

# WŁASNOŚCI LINII W W MCz-Si I FZ-Si NAŚWIETLANYM NEUTRONAMI

Barbara Surma, Artur Wnuk

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

W pracy zbadano własności luminescencyjne linii W w MCz-Si i FZ-Si naświetlanym neutronami dawką  $1 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ . Średnia energia termicznej dysocjacji defektu odpowiedzialnego za emisję linii W została określona jako  $E = 52 \pm 5 \text{ meV}$ . 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  $\sim 100 \text{ meV}$ , a druga z energią  $\sim 52 \text{ meV}$ . Ten model zgadza się z proponowanym teoretycznym modelem defektu utworzonego przez trzy międzywęzłowe atomy Si, ( $I_3$ ) zakładającym, że defekt  $I_3$  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 zaobserwowano w MCz-Si po wygrzaniu w 550 K emisję przy 1.108 eV związaną z obecnością defektu  $V_6$ . Emisja ta znika po wygrzaniu w temperaturze, w której atomy tlenu stają się mobilne. Sugeruje się, że brak linii przy 1.108 eV w Cz-Si jest wynikiem oddziaływania/pasywacji kompleksu  $V_6$  atomami tlenu.

**Słowa kluczowe:** defekty radiacyjne, linia W, fotoluminescencja

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

The photoluminescence (PL) technique was applied to study the W line (1.018 eV) features of both MCz-Si and FZ-Si samples irradiated with a neutron dose ranging from  $1 \times 10^{15}$  to  $3 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ . The average thermal energy of the dissociation, responsible for the emission of the W line was found to be  $E = (52 \pm 5) \text{ meV}$ . Therefore, we interpret the emission at 1.018 eV as the recombination of an electron and a hole at the defect site when one of the particles is strongly bound to the defect with the energy near to 100 meV. This value coincides with the possible donor-like level (0/+) close to the valence band edge at  $E_v + 0.1 \text{ eV}$ , theoretically predicted for the  $I_3$  complex. The quenching energy for the W line estimated from Arrhenius plot proved to be 0.3 eV. The line at 1.108 eV related to the  $V_6$  complex was observed in MCz for the first time after annealing at 550 K. It disappeared after annealing at a higher temperature when oxygen atoms became mobile. We suggest the lack of this line in Cz-Si is related to the interaction/passivation of the  $V_6$  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]. Wyliczenia teoretyczne sugerują, że większość własności linii W może być wyjaśniona 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 oznaczone są jako  $I_3$  (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  $I_3^+$  jest paramagnetyczny i może być monitorowany w pomiarach elektronowego rezonansu spinowego ESR. Badania ESR sugerują powiązanie

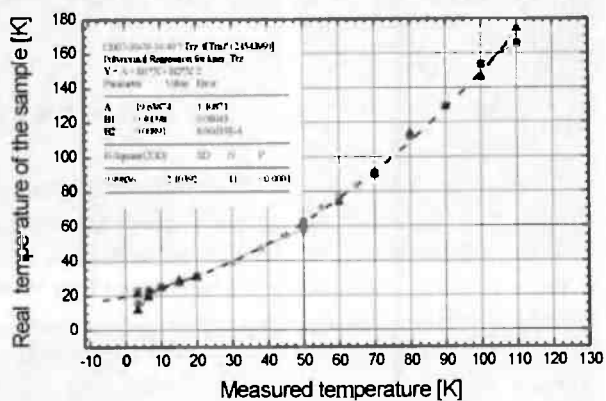
tego defektu z paramagnetycznym centrem B5 [7]. W procesie wygrzewania w zakresie temperatur 300 K – 525 K intensywność linii W rośnie z energią aktywacji  $\sim 0.85$  eV [2], a następnie maleje i znika w  $T \sim 700$  K. Energia termicznej jonizacji stanu defektu odpowiedzialnego za obecność linii 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 beztygłowa) i MCz (metoda Czochralskiego z zastosowaniem pola magnetycznego). Wypolerowane płytki krzemowe naświetlane zostały neutronami strumieniem od  $1 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> do  $3 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>. Próbkę została poddana 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 488 nm lasera Ar<sup>+</sup> o mocy 120 mW i średnicy wiązki 0.5 mm i analizowane przy pomocy dwusiatkowego monochromatora, techniki *lock-in* i fotopowielacza Hamamatsu R5509-72 z katodą InGaAsP. Zdolność rozdzielcza aparatury przy 1000 nm wynosiła 0.5 meV. Próbkę 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 wzbudzania laserem. W tym celu została dodatkowo wykonana kalibracja temperatury próbki w trakcie oświetlania wiązką lasera opartą 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 wzbudzania 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:

- termiczną dysocjację ekscytonu związanego z centrum odpowiedzialnym za linię W z energią  $E$ ,
- termiczną dysocjację ekscytonów związanych z konkurencyjnymi centrami, których obecność scharakteryzowana jest poprzez średnią energię wiązania ekscytonu  $E_t$  ( $E_t < E$ ),
- ewentualną aktywację 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):

$$I(T) = I(0) / \left( (1 + F_1) \times \left( 1 + F_2 + C_1 \times T^2 \exp(-E/kT) \right) \right) \quad (1)$$

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

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

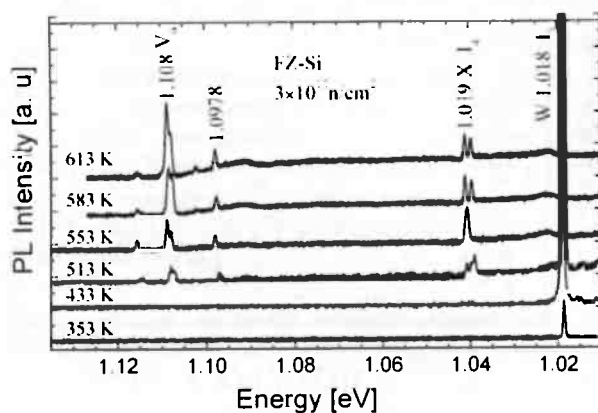
gdzie:  $E_t$  - energia jonizacji pułapki, z której następuje termiczna dysocjacja ekscytonów, a które następnie są ponownie wychwytywane przez inne centra defektowe w tym centrum defektowe wiążące ekscyton z energią  $E$  ( $E > E_t$ ) odpowiedzialne za linię emisyjną W;  $F_2/C_3$  - ułamek konkurencyjnych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

wychwycić ekscyton;  $C_3$  – stała uwzględniająca temperaturową zależność stosunku przekroju czynnego na wychwyt ekscytonu przez pułpkę o energii  $E$  do przekroju czynnego wychwyty ekscytonów przez pozostałe pułpki scharakteryzowane poprzez średnią energię wiązania ekscytonu  $E_c$ ;  $C_1 T^{3/2}$  – efektywna gęstość stanów pasma, do którego następuje jonizacja swobodnych ekscytonów;  $C_2$  – stała;  $k$  – stała Boltzmana;  $F_3/C_4$  – ułamek ekscytonów związanych z centrum W znajdujących się w temperaturze  $T$  w stanie wzbudzonym.

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

#### 4. DYSKUSJA WYNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH

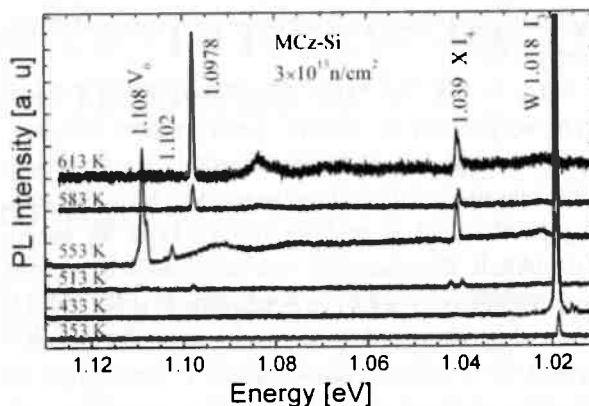
Na Rys. 2 i 3 przedstawione są widma fotoluminescencji (PL) dla próbek FZ i MCz naświetlonych strumieniem neutronów  $3 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> i poddanych procesowi wygrzewania izochronalnego.



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

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

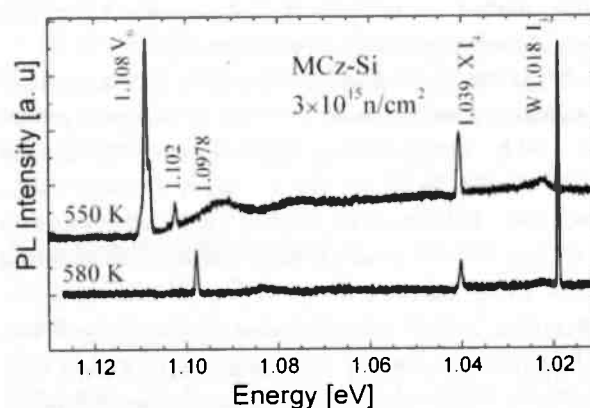
Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wzrasta ilość linii emisyjnych pochodzących od defektów radiacyjnych. Większość z tych linii jest obecnie znana [2], a ich oznaczenia są zgodnie z ogólnie przyjętą notyfikacją [2]. Emisja przy 1.108 eV oznaczona jako



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

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

linia J jest w rzeczywistości superpozycją 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 uzyskane przez nas wyniki dla próbek FZ (Rys. 2), gdzie linia ta jest wyraźnie widoczna. W przeprowadzonych przez nas badaniach udało się również zaobserwować tę 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 wychwyty ekscytonów



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

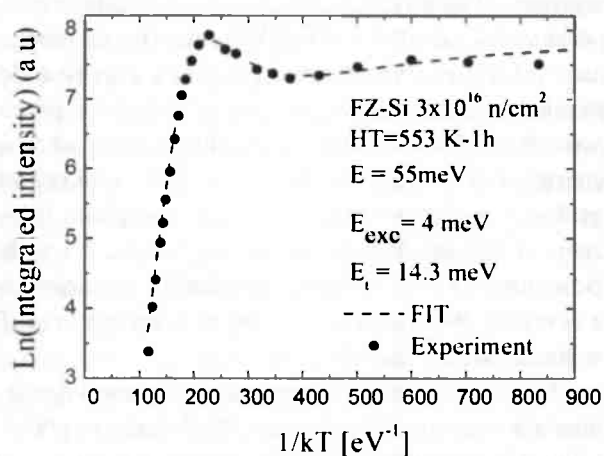
Fig. 4. PL spectra at  $T = 15$  K for MCz-Si irradiated with fluence  $3 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> after annealing at 550 K and 580 K for 1 h.

swobodnych przez te defekty jest procesem konkurencyjnym.

Linia 1.108 eV znika dla próbki MCz po dalszym wygrzaniu w wyższej temperaturze gdy atomy tlenu stają się ruchliwe. Sugeruje to, że atomy tlenu reagują z sześćo-wakansowym kompleksem. Wyjaśniałoby to w pewien sposób brak tej emisji w próbkach krzemowych otrzymywanych metodą Czochralskiego, w których koncentracja tlenu zwykle znacznie przekracza  $3 \times 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> czyli jest znacznie wyższa niż w naszych próbkach MCz. Nasze sugestie dotyczące oddziaływania kompleksu  $\bar{v}_2$ , 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 słabą emisję 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/cm<sup>3</sup>. Linia PL przy 1.039 eV widoczna jest zarówno w próbkach FZ jak i MCz po wygrzaniu w  $T > 510$  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]. Intensywność jej 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 90 K dla próbki FZ i MCz przedstawiona jest odpowiednio na Rys. 5 - 6.

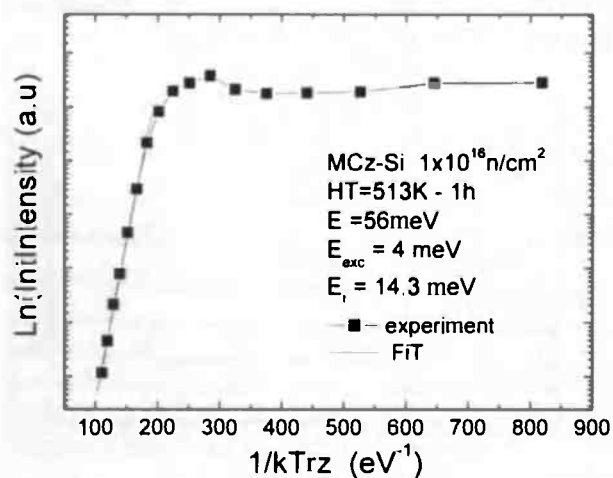
Wraz ze wzrostem temperatury intensywność początkowo lekko spada do 35 K, a następnie rośnie do  $\sim 50$  K. Gwałtowne gaszenie intensywności linii 1.018 eV obserwuje się dla  $T > 50$  K wskutek dysocjacji stanu ładunkowego defektu odpowiedzialnego za tą emisję. Obserwowany wzrost intensywności emisji 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  $\pm 5$  meV przy



**Rys. 5.** Temperaturowa zależność scałkowanej intensywności linii 1.018 eV dla próbki FZ naświetlonej dawką neutronów  $3 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> i wygrzanej w  $T = 553$  K przez okres 1 h. Kółka reprezentują dane eksperymentalne, a linia przerywana symulację komputerową zgodnie ze wzorem (1).

**Fig. 5.** Temperature-dependent properties of the integrated intensity of W line for FZ-Si irradiated with a fluence of  $3 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> and annealed at 553 K for 1 h. 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 (1).



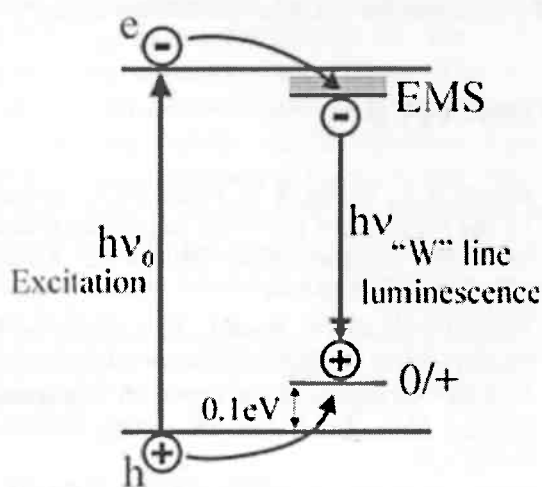
**Rys. 6.** Temperaturowa zależność scałkowanej intensywności linii 1.018 eV dla próbki MCz naświetlonej dawką neutronów  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> i wygrzanej w  $T = 513$  K przez okres 1 h. Gwiazdki reprezentują dane eksperymentalne, a linia ciągła symulację komputerową zgodnie ze wzorem (1).

**Fig. 6.** Temperature-dependent properties of the integrated intensity of W line for Cz-Si irradiated with a fluence of  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> and annealed at 513 K for 1 h. 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 (1).

założeniu, że energia  $E_t = 14.3$  meV i  $E_{exc} = 4$  meV. Wartość  $E_t = 14.3$  meV jest bliska wartości energii wiązania dla swobodnego ekscytonu [9] co oznacza, że obserwowany wzrost intensywności linii W

związany jest dysocjacją centrów o energii jonizacji  $E_i$ , która w naszym przypadku jest równa energii wiązania ekscytonów swobodnych.

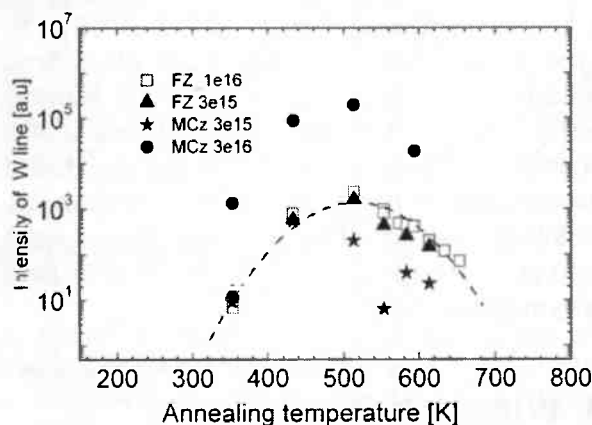
Wyliczona z położenia energetycznego zerofononowej (ZFL) linii W energia wiązania ekscytonu z defektem  $\bar{i}$  wynosi 136.6 meV. Jest to sytuacja analogiczna do innych przypadków wiązania ekscytonów z głębokimi defektami [14]. Defekty tego typu zachowują się jak centrum o charakterze przejściowym posiadającym zarówno cechy defektu płytkiego jak i głębokiego. W tym przypadku jeden ze składników ekscytonu związany jest słabo, a drugi silnie. 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  $\sim 52$  meV można oszacować, że energia silnie związanej cząstki wynosi  $\sim 100$  meV. Wartość ta 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  $\sim 100$  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 jest wychwytywany elektron. Wzrost koncentracji dziur wynikający z rozpadu wolnych ekscytonów zwiększa koncentrację zapuławkowanych dziur a w konsekwencji i elektronów na defekcie odpowiedzialnym za linię W i obserwujemy wzrost intensywności linii W. Schematycznie proces ten 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 dośownie traktować jako energię stanu wzbudzonego ekscytonu względem jego stanu podstawowego, ale jako „parametr efektywny” odzwierciedlający obserwowane eksperymentalne zmiany intensywności linii W zachodzące w wyniku różnych złożonych procesów.

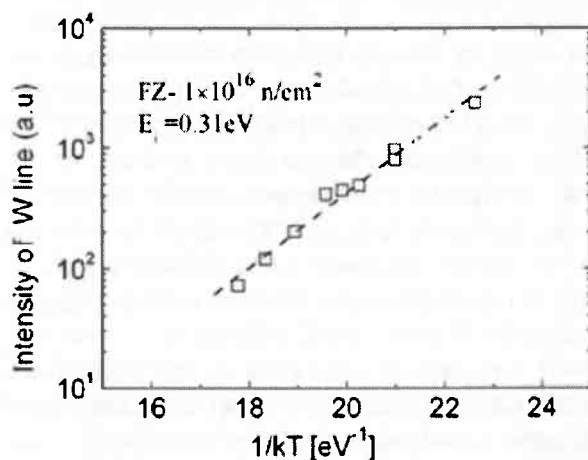


**Rys. 8.** Wpływ jednogodzinnego izochronalnego wygrzewania na intensywność linii W dla kilku wybranych próbek naświetlanych różnymi dawkami neutronów.

**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. Wartość ta jest bliska energii aktywacji dla dyfuzji wakansów. Wynik ten 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 izochronalnego wygrzewania dla próbki FZ naświetlonej dawką  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>.

Fig. 9. Arrhenius plot of the intensity of W line for FZ sample irradiated with dose  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> and subjected to the isochronal annealing.

Energia termiczna gaszenia intensywności linii W w procesie isochronalnego wygrzewania określona z krzywej Arrhenius'a wynosiła 0.3 eV (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  $I_1$  w próbkach naświetlanych neutronami dawką  $1 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> -  $3 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>. 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. Wynik ten 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 z energią 52 meV, a dziura z energią ~ 100 meV. Wartości te są w zgodności z teoretycznym modelem sugerującym, że defekt  $I_3$  jest defektem donorowo-podobnym (0/+), którego poziom donorowy położony jest w odległości ~ 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. Wyniki nasze prowadzą do wniosku, że dekoracja defektu  $V_6$  atomami tlenu jest odpowiedzialna za brak linii 1.108 eV w materiale Cz.

*Badania zostały częściowo wykonane przy współpracy międzynarodowej, objętej programem RD50 koordynowanym przez CERN w ramach projektu badawczego nr DPN/N/185/CERN/2009 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*

## LITERATURA

- [1] Minaev N. S., Mudryi A. V., Tkachev V. D.: Symmetry and nature of the 1.0186 eV luminescence centre in neutron - irradiated silicon, *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.: Radiation damage in silicon exposed to high-energy protons, *Phys. Rev. B*, 73, 16, (2006), 165202-1-165202-10
- [3] Davies G., Lightowlers 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.: Oxygen participation in the formation of the pho-

- toluminescence W center and the centers's origin in ion-implanted silicon crystals, *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.: Activation energy for the photoluminescence W center in silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1, (1992), 59-61
- [9] Davies G.: *Phys. Rep.*, 176, 3, (1989), 83-188
- [10] Hourahine B., Jones R., Ösberg S., Briddon P. R., Streicher S. K.: *Phys. Rev. B*, 61, 19, (2000), 12594-12597
- [11] Gao M., Duan X. F., Peng L. M., Li J.: Void-like defects in annealed Czochralski silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 16, (1998), 2311-2312
- [12] Coomer B. J., Goss J. P., Jones R., Osberg S., Briddon P. R.: Identification of the tetra-interstitial in silicon, *J. Phys. Condens. Matter*, 13, 1, (2001), L1-L7
- [13] Iron E., Burger N. N., Thonke K., Sauer R.: The defect luminescence spectrum at 0.9351 eV in carbon -doped heat-treated or irradiated silicon, *Phys. C: Solid State Physics*, 1, 26, 5069-5082, 1985
- [14] Safonov A. N., Lightowers E. C.: Photoluminescence characterisation of hydrogen-related centres in silicon, *Mat. Sci. Engineering B*, 58, 1-2, (1999), 39-47
- [15] Rodriguez F., Davies G., Lightowers E. C.: Study of the 1096.9 meV photoluminescent oxygen-related centre in neutron-irradiated CZ-Si: Formation and structure, *Radiat. Eff. Defect Solids*, 149, (1999), 141.

## KRÓTKIE WPROWADZENIE DO TEMATYKI OGNIW FOTOELEKTROCHEMICZNYCH

Krzysztof Bieńkowski, Marta Gduła

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: krzysztof.bienkowski@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 autorzy wprowadzają czytelnika pokrótce w tematykę PEC. Przedstawiony zostaje obecny stan wiedzy i stosowane 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

A significant issue currently faced by humanity is the production of clean renewable energy. The decomposition of hydrogen produced from water using solar energy in photo electrolysis cells (PEC) is one of the possible methods of tackling the problem. In this article, the authors briefly introduce the reader to the theme of the PEC, at the same time presenting the contemporary state of knowledge and providing exemplary solutions. At present, the requirements of photo electrolysis cells are easy to formulate, but their fulfillment is still a substantial challenge awaiting researchers. The article discusses the areas in which the search enquiry appears to be indispensable for achieving 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 mierzona na powierzchni prostopadłej do promieniowania słonecznego jest równa  $1367\text{ W/m}^2$ . Część tej energii jest odbijana i pochłaniana przez atmosferę, do powierzchni Ziemi w słoneczny dzień dociera  $\sim 1000\text{ W/m}^2$ .

W 1875 r. 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