

01;05;06

©1994 г.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Ю.Н.Шукин, К.К.Шварц

Рижский авиационный университет,

229019, Рига, Латвия

Институт физики АН Латвии, Саласпилс, Латвия

(Поступило в Редакцию 28 июля 1993 г.

В окончательной редакции 20 мая 1994 г.)

Представлены численные исследования электронной структуры и проводимости неупорядоченных бинарных полупроводников  $A_xV_{1-x}$  для различных композиций в рамках кластерного подхода. Развитый в последние годы кластерный подход, основанный на приближении когерентного потенциала (ПКП) с использованием теории многократного рассеяния и реалистичных аналитических потенциалов, дает обширную информацию по неупорядоченным средам в форме плотности электронных состояний (ПЭС), законов дисперсии, когерентных потенциалов, эффективных масс носителей заряда и проводимости.

Результаты этих теоретических исследований обсуждаются в связи с моделью ПЭС Коэна-Фритцше-Овшинского (КФО).

Рассматриваются проблемы минимальной металлической проводимости на основе подходов Кубо-Гринвуда и Таулеса.

Анализируются экспериментальные данные по электронным свойствам неупорядоченных  $Sb_xSe_{1-x}$  как объемных, так и пленочных.

### Введение

Явления переноса заряда в неупорядоченных материалах в различных физических условиях дают обширную информацию об их фундаментальных свойствах [1,2]. В частности, можно обнаружить очевидную корреляцию проводимости и деталей атомной структуры, характера связей, характера и типа внешнего воздействия [3]. Однако интерпретация экспериментальных результатов на уровне локальных взаимодействий сложна и требует серьезного анализа. Об этом свидетельствует существование многочисленных моделей механизмов проводимости. По характеру проводимости можно выделить ионную и электронную. Первая характерна для стекол, содержащих катионы щелочных металлов, которые и являются носителями заряда. При этом, как правило, изменяется структурная сетка. Вторая реализуется главным

образом в материалах с малой полярностью (или выраженной ковалентностью) связей. К их числу можно отнести многие элементарные полупроводники (Si, Ge, As, Se, Te, Sb) и многочисленные халькогенидные стекла ( $As_xS_{1-x}$ ,  $As_xSe_{1-x}$ ,  $Sb_xSe_{1-x}$  и т.д.). Говоря о механизмах проводимости, следует выделить две их группы, а именно 1) проводимость на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  (статическую) и 2) проводимость на переменном токе  $\sigma_{ac}$  (динамическую). Рассмотрение явлений проводимости требует ясных представлений об атомной структуре неупорядоченных материалов, их электронном спектре и фоновом спектрах и следовательно, является далеко не первым звеном в полномасштабном исследовании их физических свойств [4]. Если говорить об основных факторах, определяющих механизмы проводимости в неупорядоченном полупроводнике, то необходимо отметить следующие факты [5,6]: 1) можно считать доказанным, что ближний порядок в аморфных материалах и их кристаллических аналогах (если таковые имеются) почти одинаков; 2) "одинаковость" ближнего порядка объясняет сходство в электронной структуре аморфных твердых тел и кристаллов одного вещества; 3) можно также считать доказанным наличие в аморфных полупроводниках (в отличие от кристаллических) электронных состояний в запрещенной зоне. Однако природа, характер и количество состояний в запрещенной зоне до сих пор является предметом дискуссии. Согласно известной модели Коэна-Фрицше-Овшинского (КФО) [7], энергетическая щель в аморфных полупроводниках представляет собой псевдощель с пониженной плотностью электронных состояний, возникшей в результате перекрытия хвостов плотностей состояний валентной зоны и зоны проводимости. Наличие хвостов в плотности состояний в свою очередь объясняется нерегулярностью ближнего порядка аморфного полупроводника. Модель Мотта-Дэвиса (МД) [8] предполагает наличие вблизи середины запрещенной зоны компенсированных электронных состояний, обусловленных дефектами в атомной структуре, вакансиями, оборванными связями и т.д. Ясно, что вышеупомянутые модели по-разному интерпретируют процесс электронной проводимости. Принято считать, что модель КФО хорошо описывает аморфный кремний, а модель МД более пригодна для халькогенидных стекол. Существует и другой подход к проблеме. Согласно модели поляронов малого радиуса, выдвинутой Эмином [9], носители заряда в аморфных полупроводниках могут переходить в автолокализованное состояние. У этой модели есть также достижения в объяснении эффектов статической проводимости, термоэдс и холловской подвижности в некоторых халькогенных стеклах.

### Теория и моделирование

**Электронная структура.** Метод расчета электронной структуры основан на кластерном подходе, который получил развитие в работах авторов в последние годы [5,10-12]. Идея этого подхода заключается в рассмотрении неупорядоченного вещества как совокупности кластеров (малых фрагментов атомной структуры), погруженных в эффективную среду. Наиболее последовательно эту идею можно реализовать в рамках приближения когерентного потенциала (ПКП) [13,14].

Другая возможность в этом смысле может быть связана с применением более общего так называемого приближения эффективной среды [15]. Следует отметить, что оба приближения обычно применяются для жидких металлов [16,17] и бинарных сплавов [13] в "одноузельном" варианте ("одноузельное приближение") и обычно с использованием концепций приближения сильной связи [18,19]. В нашем подходе реализован неоднотельный вариант приближения контактного потенциала. Это очень важно с точки зрения сходимости ряда возмущений для функции Грина, где малым параметром разложения выступает обратное координационное число  $Z^{-1}$ . Таким образом, чем больше  $Z$ , тем лучше сходимость. Это означает, что с увеличением кластерного объема и значительным соответственно ростом  $Z$  этот метод "работает" гораздо лучше.

В качестве первого шага моделирования атомная структура на уровне ближнего и среднего порядков постулируется. Следующий шаг — построение "кристаллического" потенциала и введение  $MT$ -приближения ( $MT$  — muffin tin). Это осуществляется с помощью реалистических аналитических потенциальных функций [20,21]. Затем решается задача рассеяния электронной волны и получаются энергетически зависящие рассеивающие свойства одиночных  $MT$ -рассеивателей в форме фазовых сдвигов  $\delta_{lm}(E)$  и  $T$ -матрицу кластера в целом. Индексы  $l$  и  $m$  появляются в результате разложений функции в ряды по функциям Бесселя  $j_l$ , Ханкеля  $h_l$  и сферическим гармоникам  $Y_{lm}$ . Заметим, что введение  $MT$ -приближения потенциалов значительно упрощает решение задачи рассеяния, так как эта процедура симметризует потенциалы. Отметим, однако, что рассмотрение задачи рассеяния для потенциальных функций общего типа, не обладающих сферической симметрией в пределах кластерного объема, показало приемлимость  $MT$ -приближения для широкого класса неупорядоченных материалов, как металлов, так и полупроводников (12). В процедуре построения потенциалов также использовалось  $X\alpha\beta$ -приближение для обменно-корреляционного взаимодействия, что имеет существенные преимущества при описании бинарных материалов, так как параметры  $\alpha$  и  $\beta$  в этом приближении практически постоянны для различных элементов.

Как уже указывалось, моделирование неупорядоченного вещества заключается в представлении его как совокупности атомов или кластеров, погруженных в эффективную среду, с законом дисперсии  $E(\mathbf{K})$  и комплексным энергетически зависящим когерентным потенциалом  $\Sigma(E)$ , которые находятся самосогласованно в рамках приближения контактного потенциала. Основные соотношения следующие

$$\Sigma(E) = V_e + \langle T \rangle (1 + G_e \langle T \rangle)^{-1}, \quad (1)$$

$$N(E) = -(2/\pi) \ln \det \|G(E)\|, \quad (2)$$

$$G(E) = G_e + G_e \langle T \rangle G_e = \langle G \rangle, \quad (3)$$

$$\langle T(E, \mathbf{K}) \rangle = 0, \quad (4)$$

$$\Sigma(E) = V_e, \quad (5)$$

$$\langle G \rangle = G(E) = G_e. \quad (6)$$

Здесь (...) означает конфигурационное осреднение,  $V_e$  и  $G_e$  — потенциал и функция Грина эффективной среды,  $N(E)$  — интегральная плотность электронных состояний,  $T(E, \mathbf{K})$  —  $T$ -матрица кластера.

Условие (4) может быть переписано в виде

$$\langle T(E, \mathbf{K}) \rangle = \text{Sp } T(E, \mathbf{K}) = \int \langle \mathbf{K} | T(E, \mathbf{K}) | \mathbf{K} \rangle d\Omega_{\mathbf{K}}, \quad (7)$$

где

$$|\mathbf{K}\rangle = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\mathbf{K}) Y_{lm}(\mathbf{r})$$

и интегрирование выполняется по всем углам  $\mathbf{K}$ .

Соотношение (7) — условие самосогласования, которое позволяет получить закон дисперсии эффективной среды  $E(\mathbf{K})$ .

Вычисление плотности электронных состояний, основанное на соотношении (2), дается вариационной процедурой

$$\rho(E) = \delta N(E) / \delta E. \quad (8)$$

Кластерная концепция была успешно реализована как для монослоевых [10,11,22], так и для бинарных полупроводников [5,12,23]. В частности, принципиальной трудностью моделирования бинарных соединений  $A_x B_{1-x}$  является воспроизведение  $x$ . Казалось бы, можно просто рассмотреть электронные свойства большого кластера, принимая во внимание с абсолютной точностью особенности атомной структуры изучаемого состава. Но в рамках рассматриваемого приближения такое вычисление и трудоемко, и не оправдано. Как уже упоминалось, основной вклад дает ближний порядок. Но в случае бинарных соединений ближний порядок может существенно меняться от узла к узлу структурной матрицы. При этом статистика базисных кластеров определяет окончательную плотность состояний. Эта идея была подтверждена для неупорядоченной системы  $As_x Se_{1-x}$  [5,12,23]. Аналогичный цикл исследований был выполнен и для неупорядоченной системы  $Sb_x Se_{1-x}$ . Структурные единицы (кластеры) типа  $AB_3$ ,  $A_2B_2$ ,  $A_4$ ,  $A_3B_7$  и т.д. погружаются в эффективную среду. Чтобы воспроизвести заданное  $x$  системы  $A_x B_{1-x}$  необходимо найти наиболее вероятные статистические веса  $\alpha_i$  кластеров в этой системе, а именно

$$A_x B_{1-x} \sim \sum_{i=1}^N [A_{k_i} B_{l_i}], \quad (9)$$

где  $[A_{k_i} B_{l_i}]$  — символическое обозначение кластера;  $k_i, l_i$  — число атомов  $A$  и  $B$  в  $i$ -том кластере;  $N$  — число базисных кластеров.

Далее, для получения осредненных физических характеристик системы в целом необходимо использовать (как, например, для функции ПЭС) соотношения вида

$$\rho(E) = \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i \rho^i(E) \right) / \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i \right). \quad (10)$$

Аналогичное выражение может быть написано и для осредненного значения энергетической псевдощели  $E_g$ , т.е.

$$E_g = \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i E_g^i \right) / \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i \right). \quad (11)$$

Проводимостью. Следующий шаг в исследовании и моделировании — вычисление проводимости рассматривается как электронный дрейф в эффективной среде с дисперсионными характеристиками  $E(\mathbf{K})$  и  $\Sigma(E)$ , найденными ранее. Существуют две возможности оценки проводимости неупорядоченной системы. Одна из них представляется формулой Кубо-Гринвуда

$$\sigma_E(\omega) = (\pi\Omega/4\omega) \int [f(E) - f(E + \hbar\omega)] |D_E|^2 \rho(E) \rho(E + \hbar\omega) dE, \quad (12)$$

где  $f(E)$  — функция распределения Ферми-Дирака;  $D_{E',E} = \int_{\Omega} \psi_{E'}^* \nabla \psi_E d\mathbf{r}$ ;  $\psi_E(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r})$  — волновая функция, нормированная на 1 электрон в объеме  $\Omega$ ;  $\mathbf{K}$  — комплексный волновой вектор эффективной среды.

Закон дисперсии определяет свойства волновой функции  $\psi_{E(\mathbf{K})}(\mathbf{r})$  на изоэнергетической поверхности в  $\mathbf{K}$ -пространстве. Мнимая часть  $\mathbf{K}$  вызывает затухание электронной волны и связывается с отсутствием структурного дальнего порядка. Таким образом, модель проводимости в нашем подходе сводится к переносу электрона в эффективной среде с известным законом дисперсии, который был найден самосогласованно из расчетов электронной структуры в рамках приближения.

Для статической проводимости при  $T = 0$  из (12) получаем

$$\sigma_E(0) = (\pi\Omega/2) |D_E|^2 \rho^2(E). \quad (13)$$

Следует заметить, что  $\sigma_E(0)$  определяется исключительно характеристиками на ферми-уровне. Вторая возможность оценки проводимости вытекает из модели Таулеса [24], где потеря фазы электронной волны связывается со структурным разупорядочением и учитывается чисто феноменологически через длину когерентности  $\lambda$ . Комплексное волновое число  $K_R + i(1/2\lambda)$  в этой модели теперь может быть соотносено с вычисленным законом дисперсии  $E(\mathbf{K})$ . Тогда можно найти длину когерентности

$$\lambda = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\text{Im } K(E)\right)^{-1}$$

и, таким образом, получить аналоги (12) и (13) в виде

$$\sigma_E(\omega) = \left(\frac{16}{3}\right) \pi^2 \lambda \rho^2(E_F) \left[1 + \frac{\omega^2 \lambda^2}{4E_F}\right]^{-1}, \quad (14)$$

$$\sigma_E(0) = 16\pi^2 \lambda \rho^2(E_F)/3. \quad (15)$$

Оценка статической проводимости на основе (15) и (13) дает сравнимые результаты.

Наконец, необходимо уделить внимание также такой динамической характеристике электрона, как эффективная масса, что весьма нетривиально для неупорядоченной системы. Формально можно получить оценку эффективной массы на основе известного закона дисперсии  $E(\mathbf{K})$  в форме

$$m^* = (\partial^2 E / \partial K_R^2)^{-1}. \quad (16)$$

Краткий анализ этого параметра приведен ниже.

Электронная структура. Разработанный кластерный метод широко был использован в расчетах электронной структуры аморфных полупроводников и дал реалистичные сравнимые с экспериментом результаты [11,12,22,23]. Полная информация об электронном спектре представляется в виде ПЭС, законов дисперсии и когерентных потенциалов исследуемых материалов.

В данной работе подробно анализируются электронные свойства неупорядоченной системы  $Sb_xSe_{1-x}$ . Результаты вычисления парциальных ПЭС  $\rho^i$ , законы дисперсии  $\{E(K)\}$ ; и когерентные потенциалы  $\{\Sigma(E)\}$ ; для кластеров  $SbSe_3$  и  $Sb_2Se$  демонстрируются на рис. 1 и 2.

Пространственная однородность модельной эффективной среды в ПКП позволяет без проблем вычислять осредненные дисперсионные характеристики. Следует отметить, что дисперсионные кривые  $\Sigma(K)$  в обоих случаях (рис. 1, 2) сильно отличаются от параболического вида. Что касается  $\Sigma(E)$ -функций, то мы должны отметить их существенное убывание в области высоких энергий ( $> 0.5 Ryd$ ). Очевидно, что для высоких энергий условия борновского приближения для рассеяния работают гораздо лучше и роль эффективной среды в процессе рассеяния становится незначительной.

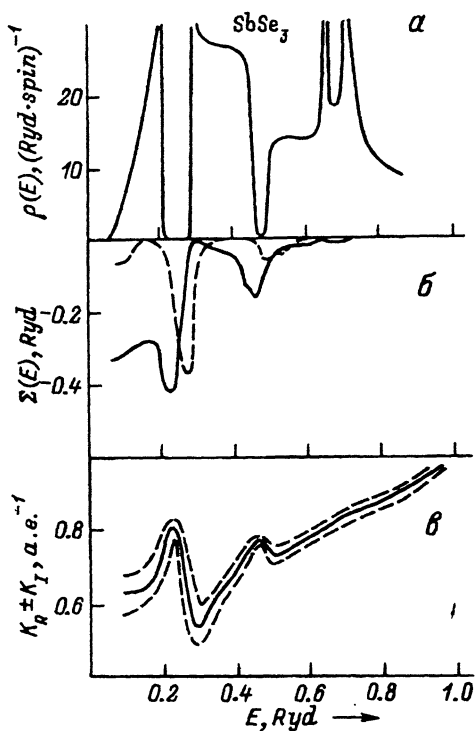


Рис. 1. Электронные свойства  $SbSe_3$  кластера.

$a$  — плотность электронных состояний;  $b$  — когерентный потенциал: сплошная линия —  $Re \Sigma(E)$ , штриховая —  $Im \Sigma(E)$ ;  $c$  — закон дисперсии: сплошная линия —  $K_R(E)$ , штриховой —  $K_I(E)$ .

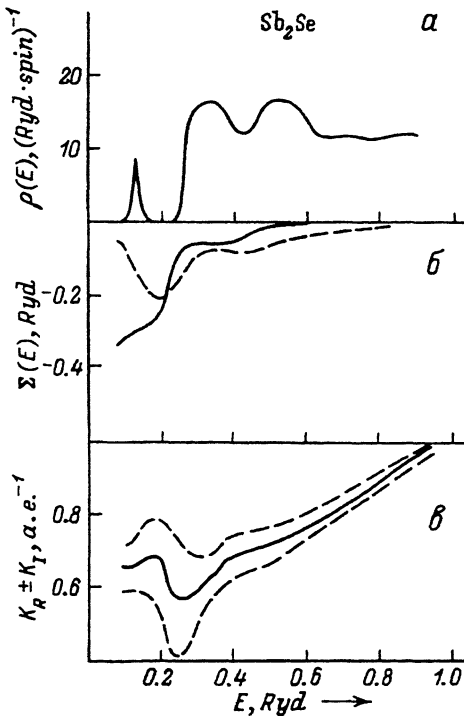


Рис. 2. Электронные свойства  $Sb_2Se$  кластера. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Численные исследования ПЭС неупорядоченной системы в зависимости от композиционного числа  $x$  предоставляют возможности предсказывать такие вероятные электронные и оптические характеристики, как  $E_g(x)$  (рис. 3), коэффициент поглощения  $\kappa(x)$  и т.д. Более того, из этих вычислений мы получаем вероятные кластерные композиции системы  $Sb_xSe_{1-x}$  для любого  $x$  (табл. 1).

Значительные изменения  $E_g$  наблюдаются для  $0.1 < x < 0.6$  (рис. 3), где штриховые линии обозначают область вероятных значений  $E$ . Здесь наибольшие значения  $E$  относятся к композициям чисто гомополярных кластеров (например,  $\{\alpha_1(Sb_4)\alpha_2(Se_3)\}$ ) и наименьшие — к композициям гетерополярных кластеров (например,  $\{\alpha_1(SbSe_3)\alpha_2(Sb_2Se)\}$ ). Эти два “предельных” случая фиксируют границы возможных изменений для любых  $x$ . Все промежуточные кластерные композиции, очевидно, также возможны, и некоторая соответствующая кластерной композиции величина  $E$  будет лежать в пределах интервала ее изменений при данном  $x$ . Таким образом, интервал  $0.1 < x < 0.6$  — область вероятных значительных структурных изменений системы  $Sb_xSe_{1-x}$  и при этом более равновесные структуры образуются из кластеров с преимущественно гетерополярными связями. Иначе, чем меньше  $E_g$ , тем больше статистический вес гетерополярных кластеров в исследуемой системе. Заметим, что моделирование системы  $As_xSe_{1-x}$  продемонстрировало аналогичные тенденции в изменении электронных свойств. Сплошная кривая на рис. 3 обоб-

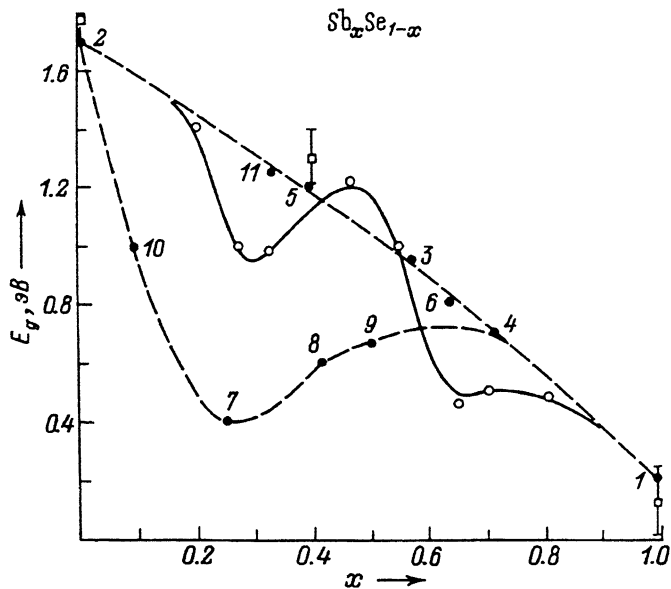


Рис. 3. Энергетическая псевдощель неупорядоченного  $Sb_xSe_{1-x}$ .

• — данный метод (теор.); ○ — Гербрер В. (эксп.); □ — [25-28] (эксп.).

щает экспериментальные данные по значениям энергетической щели  $E_g$ , полученные на основе измерений фундаментального края поглощения в широком диапазоне значений  $x$ . Эти экспериментальные данные были получены для аморфных пленок Sb-Se, которые напылялись в так называемой “послойной технологии”, когда, например, слой Se сменяет слой Sb и последующая диффузия устраняет первоначальную структурную неоднородность.<sup>1</sup> Наш анализ, в частности, показывает, что для  $0.2 < x < 0.4$  исследованные пленки  $Sb_xSe_{1-x}$  характери-

Таблица 1. Энергетическая псевдощель неупорядоченного  $Sb_xSe_{1-x}$  для различных кластерных композиций и композиционных чисел  $x$

Кластерная композиция	$x$	$E_g$ , эВ
$Sb_4$	0.00	0.20
$Se_3$	1.00	1.70
$(Sb_4)(Se_3)$	0.57	0.95
$(Sb_4)_2(Se_3)$	0.73	0.70
$(Sb_4)(Se_3)_2$	0.40	1.20
$Sb_2Se$	0.66	0.80
$SbSe_3$	0.25	0.40
$(Sb_2Se)(SbSe_3)$	0.42	0.60
$(Sb_2Se)_2(SbSe_3)$	0.50	0.66
$(Se_3)(SbSe_3)$	0.14	1.00
$(Se_3)(Sb_2Se)$	0.33	1.25

<sup>1</sup> В. Гербрер, Даугавпилский педагогический институт, Латвия (не опубли.).



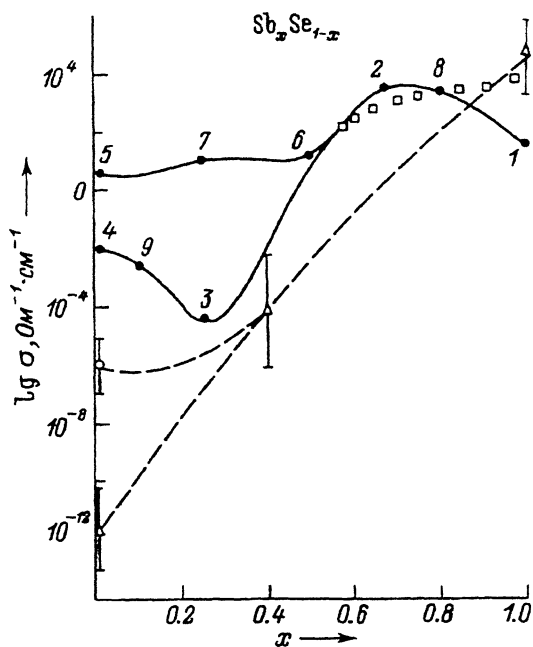


Рис. 4. Статическая проводимость неупорядоченного  $Sb_xSe_{1-x}$ .

● — данный метод (теор.); □ — [25] (эксп.); Δ, ○ — [26–28] (эксп.).

зуются главным образом гетерополярными структурными единицами. Но этот факт следует рассматривать как некоторый частный результат, соответствующий пленкам, полученным в вышеупомянутой технологии, т.е. с учетом конкретной предьистории изготовления. Любая другая технология может привести и к другому кластерному составу исследуемых образцов.

**П р о в о д и м о с т ь.** Анализ проводимости на постоянном токе для системы Sb–Se, основанный на результатах моделирования и обобщения экспериментальных данных, представлен на рис. 4 (табл. 2). Прежде всего следует обсудить некоторые особенности эксперимента. В работе [25] измерения проводимости объемного  $Sb_xSe_{1-x}$  ( $0.55 < x < 1.0$ ) обобщаются с учетом значительных температурных изменений (от 300 до 1000°C). Но температурный фактор практически

Таблица 2. Статическая проводимость неупорядоченного  $Sb_xSe_{1-x}$  для различных кластерных композиций и композиционных чисел  $x$

Кластерная композиция	$x$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lg \sigma$
$Sb_4$	1.00	$2.7 \cdot 10^1$	1.49
$Sb_2Se$	0.67	$3.5 \cdot 10^3$	3.54
$SbSe_3$	0.25	$6.2 \cdot 10^{-5}$	-4.21
$Se_7$	0.00	$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00
$Se_3$	0.00	$2.4 \cdot 10^1$	1.38
$(Sb_4)_3(Se_3)_2$	0.50	$2.5 \cdot 10^1$	1.42
$(SbSe_3)(Sb_4)_3(Se_3)_4$	0.25	$1.25 \cdot 10^1$	1.09
$(Sb_4)(Se_2Se)_2$	0.80	$3.5 \cdot 10^3$	3.54
$(Se_3)_2(SbSe_3)$	0.10	$0.5 \cdot 10^{-2}$	-2.30

не проявляется в используемом масштабе единиц измерения. Отличительной чертой экспериментальной информации по проводимости системы является скудость данных для  $x < 0.5$ . Кроме того, экспериментальные значения для проводимости Se, Sb и стехиометрического  $Sb_2Se_3$  известны с заметным разбросом. Результаты моделирования показывают хорошее согласие с экспериментальными данными для  $0.5 < x < 0.9$ . Аналогично поведению функции  $E_g(x)$  следует отметить и значительные изменения  $\sigma$  для  $0 < x < 0.55$ , вызванные теми же самыми причинами структурного многообразия системы  $Sb_xSe_{1-x}$ . Специальное внимание привлекает область малых  $x < 0.2$ , где наблюдается существенное расхождение экспериментальных и теоретических значений. С одной стороны, это связано со значительными вычислительными трудностями при расчетах в окрестности энергий вблизи энергетической псевдощели  $E_g$  для богатых селеном составов, где реальная плотность электронных состояний, по-видимому, очень мала. С другой стороны, следует отметить чрезвычайно парадоксальную ситуацию с экспериментальными данными по чистому селену. Это обстоятельство обусловлено его значительным полиморфизмом. Так, проводимость красного кристаллического и аморфного селена оценивается значениями  $10^{-10} - 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $18^\circ\text{C}$ ) [2,26]. Для серого (так называемого "металлического") селена значения удельной проводимости по литературным данным составляют  $12$  ( $18^\circ\text{C}$ ) и  $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  ( $200^\circ\text{C}$ ) [27,28]. Но в работе [27] мы можем встретить значение  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Для жидкого селена необходимо упомянуть значения  $1.2 \cdot 10^{-4}$  ( $425^\circ\text{C}$ ),  $10^{-3}$  ( $503^\circ\text{C}$ ),  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $632^\circ\text{C}$ ) [27]. Эти противоречивые на первый взгляд экспериментальные данные отражают объективное состояние исследований по селену. Таким образом, интерпретация различных физических свойств селена и обогащенных селеном соединений связана со значительными трудностями. Является принципиальным то, что в рамках развитого подхода поведение плотности состояний вблизи уровня Ферми аналогично КФО модели [29], т.е. характеризуется "размытой долиной" в плотности состояний с минимумом вблизи середины псевдощели. Это фундаментальное свойство приближения контактного потенциала в расчетах электронной структуры. Очень важно вычислять плотность состояний вблизи уровня Ферми точно. Но именно здесь рассматриваемое приближение имеет проблемы сходимости ряда возмущений [19].

Несмотря на все сложности, наше рассмотрение проводимости для малых  $x < 0.2$  не столь уж бесполезно. Оценка плотности состояний вблизи уровня Ферми, основанная на формуле (11), с использованием, например, значения  $\sigma \cong 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  дает значение  $N(E) \cong 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ , что является разумным и близко к известным данным [30].

Заключительные замечания нашего обсуждения будут посвящены комплексной характеристике электронного переноса как эффективной массе. Рассмотрение электрона как квазичастицы имеет некоторые особенности в условиях эффективной среды. С одной стороны, эффективная масса  $m^*$  носителя заряда непосредственно связана с законом дисперсии  $E(K)$  (см. (14)). Но, с другой стороны, это основная инерционная характеристика движения в пределах эффективной

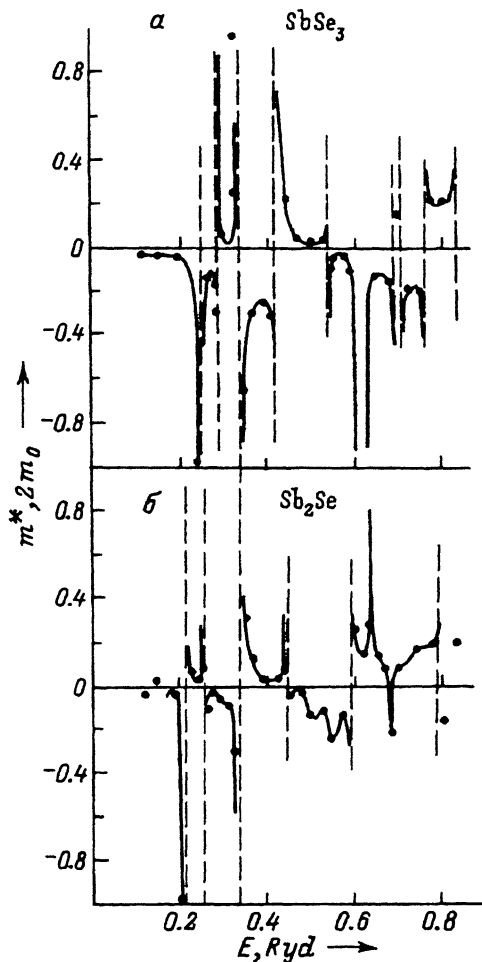


Рис. 5. Эффективные массы  $\text{SbSe}_3$  (а) и  $\text{Sb}_2\text{Se}$  кластеров (б). Точки — данный метод (расчет).

среды. Рис. 5 демонстрирует вычисления эффективной массы  $m^*$  для кластеров  $\{\text{SbSe}_3\}$  и  $\{\text{Sb}_2\text{Se}\}$ , полученные из вычислений законов дисперсии  $E(\mathbf{K})$ . Общая картина поведения  $m^*$  отражает статистический характер электронного переноса в  $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ , который обусловлен дисперсионной зависимостью  $m^*(E)$  и является следствием непараболичности поведения  $E(\mathbf{K})$  с явными признаками случайности. Эта случайность является следствием структурного (или, точнее, конфигурационного) многообразия локального порядка и определяется факторами эффективной среды. Ситуация здесь аналогична той, что наблюдается в многодолинных полупроводниках. Но здесь в неупорядоченном  $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$  мы имеем дело с некоторым статистическим распределением  $E(\mathbf{K})$  — долин в  $\mathbf{K}$ -пространстве. Теоретическое рассмотрение дисперсионных законов в общем случае беспорядка очень сложно, если

вообще возможно. Трудности здесь определяются корреляционными функциями распределения атомов в неупорядоченных структурах, которые весьма различны для конкретных неупорядоченных материалов. Некоторые частные результаты в этом направлении были получены для неупорядоченных систем в пределе "жидкого состояния", например, С. Эдвардсом [31] и для неупорядоченных сплавов замещения И.М. Лифшицем и др. [32]. Наши численные результаты свободны от любых предположений об атомных корреляциях и поэтому являются общими.

Таким образом, когда мы рассматриваем статистическое смешивание базисных структурных единиц (кластеров), происходит самоусреднение значений эффективных масс. Величина полученной усредненной эффективной массы  $m^*$  для определенной композиции  $x$  неупорядоченной системы  $A_xB_{1-x}$  должна рассматриваться как результирующая. Из наших вычислений, в частности, вытекает, что эффективные массы для вероятной зоны проводимости ( $E > 0,6Ryd$ ) имеют значение  $-0.4m_0 < m^* < 0.4m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона. Но при этом существуют и энергетические зоны, где значения  $m^*$  значительно больше.

Наши оценки не противоречат эксперименту [27]. Полный анализ этой проблемы выходит за рамки данной работы.

## Заключение

Рассчитанные самосогласованным образом дисперсионные характеристики неупорядоченной среды, такие как закон дисперсии и когерентный потенциал, очень редко представляются в работах по электронной структуре материалов. Кроме того, это важно для анализа и получения результатов по электронной проводимости. Опыт наших вычислений электронной структуры для неупорядоченных ковалентных твердых тел демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными и теоретическими расчетами других авторов.

Однако расчет проводимости составляет значительную проблему. Кроме того, сосуществование нескольких механизмов проводимости в халькогенидных материалах делает анализ весьма сложным и запутанным. Ясно также, что схема вычислений нуждается в уточнении для значений плотности электронных состояний в области энергии вблизи псевдощели. Прежде всего это касается обогащенных селеном композиций при  $x < 0.2$ . Но самым существенным результатом композиционного исследования является обнаружение значительных изменений  $E_g$  и  $\sigma$  для  $0.1 < x < 0.6$ , обусловленных структурными модификациями системы Sb-Se.

В заключение необходимо отметить, что аналогичные тенденции электронных свойств следует ожидать для широкого класса бинарных халькогенидов, таких как As-Se, Sb-Te, As-Te и т.д.

Авторы также благодарны А.Е. Киву, М.И. Клиньгеру и М. Торпу за обсуждение результатов работы на разных ее этапах.

Эта работа поддерживается Советом науки Латвии, грант № 90.892.

- [1] *Иоффе А.Ф.* Избранные труды. Л.: Наука, 1975. Т. 2. С. 375-396.
- [2] *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные некристаллические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
- [3] *Rao K.J., Mohan R.* // Sol. Stat. Comm. 1984. Vol. 39. P. 1065-1068.
- [4] *Шунин Ю.Н., Шварц К.К.* Препринт ИФ АН ЛатвССР. ЛАФИ-154. Саласпилс. 1989. 97 с.
- [5] *Шунин Ю.Н., Шварц К.К.* // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 6. С. 1049-1053.
- [6] *Шунин Ю.Н.* Канд. дис. Саласпилс, 1991. 94 с.
- [7] *Cohen M.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R.* // Phys. Rev. Lett. 1964. Vol. 22. P. 1065-1067.
- [8] *Davis E.A., Mott N.F.* // Phil. Mag. 1970. Vol. 22. P. 903-911.
- [9] *Emin D.* Electronic and Structural properties of Amorphous Semiconductors / Es. P. G. LeComber. J. Mort. London; New York: Academic Press, 1973. P. 261-289.
- [10] *Шварц К.К., Шунин Ю.Н.* Физика стеклообразного состояния/ Под ред. Ю.Р. Закиса. Рига, 1985. С. 5-50.
- [11] *Shuhin Yu.N., Shvarts K.K.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. Vol. 135. P. 15-36.
- [12] *Shuhin Yu.N., Shvarts K.K.* Latv. // J. Phys. Techn. Sci. 1991. N 3. P. 3-29.
- [13] *Soven P.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 156. P. 809-813.
- [14] *Yonezawa F.* // Progr. Theor. Phys. 1968. Vol. 40. P. 734-803.
- [15] *Roth L.M.* // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9. P. 2476-2587.
- [16] *Yonezawa F., Roth L.M., Watabe M.* // J. Phys. F. 1975. Vol. 5. P. 435-444.
- [17] *Asano S., Yonezawa F.* // J. Phys. F. 1980. Vol. 10. P. 75-82.
- [18] *Economou E.N.* Green's Function in Quantum Physics. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1983. 315 p.
- [19] *Ehrenreich H., Schwartz L.* // Sol. St. Phys. New York: Academic Press, 1976. Vol. 31. P. 150-255.
- [20] *Шунин Ю.Н.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук. 1980. № 2. С. 76-80.
- [21] *Шунин Ю.Н.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук. 1981. № 2. С. 73-77.
- [22] *Шунин Ю.Н., Шварц К.К.* // ЖСХ. 1986. Т. 27. С. 143-147.
- [23] *Шунин Ю.Н., Шварц К.К.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук. 1990. № 2. С. 38-56.
- [24] *Thouless D.J.* // Phil. Mag. 1975. Vol. 32. P. 877-886.
- [25] *Губская Г.Ф., Евфимовский П.В.* // Журнал неорган. хим. 1962. Т. 7. С. 2782-2791.
- [26] *Мотт Н.Ф., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 664 с.
- [27] Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник / Под ред. А.В. Новоселова и др. М.: Наука, 1979. 340 с.
- [28] *Баранский П.И., Клочков В.П., Потычневич И.В.* Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
- [29] *Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кайпер Р. и др.* Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М., Наука, 1981. 384 с.
- [30] Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродского. М.: Мир, 1982. 420 с.
- [31] *Edwards S.F.* // Phil. Mag. 1961. Vol. 6. P. 617-620.
- [32] *Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 182. 358 с.