Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 5 — 1975

УДК 537.311.33

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ

О НЕКОТОРЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Изучено влияние некоторых особенностей энергетического спектра неупорядоченных полупроводников на их статические диэлектрические характеристики. Показано, что при определенных условиях такой материал может быть в известной мере подобен многодоменному сегнетоэлектрику: в нем возникают пространственные области с конечным вектором поляризации при нулевой напряженности среднего (в смысле макроскопической электродинамики) электрического поля. Исследовано влияние температуры на фазовые переходы такого типа; указано на возможную роль подсветки и звука.

Введение

Во многих неупорядоченных полупроводниках носители заряда испытывают действие не только регулярного, но и случайного силового поля. Сейчас представляются надежно установленными две характерные черты рассматриваемых материалов: существование всюду плотного спектра дискретных (флуктуационных) уровней в запрещенной зоне (понимаемой здесь и в дальнейшем как щель для подвижности) [1—5] и наличие случайного плавного искривления зон [5, 6]. Напряженность соответствующего поля, действующего на электроны, мы обозначим через $\mathbf{E}$. По сути дела это есть просто длинноволновая часть флуктуационного микрополя; ее не следует отождествлять со средним (в смысле микроскопической электродинамики) полем $\mathbf{E}'$. Связь между этими двумя полями дается известным соотношением:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}' + \xi \mathbf{P}, \tag{1}$$

где $\mathbf{P}$ — вектор поляризации, а ξ — некоторый коэффициент. Для простоты будем считать его изотропным скаляром. Как известно, для кубических кристаллов и изотропных сред $\xi = \frac{4\pi}{3}$[1]. В общем случае точное значение ξ трудно определить; существенно, однако, что коль скоро речь идет о локализованных электронах, эта величина заведомо отлична от нуля.

[1] Мы будем рассматривать случай индуцированных диполей, когда возражения Онзагера не возникают.

Мы ограничимся рассмотрением материалов, характеризующихся двумя резко различными масштабами длины γ^{-1} и l (помимо размера образца, формально устремляемого к бесконечности обычным способом). Первая длина представляет собой характерный радиус локализации электрона на флуктуационном уровне (или феноменологически определяемую длину свободного пробега, если речь идет о непрерывном спектре), вторая — линейный размер области, в пределах которой векторы **E** и **P** остаются практически неизменными. При этом $\gamma l \gg 1$, но вместе с тем длина l мала по сравнению с размерами образца. Наличие двух таких длин есть, по-видимому, характерное свойство многих конденсированных неупорядоченных систем. Именно оно позволяет ввести представление о локальных значениях ряда физических величин (электропроводности и т. д.), получаемых усреднением по случайному полю в пределах области с длиной l[1]. При этом средние (по случайному полю) значения величин, определяемых только мелкомасштабными флуктуациями, должны практически совпадать с результатами усреднения по всему образцу. Говоря о значениях величин **P**, **E** и т. д., мы имеем в виду именно такие локальные средние.

По определению, l не может превышать радиус экранирования случайного поля. Однако вычислить последнюю величину трудно, и мы будем рассматривать l просто как параметр теории.

Поскольку поляризуемости уровней с малыми энергиями связи довольно велики, нелинейные эффекты, связанные с этим типом поляризации, могут наступать уже в сравнительно слабых полях[2].

Наличие нелинейной связи между **P** и **E** наводит на мысль о возможности «сегнетоэлектрической» ситуации, когда $\mathbf{E}'=0$, но (локально) $\mathbf{P}=\mathbf{P}_0\neq 0$, $\mathbf{E}=\mathbf{E}_0\neq 0$. Разумеется, при усреднении по всему образцу векторы **P** и **E** обратятся в нуль (если не наложено внешнее поле) в соответствии с макроскопической симметрией системы. При этом образец напоминал бы многодоменный сегнетоэлектрик, а области пространства, в которых векторы **P** и **E** примерно постоянны, играли бы роль «сегнетоэлектрических доменов».

Чтобы выяснить, возможна ли такая ситуация фактически, надо, задавшись некоторой связью между векторами **P** и **E**, исследовать соответствующее самосогласованное решение уравнения (1).

§ 1. Вектор поляризации

В соответствии со сказанным во введении будем учитывать нелинейные эффекты только при рассмотрении поляризации, обусловленной электронами и дырками, занимающими дискретные уровни в запрещенной зоне. Все другие механизмы поляризации, включая и поляризацию атомных остовов примеси, будем считать линейными. Соответствующий вклад в вектор поляризации, $\mathbf{P}_L$ имеет вид

$$\mathbf{P}_L = a_L \mathbf{E}, \tag{2}$$

где a_L — постоянная. Естественно считать, что в отсутствие флуктуационных уровней мы имеем дело с «нормальным диэлектриком», т. е. $a_L\xi<1$.

---

[1] Оно же позволяет рассматривать равенство (1) как локальное, подразумевая под ξ число, а не интегральный оператор.

[2] Очевидно, этот эффект имеет ту же природу, что и отмеченное в работе [7] усиление диамагнетизма связанных электронов.

С другой стороны, абсолютную величину дипольного момента, связанного с данным локальным состоянием, при не слишком большой напряженности поля E можно записать в виде

$$d_i = A_i(W)E + B_i(W)E^2 + c_i(W)E^3 + \ldots \tag{3}$$

Здесь индекс i принимает два значения — e (для электронов на донорах) и h (для дырок на акцепторах); через W обозначена энергия ионизации рассматриваемого центра.

Соответственно в не слишком сильных полях вклад в вектор поляризации от электронов и дырок, занимающих флуктуационные уровни, имеет вид (по абсолютной величине):

$$P_i = \int dW \bar{\rho}_i(W) d_i(W) n_{F,i}(W) = a_i E + b_i E^2 + c_i E^3 + \ldots \tag{4}$$

Здесь ρ_i — сглаженная плотность состояний[1], $n_{F,i}$ — функция Ферми, аргумент которой может содержать и известное слагаемое с логарифмом отношения статистических весов. Интегралы берутся, строго говоря, по всей запрещенной зоне. Коэффициенты a_i, b_i, c_i и т. д. очевидным образом связаны с A_i, B_i, C_i и т. д.

В зависимости от локальной симметрии задачи коэффициенты B_i и b_i могут обращаться или не обращаться в нуль.

Достаточные условия применимости разложения (4) трудно указать, не специализируя модели рассматриваемой системы. Необходимое условие, однако, указать легко. Для этой цели определим эффективную массу электрона (дырки) соотношением $\frac{\hbar^2\gamma^2}{2m} = W$ и введем «электрическую длину» $x_0 = (\hbar^2/2meE)^{1/3}$. Заранее ясно, что разложение (4) может иметь смысл лишь при $x_0 > \gamma^{-1}$. В противном случае становится заметной автоионизация локальных центров, и электроны (дырки) становятся делокализованными — по меньшей мере в пределах области с линейными размерами l. Легко показать, что вектор поляризации при этом удовлетворяет условию

$$P_i \ll P_{i,\infty} \simeq el \int dW \bar{\rho}_i(W) n_{F,i}(W). \tag{5}$$

Сравнивая (4) и (5), видим, что по крайней мере некоторые из коэффициентов b_i, c_i должны быть отрицательными.

§ 2. Диэлектрическая проницаемость и «сегнетоэлектрическое» условие

По определению, полный вектор поляризации есть

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_h. \tag{6}$$

Комбинируя равенства (2) и (4)—(6), легко выяснить, имеет ли уравнение (1) нетривиальные решения, $\mathbf{E}_0$ и $\mathbf{P}_0$. Введем обозначения

$$a = a_L + a_e + a_h;\quad \Phi(E) = \xi\,\frac{P(E)}{E}. \tag{7}$$

Уравнение (1) при $E' = 0$ принимает вид: $\Phi(E) = 1$. Согласно (4)—(6), при $E \to 0$ $\Phi \to \xi a$, а при $E \to \infty$ $\Phi \to \xi a_L$. Следовательно, могут иметь место три случая:

[1] Истинная плотность состояний в области дискретного спектра представляет собой сумму δ-функций. Ее огибающую мы называем сглаженной плотностью состояний.

$$a\xi < 1, \ \max \Phi(E) < 1, \tag{8а}$$

$$a\xi < 1, \ \max \Phi(E) > 1, \tag{8б}$$

$$a\xi > 1. \tag{8в}$$

В первом из них существует только тривиальное решение; соответствующая ему линейная часть диэлектрической проницаемости обычным образом выражается через a и ξ.

Во втором случае тривиальное решение также существует. Кроме него, однако, имеется еще по крайней мере одно термодинамически устойчивое нетривиальное решение.

В третьем случае тривиальное решение оказывается термодинамически неустойчивым («диэлектрическая катастрофа»), а из возможных нетривиальных решений хотя бы одно устойчиво.

Высказанные утверждения не связаны с какими-либо предположениями относительно коэффициентов b и c. Такие предположения нужны лишь для явного вычисления величин E_0 и P_0, на чем мы здесь не будем останавливаться.

Рассматриваемый фазовый переход, видимо, несколько своеобразен: решающую роль в нем играет электронная, а не решеточная поляризуемость. В этом смысле вещества, в которых такой переход был бы обнаружен, можно было бы назвать электронными сегнетоэлектриками [1].

§ 3. Оценка коэффициентов разложения

Величины a_i, b_i, c_i, P_i могут быть довольно чувствительными к виду сглаженной плотности состояний. Все же в некоторых предельных случаях их температурную зависимость удается определить явно.

Будем считать, что уровень Ферми расположен внутри запрещенной зоны, причем

$$E_c - F \gg T, \ F - E_v \gg T. \tag{9}$$

Здесь T — абсолютная температура в энергетических единицах, а E_c и E_v — границы зоны проводимости и дырочной зоны (понимаемые как области непрерывного спектра). Условия (9) фактически выполняются в большинстве неупорядоченных полупроводников при всех интересных температурах.

Обозначим далее через W_i характерную величину интервала энергии, на которой (в интересующей нас области энергий — около уровня Ферми), заметно изменяется сглаженная плотность состояний [2], ρ_i. Естественно выделяются два предельных случая: $T \ll W_i$ и $T \gg W_i$. В первом из них интегралы, фигурирующие в формулах (4), (5), суть обычные интегралы Ферми. В пренебрежении тепловым возбуждением носителей заряда в области непрерывного спектра

$$a = a_0 + \delta a, \tag{10}$$

---

[1] Возможная роль носителей заряда в формировании сегнетоэлектрических свойств уже отмечалась в [8—9]. Там, однако, речь шла о вкладе газа нелокализованных носителей заряда в свободную энергию обычного пьезоэлектрика-полупроводника.

[2] В сильно легированных полупроводниках обычного типа W_i составляет несколько сотых эВ. (Соответствующие формулы можно найти в обзорах [10 и 11].) Вопрос о значении (и даже аналитическом выражении!) W_i в стеклах менее ясен; возможно, что этот параметр как раз и удастся оценить эмпирически, пользуясь приведенными ниже формулами.

где a и δa определяют соответственно значение a при $T=0$ и температурную поправку:

$$a_0=\int\limits_{F_0}^{\Delta_0} A_e(W')\bar{\rho}_e(W')\,dW'+\int\limits_{\Delta_0-F_0}^{\Delta_0} A_h(W'')\bar{\rho}_h(W'')\,dW'', \tag{11}$$

$$\delta a=\frac{\bar{\rho}_e\bar{\rho}_h}{\bar{\rho}_e+\bar{\rho}_h}(A_e+A_h)\,\delta\Delta+\frac{\pi^2}{6}T^2\left\{\frac{2\bar{\rho}_e A_e}{F_0}+\right.$$

$$\left.+\frac{2\bar{\rho}_h A_h}{\Delta_0-F_0}-\frac{\bar{\rho}_e\bar{\rho}_h'+\bar{\rho}_e'\bar{\rho}_h}{\bar{\rho}_e+\bar{\rho}_h}(A_e+A_h)\right\},\quad T\ll F_0. \tag{12}$$

Здесь F_0 — уровень Ферми при $T=0$, отсчитанный от E_c, Δ_0 и $\delta\Delta$ — ширина запрещенной зоны при $T=0$ и температурная поправка; штрихи обозначают дифференцирование по энергии ионизации. Функции $\bar{\rho}_l$, $\bar{\rho}_l'$, A_l и $\bar{\rho}_h$, $\bar{\rho}_h'$, A_h берутся при $W'=F_0$ и $W''=\Delta_0-F_0$.

Во втором случае формула (11) остается без изменений, а вместо (12) мы получаем

$$\delta a=\eta_e\exp\left(-\frac{F}{T}\right)+\eta_h\exp\left(-\frac{\Delta-F}{T}\right). \tag{12'}$$

Здесь η_e, η_h — положительные величины (может быть, слабо зависящие от температуры).

Заметим, что правая часть (12′) положительна, в то время как правая часть (12) может в принципе иметь любой знак.

Согласно [12], поляризуемость A_i дается выражением $A_i=k_i\dfrac{\hbar^2e^2}{m_iW^2}$, где k_i — число, зависящее от природы поляризующегося центра. В рассматриваемой задаче эти числа — случайные; при локальном усреднении они дают константу порядка $0{,}1\div1$, которую трудно вычислить точно, но которая не зависит от температуры.

Таким образом, приходим к интегралам вида

$$I_p=\int\limits_{F_0}^{\Delta_0} W^{-p}\,dW\bar{\rho}_i(W) \tag{13}$$

(в формуле (11) $p=2$). При $F_0\gg W_i$ для вычисления I_p можно воспользоваться асимптотикой сглаженной плотности состояний. Обычно таковая имеет вид

$$\bar{\rho}_i(W)=\rho_0\left(\frac{W}{W_i}\right)^{m_i}\exp\left\{-\left(\frac{W}{W_i}\right)^{n_i}\right\}. \tag{14}$$

Здесь ρ_0 — константа или сравнительно медленно меняющаяся функция, а числа m_i и n_i определяются соотношениями между параметрами системы. Так, в гауссовом случайном поле в квазиклассическом приближении [11] $m_i=-3/2$, $n_i=2$; в противоположном случае короткодействующих сил [1, 4] $n_i=1/2$ и т. д.

Пользуясь формулой (14), легко находим

$$a_0\simeq\frac{\bar{\rho}_e(F_0)}{n_i}\left(\frac{W_0}{F_0}\right)^{n_l}F_0^{-1}+\frac{\bar{\rho}_h(\Delta_0-F_0)}{n_h}\left(\frac{W_0}{\Delta_0-F_0}\right)^{n_h}(\Delta_0-F_0)^{-1}. \tag{15}$$

Таким же путем можно найти и величины b_i, c_i. В самом деле, пользуясь методом [12], легко убедиться, что $|B_i| \sim \left(\frac{\hbar^2 e^2}{m_i}\right)^{3/2} W^{-7/2}$, $|C_i| \sim \left(\frac{\hbar^2 e^2}{m_i}\right)^2 W^{-5}$ (здесь опущены несущественные численные множители). Заметим, что параметры $\overline{\rho}_i(F_0)$ и F_0 могут быть определены из ряда независимых измерений.

§ 4. Обсуждение результатов

Выражения (10)—(15) позволяют раскрыть содержание неравенств (8а)—(8в). Заметим, что в отличие от фазовых переходов более привычного типа в данном случае повышение температуры может привести к возникновению сегнетоэлектрической ситуации, а не к исчезновению ее. Так может обстоять дело, когда при низких температурах имеет место случай (8а) и $\delta a > 0$. Причина очевидна: тепловое возбуждение переводит носители заряда в состояния с большими поляризуемостями; сверх того и концентрация соответствующих уровней может оказаться большей, чем при $W < F_0$[1]. Будем рассматривать явно именно этот случай; результаты для $\delta a < 0$ получаются из указываемых ниже очевидным путем.

Здесь имеются следующие возможности.

а. «Сегнетоэлектрическая ситуация реализуется уже при $T=0$, а несегнетоэлектрическая невозможна (случай (8в)). Этот случай, видимо, наименее интересен. Фазовый переход (в «несегнетоэлектрическое» состояние) может произойти только при достаточно высоких температурах, когда станет заметным термический выброс локализованных носителей в соответствующую зону. До тех пор «скрытое сегнетоэлектричество» можно было бы обнаружить, вероятно, лишь по остаточной поляризации и, может быть, по диэлектрическим потерям (в отличие от обычного сегнетоэлектрика — при достаточно высоких частотах).

б. «Сегнетоэлектрическая» ситуация возникает лишь при достаточно большой температуре T_0 (значение которой ясно из (8в) и (10)—(15)), а несегнетоэлектрическая при этом становится невозможной. Здесь мы имеем фазовый переход при $T=T_0$, причем, в отличие от обычного сегнетоэлектрического перехода, несегнетоэлектрической фазе соответствует более низкая температура. Скачок теплоемкости при таком переходе, видимо, очень мал по сравнению с атомной теплоемкостью вещества; однако скачок диэлектрической проницаемости оказывается отличным от нуля (точное его значение зависит от принятой модели). Далее, вблизи перехода линейная диэлектрическая проницаемость несегнетоэлектрической фазы должна подчиняться закону Кюри со знаком разности температур, противоположным обычному.

в. Реализуется случай (8 б). Здесь следует ожидать гистерезисных явлений при поляризации образца внешним электрическим полем.

В заключение сделаем еще два замечания.

1. Характерная особенность электронного сегнетоэлектрика состоит в том, что фазовые переходы могут управляться не только температурой, но и светом. Действительно, поглощение фотонов соответствующей частоты будет приводить к переходу электронов в состояния с бóльшими поляризуемостями.

---

[1] Разумеется, при слишком большом повышении температуры, когда начинается делокализация носителей заряда, произойдет обратный переход в сегнетоэлектрическое состояние. Это ограничение будет подразумеваться и в дальнейшем.

2. Случайное поле, ответственное за возникновение флуктуационных уровней, не обязательно связано с атомной структурой материала. Оно может существовать и в обычном кристалле, в котором создана, например, совокупность низкочастотных упругих волн со случайными фазами («шум») [11]. Мы приходим к выводу о принципиальной возможности «звукосегнетоэлектрического» эффекта — возникновения электронного сегнетоэлектрика под действием «шума». Заметим, однако, что согласно оценке [13] эта возможность представляется реальной только для достаточно узкозонных материалов.

Автор весьма признателен И. М. Лифшицу, М. И. Каганову, И. П. Звягину и А. Г. Миронову за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М. «Успехи физических наук», **83**, 617, 1864; ЖЭТФ, **53**, 743, 1967.
2. Mott N. F. «Adv. in Phys.», **16**, 49, 1967; Н. Ф. Мотт. Электроны в неупорядоченных структурах. М., 1967.
3. Cohen M. H., Pritzsche H., Ovshinsky S. R. «Phys. Rev. Lett.», **22**, 1065, 1963.
4. Zittartz H., Langer J. S. «Phys. Rev.», **148**, 741, 1966.
5. Бонч-Бруевич В. Л. ЖЭТФ, **61**, 1168, 1971.
6. Fritzsche H. «Journ. Non-cryst. Sol.», **6**, 49, 1971.
7. White R. M., Anderson P. W. «Phil. Mag.», **25**, 737, 1972.
8. Фридкин В. М. «Письма ЖЭТФ», **3**, 252, 1966.
9. Волк Т. Р., Греков А. А. и др. «Физика твердого тела»,
10. Бонч-Бруевич В. Л. В кн.: «Итоги науки. Физика твердого тела» под ред. С. В. Тябликова. М., 1965.
11. Бонч-Бруевич В. Л. В кн.: «Статистическая физика и квантовая теория поля» под ред. Н. Н. Боголюбова. М., 1973.
12. Демков Ю. Н., Друкарев Г. Ф. ЖЭТФ, **47**, 918, 1964.
13. Бонч-Бруевич В. Л. «Письма в ЖЭТФ», **15**, 553, 1972.

Поступила в редакцию
11.11 1973 г.

Кафедра
физики полупроводников