzo słabe (co omówiono we wstępie teoretycznym). Z tej przyczyny otrzymane powyższą metodą wartości stanowią jedynie przybliżone oszacowanie. Dodatkowym utrudnieniem są omawiane już przebiegi interferencyjne (częściowo wyeliminowane), mogące mieć wpływ szczególnie na przerwy wyznaczone dla $m=2$, gdzie korzysta się z dolnej części krzywej absorpcji (sygnał jest tam słabszy, bardziej podatny na zakłócenia).

Rysunek 4.9 przedstawia obliczone widma absorpcji i oszacowane przerwy energetyczne. Ze wzrostem r_H (rozmiar nanokryształów maleje), krawędź absorpcji przesuwa się ku większym energiom. Jest to efekt rozmiarowy (*quantum confinement*) świadczący o tym, że wysokoenergetyczna część widma absorpcji związana jest faktycznie z nanokryształami. Dla $m=2$ otrzymano wartości E_g równe 2.42 eV, 2.53 eV i 2.48 eV odpowiednio dla r_H 10, 30, 50% (Tabela 1). W przypadku $m=1/2$ E_g wynosi 3.75 eV, 3.97 eV i 4.22 eV dla r_H 10, 30, 50%. Jak widać przesuwanie się krawędzi absorpcji jest lepiej widoczne w tym drugim przypadku, co może wynikać z pewnych trudności w obliczeniach E_g przy korzystaniu z niskoenergetycznej części widma absorpcji. Ponadto, niskoenergetyczne części widma wykazują długie ogony gęstości stanów o charakterze wykładniczym, które można opisać przy pomocy wyrażenia Urbacha [58]:

$$\alpha(E) \propto \exp(E/E_U) \quad (4.8)$$

Odzwierciedlają one amorficzną naturę niskoenergetycznej części krawędzi absorpcji. Uzyskane w ten sposób energie Urbacha wynoszą $E_U=73$ meV, $E_U=75$ meV i $E_U=90$ meV odpowiednio dla $r_H=10\%$, $r_H=30\%$, $r_H=50\%$. Jak widać najbardziej amorficzny charakter ma niskoenergetyczna absorpcja w strukturze $r_H=50\%$.

r_H (%)	E_g (eV) ($m=1/2$)	E_g (eV) ($m=2$)	E_u (meV)
10	3.75	2.42	73
30	3.97	2.53	75
50	4.22	2.48	90

Tabela 1 Wartości uzyskane na podstawie analizy widm absorpcji.

Do dalszych badań wykorzystano widma Ramana, w celu oszacowania frakcji nanokrystalicznej f_{Si-NC} i amorficznej $f_A=1-f_{Si-NC}$ w badanych strukturach. Przykładowo, frakcja nanokrystaliczna może być oszacowana za pomocą wyrażenia [55]:

$$f_{Si-NC} = \frac{I_{Si-NC} / I_A}{\sigma_0 + I_{Si-NC} / I_A} \quad (4.9)$$

gdzie $\sigma_0=0.1+\exp(-d/d_0)$, a $d_0=25\text{nm}$. Intensywności I_{Si-NC} i I_A odnoszą się do linii rozpraszania Ramana dla nanokryształów i wkładu amorficznego Si (po uprzednim rozdzieleniu obu wkładów z wykorzystaniem omówionego wcześniej modelu):

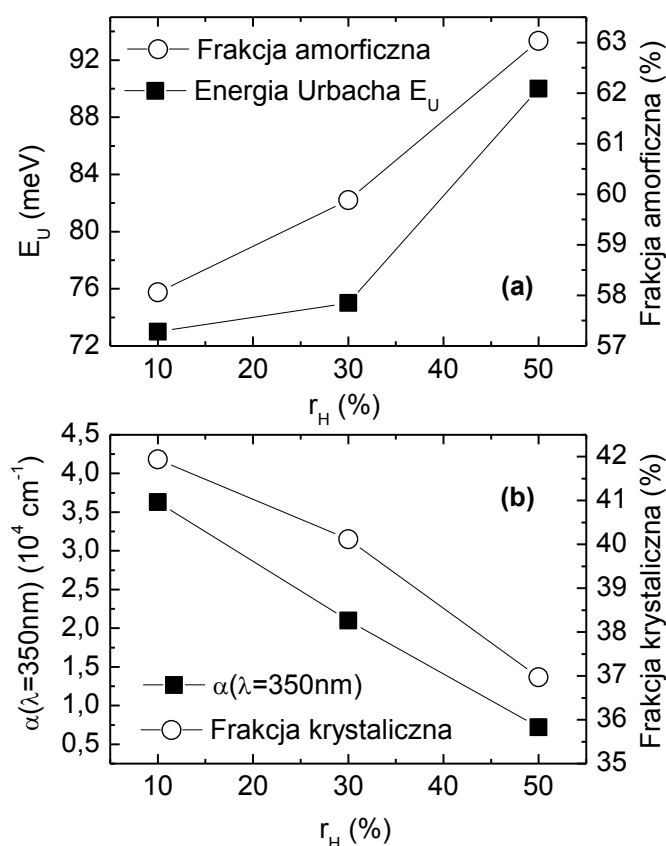
$$I_A = \int I_A(\omega) d\omega \quad (4.10)$$

$$I_{Si-NC} = \int I_{Si-NC}(\omega) d\omega \quad (4.11)$$

Ponieważ nie wiadomo jak dokładnie zmienia się przekrój na rozpraszanie z rozmiarem w granicy bardzo małych nanokryształów (poniżej 3 nm) ilościowe wyniki należy traktować z pewną ostrożnością. Efektywny przekrój na rozpraszanie opisuje σ_0 , będące stosunkiem przekroju na rozpraszanie nanokryształów krzemowych i amorficznej fazy krzemowej. Uzyskane tendencje zgadzają się z oczekiwaniami na podstawie wyników strukturalnych.

Rysunek 4.10 przedstawia uzyskane wyniki. Jak widać wzrostowi energii Urbacha (co oznacza wydłużanie się ogonów niskoenergetycznej absorpcji) odpowiada jednocześnie wzrost zawartości procentowej amorficznego krzemu w próbce. Warto podkreślić, że jest to zgodne z

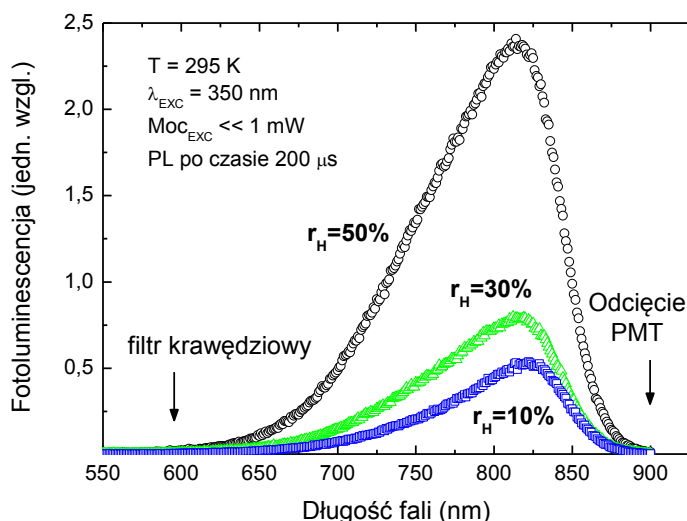
wynikami badań strukturalnych dla podobnych próbek, omówionymi wcześniej [48] (zwiększaniu r_H towarzyszy mniejsza ilość nanocząstek krystalicznych i większa ilość fazy amorficznego Si). Rysunek 4.10 (b) pokazuje jednocześnie, że ze wzrostem r_H zawartość fazy krystalicznej w badanych strukturach spada. Towarzyszy temu spadek wysokoenergetycznego współczynnika absorpcji, co dowodzi, że silna absorpcja faktycznie związana jest z nanokryształami. Powyższe wyniki wyjaśniają również, dlaczego efekt rozmiarowy (przesuwanie się krawędzi absorpcji z rozmiarem) był łatwiejszy do zaobserwowania dla wyższych energii – łatwiej wtedy odseparować wkład amorficzny od krystalicznego.



Rysunek 4.10 Korelacja pomiędzy energią Urbacha (E_U) i frakcją amorficznego krzemu w strukturach (a) oraz wysokoenergetycznym współczynnikiem absorpcji (dla długości fali $\lambda=350\text{nm}$) i frakcją nanokryształów krzemu w strukturach (b) w zależności od parametru r_H .

4.3.3. Właściwości emisyjne

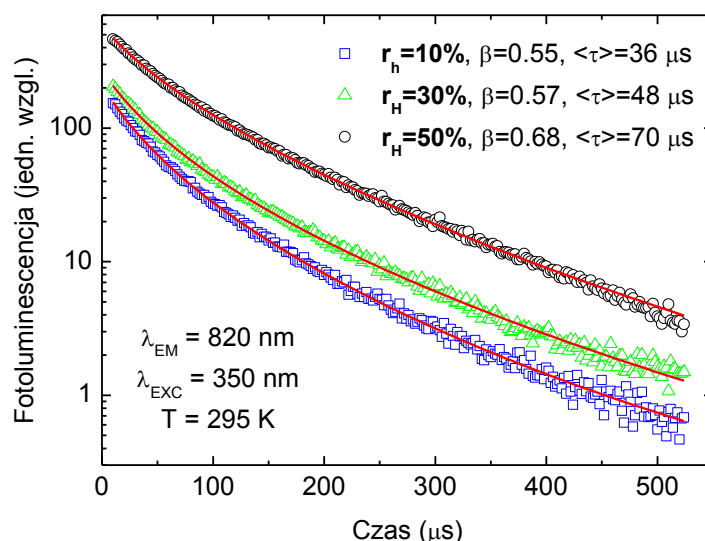
W celu określenia właściwości emisyjnych badanych struktur zmierzono widma fotoluminescencji w temperaturze pokojowej dla długości fali pobudzenia $\lambda=350$ nm i małej mocy. Rysunek 4.11 pokazuje zmierzone widma. Wszystkie struktury charakteryzują się podobnym, szerokim pasmem emisyjnym z maksimum pomiędzy 1.5 eV ($r_H=50\%$) a 1.52 eV ($r_H=10\%$). Jest to dobrze znane w literaturze pasmo nanokryształów krzemu [59,47]. Intensywność emisji jest największa dla $r_H=50\%$ i maleje wraz ze spadkiem tego parametru. Emisja ze struktury $r_H=10\%$ jest nieznacznie przesunięta w stosunku do pozostałych, ale zmiana ta jest zbyt mała, aby móc z całą pewnością przypisać ją efektom rozmiarowym.



Rysunek 4.11 Widma fotoluminescencji dla struktur otrzymanych przy różnym r_H . Niesymetryczny kształt wynika z charakterystyki fotopowielacza, użytego do detekcji.

Przesuwanie się krawędzi absorpcji (szczególnie wysokoenergetycznej, $m=1/2$) było efektem bardzo wyraźnym, a takich efektów nie widać w przypadku pasm emisyjnych. Jak pokazują obliczenia teoretyczne [24], przerwa optyczna HOMO-LUMO zależy od rozmiaru znacznie bardziej niż stany wysokoenergetyczne. Jeżeli więc krawędź absorpcji przesuwana jest wyraźnie, a emisja pozostaje mniej więcej w tym samym miejscu, należy raczej stwierdzić, że rekombinacja promienista zachodzi ze słabo czułych na

efekty rozmiarowe stanów powierzchniowych [22]. Z drugiej strony, dla nanokryształów o rozmiarze 4.2 – 4.8 nm (oszacowania na podstawie badań Ramana) przerwa HOMO-LUMO zawiera się w przedziale 1.6 – 1.5 eV [18]. Jeżeli te same nanokryształy odpowiadają za emisję, to nie można z całą pewnością wykluczyć, że następuje ona ze stanów HOMO-LUMO. Efekty rozmiarowe mogą być częściowo ukryte ponieważ nanokryształy charakteryzują się pewnym rozkładem rozmiarów. Ostateczne rozstrzygnięcie kwestii charakteru stanu emisyjnego jest więc bardzo trudne, bez wykonania dokładnych badań strukturalnych konkretnie dla badanych próbek. Takie odpowiedzi zostaną udzielone dla struktur wielowarstwowych, w dalszej części niniejszej pracy.



Rysunek 4.12 Zaniki fotoluminescencji zmierzone dla struktur o różnym r_H (skala pół-logarytmiczna, dla podkreślenia, że zaniki są niewykładnicze). Krzywa teoretyczna (linia czerwona) jest dopasowaniem wyników eksperymentalnych do modelu *stretched-exponential*.

W celu analizy zjawisk relaksacji w badanych strukturach zmierzono zaniki fotoluminescencji dla detekcji w maksimum pasm emisyjnych przy 1.5 eV (długość fali pobudzenia $\lambda_{\text{EXC}}=350\text{nm}$). Rysunek 4.12 przedstawia otrzymane rezultaty w skali pół-logarytmicznej. Jak widać zaniki fotoluminescencji są mocno niewykładnicze, co jest charakterystyczną

cechą układów nieuporządkowanych. W przypadku nanokryształów krzemowych w matrycy SiO_x wielokrotnie pokazywano, że zaniki fotoluminescencji przebiegają zgodnie z funkcją typu *stretched-exponential* [58,60,61]:

$$I_{PL}(t) = Ct^{\beta-1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right] \quad (4.12)$$

W powyższym wzorze β jest pewnym parametrem, przyjmującym wartości w zakresie 0 -1, τ_0 jest charakterystyczną stałą czasową, a C pewną stałą. Parametr β mówi o tym, jak bardzo krzywe zaniku odbiegają od krzywej wykładniczej (dla $\beta=1$ krzywe są wykładnicze). Można również zdefiniować średni czas zaniku jako [62]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_0}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (4.13)$$

Dla badanych struktur zmierzone krzywe zaniku fotoluminescencji dopasowano krzywą typu *stretched-exponential*. Jakość dopasowania jest bardzo dobra, a wartości otrzymanych parametrów zawarto w Tabela 2.

r_H [%]	β	τ_0 [μs]	$\langle \tau \rangle$ [μs]
10	0.55	21	36
30	0.57	30	48
50	0.68	54	70

Tabela 2 Parametry otrzymane z dopasowania modelu *stretched-exponential* do krzywych zaniku fotoluminescencji.

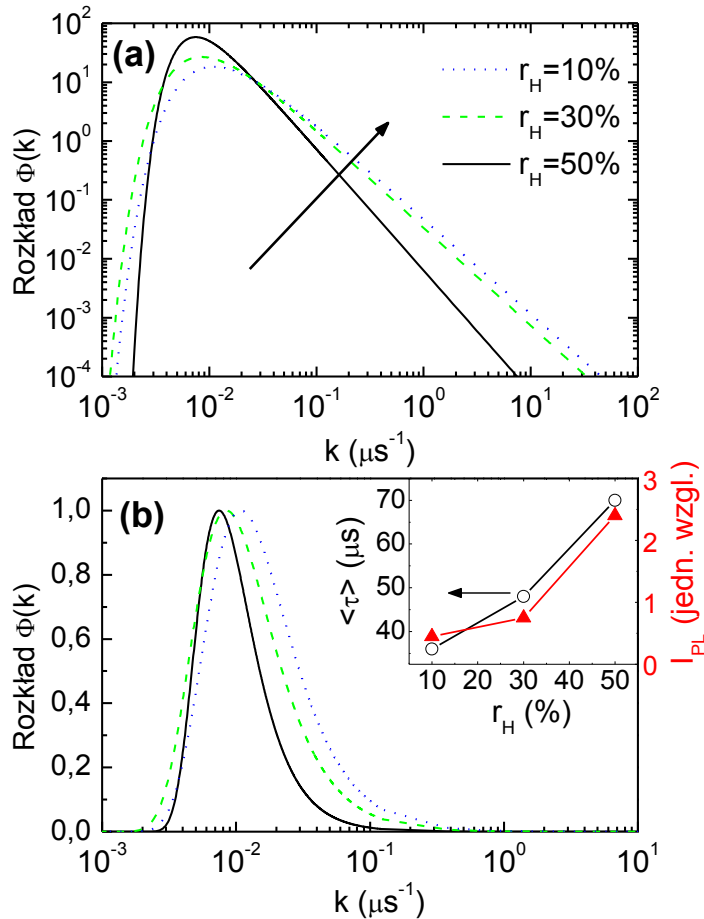
Jak widać parametr β , stała czasowa τ i czas średni $\langle \tau \rangle$ rosną wraz ze wzrostem r_H . Oznacza to, że najkrótsze i najbardziej odbiegające od wykładniczych zaniki otrzymano dla $r_H=10\%$. Znając parametry β i τ_0 można wyznaczyć rozkłady szybkości relaksacji k (z ang. *decay rate distribution*). W tym miejscu warto przypomnieć, że szybkość relaksacji k ma tu znaczenie szybkości efektywnej tzn. sumy szybkości procesów

promienistych i niepromienistych $k=k_R+k_{NR}$ [29]. Rysunek 4.13 (a) przedstawia otrzymane rozkłady w skali logarytmicznej. Jak widać są one bardzo szerokie, a dla dużych k przybierają postać praw potęgowych. Rysunek 4.13 (b) pokazuje, że rozkłady poszerzają się w miarę spadku wartości r_H , co związane jest z coraz to bardziej niewykładniczym charakterem krzywych zaniku fotoluminescencji.

Jak wykazano wcześniej, absorpcja jest najsilniejsza w przypadku próbki $r_H=10\%$, natomiast najsłabsza dla $r_H=50\%$. Odwrotnie jest z intensywnością fotoluminescencji, która osiąga minimum dla $r_H=10\%$ i maksimum dla $r_H=50\%$. Taka anty-korelacja sugeruje, że wydajność kwantowa emisji η jest największa dla $r_H=50\%$ i spada ze spadkiem r_H . Oznacza to, że procesy niepromieniste grają bardzo istotną rolę w przypadku badanych struktur. Jest to z resztą typowe dla nanokryształów krzemu w matrycy SiO_x , gdzie wydajność kwantowa emisji często nie przekracza 1% [63]. Podobne wartości zmierzono także dla porowatego krzemu [64]. Również w badanych próbkach η wydaje się być bardzo małe (choć nie udało się bezpośrednio zmierzyć tej wartości, ze względu na ograniczenia techniczne). Warto tu zaznaczyć, że dla bardzo małych η szybkość procesów niepromienistych jest dużo większa od szybkości procesów promienistych tzn. $k_{NR} \gg k_R$. W takiej sytuacji zarówno zaniki fotoluminescencji jak i wyznaczone rozkłady k są zdominowane rozkładem szybkości k_{NR} .

Rysunek 4.13 (b) (ramka) pokazuje, że w przypadku struktury $r_H=50\%$ otrzymane średnie czasy zaniku fotoluminescencji są najdłuższe. Jednocześnie rozkłady szybkości relaksacji k są najwęższe, a intensywność fotoluminescencji najmocniejsza. Świadczy to o tym, że procesy niepromieniste grają w tym przypadku najmniejszą rolę (choć są obecne). W miarę spadku r_H średnie czasy życia fotoluminescencji ulegają skróceniu, intensywność luminescencji spada (Rysunek 4.13 b, ramka), a rozkłady szybkości relaksacji poszerzają się. Taki efekt przypisać można procesom

relaksacji niepromienistej, które grają coraz większą rolę wraz ze spadkiem parametru r_H .



Rysunek 4.13 Rozkłady szybkości relaksacji k (*decay rate*) otrzymane dla struktur o różnym r_H . W dolnej części, w ramce, pokazano średnie czasy zaniki fotoluminescencji i intensywność fotoluminescencji.

W szczególności, poszerzenie rozkładów k wydaje się być powiązane z rosnącą ilością miejsc rekombinacji niepromienistej, do której uciekać mogą wzbudzone w nanokryształach nośniki (np. poprzez tunelowanie z nanokryształów do defektów niepromienistych w pobliżu nanokryształu). W taki sposób niedoskonałość matrycy (nieporządek strukturalny) odbija się na właściwościach optycznych badanych struktur. Może to być powiązane z faktem, że jakość strukturalna matrycy zmienia się z r_H . Jak wykazują badania FTIR, najbardziej nieuporządkowane matryce uzyskuje się przy niskim ciśnieniu parcjalnemu wodoru [49] (Rysunek 4.3). Przy wzroście

ciśnienia parcjnego wodoru (duże r_H) jakość strukturalna matrycy poprawia się (a rozkłady szybkości relaksacji k zawężają się).

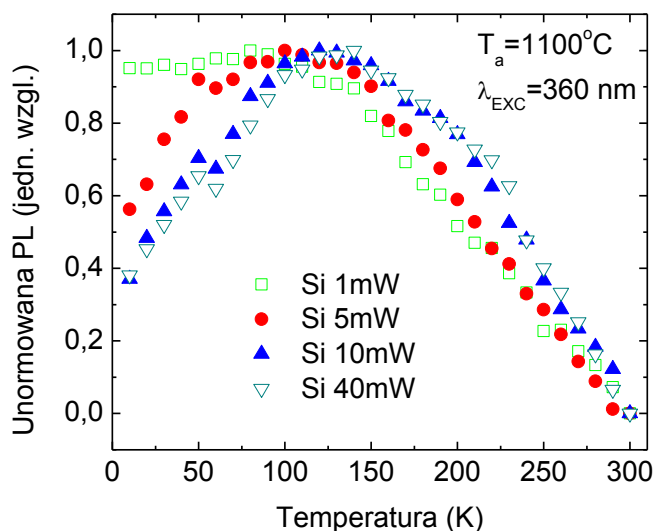
Warto już teraz nadmienić, że powyższa interpretacja zostanie poparta dalszymi dowodami w części pracy dotyczącej wielowarstw z nanokryształami. Domieszki pogarszające jakość matrycy wprowadzono tam do struktury celowo, aby obserwować zachowanie się rozkładów.

4.3.4. Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości emisyjne

W celu określenia natury procesów niepromienistych w strukturach SiO_x zawierających nanokryształy krzemu, zbadano próbki wygrzewane w temperaturach od 900 do 1100°C. Jeżeli procesy niepromieniste mają związek z ucieczką nośników do poziomów defektowych w matrycy, gdzie następuje rekombinacja niepromienista, procesy te powinny być wyraźniejsze w strukturach wygrzewanych w niższych temperaturach, gdzie ilość defektów jest generalnie większa.

Rysunek 4.14 przedstawia wyniki pomiarów intensywności fotoluminescencji w funkcji temperatury, dla struktury wygrzanej w 1100°C. Cztery krzywe odpowiadają czterem różnym mocom wzbudzenia, od 1 do 40 mW. Wszystkie pomiary wykonano dla długości fali wzbudzającej wynoszącej $\lambda_{EXC}=360$ nm (laser Ar^+). Jak widać, zależność od mocy wzbudzenia jest bardzo silna i decyduje o charakterze przebiegu krzywej temperaturowej. Dla małych mocy intensywność fotoluminescencji niemal nie zmienia się w zakresie niskich temperatur, po czym zaczyna gwałtownie spadać po przekroczeniu temperatury około 100 K. Różnica intensywności emisji dla niskiej (10K) i wysokiej (300K) temperatury wynosi około 50%. Jest to typowy przebieg obserwowany w wielu półprzewodnikach, świadczący o istnieniu procesów niepromienistych tłumiących fotoluminescencję, które zostają aktywowane po przekroczeniu pewnej temperatury. Warto podkreślić, że badając temperaturowe przebiegi fotoluminescencji nie zaobserwowano typowego dla półprzewodników przesuwania się maksimum energii emisji. Może to świadczyć o tym, że

rekombinacja promienista nie jest związana bezpośrednio z rdzeniem nanokryształu, lecz raczej ze stanami powierzchniowymi położonymi poniżej najniższego poziomu wzbudzonego.



Rysunek 4.14 Unormowana fotoluminescencja w funkcji temperatury dla struktury wygrzanej w 1100°C zmierzona dla czterech mocy wzbudzenia długością fali 360 nm.

W miarę zwiększania mocy wzbudzenia zależność intensywności fotoluminescencji w funkcji temperatury zaczyna nabierać nietypowego charakteru. W zakresie niskich temperatur intensywność wzrasta, osiąga maksimum przy temperaturze wynoszącej około 120 K po czym następuje gwałtowny spadek fotoluminescencji. Takie nietypowe zależności intensywności fotoluminescencji od temperatury były już wcześniej obserwowane [65] w nanokryształach krzemowych i tłumaczone rozszczepieniem stanu ekscytonowego na stan singletowy i tripletowy [66]. Stan singletowy jest stanem o większej energii, aktywnym optycznie. Stan tripletowy, o niższej energii, jest natomiast stanem ciemnym, ze względu na spinowe reguły wyboru. Tak więc rekombinacja promienista może zachodzić jedynie z wyższego energetycznie stanu singletowego. Dla litego krzemu oddziaływanie spin-orbita jest słabe, natomiast w przypadku nanokryształów krzemowych zaczyna odgrywać znaczącą rolę. Powoduje mieszanie się stanu singletowego z tripletowym i stan tripletowy zaczyna

być częściowo optycznie aktywny. Absorpcja zachodzi tu jednak głównie do stanu singletowego, skąd dla niskich temperatur nośniki relaksują do stanu tripletowego z szybką zmianą spinu (*ang. spin-flip*). W efekcie, dla niskich temperatur, głównie stan tripletowy ulega obsadzeniu, wskutek czego emisja jest nieefektywna. W miarę wzrostu temperatury, stan singletowy zostaje zapełniony zgodnie ze statystyką Boltzmana i intensywność emisji z nanokryształów wzrasta. Powyżej pewnej temperatury aktywowany zostaje jednak proces tłumiący fotoluminescencję, co powoduje spadek intensywności.

Powyższe wytłumaczenie zachowania intensywności fotoluminescencji w funkcji temperatury nie pasuje jednak do całości otrzymanych wyników eksperymentalnych. Rysunek 4.14 pokazuje, że dla małej mocy wzbudzenia, krzywa temperaturowa nie wykazuje charakterystycznego narostu przewidywanego przez model singlet-triplet. Wydaje się, że narost związany z obsadzaniem wyższych energetycznie stanów singletowych powinien być obserwowany niezależnie od mocy wzbudzenia. W szczególności, nie ma powodów dla których narost ten miałby być nieobecny dla małych mocy pobudzenia. W przypadku badanych struktur zmniejszanie mocy wzbudzenia powoduje jednak zmianę charakteru krzywej temperaturowej. Jak widać, dla małych mocy możliwe jest uzyskanie przebiegu „typowego”, podobnego do obserwowanych w tradycyjnych półprzewodnikach. W przypadku dużych mocy otrzymujemy przebieg „nietypowy”, tłumaczony dotąd rozszczepieniem singlet-triplet. Jest to bardzo ciekawy rezultat ponieważ pokazuje, że w zależności od warunków eksperymentalnych (tj. mocy wzbudzenia) możliwe jest odtworzenie wszystkich zależności temperaturowych, jakie były dotąd publikowane w pracach dotyczących nanokryształów krzemu.

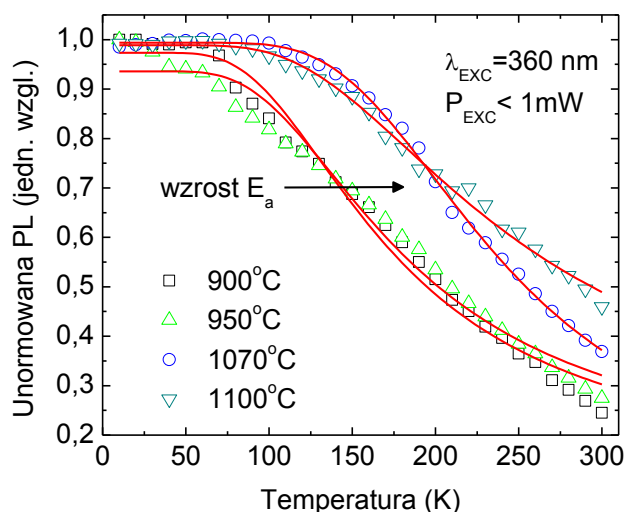
Ponieważ proces wzrostu intensywności fotoluminescencji obserwowany w zakresie niskich temperatur zależy od mocy (jest wyraźniejszy dla dużych mocy i zanika dla mocy małych), może być procesem związanym z termicznym odzyskiwaniem wcześniej utraconych

nośników (*carrier recovery process*). Dla przykładu, nanokryształ może zostać zjonizowany w procesie Augera, który jest efektywny dla wysokich mocy wzbudzenia. Utracone w takim procesie wysokoenergetyczne nośniki trafiają do poziomów defektowych matrycy. W trakcie niepromienistej relaksacji mogą zostać przywrócone do niższego energetycznie stanu emisyjnego nanokryształu (np. stanów powierzchniowych) w procesie aktywowanym termicznie. W ten sposób matryca staje się rezerwuarem nośników wcześniej utraconych z nanokryształu. Efekt odzyskiwania nośników nabiera znaczenia dopiero w granicach dużych mocy wzbudzenia, kiedy procesy Augera jonizujące nanokryształ stają się efektywne. Dla dużych mocy w matrycy istnieje więc więcej nośników, które mogą zostać termicznie przywrócone do stanu emisyjnego nanokryształu. W przypadku małych mocy efektu odzyskiwania nośników nie obserwuje się. Takie wytłumaczenie pozwala wyjaśnić – przynajmniej jakościowo - obserwowane w eksperymencie przebiegi temperaturowe emisji i ich silną zależność od mocy wzbudzenia. Istnienie poziomów defektowych w matrycy zostało już wcześniej zasugerowane w wyniku analizy mocno niewykładniczych zaników fotoluminescencji.

Rysunek 4.15 pokazuje przebiegi temperaturowe fotoluminescencji otrzymane dla małej mocy wzbudzenia dla struktur wygrzewanych w różnych temperaturach. We wszystkich przypadkach intensywność emisji jest stała w zakresie niskich temperatur, po czym gwałtownie spada dla temperatur wyższych. Oznacza to istnienie termicznie aktywowanego procesu tłumienia fotoluminescencji o energii aktywacji E_a , który można w przybliżeniu opisać za pomocą wyrażenia:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_a / k_B T)} \quad (4.14)$$

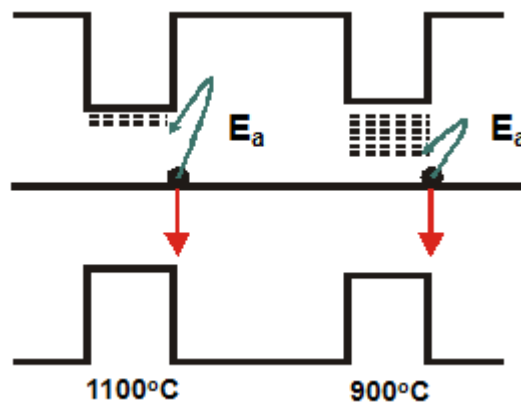
gdzie I_0 jest początkową intensywnością fotoluminescencji (unormowaną do jedynek), E_a energią aktywacji procesu gaszącego emisję, A pewną stałą, a k_B stałą Boltzmana.



Rysunek 4.15 Unormowane przebiegi temperaturowe intensywności fotoluminescencji otrzymane dla małej mocy wzbudzenia ($P_{\text{EXC}} < 1 \text{ mW}$, taka sama dla wszystkich struktur) dla struktur wygrzewanych w różnych temperaturach.

Rysunek 4.15 przedstawia dopasowanie powyższego modelu do wyników eksperymentalnych. Dopasowanie nie jest idealne w przypadku niskich temperatur wygrzewania (900 i 950°C). Jego jakość polepsza się jednak dla struktur wygrzewanych w wysokich temperaturach, co może być związane z większą jednorodnością strukturalną próbek. Wyznaczone z modelu energie aktywacji wynoszą 37 meV, 35 meV, 72 meV i 56 meV dla struktur wygrzewanych odpowiednio w temperaturach 900, 950, 1070 i 1100°C. Ze względu na nienajlepszą jakość dopasowania błąd wyznaczonych wartości jest dość duży, co nie przeszkadza jednak w dostrzeżeniu pewnych ogólnych tendencji. Porównując energie aktywacji struktur wygrzewanych w zakresie temperatur 900 – 950°C oraz 1070 – 1100°C, widać wyraźnie, że energia aktywacji wzrosła dla struktur wygrzewanych w wyższych temperaturach (1070 - 1100°C). Proces tłumiący fotoluminescencję jest więc łatwiej dostępny w przypadku struktur wygrzewanych w mniejszych temperaturach. Może być to związane z porządkowaniem się matrycy w miarę wzrostu temperatury wygrzewania, które potwierdzone zostało badaniami FTIR. Jeżeli proces tłumiący

intensywność fotoluminescencji jest związany z aktywowaną termicznie ucieczką nośników ze stanu emitującego (np. poziomy powierzchniowe, na co wskazuje brak zależności położenia pików emisji od temperatury) do stanów defektowych, to należy spodziewać się, że proces ten będzie grał większą rolę w przypadku struktur wygrzewanych w niższych temperaturach. Całkowity spadek intensywności fotoluminescencji w przedziale temperatur 10 – 300 K powinien być więc najmniejszy dla struktury wygrzanej w najwyższej temperaturze, co faktycznie zostało zaobserwowane (Rysunek 4.15). Kwestią osobną jest wyjaśnienie, z czym związana jest energia aktywacji. Ponieważ rośnie ona dla większych temperatur wygrzewania, wydaje się, że może być związana z ogonami w gęstości stanów nanokryształu. Zostało to schematycznie przedstawione na rysunku poniżej.

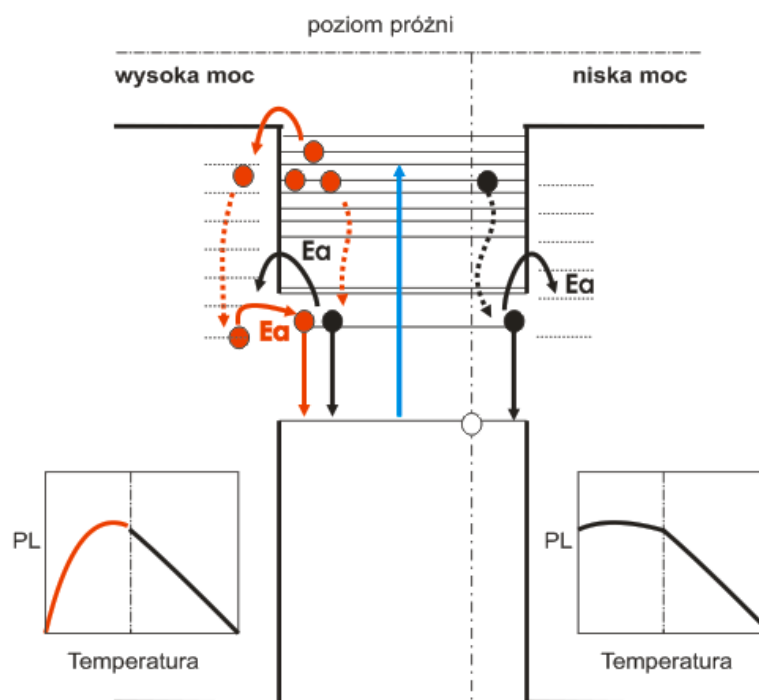


Rysunek 4.16 Związana z ogonami gęstości stanów nanokryształów energia aktywacji. Nośniki uciekają wskutek termicznej aktywacji z poziomu emisyjnego (stan powierzchniowy) do ogona gęstości stanów, którego długość zależy od temperatury wygrzewania struktury.

W przypadku struktur wygrzewanych w niższych temperaturach, istnieje więcej poziomów defektowych skutkujących dłuższymi ogonami w gęstości stanów nanokryształu. Jeżeli proces aktywowany termicznie związany jest z ucieczką z poziomu powierzchniowego (stan emisyjny) do ogonów gęstości stanów, to w przypadku niskich temperatur wygrzewania energia aktywacji może być mniejsza. W miarę jak temperatura wygrzewania rośnie, poprawia

się również jakość strukturalna próbek, a więc ogony gęstości stanów ulegają skróceniu. Poziom emisyjny nie przesuwają się jednak, co skutkuje większą energią aktywacji procesu tłumiącego luminescencję.

Rysunek 4.17 podsumowuje zjawiska jakie mogą zachodzić w nanokryształach w zależności od temperatury i mocy wzbudzenia. Dla niskiej mocy (prawa część rysunku) mamy do czynienia z sytuacją klasyczną. Spadek intensywności luminescencji powyżej pewnej temperatury związany jest z aktywowanym termicznie procesem tłumienia luminescencji. Procesem tym może być np. nierezonansowe tunelowanie (z udziałem fononu) do stanów defektowych, lub niepromienista relaksacja z udziałem fononów. Ten sam proces odpowiada za tłumienie luminescencji w reżimie wysokich mocy wzbudzenia.



Rysunek 4.17 Schemat przedstawiający możliwe scenariusze utraty i odzyskiwania nośników w nanokryształach (wysoka i niska moc). W efekcie otrzymuje się dwa rodzaje przebiegów temperaturowych intensywności fotoluminescencji.

Dodatkowo, w przypadku wysokich mocy (lewa część rysunku) mamy do czynienia z kolejnym procesem. Ponieważ liczba wzbudzonych nośników

jest duża, mogą one uciekać do stanów defektowych w matrycy np. wskutek jonizacji Augera lub tunelując przez barierę potencjału. W przypadku małych mocy tunelowanie przez barierę potencjału jest nieefektywne, ponieważ nośniki szybko relaksują do stanu emitującego. W przypadku dużych mocy relaksacja jest jednak utrudniona (trwa dłużej), ze względu na większą liczbę wzbudzonych nośników. Wskutek tego efektu zapełnienia stanów w nanokryształach, prawdopodobieństwo tunelowania wzrasta. Nośniki, które uciekły w ten sposób nie są całkowicie utracone – po relaksacji energetycznej mogą wrócić do stanu emitującego w procesie aktywowanym termicznie. W ten sposób przyczyniają się do początkowego wzrostu intensywności fotoluminescencji w zakresie niższych temperatur.

Zaproponowana interpretacja pozwala wyjaśnić w sposób jakościowy uzyskane wyniki eksperymentalne. W celu głębszej weryfikacji tej teorii w przyszłości konieczne będzie jednak przeprowadzenie pomiarów zaniku fotoluminescencji w funkcji temperatury.

5. Wielowarstwy tlenkowo-krzemowe

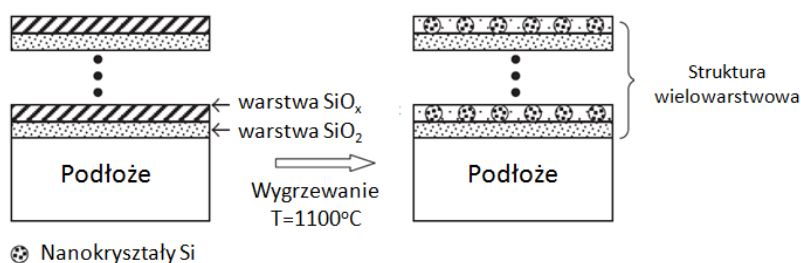
W tej części pracy przedstawione są wyniki badań dla wielowarstw ($\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$) \cdot n zawierających nanokryształy krzemu. Badane struktury osadzone zostały metodą rozpylania jonowego w laboratorium ARC Photovoltaics Centre of Excellence, University of New South Wales, w Sydney w Australii. Badania strukturalne (dyfrakcja promieni rentgenowskich - XRD, transmisyjna mikroskopia elektronowa - TEM, spektroskopia fotoelektronów - XPS) zostały przeprowadzone w tym samym ośrodku.

5.1. Opis badanych struktur

Wielowarstwy tlenkowo-krzemowe ($\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$) \cdot n o dużej zawartości krzemu w warstwie SiO_x zostały naniesione techniką rozpylania magnetronego na podłoża kwarcowe. W pracy badano dwa rodzaje struktur (osadzonych w odrębnych procesach):

- (a) Struktury bez domieszek. W tym przypadku w procesie rozpylania jonowego wykorzystanym materiałem katody (ang. *target*) był krzem (Si, 4 cale) i kwarc (SiO_2 , 4 cale). Do katody SiO_2 podłączono źródło wysokiej częstotliwości (rf) natomiast do katody Si podłączono źródło stałoprądowe (dc). Warstwy SiO_x zostały napyłone przy równoczesnym wykorzystaniu materiału z obu katod. Warstwy SiO_2 zostały napyłone tylko z użyciem katody SiO_2 . Stechiometria x (stosunek atomowy tlenu do krzemu O/Si) w warstwie SiO_x była kontrolowana poprzez zmianę mocy obu źródeł. W ten sposób osadzono warstwy o stosunku O/Si wynoszącym 0.7, 0.86, 1.0, 1.3 (wartości wyznaczone z badań XPS).
- (b) Struktury domieszkowane atomami boru. W tym przypadku oprócz katod Si i SiO_2 zastosowano dodatkową katodę z boru (B, 2 cale) do której podłączono źródło wysokiej częstotliwości (rf). Zawartość boru w warstwie SiO_x była kontrolowana poprzez moc źródła rf (30 W). Dla porównania, wytworzono też struktury niedomieszkowane.

Rozpylanie jonowe przeprowadzono z użyciem argonu (Ar) pod ciśnieniem 1.5 mTorr (ciśnienie było utrzymywane na stałym poziomie podczas procesu osadzania). Wytworzone struktury składały się z 15 dwu-warstw $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Po osadzeniu struktury zostały wygrzane w temperaturze 1100°C , w celu wytworzenia nanokryształów krzemu w warstwie SiO_x i krystalizacji warstwy SiO_2 (Rysunek 5.1). Wygrzewanie przebiegało w atmosferze azotowej i trwało 1 godzinę. W przypadku struktur domieszkowanych borem ustalono na podstawie badań XPS, że przy mocy katody 30 W, koncentracja boru wynosiła około 1% atomowy.



Rysunek 5.1 Wielowarstwy tlenkowo-krzemowe zawierające nanokryształy krzemu. Nanokryształy powstają w drodze dyfuzji nadmiarowego krzemu w warstwie SiO_x pod wpływem wygrzewania w $T=1100^\circ\text{C}$.

Podsumowując, badane struktury to wielowarstwy $(\text{SiO}_x/\text{SiO}_2) \cdot 15$ o wartościach $x=0.7, 0.86, 1.0, 1.3$. Badano struktury zarówno niedomieszkowane jak i zawierające dodatkowo bor w warstwie SiO_x . Koncentracja boru wynosiła 1% at.

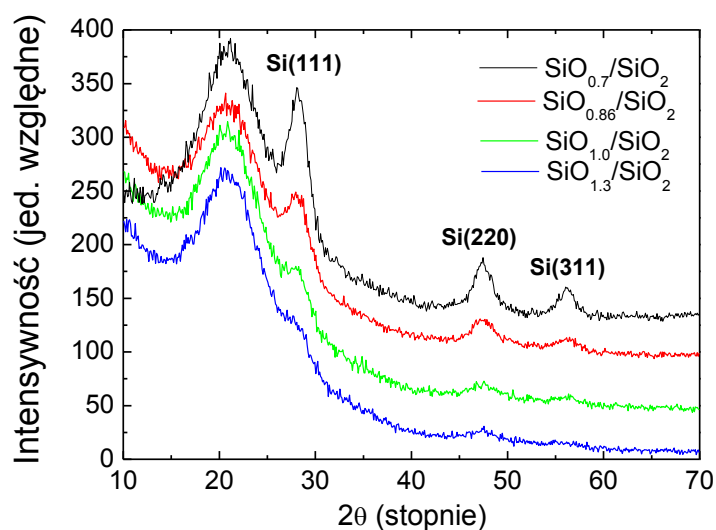
5.2. Wyniki badań strukturalnych

5.2.1. Struktury o różnej koncentracji krzemu

Wielowarstwy o różnym stosunku O/Si wynoszącym 0.7, 0.86, 1.0 i 1.3 wygrzane w temperaturze 1100°C zostały poddane badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Rysunek 5.2 pokazuje wyniki badań dyfrakcyjnych. Szeroki refleks przy ok. 21.0° pochodzi od amorficznego SiO_2 . Pozostałe refleksy występujące przy $28.4^\circ, 47.4^\circ$ i 56.3° powstają w wyniku odbicia

odpowiednio od płaszczyzn Si(111), Si(220) i Si(311) krystalicznego krzemu. Jest to dowód, że po wygrzaniu struktur w wysokiej temperaturze następuje separacja faz i formowane są nanokryształy krzemu. Intensywność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od krzemu maleje wraz ze wzrostem O/Si i jest najmniejsza przy O/Si=1.3. Jest to prawdopodobnie związane z gęstością nanokryształów, która maleje ze spadkiem koncentracji nadmiarowego krzemu.



Rysunek 5.2 Widma XRD dla struktur o różnej zawartości krzemu, wygrzanych w temperaturze 1100°C. Krzywe przesunięto w pionie dla czytelności wykresu.

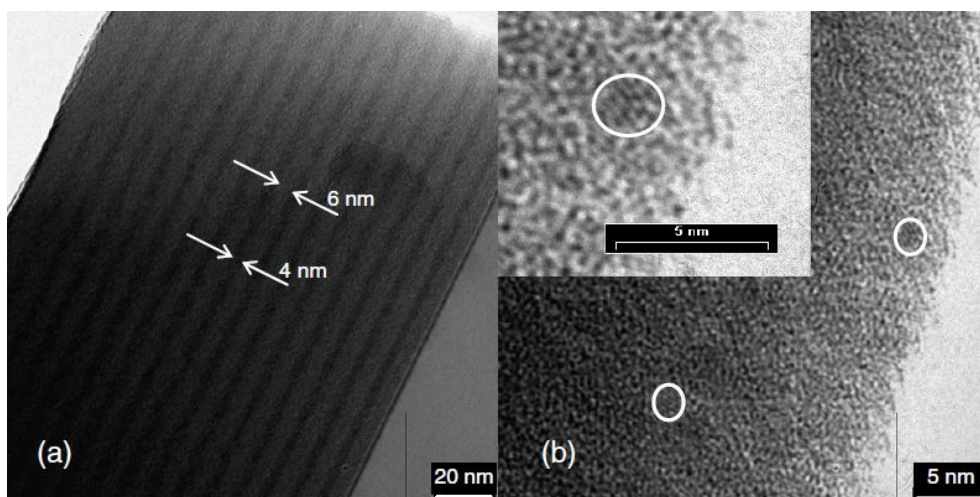
Korzystając z równania Scherrera [67] można oszacować średni rozmiar L nanokryształów powstałych w matrycy tlenkowej:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos(\theta)} \quad (5.1)$$

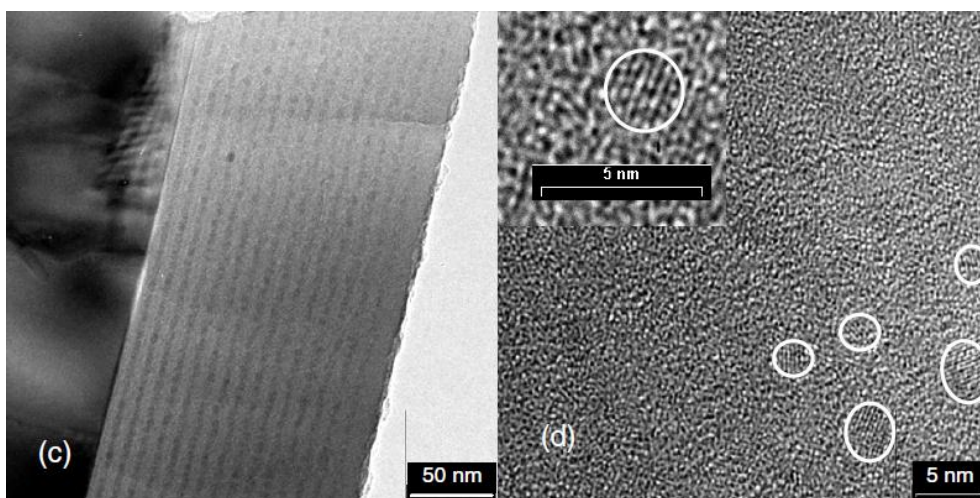
gdzie $\lambda=0.154$ nm (długość fali promieniowania Cu $K\alpha$), $\Delta 2\theta$ to skorygowana szerokość połówkowa refleksu przy kącie θ . Zakładając sferyczny kształt, obliczona w ten sposób średnica nanokryształu (w kierunku prostopadłym do 111) maleje wraz ze wzrostem O/Si i wynosi 4.3 nm, 3.8 nm, 3.5 nm, 2.4 nm odpowiednio dla O/Si równych 0.7, 0.86, 1.0 i 1.3. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ jak pokazują inne prace [47], średni rozmiar nanokryształu powinien maleć wraz ze spadkiem

koncentracji nadmiarowego krzemu (dla danej temperatury wygrzewania). Podane wartości należy traktować tylko jako oszacowanie, ponieważ w równaniu Scherrera nie zostały uwzględnione naprężenia, które również mogą modyfikować szerokość refleksów dyfrakcyjnych.

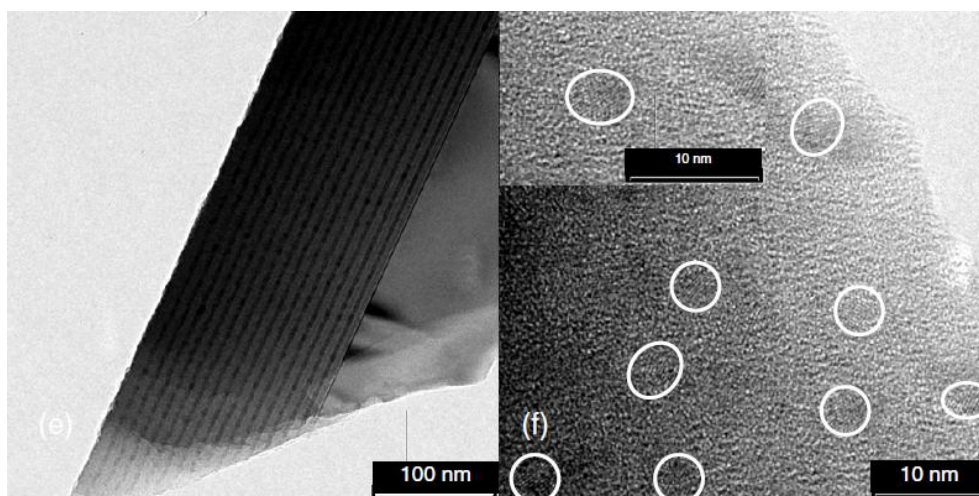
Bardziej bezpośrednią metodą pozwalającą wyznaczyć rozmiar nanokryształów są badania TEM (Rysunek 5.3 - Rysunek 5.7). Wyniki tych badań przedstawione są poniżej. Wielowarstwowa struktura próbek jest dobrze widoczna na zdjęciach przekroju. Jasne pasy oznaczają tu warstwę separującą SiO_2 , ciemne są warstwą zawierającą nanokryształy.



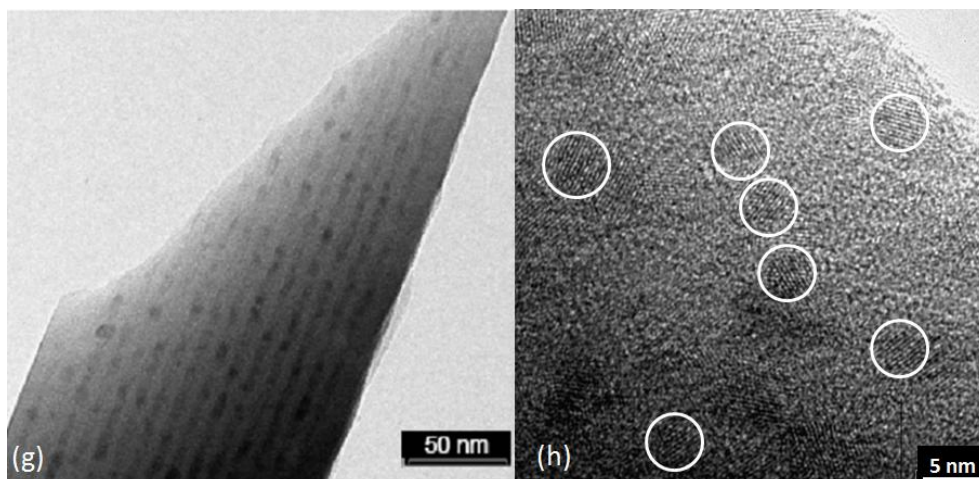
Rysunek 5.3 Zdjęcia TEM (a) przekroju wielowarstwy i (b) płaszczyzny dla O/Si=1.3.



Rysunek 5.4 Zdjęcia TEM (c) przekroju wielowarstwy i (d) płaszczyzny dla O/Si=1.0.



Rysunek 5.5 Zdjęcia TEM (e) przekroju wielowarstwy i (f) płaszczyzny dla $O/Si=0.86$.

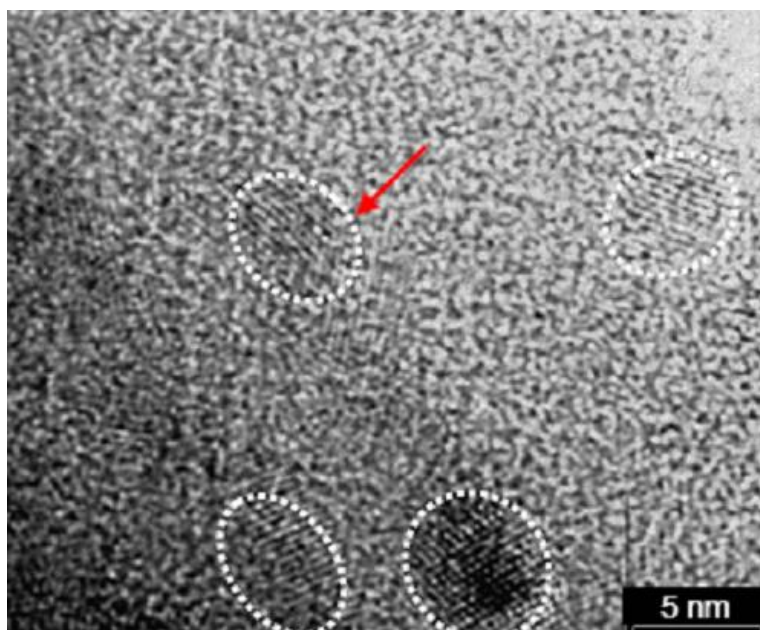


Rysunek 5.6 Zdjęcia TEM (g) przekroju wielowarstwy i (h) płaszczyzny dla $O/Si=0.7$.

Grubość warstwy SiO_2 wynosi około 6 nm podczas gdy grubość warstwy zawierającej nanokryształy to około 4 nm. Te grubości nie zmieniają się od próbki do próbki, co świadczy o dobrej kontroli procesu depozycji.

Oprócz przekrojów wyniki TEM zawierają również zdjęcia w płaszczyźnie próbek. Można na nich odnaleźć obszary uporządkowanych płaszczyzn krystalicznych, zaznaczone białymi kółkami. Są to nanokryształy krzemowe, których rozmiar zmienia się wraz z stosunkiem O/Si . Rysunek 5.7 przedstawia w powiększeniu zdjęcie obszaru płaszczyzny z widocznymi nanostrukturami krystalicznymi (próbka $O/Si=0.7$). Korzystając z takich powiększeń można określić rozmiary nanokryształów.

Zawierają się one w przedziałach 4 - 5 nm, 4 - 4.5 nm, 3 - 3.5 nm i 2.2 - 2.5 nm dla O/Si równych odpowiednio 0.7, 0.86, 1.0, 1.3. Jak widać mamy do czynienia z pewnym rozkładem rozmiarów nanokryształów. Średni rozmiar maleje jednak zdecydowanie wraz ze spadkiem koncentracji nadmiarowego krzemu, potwierdzając tym samym tendencje otrzymane z pomiarów XRD.



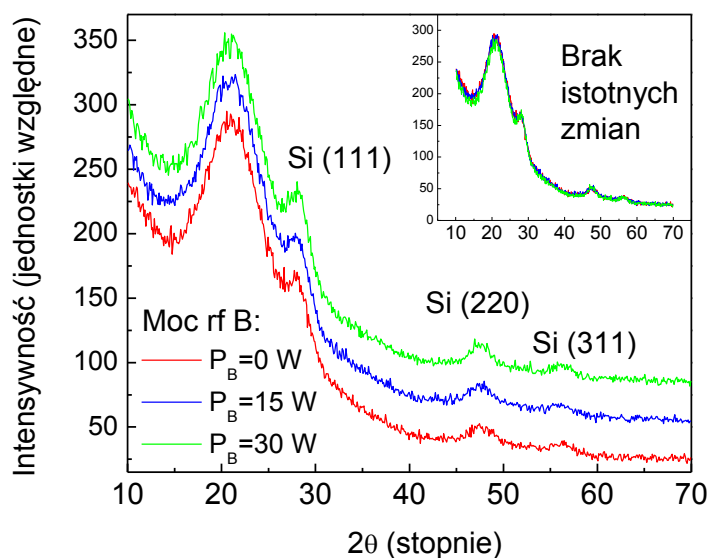
Rysunek 5.7 Część obszaru próbki O/Si=0.7 w powiększeniu z zaznaczonymi nanokryształami krzemowymi. Widoczna jest wyraźnie struktura krystaliczna.

5.2.2. Struktury domieszkowane borem

Domieszkowanie nanokryształów krzemu atomami boru z wykorzystaniem techniki rozpylania jonowego jest bardzo trudnym zadaniem. Jak pokazują obliczenia teoretyczne, energia potrzebna na zastąpienia atomu krzemu atomem boru wewnątrz nanokryształu jest dosyć duża i znacznie wzrasta wraz ze spadkiem rozmiaru nanokryształu [68]. Co więcej, energia ta jest dużo mniejsza, jeżeli zamiana atomu boru z atomem krzemu następuje przy powierzchni nanokryształu. W ten sposób prawdopodobieństwo wbudowania się domieszki wewnątrz nanokryształu w procesie dyfuzyjnym

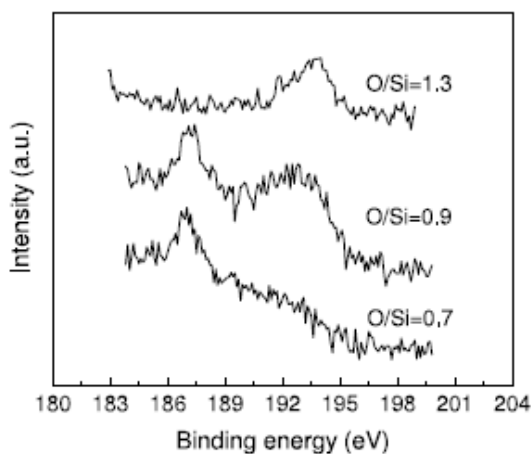
jest niewielkie. Należy się spodziewać, że większość atomów boru znajduje się w matrycy lub na styku nanokryształ/matryca. Z tej przyczyny w niniejszej pracy atomy domieszki są traktowane jako zanieczyszczenie, pogarszające jakość strukturalną matrycy, w której znajdują się nanokryształy. W części zawierającej wyniki spektroskopii optycznej, badany jest więc wpływ nieuporządkowania wywołanego atomami domieszki na właściwości optyczne nanokryształów.

Rysunek 5.8 zawiera widma dyfrakcyjne wygrzanych w 1100°C struktur o stosunku $\text{O/Si}=1.0$ osadzonych przy trzech różnych mocach katody borowej. Jak widać refleksy odbiciowe $\text{Si}(111)$, $\text{Si}(220)$, $\text{Si}(311)$ są obecne przy wszystkich trzech mocach co oznacza, że nanokryształy krzemowe zostały uformowane. Poza tym, w miarę domieszkowania atomami boru, widma dyfrakcyjne nie wykazują istotnych różnic. Oznacza to, że wprowadzenie domieszki do warstw SiO_x nie wpływa w znaczący sposób na formowanie się nanokryształów. Jest to zgodne również z innymi badaniami tego typu struktur [69].



Rysunek 5.8 Widma dyfrakcji promieni rentgenowskich dla struktur o stosunku $\text{O/Si}=1.0$, wygrzanych w 1100°C , dla trzech różnych mocy katody z borem (0 - 30 W). W prawym górnym rogu widma nałożono na siebie w celu ukazania braku istotnych różnic w widmach XRD dla domieszkowanych i niedomieszkowanych struktur.

Badania XPS [69] wykonane dla podobnych wielowarstw w ośrodku w Australii, z którego pochodzą próbki wykazały, że tworzenie wiązań boru z innymi atomami jest istotnie uwarunkowane ilością tlenu w matrycy. Dla struktur o wysokim stosunku $O/Si=1.3$ (duża zawartość tlenu) sygnał związany z wiązaniami B-Si (przy 188/187 eV) praktycznie zanikał, za to dobrze widoczny był sygnał pochodzący od wiązań B-O (przy 193 eV). W miarę zmniejszania stosunku O/Si pojawiał się sygnał związany z wiązaniami B-Si, a sygnał od wiązań B-O malał. W skrajnym przypadku, dla $O/Si=0.7$, sygnał B-O był prawie niewidoczny, a sygnał B-Si bardzo wyraźny.



Rysunek 5.9 Widma XPS otrzymane dla trzech struktur domieszkowanych borem. Zawartość boru jest taka sama, struktury różnią się tylko stosunkiem O/Si [69].

Na podstawie tych badań stwierdzono, że tworzenie się wiązań B-Si jest bardziej wydajne dla struktur o mniejszym stosunku O/Si . Najwydajniejsze łączenie atomów boru z krzemem uzyskano przy O/Si w przedziale 0.9 – 0.7. Wysoka zawartość tlenu ($O/Si=1.3$) faworyzowała natomiast powstawanie wiązań B-O kosztem wiązań B-Si. Wnioski te będą istotne w dalszej części pracy.

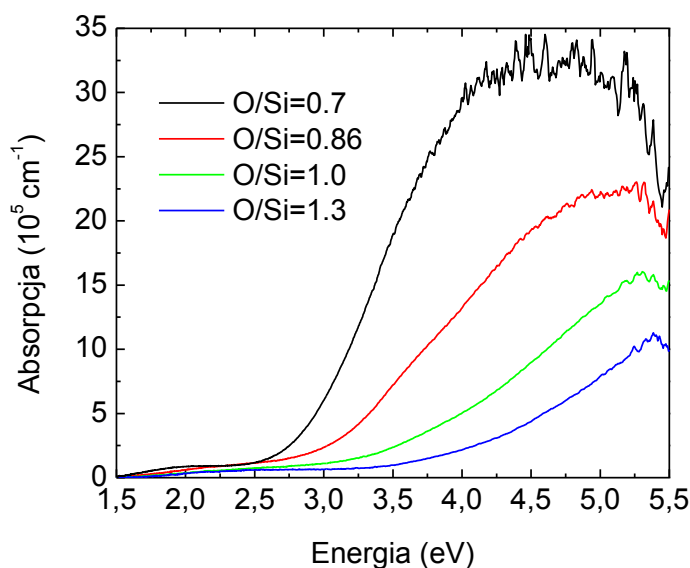
5.3. Badania optyczne wielowarstw w funkcji O/Si

5.3.1. Właściwości absorpcyjne

W celu wyznaczenia właściwości absorpcyjnych wielowarstw zmierzono widma transmisji (T) i odbicia (R). Następnie obliczono absorpcję korzystając z zależności:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \quad (5.2)$$

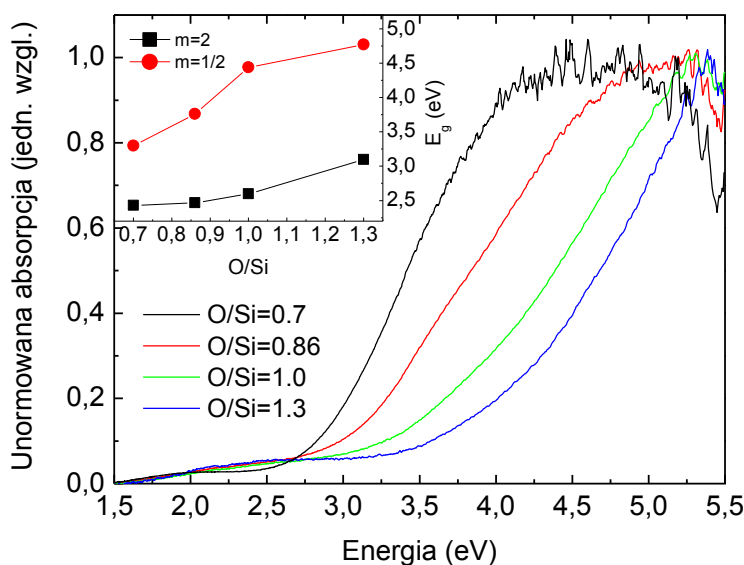
gdzie d oznacza czynną (absorbującą) grubość struktur, wyznaczoną z pomiarów strukturalnych (TEM; d jest takie samo dla wszystkich struktur). Rysunek 5.10 przedstawia otrzymane wyniki (wartości bezwzględne).



Rysunek 5.10 Absorpcja wielowarstw wyznaczona z pomiarów transmisji i odbicia dla struktur osadzonych przy różnych stosunkach O/Si.

Jak widać właściwości absorpcyjne różnią się mocno w zależności od stosunku O/Si. W ogólności wartość bezwzględna współczynnika absorpcji wielowarstwy rośnie w miarę zwiększania zawartości krzemu w strukturze, co prawdopodobnie związane jest z rosnącą gęstością nanokryształów w próbkach o mniejszym stosunku O/Si.

Rysunek 5.11 przedstawia widma absorpcji po unormowaniu do jedności w najwyższym punkcie. Taki sposób przedstawienia danych unaocznia silne przesuwanie się krawędzi absorpcji w stronę wyższych energii wraz ze wzrostem wartości O/Si. Podobnie jak w przypadku pojedynczych warstw, oszacowano przerwy optyczne korzystając ze wzoru Tauc'a. Bez względu na sposób obliczeń ($m=2$ lub $m=1/2$) przerwa energetyczna rośnie wraz ze wzrostem O/Si (wzrost od 2.43 eV do 3.10 eV w przypadku $m=2$ oraz od 3.30 eV do 4.77 eV dla $m=1/2$). Efekt ten należy powiązać ze zmianą rozmiaru nanokryształów (*quantum confinement effect*). Jak wykazały pomiary strukturalne, wraz ze wzrostem O/Si od 0.7 do 1.3 rozmiar nanokryształu zmniejsza się w przybliżeniu dwukrotnie. Jest to kolejny dowód na to, że dominująca, wysokoenergetyczna część widma absorpcji związana jest z nanokryształami krzemu.



Rysunek 5.11 Unormowane widma absorpcji. Widoczne jest przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę większych energii w miarę wzrostu O/Si (efekt rozmiarowy). Ramka – oszacowane z wzoru Tauc'a przerwy energetyczne (rosną ze wzrostem O/Si).

Ponadto, widmo absorpcji charakteryzuje się długimi ogonami w zakresie niskich energii (mniej więcej w przedziale 1.5 – 2.7 eV), które mogą być związane z amorficznym krzemem, bądź poziomami defektowymi matrycy.

Długość tych ogonów wydaje się być większa w przypadku wyższych wartości O/Si jednak ze względu na przesuwanie się krawędzi absorpcji trudno to stwierdzić jednoznacznie. Tabela 3 podsumowuje dotychczas uzyskane rezultaty.

O/Si	Rozmiar (nm) XRD	Rozmiar (nm) TEM	E_g (m=2)	E_g (m=1/2)
0.7	4.3	4.0 - 5.0	2.43	3.30
0.86	3.8	4.0 - 4.5	2.47	3.76
1.0	3.5	3.0 - 3.5	2.60	4.44
1.3	2.4	2.2 - 2.5	3.10	4.77

Tabela 3 Rozmiary nanokryształów na podstawie XRD i TEM oraz przerwy optyczne wielowarstw wyznaczone ze wzoru Tauca dla m=2 i m=1/2.

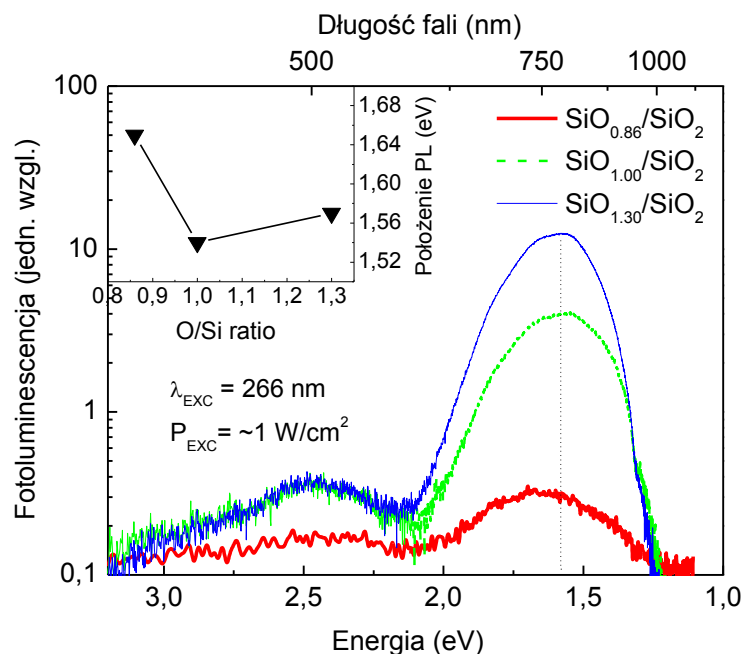
5.3.2. Właściwości emisyjne

W celu zbadania wpływu zawartości krzemu (parametr O/Si) na właściwości emisyjne wielowarstw zmierzono widma fotoluminescencji. Rysunek 5.12 przedstawia rezultaty otrzymane dla długości fali pobudzenia 266 nm. Badane struktury charakteryzują się szerokimi pasmami emisji położonymi pomiędzy 1.55 a 1.65 eV. Te dobrze znane w literaturze pasma związane są z nanokryształami krzemowymi [69]. W miarę zwiększania zawartości krzemu w strukturach następuje mocny spadek intensywności fotoluminescencji. W przypadku próbki o stosunku O/Si=0.7 nie udało się uzyskać sygnału emisji nawet przy zastosowaniu większych mocy pobudzenia.

Oprócz pasma emisyjnego związanego z nanokryształami, w obszarze wysokich energii zaobserwować można dodatkową emisję związaną prawdopodobnie z rekombinacją promienistą na poziomach defektowych w matrycy, której maksimum znajduje się przy 2.5 eV i nie zależy od stosunku O/Si. Stosunek intensywności tej emisji do emisji związanej z nanokryształami zmienia się z O/Si i jest najbardziej niekorzystny w przypadku O/Si=0.86. Może to świadczyć o większym

udziale procesów związanych z rekombinacją na defektach w przypadku struktur o mniejszej wartości O/Si.

Rysunek 5.12 pokazuje również, że w przypadku emisji nie zaobserwowano żadnych wyraźnych efektów rozmiarowych. Położenie pasma fotoluminescencji nie przesuwają się zgodnie z przewidywaniami modelu *quantum confinement*. Maksimum emisji w przypadku struktur zawierających najmniejsze nanokryształy (O/Si=1.3), jest wręcz przesunięte w stronę niższych energii w stosunku do struktur zawierających większe nanokryształy (O/Si=0.86).

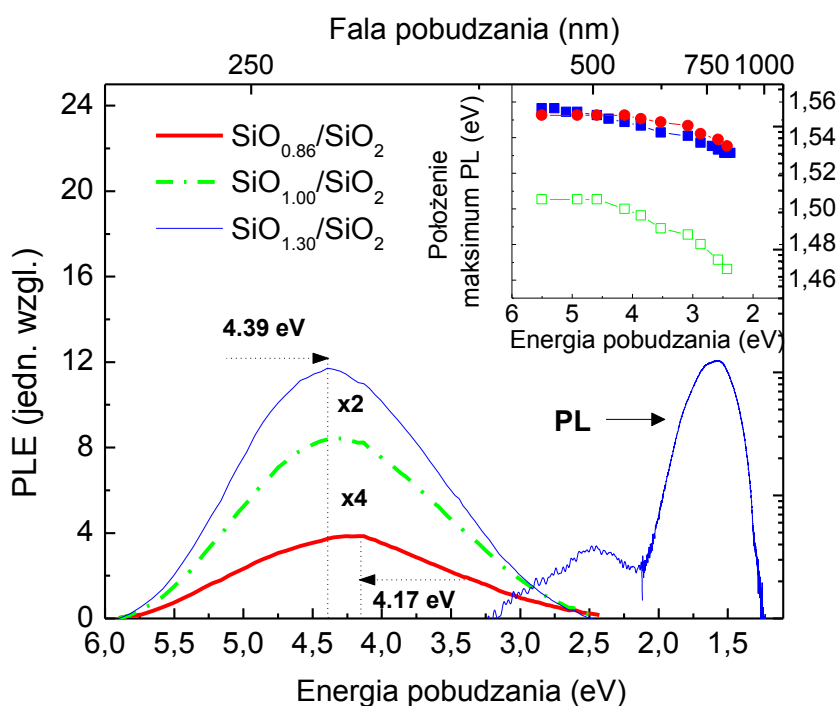


Rysunek 5.12 Widma fotoluminescencji uzyskane dla badanych wielowarstw. Emisja przy około 1.6 eV jest związana z nanokryształami krzemu. Ramka wewnętrzna – położenie maksimum fotoluminescencji w funkcji O/Si.

Ponadto, jak pokazują obliczenia teoretyczne, w przypadku nanokryształów krzemu o rozmiarze 2.5 nm, emisja związana z rekombinacją poprzez poziom HOMO-LUMO powinna znajdować się pomiędzy 2.0 – 2.2 eV [18]. Podobne rozmiary nanokryształów zawiera struktura O/Si=1.3, dla której emisja znajduje się jednak przy 1.57 eV. Takie zachowanie może świadczyć o tym, że obserwowana fotoluminescencja związana jest ze stanami powierzchniowymi nanokryształów, których energia leży wewnątrz przerwy

HOMO-LUMO i nie zależy od rozmiaru równie mocno co przerwa optyczna.

Rysunek 5.13 przedstawia widma pobudzenia fotoluminescencji zmierzone dla badanych struktur. We wszystkich przypadkach otrzymane pasma absorpcyjne są bardzo szerokie i rozciągają się na przestrzeni kilku elektronowoltów. Maksimum tych pasm przesuwa się nieznacznie od 4.17 eV (O/Si=0.86) do 4.39 eV (O/Si=1.3). Takie szerokie pasma absorpcyjne mogą być związane z rozkładem rozmiarów nanokryształów, który występuje w badanych strukturach. Rozkład ten skutkuje również zaobserwowanym przesuwaniem się położenia maksimum fotoluminescencji w funkcji energii wzbudzenia. Jak widać w ramce do Rysunku 5.13, położenie maksimum fotoluminescencji zależy od energii wzbudzenia. W miarę zwiększania energii wzbudzenia położenie pasm emisyjnych przesuwa się w stronę większych energii.



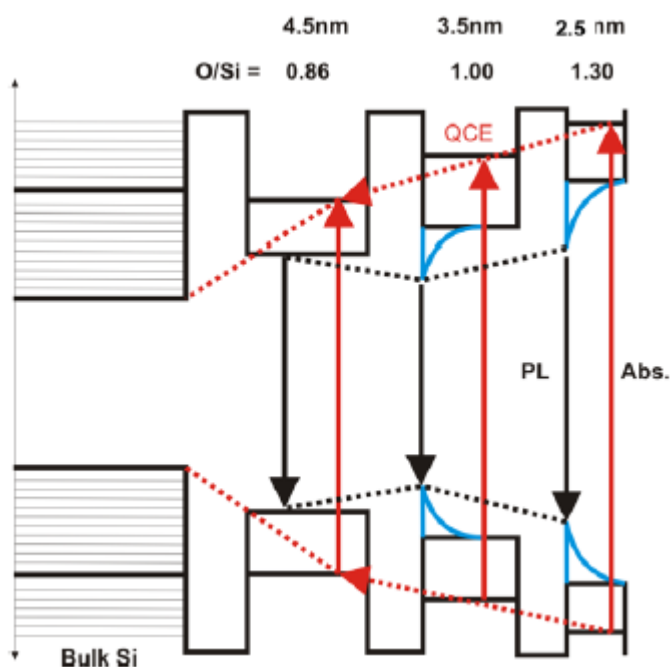
Rysunek 5.13 Widma pobudzenia fotoluminescencji (PLE) otrzymane dla struktur w funkcji O/Si. Prawa strona rysunku pokazuje dodatkowo widmo fotoluminescencji struktury O/Si=1.3. W ramce przedstawiono jak zachowuje się położenie pasm emisyjnych w funkcji energii wzbudzenia.

Efekt ten wytłumaczyć można wzbudzeniem coraz to mniejszych nanokryształów o większej przerwie optycznej. Wzbudzone nośniki relaksują następnie niepromieniście do odpowiedzialnego za emisję poziomu leżącego w przerwie HOMO-LUMO. Położenie tego poziomu w nanokryształach o różnym rozmiarze zależy m.in. od stopnia utlenienia powierzchni nanokryształu oraz w mniejszej mierze od rozmiaru. W efekcie, pasmo emisji, które jest złożeniem procesów emisyjnych pochodzących od wielu nanokryształów, ulega przesunięciu. Przesunięcie to nie jest jednak duże (ok. 50 meV). Powyżej pewnej energii wzbudzenia położenie pasma fotoluminescencji przestaje się zmieniać. Ten efekt nasycenia może być związany z tym, że nanokryształy o wszystkich możliwych rozmiarach biorą już udział w procesach emisyjnych.

Rysunek 5.13 pokazuje również, że maksima absorpcji i emisji są względem siebie bardzo mocno przesunięte (około 2.8 eV). Wynik ten jest zgodny z przewidywaniami teoretycznymi. Jak wynika z obliczeń metodą ciasnego wiązania [24], absorpcja na stanach leżących w pobliżu przerwy HOMO-LUMO jest bardzo słaba i trudna do obserwacji w eksperymencie. Ponadto, odpowiedzialna za absorpcję urojona część funkcji dielektrycznej dla nanokryształów o rozmiarze od 2 do 3 nm wykazuje wartość maksymalną w przedziale 4 – 5 eV. Dość dobrze zgadza się to z otrzymanymi widmami PLE, które w pierwszym przybliżeniu oddają kształt krzywej absorpcyjnej. Zgodnie z teorią, wysokoenergetyczna część urojonej funkcji dielektrycznej zależy od rozmiaru bardzo słabo. Podobnie jest z widmami PLE, które nie przesuwają się znacząco w funkcji O/Si. Ponieważ stan emisyjny leży wewnątrz przerwy HOMO-LUMO, przesunięcie między maksimum absorpcji i emisji jest bardzo duże.

Rysunek 5.14 podsumowuje dotychczasowe wnioski. Przedstawiono na nim procesy absorpcji i emisji w nanokryształach krzemu w wielowarstwie tlenkowej. Efekty rozmiarowe są tu obserwowane głównie w procesach absorpcyjnych. Ze względu na bardzo słabą siłę oscylatora dla przejść HOMO-LUMO wyznaczone eksperymentalnie energie przerw

optycznych odpowiadają przesuwaniu się z rozmiarem stanów leżących nieco wyżej energetycznie (są zawyżone w porównaniu do przewidywań teoretycznych). W procesach emisyjnych nie obserwuje się efektów rozmiarowych, nawet dla bardzo małych nanokryształów (~2.5 nm). Jest to związane z istnieniem ogonów gęstości stanów, po których wzbudzone w nanokryształach nośniki relaksują do stanu emitującego. Energia tego stanu nie zmienia się mocno z rozmiarem nanokryształu. Ogony ulegają jednak wydłużeniu w miarę wzrostu O/Si, co wydaje się być widoczne w krzywych absorpcji.

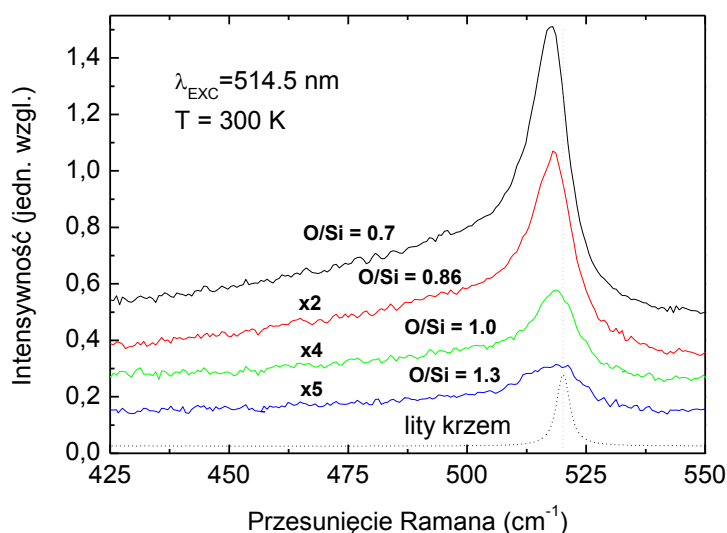


Rysunek 5.14 Schematyczne przedstawienie procesów absorpcji i emisji w wielowarstwach zawierających nanokryształy krzemu o różnym rozmiarze (różnym stosunku O/Si). Czerwone strzałki oznaczają absorpcję, czarne emisję.

5.3.3. Rozpraszanie Ramana

Rysunek 5.15 przedstawia widma rozpraszania Ramana otrzymane dla struktur osadzonych przy różnym stosunku O/Si. Jako odniesienie pokazano również linię Ramanowską pochodzącą od litego krzemu przy 520 cm^{-1} (posłużyła do kalibracji spektrometru). Zmierzone linie Ramanowskie są kolejnym dowodem potwierdzającym istnienie nanokryształów krzemu w

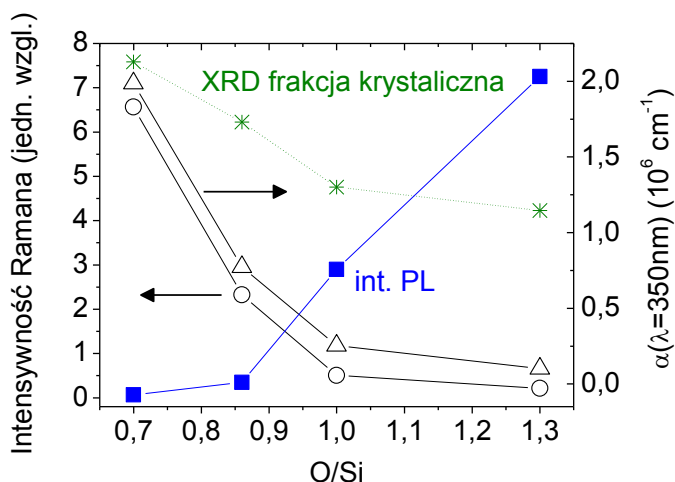
wielowarstwach. W zależności od stosunku O/Si widma rozpraszania Ramana różnią się między sobą intensywnością, szerokością i położeniem maksimum. W każdym przypadku składają się z węższej linii, pochodzącej od fazy krystalicznej z maksimum pomiędzy $517 - 519 \text{ cm}^{-1}$ oraz szerokiej przy około 480 cm^{-1} pochodzącej od fazy amorficznego krzemu. Linia pochodząca od rozpraszania na nanokryształach jest kilkakrotnie szersza w porównaniu do szerokości linii referencyjnego krzemu, a jej położenie zmienia się w zależności od stosunku O/Si.



Rysunek 5.15 Widma rozpraszania Ramana otrzymane dla wielowarstw tlenko-krzemowych o różnym stosunku O/Si. Jako odniesienie pokazano linię rozpraszania Ramana litego krzemu przy 520 cm^{-1} .

W celu analizy otrzymane widma poddano procesowi dopasowania linii teoretycznych. Zastosowano dwa rodzaje dopasowań. W pierwszym przybliżeniu widma modelowano za pomocą dwóch linii Gaussa, po jednej dla frakcji amorficznej i nanokrystalicznej. Drugim modelem był model lokalizacji przestrzennej fononów, taki jak opisany w rozdziale 4.3.1. Jedyną różnicą było ustawienie rozmiarów nanokryształów „na sztywno”, ponieważ są one znane na podstawie wyników strukturalnych (przyjęto średnie rozmiary z TEM). Dodatkowo, parametr lokalizacji przestrzennej fononów α mógł się zmieniać w pewnym zakresie. Na podstawie takich

obliczeń otrzymano wartości położenia linii Ramanowskiej nanokryształów, intensywności linii oraz szerokości połówkowej, w funkcji O/Si (Rysunek 5.16 oraz 5.18).



Rysunek 5.16 Intensywność linii Ramana, współczynnik wysokoenergetycznej absorpcji, frakcja krystaliczna oszacowana na podstawie XRD i intensywność fotoluminescencji, dla struktur o różnym stosunku O/Si.

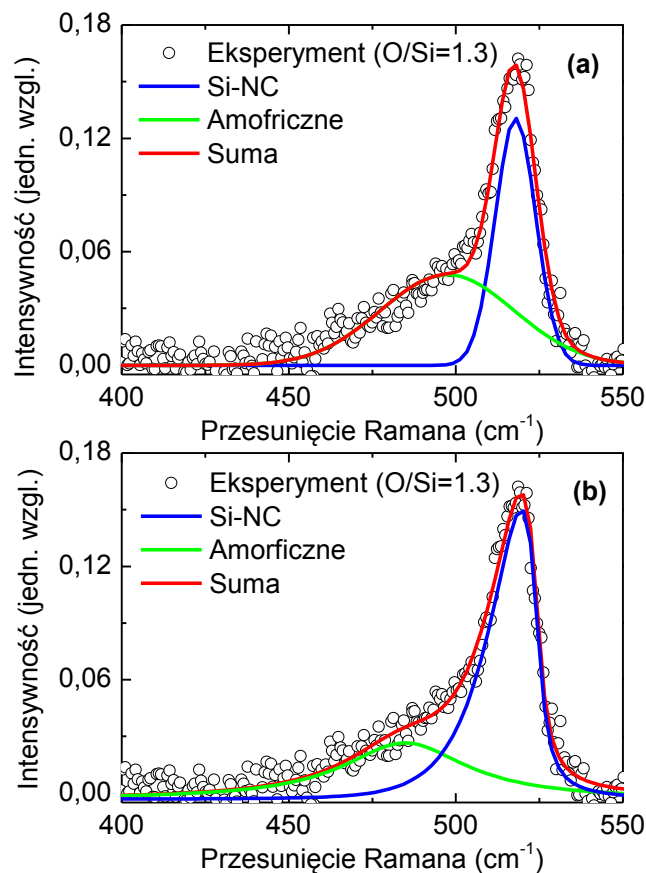
Oprócz wyników rozpraszania Ramana, analizie poddano również widma dyfrakcyjne (XRD) otrzymane dla struktur osadzonych przy różnych stosunkach O/Si. Na podstawie wyników XRD oszacowano zawartość frakcji krystalicznej w badanych strukturach korzystając ze wzoru [69]:

$$f_{Si-NC} = \frac{I_{Si(111)}}{I_{Si(111)} + I_{SiO_2}} \quad (5.3)$$

gdzie $I_{Si(111)}$ i I_{SiO_2} oznaczają odpowiednio intensywności linii dyfrakcyjnych pochodzących od krzemu (111) i SiO_2 .

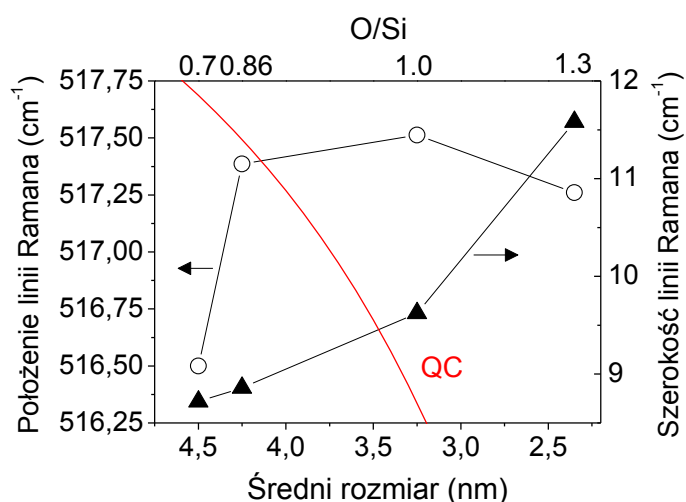
Rysunek 5.16 przedstawia wyniki obliczeń intensywności pasm linii rozpraszania Ramana oraz frakcji nanokryształów w wielowarstwie (na podstawie XRD). Dodatkowo na rysunku pokazano, jak zmienia się w funkcji O/Si współczynnik absorpcji w obszarze wysokich energii i intensywność fotoluminescencji. Jak widać, zarówno intensywność rozpraszania Ramanowskiego jak i zawartość w warstwach fazy

krystalicznej spada ze wzrostem O/Si. Identyczną tendencję otrzymano w przypadku współczynnika absorpcji wysokoenergetycznej (dla $\lambda=350\text{nm}$). Podobne zachowanie się w funkcji O/Si tych trzech wartości świadczy o tym, że wysokoenergetyczna absorpcja związana jest z nanokryształami krzemu. Biorąc pod uwagę również przesuwanie się krawędzi absorpcji, jest to kolejne już potwierdzenie tego zjawiska. Odwrotną tendencję wykazuje natomiast intensywność fotoluminescencji pochodzącej z nanokryształów. Jak widać (Rysunek 5.16) intensywność rośnie wraz ze wzrostem stosunku O/Si. Taka antykorelacja w stosunku do zachowania absorpcji, która maleje ze wzrostem O/Si, świadczyć może o istnieniu procesów rekombinacji niepromienistej, których wydajność rośnie w miarę zmniejszania O/Si. To zjawisko będzie przedyskutowane w dalszej części rozdziału.



Rysunek 5.17 Porównanie modeli dopasowania linii rozpraszania Ramana: (a) dwie krzywe Gaussa, oraz (b) model z lokalizacją przestrzenną fononów. Model (b) daje w wyniku lepsze dopasowanie. Dane eksperymentalne otrzymano dla O/Si=1.3.

Rysunek 5.17 przedstawia porównanie dwóch modeli wykorzystanych przy analizie widm Ramana. Z oczywistych względów krzywe opisujące rozpraszanie na nanokryształach różnią się między sobą. Model lokalizacji przestrzennej fononów uwzględnia niesymetryczny kształt linii rozpraszania Ramana. Inny jest też wkład frakcji amorficznej w zależności od modelu. Z tego względu wyniki końcowe – położenia pików i poszerzenia również różnią się między sobą. Jak zobaczymy za chwilę bez względu na to pewne ogólne wnioski mogą zostać wyciągnięte. Unaocznia to jednak fakt, że w ogólności analiza widm Ramanowskich w nanokryształach nie jest sprawą prostą. Warto dodać, że mimo różnic w modelach tendencja intensywności pasma rozpraszania na nanokryształach jest taka sama jak omówiona wcześniej (tzn. intensywność maleje ze wzrostem O/Si).



Rysunek 5.18 Otrzymane z dopasowania dwóch linii Gaussa położenia linii Ramana i szerokość linii w funkcji rozmiaru (O/Si). Linia ciągłą podano przewidywania teoretyczne (model *quantum confinement* – QC).

Rysunek 5.18 prezentuje wyniki otrzymane z dopasowania do eksperymentu dwóch linii Gaussa. Tego typu dopasowanie często spotyka się w literaturze [51]. Jak widać, szerokość linii Ramana rośnie w miarę zmniejszania rozmiaru. Dodatkowo, położenie linii Ramanowskiej nie podąża za tendencją przewidywaną modelem lokalizacji przestrzennej fononów, a wręcz wydaje się podążać zgodnie z tendencją przeciwną. Można

wytlumaczyć to istnieniem naprężeń, które przesuwają linie rozpraszania Ramana. Przyjmując za punkt odniesienia przewidywania teoretyczne (model lokalizacji przestrzennej fononów) w przypadku struktury O/Si=0.7 oznaczałoby to istnienie naprężeń rozciągających, które przesuwają linie Ramanowskie w stronę mniejszych energii. Możliwość istnienia tego rodzaju naprężeń w nanokryształach krzemu w matrycy SiO₂ została przewidziana teoretycznie [70] jak i potwierdzona doświadczalnie. W przypadku struktury O/Si=0.86 otrzymane położenie jest niemal zgodne z przewidywaniem teorii. Dla struktur O/Si=1.0 i O/Si=1.3 położenie linii Ramana jest jednak przesunięte w stronę większych energii, co może być wywołane istnieniem naprężeń ściskających. Naprężenia ściskające w strukturach O/Si=1.0 i O/Si=1.3 wydają się być bardzo wyraźne.

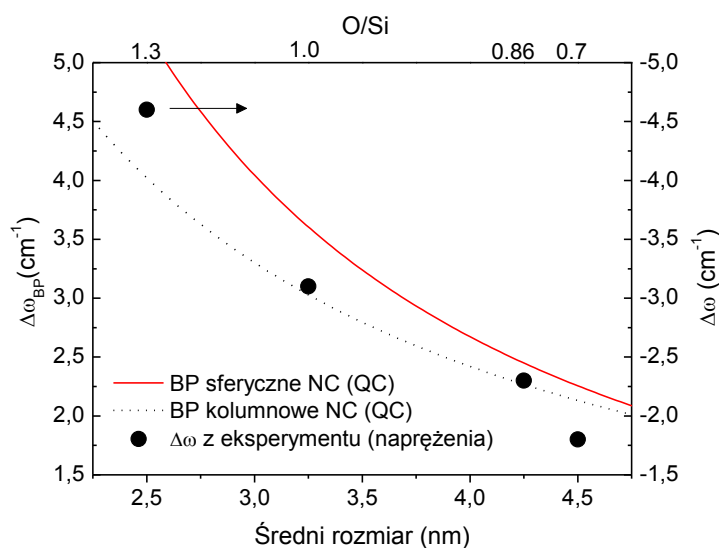
W analizie widm Ramana za pomocą modelu lokalizacji przestrzennej fononów, wykorzystano parametr ω_C (omówienie procedury można znaleźć w rozdziale 4.3.1). Zdefiniowano różnicę pomiędzy $\omega_{Si}=520.0 \text{ cm}^{-1}$ będącą wartością dla nienaprężonego, litego krzemu, a ω_C wynikającą z dopasowania modelu do punktów eksperymentalnych:

$$\Delta\omega = \omega_{Si} - \omega_C, \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (5.4)$$

Wartość $\Delta\omega$ związana jest z naprężeniami [56,57] wywieranymi na nanokryształ od strony matrycy, które przesuwają linię rozpraszania Ramana. W takim podejściu dopasowanie modelu do eksperymentu polega na znalezieniu poprawnego, asymetrycznego kształtu krzywej rozpraszania Ramana nanokryształów o znanym rozmiarze.

Wartości ω_C otrzymane z dopasowania modelu do eksperymentu wynosiły kolejno 521.8 cm^{-1} , 522.3 cm^{-1} , 523.1 cm^{-1} i 524.6 cm^{-1} odpowiednio dla O/Si=0.7, O/Si=0.86, O/Si=1.0, O/Si=1.3. Wartość bezwzględna parametru $\Delta\omega$ rośnie więc ze wzrostem O/Si (Rysunek 5.19). Oznacza to, że we wszystkich strukturach istnieją naprężenia ściskające, powodujące przesuwanie linii rozpraszania Ramana w stronę większych energii (przeciwnie niż efekt rozmiarowy). Naprężenia rosną w miarę

wzrostu O/Si. Zakładając podobną zależność przesunięcia linii Ramana w funkcji ciśnienia jak dla litego krzemu [71] wartości naprężeń wynoszą 348 MPa, 445 MPa, 601 MPa i 896 MPa odpowiednio dla O/Si=0.7, O/Si=0.86, O/Si=1.0 i O/Si=1.3. Podobne wartości otrzymano w przypadku porowatego krzemu [57,72]. Warto nadmienić, że istnienie naprężeń ściskających w nanokryształach krzemu zostało przewidziane w obliczeniach *ab initio* [73]. W porównaniu do wcześniejszej analizy na podstawie krzywych Gaussa (Rysunek 5.18) nie otrzymano tym razem naprężeń rozciągających (dla struktur O/Si=0.7 i O/Si=0.86). Istnienie naprężeń ściskających (dla struktur O/Si=1.0 i O/Si=1.3) potwierdziło się również tym razem. Wyniki otrzymane na podstawie modelu lokalizacji przestrzennej fononów wydają się być bardziej wiarygodne, ponieważ uwzględniono w nich niesymetryczny kształt linii rozpraszania Ramana. Polepsza to znacznie jakość dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych.



Rysunek 5.19 Porównanie przesunięć linii Ramana wynikających z efektu rozmiarowego (QC) oraz wpływu naprężeń ($\Delta\omega$). Oba przesunięcia mają przeciwny znak tj. skutkują przesunięciem linii rozpraszania Ramana w przeciwnie strony.

Warto porównać otrzymane wartości $\Delta\omega$ z przesunięciem linii Ramana $\Delta\omega_{BP}$ oczekiwanym na podstawie modelu lokalizacji przestrzennej fononów dla nienaprzężonych nanokryształów. W tym celu zastosowano

model, w którym wartość $\Delta\omega_{BP}$ obliczono z zasad pierwszych (*bond polarizability model* - BP) [74]. Wyniki przesunięć otrzymane na podstawie tego modelu można przedstawić za pomocą ogólnej zależności:

$$\Delta\omega_{BP} = C \cdot \left(\frac{a}{d^K} \right), \quad (cm^{-1}) \quad (5.5)$$

gdzie $a=0.543$ nm oznacza stałą sieci w litym kryształ krzemu, d oznacza średnicę nanokryształu. Przesunięcie zależy nieco od kształtu, co oddają parametry C i K . Dla sferycznych nanokryształów $C=47.41$, $K=1.44$, dla kolumnowych $C=20.92$, $K=1.08$. Warto dodać, że model ten wielokrotnie porównywano z danymi eksperymentalnymi, otrzymując dobrą zgodność [27]. Rysunek 5.19 przedstawia wyniki analizy. Łatwo zauważyć, że wartości przesunięcia linii Ramana $\Delta\omega_{BP}$ wywołane efektem rozmiarowym są bardzo zbliżone do przesunięcia $\Delta\omega$ spowodowanego naprężeniami. W przypadku naprężeń ściskających znaki $\Delta\omega_{BP}$ i $\Delta\omega$ są jednak przeciwne. W rezultacie efekty rozmiarowe są zupełnie ukryte z powodu istnienia naprężeń.

W ogólności, bez względu na sposób analizy, można wysnuć wniosek, że w wielowarstwach istnieją naprężenia o różnej sile, wywierane na nanokryształy, które zmieniają się w zależności od parametru depozycji O/Si. Istnienie naprężeń powoduje przesuwanie linii Ramana i utrudnia analizę wyników eksperymentalnych. Naprężenia te są związane prawdopodobnie z faktem, że nanokryształy istnieją w matrycy SiO_2 , której jakość krystaliczna zmienia się wraz ze stosunkiem O/Si (jak wykazują badania FTIR dla pojedynczych warstw). Różne naprężenia wywierane na nanokryształy są więc pośrednim dowodem na to, że otoczenie nanokryształu ulega zmianie wraz z O/Si. Problem wpływu matrycy na właściwości optyczne będzie dyskutowany w kolejnym rozdziale.

5.3.4. Zaniki fotoluminescencji

Badania strukturalne i obliczenia teoretyczne wykazują [75], że nanokryształy krzemu pokryte są cienką warstwą niestechiometrycznego tlenku krzemu (SiO_x). Obszar ten wpływa na właściwości emisyjne nanokryształów [51]. Obliczenia *ab initio* dowodzą, że naprężenia ściskające wywierane na nanokryształ (skracanie wiązań Si-Si) prowadzą do znacznych deformacji otoczenia nanokryształu [73]. Z tego powodu naprężenia ściskające, których istnienie w badanych wielowarstwach wykazał eksperyment rozpraszania Ramana, mogą być związane ze zmianami strukturalnymi w otoczeniu nanokryształów.

W przypadku pojedynczych warstw otrzymanych metodą rozpylania jonowego jakość strukturalna matrycy tlenkowej zmienia się w zależności od warunków procesu osadzania [48]. W warstwach zawierających małe nanokryształy uporządkowanie matrycy jest lepsze (mniej amorficzna struktura). Poprawia się również uporządkowanie regionu na styku nanokryształ-matryca. Jak wykazują symulacje dynamiki molekularnej [76], ze względu na duży gradient gęstości nanokryształów i matrycy tlenkowej, sieć krystaliczna każdej z tych dwóch struktur odkształca się w celu wzajemnego dopasowania. W ten sposób powstawanie matrycy o dobrze zdefiniowanej strukturze krystalicznej zmusza nanokryształy do dostosowania się i prowadzi do naprężeń ściskających [73]. Kiedy matryca staje się bardziej amorficzna, nanokryształy mają większą swobodę formowania się, co zmniejsza naprężenia ściskające. Warto jeszcze raz podkreślić, że formowanie się matrycy o lepszej jakości strukturalnej wydaje się być (na podstawie badań FTIR) prostsze w przypadku, gdy nanokryształy są małe. Przy większych nanokryształach jest to trudniejsze i matryca jest bardziej amorficzna. W każdej z tych sytuacji zmienia się bezpośrednio otoczenie nanokryształu (w szczególności rodzaj i ilość wiązań Si-O-Si).

W celu zbadania jak jakość strukturalna otoczenia nanokryształu wpływa na właściwości emisyjne, zmierzono zaniki fotoluminescencji dla

struktur o różnych stosunkach O/Si. Otrzymane w eksperymencie krzywe zaniku są mocno niewykładnicze, podobnie jak w przypadku pojedynczych warstw. Jest to cecha charakterystyczna struktur, które wykazują się niejednorodnością strukturalną i nieuporządkowaniem.

Niewykładnicze zaniki fotoluminescencji otrzymane dla wielowarstw różnią się jednak od zaników otrzymanych w przypadku pojedynczych warstw. W szczególności, nie można ich opisać funkcją typu *stretched-exponential*. Z tej przyczyny konieczne było zastosowanie innego modelu, o postaci [29]:

$$n(t) = \int_0^{\infty} \sigma(k) \exp(-kt) dk \quad (5.6)$$

gdzie $\sigma(k)$ jest pewnym fenomenologicznym rozkładem zmiennej k , oznaczającej efektywną szybkość relaksacji. Zmierzoną krzywą zaniku dopasowano ostatecznie zgodnie z następującym wzorem:

$$I_{PL}(t) = n(t) \otimes p(t) = \int_0^t n(\tau) p(t-\tau) d\tau \quad (5.7)$$

gdzie $p(t)$ związane jest z charakterystyką układu pomiarowego, tj. oznacza krzywą zaniku zmierzoną dla źródła wzbudzającego (lampa Xe). Jak się okazuje, dane eksperymentalne można z powodzeniem opisać za pomocą rozkładu log-normalnego $\sigma(k)$:

$$\sigma(k) = A \exp \left[- \left(\frac{\ln k - \ln k_{mf}}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (5.8)$$

Parametr k_{mf} oznacza najczęstszą wartość k , a γ związana jest z szerokością rozkładu (A jest stałą normalizacyjną). Wybór takiego rozkładu podyktowany jest dobrą jakością dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. Nie gwarantuje to jednak, że rozkład $\sigma(k)$ jest unikatowy. Daje natomiast pewne jakościowe informacje na temat charakteru zmierzonych krzywych i umożliwia ilościowe porównanie

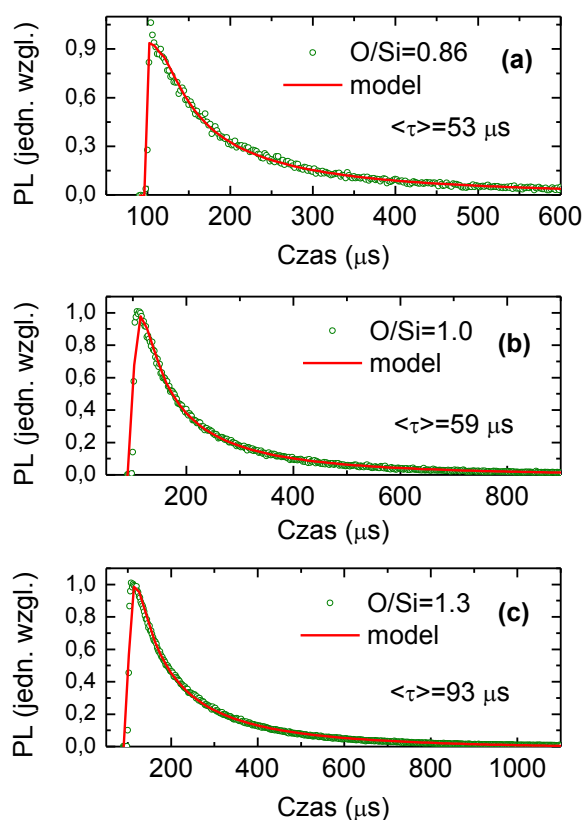
struktur między sobą. W szczególności, momenty centralne (np. wariancja) takiego rozkładu pozwalają w sposób ilościowy ocenić, jak mocno dana krzywa zaniku odbiega od krzywej wykładniczej. Można też wykorzystać odchylenie standardowe lub szerokość rozkładu (liczoną do miejsca, w którym maksymalna wartość $\sigma(k_{mf})$ spada e razy) zdefiniowaną w tym przypadku jako [29]:

$$\Delta k = 2k_{mf} \sinh(\gamma) \quad (5.9)$$

We wszystkich powyższych wzorach zmienna k oznacza efektywną szybkość relaksacji (prawdopodobieństwo relaksacji na jednostkę czasu) tzn. sumę szybkości procesów promienistych i niepromienistych. Splot matematyczny w modelu wynika z konieczności maksymalnego poprawienia rozdzielczości czasowej pomiaru. Generalnie, dopasowywanie tego typu modeli do krzywych zaniku jest skomplikowaną procedurą, stawiającą wysokie wymagania w stosunku do jakości danych eksperymentalnych (m.in. dobry stosunek sygnał/szum). Działanie tego typu jest jednak tym samym, co dopasowanie do zaników fotoluminescencji funkcji typu *stretched-exponential* (która również związana jest z rozkładem zmiennej k [44]). Jedyne różnica polega na tym, że w tym drugim przypadku istnieje analityczna postać funkcji opisującej zanik fotoluminescencji. Parametr β funkcji *stretched-exponential* opisuje, jak mocno od funkcji wykładniczej odbiegają dopasowane modelem zaniki. W przypadku dopasowania za pomocą rozkładu $\sigma(k)$, analogicznym parametrem może być np. szerokość Δk . Główna trudność polega więc na znalezieniu adekwatnej postaci rozkładu $\sigma(k)$. W niniejszej pracy wypróbowano kilka różnych funkcji (m. in. Weibulla czy Gaussa), ale rozkład log-normalny dawał zawsze najlepsze rezultaty. Możliwe jest oczywiście dopasowanie krzywych zaniku np. za pomocą 3 - 4 funkcji wykładniczych. Problem polega na tym, że w przypadku takiego dopasowania czasy życia fotoluminescencji zazwyczaj nie wykazują żadnej sensownej tendencji. Rozkład log-normalny jest natomiast bardziej

uniwersalny. Jak zostanie to wykazane później, daje bardzo dobre rezultaty również w przypadku struktur domieszkowanych borem. Ponadto, zastosowanie rozkładów w przypadku materiałów nieuporządkowanych posiada głębsze uzasadnienie fizyczne, ponieważ mamy tu do czynienia z wieloma, nieco różniącymi się od siebie emiterami, znajdującymi się w różnych otoczeniach, co skutkować powinno wieloma wartościami k .

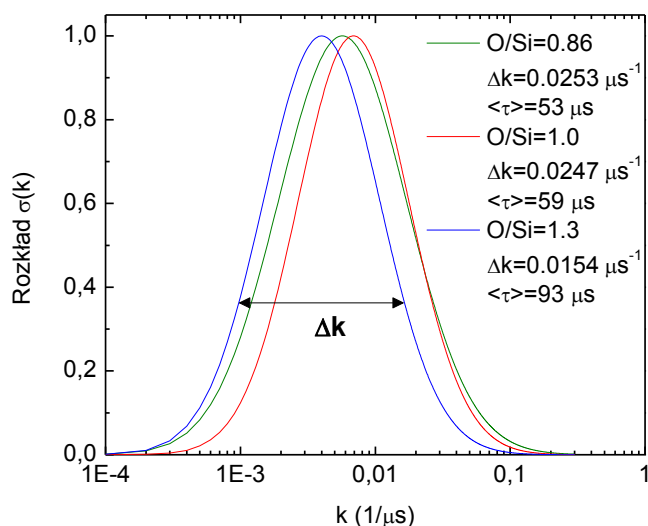
Rysunek 5.20 pokazuje zmierzone krzywe wraz z dopasowaniem omówionym modelem (wzór 5.7). Pewne niedopasowanie w maksimum krzywej $O/Si=0.86$ wynika z nienajlepszego odjęcia się impulsu lampy. Ponieważ sygnał fotoluminescencji jest tu bardzo słaby, ma to największy wpływ na otrzymane wyniki (błąd jest największy).



Rysunek 5.20 Zaniki fotoluminescencji wraz z dopasowaniem krzywej modelu dla struktur (a) $O/Si=0.86$, (b) $O/Si=1.0$ oraz (c) $O/Si=1.3$. Na wykresach podano również średnie czasy zaniku fotoluminescencji, rosnące ze wzrostem parametru O/Si .

Z krzywych zaniku fotoluminescencji obliczono średnie czasy zaniku $\langle\tau\rangle=1/\langle k\rangle$, które wynoszą 53 μs , 59 μs , 93 μs odpowiednio dla struktur O/Si=0.86, O/Si=1.0 oraz O/Si=1.3. Jak widać, czasy zaniku fotoluminescencji wydłużają się w miarę wzrostu O/Si.

Rysunek 5.21 przedstawia otrzymane z dopasowania do danych eksperymentalnych rozkłady szybkości relaksacji k . Pokazuje również jak w funkcji O/Si zmienia się szerokością rozkładu Δk i średni czas zaniku fotoluminescencji $\langle\tau\rangle$.



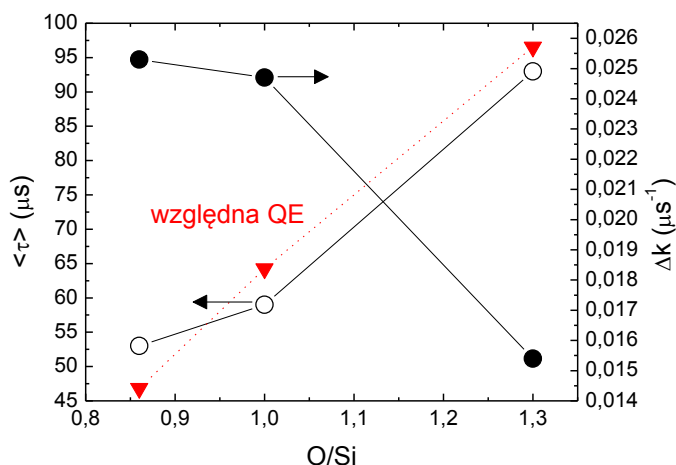
Rysunek 5.21 Otrzymane z dopasowania modelu do krzywych zaniku rozkłady szybkości relaksacji k i szerokości Δk . Rozkłady poszerzają się gdy O/Si maleje, czemu towarzyszy również skracanie średniego czasu życia fotoluminescencji.

Otrzymane rozkłady są bardzo szerokie, z długim ogonem skierowanym w stronę większych wartości k (pół-logarytmiczna skala rysunku sprawia, że rozkłady wyglądają symetrycznie). Szerokość rozkładu jest największa dla struktury O/Si=0.86 i maleje w miarę wzrostu parametru O/Si. Dla struktury O/Si=1.3 maksimum rozkładu jest wyraźnie przesunięte w stronę mniejszych wartości k (tzn. w stronę większych czasów zaniku τ). Skutkuje to tym, że czasy życia fotoluminescencji są wyraźnie dłuższe w przypadku mniejszych nanokryształów (tzn. większych O/Si). Jest to dokładnie

odwrotna tendencja do tego, czego powinniśmy oczekiwać, gdyby zmiana czasów życia związana była z efektem rozmiarowym. Obliczenia teoretyczne wskazują, że promieniste czasy życia skracają się ze spadkiem rozmiaru nanokryształów. W przypadku zmiany rozmiaru z 4 nm na 2.5 nm czasy życia skracają się przynajmniej o jeden rząd. Przykładowo, według obliczeń A. Zungera [18] dla nanokryształów o rozmiarze 4 – 5 nm szybkość rekombinacji promienistej (k_R) wynosi $0.01 \mu s^{-1} - 0.001 \mu s^{-1}$. Dla rozmiaru 2.5 nm jest to już $0.1 \mu s^{-1}$. Według innych obliczeń [20] zmiana wynosi od $0.001 \mu s^{-1}$ do $0.01 \mu s^{-1}$ w przypadku rozmiarów odpowiednio 4 nm i 2.5 nm. Dane eksperymentalne otrzymane dla wolnostojących nanokryształów krzemu (w postaci proszkowej, bez matrycy) o rozmiarze 4 – 5 nm wykazują jednak dużo mniejsze szybkości rekombinacji rzędu promienistej $10^{-5} - 10^{-6} \mu s^{-1}$ [77]. W przypadku badań porowatego krzemu (średni rozmiar porów ok. 3.5 nm) zasugerowano wartości k_R rzędu $0.001 \mu s^{-1}$ i mniejsze [61]. Jak widać rozbieżności w poszczególnych danych potrafią być bardzo duże i z tego powodu ciężko jest powiedzieć, ile dokładnie powinna wynosić szybkość rekombinacji promienistej w nanokryształach krzemu.

Biorąc pod uwagę, że $k = k_R + k_{NR}$, na podstawie otrzymanych wyników wydaje się, że szybkość relaksacji promienistej k_R powinna być mniejsza niż $0.001 \mu s^{-1}$. Brak jakiegokolwiek zależności średniego czasu zaniku od rozmiaru w otrzymanych rozkładach (nawet dla bardzo małych nanokryształów o rozmiarze 2.5 nm) może świadczyć o tym, że rozkłady zdominowane są przez szybkość relaksacji niepromienistej k_{NR} (tzn. $k_R \ll k_{NR}$ a więc $k \approx k_{NR}$). Z drugiej strony trzeba zauważyć, że rekombinacja promienista nie jest tu związana bezpośrednio z poziomem HOMO-LUMO, a raczej ze stanami powierzchniowymi, co również może być przyczyną braku zależności czasów życia od rozmiaru. Jeżeli jednak siła oscylatora przejścia promienistego z poziomów odpowiedzialnych za emisję nie zależy mocno od rozmiaru, to tym bardziej obserwowane zmiany w rozkładach powinny być związane ze zmianami szybkości procesów niepromienistych.

Rysunek 5.22 podsumowuje dotychczasowe rezultaty. Dodatkowo, pokazano na nim względną zmianę wydajności kwantowej emisji (QE), oszacowaną na podstawie porównania właściwości emisyjnych i absorpcyjnych poszczególnych próbek.



Rysunek 5.22 Średni czas zaniku fotoluminescencji, szerokości rozkładów Δk oraz względna zmiana wydajności kwantowej fotoluminescencji w funkcji O/Si.

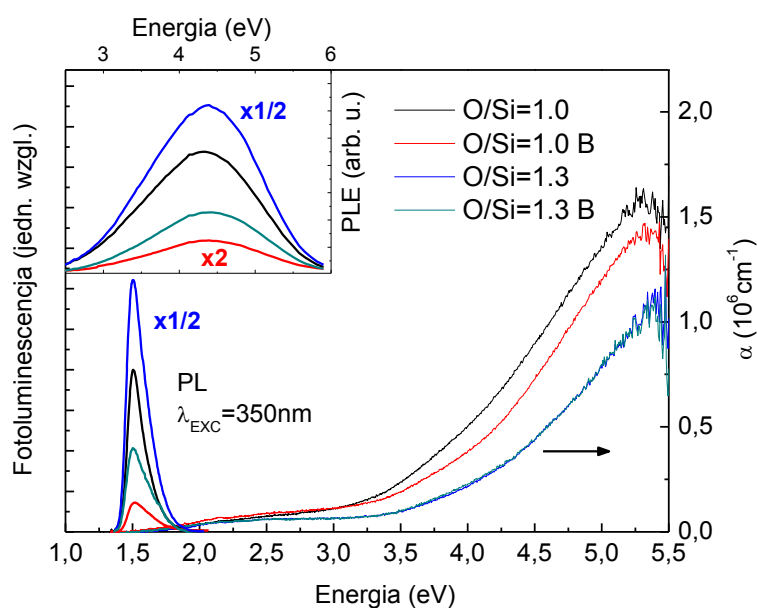
Jak widać, wraz ze spadkiem stosunku O/Si średnie czasy życia fotoluminescencji ulegają skróceniu, a wydajność kwantowa emisji spada. Jednocześnie rozkłady efektywnej szybkości relaksacji k ulegają poszerzeniu. Poszerzenie to związane jest prawdopodobnie z wprowadzeniem do matrycy nowych miejsc rekombinacji niepromienistej, odpowiedzialnych również za spadek wydajności emisji. Wydaje się, że zmiany te są bezpośrednio związane ze strukturalnym nieuporządkowaniem matrycy, które powinno rosnąć wraz ze spadkiem O/Si. Bardziej bezpośrednich dowodów przemawiających za takim scenariuszem dostarczy kolejny rozdział.

5.4. Badania optyczne wielowarstw domieszkowanych borem

Ten krótki rozdział dotyczy wielowarstw wytworzonych przy zachowanym jak poprzednio stosunku O/Si, domieszkowanych dodatkowo atomami boru (B). Struktury zostały domieszkowane borem w celu sprawdzenia jak obce atomy, stanowiące zanieczyszczenie (defekt) w matrycy, wpływają na właściwości optyczne wielowarstw tlenkowo-krzemowych zawierających nanokryształy krzemu. Atomy boru zostały wybrane ze względu na to, że wbudowują się łatwo w matrycy tlenkowo-krzemowej.

5.4.1. Właściwości absorpcyjne i emisyjne

Rysunek 5.23 przedstawia absorpcję (obliczoną na podstawie pomiarów widm transmisji i odbicia), fotoluminescencję i pobudzenie fotoluminescencji (PLE) dla wielowarstw domieszkowanych borem, osadzonych przy różnym współczynniku O/Si. W każdym przypadku jedna ze struktur o danym stosunku O/Si jest strukturą referencyjną (tzn. bez domieszek), a druga (o tym samym O/Si) została domieszkowana atomami boru (ok. 1 at.%).

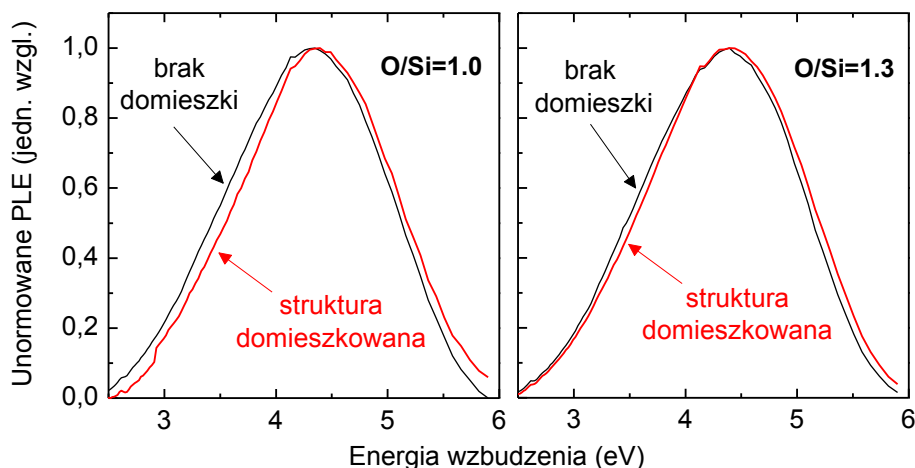


Rysunek 5.23 Fotoluminescencja (lewa oś), absorpcja i PLE (ramka) wielowarstw. Domieszkowane struktury oznaczono literą „B”.

Wszystkie badane struktury podczas wzbudzenia długością fali $\lambda=350$ nm wykazują szeroką fotoluminescencję, której maksimum znajduje się w okolicy energii 1.5 eV. Po domieszkowaniu atomami boru, dla obu struktur (O/Si=1.0 i O/Si=1.3) obserwowany jest silny spadek intensywności fotoluminescencji. Podobny efekt był obserwowany również w innych pracach [78]. Porównanie fotoluminescencji struktur niedomieszkowanych, które różnią się między sobą rozmiarem nanokryształów, wykazuje brak czułości położenia maksimum pasma emisyjnego na rozmiar nanokryształu. Takie zachowanie można wytłumaczyć emisją zachodzącą ze stanów powierzchniowych nanokryształu, leżących wewnątrz przerwy HOMO-LUMO.

Rysunek 5.23 pokazuje również, że widma absorpcyjne charakteryzują się obecnością długich ogonów niskoenergetycznej absorpcji, sięgających niemal do energii 1.5 eV. Ponadto, w przypadku struktury O/Si=1.0 krawędź absorpcji ($m=2$) wyraźnie przesuwa się w stronę mniejszych energii (z 2.6 eV do 2.5 eV), po domieszkowaniu matrycy atomami boru. Efekt ten może być związany z powstawaniem nowych poziomów defektowych w przerwie HOMO-LUMO nanokryształu. Warto nadmienić, że osobne badania udowodniły brak wpływu atomów boru na rozmiar nanokryształów [69]. W miarę domieszkowania matrycy zmienia się jednak zawartość frakcji amorficznego krzemu w matrycy (nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki). Może to powodować wydłużanie ogonów gęstości stanów i w efekcie przesuwanie się krawędzi absorpcji. Co ciekawe, w przypadku struktur osadzonych przy O/Si=1.3 nie zaobserwowano przesunięcia krawędzi absorpcji po wprowadzeniu domieszki boru do matrycy. Takie zachowanie może być związane z faktem, że tendencja do tworzenia wiązań Si-B jest generalnie dużo słabsza w strukturach zawierających więcej tlenu (większe O/Si). W ten sposób wprowadzenie atomów domieszki w pobliże nanokryształu powinno wywierać większy wpływ na widma absorpcji w przypadku struktur o mniejszej zawartości tlenu (mniejsze O/Si), co faktycznie zostało

zaobserwowane. Najbardziej prawdopodobną lokalizacją dla wbudowania się atomów boru w pobliżu nanokryształu jest powierzchnia na styku nanokryształu z matrycą. Wbudowanie się atomów domieszki wewnątrz tak małych nanokryształów jest niekorzystne energetycznie [68] i dlatego możliwość tę należy uznać za mało prawdopodobną.



Rysunek 5.24 Widma pobudzenia fotoluminescencji (PLE) otrzymane przy detekcji w 1.5 eV (emisja z nanokryształów) dla struktur O/Si=1.0 i O/Si=1.3 z domieszką boru oraz bez domieszki.

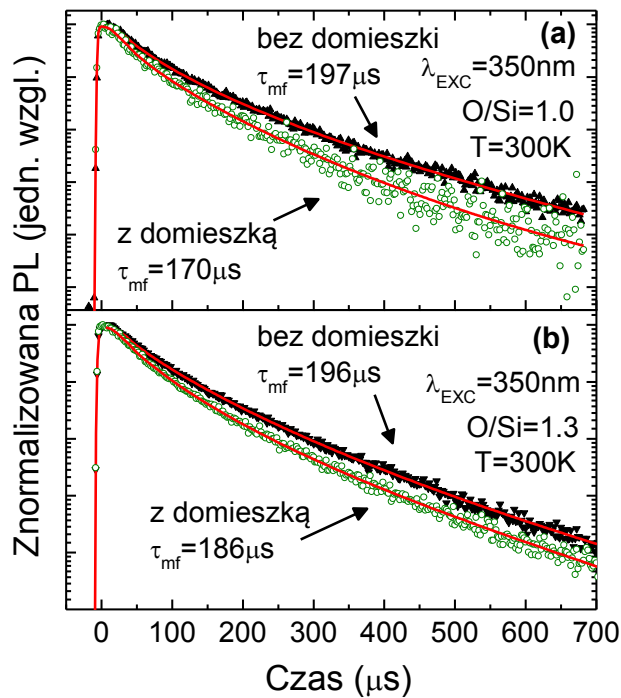
Eksperyment absorpcyjny jest eksperymentem efektywnym tzn. próbkuje jednocześnie właściwości matrycy i nanokryształów. Bardziej selektywnym eksperymentem jest pobudzenie fotoluminescencji, które bada obiekt odpowiedzialny bezpośrednio za emisję. Rysunek 5.24 zawiera widma PLE otrzymane dla badanych struktur. Jak widać, wprowadzenie domieszki w pobliże nanokryształu skutkuje lekkim przesunięciem widma PLE w stronę większych energii. Efekt ten jest niewielki, ale wydaje się być bardziej wyraźny w przypadku struktury O/Si=1.0. Powyższy rezultat może świadczyć o tym, że atomy boru rzeczywiście są wprowadzane w pobliże nanokryształu (na styku nanokryształ-matryca) z różną skutecznością, w zależności od stosunku O/Si. Można jednocześnie oczekiwać, że po dodaniu boru do wielowarstwy otoczenie nanokryształu ulegnie strukturalnej zmianie.

5.4.2. Właściwości kinetyczne

W celu określenia wpływu wprowadzenia domieszki do matrycy na zjawiska relaksacji nośników, zmierzono zaniki fotoluminescencji. Rysunek 5.25 pokazuje rezultaty pomiarów w skali pół-logarytmicznej. Jak widać otrzymane krzywe zaniku są niewykładnicze, co jest charakterystyczną cechą układów nieuporządkowanych. W celu analizy krzywych zaniku fotoluminescencji zastosowano omówiony wcześniej model (rozdział 5.3.4) z rozkładem log-normalnym szybkości relaksacji k , który zapisać można jednym zwartym wzorem jako:

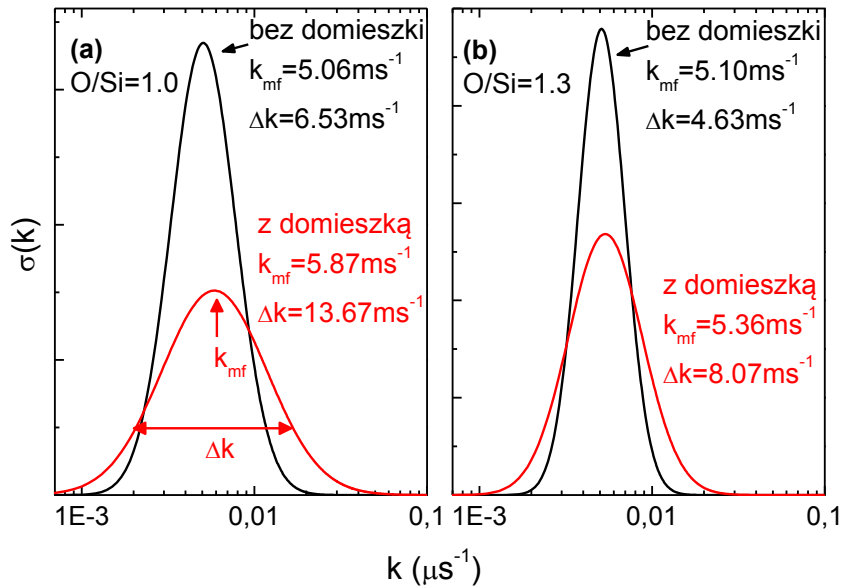
$$I_{PL}(t) = \int_0^t \left[\int_0^\infty A \exp \left[- \left(\frac{\ln k - \ln k_{mf}}{\gamma} \right)^2 \right] \exp(-k\tau) dk \right] p(t-\tau) d\tau \quad (5.10)$$

gdzie $p(t)$ oznacza impuls lampy, a γ jest związana z szerokością rozkładu.



Rysunek 5.25 Zaniki fotoluminescencji zmierzone dla struktur osadzonych przy (a) O/Si=1.0 oraz (b) O/Si=1.3. Detekcja przy 1.5 eV. Jak widać, zaniki są niewykładnicze, a wprowadzenie domieszki boru skutkuje skracaniem efektywnego czasu życia fotoluminescencji.

Rysunek 5.25 pokazuje, że dopasowanie modelu do danych otrzymanych w eksperymencie jest bardzo dobre. Widać również, że krzywe zaniku fotoluminescencji zmieniają się zauważalnie po wprowadzeniu do matrycy obcych domieszek. W szczególności, skróceniu ulega czas zaniku fotoluminescencji τ_{mf} zdefiniowany jako $\tau_{mf}=1/k_{mf}$ (podobnie jest również ze średnimi czasami życia). Po domieszkowaniu borem τ_{mf} zmniejsza się z 197 μs do 170 μs dla O/Si=1.0 oraz z 196 μs do 186 μs dla O/Si=1.3. Jak widać spadek jest wyraźniejszy dla próbki z mniejszą zawartością tlenu.



Rysunek 5.26 Rozkłady efektywnej szybkości relaksacji k otrzymane w wyniku dopasowania modelu do danych eksperymentalnych dla (a) O/Si=1.0 oraz (b) O/Si=1.3. Rozkłady poszerzają się po wprowadzeniu atomów domieszki.

Rysunek 5.26 przedstawia otrzymane w rezultacie obliczeń rozkłady efektywnej szybkości relaksacji k . Zaznaczono na nich również szerokości rozkładów Δk i maksima k_{mf} . Szerokie, niesymetryczne rozkłady oddają mocno niewykładniczy charakter krzywych zaniku fotoluminescencji. Co ważniejsze, szerokość rozkładu Δk znacząco wzrasta po wprowadzeniu do matrycy obcych domieszek. W przypadku struktury O/Si=1.0 następuje zmiana szerokości Δk z 6.53 ms^{-1} do 13.67 ms^{-1} , a w przypadku struktury

O/Si=1.3 z 4.63 ms^{-1} do 8.07 ms^{-1} . W wyniku domieszkowania wzrasta również asymetria rozkładów, którą można opisać trzecim momentem centralnym (ang. *skewness*). Moment ten rośnie z 1.44 do 2.90 dla O/Si=1.0 oraz z 0.98 do 1.71 dla O/Si=1.3. Oznacza to, że ogony w rozkładzie szybkości relaksacji k wydłużają się po wprowadzeniu do matrycy domieszek. Jak można zauważyć, zmiany charakterystycznych cech rozkładu są większe w przypadku struktury z mniejszą zawartością tlenu (O/Si=1.0).

Na podstawie zaobserwowanych zmian można sądzić, że towarzyszące domieszkowaniu borem poszerzanie się rozkładów szybkości relaksacji, wzrost ich asymetrii i skracanie się czasów życia związane są z wprowadzaniem w okolicy nanokryształu nowych miejsc rekombinacji niepromienistej. Wyjaśnia to zaobserwowany spadek intensywności fotoluminescencji, jaki towarzyszy wprowadzeniu do matrycy atomów boru. Warto podkreślić, że zmiany w charakterystycznych cechach rozkładów są zawsze bardziej widoczne w strukturach o mniejszej zawartości tlenu, dla których tworzenie się wiązań Si-B jest bardziej efektywne (rozdział 5.2.2). Można więc sądzić, że otoczenie nanokryształu w tym przypadku ulega mocniejszej degradacji (większe nieuporządkowanie), co ułatwia ucieczkę nośników do miejsc rekombinacji niepromienistej. Ogony w rozkładach szybkości rekombinacji k wydają się być szczególnie mocno związane z procesami rekombinacji niepromienistej, ponieważ ich długość wzrasta wyraźnie po domieszkowaniu. Podobnie jak w przypadku niedomieszkowanych struktur osadzonych przy różnych O/Si jak i pojedynczych warstw stwierdzono, że nieporządek strukturalny matrycy odbija się wyraźnie na krzywych zaniku fotoluminescencji. Wraz ze wzrostem nieuporządkowania coraz bardziej odbiegają one od zaników wykładniczych. W przypadku wielowarstw zmiany te można ilościowo ocenić za pomocą zaproponowanego modelu z rozkładem log-normalnym.

6. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań optycznych nanokryształów krzemowych w matrycach tlenkowych wytworzonych metodą rozpylania jonowego. Zbadano zarówno pojedyncze warstwy jak i struktury o architekturze wielowarstwowej. Mimo pewnych różnic w sposobie osadzania, udało się znaleźć wiele wspólnych cech charakterystycznych dla tego typu struktur. Spośród najważniejszych wniosków wymienić należy:

- (1) Efekty rozmiarowe, związane z uwięzieniem nośników w skończonej przestrzeni nanokryształu, mają duży wpływ na właściwości absorpcyjne badanych struktur. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru nanokryształów następuje wyraźne przesuwanie się krawędzi absorpcji w stronę większych energii, co zgadza się z przewidywaniami teoretycznymi. Uwzględniając dodatkowo wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej i rozpraszania Ramana niniejsza praca dostarczyła bezpośrednich dowodów na to, że wysokoenergetyczna absorpcja rzeczywiście związana jest z nanokryształami krzemu.
- (2) Zarówno w przypadku pojedynczych warstw, jak i wielowarstw pasmo emisyjne związane z nanokryształami krzemu nie przesuwa się zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi i jest umiejscowione przy energii wynoszącej około 1.5 eV. Takie zachowanie wskazuje na to, że poziomem emisyjnym jest stan powierzchniowy, leżący wewnątrz przerwy HOMO-LUMO nanokryształu, którego energia bardzo słabo zależy od rozmiaru.
- (3) Efekty rozmiarowe nie są również widoczne w sposób bezpośredni w widmach rozpraszania Ramana. Mimo uzyskania wyraźnego sygnału pochodzącego od nanokryształów krzemu, nie zaobserwowano, aby wraz ze zmniejszaniem średniego rozmiaru nanokryształów linia rozpraszania przesuwała się w stronę

mniejszych energii. Na podstawie analizy z zastosowaniem modelu lokalizacji przestrzennej fononów stwierdzono, że jest to związane z obecnością naprężeń wywieranych na nanokryształ od strony matrycy. Naprężenia te powodują przesuwanie linii rozpraszania Ramana w stronę większych energii i w rezultacie niwelują skutki związane z przestrzenną lokalizacją fononów. Z przeprowadzonych badań wynika również, że naprężenia są silniejsze w przypadku małych nanokryształów (duże O/Si lub r_H). Stwierdzono, że jest to związane z jakością strukturalną matrycy. Badania absorpcji w podczerwieni wykazują, że w przypadku małych nanokryształów matryca posiada lepsze uporządkowanie strukturalne (lepsza jakość krystaliczna). Powoduje to powstawanie naprężeń ściskających wywieranych na nanokryształ. Kiedy matryca staje się bardziej amorficzna (gorsza jakość krystaliczna) nanokryształy mają większą swobodę formowania się i naprężenia ulegają zmniejszeniu.

- (4) Uporządkowanie strukturalne matrycy w sąsiedztwie nanokryształów ma duże znaczenie dla właściwości emisyjnych. Jak wykazano, wzbudzone w nanokryształach nośniki mogą brać udział w procesie rekombinacji niepromienistej, która silnie tłumi intensywność fotoluminescencji. Stwierdzono, że procesy niepromieniste są związane z ucieczką nośników z nanokryształu, co widać szczególnie w pomiarach fotoluminescencji w funkcji temperatury. W wyniku badań odkryto, że utracone w procesach niepromienistych nośniki mogą być częściowo odzyskiwane w procesie odwrotnym. Jak wykazano, w zależności od mocy wzbudzenia możliwe jest otrzymanie zarówno klasycznych przebiegów temperaturowych fotoluminescencji, jak i nieklasycznych, tłumaczonych dotąd rozszczepieniem singlet-triplet (rozdział 4.3.4). W niniejszej pracy zaproponowano inne wyjaśnienie tego zjawiska, polegające właśnie na odzyskiwaniu utraconych nośników z matrycy.

(5) Względna wydajność kwantowa emisji z nanokryształów krzemu zmniejsza się wraz z pogarszaniem jakości strukturalnej matrycy. Jest to związane z silnymi procesami niepromienistym, które w sposób szczególny odbijają się na krzywych zaniku fotoluminescencji. Ważnym problemem poruszonym w niniejszej pracy jest właśnie próba powiązania krzywych zaniku, związanych ze zjawiskami relaksacji, z jakością strukturalną matrycy. Przeprowadzone badania wykazały, że zaniki fotoluminescencji są niewykładnicze i można je opisać za pomocą rozkładów efektywnej szybkości relaksacji. Pogarszanie jakości strukturalnej matrycy ma znaczący wpływ na kształt tych rozkładów. Zarówno w przypadku pojedynczych warstw jak i wielowarstw średnie czasy zaniku fotoluminescencji skracają się, a rozkłady efektywnej szybkości relaksacji ulegają poszerzeniu, gdy jakość strukturalna matrycy się pogarsza (mniejsze O/Si lub r_H). Jednocześnie, ogony w rozkładach ulegają wydłużeniu w stronę większych szybkości relaksacji (rozkłady stają się bardziej asymetryczne). Zaobserwowane tendencje świadczą o tym, że rozkłady szybkości relaksacji związane są głównie z procesami niepromienistymi. Wprowadzenie do matrycy nowych miejsc rekombinacji niepromienistej skutkuje tym, że zaniki fotoluminescencji coraz bardziej odbiegają od krzywych wykładniczych. W przypadku wielowarstw zaproponowano fenomenologiczny model pozwalający w ilościowy sposób opisać to zjawisko. Dzięki temu możliwa jest pośrednia ocena jakości strukturalnej wielowarstwy na podstawie prostych i niedestrukcyjnych badań spektroskopii optycznej (pomiar zaniku fotoluminescencji). W przypadku pojedynczych warstw taka ocena również jest możliwa, z wykorzystaniem funkcji typu *stretched-exponential*.

Dorobek naukowy

I. Publikacje z tematyki rozprawy

1. G. Zatryb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Cardin, F. Gourbilleau
On the nature of the stretched exponential photoluminescence decay for silicon nanocrystals **Nanoscale Research Letters** 6, 106 (2011)
2. G. Zatryb, A. Podhorodecki, X. J. Hao, J. Misiewicz, Y. S. Shen, M. A. Green, *Quantitative evaluation of boron-induced disorder in multilayers containing silicon nanocrystals in an oxide matrix designed for photovoltaic applications*, **Optics Express** 18, 22004 (2010)
3. A. Podhorodecki, G. Zatryb, J. Misiewicz, F. Gourbilleau, R. Rizk, *Temperature dependent emission quenching in silicon-rich oxide films*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** 10, 5648 (2010)
4. X. J. Hao, A. Podhorodecki, Y. S. Shen, G. Zatryb, J. Misiewicz, M. A. Green, *Effects of non-stoichiometry of O/Si ratio on the structural and optical properties of silicon quantum dots in a silicon dioxide matrix*, **Nanotechnology** 20, 485703 (2009)
5. A. Podhorodecki, G. Zatryb, J. Misiewicz, J. Wojcik, P. Mascher, *Influence of the annealing temperature and silicon concentration on the absorption and emission properties of Si nanocrystals*, **Journal of Applied Physics** 102, 043104 (2007)

II. Pozostałe publikacje

6. O. Debieu, D. Breard, A. Podhorodecki, G. Zatryb, J. Misiewicz, C. Labbe, J. Cardin, F. Gourbilleau, *Effect of annealing and Nd concentration on the photoluminescence of Nd³⁺ ions coupled with silicon nanoparticles*, **Journal of Applied Physics** 108, 113114 (2010)

7. G. Zatoryb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Wojcik, P. Mascher, *Size-dependent indirect excitation of trivalent Er ions via Si nanocrystals embedded in a Silicon-Rich Silicon Oxide matrix deposited by ECR-PECVD*, **Journal of Nanotechnology** 2009, 769142 (2009)
8. A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, A. Borkowska, E. Prociow, *Excitation mechanism of europium ions embedded into TiO₂ nanocrystalline thin films*, **Thin Solid Films** 517, 6331 (2009)
9. A. Podhorodecki, M. Nyk, G. Zatoryb, J. Misiewicz, W. Strek, *Influence of europium concentration of optical and structural properties of GaN nanocrystalline powder*, **Electrochemical and Solid State Letters** 12, K33-K36 (2009)
10. A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, A. Borkowska, *The influence of annealing temperature on excitation mechanism of europium ions embedded into TiO₂ nanocrystalline thin films*, **Journal of Electrochemical Society** 156, H214 (2009)
11. R. Bilyy, A. Podhorodecki, A. Zaichenko, N. Mitina, R. Stoika, M. Nyk, G. Zatoryb, J. Misiewicz, W. Strek, *Utilization of functional luminescent GaN:Eu³⁺ nanoparticles for the detection of programmed cell Health*, **Physica E** 40, 2096 (2008)
12. G. Zatoryb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, K. Nauka, *Influence of the cap layer and its stoichiometry on the optical properties of CdSe/ZnS-TOPO (amine) nanocrystalline powder*, **Optica Applicata** 37, 459 (2007)

III. Wystąpienia konferencyjne

Ustne:

1. *Effects of multilayer design on the optical properties of silicon dioxide multilayer matrix containing silicon nanocrystals*, konferencja **The E-MRS Fall Meeting** 13-17 Wrzesień 2010, Warszawa, język angielski.
2. *Effects of boron doping on the optical properties of the multilayer matrix containing silicon nanocrystals*, konferencja **The E-MRS Spring Meeting** 10.06.2010, Strasbourg, Francja, język angielski.
3. *Influence of the annealing temperature on excitation mechanism for europium doped nanocrystalline titania film* konferencja **SPIE i OSA III International Student Chapters Meeting**, 7-9 Maj 2008, Politechnika Wrocławska, język angielski.
4. *Optical properties of CdSe/ZnS nanocrystals covered by different polymeric envelope*, **II International Student Chapters Meeting**, Wrocław, Polska (2007), język angielski.
5. *Influence of the annealing temperature on the optical properties of Si nanocrystals obtained by ECR-PECVD*, **7-th International Young Scientists Conference: Optics and High Technology Material Science** 2006, 26-29 Październik 2006, Taras Shevchenko Kyiv National University, Kijów, Ukraina, język angielski.

Plakatowe:

1. *Time resolved spectroscopy of silicon nanocrystals*, **German-Polish Conference on Crystal Growth GPCCG 2011 and Symposium on Photovoltaics Materials**, 14 – 18 marzec, 2011, Frankfurt (nad Odrą)/Słubice, język angielski.

2. *Mechanism of the temperature emission quenching for erbium co-doped silicon nanocrystals*, konferencja **The E-MRS Fall Meeting** 13-17 Wrzesień 2010, Warszawa, język angielski.
3. *Direct evidence of the energy transfer from silicon nanocrystals to Nd ions and the carriers relaxation pathways in their local surrounding*, konferencja **Canada-Poland-Japan International Symposium on Nanoscience**, 5-7 październik 2009, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska, język angielski.
4. *Temperature dependent emission quenching for silicon nanoclusters*, **Jaszowiec** 2009, 19-26 czerwiec 2009, Krynica Zdrój, Polska, język angielski.
5. *Relaxation mechanism in silicon nanocrystals obtained by sputtering: Role of excitation energy*, konferencja **The E-MRS Spring Meeting**, maj 26-30, 2008 Congress Center, Strasbourg, Francja, język angielski.
6. *Excitation mechanism of europium ions embedded into TiO₂ nanocrystalline thin films*, konferencja **The E-MRS Spring Meeting**, Maj 26-30, 2008 Congress Center, Strasbourg, Francja, język angielski.
7. *Wpływ warstwy pasywującej na optyczne właściwości nanokryształów CdSe/ZnS*, konferencja **I Krajowa Konferencja Nanotechnologii** 26-28 Kwiecień 2007, Wrocław, język polski.

Bibliografia

- [1] Canham LT 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Goodman JW, Leonberger FJ, Sun-Yuan Kung i Athale RA 1984 *Proceedings of the IEEE* **72** 850- 866
- [3] Cho E-C et al. 2007 *Advances in OptoElectronics* **2007** 1-11
- [4] Raport dostępny na stronie: <http://www.ist-mona.org/home.asp>
- [5] Raport dostępny na stronie:
http://www.epia.org/fileadmin/EPIA_docs/public/Global_Market_Outlook_for_Photovoltaics_until_2014.pdf
- [6] Green MA, Emery K, Hishikawa Y i Warta W 2011 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19** 84-92
- [7] Raport dostępny na stronie:
<http://www.pv.unsw.edu.au/research/annualreports.asp>
- [8] Raport dostępny na stronie:
<http://www.ise.fraunhofer.de/publications/information-material/annual-reports/fraunhofer-ise-annual-report-2009>
- [9] Perez-Wurfl I, Hao X, Gentle A, Kim D-H, Conibeer G i Green MA 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 153506
- [10] Yan B, Yue G, Xu X, Yang J i Guha S 2010 *physica status solidi (a)* **207** 671-677
- [11] Huh C, Kim K, Kim BK, Kim W, Ko H, Choi C i Sung GY 2010 *Advanced Materials* **22** 5058-5062
- [12] Park N-M, Kim T-S i Park S-J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2575
- [13] Cho KS, Park N-M, Kim T-Y, Kim K-H, Sung GY i Shin JH 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 071909
- [14] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzo G i Priolo F 2000 *Nature* **408** 440-444
- [15] Rong H, Jones R, Liu A, Cohen O, Hak D, Fang A i Paniccia M 2005 *Nature* **433** 725-728

- [16] Dal Negro L, Pavesi L, Pucker G, Franzò G i Priolo F Czerwiec *Optical Materials* **17** 41-44
- [17] Brus LE 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4403
- [18] Wang LW i Zunger A 1994 *The Journal of Physical Chemistry* **98** 2158-2165
- [19] Niquet YM, Delerue C, Allan G i Lannoo M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5109
- [20] Moskalenko AS, Berakdar J, Prokofiev AA i Yassievich IN 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085427
- [21] Hao SG, Zhang D-B i Dumitricabreve T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 081305
- [22] Wolkin MV, Jorne J, Fauchet PM, Allan G i Delerue C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
- [23] Chestnoy N, Harris TD, Hull R i Brus LE 1986 *The Journal of Physical Chemistry* **90** 3393-3399
- [24] Trani F, Cantele G, Ninno D i Iadonisi G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075423
- [25] Zi J, Zhang K i Xie X 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9263
- [26] Arora AK, Rajalakshmi M i Ravindran TR 2004 *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **8** 499-512
- [27] Faraci G, Gibilisco S, Russo P, Pennisi AR i La Rosa S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 033307
- [28] Watanabe K, Fujii M i Hayashi S 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4761
- [29] van Driel AF, Nikolaev IS, Vergeer P, Lodahl P, Vanmaekelbergh D i Vos WL 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035329
- [30] Selvin S 2001 *Survival Analysis for Epidemiologic and Medical Research* Cambridge University Press, dostępne na:
<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511619809>
- [31] Milovanov AV, Rypdal K i Rasmussen JJ 2007 *Phys. Rev. B* **76** 104201
- [32] Trzmiel J, Weron K, Janczura J i Placzek-Popko E 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 345801
- [33] Sawada S, Hamada N i Ookubo N 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5236

- [34] Linnros J, Lalic N, Galeckas A i Grivickas V 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6128
- [35] Mihalcescu I, Vial JC i Romestain R 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3392
- [36] Tsang C i Street RA 1979 *Phys. Rev. B* **19** 3027
- [37] Stearns DG 1984 *Phys. Rev. B* **30** 6000
- [38] Kumar ATN, Zhu L, Christian JF, Demidov AA i Champion PM 2001 *The Journal of Physical Chemistry B* **105** 7847-7856
- [39] Nikolaev IS, Lodahl P, van Driel AF, Koenderink AF i Vos WL 2007 *Phys. Rev. B* **75** 115302
- [40] Roura P, Costa J, Sardin G, Morante JR i Bertran E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 18124
- [41] Kapitonov AM, Stupak AP, Gaponenko SV, Petrov EP, Rogach AL i Eychmüller A 1999 *The Journal of Physical Chemistry B* **103** 10109-10113
- [42] Klafter J i Shlesinger MF 1986 *Proceedings of the National Academy of Sciences* **83** 848 -851
- [43] Klafter J i Blumen A 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 875
- [44] Saito R i Murayama K 1987 *Solid State Communications* **63** 625-627
- [45] McKinnon AE, Szabo AG i Miller DR 1977 *The Journal of Physical Chemistry* **81** 1564-1570
- [46] Khriachtchev L, Räsänen M i Novikov S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013102
- [47] Iacona F, Franzò G i Spinella C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1295
- [48] Gourbilleau F, Dufour C, Levalois M, Vicens J, Rizk R, Sada C, Enrichi F i Battaglin G 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3869
- [49] Gourbilleau F, Portier X, Ternon C, Voivenel P, Madelon R i Rizk R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3058
- [50] Kirk CT 1988 *Phys. Rev. B* **38** 1255
- [51] Khriachtchev L, Nikitin T, Velagapudi R, Lahtinen J i Novikov S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 043115

- [52] Khriachtchev L, Räsänen M, Novikov S i Pavesi L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1511
- [53] Khriachtchev L, Kilpelä O, Karirinne S, Keränen J i Lepistö T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 323
- [54] Lin K-F, Cheng H-M, Hsu H-C i Hsieh W-F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 263117
- [55] Maslova NE, Antonovsky AA, Zhigunov DM, Timoshenko VY, Glebov VN i Seminogov VN 2010 *Semiconductors* **44** 1040-1043
- [56] Macía J, Martín E, Pérez-Rodríguez A, Jiménez J, Morante JR, Aspar B i Margail J 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3730
- [57] Manotas S, Agulló-Rueda F, Moreno JD, Ben-Hander F i Martínez-Duart JM 2001 *Thin Solid Films* **401** 306-309
- [58] Kanemitsu Y 1996 *Phys. Rev. B* **53** 13515
- [59] Riabinina D, Durand C, Chaker M i Rosei F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 073105
- [60] Dovrat M, Goshen Y, Jdrzejewski J, Balberg I i Sa'ar A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155311
- [61] Mihalcescu I, Vial JC i Romestain R 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 2404
- [62] Kalkman J, Gersen H, Kuipers L i Polman A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075317
- [63] Suemoto T, Tanaka K i Nakajima A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11005
- [64] Credo GM, Mason MD i Buratto SK 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1978
- [65] Cazzanelli M, Vinegoni C i Pavesi L 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1760
- [66] Nash KJ, Calcott PDJ, Canham LT i Needs RJ 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17698
- [67] Ghosh P, Kar A i Patra A 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113506
- [68] Cantele G, Degoli E, Luppi E, Magri R, Ninno D, Iadonisi G i Ossicini S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 113303
- [69] Hao XJ, Cho E-C, Flynn C, Shen YS, Conibeer G i Green MA 2008 *Nanotechnology* **19** 424019
- [70] Yilmaz DE, Bulutay C i Çağın T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191914

- [71] Weinstein BA i Piermarini GJ 1975 *Phys. Rev. B* **12** 1172
- [72] Papadimitriou D, Raptis YS, Nassiopoulou AG i Kaltsas G 1998 *physica status solidi (a)* **165** 43-48
- [73] Daldosso N et al. 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085327
- [74] Zi J, Zhang K i Xie X 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9263
- [75] Barbagioanni EG, Goncharova LV i Simpson PJ 2011 *Phys. Rev. B* **83** 035112
- [76] Hadjisavvas G i Kelires PC 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 226104
- [77] Meier C, Gondorf A, Lüttjohann S, Lorke A i Wiggers H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103112
- [78] Pi XD, Gresback R, Liptak RW, Campbell SA i Kortshagen U 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 123102