

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Stanislav Koc
Amorfní látky

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 16 (1971), No. 4, 192--196

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139778>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

AMORFNÍ LÁTKY

STANISLAV KOC, Praha

V poslední době se ve fyzikálních kruzích mluví velmi často o amorfních polovodičích hlavně ve spojitosti s tzv. spínacím jevem. Co rozumíme pod pojmem amorfní látka? Z dřívějšíka z doby širokého rozvoje fyziky pevných látek a velkého rozmachu polovodičů jsem si zvykli představovat si pod pojmem pevná látka zákonnitě uspořádanou a periodicky se opakující prostorovou síť atomů jednoho či více druhů prvků. Pro teoretický výklad a hlavně jeho matematické zpracování se ukazoval tento přístup jako nejjednodušší, neboť jakékoliv odchylky od pravidelnosti vedou ke komplikacím, jež občas nelze dokonce vůbec zvládnout. Idealizovaná představa dokonalé mřížky pak dovoľovala teoretikům uvažovat v dalším přiblížení o malých poruchách periodicity způsobených např. kmity, přítomností cizorodých příměsí, závadami v periodicitě apod. Dost možná, že tato snaha teoretiků sledovat ideální mřížku a vliv malého počtu definovaně vnášených poruch způsobily, že i podstatná část experimentální základny fyziky se orientovala na přípravu vysoce čistých látek a hlavně monokrystalů. Na dlouhou dobu ustoupilo do pozadí sledování polykrystalických látek a dalších „nedefinovaných“ soustav. Je těžko říci, stalo-li se tak oprávněně či nikoliv. Je ovšem nutno přiznat, že k porozumění stavbě a chování pevných látek toto období nesmírně přispělo, že bylo dosaženo skutečně podstatných výsledků a obrovského rozvoje a to i v oblasti technického, praktického využití. Uvádět konkrétní případy snad není nutné.

Po zvládnutí etapy studia téměř ideálních mřížek a dokonalých monokrystalů došlo na soustavy s vyššími odchylkami od periodicity uspořádání. Na pořadu dne se objevily silně legované polovodiče blízkící se svými vlastnostmi kovovým materiálům. Teoretické studie vedly např. k představám degenerace stavů, příměšové vodivosti a heteropřechodům. Je samozřejmé, že se to opět neobešlo bez zdolávání obtížných matematických úskalí. Na druhé straně nechybí ovšem ani praktické důsledky projevující se v nových elektronických součástkách.

Amorfní látky jsou dalším krokem v naznačeném směru. Zákonnitost stavby mřížky pevné látky se dále narušuje a naskýtá se otázka, kam až vůbec může takové uvolnění dosáhnout. Z literatury vyplývá, že amorfní látky lze určitým způsobem třídit na několik skupin. Nejčastěji se mluví o třech: 1. skla, 2. jednoduché, popř. elementární amorfní polovodiče, 3. nekystalické polymery.

Mezi látky, jež sami tradičně nazýváme skla, lze přiřadit také některé nekystalické kysličníkové izolátory, jako např. SiO_2 , Al_2O_3 apod. Skla někdy označujeme jako přechlazené kapaliny, v nichž neuspořádanost kapaliny „zamrzla“ do pevného stavu. Obsahují tedy mikroskopické oblasti s pořádkem na krátké vzdálenosti, jenž určuje jejich fyzikální vlastnosti, např. energetickou pásovou strukturu (pokud této představy můžeme užít), zatímco chybí pořádek na velké vzdálenosti (long range order), protože jednotlivé uspořádané mikroskopické oblasti jsou navzájem orientovány

úplně náhodně. To znamená, že skla jsou v metastabilním stavu, i když jejich přechod do krystalické formy může v nepřítomnosti vhodných katalyzátorů probíhat extrémně pomalu. Aniž bychom se zabývali podrobněji podmínkami pro vznik procesu označovaného jako „sklení“, lze konstatovat, že skla jsou charakterizována přítomností více než jednoho typu vazby a relativní necitlivostí k velikosti vazebních úhlů ve struktuře. Tento fakt spolu s tendencí po zachování pořádku na krátkou vzdálenost vede ke vzniku nepravidelné buňkovité struktury, v níž jednotlivé stavební prvky mají nízké koordinační číslo (malý počet nejbližších sousedů) a chybí — jak již bylo řečeno — uspořádanost na dlouhé vzdálenosti. Vzhledem k této buňkovité stavbě lze mluvit o určitém náznaku „periodicity“ ovšem značně nedokonalé.

Druhá skupina nekrystalických pevných látek je zatím relativně nejméně významná z hlediska výhledu na praktické využití. Řadíme sem amorfni germanium či křemík vyznačující se jediným typem silně orientované kovalentní vazby s přibližně tetraedrickou koordinací, jež opět zajišťuje zachování pořádku na krátké vzdálenosti. Avšak právě tyto látky se zdají být vhodné pro studium amorfniho stavu. Poskytují totiž snadné srovnání s materiálově shodným a dobře prostudovaným krystalickým případem a vzhledem k jednotnosti stavebních „kamenů“ nebo alespoň nízkému počtu odlišných druhů naznačují, že by mohly dovolit relativně jednoduchou teoretickou analýzu experimentálních dat.

O oblasti polymerů lze snad konstatovat, že i zde lze mluvit o existenci pořádku na malé vzdálenosti. Přitom se polymerem rozumí pevná látka vyznačující se jednak relativně silnými vazbami typicky kovalentního typu, které vytvářejí rozměrné makromolekuly ve tvaru lineárních řetězců, kruhů nebo rovinných mříží a dále dalšími podstatně slabšími vazbami, které vytvářejí mezimolekulární spojení. Amorfni polymer podržuje tedy určité pravidelné uspořádání v makromolekulách, zatímco jejich vzájemná poloha je téměř zcela náhodná. Podle této „definice“ lze považovat za polymer také např. amorfni selen nebo i krystalický grafit.

V právě uvedených odstavcích narazili jsme u všech typů amorfniho látek na předstupu existence pořádku na krátké vzdálenosti se současným nedostatkem pořádku na dlouhé vzdálenosti. Jakou soustavu si můžeme vůbec pod těmito pojmy vybavit? Jednoduché to je u polymerů, kde můžeme opomenout mezimolekulární síly, jež vzhledem k svému slabému charakteru jsou silně narušeny co do směru i velikosti. Tato situace se jistě velmi značně shoduje se skutečností. A toho využili teoretici k vypracování jednoho ze dvou hlavních modelů amorfniho látek. Lze ho nazvat diskontinuálním. Představa vychází z quasikrystalických útvarů s relativně dobře vyvinutým pořádkem, jež jsou navzájem odděleny mezilehlými přechodovými oblastmi, které přizpůsobují vazební nesouhlas mezi „krystalky“. V limitě makroskopických „krystalků“ přechází tento model v polykrystalickou látku s diskrétními hranicemi zrn. Druhá představa buduje na tzv. kontinuálním modelu. V něm jsou jednotlivé vazby (a to všechny) relativně málo, slabě narušeny (co do směru i velikosti), avšak kumulace těchto odchylek dává vznik úplnému „rozmazání“ pořádku na velké vzdálenosti.

Už velmi elementární úvahy o těchto dvou modelech vedou k závažným výsledkům. Tak např. v diskontinuálním modelu (Ge, Si) nemohou být v přechodových oblastech obsazena všechna místa a přímým důsledkem je pokles specifické váhy (hustoty) dané amorfnní látky vzhledem k téže látce v krystalické formě. Je zajímavé, že stejná úvaha pro kontinuální model (skla) vede k závěru, že se hustota nemění. Podobných myšlenek by bylo možno uvést více, uvedme však pouze jedinou další. Každá soustava se snaží přejít do stavu s nižší vnitřní energií a v amorfnních látkách na začátku (po přípravě) více či méně homogenních probíhá trvalý proces nukleace a růstu mikroskopických oblastí s vyšším stupněm uspořádanosti. Odtud plyne, že skla jsou stabilnější než amorfnní germanium či křemík.

Všimněme si nyní elektrických vlastností amorfnních látek a důsledků z nich vyplývajících. Neuspořádanost má za následek vzrůst specifického odporu a proces nukleace amorfnních látek vede k jevům stárnutí. To znamená, že značná část amorfnních látek není elektricky stabilní, jejich vlastnosti se mění. Proces uspořádávání pravidelných oblastí vede k tím výraznějším nesouhlasu vazeb v přechodových oblastech, takže proces stárnutí je charakterizován dalším růstem odporu, jak také bylo pozorováno. Tyto jevy se tedy projevují z hlediska využitelnosti amorfnního stavu negativně.

Byly však zjištěny také jiné jevy, jejichž vhodnost pro praxi nevede k tak skeptickému postoji. Mnoho amorfnních polovodičů především skel chalkogenidového typu (nekysličníkový druh s typickou strukturou) vykazuje náhlou změnu elektrického odporu, jsou-li podrobeny působení dostatečně vysokých elektrických polí. Dostoupí-li elektrické napětí přiložené na tenký vzorek skla určitou mezní hodnotu, odpor vzorku náhle klesne a součástka vykazuje na své E-I charakteristice oblast proudem řízeného záporného odporu. Při snížení přiloženého napětí pod kritickou hodnotu se odpor opět vrátí na dřívější vysokou hodnotu. Poměr vodivosti nad kritickou hodnotu a pod kritickou hodnotou bývá značně vysoký řádu 10^6 i více a navíc nezáleží na polaritě přiloženého napětí. A budiž hned konstatováno, že o mechanismu tohoto jevu není zatím jasně rozhodnuto. Část publikovaných prací mluví o čistě elektronickém jevu, jiné práce interpretují jev jako čistě termický.

Jev byl pozorován a popsán poprvé PEARSONEM z Bell Tel. Labs. 1962 na skle typu As-Te-I. V SSSR uvádí tentýž jev v r. 1963 KOLOMIEC a LEBEDĚV na skle typu TlAs (Se, Te)₂ a pak už počet prací roste, avšak zájem propukl až po vystoupení OVSHINSKÉHO (68), když publikoval data o svém Ovonic-spínači, založeném na tenké vrstvě napařeného směsi Te-As-Ge-Si. Celkem lze snad stav shrnout tak, že tento jev vykazuje velká skupina látek, převážně skel, s „gapem“ kolem 1 eV s elektronovou strukturou pásů, kterou označujeme jako „rozmazanou“ nebo setřenou (mluví se o tzv. pásových „chvostech“).

Jak již bylo poznamenáno, uvádějí se dvě možnosti původu jevů. Podstata elektronického výkladu jevu vychází z běžných představ fyziky krystalických polovodičových materiálů a z jejich aplikace na narušené soustavy amorfnních látek. Mluví se o roli elektronových pastí, tunelování, zamrzávání příměsí s mnohonásobnou možností

valenčních vazeb, ale také o fázových dielektrických přechodech, rodí se nové a nové modely, avšak definitivní názor nebyl zatím přijat.

Výklad na základě tepelného jevu předpokládá vliv Jouleova tepla na odpor materiálu čili jakýsi termistorový jev. Po přiložení nadkritického napětí na vzorek ohřeje procházející proud materiál, jehož odpor tím klesne. Jako důsledek vzroste dále proud a proces se lavinovitě rozvíjí ve směru vyšších proudů a poklesu odporu. Proud se náhodně (např. na místní nehomogenitě) soustředí do určité oblasti, kde lavinovitě narůstání procesu vede až k místnímu protavení vrstvy, čímž vznikne kanál. Vzhledem k tomu, že u skel nedochází při tomto procesu (protavení) k žádným ireverzibilním jevům, ztuhne amorfně opět kanálek po snížení napětí na vrstvě, vrstva má opět původní vlastnosti a je připravena k opakování jevu.

U silných vzorků zdá se být tento výklad evidentní. Byla pozorována lokální rekrystalizace a roztavení potvrzující místní tepelný průraz, průrazné napětí závisí na tloušťce vzorku a jeho teplotě. V poslední době se dokonce také podařilo vzniklý kanál vizuálně během jeho existence registrovat pomocí infračerveného záření a změřit i jeho teplotu (650—800 °C, dochází k částečnému místnímu odpařování, byly pozorovány bublinky v materiálu vzniklé během sepnutí). Avšak předpokládá se, že tento výklad nebude vyhovovat pro tenké vrstvy. Hlavní nesnáze spočívá v rychlosti spínacího jevu, o němž se uvádí, že probíhá v intervalu řádu 10^{-9} až 10^{-10} sec.

Na základě dnešních znalostí o chování skel je možno třídit je asi na 5 skupin, o nichž lze však již předem říci, že hranice nejsou exaktně vymezeny: a) skla, u nichž elektrický odpor se mění s teplotou více méně náhle o několik řádů; b) skla, jež vykazují diferenciální záporný odpor kolem 10^5 až 10^6 ohmů; c) skla, jež mohou být přepínána mezi dvěma různě vodivými stavy; d) skla, jež mohou být přepínána opětovaně mezi dvěma různě vodivými stavy a jež jsou v obou stavech trvale stabilní, a to s i bez přiloženého napětí (mají dva nezávislé paměťové stavy); e) skla, jejichž vlastnosti jsou kombinací vlastností předešlých skupin.

Vlastnosti spínacích prvků (viz c) ukazují, že spínací jev je objemovou záležitostí, avšak napětí v sepnutém stavu je ovlivněno elektrodoým materiálem. Prvek přejde ze stavu nevodivého do vodivého teprve po určité době, jež závisí na tom, jak převyšuje přiložené napětí kritické napětí pro vznik tohoto přepínacího jevu. Samotné přepnutí je velmi rychlé (pod 10^{-9} sec). Zpětný přechod do nevodivého stavu je podstatně pomalejší než sepnutí (asi 10^{-6} sec).

Paměťové vlastnosti prvků (viz d) se vyskytují v určité souvislosti se složením skel s vyšším obsahem kyslíčnicků kovů s proměnlivou valencí (W, V, Mn, Fe). Prvky vykazují dvě E-I charakteristiky s přibližně ohmickým průběhem při dostatečně nízkém napětí. Vysokoodporový stav (h) zahrnuje oblast 10^4 — 10^{10} ohmů, nízko-odporový (l) 10^{-1} až 10^3 ohmů podle složení materiálu a vzdálenosti elektrod. Přechod jednoho stavu v druhý lze uskutečnit přiložením nadkritického napětí (h → l) nebo průtokem nadkritického proudu (l → h). Obě veličiny nejsou ani u téhož vzorku přesně definované a oblast „pamatování“ je závislá na teplotě; při zvýšení teploty je „zápis“ náhodný (erratic). Naproti tomu ve vhodných podmínkách je paměťový jev

naprosto stabilní, např. i po 15 měsících, a to jak s přiloženým napětím, tak i bez něho. Nevýhodou je opět existence tzv. „indukčního“ času, tj. prodlevy, jež vzniká mezi přiložením podmínek potřebných a dostačujících pro změnu stavu paměti a skutečným překlopením. Tato prodleva omezuje frekvenční závislost této součástky na oblast do cca 1 MHz za normální teploty, i když samotné překlopení je opět daleko kratší ($< 10^{-9}$ sec).

Kromě těchto jevů, jež byly pozorovány na sklech různého složení, byla v poslední době zjištěna řada podobných jevů na celé řadě dalších látek typu kysličníků, siřičků či fluoridů. Vzhledem k malému množství experimentálních dat jsou však pokusy o fyzikální interpretaci zatím asi předčasné, a tím i možnosti technického využití nejasné.

Celkově bylo by snad možno říci o amorfních látkách asi toto: příprava součástek založených na amorfních látkách by měla být vzhledem k nižší náročnosti na podmínky lacinější a ekonomičtější ve srovnání s běžnou polovodičovou technologií. Předpokládá se, že jejich silně narušená mikroskopická struktura by se měla odrazit v malé citlivosti vůči ozáření vysoce energetickým zářením. Fyzikální podstata jevů na amorfních látkách není zatím objasněna, což vede k nesystematické práci a k náhodným aplikacím. Tato skutečnost je podporována také malou reprodukovatelností přípravy amorfních vrstev. Výhled frekvenčních možností se zdá být zatím také značně omezen, neboť přes vysokou rychlost překlopení amorfních vrstev je celý jev silně ovlivňován prodlevami mezi přiložením napětí a vlastním překlopením. Několik firem již vyrábí součástky založené na přepínacím jevu v amorfních vrstvách a udávají se i některá data o životnosti.

Literatura

- A. K. JONSCHER, P. A. WALLEY: Electrical Conduction in Non-Metallic Amorphous Films. *J. of Vac. Sci. and Technol.* 6 (1969), No 4, 662.
D. ADLER: Theory gives shape to amorphous materials. *Electronics*, September 28, 1970, 61.
J. G. SIMMONS: Applications of Amorphous Semiconductors in Electronic Devices. *Contemp. Phys.* 11 (1970), No 1, 21.

H. B. GRIFFITHS:

Na jedné konferenci fyziků o vyučování matematice pro fyziky jsem zaslechl poznámku, kterou zde tlumočím ve dvou částech:

- (1) Matematice pro X -y by měli vyučovat X -ové, kde X může být fyzik, inženýr, chemik atd.
- (2) Takovou matematiku by neměli vyučovat

čistí matematici, protože budou svádet dobré studenty a odrazovat slabší.

Fyzik, který učinil tuto poznámku, cítí jako mnozí jiní vědci, že když čistí matematici vyučují matematice, vzbuzují ve studentech nechuť k aplikované matematice.

Já nesouhlasím s (1), souhlasím však s (2), i když je mi to líto.