

# Defects

# Types of defects

- Structures of the solids considered have been ideal, i.e. devoid of defects.
- Real materials contain structural defects which can dominate their physical and chemical behaviour.

?

Disordered?

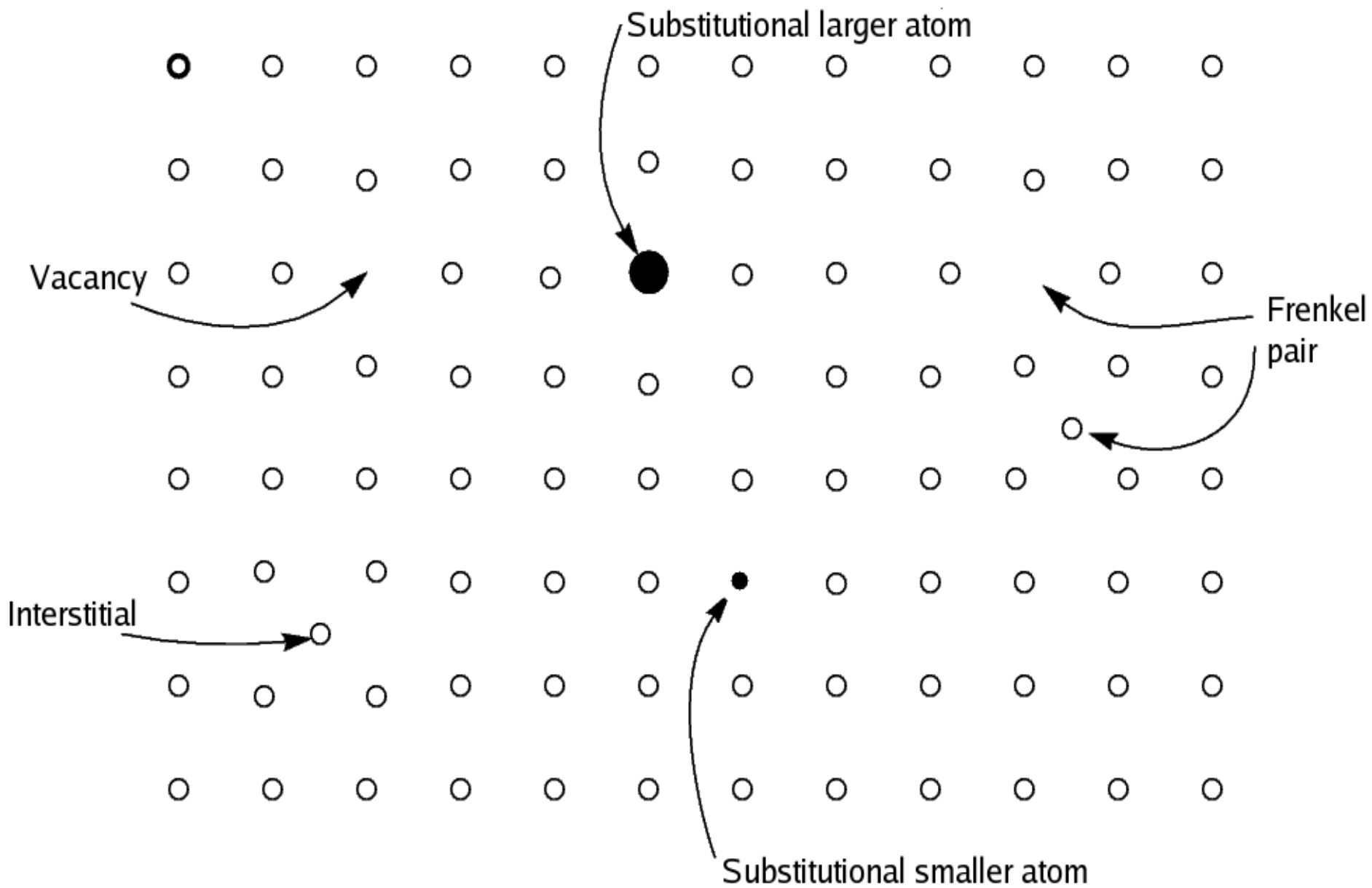
# Definition:

**A structural defect is thus a configuration in which an atom, or group of atoms does not satisfy the structural rules belonging to the ideal reference state of the materials.**

There are many different types of structural defects. Defects are spatially localized in some way, i.e. defects are structurally inhomogeneous.

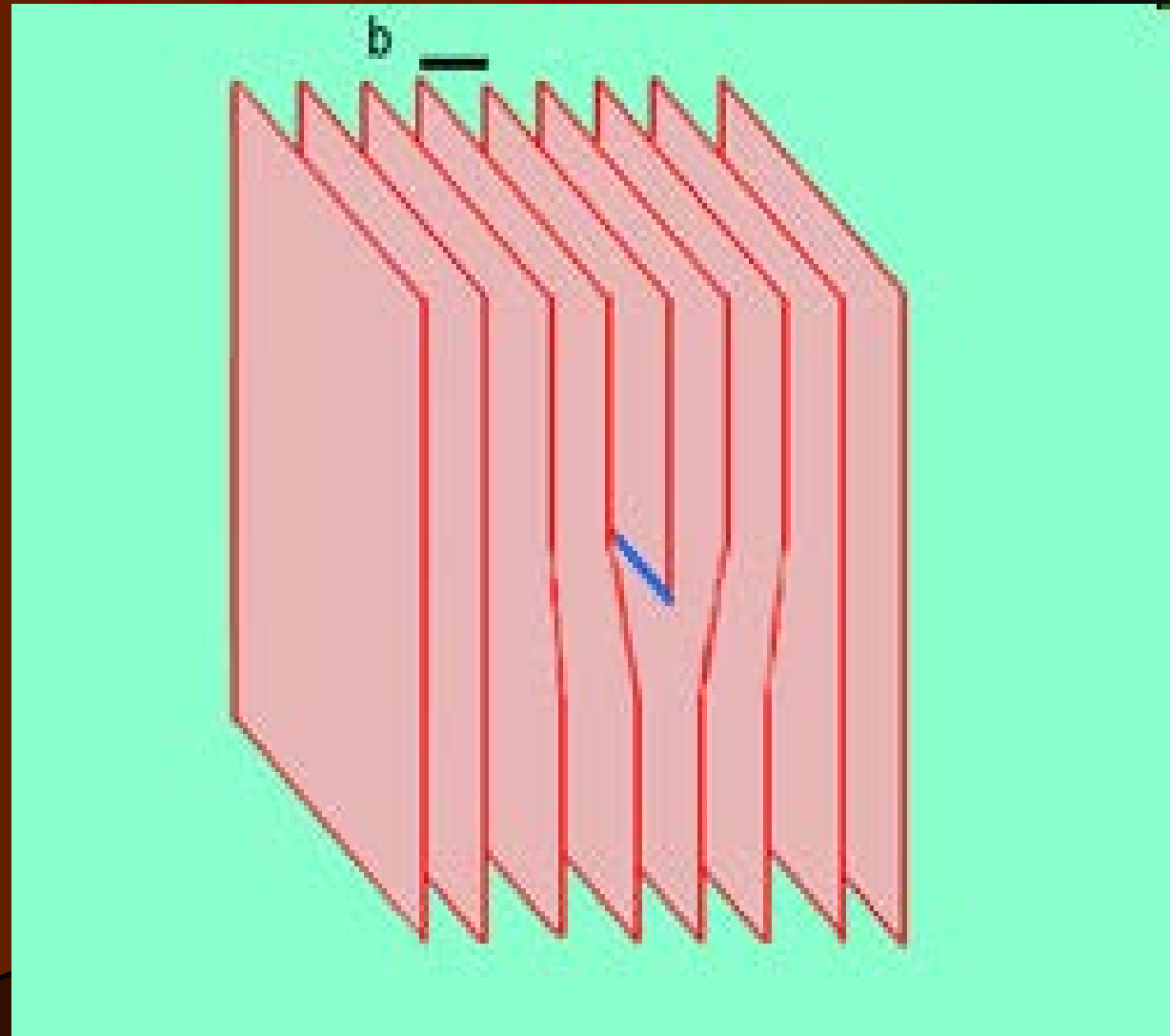
# Zero-dimensional (point) defects:

- An atom may be missing from a lattice site, thereby forming an **atomic vacancy**.
- Another type of atom may be present at a lattice site, forming a **substitutional impurity defect**.
- An atom may be situated at an **interstitial** site between lattice sites.

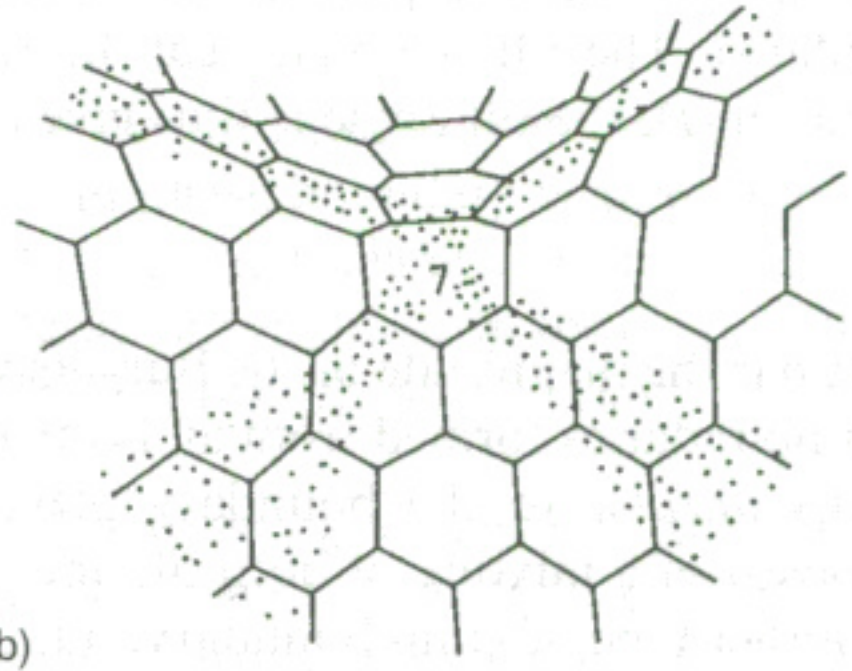
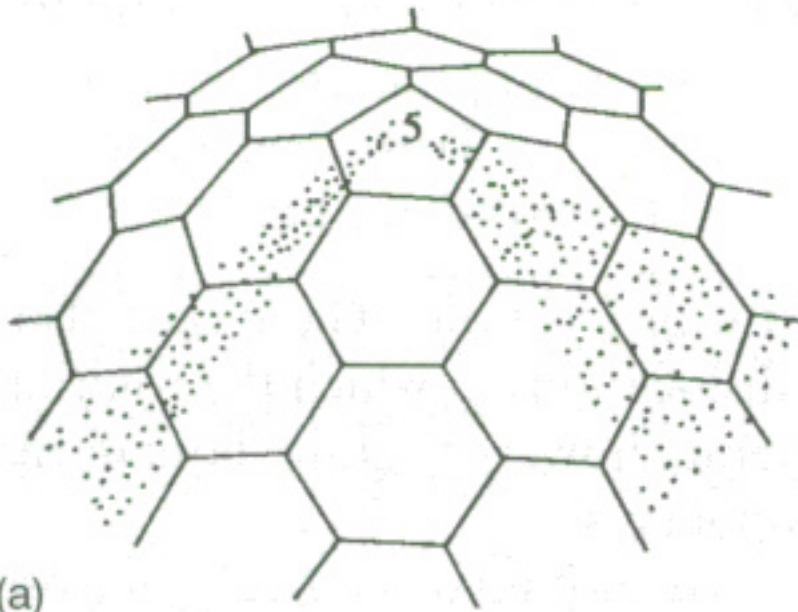


# One-dimensional (line) defects

- Translational displacements of atoms (dislocations).

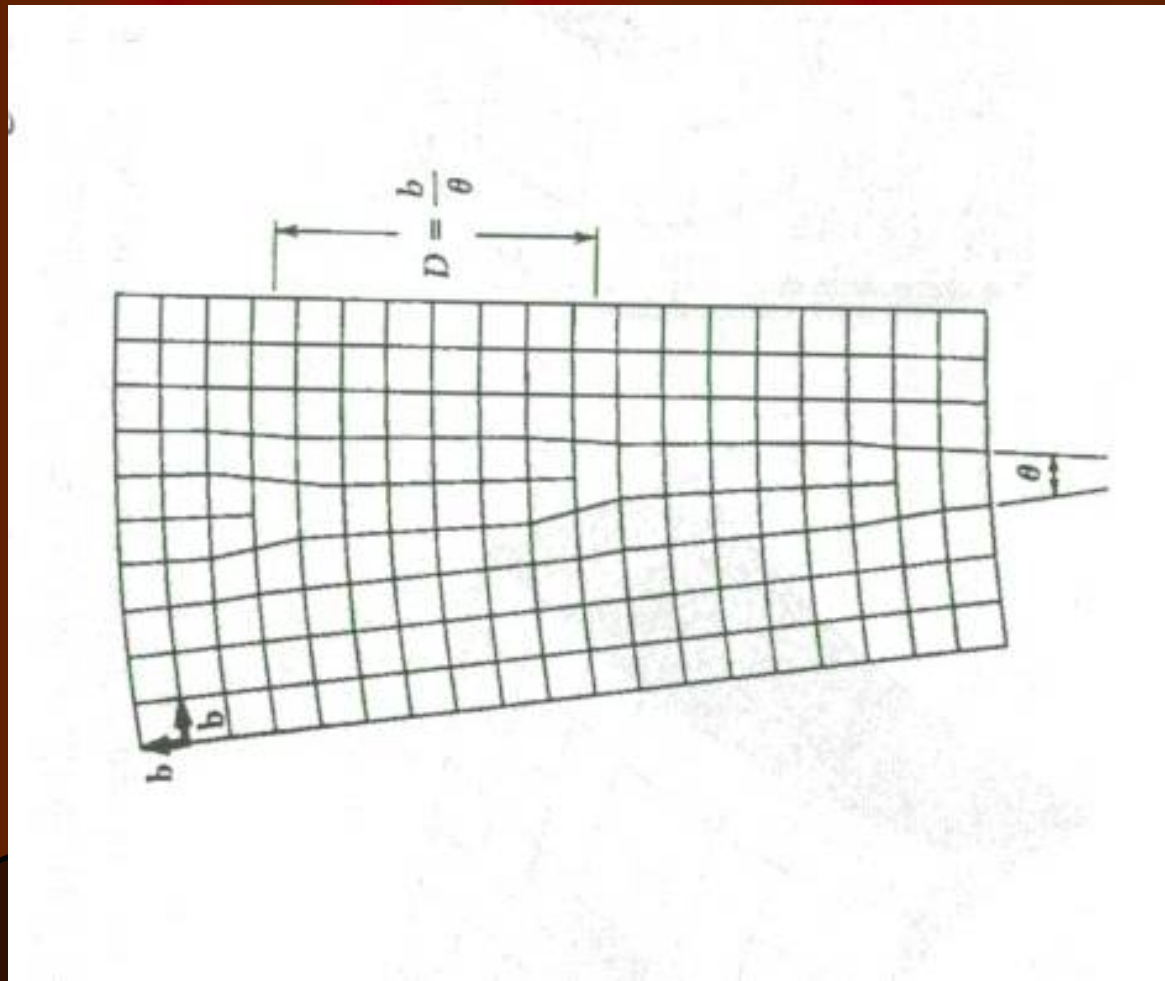


# Rotational displacements (disclinations).

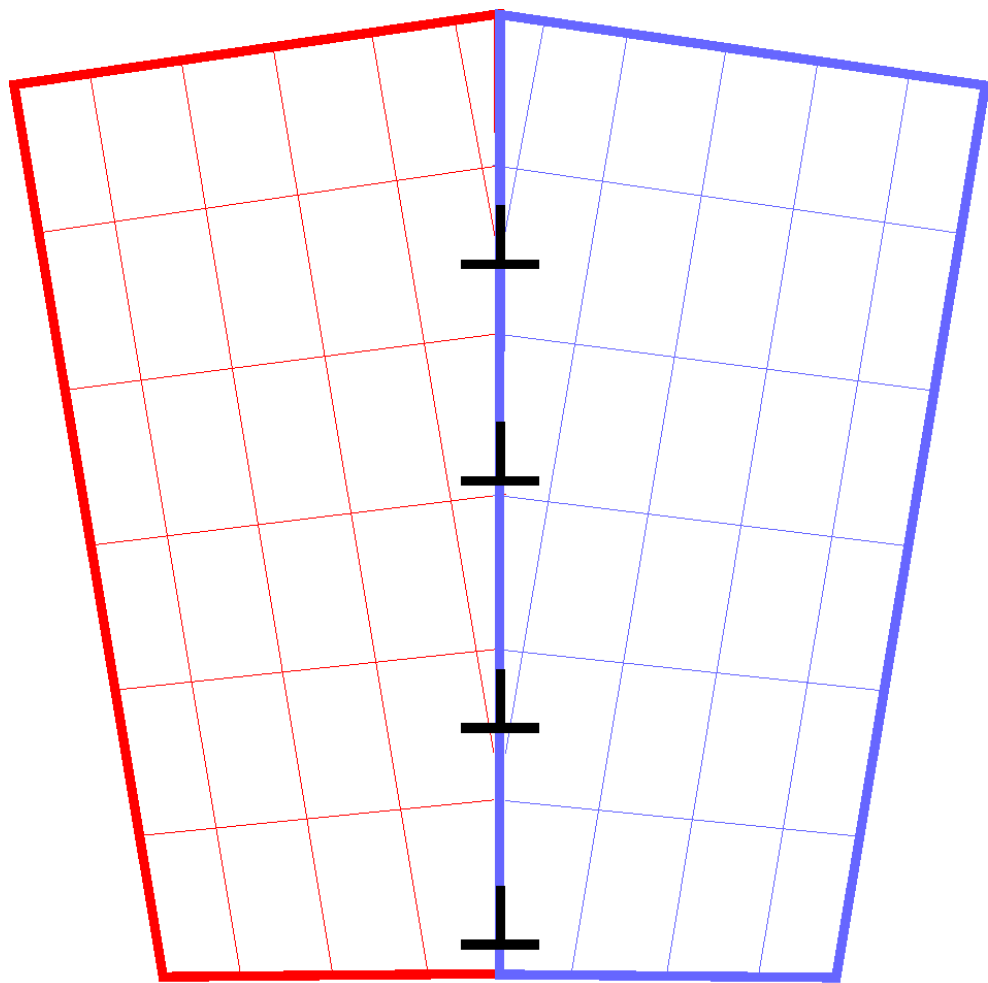


# Two dimensional (planar) defects

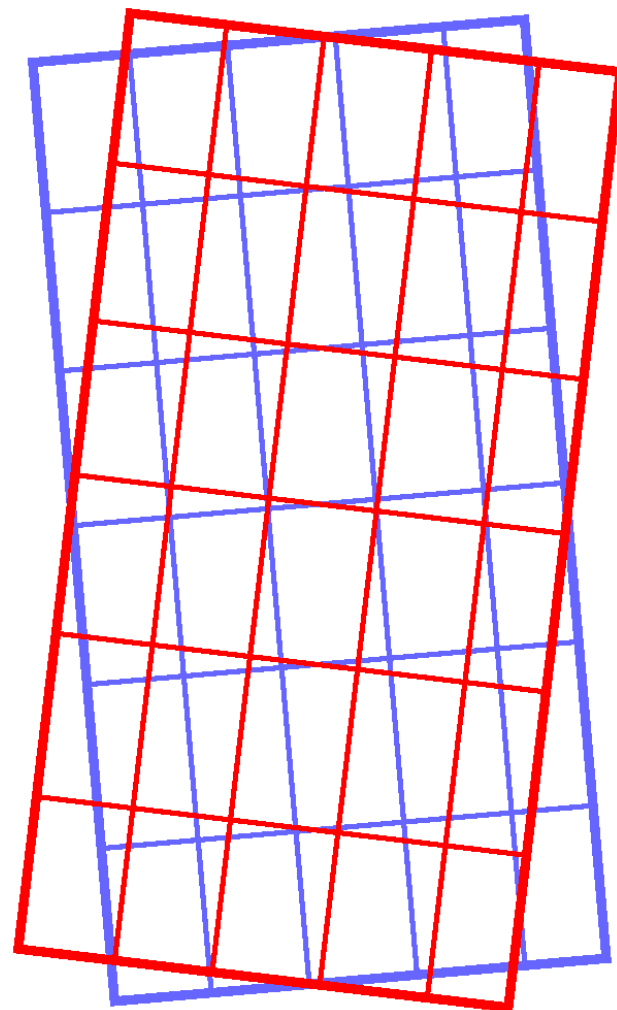
- Low angle grain boundary





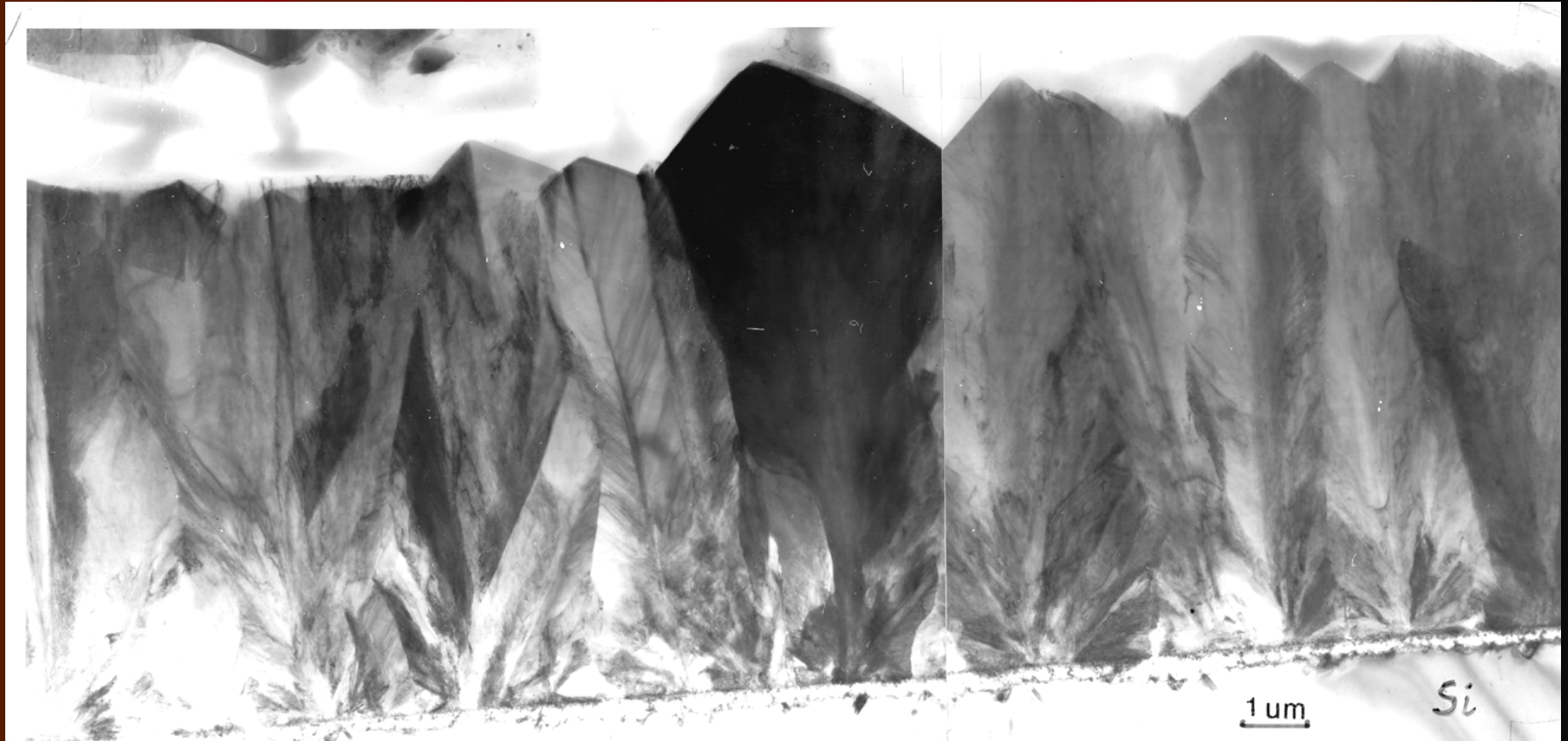


Tilt



Twist

# V-shaped crystals in chemical vapor deposition (CVD) prepared diamond film grown on Si substrate



Amorphous cases?

Types of defects?

# Dangling bond (positive U)

It is simple a broken or unsatisfied bond in a covalent solid. A simple dangling bond normally contains one electron and electrically neutral. But! Under certain circumstances the electronic occupancy can change!

(U is Hubbard energy; electron-electron interaction)

In amorphous silicon the atoms form a continuous random network. Not all the atoms within amorphous silicon are fourfold coordinated. Some atoms have a dangling bond. These dangling bonds are defects in the continuous random network, which cause anomalous electrical behavior.

Dangling bond (DB) has ESR signal!

$D^0$ ;  $D^+$ ;  $D^-$

# Avoid DB

If desired, the material can be passivated by hydrogen, which bonds to the dangling bonds and can reduce the dangling bond density by several orders of magnitude. Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) has a sufficiently low amount of defects to be used within devices.

# Dangling bond (negative U)

VI. column elements:

- a. End of chains, one coordinated atoms.
- b. Junction, three-fold coordinated atoms.

No ESR signal. Electron-Phonon  
interaction

Coordination defects

# Wrong bonds

A-A, B-B bonds in AB alloys instead of A-B bonds



# Electrical conductivity

# General aspects

Electrical conduction of amorphous semiconductors consists of :

- 1. band conduction
- 2. hopping conduction

# 1. Band conduction

(electron and hole)

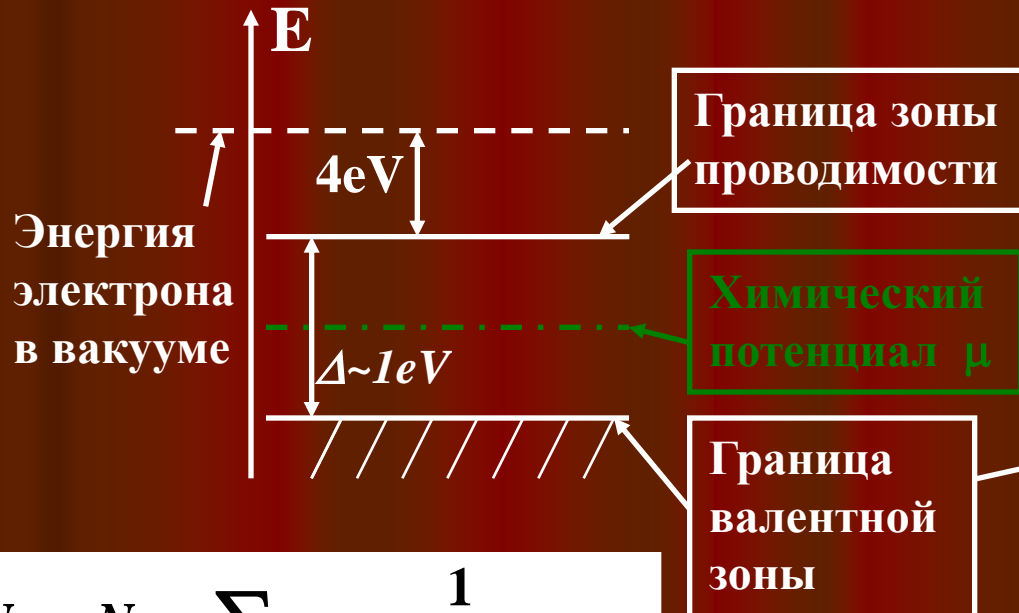
Band conduction in undoped amorphous semiconductor characterized by

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{ - E_a / k_b T \}$$

where  $\sigma$  and  $\sigma_0$  are electrical conductivity and a prefactor.  $E_a$ ,  $k_b$  and  $T$  are the activation energy, the Boltzmann constant and temperature.

# Зонная структура полупроводников

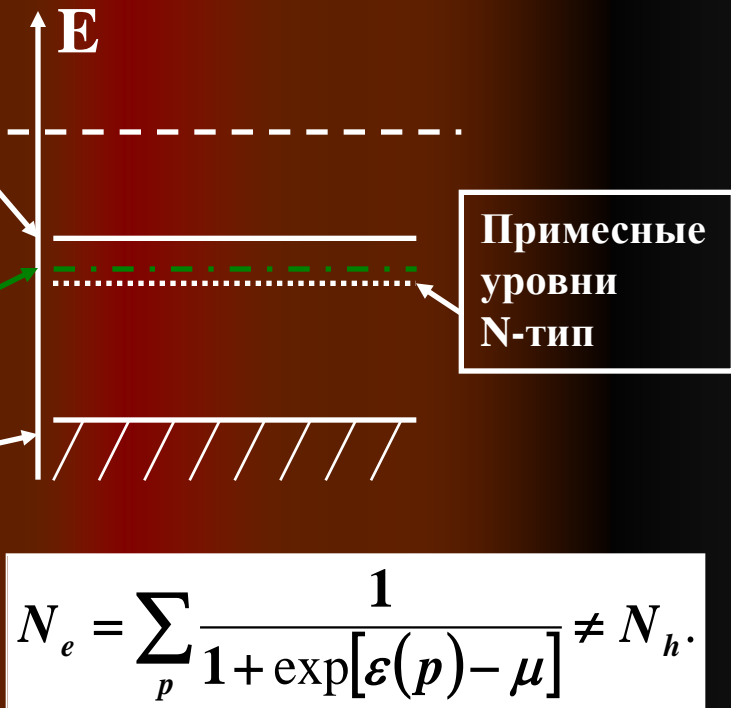
## 1. Нелегированный полупроводник.



$$N_e = N_h = \sum_p \frac{1}{1 + \exp[\varepsilon(p) - \mu]}$$

$$\varepsilon(p) - \mu = \Delta / 2 + \varepsilon_e(p).$$

## 1. Легированный полупроводник n-типа.



$$N_e = \sum_p \frac{1}{1 + \exp[\varepsilon(p) - \mu]} \neq N_h.$$

# 1. Band conduction (2)

Band conduction in doped semiconductor is also given by **Arrhenius Law**:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{ - E_a / k_b T \}$$

where  $\sigma$  and  $\sigma_0$  are electrical conductivity and a prefactor.  $E_a$  is the activation energy (from/to impurity levels).

## 2. Hopping conductivity

### a./ nearest-neighbour hopping

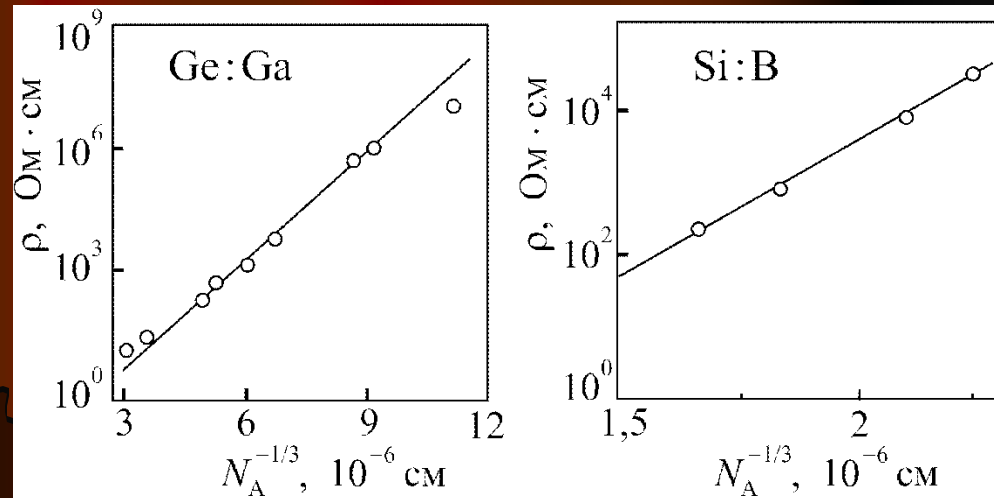
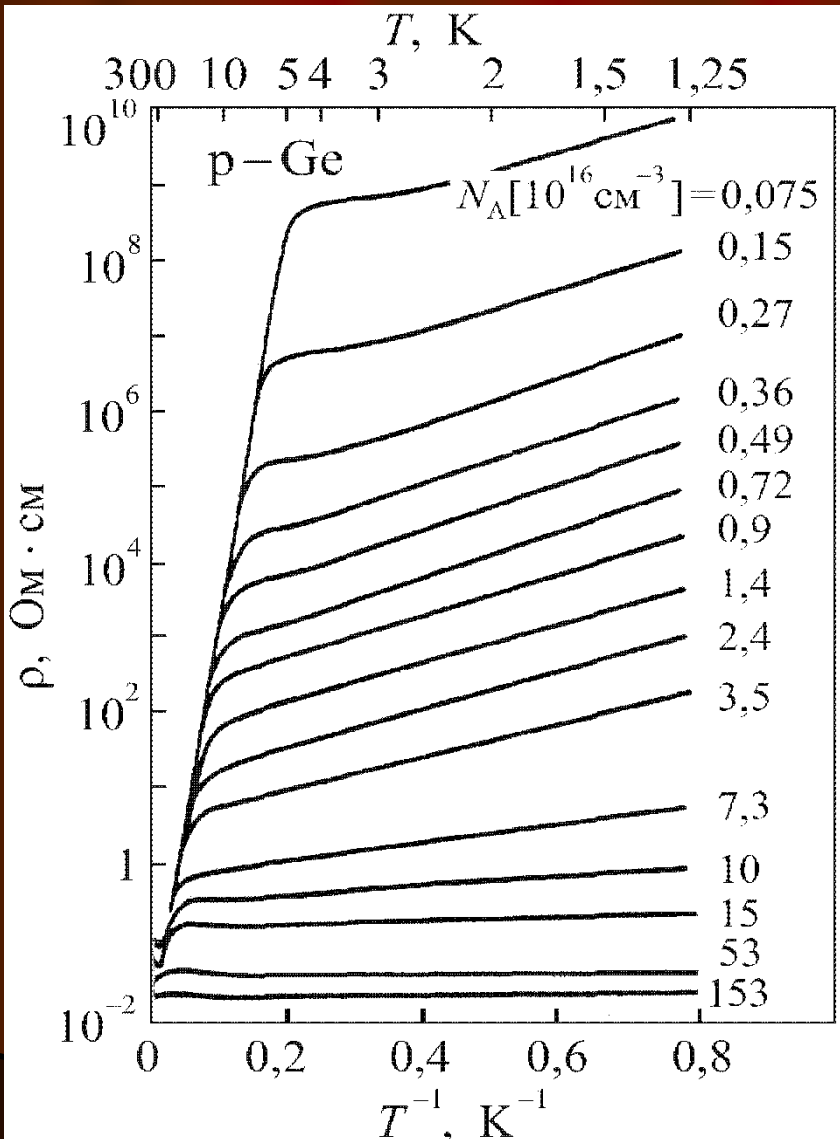
Nearest neighbour hopping is well known in crystalline semiconductors, in which electrons hop the nearest-neighbouring sites by emitting or absorbing phonons in n-type (p-type) semiconductors. In dielectrics this electron hopping to the nearest point-like defect. Results to

**Arrhenius Law**  $\sigma_p = \sigma_{p0} \exp \{ - \Delta / T \}$

# Experimental data on hopping conductivity to nearest neighbors

**График сопротивления образцов p-Ge с различной концентрацией примесей**

**Сопротивление в зависимости от среднего расстояния между акцепторами :**



## b./ variable-range hopping

Variable-range hopping is particularly associated with tail states, in which electrons or holes in tail states hop to the most probable sites. This type of hopping conductivity is characterized by temperature variation as follows (Mott law):

$$\sigma_p = \sigma_{p0} \exp \{ - B / T^{1/4} \}$$



# Derivation of Mott law (1)

Длина локализации в притягивающем кулоновском потенциале  $U = -e^2/r$ , создаваемом единичным зарядом  $e$ , называется боровским радиусом  $a_B = \hbar^2/(me^2)$ . Уровни энергии  $E_n$  и асимптотика волновых функций электрона в атоме водорода  $\psi_n$  зависят от главного квантового числа  $n$  и равны

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \quad \psi_n(r) \rightarrow C(n)r^{n-1} \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right) \quad \text{при } r \rightarrow \infty \quad (4.3)$$
$$(n = 1, 2, 3, \dots),$$

В полупроводниках боровский радиус примесного центра:

$$a_B = \frac{\kappa \hbar^2}{m^* e^2},$$

в выражение для которого дополнительно входит диэлектрическая проницаемость  $\kappa$ , а в знаменателе стоит вместо обычной эффективная масса электрона  $m^*$ .

Таким образом, вероятность переходов  $1/\tau_{ij}$  между центрами  $i$  и  $j$  пропорциональна произведению двух экспонент. Соединим каждую пару примесных центров воображаемым сопротивлением  $R_{ij}$ , обратно пропорциональным вероятности переходов:

$$R_{ij} = R_0 e^{u_{ij}}, \quad u_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a_B} + \frac{\varepsilon_{ij}}{T}$$

# Derivation of Mott law (2)

вероятность перехода (прыжка) электрона с одного центра на другой:

$$\frac{1}{\tau_{ij}} \propto F(\varphi_{ij}, f_i, f_j) \int |M_q|^2 \delta(\hbar q s - \Delta_{ij}) d^3 q \propto$$

$$\propto F(\varphi_{ij}, f_i, f_j) \left| \int \psi_j^* e^{iqr} \psi_i d^3 r \right|^2$$

$$F(..) \approx \exp(-\varepsilon_{ij}/T)$$

( $s$  здесь скорость звука). Множитель  $\exp(iqr)$  под интегралом в (4.5) — это волновая функция фонона, а дельта-функция обеспечивает выполнение закона сохранения энергии и отбирает фононы, которые нужно испустить или поглотить, чтобы компенсировать разницу энергий начального и конечного состояний  $\Delta_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$ . В первом приближении квадрат интеграла сводится к множителю  $\exp(-2r_{ij}/a_B)$ .

Таким образом, вероятность переходов  $1/\tau_{ij}$  между центрами  $i$  и  $j$  пропорциональна произведению двух экспонент. Соединим каждую пару примесных центров воображаемым сопротивлением  $R_{ij}$ , обратно пропорциональным вероятности переходов:

$$R_{ij} = R_0 e^{u_{ij}}, \quad u_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a_B} + \frac{\varepsilon_{ij}}{T}$$

# Derivation of Mott law

Оставим в случайной сетке Абрахамса–Миллера лишь те узлы, энергия которых попадает в интервал  $\mu \pm \varepsilon$ . Плотность узлов  $N(\varepsilon)$  и среднее расстояние  $\bar{r}_{ij}$  между ними в получившейся подсетке зависят от пока не определенной величины  $\varepsilon$ . Соседи в этой подсетке соединены сопротивлениями (4.6), в которых величина  $u_{ij}$  равна

$$u_{ij} = \frac{2}{a_B [N(\varepsilon)]^{1/3}} + \frac{\varepsilon}{T} = \frac{2}{g_\mu^{1/3} a_B \varepsilon^{1/3}} + \frac{\varepsilon}{T}. \quad (4.16)$$

Определим  $\varepsilon$  из условия, чтобы величина  $u_{ij}$  была минимальна:

$$\frac{d}{d\varepsilon} u_{ij}(\varepsilon) = 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_{\min} = \left( \frac{T}{g_\mu^{1/3} a_B} \right)^{3/4} = (T^3 T_M)^{1/4}, \quad (4.17)$$

$$T_M \approx (g_\mu a_B^3)^{-1} > T.$$

Среднее изменение энергии при прыжках внутри так определенной подсетки  $\varepsilon_{\min} \approx (T^3 T_M)^{1/4}$ , а средняя длина прыжка

$$\bar{r} \approx \left( \frac{a_B}{g_\mu T} \right)^{1/4} \approx a_B \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4}. \quad (4.18)$$

# Derivation of Mott law (2)

Вероятность прыжка на меньшее расстояние уменьшается за счет множителя  $\exp(-\Delta_{ij}/T)$ , а на большее — за счет множителя  $\exp(-2r_{ij}/a_B)$ . То, что средняя длина прыжка  $\bar{r}$  зависит от  $T$ , оправдывает название этого типа проводимости.

Средняя длина прыжка  $\bar{r}$  является радиусом взаимодействия (А.10) с точки зрения перколяционной теории. Нетрудно проверить, что она больше, чем среднее расстояние между узлами в подсетке:

$$\bar{r}_{ij} = a_B \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/12} \ll \bar{r}.$$

Хотя сама подсетка *меняется с температурой*, ее узлы, вероятности прыжков между которыми конечны,

$$u_{ij} \approx 2 \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4},$$

образуют бесконечный кластер при любой температуре. Сопротивление подсетки равно

$$\rho = \rho_0 \exp \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4}. \quad (4.19)$$

Величина  $\rho_0$  зависит от температуры степенным образом, но обычно этой зависимостью пренебрегают.

**Закон Эфроса–Шкловского.** При выводе закона Мотта плотность состояний  $g(\varepsilon)$  вблизи ферми-уровня предполагалась постоянной. Но это не так при наличии кулоновской щели, когда

$$g(\varepsilon) \propto \left(\frac{\kappa}{e^2}\right)^d |\varepsilon|^{d-1}, \quad g(0) = 0 \quad (4.25)$$

( $d$  — это размерность пространства, энергия  $\varepsilon$  отсчитывается от ферми-уровня — см. формулы (3.22) и (3.23) в гл. 3). Как и при выводе закона Мотта, введем симметричную относительно  $\mu$  окрестность ферми-уровня  $\mu \pm \varepsilon$ . Число состояний в этой окрестности теперь зависит от размерности  $d$  и равно

$$N(\varepsilon) \propto \left(\frac{\kappa\varepsilon}{e^2}\right)^d.$$

Зато среднее расстояние  $\bar{r}_{ij}$  между центрами, принадлежащими этой окрестности, от размерности не зависит:

$$\bar{r}_{ij} \approx [N(\varepsilon)]^{-1/d} \approx \frac{e^2}{\kappa\varepsilon}.$$

Теперь можно повторить все рассуждения предыдущего раздела. Показатель экспоненты для величины сопротивления в подсетке Абрахамса–Миллера с разбросом энергий  $\varepsilon$ ,

$$u_{ij} = \frac{2}{a_B [N(\varepsilon)]^{1/d}} + \frac{\varepsilon}{T} = \frac{2e^2}{\kappa a_B \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{T}, \quad (4.26)$$

# Закон Эфроса-Шкловского (2)

Показатель экспоненты для величины сопротивления в подсетке Абрахамса–Миллера с разбросом энергий  $\varepsilon$ ,

$$u_{ij} = \frac{2}{a_B [N(\varepsilon)]^{1/d}} + \frac{\varepsilon}{T} = \frac{2e^2}{\kappa a_B \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{T}, \quad (4.26)$$

имеет минимум при

$$\varepsilon_{\min} = (TT_{ES})^{1/2}, \quad T_{ES} \approx \frac{e^2}{\kappa a_B},$$

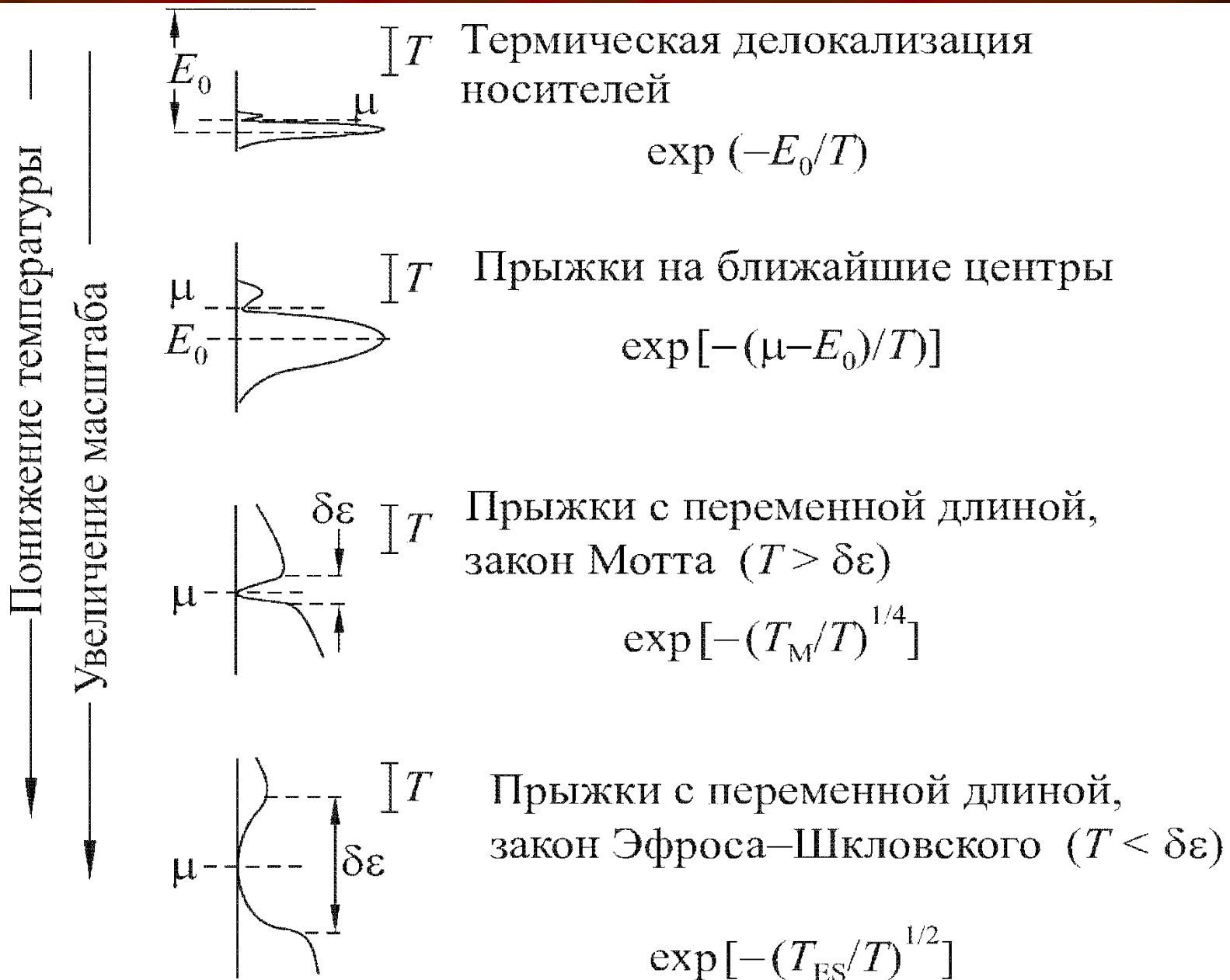
и, независимо от размерности, средняя длина прыжка

$$\bar{r} \approx \left( \frac{e^2 a_B}{\kappa T} \right)^{1/2} \approx a_B \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2},$$

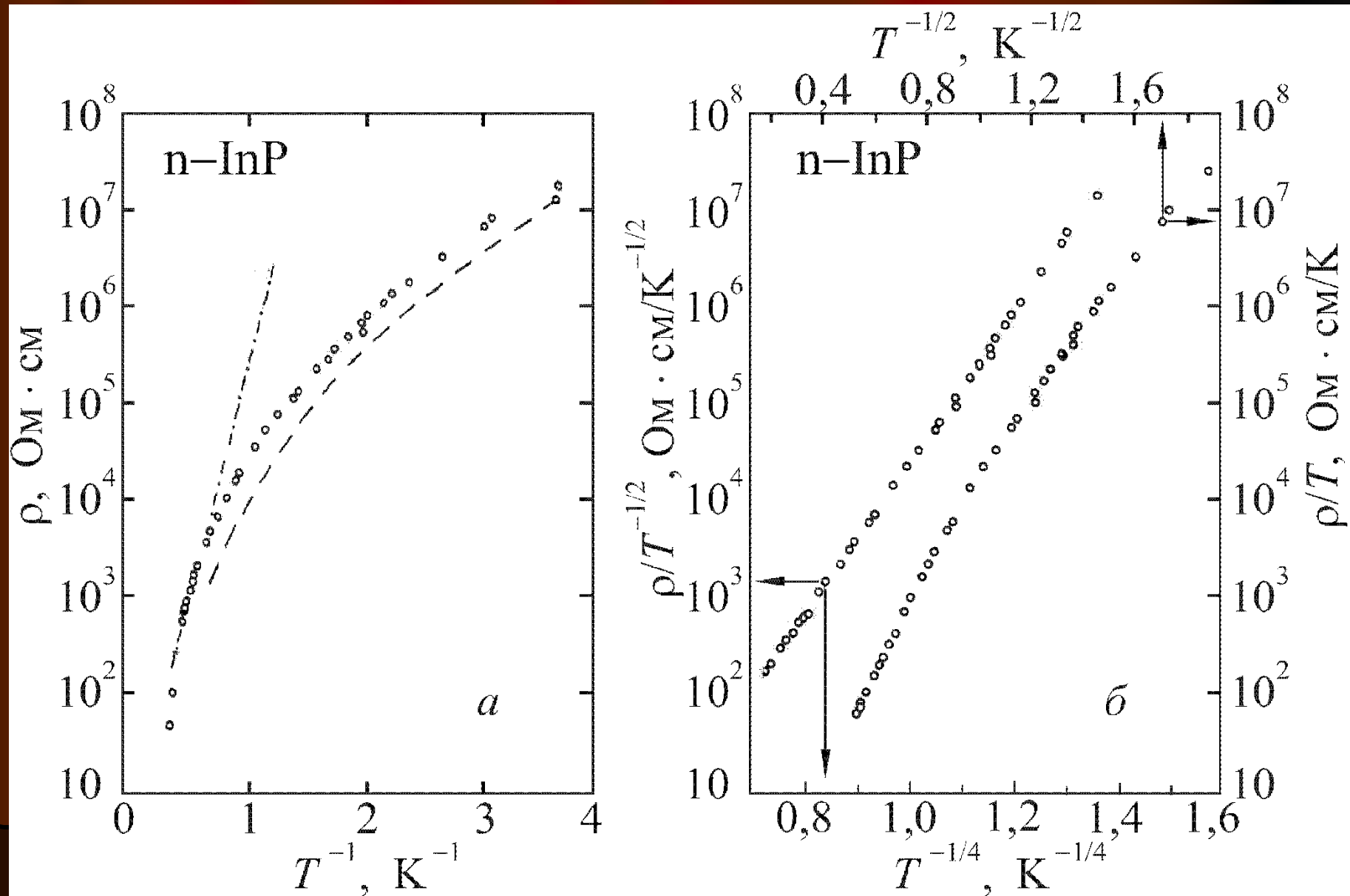
а сопротивление меняется по закону

$$\rho = \rho_0 \exp \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2}.$$

# Различные режимы прыжковой проводимости

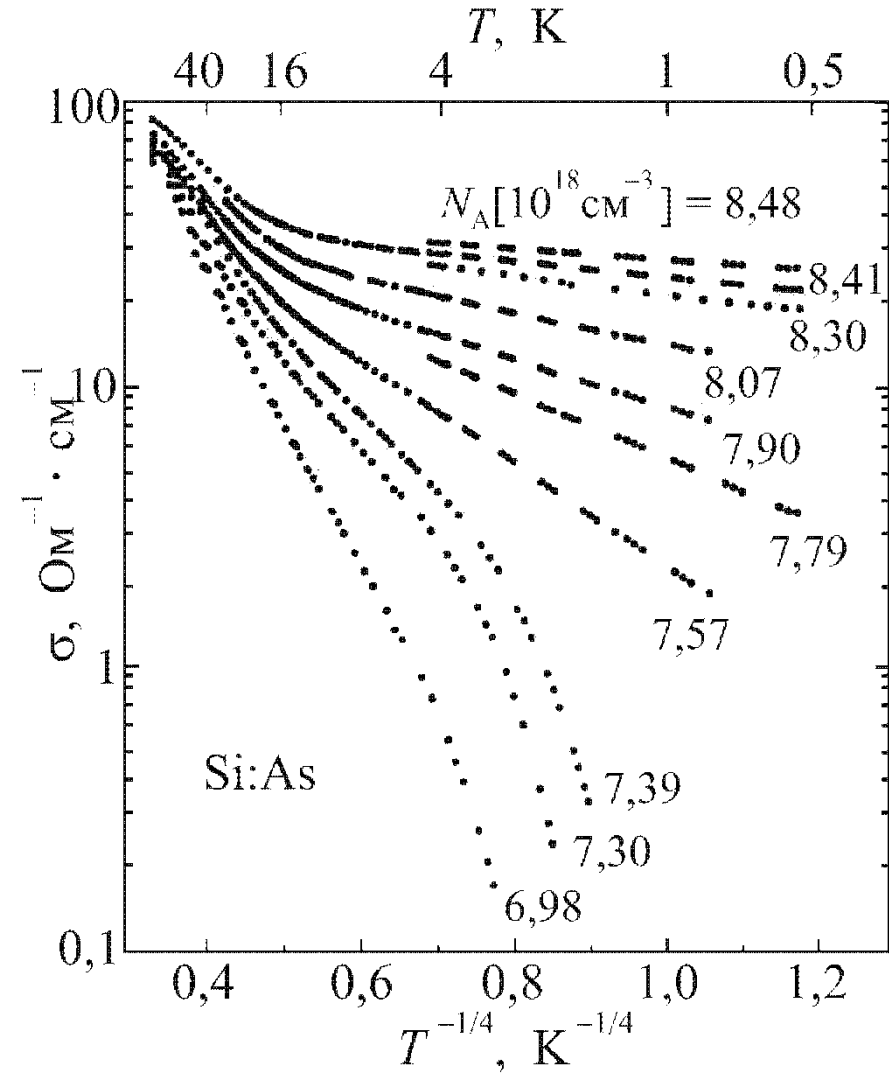
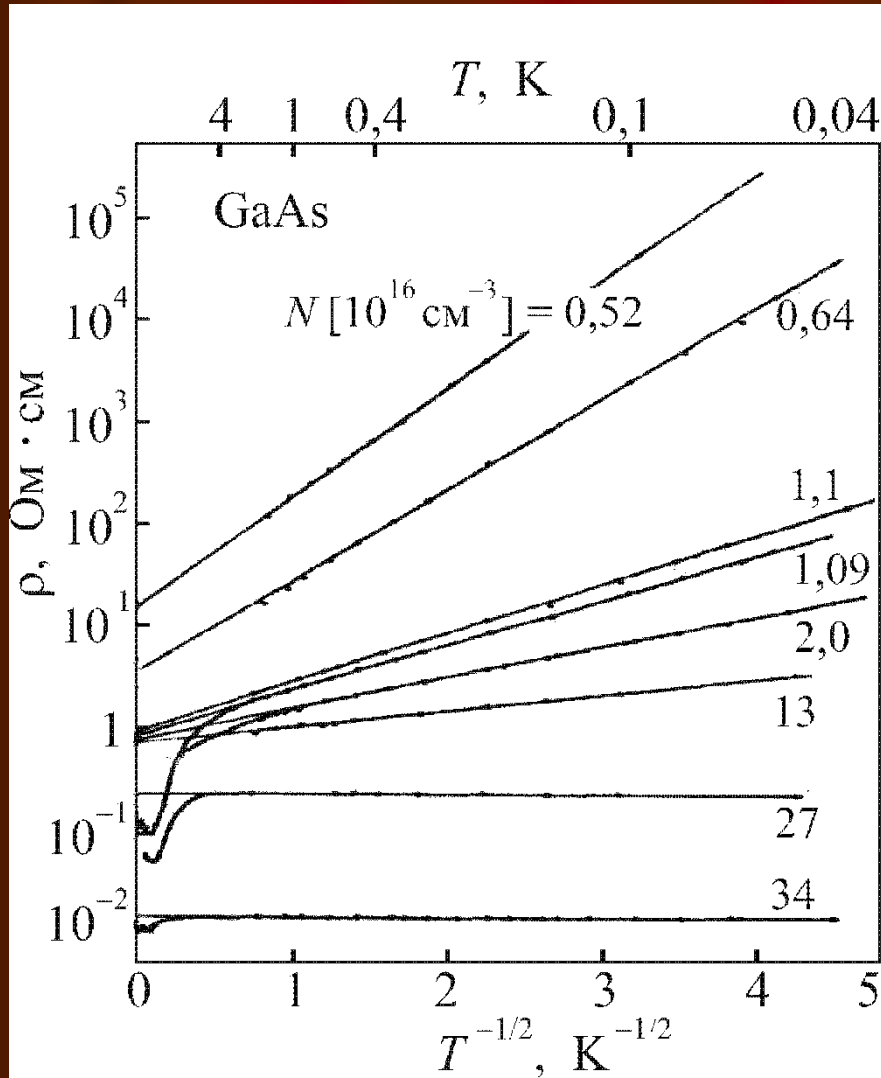


# Experimental data on hopping conductivity at various temperature regimes





# Experimental data on hopping conductivity at various temperature regimes (2)



# Experimental data on hopping conductivity at various temperature regimes (3)



However, the Mott law is more often observed than Efros-Shklovskii law

# Experimental data on hopping conductivity at various temperature regimes (4)

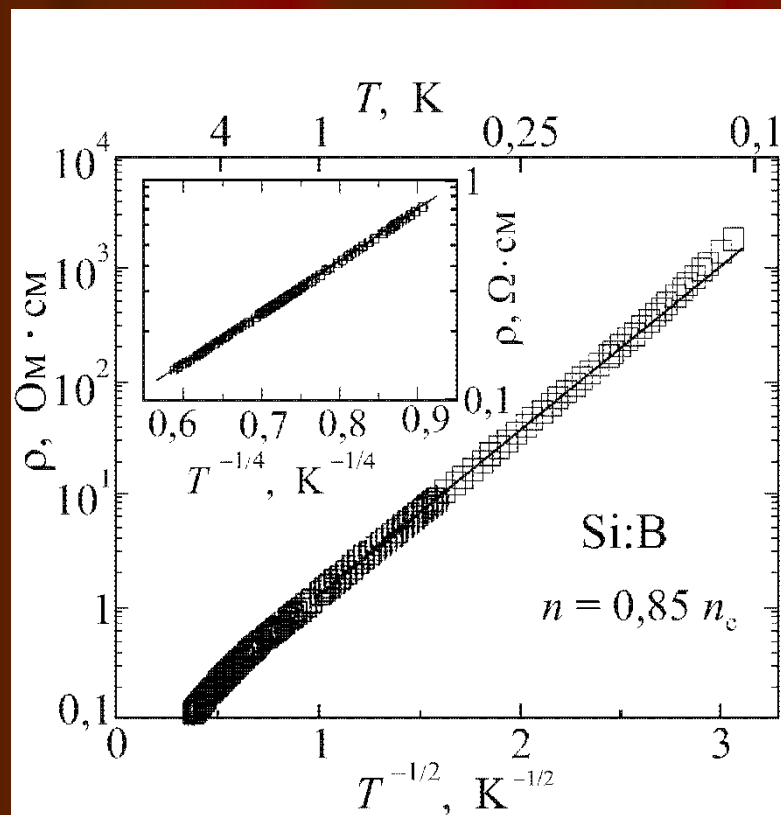


Рис. 4.8. Графики сопротивления образца Si:B в осях  $(T^{-1/2}, \log \rho)$  и  $(T^{-1/4}, \log \rho)$  [9]

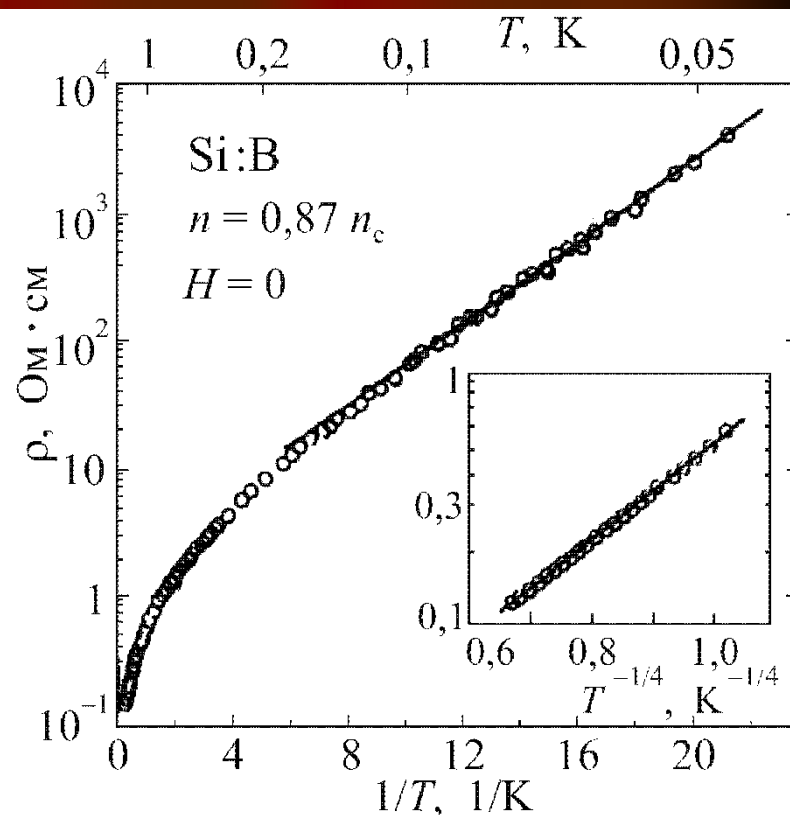


Рис. 4.9. Кроссовер в температурной зависимости сопротивления образца Si:B от закона Мотта  $1/T^4$  к закону Аррениуса  $1/T$ . Минимальная температура ниже, чем на предыдущем рисунке [10]