

УДК 539.2:538.915

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ СИСТЕМЫ Ni—P

В. С. Степанюк, Б. Л. Григоренко, А. А. Кацнельсон, А. Сас,  
О. В. Фарберович

(кафедра физики твердого тела)

Сделана попытка проследить динамику изменения электронной структуры системы Ni—P при увеличении концентрации фосфора. Показано влияние изменений, происходящих на 1-й и 2-й координационных сферах на электронную структуру исследуемой системы.

### Введение

Интересные свойства аморфной системы Ni—P, обуславливающие широкие возможности использования в технике, стимулируют изучение электронной структуры этого соединения. В ранних теоретических работах, основанных на методе жестких зон [1, 2], было выяснено, что увеличение концентрации фосфора приводит к переносу заряда от P к Ni, т. е. заполнению  $d$ -зоны никеля. В работе [3] проведен несамосогласованный расчет методом ККР в приближении когерентного потенциала системы  $Ni_{14}P_{26}$ , моделирующей стекло как разупорядоченный сплав. Получено, что переноса заряда от металлоида к металлу практически нет. Подобный результат получен в работе [4], в которой был проведен расчет электронных структур кристаллической ( $Ni_3P$ ) и аморфной ( $Ni_{12}P_6$ ) систем методом ОЛКАО. Расчет методом ЛМТО системы  $Ni_3P$  [5] показал, что существует сильный перенос заряда от фосфора, приводящий к заполнению  $d$ -зоны никеля. Экспериментальные исследования [6—8] указывают на слабое изменение заряда и на наличие дырок в  $d$ -зоне никеля. Такой же результат был получен методом дискретного варьирования в работе [9], где показано, что фосфор нельзя рассматривать как донор заряда, но при взаимодействии с Ni он играет значительную роль в формировании электронной структуры. Таким образом, исследования электронной структуры системы Ni—P во многом противоречивы.

Одним из важных вопросов физики аморфного состояния является влияние на расчет электронной структуры атомов за первой координационной сферой [8]. В данной работе поставлена цель выяснить, как изменения, происходящие на 1-й и 2-й координационных сферах, влияют на электронную структуру системы Ni—P. Для решения этой задачи была проведена серия расчетов методом  $X_{\alpha}$ -PW (рассеянных волн) для кластеров (ГЦК, ОЦК) [10].

### Результаты расчетов и их обсуждение

1. Кластеры  $Ni_1Ni_{12}Ni_6$  и  $P_1Ni_{12}Ni_6$ . В данной работе была сделана попытка проследить динамику изменения электронной структуры системы Ni—P при увеличении концентрации фосфора. На первом этапе исследований проведены расчеты электронной структуры кластера  $Ni_1Ni_{12}Ni_6$ , моделирующего идеальный кристалл Ni (ГЦК). Полученная плотность состояний хорошо согласуется с результатами зонных расчетов (см., напр., [4, 11]), что говорит о возможности применения данного кластера для моделирования точечного дефекта. Расчет кластера  $P_1Ni_{12}Ni_6$  дает возможность судить об изменениях, происходящих в электронной структуре кристалла Ni при внедрении в него атома фосфора.

Из анализа парциального состава уровней для кластера  $Ni_1Ni_{12}Ni_6$  можно сделать вывод, что в образовании области состояний ниже уровня Ферми определяющую роль играют  $d$ -электроны никеля.

Верхние валентные состояния в кластере  $P_1Ni_{12}Ni_6$  (рис. 1) образованы в основном  $d$ -электронами никеля с небольшим вкладом  $p$ -состояний фосфора. Состояния, находящиеся чуть выше уровня Ферми, образованы  $p$ -состоянием фосфора. Плотность состояний для Ni в  $P_1Ni_{12}Ni_6$  изменяется слабо по сравнению с чистым Ni.

2. Кластеры  $P_1Ni_{12}Ni_6$  и  $P_1Ni_{12}P_6$ . Если принять, что ближний порядок в кристалле и аморфной системе сходны, то можно считать, что изменения в электронной структуре происходят на более далеких расстояниях, нежели 1-я координационная сфера, от центрального атома.

Ранее методом молекулярной динамики [12] было показано, что в аморфной системе Ni—P не существует пар P—P на ближайших расстояниях, т. е. атом фосфора окружен атомами Ni. Поэтому в данной работе при исследовании в кластерном приближении электронной структуры Ni—P выбирались кластеры с центральным атомом P в

окружении никеля. Для понимания процессов, происходящих при изменении ближайшего окружения атома фосфора и симметрии кластера, нами была проведена серия расчетов плотностей состояний для кластеров  $P_1Ni_{12}Ni_6$ ,  $P_1Ni_{12}P_6$  (ГЦК),  $P_1Ni_8P_6$  (ОЦК).

Сравнение полученных результатов для кластера  $P_1Ni_{12}Ni_6$  с экспериментальными данными говорит об удовлетворительном согласии наших расчетов с экспериментом [8].

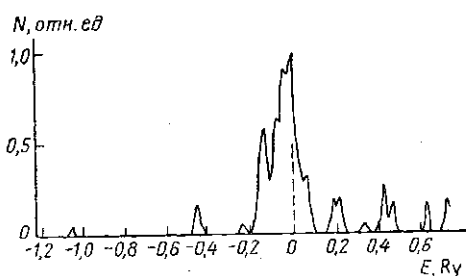


Рис. 1

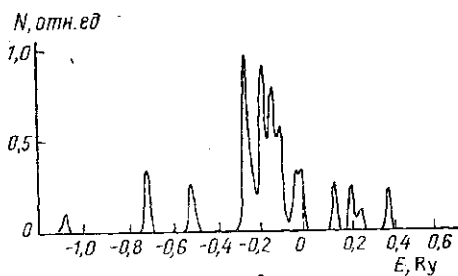


Рис. 2

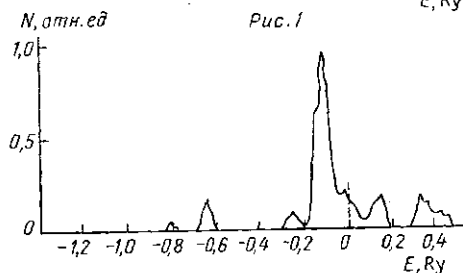


Рис. 3

Сравнение плотностей состояний для кластеров одинаковой симметрии и разного состава на 2-й координационной сфере (см. рис. 1 и 2) показало, что при увеличении концентрации фосфора значительно увеличивается вклад  $p$ -состояний фосфора в валентной области, т. е. валентные состояния образованы путем гибридизации  $p$ -состояний фосфора и  $d$ -состояний никеля. Состояния над уровнем Ферми в основном формируются  $p$ -состояниями фосфора. Перетекания заряда от фосфора к никелю и наоборот нет.

3. Кластеры  $P_1Ni_{12}P_6$  (ГЦК) и  $P_1Ni_8P_6$  (ОЦК). Сравнивая плотности состояний для кластеров  $P_1Ni_{12}P_6$  (рис. 2) и  $P_1Ni_8P_6$  (рис. 3), можно видеть, что при переходе от  $P_1Ni_{12}P_6$  к  $P_1Ni_8P_6$  влияние  $p$ -состояний фосфора заметно увеличивается. Так, например, в кластере  $P_1Ni_8P_6$  пик плотности состояний при  $-0,25$  Ry ниже энергии Ферми обусловлен  $p$ -электронами фосфора, в то время как в  $P_1Ni_{12}P_6$  вклад в это состояние вносили  $d$ -электроны никеля. Перетекание заряда от P к Ni в кластере  $P_1Ni_8P_6$  также не наблюдается.

Таким образом, из проведенных расчетов можно сделать следующие выводы: фосфор нельзя рассматривать как донор электронов, но он играет значительную роль в формировании электронной структуры системы Ni—P; состояния в валентной области образованы  $d$ -состоянием никеля и  $p$ -состоянием фосфора; изменения, происходящие на расстояниях больших, чем 1-я координационная сфера, как при сохранении симметрии, так и при ее нарушении существенно влияют на валентную область Ni—P, что указывает на существенную роль среднего порядка в формировании аморфной системы Ni—P.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagel S. R., Tauc J.//Phys. Rev. Lett. 1975. 35. P. 380. [2] Pease D. A., Hayes G. H. et al.//J. Non-Cryst. Sol. 1984. 62. P. 1359. [3] Khanna S. N., Ibrahim A. K., McKnight S. W., Bansil A.//Solid State Comm. 1985. 55. P. 223. [4] Ching W. Y.//Solid State Comm. 1986. 57. P. 385. [5] Jaswal S. S.//Phys. Rev. 1986. B34. P. 8937. [6] Tuan Y. S., Toth L. E.//J. Electron. Mater. 1974. 3. P. 791. [7] Lashmore D. S., Bennet L. H., Schone H. E. et al.//Phys. Rev. Lett. 1982. 48. P. 1760. [8] Szasz A., Koinok Y., Belin E.//Solid State Comm. 1987. 64. P. 775. [9] Press M. R., Khanna S. N., Jena P.//Phys. Rev. 1987. B36. P. 5446.

УДК 536.631

## ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИОННО-ДЕсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПЛЕНКЕ VO<sub>2</sub>

С. Ю. Виниченко, Н. Л. Левшин, С. Ю. Поройков

(кафедра общей физики для химического факультета)

Исследовалось влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на эффект переключения в пленках двуокиси ванадия. Обнаружено, что напряжение переключения возрастает при адсорбции донорных молекул и снижается в результате УФ-облучения.

Экспериментальные и теоретические исследования S-образных вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленок двуокиси ванадия были проведены в [1—3]. В соответствии с моделью «критической температуры» [1] при приложении к образцу VO<sub>2</sub> электрического напряжения по нему протекает электрический ток, плотность которого выше в дефектных областях, обладающих повышенной проводимостью. Эти области сильнее разогреваются током, их проводимость растет и, наконец, при достижении критической температуры происходит фазовый переход полупроводник—металл, который и приводит к переключению. Эффект переключения в пленках VO<sub>2</sub> получил практическое применение при разработке новых типов генераторов, терморезисторов и т. д. [4]. Ранее нами было обнаружено влияние адсорбции донорных молекул на фазовый переход полупроводник—металл в пленках VO<sub>2</sub> [5]. Поэтому адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности образца могут оказывать существенное влияние на эффект переключения и, следовательно, на работу различных устройств на основе двуокиси ванадия. Все предыдущие исследования эффекта переключения были проведены на воздухе. В настоящей работе мы провели исследование влияния адсорбционно-десорбционных процессов на напряжение переключения в пленке VO<sub>2</sub> в вакууме.

Исследовались поликристаллические пленки VO<sub>2</sub> толщиной ~0,3 мкм на сапфировых подложках. Для проведения электрофизических измерений на пленку VO<sub>2</sub> были напылены алюминиевые контакты; расстояние между ними составляло 7 мм. Для ограничения токов через образец в момент переключения последовательно с образцом включалось балластное сопротивление R<sub>b</sub>=56 кОм. ВАХ изучались в квазиравновесных условиях. Увеличение постоянного напряжения, подаваемого на образец и балластное сопротивление, происходило со скоростью 5 В·мин<sup>-1</sup>. Напряжение на образце измерялось вольтметром В7-16. Исследования проводились в вакууме ~10<sup>-5</sup> мм рт. ст. Температура образца во время измерений поддерживалась равной 300±±0,01 К. В качестве модельных адсорбатов были выбраны донорные молекулы H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, ацетилацетон и акцепторные молекулы кислорода. Все адсорбаты перед напуском в рабочую ячейку тщательно очищались от примесей. После прогрева в вакууме в течение 1 ч при температуре T<sub>1</sub>=390 К или T<sub>2</sub>=440 К образец остывал до комнатной температуры, затем проводился напуск паров адсорбата в рабочую ячейку на 15—20 ч. Перед измерением ВАХ образец вакуумировался в течение 1 ч.

На рис. 1 представлены типичные ВАХ пленок VO<sub>2</sub>. Исходная ВАХ была получена после длительного выдерживания пленки VO<sub>2</sub> в парах воды. Прогревы в вакууме при T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>, приводящие к десорбции с поверхности образца молекул воды, снижали напряжение переключения U<sub>n</sub> соответственно на 3 и 6 В. По данным, полученным с помощью эффекта поля, на поверхности исследованных пленок с объемной проводимостью n-типа присутствовал слой инверсионной проводимости p-типа. Аналогичные ВАХ были получены после выдерживания дегидратированного образца в парах других донорных молекул и последующего прогрева пленки в вакууме при температурах T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>. Выдерживание образца в атмосфере акцепторных молекул кислорода не влияло на величину U<sub>n</sub>, что коррелирует с данными работы [5], где адсорбция кислорода также не оказывала влияния на фазовый переход полупроводник—металл в пленке VO<sub>2</sub>. Увеличение температуры прогрева образца с T<sub>1</sub> до T<sub>2</sub> увеличивало влияние ад-