

О ПРИРОДЕ ТУННЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В АМОРФНЫХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© В.Н.Соловьев

Криворожский государственный педагогический институт,
324086 Кривой Рог, Украина
(Получена 27 февраля 1995 г. Принята к печати 17 апреля 1995 г.)

Проведено компьютерное моделирование флуктуаций локальных атомных потенциалов в аморфных кремнии и германии. Показано, что типичные флуктуации структурных параметров этих материалов приводят к значительному смягчению квазиупругих констант. В возникающих при этом двухъямных потенциалах формируются двухуровневые системы, отвечающие туннельным состояниям. Обсуждаются некоторые следствия, вытекающие из полученных результатов. Проанализированы экспериментальные данные, указывающие на существование туннельных состояний в аморфных тетраэдрических полупроводниках.

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к изучению аморфных тетраэдрических полупроводников [1]. С одной стороны, они являются простейшими из объектов в ряду аморфных полупроводников, а следовательно, легко поддаются компьютерному моделированию в рамках довольно реалистичных моделей [2]. С другой стороны, актуальность их исследования стимулируется интенсивным использованием этих материалов в микроэлектронике.

Многие физические свойства аморфных кремния и германия существенно отличаются от аналогичных свойств этих материалов в кристаллическом состоянии. Одна из возможных причин такого поведения аморфных структур связана с наличием дополнительных низкоэнергетических колебательных возбуждений, проявляющихся через аномалии термодинамических и кинетических свойств в широкой области температур: от сверхнизких $T < 1$ K почти до комнатных $T \approx 300$ K [3]. Некоторые из этих аномалий нашли объяснение в туннельной модели, предложенной независимо Филлипсом и Андерсоном, Халпериньым, Вармой [3]. Постулируется существование объектов (атомов, молекул или более сложных образований), которые могут находиться в

двух энергетически и пространственно близких состояниях, разделенных энергетическим барьером и названных двухуровневыми системами (ДУС). Переходы между ДУС происходят преимущественно за счет процессов туннелирования.

Несмотря на простоту и привлекательность при объяснении большого многообразия экспериментальных аномалий некристаллических материалов, модель ДУС бессильна при интерпретации большинства физических свойств при температурах выше 1 К [3]. Кроме того, неясна природа и микроструктура ДУС.

Концепция «мягких» атомных потенциалов Карпова-Клингера [4] постулирует существование довольно редких, но значительных флуктуаций параметров локальных потенциалов атомов. Некоторым из этих потенциалов отвечают аномально низкие квазиупругие константы. Мягкие потенциалы обладают специфическим спектром низкоэнергетических возбуждений [5] и высокой обобщенной восприимчивостью, проявляющейся в сильном взаимодействии с фононами и электронами.

Недавние компьютерные расчеты для α -Si и α -SiO₂ [6,7] показали, что мягкие потенциалы реализуются при типичных флуктуациях параметров аморфной структуры и могут быть как одноямными, так и двухъямными. В настоящей работе проведено систематическое исследование флуктуаций локальных атомных потенциалов в α -Si и α -Ge. При моделировании использованы более корректные, чем в [6,7], потенциалы. Кроме того, использованы кластеры больших размеров.

2. Описание модели и методики расчета

Фрагмент структуры аморфных кремния и германия представляет квазимолекулу из 17 атомов. В аморфном материале имеет место статистический разброс структурных параметров — длин связей и углов между ними. Этот разброс порождает флуктуации параметров локальных атомных потенциалов.

Мы исследовали флуктуации потенциалов центрального атома кластера. В качестве флуктуирующих параметров рассматривались коэффициенты в разложении атомного потенциала

$$V(x) = \varepsilon [\eta(x/r_0)^2 + t(x/r_0)^3 + (x/r_0)^4], \quad (1)$$

где x обозначает одну из нормальных мод выбранного атома. Характерная атомная длина r_0 введена для обезразмеривания коэффициентов η , t , связанных с производными потенциала в точке экстремума, ε — энергия порядка атомной. Очевидно, потенциал может быть как одноямным, так и двухъямным. Для двухъямных потенциалов условимся считать, что начало отсчета для x в (1) выбрано в точке максимума межъямного барьера, т.е. $\eta < 0$. Задача состоит в определении случайных коэффициентов η , t в (1).

Был рассмотрен ансамбль $5 \cdot 10^3$ квазимолекул со случайными структурными параметрами. Статистические распределения этих параметров подбирались так, чтобы они как можно ближе соответствовали структуре аморфного вещества. Для этого кластеры кристаллических кремния и германия перестраивались по следующему алгоритму [6,7]. Двенадцати атомам второй координационной сферы кри-

сталлической структуры задавались случайные смещения с дисперсией $\Delta r = 0.15r_0$ (r_0 — равновесное межатомное расстояние) и координаты их фиксировались. Затем методом молекулярной динамики проводилась релаксация системы при смещении внутренних пяти атомов.

Потенциал межатомного взаимодействия выбирался в форме Лифсона-Варшела [8]:

$$E = \sum_i K_b (b_i - b_0)^2 / 2 + \sum_i [K_\theta (\theta_i - \theta_0)^2 / 2 + K_q (q_i - q_0)^2 / 2] + \\ + \sum_i [K_\Phi (1 + \cos 3\Phi_i) / 18 + K_{\theta\theta} (\theta_{i1} - \theta_0) (\theta_{i2} - \theta_0) \cos \Phi_i] + \\ + \sum_{ij} [8.28 \cdot 10^5 e \exp(-r_{ij} / 0.0736r^*) - 2.25e (r^* / r_{ij})^6]. \quad (2)$$

Первый член в (2) описывает радиальную часть взаимодействия атомов с длиной связи b_0 . Вторая сумма учитывает угловую часть искаженных связей и включает дополнительный член, дающий взаимодействие между двумя атомами, разделенными расстоянием q и образующими угол θ_i с атомом i , с которым связаны оба атома. Третья сумма включает крутильные взаимодействия. Здесь для i -й связанной цепочки атомов 1-2-3-4 Φ_i является двухгранным углом между плоскостями, проходящими через атомы 1, 2, 3 и 2, 3, 4, а θ_{i1} и θ_{i2} — углы связей при атомах 2 и 3 соответственно. Последняя сумма дает взаимодействие не связанных атомов и берется по всем не связанным атомным парам, включая вторых соседей.

Параметры потенциала (2), используемые в расчетах, приведены в табл. 1. На рис. 1, 2 изображены полученные для α -Si гистограммы функций распределения параметров η , t по двум наиболее мягким модам.

Исходя из полученных гистограмм мы описали соответствующие сглаженные непрерывные распределения $\Phi(\eta)$ и $F(t)$ посредством простых эмпирических формул. Для этого были использованы выражения

$$\Phi(\eta) = A_1 |\eta| \exp(\eta / \delta_{\eta_1}) \equiv |\eta| \Phi_0(\eta), \\ F(t) = (2\pi\sigma_{t_1}^2)^{-1/2} \exp(-t^2 / 2\pi\sigma_{t_1}^2) \quad (3)$$

для первой моды (рис. 1), а также

$$\Phi(\eta) = A_2 |\eta| \exp(\eta / \delta_{\eta_2}) \equiv |\eta| \Phi_0(\eta), \\ F(t) = G \exp[-(t - t_0)^2 / 2\sigma_{t_2}^4] \quad (4)$$

для второй моды (рис. 2).

Моделировалась также ситуация, качественно соответствующая вестороннему растяжению или сжатию аморфной квазимолекулы. Для этого в каждом из затравочных кластеров кристаллической фазы крайние атомы получали одинаковые радиальные смещения, меняющие относительный объем квазимолекулы на величину дилатации u . Для полученного ансамбля сжатых или растянутых кластеров совершалась описанная выше процедура и строились гистограммы, подобные изображенным на рис. 1, 2.

Таблица 1. Параметры потенциала Лифсона-Варшела^[9]

Параметр	α -Ge	α -Si
$K_b, \text{эВ}/\text{А}^2$	7.314	7.99
$K_\theta, \text{эВ}/\text{рад}^2$	$2.34 \cdot 10^{-4}$	-0.104
$K_q, \text{эВ}/\text{А}^2$	0.185	0.296
$K_\Phi, \text{эВ}$	0.013	0.0278
$K_{\theta\theta}, \text{эВ}/\text{рад}^2$	-0.656	-0.778
$\epsilon, \text{мэВ}$	0.364	1.910
$r^*, \text{А}$	3.952	3.560
$b_0, \text{А}$	2.450	2.3513

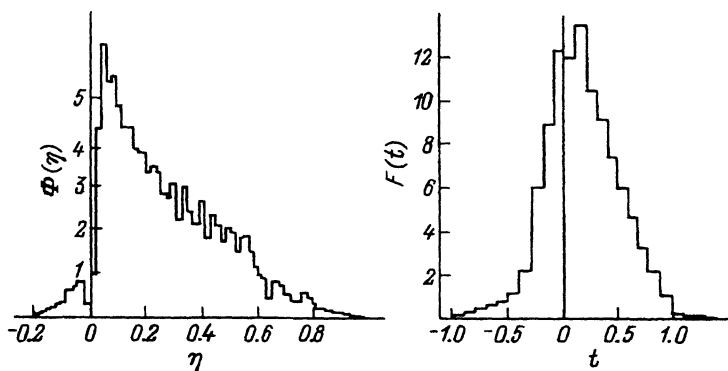


Рис. 1. Гистограммы функций распределения параметров η, t потенциала (1) в α -Si для самой мягкой моды.

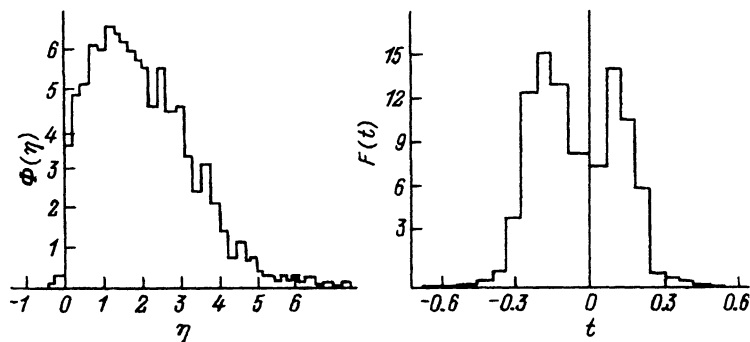


Рис. 2. Гистограммы функций распределения $\Phi(\eta), F(t)$ в α -Si для второй мягкой моды.

Таблица 2. Параметры распределений и результаты моделирования α -Si и α -Ge

Вещество	Мода	$A, A^{(1)}$	$\sigma_t, \sigma_t^{(1)}$	$\delta_\eta, \delta_\eta^{(1)}$	$G, G^{(1)}$	$n, \text{эрг}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$ \Gamma $
α -Si	1	0.375	0.323	0.032	0.113	$1.78 \cdot 10^{30}$	9.82
		-2.56	1.2	-0.044	-0.1		
	2	1.921	0.162	0.00176	0.08	$1.52 \cdot 10^{29}$	15.16
α -Ge	1	-31.99	0.69	0.039	0.64	$6.7 \cdot 10^{32}$	27.58
		0.058	0.335	0.054	0.137		
	1.92	0.98	-0.48	-0.38	$4.46 \cdot 10^{31}$	4.82	
	2	2.973	0.141	0.01			0.183
		36.80	0.72	-0.09	-1.12		

Влияние дилатации на параметры распределений (3), (4) мы описали посредством выражений

$$\delta_\eta = \delta_\eta^{(0)} + \delta_\eta^{(1)}u, \quad \sigma_t = \sigma_t^{(0)} + \sigma_t^{(1)}u,$$

$$A = A^{(0)} + A^{(1)}u, \quad G = G^{(0)} + G^{(1)}u, \quad (5)$$

в которых параметры с индексом 1 определялись на основе результатов моделирования (см. табл. 2).

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим некоторые физические следствия из полученных результатов. Как уже отмечалось, в двухъямных потенциалах могут реализоваться двухуровневые системы. Плотность их состояний $n(E)$ при заданных распределениях дается выражением [7]

$$n(E) \approx 2^{5/2} \eta_L^2 / w \delta_\eta^{1/2} AF(t=0), \quad (6)$$

где $w = \hbar^4/3 \varepsilon^{1/3} / 2^{2/3} m^{2/3} r_0^{4/3}$ и характеризует энергетический масштаб уровней в потенциале εx^4 при $\eta = t = 0$ в (1), m — масса атома. Подставив сюда найденные выше значения параметров, получаем для ДУС первого и второго типов в α -Si, α -Ge значения, приведенные в табл. 2.

Отметим, что модели ДУС первоначально строились для интерпретации свойств стекол с низкой координацией отдельных атомов (Se, α -SiO₂, халькогениды). При этом принято было считать, что если координационное число k больше двух, двухъямные потенциалы не возникают. Однако, в последнее время установлено, что некоторые низкотемпературные аномалии присутствуют в тетраэдрических аморфных полупроводниках ($k = 4$) [9], металлических стеклах ($k > 4$) [3], в кристаллах с ориентационным беспорядком [10]. Что касается аморфных тетраэдрических полупроводников, то [11] был обнаружен квазилинейный участок в температурной зависимости фононной теплоемкости $C(T)$ в α -Si и α -Ge. Изучение поведения $C(T)$ в сильных магнитных полях позволило установить, что вклад от атомных ДУС соответствовал

их концентрации n , всего на порядок меньшей, чем в α -SiO₂. В [9] наблюдалась характерная логарифмическая температурная зависимость скорости звука v в аморфном германии: $\Delta v/v = n_0 \gamma^2 / \rho v^2 \ln(T/T_0)$, где γ — константа деформационного потенциала, n_0 — эффективная плотность состояний, ρ — плотность материала, T_0 — характерная температура. Из эксперимента [9] также следует, что $n/n_0 \approx 10$, т.е. не все ДУС эффективно взаимодействуют с фононами.

Большая группа работ по исследованию времени спин-решеточной релаксации как в гидрированных, так и в негидрированных α -Si и α -Ge определенно говорит о том, что основной механизм релаксации неспаренных спинов связан с ДУС [12,13].

Эксперименты по нейтронному рассеянию в α -Si и α -Ge также указывают на присутствие низкоэнергетических локальных состояний, отождествляемых с ДУС [14].

Второе следствие касается возможной роли двух типов ДУС, обнаруженных при моделировании. Как показало исследование, параметры двухъямных потенциалов второго типа в несколько раз чувствительнее к изменению объема, чем параметры двухъямных потенциалов первого типа. Это свидетельствует о том, что ДУС второго типа, обладая меньшей концентрацией, сильнее связаны с фононами. Такое заключение согласуется со сделанным на эмпирических основаниях предположением Блэка и Халперина [15] о существовании ДУС двух типов, из которых первые определяют термодинамические, а вторые — кинетические свойства стекол.

Наши результаты позволяют также оценить изменение плотности ДУС при дилатации. Используя выражения (5) и (6), имеем

$$\Gamma \equiv (1/n)dn/du \simeq A^{(1)}\delta_\eta^{1/2}/A\sigma_t + \delta_\eta^{(1)}/2\sigma_t\delta_\eta^{1/2} - \delta_\eta^{1/2}\sigma_t^{(1)}/\sigma_t^2. \quad (7)$$

Величина Γ выражает параметр Грюнайзена ансамбля ДУС с плотностью n . В работе [16] было экспериментально показано, что в α -Ge плотность состояний ДУС заметно возрастает с уменьшением плотности вещества ρ . Данные [16] демонстрируют суперлинейный рост n примерно в 7 раз при относительном уменьшении плотности $\Delta\rho/\rho = -0.012$. Если отождествить уменьшение ρ с дилатацией, полагая $u = -\Delta\rho/\rho$, то при аппроксимации законом (7) результаты [16] дают $\Gamma \simeq 20$, что находится в качественном согласии с нашими оценками (см. табл. 2).

Таким образом в тетраэдрических аморфных полупроводниках из-за структурного беспорядка существует значительная концентрация локальных атомных потенциалов как одноямных, так и двухъямных. В двухъямных потенциалах формируются ДУС, определяющие аномальные низкотемпературные свойства этих материалов. Одноямные потенциалы с пониженной упругостью могут проявляться в особенности низкоэнергетических колебательных возбуждений [5].

В заключение выражаю глубокую признательность Ю.М. Гальперину, В.Г. Карпову, Д.С. Паршину за обсуждение результатов работы.

- [1] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Дж. Джоунупулоса, Дж. Люковски (М., Мир, 1987) ч. 1, с. 368, ч. 2, с. 448.
- [2] W.D. Luedke, U. Landman. *Phys. Rev. B*, **40**, 1164 (1989).
- [3] W.A. Phillips. *Rep. Prog. Phys.*, **50**, 1657 (1987).
- [4] В.Г. Карпов, М.И. Клингер, Ф.Н. Игнатьев. *ЖЭТФ*, **84**, 761 (1983).
- [5] Ю.М. Гальперин, В.Г. Карпов, В.Н. Соловьев. *ЖЭТФ*, **94**, 373 (1988).
- [6] В.Н. Соловьев, В.А. Хрисанов. *ФТП*, **23**, 68 (1989).
- [7] Г.А. Дядына, В.Г. Карпов, В.Н. Соловьев, В.А. Хрисанов. *ФТТ*, **31**, 148 (1989).
- [8] N. Tomassini, V. Bosta. *J. Non-Cryst. Sol.*, **93**, 241 (1987).
- [9] W.A. Phillips. *J. Non-Cryst. Sol.*, **77-78**, 1329 (1985).
- [10] R.N. Kleiman, G. Agnolet, D.J. Bishop. *Phys. Rev. B*, **59**, 2079, (1987).
- [11] Van den Berg, V.H. Lohnysen. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2463 (1985).
- [12] M. Stutzmann, D.K. Biegelsen. *Phys. Rev. B*, **28**, 6256 (1983).
- [13] J.B. Boyce, M. Stutzmann, S.E. Ready. *Phys. Rev. B*, **32**, 6062 (1985).
- [14] W.A. Kamitakahara, C.M. Soukoulis, H.R. Shanks, U. Buchenau, G.S. Grest. *Phys. Rev. B*, **36**, 6539 (1987).
- [15] J.L. Black, B.I. Halperin. *Phys. Rev. B*, **16**, 2879 (1977).
- [16] J.E. Graebner, L.C. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1566 (1983).

Редактор В.В. Чалдышев

On the nature of tunneling states in amorphous tetrahedral semiconductors

V.N. Solovyev

Krivoy Rog State Pedagogical Institute, 324086 Krivoy Rog, the Ukraine