

О ПРИРОДЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ДЕФЕКТОВ В АМОРФНОМ ГИДРИРОВАННОМ КРЕМНИИ

А.Г.Петухов, А.В.Радчик, М.Г.Фойгель

Показано, что комплекс из двух достаточно близких электрически нейтральных дефектов типа "оборванных связей" в α -Si : H неустойчив по отношению к спариванию электронов на одном из дефектов. Фотовозбуждение переводит комплекс в метастабильное состояние с неспаренными спинами, локализованными на разных дефектах.

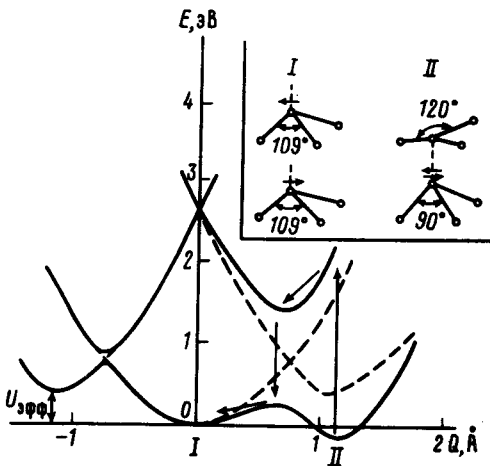
При длительном возбуждении электронной подсистемы, например, при поглощении света с энергией квантов $\hbar\omega \gtrsim 1,6$ эВ, в α -Si: H наблюдается переход из основного состоя-

ния A в метастабильное долгоживущее состояние B , которое характеризуется повышением в два — четыре раза по отношению к исходной концентрации локализованных спинов¹⁻³. Существенно, что g -фактор фотоиндуцированного сигнала ЭПР совпадает с g -фактором сигнала ЭПР в состоянии A , который, в свою очередь, обусловлен локализованным спином электрона на изолированной оборванной связи T_3^0 . В данной работе предлагается микроскопическая модель, которая позволяет непротиворечиво объяснить описанное выше явление.

Рассмотрим комплекс из двух изолированных оборванных связей T_3 с двумя электронами. Гамильтониан такой системы в адиабатическом приближении запишем в виде

$$H_0 = 2\epsilon_h - \lambda \sum_i u_i (\sum_{\sigma} n_{i\sigma} - 1) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} k \sum_i u_i^2, \quad (1)$$

где ϵ_h — энергия электрона в состоянии T_3^0 , $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ — число заполнения состояния i -ой оборванной связи со спином σ ($i = 1, 2, \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} = 2$), U — хаббардовская энергия отталкивания двух электронов на одном центре, u_i — смещение i -го атома из положения равновесия вдоль направления оборванной связи, k — силовая постоянная. Мы предполагаем, что в равновесии атом, на котором локализована оборванная связь, находится в центре тетраэдра и может смещаться только вдоль его оси так, что атомы, лежащие в основании, жестко закреплены. В (1) линейный по смещениям член возникает из-за изменения характера гибридизации состояния оборванной связи⁴. (Так, по мере смещения атома к плоскости основания ($u_i < 0$) исходная sp^3 -гибридизованная орбиталь переходит в состояние p_z , а при смещении в противоположном направлении — в состояние s . Спаривание² двух электронов на изолированном центре энергетически выгодно, если $U_{\text{эфф}} = U - \frac{\lambda^2}{k} < 0$ ⁵. Однако экспериментальная ситуация в $\alpha\text{-Si} : \text{H}$, по-видимому, такова, что $U_{\text{эфф}} \approx 0,4 \text{ эВ} > 0$ ^{2, 6} (см. рисунок).



Адиабатические потенциалы двух изолированных дефектов T_3 (штриховые линии) и комплекса двух близких оборванных связей (сплошные линии). Номера минимумов соответствуют номерам конфигураций на вставке

При сближении оборванных связей между ними возникает дополнительное взаимодействие

$$H_{int} = V \sum_{i \neq j, \sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + C \sum_{i \neq j, \sigma, \sigma'} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (2)$$

обусловленное, соответственно, туннелированием электрона между состояниями T_3^0 и кулоновским взаимодействием между электронами, локализованными на разных центрах. В случае, когда оборванные связи направлены вдоль одной прямой в одну сторону (см. вставку на рисунке), функции V и C зависят только от разности смещений $Q = u_1 - u_2$, причем линейный по смещениям член в (1) имеет вид $\lambda Q \sum_{\sigma} (n_{2\sigma} - n_{1\sigma})$, т. е. задача с $H = H_0 + H_{int}$ становится существенно одномерной.

Полный гамильтониан $H = H_0 + H_{int}$ удается диагонализировать методом, описанным в ⁷. В результате триплетный уровень $E_t = 1/4 kQ^2 + C(Q)$, а энергии синглетных состояний $E_s = E_t + E_1$, где E_1 удовлетворяет уравнению:

$$E_1^3 + 2\bar{U}E_1^2 - E_1[\bar{U}^2 - \lambda^2 Q^2 - 4V^2(Q)] - 4V^2(Q)\bar{U} = 0, \quad (3)$$

где $\bar{U} = U - C(Q)$. Для оценок положим $C \approx e^2/\kappa(R_0 - Q)$, где κ — диэлектрическая постоянная, e — заряд электрона, а $R_0 \gg Q$ есть "затравочное" расстояние между дефектами. Зависимость величины интеграла туннелирования V от расстояния $R = R_0 - Q$ между дефектами аппроксимируем функцией

$$V(R) = \begin{cases} V_0, & R < R_1 \\ \beta(R_2 - R), & R_1 < R < R_2 \\ 0, & R > R_2 \end{cases} \quad (4)$$

Отметим, что характерный размер $R_2 - R_1$ области наиболее резкого изменения величины V порядка радиуса локализации a электрона в состоянии T_3^0 , а величина $R_1 \gg d$, где d — расстояние между ближайшими соседями ($d \approx a$). Из (3) следует, что при сближении дефектов в области $R_1 < R < R_2$ за счет выигрыша в кулоновской энергии и достаточно резкого изменения величины $V(Q)$ может стать выгодной сильно искаженная конфигурация II со спаренными электронами на одном из дефектов (см. рисунок). Нетрудно видеть, что рассмотренная здесь ориентация дефектов обеспечивает максимальный эффект.

Для $R_0 \approx R_1$ в предположении слабой зависимости $C(Q)$ критерий подобного спаривания имеет вид

$$U - C_0 - \frac{\lambda^2}{\mu\kappa} < 0, \quad \mu = \frac{1}{2}(1 - \alpha + \sqrt{1 - 2\alpha}) \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{8\beta^2}{k(U - C_0)} < \frac{1}{2}, \quad C_0 \approx \frac{e^2}{\kappa R_0}.$$

При $\alpha \geq \frac{1}{2}$ состояние I с неспаренными спинами становится абсолютно неустойчивым аналогично тому, как это происходит при псевдоэффекте Яна — Теллера. Численные оценки с параметрами $U_{эфф} = 0,4$ эВ ^{2, 6}, $\lambda = 6,4 \cdot 10^{-9}$ Н, $k = 112$ Н/м, а также $\beta \approx V_0/a = 1,2 \cdot 10^{-9}$ Н ⁴, $C_0 = 0,25$ эВ показывают, что условие (5) в α -Si : Н может выполняться для пар дефектов с $R_0 \lesssim 2 \div 3d$.

Возбуждение переводит систему из основного состояния II(A) в метастабильное состояние I(B) со слабо спаренными спинами, локализованными на разных дефектах (см. рисунок). Следует, однако, отметить, что для приведенных выше значений параметров величина барьера для термостимулированного обратного перехода I \rightarrow II порядка десятых долей эВ, что меньше наблюдаемой на эксперименте энергии активации обратного времени τ^{-1} хранения состояния B. По нашему мнению, аномально большие времена τ обусловлены перераспределением водорода между связями Si — Н и образованными в результате возбуждения метастабильными состояниями I. Возникающие таким образом изолированные состояния T_3^0 по современным представлениям ^{2, 6}, способны обеспечить фотоиндуцированное изменение оптических и электрических констант α -Si : Н.

Отметим, также, что в α -Si : Н было обнаружено сильное решеточное ИК поглощение в области частот $\lesssim 500$ см⁻¹, которое формально описывается введением эффективного ионного заряда Si — Si связей $e_T^* = 0,5 e$ ⁸. Столь большую ионность естественно связать с устойчивыми конфигурациями II(A) дипольного типа. Поэтому представляется интересным проследить за уменьшением ИК активности α -Si : Н в указанной области частот при переходе системы из состояния A в метастабильное состояние B.

Наличие в α -Si : Н двухъямных потенциалов, связанных с комплексами достаточно близких оборванных связей (рисунок) позволяет в духе теории ⁹ объяснить и наблюдав-

шуются экспериментально ¹⁰, близкую к линейной зависимость теплоемкости $c(T)$ при низких температурах.

Авторы признательны К.А.Кикоину, Э.М.Омельяновскому и В.Н.Флерову за обсуждение результатов работы.

Литература

1. *Staebler D.L., Wronski C.R.* J. Appl. Phys., 1980, 51, 3262.
2. *Adler D.* Solar Cells, 1983, 9, 133.
3. *Taylor P.C., Ohlsen W.D.* Solar Cells, 1983, 9, 113.
4. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983, т. 1, 381.
5. *Anderson P.W.* Phys. Rev. Lett., 1975, 34, 953.
6. *Morigaki K., Nitta S.* Techn. Rept. ISSP, 1984, № 1456.
7. *Huang C., Moriarti J.A., Sher A., Breckenridge R.A.* Phys. Rev., 1975, B12, 5335.
8. *Shen S.C., Cardona M.* Phys. Rev., 1981, B23, 5322.
9. *Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M.* Phil. Mag., 1973, 25, 1.
10. *Graebner J.E., Golding B., Allen L.C., Khights J.C., Biegelsen D.K.* Phys. Rev., 1984, B28, 3744.

Научно-исследовательский институт физики
Одесского государственного университета
им. И.И.Мечникова

Поступила в редакцию
14 апреля 1985 г.