



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM FOTOLUMINISCENCE TENKÝCH VRSTEV

STUDY OF THIN-FILM PHOTOLUMINESCENCE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN KOUŘIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. RADEK KALOUSEK, Ph.D.

BRNO 2010

ABSTRAKT

Bakalářská práce se v první části zabývá teorií fotoluminiscence v polovodičích, v druhé části potom problematikou měření fotoluminiscence tenkých vrstev SRON a srovnáním naměřených spekter pro různé podmínky.

Klíčová slova: fotoluminiscence, SRON, tenké vrstvy

SUMMARY

The first part of the bachelor's thesis deals with theory of photoluminescence in semiconductors, the second part describes measurement of thin SRON layers and comparison of taken spectra for various conditions.

Key words: photoluminescence, SRON, thin layers

KOUŘIL, J. *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 27 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radek Kalousek, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 25. května 2010

Děkuji tímto Radkovi Kalouskovi za připomínky, vedení a korekturu, Stanislavu Vobornému a Tomáši Šamořilovi za zasvěcení do praktické části měření a Tomáši Šikolovi za poskytnuté vzorky a informace o nich. Také děkuji rodině, přítelkyni a všem ostatním, kteří mě podporovali během studia a psaní bakalářské práce.

Jan Kouřil

Obsah

	ÚVOD	5
1	EMISE FOTONŮ V PEVNÝCH LÁTKÁCH	6
1.2	Polovodiče s přímým přechodem	7
1.3	Polovodiče s nepřímým přechodem	8
1.4	Efektivita luminiscence	9
2	FOTOLUMINISCENCE	11
2.2	Využití fotoluminiscenční spektroskopie	11
2.3	Výroba vzorků SRON pro fotoluminiscenční spektroskopii	12
2.4	Popis aparatury a postup při měření	14
3	MĚŘENÍ	18
3.2	Vliv tepelného šumu na měření	18
3.3	Vliv způsobu žíhání vzorku	20
3.4	Porovnání spekter nežíhaného a žíhaného SRON	21
3.5	Měření spektra safíru	23
4	ZÁVĚR	26
5	POUŽITÁ LITERATURA	27

Úvod

V současném světě moderní fyziky mají zcela zásadní význam technologie tenkých vrstev, ať už se jedná o jejich výrobu nebo měření jejich parametrů. V průběhu minulého století až do současnosti bylo vyvinuto mnoho metod analýzy povrchů, metoda měření fotoluminiscenčních spekter je jednou z nich. Oproti ostatním metodám skýtá mnohé výhody, od relativní nenáročnosti na techniku, až po možnosti měřit v reálném čase velice rychlé změny povrchu vzorku a rekombinační procesy v polovodičových strukturách.

Tato práce se zabývá měřením fotoluminiscenčních spekter tenkých vrstev obsahujících křemík a jejich vyhodnocením. V závěru je také uvedeno naměřené spektrum safíru, které by mělo pomoci při zjišťování luminiscenční aktivity nitridu gallia, deponovaného na safíru.

V první části práce je nastíněna základní teorie fotoluminiscence v polovodičích, poté následuje úvod do technologie výroby vzorků, které byly měřeny. V další části je popsána metodika měření a na závěr jsou uvedeny naměřené výsledky a jejich vyhodnocení.

Jelikož se na Ústavu fyzikálního inženýrství s metodou fotoluminiscenční spektroskopie teprve začíná, tak se zároveň měřením vzorků a jejich porovnáním s již publikovanými výsledky zjišťovala správnost sestavení aparatury, její nedostatky a možnosti vylepšení. Jedním z účelů této bakalářské práce je shrnout dosavadní závěry z měření a poskytnout návod a oporu pro budoucí práci.

1 Emise fotonů v pevných látkách

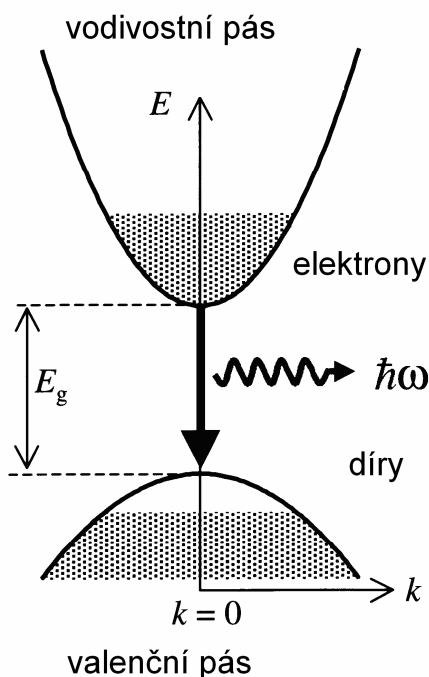
Dopadá-li světlo na pevnou látku vždy se část odrazí a část médiem projde. Při průchodu světla látkou může nastat několik jevů. Díky rozdílu indexů lomu obou prostředí dojde k jeho lomu. Pokud má světlo vhodnou frekvenci, dojde k jeho absorpci a excitaci elektronů v látce a v neposlední řadě dochází také k rozptylu světla v médiu.

Elektrony vyzařují spontánně energii ve formě fotonů, jestliže přecházejí z excitovaného stavu do stavů nižších. Možností, jak může dojít k jejich excitaci je mnoho. Budeme se zabývat excitací dopadajícím světelným zářením ve viditelné oblasti spektra. Luminiscencí nazýváme re-emisi fotonů poté, co byly elektrony atomu látky vybudeny dopadajícím fotonem. K tomu, aby látka byla luminiscenčně aktivní, je potřeba, aby měla pásovou strukturu a energii zakázaného pásu E_g odpovídající energii fotonu ve viditelném spektru nebo blízké infračervené oblasti. Tomu většinou odpovídají polovodičové materiály.

V polovodičích procesu excitace odpovídá nabuzení elektronu do vodivostního pásu a zároveň vytvoření díry ve valenčním pásu. Luminiscence znamená přechod elektronu zpět do valenčního pásu za vyzáření fotonu a obsazení díry. Tento děj je v Kittlově Úvodu do fyziky pevných látek nazván jako zářivá rekombinace ([1] s. 338). Nutno podotknout, že energie fotonu se může také nezářivě absorbovat v materiálu na různých poruchách nebo v podobě oscilací mřížky [2]. Z hlediska charakteristiky přechodu elektronu mezi pásy dělíme materiály na polovodiče s přímým a nepřímým přechodem (direct and indirect gap materials). K pozorování luminiscence musíme elektrony v polovodičích s přímým přechodem vybudit fotony energií větší nebo rovnu E_g . Při nepřímém přechodu, popsáném níže, je tento práh snížen o energii fononu ([1] s. 337).

1.2 Polovodiče s přímým přechodem

Rozdíl mezi materiály s přímým a nepřímým přechodem spočívá ve vzájemné poloze minima energie vodivostního a maxima energie valenčního pásu. Vzájemnou polohu valenčního a vodivostního pásu v polovodičích znázorňujeme v grafu závislosti energie elektronu na velikosti jeho vlnového vektoru, tzv. E-k diagramu (viz obr. 1.2.1). Jelikož leží minimum i maximum obou pásů na hodnotě $k = 0$ (vodivostní pás může být nepatrně posunutý), tak se velikost vlnového vektoru elektronu při absorpci fotonu příliš nezmění. Při sestupu elektronu zpět do valenčního pásu tedy vznikne opět pouze foton a energie a hybnost celého systému budou zachovány.

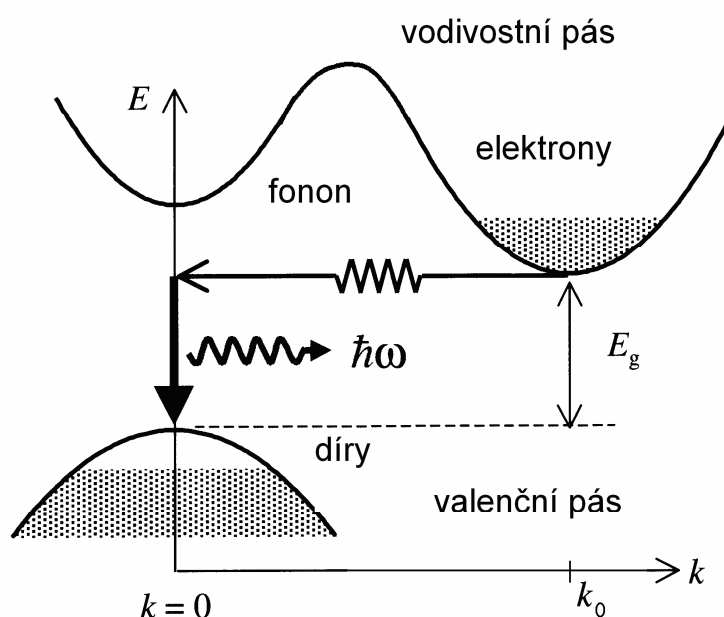


Obr. 1.2.1 : E-k diagram pro polovodič s přímým přechodem. Převzato z ([3] s. 95).

1.3 Polovodiče s nepřímým přechodem

V materiálech s nepřímým přechodem je naopak minimum energie vodivostního pásu vzhledem k maximu energie valenčního pásu posunuté o nezanedbatelnou velikost k_0 . K tomu, aby tedy byla hybnost při sestupu elektronu zachována, je potřeba aktivní účasti fononů (kvantum vibrace mříže), jelikož pouhá velikost vlnového vektoru emitovaného fotonu k zachování hybnosti celého systému nestačí (viz.obr. 1.2.2).

Polovodiče s nepřímým přechodem se při vybuzení fotoluminiscence díky dominantní účasti fononů více zahřívají.



Obr. 1.2.2: E - k diagram pro polovodič s nepřímým přechodem. Převzato z ([3] s. 97).

1.4 Efektivita luminiscence

Jak již bylo řečeno, zářivá rekombinace (luminiscence) není jediná možnost pro elektrony, jak se zbavit energie. Pokud mají nezářivé procesy kratší dobu trvání a mohou tedy nastávat častěji, vlastní luminiscence bude oproti nim zanedbatelná. K výpočtu účinnosti luminiscence je potřeba zavést pojem střední doba trvání zářivého, resp. nezářivého procesu ([3] s. 93).

Změna počtu excitovaných elektronů za jednotku času je dána diferenciální rovnicí prvního řádu

$$\frac{dN}{dt} = -AN, \quad (1.4.1)$$

kde A je Einsteinův koeficient, N je počet elektronů v excitovaném stavu a t je čas. Koeficient A udává pravděpodobnost spontánní emise fotonu a tedy přechodu elektronu mezi vyšším a nižším stavem za jednotku času.

Vyřešením rovnice (1.4.1) dostaneme počet excitovaných elektronů jako funkci času

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp(-t / \tau_R), \quad (1.4.2)$$

kde $\tau_R = A^{-1}$ je střední doba trvání zářivého procesu.

Rovnice (1.4.3) udává změnu počtu excitovaných elektronů při uvažování nezářivých procesů jako možnosti přechodu mezi hladinami:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right), \quad (1.4.3)$$

kde τ_{NR} je doba trvání nezářivého procesu. Odtud dostaneme účinnost luminiscence jako závislost na střední době trvání zářivého a nezářivého procesu, popsanou vztahem (1.4.4).

$$\eta_R = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}}. \quad (1.4.4)$$

Z rovnice (1.4.4) přímo plyne, že k efektivní luminiscenci je zapotřebí, aby doba trvání zářivé rekombinace byla mnohem kratší, než doba trvání nezářivých procesů. Jelikož je u materiálů s nepřímým přechodem potřeba, aby se do procesu překonávání zakázaného pásu energií zapojily i fonony, je střední doba trvání zářivého procesu dlouhá vzhledem k procesům nezářivým. Tudíž je u těchto materiálů efektivita luminiscence malá (luminiscence je zde pouze zanedbatelný sekundární činitel).

U materiálů s přímým přechodem tomu tak není, zde je luminiscence primární proces a tudíž se dobře (pozorovatelně) projeví. Z toho přímo vyplývá, které materiály se dají pro měření luminiscence používat a naopak: pomocí luminiscenčních spekter můžeme určit charakteristiku procesů v materiálu.

2 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je změna stavu elektronu za současné emise fotonu, pokud jsou elektrony excitovány světlem. Mějme tedy polovodič s přímým přechodem, který jsme excitovali např. pomocí laseru s vlnovou délkou odpovídající energii větší než je E_g .

Nepožadujeme, aby laser měl energii přesně E_g , stačí nám, když bude větší nebo rovna této hodnotě. Přesto při fotoluminiscenci pozorujeme v emisním spektru pík odpovídající hodnotě E_g . Co zapříčiňuje, že je absorpční a emisní spektrum jiné?

Excitované elektrony v polovodičích mají tendenci velice rychle zaujmout co nejnížší energie v pásu excitace. Celý proces ztráty energie se děje pomocí kaskádové emise fononů uvnitř tohoto pásu. Tyto nezářivé procesy mají trvání řádově $\tau_{NR} = 10^{-13}$ s, zatímco střední doba vlastní fotoluminiscence je přibližně $\tau_R = 10^{-8}$ s ([3] s. 98). Elektrony tedy mají dostatek času zaujmout místo v blízkosti spodní hladiny pásu excitace a vytvořit teplotní rozdělení popsané ve statistické fyzice ([3] s. 99).

2.2 Využití fotoluminiscenční spektroskopie

Využití fotoluminiscence jako metody analýzy povrchů nabízí mnohé výhody. Dá se pomocí ní zjišťovat struktura tenkých vrstev, neboť nerovnosti či příměsi se projeví ve spektru. V závislosti na vlnové délce a intenzitě použitého laserového svazku se dají pozorovat různé vrstvy vzorku. Výpočet hloubky měřené vrstvy je složitější. Závisí jak na vlnové délce a intenzitě použitého laseru, tak na dielektrické funkci materiálu, propustnosti a odrazivosti materiálu. Při měření je lepší vzorek chladit na co nejnížší teploty, aby píky ve spektru byly snadněji rozpoznatelné, ale mnohdy postačí měření při pokojové teplotě. Tato metoda je nedestruktivní a nevyžaduje vakuové prostředí. V současnosti jsou k dispozici lasery, umožňující tvořit velice krátké pulzy (až 1 ps), pomocí nichž se dají podrobně zkoumat mechanismy absorpce a rekombinace [2]. Jelikož spektrum fotoluminiscence není ovlivněno tlakem, lze ji používat při pozorování růstu polovodičových monokrystalů, což se děje právě za vysokých tlaků [2].

Na rozdíl od ostatních optických analytických metod využívajících jevů reflexe a absorpce, fotoluminiscence neklade nároky na polohu zdroje, křivost povrchu a tloušťku vzorku. Největší nevýhoda této metody spočívá v podmínce, aby pozorovaný materiál byl opticky aktivní (schopen emitovat fotony). Navíc pokud je na povrchu velké množství chemických nečistot nebo nerovností, stane se, že se energie dodaná laserem rozptýlí při nezářivých procesech [2].

2.3 Výroba vzorků SRON pro fotoluminiscenční spektroskopii

V současnosti se používají na výrobu tenkých vrstev SRON (silicon rich oxynitride - na křemík bohatá sloučenina SiO_xN_y) metody PVD (physical vapour deposition - nanášení odpařením z pevné fáze) a CVD (chemical vapour deposition - chemické napařování z plynné fáze) [4].

Při obou těchto depozičních metodách se vytvoří plynná směs molekul, jež chceme deponovat, a ta se nechá reagovat s polovodičovým kotoučem, kde dojde k tvorbě tenkých vrstev. V případě CVD se růst vrstev děje pomocí chemických reakcí na rozdíl od PVD, kdy se vrstvy formují napařováním nebo bombardováním povrchů ionty.

Pro tvorbu vzorků, jejichž spektra jsme měřili, byla použita metoda PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition - chemické napařování z plynné fáze za asistence plazmatu). Při této metodě se v Ar^+ plazmatu nechá reagovat kotouč s plynnou směsí silanu SiO_4 a oxidu dusného N_2O [5]. Touto metodou se získala tenká vrstva SRON o tloušťce 300 nm.

K tomu, aby byl SRON luminiscenčně aktivní je potřeba v něm vytvořit nanokrystaly křemíku nebo opticky aktivní defekty [5]. Růst křemíkových nanokrystalů o rozměrech 1 - 5 nm se děje za vysokých teplot (900 -1300 °C). V našem případě byl vzorek žíhán v peci, čímž došlo k tvorbě souvislé luminiscenčně aktivní vrstvy.

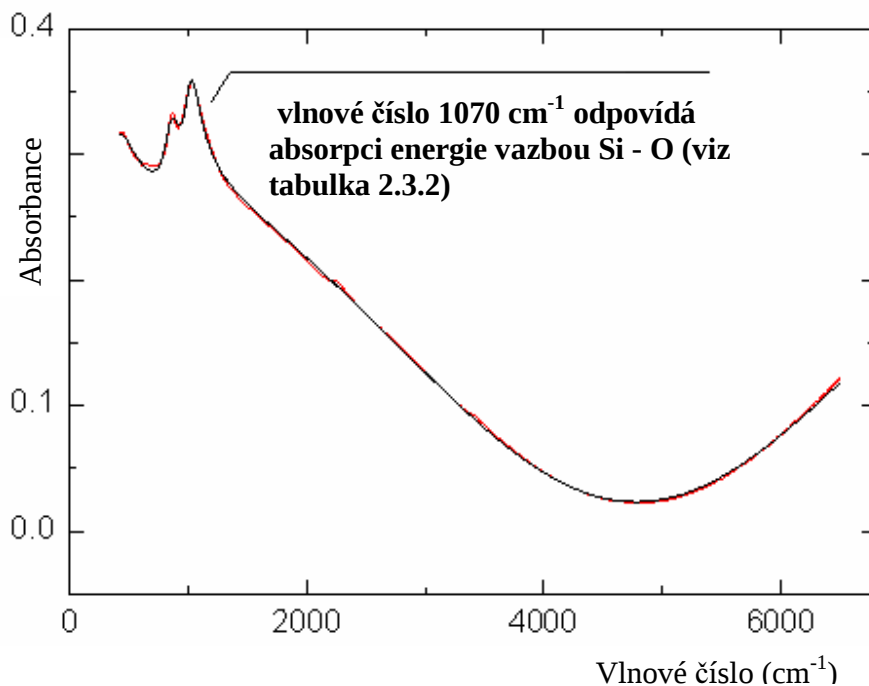
Ke zjištění kvality a čistoty deponované vrstvy se používá nejčastěji metoda FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy - infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací). Touto metodou se zjistí závislost absorpčního koeficientu materiálu na vlnové délce dopadajícího světla (viz obr. 2.3.1). Vlnové délky, které jsou nejvíce absorbovány, odpovídají v infračerveném spektru vibrační energii jednotlivých vazeb. Pík ve spektru na hodnotě 1000 cm^{-1} odpovídá vazbě Si-O. Pokud dochází k absorpci na více místech ve spektru, znamená to, že jsou přítomny jiné vazby a tudíž nečistoty. Pokud známe absorpční koeficient, jsme schopni navíc spočítat tloušťku vzorku.

Jinou možností, jak zahřívat vzorek a formovat krystaly Si, je lokálně jej ozařovat laserem s příčinnou vlnovou délkou a intenzitou [5]. Teplotu ozařovaných míst ve vzorku dostaneme ze vzorce

$$T = \frac{fIa\sqrt{\pi}}{2K}, \quad (3.1)$$

kde f je procento absorbované intenzity, I je intenzita svazku laseru, a je jeho poloměr a K tepelná vodivost materiálu.

Další metoda využívá k zahřívání materiálu plazmonové rezonanční antény [6]. Na povrch SRON se přiloží kovové antény, na které se přivede napětí a vytvoří se elektrické pole. Při interakci elektromagnetických vln s povrchem hraje značnou roli obecně komplexní dielektrická funkce materiálu. Imaginární část této funkce, která je závislá na úhlové frekvenci vlnění, popisuje absorpci vlny ve vzorku. Vhodnou volbou frekvence elektrického pole dojde ke zvýšení pohlcování energie materiálem mezi anténami a jeho zahřívání až na teploty, potřebné k tvorbě krystalů.



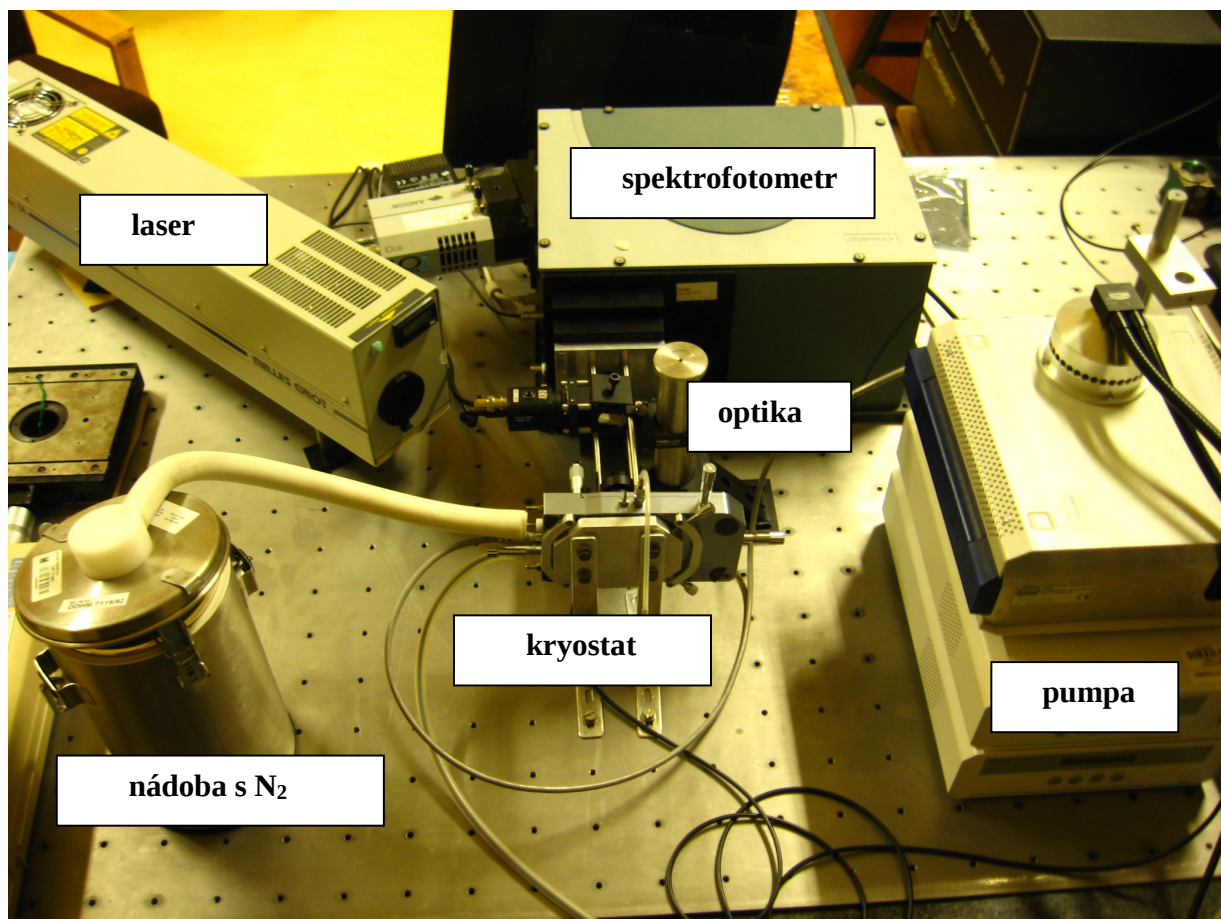
Obr. 2.3.1: Závislost absorpce SRON na vlnové délce v infračerveném spektru. Pík ve spektru na hodnotě 1070 cm^{-1} odpovídá vazbě Si-O (viz tabulka 2.3.2).

chemická vazba	hodnota píku absorpce (cm^{-1})
Si-O	450, 800, 1070, 1150
Si-N	900
Si-(CH ₃) ₁	1260, 794
Si-(CH ₃) ₂	1260, 794
Si-(CH ₃) ₃	1260, 840, 755
Si-(CH ₃) _x	1260
Si-C	790
Si-CH ₂ -Si	1020
Si-H	2200
-CH ₃	2960
-CH ₂	2900
N-H	3350
-OH	3500

Tab. 2.3.2: Přiřazení absorpčních píků v infračervené oblasti spektra jednotlivým chemickým vazbám. Pík ve spektru obrázku 2.3.1 odpovídá vazbě Si-O. Převzato z [4].

2.4 Popis aparatury a postup při měření

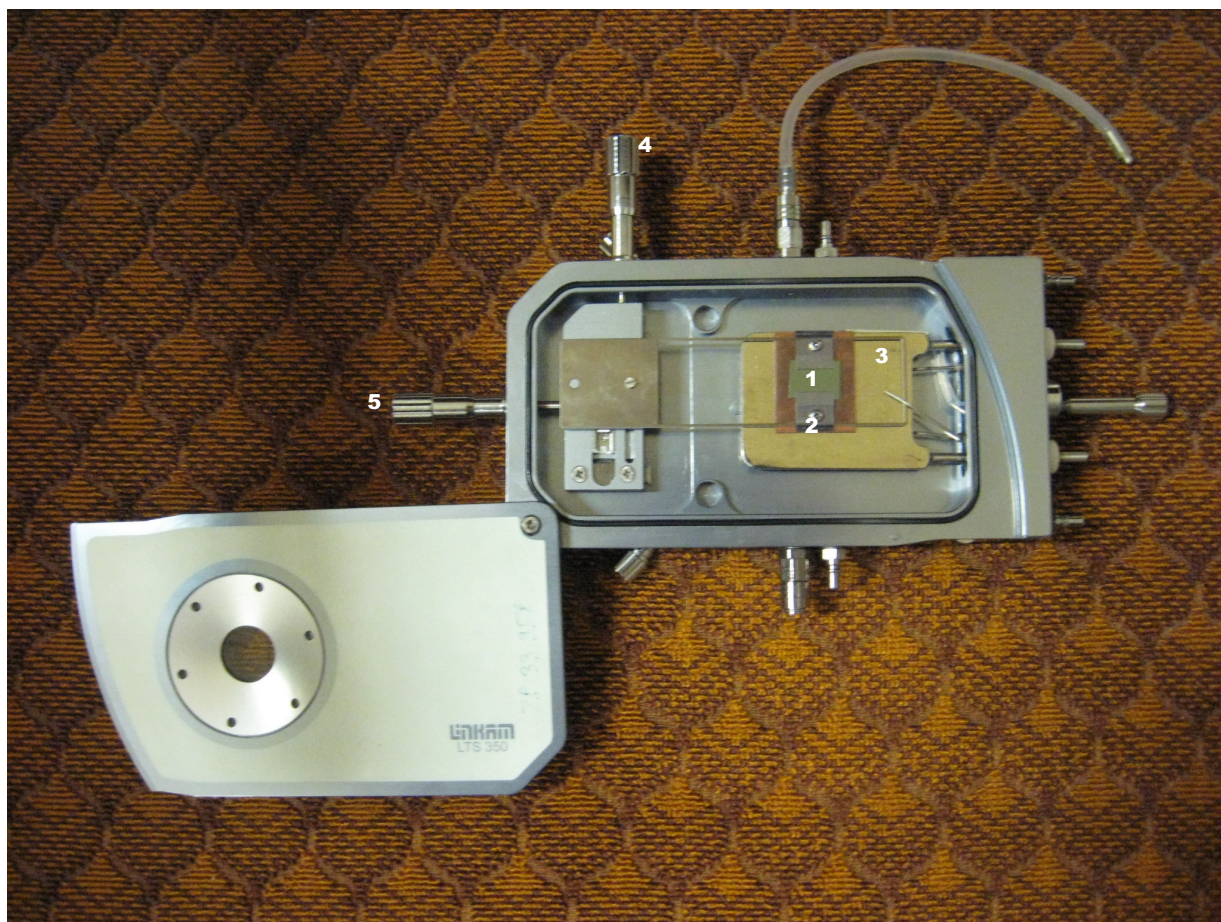
Všechna měření fotoluminiscence byla provedena na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Kryostat byl zapůjčen Přírodovědeckou fakultou Masarykovy univerzity v Brně. Aparatura je na obrázku 2.4.1.



Obr. 2.4.1: Aparatura pro měření fotoluminiscence.

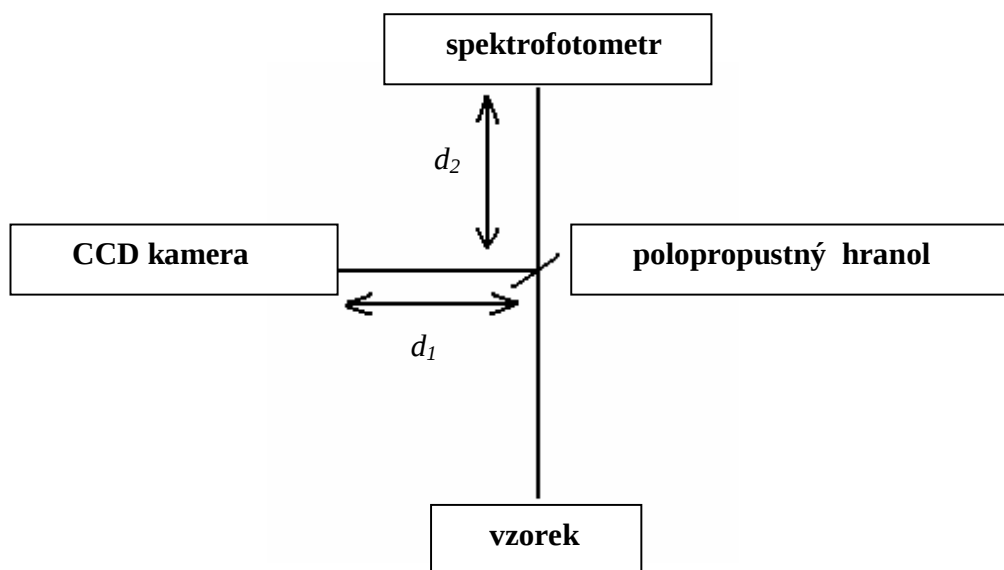
Jako excitační zdroj byl použit helium - kadmiový (He - Cd) laser se dvěma nastavitelnými vlnovými délkami: 325 nm a 442 nm. Při experimentech jsme používali vlnovou délku 325 nm. Laser jsme umístili podle možností pod co největším úhlem, aby se do detektoru odráželo od vzorku co nejméně primárního svazku. Na volbě úhlu až tolik nezáleží, je pouze nutné zajistit, aby laserový svazek na vzorek dopadal. Ačkoli by laser měl být monochromatický, ve skutečnosti tomu tak není. Pouze zesiluje intenzitu pro jednu konkrétní hodnotu vlnové délky, ale obsahuje i další vlnové délky, odpovídající spektrálním čarám helia a kadmia. Ty se objeví v naměřených spektrech většinou ve formě ostrých píků.

Při měření se dosahuje nezřetelnějších výsledků, je-li vzorek chlazen na co nejnižší teplotu (viz kapitola 3.2). Proto jsme vzorek umístili do kryostatu na měděnou destičku, která byla uchycena na cirkulační komoře, kam byl pumpován kapalný dusík. Tímto jsme dosáhli teplot $(-195 \pm 2)^\circ\text{C}$. Vzorek na měděné destičce přidržovaly úchytky vyrobené z tantalu. Tyto materiály mají své opodstatnění: měď je výborný vodič tepla a při manipulaci se vzorkem by nemělo dojít k jeho kontaminaci. Právě proto by měly být úchytky, jež jsou v přímém kontaktu se vzorkem, vyrobeny z materiálu, u kterého dochází k minimální difúzi atomů do vzorku. Vnitřek kryostatu je vidět na obrázku 2.4.2.



Obr. 2.4.2: Detail otevřeného kryostatu. 1 - vzorek, 2 - úchytky, 3 - dutá podložka, kudy proudí kapalný dusík při chlazení, 4 - vertikální posuv, 5 - horizontální posuv.

Před vlastním měřením je třeba nejdřív soustavu čoček na vzorek pomocí CCD kamery a za použití polopropustného zrcátka (hranolu) zaostřit. To se provede následujícím způsobem. Po osvětlení vzorku žárovkou měníme vzdálenost objektivu od vzorku, dokud se nezíská na výstupu CCD kamery (což byl v tomto případě monitor počítače) kontrastní obraz povrchu vzorku. Vzdálenost d_2 od polopropustného hranolu ke štěrbině spektrofotometru je stejná, jako vzdálenost d_1 od hranolu k apertuře CCD kamery (viz obr. 2.4.3). Tím se zajistí, že je zároveň na vzorek zaostřen i spektrofotometr. Při vlastním měření se hranol vyjme.



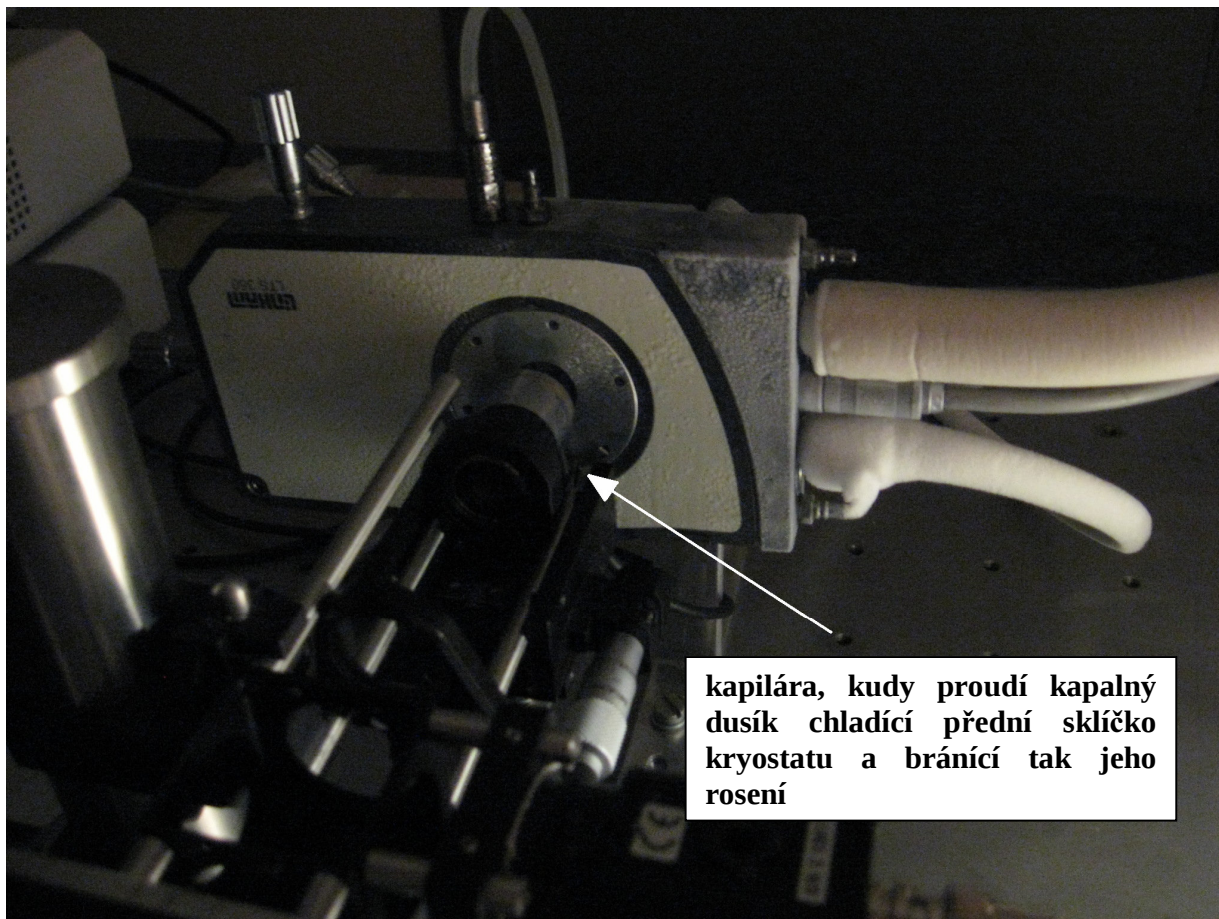
Obr. 2.4.3: Vysvětlení metody ostření na vzorek. Vzdálenosti d_1 a d_2 jsou stejné.

CCD detektor spektrofotometru byl chlazen Peltierovým článkem na teplotu $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, která se při měření neměnila. Tímto chlazením byl minimalizován tepelný šum.

Před osvětlením vzorku laserem je třeba nejprve pomocí spektrofotometru a počítačového programu zjistit světelné pozadí v místnosti. Pro lepší výsledek je pozadí nutné měřit potmě a zbavit se co nejvíce světelných zdrojů (vypnout monitor počítače atd.) Vlastní měření musíme provádět při stejných podmínkách jako měření pozadí, které je po naměření spektra od něj odečteno. Spektrofotometr funguje jako čítač impulzů, dobu počítání pozadí i vlastní fotoluminiscence lze nastavit.

Na optickou lavici mezi čočky můžeme umístit různé filtry, abychom minimalizovali vliv odraženého světla z laseru na měřené spektrum. I po odfiltrování se ve spektru ale pík excitačního laseru zobrazí, protože dochází k filtraci v určitém rozsahu vlnových délek a žádná není odstraněna úplně. Při měření byly použity dva různé filtry: první pro interval vlnových délek do 325 nm a druhý pro vlnové délky menší než 365 nm .

Po změření pozadí je vzorek osvětlen laserem. Paprsek dopadá na vzorek, zde je absorbován a vyzářen. Emitované záření potom prochází přes optickou soustavu a filtr do spektrofotometru, kde je jednotlivým vlnovým délkám přiřazen počet impulzů a odtud do počítače, kde se tato informace graficky znázorní. Jako software pro vykreslování spekter a ovládání spektrofotometru byl použit program Andor Solis v4.8.



kapilára, kudy proudí kapalný dusík chladící přední sklíčko kryostatu a brání tak jeho rosení

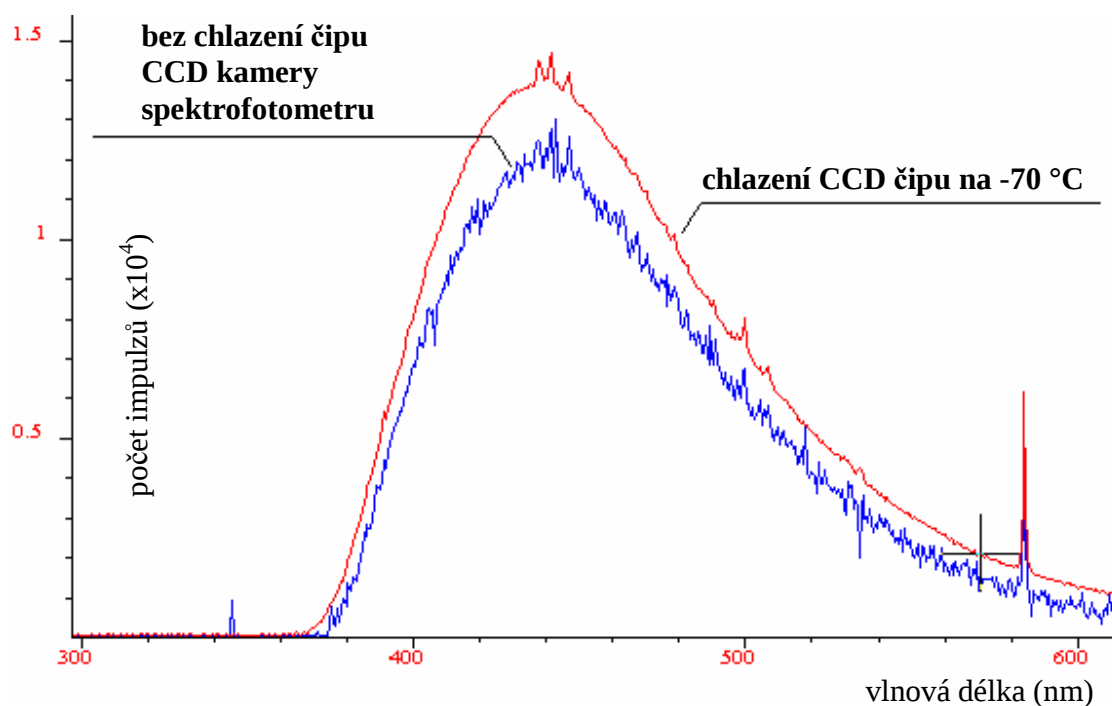
Obr. 2.4.4: Kryostat za chodu. Kryostat se při chlazení značně rosí, proto je potřeba přední sklíčko komory chladit. K tomu slouží kapilární trubička, která je zaháknuta pomocí úchytek do vybrání, umístěného na obvodu předního skla kryostatu. Skrz ni je pumpován slabý proud kapalného dusíku na přední sklo, čímž se zabrání jeho rosení.

3 Měření

Předchozí stránky měly přiblížit čtenáři podstatu jevu fotoluminiscence a poskytnout informace o experimentálním uspořádání pro vlastní měření. To se týkalo určení spektra žíhaného a nežíhaného SRON a jejich porovnání.

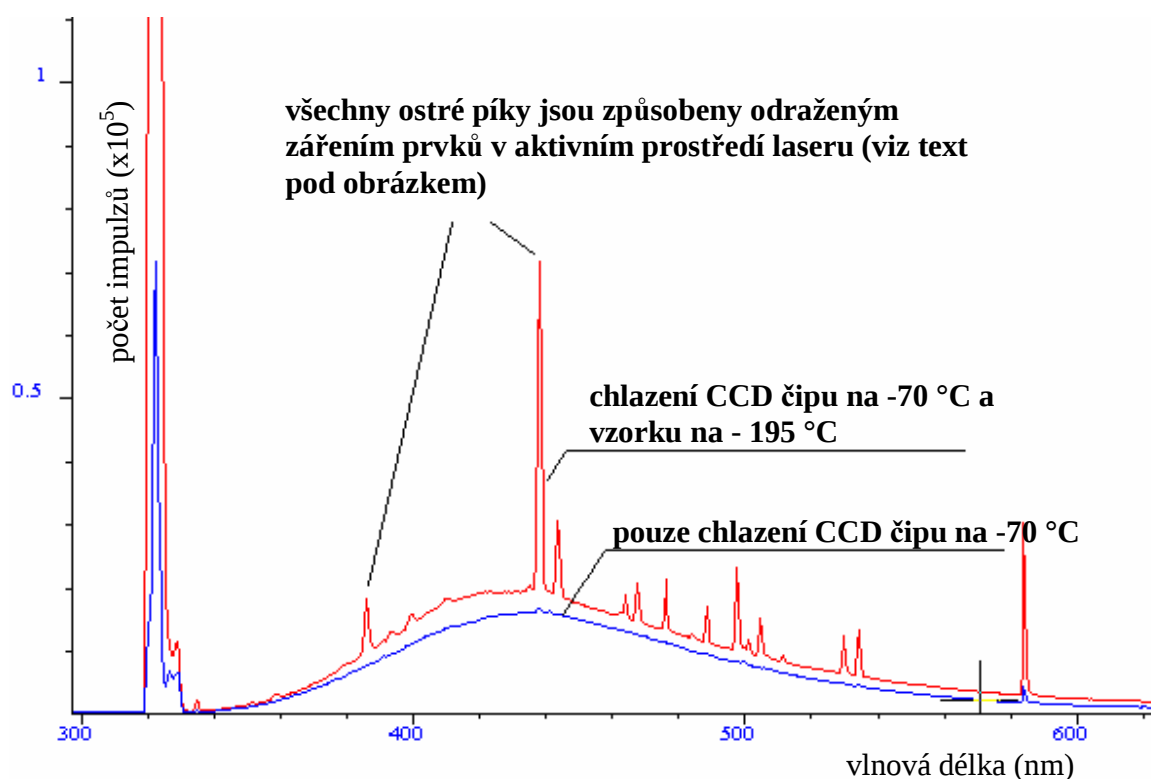
3.2 Vliv tepelného šumu na měření

Při měření SRON jsme nejdřív určili spektrum pro nechlazený vzorek, abychom ilustrovali vliv tepelného šumu na výsledek (viz obr. 3.2.1). Potom jsme zchladili CCD kameru Peltierovým článkem na teplotu $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z obrázku je patrné, že pokud CCD kameru nechladíme, dochází k rozmazání čáry závislosti a píky fotoluminiscence nejsou zřetelné.



Obr. 3.2.1: Spektrum nežíhaného SRON při měření s filtrem do 365 nm. Pík na hodnotě 584 nm odpovídá spektrální čáře helia ze zdroje (He-Cd laser). Červená linie odpovídá měření při chlazení CCD čipu na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vzorku při pokojové teplotě, modrá závislost je pro měření bez chlazení CCD.

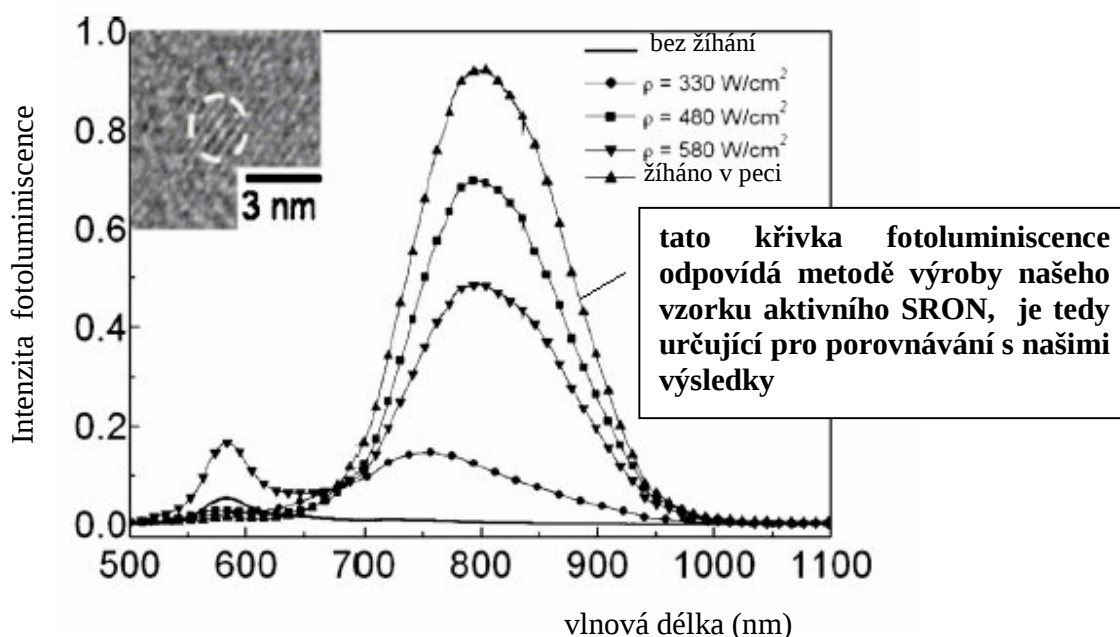
Po změření spekter pro chlazený CCD čip jsme připojili na kryostat cirkulační pumpu na kapalný dusík a vzorek ochladili na co nejnižší teplotu. Vliv teploty na tvar spektra můžeme vidět na obrázku 3.2.2. Při ochlazení vzorku daleko více vyniknou ostré píky ve spektru, které náleží laseru. Tyto ostré píky se objevují s různou intenzitou objevují ve všech naměřených spektrech SRON. To značí, že se měření stalo přesnějším a spektrofotometr měří citlivěji.



Obr. 3.2.2: Spektrum nežíhaného SRON při měření s filtrem do 325 nm. Červená linie odpovídá měření při chlazení CCD čipu na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zároveň chlazení vzorku na $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$, modrá čára odpovídá pouze chlazení Peltierovým článkem. Pík na hodnotě 325 nm je pro primárně zesílenou vlnovou délku laseru, ostatní ostré píky jsou zapříčiněny složením prvků v aktivním prostředí laseru (He-Cd). Helium v této oblasti spektra září na vlnových délkách 385 nm, 440 nm, 500 nm, a 585 nm. Kadmium je odpovědné za píky na hodnotách 445 nm, 468 nm a 480 nm. Původ dvou píků na hodnotě kolem 530 nm se nepodařilo určit, z jejich tvaru se však dá usuzovat, že jsou způsobeny laserem. Tyto ostré píky se objevují s rozdílnou intenzitou ve všech naměřených spektrech SRON. Při nízkých teplotách vzorku tedy dojde ve spektru k vyniknutí ostrých píků prvků aktivního prostředí laseru. Zároveň však dojde ke zpřesnění měření a spektrofotometr může citlivěji určit počet impulzů pro různé vlnové délky.

3.3 Vliv způsobu žíhání vzorku

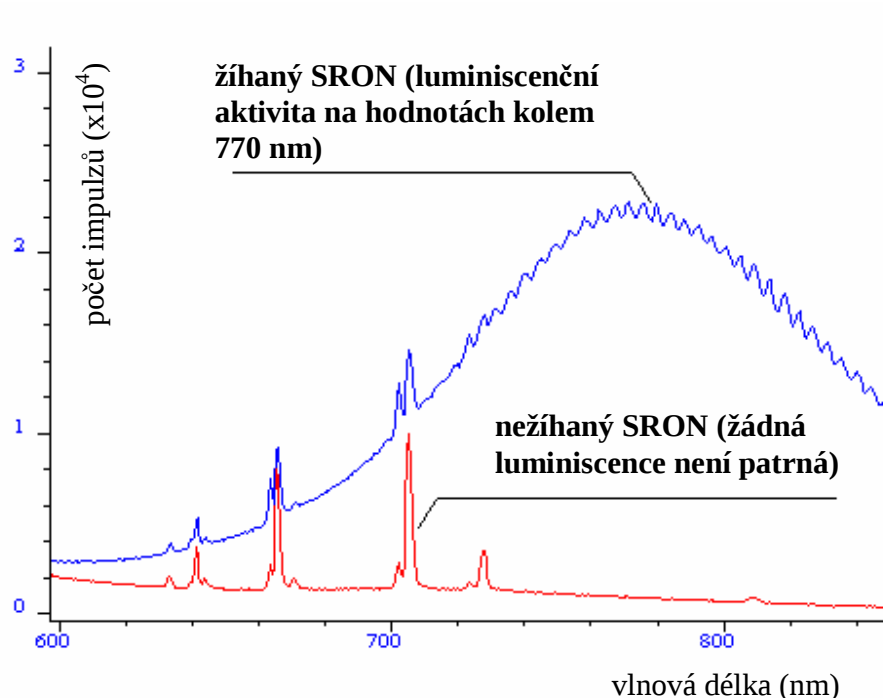
Jak bylo naznačeno v odstavci 2.3, pokud se za pomoci vysokých teplot ve vrstvě SRON nevytvoří krystalky křemíku, vzorek není luminiscenčně aktivní. Při porovnávání spekter je potřeba vzít v úvahu i metodu zahřívání. Pokud je vzorek ohříván lokálně laserovým paprskem, má na výslednou podobu spektra vliv jak doba žíhání, tak výkon laseru. Pro žíhání vzorku v peci dostaneme odlišné spektrum, než při žíhání laserem. Závislost intenzity fotoluminiscence pro různé způsoby žíhání znázorňuje graf na obrázku 3.3.1. Naměřené spektrum na tomto obrázku pro metodu žíhání v peci by mělo být podobné v oblasti od 500 do 1000 nm našemu měření, neboť námi proměřovaný luminiscenčně aktivní vzorek byl vyroben právě touto metodou.



Obr. 3.3.1: Intenzita fotoluminiscence pro různé metody žíhání. Výkon laseru je charakterizován veličinou ρ . Trojúhelníkové body se špičkou směrem nahoru zobrazují křivku pro metodu žíhání materiálu v peci. Tato křivka fotoluminiscence tedy náleží metodě výroby našeho vzorku aktivního SRON a je proto určující pro porovnávání s našimi výsledky. Při našem měření aktivního SRON by se tedy ve spektru měl objevit výrazný široký luminiscenční pík se středem kolem hodnoty 800 nm. Převzato z [5].

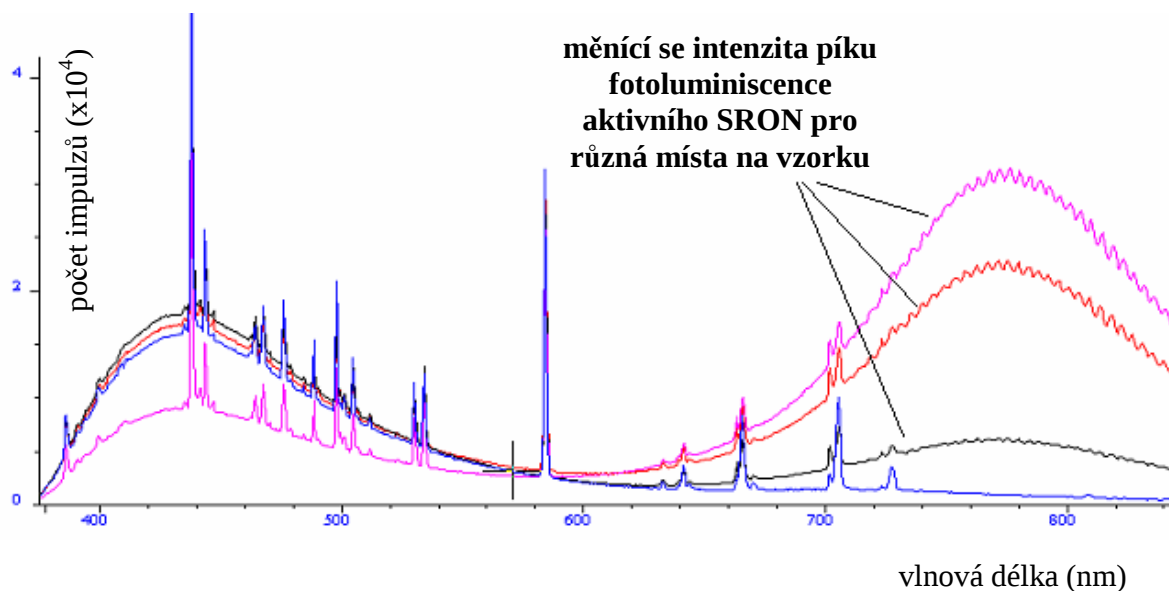
3.4 Porovnání spekter nežíhaného a žíhaného SRON

Luminiscenčně aktivní vzorek, který jsme měřili, byl vyroben metodou žíhání v peci. Tudíž bychom podle obrázku 3.3.1 očekávali, že naměřená spektra pro žíhaný i nežíhaný vzorek budou téměř totožná, až na výrazný široký pík na hodnotě kolem 800 nm pro aktivní vzorek. Zároveň pro různé polohy by se ve spektru žíhaného SRON mohla objevit jiná intenzita fotoluminiscence v závislosti na velikosti krystalů a hustotě nečistot. Na obrázcích 3.4.1-3.4.3 jsou spektra pro filtry do 325 nm a 365 nm pro různá místa na vzorku. Doba expozice (tj. doba, po kterou CCD čip přijímá záření) byla nastavena na 0,05 s a počet expozic pro vykreslení spektra na 100.



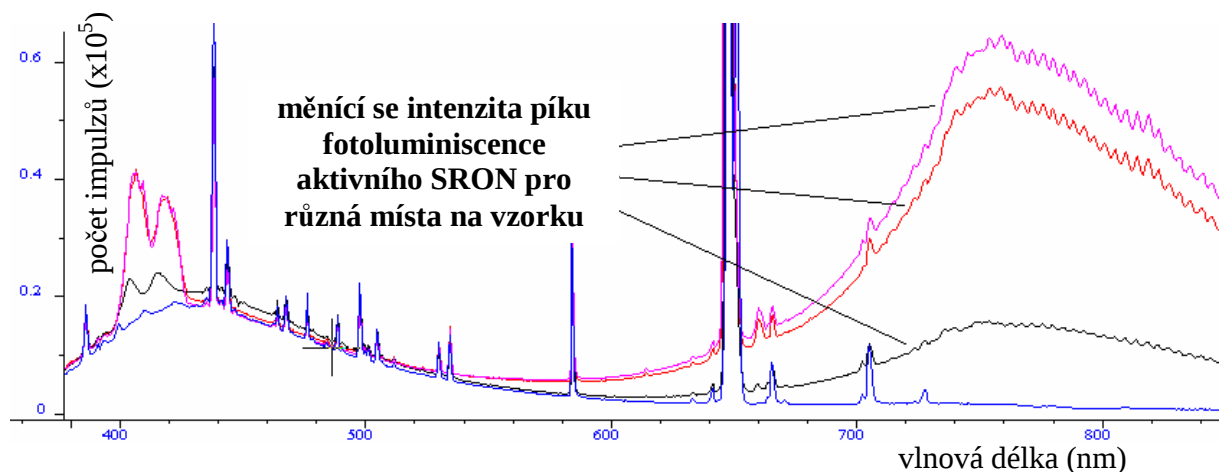
Obr. 3.4.1: Porovnání spekter žíhaného (modrá) a nežíhaného (červená) SRON. V obou případech byl použit filtr do 365 nm. Zhruba do hodnoty 600 nm byla obě spektra totožná, potom se začala výrazně odlišovat. Výrazný luminiscenční pík pro žíhaný vzorek má střed na hodnotě cca 770 nm. Doba expozice (tj. doba po kterou CCD čip přijímá záření) byla nastavena na 0,05 s a počet expozic na 100. Ostré píky jsou zapříčiněny složením prvků v aktivním prostředí laseru (He-Cd). Helium má v této oblasti spektra čáry na hodnotě 665 nm, 705 nm, 725 nm, kadmium na hodnotě 640 nm, což odpovídá píkům na těchto hodnotách.

Na následujícím obrázku (obr. 3.4.2) je znázorněno porovnání spekter žíhaného SRON pro různá místa na vzorku. Měření bylo provedeno s filtrem 365 nm. Referenční modrá linie náleží nežíhanému SRON. Lze se domnívat, že různá velikost píků na hodnotě 780 nm, odpovídající fotoluminiscenci SRON, je zapříčiněna především různou čistotou vzorku na měřených místech.



Obr. 3.4.2: Porovnání spekter žíhaného SRON pro různá místa na vzorku s filtrem do 365 nm. Referenční modrá linie náleží nežíhanému SRON. Doba expozice byla nastavena na 0,05 s a počet expozic na 100. Původ ostrých píků je vysvětlen u obrázků 3.2.2 a 3.4.1. Původ širokého píku se středem na hodnotě 440 nm se nepodařilo určit, ale jelikož se objevuje i ve spektru nežíhaného SRON, je zřejmě zapříčiněn vlastnostmi filtrů a laseru. Lze se domnívat, že různá velikost píků na hodnotě 780 nm, odpovídající fotoluminiscenci SRON, je zapříčiněna různou čistotou vzorku na měřených místech.

Na obrázku 3.4.3 je znázorněno porovnání spekter žíhaného SRON pro různá místa na vzorku, tentokrát pro filtr do 365 nm. Referenční modrá Linie náleží nežíhanému SRON. Rozdílná velikost a tvar píků se středem na hodnotě 770 nm, zapříčiněná zřejmě opět různou čistotou vzorku na měřených místech, je opět z obrázku dobře patrná.



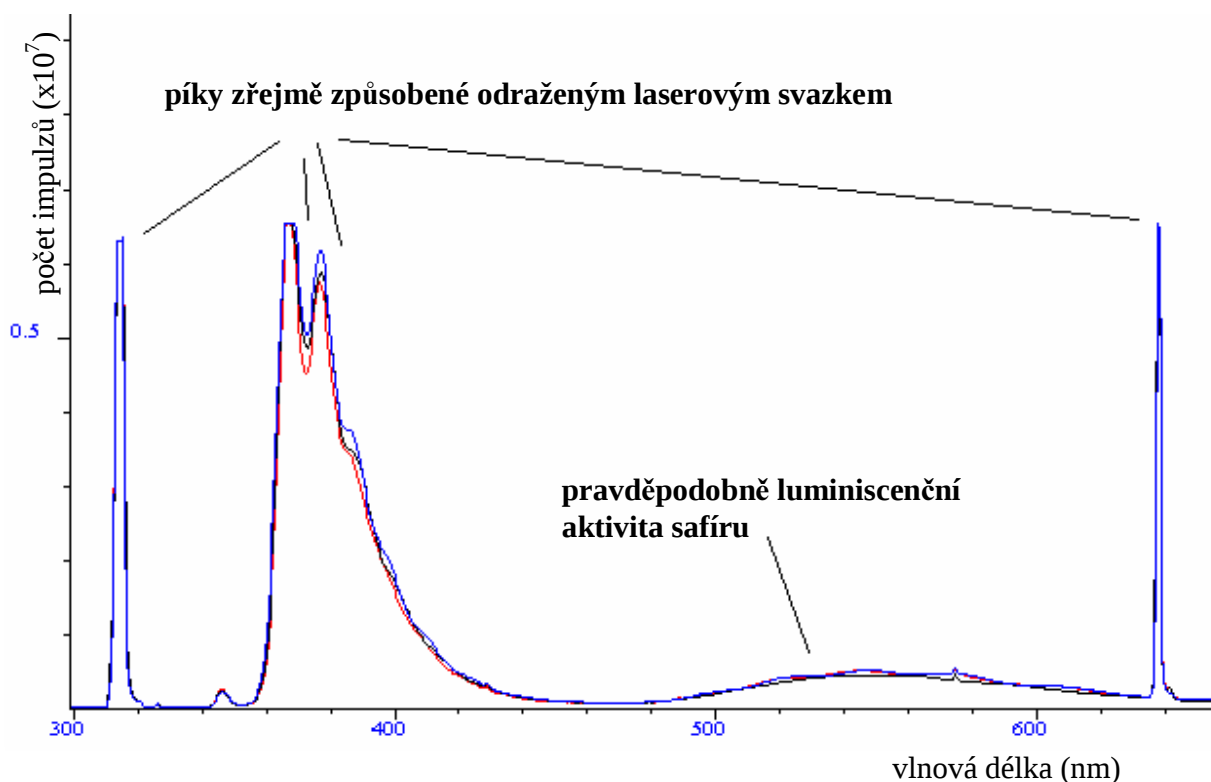
Obr. 3.4.3: Porovnání spekter žíhaného SRON pro různá místa na vzorku s filtrem 325 nm. Referenční modrá Linie náleží nežíhanému SRON. Doba expozice byla nastavena na 0,05 s a počet expozic na 100. Dva píky na hodnotě 400 nm až 420 nm přináležejí heliu z aktivního laseru. Původ ostrých ostatních píků je vysvětlen u obrázků 3.2.2 a 3.4.1. Pro různá místa na povrchu vzorku je patrná jinak silná luminiscenční aktivita kolem hodnoty 780 nm, podobně jako na obrázku 3.4.2.

3.5 Měření spektra safíru

Kromě vzorků SRON se na aparatuře také měřilo spektrum nitridu gallia (GaN), deponovaného na safíru metodou MOCVD (metal organic vapour deposition - chemické napařování kovově-organické směsi). Před měřením GaN však bylo potřeba zjistit, zda a jak výrazně se safír ve spektru GaN projevuje.

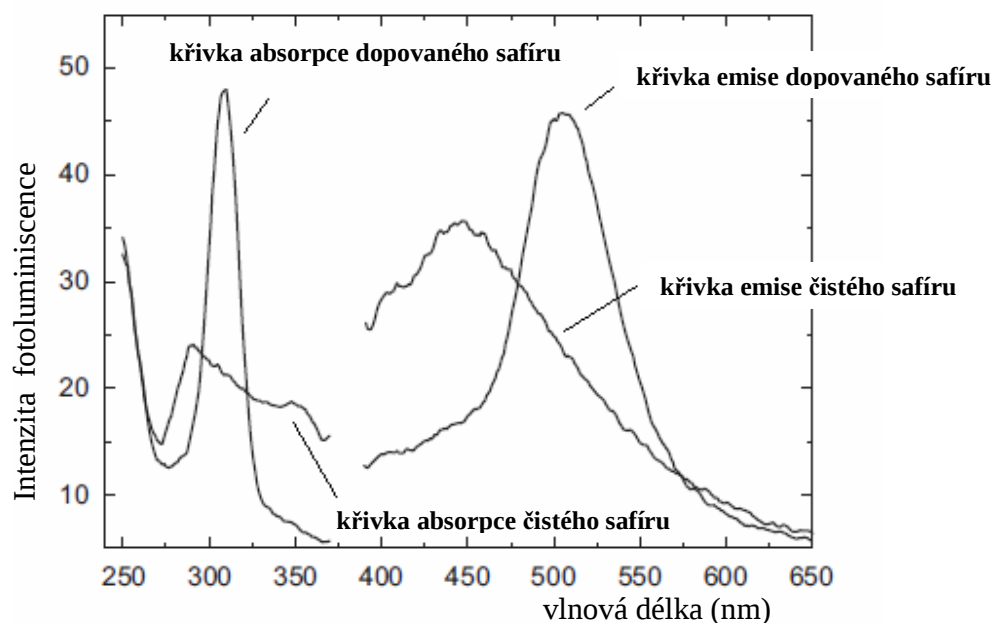
Vzorek safíru (chemický vzorec Al_2O_3) byl měřen na nekalibrovaném spektrofotometru, tudíž je třeba ke všem hodnotám vlnových délek přičíst hodnotu 11 nm.

Výsledek měření fotoluminiscence safíru pro tři různá místa na vzorku je na obrázku 3.5.1. Široký pík se dvěma výraznými hodnotami na 360 nm a 380 nm zřejmě odpovídá laseru. Dva ostré píky na hodnotách 325 a 650 nm (připomínáme, že je třeba přičíst 11 nm kvůli kalibraci) náleží primární vlnové délce laseru, kterou se nepodařilo odstínit, a její vyšší harmonické hodnotě. Použitý filtr byl opět na vlnové délky do 325 nm, teplota vzorku byla -195 °C a teplota CCD čipu -70 °C. Vlastní luminiscenční aktivita safíru by mohla odpovídat širokému píku mezi hodnotami 500 a 600 nm (viz obrázek 3.5.2).

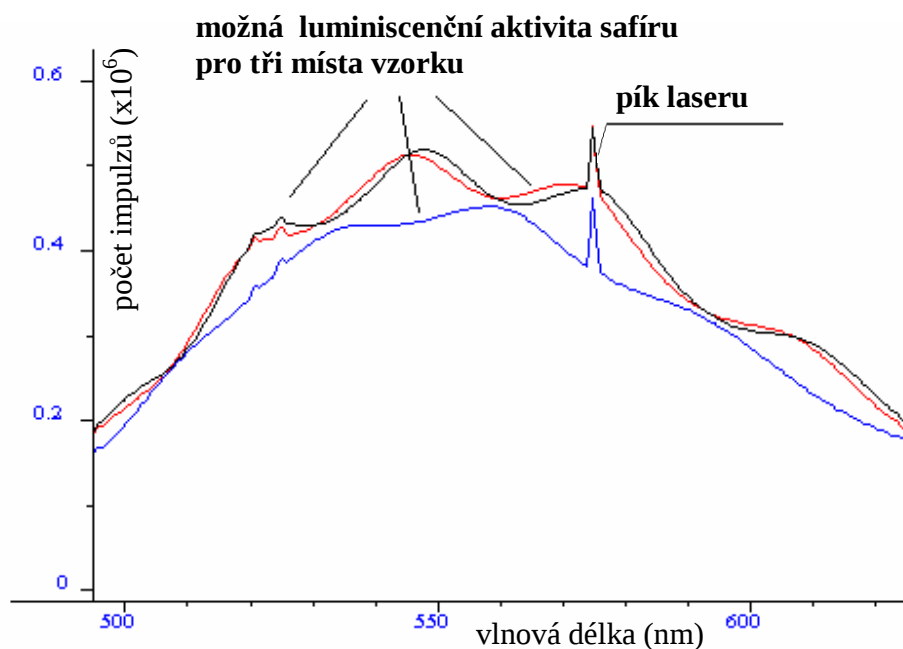


Obr. 3.5.1: Spektrum safíru Al_2O_3 pro tři různá místa na vzorku. Použitý byl filtr na vlnovou délku 325 nm, teplota vzorku byla -195 °C a teplota CCD čipu -70 °C. K hodnotám na ose pro vlnové délky je třeba přičíst konstantní hodnotu 11 nm, jelikož spektrofotometr nebyl kalibrován. Píky na hodnotě 325 nm a 650 nm odpovídají primární vlnové délce laseru a její vyšší harmonické hodnotě. Široký pík se dvěma výraznými hodnotami na 360 nm a 380 nm zřejmě odpovídá opět laseru. Vlastní luminiscenční aktivita safíru by se mohla nacházet mezi hodnotami 500 a 600 nm.

Na obrázku 3.5.2 je znázorněno emisní spektrum čistého krystalu safíru s orientací $(10\bar{1}0)$. Emisní spektrum má maximum na 450 nm. Pro krystaly s obsahem různých příměsí se však může maximum emisního spektra posouvat o desítky nanometrů [7]. Pro náš zřejmě méně čistý safír lze předpokládat, že pík v oblasti 500 až 600 nm na obrázku 3.5.1 skutečně odpovídá luminiscenci safíru. Detail tohoto intervalu spektra je na obrázku 3.5.3 pro měření na třech různých místech vzorku.



Obr. 3.5.2: Excitační (vlevo) a emisní (vpravo) spektra pro čistý a dopovaný safír. S obsahem atomů jiných prvků v krystalu se maximum obou spekter posouvá v tomto případě směrem k větším vlnovým délkám. Při měření fotoluminiscenčních spekter našeho safíru neznámé kvality lze tedy předpokládat posuv fotoluminiscenčních píků tímto směrem. Převzato z [7].



Obr. 3.5.3: Detail oblasti spektra mezi 500 a 600 nm z obrázku 3.5.1 pro měření třech různých míst na vzorku. Ostrý pík patří laseru.

4 Závěr

V první části práce byly zmíněny základní fyzikální principy fotoluminiscence v polovodičích a zdůvodněna volba materiálů pro tvorbu luminiscenčně aktivních vrstev. Byla popsána různá možná využití pro fotoluminiscenční spektroskopii.

Druhá část práce je zaměřena na metody výroby vrstev SRON, způsoby tvorby Si krystalů v těchto vrstvách a vliv použité metody na tvar a intenzitu spektra. V této části je také popsána aparatura a metodika měření fotoluminiscence.

V závěrečné části práce jsou popsány naměřené výsledky, jejich srovnání a interpretace.

V rámci bakalářské práce bylo cílem naučit se měřit na fotoluminiscenční aparatuře a ověřit, zda se naměřené výsledky shodují s výsledky popsány v odborných člancích. Potvrdilo se, že sestavená aparatura pro měření fotoluminiscence pracuje správně, jelikož provedená měření souhlasila s předchozími závěry a jasně prokázala luminiscenční aktivitu ve spektru v peci žíhaného SRON (pík kolem hodnoty 800 nm).

Do budoucna by bylo třeba aparaturu vylepšit. Především jde o lepší řešení stínění primárního svazku laseru za použití kvalitnějších filtrů, aby jeho projevy v naměřených spektrech byly minimalizovány a každý naměřený pík nemusel být zvlášť porovnáván se spektrálními čarami laseru. Zároveň by bylo vhodné vylepšit stínění bočního světla, které se během ostření odráží do CCD kamery a zhoršuje tak kontrast obrazu vzorku, čímž se doba přípravy aparatury na měření velice prodlužuje.

5 Použitá literatura

- [1] KITTEL, CH.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Translated by M. Matyáš et al. 1st ed. Willey, 1953. Translation of: *Introduction to Solid State Physics*. ISBN neuvedeno.
- [2] GFROERER, T. H.: *Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces in Encyclopedia of analytical chemistry*. Edited by R. A. Meyers. 1st ed. Wiley, 2000, s. 9209-9231. ISBN-10: 0471976709.
- [3] FOX, M.: *Optical properties of solids*. Edited by S. Adlung. 1st ed. Oxford University Press, 2001. ISBN 0-19-850613-9.
- [4] RODRIGO, M. T. et al.: *Deposition of Silicon Oxynitride films from hexamethyldisilazane (HDMS) by PECVD*. *Thin Solid Films* **317** (1998), s. 347-350.
- [5] TEWARY, A. et al.: *Controlling defect and Si nanoparticle luminescence from silicon oxynitride films with CO₂ laser annealing*. *Applied Physics Letters* **88** (2006). ISSN 1077-3118.
- [6] ŠIKOLA, T. et al.: *Mid-IR plasmonic antennas on silicon-rich oxynitride absorbing substrates: Nonlinear scaling of resonance wavelenghts with antenna lenght*. *Applied Physics Letters* **95** (2009), ISSN 1077-3118.
- [7] ZHOU, L. H. et al.: *Enhanced photoluminescence of Ar⁺ implanted sapphire before and after annealing*. *Journal of Luminescence* **130** (2010).

