Эффект Стеблера-Вронского в аморфном кремнии и нанофрактальная спиновая химия

Х.Б. Ашуров, Б.Р. Кутлимуротов*, С.Е. Максимов, Н.Н. Никифорова, Б.Л. Оксенгендлер

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А.Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 20.10.2021

* Corresponding author: e-mail bek.fiz.1986@mail.ru,Phone: +998 90 911 56 76

Теоретически рассмотрен эффект Стеблера-Вронского в аморфном кремнии. Показано что имеющиеся экспериментальные результаты удаётся корректно интерпретировать в рамках представлений спиновой химии с учётом нано-фрактальных свойств микрополостей. Выявлены специфические свойства 2D/3D материалов у аморфного кремния, когда вклад в уровни Ферми объёма и поверхности соизмерим. Показано, как на этой основе может реализоваться лавинная адсорбция/десорбция со свойствами, характерными для самоорганизованной критичности, тестом которой служит фрактальная зависимость.

Ключевые слова: аморфный кремний; эффект Стеблера-Вронского; спиновая химия; нанофрактальная поверхность, самоорганизованная критичность.

The Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon is considered theoretically. It is shown that the available experimental results can be correctly interpreted within the framework of the concepts of spin chemistry, taking into account the nanofractal properties of microcavities.The specific properties of 2D/3D materials in amorphous silicon have been revealed, when the contributions to the Fermi levels of both the volume and the surface are comparable. It is shown how avalanche adsorption/desorption can be realized on this basis with properties characteristic of self-organized criticality, the test of which is fractal dependence.

Keywords: amorphous silicon; the Stebler-Wronsky effect; spin chemistry; nano-fractal surface, self-organized criticality

DOI: PACS number(s): 00.00.Xx, 00.00.Xx Copyright line will be provided by the publisher

I. Введение

В современной фотовольтаике аморфный кремний играет важную и все возрастающую роль. Однако оказалось, что солнечные элементы на основе a-Si обладают серьёзным недостатком. Чрезвычайно широкий фронт работ как экспериментальных, так и теоретических выявил общую причину этой деградации [1] – а именно, эффект Стеблера-Вронского (ЭСВ) [1, 2]. На настоящий момент наиболее фундаментальной по ЭСВ считается работа [3], где с помощью комбинации методов ЯМР, ЭПР и эхо-ЭПР исследователи пришли к мнению, что все сложные электронионные процессы (с учетом света и при участии атома водорода) происходят в микрополостях, где атом водорода в результате своих перемещений образует много «болтающихся» связей sp - гибридов, которые являются сильными рекомбинационными центрами (киллер-центрами), что и приводит к деградации всех характеристик.

В данной работе мы дополнили модель Карлсона [4] идеей о фрактальной природе этих полостей и квантовой теорией разрушения связей Si-Si водородом с учётом спиновой химии (рис. 1) на упрощенной модели молекулы H_2:

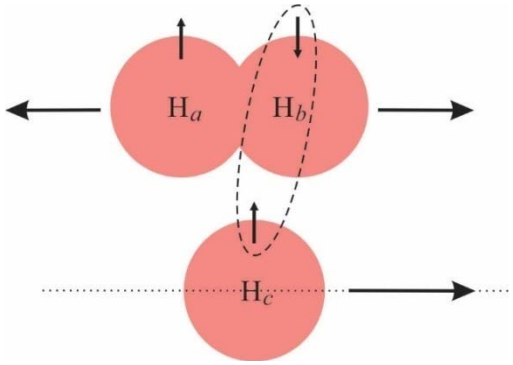


Рисунок 1. Схема распада начального синглетного состояния двухатомной молекулы H_2 при спиновом катализе (механизм flip-flop). Процесс flip-flop катализирует распад H_2, согласно реакции $H_2^{синглет} \rightarrow H_2^{триплет} \rightarrow H_a^{\uparrow}+H_b^{\uparrow}$; H_a и H_b – атомы молекулы H_2, H_c – поверхностный атом.

II. Объект и метод исследования

Исследуемый с 1977 ЭСВ вышел на понимание, что все процессы электрон-ионного типа, происходящие при фотовоздействии, связаны, во-первых, с гидро- и дегидрогенизацией болтающихся связей под действием света. Вместе с тем, последние эксперименты [3] гласят, что эти процессы происходят в порах, присущих аморфному кремнию. Существующие модели (Шимизу и Карлсон, рис. 2) не учитывают двух вещей. Во-первых, непрямолинейность стенок пор (рис. 3), внутренняя часть которых изобилует «болтающимися» связями sp^3. Во-вторых, все химические процессы, участником которых

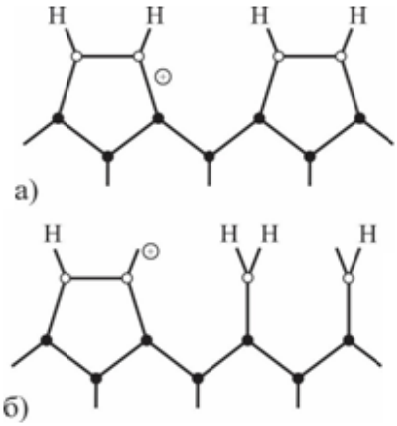


Рисунок 2. Схема ЭСВ по Carlson (плоская внутренняя поверхность микропоры) [4]; светлые круги - атомы кремния на поверхности.

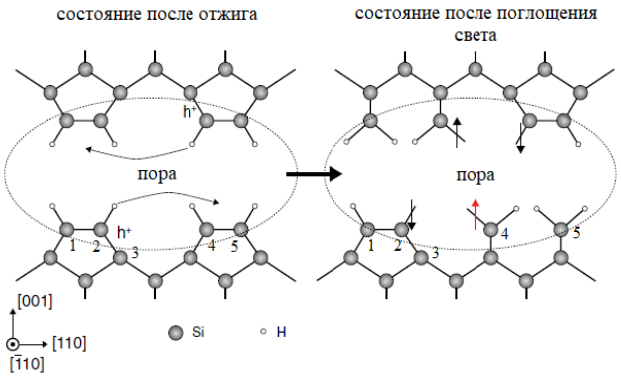


Рисунок 3. Схема ЭСВ по Fehr, Schnegg, Rech и др. (кривая поверхность) [3]. Спиновая химия в применении к процессу каталитического действия водорода при разрыве соседнего димера. Разрыв происходит на деформированном (растянутом) димере.

является атом водорода, должны как-то учесть представления о спиновом запрете на ряд реакций между водородом и «болтающимися» связями.

Таким образом, эти два обстоятельства необходимо учитывать при рассмотрении новой модели. В настоящее время были изучены элементарные акты ассоциации и диссоциации атома водорода с участием фотона, причем как на плоской, так и на фрактальной поверхностях [5]. Можно надеяться, что данная работа с модельными «кирпичиками» по фотохимии поверхности Si окажется полезной для более глубокого их обобщения в ракурсе применения к внутренним Si, насыщенных водородом.

III. Результаты и их обсуждение

Прежде всего, мы рассмотрим простейшую модельную задачу по разрушению димера с ковалентной химической связью при попадании водорода в его окрестность, этот процесс представляет собой пример спинового катализа [6].

На рис. 1 показано, как атом водорода взаимодействует с неким димером (например, молекулой). При движении мимо димера, связь которого ковалентна, т.е. состояние синглетно, в ближней области может осуществляться квантовый процесс обмена спинов атома водорода и одного из спинов синглетного состояния димера (flip-flop). В результате состояние димера становится триплетным, и его атомы разлетаются. Таким образом, спин атома водорода становится катализатором распада димера. Этот процесс из быстро развивающегося направления спиновой химии [7]. Однако при записи вероятности такого

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

квантового перехода (flip-flop) необходимо соблюсти закон сохранения энергии. Действительно, энергия, требуемая для перехода синглет-триплет, будет порядка ΔE.

$$\Delta E = 4D\exp[-\alpha(R - R_0)], \quad (1)$$

где D – энергия тепловой диссоциации димера, α – упругий параметр связи.

Но, прежде всего, поскольку в этом процессе участвует синглетная молекула Si (sp^3) с определенным расстоянием между атомами, а внутренняя плоскость пор фрактальная, то ΔE имеет разброс, зависящий от длины димера, так что величину ΔE необходимо усреднить по спектру длин синглетной связи

$$\overline{\Delta E} = \int f(R_\Pi)\Delta E(R - R_0)dR_\Pi . \quad (2)$$

Здесь $f(R_\Pi)$ – некая функция фрактального распределения по размеру пор, а значит, и по их радиусу, и, следовательно, по их кривизне, что и определяет межатомное расстояние в димере. Видно, что это выражение содержит фрактальную размерность для размера пор. Поскольку обычное фрактальное распределение имеет характерный вид $f(R_\Pi) \sim 1/R_\Pi^{D_f}$, то $\overline{\Delta E}$ будет существенно меньше, чем для случая плоской поверхности.

Важно то обстоятельство, что димерная связь разрывается с образованием свободного атома водорода с обратным начальному спином электрона, и это состояние можно рассматривать как виртуальное. Конечное же состояние – это результат химической реакции указанного атома водорода с одним из ближайших sp^3-гибридных состояний кремния (см. рис. 3). Этот процесс разрешён энергетически (энергия связи димера меньше энергии связи молекулы SiH). Таким образом, полная вероятность перехода исходного состояния синглетного димера в конечное состояние двух соседних «болтающихся» связей имеет вид [8]:

$$dW_{f\leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\int \frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i - E_\nu}d\nu\right|^2 \delta(E_f - E_i)\,\mathrm{d}\nu_f , \quad (3)$$

где ν – промежуточное (виртуальное) состояние.

Таким образом, рассматриваемый процесс, во-первых, разрешён по энергии химических превращений (чему помогает фрактальность пор), во-вторых, важно именно соседство двух оборвавшихся связей, которые оказываются на кривой поверхности под углом друг к другу, причём этот угол из-за фрактальности различен. Последнее может быть в основе неожиданного уширения всех сигналов магнитного резонанса, что обнаружено в работе [3]. Важно отметить, что в результате всей последовательности химических реакций нет исключения относительно их разрешения по спину.

Рассмотрим ЭСВ как проявление самоорганизованной критичности [9]. Аморфный кремний a-Si можно отнести к объектам типа комбинированной размерности (2D/3D), когда реализуется некое свойство, определяющее целостность материала (частью объекта с одной размерностью), но управляемого наблюдаемого эффекта (части объекта с другой размерностью). В изучаемом нами случае речь идёт об уровне Ферми (обусловленной объемом 3D), связанном с занятостью какого-либо локального уровня (в том числе на поверхности пор). При сравнении чисел состояний в объёме и на всей поверхности вклад в уровни Ферми объёма и поверхности соизмерим. Если к тому же электронный акт десорбции так изменит положение уровня Ферми, что дестабилизируются и другие частицы, то десорбция становится лавиноподобной, после этого (при открытости системы) идёт обратный процесс лавинной адсорбции. В подобных ситуациях можно говорить об особом классе явлений – самоорганизованной критичности, тестом которой служит фрактальная зависимость (рис. 4)

$$W \sim 1/\Omega^{\chi} . \quad (4)$$

Здесь W – вероятность адсорбции/десорбции размера Ω, tgφ=–χ – фрактальная размерность [10].

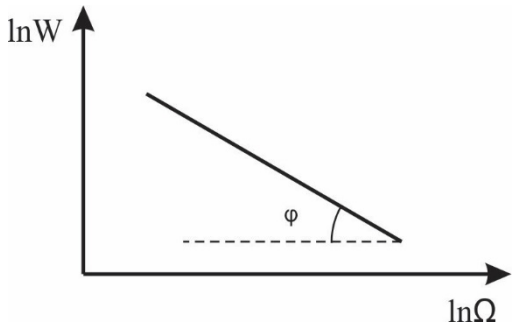


Рисунок 4. Фрактальный тест реализации в ЭСВ эффектасамоорганизованной критичности.

IV. Заключение

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

ЭСВ может быть отнесён к типу явления complexity как состояние сразу из нескольких комбинирующихся нелинейностей [8].

Вся совокупность последовательных квазихимических процессов с участием водорода и кремниевых sp^3-состояний не содержит запретов по спину в согласии. с ЭПР экспериментом [3].

Протекание ЭСВ во фрактальных полостях приводит к уменьшению энергии электронного возбуждения для разрыва димеров Si, что увеличивает вероятность этого процесса, просчитываемую в теории возмущений 2-го порядка [8].

Сочетание объемных и поверхностных свойств a-Si относят его к классу 2D/3D, где реализуются комбинированные свойства объемных и поверхностных состояний, включая самоорганизованную критичность [9].

Проведённый анализ позволяет сделать вывод, что экспериментальные результаты, касающиеся эффекта Стеблера-Вронского в аморфном кремнии, удаётся корректно интерпретировать в рамках представлений спиновой химии с учётом нанофрактальных свойств микрополостей и других идей «complexity».

Благодарности. Мы хотели бы выразить признательность Б.М. Абдурахманову за обсуждение ряда аспектов эффекта Стеблера-Вронского.

Метаданные

Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon and nanofractal spin chemistry

Kh.B.Ashurov, B.R.Kutlimurotov, S.E.Maksimov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler

Arifov Institute of ion plasma and laser technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon is considered theoretically. It is shown that the available experimental results can be correctly interpreted within the framework of the concepts of spin chemistry, taking into account the nanofractal properties of microcavities.The specific properties of 2D/3D materials in amorphous silicon have been revealed, when the contributions to the Fermi levels of both the volume and the surface are comparable. It is shown how avalanche adsorption/desorption can be realized on this basis with properties characteristic of self-organized criticality, the test of which is fractal dependence.

Keywords: amorphous silicon; the Stebler-Wronsky effect; spin chemistry; nanofractal surface.

Литература (References)

[1] T. Shimuzi. Jap. J. Appl. Phys. A **43**(6), 3257 (2004).
[2] D.L. Staebler, C.R. Wronski. Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
[3] M. Fehr, A. Schnegg, B. Rech, et al. Phys. Rev. Lett. **112**, 066403 (2014).
[4] D.E. Carlson. Appl. Phys. A **41**, 305 (1986).
[5] Kh. B. Ashurov, B.R. Kutlimurotov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler. Applied Solar Energy **57**, No.2, 107 (2021).
[6] A.L.Buchachenko. Russ. Chem. Rev. **62**(12)**,** 1073 (1993).
[7] K.M.Salikhov.10 lektsii po spinovoi khimii(10 Lectures on Spin Chemistry) (Kazan, UNIPRESS, 2000).
[8] L.D. Landau, and E.M.Lifshitz, Kvantovaya mekhanika (nerelyativistskaya teoriya) (Quantum Mechanics (Nonrelativistic Theory)) (Moscow, Fizmatlit, Vol. 3, 2004).
[9] Per Bak. How Nature works: The Science of Self-Organized Criticality (Springer-Verlag, New York, 1996).
[10] J. Feder. Fractals (New York, Springer, 1988).

Аморф кремнийда Стеблер-Вронский эффекти ва нанофрактал спин кимёси

Х.Б. Ашуров, Б.Р. Кутлимуротов, С.Е. Максимов, Н.Н. Никифорова, Б.Л. Оксенгендлер

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Аморф кремнийда Стеблер-Вронский эффекти назарий жиҳатдан кўриб чиқилди. Мавжуд тажриба натижаларини микроғовакларнинг нанофрактал хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда, спин кимёси тушунчалари доирасида тушунтириш мумкин эканлиги кўрсатилди. Ферми сатҳи ҳажмда ҳам, сиртда ҳам мутаносиб бўлганда, аморф кремнийдаги 2D/3D материалларнинг ўзига хос хусусиятлари очиқланди. Шунинг асосида кўчки адсорбцияси/десорбцияси ўз-ўзини ташкил этиш критикасига хос хусусиятлар билан қандай амалга оширилиши мумкинлиги кўрсатилди, унинг синови эси фрактал боғлиқликдир.

Калит сўзлар: аморф кремний, Стеблер-Вронский эффекти, спин кимёси, нанофрактал сирт, ўз-ўзини ташкил этиш критикаси.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.