

Національна Академія Наук України  
Інститут фізики

На правах рукопису

Жугаєвич Андрій Яремович

УДК 538.958

СТРИБКОВИЙ ТРАНСПОРТ І КІНЕТИКА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ  
НАНОСТРУКТУРОВАНОГО КРЕМНІЮ

01.04.07 — фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

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

# ЗМІСТ

|                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Перелік термінів, скорочень і позначень</b>                                                                 | <b>4</b>  |
| <b>Вступ</b>                                                                                                   | <b>5</b>  |
| <b>1. Фізичні властивості і фотолюмінесценція нанокремнію</b>                                                  | <b>9</b>  |
| 1.1. Напівпровідникові наноструктури . . . . .                                                                 | 9         |
| 1.2. Структурні особливості нанокремнію . . . . .                                                              | 9         |
| 1.2.1. Типи кремнієвих наноструктур і методика їх приготування. . . . .                                        | 9         |
| 1.2.2. Нанокристаліти кремнію в оксидній оболонці. . . . .                                                     | 11        |
| 1.3. Електронна структура нанокремнію . . . . .                                                                | 13        |
| 1.3.1. Електронна структура нанокристаліта. . . . .                                                            | 13        |
| 1.3.2. Збуджені стани нанокристаліта: електрон-діркові пари та екситони. . . . .                               | 15        |
| 1.3.3. Пасткові стани. . . . .                                                                                 | 16        |
| 1.3.4. Пасткові стани на поверхні і в перехідному шарі. . . . .                                                | 16        |
| 1.3.5. Геометрична локалізація як додаткове джерело пасткових станів. . . . .                                  | 17        |
| 1.4. Електронні кінетичні процеси та ієрархія часів . . . . .                                                  | 18        |
| 1.4.1. Переходи по енергіях. . . . .                                                                           | 18        |
| 1.4.2. Просторовий рух. . . . .                                                                                | 20        |
| 1.4.3. Ієрархія часів. . . . .                                                                                 | 20        |
| 1.5. Фотолюмінесценція . . . . .                                                                               | 20        |
| 1.5.1. Основна смуга випромінювання. . . . .                                                                   | 20        |
| 1.5.2. Додаткові смуги випромінювання. . . . .                                                                 | 22        |
| 1.5.3. Кінетика згасання фотолюмінесценції. . . . .                                                            | 22        |
| 1.5.4. Кінетика стаціонарної фотолюмінесценції. . . . .                                                        | 23        |
| 1.6. Висновки . . . . .                                                                                        | 24        |
| <b>2. Кінетика фотолюмінесценції: аналіз експериментальних фактів і побудова моделі</b>                        | <b>25</b> |
| 2.1. Експериментальні факти . . . . .                                                                          | 25        |
| 2.1.1. Специфікація зразків і методика експерименту. . . . .                                                   | 25        |
| 2.1.2. Експериментальні результати, їх аналіз і пояснення. . . . .                                             | 25        |
| 2.1.3. Фосфоресценція поруватого кремнію. . . . .                                                              | 27        |
| 2.2. Модель фотолюмінесценції . . . . .                                                                        | 28        |
| 2.2.1. Вибір і обґрунтування моделі фотолюмінесценції: загальні положення. . . . .                             | 28        |
| 2.2.2. Аналіз моделі. . . . .                                                                                  | 29        |
| 2.3. Максимально спрощена модель . . . . .                                                                     | 31        |
| 2.3.1. Наближення ефективного середовища. . . . .                                                              | 31        |
| 2.3.2. Наближення великих часів. . . . .                                                                       | 33        |
| 2.3.3. Типові приклади кінетики згасання люмінесценції. . . . .                                                | 34        |
| 2.4. Мерехтіння люмінесценції . . . . .                                                                        | 36        |
| 2.4.1. Модель мерехтіння. . . . .                                                                              | 36        |
| 2.4.2. Зв'язок з кінетикою згасання фосфоресценції. . . . .                                                    | 37        |
| 2.5. Аналіз довгочасової кінетики згасання як метод дослідження пасткових станів . . . . .                     | 38        |
| 2.5.1. Метод ТСЛ. . . . .                                                                                      | 38        |
| 2.5.2. Відновлення розподілу енергій активації по довгочасовій кінетиці згасання: методика і приклади. . . . . | 39        |
| 2.5.3. Відновлення розподілу енергій активації по експериментальним даним. . . . .                             | 40        |
| 2.5.4. Практична цінність методу. . . . .                                                                      | 41        |
| 2.6. Можливі пояснення аномально малого бекерелевого показника в мінімальній моделі                            | 42        |

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.7. Висновки . . . . .                                                            | 44        |
| <b>3. Кінетика фотолюмінесценції: розв'язання основної моделі</b>                  | <b>46</b> |
| 3.1. Математичні аспекти задачі . . . . .                                          | 46        |
| 3.1.1. Постановка задачі. . . . .                                                  | 46        |
| 3.1.2. Необхідний математичний апарат. . . . .                                     | 46        |
| 3.2. Чисельне розв'язання моделі . . . . .                                         | 48        |
| 3.2.1. Методика чисельного моделювання. . . . .                                    | 48        |
| 3.2.2. Результати моделювання та їх порівняння експериментом. . . . .              | 49        |
| 3.3. Довгочасова асимптотика згасання люмінесценції: наближення низьких температур | 52        |
| 3.4. Висновки . . . . .                                                            | 53        |
| <b>Висновки</b>                                                                    | <b>54</b> |
| <b>Список використаних джерел</b>                                                  | <b>56</b> |
| <b>Додатки:</b>                                                                    |           |
| <b>А. Структура і електронні властивості об'ємного кремнію</b>                     | <b>67</b> |
| <b>Б. Структура і електронні властивості диоксиду кремнію</b>                      | <b>68</b> |
| <b>В. Технічні прийоми дослідження геометричної локалізації</b>                    | <b>70</b> |
| <b>Г. Кінетика люмінесценції дворівневої системи</b>                               | <b>71</b> |
| <b>Д. Обробка експериментальних даних згасання фотолюмінесценції</b>               | <b>72</b> |
| <b>Е. Практична реалізація чисельного методу: технічні аспекти</b>                 | <b>76</b> |

## Перелік термінів, скорочень і позначень

|                |                                                                                                                                                                                                      |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| нанокремній    | нанокристаліти кремнію розміром кілька нанометрів в оксидній оболонці в геометрії квантових точок або нерегулярних по товщині квантових дротин                                                       |
| ПК             | поруватий кремній                                                                                                                                                                                    |
| ІК             | “імплантований кремній”, тобто кремнієві нанокристаліти в оксидній матриці, одержані методом іонної імплантації                                                                                      |
| КТ             | квантова точка <sup>1</sup>                                                                                                                                                                          |
| КД             | квантова дротина                                                                                                                                                                                     |
| ФЛ             | фотолюмінесценція                                                                                                                                                                                    |
| фосфоресценція | довгочасова компонента люмінесценції, яку ще можна назвати залишковою люмінесценцією, оскільки вона проявляється як слабе тривале післясвітіння до основного випромінювання нанокремнію <sup>2</sup> |
| ТСЛ            | термолюмінесценція (термостимульована люмінесценція)                                                                                                                                                 |
| $\beta$        | бекерелів показник згасання люмінесценції: $I(t) \sim t^{-\beta}$                                                                                                                                    |
| $T$            | скрізь використовується термодинамічна температура, що має розмірність енергії (формально стала Больцмана $k = 1$ )                                                                                  |
| $\dot{a}$      | похідна по часу                                                                                                                                                                                      |

---

<sup>1</sup>Термін неусталений, користуємося найвживанішим варіантом, хоча за фізичним смислом краще було б говорити “краплина” чи “вкраплення”.

<sup>2</sup>В науковій літературі термін “фосфоресценція” вживають в різних значеннях, в даній роботі притримуємося канонічного тлумачення [17, 18].

## Вступ

Сучасний період розвитку природничих наук можна сміливо охарактеризувати епохою нанофізики [19, 20]. Це чітко спостерігається на прикладі мікроелектроніки — одної з найважливіших промислових галузей, яка поступово переходить у наноелектроніку [21]. Такий прогрес зумовлений як появою практичних технологій створення наноматеріалів (наприклад [22]), так і широким впровадженням приладів і методик для їх досліджень, які дозволяють вивчати явища в масштабах окремих атомів на часах квантової динаміки.

Поняття нанофізики варіюється в широких межах, по суті ж це системи, розміри яких достатньо малі, щоб проявлялася дискретність рівнів хоча б по одному з вимірів, і водночас достатньо великі, щоб проявлялися статистичні закономірності. Типово це масштаби від 1 до 100 нм [20]. Фізика таких систем надзвичайно різноманітна, оскільки являє собою симбіоз властивостей атомів і молекул з одного боку і твердих тіл з іншого. З цієї причини замість стандартних “трьох китів” фізики твердого тіла: металів, напівпровідників, ізоляторів — постає розмаїття принципово різних матеріалів [20, 23]:

- напівпровідникові наноструктури — квантові точки і дрітчини (про них піде мова в основній частині дисертації);
- напівпровідникові гетероструктури — квантові ями [24] та надгратки [25, 26];
- вуглецеві нанотрубки, одержані згортанням і накладенням принципово двовимірних листів графіту [27];
- атомні і молекулярні ланцюжки, що утворюють контакти між об’ємними матеріалами [28, 29];
- атомні кластери — кластери атомів із колективним зв’язком і рівноцінною часткою об’ємних і поверхневих атомів [30, 31];
- металічні острівці — вже не атомні кластери, а кристалічні метали, проте малі з огляду на оптичні властивості і фононну підсистему [31, 32];
- макромолекули і молекулярні комплекси [33, 34];
- тонкі плівки ізоляторів [35].

Крім квантування рівнів, наномасштаби характеризуються й іншими відсутніми в об’ємних матеріалах ефектами:

- ефект просторового обмеження руху носіїв заряду (“confinement”) дозволяє варіювати ширину забороненої зони в широких межах;
- понижена розмірність проявляється в особливостях поведінки густини станів у сингулярних точках;
- дискретність заряду зумовлює ефект кулонівської блокади;
- дискретизація фононного спектру і значна довжина їхнього вільного пробігу порівняно з розмірами системи приводить до значного зменшення електрон-фононної взаємодії і пов’язаного з цим ефекту гарячих електронів [32];
- порівнянність розмірів із довжиною хвилі світла оптичного діапазону проявляється в специфічних оптичних властивостях, а в практичному аспекті відкриває шлях до нанофотоніки [36].

З практичного боку зменшення розмірів це не тільки мініатюризація і пов’язані з нею: підвищена швидкодія обчислювальних схем, покращена точність вимірювальних приладів, можливість створення мікромашин — з’являються принципово нові можливості, як-от квантові обчислення [37].

**Актуальність теми.** Одним з найперспективніших матеріалів наноелектроніки, безперечно, є наноструктурований кремній (нанокремній). Це пояснює велику кількість робіт із дослідження фізичних властивостей цього матеріалу. Значна їх частина присвячена ФЛ нанокремнію, що зумовлено двома причинами. Насамперед, відкриття інтенсивної ФЛ у видимому діапазоні [38], яке

й спричинило бум у цій області, оскільки масивний кремній “не світить”, створило передумови для використання нанокремнію в оптоелектроніці. І по-друге, аналіз ФЛ є однією з найпростіших і водночас дуже ефективних методик дослідження матеріалів. Зокрема, часова залежність згасання ФЛ дає інформацію про кінетику електронних процесів у системі.

**Доцільність роботи.** ФЛ кремнієвих наноструктур є складним явищем, а її кінетика — предметом численних дискусій. Поштовхом до виконання даної дисертаційної роботи стало спостереження аномально малого ( $\beta < 1$ ) бекерелевого показника згасання ФЛ поруватого кремнію (ПК) та його немонотонної залежності від температури. Пояснення цих явищ, а також розробка і теоретичне описання фізичної моделі ФЛ лягли в основу дисертації.

**Структура дисертації.** Основна частина дисертації побудована наступним чином. У першому розділі розглядаються фізичні властивості нанокремнію, необхідні для повного розуміння і теоретичного опису кінетики ФЛ. Ця частина має значною мірою оглядовий характер, та водночас містить оригінальні міркування і розрахунки автора. У другому розділі викладаються експериментальні факти, які послужили відправною точкою в дисертаційній роботі, приводиться їх попередній аналіз і обґрунтування запропонованої моделі ФЛ. Показується, що в рамках найпростіших моделей ФЛ пояснити особливості фосфоресценції ПК неможливо. Тут же викладається методика аналізу кінетики ФЛ, яка дозволяє одержати ефективний розподіл енергій активації досліджуваної системи — це один із основних результатів дисертації. В останньому розділі прийнята модель ФЛ досліджується чисельно і аналітично. У підсумку показано, що запропонована модель пояснює аномалію  $\beta < 1$  і адекватно описує температурну залежність  $\beta(T)$  — це головний результат дисертації.

В додатках А і Б компактно зібрані довідкові відомості про кремній та його діоксид — вони використовуються в основній частині і не можуть бути замінені малою кількістю літературних посилань. Додатки В і Е містять математичні і технічні аспекти чисельних розрахунків. У додатку Г розв’язується кінетичне рівняння для дворівневої системи. В додатку Д розібрана методика аналізу і детально описаний сам аналіз наявних експериментальних даних по кінетиці згасання ФЛ з основною метою — підтвердити надійність спостереження аномально малого бекерелевого показника в ПК і органічних напівпровідниках.

**Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася в рамках наступних науково-дослідних тем Інституту фізики НАН України:

1. “Спектроскопія двопробеневого збудження напівпровідникових наноструктур” (шифр 1.4.1 ВЦ/86, номер держреєстрації 0102U007066).
2. “Кінетичні, електричні і оптичні властивості маловимірних систем” (шифр 1.4.1. В/67, номер держреєстрації 0101U000353).

**Метою роботи** є розробка теоретичної моделі для опису міграції електронних збуджень у нерегулярних по товщині кремнієвих КД і КТ, яка б з єдиних позицій пояснювала природу виявлених експериментально особливостей кінетики згасання ФЛ, а саме: появу степеневого згасаючого післясвічення (фосфоресценції), аномально малу величину бекерелевого показника згасання ( $\beta < 1$ ), немонотонність температурної залежності  $\beta(T)$ .

Для досягнення цієї мети в роботі були поставлені такі задачі:

- Проаналізувати фізичні процеси, які визначають кінетику згасання ФЛ нанокремнію в широкому часовому діапазоні.
- Побудувати загальну теоретичну модель для пояснення появи фосфоресценції в напівпровідникових наноструктурах і адаптувати її до випадку нанокремнію з метою пояснення наведених в дисертації експериментальних даних багатопланового дослідження ПК.
- Знайти енергетичні і просторові характеристики геометрично локалізованих станів, притаманних КД змінного перерізу.
- Розробити методику визначення розподілу енергій активації за даними по довгочасовій кінетиці згасання люмінесценції, застосувати її до наявних експериментальних даних з фо-

сфлоресценції ПК і порівняти з результатами паралельних досліджень, проведених методом ТСЛ.

- Дослідити зв'язок між явищами фосфоресценції і мерехтіння ФЛ.
- Розв'язати одержане в рамках запропонованої моделі ФЛ кінетичне рівняння чисельними методами і аналітично в різних наближеннях.
- Пояснити аномалію  $\beta < 1$  для ПК і з'ясувати, при яких умовах вона може виникати в інших системах.

**Об'єктом дослідження** є пасивовані шаром оксиду нанокристаліти кремнію у формі нерегулярних по товщині КД (порувацій кремній) і масивів КТ в  $\text{SiO}_2$ .

**Предметом дослідження** є довгочасова компонента кінетики згасання ФЛ нанокремнію.

#### **Методи дослідження:**

- При аналізі експериментальних кривих згасання ФЛ використовувалася апроксимація методом найменших квадратів та інші методи математичної статистики.
- Геометрична локалізація в КД досліджувалася чисельно скінченно-різницевиими методами і аналітично з використанням відомих наближених методів розв'язання рівняння Шредингера.
- При побудові теоретичної моделі ФЛ використовувалося кінетичне рівняння Паулі.
- Для побудови спрощеної моделі ФЛ застосовувалося наближення ефективного середовища.
- Кінетичне рівняння розв'язувалося чисельно методами лінійної алгебри (знаходження експоненти від матриці) та іншими відомими аналітичними методами.
- При аналізі довгочасової кінетики згасання ФЛ і розв'язанні оберненої задачі люмінесценції використовувалися асимптотичні методи типу метода перевалу.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Пояснено, що аномалія  $\beta < 1$  в нанокремнії зумовлена багаторазовим пере захопленням носіїв пастками на шляху до їх рекомбінації.
2. Запропоновано метод дослідження пасткових станів по кінетиці згасання ФЛ.
3. Зроблено оцінки енергетичного спектру і радіусу локалізації геометричних пасток різних типів у квантових дротинах ПК.
4. Показано, що щільність розподілу інтервалів пониженої світності одиночної КТ функціонально близька, а за певних умов співпадає з часовою залежністю середньої по ансамблю інтенсивності згасаючої фосфоресценції.
5. В запропонованій моделі ФЛ розраховано температурну залежність  $\beta(T)$ .

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в можливості використання запропонованої моделі для пояснення особливостей кінетики згасання ФЛ, транспорту і просторового розділення носіїв заряду в напівпровідникових КТ і неоднорідних по товщині КД різної природи. Результати дисертації можуть бути використані для інтерпретації експериментальних досліджень нанокремнію та інших систем і дозволяють по кінетиці згасання ФЛ з'ясувати особливості транспорту і рекомбінації носіїв.

**Достовірність одержаних результатів** впливає з обгрунтованості вибору фізичних моделей, використання апробованих для інших задач взаємодоповнюючих методів розрахунку, хорошого узгодження результатів теорії і експерименту, широкого обговорення результатів роботи на профільних конференціях.

**Особистий внесок здобувача.** Роботи [1, 2, 3, 4], покладені в основу дисертації, написано у співавторстві з д.ф.-м.н., член-кор. НАНУ І. В. Блонським (Інститут фізики НАН України, зав. відділу фотонних процесів) та іншими співробітниками вказаного відділу. Здобувач зробив основний внесок у постановку і розв'язання задач, які стосувалися теоретичного аналізу транспорту носіїв і кінетики ФЛ нанокремнію.

Особливості використання кінетичного рівняння Паулі, а також математичні аспекти дисертації, пов'язані з теорією марковських ланцюгів, обговорювалися, відповідно, з проф. Б. І. Левом (Інститут фізики НАН України) та проф. А. П. Юрачківським (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка).

Експериментальні дані, використані здобувачем у дисертації, одержані науковою групою у складі І. В. Блонського, А. К. Кадащука, В. М. Кадана, О. Ю. Вахніна, В. О. Сальникова (Інститут фізики НАН України). Деталі експериментів та їх аналіз обговорювалися із співавторами статей [1, 2, 3, 4]: в першу чергу з О. Ю. Вахніним, а також із А. К. Кадащуком і В. М. Каданом.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації було представлено на таких наукових зібраннях:

1. Семінари відділу теоретичної фізики Інституту фізики НАН України.
2. Third International School-Conference “Physical Problems in Material Science of Semiconductors”. Чернівці, 1999.
3. International Conference “Advanced Materials”. Київ, 1999.
4. NATO/EC Advanced Research Workshop “Frontiers of nano-optoelectronic system: molecular-scale engineering and processes”. Київ, 2000.
5. International Young Scientists Conference on Applied Physics. Київ, 2001.
6. III Міжнародна школа-конференція “Сучасні проблеми фізики напівпровідників”. Дрогобич, 2001.
7. Конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2001. Ужгород, 2001.
8. 1-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Одеса, 2003.
9. XVI International School-Seminar “Spectroscopy of molecules and crystals”. Севастополь, 2003.
10. IV Міжнародна школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”. Дрогобич, 2003.
11. IV Международный украинско-российский семинар “Нанопизика и наноэлектроника”. Київ, 2003.
12. International School-Conference “Physical Problems in Material Science of Semiconductors”. Чернівці, 2004.
13. Конференция НАНСИС 2004. Київ, 2004.

**Публікації.** Результати дисертації опубліковано в чотирьох статтях [1, 2, 3, 4] і у дванадцяти збірниках матеріалів/тез конференцій [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16].

## РОЗДІЛ 1

# Фізичні властивості і фотолюмінесценція нанокремнію

## 1.1. Напівпровідникові наноструктури

Під напівпровідниковими наноструктурами в більшості випадків розуміють кристалічні напівпровідники з хоча б одним квантованим виміром і пасивованою поверхнею. Остання умова фактично означає, що вони оточені ізолятором або іншим напівпровідником з ширшою забороненою зоною, аморфними або із сумісною кристалічною ґраткою. Інакше поверхневі ефекти і вплив оточення будуть відігравати ключову роль, оскільки доля поверхневих атомів в наноструктурах значна. Яскравим прикладом непасивованої системи є свіжоприготовлений поруватий кремній, нестійкість якого така, що про якісь відтворювані закономірності поведінки говорити не доводиться.

Напівпровідникові наноструктури діляться на квантові ями [24], квантові дротини (КД) і квантові точки (КТ) [39] в залежності від того один, два чи всі три виміри квантуються. Можна також створювати складніші структури типу КТ оточена сферичною квантовою ямою [39] — як зазначалося у Вступі, розмаїття можливих структур безмежне.

Насправді КД за своїми властивостями дуже близькі до КТ, оскільки переважно вони являють собою викривлені дротини сильно змінного поперечного перерізу (кажуть “хвилясті”, “undulating”, див. рис. 1.5). Останнє зумовлене тим, що надійних технологій виготовлення ідеальних прямолінійних дротин поки що немає. Тому реально з урахуванням їх одновимірності відбувається повна локалізація носіїв в дротинах [40], і адекватніше розглядати такі системи як складний ансамбль сполучених між собою КТ різноманітної форми. Якщо ж переріз достатньо широкий, то ефекти поперечного квантування мізерні, і мова тоді йде про об’ємний матеріал з поверхневими чи інтерфейсними ефектами.

З іншого боку квантові ями в контексті гетероструктур кардинально відрізняються від КД і КТ як за фізичними властивостями, так і з огляду на їх застосування. *Тому в даній дисертації ми розглядатимемо лише КТ і неоднорідні по товщині КД малого діаметру.*

На сьогодні є багато оглядів і монографій на тему КТ як загального характеру [20, 23, 39], так і стосовно нанокремнію [41, 36, 42, 43], чисельні спецвипуски присвячені цьому питанню [44, 45, 46, 47, 48, 49]. Значна увага досліджень приділена саме кремнію, що й не дивно, оскільки це основний матеріал мікроелектроніки і розширення його функціональних можливостей надзвичайно цінне з практичної точки зору. Для прикладу, хотілося б мати можливість виготовляти мікросхеми на базі одного матеріалу і в цьому плані великі надії покладалися на можливість інтеграції оптичних елементів (наприклад, світлодіодів) на базі нанокремнію. Однак технологічної революції не сталося — добитися задовільного виходу люмінесценції поки що не вдається. В цілому ж, нанокремній залишається одним з ключових матеріалів наноелектроніки.

Насамкінець зауважимо, що принципові властивості напівпровідникових наносистем слабо залежать від специфіки матеріалу, тому більшість з того, що стосується нанокремнію, розглянутого в дисертації, переноситься і на інші матеріали.

## 1.2. Структурні особливості нанокремнію

**1.2.1. Типи кремнієвих наноструктур і методика їх приготування.** Типові фотографії кремнієвих нанокристалітів зображені на рис. 1.1. На відміну від об’ємного кремнію, який в чистому вигляді існує лише в двох модифікаціях: кристалічній і аморфній, нанокремній має різноманітні форми (рис. 1.2), які відрізняються як структурними особливостями, так і складом оточуючого матеріалу, що значною мірою визначається технологією приготування зразків.

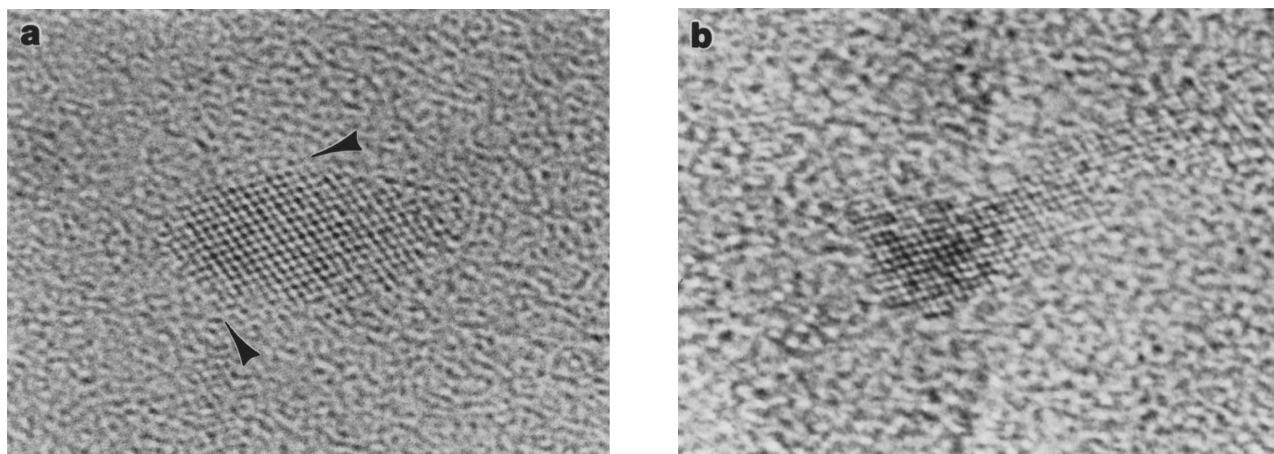
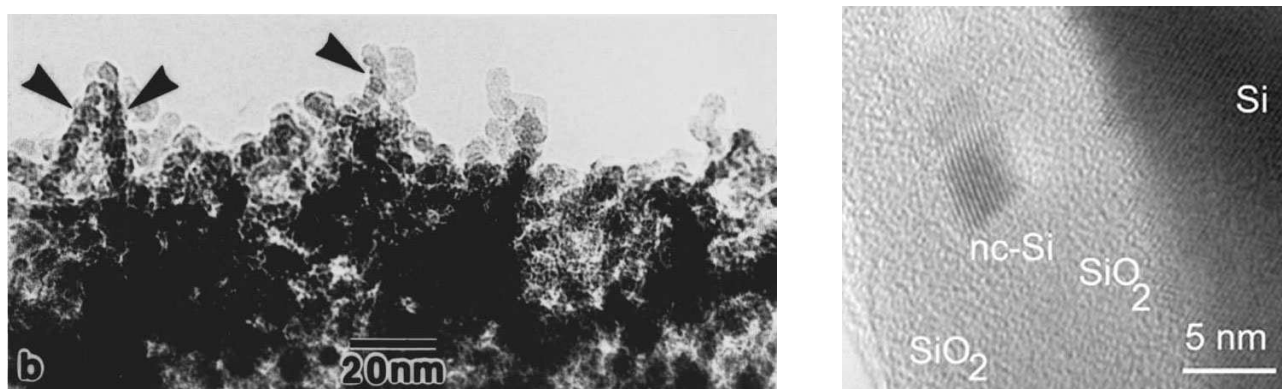
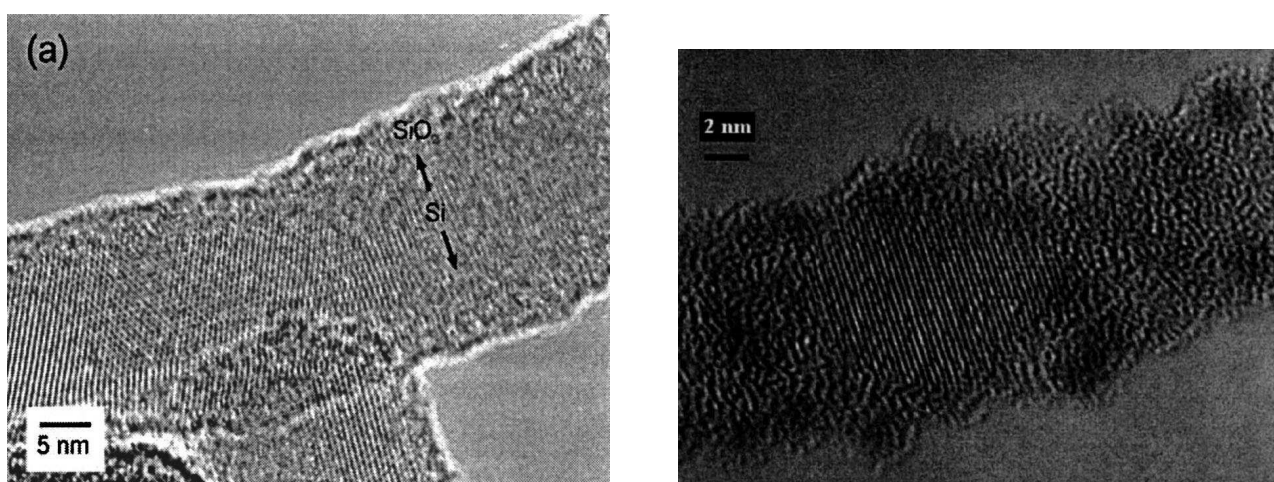


Рис. 1.1. Типові зображення нанокристалів розміром близько 4 нм у поруватому кремнії, зроблені методом електронної просвічуючої мікроскопії високої роздільної здатності: (а) ізолюваний, (b) неізолюваний [50].



(а) поруватий кремній [51]

(b) нанокрист. в  $\text{SiO}_2$  [52]



(c) квантова дротина [53]

(d) нанокристаліт у КД  $\text{SiO}_2$  [54]

Рис. 1.2. Типові зображення різноманітних кремнієвих наноструктур.

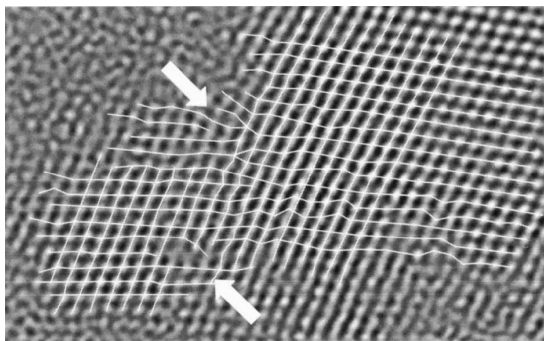


Рис. 1.3. Протравлені в глибину ділянки поруватого кремнію [55].

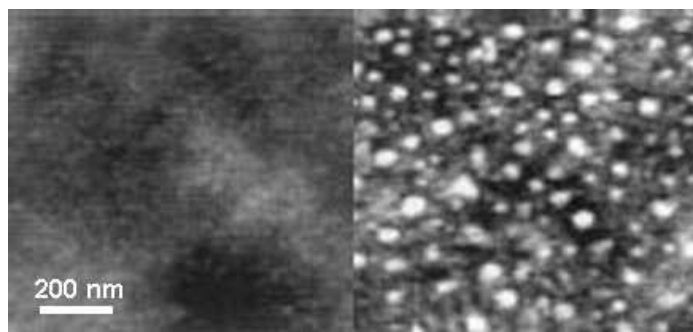


Рис. 1.4.  $\text{SiO}_2$  до (зліва) і після (справа) утворення нанокристалітів кремнію методом іонної імплантації [56].

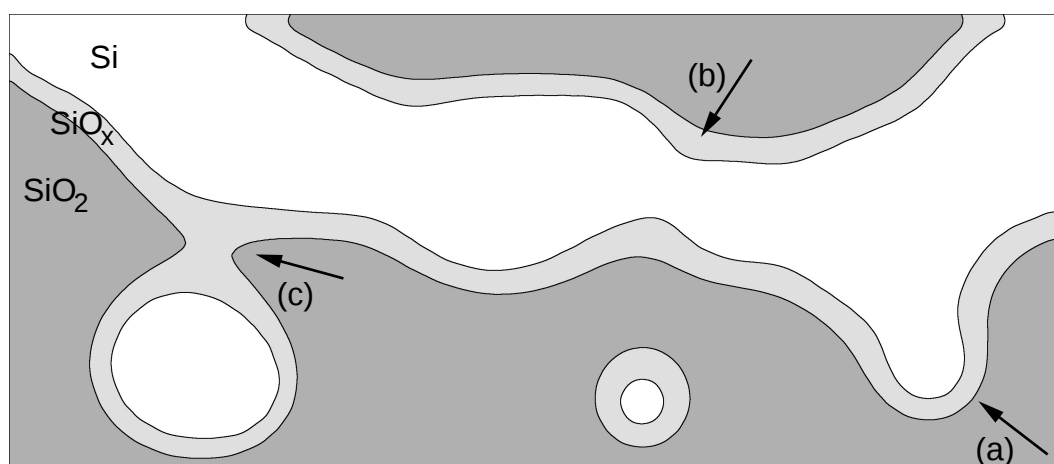


Рис. 1.5. Схематична структура нанокремнію.

Найелементарнішим способом виготовлення нанокремнію є електрохімічне травлення об'ємного кремнію (переважно р-типу), наприклад, плавиковою кислотою HF [36] (рис. 1.3). При цьому найшвидше травлення йде в напрямі [100], що неважко зрозуміти, якщо врахувати, що саме поверхня (100) кубічної алмазної ґратки має лише (і рівно) по два зв'язки на один поверхневий атом. В результаті утворюється надзвичайно розгалужена фрактальна структура кремнієвих дротин, тому такий нанокремній називають поруватим кремнієм (ПК). На жаль процес формування наноструктур важко контрольований у цьому способі, а одержані зразки дуже нестійкі як механічно, так і структурно.

Іншою технологією є іонна імплантація атомів кремнію в матрицю, наприклад,  $\text{SiO}_2$  з наступним відпаленням при температурах вище  $1000^\circ\text{C}$  для утворення нанокристалітів (рис. 1.4). Недоліком цієї методики приготування є неможливість "конструювання" бажаних наноструктур. Останнє можливе в методі молекулярної епітаксії, підсиленого ефектами росту і самоорганізації КТ на поверхні. Деякі експерименти вказують навіть на можливість формування кремнієвих нанокристалітів у матриці  $\text{SiO}_2$  при імпульсному опроміненні лазером [57].

Крім наноструктур типу ПК і ІК можливі й інші утворення, наприклад, квантові дротини, зображені на рис. 1.2(с), або кремнієві нанокристаліти в квантових дротинах  $\text{SiO}_2$ , зображені на рис. 1.2(д), тощо. Повний огляд типів кремнієвих наноструктур та методів їх приготування виходить за межі тематики даної дисертації, тому надалі ми конкретизуємо матеріал: *під нанокремнієм в даній дисертації розуміються нанокристаліти кремнію розміром кілька нанометрів в оксидній оболонці (ізольовані або у формі хвилястих квантових дротин).*

**1.2.2. Нанокристаліти кремнію в оксидній оболонці.** Схематична структура нанокремнію зображена на рис. 1.5, з якого видно, що він являє собою складний симбіоз ізольованих КТ і хвилястих КД. Не зважаючи на таке розмаїття, можна чітко виділити три структурні одиниці: нанокристаліт, середовище і перехідний шар. Нанокристаліт має структуру кристалічної

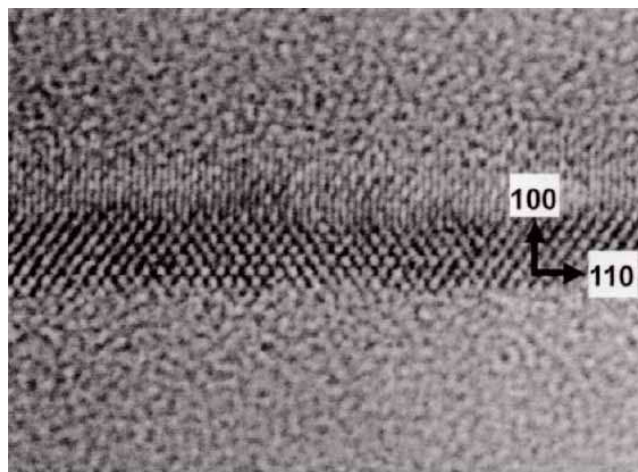
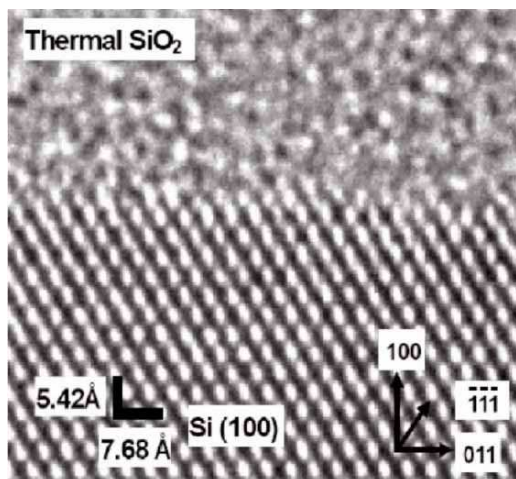


Рис. 1.6. Зображення планарного Si/SiO<sub>2</sub> інтерфейсу, зроблені просвічуючим електронним мікроскопом [62]. Товщина кремнієвого шару на правому зображенні 1.4-1.6 нм.

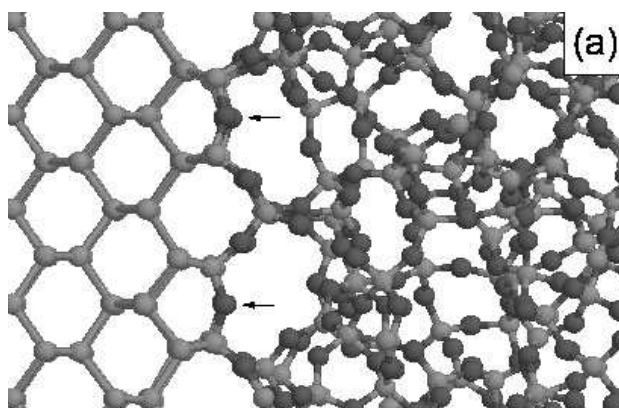


Рис. 1.7. Результати чисельного моделювання планарного Si/SiO<sub>2</sub> інтерфейсу (класична механіка). Площина інтерфейсу (100), площина рисунку (011) [63].

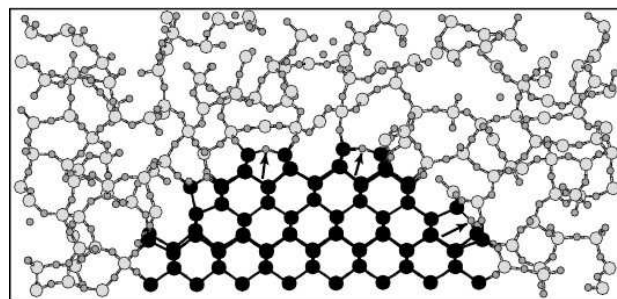


Рис. 1.8. Результати чисельного моделювання інтерфейсу для квантової точки (класична механіка) [64].

гратки об'ємного кремнію дещо деформованого поверхневими силами, зумовленими неспіввимірністю ґраток кремнію і його оксиду (для ПК аналогічна ситуація [55]). Причому ця властивість зберігається аж до розмірів порядку 1 нм, а починаючи з 2 нм міжатомна відстань така ж як в об'ємному кремнії [58]. Великі нанокристаліти розміром більше 10 нм, вирощені в оксидній матриці, можуть мати структуру зчеплених нанокристалітів різної орієнтації меншого розміру [59].

Середовище майже завжди являє собою аморфний диоксид кремнію. Найцікавішим є перехідний шар SiO<sub>x</sub>. Ширина його майже постійна, як це проілюстровано на рис. 1.5, і для відпалених зразків становить 0.5–1 нм (кілька моношарів), що підтверджують зображення, зроблені просвічуючим електронним мікроскопом, рис. 1.6. Сам процес переходу від кремнію до його оксиду відбувається, умовно кажучи, включенням атомів кисню у зв'язки Si–Si, як це добре видно з рис. 1.7. Ідеальним вважається такий інтерфейс, коли атоми кремнію тетраедрично координовані, а атоми кисню входять до складу ланок Si–O–Si, за умови незначних відхилень міжатомних відстаней і кутів від оптимальних значень.

Найкращий планарний інтерфейс Si/SiO<sub>2</sub> можна одержати в площині (100) — він і найбільш вивчений [60, 61]. Теоретично його можна здійснити в один моношар без дефектів, як це видно з рис. 1.7, при цьому неспіввимірність Si–Si відстаней в нанокристаліті та диоксиді “гаситься” містковим киснем, маркованим на рисунку стрілками. Найбільша енергія деформацій досягається в приінтерфейсних шарах кремнію, що й зрозуміло, оскільки ґратка кремнію ковалентно жорстка, в той час як ланки Si–O–Si гнучкіші і легко обертаються (див. також додаток Б). В роботі [61]

промодельовано найбільш реалістичний  $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$  інтерфейс<sup>1</sup>, який повністю відповідає експериментальним даним. Останні дають товщину нестехіометричного  $\text{SiO}_x$  всього 2 моношари (0.5 нм), а кількість координаційних дефектів — лише 1 на 300 інтерфейсних атомів кремнію [61].

Структура інтерфейсного шару КТ (тобто непланарного) була теоретично промодельована з перших принципів лише зовсім недавно [64, 65], рис. 1.8. І в цьому випадку також можливий бездефектний інтерфейс, хоча вже навіть з топологічних міркувань природно очікувати в шарі  $\text{SiO}_x$  значно вищу концентрацію структурних дефектів ніж для планарних інтерфейсів. Наприклад, для нанокристаліта розміром 2 нм в роботі [65] одержано два дефектні стани в забороненій зоні. Для тривимірного інтерфейсу максимум пружних деформацій зсувається на один атом вглиб нанокристаліта у порівнянні з планарним інтерфейсом.

Насамкінець зауважимо, що розглядаючи КТ малих розмірів (умовно менше 3 нм), необхідно пам'ятати, що доля поверхневих атомів в них порівнянна з долею об'ємних.

Переходячи до глобальної структури нанокремнію, відмітимо наступні її особливості:

- квантові дротини мають топологічно складну розгалужену іноді навіть фрактальну структуру з сильно змінним поперечним перерізом;
- поверхня нанокристалітів дуже складна, часто із заглибинами (рис. 1.5(а)), які сприяють утворенню поверхневих станів;
- глобальний рух носіїв вздовж квантових дротин подавлений наявністю вузьких перешийків (рис. 1.5(б));
- водночас, іноді можливий тунельний перехід між нанокристалітами (рис. 1.5(с)).

Виходячи з цього оптимальною моделлю нанокремнію є нуль-вимірна структура — ансамбль КТ з можливими переходами між ними.

## 1.3. Електронна структура нанокремнію

**1.3.1. Електронна структура нанокристаліта.** З огляду на те, що нанокристаліт має кристалічну структуру об'ємного кремнію, природно очікувати, що і його електронна структура буде нагадувати структуру об'ємного кремнію плюс ефекти розмірного квантування. Справді, просте наближення “об'ємних” електрона і дірки в потенціальній ямі дозволяє відтворити ключові особливості нанокремнію. Зокрема уширення забороненої зони адекватно описується вже в мінімально можливій моделі сферичної ями скінченної глибини (рис. 1.9). Для грубих оцінок можна користуватися наступною апроксимаційною формулою:

$$E_g = 1.17 + 3.76 d^{-1.37} \text{ eV}, \quad (1.1)$$

де  $d$  — діаметр в нанометрах [36]. Показник степеня в цій формулі принципово відрізняється від двійки за рахунок скінченності ефективної глибини ями, що проілюстровано на рис. 1.9. Типові значення ширини забороненої зони, розраховані за наведеною вище формулою, такі:

| $d, \text{нм}$ | $E_g, \text{eV}$ | $\lambda, \text{нм}$ |
|----------------|------------------|----------------------|
| 2              | 2.62             | 470                  |
| 3              | 2.00             | 620                  |
| 4              | 1.73             | 715                  |
| 10             | 1.33             | IR                   |

Для нанокристалітів малого розміру (кілька постійних ґратки) і для перехідного шару потрібні розрахунки з перших принципів. Електронну структуру перехідного шару легше всього проаналізувати на планарному інтерфейсі. Зокрема розрахунки країв зон з роботи [61] наведені на рис. 1.10.

<sup>1</sup>Нереконструйована поверхня  $\text{Si}(100)$  має період  $1/\sqrt{2} \times 1/\sqrt{2}$ .

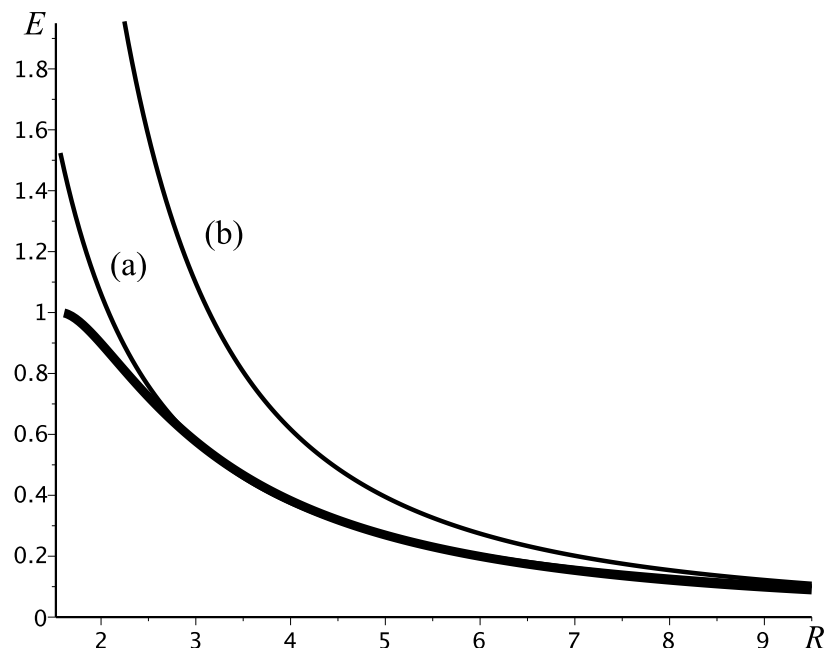


Рис. 1.9. Ілюстрація формули (1.1): залежність найнижчого рівня енергії сферичної ями скінченної глибини від її радіуса (енергія в одиницях  $V$ , радіус в одиницях  $\hbar/\sqrt{2mV}$ , де  $V$  – глибина ями). Товста лінія – точний результат, (a) – апроксимація виду (1.1) з показником 1.5, (b) – яма нескінченної глибини (показник 2).

Розрахунки електронної структури кремнієвих КТ і КД з перших принципів проводилися в основному для пасивованих воднем кремнієвих нанокластерів у вакуумі [36]. Ефекти додаткового окислення таких структур стали вивчатися відносно недавно [66, 67, 68]. А нанокристаліти в оксидній матриці розраховано лише в останні роки [65, 69, 70], причому тільки в роботі [65] розглянуто справді реалістичну модель КТ. Результати цієї роботи дають два важливих висновки. По-перше, ширина забороненої зони у випадку оксидної оболонки помітно менша ніж при пасивації нанокристаліта воднем принаймні на електронвольт, що можна грубо пояснити вже з міркувань зміни висоти і форми потенціального бар'єра в ефекті заточення. І по-друге, стани верхньої частини валентної зони (дірки) локалізовані на поверхні нанокристаліта в той час, як стани нижньої частини зони провідності (електрони) зосереджені в центрі. Наприклад, для КТ розміром 1.5 нм 11 перших орбіталей НОМО шириною 0.44 еВ істотно локалізовані на поверхні нанокристаліта [65]. Такий ефект можна пояснити тим, що містковий кисень на поверхні нанокристаліта нагадує кисень в об'ємному кремнії (додаток А), який є донором з енергією 0.06 еВ, тобто в певному розумінні локалізує дірки. Однак слід зауважити, що для пасивованих воднем нанокластерів також спостерігається ефект деякої концентрації LUMO ближче до центру, а НОМО ближче до периферії, але він малий [58]. Таке просторове розділення електрона і дірки в нанокристаліті дуже нагадує розділення електрона і дірки об'ємного кремнію в імпульсному просторі (непрямоzonність).

Зонний спектр нанодротин досліджувався в роботах [71, 72, 73, 74], груба модель ПК розглядалася в роботі [75].

Для сильнолегованого кремнію необхідно враховувати домішки при розрахунку електронної структури нанокристаліта, що було зроблено в роботах [76, 77, 78, 79]. Результати вказують на цілком очікуване зростання енергії активації пасток, яка росте обернено пропорційно до розмірів нанокристаліта [78]. Крім того, енергетично найвигіднішим є розташування домішкових атомів на поверхні нанокристаліта [78, 79]. Обидва ефекти сприяють нейтралізації домішок, тому істотний їх вплив можливий лише при дуже високому легуванні (див. також [80]).

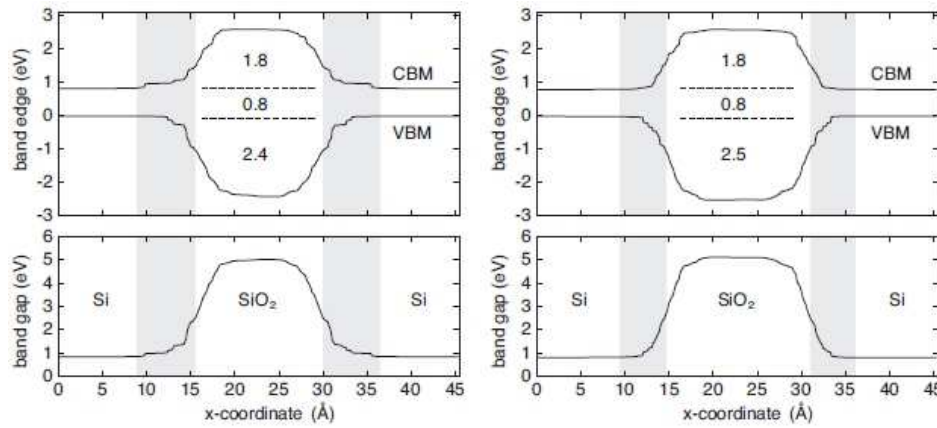


Рис. 1.10. Чисельні розрахунки електронної структури планарного Si(100)/SiO<sub>2</sub> інтерфейсу для двох реалістичних моделей [61]. Сірим тоном виділений шар нестехіометричного SiO<sub>x</sub>. Границі зон розраховані за локальною густиною станів, тому зсув границь в бік SiO<sub>2</sub> відображає проникнення хвильової функції під бар'єр. Числові значення заменшені, що типowo для методу функціонала густини, але пропорції збережені. Експеримент показує, що зона провідності диоксиду кремнію розташована десь на 3 eV вище зони провідності кремнію, а валентна зона — на 4 eV нижче.

Для КТ слід мати на увазі, що нижчі рівні нанокристаліта є істотно дискретними. Елементарні квантовомеханічні міркування вказують, що характерні відстані між нижчими рівнями по величині зростають за тим же законом, що й дно зони провідності (чи верх валентної зони). Абсолютне їх значення десь на порядок менше величини зсуву самих рівнів, що пов'язане зі швидким ростом кількості рівнів у тривимірному випадку. Таким чином дискретність нижчих рівнів може сягати десятих долей електронвольта для найменших нанокристалітів у невідродженому випадку.

Кількість електронних станів в нанокристаліті можна оцінити по кількості атомів в ньому:  $N = 8V/a^3 = (4/3)\pi(d/a)^3 \approx 26 d^3$ , де  $d$  — діаметр в нанометрах. Тобто в цьому плані нанокристаліт більше нагадує тверде тіло, ніж молекулу.

**1.3.2. Збуджені стани нанокристаліта: електрон-діркові пари та екситони.** При розгляді екситонів необхідно, як відомо [39], враховувати дві принципово різні ситуації залежно від того, що менше: розмір екситона чи нанокристаліта. В першому випадку маємо звичайний “об’ємний” екситон (Ваньє–Мотта) з перенормованим спектром за рахунок ефекту просторового обмеження. В другому випадку маємо щось на зразок екситона Френкеля локалізованого на нанокристаліті. Тому з точки зору кінетичних процесів всередині нанокристаліта коректніше говорити про електрон-діркову пару. Критичним розміром нанокристаліта є в грубому наближенні, очевидно, розмір екситона в об’ємному матеріалі, що для випадку нанокремнію складає близько 4 нм. Таким чином в нашому випадку маємо саме другий випадок.

Збуджені стани КТ малих розмірів принципово відрізняються від таких у об’ємних напівпровідниках, оскільки будучи локалізованими в малій області, вони змінюють як електронну, так і атомістичну структуру системи, як це відбувається в молекулах і локально в діелектриках. На жаль, при великій кількості теоретичних робіт по екситонам у наближенні ефективної маси<sup>2</sup>, розрахунків з перших принципів вкрай мало: для кремнієвих нанокристалітів, пасивованих воднем, це роботи [58, 81, 82]. Результати розрахунків свідчать, що справді, збудження електрон-діркової пари помітно деформує ґратку нанокристаліта в бік розширення частини Si–Si зв’язків, причому дірка локалізується в основному на цих зв’язках [58]. Комбінуючи результати робіт [58] і [65], постає така картина збудженого стану нанокристаліта кремнію в оксидній оболонці: дірка автолокалізується поблизу перехідного шару (“дірковий полярон малого радіусу”), а електрон більш-менш делокалізований всередині нанокристаліта. Для нанокристалітів розміром від 10 нм можна говорити про “об’ємні” екситони. Синглет-триплетне розщеплення для малих нанокри-

<sup>2</sup>В таких роботах специфіка зразків, очевидно, слабо використовується, тобто вони мають більше якісний характер. Маючи це на увазі, для нанокремнію можна згадати роботи [86, 87, 85].

сталітів на два порядки вище обмінного розщеплення екситона у монокристалічному кремнії і становить за порядком величини біля 10 меВ [41] (див. рис. 1.13).

Енергії окремо електрона (взята з протилежним знаком енергія спорідненості до електрона) чи дірки (енергія іонізації) в нанокремнії розраховані в роботах [83, 84], для 2 нм нанокристаліта вони становлять  $-2.5$  еВ і  $6.0$  еВ, відповідно.

Кулонівська енергія пари електрон-дірка, “розмазаної” по нанокристаліту, становить близько  $e^2/\varepsilon d \approx 30$  меВ для діаметра 4 нм. Вплив оточення на енергію і локалізацію екситона для малих КТ проявляється вже навіть з міркувань зміни його діелектричної проникності [85].

**1.3.3. Пасткові стани.** Визначальну роль для розуміння природи електронних явищ в нанокремнії відіграють пасткові стани, які можна розділити на такі категорії:

- локалізовані стани на поверхні “відкритого” нанокристаліта або в приповерхневому інтерфейсному шарі для нанокристаліта в матриці;
- пасткові стани в матриці;
- геометрично локалізовані стани у квантових дротинах;
- власні або чужорідні дефекти в самому нанокристаліті.

Найважливіші і найчисельніші пасткові стани — це якраз стани першого типу — нанокристаліти мають розвинену поверхню і можливі переходи носіїв між нанокристалітом і приповерхневими станами. В нашому випадку це локалізовані стани в перехідному шарі  $\text{SiO}_x$ . Далі ми їх проаналізуємо детальніше разом з, очевидно, спорідненими станами в матриці  $\text{SiO}_2$ . Геометрична локалізація істотна для квантових дротин<sup>3</sup>, вона також буде розглянута окремо. Останній же тип малоістотний і в загальних рисах відповідає дефектам в об’ємному кремнії.

Досліджувати пасткові стани можна методом ТСЛ [88, 89], аналізуючи ФЛ (див. пункт 1.5.3 і підрозділ 2.5), вимірюючи провідність [90, 91], методом оптичної зарядової спектроскопії, де замість люмінесценції вимірюється струм розрядки [92]. На жаль згадані експерименти нечисельні і стосуються лише ПК. Вони свідчать про дуже широкий спектр пасткових станів у ПК з енергіями активації до 0.3 еВ.

Парамагнітні дефекти, до яких належать зокрема обірвані кремнієві зв’язки і немістковий кисень, “виловлюються” методом електронного парамагнітного резонансу [93].

**1.3.4. Пасткові стани на поверхні і в перехідному шарі.** Специфіка перехідного шару полягає в тому, що в умовах нанорозмірів достатньо одного центру безвипромінювальної рекомбінації в шарі, щоб нанокристаліт перестав “світитися”. Якщо ж перехідний шар містить достатньо велику кількість локалізованих станів з рівнями енергії нанокристаліта чи нижчими, то істотну роль відіграє також транспорт носіїв у шарі і переходи між ним і нанокристалітом. Ці ж міркування показують, що джерелом фосфоресценції, яка й цікавить нас передусім, є саме перехідний шар.

Зрозуміло, що електронна структура неупорядкованого нестехіометричного  $\text{SiO}_x$  вивчена ще менше ніж його атомістична структура. Вивчаються лише дефектні стани самі по собі, розподіл же їх в нанокремнії і можливі переходи між ними невідомі. Загалом в  $\text{SiO}_x$  слід очікувати такі ж основні типи дефектів, що й в аморфному  $\text{SiO}_2$ . Останні детально розібрані в додатку Б. Очевидно, в першу чергу нас цікавлять дефекти з дефіцитом кисню, а для одержаних іонною імплантацією зразків — також дефекти, пов’язані з “невідпаленим” надлишком кремнію. Цим умовам відповідає нейтральна вакансія кисню ( $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$ ) та її структурні метаморфози типу трикоординованого атома кремнію, які можуть утворюватися при збудженні першої. Крім того, природно очікувати наявність немісткового кисню в перехідному шарі, який може утворюватися як діркова складова автолокалізованого екситона в перехідному шарі. Це разом з наведеними вище результатами теоретичних розрахунків електронної структури [58, 65] дають підстави припускати, що в одній з можливих конфігурацій екситона в нанокристаліті, автолокалізована на поверхні дірка може створювати якраз дефект немісткового кисню. Умовно кажучи, дірковий центр немісткового кисню, якому часто приписують оранжеву смугу ФЛ, ототожнюється з однією з конфігурацій екситона в нанокристаліті. В роботі [69] розглядаються також поверхневі

<sup>3</sup>Така локалізація призводить до неоднорідного розподілу заряду по довжині КД, що відкриває нові можливості використання матеріалів типу ПК в сенсорній техніці.

дефекти ( $= \text{Si} = \text{O}$ ), які виникають при окисненні поруватого кремнію і також можуть бути центрами локалізації збудження.

Слід додати, що реструктуризація дефектів в процесі світіння нанокремнію призводить до деградації (“ageing”) зразків.

**1.3.5. Геометрична локалізація як додаткове джерело пасткових станів.** Особливим, притаманним саме для квантових дротин, є ще одне джерело пасткових станів — так звані геометрично локалізовані стани. Як відомо, у двовимірному і особливо одновимірному випадку яма будь-якої глибини має зв’язаний стан. Тому хвилясті квантові дротини можуть мати велику кількість пасткових станів цієї природи.

Геометричні ефекти локалізації зводяться до комбінації наступних трьох:

- звуження дротини створює ефективний потенціальний бар’єр для руху носіїв;
- в місцях потовщення квантової дротини виникає локалізований стан;
- в місцях максимуму кривизни дротини постійного перерізу також виникає мілкий локалізований стан.

Крім того змінна геометрія квантової дротини істотно змінює енергетику пасткових станів, зумовлених дефектами в нанокристаліті [94]. Оцінимо характерні енергії локалізації перелічених вище геометричних утворень. Насамперед, виникаючі при звуження дротини потенціальні бар’єри можуть, очевидно, бути як завгодно великими, аж до повної ізоляції деяких ділянок.

Ефект потовщення квантової дротини розглянемо на такій моделі: в циліндричній потенціальній ямі радіуса  $a$  нескінченної глибини (як далі буде видно, енергія такої локалізації мала порівняно з висотою потенціального бар’єру  $\text{SiO}_2$ , тому для оцінки його можна вважати нескінченним) є потовщення у вигляді кулі радіуса  $R > a$ . В такій ситуації виникає мінімум один локалізований в центрі кулі стан. Якщо  $R \gg a$ , то енергію локалізації можна наближено знайти, як різницю енергій основного рівня в циліндрі і в ізольованій кулі:

$$E_{\text{loc}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{j_{0,1}^2}{a^2} - \frac{j_{1/2,1}^2}{R^2} \right), \quad (1.2)$$

де  $j_{\nu,n}$  —  $n$ -й корінь функції Бесселя  $J_\nu$ . Енергія локалізації максимальна при  $R = \infty$  і дорівнює  $\frac{0.22}{ma^2}$  еВ, де масу треба брати в масах електрона, а радіус циліндра в нанометрах. Зокрема, для кремнієвої квантової дротини діаметром 4 нм ця величина становить 0.1–0.3 еВ. Чисельні розрахунки (див. деталі в додатку В) для  $R/a = 1.5$  дають  $\frac{0.067}{ma^2}$  еВ у порівнянні з обчисленою за формулою (1.2) величиною  $\frac{0.053}{ma^2}$  еВ, хвильова функція зображена на рис. 1.11.

Інша ситуація виникає для квантової дротини постійного перерізу, тобто у випадку, коли існує система координат, в якій відокремлюються змінні поперечного і поздовжнього руху. На практиці таке відокремлення можна зробити наближено за умови, що характерні енергії поперечного руху значно перевищують енергії поздовжнього руху. Тоді розклавши хвильову функцію по базису власних функцій поперечного руху, одержимо ефективний гамільтоніан поздовжнього руху, який в загальному випадку має три складові, зумовлені: кривизною дротини, її крученням і відцентровою силою [95]. Основний ефект дає перша складова:

$$U_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{8mR^2}, \quad (1.3)$$

де  $R$  — радіус кривизни дротини в даній точці. Для оцінки характерних енергій локалізації розглянемо зігнуту на кут  $2\theta$  дротину з постійним на згині радіусом кривизни  $R$ . Тоді маємо задачу про частинку в потенціальній ямі ширини  $2R\theta$  глибиною (1.3). Кількість зв’язаних станів у такій ямі дорівнює  $[\theta/\pi] + 1 = 1$ , оскільки  $\theta \leq \pi/2$ . Енергія цього єдиного рівня  $E = -\frac{\hbar^2}{2mL^2}$ , а хвильова функція за межами ями спадає як  $e^{-x/L}$ . Радіус локалізації  $L = R\theta \cot \alpha/\alpha$ , де  $\alpha$  визначається з рівняння  $\alpha = \arccos \frac{2\alpha}{\theta}$ . Максимальна енергія локалізації досягається, очевидно, при  $\theta = \pi/2$  і становить  $\frac{3.3}{mR^2}$  меВ. Чисельні розрахунки (див. деталі в додатку В) для циліндричної потенціальної ями нескінченної глибини, зігнутої під прямим кутом з радіусом кривизни рівним подвоєному радіусу циліндра, дають енергію локалізації  $\frac{0.27}{ma^2}$  меВ у порівнянні з обчисленою за потенціалом (1.3) величиною  $\frac{0.31}{ma^2}$  меВ, хвильова функція зображена на рис. 1.12. З усього цього



Рис. 1.11. Центральний переріз хвильової функції основного стану циліндричної ями нескінченної глибини зі сферичним 50%-им потовщенням. Зображена четверта частина. Радіус локалізації по показнику спадання хвильової функції дорівнює 0.75 радіуса циліндра.

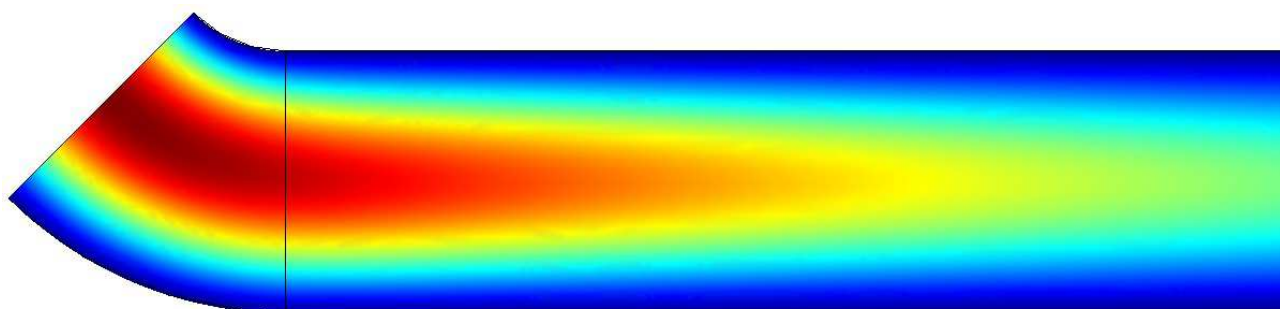


Рис. 1.12. Центральний переріз хвильової функції основного стану циліндричної ями нескінченної глибини, зігнутої під прямим кутом з радіусом згину рівним двом радіусам циліндра. Радіус локалізації по показнику спадання хвильової функції дорівнює 12 радіусів циліндра.

видно, що такий тип локалізації для “хвилястих” квантових дротин нехтовно малий у порівнянні з варіацією поперечних розмірів.

Підсумовуючи бачимо, що геометричні ефекти можуть в принципі дати весь спектр пасткових станів і потенціальних бар’єрів: від долей міліелектронвольта для дротин постійного перерізу до 2–3 еВ при повній ізоляції деяких ділянок, що узгоджується зі згаданими вище експериментальними даними.

## 1.4. Електронні кінетичні процеси та ієрархія часів

Для опису кінетики люмінесценції необхідно знати, які процеси відбуваються в нанокремнії після збудження електрон-діркових пар і які характерні часи цих процесів. Теоретичних робіт на цю тему небагато, серед них оглядовий характер мають роботи [43, 96].

**1.4.1. Переходи по енергіях.** Час релаксації збуджених носіїв (на “дно” зони нанокристаліта або в пасткові стани) можна оцінити за формулою для об’ємного напівпровідника з параболічною зоною при розсіянні на акустичних фононах [97, с. 118]:

$$\frac{dE}{dt} \approx \frac{\Xi^2 (2m_d)^{5/2}}{2\pi\hbar^4} E^{3/2},$$

де  $\Xi$  – потенціал деформації, який для кремнію становить близько 5.5 еВ. Зокрема, для  $E = 1$  еВ одержимо характерний час релаксації близько 20 пс. При переході до нанокристаліту в

оксидній оболонці ситуація не повинна помінятися кардинальним чином, оскільки структурно ґратки схожі (наприклад, частоти оптичних фононів в Si і SiO<sub>2</sub> становлять близько 60 меВ). Чисельні ж розрахунки фононів у кремнієвих наноструктурах показують, що вже для розмірів 4 нм густина станів фононів майже не відрізняється від випадку об'ємного кремнію незалежно від оточуючого матеріалу [98]. Таким чином релаксація є найшвидшим з усіх кінетичних процесів у нанокристаліті. Це підтверджується й експериментально: в роботі [99] темп початкової релаксації збуджених носіїв, оцінений по кінетиці фотолюмінесценції, становить не менше 4 еВ/пс.

Рекомбінація носіїв може йти кількома шляхами: випромінювальна рекомбінація, Оже-процес, безвипромінювальна рекомбінація через фонони або через безвипромінювальний центр типу обіраного зв'язку.

Імовірність випромінювальної рекомбінації зростає при зменшенні розмірів, оскільки знімається правило відбору по хвильовому числу, а з іншого боку краще перекриваються хвильові функції електрона і дірки. Вона може відбуватися як безфононно, так і з участю оптичних фононів [100], що підтверджується експериментами по резонансно збудженій ФЛ, де спостерігається до двох ТО фононів — по одному при поглинанні і випромінюванні [41]. Істотна температурна залежність випромінювальної рекомбінації з'являється при низьких температурах, порівнянних з дискретністю найнижчих рівнів нанокристаліта — оскільки найбільша сила осцилятора в ситуації загального положення припадає не на найнижчий рівень, то час випромінювальної рекомбінації зростає. В найпростішому і найпоширенішому випадку обмінного розщеплення час життя нижнього триплетного рівня великий за рахунок правила відбору по спіну, а температурна залежність оберненого часу висвічування дається формулою (всі пояснення див. у додатку Г)

$$w = \frac{3\nu_T + e^{-\frac{\Delta E}{T}} \nu_S}{3 + e^{-\frac{\Delta E}{T}}}. \quad (1.4)$$

Надійних розрахунків часів життя окремих збуджених рівнів, як і розподілу самих цих рівнів (окрім розрахунків густини станів) з перших принципів немає, наявні ж теоретичні оцінки і експериментальні дані дають для малих нанокристалітів десятки мікросекунд для найнижчого збудженого синглетного стану і мілісекунди для триплетного, однак ці числа змінюються на порядки залежно від деталей системи. Повільні центри люмінесценції в SiO<sub>2</sub> (додаток Б), до яких зокрема належить немістковий кисень, мають мікросекундні часи життя — тобто такого ж порядку, що й нанокристаліт. Спорідненим механізмом зростання часу життя збуджених рівнів при низьких температурах є захоплення носіїв мілкими пастками, на що вказує й зростання низькотемпературної ФЛ при прикладенні електричного поля [101].

Інтенсивність Оже-процесів, очевидно, різко зростає при зменшенні розмірів. Розрахунки для сферичних нанокристалітів з трьома носіями в наближенні ефективної маси дають часи від 10 нс для великих КТ до 10 пс для найменших [102]. Таким чином при наявності хоча б одного носія в нанокристаліті найшвидшим каналом рекомбінації буде Оже-процес. Цей ефект проявляє себе в “мерехтінні” люмінесценції, розглянутому нижче.

Безвипромінювальна рекомбінація на глибокій пастці, як і Оже-процес, гасить люмінесценцію, тому нанокристаліти з хоча б одним таким центром не світяться. Це пояснює різкий характер залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів нанокристалітів [103, 42]. Справді, в найпростішому варіанті розподіл числа  $n$  центрів гасіння в нанокристалітах пуасонів  $P(n) = \bar{n}^n e^{-\bar{n}} / n!$ , де  $\bar{n}$  — середня кількість таких центрів на нанокристаліт. Величина  $\bar{n}$ , очевидно, пропорційна розмірам і площі поверхні нанокристаліта, що можна апроксимувати залежністю виду  $\bar{n} = (d/d_0)^s$  з показником  $2 < s < 3$ , тут  $d_0$  — розмір нанокристаліта, відповідаючий в середньому одному центру гасіння на КТ. Світять лише нанокристаліти з  $n = 0$ , тому інтенсивність люмінесценції

$$I \sim P(0) \sim \exp \left[ - \left( \frac{d}{d_0} \right)^s \right]. \quad (1.5)$$

За цією формулою інтенсивність зростає від одної тисячної до половини максимального значення при зміні розмірів у два рази від  $2d_0$  до  $d_0$ .

Безвипромінювальна рекомбінація через оптичні фонони має такий же характер, що й в об'ємному кремнії. При кімнатній і нижчих температурах, коли концентрація фононів показниково

подавлена згідно розподілу Бозе–Ейнштейна, час її сталий і має порядок мілісекунди. При підвищенні температури інтенсивність безвипромінювальної рекомбінації швидко зростає за рахунок зростання числа фононів. Крім того, відкриваються нові шляхи безвипромінювальної рекомбінації через центри в перехідному шарі, які вимагають певної енергії активації.

**1.4.2. Просторовий рух.** Характерний період руху електрона в нанокристаліті можна оцінити в наближенні потенціального ящика як  $\frac{2md^2}{\pi^2\hbar} \approx 0.5 \times 10^{-15} d^2$  с, де  $d$  – розмір нанокристаліта в нанометрах. Тому з точки зору кінетичних явищ носії в нанокристаліті делокалізуються миттєво, а з точки зору стрибкового транспорту нанокристаліт є просто одним з центрів локалізації носіїв з великою кількістю станів.

При аналізі тунельних переходів слід мати на увазі, що аргумент експоненти у квазікласичній формулі становить  $2\Delta x \sqrt{2m\Delta U}/\hbar \approx 5$  для  $\Delta x = 0.3$  нм (Si–Si відстань в оксиді) і  $\Delta U = 3$  eV (різниця між краями зон в нанокристаліті і оксиді). Тому такі переходи безперечно мають місце в шарі SiO<sub>x</sub>. Переходи між взаємно ізольованими нанокристалітами, а також між нанокристалітом і дефектними станами в оксидній матриці принципово можливі, проте лише на відстані кількох Si–Si одиниць і з невеликою імовірністю. Крім того різниця енергій сусідніх нанокристалітів, а також дефектних станів в матриці може сягати електронвольта, тому такі процеси подавлені ще й активаційним механізмом. Відсутність істотної міграції збуджень між нанокристалітами підтверджується і специфічними експериментами [104]. В той же час провідність ПК підтверджує наявність міграції носіїв вздовж деформованих квантових дротин ПК з широким розподілом енергій активації, очікуваним згідно викладених вище міркувань геометричної локалізації носіїв.

Що стосується глобального транспорту носіїв, то він носить стрибковий характер. Явно виражені зони можуть бути лише в достатньо великих нанокристалітах, які “нецікаві” з точки зору фотолюмінесценції.

**1.4.3. Ієрархія часів.** Підсумовуючи маємо триступеневу ієрархію часів:

- 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.

Явища, зумовлені процесами останнього часового діапазону, найменш вивчені. Серед них — фосфоресценція, яка вивчається в дисертації.

## 1.5. Фотолюмінесценція

Активне дослідження фотолюмінесценції нанокремнію почалося після роботи [38], в якій вона вперше спостерігалася у поруватому кремнії. З того часу було опубліковано величезну кількість робіт, крім цитованих нижче по тексту, відмітимо огляди [105, 106, 107], присвячені суто оптичним властивостям нанокремнію. Оскільки нанокремній являє собою дуже неоднорідне середовище, велику цінність має спектроскопія одиночних КТ, та на жаль, наявних експериментів вкрай мало. Корисним є також порівняння з германієвими наноструктурами, наприклад, поруватим германієм [108].

Залежно від специфіки зразків спостерігають основну і додаткові смуги випромінювання.

**1.5.1. Основна смуга випромінювання.** Основна (червона) смуга ФЛ нанокремнію розташована в діапазоні 650–800 нм (1.6–1.9 eV), її ширина порядку півелектронвольта, а характерні часи висвічування — мікросекунди. До кінця 90-х років природа основної смуги остаточно була з’ясована [36, 41] — це рекомбінація носіїв, делокалізованих в межах нанокристаліта або локалізованих у приповерхневій області. Така двоїстість стала основою тривалої дискусії з приводу механізму ФЛ. Для першого типу рекомбінації характерний зсув положення смуги в короткохвильову область зі зменшенням розмірів нанокристалітів, що спостерігалася, наприклад, в роботах [109, 110, 111] (для свіжоприготовленого ПК, для краю поглинання та в деяких інших випадках).

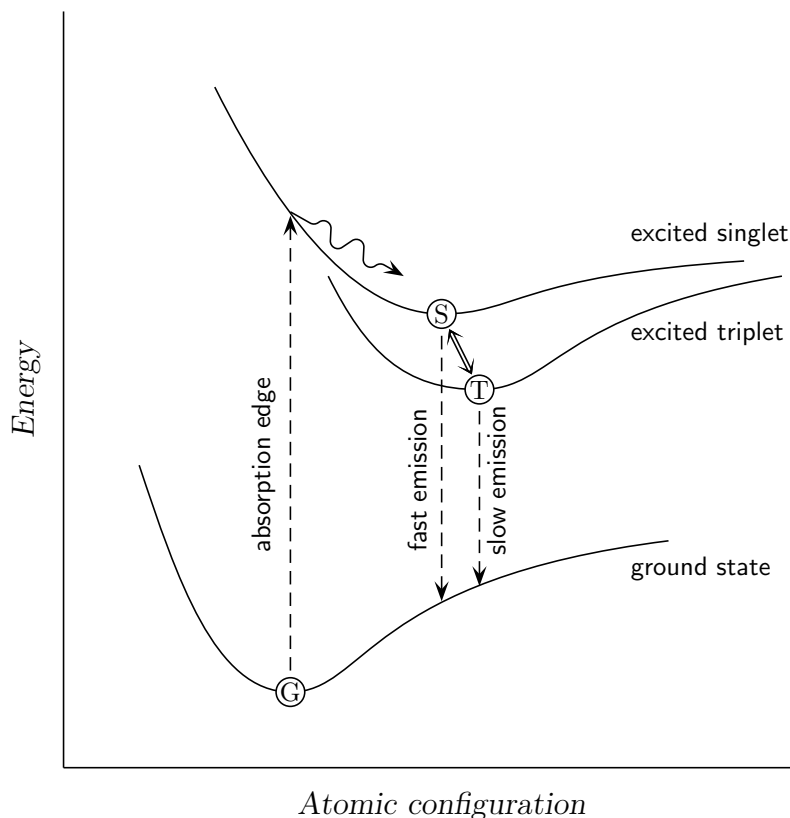


Рис. 1.13. Стандартна схема фотолюмінесценції локалізованого збудження без міграції.

В інших роботах такий зсув не спостерігався, що відповідає рекомбінації екситонів, локалізованих на поверхні нанокристаліта. Тому треба враховувати обидві компоненти [112, 113, 114, 115], тим більше що реальний ансамбль нанокристалітів зазвичай дуже неоднорідний: в деяких з них основний стан екситона делокалізований в межах нанокристаліта, в інших (складної форми або зі структурними дефектами на поверхні) екситон автолокалізується у приповерхневій області або на дефекті, і чіткої границі між цими двома типами немає. Другу компоненту можна спостерігати й окремо при ФЛ в планарних шарах Si/SiO<sub>2</sub> [116, 117].

Збудження, що дають ФЛ нанокремнію, локалізовані (нехай навіть у межах цілого нанокристаліта), тому основні особливості ФЛ можна зрозуміти на базі стандартної для молекулярних систем схеми оптичних переходів [41, 81], зображеної на рис. 1.13. Фотозбудження електрон-діркових пар відбувається в основному в нанокристаліті через достатньо велику кількість станів у псевдозоні провідності. Після і в процесі енергетичної релаксації носіїв і структурної релаксації нанокристаліта відбувається їх рекомбінація в різних каналах, перелічених у пункті 1.4.1.

Ширина основної смуги визначається не тільки і не стільки дисперсією розмірів нанокристалітів, скільки великою кількістю формуючих її переходів: з різних збуджених електронних рівнів, при різних початкових і кінцевих атомних конфігураціях з участю чи без участі фононів. Тонка структурна лінія люмінесценції з шириною основного піку в міліелектронвольти спостерігається для одиночних КТ при низьких температурах [118], але вже при кімнатних температурах спектр набуває своєї звично широкої безструктурної форми з шириною порядку 0.1 eV [119].

Розрахунки стоксового зсуву з перших принципів у роботі [58] дають для кластера Si<sub>35</sub>H<sub>36</sub> такі числа: ширина забороненої зони в основному стані становить 3.50 eV (різниця між LUMO і НОМО), край поглинання знаходиться на 0.06 eV вище, в найнижчому збудженому синглетному стані заборонена зона становить 2.74 eV, а край випромінювання на 0.10 eV нижче, що дає в результаті стоксовий зсув 0.92 eV.

Температурна залежність інтегральної інтенсивності основної смуги має максимум типово десь при 100 K, що визначається співвідношенням інтенсивностей випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації (див. пункт 1.4.1): при малих температурах випромінювальна рекомбінація уповільнюється в основному за рахунок обмінного розщеплення, а при високих температурах

різко зростає безвипромінювальна рекомбінація.

Поляризація люмінесценції зумовлена асферичністю нанокристалітів.

**1.5.2. Додаткові смуги випромінювання.** Додаткові смуги можуть бути двох типів. Насамперед, кремнієві обірвані зв'язки можуть давати випромінювання в ближньому інфрачервоні діапазоні [41]. З іншої, короткохвильової сторони в спектрі можуть бути присутні смуги, джерелом яких є оточуючий нанокристаліт матеріал (матриця з перехідним шаром). Природа цих смуг слабо вивчена, що й зрозуміло — основні зусилля були зосереджені на вивченні основної смуги, додаткові ж смуги кардинальним чином залежать від специфіки приготування зразків.

У випадку сильноокисдованих зразків наноструктурованого кремнію зазвичай спостерігається синя (450 нм або 2.7 eV) наносекундна смуга ФЛ, природа якої до кінця не з'ясована, але однозначно пов'язується з локалізованими збудженнями в перехідному шарі Si/SiO<sub>2</sub> [105, 106, 107]. Два інших можливі джерела синьої смуги — SiO<sub>2</sub> і нанокристаліт — не пояснюють всю сукупність експериментальних даних.

Справді, у спектрі випромінювання SiO<sub>2</sub> (додаток Б) нас можуть зацікавити дві смуги. Насамперед, слабка смуга немісткового кисню на 1.9 eV відповідає при переході до нанокремнію другій компоненті основної смуги (іноді її помилково чи умовно ототожнюють з нею, див. пункт 1.3.4). А ось  $\gamma$ -смуга в SiO<sub>2</sub> по енергії якраз точно відповідає розглядуваній синій смузі нанокремнію. В SiO<sub>2</sub> природу  $\gamma$ -смуги пов'язують з триплетним збудженням зв'язуючої атоми кремнію молекулярної орбіталі в нейтральній вакансії кисню  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv^4$ , а саме такого типу дефекти природно очікувати поблизу нанокристаліта, як у збагаченому кремнієм SiO<sub>2</sub>. Однак три контраргументи не дозволяють ототожнити синю смугу ФЛ нанокремнію з  $\gamma$ -смугою SiO<sub>2</sub>:

- часи життя  $\gamma$ -смуги — мікросекунди — зовсім не узгоджуються з наносекундним висвічуванням синьої смуги;
- ефективне збудження  $\gamma$ -смуги починається з 5 eV, а синя смуга інтенсивно світиться, починаючи зі збудження 4 eV;
- для синьої смуги спостерігається енергія активації порядку 10 meV [88], нижче якої з'являється секундна компонента згасання [113], походження якої незрозуміле з позицій простого  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$  дефекту.

Так само немає й прямого зв'язку синьої смуги з нанокристалітами, оскільки аналогічна синя смуга спостерігається у відпалених зразках збагаченого кремнієм SiO<sub>2</sub>, де відсутня червона смуга [120], і те ж саме при електролюмінесценції<sup>5</sup>. А в роботі [116] показано, що зі зменшенням вмісту кремнію у відпаленому SiO<sub>x</sub> червона смуга згасає (нанокристалітів стає менше), а синя посилюється.

На жаль, атомістична структура джерела синьої смуги залишається таємницею. Можна лише припустити, що це якийсь комплексний дефект з дефіцитом кисню. Враховуючи, що навіть найпростіше утворення — нейтральна вакансія кисню при збудженні легко трансформується в інші дефекти (див. додаток Б), розмаїття структур для пошуку достатньо велике.

**1.5.3. Кінетика згасання фотолюмінесценції.** Наявність триступеневої ієрархії часів кінетичних процесів у нанокремнії відображається, очевидно, і в кінетиці ФЛ основної смуги — відповідно до пункту 1.4.3 слід розрізняти

- ультрашвидкі явища нерелаксованих збуджень;
- основне висвічування сигналу (після релаксації);
- післясвічення (фосфоресценція).

На першому часовому проміжку проявляються швидкі канали рекомбінації, зокрема Оже-процес. Зрозуміло, що на цьому етапі багато що залежить від деталей процесу збудження. З останніх публікацій, присвячених цьому питанню можна згадати роботи [99, 121].

Основне висвічування сигналу люмінесценції відбувається після релаксації збуджень у нанокристалітах. Під часто вживаним словосполученням “time-resolved photoluminescence study”

<sup>4</sup>Не зайве зауважити, що  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$  дефект є, насправді, найменшим можливим нанокристалітом кремнію в оксидній матриці.

<sup>5</sup>За матеріалами усної доповіді А. Н. Назарова (2006).

розуміють саме цей етап. Публікацій на цю тему було достатньо, щоб зробити однозначний висновок, завуальований у роботі [122]: кінетика згасання ФЛ нанокремнію визначається широким гаусовим у логарифмічному масштабі розподілом часів життя окремих КТ, причому ширина розподілу визначається тими ж факторами, що й спектральна ширина смуги. Крива згасання в цьому випадку найкраще апроксимується, як показано в пункті 2.3.3 (рис. 2.8), “розтягнутою експонентою”  $\exp(-at^s)$  з показником  $s \lesssim 1$ , що зазвичай і роблять автори статей [123, 124, 125]. Кінетика одиночної КТ проста показникова [122], що вказує на відсутність істотної міграції збуджень на цих часах (див. також [104]). А ось кінетика згасання в окремо взятому вузькому спектральному діапазоні непоказникова, оскільки сюди дають внесок окремі переходи з різних нанокристалітів і з різними часами життя. Аналогічна часова залежність згасання ФЛ спостерігається і в системах з барвником, наприклад, у роботі [126] спостерігалася розтягнута експонента з  $\beta = 0.5$  для ербію в нанокремнії (перехід  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  0.81 eВ в  $\text{Er}^{3+}$ ).

Післясвітіння може спостерігатися лише при наявності міграції збуджень, наприклад, захопленні одного з носіїв глибокою пасткою з наступним тунельним поверненням. Кінетика згасання люмінесценції на цьому етапі степенева, як це спостерігається в кристалофосфорах з таким же механізмом люмінесценції [127]. На жаль, сигнали тут дуже слабкі, тому з експериментальних робіт можна згадати лише одну [1]. Цій маловивченій області досліджень нанокремнію і присвячена дана дисертація.

**1.5.4. Кінетика стаціонарної фотолюмінесценції.** За фізичними механізмами фосфоресценція нанокремнію тісно пов’язана з двома особливостями протікання стаціонарної ФЛ основної смуги, в основі яких лежить явище гасіння ФЛ: це деградація ФЛ з часом [41] і мерехтіння одиночних КТ [128, 129]. Останнє проявляється в тому, що інтенсивність ФЛ окремої КТ флюктує з часом, а її середнє за ансамблем значення спадає до певного стаціонарного рівня (деградація ФЛ). Типові часи, на яких спостерігають зазвичай ці три генетично пов’язані явища (фосфоресценція, деградація, мерехтіння), лежать у широкому діапазоні від секунд до годин, що пов’язано з надзвичайно широким розподілом часів елементарних процесів, формуючих ці явища. Для ПК в роботі [128] спостерігався степеневий розподіл часів мерехтіння ФЛ, а для ІК в роботі [129] — показниковий.

Природа згаданих явищ наступна<sup>6</sup>. Інтенсивність ФЛ визначається балансом випромінювальних і безвипромінювальних каналів рекомбінації. В той час, як швидкість перших відносно слабо залежить від стану нанокристаліта і оточення, ефективність безвипромінювальних каналів таких, як рекомбінація на центрах гасіння люмінесценції і Оже-процес, може різко “переключатися”. Зокрема, структурні зміни в нанокристаліті можуть привести до утворення центра гасіння люмінесценції — такий нанокристаліт перестає світитися, доки не відбудеться реструктуризація цього дефекту. Структурні зміни є результатом або термічних флуктуацій, або структурної релаксації локалізованих збуджень (як це має місце, наприклад, в аморфному  $\text{SiO}_2$ ). У випадку ПК джерелом структурних перетворень можуть бути хімічні реакції на його розвиненій поверхні. Аналогічна ситуація з Оже-процесом: якщо в початковому стані в нанокристаліті знаходиться один носій, то при фотозбудженні поодинокних електрон-діркових пар безвипромінювальна Оже-рекомбінація повністю гаситиме ФЛ цього нанокристаліта. При високих інтенсивностях збуджуючого світла ефект “переключення” буде, очевидно, не таким різким. “Перезаряджається” нанокристаліт в результаті переходу носіїв з нанокристаліта на локалізовані стани в оточуючому середовищі або навпаки. Такі переходи можуть відбуватися або самі по собі, або при збудженні носія в результаті Оже-процесу чи при фотозбудженні.

Кількісний аналіз мерехтіння ФЛ буде зроблено в окремому підрозділі 2.4, після викладення моделі фосфоресценції.

<sup>6</sup>Явище мерехтіння ФЛ давно відоме [130], у випадку КТ його природу було пояснено в роботі [131].

## 1.6. Висновки

Вище було розглянуто фізичні властивості нанокремнію, які лежатимуть в основі розроблюваної в наступному розділі моделі фосфоресценції. Коротко найважливіші з них можна підсумувати так:

- Нанокремній має три складові (рис. 1.5, 1.10): нанокристаліт, перехідний шар і матриця аморфного диоксиду кремнію.
- Природа основної смуги ФЛ — рекомбінація електрон-діркових пар делокалізованих в межах нанокристаліту або локалізованих на його поверхні.
- В кінетиці ФЛ можна чітко виділити триступеневу ієрархію часів, а її довгочасова асимптотика визначається найповільнішими процесами — стрибковим транспортом носіїв на шляху до рекомбінації.
- В геометрії КТ пасткові стани пов'язані з локалізацією дірок на поверхні нанокристаліта і дефектами в перехідному шарі і матриці, 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.

## РОЗДІЛ 2

# Кінетика фотолюмінесценції: аналіз експериментальних фактів і побудова моделі

## 2.1. Експериментальні факти

Дана робота базується на експериментальних дослідженнях нанокремнію, проведених очолюваною І. В. Блонським науковою групою з Інституту фізики НАН України. Поштовхом до теоретичних досліджень послужила відкрита групою немонотонна температурна залежність безкелєвого показника згасання ФЛ, генетично пов'язана з аномалією  $\beta < 1$ .

**2.1.1. Специфікація зразків і методика експерименту.** В експериментах досліджувалися сильноокисдовані зразки поруватого кремнію (ПК) і кремнієві нанокристаліти в оксидній матриці, одержані методом іонної імплантації (ІК). Зразки поруватого кремнію були приготовлені за традиційною технологією електрохімічного травлення [36] при різних густинах струму анодування 5–80 мА/см<sup>2</sup> і часах травлення 15–90 хв. кремнієвих пластин з *p*-типом провідності, питомим опором близько 10 Ом/см і кристалографічною орієнтацією (111). Другий тип зразків був одержаний імплантацією іонами Si<sup>+</sup> шарів SiO<sub>2</sub> товщиною близько 500 нм з дозою опромінення  $6 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> і наступним ізотермічним відпаленням в атмосфері азоту при температурі 1150°C на протязі 30 хв. Джерелом збудження ФЛ служили: 1) дугова ртутна лампа високого тиску потужністю 500 Вт (ДРШ-500) з максимумом випромінювання на 365 нм (3.4 еВ, основна ж частина спектру лампи починається з 254 нм або 4.9 еВ); 2) імпульсний азотний лазер з довжиною хвилі 337 нм (3.7 еВ). Реєстрація люмінесценції здійснювалася за допомогою дифракційного спектрометра, обладнаного лінійкою ПЗЗ. Зміна і стабілізація температури забезпечувалася з точністю не гірше 0.1 К.

Вимірювання ТСЛ і фосфоресценції (післясвічення) проводилися в температурному діапазоні 4.2–300 К на автоматизованій установці для термоактиваційної спектроскопії. Зразок поміщався в оптичний регульований гелієвий кріостат і після охолодження опромінювався світлом ртутної лампи на протязі 30 с. Після припинення опромінювання інтегральне випромінювання реєструвалося охолоджуваним фотопомножувачем, який працював у режимі лічби фотонів. Сигнали ТСЛ і фосфоресценції, як правило, досить слабкі, що виключає можливість використання монохроматора для дослідження спектрального складу. Тому спектральний розподіл випромінювання оцінювався за допомогою набору оптичних фільтрів, що ставилися між вікном кріостата і входом фотопомножувача. Вимірювання ТСЛ проводились у двох різних режимах — при нагріванні зразка з постійною швидкістю 0.15 К/с і в режимі фракційного термовисвічування [132, 133].

Кінетика фосфоресценції вимірювалася на дуже великих часах затримки, 1–10<sup>3</sup> с, після виключення збудження на тому ж обладнанні, на якому вимірювалася ТСЛ, але при сталій температурі. Час накопичення сигналу 1 с. Деталі методики вимірювання фосфоресценції можна знайти в роботі [134] і принципово аналогічні раніше описаним методикам [135].

**2.1.2. Експериментальні результати, їх аналіз і пояснення.** Слід відмітити наступні особливості проведених експериментів. Насамперед, всі зразки повністю відповідають моделі кремнієвих нанокристалітів в оксидній матриці. Безперечно, ІК є “чистішою” для теоретичного аналізу системою. Особливістю ПК є можливість переходів між сусідніми нанокристалітами, а також можливість присутності, нехай навіть в мізерній кількості, продуктів травлення.

Далі, енергія збуджуючого випромінювання для обох джерел лежить в межах 3.5–4.5 еВ. Очевидно, при таких енергіях нанокристаліт і оксидну матрицю можна вважати незалежними системами в тому розумінні, що енергії народжених носіїв явно не вистачає для переходів між обома системами. З другого боку, тунельними переходами між нанокристалітом і глибокими дефектами в SiO<sub>2</sub> можна знехтувати через зазвичай малу концентрацію останніх, а отже велику

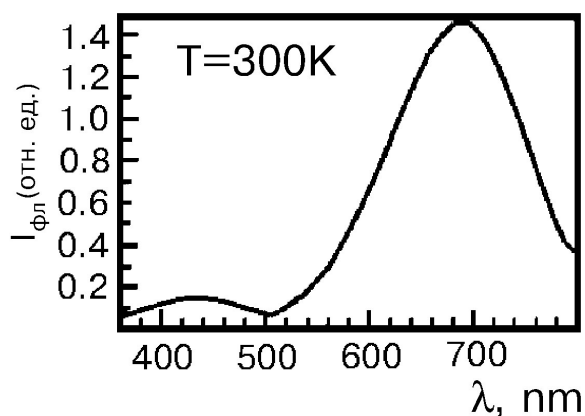


Рис. 2.1. Типовий спектр ФЛ досліджуваних зразків.

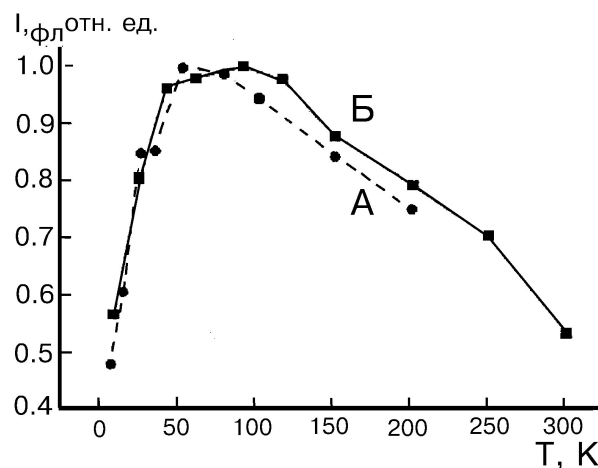


Рис. 2.2. Температурна залежність інтегральної інтенсивності ФЛ. Інтенсивність збудження становить: А) 1 кВт/см², Б) 20 кВт/см².

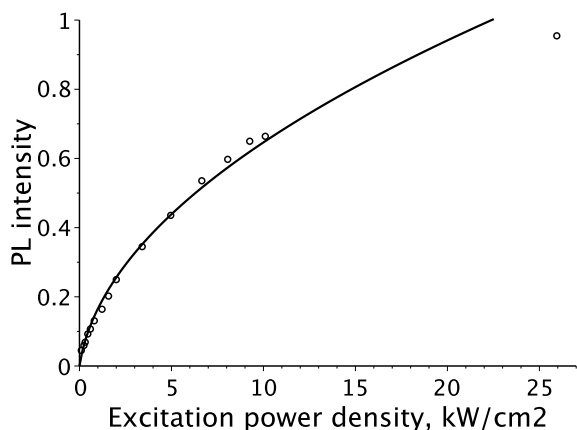


Рис. 2.3. Типова залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від інтенсивності збуджуючого світла для ПК: точки – експеримент, лінія – формула (2.1).

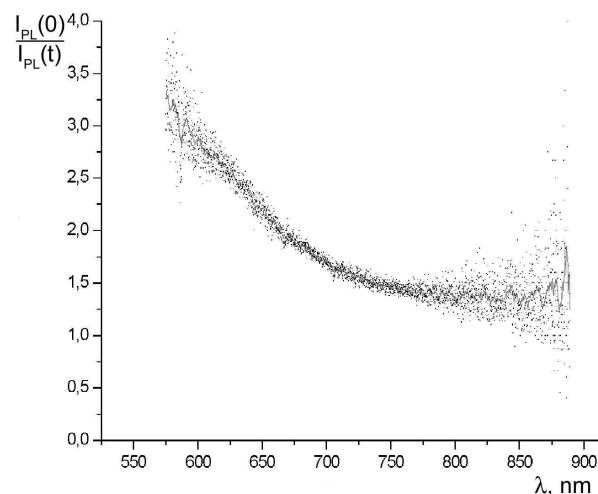


Рис. 2.4. Спектральна залежність відношення початкової інтенсивності ФЛ до інтенсивності через 1 год. після початку вимірювань.

відстань між ними. Отже, ФЛ є адитивною сумою ФЛ нанокристалів (з шаром  $\text{SiO}_x$ ) і ФЛ аморфного  $\text{SiO}_2$ . Для ПК природно очікувати більшого внеску від ФЛ матриці.

Перейдемо до самих результатів. Вони є типовими для нанокремнію, тому більша частина пояснень винесена в перший розділ. Спектр ФЛ досліджуваних зразків зображений на рис. 2.1. Спостерігається основна смуга з максимумом близько 680 нм (1.8 еВ) для ПК і 740 нм (1.7 еВ) для ІК, а також слабка синя смуга при 450 нм (2.7 еВ). Температурна залежність інтегральної інтенсивності основної смуги (рис. 2.2) також має звичну для нанокремнію форму.

Залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від інтенсивності збудження (рис. 2.3) має явно нелінійний характер. Якщо перевести інтенсивність падаючого випромінювання в кількість фотонів, що потрапляє за одиницю часу в одиницю об'єму глибини довжини хвилі світла  $\lambda$  (при енергіях більших 2.5 еВ) за очевидною формулою

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{\lambda \hbar \omega} = \frac{I}{2\pi \hbar c},$$

то 1 кВт/см² відповідатиме проходженню одного фотона в  $\text{нм}^3$  за кожні 20 пс. Оскільки при енергіях більших 2.5 еВ поглинання в кремнії і нанокремнії на довжині хвилі світла майже повне

[36], одержане число дає верхню оцінку швидкості генерації електрон-діркових пар. Все ж треба враховувати менший, але близький до одиниці числовий множник, що характеризує частку випромінювання, поглинутого нанокристалітами (решту поглинає оточуюче середовище). Зокрема, для нанокристаліту розміром 4 нм матимемо середній інтервал між генераціями пар близько 1 нс при інтенсивності поглинутого збудження 1 кВт/см<sup>2</sup>. Цей час істотно перевищує час релаксації, в цьому розумінні при інтенсивностях поглинутого збудження до 10 кВт/см<sup>2</sup> можна вважати, що електрон-діркові пари генеруються поодинокі. З іншого боку часи випромінювальної рекомбінації в нанокристаліті на три порядки вищі, тому починаючи з 0.001 кВт/см<sup>2</sup> необхідно враховувати накопичення носіїв в нанокристаліті і перехідному шарі і пов'язану з цим Оже-рекомбінацію їх, а починаючи з 0.01 кВт/см<sup>2</sup> треба враховувати квадратичну по числу пар інтенсивність рекомбінації.

Оцінити кількісно вищевказані ефекти і якісно описати криву на рис. 2.3 можна в найпростішій моделі балансу носіїв в нанокристаліті:

$$\dot{n} = -\nu n - \alpha n^2 + q,$$

де  $n$  – кількість електрон-діркових пар,  $\nu = \nu_r + \nu_{nr}$  – інтенсивність випромінювальної рекомбінації плюс фонові безвипромінювальні рекомбінації,  $\alpha n^2$  описує Оже-рекомбінацію,  $q$  – обернений час генерації електрон-діркових пар, а нанокристаліти з центрами гасіння люмінесценції вважаємо “темними” і взагалі не враховуємо. В стаціонарному режимі одержимо

$$I = \nu_r n \sim \sqrt{1 + q/q_0} - 1, \quad (2.1)$$

де  $q_0 = \nu^2/4\alpha$  – інтенсивність збудження, починаючи з якої проявляється квадратичний по числу пар Оже-процес. Якщо прийняти частку “нетемних” нанокристалітів 10%, то для  $q_0$  матимемо оцінку 0.1 кВт/см<sup>2</sup>, що дає добре узгодження з експериментальними даними, як це видно з рис. 2.3. Ситуацію можна було би краще прояснити ретельним вивченням залежності ФЛ від інтенсивності і часу збудження в широкому діапазоні зміни цих величин за умови адекватної оцінки долі поглинутої нанокристалітами енергії.

Спостерігається довгочасова деградація ФЛ (рис. 2.4). Ефект проявляє спектральну і температурну чутливість і найбільш виражений на короткохвильовій частині основної смуги при гелієвій температурі, причому при нагріванні зразків до кімнатної температури спектр випромінювання відновлюється. Останнє пояснюється тим, що при низьких температурах термічна реструктуризація центрів гасіння люмінесценції сповільнена і деградація сильніша, а нагрівання якраз пришвидшує цей процес. Крім того, при низьких температурах захоплені на пастки носії довше там знаходяться, пролонгуючи Оже-процеси. Спектральна залежність в “перекладі” на розміри нанокристалітів спричинена двома факторами. По-перше, механічні напруження в перехідному шарі більші для малих нанокристалітів, що сприяє дефектоутворенню. І по-друге, відношення фіксованого “радіуса дії” локалізованого дефекту до розмірів нанокристаліта зростає зі зменшенням розмірів останнього.

Крива висвічування ТСЛ, яка зображена жирною лінією на рис. 2.5, після спектральної селекції розпадається на дві складові. Перша – вузький низькотемпературний пік при 25 К, відповідаючий синій смузі ФЛ. Це узгоджується з уже згаданою роботою [113], в якій при дослідженні кінетики згасання синьої смуги ФЛ було встановлено, що крім основної наносекундної складової при низьких температурах з'являється секундна компонента згасання. Друга складова ТСЛ – широка безструктурна крива, що простягається аж до 200 К і пов'язана з основною смугою ФЛ нанокремнію. Як видно з кривих 2-4 на рис. 2.5, спектральної залежності цієї кривої в межах основної смуги не спостерігається, з чого можна зробити висновок, що спектр пасткових станів генетично пов'язаний з перехідним шаром і не залежить від розмірів нанокристаліта.

**2.1.3. Фосфоресценція поруватого кремнію.** З наявних експериментальних даних найцікавішими виявилися результати вимірювання фосфоресценції ПК, наведені на рис. 2.6. Після показникового висвічування основної смуги ФЛ залишається післясвітіння зі степеневою кінетикою згасання, пов'язане зі звільненням носіїв з пасток з широким розподілом енергій активації, на що вказують дані ТСЛ.

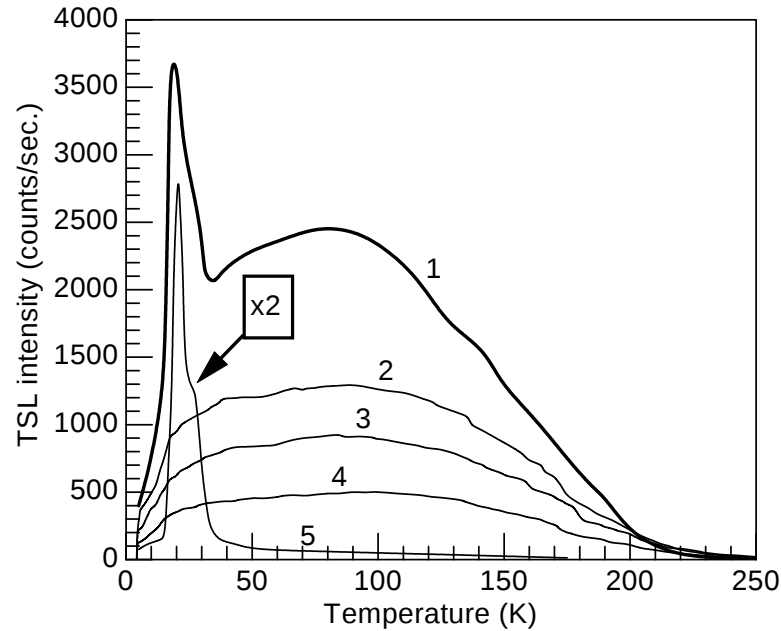


Рис. 2.5. Криві висвічування ТСЛ для ПК: 1) сумарний сигнал ( $\lambda < 800$  нм); 2)  $\lambda > 640$  нм; 3)  $\lambda > 690$  нм; 4)  $\lambda > 730$  нм; 5)  $\lambda < 580$  нм.

Статистичний аналіз кривих згасання, зроблений в додатку Д, дозволяє знайти  $\beta$ , результат наведений на рис. 2.7. Для більшості кривих  $\beta < 1$ , тобто в даній системі спостерігається аномалія бекерелевого показника. Будучи меншим одиниці, бекерелів показник повинен, очевидно, змінюватися з часом, тому на рис. 2.7 він відкладений в залежності від величини  $T \lg \Gamma t$ , чому саме так і як визначити  $\Gamma$  буде пояснено нижче.

*Пояснення рис. 2.7 становить одну з основних задач дисертації.*

## 2.2. Модель фотолюмінесценції

**2.2.1. Вибір і обґрунтування моделі фотолюмінесценції: загальні положення.** Слід зауважити, що ФЛ в цілому і особливо її довгочасова компонента багато в чому нагадує люмінесценцію кристалофосфорів так, що поглинання світла відбувається в нанокристаліті, а рекомбінація відбувається як в нанокристаліті (відповідник внутрішньоцентрової люмінесценції), так і з переносом збудження на центри люмінесценції в перехідному шарі  $\text{SiO}_x$  (там же знаходяться центри гасіння люмінесценції). Ознаками такої відповідності є широка спектральна смуга висвічування, фіксований спектральний діапазон цієї смуги, степеневе згасання довгочасової асимптотики люмінесценції, висока чутливість до незначних структурних змін матеріалу. Тому ідеї теорії кристалофосфорів [136, 137] можуть бути використані при аналізі ФЛ нанокремнію.

Якісна картина ФЛ нанокремнію була викладена в підрозділі 1.5. Кількісний опис значно спроститься, якщо не цікавитися ультрашвидкими явищами (наносекунди і швидше). Тоді релаксацію електронів можна вважати миттєвою (а рекомбінаційні процеси, процеси делокалізації носіїв у межах нанокристаліта, стрибки носіїв між локалізованими станами протікають ще швидше), описуючи всю систему кінетичним рівнянням Паулі, яке схематично записується як

$$\frac{dP_C}{dt} = \sum_{C'} (P_{C'} w_{C'C} - P_C w_{CC'}), \quad (2.2)$$

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  $C'$  (середнє число переходів за

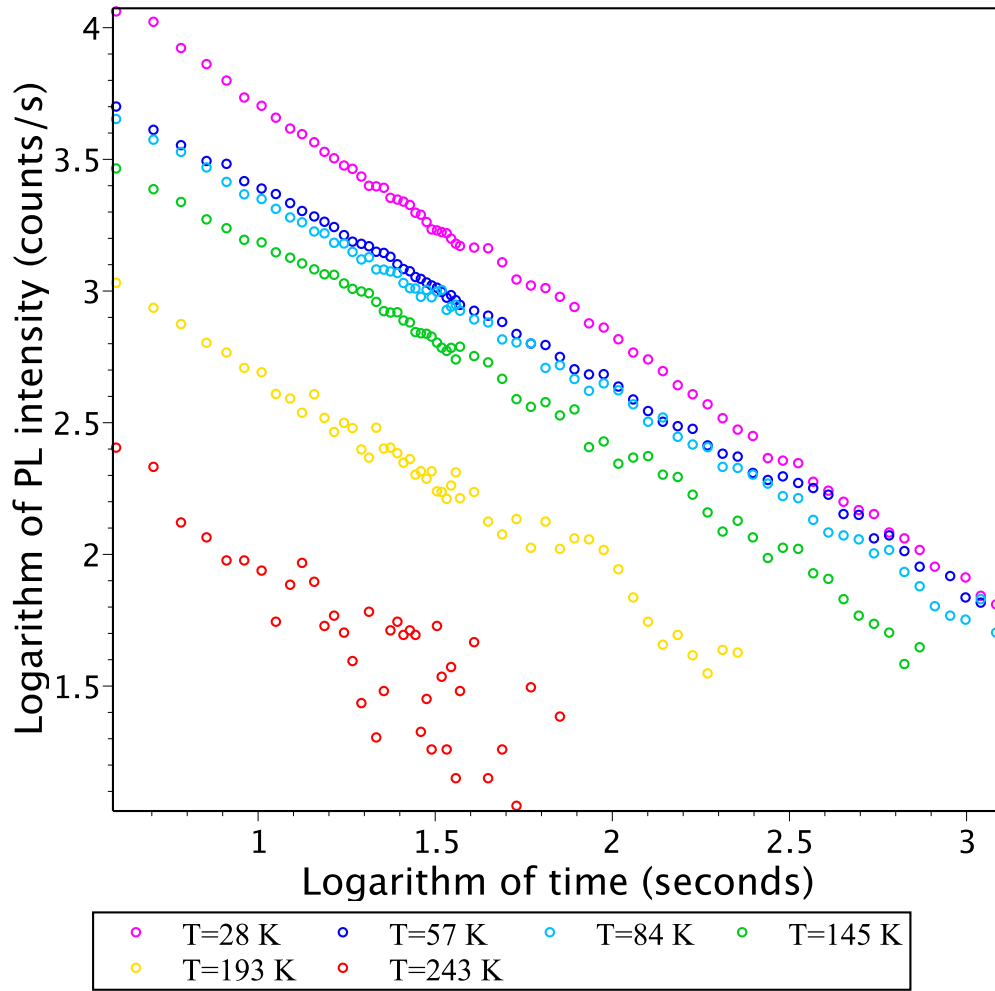


Рис. 2.6. Кінетика згасання фосфоресценції поруватого кремнію. Наведені криві для шести температур, зверху вниз: 28, 57, 84, 145, 193, 243 K.

одиницю часу). Частоти переходів повинні задовольняти умову детального балансу

$$\frac{w_{CC'}}{w_{C'C}} = \exp \frac{E_C - E_{C'}}{T}, \quad (2.3)$$

де  $E_C$  – значення повної енергії системи в конфігурації  $C$ . В загальному випадку переходи між конфігураціями відповідають двом типам процесів:

- рух частинок, причому стрибки різних частинок, будучи миттєвими, відбуваються по чергово;
- реакції, що призводять до зміни числа частинок кожного сорту.

У застосуванні до нанокремнію під частинками розуміються електрони і дірки (коротко – носії). Відповідно до аналізу, проведеного в першому розділі, необхідно враховувати локалізовані стани двох класів: просторово локалізовані пастки в шарі  $\text{SiO}_x$ , а також стани, делокалізовані в межах нанокристаліта. Перші зазвичай одночастинкові, або двочастинкові типу автолокалізованого екситона чи, рідко, двозарядного дефекту. В нанокристаліті може одночасно знаходитися кілька носіїв, однак вони швидко рекомбінують за рахунок Оже-процесу. В геометрії нанокремнію можна вважати, що рухаються лише окремо електрони і дірки – енергія зв'язку екситона значно менша за бар'єри, які треба подолати при русі. Ми не розглядаємо великих нанокристалітів (умовно  $>10$  нм), які практично не світяться – там треба було б враховувати рух носіїв і екситонів всередині нанокристаліта. Переходи між конфігураціями зі зміною числа частинок це фотозбудження – утворення електрон-діркової пари та їх рекомбінація в різних каналах.

**2.2.2. Аналіз моделі.** Викладений вище підхід цілком стандартний і найбільш загальний для опису стрибкового транспорту. Деталізація вимагає як мінімум знання електронної структури

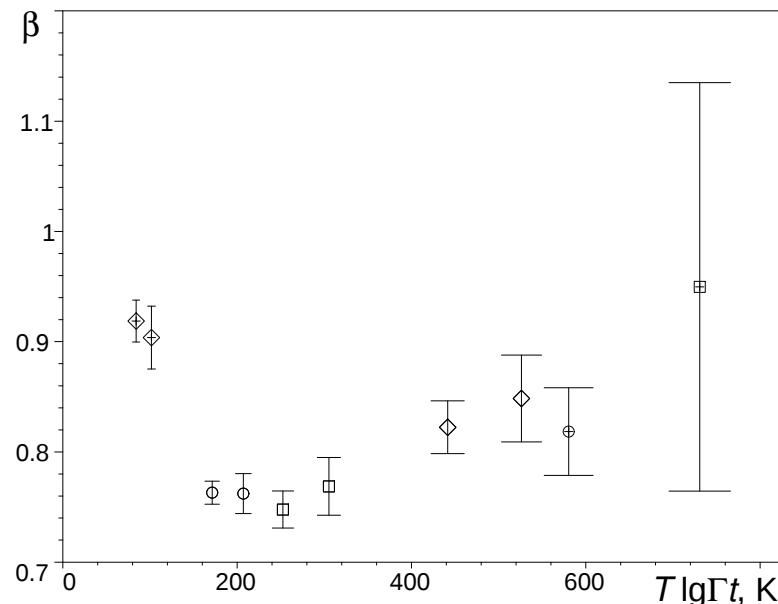


Рис. 2.7. Залежність бекерелевого показника від температури і часу. Параметр  $\Gamma^{-1} = 0.02$  с. Ширина засічок пропорційна інтервалу усереднення. Символи різних температур ті ж, що й на рис. 2.6.

системи. Реальні ж наноструктури типу тих, які досліджувалися в наведених вище експериментах, мають надзвичайно складну неоднорідну геометричну будову, яка до того ж істотно змінюється від зразка до зразка. Тому про визначення точної електронної будови і частот переходів не може йти мови. Цього й не потрібно, бо експериментальні факти по фотолюмінесценції носять універсальний характер. Це означає, що повинні бути спрощені моделі, що описують весь спектр явищ в цілому і аномалію  $\beta < 1$  зокрема. Ми оберемо шлях у два етапи: в цьому розділі розглянемо найпростіше аналітично розв'язне наближення ефективного середовища. Не дивлячись на його універсальність, воно, як виявляється, не дає головного ефекту, але його аналіз дозволяє виявити основні проблеми. В останньому ж розділі ми сформулюємо мінімальну модель, яка повністю пояснює кінетику згасання фосфоресценції, а також її модифікації, більш наближені до реальності, щоб переконатися у стійкості ефекту.

Для здійснення цього плану необхідно чітко уявляти, які принципові ефекти виникають в даній моделі, які з них істотні для пояснення аномалії  $\beta < 1$ , а які другорядні. Особливості кінетики рекомбінації в системах зі стрибковим транспортом і споріднених системах визначаються наявністю чи відсутністю таких факторів:

- великої дисперсії розподілу частот переходів;
- неупорядкованості частот переходів;
- дифузійно контрольованої рекомбінації;
- міжчастинкової взаємодії<sup>1</sup>.

За відсутності перелічених факторів фотолюмінесценція має показникову або мультипоказникову кінетику згасання. Це системи без істотного переносу збудження: міжзонна рекомбінація в окремо взятому нанокристаліті, світіння напряму збуджених центрів люмінесценції тощо. При наявності великої дисперсії розподілу часів випромінювальної рекомбінації кінетика згасання переважно степенева з  $\beta > 1$ , що випливає з умови скінченності випроміненої енергії. Таку кінетику мають кристаллофосфори з тунельним поверненням збудженого електрона на іон [127]. Транспорт носіїв у неупорядкованому середовищі характеризується такими особливостями як ефекти протікання (перколяції), локалізація, стрибки зі змінною довжиною стрибка (variable range hopping), тощо. Дифузія в таких системах аномальна — середньоквадратичне зміщення росте не лінійно з часом, а за степеневим законом. Саме ефект руху носіїв у неупорядкованому середовищі з великою дисперсією розподілу частот переходів і дає  $\beta < 1$ , що буде показано в останньому розділі. Останні ж

<sup>1</sup>В це поняття ми не включаємо рекомбінаційну взаємодію.

два фактори є другорядними для поставленої задачі. Рекомбінація, що протікає в умовах дифузії (стрибкового руху) носіїв має степеневу кінетику згасання (наближення середнього поля дає квадратичну залежність, на великих часах істотні ефекти сегрегації). У випадку міграції пар носіїв (екситонів, локалізованих збуджень) залежність розтягнуто-показникова. В будь-якому разі ефект проявляється лише у великих об'ємах дифузії<sup>2</sup> в той час, як нанокристаліт з перехідним шаром являє собою просторово обмежену систему, хоча й із значним розділенням носіїв. До того ж довгочасова асимптотика люмінесценції, як випливає з експериментальних фактів, відповідає одиночним актам люмінесценції з розрахунку на нанокристаліт. Тому якісно природа аномалії  $\beta < 1$  не може визначатися ефектом дифузійно контрольованої рекомбінації, хоча для точного кількісного опису необхідно і його врахувати. Те саме стосується міжчастинкової взаємодії. Сама по собі вона дає нетривіальні ефекти як от кулонівську блокаду або недифузійну кінетику кореляцій флуктуацій густини адсорбатів [138]. Проте на великих часах, де проявляється аномалія  $\beta < 1$ , концентрація носіїв надзвичайно мала.

Залишаючи таким чином лише перші два фактори, будемо вважати рекомбінацію різних пар носіїв незалежною одна від одної (наближення гемінальних пар). Переважно рухливість одного з типів носіїв значно нижча за рухливість іншого, тому вважатимемо один з носіїв нерухомим. Це, очевидно, не впливає на якісний перебіг процесу, а проявляється лише в тому, що при низьких температурах, тобто при великій дисперсії розподілу частот переходів, один з пари носіїв першим попадає в достатньо глибоку пастку, з якої вже не виходить. Тому врахування ефекту руху обох носіїв зводиться до адекватної зміни розподілу заселення пасток нерухомим носієм. Також у такому наближенні гемінальних пар можна легко врахувати і взаємодію носіїв. Отже, *весь процес люмінесценції зводиться до стрибкового руху носія на центр люмінесценції*. Саме ця модель буде детально розглянута в останньому розділі, вона й дає  $\beta < 1$ .

## 2.3. Максимально спрощена модель

**2.3.1. Наближення ефективного середовища.** Навіть у наближенні гемінальних пар необхідно знати розташування локалізованих станів та частоти переходів між ними. Однак електронна структура системи надзвичайно складна і крім того змінюється від одного нанокристаліту до іншого і від зразка до зразка [36]. Можна лише робити ті чи інші припущення загального характеру стосовно цих величин. Тому для аналізу експериментальних фактів розумно скористатися наближенням ефективного середовища на базі моделі яка:

- була б аналітично розв'язною;
- обернена задача була би змістовною і розв'язною;
- універсальна відносно деталей процесів;
- грубо інтегрально враховувала б усі описані в попередньому параграфі ефекти;
- більш-менш адекватно описувала би перші два ефекти.

Такою може слугувати найпростіша двостанова модель люмінесценції: при збудженні система опиняється в першому стані, а потім переходить у другий стан, з якого відбувається миттєва рекомбінація (тобто без можливості повернення в перший стан). Є ансамбль таких систем, який характеризується усередненою по системам густиною розподілу часу переходу в другий стан  $f(t)$ . Тоді залежність інтенсивності люмінесценції від часу дається виразом

$$I(t) = qf(t), \quad (2.4)$$

де стала  $q$  – проінтегрована по часу інтенсивність випромінювання. Розподіл часу переходу зазвичай показниковий, тобто імовірність стрибка в даний момент часу не залежить від передісторії. Тоді

$$I(t) = q \langle we^{-wt} \rangle, \quad (2.5)$$

<sup>2</sup>Взагалі кажучи, ефекти бімолекулярної реакції типу  $\dot{n} \sim n^2$  проявляються і в малих об'ємах, при великих концентраціях, але це не має відношення до розглядуваної системи.

де усереднення проводиться по частотах переходів  $w$ , розподіл яких і визначає ефективне середовище. Зауважимо, що з математичної точки зору вибір показникового розподілу не обмежує загальності, оскільки формально  $f$  — це лапласів перетвір густини розподілу частот, помноженої на  $w$ .

Дана модель адекватно описує два типи фосфоресценції. В першому (так звана внутрішньо-центрова люмінесценція) центри люмінесценції мають два збуджених рівня: довгоживучий нижній і короткоживучий верхній. Це поширена ситуація, оскільки переважно найнижчий збуджений стан молекули триплетний, і в дипольному наближенні переходи в основний синглетний стан заборонені. При опроміненні система переходить в один зі збуджених станів. Ця система розібрана в додатку Г, в цьому випадку частота переходів  $w$  у формулі (2.5) дається виразом (1.4). Кінетика люмінесценції в даному випадку показникова або мультипоказникова, якщо параметри, що входять у формулу (1.4), змінюються від центра до центра.

В другому типі фосфоресценції типовому для лужно-галоїдних кристалофосфорів центри люмінесценції іонізуються, а іонізований носій локалізується в пастці поблизу центра. Його повернення на центр зазвичай тунельне термічно активоване. В цьому випадку частоти переходів даються формулою (див. наприклад [139, с.72–79])

$$w_{if} = \Gamma_{if} e^{-E_A/T}, \quad (2.6)$$

де індекси  $i$  та  $f$  відповідають початковому і кінцевому станам,

$$E_A = \begin{cases} 0, & E_i > E_f, \\ E_f - E_i, & E_i < E_f \end{cases} \quad (2.7)$$

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

$$\Gamma_{if} = \nu_0 e^{-R_{if}}, \quad (2.8)$$

де  $R_{if}$  — безрозмірна тунельна товщина бар'єру, в квазікласичному наближенні пропорційна просторовій відстані між локалізованими рівнями, а  $\nu_0$  — стала порядку частоти руху електрона в потенціальній ямі, що формує локалізований стан (вона максимальна в резонансі, при  $E_i = E_f$ ). Строго кажучи, температурна залежність у формулі (2.6) коректна лише в наближенні  $T \ll E_A$  однофоновного переходу, для вищих температур формула дає лише грубу оцінку, яка задовольняє умову детального балансу. Більш того, стала  $\nu_0$  не стала, а пропорційна густині фононних станів на частоті  $|E_i - E_f|/\hbar$ , перенормований на взаємодію фононів з даним електронним переходом [139, с.76].

Якщо розподіли величин, що входять у формулу (2.6), необмежені, то замість мультипоказникової кінетики згасання люмінесценції одержимо повільнішу часову залежність. Зокрема, якщо дисперсії безрозмірних величин  $R$  і  $E_A/T$  великі у порівнянні з одиницею, то одержимо наближено степеневе згасання з показником близьким до одиниці (див. наприклад [140] і посилання там).

Вираз (1.4) функціонально близький до виду (2.6), де енергією активації довгоживучого стану є різниця між рівнями  $\Delta E$ . Крім того, у випадку надбар'єрних переходів їх частота дається також формулою виду (2.6), де  $E_A$  — висота енергетичного бар'єра. Тому не обмежуючи сильно загальності, надалі приймемо вираз (2.6) для частоти переходів, який разом із формулою (2.5) дає кінетику згасання люмінесценції в наближенні ефективного середовища. З огляду на формули (2.6) і (2.8) зручно ввести позначення

$$u = R - \bar{R} + \frac{E_A}{T}, \quad \text{тобто } w = \Gamma e^{-u}, \quad (2.9)$$

де  $\bar{R}$  – деяке середнє значення тунельної товщини<sup>3</sup> і, відповідно,  $\Gamma$  – середнє значення  $\Gamma_{if}$ . Тоді (2.5) набуде вигляду

$$I(t) = q\Gamma \int_0^\infty \exp(-u - \Gamma t e^{-u}) \varphi(u) du, \quad (2.10)$$

де  $\varphi$  – щільність функції розподілу величини  $u$ .

Насамкінець зробимо очевидне зауваження, що всі усереднення треба проводити з урахуванням розподілу заповнених станів.

**2.3.2. Наближення великих часів.** У випадку фінітного дискретного розподілу величини  $u$  все дуже просто: кінетика люмінесценції визначається сумою кількох показниково згасаючих компонент з різними часами висвічування. Для неперервного розподілу з'являються особливості в довгочасовій асимптотиці люмінесценції, які визначаються, очевидно, хвостом розподілу величини  $u$ . Тут можливі дві принципово різні ситуації. Якщо розподіл обмежений, тобто існує максимальне значення  $u_{\max}$ , то кінетика згасання буде мультипоказниковою, а її довгочасова асимптотика буде визначатиметься  $u_{\max}$ . В протилежному випадку довгочасова кінетика повільніша за показникову: розтягнуто показникова для гаусових хвостів і степенева для показникових і повільнішо-спадних хвостів (в останньому випадку гіперболічна).

Щоб знайти довгочасову асимптотику інтеграла (2.10) скористаємось асимптотичними методами обчислення інтегралів типу метода перевалу [141]. Перший випадок обмеженого розподілу  $u$  елементарний: записавши (2.10) у вигляді

$$I(t) = q\Gamma \int_0^{u_{\max}} e^{-u-tS(u)} \varphi(u) du,$$

де  $S(u) = \Gamma e^{-u}$ , бачимо, що довгочасова асимптотика визначається поведінкою  $S$  поблизу мінімуму, тобто в околі точки  $u_{\max}$ . Тоді [141] при  $t \rightarrow \infty$ :

$$I(t) \sim q\Gamma e^{-u_{\max}} \frac{e^{-tS(u_{\max})}}{tS'(u_{\max})} \varphi(u_{\max}) = qt^{-1} \exp(-\Gamma t e^{-u_{\max}}) \varphi(u_{\max}),$$

тобто маємо показникове згасання з часом життя  $\Gamma^{-1} e^{-u_{\max}}$ .

Другий випадок складніший, а саме він нас і цікавить. Запишемо (2.10) у вигляді

$$I(t) = q\Gamma \int_0^\infty e^{-S(u)} du,$$

де

$$S(u) = \Gamma t e^{-u} + u - \ln \varphi(u),$$

причому на відміну від попереднього випадку в  $S$  треба включати ще дві складові, які необмежені при  $u \rightarrow \infty$ . Тепер мінімум функції  $S$  лежить всередині інтервалу інтегрування. Точка мінімуму  $u_0$  визначається з рівняння

$$u_0 = \ln \Gamma t - \ln b(u_0), \quad (2.11)$$

де  $b = 1 - (\ln \varphi)'$ . Головний член асимптотики при  $t \rightarrow \infty$  матиме вигляд [141]

$$I(t) \sim q\Gamma \sqrt{\frac{2\pi}{S''(u_0)}} e^{-S(u_0)}.$$

Після тотожних перетворень одержимо

$$I(t) \sim q\sqrt{2\pi} \frac{b}{\sqrt{b+b'}} t^{-1} e^{-b} \varphi, \quad (2.12)$$

де скрізь стоїть аргумент  $u_0$ .

---

<sup>3</sup>Смисл віднімати  $\bar{R}$  полягає в тому, що параметр  $\Gamma$  дає характерну частоту переходів у системі, в той час як частота  $\nu_0$  відповідає часам квантової динаміки. І саме величину  $\Gamma$  можна оцінити за кривими згасання фосфоресценції (див. підрозділ 2.5).

Інтерпретація одержаних формул прозора: в середньому в даний момент часу  $t$  “висвічуються” носії з частотою переходів  $e^{-u_0}$ . Чим більший час спостереження  $t$ , тим далі в бік зростання  $u_0$  ми рухаємося, що видно з того, що величина

$$\frac{du_0}{d \ln t} = \frac{b}{b + b'} \quad (2.13)$$

завичай додатна. Ці міркування наводять на думку, що дослідження довгочасової асимптотики дозволяє “прозондувати” функцію розподілу  $\varphi$ , що й буде пізніше розібрано детальніше.

Використовуючи (2.13) одержимо бекерелів показник у вигляді

$$\beta = -\frac{d \ln I}{d \ln t} = b \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{(b' + b'')}{(b + b')^2} \right]. \quad (2.14)$$

Наприклад, якщо хвіст розподілу  $u$  показниковий,  $\varphi \sim e^{-\alpha u}$ , то  $b = 1 + \alpha \equiv \beta$ , тобто одержимо чисте степеневе згасання.

Окремої уваги потребує випадок гіперболічного згасання, коли  $\beta \approx 1$ . Як видно з (2.14), така ситуація виникає коли  $|(\ln \varphi)'| \ll 1$ , тобто  $|\varphi'| \ll \varphi$ . Неважко бачити, що ця умова еквівалентна наявності широкого хвоста розподілу величини  $u$ . Справді, починаючи з деякого  $u$  функція  $\varphi$  є монотонно спадною. Саме цей хвіст нас і цікавить, тому для простоти викладок вважаємо, що функція  $\varphi$  монотонна вже починаючи з нуля — зсувами і перепозначеннями цього завжди можна добитися. Кількісною величиною, що характеризує ширину хвоста, є, очевидно, середнє і воно за умовою велике, звідки

$$\int_0^\infty u \varphi(u) du \gg 1 \equiv \int_0^\infty \varphi(u) du = \int_0^\infty u |\varphi'(u)| du.$$

Тобто в середньому  $|\varphi'| \ll \varphi$ , що й треба було показати.

При гіперболічному згасанні  $\beta \approx b \approx 1$ ,  $u_0 \approx \ln \Gamma t$ , звідки

$$I(t) \sim q \sqrt{2\pi} \frac{\varphi(\ln \Gamma t)}{t}, \quad (2.15)$$

тобто інтенсивність люмінесценції “відстежує” щільність розподілу  $\varphi$ .

Нарешті, щоб одержати  $\beta < 1$ , необхідно, щоб  $(\ln \varphi)' < 0$ . Це означає, що щільність розподілу повинна бути зростаючою на широкому інтервалі (звичайно ж, рано чи пізно вона перейде до спадання). Як далі побачимо, це дуже нетипова для реальних фізичних систем умова.

**2.3.3. Типові приклади кінетики згасання люмінесценції.** Розберемо кілька типових прикладів неперервного розподілу величини  $u$ , зауваживши, що за наявності ще й дискретної компоненти, остання дасть кілька показниково згасаючих доданків у сумарному сигналі люмінесценції. Для компактності записів покладемо в цьому пункті  $q = 1$  і  $\Gamma = 1$ .

Рівномірний розподіл на проміжку  $(0, u_{\max})$ :

$$I(t) = \frac{\exp(-te^{-u_{\max}}) - \exp(-t)}{u_{\max} t} \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\exp(-te^{-u_{\max}})}{u_{\max} t}.$$

Така часова залежність на практиці виглядає як розтягнута експонента  $\exp(-at^s)$  з показником  $s$ , що з ростом часу повільно зростає до 1.

Гаусів хвіст,  $\varphi \sim e^{-\alpha(u-\bar{u})^2}$ . Тут  $b(u) = 1 + 2\alpha(u - \bar{u})$ , і рівняння (2.11) на  $u_0$  набуває вигляду

$$te^{-u_0} = 1 + 2\alpha(u_0 - \bar{u}).$$

Його точний розв’язок

$$u_0 = \bar{u} - \frac{1}{2\alpha} + W\left(\frac{t}{2\alpha} e^{-\bar{u} + \frac{1}{2\alpha}}\right),$$

де  $W$  – функція Ламберта<sup>4</sup>, при  $t \gg \alpha \ln t$  наближено дорівнює

$$u_0 = \ln t - \ln(2\alpha \ln t) + o(1),$$

<sup>4</sup>Розв’язок рівняння  $W(z)e^{W(z)} = z$ .

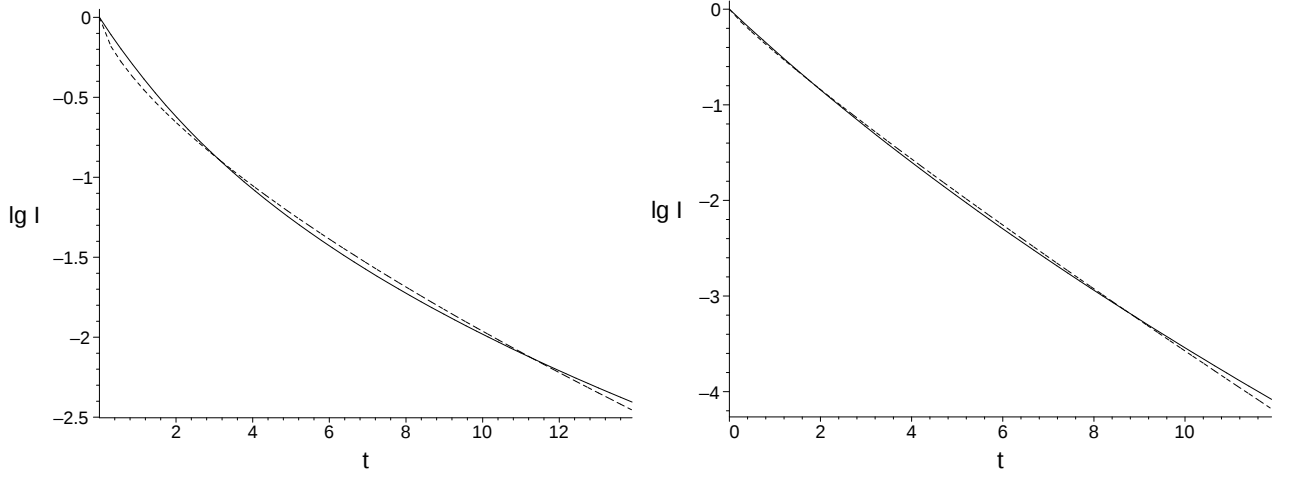


Рис. 2.8. Апроксимація розтягнутою експонентою (штрихова лінія) кривої згасання ФЛ (суцільна лінія), розрахованої за формулою (2.10) з гаусовим розподілом з  $\bar{u} = 1$ . Зліва:  $\alpha = 1$ ,  $s = 0.68$ ; справа:  $\alpha = 8$ ,  $s = 0.9$ .

що дає

$$\ln I(t) \approx -\alpha \ln^2 t - (2\alpha + 1) \ln t.$$

Така часова залежність на практиці виглядає як розтягнута експонента  $\exp(-at^s)$  з показником  $s$ , що з ростом часу повільно спадає від 1, і на скінченному проміжку добре апроксимується останньою з деяким фіксованим  $s$ , що проілюстровано на рис. 2.8. Проте ця апроксимація мало-змістовна, оскільки по  $s$  не відновлюються параметри гаусового розподілу, а є лише тенденція: чим менше  $s$ , тим більша дисперсія розподілу  $u$ .

Показниковий хвіст,  $\varphi = se^{-su}$ . Точний розв'язок:

$$I(t) = st^{-s-1} \gamma(s+1, t),$$

де  $\gamma$  – неповна гамма функція. При  $t \rightarrow \infty$  одержимо наведений у попередньому пункті результат:

$$I(t) = \Gamma(s+1)st^{-s-1},$$

тобто чисте степеневе згасання. Доречно зауважити, що гаусів розподіл можна записати й у вигляді  $\varphi \sim e^{-su-\alpha u^2}$ , звідки видно, що при малих  $\alpha$  матимемо наближено степеневе згасання, яке на великих часах пришвидшується.

Степеневий хвіст,  $\varphi \sim u^{-s}$ ,  $s > 1$ . Тут  $b(u) = 1 + su^{-1}$ , і  $u_0 \approx \ln t$ , звідки

$$I(t) \sim \frac{1}{t \ln^s t}$$

— гіперболічне згасання з

$$\beta \approx 1 + \frac{s}{\ln t}.$$

Немонотонний розподіл,  $\varphi = \frac{s^{n+1}}{n!} u^n e^{-su}$ . Точний розв'язок:

$$I = \frac{s^{n+1}}{n!} \left( -\frac{\partial}{\partial s} \right)^n \frac{\gamma(s+1, t)}{t^{s+1}} =$$

$$\left( \frac{s}{s+1} \right)^{n+1} {}_{n+1}F_{n+1}(s+1, \dots, s+1; s+2, \dots, s+2; -t),$$

$$\beta = t \left( \frac{s+1}{s+2} \right)^{n+1} \frac{{}_{n+1}F_{n+1}(s+2, \dots, s+2; s+3, \dots, s+3; -t)}{{}_{n+1}F_{n+1}(s+1, \dots, s+1; s+2, \dots, s+2; -t)},$$

де  ${}_pF_q$  – узагальнена гіпергеометрична функція. Враховуючи, що  $b(u) = 1 + s - nu^{-1}$ , при  $t \rightarrow \infty$  одержимо  $u_0 \approx \ln t - \ln(1+s)$  і

$$\beta \approx 1 + s - \frac{n}{\ln t},$$

отже при  $1 \ll \ln t < ns^{-1}$  спостерігатиметься аномалія  $\beta < 1$ .

Одержані в цьому і попередньому пунктах результати можна підсумувати у вигляді таблиці:

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

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

## 2.4. Мерехтіння люмінесценції

В рамках розвинуеного в пункті 2.2.1 загального підходу до опису люмінесценції нанокремнію можна побудувати і модель мерехтіння ФЛ. Строго кажучи, треба врахувати всі процеси, розглянуті в пункті 1.5.4. Принципові труднощі викликає опис переходів у випадку багаточастинкових станів нанокристаліта, особливо Оже-процеси. Тому обмежимося випадком малих інтенсивностей збуджуючого випромінювання, тим більше що саме тоді явище мерехтіння проявляється виразніше. В наявних теоретичних роботах робляться ще додаткові спрощення залежно від специфіки поставленої задачі [128, 129, 130, 131, 142, 143, 144, 145, 146, 147]. Цим шляхом підемо й ми, дотримуючись тієї ідеології, що й у випадку фосфоресценції: якщо повністю адекватна теоретична модель надто складна для розв'язання (а найголовніше — для подальшого аналізу), слід розглянути мінімальну модель явища, яка б описувала і мерехтіння, і фосфоресценцію.

Взагалі кажучи, треба розглянути два принципово різні механізми гасіння ФЛ: Оже-процеси і центри безвипромінювальної рекомбінації. Перший канал універсальний і постійно існуючий для КТ, другий — ні. Тому далі враховуватимемо лише Оже-ефект, другий канал завжди “руками” можна додати при спрощеному підході.

**2.4.1. Модель мерехтіння.** Почнемо з досить загальної моделі. По-перше, прийнемо швидкість Оже-процесів нескінченною, тобто якщо в нанокристаліті крім електрон-діркової пари є ще носії, то миттєво відбувається Оже-рекомбінація. І по-друге, вважатимемо, що рекомбінація відбувається лише з участю носіїв, що знаходяться в нанокристаліті. Це і є, власне, модель “ідеального” мерехтіння, тобто якщо нанокристаліт порожній або в ньому знаходиться рівно один електрон і одна дірка, то система перебуває у випромінюючому (“On”) стані, в решті ж випадків КТ не світить (“Off”-стан)<sup>5</sup>. Пасткові стани електронів маркуватимемо верхніми індексами  $\alpha, \beta, \dots$ , дірок — нижніми  $\sigma, \tau, \dots$ . Положення носія в нанокристаліті позначатимемо нульовим значенням індексу. Таким чином, наприклад, стан  $(\alpha\beta\gamma)_{\sigma 00}$  означає дві дірки в нанокристаліті та три електрони і одну дірку в оточуючому шарі.

Система кінетичних рівнянь (2.2), описуючих часову еволюцію носіїв у КТ, досить об'ємна за розміром, тому ми подамо її у вигляді графічної схеми конфігураційного простору і можливих переходів до чотиричастинкових станів включно, що зображено на рис. 2.9. Читається ця схема (і виписуються рівняння системи (2.2)) таким чином: вузли позначають стани, причому в центральній смузі розташовані “On”-стани, решта — “Off”-стани. Стрілки позначають переходи, зокрема, “exc”/“rec” — фотозбудження/рекомбінація одної електрон-діркової пари, “esc $^{\alpha}$ ” — захоплення електрона пасткою  $\alpha$  в оточуючому шарі (в результаті термічно активованого переходу, Оже-процесу або при фотозбудженні), при тому що нанокристаліт залишається пустим, “esc $_0^{\alpha}$ ” — те ж саме, але в нанокристаліті залишається одна дірка, “ret $^{\alpha}$ ” — повернення електрона з пастки

<sup>5</sup>Без прийнятих наближень мерехтіння неідеальне, тобто замість “On”- і “Off”-станів система почергово знаходиться в стані підвищеної і пониженої світності.

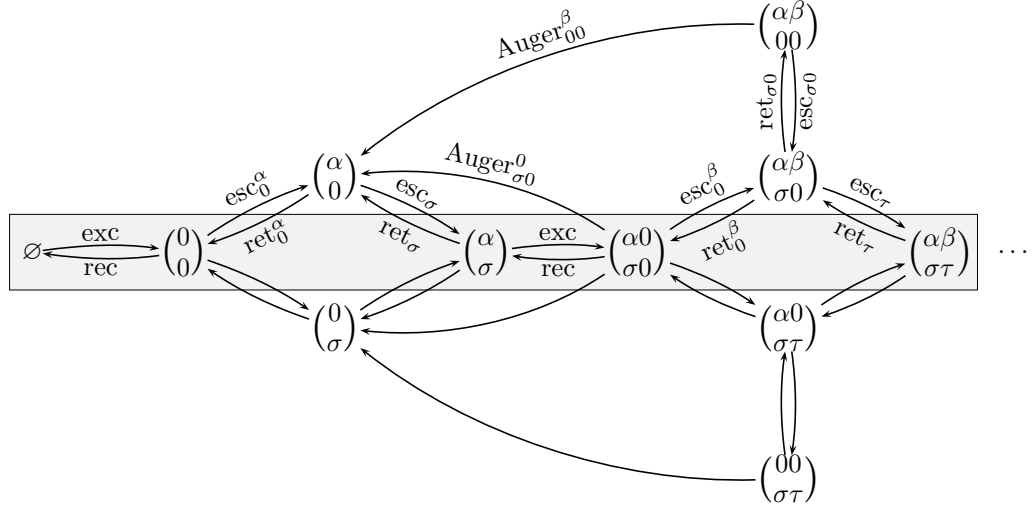


Рис. 2.9. Схема кінетичних процесів в моделі “ідеального” мерехтіння ФЛ (пояснення див. в тексті).

$\alpha$  в порожній нанокристаліт (в результаті термічно активованого переходу), “ret $^\alpha$ ” – те ж саме, але в нанокристаліті була дірка, “Auger $^\alpha_{00}$ ” – повернення електрона з пастки  $\alpha$  в нанокристаліт з двома дірками і миттєва Оже-рекомбінація така, що дірка залишається в нанокристаліті. Решта переходів читаються аналогічно. Переходи, що відповідають стрибковому транспорту захоплених носіїв в межах оточуючого шару не виводять за межі вузла схеми, тому вони не позначені, але мають на увазі. Смісл прийнятих позначень переходів полягає в тому, що частоти переходів з однаковими індексами майже не залежать від конфігурації решти частинок, які знаходяться в оточуючому шарі. Тому й продовження вправо схеми 2.9 тривіальне — просто збільшується кількість носіїв у пасткових станах.

Інтенсивність випромінювання дається виразом

$$I(t) = \nu_r \sum_{C \in \mathcal{L}} P_C(t), \quad (2.16)$$

де  $\nu_r$  – обернений час випромінювальної рекомбінації електрон-діркової пари (як згадувалося вище, не залежить від розташування захоплених у пастки носіїв),  $P_C$  – розв’язок кінетичного рівняння (2.2) для розглядуваної системи, а множина  $\mathcal{L}$  складається зі станів типу  $(0, \dots)$ , тобто з електрон-дірковою парою в нанокристаліті. Стаціонарний розв’язок описує деградований стан КТ. Кінетика згасання ФЛ дається виразом (2.16), у якому треба покласти  $w_{\text{exc}} = 0$ , тобто викреслити відповідні стрілки на рис. 2.9.

Фосфоресценція формально виокремлюється з повного сигналу ФЛ наступним чином. В момент виключення збуджуючого випромінювання покладаємо  $P_C = 0$  для всіх  $C \in \mathcal{L}$ , бо це та частина сигналу люмінесценції, яка висвічується показниково. Розв’язавши кінетичне рівняння з такими початковими умовами, за формулою (2.16) знайдемо інтенсивність фосфоресценції.

Розподіл тривалості “On”-інтервалів, з урахуванням загальновідомих властивостей марковських ланцюгів, дається формулою

$$\langle w_C e^{-w_C t} \rangle, \quad (2.17)$$

де  $w_C \equiv \sum_{C'} w_{CC'}$  – обернений час життя стану  $C$ , а усереднення проводиться по всіх “On”-станах. Ця ж формула залишається і для “Off”-інтервалів.

**2.4.2. Зв’язок з кінетикою згасання фосфоресценції.** Власне, детальне вивчення явища мерехтіння виходить за рамки теми дисертації. Проаналізуємо лише зв’язок між кінетикою згасання фосфоресценції і розподілом “Off”-інтервалів, які описуються візуально однаковими формулами (2.5) і (2.17). Для цього розглянемо максимально спрощений варіант викладеної вище теоретичної моделі. По-перше, швидкість рекомбінації електрон-діркових пар в нанокристаліті покладемо нескінченною, тобто стани на рис. 2.9, сполучені стрілками “exc”/“rec” об’єднуються.

Далі, вважатимемо, що захоплюються на пасткові стани тільки носії одного знаку, для конкретності електрони, що означає, що нижню частину рис. 2.9 слід викреслити. Нарешті, обмежимося однозарядними станами КТ і не враховуватимемо стрибковий транспорт електронів по пасткових станах<sup>6</sup>. В результаті конфігураційний простір системи складатиметься з незарядженого “On”-стану, імовірність якого позначимо  $p_0$ , і однократно заряджених “Off”-станів із захопленням на пастку електроном, імовірність яких позначимо  $p_\alpha$ . Система (2.2) набуде вигляду

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

Для відшукування розподілу “Off”-інтервалів підставляємо стаціонарний розв’язок

$$p_0(\infty) = \left(1 + \sum_{\alpha} \frac{w_{\alpha}^{\text{esc}}}{w_{\alpha}^{\text{ret}}}\right)^{-1}, \quad p_{\alpha}(\infty) = \frac{w_{\alpha}^{\text{esc}}}{w_{\alpha}^{\text{ret}}} p_0(\infty).$$

у формулу (2.17), що дає з точністю до нормувального множника вираз

$$\sum_{\alpha} p_{\alpha}(\infty) w_{\alpha}^{\text{ret}} e^{-w_{\alpha}^{\text{ret}} t} \sim \sum_{\alpha} w_{\alpha}^{\text{esc}} e^{-w_{\alpha}^{\text{ret}} t}. \quad (2.18)$$

Щоб знайти кінетику згасання фосфоресценції врахуємо, що при виключенні збуджуючого випромінювання всі  $w_{\alpha}^{\text{esc}}$ , очевидно, обнулюються в прийнятому наближенні нескінченно швидкої рекомбінації. Розв’язавши тривіальне кінетичне рівняння з початковими умовами  $p_{\alpha}(\infty)$ , одержимо в точності вираз (2.18).

Таким чином в цій простій моделі щільність розподілу “Off”-інтервалів співпадає з часовою залежністю інтенсивності згасаючої фосфоресценції. Уважніший погляд на вираз (2.18) показує, що ця особливість виконується не тільки для стаціонарного стану (деградованої КТ), коли строго визначені функції розподілу “On”/“Off”-інтервалів, але й у будь-який момент часу. В реалістичніших моделях такої тотожності немає, але природно очікувати кореляцію розподілу інтервалів пониженої світності і кінетики згасання фосфоресценції. На превеликий жаль, прямі експериментальні дані порівняння відсутні. У всякому випадку спостережуваний в роботі [128] ступеневий розподіл “Off”-інтервалів для ПК узгоджується з експериментальними даними по фосфоресценції, наведеними в пункті 2.1.3.

## 2.5. Аналіз довгочасової кінетики згасання як метод дослідження пасткових станів

Одним з найживаніших методів дослідження пасткових станів є метод ТСЛ, який дозволяє відновити ефективний розподіл енергій активації пасткових станів [148] (нагадаємо, що розподіл враховує реальне заповнення пасток). Ми покажемо, що те ж саме можна одержати з довгочасової кінетики згасання і з’ясуємо практичну цінність такого методу. Зауважимо, що в позначеннях попередніх пунктів  $u = E_A/T$ , тому всі вищенаведені формули переносяться на розподіл енергій активації.

**2.5.1. Метод ТСЛ.** Спершу нагадаємо методику відновлення ефективного розподілу енергій активації в методі ТСЛ [1]. При одержанні наведених вище експериментальних даних використовувався фракційний режим нагрівання, що являє собою суперпозицію повільного лінійного нагрівання і невеликих за амплітудою (до 10 K) осциляцій температури. Головна перевага такого методу полягає в тому, що звичайні методи обробки кривих ТСЛ досить неточні, або взагалі незастосовні у випадках неперервного розподілу пасток по енергіям, або коли дискретні пастки

<sup>6</sup>У випадку нанокремнію цій моделі найкраще відповідає ІК.

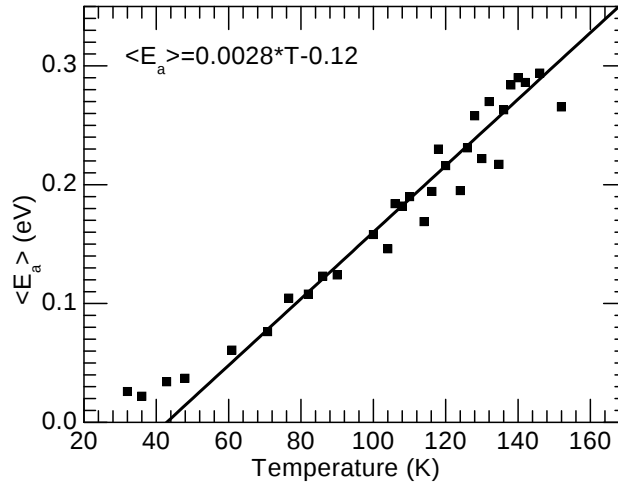


Рис. 2.10. Температурна залежність середньої енергії активації  $E_A$ .

мають дуже близькі енергії активації. Метод фракційного термовисвічування, будучи модифікацією методу початкової ділянки, має більшу точність і роздільну здатність. Ефективна середня енергія активації  $E_A$  визначається в кожному циклі температурної осциляції за формулою

$$E_A = - \frac{d \ln I(T)}{d(1/T)}, \quad (2.19)$$

де  $I$  – інтенсивність сигналу ТСЛ на підйомі циклу осциляцій. Ця формула пов'язує шкалу температур, в якій знімається крива висвічування, зі шкалою енергій, в якій нам треба одержати функцію розподілу  $\varphi$ . Остання ж обчислюється за формулою [133]

$$\varphi(E_A(T)) \sim \frac{I(T)}{dE_A/dT}. \quad (2.20)$$

Застосовуючи цю методику до експериментальних даних по ТСЛ, одержимо шкалу енергій активації, зображену на рис. 2.10. Починаючи з 50 K, що еквівалентно 50 меВ, вона майже лінійна, тому за формулою (2.20) крива висвічування, зображена на рис. 2.5, на цій ділянці прямо пропорційна щільності розподілу енергій активації. При менших температурах похідна  $dE_A/dT$  зменшується, тому сигнал ТСЛ занижений. На жаль, значна дисперсія точок на початковій ділянці рис. 2.10 не дає можливості надійно відстежити область енергій активації до 100 меВ. Однак якісно спостерігається тенденція зменшення функції  $\varphi$  при малих енергіях. Це є ознакою немонотонності розподілу енергій активації, а саме так і повинно бути при  $\beta < 1$ !

**2.5.2. Відновлення розподілу енергій активації по довгочасовій кінетиці згасання: методика і приклади.** Обернена задача люмінесценції полягає у відновленні функції розподілу часів переходу по кінетиці згасання. З математичної точки зору вона проста: як зазначалося вище у формулі (2.5), функція  $q^{-1}I(t)$  є не чим іншим як лапласовим перетвором функції<sup>7</sup>  $w\tilde{\varphi}(w)$ . Однак добре відомо, що процедура обернення лапласового перетвору істотно спирається на аналітичні властивості образу, як функції комплексної змінної. Тому задача чисельного обернення є некоректною в тому розумінні, що сукупність значень комплексної функції на скінченній множині точок не містить інформації про її аналітичні властивості. Тобто відновлення прообразу можливе лише в класі функцій з наперед заданими аналітичними властивостями. Тому обернена задача люмінесценції вирішується окремо для різних типів кінетики згасання.

Найпростіший випадок — дискретний розподіл часів життя. Це нелінійна задача апроксимації кривої згасання сумою показниково згасаючих компонент [149]. З математичної точки зору це пошук прообразу за умови того, що особливі точки функції-образу це прості полюси на від'ємній осі і їх скінченна кількість.

<sup>7</sup>Тильда над  $\varphi$  поставлена, щоб не ототожнювати цю функцію з раніше вживаною  $\varphi$ .

У випадку неперервного розподілу часів життя “без хвостів” (клас фінітних функцій) задача складніша і методики урізноманітнюються [149, 150, 151, 152]. Найуніверсальнішим видається метод максимуму ентропії [151], у випадку ФЛ нанокремнію він був успішно використаний у роботі [122].

В рамках же дисертації нас цікавить випадок степеневого згасання люмінесценції, тобто клас повільноспадних функцій розподілу, до яких застосування стандартних методик необґрунтоване. Зокрема, метод максимуму ентропії, який непогано працює навіть для “широкого” логарифмічно нормального розподілу, проблематичний для гамма-розподілу з показниковим хвостом [151].

Для коректної постановки задачі обмежимося реалістичним випадком явно вираженого степеневого згасання, тобто коли  $\beta$  мало змінюється з часом (в логарифмічному масштабі):

$$\left| \frac{d\beta}{d \ln t} \right| \ll 1 \quad (2.21)$$

— це умова застосовності описаної нижче методики. Її ще можна записати у вигляді  $|b'/b| \ll 1$ , що впливає з таких міркувань:

$$\frac{d\beta}{d \ln t} \approx \frac{b'}{b} \frac{du_0}{d \ln t} \approx \frac{b'}{b}.$$

В цьому випадку  $b \approx \beta$ , і тоді формула (2.11) стає явною:

$$u_0 = \ln \frac{\Gamma t}{\beta(t)}. \quad (2.22)$$

Вона пов’язує шкалу часів зі шкалою досліджуваної величини  $u$ . З рівняння (2.12) знайдемо щільність розподілу:

$$\varphi \left( \ln \frac{\Gamma t}{\beta(t)} \right) = \frac{tI(t)e^{\beta(t)}}{q\sqrt{2\pi\beta(t)}} \quad (2.23)$$

— це і є основна формула обернення. У неї входять дві невідомі сталі: стала часу переходу  $\Gamma^{-1}$  та інтегральна інтенсивність випромінювання  $q$ , причому саме степеневій складовій люмінесценції, тому що може бути присутня і показниково згасаюча компонента. Саме цей випадок ми маємо для нанокремнію, де є флуоресценція – основний сигнал і фосфоресценція – післясвічення. Тому зазвичай обидві сталі експериментально визначити по одній лише кривій згасання неможливо. Врешті-решт це не є серйозною перешкодою, оскільки стала  $\Gamma$  всього-на-всього визначає нуль відлік шкали  $u$ , а стала  $q$  взагалі входить мультиплікативно. Якщо ж їх треба таки визначити, то у випадку, коли  $u = E_A/T$ , достатньо провести вимірювання для кількох значень температури, а невідомі сталі визначити умовою “зшивання” одержаних кривих для  $\varphi$ . Принагідно перепишемо формулу (2.23) для цього випадку:

$$\varphi \left( T \ln \frac{\Gamma t}{\beta} \right) = \frac{tI(t)e^{\beta(t)}}{Tq\sqrt{2\pi\beta(t)}}. \quad (2.24)$$

Приклади застосування викладеної методики при відомих  $\Gamma$  і  $q$  наведені на рис. 2.11 — метод “працює”.

**2.5.3. Відновлення розподілу енергій активації по експериментальним даним.** Застосуємо розвинену методику до кривих згасання фосфоресценції ПК. Насамперед зауважимо, що умова (2.21) виконується, що видно навіть візуально по кривим згасання на рис. 2.6. Далі, на практиці зручніше працювати з логарифмом щільності розподілу. Спершу визначаємо параметр  $\Gamma$  так, щоб кути нахилу країв суміжних кривих максимально співпадали для всіх з’єднань. Одержимо  $\Gamma^{-1} = 0.02$  с з допустимим відхиленням у два рази в той чи інший бік. Це ж саме значення  $\Gamma$  було використане при побудові рис. 2.7. Далі підбором параметра  $q$ , свого для кожної кривої, суміщаємо суміжні криві по вертикалі. Таким чином відновлений розподіл зображений на рис. 2.12, а параметри  $q$  — на рис. 2.13. Температурна залежність інтегральної інтенсивності фосфоресценції добре апроксимується залежністю  $q \sim e^{-\alpha T}$ , де  $\alpha = 5$  меВ.

Загалом одержані результати узгоджуються з результатами обробки кривих ТСЛ: щільність ефективного розподілу енергій активації зростає, сповільнюючи свій ріст при 50 меВ, далі (переходячи на криву ТСЛ)  $\varphi$  досягає пологого максимуму при 150 меВ. Природу походження такої немонотонної щільності з’ясовуватимемо далі.

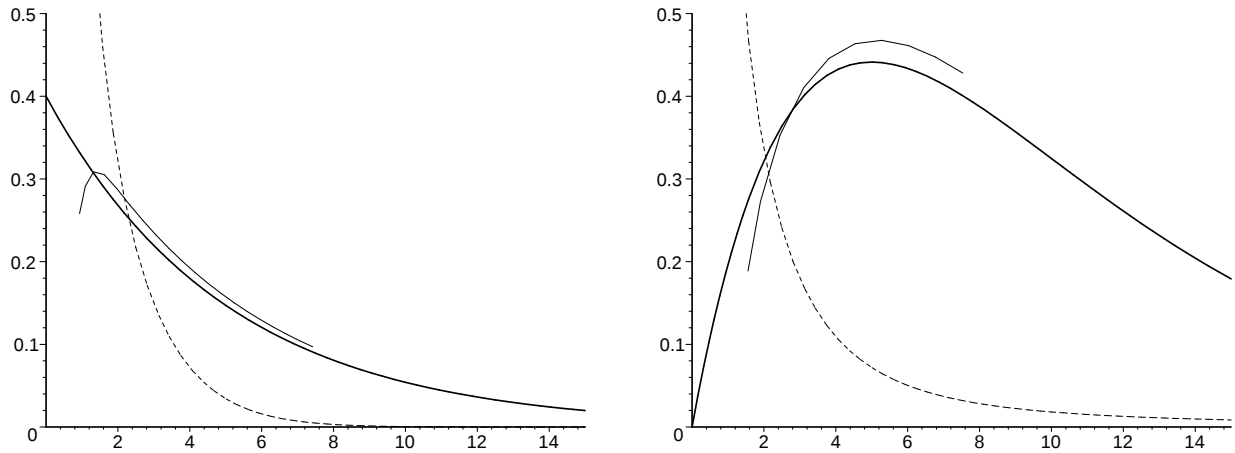


Рис. 2.11. Точна (жирна лінія) і відновлена (тонка лінія) щільності розподілів величини  $u$  для двох прикладів:  $\varphi = se^{-su}$  (зліва) і  $\varphi = s^2 ue^{-su}$  (справа) для  $s = 0.2$ . Для відновлення використовувалася крива згасання в часовому діапазоні від 2 до 2000. Штриховою лінією позначено значення критерія застосовності  $b'/b$ , відмітки на осі ординат відповідають саме цій величині.

**2.5.4. Практична цінність методу.** В ідеалі, як показує рис. 2.11, метод відновлення ефективного розподілу енергій активації за кривою згасання люмінесценції працює прекрасно. При його ж практичному використанні треба враховувати наступне. Час входить в аргумент щільності розподілу в (2.24) під логарифмом. Це означає, що для відновлення значної ділянки функції  $\varphi$  необхідно вимірювати сигнал люмінесценції на протязі дуже широкого інтервалу часу. А з урахуванням степеневі часової залежності це означає, що сигнал падає при цьому на порядки. На практиці дуже складно проміряти такий широкий діапазон інтенсивностей. Тому треба проводити вимірювання для різних температур. З одного боку це додатково дасть можливість визначити параметр  $\Gamma$  і інтегральні інтенсивності  $q(T)$  степеневі компоненти люмінесценції, хоча процедура визначення першого параметра зовсім не проста. З іншого боку  $\Gamma$  може змінюватися з температурою і дуже сильно — це пов'язано з тим, що величини  $\Gamma_{if}$  у формулі (2.6) мають зазвичай дуже широкий розподіл (це нагадує ефект стрибкового транспорту зі змінною довжиною стрибка). Крім того, визначення  $\beta$  вимагає диференціювання кривої згасання, а ця задача відноситься до класу математично некоректних (ця ж сама проблема є і в методі ТСЛ — формула (2.20)). Ще одною складністю методу є проблема дослідження хвоста функції  $\varphi$  — в цій області сигнал дуже слабкий. Це добре видно на прикладі ПК — ми не змогли досягнути навіть максимуму функції  $\varphi$ . В методі ТСЛ вдається, здавалося б, пройти значно більшу ділянку кривої, однак методика відновлення широкого неперервного розподілу для ТСЛ ще недостатньо розроблена, щоб це було надійним результатом. Якщо ж порівнювати ці два методи, то в основі їх лежить одне й те ж явище — люмінесценція термічно звільнених з пасток носіїв, тому основні проблеми у них спільні. Перевагою методу ТСЛ є практична простота схеми — одержав криву висвічування — і це вже є результат, навіть якщо не робити подальшу обробку даних. А дослідження кривих згасання вимагає подальшої математичної обробки, та й треба проміряти кілька кривих. Технічною складністю дослідження кривих згасання є дуже широкий діапазон інтенсивностей сигналу. Складністю ж метода ТСЛ є необхідність чіткої зміни температури однорідно по всьому зразку у всьому температурному інтервалі. Крім того, для дослідження одного й того ж діапазону енергій активації в методі ТСЛ потрібні істотно нижчі температури. Зокрема в нашому випадку крива на рис. 2.12 починається з 5 меВ, а на рис. 2.10 метод ТСЛ починає працювати з 40 меВ.

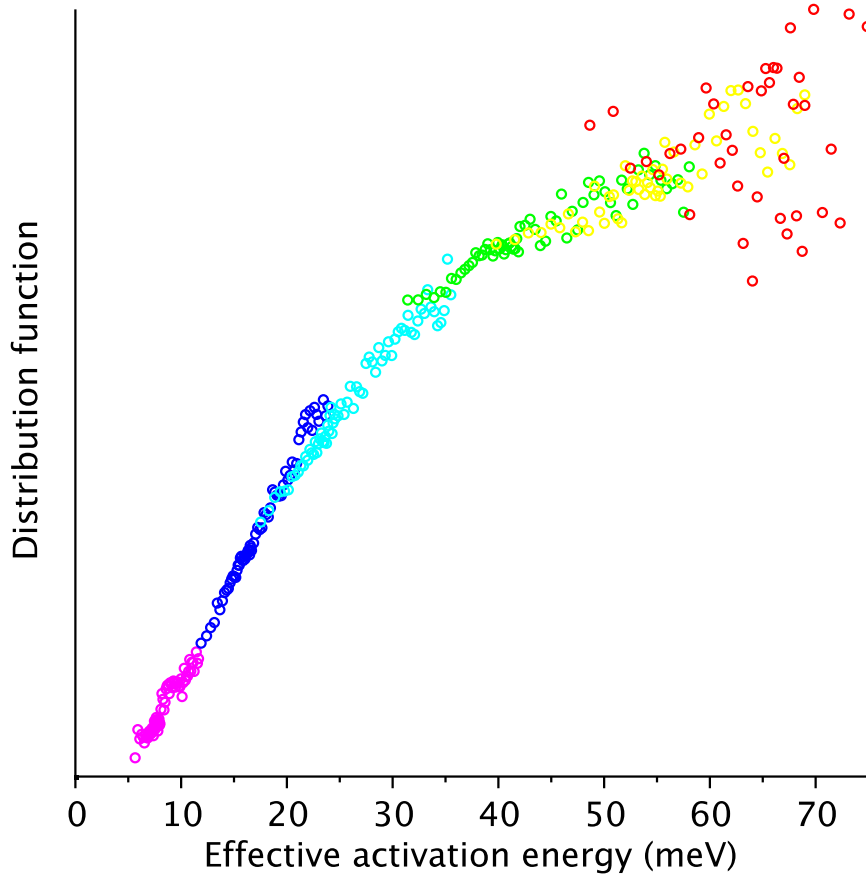


Рис. 2.12. Логарифм щільності ефективного розподілу енергій активації (з точністю до нормування), відновлений за кривими згасання з рис. 2.6. Символи точок такі ж як на рис. 2.6. Параметр  $\Gamma^{-1} = 0.02$  с, параметри  $q(T)$  наведені на рис. 2.13.

## 2.6. Можливі пояснення аномально малого бекерелевого показника в мінімальній моделі

Щоб пояснити природу немонотонності відновленого за експериментальними даними ефективного розподілу енергій активації (рис. 2.12) необхідно насамперед пов'язати його з розподілом рівнів енергії. Нехай  $\rho$  – щільність розподілу рівнів енергії локалізованих станів з урахуванням їх заповнення. Знехтуємо, як це зазвичай роблять, кореляціями рівнів енергії у формулі (2.7). Розподіл енергій активації має дискретну компоненту – імовірність  $\Phi_0$  того, що енергія активації нульова, і неперервну  $\varphi$ , аргумент якої додатний. Остання знаходиться за формулою

$$\varphi(E) = \int \int \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E) \rho(\varepsilon_i) \rho(\varepsilon_f) d\varepsilon_i d\varepsilon_f = \int \rho(\varepsilon) \rho(\varepsilon + E) d\varepsilon \quad (2.25)$$

(межі інтегрування визначаються розподілом). Перша ж

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \int \int \theta(\varepsilon_i - \varepsilon_f) \rho(\varepsilon_i) \rho(\varepsilon_f) d\varepsilon_i d\varepsilon_f = \int \left( \int^{\varepsilon_i} \rho(\varepsilon_f) d\varepsilon_f \right) \rho(\varepsilon_i) d\varepsilon_i \\ &\equiv \int \left( \int^{\varepsilon_i} \rho(\varepsilon_f) d\varepsilon_f \right) d \left( \int^{\varepsilon_i} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \right) = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Наприклад, для нормального і показникового розподілів формула (2.25) дає

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) \implies \varphi(E) = \frac{1}{\sqrt{16\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{4\sigma^2}\right), \\ \rho(\varepsilon) &= s e^{-s\varepsilon} \implies \varphi(E) = \frac{1}{2} s e^{-sE}. \end{aligned}$$

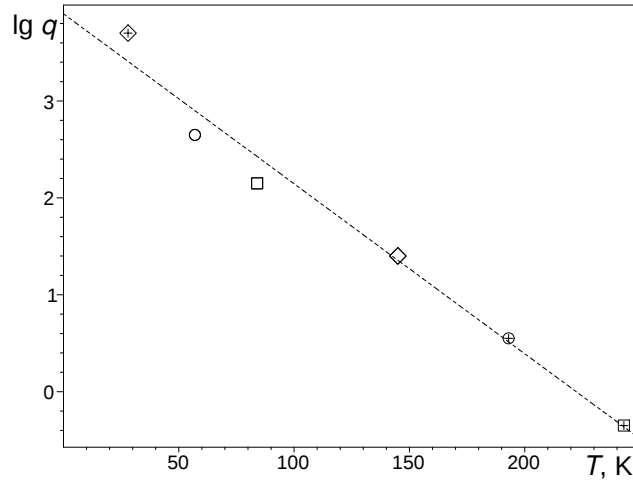


Рис. 2.13. Логарифм оцінки інтегральної інтенсивності фосфоресценції (див. рис. 2.12). Штрихова лінія має обернений коефіцієнт нахилу 5 меВ. Така “перевернута арреніусова” залежність іноді спостерігається для безвипромінювальних процесів [153].

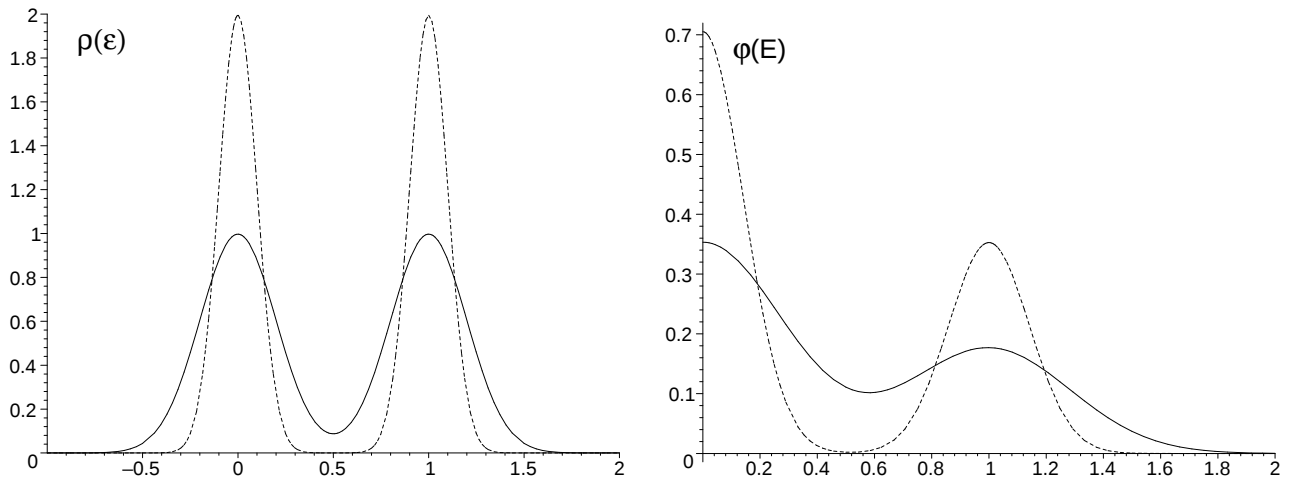


Рис. 2.14. Приклад бімодального розподілу рівнів енергії (зліва) і відповідний йому розподіл енергій активації (справа). Тут функція  $\rho(\epsilon)$  є сумою двох нормальних розподілів з дисперсією 0.04 (суцільна лінія) і 0.01 (пунктирна лінія).

Тепер якщо функція розподілу рівнів енергії бімодальна, тобто зосереджена біля двох піків на відстані  $\Delta E$  один від одного, то природно очікувати “провал” в розподілі енергій активації в області між нулем і  $\Delta E$ . Наприклад, для бімодального нормального розподілу

$$\rho(\epsilon) = \frac{1-c}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma'^2}} \exp\left(-\frac{(\epsilon - \Delta E)^2}{2\sigma'^2}\right),$$

матимемо (див. рис. 2.14)

$$\begin{aligned} \varphi(E) = & \frac{(1-c)^2}{\sqrt{16\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{4\sigma^2}\right) + \frac{c^2}{\sqrt{16\pi\sigma'^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{4\sigma'^2}\right) \\ & + \frac{c(1-c)}{\sqrt{8\pi(\sigma^2 + \sigma'^2)}} \left[ \exp\left(-\frac{(\epsilon - \Delta E)^2}{2(\sigma^2 + \sigma'^2)}\right) + \exp\left(-\frac{(\epsilon + \Delta E)^2}{2(\sigma^2 + \sigma'^2)}\right) \right]. \end{aligned}$$

Однак у випадку нанокремнію фізична природа можливої бімодальності незрозуміла. Крім того щільність розподілу в цьому випадку має максимум у нулі, а відновлена нами функція на рис. 2.12 не має його.

В іншому варіанті пояснення відсутності малих енергій активації можна шукати відповідь у специфічній кореляції (так би мовити “антикореляції”) рівнів енергії між якими відбуваються

переходи<sup>8</sup>. Але знову ж таки, фізичні засади цього ефекту для нанокремнію туманні. Наявність зовнішнього поля, кулонівської енергії чи варізонності в принципі призводять до кореляції просторово сусідніх рівнів енергії, але не такої як треба.

Зовсім інший підхід до пояснення аномалії  $\beta < 1$  полягає в тому, щоб виходити не з розподілу енергій активації, а згідно формули (2.9), з розподілу тунельної товщини бар'єрів  $R$ . В нашому випадку цей підхід фактично відразу відпадає, оскільки тоді невідомо, як одержати спостережувану температурну залежність  $\beta(T)$ , зображену на рис. 2.7. Але з точки зору питання, коли взагалі можна спостерігати  $\beta < 1$ , слід і його розглянути.

При однорідному розподілі пасток у просторі, щільність розподілу відстаней до них матиме, очевидно, вигляд  $\varphi(r) \sim r^2$ . Нехай в процесі збудження заповнення цих станів відбувається тунельним способом. Тоді в грубому наближенні щільність розподілу заповнених станів буде добутком щільності розподілу “посадочних місць” і імовірності тунелювання, що дасть такий результуючий розподіл тунельної товщини бар'єрів:  $\varphi(R) \sim R^2 \times e^{-R}$ . Оскільки функція  $\varphi$  немонотонна, то здавалося б (див. пункт 2.3.3), в такій системі матимемо  $\beta < 1$ . Але справа в тому, що радіус локалізації пасткових станів у всякому випадку не менший за відстань між ними (інакше не буде локалізації, а виникне псевдозона). Тому при  $R \lesssim 1$  стани відсутні, а при  $R \gtrsim 1$  функція  $\varphi$  монотонна, і потрібний ефект відсутній. Натомість спостерігається степеневе згасання з показником  $\beta \lesssim 2$  (див. пункт 2.3.3). Така картина і спостерігається для певного класу кристалофосфорів [127].

Принципово можливе й інше заповнення пасткових станів, при якому може спостерігатися  $\beta < 1$ . Зокрема, дифузія носіїв після їх збудження робить розподіл заповнених пасткових станів одноріднішим у просторі, приводячи до немонотонного розподілу тунельних товщин.

Підсумовуючи бачимо, що в мінімальній моделі фосфоресценції неможливо пояснити аномалію  $\beta < 1$  і немонотонну температурну залежність  $\beta(T)$ . Тому виникає необхідність розв'язання повноцінної моделі фосфоресценції, з коректним урахуванням транспорту і пере захоплення носіїв, що й буде зроблено чисельними методами в наступному розділі.

## 2.7. Висновки

В цьому розділі було побудовано модель фотолюмінесценції і проаналізовано її теоретично і з огляду на наявні експериментальні дані. Основні етапи роботи і найважливіші результати можна підсумувати в такій логічній послідовності:

- Багатопланові експериментальні дослідження ПК та ІК, виконані співавторами дисертанта, пояснюються в рамках цілісної теоретичної концепції на базі розглянутих у попередньому розділі фізичних властивостей нанокремнію.
- Це дозволило побудувати (не цікавлячись ультрашвидкими нано- і пікосекундними явищами) загальну модель ФЛ нанокремнію на базі кінетичного рівняння Паулі (2.2). Виділяючи найголовніші особливості кінетики фосфоресценції, приходимо до спрощеної робочої моделі цього явища, яка описує стрибковий транспорт і рекомбінацію електрона і дірки, початково розділених і захоплених на пасткові стани оточуючого нанокристаліт шару.
- Основні особливості кінетики ФЛ, методика аналізу її довгочасової асимптотики, а також типові приклади розібрано в мінімальній моделі, яка легко розв'язується в явному вигляді і по суті є наближенням ефективного середовища.
- З фосфоресценцією генетично пов'язане явище мерехтіння ФЛ одиночних КТ, тому воно описується в рамках тих же підходів. Зокрема, розглянуто реалістичну модель, в якій чітко простежується взаємозв'язок між цими двома явищами.

<sup>8</sup>В цьому випадку у формулі (2.25) замість добутку одинарних треба ставити бінарну функцію розподілу.

- Маючи на меті пов'язати теоретичні моделі з наявними експериментальними результатами кінетики згасання фосфоресценції ПК, розроблено методику відновлення ефективного розподілу енергій активації.
- Застосування її до наявних експериментальних даних дало немонотонний розподіл енергій активації.
- Після проведеного таким чином теоретичного аналізу і аналізу експериментальних даних запропоновано кілька можливих варіантів пояснення аномалії  $\beta < 1$  в мінімальній моделі. Ці пояснення є незадовільними для нанокремнію, що зумовлює необхідність розв'язання повноцінної моделі чисельними методами.

## РОЗДІЛ 3

### Кінетика фотолюмінесценції: розв’язання основної моделі

#### 3.1. Математичні аспекти задачі

**3.1.1. Постановка задачі.** Дамо строге математичне формулювання побудованої в підрозділі (2.2) фізичної моделі фосфоресценції нанокремнію. Сукупність локалізованих станів, по яких рухається носій, утворює деяку ґратку  $X$  у тривимірному просторі (метрика звичайного простору нам потрібна для обчислення тунельної товщини між парою вузлів ґратки). При попаданні у виділений вузол ґратки, який назвемо початком координат, носій миттєво рекомбінує з нерухомим носієм протилежного знаку. Еволюція системи описується кінетичним рівнянням Паулі (2.2), яке в даному випадку має вигляд

$$\dot{p}_x = \sum_{y \in X} (p_y w_{yx} - p_x w_{xy}) \quad (3.1)$$

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 (3.1) треба доповнити початковою умовою — задати  $p_x(0)$ .

Частоти переходів  $w_{xy}$  приймаємо у формі (2.6). Енергію активації обчислюємо за формулою (2.7). Повна енергія системи в цій формулі в нашому випадку співпадає з енергією носія в заданому вузлі, яку позначатимемо малою грецькою літерою  $\varepsilon$  (замість великої латинської). Рівні енергії  $\varepsilon_x$  вважаємо сталими (незалежними від часу). Для безактиваційної складової переходу  $\Gamma_{xy}$  розглядатимемо дві моделі: загальну і спрощену. В першій  $\Gamma_{xy}$  обчислюємо за формулою (2.8) з урахуванням (2.9), в якій  $R_{xy} = |x - y|/a$  і  $\bar{R} = 1/a$ , де  $a$  – радіус локалізації, а  $|x - y|$  – евклідова відстань між вузлами. У спрощеній моделі  $\Gamma_{xy}$  дорівнює сталій  $\Gamma$  для найближчих сусідів і нулю в решті випадків так, що загальна модель переходить у спрощену в границі  $a \rightarrow 0$ . Спрощена модель враховує тільки енергетичний безпорядок, в той час як загальна модель бере до уваги і структурний безпорядок у розташуванні вузлів.

Таким чином, сформульована математична модель має наступні параметри:

- просторовий розподіл вузлів,
- розподіл енергії вузлів,
- початкове заселення,
- температура  $T$ , радіус локалізації  $a$  і масштаб часу  $\Gamma^{-1}$ .

Іншими словами, при моделюванні треба задати координати всіх вузлів  $x \in X$ , значення всіх  $\varepsilon_x$  і  $p_x(0)$ , а також зафіксувати числові параметри  $T$  і  $a$ .

Інтенсивність люмінесценції з точністю до нормувального множника дорівнює, очевидно, взятій з протилежним знаком похідній від  $\sum_{x \in X} p_x$ . Використовуючи (3.1), одержимо

$$I(t) \sim - \sum_{x \in X} \dot{p}_x(t) \equiv \sum_{x \in X} p_x(t) w_{x0}. \quad (3.2)$$

**3.1.2. Необхідний математичний апарат.** Рівняння (3.1) є частковим випадком загального кінетичного рівняння:

$$\dot{p}_x = -p_x(\nu_x + w_x) + \sum_{y \in X} p_y w_{yx}, \quad (3.3)$$

де  $\nu_x$  – обернений час життя стану  $x$ , а  $w_x = \sum_y w_{xy}$ . В такий спосіб, зокрема, можна врахувати в нашій моделі скінченну швидкість рекомбінації носіїв, поклавши  $\nu_x = \delta_{x0}\nu_0$ , а рівняння (3.1)

одержимо в граничному переході  $\nu_0 \rightarrow \infty$ . Насправді ж рівняння (3.1) вже має форму (3.3), якщо вилучити вузол  $x = 0$  з простору станів і перегрупувати доданки:

$$\dot{p}_x = -p_x w_{x0} + \sum_{y \neq 0} (p_y w_{yx} - p_x w_{xy}), \quad x \neq 0.$$

З математичної точки зору рівняння (3.3) буде прямим рівнянням Колмогорова для однорідного марковського ланцюга [161, 162, 163], якщо покласти  $\nu = 0$ . Останнє не є істотним, оскільки додаванням до множини станів спеціального “поглинаючого” стану (без повернення), частота переходів у який дорівнює  $\nu_x$ , дозволяє інтерпретувати (3.3) в імовірнісних термінах. Оскільки простір станів утворює ґратку в  $\mathbb{R}^3$ , а частоти переходів узгоджені з евклідовою метрикою, то такий марковський ланцюг описує випадкове блукання на ґратці [160]. Нас цікавлять величини, усереднені по просторовому і енергетичному розподілу вузлів, тому по суті це *задача випадкового блукання у випадковому середовищі* [154, 155, 156, 157, 158]<sup>1</sup>. З іншого боку, рівняння (3.3) можна розглядати і як матричне диференціальне першого порядку [164, 165]<sup>2</sup>.

У матричній формі рівняння (3.3) має компактний вигляд  $\dot{p} = pA$ , де

$$A_{yx} = -(\nu_x + w_x)\delta_{yx} + w_{yx}, \quad (3.4)$$

а його розв’язок можна записати як  $p(t) = p(0)G(t)$ , де  $G(t) = e^{At}$  – функція Гріна рівняння (3.3). Матричні елементи  $G_{yx}$  задовольняють рівняння (3.3) по змінній  $x$  і початкову умову  $G_{yx}(0) = \delta_{yx}$ . Неважко бачити, що функція Гріна є не чим іншим, як перехідною імовірністю:  $G_{yx}(t) = \mathcal{P}\{\mathbf{x}(t) = x \mid \mathbf{x}(0) = y\}$ , де  $\mathbf{x}$  – реалізація марковського ланцюга як випадкового процесу. Стаціонарний розв’язок рівняння (3.3) при  $\nu_x \neq 0$  в загальному випадку нульовий, натомість ця ж система без згасання завжди має нетривіальний розв’язок, який задовольняє рівняння  $\sum_y \pi_x w_{xy} = \sum_y \pi_y w_{yx}$ , тому далі під стаціонарним розв’язком розумітимемо саме це  $\pi_x$ .

Величина  $\Phi = \sum_x p_x$  (або  $\Phi_y = \sum_x G_{yx}$ ) – імовірність виживання, а її похідна, взята з протилежним знаком, у фізичній інтерпретації є інтенсивністю люмінесценції (якщо не враховувати безвипромінювальної рекомбінації):  $I = -\dot{\Phi} = \sum_x p_x \nu_x$ . Важливу характеристику станів дає так звана імовірність першого досягнення  $F_{yx}(t) = \mathcal{P}\{\exists \tau \leq t \mid \mathbf{x}(\tau) = x \mid \mathbf{x}(0) = y\}$ , яка є імовірністю першого попадання частинки в точку  $x$  до моменту часу  $t$ , за умови, що в початковий момент часу вона була в точці  $y$ . Зокрема в нашій задачі  $I(t) = \sum_y p_y(0) \dot{F}_{y0}(t)$ . Зауважимо, що при  $y = x$  значення  $F_{yx}$  малоінформативне:  $F_{xx} = 1$ , тому в теорії ймовірностей функцію  $F_{xx}$  означають дещо інакше, а саме як імовірність першого повернення,  $R_x(t) = \mathcal{P}\{\exists \tau_{1,2} \mid \tau_1 < \tau_2 \leq t \mid \mathbf{x}(\tau_1) \neq x \cap \mathbf{x}(\tau_2) = x \mid \mathbf{x}(0) = x\}$ .

В аналітичних розрахунках у рівнянні (3.3) зручно перейти до лапласових перетворів (маркуємо тильдою зверху), оскільки воно стає алгебраїчним, а лапласів перетвір функції Гріна є резольвентою матриці  $A$ :  $\tilde{G}(s) = (s - A)^{-1}$ . Підтвердженням ефективності перетворення Лапласа можуть служити явні формули для введених вище величин:

$$s\tilde{F}_{yx}(s) = \frac{\tilde{G}_{yx}(s)}{\tilde{G}_{xx}(s)}, \quad s\tilde{R}_x(s) = 1 - \frac{1}{(s + \nu_x + w_x)\tilde{G}_{xx}(s)}.$$

У фізичних застосуваннях (зокрема в дисертації) найчастіше зустрічаються так звані оборотні марковські ланцюги. Їх імовірнісне означення непрозоре, але еквівалентне принципу детальної рівноваги, який, у свою чергу, зводиться до вимоги існування рівноважного розподілу Гіббса. Корисно навести кілька еквівалентних формулювань, розкриваючих суть поняття:

- “конструктивне задання”: частоти переходів мають вигляд (пор. з 2.6)

$$w_{xy} = \Gamma_{xy} \pi_x^{-1}, \quad (3.5)$$

де  $\Gamma_{xy} = \Gamma_{yx}$ , а множина станів зв’язна;

<sup>1</sup>Взагалі кажучи, тематика неупорядкованого середовища надзвичайно широка [159].

<sup>2</sup>У нашому випадку матриці випадкові, тому доречною є активно досліджувана зараз теорія випадкових матриць [166, 167, 168].

- “принцип детальної рівноваги”: стаціонарний розв’язок системи без згасання  $\pi_x$  єдиний, додатний і такий, що потік частинок з одного стану в інший в точності дорівнює зворотному потоку, тобто  $\pi_y w_{yx} = \pi_x w_{xy}$ ;
- “рівноважна незалежність станів”: стаціонарний розв’язок системи без згасання з точністю до сталої нормування не змінюється, якщо з множини станів вилучити довільну підмножину, але так, щоб залишилася зв’язна множина;
- “нерозкладність + ациклічність”: ланцюг нерозкладний, а добуток частот переходів вздовж будь-якого замкненого напрямленого контуру дорівнює добутку частот переходів у зворотному напрямі.

Оборотні марковські ланцюги мають практично ті ж властивості, що й симетричні (тобто такі, що  $w_{xy} = w_{yx}$ ), оскільки заміною  $p_x = u_x \sqrt{\pi_x}$  вони зводяться до останніх, тому природніше називати їх квазісиметричними (строго кажучи, зв’язними компонентами квазісиметричних). До вже вказаних вище властивостей додамо дійсність і недефектність<sup>3</sup> спектру матриці  $A$  (лежить у межах  $[-\nu^{\max} - 2 \sup_x w_x, -\nu^{\min}]$ ) і квазіеліптичність оператора  $A$  та пов’язаний з цим принцип максимуму, як для розв’язків рівняння дифузії.

У фізичних задачах розподіл часу перебування частинки в окремому стані може бути й непоказниковим при тому, що кореляція між послідовними стрибками відсутня. Такий процес описується напівмарківським ланцюгом. З точки зору теорії ймовірностей це узагальнення не є чимось принципово новим, оскільки кожен такий ланцюг конструктивно задається так званою вкладеною марковською послідовністю, яка визначає траєкторію руху частинки, і розподілом часів перебування у кожному стані, а якраз перша компонента визначає характер еволюції системи в той час, як друга фактично зводиться до послідовності незалежних випадкових величин. Рівняння для ймовірності перебування  $p_x(n)$  частинки у стані  $x$  на  $n$ -му кроці має вигляд

$$p_x(n+1) = \sum_y p_y(n) P_{yx}, \quad (3.6)$$

де  $P_{yx}$  – перехідна ймовірність за один крок, причому  $P_{xx} = 0$ . Зокрема, для звичайного марковського ланцюга

$$P_{yx} = \frac{w_{yx}}{\nu_y + w_y}, \quad (3.7)$$

а розподіл часу перебування у стані  $x$  показниковий із середнім  $(\nu_x + w_x)^{-1}$ .

## 3.2. Чисельне розв’язання моделі

**3.2.1. Методика чисельного моделювання.** Чисельні методи розв’язання задачі про однорідний марковський ланцюг діляться на два класи: розв’язування кінетичного рівняння (3.3) і моделювання самого випадкового процесу. Безперечно, перший підхід кращий, однак для систем з великою кількістю станів він стикається з необхідністю виконання операцій з матрицею  $A$  гігантських розмірів (зазвичай розрідженою). В цьому випадку використовується моделювання процесу: спочатку на базі рівняння (3.6) моделюємо траєкторію марковського ланцюга, а потім генеруємо послідовність часів перебування. Насправді ж, у більшості випадків поступають простіше, замінюючи ланцюг з неперервним часом деякою марковською послідовністю так, щоб їх асимптотичні характеристики, які треба визначити в задачі (коефіцієнт дифузії, довгочасова асимптотика кореляційної функції тощо), при  $t \rightarrow \infty$  збігалися.

Для поставленої в дисертації задачі множина станів невелика, тому використовуватимемо перший підхід. Нас цікавить довгочасова асимптотика, яка, очевидно, визначається особливостями спектру матриці  $A$  поблизу верхньої границі, тому кінетичне рівняння розв’язуватимемо діагоналізацією цієї матриці (ітераційні методи, які дають швидкий результат для невеликих часів, тут недоречні). Як зазначалося вище, заміна  $p_x = u_x \sqrt{\pi_x}$  зводить рівняння (3.3) з частотами

<sup>3</sup>Для кожної зв’язної компоненти власні числа прості.

переходів (3.5) до рівняння  $\dot{u} = Bu$  з симетричною матрицею, елементи якої

$$B_{yx} = -(\nu_x + w_x)\delta_{yx} + \frac{\Gamma_{xy}}{\sqrt{\pi_x \pi_y}}.$$

З використанням відомої формули для експоненти симетричної матриці

$$(e^{Bt})_{yx} = \sum_{\lambda} b_y(\lambda) b_x(\lambda) e^{\lambda t},$$

де  $\lambda$  – власне значення матриці  $B$  (і матриці  $A$  також), а  $b(\lambda)$  – відповідний квадратично нормований власний вектор, розв’язок рівняння (3.3) запишеться у вигляді

$$p_x(t) = \sum_{\lambda} \left[ \sum_y \frac{p_y(0) b_y(\lambda)}{\sqrt{\pi_y}} \right] \sqrt{\pi_x} b_x(\lambda) e^{\lambda t}.$$

Підставивши його в (3.2) і провівши усереднення по просторовому і енергетичному розподілам вузлів, одержимо остаточну формулу (пор. з (2.5)):

$$I(t) = \int_{-\infty}^0 g(\lambda) e^{\lambda t} dF(\lambda), \quad (3.8)$$

де

$$F(\lambda) = |X|^{-1} \left\langle \sum_{\lambda' < \lambda} 1 \right\rangle \quad (3.9)$$

– функція розподілу власних значень марковського ланцюга ( $|X|$  – число станів за виключенням поглинаючих), а

$$g(\lambda) = |X| \left\langle \sum_{x,y} \frac{p_y(0) b_y(\lambda) b_x(\lambda) \Gamma_{x0}}{\sqrt{\pi_x \pi_y}} \right\rangle. \quad (3.10)$$

Технічні аспекти чисельного розв’язання задачі винесено в додаток Е.

**3.2.2. Результати моделювання та їх порівняння експериментом.** Викладена вище математична модель все ще має надто багато “ступенів вільності”, оскільки такі параметри моделі, як просторовий і енергетичний розподіли вузлів, а також їх початкове заселення, можна змінювати в дуже широких межах. Тому треба конкретизувати вибір цих параметрів. Насамперед, початкове заселення вузлів вибираємо однорідним, оскільки вплив можливого неоднорідного заселення можна оцінити, просто змінюючи просторовий розподіл вузлів.

Далі, рівні енергії сусідніх вузлів вибираємо некорельованими, оскільки в нанокремнії немає видимих причин, щоб ефекти такої кореляції сильно проявляли себе на фоні значної дисперсії рівнів енергії. Єдине, що треба було би врахувати, це кулонівську енергію, яка, виявляється, одного порядку з дисперсією заселених рівнів енергії (це буде видно після порівняння результатів моделювання з експериментальними даними). Однак це нам дасть додатково ще один числовий параметр моделі, а з іншого боку аномалія  $\beta < 1$ , пояснення якої є нашою метою, обумовлюється саме неоднорідним розподілом рівнів енергії, в той час як кулонівська енергія спадає монотонно з відстанню, а при переходах істотним є не абсолютне значення енергії, а різниця між рівнями енергії сусідніх станів, що послаблює вплив плавно змінного потенціалу. Таким чином, залишається визначитися з розподілом енергії окремо взятого вузла. Зрозуміло, що ключовим параметром тут є дисперсія, решта — деталі. Тому, не маючи конкретних вказівок на те, який розподіл має бути, вибираємо нормальний розподіл.

Нарешті, особливості просторового розподілу вузлів сильно впливають на кінетику згасання люмінесценції, тому потрібно розглянути кілька типів ґраток різного розміру, змінюючи таким чином початкове розділення носіїв і доступні шляхи їх повернення. Геометрично невпорядковані ґратки будуюмо гаусовим “розмиттям” вузлів упорядкованих ґраток. Необхідно розглянути ґратки різних розмірностей, оскільки ефективна розмірність розташування локалізованих станів у ПК змінюється в залежності від масштабу. На малих відстанях порядку ширини перехідного шару

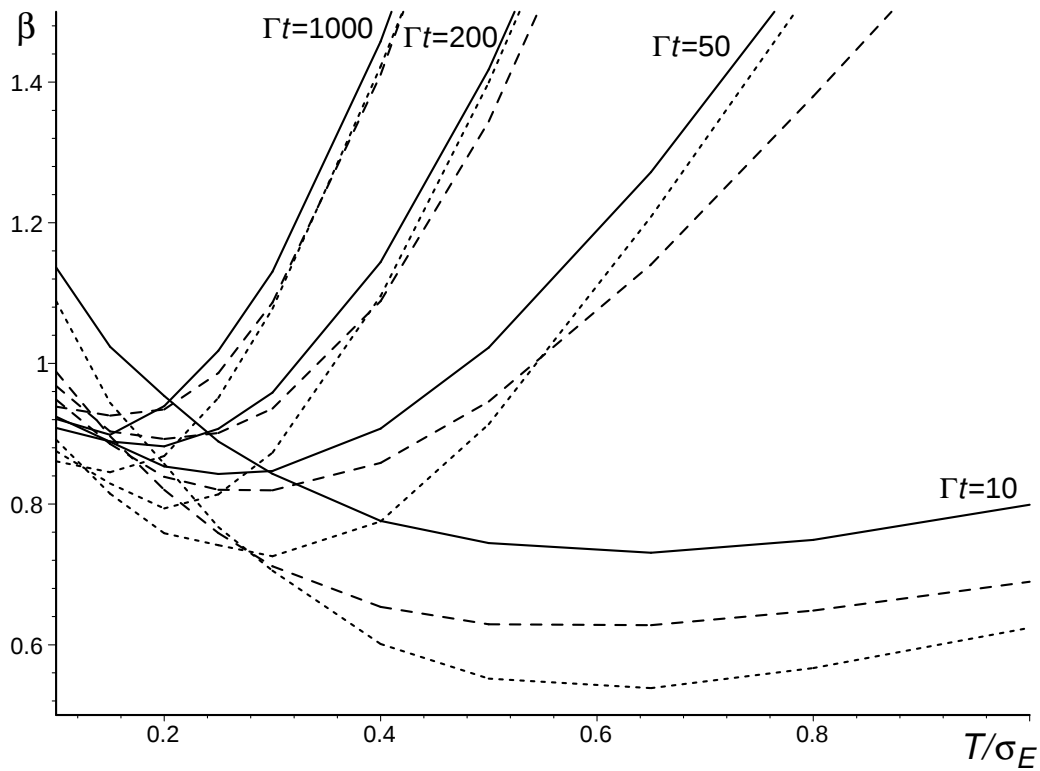


Рис. 3.1. Температурна залежність  $\beta(T)$  для різних часів спостереження (вказані на рисунку) і різних моделей: одновимірна 8 вузлів (суцільна лінія), двовимірна  $5 \times 5$  (пунктирна лінія), двовимірна  $5 \times 5$  з геометричним безпорядком (штрихова лінія). Шкала температур в одиницях  $T/\sigma_E$ , де  $\sigma_E^2$  – дисперсія розподілу рівнів енергії (гаусів для всіх трьох моделей). Решта параметрів моделей: початкове заселення однорідне, ґратка прямокутна з умовами періодичності, у випадку геометричного безпорядку вузли ґратки “розмивалися” нормальним розподілом з дисперсією 0.01.

$\text{SiO}_x$  пастки розташовані в геометрії звичайного тривимірного простору. В масштабі КТ в цілому, ефективна розмірність падає до двох, оскільки пасткові стани зосереджені на периферії КТ. А переходячи до ансамблю КТ, сполучених у КД, бачимо, що розмірність понижується до одиниці.

Підсумовуючи, маємо три масштабні параметри:

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

Також маємо кілька безрозмірних параметрів:

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

Типові результати розрахунків наведені на рис. 3.1. Як видно, спостерігається аномалія  $\beta < 1$ , а температурна залежність  $\beta(T)$  повністю відповідає експериментально спостережуваній (рис. 2.7). Розрахунки залежності глибини і положення мінімуму кривої від розмірів ґратки (рис. 3.2) при фіксованих інших параметрах свідчать, що бекерелів показник зменшується зі збільшенням просторового розділення носіїв. З іншого боку, при фіксованому просторовому розділенні носіїв форма кривої  $\beta(T)$  в цілому універсальна відносно деталей моделі, як видно з рис. 3.1, в якому носії початково розділені в середньому 2-3 стрибками<sup>4</sup>. Крім того, рис. 3.1 і 3.3

<sup>4</sup>Наприклад, для одновимірної ґратки з  $L$  вузлами з періодичними межевими умовами при однорідному початковому заселенні частинка знаходиться в середньому на відстані  $L/4$  від поглинаючого вузла.

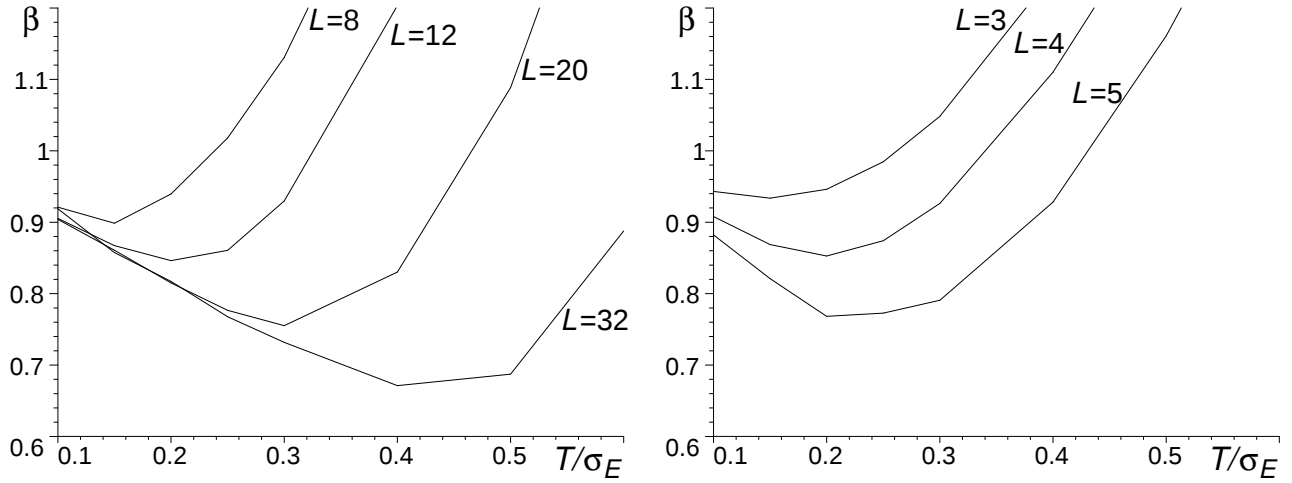


Рис. 3.2. Температурна залежність  $\beta(T)$  для різних розмірів ґратки: зліва – одновимірна ґратка при  $\Gamma t = 1000$ , справа – двовимірна ґратка  $L \times L$  при  $\Gamma t = 100$ .

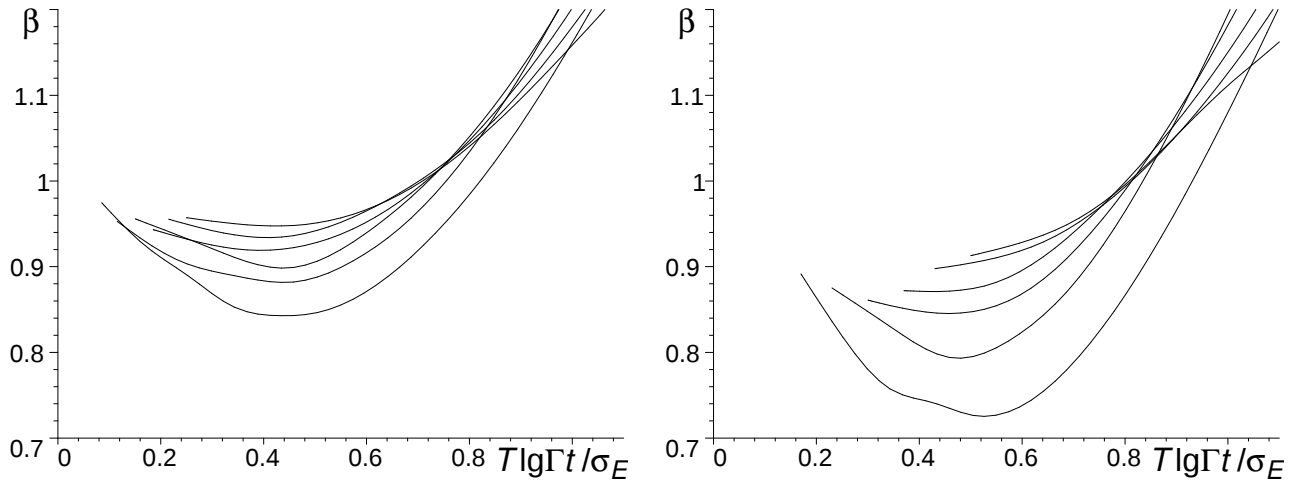


Рис. 3.3. Зведена температурно-часова залежність  $\beta(T \lg \Gamma t)$ : зліва – одновимірна ґратка з 8 вузлів, справа – двовимірна ґратка  $5 \times 5$ . Наведені криві для різних часів, знизу догори: 50, 200, 1 000, 5 000, 20 000, 100 000. Оскільки лінії зливаються, то для кращого сприйняття використовувалася інтерполяція кубічними сплайнами, що для нижніх кривих дало хибну хвилястість.

показують, що положення мінімуму кривої  $\beta(T)$  наближено задовольняє універсальну залежність

$$\frac{T \lg \Gamma t}{\sigma_E} \approx c(L), \quad (3.11)$$

де  $c(L)$  – деяка стала порядку одиниці, яка залежить від просторового розділення носіїв і типу ґратки (наприклад, для кривих з рис. 3.1 і 3.3  $c \approx 0.5$ ).

Порівнюючи теоретичні розрахунки з експериментальною залежністю  $\beta(T \lg \Gamma t)$  (рис. 2.7), можна за положенням і глибиною мінімуму цієї кривої оцінити дисперсію розподілу заселених рівнів енергії і просторове розділення носіїв. Найближча до мінімуму точка на рис. 2.7 має  $\lg \Gamma t \approx 3$ , що відповідає лівому графіку на рис. 3.2. Значення  $\beta$  в мінімумі близько 0.75, а це відповідає  $L = 20$  (просторове розділення носіїв становить близько п'яти стрибків) з коефіцієнтом  $c = 0.9$ . Це дає  $\sigma_E = 0.03$  еВ. Насправді, адекватніше брати двовимірну ґратку розміром порядку  $8 \times 8$ , для якої на жаль немає чисельних розрахунків через суто технічні труднощі. Але оціночно, екстраполюючи правий графік на рис. 3.2, одержимо  $c \approx 0.6$ , що дає остаточну оцінку для дисперсії розподілу заселених рівнів енергії  $\sigma_E \approx 0.05$  еВ. При цьому початкове розділення носіїв становить 3–4 стрибка.

### 3.3. Довгочасова асимптотика згасання люмінесценції: наближення низьких температур

Для повнішого розуміння особливостей кінетики люмінесценції в розглядуваній системі необхідно дослідити її аналітично. На жаль аналітичних методів розв'язання кінетичного рівняння на невпорядкованій ґратці вкрай мало, особливо в багатовимірному випадку. В основному це різні варіанти наближення ефективного середовища, які дають відмінні результати при помірній невпорядкованості, але зазвичай не працюють для сильноневпорядкованих систем, якою і є досліджувана нами система при низьких температурах, коли спостерігається аномалія  $\beta < 1$ .

При низьких температурах рух частинки на ґратці з частотами переходів у формі (2.6) має свої особливості, які можна було проаналізувати в ході чисельного розв'язання кінетичного рівняння (3.1). Малим параметром тут є відношення частот прямих і зворотних переходів для пари сусідніх вузлів, яке має порядок  $\exp(-\sigma_E/T) \ll 1$ . Часова еволюція функції Гріна в цих умовах 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 легко описується аналітично.

Розглянемо одновимірну нескінченну ґратку з поглинаючим вузлом у початку координат (це, власне, сформульована на початку розділу модель). У початковий момент часу частинка знаходиться у вузлі  $L > 0$ . Згідно описаної вище схеми рух частинки зводиться до почергового заповнення басейнів на шляху до початку координат. Відбувається це наступним чином. Нехай максимальне значення енергії на відрізку  $[0, L]$  має вузол  $x_1$  — це, так би мовити, перша точка перевалу на шляху до початку координат. Позначимо через  $x_0$  перший справа від  $x_1$  вузол, енергія якого  $E_{x_0} > E_{x_1}$ . Зрозуміло, що частинка ніколи не досягне цього вузла, точніше, імовірність цієї події  $\exp[(E_{x_1} - E_{x_0})/T]$  нехтовно мала. Перш ніж перемайнути через точку перевалу, частинка “термалізується” в басейні  $[x_1, x_0]$ , тобто розподіл імовірності перебування буде гібсів. Тому час виходу з басейну буде дорівнювати  $2\Gamma^{-1} \exp[(E_{x_1} - E_{\min})/T]$ , де  $E_{\min} = \min_{x_1 < x < x_0} E_x$  — енергія дна басейну, а двійка враховує те, що з точки перевалу частинка може з рівною імовірністю піти вліво або повернутися назад. Далі буде друга точка перевалу  $x_2$  і т.д. аж до початку координат. Повний час руху частинки є сумою часів виходу з кожного басейну і при малих температурах наближено дорівнює найбільшому з них, що в термінах частот запишеться таким чином:

$$w = \frac{\Gamma}{2} \exp\left(-\frac{E_A}{T}\right), \quad \text{де } E_A = \max_{0 \leq x < y < x_0} (E_x - E_y) \quad (3.12)$$

має смисл енергії активації. Знаючи  $w$ , інтенсивність люмінесценції обчислюємо за “стандартною” формулою (2.5).

Важливість одержаної формули полягає в тому, що вона строго обґрунтовує наближення ефективного середовища, яким ми користувалися в другому розділі.

Використовуючи висновки того розділу, залишається показати, що щільність розподілу енергії активації (3.12) немонотонна. Обмежимося грубою оцінкою енергію активації:

$$E_A \sim \max_{0 \leq x \leq L/2} E_x - \min_{L/2 \leq y \leq L} E_y.$$

Тоді, використовуючи відомі формули теорії ймовірностей, матимемо:

$$\varphi(E_A) = \left(\frac{L}{2} + 1\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} (1 - F(E))^{L/2} F(E + E_A)^{L/2} \rho(E) \rho(E + E_A) dE, \quad (3.13)$$

де  $F$  — функція розподілу енергії окремого вузла, а  $\rho$  — її щільність. Для симетричного розподілу при великих  $L$  підінтегральна функція зосереджена в околі  $E = -E_A/2$ . Беручи інтеграл методом перевалу, для симетричного розподілу одержимо

$$\varphi(E_A) \sim \rho(E_A/2)^2 F(E_A/2)^L.$$

Ця функція має максимум тим виразніший (це означає менше значення  $\beta$ ), чим більше  $L$ . Наприклад, для випадку нормально розподіленої енергії вузла обчислена за формулою (3.13) щільність розподілу зображена на рис. 3.4.

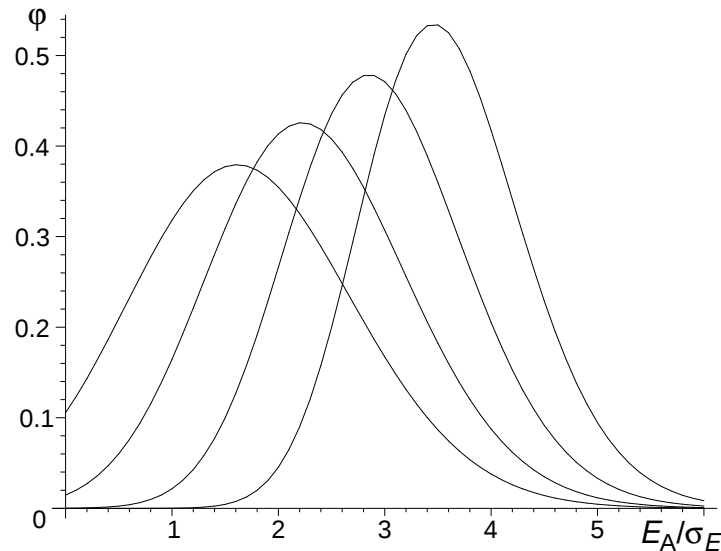


Рис. 3.4. Обчислена за формулою (3.13) щільність розподілу енергії активації для випадку нормально розподіленої енергії вузла для різних значень просторового розділення носіїв  $L$ , зліва направо: 4, 8, 16, 32.

### 3.4. Висновки

Проведені в цьому розділі чисельні розрахунки підтверджують адекватність запропонованої моделі для пояснення аномалії  $\beta < 1$  і правильно відтворюють температурну залежність  $\beta(T)$ . Детальний аналіз розв'язку при різних параметрах моделі дозволяє зробити такі висновки:

- Аномально мале значення бекерелевого показника пояснюється з позицій просторового розділення електрон-діркової пари в ПК і пов'язаного з цим багатократного пере захоплення носіїв на шляху до рекомбінації, що й проявляється у вкрай заповільненому висвічуванні сигналу. При зростанні просторового розділення носіїв ефект посилюється.
- Температурна залежність  $\beta(T)$  є універсальною відносно деталей моделі, маючи одну й ту ж форму, зображену на рис. 3.1, 3.2, 3.3.
- На великих часах залежність бекерелевого показника від температури і часу зводиться до однопараметричної функції від їх комбінації  $T \lg \Gamma t$  у повній відповідності з теорією, викладеною у пункті 2.3.2. При цьому положення мінімуму практично фіксоване в цих координатах по формулі 3.11, а його глибина дещо спадає з часом згідно рис. 3.3.
- Маючи експериментально одержану залежність  $\beta(T \lg \Gamma t)$ , можна оцінити дисперсію розподілу заселених рівнів енергії і величину просторового розділення електрон-діркової пари. Зокрема для досліджених зразків ПК ширина розподілу енергій становить близько 0.1 еВ, а носії розділені відстанню в кілька стрибків.

Крім того, в наближенні низьких температур виводиться формула (3.12), яка строго обґрунтовує наближення ефективного середовища, використовуване в другому розділі.

## Висновки

Поруватий кремній виявився багатим на цікаві явища. Вперше він “проявив” себе на початку 90-х років як джерело фотолюмінесценції, незвично інтенсивної для матеріалу на основі кремнію. І ось через десять років для зразків поруватого кремнію спостерігається аномально повільне згасання фосфоресценції, тобто слабке степеневе згасаюче післясвічення до основного показниково згасаючого сигналу.

В дисертації дано пояснення аномалії  $\beta < 1$  з позицій просторового розділення електрон-діркової пари у квантових дротинах ПК. Завдяки складній геометрії останнього і великій кількості пасткових станів, рух носіїв у такій системі супроводжується багатократними актами захоплення і термічно активованого звільнення їх з локалізованих станів. Тому кінетика рекомбінації в такій системі сильно “розтягнута”, що проявляє себе в аномально малому значенні бекерелевого показника згасання люмінесценції (до 0.7). В запропонованій теоретичній моделі відтворено також температурну залежність  $\beta(T)$ , вона немонотонна, що послужило жорстким критерієм для відбору моделі явища, відкинувши можливі пояснення в рамках мінімальної моделі ФЛ.

Запропонована модель універсальна в тому розумінні, що аномалія  $\beta < 1$  повинна спостерігатися і в інших матеріалах за двох умов: велика дисперсія логарифму часів переходів (ця величина безрозмірна) і просторове розділення рекомбінуючої пари. Чим більше пере захоплення пастками відбувається на шляху до рекомбінації, тим сильніший ефект. Чисельний аналіз різних модифікацій моделі підтверджує універсальність явища, яке виявляється стійким відносно деталей моделі. На жаль експериментальних робіт по кінетиці довгочасової компоненти люмінесценції подібних систем вкрай мало. Для нанокремнію це робота [1]. Як показано в дисертації, з фосфоресценцією генетично пов'язане явище мерехтіння ФЛ одиночної КТ, дослідженню якого присвячено трохи більше робіт, зокрема дві по нанокремнію [128, 129]. По цій причині практично немає і теоретичних моделей ФЛ, які би враховували ефекти міграції збуджень. Останнє пояснюється ще й тим, що основні особливості кінетики люмінесценції ансамблю КТ чи одиночної КТ можна пояснити в рамках мінімальної моделі ФЛ (без проміжних станів).

Крім наноструктур на основі неорганічних напівпровідників таку “розтягнуту” люмінесценцію можна очікувати ще в класичних кристалофосфорах, а також органічних напівпровідниках. Наприклад, для дифенілу-ЛППФ спостерігається аномалія  $\beta < 1$ , але з дуже близьким до одиниці показником [169]:  $\beta = 0.964 \pm 0.011$  при температурі 5 К. В цих системах є розділення гемінальних пар, а стрибковий транспорт протікає в умовах неупорядкованого середовища [170]. Подібні часові залежності згасання струму спостерігалися в  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [171]. В будь-якому разі явище аномально повільного згасання сигналу заслуговує уваги і вимагає подальших досліджень, особливо експериментальних.

В ході аналізу експериментальних даних в дисертації виникла задача розв'язання оберненої задачі люмінесценції — по кривій згасання відновити розподіл часів переходів. Для згасання показникового типу така задача не нова, а от для степеневого вона була сформульована і розв'язана.

Підсумовуючи, в дисертації побудовано теоретичну модель ФЛ нанокремнію, яка базується на кінетичному описі міграції електронних збуджень у КТ і нерегулярних по товщині КД і пояснює природу виявлених експериментально особливостей довгочасової кінетики згасання ФЛ.

Найважливіші результати і висновки дисертаційної роботи такі:

1. Пояснено природу аномального бекерелевого показника згасання довгочасової кінетики люмінесценції, а також його немонотонну температурну залежність багатократним пере захопленням 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* результату забезпечується тим, що: 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 еВ) — цілком реалістичні для досліджуваних зразків.

2. Запропоновано і реалізовано на прикладі нанокремнію метод відновлення ефективного розподілу енергій активацій 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* результату: 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.

Окрім цього:

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 згасаючої 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".

## Список використаних джерел

1. Блонский И. В., Бродин М. С., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Кадашук А. К. Влияние неоднородности структуры на люминесцентные свойства кремниевых нанокристаллитов. // Физика низких температур. – 2002, т. 28, с. 978-987. 7, 8, 23, 38, 54
2. Блонский И. В., Бродин М. С., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Кадашук А. К., Пикус Ю. Г. Фактор структурной неоднородности кремниевых нанокристаллитов в их люминесцентных свойствах. // Микросистемная техника. – 2003, вып. 2, с. 28-32. 7, 8
3. Blonsky I. V., Kadan V. M., Kadashchuk A. K., Vakhnin A. Yu., Zhugayevych A. Ya., Chervak I. V. New mechanism of charge carriers localization in silicon nanowires. // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2003, n. 7/8, p. 25-34. 7, 8
4. Blonsky I. V., Kadan V. M., Kadashchuk A. K., Vakhnin A. Y., Zhugayevych A. Y. 'Charge pump' effect and mechanisms of charge carriers localisation in oxidised nano-Si. // Int. J. Nanotechnology. – 2006, v. 3, p. 65-75. 7, 8
5. Lev B. I., Zhugayevych A. Ya., Yurachivsky A. P. Hopping transport and photoluminescence in nanocrystallites structures. // Third International School-Conference "Physical Problems in Material Science of Semiconductors". – 1999, Chernivtsi, Ukraine. 8
6. Lev B. I., Yurachivsky A. P., Zhugayevych A. Ya. Hopping transport in nanocrystallites structures. // International Conference "Advanced Materials". – 1999, Kyiv, Ukraine. 8
7. Lev B. I., Yurachivsky A. P., Zhugayevych A. Ya. Long-time asymptotics of the photoluminescence decay: the role of diffusion and disorder. // NATO/EC Advanced Research Workshop "Frontiers of nano-optoelectronic system: molecular-scale engineering and processes". – 2000, Kyiv, Ukraine. 8
8. Blonsky I. V., Kadashchuk A. K., Zhugayevych A. Ya. Longtime asymptotics of porous silicon photoluminescence decay. // International Young Scientists Conference on Applied Physics. – 2001, Kyiv, Ukraine. 8
9. Блонський І. В., Бродин М. С., Вахнін О. Ю., Жугаєвич А. Я., Кадан В. М., Кадашук А. К., Сальніков В. А. Периферійне випромінювання і його природа в наноструктурованому кремнії. // III Міжнародна школа-конференція "Сучасні проблеми фізики напівпровідників". – 2001, Дрогобич, Україна. 8
10. Blonsky I. V., Kadashchuk A. K., Zhugayevych A. Ya. Tunneling luminescence in porous silicon and its peculiarities. // Конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2001. – 2001, Ужгород, Україна. 8
11. Блонський І. В., Бродин М. С., Вахнін О. Ю., Жугаєвич А. Я., Кадан В. М., Кадашук А. К., Пікус Ю. Г. Комбінований вплив розмірного фактору і фактору структурної неоднорідності в формуванні властивостей випромінювальних структур на основі нано-Si. // 1-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. – 2003, Одеса, Україна. 8
12. Blonsky I. V., Vakhnin A. Yu., Zhugayevych A. Ya., Kadan V. M., Kadashchuk A. K. Peculiarities of charge carriers localization in silicon wires and dots. // XVI International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals". – 2003, Sevastopol, Ukraine. 8
13. Блонський І. В., Бродин М. С., Вахнін О. Ю., Кадан В. М., Кадашук А. К., Жугаєвич А. Я. Прояви розмірності середовища в процесах локалізації електронних збуджень. // IV Міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". – 2003, Дрогобич, Україна. 8

14. Блонский И. В., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Кадашук А. К. Эффект “зарядового поршня” и механизмы локализации носителей заряда в нано-Si. // IV Международный украинско-российский семинар “Нанопизика и наноэлектроника”. – 2003, Киев, Украина. 8
15. Blonskyu I. V., Vakhnin O. Yu., Zhugayevych A. Ya., Kadan V. M., Kadashchuk A. K. The influence of dimension of the medium on localization processes of electronic excitations in semiconductor structures // International School-Conference “Physical Problems in Material Science of Semiconductors”. – 2004, Chernivtsi, Ukraine. 8
16. Блонский И. В., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Кадашук А. К., Сальников В. А. Отображение размерности среды в процессах локализации и рассеяния электронных возбуждений в полупроводниковых материалах. // Конференция НАНСИС 2004. – 2004, Киев, Украина. 8
17. Физическая энциклопедия. В 5-и т. – М.: Советская энциклопедия, 1988-1998. 4
18. Физика твердого тела: Энциклопедический словарь. В 2-х т. – К.: Наукова думка, 1996-1998. 4
19. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику. – М.: Физматлит, 2002. 5
20. Moriarty P. Nanostructured materials. // Rep. Prog. Phys. – 2001, v. 64, p. 297. 5, 9
21. Драгулов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А., Основы наноэлектроники. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. 5
22. Oberthaler M. K., Pfau T. One-, two- and three-dimensional nanostructures with atom lithography. // J. Phys. Cond. Matter. – 2003, v. 15, p. R233. 5
23. Bowler D. R., Atomic-scale nanowires: physical and electronic structure. // J. Phys. Cond. Matter. – 2004, v. 16, p. R721. 5, 9
24. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. – М.: Мир, 1985. 5, 9
25. Силин А. П. Полупроводниковые сверхрешетки. // УФН. – 1985, т. 147, с. 485. 5
26. Wacker A. Semiconductor superlattices: a model system for nonlinear transport. // Phys. Rep. – 2002, v. 357, p. 1. 5
27. Anantram M. P., Leonard F. L. Physics of carbon nanotube electronic devices. // Rep. Prog. Phys. – 2006, v. 69, p. 507. 5
28. Agrait N., Yevati A. L., van Ruitenbeek J. M. Quantum properties of atomic-sized conductors. // Phys. Rep. – 2003, v. 377, p. 81. 5
29. Cuevas J. C., Heurich J., Pauly F., Wenzel W., Schon G. Theoretical description of the electrical conduction in atomic and molecular junctions. // Nanotechnology. – 2003, v. 14, p. R29. 5
30. Baletto F., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. // Rev. Mod. Phys. – 2005, v. 77, p. 371. 5
31. de Heer W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. // Rev. Mod. Phys. – 1993, v. 65, p. 611. 5
32. Fedorovich R. D., Naumovets A. G., Tomchuk P. M. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles. // Phys. Rep. – 2000, v. 328, p. 73. 5

33. Braun E., Keren K. From DNA to transistors. // *Adv. Phys.* – 2004, v. 53, p. 441. 5
34. Buzaneva E., Gorchinskiy A., Scharff P., Risch P., Nassiopoulou A., Tsamis C., Prilutskyy Yu., Ivanyuta O., Zhugayevych A., Kolomiyets D., Veligura A., Lysko I., Vysokolyan O., Lysko O., Zherebetsky D., Khomenko A., Sporysh I. DNA, DNA/metal nanoparticles, DNA/nanocarbon and macrocyclic metal complexes/fullerene molecular building blocks for nanosystems: Electronics and sensing. // *Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems.* / Ed. Buzaneva E., Scharff P. – Kluwer, 2004. – p. 251. 5
35. Schintke S., Schneider W. D. Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy. // *J. Phys. Cond. Matter.* – 2004, v. 16, p. R49. 5
36. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. // *Surf. Sci. Rep.* – 2000, v. 38, p. 1. 5, 9, 11, 13, 14, 20, 25, 27, 31
37. Валиев К. А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления. // *УФН.* – 2005, т. 175, с. 3. 5
38. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. // *Appl. Phys. Lett.* – 1990, v. 57, p. 1046. 5, 20
39. Yoffe A. D. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. // *Adv. Phys.* – 2001, v. 50, p. 1. 9, 15
40. Mott N. F. Electrons in disordered structures. // *Adv. Phys.* – 2001, v. 50, p. 865. 9
41. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. // *J. Appl. Phys.* – 1997, v. 82, p. 909. 9, 16, 19, 20, 21, 22, 23
42. John G. C., Singh V. A. Porous silicon: theoretical studies. // *Phys. Rep.* – 1995, v. 263, p. 93. 9, 19
43. Delerue C., Lannoo M., Allan G., Martin E. Theoretical descriptions of porous silicon. // *Thin Solid Films.* – 1995, v. 255, p. 27. 9, 18
44. Second International Conference on Porous Semiconductors - Science and Technology PSST-2000. // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2000, v. 182. 9
45. Special Issue. // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1998, v. 165. 9
46. Special Issue. // *J. Lum.* – 1996, v. 70. 9
47. European Materials Research Society 1995 Spring Conference, Symposium I: Porous Silicon: Material, Technology and Devices. // *Thin Solid Films.* – 1996, v. 276. 9
48. European Materials Research Society 1994 Spring Conference, Symposium F: Porous Silicon and Related Materials. // *Thin Solid Films.* – 1995, v. 255. 9
49. Light emission from silicon. // *J. Lum.* – 1993, v. 57. 9
50. Cullis A. G., Canham L. T., Williams G. M., Smith P. W., Dosser O. D. Correlation of the structural and optical properties of luminescent, highly oxidized porous silicon. // *J. Appl. Phys.* – 1994, v. 75, p. 493. 10
51. Cullis A. G., Canham L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. // *Nature.* – 1991, v. 353, p. 335. 10

52. Salonidou A., Nassiopoulou A. G., Giannakopoulos K., Travlos A., Ioannou-Sougleridis V., Tsoi E. Growth of two-dimensional arrays of silicon nanocrystals in thin SiO<sub>2</sub> layers by low pressure chemical vapour deposition and high temperature annealing/oxidation. Investigation of their charging properties. // *Nanotechnology*. – 2004, v. 15, p. 1233. 10
53. Sham T. K. et al. Electronic structure and optical properties of silicon nanowires: A study using x-ray excited optical luminescence and x-ray emission spectroscopy. // *Phys. Rev. B*. – 2004, v. 70, p. 045313. 10
54. Sun X. H., Wong N. B., Li C. P., Lee S. T., Sham T. K. Chainlike silicon nanowires: Morphology, electronic structure and luminescence studies. // *J. Appl. Phys.* – 2004, v. 96, p. 3447. 10
55. Martin-Palma R. J., Pascual L., Landa A., Herrero P., Martinez-Duart J. M. High-resolution transmission electron microscopic analysis of porous silicon/silicon interface. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004, v. 85, p. 2517. 11, 12
56. Дунаевский М. С., Grob J. J., Забродский А. Г., Laiho R., Титков А. Н. АСМ визуализация нанокристаллов Si в термическом окисле SiO<sub>2</sub> с помощью селективного травления. // *ФТП*. – 2004, т. 38, с. 1294. 11
57. Boero M., Oshiyama A., Silvestrelli P. L., Murakami K. First-principle molecular dynamics study of bond disruption and formation in SiO<sub>2</sub> upon irradiation. // *Physica B*. – 2006, v. 376, p. 945. 11
58. Degoli E., Cantele G., Luppi E., Magri R., Ninno D., Bisi O., Ossicini S. Ab initio structural and electronic properties of hydrogenated silicon nanoclusters in the ground and excited state. // *Phys. Rev. B*. – 2004, v. 69, p. 155411. 12, 14, 15, 16, 21
59. Wang Y. Q., Smirani R., Ross G. G., Schiettekatte F. Ordered coalescence of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>. // *Phys. Rev. B*. – 2005, v. 71, p. 161310. 12
60. Helms C. R., Poindexter E. H. The silicon-silicon-dioxide system: its microstructure and imperfections. // *Rep. Prog. Phys.* – 1994, v. 57, p. 791. 12
61. Giustino F., Bongiorno A., Pasquarello A. Atomistic models of the Si(100)-SiO<sub>2</sub> interface: structural, electronic and dielectric properties. // *J. Phys. Cond. Matter*. – 2005, v. 17, p. S2065. 12, 13, 15
62. Cho E., Green M. A., Xia J., Corkish R., Nikulin A. Atomistic structure of SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub> quantum wells with an apparently crystalline silicon oxide. // *J. Appl. Phys.* – 2004, v. 96, p. 3211. 12
63. Tu Y., Tersoff J. Structure and energetics of the Si-SiO<sub>2</sub> interface. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000, v. 84, p. 4393. 12
64. Hadjisavvas G., Kelires P. C. Structure and energetics of Si nanocrystals embedded in a-SiO<sub>2</sub>. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004, v. 93, p. 226104. 12, 13
65. Kroll P., Schulte H. J. Shell-like structure of valence band orbitals of silicon nanocrystals in silica glass. // *Phys. Stat. Sol. B*. – 2006, v. 243, p. R47. 13, 14, 15, 16
66. Ramos L. E., Furthmuller J., Bechstedt F. Reduced influence of defects on oxidized Si nanocrystallites. // *Phys. Rev. B*. – 2005, v. 71, p. 035328. 14
67. Ramos L. E., Furthmuller J., Bechstedt F. Effect of backbond oxidation on silicon nanocrystallites. // *Phys. Rev. B*. – 2004, v. 70, p. 033311. 14
68. Nishida M. Electronic state calculations of Si quantum dots: Oxidation effects. // *Phys. Rev. B*. – 2004, v. 69, p. 165324. 14

69. Luppi M., Ossicini S. Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>: Beyond the quantum confinement effect. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 71, p. 035340. 14, 16
70. Daldosso N., Luppi M., Ossicini S., Degoli E., Magri R., Dalba G., Fornasini P., Grisenti R., Rocca F., Pavesi L., Boninelli S., Priolo F., Spinella C., Iacona F. Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. // Phys. Rev. B. – 2003, v. 68, p. 085327. 14
71. Degoli E., Luppi M., Ossicini S. From undulating Si quantum wires to Si quantum dots: A model for porous silicon. // Phys. Stat. Sol. A. – 2000, v. 182, p. 301. 14
72. Zhao X., Wei C. M., Yang L., Chou M. Y. Quantum confinement and electronic properties of silicon nanowires. // Phys. Rev. Lett. – 2004, v. 92, p. 236805. 14
73. Leu P. W., Shan B., Cho K. Surface chemical control of the electronic structure of silicon nanowires: Density functional calculations. // Phys. Rev. B. – 2006, v. 73, p. 195320. 14
74. Vo T., Williamson A. J., Galli G. First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires. // Phys. Rev. B. – 2006, v. 74, p. 045116. 14
75. Yorikawa H., Sato T., Muramatsu S. Theoretical study of band edges in porous silicon. // J. Appl. Phys. – 2004, v. 95, p. 3569. 14
76. Blomquist T., Kirczenow G. Poisson-Schrodinger and ab initio modeling of doped Si nanocrystals: Reversal of the charge transfer between host and dopant atoms. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 71, p. 045301. 14
77. Zhou Z., Steigerwald M. L., Friesner R. A., Brus L., Hybertsen M. S. Structural and chemical trends in doped silicon nanocrystals: First-principles calculations. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 71, p. 245308. 14
78. Cantele G., Degoli E., Luppi E., Magri R., Ninno D., Iadonisi G., Ossicini S. First-principles study of n- and p-doped silicon nanoclusters. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 72, p. 113303. 14
79. Fernandez-Serra M. V., Adessi C., Blase X. Surface segregation and backscattering in doped silicon nanowires. // Phys. Rev. Lett. – 2006, v. 96, p. 166805. 14
80. Саченко А. В., Корбутяк Д. В., Крюченко Ю. В., Сресели О. М. Экситонная фотолюминесценция в легированных квази-1D структурах на основе кремния. // ФТП. – 2004, т. 38, с. 479. 14
81. Franceschetti A., Pantelides S. T. Excited-state relaxations and Franck-Condon shift in Si quantum dots. // Phys. Rev. B. – 2003, v. 68, p. 033313. 15, 21
82. Lehtonen O., Sundholm D. Density-functional studies of excited states of silicon nanoclusters. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 72, p. 085424. 15
83. Delerue C., Lannoo M., Allan G. Excitonic and quasiparticle gaps in Si nanocrystals. // Phys. Rev. Lett. – 2000, v. 84, p. 2457. 16
84. Melnikov D. V., Chelikowsky J. R. Electron affinities and ionization energies in Si and Ge nanocrystals. // Phys. Rev. B. – 2004, v. 69, p. 113305. 16
85. Lisachenko M. G., Konstantinova E. A., Kashkarov P. K., Timoshenko V. Yu. Dielectric effect in silicon quantum wires. // Phys. Stat. Sol. A. – 2000, v. 182, p. 297. 15, 16
86. Москаленко А. С., Ясиевич И. Н. Экситоны в нанокристаллах Si. // ФТТ. – 2004, v. 46, p. 1465. 15

87. Korbutyak D. V., Kryuchenko Y. V., Kupchak I. M., Sachenko A. V. Characteristics of confined exciton states in silicon quantum wires. // *Semiconductor Physics*. – 2003, v. 6, p. 172. 15
88. Blonskyy I. V., Brodyn M. S., Vakhnin A. Yu., Kadan V. M., Kadashchuk A. K. Thermoluminescent study of porous silicon. // *Phys. Lett. A*. – 2001, v. 279, p. 391. 16, 22
89. Skryshevskii Yu. A., Skryshevskii V. A. Thermally stimulated luminescence in porous silicon. // *J. Appl. Phys.* – 2001, v. 89, p. 2711. 16
90. Скришевський В. А. Генераційно-рекомбінаційні процеси в гетероструктурах з тонкими шарами поруватого кремнію та оксиду кремнію. – К.: Докт. дис., 2001. 16
91. Diligenti A., Nannini A., Pennelli G., Pieri F. Current transport in free-standing porous silicon. // *Appl. Phys. Lett.* – 1996, v. 68, p. 687. 16
92. Draghici M., Miu M., Iancu V., Nassiopoulou A., Kleps I., Angelescu A., Ciurea M. L. Oxidation-induced modifications of trap parameters in nanocrystalline porous silicon. // *Phys. Stat. Sol. A*. – 2000, v. 182, p. 239. 16
93. Братусь В. Я., Окулов С. М., Каганович Э. Б., Кизяк И. М., Манойлов Э. Г. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса пленок нанокристаллического кремния, полученных импульсным лазерным осаждением. // *ФТП*. – 2004, т. 38, с. 621. 16
94. Ninno D., Buonocore F., Cantele G., Iadonisi G. Impurity and topological surface states in porous silicon. // *Phys. Stat. Sol. A*. – 2000, v. 182, p. 285. 17
95. Магарилл Л. И., Чаплик А. В., Энтин М. В. Спектр и кинетика электронов в криволинейных наноструктурах. // *УФН*. – 2005, т. 175, с. 995. 17
96. Саченко А. В., Корбутяк Д. В., Крюченко Ю. В., Купчак І. М. Високотемпературна екситонна рекомбінація в кремнії і кремнієвих наноструктурах. // *УФЖ. Огляди*. – 2006, т. 3, с. 70. 18
97. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1986. 18
98. Hepplestone S. P., Srivastava G. P. Lattice dynamics of silicon nanostructures. // *Nanotechnology*. – 2006, v. 17, p. 3288. 19
99. Trojanek F., Neudert K., Maly P., Dohnalova K., Pelant I. Ultrafast photoluminescence in silicon nanocrystals studied by femtosecond up-conversion technique. // *J. Appl. Phys.* – 2006, v. 99, p. 116108. 19, 22
100. Беляков В. А., Бурдов В. А., Гапонова Д. М., Михайлов А. Н., Тетельбаум Д. И., Трушин С. А. Излучательная электронно-дырочная рекомбинация в кремниевых квантовых точках с участием фононов. // *ФТТ*. – 2004, т. 46, с. 31. 19
101. Вандышев Е. Н., Гишинский А. М., Шамирзаев Т. С., Журавлев К. С. Фотоллюминесценция кремниевых нанокристаллов под действием электрического поля. // *ФТП*. – 2005, т. 39, с. 1365. 19
102. Mihalcescu I., Vial J. C., Bsiesy A., Muller A., Romestain R., Martin E., Delerue C., Lannoo M., Allan G. Saturation and voltage quenching of porous-silicon luminescence and the importance of the Auger effect. // *Phys. Rev. B*. – 1995, v. 51, p. 17605. 19
103. Xie Y. H. et al. Absorption and luminescence studies of free-standing porous silicon films. // *Phys. Rev. B*. – 1994, v. 49, p. 5386. 19
104. Mihalcescu I., Vial J. C., Romestain R. Absence of carrier hopping in porous silicon. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998, v. 80, p. 3392. 20, 23

105. Fauchet P. M. Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. // J. Lum. – 1996, v. 70, p. 294. 20, 22
106. Amato G., Rosenbauer M. Absorption and photoluminescence in porous silicon. – 1996, unpublished review. 20, 22
107. Kanemitsu Y. Light emission from porous silicon and related materials. // Phys. Rep. – 1995, v. 263, p. 1. 20, 22
108. Miyazaki S., Sakamoto K., Shiba K., Hirose M. Photoluminescence from anodized and thermally oxidized porous germanium. // Thin Solid Films. – 1995, v. 255, p. 99. 20
109. Агекян В. Ф., Апрельев А. М., Лайхо Р., Степанов Ю. А. Воздействие контакта с воздухом на спектр фотолюминесценции пористого кремния. // ФТТ. – 2000, v. 42, p. 1393. 20
110. Finkbeiner S., Weber J. Interpretation of the temperature dependence of the strong visible photoluminescence of porous silicon. // Thin Solid Films. – 1995, v. 255, p. 254. 20
111. Саченко А. В., Каганович Э. Б., Манойлов Э. Г., Свечников С. В. Кинетика экситонной фотолюминесценции в низкоразмерных структурах кремния. // ФТП. – 2001, т. 35, с. 1445. 20
112. Kanemitsu Y. Light-emitting silicon materials. // J. Lum. – 1996, v. 70, p. 333. 21
113. Kux A., Kovalev D., Koch F. Time-delayed luminescence from oxidized porous silicon after ultraviolet excitation. // Appl. Phys. Lett. – 1995, v. 66, p. 49;  
Kux A., Kovalev D., Koch F. Slow luminescence from trapped charges in oxidized porous silicon. // Thin Solid Films. – 1995, v. 255, p. 143. 21, 22, 27
114. Li P., Wang G., Ma Y., Fang R. Origin of the blue and red photoluminescence from aged porous silicon. // Phys. Rev. B. – 1998, v. 58, p. 4057. 21
115. Qin G. G., Qin G. Multiple mechanism model for photoluminescence from oxidized porous Si. // Phys. Stat. Sol. A. – 2000, v. 182, p. 335. 21
116. Khomenkova L., Korsunska N., Torchynska T., Yukhimchuk V., Jumayev B., Many A., Goldstein Y., Savir E., Jedrzejewski J. Defect-related luminescence of Si/SiO<sub>2</sub> layers. // J. Phys. Cond. Matter. – 2002, v. 14, p. 13217. 21, 22
117. Photopoulos P., Nassiopoulou A. G. Photoluminescence from SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub> structures. // J. Phys. Cond. Matter. – 2003, v. 15, p. 3641. 21
118. Sychugov I., Juhasz R., Valenta J., Linnros J. Narrow luminescence linewidth of a silicon quantum dot. // Phys. Rev. Lett. – 2005, v. 94, p. 087405. 21
119. Valenta J., Lalic N., Linnros J. Electroluminescence of single silicon nanocrystals. // Appl. Phys. Lett. – 2004, v. 84, p. 1459. 21
120. Lin G., Lin C., Yu K. Time-resolved photoluminescence and capacitance-voltage analysis of the neutral vacancy defect in silicon implanted SiO<sub>2</sub> on silicon substrate. // J. Appl. Phys. – 2004, v. 96, p. 3025. 22
121. Trojanek F., Neudert K., Bittner M., Maly P. Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 72, p. 075365. 22
122. Delerue C., Allan G., Reynaud C., Guillois O., Ledoux G., Huisken F. Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals. // Phys. Rev. B. – 2006, v. 73, p. 235318. 23, 40

123. Kudrna J., Trojanek F., Pelant I., Bana S., Kohlova V., Maly P. Photoluminescence dynamics of porous silicon: picoseconds to milliseconds. // *Thin Solid Films*. – 1996, v. 276, p. 58. 23
124. Kudrna J., Bartosek P., Trojanek F., Pelant I., Maly P. Time-resolved photoluminescence in porous silicon. // *J. Lum.* – 1997, v. 72, p. 347. 23
125. Linnros J., Galeckas A., Lalic N., Grivickas V. Time-resolved photoluminescence characterization of nm-sized silicon crystallites in SiO<sub>2</sub>. // *Thin Solid Films*. – 1997, v. 297, p. 167. 23
126. Кашкаров П. К. и др. Фотолюминесценция ионов Er<sup>3+</sup> в слоях квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллитов в матрице диоксида кремния. // *ЖЭТФ*. – 2003, т. 124, с. 1255. 23
127. Пологрудов В. В., Ибрагим З. Д. Кинетика затухания фотолюминесценции KCl-Yb. // *ФТТ*. – 1999, т. 41, с. 1763. 23, 30, 44
128. Cichos F., Martin J., Borczyskowski C. Emission intermittency in silicon nanocrystals. // *Phys. Rev. B*. – 2004, v. 70, p. 115314. 23, 36, 38, 54
129. Sychugov I., Juhasz R., Linnros J., Valenta J. Luminescence blinking of a Si quantum dot in a SiO<sub>2</sub> shell. // *Phys. Rev. B*. – 2005, v. 71, p. 115331. 23, 36, 54
130. Осадько И. С. Флуктуирующая флуоресценция одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов. // *УФН*. – 2006, т. 176, с. 24. 23, 36
131. Efros A. L., Rosen M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. // *Phys. Rev. Lett.* – 1997, v. 78, p. 1110. 23, 36
132. Kadashchuk A., Weiss D. S., Borsenberger P. M., Nespurek S., Ostapenko N., Zaika V. The origin of thermally stimulated luminescence in neat and molecularly doped charge transport polymer systems. // *Chem. Phys.* – 1999, v. 247, p. 307. 25
133. Tale I. A. Trap spectroscopy by the fractional glow technique. // *Phys. Stat. Sol. A*. – 1981, v. 66, p. 65. 25, 39
134. Kadashchuk A., Skryshevskii Yu., Vakhnin A., Ostapenko N., Arkhipov V. I., Emelianova E. V., Bassler H. Thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials. // *Phys. Rev. B*. – 2001, v. 63, p. 115205. 25
135. Guo X., Mendenhall G. D. Direct determination of electron-hole trap depth from delayed luminescence of poly-(N-vinylcarbazole). // *Chem. Phys. Lett.* – 1988, v. 152, p. 146. 25
136. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1982. 28
137. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966. 28
138. Argyrakis P., Maragakis M., Chumak O., Zhugayevych A. Dynamic correlations in an ordered c(2×2) lattice gas, accepted to *Phys. Rev. B*. 31
139. Осадько И. С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. – М.: Физматлит, 2000. 32
140. Nikitenko V. R., Hertel D., Bassler H. Dispersive geminate recombination in a conjugated polymer. // *Chem. Phys. Lett.* – 2001, v. 348, p. 89. 32
141. Федорюк М. В. Асимптотика: Интегралы и ряды. – М.: Наука, 1987. 33

142. Shimizu K. T., Neuhauser R. G., Leatherdale C. A., Empedocles S. A., Woo W. K., Bawend M. G. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. // *Phys. Rev. B.* – 2001, v. 63, p. 205316. 36
143. Verberk R., van Oijen A. M., Orrit M. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. // *Phys. Rev. B.* – 2002, v. 66, p. 233202. 36
144. Kuno M., Fromm D. P., Johnson S. T., Gallagher A., Nesbitt D. J. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. // *Phys. Rev. B.* – 2003, v. 67, p. 125304. 36
145. Chung I., Bawendi M. G. Relationship between single quantum-dot intermittency and fluorescence intensity decays from collections of dots. // *Phys. Rev. B.* – 2004, v. 70, p. 165304. 36
146. Margolin G., Protasenko V., Kuno M., Barkai E. Power law blinking quantum dots: stochastic and physical models. // Preprint cond-mat/0506512 – 2005. 36
147. Frantsuzov P. A., Marcus R. A. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. // *Phys. Rev. B.* – 2005, v. 72, p. 155321. 36
148. Furetta C. Handbook of thermoluminescence. – WSPC, 2003. 38
149. Eaton D. F. Recommended methods for fluorescence decay analysis. // *Pure & Appl. Chem.* – 1990, v. 62, p. 1631. 39, 40
150. Bertero M., Boccacci P., Pike E. R. On the recovery and resolution of exponential relaxation rates from experimental data: A singular value analysis of the Laplace transform inversion in the presence of noise. // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1982, v. 383, p. 15. 40
151. Wagner U., Geyer A. L. J. A maximum entropy method for inverting Laplace transforms of probability density functions. // *Biometrika.* – 1995, v. 82, p. 887. 40
152. Kryzhniy V. V. High-resolution exponential analysis via regularized numerical inversion of Laplace transforms. // *J. Comp. Phys.* – 2004, v. 199, p. 618. 40
153. John G. C., Singh V. A. Model for the photoluminescence behavior of porous silicon. // *Phys. Rev. B.* – 1996, v. 54, p. 4416. 43
154. Haus J. W., Kehr K. W. Diffusion in regular and disordered lattices. // *Phys. Rep.* – 1987, v. 150, p. 263. 47
155. Ben-Avraham D., Havlin S. Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. – Cambridge University Press, 2000;  
Havlin S., Ben-Avraham D. Diffusion in disordered media. // *Adv. Phys.* – 1987, v. 36, p. 695. 47
156. Bouchaud J. P., Georges A. Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanics, models and physical applications. // *Phys. Rep.* – 1990, v. 195, p. 127. 47
157. Hughes B. D. Random walks and random environments. – Oxford: Clarendon Press, 1995. 47
158. Zeitouni O. Random walks in random environments. // *J. Phys. A.* – 2006, v. 39, p. R433. 47
159. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. – М.: Мир, 1982. 47
160. Woess W. Random walks on infinite graphs and groups. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000;  
Woess W. Random walks on infinite graphs and groups – a survey on selected topics. // *Bull. London Math. Soc.* – 1994, v. 26, p. 1. 47

161. Чжун К. Л. Однородные цепи Маркова. – М.: Мир, 1964. 47
162. Кемени Дж., Снелл Дж., Кнепп А. Счетные цепи Маркова. – М.: Наука, 1987. 47
163. Коваленко И. Н., Кузнецов Н. Ю., Шуренков В. М., Случайные процессы: Справочник. – К.: Наукова Думка, 1983. 47
164. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. – М.: Наука, 1988. 47
165. Хорн Р., Джонсон Ч. Матричный анализ. – М.: Мир, 1989. 47
166. Girko V. L. Theory of stochastic canonical equations. – Kluwer, 2001;  
Гирко В. Л. Спектральная теория случайных матриц. – М.: Наука, 1988. 47
167. Guhr T., Muller-Groeling A., Weidenmuller H. A. Random-matrix theories in quantum physics: common concepts. // Phys. Rep. – 1998, v. 299, p. 189. 47
168. Fyodorov Y. V. Introduction to the random matrix theory: gaussian unitary ensemble and beyond. // Preprint math-ph/0412017 – 2004. 47
169. Kadashchuk A., Vakhnin A. et al., submitted for publication. 54, 72
170. Fishchuk I. I., Kadashchuk A., Bassler H., Abkowitz M. Low-field charge-carrier hopping transport in energetically and positionally disordered organic materials. // Phys. Rev. B. – 2004, v. 70, p. 245212. 54
171. Pfister G., Scher H. Time-dependent electrical transport in amorphous solids:  $As_2Se_3$ . // Phys. Rev. B. – 1977, v. 15, p. 2062. 54
172. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – Киев, 1997. 67
173. Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник. – К.: Наукова думка, 1975. 67
174. Tatsumura K. et al. Reactions and diffusion of atomic and molecular oxygen in the  $SiO_2$  network. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 72, p. 045205. 68
175. Yu D., Hwang G. S., Kirichenko T. A., Banerjee S. K. Structure and diffusion of excess Si atoms in  $SiO_2$ . // Phys. Rev. B. – 2005, v. 72, p. 205204. 68
176. Гриценко В. А., Иванов Р. М., Мороков Ю. Н. Электронная структура аморфного  $SiO_2$ : Эксперимент и численное моделирование. // ЖЭТФ. – 1995, т. 108, с. 2216. 68
177. Meinardi F., Paleari A. Native and radiation-induced photoluminescent defects in  $SiO_2$ : Role of impurities. // Phys. Rev. B. – 1998, v. 58, p. 3511. 68, 69
178. Defects in  $SiO_2$  and related dielectrics: science and technology, edited by Pacchioni G., Skuja L., Griscom D. L. – Kluwer, Dordrecht, 2000. 68, 69
179. Mukhopadhyay S., Sushko P. V., Mashkov V. A., Shluger A. L. Spectroscopic features of dimer and dangling bond  $E'$  centres in amorphous silica. // J. Phys. Cond. Matter. – 2005, v. 17, p. 1311. 69
180. Ismail-Beigi S., Louie S. G. Self-trapped excitons in silicon dioxide: mechanism and properties. // Phys. Rev. Lett. – 2005, v. 95, p. 156401. 69
181. Mukhopadhyay S., Sushko P. V., Stoneham A. M., Shluger A. L. Correlation between the atomic structure, formation energies, and optical absorption of neutral oxygen vacancies in amorphous silica. // Phys. Rev. B. – 2005, v. 71, p. 235204. 69

182. Sushko P. V., Mukhopadhyay S., Mysovsky A. S., Sulimov V. B., Taga A., Shluger A. L. Structure and properties of defects in amorphous silica: new insights from embedded cluster calculations. // J. Phys. Cond. Matter. – 2005, v. 17, p. S2115. 69
183. Sulimov V., Casassa S., Pisani C., Garapon J., Poumellec B. Embedded cluster ab initio study of the neutral oxygen vacancy in quartz and cristobalite. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2000, v. 8, p. 763. 69
184. Hosono H., Matsunami N. Defect formation in amorphous SiO<sub>2</sub> by ion implantation: Electronic excitation effects and chemical effects. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1998, v. 141, p. 566. 69
185. Bakos T., Rashkeev S. N., Pantelides S. T. Optically active defects in SiO<sub>2</sub>: The nonbridging oxygen center and the interstitial OH molecule. // Phys. Rev. B. – 2004, v. 70, p. 075203. 69
186. Suzuki T., Skuja L., Kajihara K., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. Electronic structure of oxygen dangling bond in glassy SiO<sub>2</sub>: the role of hyperconjugation. // Phys. Rev. Lett. – 2003, v. 90, p. 186404. 69
187. Cannas M. Luminescence properties of point defects in silica. // Preprint cond-mat/0203284 – 2002. 69
188. Cannas M., Gelardi F. M. Vacuum ultraviolet excitation of the 1.9-eV emission band related to nonbridging oxygen hole centers in silica. // Phys. Rev. B. – 2004, v. 69, p. 153201. 69

# Додаток А

## Структура і електронні властивості об'ємного кремнію

Кремній — класичний непрямозонний напівпровідник, промислово найважливіший матеріал мікроелектроніки.

**Гратка** типу алмазу: структурний тип A4, просторова група  $227 \text{ Fd}\bar{3}m \text{ } O_h^7$ , тип ґратки cF8, 2 атоми в елементарній комірниці, постійна ґратки  $a = 0.543 \text{ нм}$  (за умовчанням всі величини наведені при кімнатній температурі), відстань Si–Si становить  $0.235 \text{ нм}$ , температура плавлення  $1690 \text{ K}$ .

**Фононний спектр** складається з 3 акустичних і 3 оптичних гілок, температура Дебая  $59 \text{ меВ}$ , гранична частота оптичних фононів  $63 \text{ меВ}$ , модулі пружності  $c_{11} \equiv \lambda_{1111} = 7.1065 \cdot 10^{11} \text{ см}^2/\text{с}^2$ ,  $c_{44} \equiv \lambda_{1212} = 3.4105 \cdot 10^{11} \text{ см}^2/\text{с}^2$ ,  $c_{12} \equiv \lambda_{1122} = -2.7430 \cdot 10^{11} \text{ см}^2/\text{с}^2$ .

**Електронна структура.** Дно зони провідності знаходиться на осі  $\Delta = \Gamma_{15}X$  на відстані  $0.86 \frac{2\pi}{a}$  від центру зони Брілюена. Таким чином є 6 еквівалентних мінімумів. Ефективні маси:  $m_{n\parallel} = 0.98$ ,  $m_{n\perp} = 0.19$ , ефективна маса густини станів  $m_{nd} \equiv \sqrt[3]{m_{n\parallel} m_{n\perp}^2} = 0.33$ , омічна ефективна маса  $m_{n\sigma} \equiv \left( \frac{1}{3} \frac{1}{m_{n\parallel}} + \frac{2}{3} \frac{1}{m_{n\perp}} \right)^{-1} = 0.26$ . Верх валентної зони  $\Gamma'_{25}$  складається з легких та важких дірок, а також відщепленої спин-орбітальною взаємодією на  $0.04 \text{ еВ}$  третьої гілки. Ефективні маси  $m_{pl} = 0.15$ ,  $m_{ph} = 0.5$ ,  $m_{p3} = 0.25$ ,  $m_{pd} = 0.7 \div 0.8$ . Ширина забороненої зони  $1.10 \text{ еВ}$  ( $1.17 \text{ еВ}$  при  $0 \text{ K}$ ), в точці  $\Gamma$  відстань між зонами  $\Gamma'_{25}\Gamma_{15}$  становить  $3.4 \text{ еВ}$ . Концентрація власних носіїв у чистому кремнії близько  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає  $\rho \approx 2.6 \cdot 10^3 \text{ Ом м}$ .

Енергія екситона  $14.3 \text{ меВ}$ , його борівський радіус  $4.3 \text{ нм}$ , синглет-триплетне розщеплення близько  $0.3 \text{ меВ}$ . Енергія біекситона близько  $1 \text{ меВ}$ , а радіус  $10 \text{ нм}$ .

**Електронні кінетичні процеси.** Рухливість носіїв:  $\mu_n \approx 1500 \text{ см}^2/\text{В с} \sim T^{-2.6}$ ,  $\mu_p \approx 500 \text{ см}^2/\text{В с} \sim T^{-2.3}$ . Час випромінювальної рекомбінації близько  $3 \text{ с}$ , безвипромінювальної –  $2 \text{ мс}$ .

**Електричні властивості.** Діелектрична проникність:  $\epsilon_0 = 11.7$ ,  $\epsilon_\infty \approx 13$ . Поле пробоя  $3 \text{ кВ/см}$ .

**Точкові дефекти.** Атоми кисню [172] утворюють Si–O–Si містки з кутом  $150\text{--}170^\circ$  і відстанню Si–O близько  $0.16 \text{ нм}$ . Спостерігаються відповідні коливні моди: вигинаюча  $A_1$  на  $29 \text{ см}^{-1}$ , розтягуюча симетрична  $A_1$  на  $505 \text{ см}^{-1}$  і розтягуюча антисиметрична  $B_2$  на  $1106 \text{ см}^{-1}$ . Енергія активації дифузії близько  $2.5 \text{ еВ}$ ,  $D_0 = 0.1 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ . Границя розчинності дуже низька і має порядок  $10^{-6}$  атомів на позицію ( $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

Елементи вищих груп є донорами, нижчих — акцепторами. Зокрема, кисень є донором з енергією  $0.06 \text{ еВ}$ .

Серед власних дефектів слід згадати обірваний кремнієвий зв'язок ( $\equiv \text{Si}\cdot$ ), який є нейтральним парамагнітним центром  $P_b$  і утворюється на невідпалених інтерфейсах.

Див. також довідник [173] і Інтернет-ресурс “[www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/](http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/)”.

## Додаток Б

### Структура і електронні властивості диоксиду кремнію

Диоксид кремнію або кремнезем — класичний ізолятор, що служить хорошою матрицею для широкого класу напівпровідникових наноструктур.

**При помірних тисках ґратка** складається з тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , сполучених між собою через атом кисню таким чином, що атоми кремнію утворюють кільця з шести атомів. Відносна обертальна свобода  $\text{Si-O-Si}$  ланок допускає різні геометрії сполучень, що дає велику кількість локально подібних поліморфних модифікацій. По цій же причині диоксид кремнію служить прекрасною матрицею для нанокристалітів, продукуючи перехідний шар без значних механічних напружень і глибоких дефектних станів. За топологією кілець  $\text{Si}_6$  різні поліморфні модифікації помірних тисків діляться на три класи: кристобаліт має топологію алмазної ґратки (конформація кілець типу “крісла”), тридиміт — ґратки вюрциту (“човникова” конформація), кварц же має найменш симетричну топологію (конформація типу “вісімки”). В нормальних умовах (до 850 K) стабільною кристалічною модифікацією є  $\alpha$ -кварц.

Аморфний кремнезем має відстань  $\text{Si-O}$  близько 0.16 нм, кут  $\text{O-Si-O}$  в межах  $100\text{--}112^\circ$ , кут  $\text{Si-O-Si}$  в межах  $120\text{--}180^\circ$ , так що відстань  $\text{Si-Si}$  знаходиться в межах 0.28-0.32 нм, що несильно відрізняється від 0.24 нм в об’ємному кремнію (для кристобаліту ще й топологія співпадає).

Частота LO 58 меВ.

Дифузія надлишкових атомів кисню описана, наприклад, в [174], атомів кремнію — в [175]. Енергія активації дифузії атомів кисню близько 4.7 еВ, атомів кремнію — близько 6 еВ.

**Електронна структура** в моделі сильного зв’язку визначається в основному локальною структурою ґратки, тому електронні властивості різних поліморфних модифікацій визначаються кількістю тих чи інших точкових дефектів в них, тобто загалом подібні між собою. Ширина забороненої зони становить близько 8-9 еВ. Дно зони провідності нижче рівня вакууму на 1 еВ [176]. Зона провідності сформована з делокалізованих  $3s$ - і  $3d$ -електронів кремнію та  $3s$ -електронів кисню. Верх валентної зони десь до 4 еВ сформований незв’язуючими  $2p^2$ -орбіталями кисню, розташованими перпендикулярно до  $\text{Si-O-Si}$  площини. Далі десь до 10 еВ йдуть зв’язуючі  $3sp^3$ -орбіталі кремнію та  $2p^2$ -орбіталі кисню, розташовані в  $\text{Si-O-Si}$  площині перпендикулярно до лінії  $\text{Si-Si}$ .

Дірки двох типів: двічі вироджені важкі дірки з ефективною масою  $5m_e$ , відповідаючі незв’язуючим  $2p^2$ -орбіталям кисню, і глибокі легкі дірки масою  $0.5 - 1.3m_e$ , відповідаючі зв’язуючим  $2p^2$ -орбіталям кисню, саме останні відповідають за транспорт дірок [176]. Їх рухливість близько  $20e^{-E_A/T}$  см/Вс, де  $E_A = 0.16 - 0.39$  еВ.

Екситони в  $\text{SiO}_2$  локалізовані, див. нижче відповідні конфігурації дефектів.

**Точкові дефекти** в  $\text{SiO}_2$  мають ту особливість, що їх властивості істотно залежать від оточення. Наприклад, одна й та ж нейтральна вакансія кисню в зразках різного типу може давати різні смуги люмінесценції [177]. А враховуючи розмаїття точкових дефектів в  $\text{SiO}_2$ , можна зрозуміти, що повна картина дефектів і пов’язаних з ними явищ [178] надзвичайно складна і далека від завершення.

Власні точкові дефекти можна розділити на два класи: центри з вакансією кисню (ODC) і пов’язані з киснем центри. Основними і найкраще вивченими дефектами першого класу є нейтральна вакансія кисню (NOV,  $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ ) і трикоординований атом кремнію, який зустрічається в кількох конфігураціях і в незарядженому стані має неспарений електрон ( $\equiv \text{Si}\cdot$ ), проявляючи себе як найпоширеніший парамагнітний центр  $E'$ . Також до цього класу належить двокоординований атом кремнію ( $= \text{Si} :$ ). Перелічені вище дефекти є центрами локалізації дірок. До другого класу належать немістковий кисень (NBO або  $\text{NBOHC}$ ,  $\equiv \text{Si-O}\cdot$ ) і  $\text{O-O}$  комплекси, які можуть існувати у формі пероксидного містка (POL,  $\equiv \text{Si-O-O-Si} \equiv$ ), пероксидного радикалу (POR,  $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ ), або навіть міжвузольної молекули  $\text{O}_2$ . Кисневмісні дефекти можуть локалізувати носії обох знаків.

В  $\text{SiO}_2$  перелічені дефекти існують або ізолювано, або в комплексах. Нейтральна вакансія кисню і пероксидний місток в основному незарядженому стані зазвичай ізолювані. В збудженому стані першого дефекту зв'язок між атомами кисню може зруйнуватися, утворивши пару трикоординованих атомів кремнію:  $(\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si} \cdot + \cdot \text{Si} \equiv)$ . Наприклад, локалізація дірки на нейтральній вакансії кисню дає парамагнітний  $E'$ -центр. В одному з варіантів структурної релаксації такого збудження одержуємо можливу модель  $E'_\gamma$ -центру, яка складається з  $sp^2$ -гібридизованого  $(\equiv \text{Si}^+)$  дефекту і трикоординованого атома кремнію  $(\equiv \text{Si} \cdot)$  з неспареним електроном [179]. Якщо ж неспарений електрон ділиться між атомами кремнію  $(\equiv \text{Si} \cdot \text{Si} \equiv)$ , то така конфігурація (димер) може описувати  $E'_\delta$ -центр [179].

Пара дефектів утворюється і в результаті збудження бездефектної ґратки, як автолокалізований екситон. Загальноприйнятою конфігурацією останнього є наступна [178]. При збудженні електрон з незв'язуючої 2р-орбіталі атома кисню переходить на пусту 3d-орбіталь атома кремнію. В результаті Si–O зв'язок розривається, при цьому електрон локалізується на комплексі трикоординованого атома кремнію ( $\text{O}_3 \equiv \text{Si} :$ ), а дірка — на немістковому кисні  $(\equiv \text{Si} - \text{O})$  [180]. Залежно від оточення (типу ґратки) трикоординований атом кремнію може “прив'язатися” до одного із “задніх” атомів кисню (back-projected configuration), а атом немісткового кисню — до найближчого атому кисню, що не належить комплексу.

**Оптичні властивості.** Наявність великої кількості різних дефектів проявляє себе в надзвичайно складній структурі спектрів поглинання і випромінювання, які істотно відрізняються для різних зразків диоксиду кремнію<sup>1</sup>.

Всередині забороненої зони зазвичай виділяються дві широкі комплексні смуги поглинання: 7–8 еВ і 5–6 еВ<sup>2</sup>. Перша смуга значно інтенсивніша і в основному зумовлена нейтральною вакансією кисню, природа другої смуги складніша. Теоретичний аналіз дозволяє виділити в спектрах поглинання елементарні смуги, відповідаючі окремому типу дефектів. Зокрема, вже згадана нейтральна вакансія кисню має смугу поглинання 7.5–8.5 еВ, червоний край поглинання простягається до 5 еВ і зумовлений  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходами розтягнутих Si–Si зв'язків [181, 182]. Заборонені в дипольному наближенні переходи в триплетний стан лежать в другій смузі [183]. Дефекти типу  $(\equiv \text{Si} \cdot)$  мають найнижчі переходи в діапазоні 4–6 еВ залежно від конкретної конфігурації [179, 182, 184], тобто лежать в другій смузі. Також в другій смузі мають переходи всі згадані кисневмісні дефекти. Зокрема немістковий кисень  $(\equiv \text{Si} - \text{O} \cdot)$  має смугу поглинання 4.8 еВ, пов'язану з переходом електрона з валентної зони до неспареного 2р-електрона на атомі кисню [185, 186]. Крім цього він має смугу 6–7 еВ, а також смугу 2.0 еВ з силою осцилятора  $1.5 \times 10^{-4}$ , яка має надзвичайно малий стоксовий зсув близько 0.05 еВ і відповідає переходу електрона із зв'язуючої  $\sigma$ -орбіталі Si–O до неспареного 2р-електрона [185, 186].

Основні смуги випромінювання підсумовані в наступній таблиці (часи життя вказані оціночно для кімнатної температури)[177, 187, 188]:

|          | $E$ , еВ | $\Delta E$ , еВ | $\tau$ | природа смуги                       |
|----------|----------|-----------------|--------|-------------------------------------|
|          | 1.9      | 0.2             | 10 мкс | NBO                                 |
| $\gamma$ | 2.7–2.8  | 0.7             | 10 мкс | NOV $T\sigma^* \rightarrow S\sigma$ |
| $\beta$  | 3.1–3.2  | 0.4             | 10 мкс | ODC типу триплет-синглет            |
| $\alpha$ | 4.2–4.4  | 0.5             | 10 нс  | ODC типу синглет-синглет            |

**Електричні властивості.** Діелектрична проникність:  $\varepsilon \approx 4.6$ . Опір плавленого кварцу  $\rho \approx 5 \cdot 10^{16}$  Ом·м.

<sup>1</sup>В цьому пункті в основному йде мова про аморфний диоксид кремнію.

<sup>2</sup>Центри з вакансією кисню, які відповідають першій смузі позначають ODC(I), а другій — ODC(II).

## Додаток В

### Технічні прийоми дослідження геометричної локалізації

Рівняння Шредингера розв'язувалося методом скінченно-різничевої апроксимації (метод скінченного елемента) на трикутній сітці з максимальним урахуванням симетрії задачі. Зокрема для побудови рис. 1.11 брався переріз циліндра півдовжиною 5 радіусів з сіткою у 2200 вузлів. Рівняння записувалося в циліндричних координатах. Хвильова функція основного стану повносиметрична, тому кутова координата не враховувалась, а на осі циліндра і на центральному перерізі сфери ставилися межові умови Неймана. Для того щоб задача відповідала циліндру нескінченної довжини, на його кінці ставилася мішана умова  $d\psi/dz = -\psi/L$ , а радіус локалізації  $L$  визначався самоузгодженим чином з енергії рівня за очевидною формулою  $E_{\text{loc}} = -\frac{\hbar^2}{2mL^2}$ . Узгодження добре видно на рис. В.1. Побудова рис. 1.12 обчислювально значно складніша, оскільки задача тривимірна. Довжина прямої ділянки циліндра становить 8 радіусів. Сітка має 20000 вузлів. Результат узгодження див. на рис. В.2.

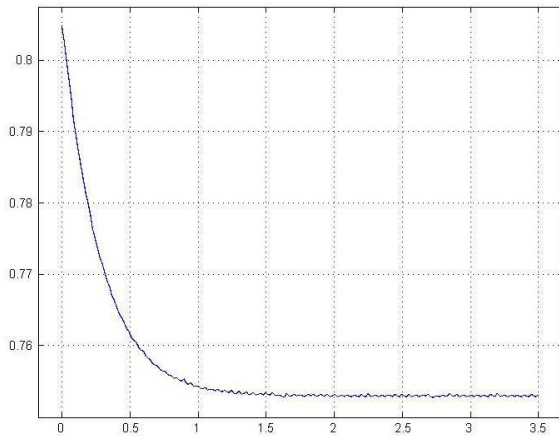


Рис. В.1. Графік  $-\frac{\psi}{d\psi/dz}$  від  $z$  на осі циліндра для хвильової функції, зображеної на рис. 1.11. Горизонтальна асимптота відповідає радіусу локалізації  $L = 0.753$  радіуса циліндра.

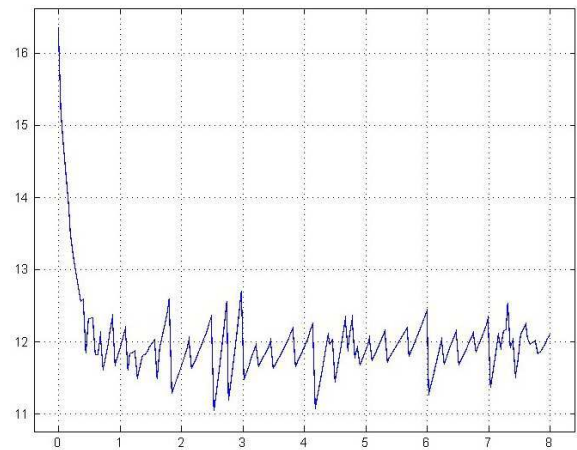


Рис. В.2. Графік  $-\frac{\psi}{d\psi/dz}$  від  $z$  на осі циліндра для хвильової функції, зображеної на рис. 1.12. Горизонтальна асимптота відповідає радіусу локалізації  $L = 12$  радіусів циліндра.

## Додаток Г

### Кінетика люмінесценції дворівневої системи

Розглянемо дворівневу систему: нижній триплетний (Т) і верхній синглетний (S) рівні. Кінетика люмінесценції такої системи описується двома рівняннями:

$$\dot{p}_T = -p_T \nu_T - \Gamma e^{-\frac{\Delta E}{T}} p_T + \Gamma p_S, \quad (\text{Г.1a})$$

$$\dot{p}_S = -\nu_S p_S - 3\Gamma p_S + 3\Gamma e^{-\frac{\Delta E}{T}} p_T, \quad (\text{Г.1b})$$

де  $p \equiv p(t)$  – імовірності заповнення відповідних рівнів у момент часу  $t$ , так що в початковий момент часу  $3p_T(0) + p_S(0) = 1$ ,  $\nu$  – обернені часи життя відповідних рівнів,  $\Gamma$  – швидкість переходу з верхнього рівня на нижній,  $\Delta E$  – різниця енергій рівнів.

Замінами  $p = qe^{-\nu_T t}$ ,  $\Gamma t = \tau$  система (Г.1) зведеться до матричного рівняння  $\dot{\mathbf{q}} = -\mathbf{A}\mathbf{q}$ , де

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \beta & -1 \\ -3\beta & 3 + \alpha \end{pmatrix},$$

$\alpha = \frac{\nu_S - \nu_T}{\Gamma}$ ,  $\beta = e^{-\frac{\Delta E}{T}}$ , звідки видно, що кінетика визначається двома безрозмірними параметрами  $\alpha > 0$  і  $0 < \beta < 1$ . Характеристичні показники матриці  $\mathbf{A}$  дорівнюють

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left( 3 + \alpha + \beta \pm \sqrt{(3 + \alpha + \beta)^2 - 4\alpha\beta} \right),$$

причому

$$\frac{\alpha\beta}{3 + \alpha + \beta} < \lambda_- < \frac{\alpha\beta}{3 + \max(\alpha, \beta)}, \quad 3 + \max(\alpha, \beta) < \lambda_+ < 3 + \alpha + \beta.$$

Розв'язок запишеться у вигляді

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(t) = & \frac{(\lambda_+ - \beta)p_T(0) + p_S(0)}{\lambda_+ - \lambda_-} \begin{pmatrix} 1 \\ \beta - \lambda_- \end{pmatrix} \exp(-\lambda_- \tau) \\ & - \frac{(\lambda_- - \beta)p_T(0) + p_S(0)}{\lambda_+ - \lambda_-} \begin{pmatrix} 1 \\ \beta - \lambda_+ \end{pmatrix} \exp(-\lambda_+ \tau). \end{aligned} \quad (\text{Г.2})$$

Зазвичай у реальних системах час переходів між синглетним і триплетними рівнями значно менший часів люмінесценції, саме такий випадок і розглянемо далі. В наших позначеннях ця умова виглядає так:  $\alpha \ll 1$ . Тоді

$$\lambda_- \approx \frac{\alpha\beta}{3 + \beta} \ll 1, \quad \lambda_+ \approx 3 + \beta,$$

тобто маємо повільну і швидку складові. Швидка компонента — другий доданок в (Г.2) — зникає за часи порядку  $\Gamma^{-1}$ . Фізично це означає, що за цей час дворівнева система переходить у квазірівноважний стан (термалізується), який визначається вектором у першому доданку в (Г.2) — неважливо бачити, що відношення заповнень триплетного і синглетного рівнів у цьому векторі наближено гібсовське. Тому на великих часах  $t \gg \Gamma^{-1}$  розв'язок буде тривіальний:

$$p_T(t) \approx \frac{1}{3 + e^{-\frac{\Delta E}{T}}} e^{-wt}, \quad p_S(t) \approx \frac{e^{-\frac{\Delta E}{T}}}{3 + e^{-\frac{\Delta E}{T}}} e^{-wt},$$

де  $w$  — обернений час висвічування системи, який входить у формулу (2.5) і дається в розглядуваному наближенні виразом (1.4).

## Додаток Д

### Обробка експериментальних даних згасання фотолюмінесценції

Методику аналізу експериментальних даних детально розберемо на прикладі кінетики згасання фотолюмінесценції органічного напівпровідника — полімеру дифенілу-ЛППФ [169], потім проаналізуємо дані для поруватого кремнію — експеримент проводився на тому ж обладнанні, але дані для полімеру значно якісніші.

### Кінетика згасання фотолюмінесценції дифенілу-ЛППФ

Зразки являли собою нанесені з розчину плівки полімеру дифенілу-ЛППФ (di-phenyl ladder type poly(paraphenylene)) з поверхневою густиною  $1.5 \text{ мг/см}^2$ . Вимірювання проводилися при температурі 5 К. Довжина хвилі збудження 436 нм. Сигнал люмінесценції проходив крізь оптичний світлофільтр OS-14 (область пропускання  $\lambda > 570 \text{ нм}$ ) з метою спектральної селекції переходів з триплетного екситонного стану. Результати вимірювань наведені на рис. Д.1.

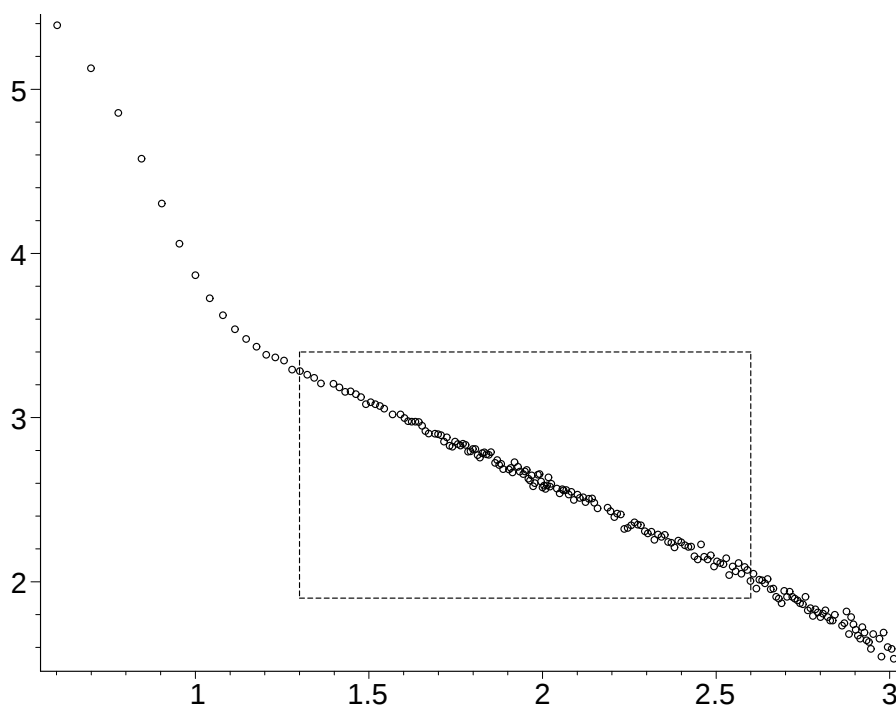


Рис. Д.1. Довгочасова кінетика згасання фотолюмінесценції полімеру дифенілу-ЛППФ в логарифмічних осях. Час в секундах, інтенсивність у фотонах за секунду.

Попередньо аналізуючи криву, можна відокремити три області: ділянку показникового згасання, ділянку степеневого згасання з майже сталим  $\beta$  (обведена прямокутником) і ділянку степеневого згасання зі зростаючим  $\beta$  і великим розкидом точок.

**Чи спостерігається в цій системі аномально малий бекерелів показник?** Для відповіді на це питання виділимо область обведену на рис. Д.1 прямокутником: ділянка зліва має іншу кінетику згасання, а ділянка малого сигналу справа має великий розкид точок і можливий істотний вплив систематичної похибки (див. далі). Квадратична апроксимація методом найменших квадратів дає нульовий в межах похибки<sup>1</sup> коефіцієнт при  $\lg^2 t$ , тому на цій ділянці  $\beta$  можна

<sup>1</sup>За умовчанням рівень значимості 0.95.

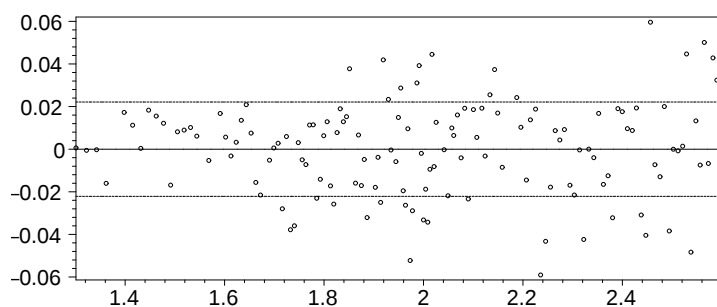


Рис. Д.2. Графік нев'язок  $\lg I + \beta \lg t - c_0$ , по осі абсцис відкладено  $\lg t$ . Горизонтальні лінії виділяють смугу півшириною у стандартне відхилення.

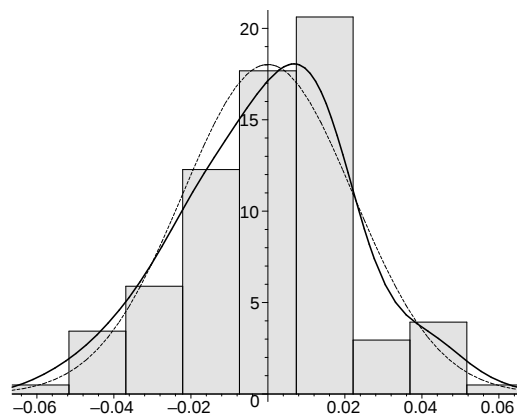


Рис. Д.3. Гістограма і емпірична функція розподілу (жирна лінія) нев'язок у порівнянні з нормальним розподілом (штрихова лінія).

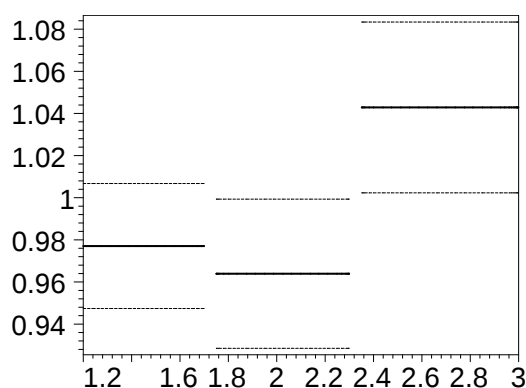


Рис. Д.4. Значення  $\beta$  на трьох ділянках (тонкими штриховими лініями відмічено довірчі інтервали).

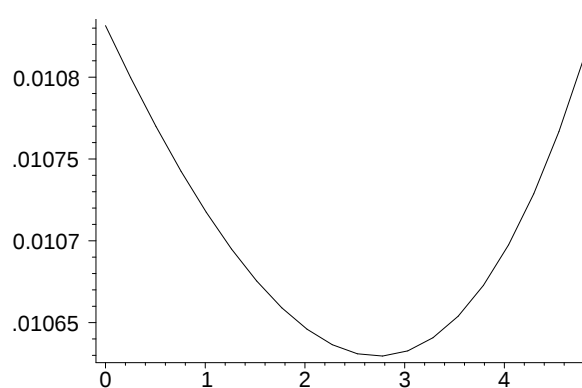


Рис. Д.5. Залежність суми квадратів нев'язок при лінійній по  $\lg t$  апроксимації початкової ділянки степеневого згасання ( $1.2 < \lg t < 1.6$ ).

вважати сталим. Лінійна апроксимація дає  $\beta = 0.964 \pm 0.011$ , тобто в даній системі дійсно спостерігається аномалія  $\beta < 1$  (статистична імовірність того, що  $\beta > 1$  дорівнює  $10^{-9}$ ). Зображений на рис. Д.2 графік нев'язок такої апроксимації візуально немає систематичного тренду, що підтверджує адекватність лінійної моделі.

Зроблений вище аналіз ґрунтується на нормальності розподілу нев'язок. В тому, що це так, переконуємося з гістограми і емпіричної функції розподілу, зображених на рис. Д.3. Нормальність розподілу нев'язок підтверджує і тест Шапіро–Уїлка.

**Зміна бекерелевого показника з часом.** Для аналізу часової зміни  $\beta$  розглянемо область  $\lg t > 1.2$  (див. рис. Д.1). Провівши квадратичну апроксимацію, одержимо коефіцієнт при  $\lg^2 t$ , що дорівнює  $-0.030 \pm 0.017$  (імовірність того, що він нульовий, 0.05%). Тобто спостерігається зміна  $\beta$  з часом (зростання).

В іншому способі аналізу розіб'ємо часовий інтервал на три ділянки<sup>2</sup>, на кожному з яких лінійною апроксимацією знайдемо  $\beta$ . З рис. Д.4 видно, що на великих часах  $\beta$  зростає, перевищуючи одиницю, як того й вимагає умова інтегровності.

**Аналіз можливих систематичних похибок.** Для врахування головних особливостей проведення експерименту кінетику згасання слід описувати залежністю

$$I(t) = I_0 + c(t + t_0)^{-\beta}, \quad (\text{Д.1})$$

<sup>2</sup>Ділянки вибираються з умови рівності довірчих інтервалів. Якщо розбити на чотири і більше ділянок, то довірчі інтервали розширяться до значного перекриття.

де  $I_0$  – систематична похибка, пов'язана з неправильно визначеною інтенсивністю фону, а  $t_0$  – запізнення початку відліку часу відносно моменту виключення збудження. Строго кажучи, параметр  $t_0$  включає також сталу бекерелевого закону згасання, однак остання величина за своєю малістю “губиться” в часі запізнення, який становить долі секунди. Крім того, слід враховувати скінченність часу накопичення сигналу при лічбі фотонів у випадку, коли цей час порівнянний з часом  $t$ . Такі дані або відкидаються, або за умови апіорного знання  $\beta$  перераховуються за очевидною формулою:

$$\tilde{I}(t) = N \frac{(1 - \beta)(t + t_0)^{-\beta}}{(t_2 + t_0)^{1-\beta} - (t_1 + t_0)^{1-\beta}},$$

де  $N$  – число фотонів з віднятим фоном,  $t_{1,2}$  – початковий і кінцевий моменти часу накопичення сигналу, а  $t$  – час, до якого приводиться інтенсивність  $\tilde{I}$ . Зазвичай цією похибкою можна знехтувати, оскільки навіть якщо ширина інтервалу вдвічі менша часу спостереження, тобто  $t_2 - t_1 = t_1 - t_0$ , ця похибка становить всього 4% при типових  $\beta$ .

Для оцінки систематичної похибки, пов'язаної з відмінним від нуля  $t_0$ , можна шукати  $t_0$  мінімізацією суми квадратів нев'язок при лінійній по  $\lg t$  апроксимації початкової ділянки степеневого згасання. Якщо в мінімумі сума квадратів істотно менша, ніж при нульовому  $t_0$ , то відмінність  $t_0$  від нуля значима. Для наведених на рис. Д.1 експериментальних даних така різниця не перевищує 10% (рис. Д.5), тому природно вважати  $t_0 = 0$  в межах статистичної похибки.

Для оцінки  $I_0$  вищенаведена схема незастосовна (чим більше  $I_0$ , тим менший вплив випадкової похибки), тому обмежимося лише з'ясуванням залежності розрахованих в першому пункті  $\beta$  і в другому пункті коефіцієнта при  $\lg^2 t$  від  $I_0$ . Рис. Д.6 показує, що для підтвердження аномалії  $\beta < 1$  необхідно визначити фон з точністю не гірше 10 фотонів за секунду, що, власне, й мало місце в експерименті. В той же час рис. Д.7 показує, що часова залежність  $\beta$  не є значимим результатом, оскільки похибка визначення фону в 5–10 фотонів на секунду нівелює цю залежність.

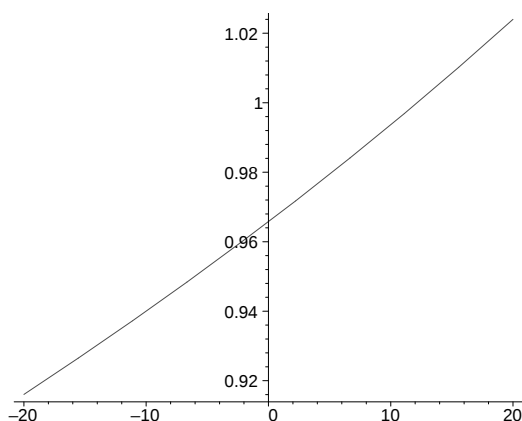


Рис. Д.6. Залежність  $\beta$  від  $I_0$ .

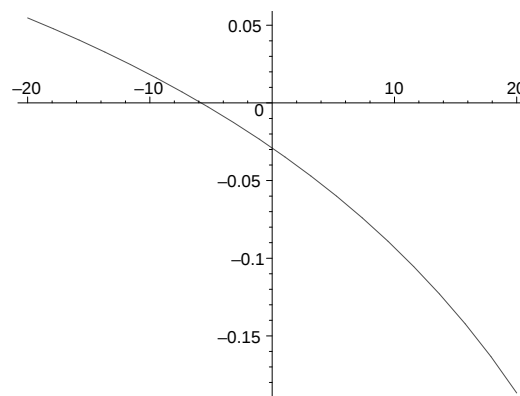


Рис. Д.7. Залежність коефіцієнта при  $\lg^2 t$  від  $I_0$ .

Висновок можна зробити такий: найкритичнішою і найважчою для усунення статистичними методами систематичною похибкою при вимірюванні степеневого згасання люмінесценції є похибка визначення фону.

## Кінетика згасання фотолюмінесценції поруватого кремнію

Експериментальні дані по кінетиці згасання поруватого кремнію наведені на рис. 2.6. Особливості їх наступні. Статистичний аналіз даних при 145 К вказує на можливу систематичну похибку часу запізнення  $t_0$ : метод найменших квадратів дає 25%-ий мінімум при 2.5 с і є помітний тренд нев'язок при малих часах, чого не спостерігається для решти даних, хоча все це в принципі може бути зумовлене особливістю самої кривої згасання. Тому для цього ряду даних

було покладено  $t_0 = 1.5$  с. Дані при 243 К мають великий статистичний розкид, тренд нев'язок, які до того ж не проходять тест на нормальність, а також чутливі до похибки компенсації фону. Тому їх статистична значимість мала. Дані при 193 К мають малозрозумілий горб при  $\lg t \approx 2$ . Похибка компенсації фону критична для малих сигналів, тому при подальшій обробці враховувалися лише дані до моменту часу, коли сигнал падав нижче 100 фот./с. З огляду на все це при побудові рис. 2.7  $\beta$  оцінювався на проміжку  $\lg t < 1.8$  для всіх шести температур і додатково на проміжку  $1.5 < \lg t < 2.5$  для чотирьох нижніх температур. Залежність  $\beta$  від часу при квадратичній апроксимації кривої згасання спостерігається лише для  $T = 145$  К і 193 К, але навіть ці результати не можна вважати статистично значимими, оскільки похибка компенсації фону в 10 фот./с нівелює їх.

Висновок такий: експериментальні дані однозначно підтверджують аномально малий беке-релів показник ( $\beta < 1$ ) в ПК, а також немонотонну залежність  $\beta$  від температури. Однак їх точність недостатня для кількісного дослідження температурної залежності  $\beta$  і бодай якісного аналізу часової залежності  $\beta$ .

## Додаток Е

### Практична реалізація чисельного методу: технічні аспекти

Для чисельного моделювання було розроблено серію програм на мові програмування Fortran 90, які по заданим параметрам моделі (для різних модифікацій моделі своя програма) обчислювали функцію розподілу власних значень марковського ланцюга (3.9) і функцію (3.10). Доступ до цих програм здійснювався через програмне середовище для математичних обчислень, в якому також аналізувалися результати моделювання. Об'єм програмного коду складає 30 Кб на Фортрані і приблизно стільки ж в середовищі для математичних обчислень.

Єдина технічна проблема, що виникає при розв'язанні кінетичного рівняння, це погана обумовленість матриці частот переходів при низьких температурах. Це й зрозуміло, бо при  $T = 0$  втрачається квазісиметричність марковського ланцюга, а з нею і бездефектність спектру — матриця  $A$  стає недіагоналізовною. При пониженні температури різко зростає кількість близьких за значенням власних чисел, а отже падає точність обчислення власних векторів, тобто коефіцієнтів  $g(\lambda)$ . Крім того, з'являються фіктивні додатні власні значення, що свідчить про падіння точності обчислення спектру поблизу нуля, а саме ця ділянка визначає довгочасову асимптотику згасання люмінесценції. В ході розв'язання такі проблемні власні значення і власні вектори просто вилучалися. Надійно алгоритм працює до температури  $0.05\sigma_E$ , що для наявних експериментальних даних по ПК становить величину порядку 30 К. Для нижчих температур треба або застосовувати спеціальні методи знаходження спектральних елементів матриць, або використовувати підвищену точність обчислень — фактично підняти апаратну точність чисел з плаваючою крапкою від 32-бітового представлення до 64-бітового.