

Рис. 13.2. Структуры кристалла (а) и аморфного твердого тела (б)

Несколько другое представление о структуре аморфных твердых тел было развито А. А. Лебедевым. Он предположил, что некристаллические вещества состоят из мельчайших «кристаллитов» или областей с максимально упорядоченным расположением атомов.

13.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Полученные к настоящему времени многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о существовании в аморфных твердых телах, так же как и в кристаллах, разрешенных и запрещенных участков энергетического спектра, т. е. о наличии разрешенных и запрещенных зон. Однако в запрещенной зоне аморфных веществ имеются какие-то разрешенные состояния, отчасти подобные обычным локальным уровням в кристаллических твердых телах, связанные, например, с примесями или дефектами. В то же время эксперименты дают основание утверждать, что уровни, расположенные в запрещенной зоне некристаллического материала, могут быть обусловлены не только атомами примеси, но и другими причинами, связанными со структурой данного вещества.

Таким образом, эксперимент достаточно определенно свидетельствует о том, что, несмотря на отсутствие дальнего порядка в аморфных веществах, хотя бы отдельные черты зонной теории сохраняют смысл. В то же время ясно, что из-за отсутствия дальнего порядка в рассматриваемых системах состояния с заданными значениями квазиимпульса не стационарны. По существу, это означает, что рассеяние носителей заряда в неупорядоченном поле столь интенсивно, что квазиимпульс не сохраняется даже приближенно. В связи с этим перестает иметь смысл представление о законе дисперсии как функциональной связи между энергией и квазиимпульсом. Это значит, что для неупорядоченных твердых тел нельзя ввести понятие поверх-

ности Ферми. Для них нельзя также ввести понятие зоны Бриллюэна. Отметим, что все перечисленные понятия являются важнейшими в обычной зонной теории твердого тела.

В этих условиях прежде всего необходимо выяснить, какие из понятий, связанных с кристаллом, сохраняют смысл и в применении к неупорядоченным системам. Одно из таких понятий, одинаково пригодное для кристаллических и некристаллических веществ, — это плотность состояний $N(E)$. Оно вводится еще в элементарной теории идеального газа и, как мы видели, широко используется в физике твердого тела. Величина $N(E)dE$ представляет собой число состояний в единичном объеме, допустимых для электрона с заданным спином и с энергией в интервале от E до $E+dE$. В аморфных веществах состояния могут быть заняты или свободны и произведение $N(E)f(E)dE$ есть число занятых состояний в единичном объеме. Здесь $f(E)$ — функция Ферми—Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

Плотность состояний можно определить экспериментально, например, по фотоэмиссии или эффекту поля.

Выше было показано, что для кристаллического твердого тела, обладающего идеальной периодичностью, плотность состояний на краях зон резко уменьшается до нуля. Вторым важным следствием периодичности является то, что состояния *не локализованы в пространстве*, т. е. волновая функция распространяется по всей решетке. Локальные нарушения периодичности, связанные с введением в кристалл атомов примеси или дефектов приводят к появлению отдельных разрешенных состояний в запрещенной зоне. В отличие от «зонных» состояний эти состояния *локализованы в пространстве*, т. е. электрон, находящийся в области одного из примесных центров, не расплывается по другим центрам. Его волновая функция экспоненциально спадает до нуля, т. е. остается *локализованной*.

Локализованные состояния играют исключительно важную роль в некристаллических веществах. Их возникновение здесь связано, в первую очередь, с отсутствием периодичности. Рассмотрим, что произойдет с энергетической зоной в случае непериодической потенциальной энергии. Для этого необходимо решить уравнение Шредингера для электрона в поле неупорядоченного потенциала V :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0. \quad (13.1)$$

Непериодический потенциал можно создать двумя способами:

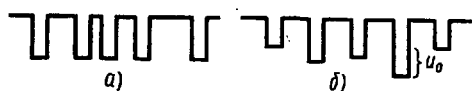


Рис. 13.3. Потенциальная энергия в модели Лифшица (а) и Андерсона (б)

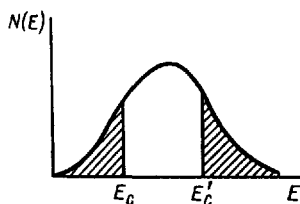


Рис. 13.4. Плотность состояний в модели Андерсона. Локализованные состояния заштрихованы. Значения энергии E_c и E'_c отделяют области энергии, где состояния локализованы и делокализованы

1) смещая каждый центр (атом) на случайное расстояние и, таким образом, нарушая дальний порядок (рис. 13.3, а);

2) добавляя случайную потенциальную энергию U_0 к каждой потенциальной яме (рис. 13.3, б).

Задача с потенциалом вида 1) была решена И. М. Лифшицем, а с потенциалом вида 2) — П. Андерсоном.

Обсудим сначала результат, полученный Андерсоном. Используя потенциал вида 2), Андерсон поставил следующую задачу. Предположим, что в момент времени $t=0$ электрон помещен в одну из ям. Что произойдет при $t \rightarrow \infty$? Существует ли конечная вероятность того, что электрон при 0 К продиффундирует на большое расстояние или вероятность найти электрон на большом расстоянии экспоненциально убывает с расстоянием и в таком случае диффузии нет?

Оказалось, что если $\frac{U_0}{I}$ (где I — интеграл перекрытия между соседними ямами) больше некоторой константы, то диффузии нет. Это означает, что волновые функции всех электронов системы являются экспоненциально убывающими с расстоянием от соответствующей ямы. Другими словами, при достаточно больших значениях параметра $\frac{U_0}{I}$ все состояния

являются локализованными. Если $\frac{U_0}{I}$ меньше обсуждаемого критического значения, то в центре зоны появляются делокализованные состояния* (рис. 13.4).

Аналогичная ситуация имеет место и в случае использования потенциала Лифшица.

* Заметим, что сказанное относится к трехмерному случаю. В одномерной системе состояния всегда являются локализованными.

Рассмотренные локализованные состояния связаны с флуктуациями потенциальной энергии и поэтому их часто называют *флуктуационными*. Мотт постулировал, что существует такая граничная энергия E_c в зоне проводимости аморфных тел и соответствующая энергия E_v в валентной зоне, которая разделяет локализованные и нелокализованные состояния. Энергия E_c (или E_v) может иметь такое значение, что плотность состояний $N(E_c)$ уже весьма велика: например, для аморфного кремния $N(E_c) \approx 10^{19}$ эВ⁻¹ см⁻³.

В зависимости от природы некристаллического вещества может реализоваться одна из двух возможностей:

1) существует точная нижняя граница (считая от E_c) спектра флуктуационных состояний: вероятность возникновения флуктуационного уровня с энергией ионизации, превышающей некоторую критическую, тождественно равна нулю;

2) точной нижней границы спектра флуктуационный уровень не существует, вернее сказать, она попадает за пределы запрещенной зоны.

Зависимость плотности состояний от энергии для этих двух случаев показана на рис. 13.5. Там же для сравнения приведена соответствующая зависимость для кристалла.

Ясно, что в первом случае (рис. 13.5, б) представление о запрещенной зоне сохраняет точный смысл: имеется область энергий, где плотность состояний тождественно равна нулю. Предполагается, что таким энергетическим спектром обладают прозрачные некристаллические вещества. Во втором случае весь энергетический интервал $E_v < E < E_c$ заполнен дискретными уровнями, т. е. запрещенная зона в том смысле, как мы обсуждали ранее, здесь не существует. Тем не менее указанная область $E_c - E_v$ принципиально отличается от разрешенных зон. Так, электроны, локализованные здесь на дискретных уровнях, могут участвовать в переносе заряда только путем перескоков. При $T \rightarrow 0$ К вероятность последних стремится к нулю, так что их вклад в электропроводимость полностью исчезает. В силу

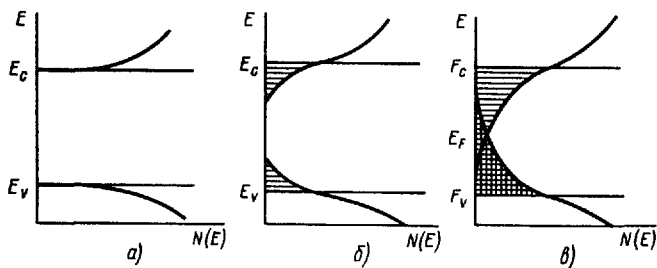


Рис. 13.5. Зависимость плотности состояний от энергии для кристалла (а) и аморфных твердых тел (б, в). Локализованные состояния заштрихованы

этого область энергий, занятую локализованными состояниями, также можно называть запрещенной зоной.

Часто для обозначения этого интервала энергий используется термин *щель подвижности*. Его происхождение связано со следующим обстоятельством. Если в проводимости принимают участие электроны, занимающие состояния с $E < E_c$, то их подвижность мала вследствие прыжкового характера движения. При $E > E_c$ перенос осуществляется по нелокализованным состояниям, так что подвижность возрастает на несколько порядков. Таким образом, когда энергия E проходит значение E_c (или E_v в валентной зоне), наблюдается скачок подвижности. Термины «зона проводимости» и «валентная зона» также используются в физике некристаллических веществ. При этом их относят к областям энергий, занятым нелокализованными состояниями для электронов и дырок.

Кроме локализованных состояний флуктуационного происхождения в аморфных твердых телах могут возникнуть также локализованные состояния, связанные с примесными атомами и дефектами структуры типа оборванных связей и т. п. При наличии таких состояний плотность состояний $N(E)$ оказывается немонотонной функцией энергии. Пик локализованных состояний, связанных с дефектами структуры, располагается обычно вблизи центра щели подвижности (рис. 13.6). При высокой плотности локализованных состояний в щели подвижности уровень Ферми располагается в зоне дефектных состояний. Такая модель плотности состояний была предложена Моттом и Дэвисом.

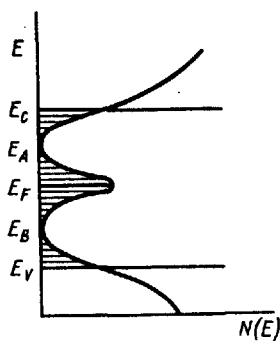


Рис. 13.6. Зависимость плотности состояний от энергии в некристаллическом твердом теле при наличии локализованных «дефектных» состояний. Локализованные состояния заштрихованы

Рассмотренные нами представления позволяют перенести на аморфные вещества то объяснение различия между диэлектриками, полупроводниками и металлами, которое было дано в обычной зонной теории твердых тел. Если уровень Ферми лежит в области нелокализованных состояний, то вещество представляет собой металл. Его сопротивление при $T \rightarrow 0$ К стремится к некоторому конечному значению. Если же уровень Ферми при низких температурах находится в интервале энергии, занятом локализованными состояниями, то материал представляет собой полупроводник или диэлектрик. Здесь возможны два типа проводимости:

1) перенос носителей по нелокализованным состояниям, аналогично

тому, как это имеет место в кристаллических полупроводниках. Очевидно, что в этом случае электроны должны быть возбуждены из локализованных состояний в делокализованные;

2) перенос путем перескоков (прыжков) из одного локализованного состояния в другое. Этот вид переноса аналогичен прыжковой проводимости по примесям в кристаллических полупроводниках.

13.3. АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

В 1956 г. Н. А. Горюнова и Б. Т. Коломиец обнаружили, что некоторые стекла на основе халькогенов (серы, селена, теллура) обладают полупроводниковыми свойствами. Установление этого факта, а также последующие фундаментальные работы А. Ф. Иоффе и А. Р. Регеля, А. И. Губанова, Н. Мотта и Э. Дэвиса послужили стимулом к развитию большого числа теоретических и экспериментальных исследований аморфных полупроводников.

В настоящее время ясно, что аморфные полупроводники можно разделить на три группы.

1. Аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями, такие как кремний, германий, соединения $A^{III}B^V$. Эти полупроводники в аморфном состоянии нельзя получить путем охлаждения расплава. Их получают обычно в виде тонких пленок с помощью различных методов осаждения (термическое испарение в вакууме, катодное напыление и т. д.). Их свойства в значительной степени подобны свойствам кристаллических аналогов.

2. Халькогенидные стекла — некристаллические вещества, содержащие атомы халькогенов (серы, селена, теллура), получающиеся в результате охлаждения расплава. Они в основном нечувствительны к примесям, обладают симметричными вольт-амперными характеристиками, претерпевают различные структурные изменения.

3. Стекла, основным компонентом которых являются элементы V группы таблицы Д. И. Менделеева. По своим свойствам эта группа аморфных полупроводников занимает промежуточное положение между халькогенидными стеклами и аморфными полупроводниками с тетраэдрическими связями.

Рассмотрим основные свойства аморфных полупроводников.

Температурная зависимость электропроводности (на постоянном токе). Предположим, что плотность состояний в аморфном полупроводнике имеет вид, изображенный на рис. 13.6. В рамках этой модели плотности состояний следует различать три механизма проводимости.

1. Проводимость, связанную с носителями, которые возбуждены в нелокализованные состояния. В этом случае перенос