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

Журавлев Ю.Н.
Сечкарев Б.А.
Сотникова Л.В.
Федоров Д.Г.
Кемеровский государственный университет

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)*. Экспериментальное исследование физических и физико-химических свойств этих соединений в силу ряда причин затруднено. Методы же компьютерного моделирования позволяют исследовать многие их важные характеристики в широкой области изменения концентраций x и тем самым предсказывать поведение систем в реальных материалах.

Кристаллы *AgCl*, *AgBr* и твердые растворы на их основе относятся к кристаллографическому классу *NaCl*. *AgI* обладает полиморфизмом и известно, что граница образования твердых растворов $AgBr_{1-x}I_x$ не превышает 25 мол% йодида. Для моделирования зонной структуры $AgX_{1-x}X_x$ используется модель сплава [1], в которой для учета разупорядоченности в анионной подрешетке соответствующий гамильтониан включает параметрическую поправку. В настоящей работе для ее определения использовались результаты экспериментальных оптических измерений ширины запрещенной зоны $AgBr_{1-x}I_x$ (x=0÷0.25) [2], согласно которым E_g, определяемая непрямым разрешенным переходом, уменьшается с ростом x.

Зонная структура сплавов $AgX_{1-x}X_x$ качественно не отличается от кристаллов *AgX*. 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. Верхняя валентная зона разбивается на две подзоны. Нижняя образована локализованными *d*-состояниями серебра и верхняя – гибридизованными *s-d* состояниями аниона и катиона. Она имеет дисперсный характер, и ее вершина всюду реализуется в точке *L* зоны Бриллюэна. В $AgCl_{1-x}Br_x$ диагональные и недиагональные компоненты тензора эффективная масса дырки имеют нелинейную зависимость: при x=0.2 они достигают минимального значения –0.19, $0.26m_0$ соответственно; и максимального в -0.22, $0.30m_0$ при x=0.9. Нижняя незанятая зона практически отделена от последующих запрещенным интервалом энергий. Дно зоны проводимости для всех сплавов реализуется в центре зоны Бриллюэна. Эффективная масса электрона m^* убывает с ростом x, исключение составляет $AgCl_{1-x}Br_x$, где в интервале x=0.8÷1.0 наблюдается локальный максимум.

Из рассчитанных спектральных зависимостей мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости следует, что для *AgCl* выделяется интенсивная полоса с максимумом при 6.6 эВ, которая для $AgCl_{1-x}Br_x$ с ростом x смещается в сторону меньших энергий. Анализ по энергии показывает, что она практически полностью обусловлена электронными возбуждениями из верхней валентной подзоны в нижнюю зону проводимости. 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 их к переходам в следующие за первой зоны проводимости.

Известно, что хлорид с йодидом не образуют твердых растворов с упорядоченной кристаллической структурой. Тем не менее, представляет интерес провести расчеты гипотетической структуры $AgCl_{1-x}I_x$ на предмет прогнозирования 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 $0.14m_0$.

На основе проведенных расчетов предлагается модель непрерывного гетероперехода, из которой следует, что 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. Аналогичные процессы должны наблюдаться и для дырок, с учетом того, что направление их движения будет обратным. Следствием такого транспорта зарядов является то, что поверхность *AgCl* должна быть заряжена отрицательно в случае обоих контактов. В *AgBr* это будет наблюдаться только для контакта с йодообогащенной структурой.

Литература

1. *Heireche H., Bouhafs D., Aourag H., et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V.59. №6-7. P. 907-1007.
2. *Marchetti A.P., Burberry M.* // Phys. Rev. B. 1988. V.37. №18. P. 10862-10866.