

УДК 529.2

ФЛУКТУОНЫ В АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВАХ. МОДЕЛЬ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

В. Г. Карпов, В. Н. Соловьев

Рассмотрено взаимодействие подвижных нейтральных примесей с локализованными электронами в аморфном веществе. Энергетически выгодны флюктуоноподобные состояния с отличной от среднего значения концентрацией примеси в области локализации электрона. Эти состояния, названные флюктуонами, существенно отличаются по структуре от рассматривавшихся М. А. Кривоглазом флюктуонов в кристаллах. Найдены энергетические характеристики и плотность состояний флюктуонов в аморфном веществе. Предложена модель электронной структуры $a\text{-Si} : \text{H}$, основанная на учете взаимодействия подвижных атомов водорода с локализованными электронами. Это взаимодействие делает возможным существование флюктуонов, образование и распад которых при изменениях температуры или при внешних воздействиях проявляется в наблюдаемых свойствах $a\text{-Si} : \text{H}$. Рассмотрено влияние флюктуонов на проводимость в различных режимах измерений.

В серии недавних работ [1-4] экспериментально показано, что электронные свойства $a\text{-Si} : \text{H}$ заметно меняются в результате диффузии водорода. Аналогичные эффекты наблюдались в независимо выполненных работах [5-7]. В [1-4] обнаруженным фактам была дана интерпретация, основанная на очень детализированной модели локализованных электронных состояний в $a\text{-Si} : \text{H}$, включающей предположения об энергетической зависимости их плотности, реакциях образования и распада и др. По причинам, которые мы надеемся изложить в последующем, данная в [1-4] интерпретация не кажется нам удовлетворительной. Здесь мы хотим изложить новую точку зрения на зависимость электронных свойств от диффузии водорода в $a\text{-Si} : \text{H}$.

Наш подход в идейном плане тривиален. Он состоит в учете понижения энергии при надлежащей пространственной перестройке подвижных атомов водорода, взаимодействующих с локализованными электронами. Идея о том, что в присутствии локализованных электронов подвижные нейтральные примеси образуют конфигурации, понижающие энергию, была сформулирована и развита Кривоглазом [8] применительно к кристаллам. Самосогласованные состояния нейтральных примесей и локализованных электронов Кривоглаз назвал флюктуонами. В разделе 1 мы рассмотрим состояния флюктуонного типа в аморфной системе и увидим, что они существенно отличаются от флюктуонов в кристаллах. Несмотря на это, мы для краткости также будем именовать их флюктуонами. В разделе 2 мы рассмотрим влияние флюктуонов на электронные свойства аморфного полупроводника. По нашему мнению, этим влиянием можно объяснить экспериментальные результаты [1-7].

1. Ф л у к т у о н ы в а м о р ф н ы х в е щ е с т в а х

Желая подчеркнуть специфику флюктуонов в аморфных веществах, напомним прежде в упрощенной форме сущность представлений о флюктуонах в кристаллах [8]. Для электрона, локализованного в области с линейным размером R , кинетическая энергия порядка \hbar^2/mR^2 , а потенциал-

ная энергия линейно зависит от локальной концентрации примеси n . При надлежащем отклонении Δn величины n от среднего значения энергия электрона понижается на $A'\Delta n$, $A' = \text{const}$. Однако при этом уменьшается энтропия системы и свободная энергия при температуре T возрастает на величину порядка $TR^3\Delta n$. В результате без учета межпримесного взаимодействия свободная энергия приблизительно описывается выражением

$$F \approx -A'\Delta n + \hbar^2/mR^2 + TR^3\Delta n. \quad (1)$$

При любом заданном значении R она достигает минимума либо при $\Delta n=0$, либо при максимальном значении Δn_{max} . В действительности реализуется радиус $R \sim (\hbar^2/mT\Delta n)^{1/2} \gg a$, минимизирующий выражение (1) при заданном значении Δn , в качестве которого надо взять $\Delta n_{\text{max}} \sim a^{-3}$, где a — характерное межатомное расстояние. При этом флюктуон захватывает множество элементарных ячеек кристалла.

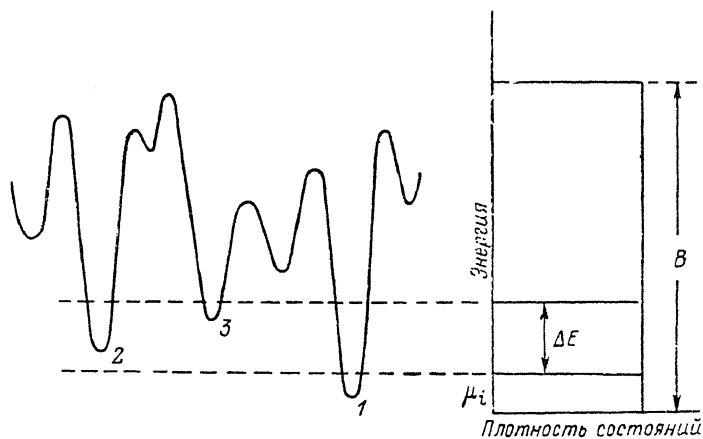


Рис. 1. Потенциальный рельеф и плотность состояний в минимумах ям для примесного атома в аморфном веществе.

В отсутствие электронов и дырок при нулевой температуре примесные атомы заполняют состояния с энергиями ниже μ_i , к числу которых относится минимум 1. При образовании флюктуона последовательно заполняются состояния в энергетическом слое ΔE , в частности минимумы 2 и 3.

Наиболее существенное в рассматриваемом вопросе отличие аморфной системы от кристалла состоит в том, что благодаря беспорядку потенциальный рельеф примесного атома в аморфной системе имеет случайный характер (рис. 1). Случайные энергии минимумов потенциальных ям характеризуются вероятностным распределением, которое мы для простоты считаем прямоугольным с шириной B . При $T=0$ примесные атомы последовательно заполняют потенциальные ямы с энергиями от минимальной до некоторой демаркационной энергии μ_i (рис. 1).

Рассмотрим сферу радиуса $R \gg a$, в которой локализован электрон с энергией ϵ ниже края подвижности. Как и в случае (1), электрон линейно взаимодействует с локальной концентрацией примеси. Однако в отличие от ситуации в кристаллах отклонение локальной концентрации примеси от среднего значения влечет проигрыш в энергии даже при нулевой температуре. Действительно, положим, что в область локализации, содержащую $(R/a)^3$ узлов, помещено ΔN избыточных примесей. Они заполняют энергетические минимумы в слое со средней шириной $\Delta E = B (a/R)^3 \Delta N$ выше энергии μ_i (рис. 1). Это приводит к возрастанию энергии на $1/2 \Delta N \Delta E = B/2 \cdot (a/R)^3 (\Delta N)^2$. Полная же энергия флюктуона составляет

$$E = \epsilon - A (a/R)^3 \Delta N + B/2 \cdot (a/R)^3 (\Delta N)^2. \quad (2)$$

Она минимальна, когда

$$\Delta N = N_0 \equiv A/B. \quad (3)$$

При этом

$$E = \epsilon - w_0, \quad w_0 = (A^2/2B) (a/R)^2. \quad (4)$$

Здесь и далее мы для определенности имеем в виду случай $A > 0$, отвечающий понижению энергии при увеличении числа примесей в области локализации. Также для определенности условимся далее говорить о флуктуоне при локализации электрона, хотя те же эффекты имеют место и при локализации дырки.

Заметим, что получившиеся выражения (3), (4) формально такие же, как и в случае взаимодействия локализованного электрона с деформацией, роль которой здесь играет избыточное число примесей. При этом w_r в (4) представляет аналог полярного сдвига.

Мы не обсуждаем структуру локализованной электронной волновой функции. В рассматриваемом приближении она характеризуется лишь радиусом R . В принципе величина R может быть самосогласованно определена условием минимума энергии E (4) с учетом зависимости $\varepsilon(R)$. Однако сколько-нибудь надежно установить вид последней в реальной аморфной системе не представляется возможным. Поэтому мы ориентируемся на эмпирические оценки радиусов локализованных состояний в аморфном полупроводнике [9] и, следуя им, полагаем $R \sim 10 \text{ \AA}$ для состояний в глубине щели подвижности.

Для оценки энергетического параметра A заметим, что в гипотетическом случае $R=a$ энергия связи электрона с примесью должна быть порядка атомной, т. е. $A \sim 10 \text{ эВ}$. Параметр B , характеризующий флуктуации потенциального рельефа, можно по порядку величины оценить из данных о диффузии примеси в аморфных сплавах [10], что позволяет полагать $B \leq 1 \text{ эВ}$. Полагая также $R/a \sim 10$, приходим к оценкам $N_0 \sim 10$ и $w_0 \sim 0.1 \text{ эВ}$. Поскольку $N_0 \ll (R/a)^3$, короткодействующим межпримесным взаимодействием можно пренебречь. Одновременно это означает, что $\Delta E \ll B$.

Выражения (3), (4) определяют средние, без учета флуктуаций, значения величин. Флуктуации возникают потому, что в области локализации электрона реализуются различные наборы потенциальных ям для атомов примеси. Для исследования такого рода флуктуаций рассмотрим вновь энергетический слой ширины ΔE выше уровня μ_c на рис. 1. Изменение энергии при введении ΔN избыточных примесей в этот энергетический слой в области локализации составляет по абсолютной величине

$$w = A (a/R)^3 \Delta N - 1/2 \Delta N \Delta E. \quad (5)$$

Флуктуации возникают потому, что ΔN отлично от среднего значения

$$\Delta \bar{N} = (\Delta E/B) (R/a)^3. \quad (6)$$

Рассматриваемые флуктуации описываются распределением Пуассона

$$\frac{(\Delta \bar{N})^{-\Delta N}}{\Delta N!} e^{-\Delta \bar{N}} \equiv \exp \{-S(\Delta N, \Delta \bar{N})\}.$$

Выразив в нем ΔN через $\Delta \bar{N}$ посредством (5), (6), приходим к выражению вида $\exp \{-S(\Delta \bar{N}, w)\}$. Оптимизация последней экспоненты приводит к выражению для плотности вероятности флуктуаций

$$g(w) \propto \exp \{-S_0(w)\}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} S_0(w) &\approx ((w - w_0)/w_0)^2 N_0, \quad |w - w_0| \ll w_0, \\ S_0(w) &\approx \frac{w N_0}{w_0} \ln \left(\frac{w}{w_0} \sqrt{N_0} \right), \quad w \gg w_0, \end{aligned} \quad (8)$$

$g(w)$ пропорциональна плотности состояний при нулевой температуре.

В связи с флуктуациями величин w отметим возможность спаривания одинаковых носителей заряда в состояниях с отрицательной энергией Хаббарда $U < 0$. Действительно, энергетический выигрыш от образования двухчастичного флуктуонного состояния составляет $4w$ вместо w , так как константа связи A удваивается. Наряду с этим имеется проигрыш

U_c от кулоновского взаимодействия. Разность энергий двухчастичного состояния и двух одночастичных состояний

$$U = -4w + U_c - (-2w) = -2w + U_c \quad (9)$$

отрицательна при $w > U_c/2$. Из (7), (8) следует, что при любом заданном значении U_c некоторая доля флуктуонных состояний имеет отрицательные энергии Хаббарда. При подходящих значениях параметров могут возникать флуктуонные состояния не только с двумя, но и с большим числом носителей, вплоть до образования металлических капель. Эту возможность мы не будем обсуждать здесь.

Перейдем к рассмотрению флуктуонов при конечных температурах. Для этого нужно учесть энтропийный вклад в свободную энергию. Он описывается последним слагаемым в выражении

$$F = \varepsilon - w_0 + (w_0/N_0^2) (N - N_0 - \bar{N})^2 + TN \ln (N/\bar{N}). \quad (10)$$

Три первых слагаемых дают среднюю энергию флуктуона (2) с N примесями в области локализации, в которой в отсутствие взаимодействия ($A=0$) находилось бы в среднем \bar{N} примесей. Минимизация выражения (10) приводит к трансцендентному уравнению. Его удобно представить в однопараметрическом виде

$$z + \ln z = 0, \quad (11)$$

где

$$z = \frac{N}{N_0} \frac{T^*}{T}, \quad \theta = \frac{T^*}{T} + \frac{T^*}{T} \frac{\bar{N}}{N_0} + \ln \left(\frac{T^*}{T} \frac{\bar{N}}{N_0} \right).$$

Здесь введена характерная температура развала флуктуонов за счет испарения из них атомов примеси

$$T^* = 2w_0/N_0. \quad (12)$$

Она порядка сотен градусов Кельвина при типичных значениях параметров. В предельных случаях из (11) легко получить физически наглядные выражения

$$N = (N_0 + \bar{N}) \left\{ 1 - \frac{T}{T^*} \frac{N_0}{N_0 + \bar{N}} \ln \left(1 + \frac{N_0}{\bar{N}} \right) \right\}, \quad T \ll T^*, \quad (13a)$$

$$N = \bar{N} (1 + T^*/T), \quad T \gg T^*. \quad (13b)$$

Отметим, что выражения (10)–(13) относятся к случаю значительного избытка концентрации примесей над концентрацией n_e электронов, $n \gg N_0 n_e$. Только в этом случае флуктуоны образуются и существуют независимо друг от друга, как это фактически предполагалось выше. В противоположном пределе $n \ll N_0 n_e$, когда имеет место дефицит примесей, поведение всей системы оказывается несколько иным. Мы не будем здесь касаться последней возможности.

2. Модель гидрогенизированного аморфного кремния

Мы полагаем, что в щели подвижности α -Si : H имеется непрерывная плотность состояний, характерный масштаб изменения которой заметно превышает тепловую энергию, а в остальном — произвольна. Концентрация локализованных электронов при любом уровне легирования мала по сравнению с концентрацией водорода, так что выполняется указанное в конце раздела 1 условие $n \gg N_0 n_e$. Электронные состояния понижают энергию при образовании флуктуонов, что влечет понижение энергии Ферми до предельного положения μ_0 . При распаде флуктуонов уровень Ферми, наоборот, растет, и в предельном случае их полной диссоциации занимает положение μ_∞ .

Нужно иметь в виду, что энергия активации диффузии водорода в α -Si : H, $E_b \sim 1$ эВ заметно превышает $w \sim 0.1$ эВ. Поэтому процессы

захвата и освобождения электрона происходят при фиксированной конфигурации атомов водорода благодаря участию фононов. В этом смысле электронные переходы во флуктуонах $a\text{-Si}:\text{H}$ аналогичны оптическим переходам электронов в обычных центрах, которые происходят при фиксированных конфигурационных координатах. Поскольку примесная система при переходах не меняется, в качестве энергий электронных состояний надо использовать

$$E = \varepsilon - T^*(N - \bar{N}). \quad (14)$$

В частности, при полном распаде флуктуона эти энергии, а с ними и уровень Ферми смещаются приблизительно на $\mu_\infty - \mu_0 \approx T^*N_0 = 2w_0$.

В рамках этой модели рассмотрим зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$, где проводимость σ идет по краю подвижности, т. е. является активационной. Рассматриваемые зависимости различны для различных режимов измерения.

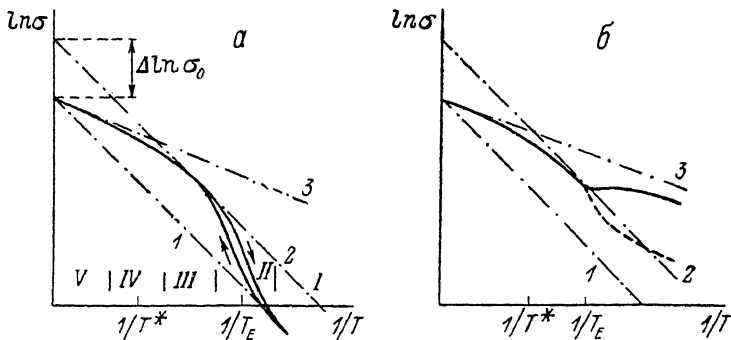


Рис. 2. Качественный вид температурных зависимостей электропроводности $a\text{-Si}:\text{H}$ в различных режимах измерения.

Асимптоты 1, 3 соответствуют энергиям Ферми в предельных положениях μ_0 и μ_∞ . Асимптота 2 соответствует энергии Ферми, которая растет линейно с ростом температуры от значения μ_0 . а — образец медленно нагревают от очень низкой температуры, при которой он предварительно выдерживался долгое время; б — образец быстро нагревают после резкого охлаждения и некоторой выдержки. Штриховой кривой отвечает большее время выдержки.

ния и предыстории образцов. Чувствительность к такого рода факторам обусловлена медленностью диффузионных процессов, приводящих к сдвигам уровня Ферми при образовании и распаде флуктуонов.

На рис. 2, а показано поведение $\ln \sigma$ при нагревании от очень низких T . Перед нагревом образец долго выдерживался в равновесии, и в нем успели образоваться флуктуоны, обусловившие положение уровня Ферми $\mu = \mu_0$. Этому положению соответствует асимптота 1, которой следует проводимость в области I. В области II, положение которой зависит от скорости нагрева, становятся эффективными процессы распада флуктуонов. В области III диффузия водорода столь эффективна, что система успевает адиабатически следовать за изменениями температуры, которая, однако, заметно ниже T^* . Здесь энергия активации та же, что и в области I, но сдвиг уровня Ферми, линейный по температуре, приводит к изменению предэкспоненты проводимости на величину

$$\Delta \ln \sigma_0 = d\mu/dT \approx N_0 \ln \left(1 + \frac{N_0}{N} \right), \quad (15)$$

следующую из (13а), (14). Такое поведение соответствует асимптоте 2. В области IV при $T \sim T^*$ происходит интенсивный развал флуктуонов и выход $\ln \sigma$ на асимптоту 3, отвечающую высокотемпературному положению уровня Ферми в области V.

Область II перехода между асимптотами 1 и 2 (рис. 2, а) можно назвать областью установления термодинамического равновесия. В ней замороженная примесная система «оттаивает» и при дальнейшем росте температуры остается в состоянии термодинамического равновесия с веществом.

Резкая температурная зависимость коэффициента диффузии водорода позволяет ввести условную температуру равновесия

$$T_E = E_D \left/ \ln \frac{\tau_0}{T_E} \frac{dT}{dt} \right|, \quad (16)$$

при которой характерное время изменения температуры сравнивается с временем релаксации $\tau = \tau_0 \exp(E_D/T)$. Оценка (16) согласуется с температурой $T_E \approx 400$ К, при которой в работах [1, 4-7] экспериментально наблюдалось изменение энергии активации проводимости.

Рассмотрим также иную последовательность измерений. Сначала при быстром охлаждении от высокой начальной температуры возникает неравновесное замороженное состояние с уровнем Ферми μ_0 между μ_1 и μ_2 . При последующем быстром нагревании системы проводимость меняется, как показано на рис. 2, б сплошной линией либо штриховой. В первом случае $\mu' > \mu(T_E)$, где $\mu(T_E)$ — равновесное положение уровня Ферми при температуре T_E . Соответственно при «оттаивании» примесной системы уровень Ферми резко снижается, что проявляется в сильном выполаживании зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ (сплошная линия на рис. 2, б). Во втором случае $\mu' < \mu(T_E)$ «оттаивание» приводит к резкому скачку уровня Ферми вверх и соответствующему подъему $\ln \sigma$ на рис. 2, б. При $T > T_E$ поведение системы в обоих случаях качественно такое же, как и на рис. 2, а. Заметим, что при температурах, близких к T_E , в системе возможны явления гистерезиса, как изображено для примера на рис. 2, а.

Описанные примеры поведения $\ln \sigma$ не исчерпывают всех случаев, возможных при различных скоростях и последовательностях изменения температуры. Тем не менее мы думаем, что зависимости рис. 2 качественно соответствуют экспериментальным данным [1-7]. Так, в [1] наблюдались оба типа зависимостей рис. 2, б, причем зависимость, изображенная штрихом, проявлялась, если образец перед нагревом долго выдерживался. С изложенной точки зрения это понятно: успевшие сформироваться за время выдерживания флюктуоны смещают уровень Ферми μ' ниже $\mu(T_E)$.

Коснемся также вопроса о релаксации «замороженной» проводимости после резкого понижения температуры, что наблюдалось в [1-4]. Релаксация происходит благодаря смещению уровня Ферми при образовании флюктуонов. Случайный характер потенциального рельефа обеспечивает широкую дисперсию микроскопических времен τ термоактивированных перескоков атомов водорода с плотностью вероятности $T/B\tau$ в широком интервале $\tau_{\min} < \tau \ll \tau_{\max}$. За время t во флюктуон поступает в среднем $\delta N \sim (T/B) nR^2 a \ln(t/\tau_{\min})$ атомов водорода. Это приводит к сдвигу уровня Ферми $\Delta\mu = T^* \delta N$ и к изменению проводимости $\exp(-\Delta\mu/T)$, т. е.

$$\sigma \propto (t/\tau_{\min})^{-\gamma}, \quad \gamma \approx nR^2 a (T^*/B). \quad (17)$$

Релаксация по закону (17) наблюдалась в работе [1]. Найденные там значения $\gamma \approx 0.1$ согласуются с типичными значениями параметров в выражении (17), хотя последнее пужно рассматривать как очень грубую оценку.

3. Обсуждение результатов

Представления о флюктуонах в аморфных системах в настоящей работе были развиты в связи с явлениями в a -Si : H. Мы надеемся, однако, что эти представления могут иметь применение и к целому ряду других объектов: металлическим стеклам, стеклам с ионной проводимостью, а также аморфизованным поверхностям, например, на границе полупроводник—диэлектрик в МДП структуре.

Возвращаясь к a -Si : H, мы хотим отметить, что предложенная модель практически не содержит каких-либо допущений. Флюктуонный эффект при взаимодействии подвижных атомов водорода с локализованными электронами несомненно имеет место и вопрос состоит только в его величине.

В этой связи представляются актуальными целенаправленные экспериментальные исследования a -S : H с позиций представлений о флуктуонах. Стимулируемые процессами распада и образования флуктуонов изменения электронной структуры должны проявляться не только в статической электропроводности, но также в оптическом поглощении, проводимости на переменном токе и других эффектах. В частности, захват атомов водорода при образовании флуктуонов неравновесными электронами и дырками может приводить к депассивации оборванных связей (отрыву от них атомов водорода). Такой механизм образования оборванных связей при облучении может давать вклад в эффект Стэблера—Вронского [9].

Авторы благодарны А. Б. Певцову за интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

Список литературы

- [1] Street R. A., Kakalios J., Tsai C. C., Hays T. M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 3. P. 1316—1333.
- [2] Kakalios J., Street R. A., Jackson W. B. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 9. P. 1037—1040.
- [3] Jackson W. B., Kakalios J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 2. P. 1020—1023.
- [4] Street R. A., Hack M., Jackson W. B. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 4209—4223.
- [5] Андреев А. А., Аблова М. С., Сидорова Т. А., Казакова Е. А., Пилатов А. Г., Тургунов Т. Т. // Неорганические материалы. 1989. Т. 29. № 2. С. 263—268.
- [6] Голикова О. А., Андреев А. А., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Феоктистов Н. А. // ФТП. 1983. Т. 17. № 7. С. 1255—1258.
- [7] Yang J., Choi Ch. H., Lee Ch. // Sol. St. Comm. 1983, V. 45. N 7. P. 591—594.
- [8] Кривоглаз М. А. // УФН. 1973. Т. 111. № 2. С. 617—663.
- [9] Физика гидрогенизированного аморфного кремния / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М.: Мир, 1988. В. 2. 447 с.
- [10] Соловьев В. Н. // ФММ. 1982. Т. 54. № 5. С. 876—879; Phys. St. Sol. (a). 1984. V. 83. N 2. P. 553—559.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Криворожский государственный
педагогический институт
Кривой Рог

Поступило в Редакцию
22 декабря 1988 г.