

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ АМОРФНОГО As_xSe_{1-x}

Шунин Ю. Н., Шварц К. К.

Электронная структура As_xSe_{1-x} исследуется на основе представления о базисных кластерах, которые, будучи взятыми с определенным статистическим весом, определяют изучаемую композицию. Расчеты для базисных кластеров проведены на основе кластерной модели, развитой авторами в приближении когерентного потенциала. Получены оценки ширины запрещенной зоны для различных значений коэффициента стехиометрии x . Результаты расчетов сравниваются с оптическими измерениями ширины запрещенной зоны для системы As_xSe_{1-x} . Определен кластерный состав атомной структуры при произвольном x , позволяющий обеспечить удовлетворительное согласие расчетов и эксперимента. Наиболее сложный кластерный состав характерен для $0.45 < x < 0.65$.

Общее представление о структуре моноэлементного аморфного вещества как о разупорядоченной сетке атомов, сохраняющей ближний порядок соответствующего кристалла, хорошо подтверждается различными экспериментами [1], прямым моделированием (в том числе на ЭВМ) [1-3], а также различными расчетами электронной структуры [1, 4, 5]. В последнем случае для расчетов электронной структуры используются экспериментальные данные об атомной структуре аморфного вещества, и совпадение расчетов с экспериментом является дополнительным доказательством правдоподобности атомной структуры. Таким образом, расчеты электронной структуры можно рассматривать как косвенное структурное моделирование вещества, что одним из авторов было использовано для моноэлементных аморфных ковалентных веществ Si, Te, Sb, As, Se [5-7]. Данные расчеты выполнялись в кластерной модели, согласно которой средствами теории рассеяния в приближении когерентного потенциала (ПКП) рассчитывался кластер (фрагмент структуры), погруженный в эффективную среду. Граничным условием для кластера являлось отсутствие рассеяния электронной волны вперед $S_p \{ \tilde{t}(k, E) \} = 0$, где $\tilde{t}(k, E)$ — T -матрица рассеяния эффективной среды, $E(k)$ — закон дисперсии этой среды. Расчеты показали, что ближний порядок на уровне первой координационной сферы рассматриваемой атомной структуры дает возможность воспроизвести правильную плотность электронных состояний (ПЭС). Это обстоятельство позволило применить подобную расчетную схему для бинарных халькогенидов. Правда, в этом случае приходится решать задачу построения «кристаллических» потенциалов бинарного соединения A_xB_{1-x} при любых x , которая для моноэлементных веществ выглядит относительно просто [5]. Но если проблему потенциалов можно считать технической, то представление о структуре бинарного соединения типа A_xB_{1-x} нетривиально и не может базироваться только на уровне ближнего порядка. Атомная структура системы As_xSe_{1-x} при произвольном x является системой со средним (промежуточным) порядком. Именно на этом уровне структурной конфигурации можно обеспечить воспроизведение характерной для данного x атомной конфигурации. Следует иметь в виду, что это не сплав замещения с правильной матрицей, а система с топологическим беспорядком. С точки зрения кластерной модели, развиваемой авторами [7-9], структура неупорядоченного бинарного соединения может рассматриваться как совокупность различных базисных кластеров, представленных в структурной матрице с различным ста-

статистическим весом, погруженных в эффективную среду (рис. 1). Казалось бы, можно рассчитать просто большой кластер, правильно учитывающий особенности атомной структуры исследуемого состава As_xSe_{1-x} . Но в ПКП такой расчет технически трудно выполним из-за больших затрат машинного времени. Вместе с тем такой расчет является и нецелесообразным. По-видимому, основной вклад в ПЭС дает ближний порядок. Однако, поскольку ближний порядок в бинарном соединении может существенно изменяться от узла к узлу структурной матрицы аморфного вещества, именно статистика базисных кластеров определяет окончательную ПЭС [8, 9].

Для оценки ширины запрещенной зоны E_g в аморфном As_xSe_{1-x} при численном моделировании по кластерной модели нами использовалась группа базисных кластеров (Se_3 , As_4 , $AsSe_3$, As_2Se_2 , As_2Se), погруженных в эффективную

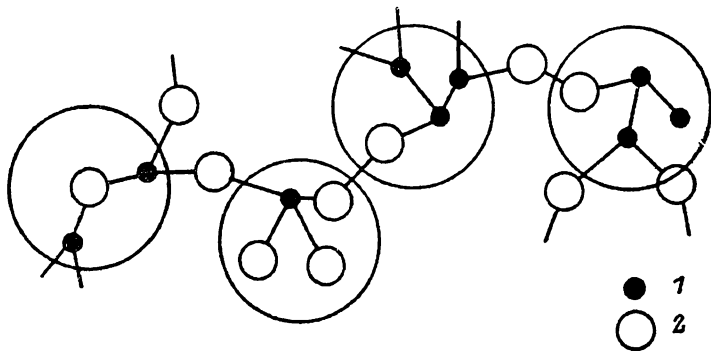


Рис. 1. Кластерная модель атомной структуры аморфного As_xSe_{1-x} .
1 — As, 2 — Se.

среду с комплексным потенциалом в соответствии с ПКП [5-9]. Подбор композиции кластеров для воспроизведения заданного x осуществлялся согласно соотношению

$$As_xSe_{1-x} \sim \sum_{i=1}^N [As_{k_i}Se_{l_i}] \alpha_i, \quad (1)$$

где $[As_{k_i}Se_{l_i}]$ — символическое обозначение i -го базисного кластера; k_i, l_i — числа атомов сортов As и Se; α_i — весовой коэффициент i -го кластера; N — число базисных кластеров. Массовый баланс тогда может быть записан

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i (m_k k_i + m_l l_i) = \sum_{i=1}^N \rho_i \Omega_i = \rho \Omega, \quad (2)$$

где m_k, m_l — атомные массы As и Se; ρ_i, Ω_i — плотность и объем i -го базисного кластера; ρ, Ω — средняя плотность и объем системы кластеров. Зная среднюю плотность соединения при различных x , полученную в серии экспериментов (см [10], с. 183), можно найти объем $\Omega = M/\rho$, где M — масса системы (рис. 2). Далее можно определить радиусы сферических базисных кластеров $R_i = (3\Omega_i/4\pi)^{1/3}$ и радиус системы $R = (3\Omega/4\pi)^{1/3}$. Необходимость нахождения R_i и R связана со спецификой применяемой авторами версии ПКП [5-7], которая использует разложение волновых функций по сферическим гармоникам и формулирует граничные условия на поверхностях сфер, охватывающих базисные кластеры. При этом естественно полагать, что плотности ρ_i базисных кластеров равны средней плотности ρ системы при соответствующем x . Например, для состава $As_{0.5}Se_{0.5}$ доминирующим базисным кластером является As_2Se_2 . Далее, если в системе As_xSe_{1-x} выделены кластеры $[As_{k_i}Se_{l_i}]_i$ с весовыми коэффициентами α_i , то осреднение физических характеристик, например E_g , можно выполнить по формуле

$$E_g = \left(\sum_{i=1}^N a_i E_g^i \right) / \left(\sum_{i=1}^N a_i \right). \quad (3)$$

Величины E_g^i получаются в расчете ПЭС для каждого i -го базисного кластера с учетом плотности ρ_i , определяющей радиус кластера R_i .

При подборе композиции базисных кластеров следует иметь в виду также химическое упорядочение в системе As_xSe_{1-x} , т. е. учитывать характерные энергии связей As—As, Se—Se, As—Se (2.07, 2.14, 2.26 эВ соответственно) [11]. Это обстоятельство заметно сказывается в «рыхлой» композиции $AsSe_{1-x}$ при $0.45 < x < 0.65$, где более вероятны сильные связи As—Se. Комбинирование состава базисных кластеров преследует цель воспроизведения характерного пространственно-топологического инварианта системы As_xSe_{1-x} . Труднее всего это сделать в случае «рыхлой» конфигурации при $0.45 < x < 0.65$, где происхо-

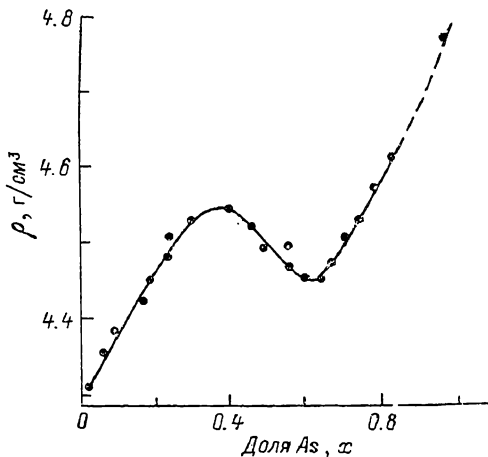


Рис. 2. Зависимость плотности аморфного As_xSe_{1-x} от состава [10].

дят наибольшие изменения атомной структуры при отжиге и наиболее существенные реверсивные изменения физических свойств [10]. Фотоиндуцированные изменения атомной и электронной структур в As_xSe_{1-x} при $x \approx 0.6$ максимальны и при дальнейшем увеличении концентрации мышьяка уменьшаются [12, 13]. Это качественно хорошо согласуется с нашими оценками ширины запрещенной зоны (см. таблицу).

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от композиции кластеров в As_xSe_{1-x}

№	Композиция кластеров	x	E_g , эВ
1	Se_3	0	1.7
2	$AsSe_3$	0.25	1.496
3	As_2Se	0.67	1.36
4	As_2Se_2	0.50	1.428
5	As_4	1.0	1.15
6	$(AsSe_3)(As_2Se_2)$	0.375	1.462
7	$(AsSe_3)(As_2Se_2)_2$	0.416	1.45
8	$(As_2Se_2)(As_2Se)_2(Se)_3(As)_4(AsSe_3)$	0.52	1.396
9	$(As_2Se_2)(As_2Se)$	0.571	1.394
10	$(AsSe_3)(As_2Se_2)(As_2Se)_2$	0.578	1.411
11	$(AsSe_3)_2(As_2Se_2)(As_2Se)_2$	0.444	1.428
12	$(As_4)(Se_3)(As_2Se_2)$	0.545	1.426
13	$(As_4)_3(Se_3)(As_2Se_2)_3$	0.66	1.3496
14	$(AsSe_3)_3(As_2Se_2)_3(As_2Se)_3(Se_3)$	0.416	1.469
15	$(Se_3)(AsSe_3)$	0.142	1.598
16	$(Se_3)(AsSe_3)_2$	0.18	1.564
17	$(As_4)(Se_3)(As_2Se_2)$	0.50	1.445
18	$(As_4)_3(Se_3)_4$	0.50	1.47
19	$(As_4)_3(Se_3)_4(As_2Se_2)_{12}$	0.57	1.406
20	$(As_4)_3(Se_3)_4(As_2Se_2)_{12}(As_2Se)_{12}(AsSe_3)_{12}$	0.53	1.400
21	$(As_2Se)(As_4)$	0.85	1.25
22	$(As_2Se)(As_4)_2$	0.909	1.22
23	$(As_2Se)(As_2Se_2)$	0.6	1.382
24	$(As_2Se)_2(As_4)$	0.75	1.29

Неоднозначность структурного упорядочения в композиционных аморфных твердых телах типа A_xB_{1-x} можно рассматривать как их общее свойство. Особенности ближнего порядка в окрестности каждого узла обусловлены, во-первых, физическими способами приготовления системы A_xB_{1-x} и, во-вторых, принципом химического упорядочения, учитывающего «правило 8—N» [1] и значения величин энергии связи соседних атомов. Воспроизведение заданной композиции As_xSe_{1-x} возможно многими способами. В области $0.45 < x < 0.65$ пониженная плотность вещества позволяет атомной структуре реализоваться в различных конфигурациях. Так, например, при $x=0.50$ увеличение в системе доли кластеров типа As_4 и Se_3 приводит к увеличению ширины запрещенной зоны (рис. 3, точка 18, $E_g \approx 1.47$ эВ) по сравнению с более равновесной структурой, где преобладают кластеры типа As_2Se_2 (точка 4, $E_g \approx 1.428$ эВ). Причем первую

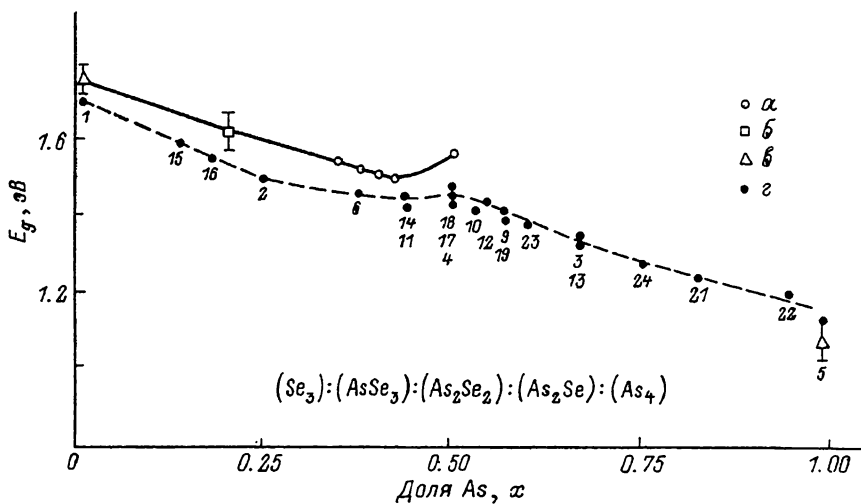


Рис. 3. Ширина запрещенной зоны аморфного As_xSe_{1-x} при различных соотношениях As и Se.

α — β — оптические измерения [1]; γ — расчет в рамках многоконфигурационной кластерной модели [7-9]. Цифры у точек соответствуют номерам композиций в таблице.

атомную конфигурацию можно связывать со свеженапыленной пленкой As_xSe_{1-x} , а вторую — с отожженной. Тогда оценка изменения ширины запрещенной зоны ΔE_g при фотоиндуцированном превращении дает величину $\Delta E_g \approx 0.04$ эВ. При последующих световых воздействиях $\Delta E_g \approx 0.02$ эВ (структурные переходы состоянии 4 \rightleftharpoons состояние 17). Эти оценки в целом удовлетворительно согласуются с данными по фотоиндуцированным изменениям ([14], $\Delta E_g = 0.015$ эВ для аморфного As_2S_3).

В настоящий момент существует целый ряд моделей фотоиндуцированных изменений в халькогенидных стеклах, которые так или иначе интерпретируют процесс. Однако не всегда эти модели подтверждаются количественными оценками. Следует упомянуть некоторые из них. В [15] рассмотрена модель фотоиндуцированных изменений ближнего порядка, основанная на изменении степени полимеризации аморфного состояния. Эта концепция подтверждается прямыми дифракционными экспериментами и оптическими измерениями в свеженапыленных пленках As_2Se_3 и As_2S_3 . Модель фотоиндуцированного окисления [16] рассматривает разложение As_2S_3 с образованием As. Последующее взаимодействие As с кислородом атмосферы приводит к образованию кристаллической фазы As_2O_3 . Такой процесс подтверждается рентгеновской дифракцией и электронографией. Ликвационная модель фото- и термостимуляции [17] рассматривает изменения морфологической структуры аморфных пленок в реакциях гомогенизации типа $As_4S_4 + S_2 \rightarrow As_2S_3$. Для описания дефектных состояний в аморфных халькогенидах, в том числе фотоиндуцированных [10], широко используют предложенную в работе [18] электронную конфигурацию связи атомов халько-

генов с различной пространственной структурой. В работе [19] для объяснения реверсивных фото- и термоиндуцированных процессов развития конфигурационная модель двух устойчивых состояний структуры, которые сменяют друг друга. Модель локальных уровней, основанная на изменении оптических свойств в результате перераспределения электронов и дырок по центрам захвата, предложена в [20]. Согласно [21], возможен также фотоиндуцированный нагрев локальной области вещества. При этом световая энергия возбуждает фононы в малой области вещества размером порядка $1\div 2$ нм, где эффективная температура может превысить температуру стеклования.

Кластерная многоконфигурационная модель [7-9], предложенная авторами, идейно близка к конфигурационной модели [19]. Однако при использовании кластерного метода расчета [5-7] она позволяет выполнять энергетические оценки изменения оптических свойств при индуцированных структурных изменениях. Следует также отметить, что данные расчета удовлетворительно описывают общий характер экспериментальной зависимости $E_g = f(x)$ для $x \leq 0.5$ и наличие изгиба (рис. 3). Кластерный подход к бинарным и более сложным композиционным аморфным системам на основе предложенной авторами многоконфигурационной модели является общим. Он позволяет делать разумные оценки E_g в материалах типа $A_xB_{1-x}I$ и $A_xB_{1-x}C^{IV}$. Эти оценки будут тем точнее, чем тщательнее выполнены расчеты электронных свойств базисных кластеров, встречающихся в этих материалах.

Список литературы

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1, 2. М., 1982. 688 с.
- [2] Renninger A. L., Averbach B. L. // Phys. Rev. 1973. V. 8. P. 1507—1514.
- [3] Greaves G. N., Davis E. A. // Phil. Mag. 1974. V. 29. P. 1201—1206.
- [4] Крамер Б., Уэйр Д. // Аморфные полупроводники. М., 1983. С. 18—54.
- [5] Shunin Yu. N., Shvarts K. K. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 35. P. 15—36.
- [6] Шуниц Ю. Н. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 5. С. 773—776.
- [7] Шуниц Ю. Н., Шварц К. К. // ЖСХ. 1986. Т. 27. В. 6. С. 146—150.
- [8] Шварц К. К., Шуниц Ю. Н., Тетерис Я. А. // Изв. АН ЛатССР. Сер. физ. и тех. наук. 1987. № 4. С. 51—57.
- [9] Shvarts K. K., Pirogov F. V., Shunin Yu. N., Teteris J. A. // Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. 1987. V. 17. P. 133—138.
- [10] Шварц К. К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига, 1986. 232 с.
- [11] Rao K. J., Mohan R. // Sol. St. Commun. 1981. V. 39. P. 1065—1068.
- [12] Teteris J. // Phys. St. Sol. A. 1984. V. 83. P. K47—K50.
- [13] Пирогов Ф. В., Сумров В. В. // Изв. АН ЛатССР. Сер. физ. и тех. наук. 1980. № 6. С. 36—43.
- [14] Tanaka K. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 35/36. P. 1023—1034.
- [15] De Neufville J. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R. // J. Non-Cryst. Sol. 1973/74. V. 13. P. 191—223.
- [16] Tanaka K., Kikuchi M. // Sol. St. Commun. 1972. V. 11. P. 1311—1314.
- [17] Дуленов Е. В., Иванченко В. А., Цукерман В. Г., Чернышева Н. Ю. // Автометрия. 1980. № 6. С. 85—91.
- [18] Kastner M. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. N 6. P. 355—357.
- [19] Averdyanov V. L., Kolobov A. V., Kolomiets B. T., Lyubin V. M. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 57. N 1. P. 81—88.
- [20] Семак Д. Г., Суран Г. Г., Микла В. И. и др. // Новые регистрирующие среды для голографии. Л., 1983. С. 83—89.
- [21] Малиновский В. К., Новиков В. Н. // Преприят ИАЭ СО АН ССРСР. Новосибирск, 1982. № 214.