

Інститут фізики НАНУ

Жугаєвич Андрій Яремович

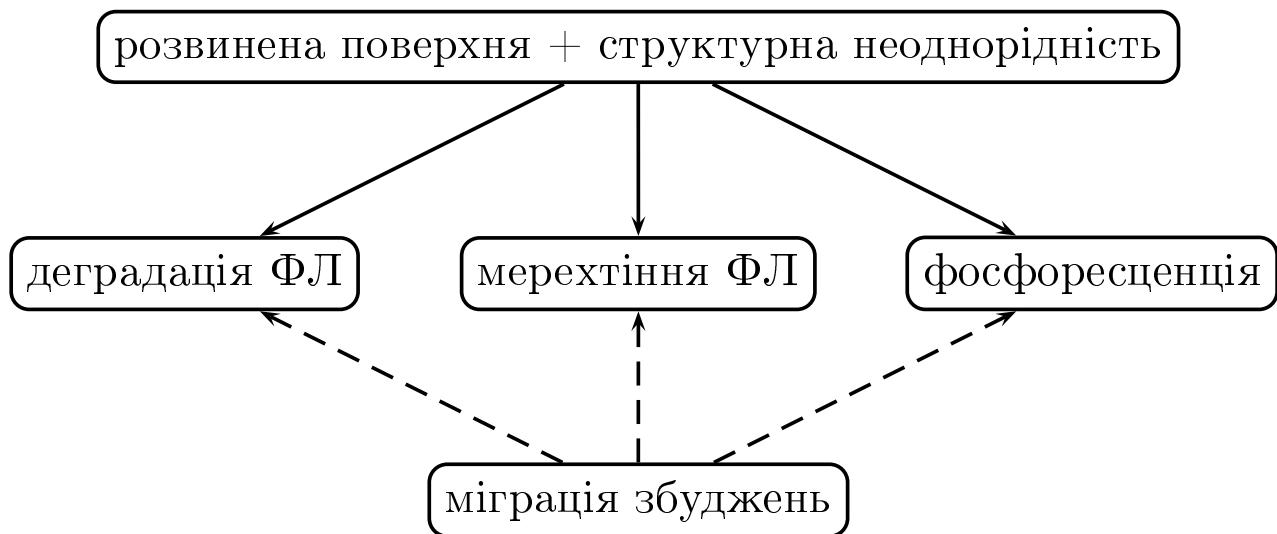
**Стрибковий транспорт і кінетика люмінесценції
наноструктурованого кремнію**

01.04.07 — фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фіз.-мат. наук

Науковий керівник
доктор фіз.-мат. наук, професор
член-кор. НАНУ
Блонський Іван Васильович

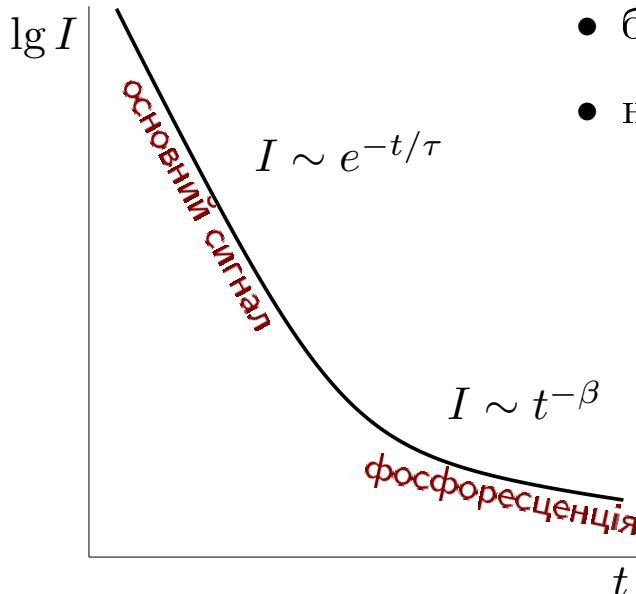
Актуальність теми



Суть наукової проблеми

Особливості ФЛ ПК:

- фосфоресценція триває до години,
- бекерелів показник $\beta < 1$ (аномалія*),
- немонотонна залежність $\beta(T)$.



* Тому що $\int_0^\infty I(t) dt < \infty \implies \beta > 1$.

Загальна характеристика дисертаційної роботи

Метою роботи є розробка теоретичної моделі для опису міграції електронних збуджень у нанокремнії, яка б з єдиних позицій пояснювала природу виявлених експериментально особливостей кінетики згасання ФЛ, а саме: появу степенево згасаючого післясвічення (фосфоресценції) $I(t) \sim t^{-\beta}$, аномально малу величину бекерелевого показника ($\beta < 1$), немонотонність температурної залежності $\beta(T)$.

Загальна характеристика дисертаційної роботи

Метою роботи є розробка теоретичної моделі для опису міграції електронних збуджень у нанокремнії, яка б з єдиних позицій пояснювала природу виявлених експериментально особливостей кінетики згасання ФЛ, а саме: появу степенево згасаючого післясвічення (фосфоресценції) $I(t) \sim t^{-\beta}$, аномально малу величину бекерелевого показника ($\beta < 1$), немонотонність температурної залежності $\beta(T)$.

Об'єктом дослідження є пасивовані шаром оксиду нанокристаліти кремнію (характерного розміру 4 нм) у формі нерегулярних по товщині КД (у випадку ПК) і масивів КТ в SiO_2 (далі – нанокремній). **Предметом дослідження** є довгочасова компонента кінетики згасання основної (червоної) смуги ФЛ нанокремнію.

Загальна характеристика дисертаційної роботи

Метою роботи є розробка теоретичної моделі для опису міграції електронних збуджень у нанокремнії, яка б з єдиних позицій пояснювала природу виявлених експериментально особливостей кінетики згасання ФЛ, а саме: появу степенево згасаючого післясвічення (фосфоресценції) $I(t) \sim t^{-\beta}$, аномально малу величину бекерелевого показника ($\beta < 1$), немонотонність температурної залежності $\beta(T)$.

Об'єктом дослідження є пасивовані шаром оксиду нанокристаліти кремнію (характерного розміру 4 нм) у формі нерегулярних по товщині КД (у випадку ПК) і масивів КТ в SiO_2 (далі – нанокремній). **Предметом дослідження** є довгочасова компонента кінетики згасання основної (червоної) смуги ФЛ нанокремнію.

Публікації: Результати дисертації опубліковано в 4 статтях (Фізика низких температур – 2002, Микросистемная техника – 2003, Physics of Low-Dimensional Structures – 2003, Int. J. Nanotechnology – 2006) та в 12 збірниках матеріалів/тез конференцій.

Структура дисертації

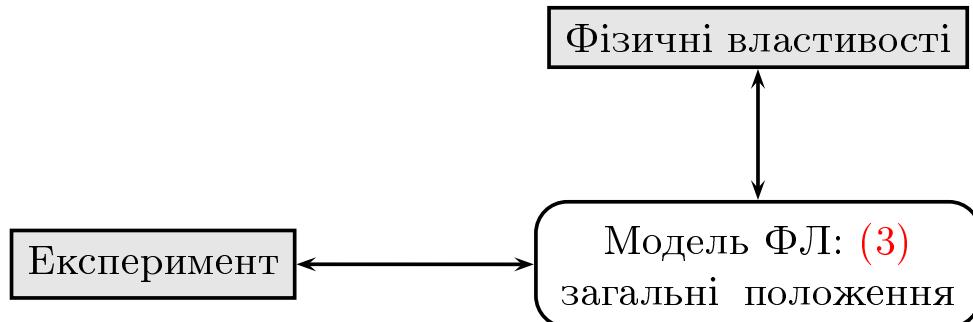
1. Фізичні властивості і ФЛ нанокремнію.
 - Атомістична структура.
 - Електронна структура. (7)
 - Електронні кінетичні процеси. (8)
 - Фотолюмінесценція.
2. Кінетика ФЛ: аналіз експериментальних даних і побудова моделі.
 - Експериментальні факти.
 - Модель ФЛ. (3)
 - Мінімальна модель ФЛ. (5,9)
 - Мерехтіння ФЛ. (4)
 - Обернена задача люмінесценції. (2)
3. Кінетика ФЛ: розв'язання основної моделі.
 - Чисельне розв'язання для різних модифікацій моделі. (1,6a)
 - Наближення низьких температур. (6b)

(*) Виділені червоним кольором числа в дужках означають номери наукових положень дисертації згідно їх переліку в авторефераті.

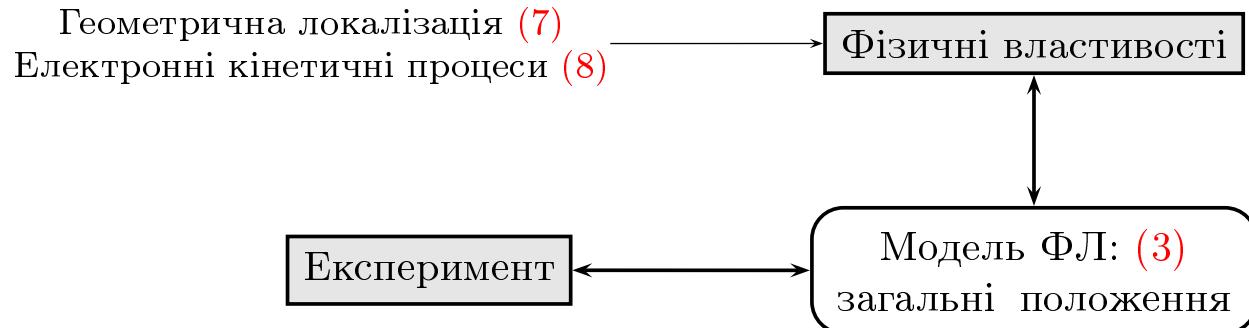
Логічна схема дисертації

Експеримент

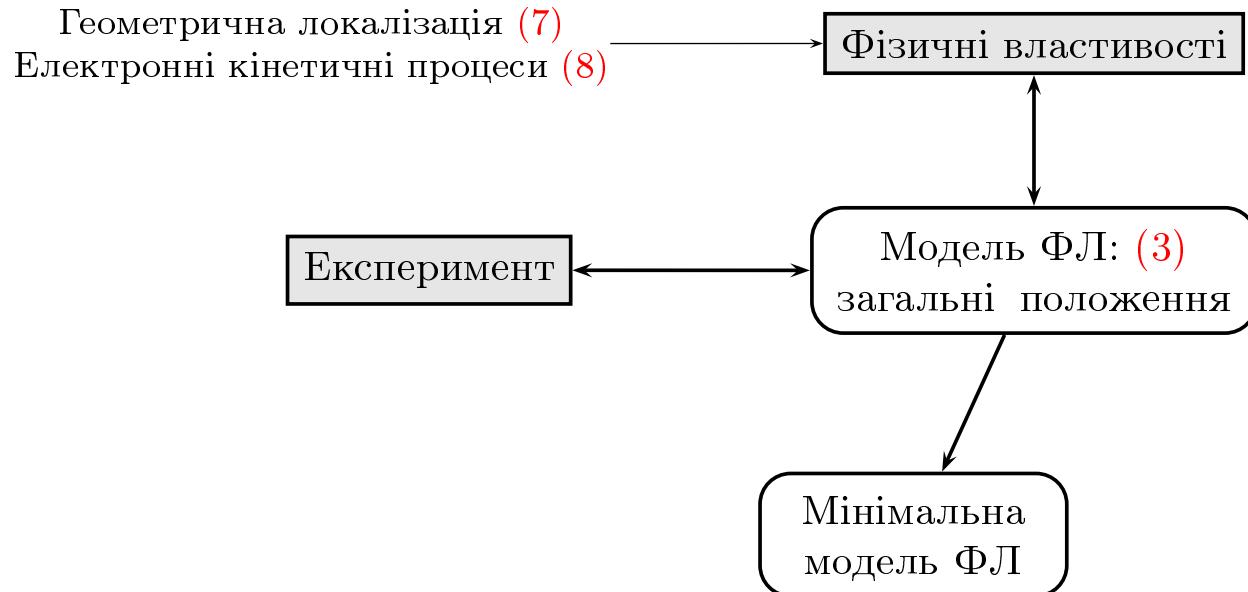
Логічна схема дисертації



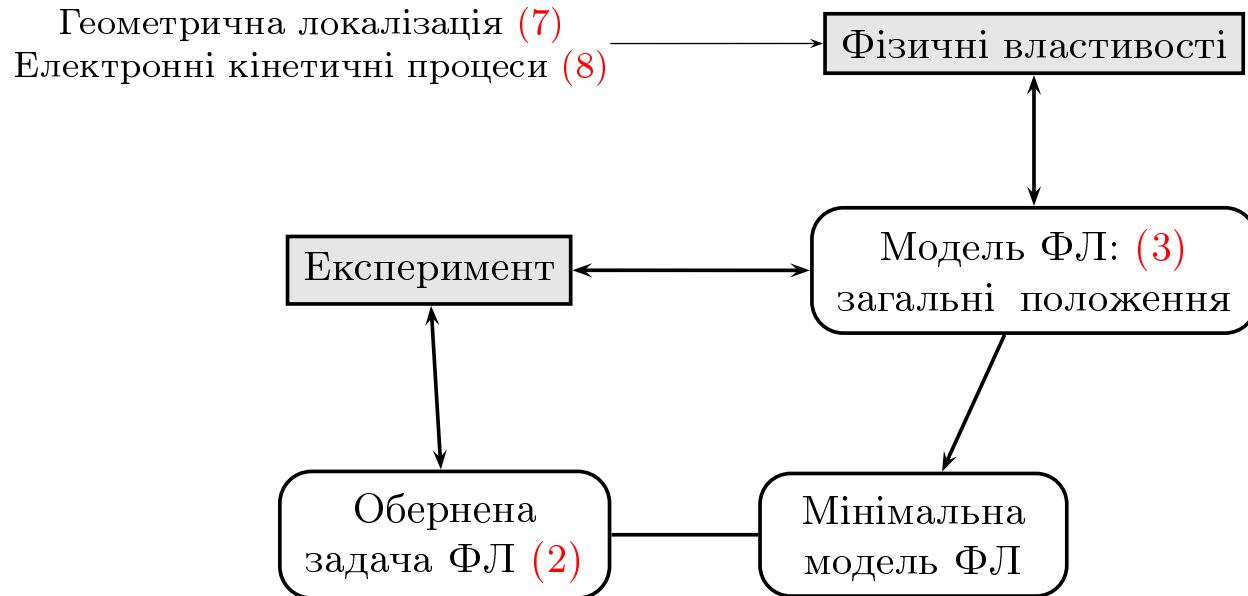
Логічна схема дисертації



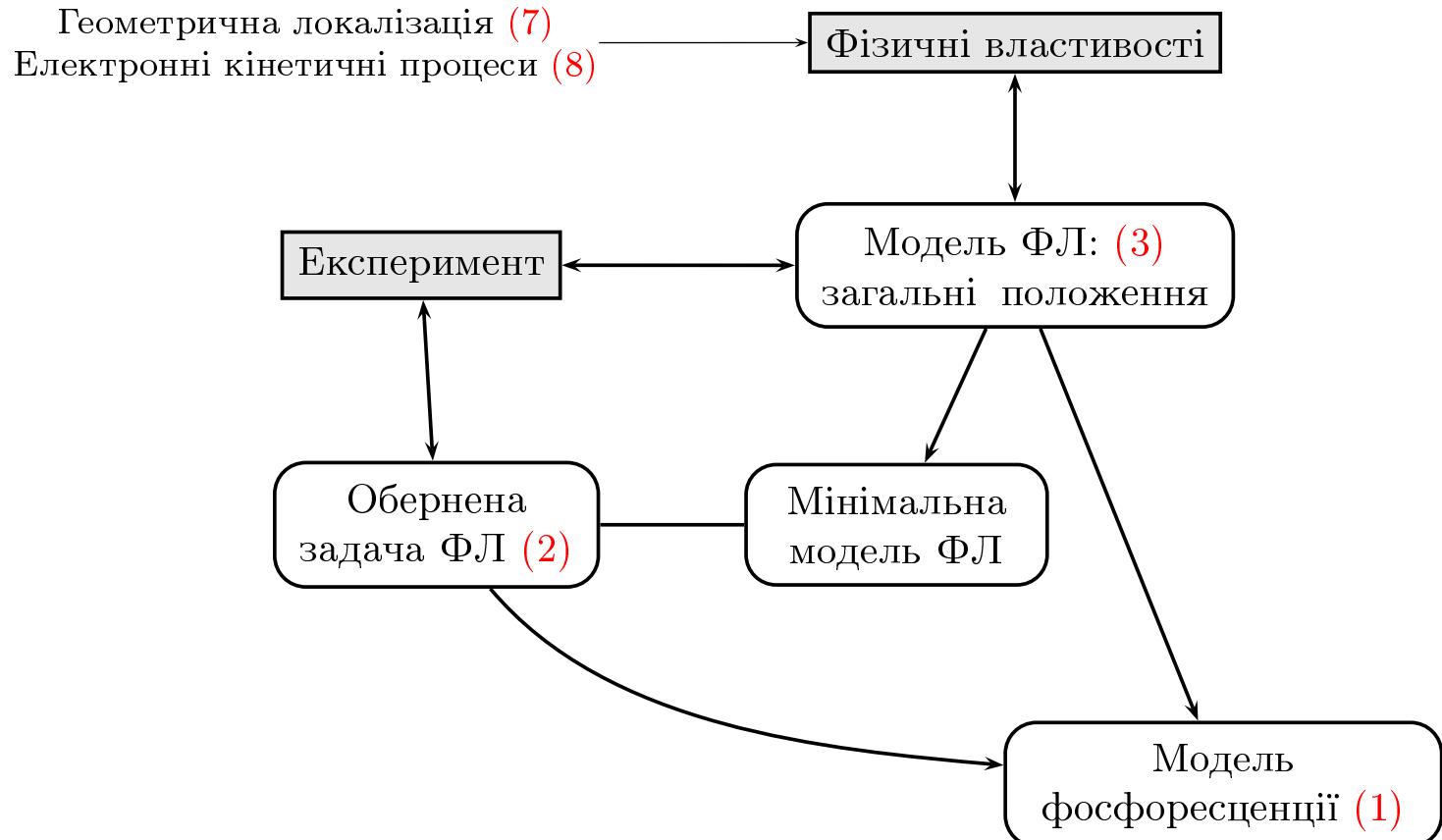
Логічна схема дисертації



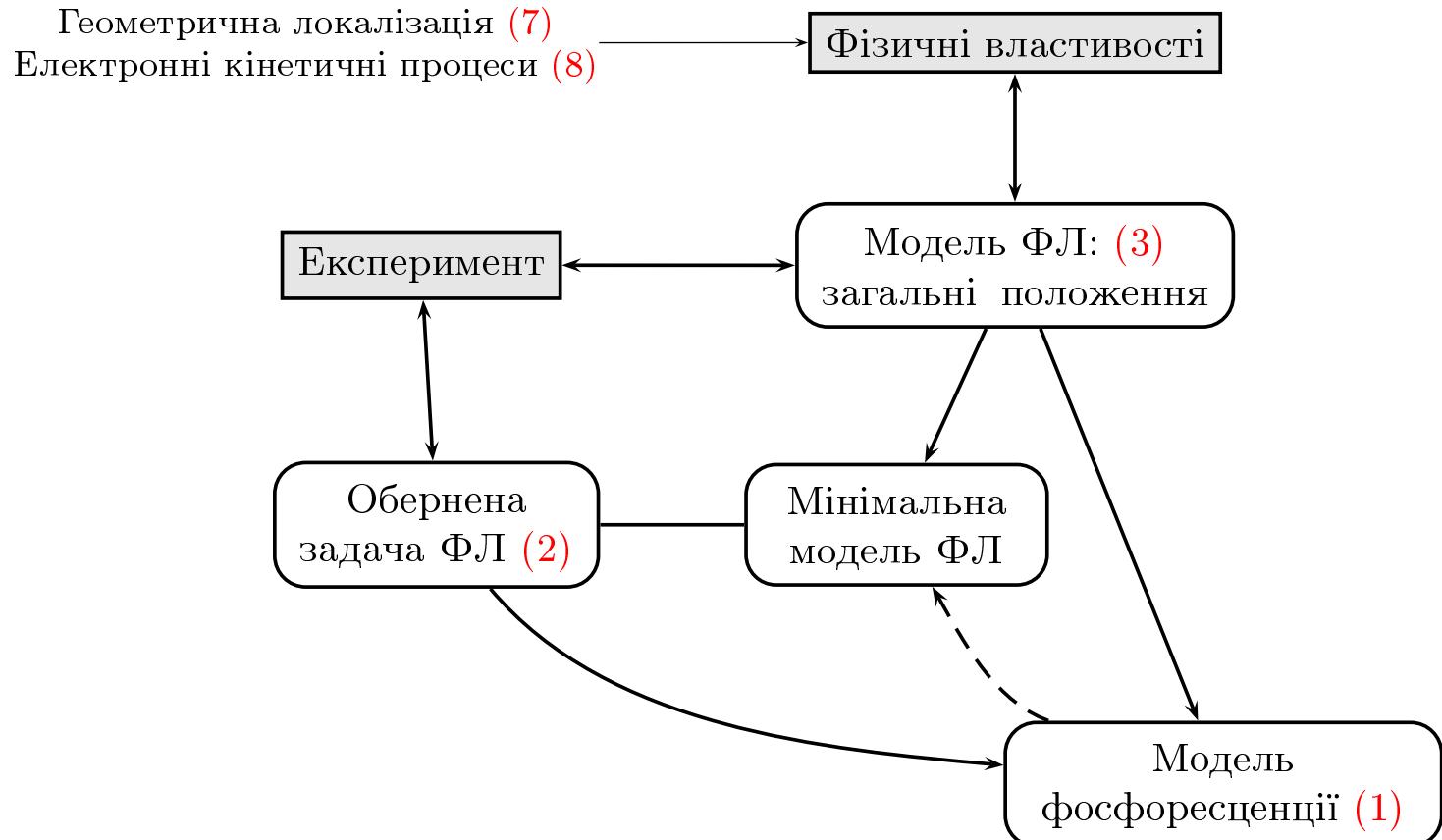
Логічна схема дисертації



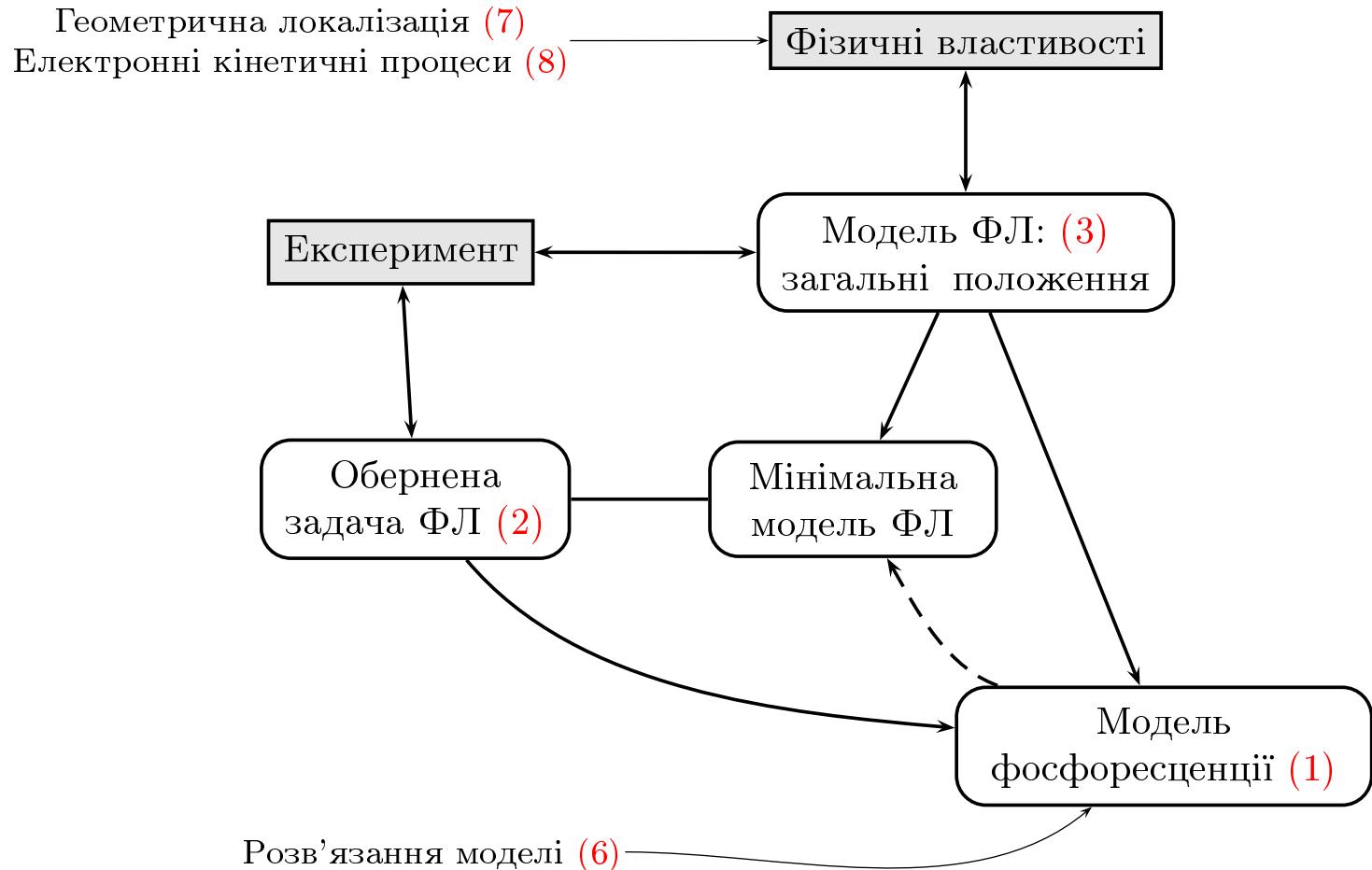
Логічна схема дисертації



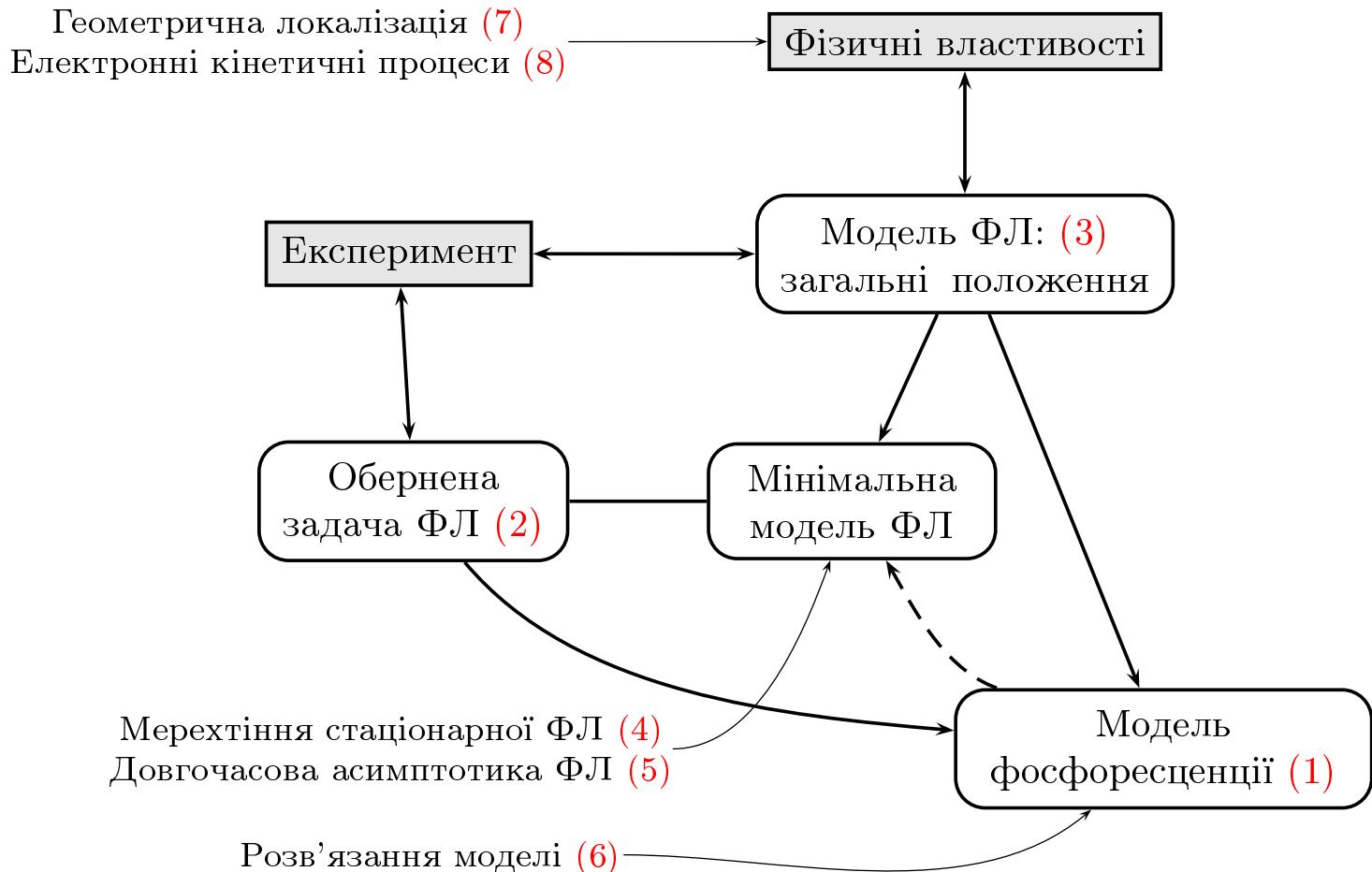
Логічна схема дисертації



Логічна схема дисертації



Логічна схема дисертації



Фізичні властивості нанокремнію в контексті побудови моделі фосфоресценції

- Структурні особливості — з яким об'єктом маемо справу?
- Електронна структура — яка природа пасткових станів?
- Електронні кінетичні процеси — які процеси треба врахувати?
- Фотолюмінесценція — як перебігає сам процес ФЛ?

Будова і структурні особливості нанокремнію

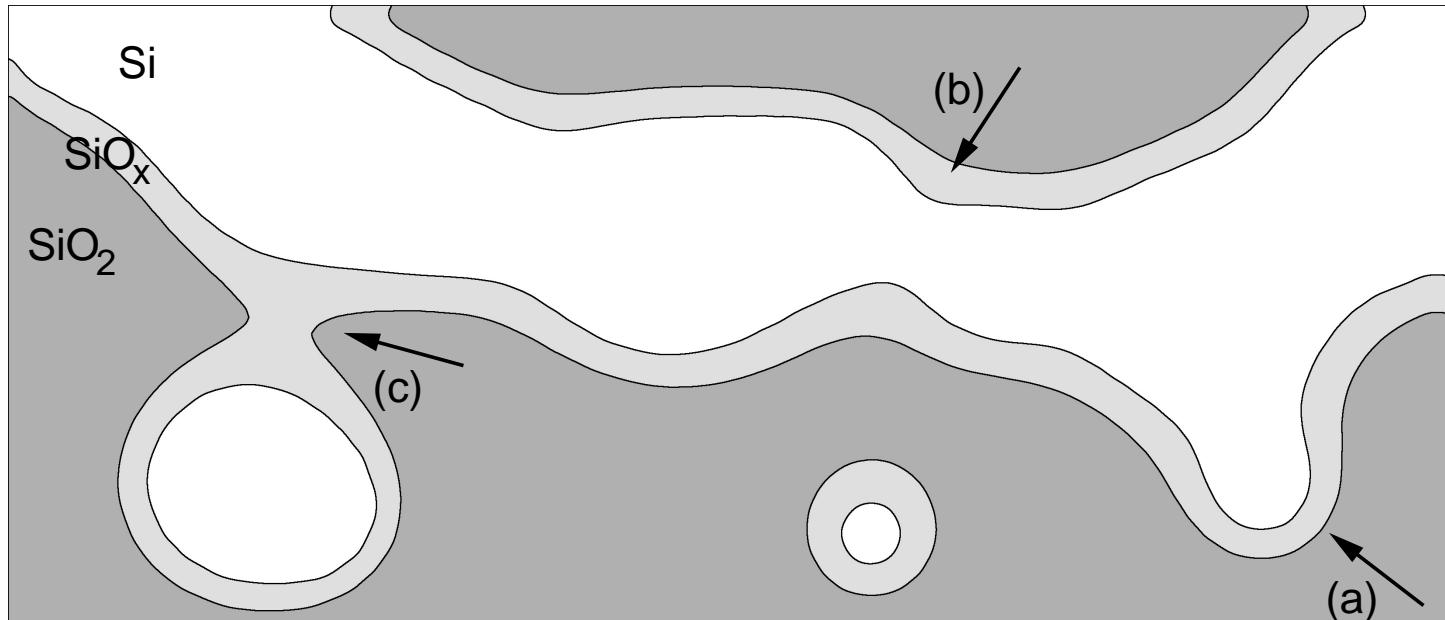


Рис. 1. Схематична структура нанокремнію.

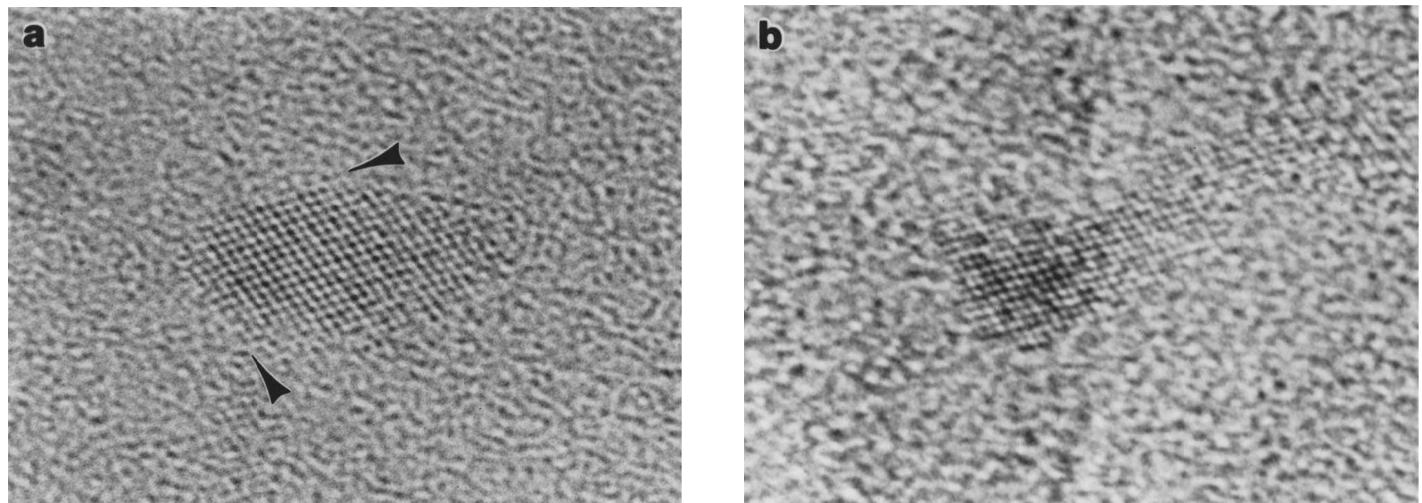
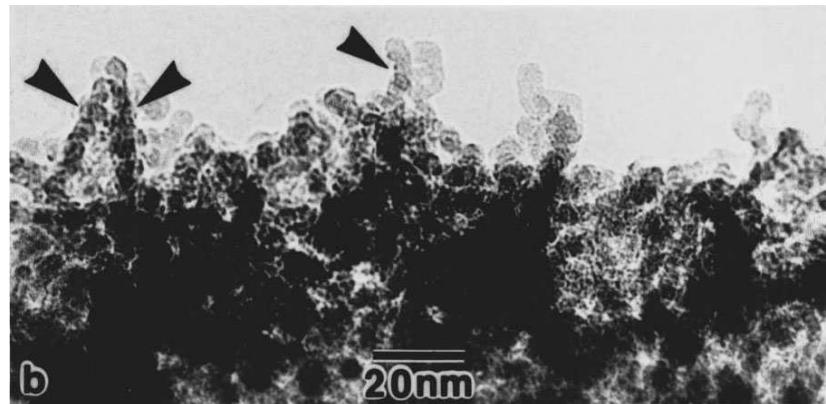
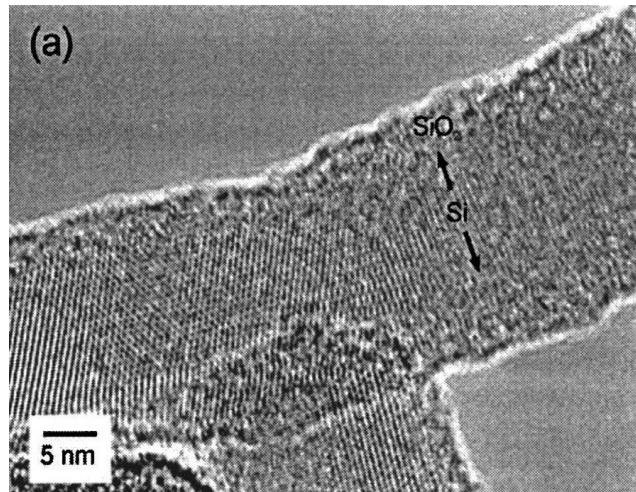


Рис. 2. Типові зображення нанокристалітів розміром близько 4 нм у поруватому кремнії (RTO при 1000°C), зроблені методом електронної просвічувальної мікроскопії високої роздільної здатності: (а) ізольований, (б) неізольований [Cullis94].

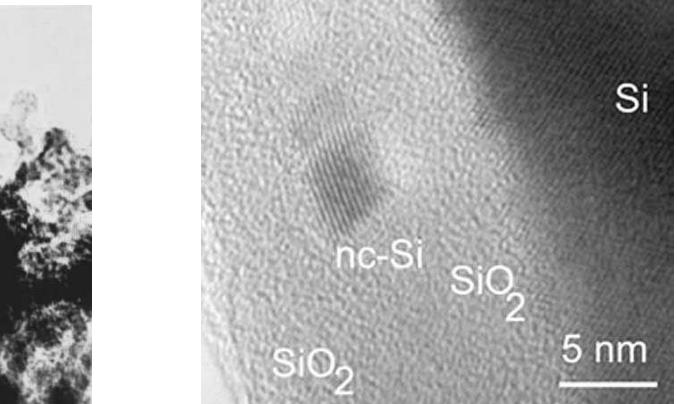
Атомістична структура нанокремнію: Розмаїття форм



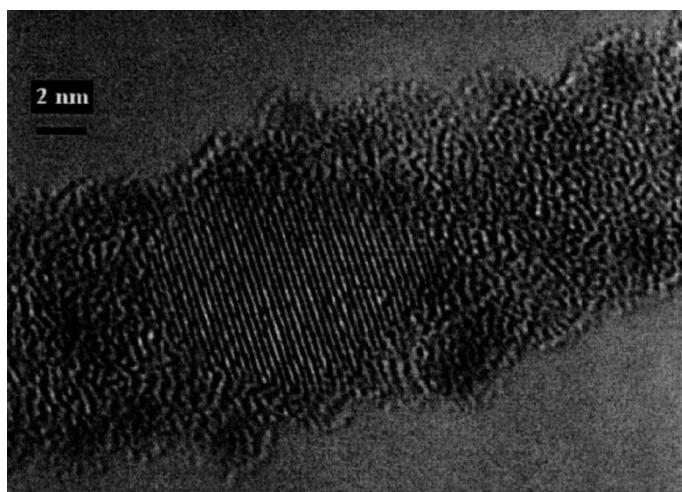
поруватий кремній [Cullis91]



квантова дротина [Sham04]



КТ в SiO_2 [Salonidou04]



КТ у КД SiO_2 [Sun04]

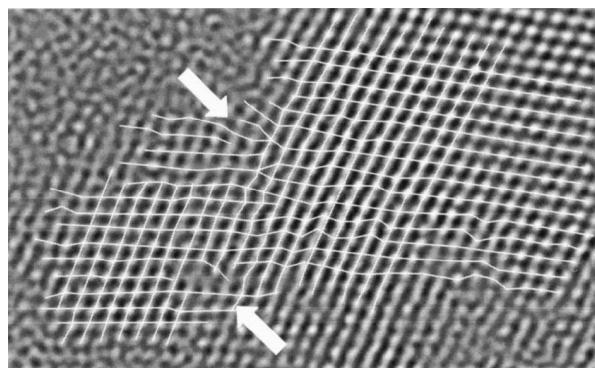


Рис. 3. Протравлені в глибину ділянки поруватого кремнію [Martin-Palma04].

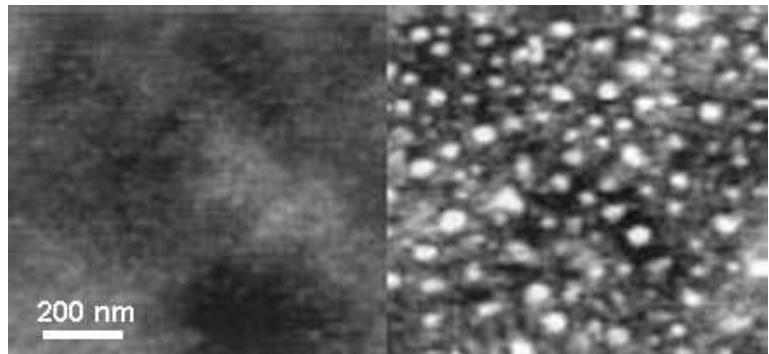


Рис. 4. SiO_2 до (зліва) і після (справа) утворення нанокристалітів кремнію методом іонної імплантації [Dunaevskii04].

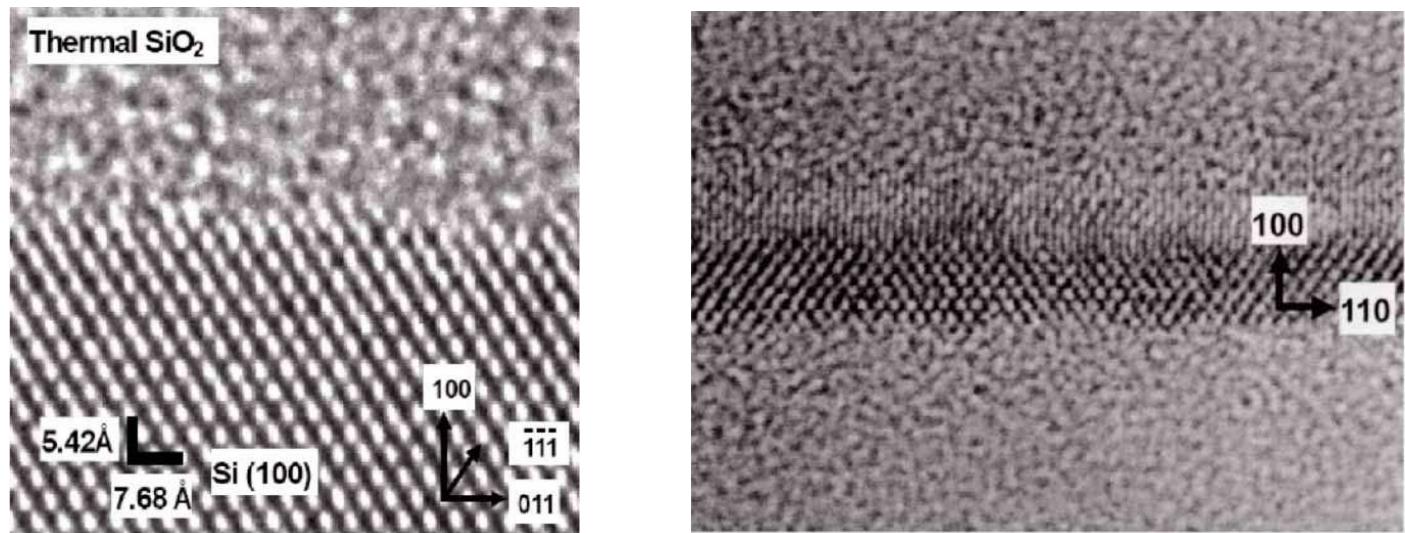


Рис. 5. Зображення планарного Si/SiO₂ інтерфейсу, зроблені просвічув-
ючим електронним мікроскопом [Cho04]. Товщина кремнієвого шару на
правому зображенні 1.4-1.6 нм.

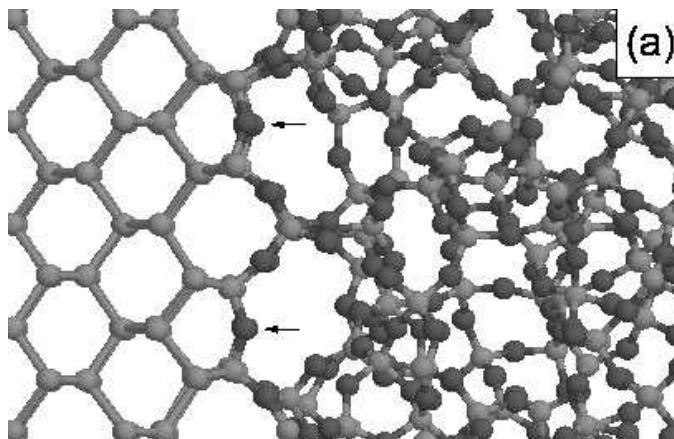


Рис. 6. Результати чисельного моделювання планарного Si/SiO₂ інтерфейсу (класична механіка). Площа інтерфейсу (100), площа рисунку (011) [Tu00].

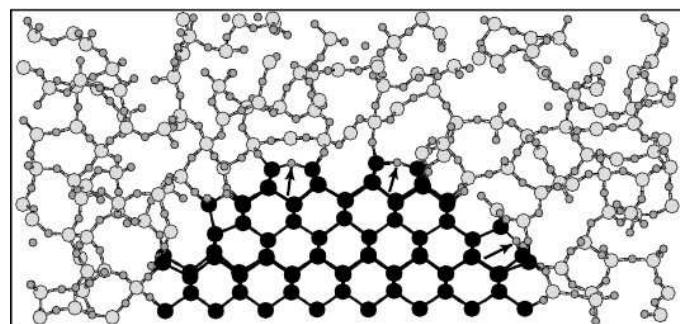
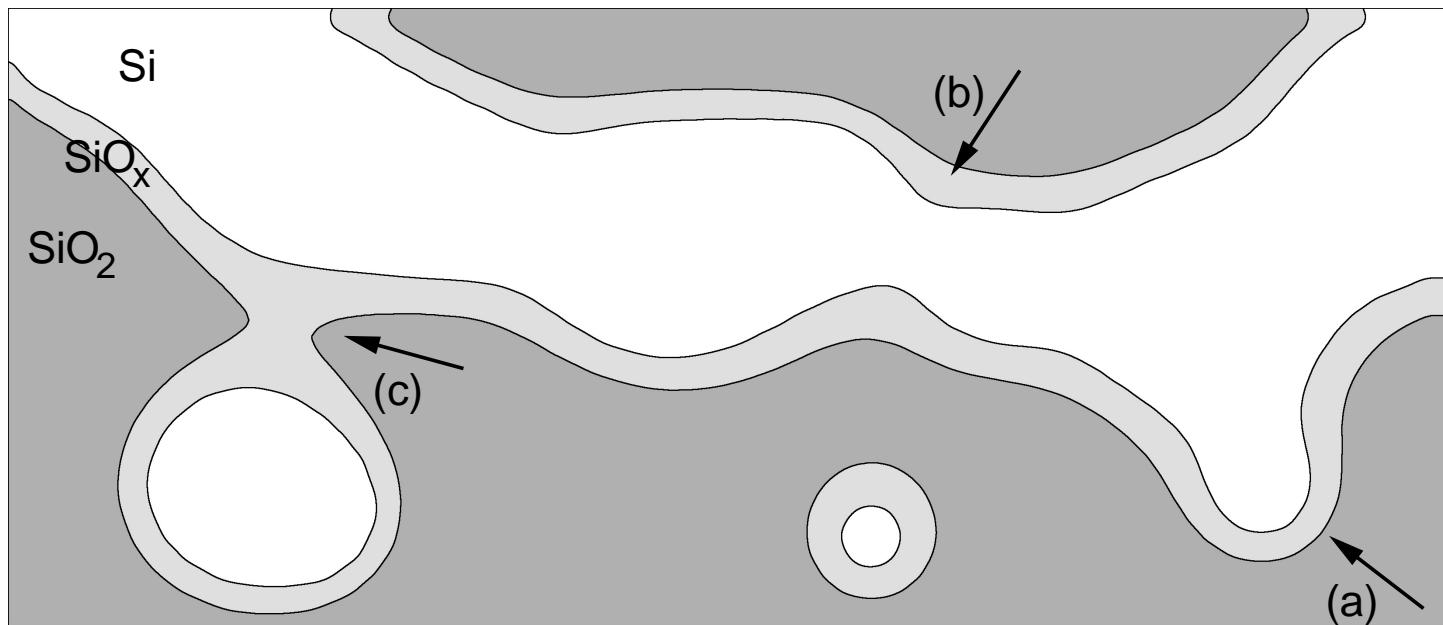


Рис. 7. Результати чисельного моделювання інтерфейсу для квантової точки (класична механіка) [Hadjisavvas04].



Ключові висновки:

- Окрема КТ має три складові: нанокристаліт Si, переходний шар SiO_x і матриця аморфного SiO_2 .
- ПК має розгалужену структуру КД змінного перерізу.
- Структурна неоднорідність на всіх масштабах.

Електронна структура нанокремнію

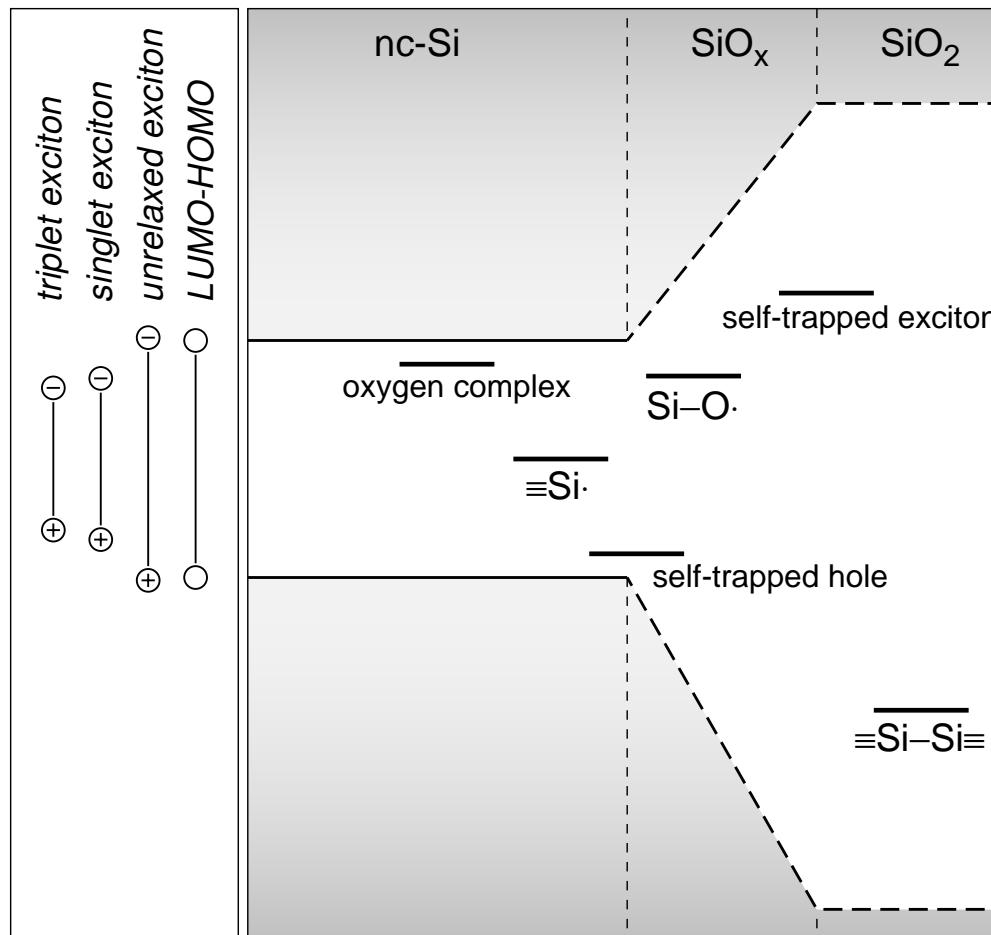


Рис. 8. Схема електронної структури нанокремнію.

Електронна структура нанокремнію: Інтерфейс Si/SiO₂

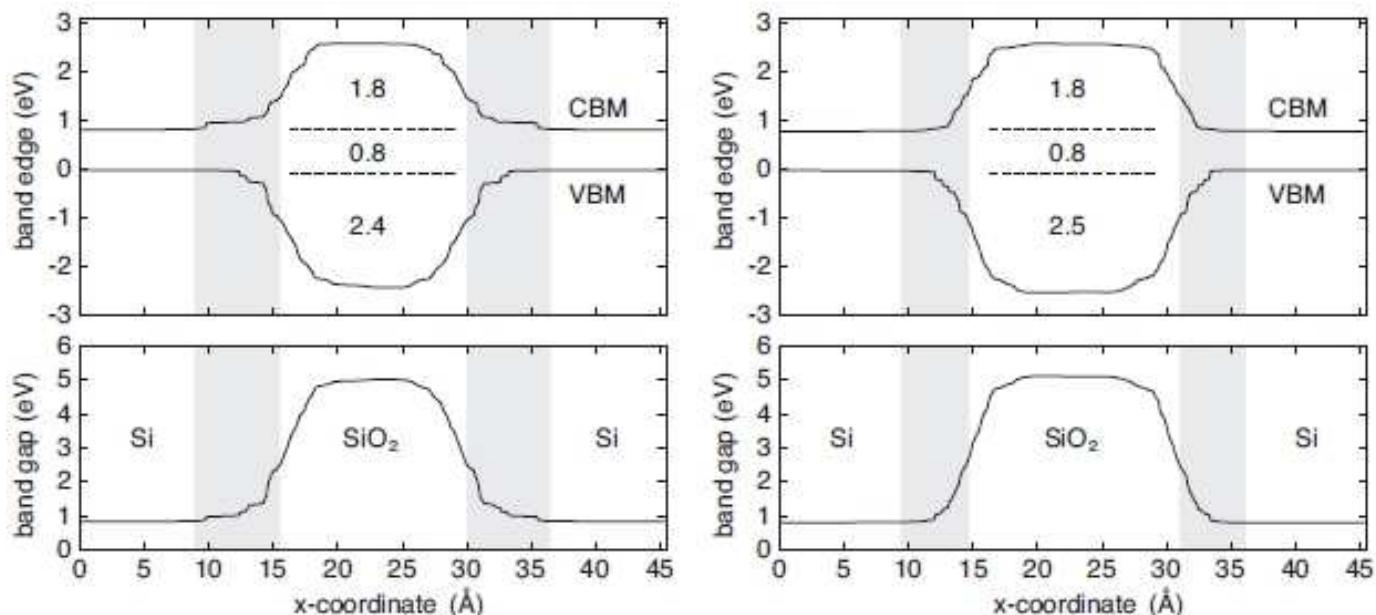
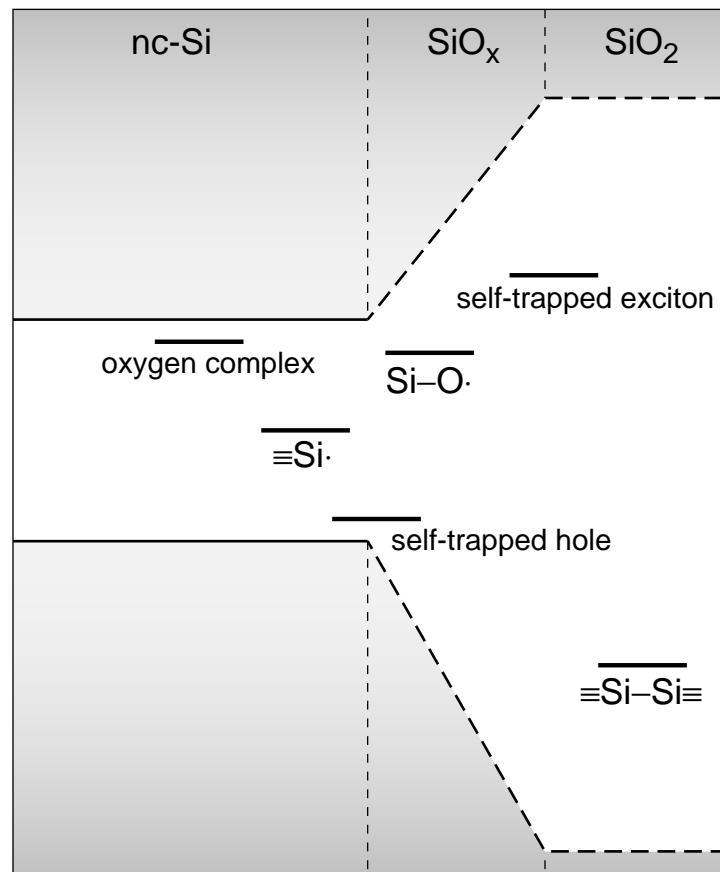


Рис. 9. Чисельні розрахунки електронної структури планарного Si(100)/SiO₂ інтерфейсу для двох реалістичних моделей [Giustino05]. Сірим тоном виділений шар SiO_x. Числові значення заменшені, що типово для методу функціонала густини, але пропорції збережені. Експеримент показує, що зона провідності SiO₂ розташована на 3 еВ вище зони провідності Si, а валентна зона — на 4 еВ нижче.

Пасткові стани

- власні або чужорідні дефекти в самому нанокристаліті (їх мало і вони мають тенденцію мігрувати на поверхню);
 - пасткові стани в матриці (транспортно недосяжні);
 - локалізовані стани в приповерхневому/інтерфейсному шарі;
 - геометрично локалізовані стани у квантових дротинах.
- (!) В процесі ФЛ додатково утворюються “радіаційні” дефекти.

Пасткові стани в інтерфейсному шарі



Геометричні ефекти локалізації (7)

- Звуження КД створює ефективний бар'єр висотою до 2-3 еВ.
- Потовщення КД дає локалізований стан до 0.3 еВ для КД 4 нм.
- Викривлення КД дає мілкий локалізований стан менше 1 мeВ.

Ефект потовщення КД:



Рис. 10. Центральний переріз хвильової функції основного стану циліндричної ями нескінченної глибини зі сферичним 50%-им потовщенням. Зображені четверта частина. Радіус локалізації по показнику спадання хвильової функції дорівнює 0.75 радіуса циліндра.

Ефект викривлення КД:

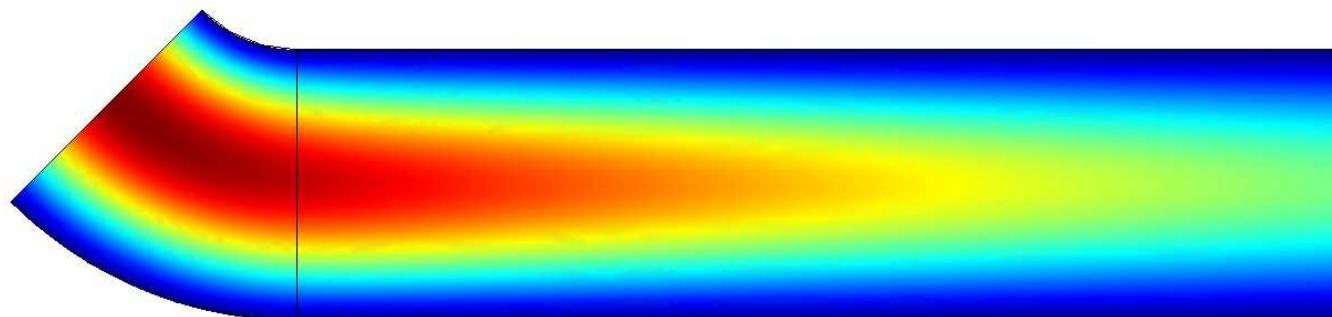


Рис. 11. Центральний переріз хвильової функції основного стану циліндричної ями нескінченної глибини, зігнутої під прямим кутом з радіусом згину рівним двом радіусам циліндра. Зображені половина. Радіус локалізації по показнику спадання хвильової функції дорівнює 12 радіусів циліндра.

Ключові висновки:

- В геометрії КТ пасткові стани пов'язані з локалізацією дірок на поверхні нанокристаліта і дефектами в переходіному шарі, а міграція збуджень відбувається в межах одного нанокристаліта.
- Для КД геометрична локалізація додатково дає широкий спектр пасткових станів від долей міліелектронвольта до електронвольта, а міграція збуджень можлива по розгалуженій структурі ПК.

Електронні кінетичні процеси

Триступенева ієрархія часів (8):

- до 1 нс — фотозбудження, делокалізація носіїв у нанокристаліті, їх релаксація, гасіння люмінесценції через Оже-процеси і безвипромінювальні центри;
- від 1 мкс до 1 мс — випромінювальна рекомбінація на поверхні і в об'ємі нанокристаліта, безвипромінювальна рекомбінація через розсіяння на фононах;
- від 1 мс — *стрибковий транспорт*, структурні зміни.

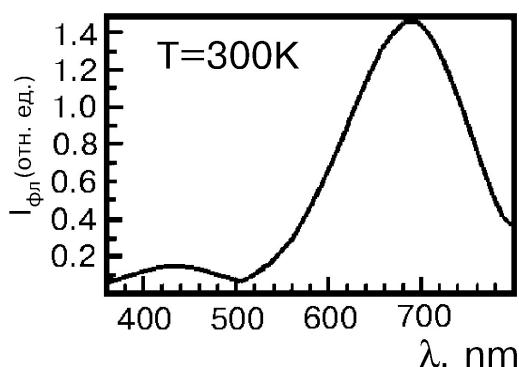
Фотолюмінесценція

Основна (червона) смуга ФЛ:

Пік 650-800 нм (1.6-1.9 еВ), ширина 0.5 еВ, час висвічування — мікросекунди. Природа — рекомбінація носіїв (екситонів), делокалізованіх в межах нанокристаліта або локалізованих у приповерхневій області.

Додаткові смуги ФЛ:

У випадку сильнооксидованих зразків — синя (450 нм або 2.7 еВ) наносекундна смуга ФЛ, природа якої до кінця не з'ясована, але однозначно пов'язується з локалізованими збудженнями в переходному шарі Si/SiO₂.



Фотолюмінесценція

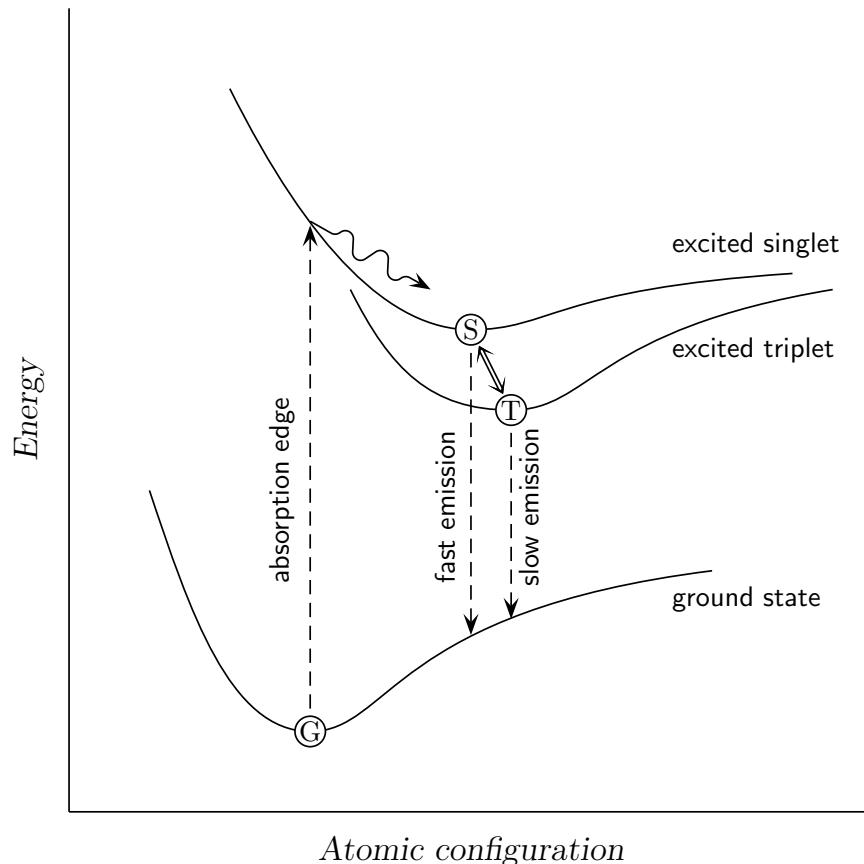


Рис. 12. Стандартна схема ФЛ локалізованого збудження без міграції.

Кінетика згасання фотолюмінесценції (основна смуга):

Триступенева ієрархія часів (8):

- Ультрашвидкі явища (складна часова залежність):
 - фотозбудження електрон-діркових пар в нанокристалітах;
 - релаксація носіїв на нижчі стани нанокристаліта і пасткові стани перехідного шару;
 - рекомбінація у швидких каналах.
- Основне висвічування показникового типу (після релаксації):
 - екситонна рекомбінація на поверхні і в об'ємі нанокристаліта.
- *Степенево згасаюче післясвічення:*
 - звільнення носіїв з пасткових станів;
 - тунельна міграція збуджень.

Експериментальні факти

Дисертаційна робота базується на експериментальних дослідженнях нанокремнію, проведених очолюваною І. В. Блонським науковою групою з Інституту фізики НАН України (А. К. Кадащук, В. М. Кадан, О. Ю. Вахнін, В. О. Сальников).

Специфікація зразків

- Сильнооксидовані зразки ПК, приготовлені за традиційною технологією електрохімічного травлення при різних густинах струму анодування $5\text{--}80 \text{ mA/cm}^2$ і часах травлення 15–90 хв. кремнієвих пластин з p -типом провідності, питомим опором близько $10 \text{ }\Omega/\text{cm}$ і кристалографічною орієнтацією (111).
- Кремнієві нанокристаліти в оксидній матриці, одержані імплантацією іонами Si^+ шарів SiO_2 товщиною близько 500 нм з дозою опромінення $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ і наступним ізотермічним відпаленням в атмосфері азоту при температурі 1150°C на протязі 30 хв.

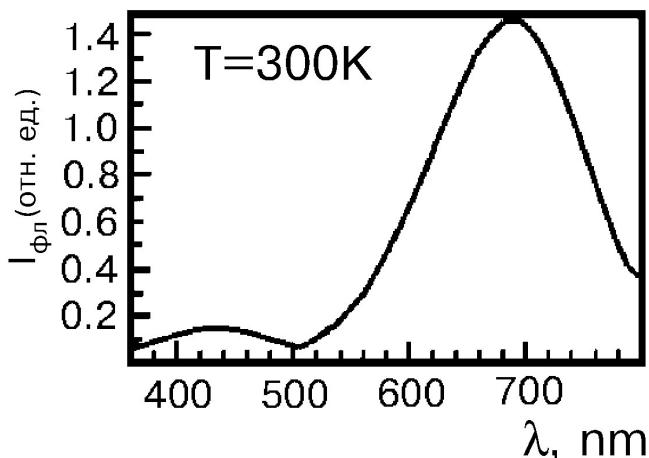


Рис. 13. Типовий спектр ФЛ досліджуваних зразків.

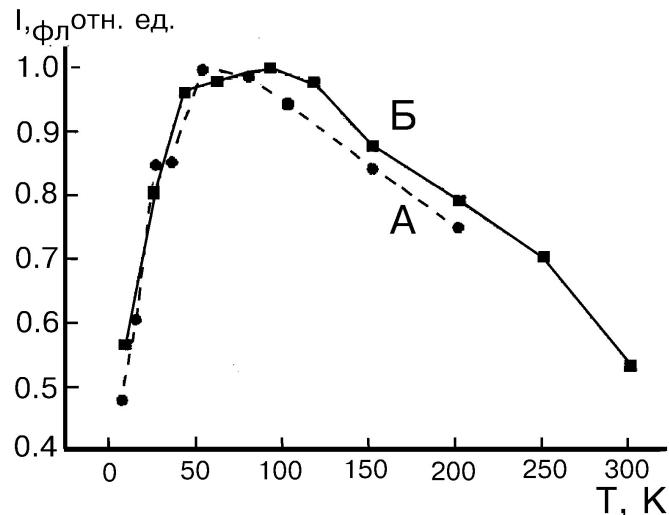


Рис. 14. Температурна залежність інтегральної інтенсивності ФЛ. Інтенсивність збудження становить: А – 1 кВт/см², Б – 20 кВт/см².

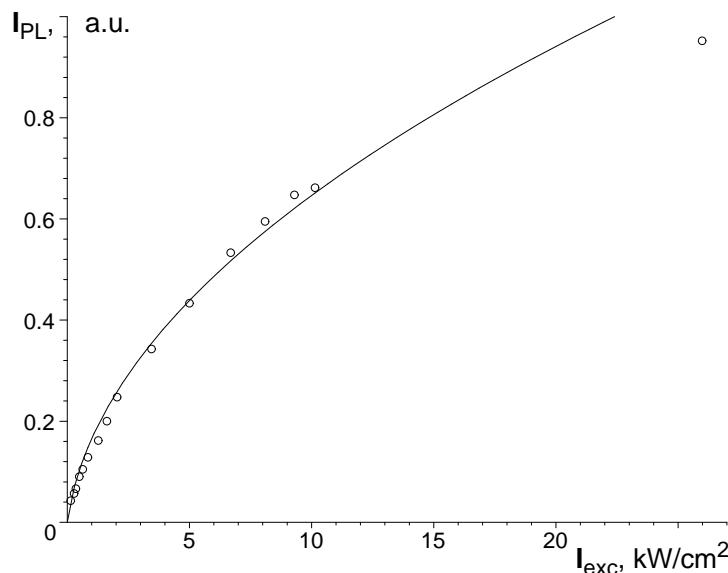


Рис. 15. Типова залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від інтенсивності збуджуючого світла для ПК: точки – експеримент, лінія – теоретична крива $I \sim \sqrt{1 + I_{exc}/I_0} - 1$, де $I_0 = 0.1$ кВт/см².

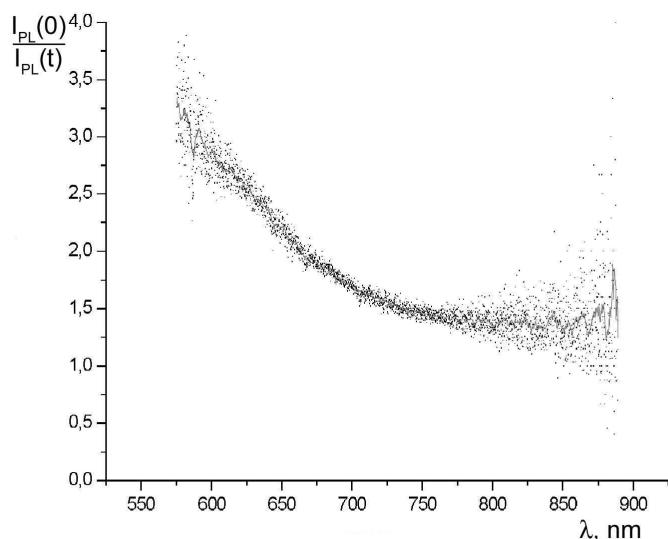


Рис. 16. Спектральна залежність відношення початкової інтенсивності ФЛ до інтенсивності через 1 год. після початку вимірювань.

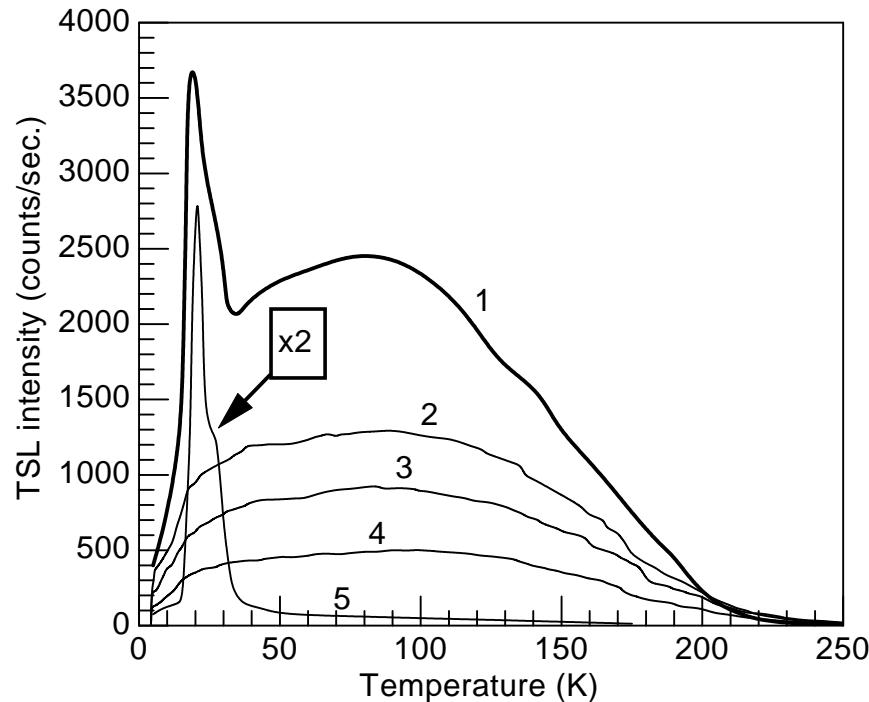


Рис. 17. Криві висвічування ТСЛ для ПК: 1) сумарний сигнал ($\lambda < 800$ нм); 2) $\lambda > 640$ нм; 3) $\lambda > 690$ нм; 4) $\lambda > 730$ нм; 5) $\lambda < 580$ нм.

Висновок: широкий безструктурний розподіл пасткових станів для окремого нанооб'єкта (КД чи група сполучених КТ).

Експериментальні факти: Фосфоресценція

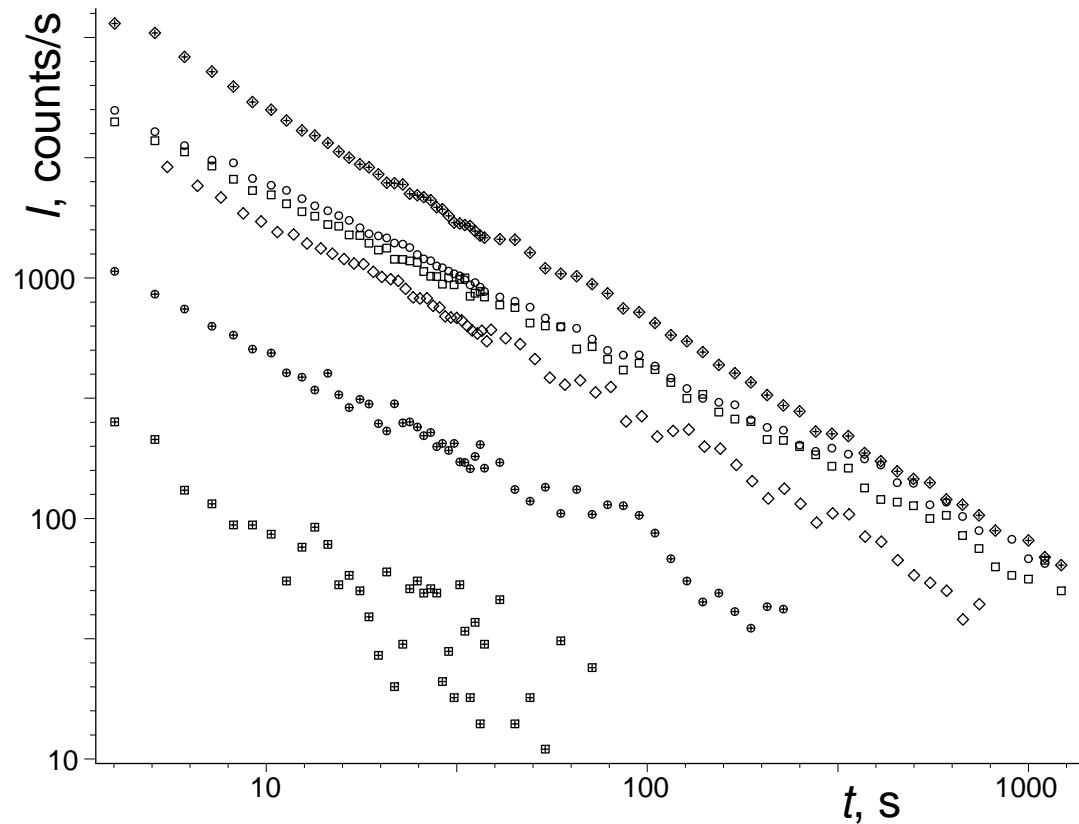


Рис. 18. Кінетика згасання фосфоресценції ПК. Наведені криві для шести температур, зверху вниз: 28, 57, 84, 145, 193, 243 K.

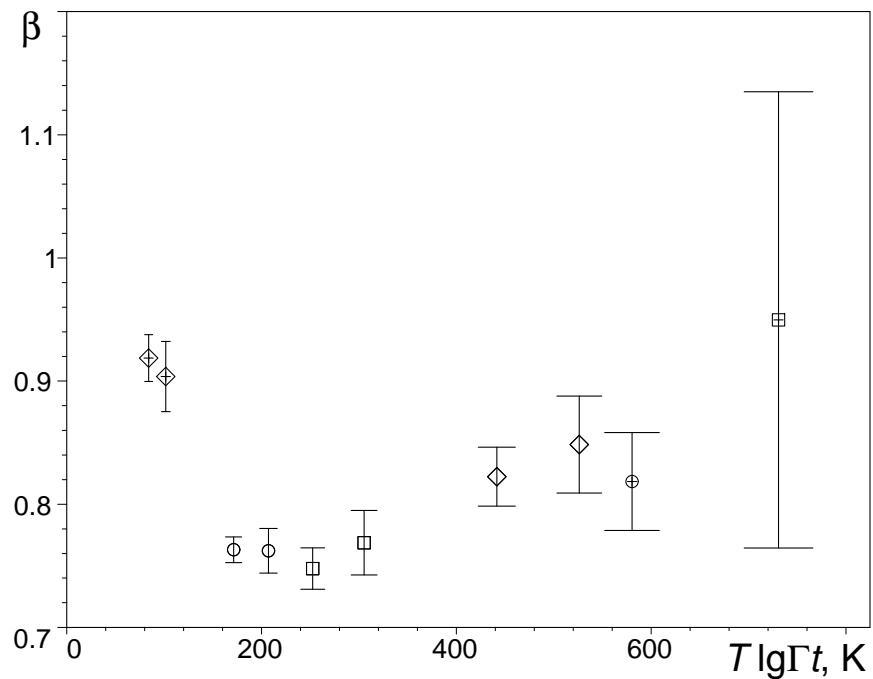


Рис. 19. Залежність бекерелевого показника від температури і часу. Параметр $\Gamma^{-1} = 0.02$ с. Ширина засічок пропорційна інтервалу усереднення. Символи різних температур ті ж, що й на рис. 18.

Пояснення рис. 19 — головна задача дисертації.

Інші системи, де проявляється таке “затримане” згасання сигналу:

- Згасання перехідного струму в $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ [Pfister77] (time-of-flight studies) — інші механізми.
- Кристалофосфори (наприклад, KCl-Yb [Пологрудов99]) — $\beta > 1$.
- Згасання ФЛ органічних напівпровідників:
 - для дифенілу-ЛППФ $\beta = 0.964 \pm 0.011$ при температурі 5 К [Кадашук, Вахнін06];
 - для полі(N-епоксипропілкарбазолу) β до 0.5 [Kadaschuk97].

Експериментальні факти: Фосфоресценція

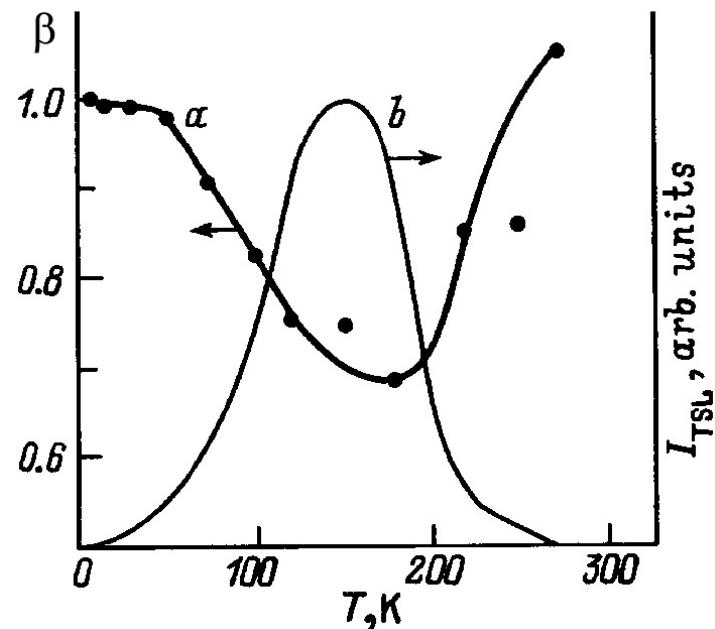


Рис. 20. Бекерелів показник згасання ФЛ (а) і крива ТСЛ (б) для плівок полі(N-епоксипропілкарбазолу) [Kadaschuk97].

Модель фотолюмінесценції: загальні положення

Ключове наближення:

- релаксацію електронів вважаємо миттєвою (а рекомбінаційні процеси, процеси делокалізації носіїв у межах нанокристаліта, стрибки носіїв між локалізованими станами протікають ще швидше).

Тоді система описується кінетичним рівнянням Паулі:

$$\frac{dP_C}{dt} = \sum_{C'} (P_{C'} w_{C'C} - P_C w_{CC'}) , \quad (1)$$

де $P_C(t)$ – імовірність знайти систему в момент часу t в конфігурації C із заданим розташуванням всіх частинок, а $w_{CC'}$ – частота переходу з конфігурації C в C' .

Далі треба конкретизувати конфігураційний простір станів і частоти переходів.

Конкретизація переходів

Переходи вважаємо тунельними термічно активованими, тоді

$$w_{if} = \Gamma_{if} e^{-E_A/T}, \quad (2)$$

де індекси i та f відповідають початковому і кінцевому станам,

$$E_A = \begin{cases} 0, & E_i > E_f, \\ E_f - E_i, & E_i < E_f \end{cases} \quad (3)$$

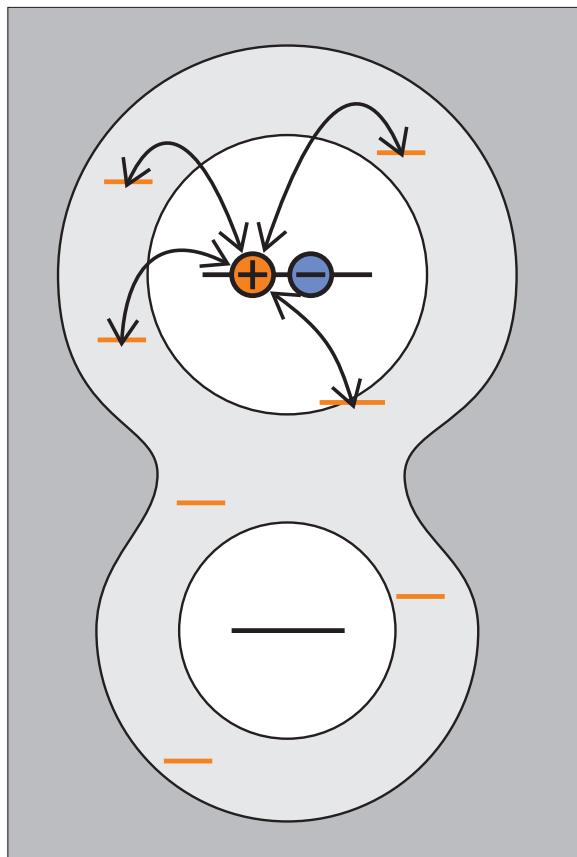
– енергія активації переходу, $E_{i,f}$ – відповідне значення повної енергії системи, Γ_{if} – безактиваційна складова переходу. Величини Γ_{if} визначаються в основному перекриттям хвильових функцій і їх зручно представити у вигляді

$$\Gamma_{if} = \nu_0 e^{-R_{if}}, \quad (4)$$

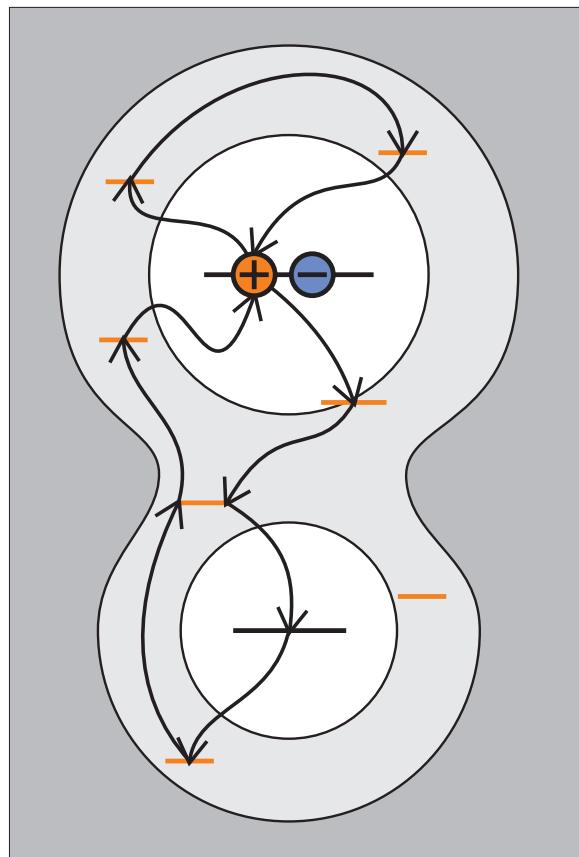
де R_{if} – безрозмірна тунельна товщина бар'єру, в квазікласичному наближенні пропорційна просторовій відстані між локалізованими рівнями, а ν_0 – стала порядку частоти руху електрона в потенціальній ямі, що формує локалізований стан.

Конкретизація станів

Без проміжних станів
(мінімальна модель ФЛ)



З урахуванням міграції
(модель фосфоресценції ПК)



Мінімальна модель фотолюмінесценції

Формально, весь спектр експериментальних даних можна описати в “мінімальній” моделі ФЛ, коли люмінесценція відбувається “в один перехід” без проміжних станів. Зазвичай так і поступають, бо насправді такий підхід можна трактувати ширше, як *наближення ефективного середовища*:

$$I(t) = q \langle we^{-wt} \rangle, \quad (5)$$

де усереднення проводиться по частотах переходів w , розподіл яких і визначає ефективне середовище, а q – проінтегрована по часу інтенсивність випромінювання.

Характерні приклади:

- внутрішньоцентрова люмінесценція з довгоживучим нижнім (триплет) і короткоживучим верхнім (синглет) рівнями;
- іонізація центрів люмінесценції з тунельним поверненням носія.

Введені позначення

З огляду на формули (2) і (4) зручно ввести позначення

$$u = R - \bar{R} + \frac{E_A}{T}, \text{ тобто } w = \Gamma e^{-u}, \quad (6)$$

де \bar{R} – деяке середнє значення тунельної товщини і, відповідно, Γ – середнє значення Γ_{if} . Тоді (5) набуде вигляду

$$I(t) = q\Gamma \int_0^\infty \exp(-u - \Gamma t e^{-u}) \varphi(u) du, \quad (7)$$

де φ – щільність функції розподілу величини u (логарифм частоти переходу).

Наближення великих часів (5)

Щоб знайти довгочасову асимптотику інтеграла (7), скористаємось асимптотичними методами обчислення інтегралів типу метода перевалу, тоді

$$I(t) \sim q\sqrt{2\pi} \frac{b}{\sqrt{b+b'}} t^{-1} e^{-b} \varphi, \quad (8)$$

$$\beta = -\frac{d \ln I}{d \ln t} = b \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(b'+b'')}{(b+b')^2} \right]. \quad (9)$$

де $b \equiv b(u) = 1 - (\ln \varphi(u))'$, а зв'язок між t і “перевальним” значенням u дається рівнянням

$$u = \ln \Gamma t - \ln b(u). \quad (10)$$

Можна сказати, що в середньому в даний момент часу t “висвічуються” носії з частотою переходів e^{-u} . Чим більший час спостереження t , тим далі в бік зростання u ми рухаємося.

Таким чином, дослідження довгочасової асимптотики дозволяє “прондувати” функцію розподілу φ .

Типові приклади кінетики згасання люмінесценції (5)

довгочасова кінетика згасання	розподіл величини u
мультипоказникова	дискретний
розтягнута експонента	з гаусовим або крутішим хвостом
степенева ($\beta > 1$)	з показниковим хвостом
гіперболічна ($\beta \approx 1$)	зі степеневим хвостом
$\beta < 1$	немонотонний

Однак часто бувають ситуації, коли розподіл є простою комбінацією вищеперелічених, тоді кінетика згасання на різних проміжках часу може мати різну асимптотику.

Апроксимація “розтягнутою” експонентою (9)

Якщо розподіл часів життя логарифмічно широкий, то в кінетиці згасання ФЛ це проявляється, як “розтягнута” експонента, причому чим більша дисперсія, тим сильніше “розтягнення”.

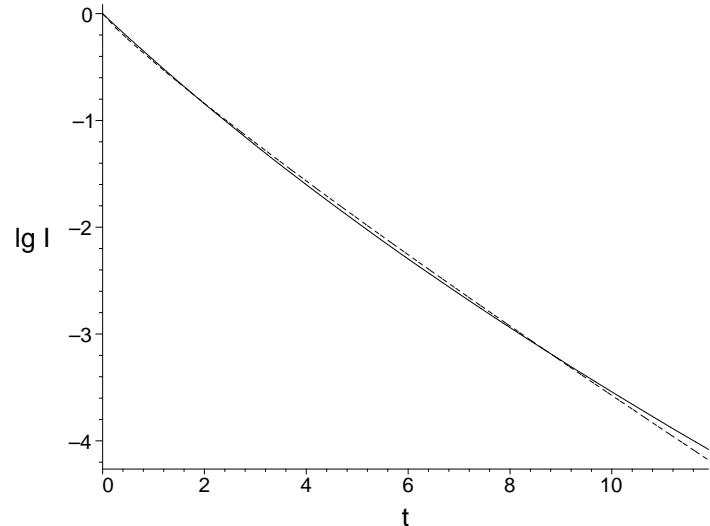
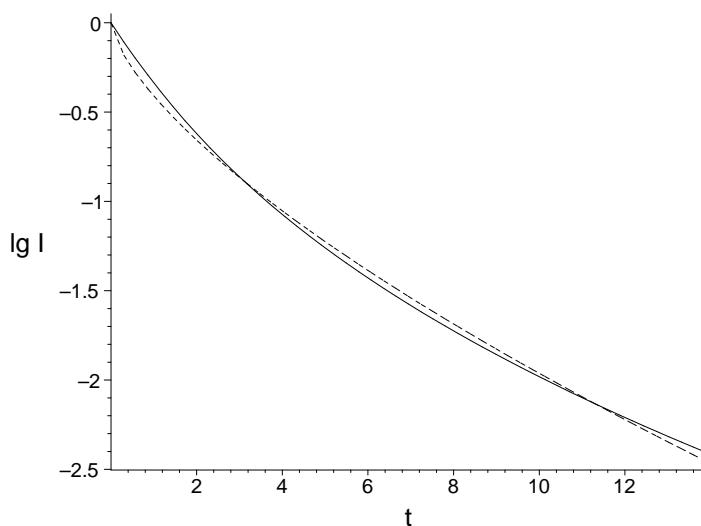


Рис. 21. Апроксимація розтягнутою експонентою $\exp(-at^s)$ (штрихова лінія) кривої згасання люмінесценції (суцільна лінія) для гаусового розподілу $\varphi(u) \sim e^{-\alpha(u-1)^2}$. Зліва: $\alpha = 1$, $s = 0.68$; справа (мала дисперсія): $\alpha = 8$, $s = 0.9$.

Мерехтіння стаціонарної фотолюмінесценції (4)

Наближення:

- нескінченна швидкість рекомбінації в нанокристаліті;
- захоплюються на пасткові стани тільки носії одного знаку;
- обмежимося однозарядними станами КТ і не враховуватимемо стрибковий транспорт електронів по пасткових станах.

Маємо два стани: незаряджений “On”-стан (імовірність p_0) і однократно заряджені “Off”-стани із захопленим на пастку α носієм (імовірність p_α). Кінетичне рівняння:

$$\begin{aligned}\dot{p}_0 &= -p_0 \sum_{\alpha} w_{\alpha}^{\text{esc}} + \sum_{\alpha} p_{\alpha} w_{\alpha}^{\text{ret}}, \\ \dot{p}_{\alpha} &= -p_{\alpha} w_{\alpha}^{\text{ret}} + p_0 w_{\alpha}^{\text{esc}}.\end{aligned}$$

Розв’язавши, одержимо щільність розподілу “Off”-інтервалів, яка співпадає з часовою залежністю інтенсивності згасаючої фосфоресценції.

Аналіз довгочасової кінетики згасання ФЛ як метод дослідження пасткових станів (2)

Обертаючи рівняння (8) одержимо формулу відновлення розподілу частот переходів (точніше функцію $\varphi(u)$) за кривою згасання люмінесценції (*обернена задача люмінесценції*):

$$\varphi \left(\ln \frac{\Gamma t}{\beta(t)} \right) = \frac{t I(t) e^{\beta(t)}}{q \sqrt{2\pi \beta(t)}}, \quad (11)$$

де Γ і $q(T)$ – невідомі параметри, які знаходяться з умови зшивання різних кривих згасання. Методика застосовна, коли β мало змінюється з часом (в логарифмічному масштабі):

$$\left| \frac{d\beta}{d \ln t} \right| \ll 1, \quad (12)$$

тобто для згасання степеневого типу.

Приклади застосування методики при відомих Γ і q :

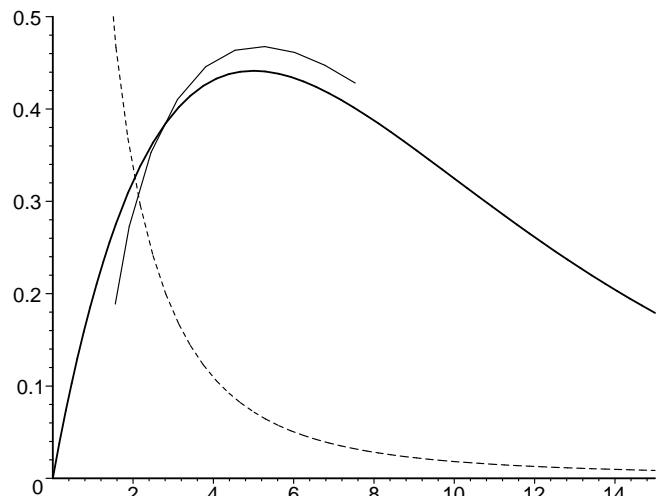
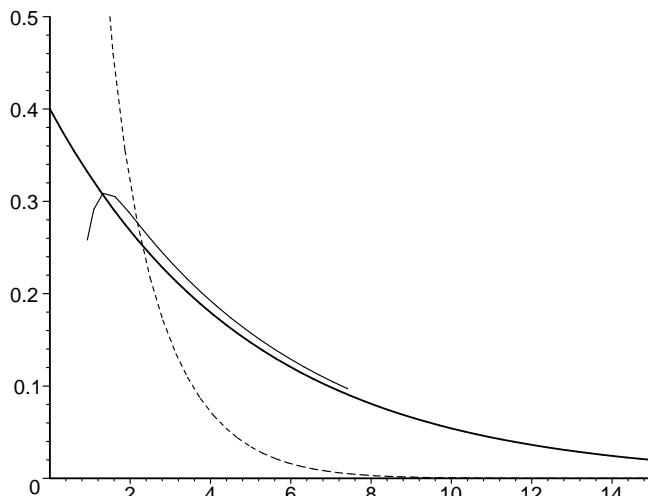


Рис. 22. Точна (жирна лінія) і відновлена (тонка лінія) щільності розподілів величини u для двох прикладів: $\varphi = se^{-su}$ (зліва) і $\varphi = s^2 ue^{-su}$ (справа) для $s = 0.2$. Для відновлення використовувалася крива згасання в часовому діапазоні від 2 до 2000. Штриховою лінією позначено значення критерія застосовності b'/b , відмітки на осі ординат відповідають саме цій величині.

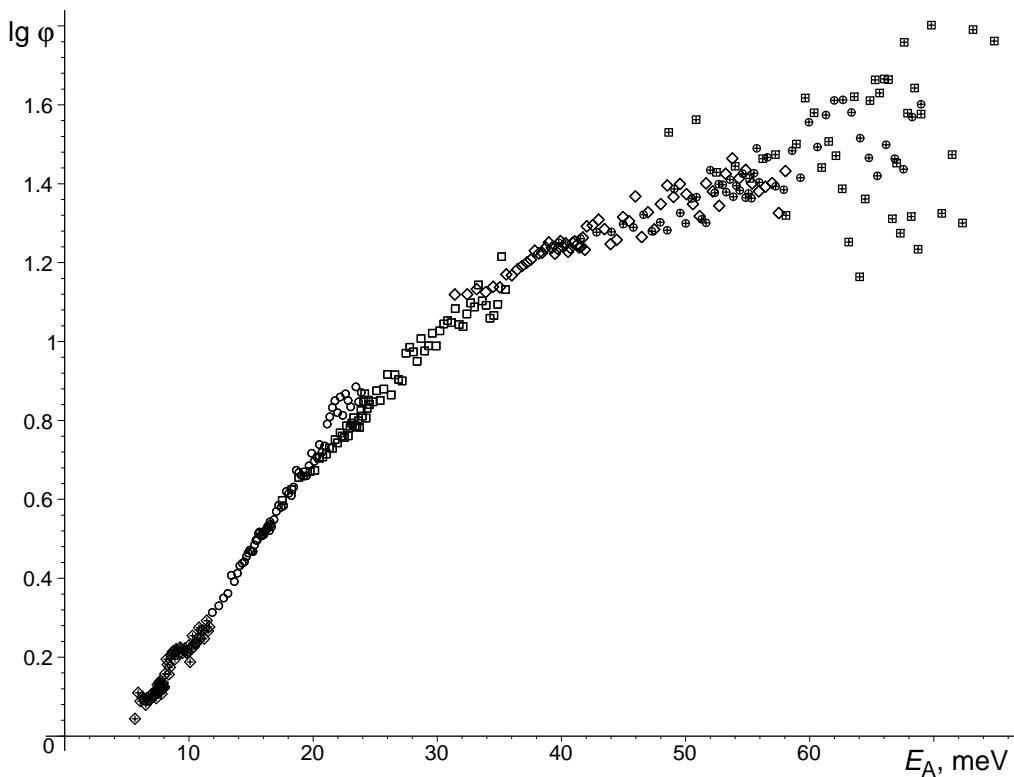


Рис. 23. Логарифм щільності ефективного розподілу енергій активації (з точністю до нормування), відновлений за кривими згасання з рис. 18. Символи точок такі ж як на рис. 18. Параметр $\Gamma^{-1} = 0.02$ с, параметри $q(T)$ наведені на рис. 24.

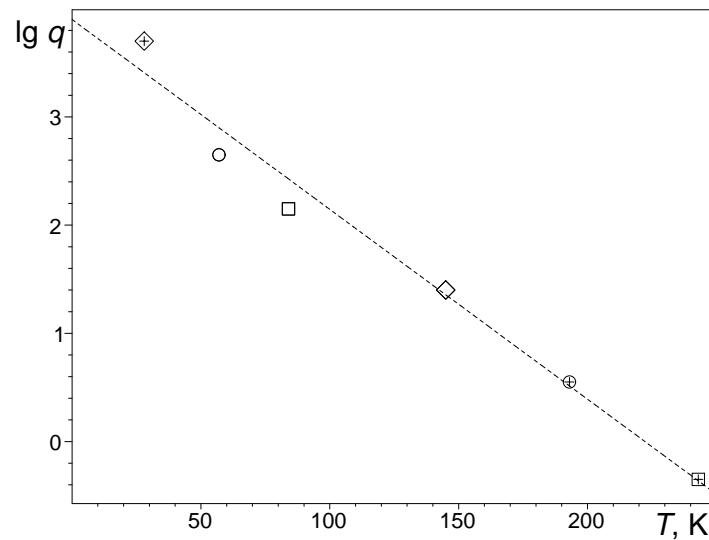
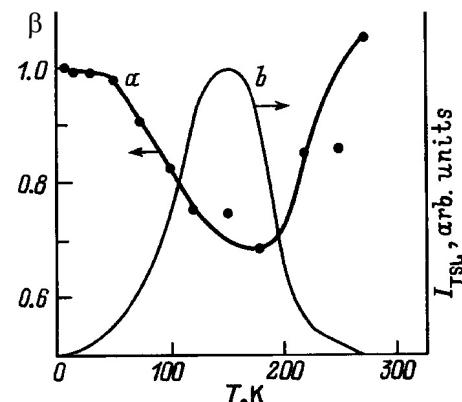
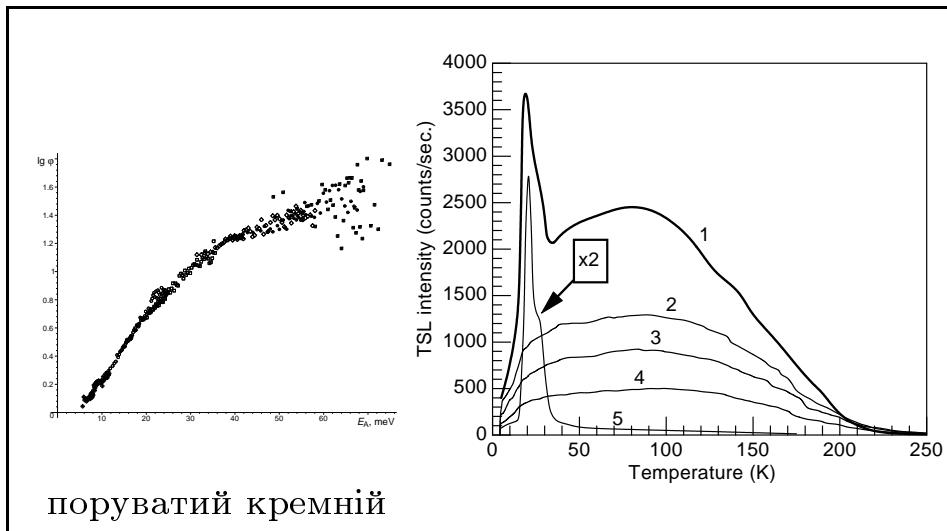


Рис. 24. Логарифм оцінки інтегральної інтенсивності фосфоресценції (див. рис. 23). Штрихова лінія має обернений коефіцієнт нахилу 5 мeВ. Така “перевернута ареніусова” залежність іноді спостерігається для безвипромінювальних процесів [John96].

Загалом одержані результати узгоджуються з результатами обробки кривих ТСЛ (рис. 17): щільність ефективного розподілу енергій активації зростає, сповільнюючи свій ріст при 50 мeВ, далі (переходячи на криву ТСЛ) φ досягає погого максимуму при 150 мeВ.

Пояснення аномалії $\beta < 1$ в мінімальній моделі ФЛ

полімер ПЕПК
[Кадашук97]

Одержані ефективні розподіли енергій активації дають $\beta < 1$, що й не дивно, оскільки формули ТСЛ виводилися фактично в рамках мінімальної моделі люмінесценції.

Потрібно пояснити природу одержаних розподілів.

Екзотичні пояснення:

- бімодальність розподілу рівнів енергії локалізованих станів — незрозуміла її природа в нанокремнії;
- специфічна антикореляція рівнів енергії сусідніх рівнів — звідки її взяти;
- специфічне заселення пасткових станів — але неможливо пояснити $\beta(T)$.

Таким чином, в мінімальній моделі неможливо пояснити аномалію $\beta < 1$ і температурну залежність $\beta(T)$. Тому не можна нехтувати проміжними станами, а треба коректно враховувати транспорт і перезахоплення носіїв на шляху до рекомбінації.

Модель фосфоресценції

Фактори, що визначають особливості кінетики рекомбінації в системах зі стрибковим транспортом:

- велика дисперсія розподілу частот переходів;
- невпорядкованість частот переходів;
- дифузійно контролювана рекомбінація;
- міжчастинкова взаємодія*.

* В це поняття ми не включаємо рекомбінаційну взаємодію.

Модель фосфоресценції

Фактори, що визначають особливості кінетики рекомбінації в системах зі стрибковим транспортом:

- велика дисперсія розподілу частот переходів;
- невпорядкованість частот переходів;
- дифузійно контролювана рекомбінація;
- міжчастинкова взаємодія*.

Спрощення:

- не враховуємо останні два фактори;
- вважаємо рекомбінацію різних пар носіїв незалежною одна від одної (наближення гемінальних пар);
- вважаємо один з носіїв нерухомим.

* В це поняття ми не включаємо рекомбінаційну взаємодію.

Модель фосфоресценції

Фактори, що визначають особливості кінетики рекомбінації в системах зі стрибковим транспортом:

- велика дисперсія розподілу частот переходів;
- невпорядкованість частот переходів;
- дифузійно контролювана рекомбінація;
- міжчастинкова взаємодія*.

Спрощення:

- не враховуємо останні два фактори;
- вважаємо рекомбінацію різних пар носіїв незалежною одна від одної (наближення гемінальних пар);
- вважаємо один з носіїв нерухомим.

Отже, процес люмінесценції зводиться до стрибкового руху носія на центр люмінесценції — **це модель фосфоресценції ПК**.

* В це поняття ми не включаємо рекомбінаційну взаємодію.

Математичне формулювання задачі

Сукупність локалізованих станів, по яких рухається носій, утворює деяку гратку X у тривимірному просторі. При попаданні у виділений вузол гратки, який назовемо початком координат, носій миттєво рекомбінує з нерухомим носієм протилежного знаку. Еволюція системи описується кінетичним рівнянням Паулі (1), яке в даному випадку має вигляд

$$\dot{p}_x = \sum_{y \in X} (p_y w_{yx} - p_x w_{xy}) \quad (13)$$

при $x \neq 0$ і $p_0 = 0$ в початку координат (поглинаючий стан), тут $p_x(t)$ – імовірність знаходження носія у вузлі x в момент часу t . Рівняння (13) треба доповнити початковою умовою – задати $p_x(0)$.

Інтенсивність люмінесценції обчислюємо за формулою

$$I(t) \sim - \sum_{x \in X} \dot{p}_x(t) \equiv \sum_{x \in X} p_x(t) w_{x0}. \quad (14)$$

Результати чисельного моделювання

Конкретизація моделі:

- Початкове заселення вузлів вибираємо однорідним, оскільки вплив можливого неоднорідного заселення можна оцінити, просто змінюючи просторовий розподіл вузлів.
- Рівні енергії сусідніх вузлів вибираємо некорельзованими, оскільки в нанокремнії немає видимих причин, щоб ефекти такої кореляції сильно проявляли себе на фоні значної дисперсії рівнів енергії. Розподіл енергії окремого вузла вибираємо гаусовим.
- Геометрично невпорядковані гратки будуємо гаусовим “розмиттям” вузлів упорядкованих граток.

Масштабні параметри задачі:

- середня відстань між сусідніми вузлами (цей параметр фактично незадіяний);
- масштаб часу Γ^{-1} ;
- масштаб енергії σ_E – корінь з дисперсії розподілу рівнів енергії.

Безрозмірні параметри задачі:

- тип і розмірність гратки;
- розмір гратки (середнє початкове розділення носіїв фактично пропорційне розмірам гратки);
- температура в одиницях T/σ_E ;
- дисперсія зсуву положень вузлів відносно впорядкованої гратки в одиницях середньої відстані між сусідніми вузлами (при цьому радіус локалізації покладаємо одиничним).

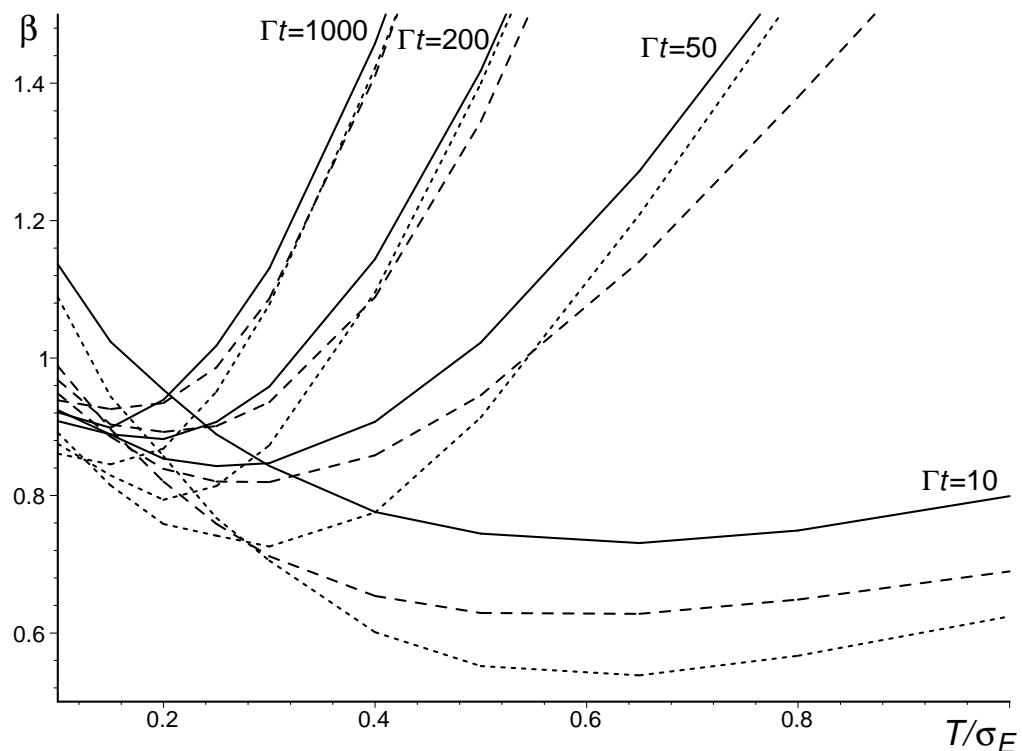


Рис. 25. Температурна залежність $\beta(T)$ для різних часів спостереження і різних моделей: одновимірна 8 вузлів (суцільна лінія), двовимірна 5×5 (пунктирна лінія), двовимірна 5×5 з геометричним безпорядком (штрихова лінія). σ_E^2 – дисперсія розподілу рівнів енергії.

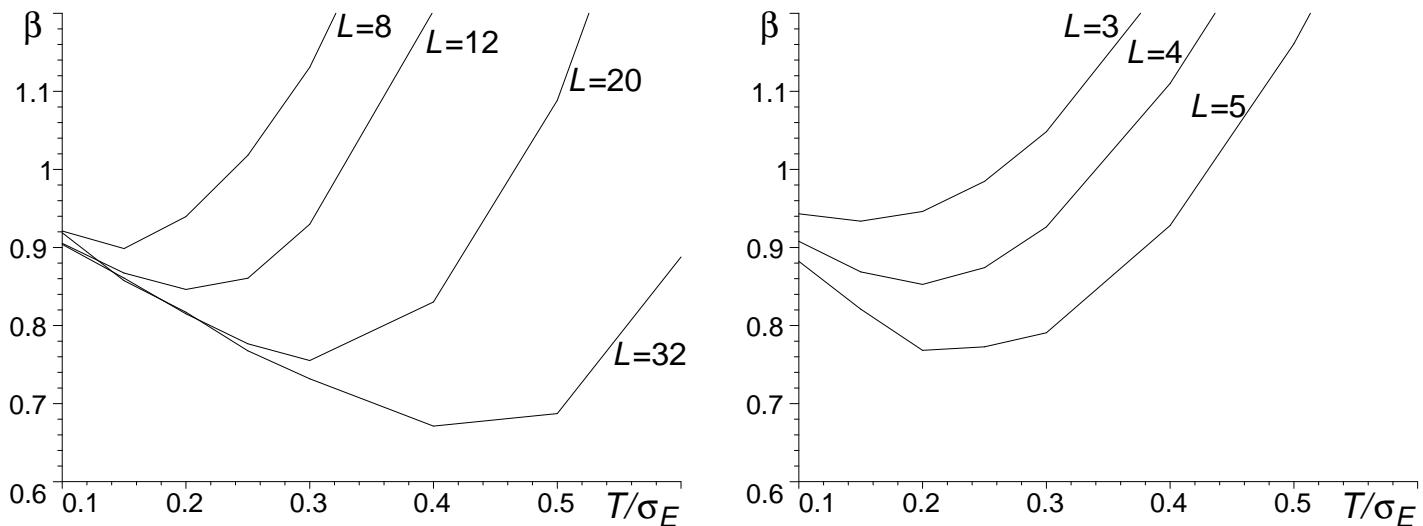


Рис. 26. Температурна залежність $\beta(T)$ для різних розмірів гратки: зліва – одновимірна гратка при $\Gamma t = 1000$, справа – двовимірна гратка $L \times L$ при $\Gamma t = 100$.

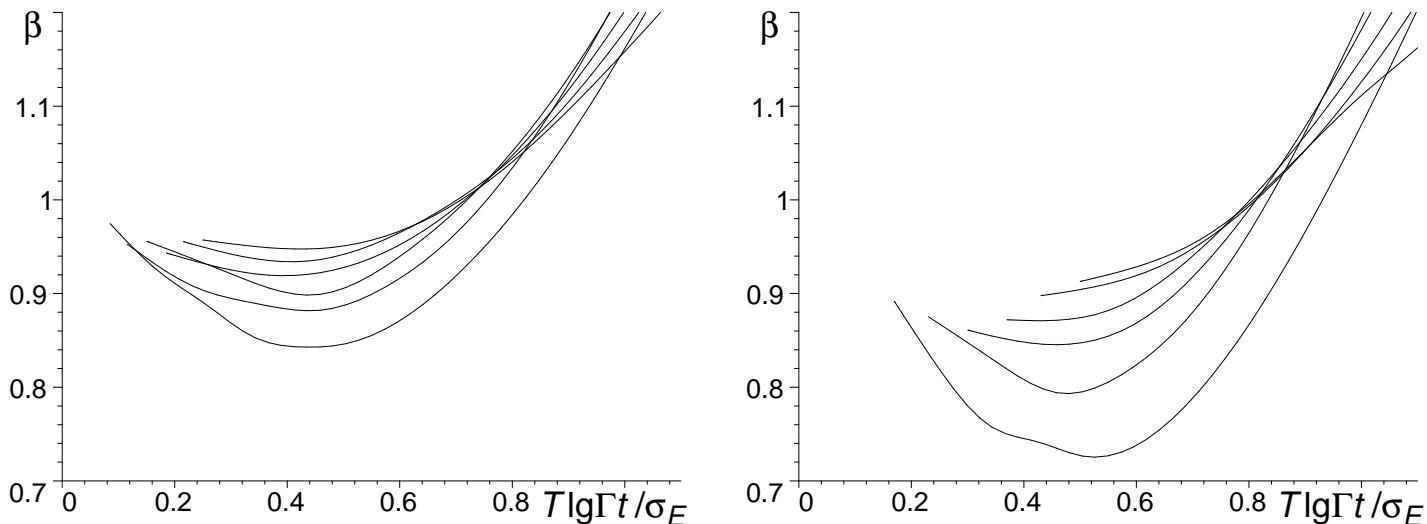


Рис. 27. Зведена температурно-часова залежність $\beta(T \lg \Gamma t)$: зліва – одновимірна гратка з 8 вузлів, справа – двовимірна гратка 5×5 . Наведені криві для різних часів, знизу догори: 50, 200, 1 000, 5 000, 20 000, 100 000. Оскільки лінії зливаються, то для кращого сприйняття використовувалася інтерполяція кубічними сплайнами, що для нижніх кривих дало хибну хвилястість.

Ключові висновки:

- Запропонована модель пояснює аномалію $\beta < 1$ і правильно відтворює температурну залежність $\beta(T)$.
- Аномалія $\beta < 1$ пояснюється просторовим розділенням електрон-діркової пари і пов'язаним з цим багатократним перезахопленням носіїв на шляху до рекомбінації. При зростанні просторового розділення ефект посилюється.
- Температурна залежність $\beta(T)$ є універсальною відносно деталей моделі, маючи одну й ту ж форму, зображену на рис. 25, 26, 27.
- На великих часах залежність $\beta(T, t)$ зводиться до однопараметричної функції від $T \lg \Gamma t$. При цьому положення мінімуму фіксоване в цих координатах, а його глибина спадає з часом.
- За експериментальною залежністю $\beta(T \lg \Gamma t)$ можна оцінити дисперсію заселених рівнів енергії і просторове розділення електрон-діркової пари. Зокрема для ПК (рис. 19) ширина розподілу енергій становить близько 0.1 eВ, а носії розділені кількома стрибками.

Довгочасова асимптотика згасання люмінесценції: наближення низьких температур

При низьких температурах часова еволюція функції Гріна зводиться до квазірівноважного заповнення басейнів енергетичного рельєфу, тобто в кожен момент часу вузли, які належать до заповненого басейну, заселені за розподілом Гіббса, а решта вузлів пусті. В одновимірному випадку цей процес описується аналітично:

$$I(t) = \langle we^{-wt} \rangle,$$

де

$$w = \frac{\Gamma}{2} \exp\left(-\frac{E_A}{T}\right), \quad \text{а } E_A = \max_{0 \leqslant x < y < x_0} (E_x - E_y) \quad (15)$$

має смисл енергії активації.

Важливість одержаної формули полягає в тому, що вона строго обґрунттовує наближення ефективного середовища.

Наближення низьких температур

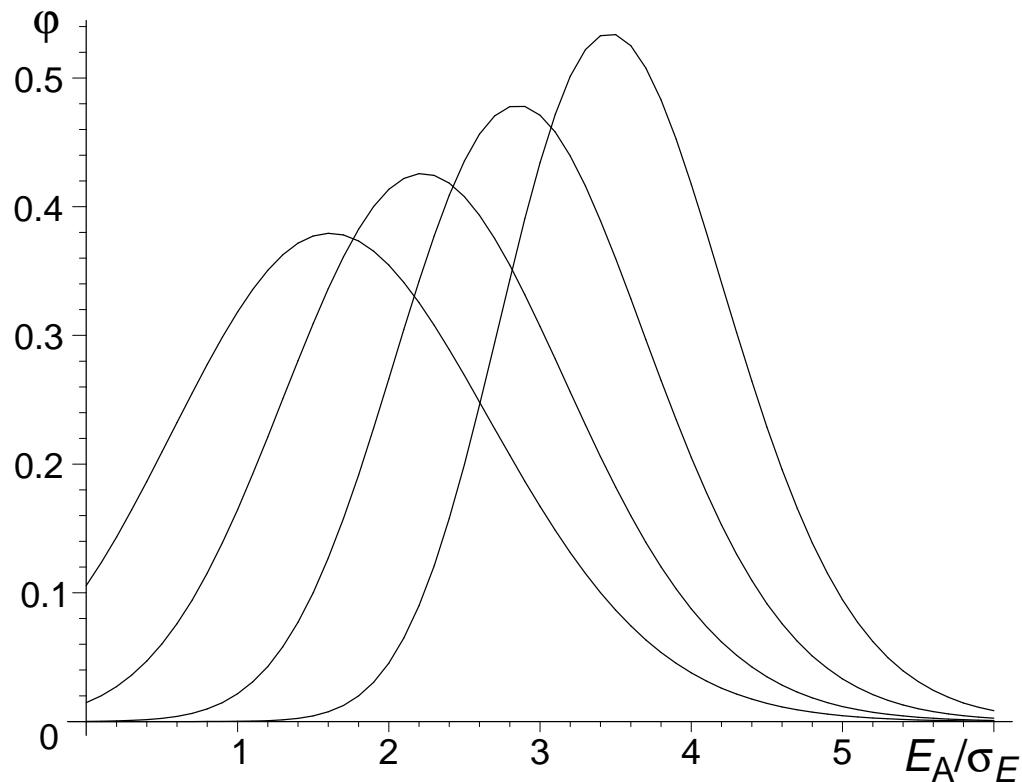


Рис. 28. Обчислена щільність розподілу енергії активації для випадку нормально розподіленої енергії вузла для різних значень просторового розділення носіїв, зліва направо: 4, 8, 16, 32.

Два головні результати дисертації: перший

Пояснено природу аномального бекерелевого показника згасання довгочасової кінетики люмінесценції, а також його немонотонну температурну залежність багатократним перезахопленням носіїв пастками на шляху до їх рекомбінації.

Важливість результату полягає в тому, що такий ефект свідчить про значне просторове розділення електрон-діркової пари і може служити кількісною характеристикою такого розділення.

Достовірність: а) в основі моделі лежать теоретичні уявлення, в рамках яких пояснено весь спектр наведених у дисертації експериментальних даних; б) дані по кінетиці згасання ФЛ ПК були ретельно оброблені статистичними методами, а для більшої впевненості аномалію $\beta < 1$ було підтверджено ще для одної системи; в) відтворена температурна залежність $\beta(T)$; г) ефект стійкий відносно геометрії розташування пасткових станів і специфіки частот переходів; д) значення двох вільних параметрів моделі — середнього часу безактиваційних тунельних переходів (0.1 с) і дисперсії розподілу рівнів енергії (0.1 eV) — цілком реалістичні для досліджуваних зразків.

Два головні результати дисертації: другий

Запропоновано і реалізовано на прикладі нанокремнію метод відновлення ефективного розподілу енергій активації пасткових станів за довгочасовою кінетикою люмінесценції носіїв, захоплених на ці стани.

Важливість результату полягає в тому, що в повній аналогії з методом термостимульованої люмінесценції, дослідження часової і температурної залежності довгочасової кінетики згасання люмінесценції дає інформацію про пасткові стани системи.

Достовірність: а) з математичного боку метод протестований на двох прикладах; б) дані ПК для різних температур лягають на одну криву; в) відновлений для ПК розподіл енергій активації узгоджується з даними ТСЛ.

Решта положень, що виносяться на захист

3. Побудовано теоретичну модель ФЛ нанокремнію, в рамках якої пояснено всі наявні експериментальні дані. Зокрема, модель адекватно описує фосфоресценцію ПК і мерехтіння ФЛ одиночних КТ. Проаналізовано вплив різних факторів рекомбінаційного механізму люмінесценції на особливості ФЛ нанокремнію.
4. Вказано на генетичний зв'язок фосфоресценції з деградацією ФЛ і мерехтінням одиночних КТ. Показано, що щільність розподілу інтервалів пониженої світності КТ функціонально близька, а за певних умов — співпадає з часовою залежністю інтенсивності згасаючої фосфоресценції.
5. В наближенні великих часів виведено асимптотичні формули для інтенсивності люмінесценції. Показано, що її довгочасова асимптотика визначається хвостом розподілу часів життя.
6. Розв'язано чисельно і проаналізовано аналітично математичну модель стрибкового транспорту носіїв заряду на центр люмінесценції з термічно активованими тунельними переходами. Зокрема, розраховано кінетику згасання люмінесценції такої системи.

7. Зроблено оцінки енергетичного спектру і радіусу локалізації геометричних пасток різних типів у квантових дротинах ПК. Зокрема, викривлення дротини сталого перерізу створює локалізований стан з енергією менше міліелектронвольта, потовщення дротини дають енергію локалізації порядку десятих долей електронвольта, звуження дротини створюють енергетичні бар'єри аж до повної ізоляції окремих ділянок КД.
8. Показано, що характерні часи різних електронних кінетичних процесів у нанокремнії утворюють триступеневу ієрархію. Це проявляється і в кінетиці ФЛ, яка на кожному з цих трьох часових масштабів має свої характерні особливості часової залежності.
9. Показано, що кінетика згасання ФЛ, яку апроксимують розтягнутою експонентою, відповідає широкому в логарифмічному масштабі розподілу часів життя (логарифмічно нормальний розподіл) з тим більшою дисперсією, чим сильніше “розтягнення”.