

# Зависимость изгиба зон на границе микроконтакта AgBr—AgI от формы и размера гетерогенной системы

© А.В. Ханефт<sup>¶</sup>, А.С. Поплавной, Б.А. Сечкарев, Л.В. Сотникова

Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

(Получена 18 января 2007 г. Принята к печати 27 марта 2007 г.)

Рассмотрен неидеальный гетероконтакт AgBr—AgI. Решены в линейном приближении уравнения Пуассона для гетероконтакта в плоской, сферической и цилиндрической геометрии. Получены выражения для изгибов зон на границе гетероконтактов. Проведен расчет зависимости изгибов зон от размера, формы ядра и поверхностного заряда на границе раздела фаз. Изгиб зон на границе контакта AgBr—AgI зависит не только от размера ядер, но и от геометрии светочувствительной системы „ядро—оболочка“.

PACS: 61.72.Ji, 73.20.At, 73.40.Lq

## 1. Введение

Для повышения эффективности преобразования световой энергии в центры скрытого изображения необходимо разделить электроны и дырки, т.е. уменьшить скорость их рекомбинации. Для решения данной задачи разработаны методы синтеза галогеносеребряных микрокристаллов (МК) гетероконтактного типа: „ядро—оболочка“ на основе AgBr—AgI [1–6]. Частицы серебра в данных системах при фотоэкспонировании образуются на границе гетероперехода. Галогениды серебра, как известно, являются широкозонными, разупорядоченными по Френкелю, ионными полупроводниками. Причем AgI относится к классу суперионных проводников. Толщина оболочки из AgI порядка 0.12 мкм. Размер ядра из AgBr порядка 0.25–0.4 мкм и соизмерим с длиной Дебая точечных дефектов. В приконтактной области AgBr изгиб зон направлен вниз, а в приконтактной области AgI — изгиб зон направлен вверх [5]. Соотношения между изгибами зон на границе гетероконтактов в AgBr и AgI были получены в работе [5] из условия, что расстояния от границы раздела до точек в данных кристаллах, где электрическое поле равно нулю, равны. Однако это неверно, так как длины экранирования (длины Дебая) в данных соединениях определяются дефектами Френкеля, концентрации которых, во-первых, различны для AgBr и AgI, а во-вторых, на десятки порядков превышают концентрации электронов и дырок в данных соединениях. Следует заметить, что контактная разность потенциалов между ионными кристаллами будет зависеть не только от разности работ выхода электронов, но и от разности работ выхода ионов.

Величина изгиба зон на границе гетероперехода зависит не только от размера ядра, но и от формы гетероструктуры. Следовательно, изменяя форму и размеры гетеросистемы „ядро—оболочка“, можно направленно регулировать их фоточувствительность.

## 2. Постановка задачи

Решим задачу о влиянии формы и размера гетероструктуры „ядро—оболочка“ на изгиб зон в области контакта. Согласно работе [7], если при контакте двух кристаллов несоответствие постоянных решетки превышает 0.5%, то такой гетеропереход неидеален. Для AgBr постоянная решетки  $a = 5.77 \text{ \AA}$ , а для AgI  $a = 6.74 \text{ \AA}$ , т.е. данный гетеропереход неидеален. В этом случае на границе раздела двух сред возможно появление поверхностного заряда, обусловленного оборванными связями. Величины изгиба зон определяются из „сшивки“ решений уравнений Пуассона для каждой фазы. На рис. 1 изображена качественная картина распределения потенциала (потенциальной энергии электрона) в гетеропереходе AgBr—AgI. Здесь  $\psi_c$  — контактная разность потенциалов;  $\delta\psi_1$  — изгиб зон в AgBr на границе с AgI;  $\delta\psi_2$  — изгиб зон в AgI на границе с AgBr;  $\psi_1$  — распределение потенциала в AgBr;  $\psi_2$  — распределение потенциала в AgI;  $\psi_0$  — потенциал, возникающий в центре МК AgBr вследствие того, что объемный заряд

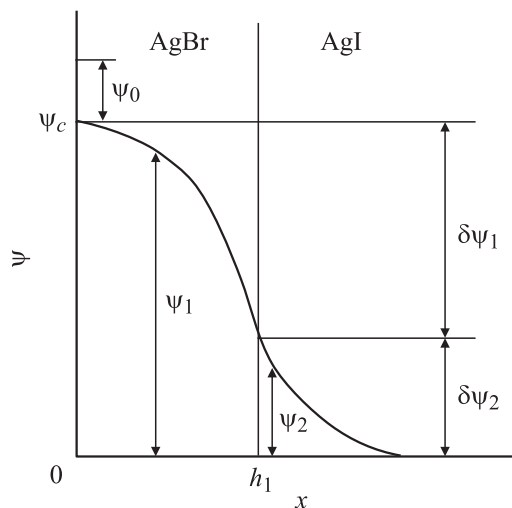


Рис. 1. Качественная картина распределения потенциала в гетеропереходе AgBr—AgI.

<sup>¶</sup> E-mail: khaneft@kemsu.ru

в центре МК, соизмеримых с длиной Дебая, не равен нулю;  $h_1$  — характерный размер МК AgBr. Потенциалы  $\psi_c$ ,  $\delta\psi_1$ ,  $\delta\psi_2$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_0$  нормированы на  $k_B T/q$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $q$  — элементарный заряд.

Запишем уравнения Пуассона для МК AgBr и AgI. Концентрации электронов и дырок в данных соединениях малы по сравнению с концентрациями дефектов Френкеля — межузельными катионами серебра и катионными вакансиями. Дефекты Френкеля в электрическом поле распределены по Больцману. Уравнения Пуассона для ядра и оболочки в безразмерных переменных имеют вид

$$\Delta(\psi_c + \psi_0 - \psi_1) = \text{sh}(\psi_c + \psi_0 - \psi_1), \quad (1)$$

$$\Delta\psi_2 = \text{sh}(\psi_2), \quad (2)$$

где

$$\Delta = \frac{1}{\xi_i^m} \frac{d}{d\xi_i} \left( \xi_i^m \frac{d}{d\xi_i} \right), \quad i = 1, 2,$$

— оператор Лапласа. Индекс  $i = 1$  относится к ядру, а индекс  $i = 2$  относится к оболочке. Здесь  $\xi_i = x/l_i$  — координата, отсчитываемая от центра системы „ядро–оболочка“ и нормированная на длину Дебая  $l_i$ :

$$l_i = \left( \frac{k_B \varepsilon_i \varepsilon_0}{2q^2 n_i} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\varepsilon_i$  — относительная диэлектрическая проницаемость кристалла;  $n_i$  — равновесные концентрации дефектов Френкеля в бесконечном кристалле. Параметр  $m = 0, 1, 2$  соответственно для плоской, цилиндрической и сферической систем.

Уравнения (1), (2) имеют следующие граничные условия. В центре системы „ядро–оболочка“ в силу симметрии задачи

$$\xi_1 = 0, \quad \frac{d\psi_1}{d\xi_1} = 0. \quad (4)$$

Кроме того, согласно рис. 1

$$\psi_1(0) = \psi_c. \quad (5)$$

На границе ядро–оболочка в силу непрерывности потенциала

$$\psi_1(h_1/l_1) = \psi_2(h_1/l_2). \quad (6)$$

Условие скачка электрической индукции на поверхности раздела двух сред с учетом выражения (3) для длины Дебая имеет вид

$$2qn_1 l_1 \frac{d\psi_1}{d\xi_1} = 2qn_2 l_2 \frac{d\psi_2}{d\xi_2} - \sigma, \quad (7)$$

где  $\sigma$  — плотность поверхностного заряда на границе раздела двух сред, обусловленная появлением оборванных связей вследствие несоответствия решеток. Толщина оболочки  $\Delta h \gg l_2$ . Поэтому граничное условие для потенциала  $\psi_2$  будет следующим:

$$\xi_2 = \infty, \quad \psi_2 = 0. \quad (8)$$

### 3. Теоретический анализ

Характерные размеры ядра сравнимы с длиной Дебая. Поэтому аналитические решения уравнений Пуассона возможны только в линейном приближении. Запишем уравнения (1), (2) в линейном приближении:

$$\Delta(\psi_c + \psi_0 - \psi_1) = \psi_c + \psi_0 - \psi_1, \quad (9)$$

$$\Delta\psi_2 = \psi_2. \quad (10)$$

Рассмотрим плоскую систему. Представим ядро из AgBr в виде плоского бесконечного кристалла, с наращенными на боковые поверхности слоями AgI. Для  $m = 0$  уравнения (9), (10) примут вид

$$d^2(\psi_c + \psi_0 - \psi_1)/d\xi_1^2 = \psi_c + \psi_0 - \psi_1, \quad (11)$$

$$d^2\psi_2/d\xi_2^2 = \psi_2. \quad (12)$$

Запишем решение системы уравнений (11), (12):

$$\psi_1 = \psi_c + \psi_0 - A_1 \exp \xi_1 - A_2 \exp(-\xi_1), \quad (13)$$

$$\psi_2 = B_1 \exp \xi_2 + B_2 \exp(-\xi_2). \quad (14)$$

Постоянные интегрирования определяются из граничных условий. Учитывая граничные условия (4), (5), получим

$$\psi_1(\xi_1) = \psi_c + \psi_0(1 - \text{ch} \xi_1). \quad (15)$$

Потенциал  $\psi_2$  при  $\xi_2 \rightarrow \infty$  должен быть ограничен. Следовательно,  $B_1 = 0$ . Отсюда

$$\psi_2(\xi_2) = B_2 \exp(-\xi_2). \quad (16)$$

Постоянная  $B_2$  определяется из граничного условия (6) и равна

$$B_2 = \{\psi_c + \psi_0[1 - \text{ch}(h_1/l_1)]\} \exp(h_1/l_1). \quad (17)$$

Определим изгибы зон на границе гетероконтакта AgBr–AgI:

$$\delta\psi_1 = \psi_c - \psi_1(h_1/l_1) = \psi_0[\text{ch}(h_1/l_1) - 1], \quad (18)$$

$$\delta\psi_2 = \psi_c - \delta\psi_1. \quad (19)$$

Из граничного условия (7) имеем

$$-2qn_1 l_1 \psi_0 \text{sh}(h_1/l_1) = -2qn_2 l_2 B_2 \exp(-h_1/l_2) - \sigma. \quad (20)$$

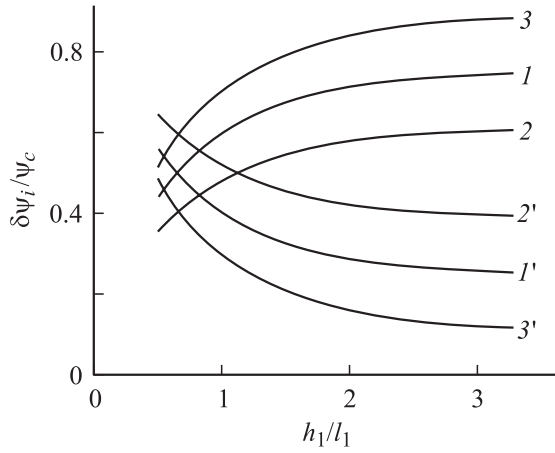
Выразим  $\psi_0$  из (18) через  $\delta\psi_1$  и подставим в уравнение (20). Далее в формуле (20) учтем, что  $\delta\psi_2 = \psi_2(h_1/l_2)$ , и в результате получим

$$-2qn_1 l_1 \frac{\text{sh}(h_1/l_1)}{\text{ch}(h_1/l_1) - 1} \delta\psi_1 = -2qn_2 l_2 \delta\psi_2 - \sigma. \quad (21)$$

Решая систему уравнений (19) и (21) относительно  $\delta\psi_1$  и  $\delta\psi_2$ , получим

$$\frac{\delta\psi_1}{\psi_c} = \frac{\alpha[1 + \sigma/(2qn_2 l_2 \psi_c)]}{\alpha + (n_1 l_1/n_2 l_2) \text{th}(h_1/l_1)}, \quad (22)$$

$$\frac{\delta\psi_2}{\psi_c} = \frac{(n_1 l_1/n_2 l_2) \text{th}(h_1/l_1) - \alpha\sigma/(2qn_2 l_1 \psi_c)}{\alpha + (n_1 l_1/n_2 l_2) \text{th}(h_1/l_1)}, \quad (23)$$



**Рис. 2.** Влияние характерного размера плоского „ядра“ на изгиб зон на границе гетероконтакта AgBr–AgI: 1–3 —  $\delta\psi_1/\psi_c$ ; 1'–3' —  $\delta\psi_2/\psi_c$  (1, 1' —  $\sigma/\psi_c = 0$ ; 2, 2' —  $\sigma/\psi_c = -1.6 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>; 3, 3' —  $\sigma/\psi_c = 1.6 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>).

где  $\alpha = 1 - 1/\text{ch}(h_1/l_1)$ . Если  $h_1 \gg l_1$  выражения для изгибов зон на границе контактов упрощаются

$$\frac{\delta\psi_1}{\psi_c} = \frac{n_2 l_2 + \sigma/(2q\psi_c)}{n_1 l_1 + n_2 l_2},$$

$$\frac{\delta\psi_2}{\psi_c} = \frac{n_1 l_1 - \sigma/(2q\psi_c)}{n_1 l_1 + n_2 l_2}, \quad (24)$$

а потенциал  $\psi_0$  будет стремиться к нулю. Отношение изгибов зон для идеального контакта ( $\sigma = 0$ )

$$\frac{\delta\psi_1}{\delta\psi_2} = \frac{n_2 l_2}{n_1 l_1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 n_2}{\varepsilon_1 n_1}}. \quad (25)$$

По формулам (22) и (23) рассчитаны относительные изменения изгибов зон в зависимости от размера ядра и заряда  $\sigma$ . Расчеты проводились при следующих параметрах:  $l_1 = 0.185$  мкм,  $l_2 = 0.019$  мкм,  $\varepsilon_1 = 12.5$ ,  $\varepsilon_2 = 7.15$ ,  $n_1 = 4.57 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> и  $n_2 = 4.25 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Рассмотрим ядро в виде плоского диска с наращенным слоем AgI на боковую поверхность цилиндрика. Запишем уравнения Пуассона при  $m = 1$ :

$$\xi_1^2 \frac{d^2}{d\xi_1^2} (\psi_c + \psi_0 - \psi_1) + \xi_1 \frac{d}{d\xi_1} (\psi_c + \psi_0 - \psi_1) - \xi_1^2 (\psi_c + \psi_0 - \psi_1) = 0, \quad (26)$$

$$\xi_2^2 \frac{d^2\psi_2}{d\xi_2^2} + \xi_2 \frac{d\psi_2}{d\xi_2} - \xi_1^2 \psi_2 = 0. \quad (27)$$

Данные уравнения являются уравнениями Бесселя и имеют решения

$$\psi_1 = \psi_c + \psi_0 - A_1 I_0(\xi_1) - A_2 K_0(\xi_1), \quad (28)$$

$$\psi_2 = B_1 I_0(\xi_2) + B_2 K_0(\xi_2), \quad (29)$$

где  $I_0(\xi_i)$ ,  $K_0(\xi_i)$  — модифицированные бесселевы функции нулевого порядка первого и второго рода соответственно. Определим постоянные интегрирования  $A_1$ ,  $A_2$ ,

$B_1$  и  $B_2$ . Ввиду того что  $K_0(0) = \infty$ , в решении (28) положим  $A_2 = 0$ . Исходя из граничного условия (5) получим

$$\psi_1 = \psi_c + \psi_0 [1 - I_0(\xi_1)]. \quad (30)$$

Граничное условие (4) при этом выполняется автоматически, так как  $I_0'(0) = I_1(0) = 0$ . Решение для  $\psi_2$  должно быть ограничено при  $\xi_2 \rightarrow \infty$ . Функция  $I_0(\infty) = \infty$ . Отсюда  $B_1 = 0$ . Итак

$$\psi_2 = B_2 K_0(\xi_2). \quad (31)$$

Постоянная  $B_2$ , согласно граничному условию (6), равна

$$B_2 = \{\psi_c + \psi_0 [1 - I_0(r_0/l_2)]\} / K_0(r_1/l_2), \quad (32)$$

где  $r_1$  — радиус цилиндрического ядра.

Уравнения для изгибов зон выводятся аналогичным образом, как и для плоского случая, и определяются формулами

$$\frac{\delta\psi_1}{\psi_c} = \frac{K_1(r_1/l_2)/K_0(r_1/l_2) + \sigma/(2qn_2 l_2 \psi_c)}{K_1(r_1/l_2)/K_0(r_1/l_2) + \gamma}, \quad (33)$$

$$\frac{\delta\psi_2}{\psi_c} = \frac{\gamma - \sigma/(2qn_2 l_2 \psi_c)}{K_1(r_1/l_2)/K_0(r_1/l_2) + \gamma}, \quad (34)$$

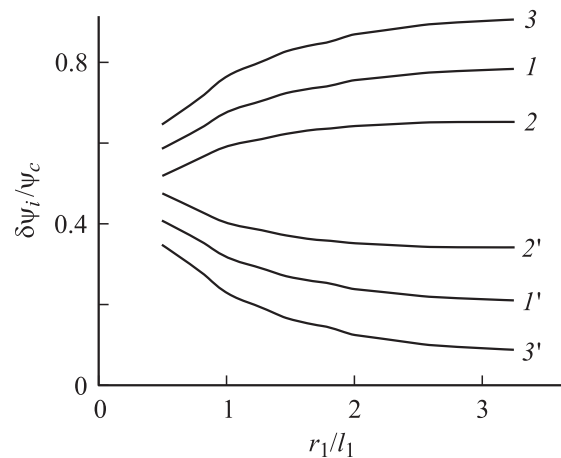
где

$$\gamma = \frac{n_1 l_1}{n_2 l_2} \frac{I_1(r_1/l_1)}{I_0(r_1/l_1) - 1}.$$

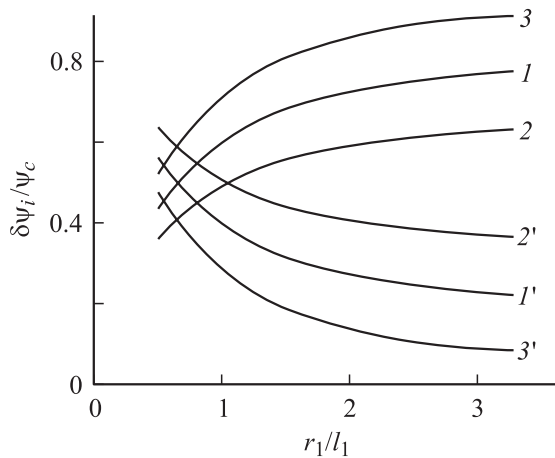
При  $r_1 \gg l_1$ ,  $l_2$  отношения модифицированных функций Бесселя [8]

$$\frac{K_1(r_1/l_2)}{K_0(r_1/l_2)} \rightarrow 1, \quad \frac{I_1(r_1/l_1)}{I_0(r_1/l_1) - 1} \rightarrow 1.$$

Формулы (33) и (34) для изгибов зон переходят в формулы (24) для плоского случая. По выражениям (33)



**Рис. 3.** Влияние радиуса „ядра“ в виде цилиндрического диска на изгиб зон на границе гетероконтакта AgBr–AgI: 1–3 —  $\delta\psi_1/\psi_c$ ; 1'–3' —  $\delta\psi_2/\psi_c$  (1, 1' —  $\sigma/\psi_c = 0$ ; 2, 2' —  $\sigma/\psi_c = -1.6 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>; 3, 3' —  $\sigma/\psi_c = 1.6 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>).



**Рис. 4.** Влияние радиуса „ядра“ в виде сферы на изгиб зон на границе гетероконтакта AgBr–AgI: 1–3 —  $\delta\psi_1/\psi_c$ ; 1'–3' —  $\delta\psi_2/\psi_c$  (1, 1' —  $\sigma/\psi_c = 0$ ; 2, 2' —  $\sigma/\psi_c = -1.6 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>; 3, 3' —  $\sigma/\psi_c = 1.6 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>).

и (34) рассчитаны относительные изменения изгибов зон в зависимости от размера ядра и заряда  $\sigma$ .

Результаты расчетов приведены на рис. 3.

Теперь рассмотрим ядро в виде сферической частицы радиусом  $r_1$  с наращенным слоем AgI. Уравнения Пуассона при  $m = 2$  имеют вид

$$\frac{1}{\xi_1} \frac{d^2}{d\xi_1^2} [\xi_1(\psi_c + \psi_0 - \psi_1)] = (\psi_c + \psi_0 - \psi_1), \quad (35)$$

$$\frac{1}{\xi_2} \frac{d^2(\xi_2\psi_2)}{d\xi_2^2} = \psi_2. \quad (36)$$

Запишем решение уравнений (35) и (36) с учетом граничных условий (4) и (5), получим

$$\psi_1 = \psi_c + \psi_0 \left( 1 - \frac{1}{\xi_1} \text{sh}\xi_1 \right), \quad (37)$$

$$\psi_2 = \frac{B_2}{\xi_2} \exp(-\xi_2). \quad (38)$$

Постоянная  $B_2$  определяется из условия равенства потенциалов (6) на границе двух сред

$$B_2 = \left\{ \psi_c + \psi_0 \left[ 1 - \frac{l_1}{r_1} \text{ch}(r_1/l_1) \right] \right\} \frac{r_1}{l_2} \exp(r_1/l_1).$$

Уравнения для изгибов зон выводятся аналогичным образом, как и для плоского случая, и определяются формулами

$$\frac{\delta\psi_1}{\psi_c} = \frac{[\text{sh}(r_1/l_1) - r_1/l_1][1 + \sigma/(2qn_2l_2\psi_c)]}{\text{sh}(r_1/l_1) - r_1/l_1 + \beta}, \quad (39)$$

$$\frac{\delta\psi_2}{\psi_c} = \frac{\beta - (\sigma/2qn_2l_2\psi_c)[\text{sh}(r_1/l_1) - r_1/l_1]}{\text{sh}(r_1/l_1) - r_1/l_1 + \beta}, \quad (40)$$

где

$$\beta = \frac{n_1l_1}{n_2l_2} [\text{ch}(r_1/l_1) - (l_1/r_1)\text{sh}(r_1/l_1)].$$

При  $r_1 \gg l_1, l_2$  формулы (39) и (40) для изгибов зон переходят в формулы (24) для плоского случая. По выражениям (39) и (40) рассчитаны относительные изменения изгибов зон в зависимости от размера ядра и заряда  $\sigma$ . Результаты расчетов приведены на рис. 4.

#### 4. Результаты расчетов и их обсуждение

Из результатов расчета, изображенных на рис. 2–4, следует, что увеличение характерного размера ядра приводит к увеличению изгиба зон в AgBr и уменьшению изгиба зон в AgI. При  $h_1, r_1 > 3l_1$  изгибы зон на границе двух галогенидов серебра практически не изменяются с увеличением характерного размера ядра. Отрицательный заряд на границе раздела сред уменьшает изгиб зон в AgBr и увеличивает в AgI. Положительный заряд на границе раздела двух сред, наоборот, увеличивает изгиб зон в AgBr и уменьшает в AgI. Данный эффект связан с электронейтральностью системы „ядро–оболочка“. Увеличение изгиба зон в AgBr приводит к увеличению отрицательного объемного заряда, обусловленного катионными вакансиями. Увеличение изгиба зон в AgI приводит к увеличению положительного объемного заряда, обусловленного межузельными катионами серебра. И наоборот.

Изгиб зон на границе контакта AgBr–AgI зависит не только от размера ядра, но и от геометрии светочувствительной системы „ядро–оболочка“. Следует заметить, что изгибы зон для плоского и сферического гетероконтактов близки, а следовательно, и фоточувствительности данных систем должны быть соизмеримы.

Таким образом, изменяя форму и размеры ядра, можно изменять изгиб зон, а следовательно, направленно регулировать фоточувствительность материалов на основе галогеносеребряных микрокристаллов гетероконтактного типа.

#### Список литературы

- [1] Ю.А. Бреслав, В.Д. Кантарович, Н.С. Звиденцова, В.К. Калентьев, В.Д. Майборода. *Фотографические системы ядро–оболочка и двойная структура* (М., НИИТЭХИМ, 1986).
- [2] S. Bando, Y. Shibahara, S. Ishimaru. *J. Imaging Sci* **25**, 193 (1985).
- [3] Е.И. Кагакин, Ю.А. Бреслав, Т.А. Ларичев, А.И. Мохов. *ЖНиПФик* **36**, 353 (1991).
- [4] В. Pischel, F. Granzer. *J. Imaging Sci.*, **35**, 136 (1991).
- [5] F. Granzer. *J. Imaging Science* **33**, 207 (1989).
- [6] Б.А. Сечкарев, Т.А. Ларичев, Л.В. Сотникова, Ф.В. Титов, Д.В. Просвиркина, Д.В. Дягилев, А.П. Проценко, К.А. Бодак, А.Б. Абишева, А.А. Владимиров. *Ползуновский вестн.*, **4**, 56 (2004).

- [7] В.И. Ильин, С.Ф. Мусихин, А.Я. Шик. *Варизонные полупроводники и гетероструктуры* (СПб., Наука, 2000).
- [8] *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица, И. Стиган (М., Наука, 1979).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Dependence of band bending in AgBr–AgI heterocontact boundary on forms and sizes of microsystems**

*A.V. Khanef, A.S. Poplavnoi, B.A. Sechkarev,  
L.V. Sotnikova*

Kemerovo State University,  
650043 Kemerovo, Russia

**Abstract** Nonideal heterojunction of AgBr–AgI has been considered. The Poisson equations for heterojunction in planar, spherical and cylindrical geometries have been solved in linear approximation. The expressions for band bending of heterojunctions are derived. Calculations of band bending vs. the size, forms of the core and the surface charge on the interface have been carried out. The band bendings on the AgBr–AgI heterojunction depends not only on the size of a core, but also on the geometry of the photosensitive „core–shell“ system.