

ТУННЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В АМОРФНОМ КРЕМНИИ

Соловьев В. Н., Хрисанов В. А.

Исследованы флуктуации локальных атомных потенциалов в аморфном кремнии. Показано, что значительные флуктуации параметров потенциалов обеспечиваются типичными флуктуациями микроскопической структуры. Даны эмпирические формулы, описывающие вероятностные распределения случайных параметров мягких потенциалов. Продемонстрировано существование двухъямных потенциалов. На основе полученных результатов оценены плотность состояний и параметр Грюнайзена ансамбля двухуровневых систем, возникающих в двухъямных потенциалах. Приводится сравнение с опытными данными.

1. *Введение.* Большое число тепловых, акустических и электрических экспериментов в аморфных материалах при температурах $T \leq 1$ К находит удовлетворительное объяснение в рамках так называемой модели двухуровневых систем (ДУС) [1-3]. В ней постулируется существование атома или группы атомов, движущихся в двухъямном потенциале [1, 2]. Квантово-механическое туннелирование между ямами приводит к малому расщеплению между двумя наименьшими энергетическими состояниями. ДУС сильно взаимодействуют с фононами (с константой связи ≈ 1 эВ), что обуславливает высокую вероятность перехода между уровнями. Флуктуации локальных атомных потенциалов в аморфном веществе [4, 5] приводят к значительной вариации физических параметров двухъямных потенциалов и к почти постоянной плотности ДУС. Широкое распределение энергий ДУС проявляется в линейном участке температурной зависимости теплоемкости, аномальном поведении теплопроводности, в поглощении и изменении скорости ультразвука, явлениях насыщения, эха и др. [1-6].

В стеклах существование ДУС не вызывает сомнения, что касается аморфных тетраэдрических полупроводников, то высказывались соображения об отсутствии в них ДУС [7]. В качестве основного аргумента приводилась их высокая (по сравнению со стеклами) координация, не обеспечивающая наличия избыточного свободного объема для формирования двухъямного потенциала. Имеющиеся экспериментальные исследования аморфных кремния и германия [7-12] противоречивы, сильно зависят от способа получения пленки, ее электрофизических параметров. Большая часть из них суммирована в [7], откуда следует, что если ДУС в аморфных тетраэдрических полупроводниках и существуют, то их концентрация по крайней мере на порядок ниже, чем, например, в типичном стекле $a\text{-SiO}_2$ [3]. Остается открытым вопрос о физической природе ДУС.

В настоящей работе проведено моделирование на ЭВМ флуктуаций локальных атомных потенциалов в $a\text{-Si}$. Показано, что при типичных, в среднем относительно малых флуктуациях структурных параметров в аморфном кремнии реализуются значительные флуктуации параметров локальных атомных потенциалов. Среди них существует конечная концентрация потенциалов, мягких по одной из локальных мод, что при соответствующих соотношениях между параметрами может приводить к реализации двухъямных потенциалов.

Некоторые из приведенных результатов изложены в [13]. Здесь же основное внимание уделено двухуровневым системам и физическим следствиям, касающимся ДУС. Оценены концентрация ДУС и параметр Грюнайзена, качественно совпадающие с экспериментальными данными.

2. *Моделирование флуктуаций локальных атомных потенциалов в аморфном кремнии.* Основной целью настоящей работы является исследование аномально больших флуктуаций параметров локальных атомных потенциалов в аморфном кремнии. Это исследование осуществлено на основе численного моделирования структуры $a\text{-Si}$ [13].

Моделирование проведено на минимальном кластере $a\text{-Si}$, состоящем из пяти атомов. Основанием для выбора такого малого кластера служит то обстоятельство, что локальные атомные потенциалы наиболее чувствительны к флуктуациям ближнего порядка. Кроме того, кривые радиального распределения атомов, по которым в большинстве случаев судят о соответствии модели реальным структурам, хорошо воспроизводят структуру ближнего порядка: число и тип ближайших соседей, их пространственное расположение около данного атома. Учет более далеких соседей мы производим соответствующим выбором граничных условий.

Кластер аморфного кремния формировался в результате перестройки пятиатомного кластера кристаллического кремния по следующему алгоритму. Четырем атомам на границе задавались случайные смещения с дисперсией $\Delta r = 0.15r_0$ (r_0 — равновесное межатомное расстояние) и координаты их фиксировались. Величина смещений на границе выбиралась такой, чтобы обеспечить наблюдаемые в $a\text{-Si}$ величины средних квадратов отклонения атомов μ^2 . Известно [14], что в аморфном кремнии μ^2 для атомов первой координационной сферы равен 0.014 \AA^2 , в кристаллическом — 0.010 \AA^2 . Первая величина обусловлена как тепловыми, так и статистическими (за счет разупорядочения) смещениями. В кристаллическом кремнии статистические смещения отсутствуют. Отсюда для аморфного кремния при низких температурах можно воспользоваться оценкой $\mu^2 \simeq 0.004 \text{ \AA}^2$, которая, как показали результаты моделирования, обеспечивается смещениями граничных атомов с дисперсией $\simeq 0.15r_0$. При этом изменение равновесного ковалентного угла не превышало величины $\pm 10^\circ$. Вид потенциала взаимодействия приведен в [13].

Далее нас интересовали статистические распределения параметров η и t в разложении случайных локальных атомных потенциалов [4-6]:

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

ε , r_0 — характерные атомные энергия и длина, x — наиболее мягкая из нормальных мод движения центрального атома кремния в одной из отобранных конфигураций $a\text{-Si}$. Она находится путем диагонализации матрицы вторых производных и выбора наименьшего среди ее собственных значений. Это направление фиксировалось и вдоль него вычислялись параметры более общего распределения [15]:

$$V' = \varepsilon [h' (x'/r_0) + \eta' (x'/r_0)^2 + t' (x'/r_0)^3 + (x'/r_0)^4]. \quad (2)$$

В отличие от (1) оно содержит линейный член и описывает разложение различных мягких потенциалов по одной и той же фиксированной моде x' . Переход от (1) к (2) избавляет нас от необходимости проводить релаксацию системы при вычислении параметров η и t . Разложения (1) и (2) связаны между собой уравнением

$$t^3 + mt + n = 0, \quad (3)$$

где $m = 8\eta' - 3t'^2$, $n = 16h' - t' (8\eta' - 2t'^2)$. Отыскивая k действительных корней (3) $\eta^{(k)}$, выбираем из них наименьший и соответствующее ему значение t .

Было рассмотрено $5 \cdot 10^3$ конфигураций, для которых определены значения параметров η и t . На рисунке приведены гистограммы их функций распределения. Моделировалась также ситуация, соответствующая всестороннему растяжению $a\text{-Si}$. Для этого в каждом из затравочных кластеров крайние атомы получали одинаковые радиальные смещения, меняющие относительный объем на величину дилатации u . Расчеты проведены для $u = 0.05$ и 0.1 . Соответствующие гистограммы похожи на гистограммы, изображенные на рисунке.

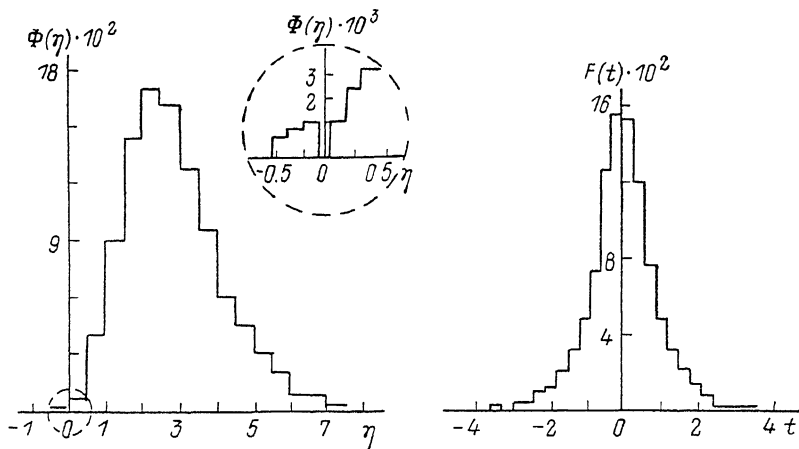
3. *Обсуждение результатов.* Полученные результаты позволяют заключить, что в $a\text{-Si}$ существуют мягкие атомные потенциалы для одиночных атомов. Они являются эффективно одномодовыми. Статистические свойства мягких локаль-

ных атомных потенциалов определяются в основном флуктуациями при квадратичном и кубическом членах разложения по мягкой моде. Эти заключения согласуются с эвристическими утверждениями, составляющими основу концепции о мягких атомных потенциалах [4-6, 15].

Используя статистические распределения параметров η и t , мы описали соответствующие сглаженные непрерывные распределения $\Phi(\eta)$ и $F(t)$ следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \Phi(\eta) &= A^{(0)} |\eta| \exp(\eta/\delta_\eta^{(0)}), \\ F(t) &= (2\pi\sigma_t^2)^{-1/2} \exp(-t^2/2\sigma_t^{(0)2}) \end{aligned} \quad (4)$$

с параметрами $A = 2.3 \cdot 10^{-2}$, $\delta_\eta^{(0)} = 0.41$, $\sigma_t^{(0)} = 0.99$. При этом для распределения $\Phi(\eta)$ мы ограничились описанием спада $\Phi(\eta)$ в области малых η , представляю-



Гистограммы функций распределения величин η и t по мягкой моде без дилатации.

Параметры сглаженных распределений (4): $A^{(0)} = 2.3 \cdot 10^{-2}$, $\delta_\eta^{(0)} = 0.41$, $\sigma_t^{(0)} = 0.99$. На вставке выделена область малых η .

щих наибольший интерес. Параметры эмпирических зависимостей (4) были найдены методом наименьших квадратов с погрешностью, не превышающей 5 %.

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

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

в которых параметры $\delta_\eta^{(1)}$, $\sigma_t^{(1)}$ и $A^{(1)}$ определялись на основе результатов моделирования. Получены величины $A^{(1)} = 0.28$, $\delta_\eta^{(1)} = 0.60$, $\sigma_t^{(1)} = -2.0$ для двух использованных значений дилатаций.

Рассмотрим некоторые физические следствия из полученных результатов, касающихся ДУС. Решения уравнения Шредингера для ДУС в потенциалах (1) и соответствующая плотность состояний ДУС n_0 приведены в [4-6, 15]. В принятых здесь обозначениях

$$\begin{aligned} n_0 &= 2^{1/2} \frac{\eta_L^2}{\omega} \delta_\eta^{1/2} A F(t=0), \\ \eta_L &= (\hbar^2/2ma^2\varepsilon)^{1/2}, \quad \omega = \varepsilon\eta_L^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражение (6) дает плотность ДУС в расчете на одну рассматриваемую структурную единицу. В расчете на единичный объем, содержащий $N \approx 10^{22}$ см⁻³ таких структурных единиц, получаем плотность состояний

$$n = n_0 N \approx 9 \cdot 10^{31} \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (7)$$

Эта оценка согласуется с эмпирическими данными [7] о плотности ДУС в аморфных кремнии и германии.

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

$$\Gamma \equiv \frac{1}{n} \frac{dn}{du} \simeq \frac{A^{(1)}}{A} \frac{\delta_{\eta}^{1/2}}{\sigma_t} + \frac{\delta_{\eta}^{(1)}}{2\sigma_t \delta_{\eta}^{1/2}} - \frac{\delta_{\eta}^{1/2} \sigma_t^{(1)}}{\varepsilon_t^2} \quad (8)$$

С учетом численных значений параметров это дает $\Gamma \simeq 10$. В работе [10] было экспериментально показано, что в *a*-Ge плотность состояний ДУС заметно возрастает с уменьшением плотности вещества ρ (уменьшение ρ достигалось в [10] путем специального приготовления «рыхлых» пленок). Данные [10] 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 (8) результаты [10] дают $\Gamma \simeq 20$, что находится в качественном согласии с нашей оценкой.

Заметим далее, что величина Γ , определенная соотношением (8), выражает одновременно параметр Грюнрайзена ансамбля ДУС с плотностью состояний n [16]. Наша оценка $\Gamma \simeq 10$ качественно соответствует имеющимся данным [17] для параметра Грюнрайзена веществ, низкотемпературное тепловое расширение которых определяется наличием ДУС [18]. К сожалению, нам не известны экспериментальные данные о низкотемпературном тепловом расширении аморфных кремния и германия.

4. *Заключение.* В настоящей работе впервые исследованы флуктуации локальных атомных потенциалов в аморфном кремнии. Показано, что при типичных флуктуациях структурных параметров аморфной фазы реализуются значительные флуктуации параметров локальных атомных потенциалов. Среди них существует конечная концентрация потенциалов, мягких по одной из локальных мод с квазиупругими константами, много меньшими среднего значения.

Выводы, сделанные выше, в отношении плотности состояний ДУС и ее зависимости от дилатации имеют предварительный характер и являются достаточно приближенными. В то же время наша оценка плотности состояний ДУС качественно соответствует эмпирическим данным.

Результаты моделирования дают основания полагать, что существование мягких (в том числе и двухъямных) потенциалов в значительной мере обусловлено избыточным объемом, приходящимся на один атом вещества. Применительно к природе ДУС гипотеза свободного объема была впервые сформулирована Коэном и Грестом [19], которые считали, что свободный объем реализуется в виде изолированных макроскопических включений, на границах которых возникают неоднородные потенциалы. Результаты произведенного моделирования демонстрируют важную роль типичных относительно малых микроскопических флуктуаций избыточного свободного объема.

Мы благодарим Ю. М. Гальперина, В. Л. Гуревича, В. Г. Карпова, Д. А. Паршина и Б. И. Шкловского за полезные обсуждения результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Anderson P. W., Halperin B. T., Varma C. M. // *Phil. Mag.* 1972. V. 25. N 1. P. 1—9.
- [2] Phillips W. A. // *J. Low Temp. Phys.* 1972. V. 7. N 2. P. 351—357.
- [3] *Amorphous Solids. Low Temp. Properties* / Ed. by W. A. Phillips. Berlin—Heidelberg—N. Y., 1981. 161 p.
- [4] Клинер М. И., Карпов В. Г. // *ЖЭТФ.* 1982. Т. 82. В. 2. С. 1687—1703.
- [5] Карпов В. Г., Клинер М. И., Игнатьев Ф. Н. // *ЖЭТФ.* 1983. Т. 84. В. 2. С. 773—775.
- [6] Карпов В. Г., Паршин Д. А. // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. В. 6. С. 2212—2227.
- [7] Phillips W. A. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1985. V. 77-78. P. 1329—1338.
- [8] Duguesne J. Y., Bellessa G. // *J. Phys. C.* 1983. V. 16. N 4. P. L65—L78.
- [9] Van den Berg R., Löhneysen N. V., Schink S. J. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1985. V. 77-78. P. 1339—1342.
- [10] Graebner J. E., Allen L. C. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 31. N 10. P. 5626—5633.
- [11] Boyce J. B., Stutzmann M., Ready S. E. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. N 9. P. 6062—6065.
- [12] Askew T. R., Stapleton H. J., Brower K. L. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 7. P. 4455—4463.
- [13] Соловьев В. Н., Хрисанов В. А. // *ФТП.* 1988. Т. 22. В. 4. С. 767—774.
- [14] Moss S. C., Graczyk D. F. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23. N 4. P. 1167.

- [15] Ильин М. А., Карпов В. Г., Паршин Д. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. В. 1. С. 291—296.
[16] Карпов В. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 2. С. 313—318.
[17] Ackerman D. A., Anderson A. C., Cotts E. J., Dobbs J. N., Mac Donald W. M., Walker F. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 2. P. 966—975.
[18] Гальперин Ю. М., Гуревич В. А., Паршин Д. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. В. 6. С. 2230—2233.
[19] Cohen M. H., Grest Y. S. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 3. P. 1077—1098.

Криворожский государственный
педагогический институт

Получена 23.05.1988
Принята к печати 26.07.1988
