КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Журавлев Ю.Н., Сечкарев Б.А., Сотникова Л.В., Федоров Д.Г.

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово

Методами компьютерного моделирования проведено исследование электронных, оптических свойств, механизмов образования химической связи в галогенидах серебра и твердых растворах на их основе для прогнозирования поведения в реальных фотографических системах. Предложена модель непрерывных гетеропереходов и обсуждаются направления транспорта носителей на гетероконтактах.

Введение.

Основной задачей современной фотографической науки и технологии является поиск возможностей управления основными фотографическими характеристиками. Одним из способов решения этой проблемы может служить создание новых высокочувствительных материалов на основе систем $AgX_{1-x}X_x$ *(X: Cl, Br, I)*. Так известно, что на однородных кристаллах состава $AgCl_{1-x}Br_x$ формируется значительно меньший фотохимический отклик, чем на кристаллах состава $AgBr_{1-x}I_x$. Однако, эффективность и скорость образования видимого изображения выше на кристаллах $AgCl_{1-x}Br_x$. Поскольку механизмы фотопроцессов в значительной степени опираются на электронную подсистему, то зонные схемы как смешанных галогенидов, так и их гетероконтактов представляют значительный интерес.

К настоящему времени существуют две точки зрения на зонную структуру гетероконтактных систем. Согласно [1] относительные положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для *AgBr* и $AgBr_{1-x}I_x$ таковы, что направленная трансляция осуществляется только для дырок в направлении фазы, обогащенной йодидом. В тоже время направление движения электронов недетерминировано. Следствием такой схемы является неопределенность в топографии центров захвата фотоэлектронов и концентрирования скрытого изображения. Кроме того, схема [1] предопределяет возможность рекомбинации электронов и дырок на гетерофазной границе. С другой стороны, согласно схеме предложенной в [2], направление трансляции обоих носителей заряда – электронов и дырок – предопределены. Фотоэлектроны транслируются в область, обедненную йодидом, а фотодырки – в область, обогащенную йодидом. Очевидно, что каждая из этих схем определяет разные подходы, как в синтезе геторафазных систем $AgBr/AgBr_{1-x}I_x$, так и в практических направлениях оптимизации фотопроцесса в них. Поэтому вопросы исследования энергетического спектра электронов в твердых растворах галогенидов серебра становятся весьма актуальными, и в настоящей работе они изучаются методами компьютерного моделирования.

Рассчетная модель

Кристаллы *AgCl* (a=5.549 Å), *AgBr* (a=5.7745 Å) и их смеси относятся к кристаллографическому классу *NaCl*. *AgI* обладает полиморфизмом и только две из трех модификаций β-*AgI* (гексагональная модификация) и γ-*AgI* (цинковая обманка) имеют значение для фотографии. α-*AgI* (a=6.07 Å) имеет структуру типа каменной соли. В [3] установлено, что граница образования твердых растворов $AgBr_{1-x}I_x$ не превышает 20 мол% йодида и их структура подобна *NaCl*. Вблизи и выше этого предела образуются смешанные двухфазные растворы.

Для расчета зонной структуры $AgBr_{1-x}I_x$ используется модель сплава [4], в которой гамильтониан разыскивается в виде

$$H_{alloy} = H_{VC} + H_{dis} ,$$

где диагональные элементы матрицы виртуального кристалла разыскиваются в виде

$$H_j^{VC} = (1-x)\cdot H_j^{AgBr} + x\cdot H_j^{AgI} \ ,$$

недиагональные

$$H_{ij}^{VC} = (1-x)\cdot \frac{a_{AgBr}^2}{a_{alloy}^2} H_{ij}^{AgBr} + x\cdot \frac{a_{AgBr}^2}{a_{alloy}^2} H_{ij}^{AgI} \ .$$

Гамильтонианы исходных кристаллов H^{AgBr} и H^{AgI} рассчитывались в рамках теории функционала плотности по методу псевдопотенциала в базисе численных sp3d5 атомных псевдоорбиталей. Постоянная решетки сплава определялась по правилу Вегарда:

$$a_{alloy} = (1-x)\cdot a_{AgBr} + x\cdot a_{AgI} \ .$$

Для учета разупорядоченности в анионной подрешетке соответствующий гамильтониан разыскивается в виде

$$H_{dis} = -p(AgBrI)\sqrt{x(1-x)}\cdot\left(H^{AgBr} - H^{AgI}\right),$$

где параметр p подлежит определению. В настоящей работе для этого использовались результаты экспериментальных оптических измерений ширины запрещенной зоны $AgBr_{1-x}I_x$ (x=0÷0.25) [5], согласно которым E_g, определяемая непрямым разрешенным переходом, уменьшается с ростом x. Вычисленное подгонкой под данные [5] значение p составляет 0.22. На рис. 1 приведена экспериментальная и теоретическая зависимость ширины запрещенной зоны $AgBr_{1-x}I_x$ от величины x. Поскольку функционал локальной электронной плотности приводит к заниженным значениям E_g, то начало отсчета энергии теоретической кривой смещено таким образом, чтобы для $AgBr$ получалось ее экспериментальное значение.

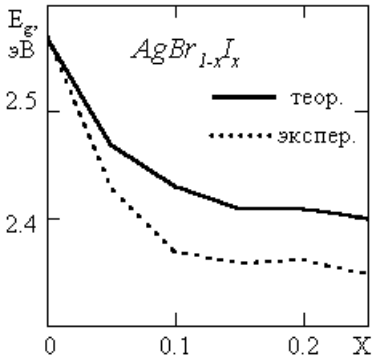

Рис. 1. Экспериментальная (пунктир) [5] и теоретическая (сплошная линия) зависимость ширины запрещенной зоны в AgBr1-xIx.

Отклонение рассчитанных значений E_g от экспериментальных (~3%), возможно, связано с нелинейным характером зависимости параметра решетки сплава, обусловленным её релаксацией. Для $AgCl_{1-x}Br_x$ подобные экспериментальные данные отсутствуют, поэтому использовалось тоже значение параметра p.

Зонная структура

Зонная структура сплавов $AgX_{1-x}X_x$ качественно не отличается от кристаллических AgX (X: Cl, Br, I) со структурой $NaCl$. На рис. 2 приведен зонный спектр и плотность состояний $N(E)$ $AgBr_{0.85}I_{0.15}$ и плотность состояний $AgBr$.

Нижняя валентная зона, образованная s-состояниями галогена с ростом x в $AgBr_{1-x}I_x$ смещается в сторону больших энергий, а в $AgCl_{1-x}Br_x$ – меньших. Таблица 1 иллюстрирует некоторые численные значения параметров зонной структуры этих сплавов, а также чистых кристаллов. В табл. 1: E_v – ширина валентной зоны, E_{vv} – ширина верхней валентной зоны, E_g – запрещенной зоны, m^* - эффективная масса электрона на дне зоны проводимости. Из

таблицы, в частности, следует, что полная ширина валентной зоны и ширина верхней валентной зоны имеют нелинейную от *x* зависимость.

Верхняя валентная зона разбивается на две подзоны. Самая нижняя образована локализованными *d*-состояниями серебра и верхняя – гибридизованными *s-d* состояниями аниона и катиона. В плотности состояний $AgBr_{0.85}I_{0.15}$ этой области энергий отвечают два максимума при –4.5 и –3.6 эВ. В *AgBr* соответствующие значения равны –4.1 и –3.1 эВ.

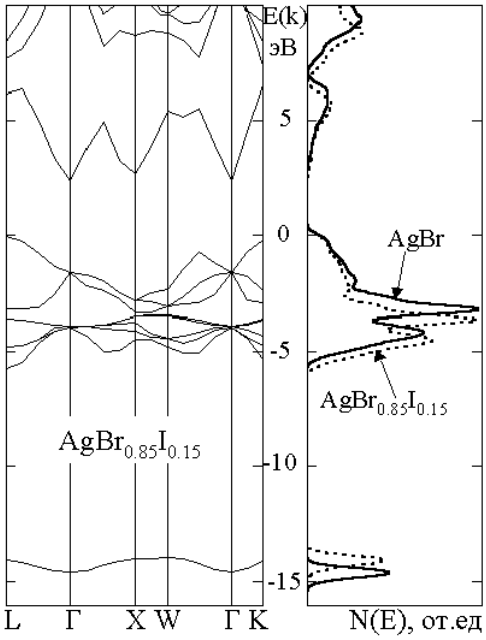

Рис. 2. Зонный спектр и плотность состояний N(E) AgBr0.85I0.15 (пунктир) и плотность состояний AgBr (сплошная линия).

Верхняя валентная зона имеет дисперсный характер. Ее вершина всюду реализуется в точке $L(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ зоны Бриллюэна. Расстояние между этим, принятым на рис. 2 за нуль энергии состоянием, и последним заполненным в точке *Г* убывает практически линейно от *AgCl* (1.94 эВ) к *AgBr* (1.63 эВ) и $AgBr_{0.75}I_{0.25}$ (1.54 эВ). Ближайший к *L* максимум располагается в точке $K(\pi/a, \pi/a, 0)$. Эффективная масса дырки в вершине зоны имеет тензорный характер. В *AgCl* диагональные компоненты тензора $m_{jj}^h = -0.21 m_0$ и недиагональные $m_{ij}^h = 0.33 m_0$, m_0 – масса электрона. В $AgCl_{1-x}Br_x$ компоненты тензора имеют нелинейную зависимость: при *x*=0.2 они достигают минимального значения –0.19, $0.26 m_0$ соответственно; и максимального при *x*=0.9 в -0.22, $0.30 m_0$. В *AgBr* соответствующие значения равны $m_{jj}^h = -0.22 m_0$, $m_{ij}^h = 0.30 m_0$ и они убывают для $AgBr_{0.8}I_{0.2}$ до –0.20, $0.31 m_0$.

Таблица 1.

Зависимость параметров зонной структуры сплавов AgCl1-xBrx, AgBr1-xIx от параметра x.

x	EV, эВ	Evv, эВ	Eg, эВ	m*, m0
AgCl1-xBrx				
x=0	14.95	5.43	2.87	0.24
x=0.1	15.13	5.62	2.63	0.21
x=0.2	15.20	5.70	2.51	0.20
x=0.3	15.23	5.73	2.44	0.20
x=0.4	15.23	5.74	2.39	0.19
x=0.5	15.19	5.70	2.39	0.19
x=0.6	15.18	5.70	2.37	0.18
x=0.7	15.13	5.66	2.38	0.18
x=0.8	15.07	5.60	2.42	0.18
x=0.9	15.02	5.53	2.46	0.19
AgBr1-xIx				
x=0	14.97	5.39	2.57	0.19
x=0.05	14.79	5.59	2.47	0.17
x=0.1	14.65	5.68	2.43	0.16
x=0.15	14.54	5.75	2.40	0.16
x=0.2	14.43	5.80	2.40	0.15
x=0.25	14.33	5.85	2.39	0.15

Нижняя незанятая зона практически отделена от последующих запрещенным интервалом энергий. В *N(E)* ей отвечает участок с пониженной плотностью, что является следствием ее сильной дисперсионной зависимости. Дно зоны проводимости для всех сплавов реализуется в центре зоны Бриллюэна (точка *Г*). Как это следует из табл. 1, эффективная масса электрона m^* в сплавах убывает с ростом *x*. Исключение составляет небольшая окрестность x=0.8÷1.0 в $AgCl_{1-x}Br_x$, где наблюдается локальный максимум. Ближайший к *Г* экстремум находится в точке $X\left(0,0,{}^{2\pi}/_{a}\right)$. С увеличением концентрации йода в $AgBr_{1-x}I_x$ разница между ним и *Г* сокращается, так, что при *x*=0.3 в пределах точности расчета они совпадают и затем минимум в *X* становится определяющим.

В плотности состояний зоне проводимости отвечает максимум в $AgBr_{0.85}I_{0.15}$ при 5.8 эВ (6.4 эВ в *AgBr*). Особенности *N(E)* и характер кристаллических орбиталей приводит к интересному строению оптических спектров сплавов. На рис. 3 приведены спектральные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$, рассчитанные в модели прямых переходов. Для *AgCl* в указанном энергетическом диапазоне выделяется интенсивная полоса с максимумом при 6.6 эВ, а также полосы меньшей интенсивности с максимумами при 4.9 эВ, 8.5 и 11.0 эВ. Максимум в области 5 эВ в $AgCl_{1-x}Br_x$ с ростом *x* смещается в сторону меньших энергий и его интенсивность также уменьшается. В сторону меньших энергий смещается и полоса на 6÷8 эВ, так что в $AgCl_{0.9}Br_{0.1}$ ее максимум уже приходится на энергию 6.0 эВ. Указанные особенности оптического спектра могут быть отнесены к прямым межзонным переходам в точках *Г*, *L*.

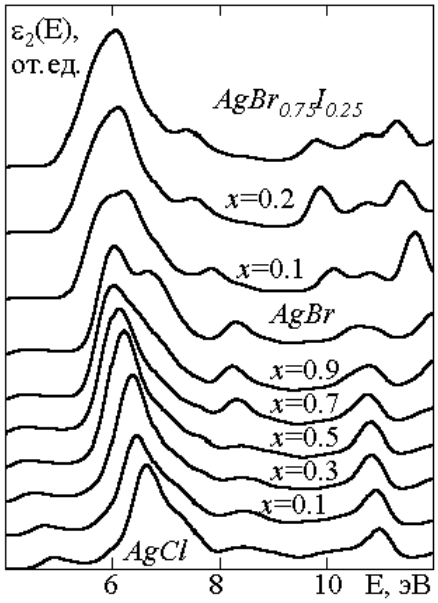

Рис. 3. Спектральная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости AgCl1-xBrx, AgCl1-xBrx.

Максимумы на 8.5 и 11.0 эВ в $AgCl_{1-x}Br_x$ практически не меняют своего энергетического положения с изменением x, что позволяет отнести эти полосы к переходам из верхней валентной подзоны в следующие за первой зоны проводимости.

В *AgBr* для полосы на 6÷7 эВ выделяются уже два максимума: при 6.0 и 6.7 эВ. С увеличением концентрации йода в $AgBr_{1-x}I_x$ расщепление между этими максимумами уменьшается и в $AgBr_{0.85}I_{0.15}$ выделяется один. Детальный анализ по энергии показывает, что полоса на 5÷7 эВ практически полностью обусловлена электронными возбуждениями из верхней валентной подзоны в нижнюю зону проводимости. Наиболее интенсивные переходы приходятся на энергии 5.3, 5.8, 6.3 эВ. Поскольку нижняя незанятая зона образована преимущественно из *s*-состояний катиона, то такие переходы сопровождаются переносом заряда и это должно приводить к активности в спектрах фотопроводимости. Переходы из верхней валентной подзоны в последующие зоны проводимости дают полосу на 10 эВ. Что касается возбуждений из нижней подзоны, как первую зону проводимости, так и в последующие, то их интенсивность на порядок меньше, чем предыдущих и соответствующие максимумы приходятся на энергии 10.9 и 15.5 эВ.

Известно, что хлорид с йодидом не образуют твердых растворов с более или менее упорядоченной кристаллической структурой. Тем не менее, представляет интерес провести расчеты гипотетической структуры $AgCl_{1-x}I_x$ на предмет моделирования ее возможных свойств и соответствующих гетеропереходов. В частности, выполненные в интервале x=0÷0.25 вычисления позволили установить, что ширина верхней валентной зоны возрастает до 6.52 эВ, а запрещенной зоны резко убывает до 1.92 эВ, также уменьшается эффективная масса электронов с 0.24 до $0.14m_0$ и диагональные, недиагональные компоненты эффективной массы дырки соответственно до –0.15, $0.24m_0$.

Химическая связь

На рис. 4 приведены карты распределения валентной $\rho(\vec{r})$ и разностной $\Delta\rho(\vec{r})$ плотностей в $AgBr_{0.75}I_{0.25}$. Видно, что химическая связь в этом соединении имеет ионный характер с заметной долей ковалентной составляющей. При этом связь *Ag-Br* практически не изменяется при переходе от чистого *AgBr* к сплаву, тогда как *Ag-I* имеет меньший разностный заряд и, следовательно, является менее прочной.

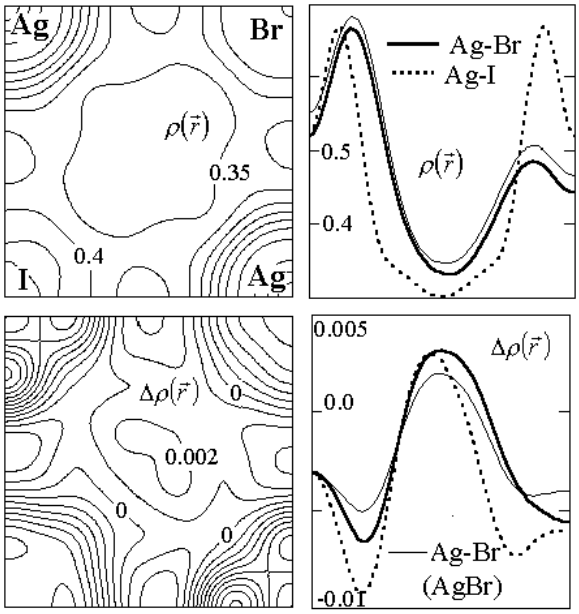

Рис. 4. Карты валентной $\rho(\vec{r})$ и разностной $\Delta\rho(\vec{r})$ плотностей и профили их распределения вдоль линий Ag-Br (сплошная линия), Ag-I (пунктирная линия) в AgBr0.75I0.25 и Ag-Br в AgBr (тонкая линия).

Модель гетеперехода

Один из вариантов зонной схемы гетероконтакта предложен в [6] на основании исследования фотопроцессов на Т-кристаллах *AgBr* с латеральной оболочкой *AgBr(I)*. Согласно этой схемы электроны перемещаются из областей с насыщенным содержанием йода в область обедненную им, тогда как дырки совершают обратный процесс.

На рис. 5 мы предлагаем модель непрерывного гетероперехода, полученную на основе приведенных выше расчетных данных. За потолок валентной зоны *AgBr* здесь принята его энергия относительно уровня вакуума.

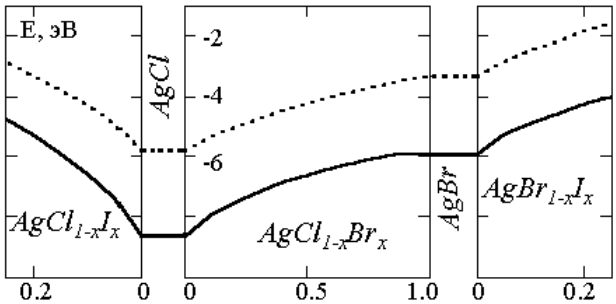

Рис. 5. Энергетическая зависимость верхнего валентного (сплошная линия) и нижнего незанятого (пунктирная линия) состояния от x в AgCl1-xIx, AgCl1-xBrx, AgBr1-xIx.

Как это видно из рис. 5, на границе *AgBr* с *AgBr(I)* будет происходить перемещение электронов из областей обогащенных йодом и дырок, наоборот, в эти области. С увеличением концентрации йода эффективные массы носителей будут уменьшаться, а, следовательно, их подвижности возрастать. На границе *AgBr* с *AgBr(Cl)* эти процессы будут происходить в обратном направлении: электроны будут стремиться в области обогащенные хлором, тогда как для дырок движение в противоположном направлении в силу энергетических соотношений и подвижностей будет затруднено.

Для хлорида серебра условия на границе будут отличаться от бромида. Движение электронов будет иметь место как из областей обогащенных йодом, так и бромом.

Эффективные массы носителей будут убывать и в том и другом случае. Совершенно аналогичные процессы должны наблюдаться и для дырок, с учетом того, что направление их движения будет обратным. Следствием такого транспорта зарядов, можно предположить, что поверхность *AgCl* должна быть заряжена отрицательно в случае обоих контактов. В *AgBr* это будет наблюдаться только для контакта с йодообогащенной структурой.

Литература

1. *Berry C.R., Skillman D.C.* // Photographic Science and Engineering. 1969 V.13. №2. P. 69.
2. *Breslav Yu.A., Kolesnikov L.V.* // Intern. Symp. on Imag. Systems. Dresden. 1989. P. 29.
3. *Granzer F.* // East-West Symp. Hawaii. 1988. P. 1.
4. *Heireche H., Bouhafs D., Aourag H., et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V.59. №6-7. P. 907-1007.
5. *Marchetti A.P., Burberry M.* // Phys. Rev. B. 1988. V.37. №18. P. 10862-10866.
6. *Maskasky J.E.* // J. Imag. Sci. 1988. V.32. №32. P. 160-177.