

## VIDITELNÁ FOTOLUMINISCENCE MATERIÁLŮ NA BÁZI KŘEMÍKU

JURAJ DIAN<sup>a</sup> a IVAN JELÍNEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, <sup>b</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Hlavova 8, 128 40 Praha 2  
dian@karlov.mff.cuni.cz, ijelinek@natur.cuni.cz,

Došlo 7.7.09, přepracováno 25.1.10, přijato 17.2.10.

Klíčová slova: nanokrystalický křemík, amorfni křemík, krystalický křemík, pásová struktura, kvantový rozměrový jev, fotoluminiscence

### Obsah

1. Úvod
2. Fyzikální vlastnosti pevných látek
  - 2.1. Pásová struktura pevných látek
  - 2.2. Chování elektronu v energetických pásách, pojem  $k$ -prostoru
  - 2.3. Fotoluminiscence v pevných látkách
3. Fotoluminiscence krystalického křemíku
4. Křemíkové materiály vykazující viditelnou fotoluminiscenci
  - 4.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík
  - 4.2. Nanostrukturní formy křemíku

### 1. Úvod

Jedinečné fyzikální a chemické vlastnosti křemíku předurčily jeho využití jako základního materiálu pro výrobu mikroelektronických součástek. Konstrukce prvního germaniového tranzistoru na konci roku 1947 Bardeenem, Brattainem a Shockleyem znamenala začátek rozvoje polovodičové technologie<sup>1</sup>. Od konstrukce prvního křemíkového tranzistoru Tealem v roce 1954 prošel křemík – díky mikroelektronice a technologii integrovaných obvodů – vývojem, který nemá obdoby u žádného jiného materiálu. Křemík a jeho nejrůznější formy – ať již z hlediska fyzikálního (krystalický, amorfni, mikrokrytalický, nanokrystalický) nebo chemického (oxidy a suboxidy, polysilany, silikony, vliv příměsí) – jsou nejlépe prostudovanými materiály vůbec.

Mnohé fyzikální metody charakterizace materiálů vděčí za svou propracovanost právě technologické významnosti křemíku. Důležitost charakterizace křemíkových materiálů vedla v mnoha případech k rozvoji metod,

kteřé primárně nebyly pro jejich studium určeny. Jako příklad může sloužit např. fotoluminiscenční diagnostika příměsí v krystalickém křemíku<sup>2</sup>. Samotný krystalický křemík patří z hlediska kvantové účinnosti fotoluminiscence mezi nejhorší luminofory, zásadní průmyslový význam fotoluminiscenční diagnostiky příměsí však převýšil nevýhodu zvýšených investic a nároků na zavedení metody do praxe.

Luminiscence materiálů na bázi křemíku má obrovský význam zejména z hlediska možnosti kombinace mikroelektronických a optoelektronických prvků, která by umožnila výrazné zvýšení operační rychlosti mikroelektronických zařízení bez nutnosti dalšího navyšování hustoty integrace<sup>3</sup>, jakož i vyřešení problémů souvisejících s materiálovou kompatibilitou současných mikroelektronických a optoelektronických prvků (kombinace tenkých vrstev materiálů o různých mřížkových konstantách vede ke vzniku pnutí mezi vrstvami – toto pnutí způsobuje změnu fyzikálních vlastností jednotlivých vrstev a snižuje mechanickou stabilitu systému). Materiály na bázi křemíku tak nabízejí jedinečnou možnost okamžitého propojení nejrůznějšího typu funkčních prvků – včetně optoelektronických – se současnou mikroelektronikou a tedy rychlou realizaci konečných produktů.

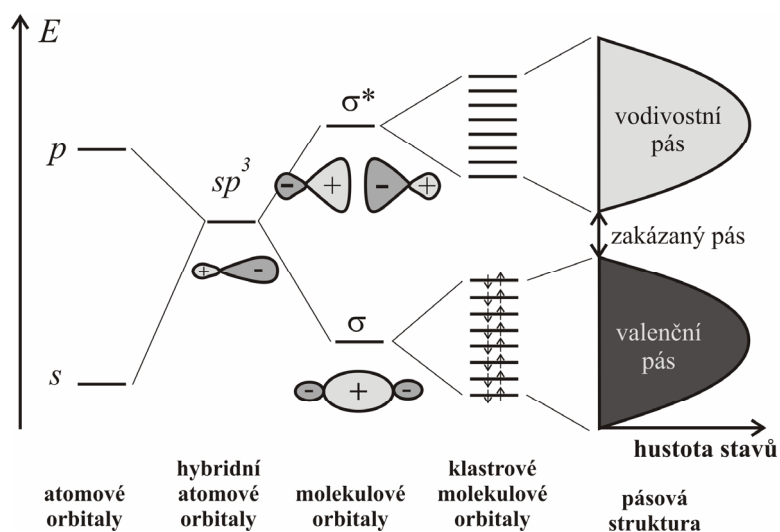
Tento článek podává přehled o nanostrukturních polovodičových materiálech na bázi křemíku a možnostech jejich využití. Doplnjuje a rozšiřuje přehledy o nanostrukturních materiálech<sup>4–6</sup> a jejich použití<sup>7,8</sup>, publikovaných v poslední době v Chemických listech.

### 2. Fyzikální vlastnosti pevných látek

#### 2.1. Pásová struktura pevných látek

Korektní popis souboru elektronů v pevných látkách vyžaduje využití přístupů kvantové fyziky. Kvantové jevy se projevují, pokud se studované částice vyskytují v oblasti prostoru, jehož rozměry jsou srovnatelné s tzv. de Broglieho vlnovou délkou  $\lambda=2\pi\hbar/mv$  studované částice ( $\hbar=1,054\cdot 10^{-34}$  Js je Planckova konstanta,  $m$  je hmotnost uvažované částice a  $v$  je její rychlost). V reálných případech – v závislosti na typu materiálu – jde o rozměry o velikosti desítek až jednotek nm (v atomech a molekulách se elektrony chovají jako kvantové částice!). Kvantovým částicím nelze jednoznačně připsat částicové nebo vlnové vlastnosti. Důsledkem tohoto vlnově-korpuskulárního dualismu je vzájemný vztah mezi energií  $E$  a hybností  $p$ , což jsou typicky částicové fyzikální veličiny, a úhlovou frekvencí  $\omega$  a vlnovým vektorem  $k$ , což jsou typicky vlnové veličiny:

$$E = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (1)$$



Obr. 1. Vznik pásové struktury křemíku

Důsledkem kvantového chování atomů a molekul je existence diskrétních hladin jejich energie. Při vzniku chemické vazby dochází k rozštěpení elektronových hladin původních atomů za vzniku odpovídajícího počtu vazebných a protivazebných orbitalů (obr. 1). Striktně kvantové chování jednotlivých atomů je částečně potlačeno v systémech obsahujících velký počet částic, kde se elektrony mohou pohybovat v nesrovnatelně větším prostoru. V krystalických látkách vede překryv makroskopického počtu atomových hladin ke vzniku kvazispojité struktury s rozdílem elektronových energetických hladin menším než je energie tepelného pohybu. Typická velikost energie elektronového pásu je  $\sim 20$  eV (cit.<sup>9</sup>). Při pokojové teplotě ( $k_B T \approx 25$  meV) se pásová struktura vytváří již pro útvary o velikosti kolem jednoho tisíce atomů.

Elektronové pásy, které odpovídají nejvýše obsazeným orbitalovým hladinám původních atomů, vytváří valenční pásy, pásy odpovídající v základním stavu nejnižší neobsazeným hladinám, vytváří vodivostní pásy. U kovů je valenční pás zaplněn pouze částečně (alkalické kovy a většina přechodných kovů), nebo se valenční a vodivostní pás překrývají (kovy alkalických zemin). Od kovů se zásadně liší polovodiče a izolanty, kde jsou valenční a vodivostní pásy odděleny pásem zakázaných energií. Jako polovodiče označujeme v současné době materiály, jejichž šířka zakázaného pásu je menší než 3,5 eV (modrý konec viditelného optického spektra), materiály s vyšší hodnotou zakázaného pásu jsou izolanty.

## 2.2. Chování elektronu v energetických pásech, pojem $k$ -prostoru

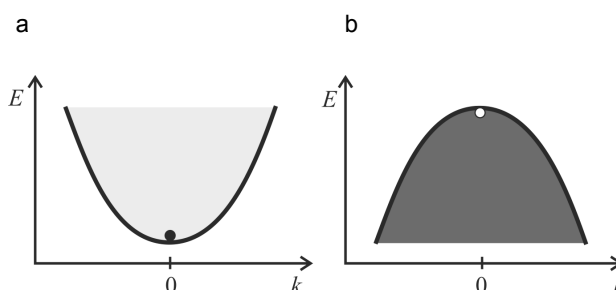
Elektrony ve vodivostním pásové struktury krystalického materiálu se ve velmi dobrém přiblížení chovají jako volné elektrony (pohybují se v oblastech prostoru o velikosti makroskopického krystalu – vedou elektrický proud a teplo),

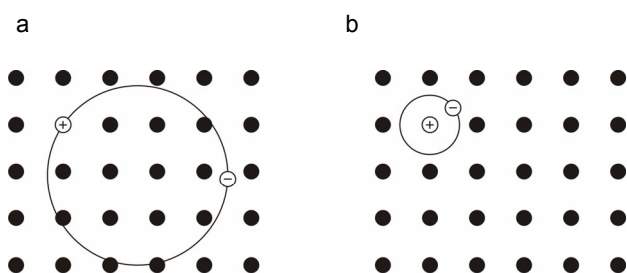
jejichž mnohé aspekty chování lze dostatečně přesně popsat zákony klasické fyziky. Díky tomu bylo možné již na začátku 20. století vysvětlit mnohé vlastnosti kovů, např. elektrickou a tepelnou vodivost. Energie volného elektronu je určena jeho kinetickou energií, uvážením vztahu (1):

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

Celková energie elektronu ve vodivostním pásové struktury závisí proto na vlnovém vektoru  $k$  (nikoliv na souřadnici, jak je tomu např. u molekul!) a v okolí minima ji lze popsat parabolickou závislostí (viz obr. 2a).

Excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu polovodiče je doprovázena vznikem prázdného místa ve valenčním pásové struktury. Tento chybějící elektron je výhodně popsat jako kladně nabitou částici, kterou nazýváme díra. Závislost energie díry na vlnovém vektoru je analogická jako pro elektron s tím, že energie díry roste opačným směrem (analogie bublinek ve vodě, kdy potenciální energie bublinky roste s hloubkou) – viz obr. 2b. Úplný popis

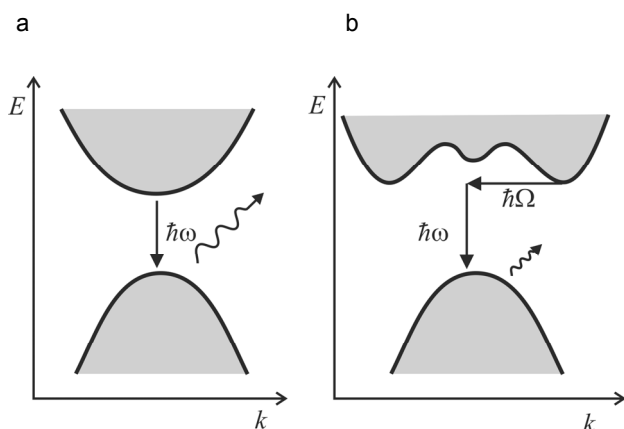
Obr. 2. Závislost energie (a) elektronu ve vodivostním pásové struktury, (b) díry ve valenčním pásové struktury na velikosti vlnového vektoru  $k$



Obr. 3. Wannier-Mottův (a) a Frenkelův (b) exciton

pásové struktury krystalického polovodiče vyžaduje znalost závislosti energie na libovolné hodnotě vlnového vektoru  $k$  v Brillouinově zóně a provádí se pomocí semiempirických výpočtů.

Uvedený děj – vznik elektron-děrového páru – popisuje situaci z hlediska  $k$ -prostoru. V reálném (fyzikálním) prostoru se elektron po excitaci do vodivostního pásu může volně pohybovat krystalem (a vést např. elektrický proud nebo teplo). Volný elektron ovšem interaguje s kladně nabitým iontovým zbytkem (nebo-li dírou v  $k$ -prostoru) a v důsledku přitažlivé coulombické interakce vytvoří tyto částice stabilní útvar analogický vodíkovému atomu (proton je nahrazen kladně nabitou dírou). Uvedený útvar se nazývá excitonem a lze ukázat, že vazebná energie tohoto útvaru je o několik řádů nižší než u atomu vodíku. Rozlišujeme tzv. slabě vázané (Wannier-Mottovy) a silně vázané (Frenkelovy) excitony (obr. 3). Slabě vázané excitony jsou typické pro krystalické polovodiče, jejich Bohrov poloměr odpovídá násobku mřížkové konstanty a odpovídající objem zahrnuje desítky až stovky atomů. Silně vázané excitony se vyskytují u alkalických halogenidů, organických molekul nebo u fotosyntetických pigmentů, které přenáší světelnou excitaci do reakčního centra –



Obr. 4. Mechanismus fotoluminiscence polovodiče s přímým (a) a nepřímým (b) zakázaným pásem

excitace je v těchto případech vázána na daném iontovém zbytku nebo molekule.

Polovodiče rozdělujeme podle typu pásové struktury na polovodiče s přímým zakázaným pásem a polovodiče s nepřímým zakázaným pásem. U polovodičů s přímým zakázaným pásem leží maximum valenčního pásu při stejné hodnotě  $k$ -vektoru jako minimum vodivostního pásu, u polovodičů s nepřímým zakázaným pásem při jiné hodnotě  $k$ -vektoru (obr. 4).

Uvedené rozdělení polovodičů má zásadní význam pro pravděpodobnost elektronových přechodů. V případě polovodičů s přímým zakázaným pásem je nutné splnit pouze zákon zachování energie. Pro polovodiče s nepřímým zakázaným pásem je při excitaci elektronů do vodivostního pásu v blízkosti absorpční hrany a při zpětném přechodu excitovaných elektronů z vodivostního pásu zpět do valenčního pásu nutné splnit kromě zákona zachování energie i zákon zachování hybnosti (dochází ke změně vlnového vektoru  $k$  elektronu). Potřebnou hybnost dodává zpravidla mřížková vibrace – fonon. Důsledkem této dodatečné podmínky je podstatně nižší pravděpodobnost nepřímých elektronových přechodů.

### 2.3. Fotoluminiscence v pevných látkách

Fotoluminiscence je zářivá rekombinace excitovaných nosičů náboje a v principu jde o děj opačný k absorpci fotonu. Jde o nerovnovážený proces a foton (světlo) dodává energii nutnou pro přechod do excitovaného stavu.

Fotoluminiscenční spektroskopie slouží již od svého vzniku k charakterizaci polovodičových materiálů, zejména pak k vysvětlení fyzikálních procesů doprovázejících zářivou rekombinaci excitovaných nosičů náboje. Významným způsobem tak doplňuje další základní metody charakterizace polovodičů, jako jsou optická absorpce, rentgenová difrakce, transmisní elektronová mikroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie a měření Hallova jevu.

Všechny uvedené charakterizační metody jsou užitečné pro stanovení dílčích vlastností studovaných materiálů a pro úplnou charakterizaci materiálu je nutné získat komplementární informace pomocí vícero vhodných charakterizačních metod. Z tohoto hlediska přísluší klasické „steady-state“ fotoluminiscenční spektroskopii důležité postavení při určování těchto materiálových charakteristik: (1) kvantový výtěžek luminescence, (2) chemické složení materiálu, (3) kvantitativní obsah příměsí a (4) tloušťka tenkých vrstev. Časově rozlišená fotoluminiscence poskytuje informace o (5) dynamice volných nosičů náboje, (6) mechanismu rekombinačních procesů, a v případě současného laterálního rozlišení, (7) informace o transportu nosičů náboje<sup>11</sup>. Fotoluminiscenční spektroskopie poskytuje při studiu nanostrukturního křemíku důležité informace o energetické struktuře a rekombinačních procesech v nanokrystalech.

### 3. Fotoluminiscence krystalického křemíku

Pro elektronové přechody je podstatné, že krystalický křemík je polovodič s nepřímým zakázaným pásem o velikosti 1,125 eV (při pokojové teplotě) a optických přechodů se účastní vibrace mřížky – fonony. Fotoluminiscence krystalického křemíku je proto velmi slabá a v běžných podmínkách nedetegovatelná. V luminiscenčních spektrech (obr. 5) se při teplotách kapalného helia ( $T = 4,2$  K) pozorují excitonové pásy, které odpovídají účasti fononů různého typu – příčné akustické (TA) a příčné a podélné optické (TO a LO) (cit.<sup>9</sup>), jakož i bezfononové čáry (NP), které jsou důsledkem lokálních odchylek od kubické symetrie (mřížkové poruchy). Při dostatečné intenzitě optického buzení dochází k vytvoření tak vysoké koncentrace excitonů, že dochází k jejich vzájemné interakci a tvorbě elektron-děrové kapaliny (electron-hole liquid – EHL). Tvar luminiscenčních pásů, odpovídajících rekombinaci volných excitonů a jejich fononovým replikám, je pro křemík známý a umožňuje přesné stanovení excitonové teploty<sup>12</sup>:

$$I(E) = \sqrt{E-E_0} \exp\left(-\frac{E-E_0}{kT}\right) \quad (3)$$

kte  $E_0$  je energie odpovídající luminiscenční hraně.

Mřížkové poruchy v krystalickém křemíku vytvářejí nové energetické hladiny, které leží v zakázaném pásu. V důsledku existence těchto hladin mohou tyto defekty nebo nečistoty zachytit volné excitony pohybující se v krystalu. Pokud je teplota mřížky dostatečně nízká ( $kT$

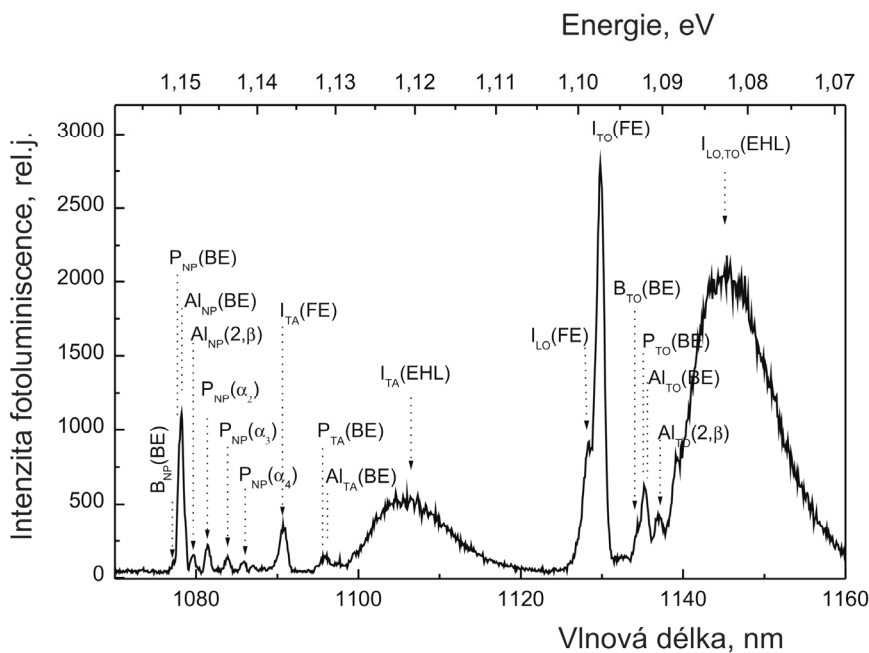
$\leq 1$  meV), působí nečistoty jako účinné excitonové pasti. Vzniká tzv. vázaný exciton (bound exciton – BE), jehož lokalizační (disociační) energie je pro danou příměs materiálovou charakteristikou. Z poměru intenzit pásů  $I_{BE}/I_{FE}$  odpovídajících excitonům zachyceným na dané příměsi a volného excitonu lze stanovit koncentraci těchto příměsí (počet částic v objemové jednotce) v koncentračním rozmezí  $10^{11}$ – $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Na obr. 5 je příklad fotoluminiscenčního spektra krystalického křemíku dopovaného B, P a Al.

Fotoluminiscenční spektroskopie je v případě krystalického křemíku do určité míry omezena na teploty kolem 4 K, zde ovšem umožňuje studium základních fyzikálních procesů spojených se vznikem a dynamikou excitonů (vazebné energie, interakce s příměsí, vzájemné interakce při vysokých hustotách buzení, interakce s lokálními a rezonančními mody, apod.)<sup>13,14</sup>. Nejdůležitější praktické využití fotoluminiscenční spektroskopie pro charakterizaci krystalického křemíku představuje již uvedené stanovení koncentrace příměsí<sup>2</sup>.

### 4. Křemíkové materiály vykazující viditelnou fotoluminiscenci

#### 4.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík

Amorfni křemík stál dlouho ve stínu zájmu jak základního, tak aplikovaného výzkumu. Čistý (nehydrogenizovaný) amorfni křemík má totiž vysokou hustotu defektů, což znemožňuje jeho další praktické využití pro elektronické prvky (jeho fotovodivost je velice nízká, nelze ho



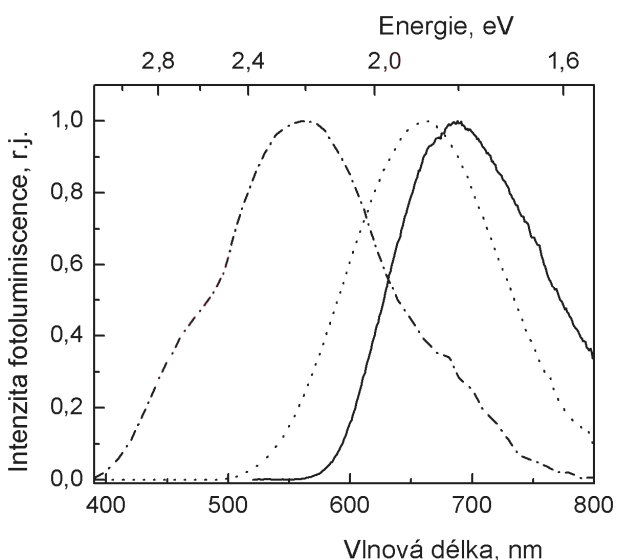
Obr. 5. Fotoluminiscenční spektrum krystalického křemíku dopovaného příměsí B, Al a P při teplotě  $T = 4,2$  K (cit.<sup>12</sup>)

dopovat). První hydrogenizovaný amorfni křemík (a-Si:H) byl připraven koncem 60. let 20. století Chittickem<sup>15</sup> depozicí pomocí chemického rozkladu silanu v nízkotlakém plazmatickém výboji (plasma enhanced chemical vapor deposition – PE CVD)<sup>16,17</sup>. Enormní zájem o a-Si:H propukl poté, co byl připraven a-Si:H dopovaný přidavkem fosfanu nebo diboranu<sup>18</sup>. První elektronické prvky realizované na a-Si:H byly sluneční články s účinností kolem 2 až 3 % (cit.<sup>19</sup>). Následující rozvoj výzkumu i technologie a-Si:H je dodnes spojen s fotovoltaickými prvky, další významné aplikace zahrnují např. displeje s kapalnými krystaly a optické skenery.

Fotoluminiscence standardního a-Si:H je charakterizována širokým pásem s hlavním maximem u 1,2–1,4 eV. Ze srovnání energie fotoluminiscenčních fotonů a typické šířky zakázaného pásu plyne, že jde o přechody mezi výběžkovými stavy (tail states) v blízkosti hran valenčního a vodivostního pásu. Zářivá rekombinace prostorově oddělených elektronů a děr probíhá tunelovacím mechanismem. Doba dohasínání fotoluminiscence vykazuje širokou distribuci hodnot<sup>20</sup> v rozmezí  $10^{-8}$ – $10^{-2}$  s.

Ve fotoluminiscenčních spektrech a-Si:H lze někdy (v závislosti na podmínkách přípravy) pozorovat i slabší pás s maximem 0,8 eV (n-tyt) nebo 0,9 eV (p-tyt). Původ tohoto pásu je v zářivé rekombinaci nosiče náboje nacházejícího se v některém z pásů s opačně nabitým nosičem v hluboké pasti. Detaily rekombinačního procesu nejsou zatím uspokojivě objasněny<sup>21</sup>.

První amorfni hydrogenizovaný křemík s šířkou zakázaného pásu ve viditelné oblasti ( $\geq 2$  eV) byl připraven Wolfordem metodou PE CVD z disilanu<sup>22</sup>. Za pokojové



Obr. 6. Normalizovaná fotoluminiscenční spektra vybraných materiálů na bázi křemíku: (—) širokopásového hydrogenizovaného amorfni křemíku<sup>26</sup>, (---) křemíku připraveného v jiskrovém výboji<sup>44</sup> a (····) porézního křemíku<sup>28</sup>. Spektra byla změřena při pokojové teplotě

teploty byla pozorována viditelná fotoluminiscence a jako luminescenční mechanismus byla předpokládána mezipásová rekombinace nosičů náboje. Hlubší poznatky byly získány japonskou skupinou Furukawy<sup>23,24</sup>, která zjistila souvislost viditelné fotoluminiscence s koncentrací oligosilanových řetězců, které se nacházejí v dutinách vznikajících při růstu a-Si:H. Na základě experimentálních dat z měření optické a infračervené absorpce, fotoluminiscence, fotoelektronové spektroskopie, EPR a fotovodivosti byl zformulován konzistentní mikroskopický model širokopásového a-Si:H. Akiyama a spol.<sup>25</sup> použili pro přípravu širokopásového a-Si:H depozicí ze silanu ředěného heliem a optimalizací technologie připravili materiál s účinnou viditelnou fotoluminiscencí (vysoký obsah oligosilanů) a současně vysokou fotovodivostí (nízký obsah defektů). Později bylo pozorováno, že intenzita viditelné fotoluminiscence amorfni křemíku deponovaného z mikrovlákného plazmatu koreluje zejména s počtem disilanových řetězců v dutinách amorfni fáze<sup>26</sup>. Následná elektroluminescenční měření na p-n a p-i-n strukturách ukázala, že mechanismus viditelné elektroluminescence je určen srážkovým buzením luminescenčních center<sup>27</sup>. Příklad viditelné fotoluminiscence a-Si:H je na obr. 6 (cit.<sup>26</sup>).

#### 4.2. Nanostrukturální formy křemíku

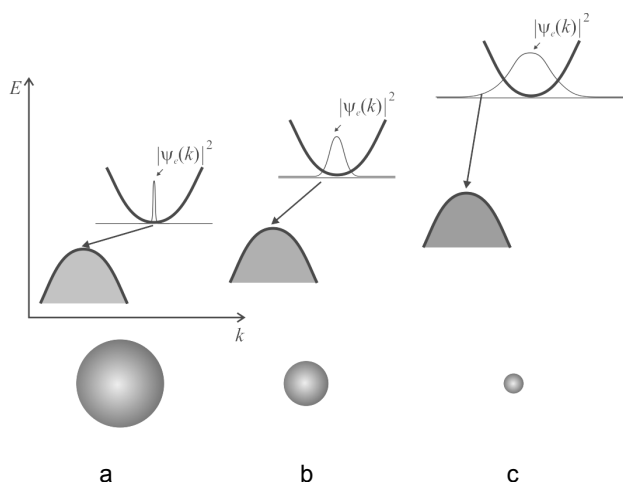
V osmdesátých letech 20. století bylo pozorováno – nejdříve pro I-VII (CuCl, CuBr)<sup>29</sup> a II-VI polovodiče (CdS, CdSe)<sup>30–32</sup> – že optické vlastnosti polykrystalických látek závisí na velikosti částic, pokud se jejich rozměry pohybují v rozmezí desítek až jednotek nm. Materiály tohoto druhu byly nazvány nanostrukturálními materiály a pozorovaná závislost fyzikálních veličin je důsledkem kvantového rozměrového jevu<sup>33</sup>.

Polovodičové nanokrystalické materiály obsahují krystalické částice (nanokrystaly) s rozměry zpravidla menšími než 10 nm (kdy se již začíná projevovat kvantový rozměrový jev) a zpravidla většími než 1–2 nm (kdy ještě lze mluvit o pásové struktuře). Uvnitř nanokrystalů je zachováno uspořádání na dlouhou vzdálenost, což umožňuje popis energetických pásů pomocí disperzních relací  $E-k$ . Nanokrystaly tak představují jistý přechod mezi krystalickým a amorfni stavem.

Kvantový rozměrový jev je projevem vlnového chování částic v prostoru, jehož rozměry jsou srovnatelné s de Broglieho vlnovou délkou těchto částic. Pokud se zmenšuje vnější rozměr krystalu, od určité kritické velikosti (jednotky až desítky nm) jsou pozorovány výrazné změny fyzikálních vlastností na rozměru – tzv. kvantový rozměrový jev. Z řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v nekonečně hluboké potenciálové jámě šířky  $L$  plyne pro povolené hodnoty jeho energie vztah:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2 \quad (4)$$

tj. povolené hodnoty elektronové energie (jakož i energie přechodů) rostou s převrácenou hodnotou čtverce šířky



Obr. 7. Kvantový rozměrový jev pro polovodič s nepřímým zakázaným pásem

potenciálové jámy  $L$  ( $m$  je hmotnost elektronu,  $n$  kvantové číslo). Kvantový rozměrový jev má v polovodiči s nepřímým zakázaným pásem celou řadu důsledků:

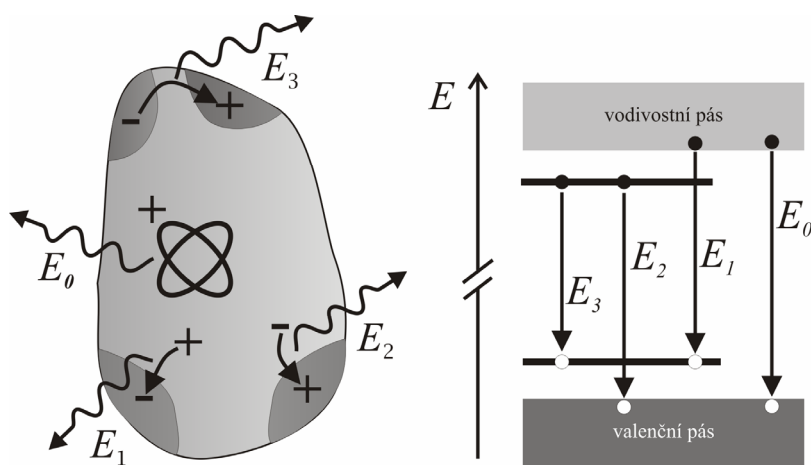
- Dochází k posuvu energetických hladin (jakož i energií přechodů) k vyšším hodnotám, tj. v případě křemíku se fotoluminiscence z blízké infračervené oblasti (obr. 7a) posune směrem do viditelné oblasti (obr. 7b a 7c).
- Lokalizace nosičů náboje v nanokrystalech způsobuje – v důsledku Heisenbergova principu neurčitosti – relaxaci výběrových pravidel pro  $k$ -vektor. Lokalizace v reálném prostoru vede k delokalizaci vlnové funkce elektronu v  $k$ -prostoru a u polovodičů s nepřímým zakázaným pásem dochází k „napřimování“ zakázaného pásu. Důsledkem je významný nárůst pravděpo-

dobnosti nepřímých přechodů (obr. 7b a 7c).

- V důsledku většího překryvu vlnových funkcí elektronů a děr v reálném prostoru dochází k nárůstu elektron-děrové výměnné interakce a s tím spojenému výraznějšímu singlet-tripletnímu štěpení excitonových hladin (projevuje se v teplotní závislosti intenzity fotoluminiscence).
- Prostorové omezení elektron-děrových párů v nanokrystalech znamená jejich vyšší koncentraci ve srovnání s makrokrystaly. Díky tomu lze v nanokrystalech pozorovat nelineární optické jevy při mnohem nižších intenzitách excitace.

Později byl rozpoznán význam povrchových stavů pro vysvětlení některých fyzikálních vlastností nanostrukturálních materiálů<sup>34,35</sup>. Model povrchových stavů vychází z faktu, že u nanokrystalických látek je významná část atomů na jejich povrchu. Tyto atomy jsou vystaveny jinému působení než atomy uvnitř nanokrystalu, což je doprovázeno výrazným nárůstem entropie. Nepravdělnosti na povrchu jsou spojeny s přítomností různých defektů, jejichž důsledkem je vznik nových diskrétních hladin v zakázaném páse. Elektrony a díry zachycené na těchto diskrétních hladinách se rovněž účastní zářivé rekombinace – energie rekombinace zachyceného elektronu ( $E_1$ ) nebo díry ( $E_2$ ) s volným nosičem nebo energie vzájemné rekombinace zachycených nosičů ( $E_3$ ) jsou nižší než energie  $E_0$  odpovídající rekombinaci volných elektron-děrových párů (obr. 8).

Posuv fotoluminiscence křemíku z infračervené do viditelné oblasti optického spektra je základní podmínkou, aby se křemík stal zajímavým materiálem pro optoelektroniku. Počátkem 90. let byla pozorována intenzivní viditelná fotoluminiscence porézního křemíku, připraveného anodickým leptáním krystalického křemíku v HF (cit.<sup>36,37</sup>) (obr. 6). Porézní křemík byl prvním materiálem, u něhož byla pozorována intenzivní viditelná fotoluminiscence, jejíž původ je v samotném křemíku, tj. jde o zářivou re-



Obr. 8. Povrchové stavy nanokrystalů vytvářející diskretní hladiny v zakázaném páse



kombinaci uvnitř nebo na povrchu křemíkových nanokrystalů. V krátké době byly pak úspěšně vyzkoušeny další možnosti přípravy nanostrukturálního křemíku vykazujícího viditelnou fotoluminiscenci.

Klasickou metodou přípravy křemíkových nanokrystalů je již zmíněná depozice tenkých vrstev v nízkotlakém plazmatickém výboji (PE CVD)<sup>16</sup>. Touto metodou byl nanokrystalický křemík poprvé připraven již v roce 1980 (cit.<sup>38,39</sup>). Takto připravené nanokrystalové vrstvy se vzájemně těsně dotýkají, jednak jsou ve styku s amorfni matricí, což umožňuje značnou delokalizaci excitonů a zvyšuje pravděpodobnost nezáživé rekombinace (např. v poruchách amorfni matrice). Jednou z cest, jak zvýšit účinnost fotoluminiscence materiálu, je jeho oxidace<sup>40,41</sup>. Během pomalého zahřívání v kyslíkové atmosféře ( $T \cong 200$  °C) dochází přednostně k oxidaci amorfni matrice a k částečné oxidaci nanokrystalů – v konečném důsledku to znamená částečné zmenšení nanokrystalitů, jejich stabilizaci a nárůst kvantové účinnosti záživé rekombinace<sup>40</sup>.

Viditelnou fotoluminiscenci vykazuje rovněž materiál získaný působením jiskrového výboje za normálního atmosférického tlaku na povrch krystalického křemíku, tzv. „spark processed silicon“ (obr. 6). Vysvětlení původu viditelné fotoluminiscence bylo předmětem řady prací a řady interpretací<sup>42–45</sup>.

Velice účinnou metodu pro přípravu vzorků s kontrolovaným obsahem křemíku v definované vrstvě materiálu představuje iontová implantace<sup>46,47</sup>. Implantací  $\text{Si}^+$  iontů do  $\text{SiO}_2$  podložky lze připravit materiál s nadstechiometrickým obsahem křemíku. Tyto křemíkové atomy (klastry) lze žháním koagulovat do zrn různých velikostí v závislosti na době a teplotě žhání<sup>48,49</sup>.

Další přípravy nanokrystalického křemíku s viditelnou fotoluminiscencí byly realizovány elektrochemickým leptáním hydrogenizovaného amorfniho křemíku<sup>50,51</sup>, přípravou kvantových jam, kvantových drátů a Si/SiO<sub>2</sub> supermřížek pomocí epitaxy v molekulových paprscích (MBE – Molecular Beam Epitaxy)<sup>52,53</sup>. Jiný směr technologií přípravy křemíkových nanomateriálů s viditelnou fotoluminiscencí se ubíral cestou modifikace pásové struktury křemíku přípravou heterostruktur s germaniem (GeSi slitiny)<sup>54</sup>, dopováním křemíkových materiálů prvky vzácných zemin (zejména  $\text{Er}^{3+}$ )<sup>55–57</sup> nebo přípravou polymerních struktur na bázi křemíku<sup>58</sup>.

*Autoři děkují grantové agentuře ČR (GA ČR 203/06/0786) a ministerstvu školství (MSM 0021620835 a MSM 0021620857) za finanční podporu tohoto výzkumu.*

## LITERATURA

1. Sze S. M.: *Semiconductor Devices – Physics and Technology*, 2. vyd. J. Wiley, New York 2002.
2. Tajima M., v knize: *Semiconductor Technologies* (Nishizawa J., ed.). North Holland, Amsterdam 1982.
3. Luterová K., Pelant I.: Čs. čas. fyz. 54, 320 (2004).
4. Klusoň P., Drobek M., Bartková H., Budil I.: Chem. Listy 101, 262 (2007).
5. Slaviček P., Ončák M., Poterya V., Fámík M.: Chem. Listy 102, 467 (2008).
6. Jesenák K.: Chem. Listy 101, 657 (2007).
7. Král V., Šotola J., Neuwirth P., Kejík Z., Záruba K., Martásek P.: Chem. Listy 100, 4 (2006).
8. Řezanka P., Záruba K., Král V.: Chem. Listy 101, 881 (2007).
9. Kittel Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*. SNTL, Praha 1978.
10. Chelikowsky J. R., Cohen M. L.: Phys. Rev., B 14, 556 (1976).
11. Gilliland G. D.: Mater. Sci. Eng., R 18, 99 (1997).
12. Pelant I., Dian J., Matoušková J., Valenta J., Hála J., Ambrož M., Kohlová V., Vojtěchovský K., Kašlík K.: J. Appl. Phys. 73, 3477 (1993).
13. Davies G.: Phys. Rep. 3&4, 84 (1989).
14. Hensel J. C., Phillips T. G., Thomas G. A.: Solid State Physics 32, 88 (1977).
15. Chittick R. C., Alexander J. H., Sterling H. F.: J. Electrochemical Soc. 116, 77 (1969).
16. Vepřek S., Mareček V.: Solid-State Electron. 11, 683 (1968).
17. Rees W. S. Jr.: *CVD of Nonmetals*. Wiley-VCH, Weinheim 1996.
18. Spear W. E., LeComber P. G.: Solid State Commun. 17, 1193 (1975).
19. Carlson D. E., Wronski C. R.: Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976).
20. Street R. A., v knize: *Semiconductors and Semimetals*, (Pankove J.I., ed.) sv. 21B, str. 197. Academic Press, Orlando 1984.
21. Redfield D., Bube R. H.: *Photoinduced Defects in Semiconductors*. Cambridge University, Cambridge 1996.
22. Wolford D. J., Reimer J. A., Scott B. A.: Appl. Phys. Lett. 42, 369 (1983).
23. Furukawa S., Matsumoto N.: Solid State Commun. 48, 539 (1983).
24. Furukawa S., Matsumoto N.: Phys. Rev., B 31, 2114 (1985).
25. Akiyama K., Ogiwara A., Ogawa H.: Jpn. J. Appl. Phys. 33, 5793 (1994).
26. Dian J., Valenta J., Hála J., Poruba A., Horváth P., Luterová K., Gregora I., Pelant I.: J. Appl. Phys. 86, 1415 (1999).
27. Luterová K., Pelant I., Fojtík P., Nikl M., Gregora I., Kočka J., Dian J., Valenta J., Malý P., Kudrna J., Štěpánek J., Poruba A., Horváth P.: Philos. Mag. B 80, 1811 (2000).
28. Dian J., Holec T., Jelínek I., Jindřich J., Valenta J., Pelant I.: Phys. Status Solidi A 182, 485 (2000).
29. Ekimov A. I., Onushchenko A. A.: JETP Lett. 34, 345 (1981).
30. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E.: J. Chem. Phys. 79, 1086 (1983).
31. Fojtík A., Weller H., Koch U., Henglein A.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 969 (1984).

32. Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A.: *Solid State Commun.* 56, 921 (1985).
33. Yoffe A. D.: *Adv. Phys.* 42, 173 (1993).
34. Bawendi M. G., Carroll P. J., Wilson W. L., Brus L. E.: *J. Chem. Phys.* 96, 946 (1992).
35. Koch F., Petrova-Koch V., Muschik T.: *J. Lumin.* 57, 271 (1993).
36. Canham L. T.: *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
37. Vial J.-C., Derrien J. (ed.): *Porous Silicon Science and Technology*. Springer, Berlin 1995.
38. Iqbal Z., Vepřek S., Webb A. P., Capezzuto P.: *Solid State Commun.* 37, 993 (1981).
39. Vepřek S., Sarott F.-A., Iqbal Z.: *Phys. Rev. B* 36, 3344 (1987).
40. Rückschloss M., Landkammer B., Vepřek S.: *Appl. Phys. Lett.* 63, 1474 (1993).
41. Rückschloss M., Ambacher O., Vepřek S.: *J. Lumin.* 57, 1 (1993).
42. Hummel R. E., Morrone A., Ludwig M., Chang S.-S.: *Appl. Phys. Lett.* 63, 2771 (1993).
43. Rüter D., Kunze T., Bauhofer W.: *Appl. Phys. Lett.* 64, 3006 (1994).
44. Ludwig M. H., Augustin A., Hummel R. E., Gross Th.: *J. Appl. Phys.* 80, 5318 (1996).
45. Vepřek S., Wirschem Th., Dian J., Perna S., Merica R., Vepřek-Heijman M. G. J., Heinecke R., Peřina V.: *Thin Solid Films* 297, 171 (1997).
46. Shimizu-Iwayama T., Ohshima M., Niimi T., Nakao S., Saitoh K., Fujita T., Itoh N.: *J. Phys.: Cond. Matter.* 5, L375 (1993).
47. Shimizu-Iwayama T., Nakao S., Saitoh K.: *Appl. Phys. Lett.* 65, 1814 (1994).
48. Fischer T., Petrova-Koch V., Shcheglov K., Brandt M. S., Koch F.: *Thin Solid Films* 276, 100 (1996).
49. Kachurin G. A., Zhuravlev K. S., Padnikov N. A., Leier A. F., Tyschenko I. E., Volodin V. A., Skorupa W., Yankov R. A.: *Nucl. Instr. and Meth. B* 127, 583 (1997).
50. Bustarret E., Ligeon M., Ortęga L.: *Solid State Commun.* 83, 461 (1992).
51. Estes M. J., Hirsch L. R., Wichart S., Moddel G., Williamson D. L.: *J. Appl. Phys.* 82, 1832 (1997).
52. Brum J. A., Bastard G.: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, L789 (1985).
53. Lu Z. H., Lockwood D. J., Baribeau J.-M.: *Nature* 378, 258 (1995).
54. Abstreiter G., v knize: *Semiconductors and Semimetals*, (Lockwood D.J., ed.), sv. 49, str. 37. Academic Press, San Diego 1998.
55. Coffa S., Franzo G., Priolo F.: *Appl. Phys. Lett.* 69, 2077 (1996).
56. Tsybeskov L., Duttagupta S. P., Hirschman K. D., Fauchet P. M., Moore K. L., Hall D. G.: *Appl. Phys. Lett.* 70, 1790 (1997).
57. Michel J., Assali L. V. C., Morse M. T., Kimerling L. C., v knize: *Semiconductors and Semimetals*, (Lockwood D.J., ed.), sv. 49, str. 111. Academic Press, San Diego 1998.
58. Kanemitsu Y.: *Phys. Rep.* 263, 1 (1995).

**J. Dian<sup>a</sup> and I. Jelínek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague,* <sup>b</sup> *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague.*): **Visible Photoluminescence of Silicon-Based Materials**

This review presents principal properties of silicon materials leading to observation of visible photoluminescence. Basic physical background for explanation of photoluminescence from crystalline, amorphous and nanocrystalline silicon is introduced with the emphasis placed on the photoluminescence behavior of silicon nanomaterials.