

УДК 538.221: 548.4

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОДНОГО ЦЕНТРА В КВАНТОВОЙ НИТИ ХЛОРИДА СЕРЕБРА С КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИЕЙ

© 2004 Ю. К. Тимошенко, В. А. Шунина

Воронежский государственный университет

Электронная структура релаксированных квантовых нитей AgCl и AgCl:J с краевыми дислокациями была рассчитана в приближении сильной связи с использованием кластерного подхода, в рамках зонной теории и методом рекурсий. Согласно полученным данным имеются занятые энергетические уровни в нити AgCl с краевой дислокацией выше потолка валентной зоны идеального кристалла с максимальным отщеплением примерно 0.2 эВ. Мы не обнаружили каких-либо локальных дислокационных уровней ниже дна зоны проводимости идеального кристалла. Также было обнаружено, что отщепления локальных уровней иодной примеси замещения вблизи линии дислокации увеличиваются по сравнению с объемным случаем. То есть, увеличение плотности краевых дислокаций в AgCl:J будет приводить к появлению более глубоких дырочных ловушек, чем в отсутствие дислокаций. Это обстоятельство следует учитывать при интерпретации электронно-дырочных процессов в галогенидах серебра.

Кристаллы хлорида и бромида серебра с иодными примесями замещения широко используются для изготовления фоторегистрирующих сред, а также в академических исследованиях фотофизических процессов [1]. В работе [2] методом функций Грина показано, что наличие одиночной примеси замещения иода в хлориде серебра приводит к появлению трижды вырожденных заполненных локальных уровней, отщепленных от потолка валентной зоны примерно на 0.1 эВ. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными по оптическому поглощению AgCl:J. Принято считать, что при повышении концентрации иода образуются парные иодные центры неизвестной пространственной структуры, приводящие к появлению существенно более глубоких локальных уровней. В настоящей работе показано, что и одиночные иодные центры вызывают появление более глубоких локальных уровней, если они попадают в область ядра краевой дислокации.

Как известно, теория электронной структуры дислокаций в полярных кристаллах является одним из слабо разработанных разделов физики дислокаций. Дислокационным состояниям в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) посвящено всего несколько теоретических работ, краткое обсуждение

которых дано в [3]. По-видимому, еще меньше теоретических работ выполнено по электронным дислокационным состояниям в галогенидах серебра. Нам удалось обнаружить лишь две статьи [4, 5]. Причем, если в работах по ЩГК рассматривались состояния, локализованные на линии дислокации, то в [4,5] рассчитывалась электронная структура дефектов на дислокации в AgBr. Так, в статье [5] в рамках квазимолекулярной модели рассматривались состояния молекулярного иона Ag_2^+ вблизи линии дислокации. Использование квазимолекулярного приближения свидетельствует о том, что в работе предполагается сильная локализация дислокационных состояний. Между тем, в статье [6] показано, что краевая дислокация в нанокристалле хлорида серебра не вызывает появления глубоких дислокационных уровней. Разумно предположить, что такая ситуация имеет место и в кристаллах галогенидов серебра макроскопической размерности. Действительно, как следует из работы [7], пространственное расположение атомов вблизи ядра дислокации в центральной части наноразмерных кластеров кремния, содержащих от 80 до 602 атомов, топологически близко к макроскопическому случаю. Нет оснований предполагать, что в полярных

Таблица 1

Координаты (Å) некоторых ионов вблизи линии дислокации для центральных слоев нанокристаллов, поправки (эВ) к диагональным элементам гамильтониана [6] и эффективные заряды. Линия дислокации направлена вдоль оси Ox , y - и z -компоненты радиуса-вектора равны

Ион	Тип иона	Размер	Метод	X	Y	ΔW	$Q_{\text{эфф}}$
A	Ag^+	43x8	мол. стат.	8.580	+0.511	+0.104	+0.909
A	Ag^+	43x16	мол. стат.	19.717	+0.484	+0.059	+0.909
A	Ag^+	43x16	сильн. св.	19.717	+0.484	-0.056	+0.892
B	Cl^-	43x8	мол. стат.	8.275	-1.375	+0.507	-0.909
B	Cl^-	43x16	мол. стат.	19.419	-1.400	+0.506	-0.909
B	Cl^-	43x16	сильн. св.	19.419	-1.400	+0.593	-0.895
C	Cl^-	43x8	мол. стат.	11.308	+0.317	+0.334	-0.909
C	Cl^-	43x16	мол. стат.	22.432	+0.348	+0.380	-0.909
C	Cl^-	43x16	сильн. св.	22.432	+0.348	+0.485	-0.890
D	Ag^+	43x8	мол. стат.	11.025	-1.564	-0.110	+0.909
D	Ag^+	43x16	мол. стат.	22.159	-1.534	-0.134	+0.909
D	Ag^+	43x16	сильн. св.	22.159	-1.534	-0.272	+0.888

кристаллах ситуация кардинально отличается. Тогда небольшие отклонения в расположении ионов нанокристалла вблизи ядра дислокации от координат соответствующих ионов в макрокристалле, не должны, как нам представляется, приводить к существенному изменению характера локализации электронов вблизи линии дислокации. Однако для наносистем, содержащих < 1000 ионов, анализ локализации дислокационных состояний осложняется интерференцией с поверхностными состояниями этих систем. Один из путей ослабления этого нежелательного явления заключается в рассмотрении трансляционно-инвариантных вдоль линии дислокации наносистем, которые принято называть квантовыми нитями.

В настоящей работе рассчитывается электронная структура квантовой нити $\text{AgCl}:\text{I}$ с краевой дислокацией. Сначала рассматривалась квантовая нить без примесных ионов иода. Она представляла собой нанокристалл с бесконечным количеством слоев и содержащий 43 иона в слое (ранее в работе [6] рассматривался нанокристалл того же сечения и имеющий 8 слоев). Таким образом, элементарная ячейка квантовой нити содержала 86 ионов. Для простоты координаты этих ионов и поправки к диагональным элементам гамильтониана [6] были взяты из расчетных данных нанокристаллов того же сечения 43×16 . Для исследования корректности полученных таким образом данных сначала рассчитывались в приближении точечных поляризующихся ионов равновесные конфигурации нанокристаллов с краевой дислокацией с размерами 43×8 и 43×16 . Затем, как и в [6], самосогласованно в приближении сильной связи вычислялась электронная структура этих нанокристаллов. Координаты некоторых ионов вблизи линии дислокации для центральных слоев нанокристаллов и поправки к диагональным элементам гамильтониана приведены в таблице.

Из табл. следует, что при увеличении длины нанокристалла в 2 раза максимальные отличия в положении ионов вблизи линии дислокации составляют немногим более 0.1 Å . Эффективные заряды при самосогласовании изменяются незначительно. Более заметно изменяются поправки ΔW . Однако изменение максимального по абсолютной

величине значения ΔW составляет менее 0.1 эВ , что не может привести к кардинальной перестройке одноэлектронного энергетического спектра (имеются в виду максимальные отщепления дислокационных уровней). Таким образом, нанокристаллы из 8 и 16 слоев уже пригодны для исследования дислокационных состояний. Очевидно, что дальнейшее увеличение длины нанокристалла не может привести к существенному изменению ΔW . Тем не менее, модель бесконечной квантовой нити позволяет исключить нежелательную интерференцию дислокационных состояний с поверхностными состояниями торцевых слоев нанокристалла.

Дисперсионные кривые (рис. 1) и полная плотность состояний (рис. 2) квантовой нити рассчитывались несамосогласованно, с использованием данных самосогласованного расчета нанокристалла размером 43×16 . Для расчета полной плотности состояний была сделана адаптация метода тетраэдров [8] для одномерного случая. Как видно из рис. 2, ниже дна зоны идеального кристалла отсутствуют незаполненные состояния квантовой нити, а положения уровней заполненных состояний выше потолка валентной зоны идеального кристалла не превышает 0.2 эВ . Таким образом, полученные данные хоро-

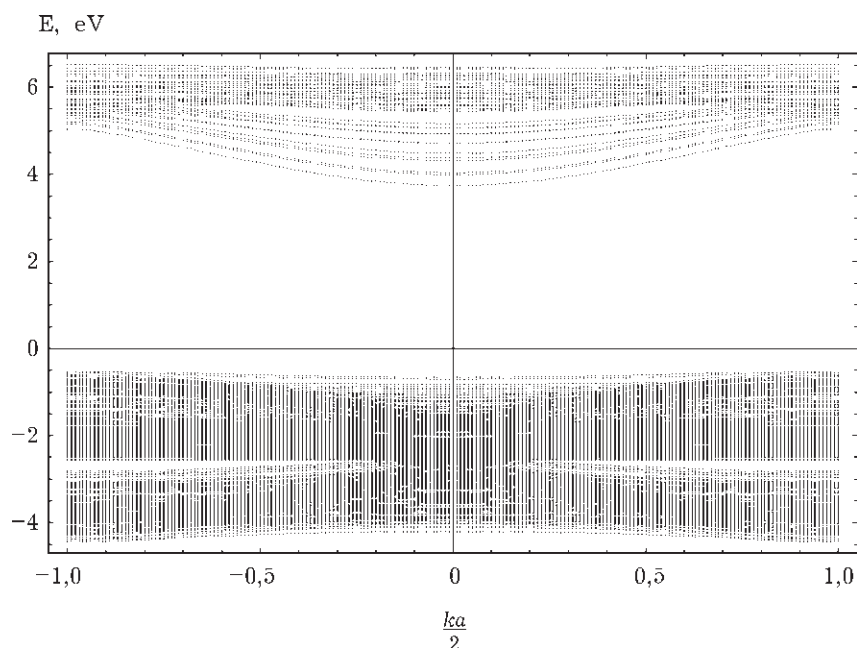


Рис. 1. Дисперсионные кривые квантовой нити AgCl. Энергия в эВ, ноль энергетической шкалы, как и на рис. 2 и 3 совмещен с постоянной muffin-tin потенциала [8]

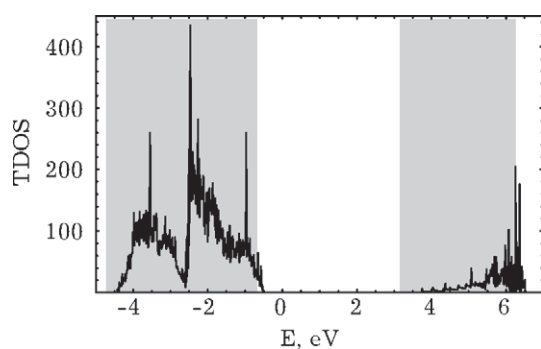


Рис. 2. Полная плотность состояний (в произв. ед.) квантовой нити AgCl. Серым выделены области зонных состояний идеального кристалла

по согласуются с результатами расчетов для нанокристалла с краевой дислокацией [6].

Далее, рассматривалась квантовая нить с расположенной вблизи линии дислокации иодной примесью замещения. Так как внедрение иодной примеси замещения в хлорид серебра приводит к небольшим смещениям ионов в дефектной области [2], то для простоты искажениями решетки вблизи примеси в этой работе мы пренебрегали. Методом рекурсий (один из вариантов метода функций Грина) в формулировке Нэкса [9, 10] рассчитаны локальные плотности состояний (ЛПС) для различных позиций иода вблизи линии дислокации. На рис. 3 приве-

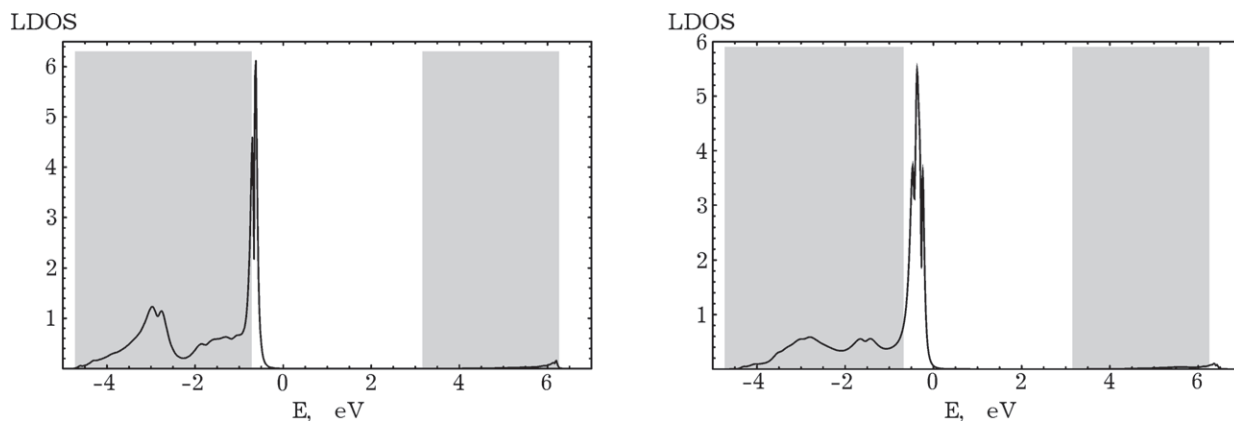


Рис. 3. ЛПС для иодной примеси в объеме кристалла (слева) и вблизи линии дислокации (справа). По вертикальной оси — ЛПС в произвольных единицах; по вертикальной оси — энергия, эВ

дены типичные ЛПС. Анализ полученных ЛПС показал, что связанные с примесью локальные уровни расположены в интервале 0.12—1.05 эв выше потолка валентной зоны.

Таким образом, при достаточно высокой плотности краевых дислокаций в AgCl и малой концентрации иодных примесей замещения (“одиночные иодные центры”) могут возникать довольно глубокие локальные уровни. Это обстоятельство следует учитывать при интерпретации электронно-дырочных процессов в галогенидах серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М. Наука. 1972. 399 с.
2. Тимошенко Ю.К., Домашевская Э.П., Латышев А.Н. // Физ. тверд. тела. 1986. Т. 28. № 7. С. 2191.
3. Тимошенко Ю.К., Шунина В.А. // Физ. тверд. тела. 2002. Т. 44. № 5. С. 853.
4. Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И. // Журнал научной и прикл. фотографии и кинематографии. 1991. Т. 36. С. 397.
5. Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И. // Журнал научной и прикл. фотографии и кинематографии. 1991. Т. 36. С. 43.
6. Тимошенко Ю.К., Шунина В.А. // Изв. Академии Наук. Сер. Физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 1035.
7. Masuda-Jindo. K., Van Hung Yu. Study of dislocations in nanoscale semiconductors by density functional molecular dynamics and lattice Green's function methods. In: Abstracts of Int. Conf. “Extended Defects in Semiconductors”, 2004, Chernogolovka, P. 24.
8. Farberovich O.V., Timoshenko Yu.K., Bugakov A.M., Domashevskaya E.P. // Sol. State Commun. 1981. V.40. №5. P.559.
9. Lehmann G., Taut M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1973. V. 57, P. 915.