

WŁASNOŚCI LINII W W MCz-Si I FZ-Si NAŚWIETLANYMI NEUTRONAMI

Barbara Surma, Artur Wnuk

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: barbara.surma@itme.edu.pl

Abstrakt: W pracy zbadano własności luminescencyjne linii W w MCz-Si i FZ-Si naświetlanych neutronami dawką $1 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16}$ n/cm². Średnia energia termicznej dysocjacji defektu odpowiedzialnego za emisję linii W została określona jako $E = 52 \pm 5$ meV. Emisja przy energii 1.018 eV została zinterpretowana jako rekombinacja elektronu i dziury na defekcie, wówczas gdy jedna z cząstek jest związana z defektem energią około 100 meV, a druga z energią około 52 meV. Ten model zgadza się z proponowanym teoretycznym modelem defektu utworzonego przez trzy międzywęzłowe atomy Si, I₃, zakładającym, że defekt I₃ jest defektem donorowo-podobnym o poziomie (0/+) leżącym w odległości 0.1 eV od pasma walencyjnego. Określona z wykresu Arrhenius'a energia procesu gaszenia linii W wynosiła 0.3 eV. Po raz pierwszy obserwowaliśmy w MCz-Si po wygrzaniu w 550 K emisję przy 1.108 eV związaną z obecnością defektu V₆. Emisja ta znika po wygrzaniu w temperaturze, w której atomy tlenu stają się mobilne. Sugerujemy, że brak linii przy 1.108 eV w Cz-Si jest wynikiem oddziaływania/pasywacji kompleksu V₆ atomami tlenu.

Słowa kluczowe: defekty radiacyjne, linia W, fotoluminescencja

Optical properties of W line for neutron irradiated MCz-Si and FZ-Si

Photoluminescence (PL) technique has been applied to study W line (1.018 eV) features for MCz-Si and FZ-Si samples irradiated with neutron dose from 1×10^{15} to 3×10^{16} n/cm². The average thermal energy of dissociation of the defect state responsible for the emission of W line was found to be $E = (52 \pm 5)$ meV. So we interpret the emission at 1.018 eV as the recombination of an electron and hole at the defect site when one of the particles is strongly bound to the defect with the energy close to 100 meV. This value coincides with the possible donor-like level (0/+) close to valence band edge at $E_v + 0.1$ eV, theoretically predicted for I₃ complex. The energy of quenching process for W line estimated from Arrhenius plot was found to be 0.3 eV. For the first time the line at 1.108 eV related to V₆ complex was observed in MCz after annealing at 550 K. It disappears after annealing at higher temperature when oxygen atoms became mobile. We suggest the lack of this line in Cz-Si is related to the interaction/pasivation of V₆ complex with oxygen atoms.

Keywords: radiation defects, W line, photoluminescence

1. WSTĘP

Defekty radiacyjne w krzemie są w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań ze względu na poszukiwania krzemu o zwiększonej odporności radiacyjnej stosowanego do wytwarzania detektorów cząstek w synchrotronach LHC i SLHC. Większość defektów radiacyjnych powstaje w wyniku migracji wakansów oraz międzywęzłowych atomów Si, które bądź tworzą małe skupiska, bądź dyfundują do domieszek i tworzą kompleksy defektowe. Lokalne pole wytworzone wokół tych kompleksów defektowych stanowi w niskich temperaturach pułapkę dla swobodnych ekscytonów. Znaczna część ekscytonów związanych z kompleksami defektowymi rekombinuje promieniście. Energetyczne położenie linii emisyjnej pochodzącej od rekombinacji ekscytonu związanego z danym centrum defektowym jest bezpośrednim dowodem jego obecności. Jedną z najczęściej obserwowanych linii emisyjnych w Si po naświetlaniu wysokoenergetycznymi cząstkami takimi jak neutrony, protony lub jony [1 - 2], jest tzw. linia W leżąca przy 1.018 eV. Z opublikowanych dotychczas danych wynika, że linia ta nie jest związana z obecnością domieszki [3 - 4], ale jej położenie energetyczne ulega niewielkim przesunięciom w obecności atomów gazu szlachetnego [3 - 4]. Generalnie akceptowana jest również sugestia, że linia W jest związana z aglomeratami międzywęzłowych atomów krzemu [3, 5]. Teoretyczne wyliczenia sugerują, że większość własności linii W może być wyjaśnione w oparciu o założenie, że jest ona związana z obecnością trzyatomowego aglomeratu międzywęzłowych atomów Si o symetrii trygonalnej [1, 3, 6]. Międzywęzłowe atomy Si umieszczone są w środku trzech sąsiednich wiązań równoległych do kierunku $\langle 111 \rangle$ [6] i oznaczony jest jako I₃ (w luminescencji linia W). Taki defekt charakteryzuje się obecnością poziomu donorowego (0/+) leżącego w odległości 0.1 eV od wierzchołka pasma walencyjnego. Defekt składający się z trzech międzywęzłowych atomów Si w stanie I₃⁺ jest paramagnetyczny i może być monitorowany w pomiarach

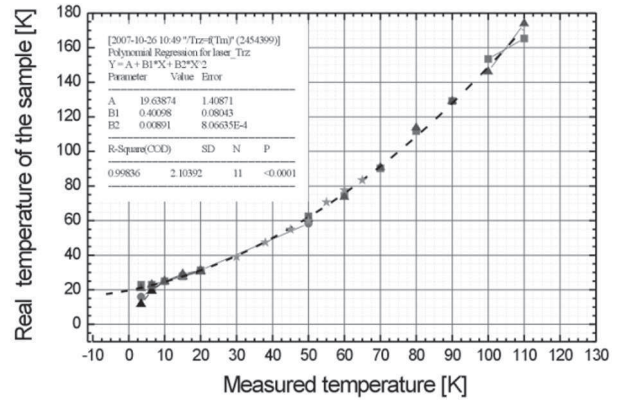
elektronowego rezonansu spinowego, ESR. Badania ESR sugerują powiązanie tego defektu z paramagnetycznym centrem B5 [7]. W procesie wygrzewania w zakresie temperatur 300 K – 525 K intensywność linii W rośnie z energią aktywacji około 0.85 eV [2], a następnie maleje i znika w $T \sim 700$ K. Energia termicznej jonizacji stanu defektu odpowiedzialnego za obecność linii W określona z pomiarów fotoluminescencji została określona w pracy [9] jako 14.7 meV. Jest to wartość bliska energii wiązania ekscytonu swobodnego, 14.3 meV, i w związku z tym sugerowano, że gaszenie emisji 1.018 eV jest wynikiem rozpadu ekscytonów swobodnych.

W pracy badano fotoluminescencję w krzemie naświetlanym neutronami i związaną z defektami radiacyjnymi. Z naszych wcześniejszych badań wynika, że proces termicznej anihilacji stanu defektowego odpowiedzialnego za emisję linii W zachodzi w znacznie wyższej temperaturze niż poprzednio sugerowano [9]. Zbadanie tego problemu było głównym celem tej pracy.

2. DANE TECHNICZNE

W pracy badano próbki wysoko-oporowego krzemu otrzymywanego metodą FZ (metoda beztyglowa) i MCz (metoda Czochralskiego z zastosowaniem pola magnetycznego). Wypolerowane płytki krzemowe naświetlane zostały neutronami strumieniem od 1×10^{15} n/cm² do 3×10^{16} n/cm². Próbki zostały poddane izochronalnemu wygrzewaniu w zakresie temperatur 350 K do 620 K przez 1h. Po każdym procesie wygrzewania wykonane zostały pomiary fotoluminescencji (PL). Widmo PL wzbudzone było linią 488nm lasera Ar⁺ o mocy 120 mW i średnicy wiązki 0.5mm i analizowane przy pomocy dwu-siatkowego monochromatora, techniki lock-in i fotopowielacza Hamamatsu R5509-72 z katodą InGaAsP. Zdolność rozdzielcza aparatury przy 1000 nm wynosiła 0.5 meV. Próbki mocowane były na zimnym palcu układu chłodzącego pracującego w cyklu zamkniętym w zakresie 3.7 K – 300 K. Taka konfiguracja chłodzenia próbki nie pozwala na dokładne określenie jej temperatury w trakcie wzbudzenia laserem. W tym celu została wykonana dodatkowo kalibracja temperatury próbki w trakcie oświetlenia wiązką lasera oparta na pomiarze szerokości połówkowej (FWHM) linii pochodzącej od rekombinacji swobodnych ekscytonów (FE) w Si [9]. Szerokość połówkowa linii FE w badanym zakresie temperatur zmienia się z temperaturą T zgodnie z zależnością $FWHM_{FE} = 1.795 \times kT$ [9], gdzie k- stała Boltzmana.

Uzyskana w ten sposób krzywa kalibracyjna przedstawiona jest na Rys. 1.



Rys. 1. Krzywa kalibracyjna rzeczywistej temperatury próbki w warunkach wzbudzenia laserem w funkcji wskazań miernika temperatury.

Fig.1. Temperature of the sample as a function of measured one during laser irradiation.

3. PROCES SYMULACJI

W symulacji temperaturowego przebiegu intensywności linii W uwzględniono następujące procesy:

- termiczna dysocjacja ekscytonu związanego z centrum odpowiedzialnym za linię W z energią E
- termiczna dysocjacja ekscytonów związanych z konkurencyjnymi centrami, których obecność scharakteryzowana jest poprzez średnią energię wiązania ekscytonu E_t ($E_t < E$)
- twentualna aktywacja ekscytonu do stanu wzbudzonego o energii E_{exc}

W oparciu o te założenia temperaturową zależność gaszenia intensywności linii W z temperaturą próbki można opisać równaniem (1)

$$I(T) = I(0) \left/ \left((1 + F_2) \times \left(1 + F_3 + C_1 \times T^{\frac{3}{2}} \exp(-E/kT) \right) \right) \right. \quad (1)$$

$$\text{gdzie: } F_2 = C_3 / \left(1 + C_1 \times T^{\frac{3}{2}} \exp(-E_t/kT) \right) \quad (2)$$

$$F_3 = C_4 \times \exp(-E_{exc}/kT) \quad (3)$$

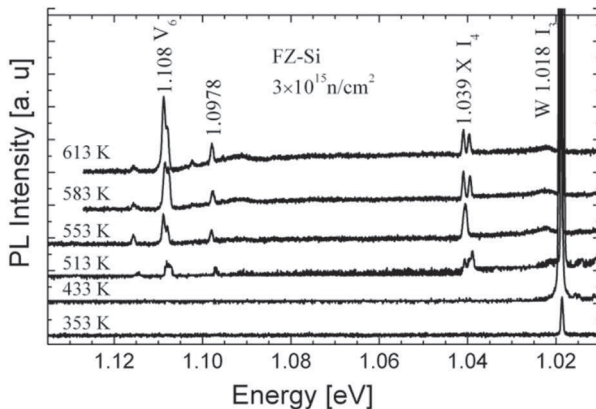
E_t – energia jonizacji pułapki, z której następuje termiczna dysocjacja ekscytonów, a które następnie są ponownie wychwytywane przez inne centra defektowe w tym centrum defektowe wiążące ekscyton z energią E ($E > E_t$) odpowiedzialne za linię emisyjną W; F_2/C_3 - ułamek konkurencyjnych centrów będących w stanie niezjonizowanym czyli mogących

wychwycić ekscyton; C_3 – stała uwzględniająca temperaturową zależność stosunku przekroju czynnego na wychwyt ekscytonu przez pułapkę o energii E do przekroju czynnego wychwytu ekscytonów przez pozostałe pułapki scharakteryzowane poprzez średnią energią wiązania ekscytonu E_t ; $C_1 T^{3/2}$ – efektywna gęstość stanów pasma, do którego następuje jonizacja swobodnych ekscytonów; C_4 – stała; k – stała Boltzmana; F_3/C_4 – ułamek ekscytonów związanych z centrum W znajdujących się w temperaturze T w stanie wzbudzonego.

Podobne założenia dla symulacji krzywej Arrhenius'a stosowane były w pracy [9]. W naszym podejściu uwzględniliśmy dodatkowo aktywację ekscytonu związanego z defektem W do stanu wzbudzonego. To założenie pozwoliło na wyjaśnienie obserwowanego minimum w krzywej Arrhenius'a.

4. DYSKUSJA WYNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH

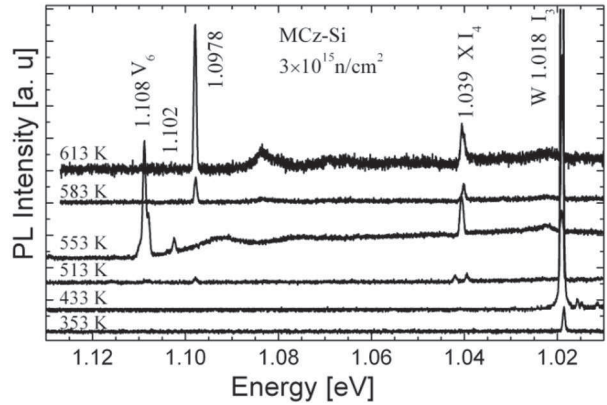
Na Rys. 2 i 3 przedstawione są widma fotoluminescencji (PL) dla próbek FZ i MCz naświetlonych strumieniem neutronów $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ i poddanych procesowi wygrzewania izochronalnego.



Rys.2. Widmo PL w $T = 15 \text{ K}$ dla próbki FZ3e15 naświetlonej dawką neutronów $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ i poddanej kolejno jednogodzinnemu wygrzewaniu izochronalnemu w zakresie temperatur 335 K – 613 K.

Fig. 2. Isochronal annealing of defect-related PL spectra at $T=15 \text{ K}$ for FZ-Si irradiated with a neutron fluence of $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$

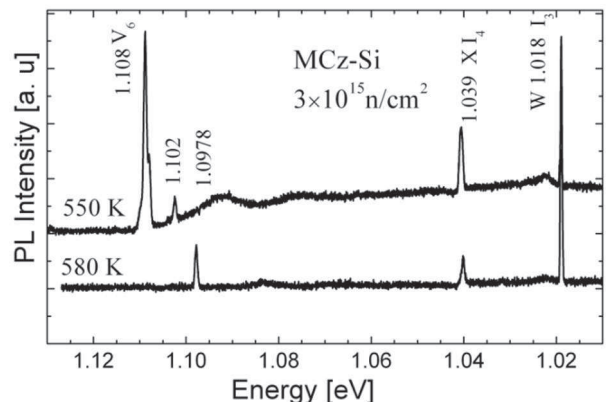
Ze wzrostem temperatury wygrzewania wzrasta ilość linii emisyjnych pochodzących od defektów radiacyjnych. Większość z tych linii jest obecnie znana [2], a ich oznaczenia są zgodnie z ogólnie przyjętą nomenklaturą [2]. Emisja przy 1.108 eV oznaczona jako



Rys. 3. Widmo PL w $T = 15 \text{ K}$ dla próbki naświetlonej dawką neutronów $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ i poddanej kolejno jednogodzinnemu wygrzewaniu izochronalnemu w zakresie temperatur 335 K – 613 K.

Fig. 3. Isochronal annealing of defect-related PL spectra at $T = 15 \text{ K}$ for FZ-Si irradiated with a neutron fluence of $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$

linia J jest w rzeczywistości superpozycja 5 linii [10] i została zidentyfikowana jako rekombinacja ekscytonów związanym kompleksem sześciu wakansów, V_6 , i atomów wodoru. Z dotychczasowych badań wynika, że linia ta była obserwowana jedynie w krzemie FZ czyli o niskiej zawartości tlenu. Potwierdzają to nasze wyniki uzyskane dla próbek FZ (Rys. 2), linia ta jest wyraźnie widoczna. W naszych badaniach udało się nam również zaobserwować tą linię w próbce MCz wygrzanej w 550 K (Rys. 3). Pojawieniu się linii J w próbce MCz towarzyszy znaczne obniżenie intensywności linii W (Rys. 4) co świadczy o tym, że proces wychwytu ekscytonów swobodnych przez te defekty jest procesem konkurencyjnym.



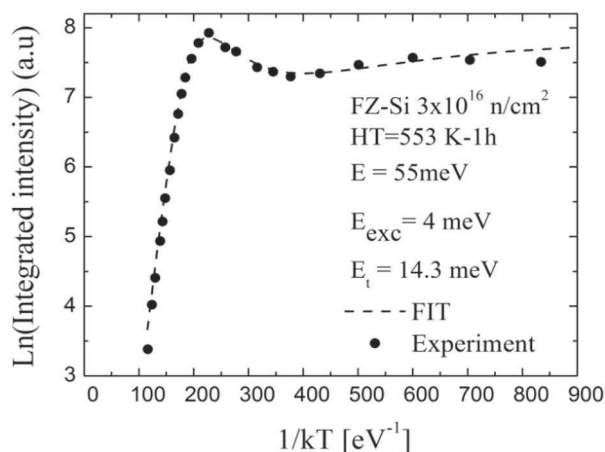
Rys. 4. Widmo PL w $T = 15 \text{ K}$ dla próbki MCz FZ3e15 naświetlonej dawką neutronów $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ i poddanej kolejno jednogodzinnemu wygrzewaniu izochronalnemu w zakresie temperatur 335 K – 613 K.

Fig. 4. PL at $T=15 \text{ K}$ spectra for MCz-Si irradiated with fluence $3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ after annealing at 550 K and 580 K for 1 h.

Linia 1.108 eV znika dla próbki MCz po dalszym wygrzaniu w wyższej temperaturze gdy ruchliwe stają się atomy tlenu. To sugeruje, że atomy tlenu reagują z sześćo-wakansowym kompleksem. To wyjaśniałoby w pewien sposób brak tej emisji w próbkach krzemowych otrzymywanych metoda Czochralskiego, w których koncentracja tlenu zwykle znacznie przekracza 3×10^{17} at/cm³ czyli jest znacznie wyższa niż w naszych próbkach MCz. Nasze sugestie dotyczące oddziaływania kompleksu V_6 , czyli tzw. defektów *voids*, z atomami tlenu zgodne są z ogólnie przyjętą interpretacją, że ściany tych defektów chętnie obsadzone są przez atomy tlenu i w ten sposób stanowią zarodki dla wytrącania się atomów tlenu w krzemie [11]. Znikaniu linii 1.108 eV w wyższych temperaturach towarzyszy równocześnie pojawienie się linii 1.097 eV. Jest to zgodne z wcześniejszymi sugestiami, że linia ta występuje jedynie w przypadku krzemu bogatego w tlen [2]. Bardzo słaba emisja przy 1.097 eV obserwujemy również w naszych próbkach FZ po wygrzaniu w $T \geq 510$ K., w których koncentracja tlenu była rzędu 10^{15} at/cm³. Linia PL przy 1.039 eV widoczna jest zarówno w próbkach FZ jak MCz po wygrzaniu w $T \geq 510$ K. Ostatnie badania interpretują obecność tej emisji jako związanej z rekombinacją ekscytonów związanych z defektem składającym się z czterech międzywęzłowych atomów Si, I_4 , [7.12]. Jej intensywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. W badanym zakresie temperatur w widmie PL zarówno w próbce FZ jak i MCz dominuje linia leżąca przy 1.018 eV (Rys. 2 - 3) znana jako linia W. Temperaturowa zależność intensywności linii W w zakresie od 12 K do 90K dla próbki FZ i MCz przedstawiona jest odpowiednio na Rys. 5 - 6.

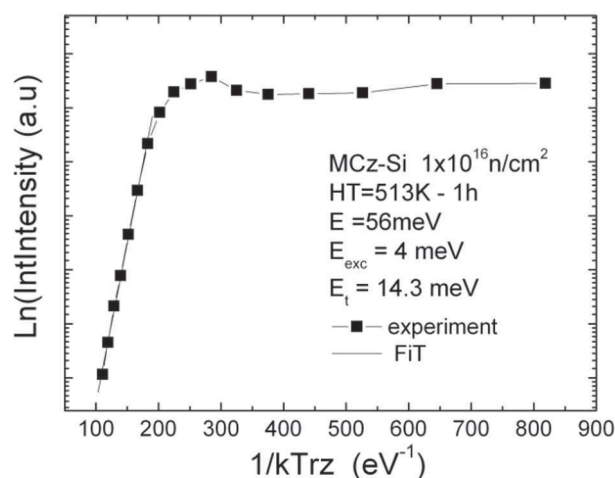
Ze wzrostem temperatury intensywność początkowo lekko spada do 35K, a następnie rośnie do ~ 50 K. Gwałtowne gaszenie intensywności linii 1.018 eV obserwuje się dla $T > 50$ K wskutek dysocjacji stanu ładunkowego defektu odpowiedzialnego za tą emisję. Obserwowany wzrost intensywności emisji 1.018 eV w zakresie do 50 K jest wynikiem dysocjacji ekscytonów związanych z płytszymi centrami defektowymi, o energii termicznej aktywacji $E_t < E$, co zwiększa prawdopodobieństwo ich wiązania przez centra odpowiedzialne za emisję 1.018 eV.

Wyniki symulacji komputerowej (linia przerywana na Rys. 5 lub ciągła na Rys. 6) dla temperaturowej zależności intensywności linii W próbki FZ i MCz przedstawione są odpowiednio na Rys. 5 - 6. Średnia wartość termicznej energii dysocjacji stanu defektu odpowiedzialnego za linię W wyliczona w procesie symulacji wynosiła $E = 52$ meV ± 5 meV przy założeniu, że energia $E_t = 14.3$ meV i $E_{exc} = 4$ meV. Wartość $E_t = 14.3$ meV jest bliska wartości energii



Rys. 5. Temperaturowa zależność scałkowanej intensywności linii 1.018 eV dla próbki FZ naświetlonej dawką neutronów 3×10^{16} n/cm² i wygrzanej w $T = 553$ K przez okres 1h. Kółka reprezentują dane eksperymentalne, a linia przerywana symulacje komputerowa zgodnie ze wzorem (1)

Fig. 5. Temperature-dependent properties of the integrated intensity of W line for FZ-Si irradiated with a fluence of 3×10^{16} n/cm² and annealed at 553 K for 1h. Full circles represent experimental data and dashed line is a fitted curve. The values of the energies used for fitting are also presented in the figure.



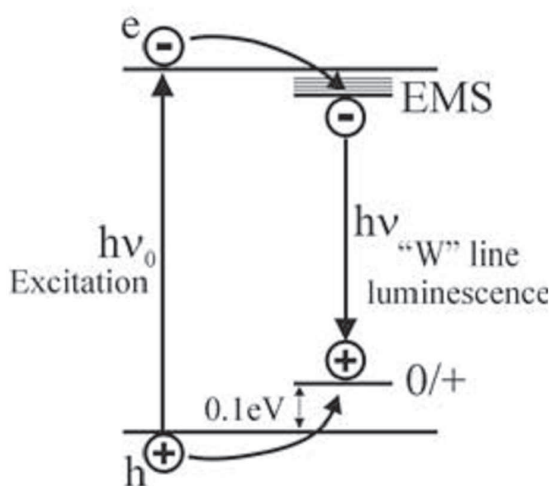
Rys. 6. Temperaturowa zależność scałkowanej intensywności linii 1.018 eV dla próbki MCz naświetlonej dawką neutronów 1×10^{16} n/cm² i wygrzanej w $T = 513$ K przez okres 1h. Gwiazdki reprezentują dane eksperymentalne, a linia ciągła symulacje komputerowa zgodnie ze wzorem (1).

Fig. 6. Temperature-dependent properties of the integrated intensity of W line for Cz-Si irradiated with a fluence of 1×10^{16} n/cm² and annealed at 513 K for 1h. Full stars represent experimental data and dashed line is a fitted curve. The values of the energies used for fitting are also presented in the figure.

wiązania dla swobodnego ekscytonu [9], co oznacza, że obserwowany wzrost intensywności linii W związany jest dysocjacją centrów o energii jonizacji

E_p , która w naszym przypadku jest równa energii wiązania ekscytonów swobodnych.

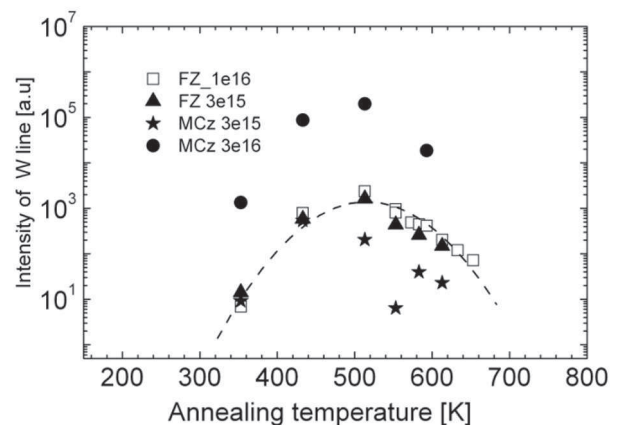
Wyliczona z położenia energetycznego zerofononowej (ZFL) linii W energia wiązania ekscytonu z defektem I_3 wnosi 136.6 meV. Jest to sytuacja analogiczna do innych przypadków wiązania ekscytonów z głębokimi defektami [14]. Defekty tego typu zachowują się jak centrum o charakterze przejściowym posiadającym zarówno cechy defektu płytkiego jak i głębokiego. W tym przypadku jeden ze składników ekscytonu związany jest słabo, a drugi silniej. Biorąc pod uwagę, że energia rekombinacji promienistej dla linii W jest o 151 meV mniejsza od energii przerwy energetycznej oraz, że energia termicznej jonizacji słabo związanej cząstki wchodzącej w skład ekscytonu wynosi ~ 52 meV można oszacować, że energia silnie związanej cząstki wynosi około 100 meV. Ta wartość jest w zgodności z teoretycznymi wyliczeniami [6], sugerującymi, że defekt składający się z trzech atomów międzywęzłowych powinien zachowywać się jak pseudo-donor ($0/+$) z poziomem około 100 meV leżącym w pobliżu pasma walencyjnego ($E_v + 0.1$ eV). Takie centrum defektowe działa jako pułapka dziurowa. Dziura wiązana jest poprzez krótko-zasięgowy potencjał, a następnie w polu Kulombowskim dziury wychwytywany jest elektron. Wzrost koncentracji dziur wynikający z rozpadu wolnych ekscytonów zwiększa koncentrację zapałkowanych dziur a w konsekwencji i elektronów na defekcie odpowiedzialnym za linię W i obserwujemy wzrost intensywności linii W. Schematycznie ten proces jest przedstawiony na Rys. 7.



Rys. 7. Schematyczny diagram procesu rekombinacji promienistej dla centrum defektowego związanego z emisją linii W.

Fig. 7. Schematic energy level diagram for the radiative recombination at the donor-like centre responsible for W emission.

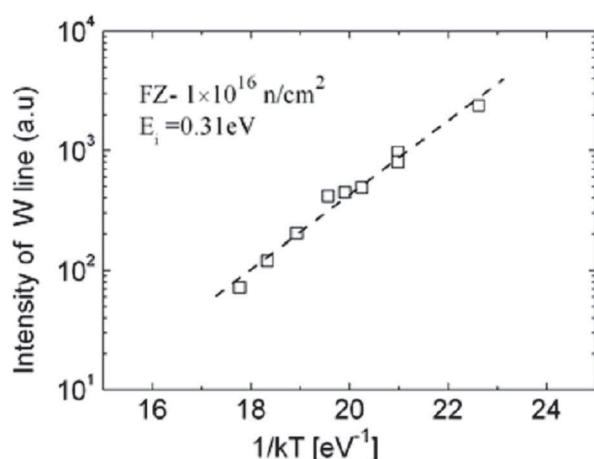
Prezentowany model jest podobny do publikowanego wcześniej modelu dla procesu rekombinacji promienistej dla centrum defektowego o charakterze akceptorowym [14]. Dobre dopasowanie dla wzrostu intensywności linii W w zakresie 30 K – 50 K uzyskano poprzez uwzględnienie dysocjacji swobodnych ekscytonów z energią wiązania 14.3 meV. Dysocjacja swobodnych ekscytonów prowadzi do zwiększenia koncentracji swobodnych dziur i elektronów w paśmie walencyjnym i przewodnictwa, które mogą być następnie wychwycone przez głębsze defekty i prowadzić do zwiększonej emisji związanej z tymi defektami. Powolny spadek intensywności linii W pomiędzy 15 K i 35 K może być wyjaśniony poprzez fakt, że wraz ze wzrostem temperatury prawdopodobieństwo obsadzenia stanu podstawowego przez ekscyton maleje. Można się spodziewać, że część ekscytonów obsadza stany wzbudzone. W takim przypadku powinna się pojawić dodatkowa emisja w pobliżu linii W, która jak do tej pory nie została jednak zaobserwowana. Możliwe jest, że zero-fononowe przejścia ze stanu wzbudzonego są zabronione. Ponadto zerofononowej linii W w widmie PL towarzyszy intensywne widmo pochodzące od rekombinacji ekscytonów związanych z udziałem fononów świadczące o silnym sprzężeniu elektron-fonon. Wraz ze wzrostem temperatury udział fononów w procesie rekombinacji rośnie. Z tego powodu wartość energii $E_{exc} = 4$ meV nie należy dosłownie traktować jako energię stanu wzbudzonego ekscytonu względem jego stanu podstawowego, ale jako „efektywny parametr” odzwierciedlający obserwowane eksperymentalne zmiany intensywności linii W zachodzące w wyniku różnych złożonych procesów.



Rys. 8. Wpływ jednogodzinnego izochronalnego wygrzewania na intensywność linii W dla kilku wybranych próbek naświetlanych różnymi dawkami neutronów.

Fig. 8. One-hour isochronal annealing of the W line intensity for neutron-irradiated FZ-Si and Cz-Si samples. The values of the neutron fluence are presented in the figure.

Na Rys. 8 przedstawiona jest zmiana intensywności linii W w procesie jednogodzinnego izochronalnego wygrzewania w zakresie 300 K- 630 K. Przedstawiony na rys. 9 wykres Arrhenius'a dla procesu gaszenia linii W wraz ze wzrostem temperatury wskazuje, że proces ten zachodzi z energią 0.31 eV. Ta wartość jest bliska energii aktywacji dla dyfuzji wakansów. Ten wynik sugeruje, że anihilacja emisji przy 1.018 eV zachodzi w procesie oddziaływania wakansów z międzywęzłowymi atomami krzemu, które tworzą defekt I_3 . Podobną interpretację sugerowano w pracy [2] z badań pozytronowych.



Rys. 9. Wykres Arrhenius'a dla intensywności linii W w procesie isochronalnego wygrzewania dla próbki FZ naświetlonej dawką 1×10^{16} n/cm²

Fig.9. Arrhenius plot of the intensity of W line for FZ sample irradiated with dose 1×10^{16} n/cm² and subjected to the isochronal annealing.

Energia termicznej gaszenia intensywności linii W w procesie isochronalnego wygrzewania określona z krzywej Arrhenius'a wynosiła 0.3eV (Rys. 9) i jest zbliżona do energii aktywacji dla dyfuzji wakansów. Wynik ten sugeruje, że za wygaszenie emisji przy 1.018 eV może być odpowiedzialne oddziaływanie kompleksu składającego się z trzech międzywęzłowych atomów krzemu z wakansami. Podobne wyjaśnienie dla tego procesu proponowane było przez autorów pracy [2] w oparciu o badania pozytronowe.

5. PODSUMOWANIE

Technika fotoluminescencji została zastosowana do badania własności linii W oraz linii I_4 w próbkach naświetlanych neutronami dawką 1×10^{15} n/cm² - 3×10^{16} n/cm². Określona z wykresu Arrhenius'a energia procesu odpowiedzialnego za gaszenie linii

W związanej z obecnością defektu I_3 (utworzonego przez trzy międzywęzłowe atomy krzemu) wynosiła 0.31 eV. Wartość ta jest bliska energii aktywacji dla dyfuzji wakansów. Ten wynik sugeruje, że za rozpad defektów I_3 odpowiedzialny jest proces dyfuzji wakansów do tego defektu.

Z przeprowadzonych badań temperaturowej zależności intensywności linii W określono termiczną energię jonizacji stanu defektowego odpowiedzialnego za emisję 1.018 eV jako równą 52 meV +/- 5 meV. Emisja 1018 eV została zinterpretowana jako rekombinacja elektronu i dziury w przypadku gdy jedna z cząstek tworzących ekscyton związana jest energią 52 meV, a dziura z energią około 100 meV. Te wartości są w zgodności z teoretycznym modelem sugerującym, że defekt I_3 jest defektem donorowo-podobnym (0/+), którego poziom donorowy położony jest w odległości około 0.1 eV od wierzchołka pasma walencyjnego.

Po raz pierwszy udało się nam zaobserwować linię 1.108 eV również w materiale MCz po wygrzaniu w 550 K. Pojawienie się tej linii prowadzi do zmniejszenia intensywności linii W (Rys. 4) co świadczy o tym, że są to wzajemnie silnie konkurencyjne procesy pochodzące od rekombinacji ekscytonów związanych z tymi defektami. Nasze wyniki prowadzą do wniosku, że dekoracja defektu V_6 atomami tlenu jest odpowiedzialna za brak linii 1.108 eV w materiale Cz.

LITERATURA

- [1] Minaev N. S., Mudryi A. V., Tkachev V. D.: *Phys. Status. Solidi B*, 108, 2, (1981), K89-K94
- [2] Davies G., Hayama S., Murin L., Krauze-Rehberg R., Bondarenko V., Sengupta A., Davia C., Karpenko A.: *Phys. Rev. B*, 73, 16, (2006), 165202-1-165202-10
- [3] Davies G., Lightowers E. C., Ciechanowska Z.: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20, 2, (1987), 191-205
- [4] Bürger N., Thonke L., Sauer R.: *Phys. Rev. Lett.*, 52, 18, (1984), 1645 – 1648
- [5] Nakamura M., Nagai S., Aoki Y., Naramoto H.: *Appl. Phys. Lett.*, 72, 11, (1998), 1347-1349
- [6] Coomer B. J., Goss J. P., Jones R., Ösberg S., Briddon P. R.: *Physica B*, 273-274, (1999), 505-508
- [7] Pierreux D., Stesmans A.: *Phys. Rev. B*, 71, 5, (2005), 115204-115208
- [8] Schultz P. J., Thompson T. D., Elliman R. G.: *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1, (1992), 59-61
- [9] Davies G.: *Phys. Rep.*, 176, 3, (1989), 83-188

- [10] Hourahine B., Jones R., Öberg S., Briddon P. R., Estreicher S. K.: *Phys. Rev. B*, 61, 19, (2000), 12594-12597
- [11] Gao M., Duan X. F., Peng L. M., Li J.: *Appl. Phys. Lett.*, 73, 73, (1998), 2311-2312
- [12] Coomer B. J., Goss J. P., Jones R., Ösberg S., Briddon P. R.: *J. Phys. Condens. Matter.*, 13, 1, (2001), L1-L7
- [13] E. Iron, N. N. Burger, K. Thonke and R. Sauer, J. Phys. C: Solid State Physics, vol.1, no. 26, pp. 5069-5082, Sept. 1985.
- [14] Safonov A. N., Lightowers E. C.: *Mat. Sci. Engineering B*, 58, 1-2, (1999), 39-47
- [15] Rodriguez F., Davies G., Lightowers E. C.: *Radiat. Eff. Defect Solids*, 149, (1999), 141

KRÓTKIE WPROWADZENIE DO TEMATYKI OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH

Krzysztof Bieńkowski, Marta Gdula

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: barbara.surma@itme.edu.pl

Jednym z wyzwań stojących obecnie przed ludzkością jest produkcja czystej energii ze źródeł odnawialnych. Jedną z alternatyw jest wodór produkowany z rozkładu wody za pomocą energii słonecznej w ogniwach fotoelektrochemicznych (PEC). W artykule pokrótce autorzy wprowadzają czytelnika w tematykę PEC. Przedstawiony zostaje obecny stan wiedzy i rozwiązania. Obecnie wymagania wobec PEC są łatwe do sformułowania, ale spełnienie ich wszystkich jest jednym z wyzwań które stoją przed badaczami. W artykule zostały przedstawione również dziedziny w których poszukiwania wydają się niezbędne aby osiągnąć sukces w rozkładzie wody.

Słowa kluczowe: ogniwo fotoelektrochemiczne, fotoanoda, półprzewodnik, elektrochemia

Short introduction to photo-electrolysis cells

One of the challenges currently facing before humanity is the production of clean renewable energy. One alternative is the decomposition of hydrogen produced from water using solar energy in photo electrolysis cells (PEC). In this article the authors briefly introduce the reader to the theme of the PEC. Introduced a current state of the knowledge and solutions. Currently, the requirements for the PEC are easy to formulate, but the fulfillment of them all is one of the challenges facing researchers. The article presents the areas in which the search appears to be necessary to achieve success in the distribution of water.

Keywords: photo electrolysis cells, photoanodes, semiconductor, electrochemistry

1. WSTĘP

Do Ziemi dociera promieniowanie słoneczne (Rys. 1) [1] zbliżone widmowo do promieniowania ciała doskonale czarnego o temperaturze $\sim 5700\text{K}$.

Przed wejściem do atmosfery moc promieniowania jest równa 1367 W/m^2 mierzona na powierzchni prostopadłej do promieniowania słonecznego. Część tej energii jest odbijana i pochłaniana przez atmosferę, do powierzchni Ziemi w słoneczny dzień dociera około 1000 W/m^2 .

W 1875 Juliusz Verne w książce „Tajemnicza Wyspa” ustami inżyniera Cyrusa Smitha stwierdza „Tak, moi przyjaciele, wierzę, że woda będzie kiedyś naszym paliwem, wodór i tlen, które ją tworzą, używane osobno lub razem, będą niewyczerpanym źródłem światła i ciepła [..]. Woda jest węglem przyszłości.” [2]

To wizjonerskie stwierdzenie jest obecnie potwierdzane. Wodór uważany jest za paliwo niemal