

Моделирование гипервалентных конфигураций, пар с переменной валентностью, деформированной структуры и свойств a -S и a -As₂S₃

© С.А. Дембовский, А.С. Зюбин, Ф.В. Григорьев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
117907 Москва, Россия

(Получена 13 февраля 1998 г. Принята к печати 23 февраля 1998 г.)

Проведено квантово-химическое моделирование структуры, параметров стабильности и электронного строения дефектов (деформационных, топологических, связевых) в a -S и a -As₂S₃. Установлено положение в запрещенной зоне локализованных состояний, соответствующих дефектам, в том числе возбуждаемых светом с энергией $\hbar\omega \leq E_g$. Показано, что общепринятая концепция пар с переменной валентностью (VAP) требует пересмотра по крайней мере в рассматриваемом случае, поскольку образование пары разделенных заряженных точечных дефектов типа C_3^+ и C_1^- требует слишком больших энергетических затрат. С другой стороны, по аналогии с a -Se, показано, что центры, соединенные сильной связью, могут сосуществовать в виде жестких VAP-диполей. Обнаружено существование нежестких метастабильных гипервалентных конфигураций (ГВК) в форме ГВК-диполей, которые нейтральны и диамагнитны в основном состоянии и лежат на шкале энергии ниже C_1^0 . Дефекты типа гипервалентных конфигураций дают возможность не только объяснить повышение координационного числа в некристаллическом состоянии по сравнению с их кристаллическими аналогами, но и обсудить ряд свойств, которые обусловлены такими дефектами. Обсуждается влияние ГВК и VAP-диполей на свойства стеклообразных полупроводников, в том числе их роль в фотоиндуцированных эффектах.

Как правило, дефекты определяют свойства не только кристаллических полупроводников, но и некристаллических — халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), открытых Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой. До введения представления о химико-связевых дефектах рассматривались флуктуации параметров некристаллической структуры, которые были связаны Губановым с локализованными состояниями в запрещенной зоне [1]. Особая роль при этом отводилась, по Овшинскому [2], LP-электронам. После гипотезы Андерсона об эффективной отрицательной корреляционной энергии на U^- -центрах [3], введенной для объяснения отсутствия сигнала ЭПР и закрепления уровня Ферми в ХСП, стало возможным ввести представление о дефектах D^+ , D^- и D^0 [4] и даже о конкретных дефектах химической связи типа пар с переменной валентностью (VAP) с перекоординированными и недокоординированными атомами, например, состояние C_3^+ , C_1^- в Se, более стабильных, согласно [5], по сравнению с C_3^0 (C_1^0), где C — атом халькогена (верхний индекс — заряд, нижний индекс — координационное число). При этом неявно предполагалось, что существенные затраты энергии, необходимые для создания C_n^+ и сопоставимые с потенциалом ионизации, компенсируются взаимодействием с окружением; в частности C_1^+ стабилизируется, образуя связь с ближайшими цепочками (C_3^+). Это предположение приводит к очень существенной переоценке стабильности положительно заряженных дефектов, на что впервые указано в [6]. Были введены представления о мягких атомных конфигурациях, которые объясняли наличие U -центров [6,7a].

Имеются и другие модели дефектов, на которые научное сообщество почти не обращает внимания, основанные на гипервалентных и, в частности, трехцентровых связях (ТЦС) [8], которые интенсивно разрабатывались

последние 20 лет одним из авторов [9–14], в том числе они моделировались в виде гипервалентных конфигураций (ГВК), нейтральных и диамагнитных в основном состоянии [15,16].

Непосредственным доказательством существования ГВК является то, что в соответствии с рентгеновской дифракцией во многих ХСП координация Z_1 больше валентности, например, в пластических a -S и в a -Se $Z_1 > 2$ ($2.1 \div 2.2$) [17], что формально соответствует $\sim 20\%$ атомов с $Z_1 = 3$, и поэтому VAP ($Z_1 = 2$) не могут объяснить увеличение $Z_1 > 2$. Именно из этого исходил автор [9], когда впервые связал $Z_1 > 2$ в a -Se с ТЦС. Материалы a -S и a -Se не являются единственными ХСП, имеющими величину Z_1 , превышающую валентность. Такие сведения есть еще и для As₂X₃ (X обозначает S, Se, Te), l -Te [17,18], что указывает на большую распространенность ГВК в макроскопических ($> 1\%$) концентрациях, намного превосходящих концентрацию VAP ($< 10^{17}$ см⁻³). Дефекты ГВК в виде ТЦС были использованы для объяснения безразрывного механизма переключения связей при атомном транспорте [8,9], фотоструктурных превращений [10], парамагнетизма, в том числе фотопарамагнетизма [10], первого острого дифракционного пика [19], для объяснения фотоиндуцированной анизотропии и гиротропии [12,13], так как они имеют симметрию точечной группы C_1 и поэтому полярны и хиральны [12]; для объяснения как избыточной $\Delta S_0 > 0$ ($0 < T < T_g$) [20], так и конфигурационной энтропии $\Delta S_c > 0$ ($T_s < T < T_m$) [21] и т.д. Дефекты типа ГВК были подтверждены в a -Se расчетами в рамках функционала локальной плотности [22], а в a -Se [15] и GeS₂ [16] — квантово-химическим моделированием. ГВК обнаружены при квантово-химическом моделировании также в g -SiO₂ [23], GeO₂ [24], B₂O₃ [25], а ТЦС — в g -SiO₂ [26] и a -SiH [27].

Дадим расширенное определение дефекта как всего, что отличает некристаллическое вещество от соответствующего кристалла в ближнем порядке (межатомные расстояния, валентные углы), среднем порядке (СП), в том числе в так называемом ближнем СП (торсионные углы), по классификации [28]. Тогда в рамках этого определения можно выделить две основные группы. В первую войдут:

1. Деформационные дефекты (межатомные расстояния, валентные и торсионные углы).
2. Топологические дефекты — цепи и кольца с разным числом атомов или структурных полиэдров — C_N .
3. Неправильные (или гомополярные) связи As–As и S–S в As_2S_3 .

Общей чертой дефектов 1–3 является сохранение типа химической связи — координации Z_1 и валентности.

Во вторую группу входят химико-связевые дефекты. Большинство из этих дефектов в ХСП на квантово-химическом уровне ранее не изучались или, как в случае VAP, моделировались давно и только для Se [29,30] и не подтвердили существование U^- -центров [30]. Поиска дефектных структур типа ГВК не проводилось. В научной литературе царит произвол при описании дефектов типа VAP и их трансформаций в процессах и приписывание им почти любых свойств, особенно в сложных веществах типа As_2S_3 . Еще меньше научное сообщество знакомо с дефектами типа ГВК. В настоящей работе будут промоделированы дефекты 1-го и 2-го типов в a -S и a - As_2S_3 и сопоставлены со свойствами ХСП. Моделирование проводилось с использованием полуэмпирических методов MNDO для a -S и PM3 для a - As_2S_3 в рамках кластерного приближения, опробованного в работах [15,16]. Этот подход дает удовлетворительное описание структурных и энергетических характеристик a -S и может быть использован для качественного и полуквантитативного моделирования дефектов в ней.

1. Моделирование дефектов

1.1. Деформационные дефекты

1.1.1. Растяжение связей. В этой части моделируются дефекты, возникающие вследствие флуктуаций длин связи, валентных и торсионных углов. С этой целью исходные кластеры, представляющие собой в случае a -S цикл S_8 и цепочку HS_7H , а в случае a - As_2S_3 — кольцо типа C_6 , подвергались деформации путем увеличения расстояния между концевыми атомами соответствующих кластеров. Зависимость энергии, необходимой для деформации, от величины относительного удлинения показана на рис. 1.

1.1.2. Моделирование мягких и многоямных потенциалов. Изменение свойств локального атомного потенциала при значительном растяжении связей было исследовано для a -S. Результаты такого исследования,

предпринятого в [26] для g - SiO_2 , демонстрируют возможность образования при достаточно сильном растяжении связи локальных мягких и многоямных потенциалов с участием ТЦС. При фиксированном расстоянии r_{1-3} (рис. 2) изменялось расстояние r_{2-3} . В случае, если $r_{1-3} \cong r_{1-3}^{(0)} = 3.13 \text{ \AA}$, (кривая 1), то зависимость потенциальной энергии от расстояния r_{2-3} оказывается почти такой же, что и для обычной ковалентной связи. При увеличении расстояния r_{1-3} минимум энергии в равновесном положении повышается, а локальная константа упругости уменьшается. При такого рода моделировании мягких потенциалов необходимо принимать во внимание возможность перехода из синглетного состояния в триплетное, так как при сильно растянутой связи оно может стать более выгодным. В этом случае зависимость потен-

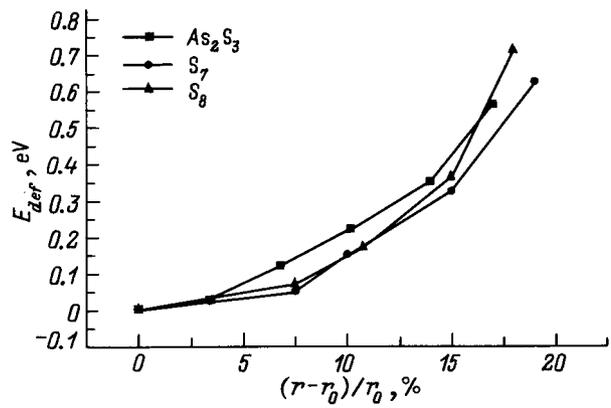


Рис. 1. Энергия деформации E_{def} в кольце S_8 и цепочке S_7 в сере и в кольце C_6 в сульфиде мышьяка в зависимости от относительной деформации $(r - r_0)/r_0$ (r и r_0 — размеры кластера в растянутом и нерастянутом состояниях).

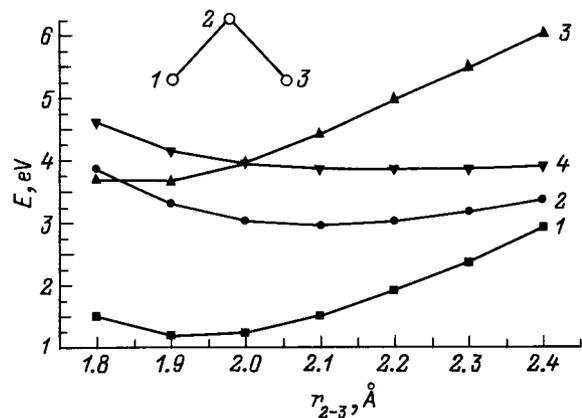


Рис. 2. Энергия образования кластера E в зависимости от расстояния между ближайшими атомами серы r_{2-3} при значениях r_{1-3} , Å: 1 — 3.13; 2, 3 — 4; 4 — 4.2. Демонстрируется уменьшение локального коэффициента упругости при увеличении r_{1-3} . Кривые 1, 2, 4 соответствуют синглетным состояниям, 3 — триплетному. Возможность перехода из синглетного в триплетное состояние при изменении r_{2-3} иллюстрируется пересечением кривых 3 и 4.

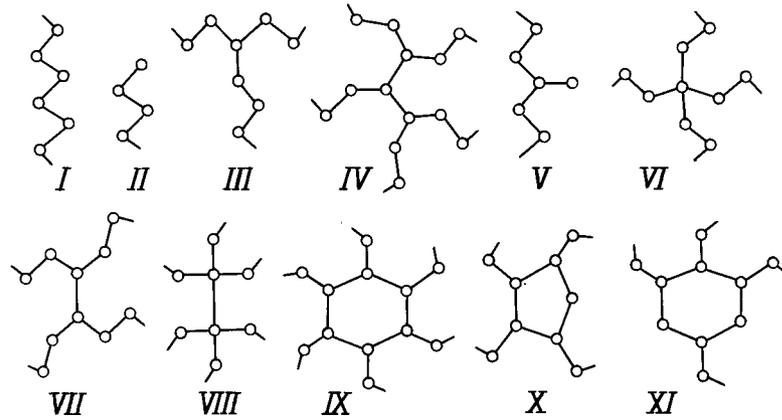


Рис. 3. Схематическое изображение различных дефектов в некристаллической сере. Для конфигурации V (VAP-d) заряды $Z(C_n)$ в единицах элементарного заряда, порядки связи Q и длины связи r в Å для центров C_3^+ , C_1^- и C_2^0 равны соответственно: $Z(C_3^+) = 0.36$, $Z(C_1^-) = -0.25$, $Z(C_2^0) = -0.1$; $Q(C_3^+ - C_1^-) = 1.22$, $Q(C_3^+ - C_2^0) = 0.77$; $r(C_3^+ - C_1^-) = 1.86$, $r(C_3^+ - C_2^0) = 2.02$.

циальной энергии от расстояния r_{2-3} имеет несколько локальных минимумов (см. рис. 2 и подпись к нему).

1.1.3. Низкоэнергетические дефекты. Были исследованы низкоэнергетические возбуждения в структуре $a\text{-As}_2\text{S}_3$, такие как инверсия атома As, находящегося в вершине структурной пирамиды AsS_3 , и вращение "мостикового" атома серы вокруг оси, образованной атомами As. Инверсия, величина энергетического барьера для которой составляет 0.4 эВ, может отвечать за наличие пика на кривой тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \chi$ при частотах $\cong 400 \div 1000$ кГц. Частота перехода атома As из одного положения в другое попадает в частотный интервал, на котором наблюдается пик $\text{tg } \chi$ [31]. Вращение мостикового атома серы осуществляется с незначительным барьером порядка сотых долей эВ.

1.2. Гомополярные связи в $a\text{-As}_2\text{S}_3$

В $a\text{-As}_2\text{S}_3$ концентрация "неправильных" связей As–As и S–S, определенная по данным ИК спектроскопии, достигает 5–6% [32]. Моделирование таких связей проводилось в кластере, представляющем собой кольцо C_6 . При этом внутренний атом серы и атом мышьяка менялись друг с другом местами, так что две связи As–S переходили в связи S–S и As–As. Согласно полученным результатам, образование связей S–S и As–As требует $\cong 0.7$ эВ, что близко к значению 0.5 эВ, приведенному в работе [33].

1.3. Топологические дефекты

Причиной различий в строении $a\text{-S}$, $a\text{-As}_2\text{S}_3$ и соответствующих кристаллов является существование в ХСП различных структурных элементов. Ими являются циклы C_N с различным количеством атомов, преимущественно с $N = 6-8$ для $a\text{-S}$, а также цепочки S_N различной протяженности. Согласно результатам нашего

моделирования, как и в $a\text{-S}$, так и в $a\text{-As}_2\text{S}_3$ кольца с $N = 6 \div 8$ являются энергетически наиболее выгодными, что, однако, не исключает существования в $a\text{-S}$ и в $a\text{-As}_2\text{S}_3$ колец с $N < 6$.

1.4. Химико-связевые дефекты

1.4.1. Модель VAP. Как уже отмечалось выше, в рамках модели VAP постулируется, что в $a\text{-Se}$ распад цепочки, состоящей из атомов в состоянии C_2^0 (рис. 3, конфигурация I), на парамагнитные осколки C_1^0 (рис. 3, конфигурация II) энергетически менее выгоден, чем формирование заряженных дефектов. Однако оценки соотношения стабильности $2C_1^0$ и пары C_3^+ , C_1^- выполнялись в основном на качественном уровне с использованием весьма грубых приближений [33]. Моделирование свойств таких дефектов в Se в рамках приближения функционала локальной плотности [30] показало, что пара C_3^+ , C_1^- все же менее стабильна, чем $2C_1^0$. Эти результаты ставят под сомнение правомерность использования модели VAP, и в данной работе мы исследовали ее с помощью квантово-химических расчетов дефектов в $a\text{-S}$.

Согласно полученным результатам, формирование заряженных дефектов C_1^+ и C_1^- требует гораздо более высоких затрат энергии, чем гомолитический разрыв связи (табл. 1). Взаимодействие с одной и двумя соседними цепочками (рис. 3, конфигурации II, III) существенно снижает эту разницу, но она все равно остается слишком высокой. Больше двух цепочек к заряженному дефекту не присоединяется, поэтому дальнейшая стабилизация заряженных дефектов за счет взаимодействия с окружением уже не будет существенной. В конфигурациях III, IV значительные изменения геометрического строения и электронной структуры происходит в первой координационной сфере вокруг заряженного центра — длины связей увеличиваются до $2.0 \div 2.1$ Å, а их порядки Q уменьшаются примерно вдвое; избыточный заряд делокализуется — у отрицательно заряженных кластеров

Таблица 1. Относительная энергетическая стабильность DE различных дефектов в некристаллической сере; знак “+” означает, что между заряженными центрами отсутствует химическая связь, знак “-” — что такая связь существует

| Конфигурация | Модель | $DE, \text{эВ}$ | Конфигурация | Модель | $DE, \text{эВ}$ | Конфигурация | Модель | $DE, \text{эВ}$ |
|--------------|-----------------|-----------------|--------------|---------------------|-----------------|--------------|---------------------|-----------------|
| I | C_2^0 | 0.0 | IV | $C_3^+ \cdot C_3^-$ | 5.2 | VIII | $C_3^+ \cdot C_3^-$ | 3.6 |
| II | $2C_1^0$ | 2.0 | V | $C_1^- \cdot C_1^-$ | 1.9 | IX | $C_3^+ \cdot C_3^-$ | 1.2 |
| III | $C_1^+ + C_1^-$ | 9.2 | VI | $C_3^+ \cdot C_1^-$ | 1.7 | X | $V \cdot I$ | 1.5 |
| | $C_3^+ + C_3^-$ | 5.9 | VII | $C_3^+ \cdot C_1^-$ | 0.6 | XI | $V \cdot I$ | 2.1 |

в основном на атомах первой координационной сферы (КС), а у положительно заряженных затрагиваются и атомы второй КС. В третьей КС и далее изменения незначительны. Таким образом, взаимодействие заряженных дефектов с окружением приводит к значительной поляризации ближайших фрагментов основной сетки стекла и существенному понижению энергии системы. Тем не менее эта стабилизация не может полностью компенсировать затраты энергии на ионизацию, поэтому корреляционная энергия $U > 0$, что согласуется с результатами, полученными в [29,30] для *a*-Se. При взаимодействиях двух дефектов типа II, кроме восстановления цепочки I, возможно возникновение метастабильной конфигурации V, в которой отрицательно и положительно заряженные атомы связаны друг с другом, что приводит к образованию диполя (в дальнейшем — VAP-*d*) (табл. 1, конфигурация V, параметры см. в подписи к рис. 3). Такая структура является локальным минимумом потенциальной поверхности и имеет синглетное основное состояние при $U < 0$. Аналогичная конфигурация с избыточной энергией 1.2 эВ была найдена в работе [29] при моделировании *a*-Se.

1.4.2. Гипервалентные конфигурации (ГВК).

Можно ожидать, что если противоположно заряженные дефекты расположены рядом и входят в единую структуру, то их суммарная энергия существенно понижается вследствие кулоновского взаимодействия и переноса электронной плотности между заряженными фрагментами. Руководствуясь этими соображениями, мы оценили строение и стабильность ГВК, возникающих при объединении противоположно заряженных конфигураций II, III, IV. . . . Объединение дефектов II и III тоже приводит к формированию метастабильной, синглетной в основном состоянии, конфигурации VI, если взаимодействуют центры C_1 и C_3 . При их смещении на одно звено формируется комплекс типа VII, нестабильный к распаду на две цепочки; при более сильном смещении — неустойчивые комплексы из двух цепочек и осколка S_N между ними. Если зафиксировать расстояние между центрами C_3 в конфигурации VII таким же, как и в конфигурации III (2.0 Å), то можно оценить ее строение и энергетические характеристики. Оказывается, что она имеет синглетное состояние и гораздо стабильнее двух дефектов C_1^0 (табл. 1). При этом все порядки связей в гипервалентном фрагменте этой конфигурации

значительны — $Q \simeq 0.3$ между центрами C_3 и $Q \simeq 0.9$ между C_3 и C_2 . Все это означает, что фрагменты цепочки, разорванной дрейфом окружения, должны взаимодействовать с ближайшей цепочкой с понижением энергии и переходом в синглетное состояние, т. е. вместо разрыва происходит переключение связи, реализуемое с помощью ГВК типа VII. При взаимодействии двух центров C_3 , входящих во фрагмент III, формируется конфигурация VIII, стабильная в синглетном состоянии к самопроизвольному распаду, но лежащая на энергетической шкале гораздо выше, чем $2C_1^0$. Наиболее стабильным продуктом взаимодействия фрагментов III является конфигурация IX — неплоский 6-членный цикл из атомов C_3 . Его можно получить также при взаимодействии осколков типа II и IV. Эта конфигурация трансформируется в три изолированные цепочки; если удержать ее от распада, задав ограничение на расстояния в цикле, то на энергетической шкале она лежит ниже пары дефектов C_1^0 , т. е. разорванная связь, зажатая между двумя цепочками, должна переходить в синглетную ГВК, осуществляющую переключение связей.

Дополнительные возможности образования ГВК могут обеспечить взаимодействия конфигураций типа V с цепочками. Сформированный таким образом 5-членный цикл X нестабилен к распаду на две цепочки и лежит на энергетической шкале на 1.5 эВ выше, если расстояния r_{1-2} и r_{3-4} фиксированы и равны 2.0 Å. Наиболее интересный результат дает сближение фрагментов I и V, формирующее 6-членный цикл (рис. 3, XI). Его основной электронной конфигурацией является синглет, на энергетической шкале он лежит выше, чем X, но его безбарьерный распад на цепочки невозможен. По отношению к разделению на фрагменты I и V эта конфигурация слабо нестабильна, но энергетическая разница мала (0.2 эВ), и жесткое окружение может удерживать этот комплекс от распада. ГВК типа XI, по-видимому, имеет сходство с мягкой атомной конфигурацией, так как при ее образовании для сближения цепочки и дефекта VAP-*d* на расстоянии, соответствующее длине связи S-S, требуется гораздо меньше энергии, чем при сближении атомов обычных цепочек. Формирование более крупных циклов мы не рассматривали, поскольку их стабильность должна быть более низкой. Следует подчеркнуть, что заряды атомов в конфигурациях VII–XI невелики, т. е. их электронная структура не соответствует паре заряженных центров.

2. Свойства ХСП, связанные с дефектами

2.1. Локализованные состояния в запрещенной зоне

Появление любого дефекта в структуре сопровождается появлением уровня в запрещенной зоне. Сдвиг E_v и E_c в зависимости от относительного удлинения при растяжении колец и цепочек (деформационные дефекты) показан на рис. 4, флуктуации E_v и E_c , вызванные существованием в a -As и a -S колец C_N , — на рис. 5.

Появление неправильных связей также сопровождается отщеплением уровней от края валентной зоны и зоны проводимости в запрещенную зону. При этом $\Delta E_v = 0.13$ эВ и $\Delta E_c = -0.34$ эВ. Величины E_v и E_c для VAP- d и ГВК см. в табл. 2. Общая схема, демонстрирующая положение в запрещенной зоне уровней, связанных с перечисленными выше дефектами, представлена на рис. 6.

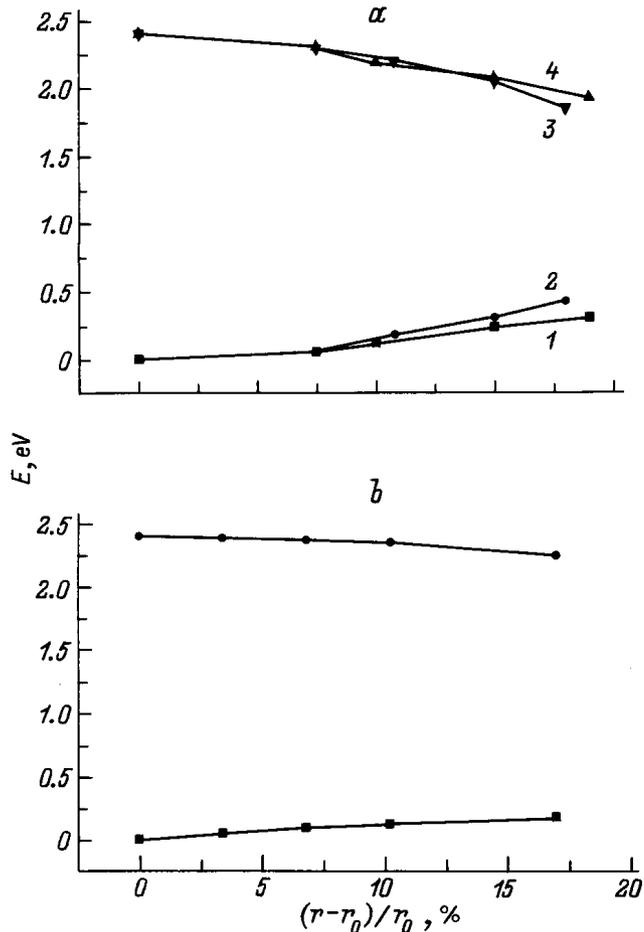


Рис. 4. Сдвиг края валентной зоны E_v (нижние кривые) и зоны проводимости E_c (верхние кривые) в зависимости от относительной деформации $(r - r_0)/r_0$ при растяжении: a — кольца S_8 (1,4) и цепочки S_7 (2,3); b — кольца C_6 в a -As $_2$ S $_3$. Энергия отсчитывается от положения E_v в недеформированной структуре.

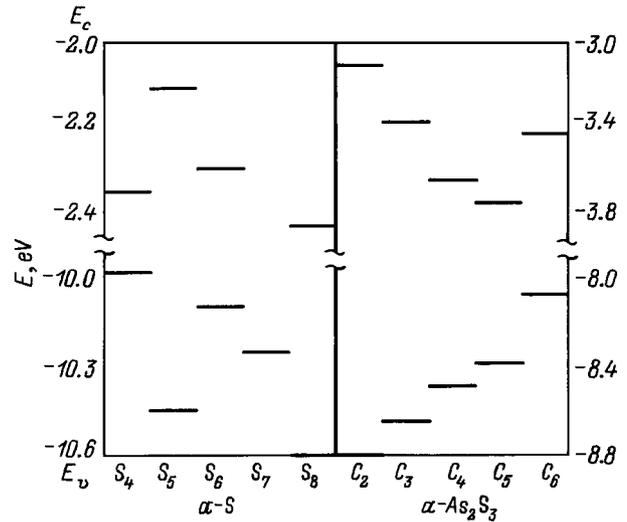


Рис. 5. Энергетические уровни в верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталях, моделирующие положение краев валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c в различных структурных элементах в a -S (кольца S_N с $N = 4-8$) и в a -As $_2$ S $_3$ (кольца C_N с $N = 2-6$, связанные между собой ковалентными связями). Для корректной оценки величины E_g энергетическую разницу между вакантным и занятым уровнями необходимо уменьшить на величину интеграла кулоновского отталкивания между ними (~ 6 эВ).

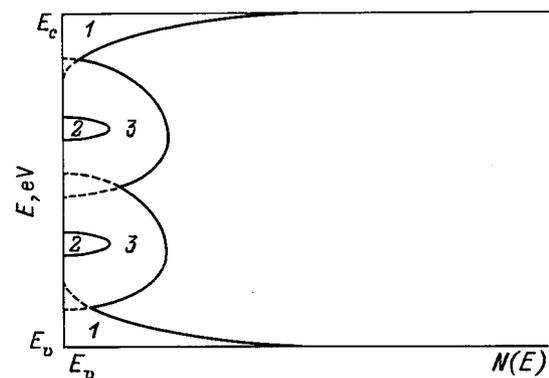


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая положение локализованных электронных уровней в запрещенной зоне, связанных с различными дефектами структуры в a -S и в a -As $_2$ S $_3$. Хвосты плотности состояний (области 1) формируются деформационными и топологическими дефектами, а также гомополярными связями в случае a -As $_2$ S $_3$. Масштаб спада плотности состояний в этой области формируется в основном топологическими дефектами. Глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни (области 2) связаны с дефектами VAP- d , а области 3 — с ГВК. Кривые, ограничивающие области 1-3, являются условными.

2.2. Взаимодействие бездефектной сетки и дефектов в ней со светом $\hbar\omega \leq E_g$

2.2.1. Бездефектные фрагменты и топологические дефекты. Оценены оптические характеристики (энергия первого синглет-синглетного перехода E_{ss}^1 и соответствующее изменение дипольного момента $\Delta\mu$)

Таблица 2. Величины смещений уровней по отношению к валентной зоне ΔE_v и зоне проводимости ΔE_c , энергия первого синглет-синглетного перехода E_{ss}^1 , величина изменения дипольного момента для этого перехода $\Delta\mu$ в гипервалентных конфигурациях, возникающих в некристаллической сере (в единицах D)

| Конфигурация | $\Delta E_v, \text{эВ}$ | $\Delta E_c, \text{эВ}$ | $E_{ss}^1, \text{эВ}$ | $\Delta\mu, D$ |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|
| C_6 | – | – | 2.5 | 0.0 |
| C_7 | – | – | 2.8 | 6.0 |
| C_8 | – | – | 2.4 | 0.0 |
| I, HS_7N | – | – | 3.7 | 1.7 |
| V | 0.9 | –1.0 | 1.2 | 3.9 |
| VI | 1.3 | –0.5 | 1.7 | 3.3 |
| VII | 0.6 | –1.2 | 2.3 | 0.9 |
| IX | 1.1 | –1.1 | 2.2 | 2.0 |
| X | 1.1 | –1.2 | 2.0 | 6.3 |
| XI | 1.3 | –1.5 | 2.0 | 13.9 |

фрагментов бездефектной сетки стекла на примере рассмотренных выше кластеров серы. Отметим, что использование для этой цели разницы между энергетическими уровнями высшей занятой и нижней свободной молекулярной орбитали (МО) принципиально неверно и вносит погрешность порядка величины интеграла кулоновского отталкивания между этими МО, что для кластеров серы составляет примерно 4–5 эВ.

Несмотря на сходство параметра стабильности, электронного строения и геометрических параметров длинных цепочек и кольцевых структур S_N в $a-S$ [15], величины E_{ss}^1 для них существенно различаются (табл. 2), причем при увеличении длины цепочки разница растет. Причины такого поведения пока неясны, и необходимы дополнительные расчеты в рамках неэмпирических подходов с более полными базами. Характер перехода в циклах и цепочках одинаков — с несвязывающей МО на слабо разрыхляющую орбиталь, причем обе они сформированы в основном неподеленными парами серы. У возбужденного состояния появляется альтернирование электронной плотности в пределах 0.1 эВ, порядки связей (ПС) уменьшаются на 10–15% вокруг атомов с отрицательным зарядом. Изменения захватывают весь кластер, т. е. первое возбужденное состояние фрагментов основной сетки стекла является делокализованным.

2.2.2. Деформационные дефекты. Исследовано влияние возбуждения на деформированные связи в $a-As_2S_3$. При переходе в возбужденное состояние порядок связи Q_{As-S} между атомами ослабевает примерно на 30%. Таким образом можно сделать вывод, что если в основном состоянии связь достаточно сильно растянута (на 20–30%), то возбуждение с последующей релаксацией приводит к разрыву связи.

2.2.3. Взаимодействие света с гомополярными связями. Считается [32], что связи As–As играют важную роль в фотоструктурных превращениях. Поэтому

мы рассмотрели возбуждения электронной подсистемы в $a-As_2S_3$, содержащем эти связи. В этом случае изменения электронной плотности локализуются в области, близкой к атомам As и S, участвующих в образовании связей As–As и S–S. При этом связь As–As ослабевает на 15%, в то время как величина Q_{s-s} остается практически такой же. Отметим, что разрыва ненапряженной связи As–As при возбуждении не происходит.

2.2.4. Взаимодействие света с VAP-d и ГВК. В дефектах, приведенных на рис. 3, происходит отщепление уровней как от валентной зоны, так и от зоны проводимости в запрещенную зону, причем величины смещений E_v и E_c составляют примерно 1 ± 0.5 эВ. В результате энергия E_{ss}^1 снижается до 1.5–2.0 эВ, т. е. можно ожидать, что такие дефекты будут поглощать излучение в оптической области. Для дефектов типа VII, IX изменения дипольного момента при возбуждении невелики — того же порядка, что и для обычной цепочки; для дефектов V, VI, X — заметно выше, а для дефекта XI — весьма существенны, т. е. поглощение света на нем должно быть значительным. Перестройка электронной плотности захватывает в основном область дефекта и первой координационной сферы вокруг него, т. е. возбужденные состояния дефектов локализованы. Как правило, распределение электронной плотности изменяется при этом таким образом, что электронная структура дефекта приближается к конфигурации с разорванной связью. Например, у структуры VAP-d выравниваются заряды на центрах C_1 и C_3 , на 30% уменьшаются ПС между C_3 и C_2 , у дефекта типа VII происходит аналогичное уменьшение, но при этом ПС между центрами C_3 возрастает, т. е. в первом случае облегчается распад на $2C_1^0$, а во втором — на $2C_1^0$ и C_2^0 . Для конфигурации XI изменения оказываются более сложными: происходит перенос электронной плотности на изолированный центр C_3 и ближайший фрагмент связанной с ним цепочки, ПС вокруг этого центра снижаются на 10–15%, а в остальной части кластера почти не изменяются, т. е. в данном случае возбуждение не способствует распаду дефекта.

2.3. Фотоиндуцированные эффекты в ХСП

Дефекты ГВК типа XI (рис. 3) являются пока наилучшими кандидатами на то, чтобы объяснить величину $Z_1 > 2$ в $a-S$ и, возможно, в $a-Se$. Однако наши расчеты показали, что они могут существовать лишь при наличии внешней силы, удерживающей их от распада. Такой силой в твердом некристаллическом состоянии может стать жесткое окружение. Весьма возможно, что ГВК типа XI вместе с VAP-d участвуют во всех фотоиндуцированных явлениях. В основе этого предположения лежит простая модель, основанная на том, что в ГВК типа XI при фотовозбуждении с энергией $\hbar\omega \leq E_g$ могут происходить оптические переходы, приводящие к большому увеличению дипольного момента — до $14D$

(табл. 2). Возникший большой диполь может сильно поляризовать окружение — цепочки типа I, связи в которых под действием света ослабляются, удлиняются и становятся более мягкими; при этом у цепочки в результате фотовозбуждения появляется небольшой дипольный момент ($\sim 1.7D$, табл. 2). Таким образом может возникнуть дополнительное диполь-дипольное взаимодействие. Оценка его величины (при условии, что ГВК-диполь находится на расстоянии порядка 5 \AA от возбужденной цепочки) дает энергию $\sim 0.2 \text{ эВ}$. Ее достаточно для активации инверсии или вращений, что может привести к перестройке окружения, особенно на масштабе "ближнего среднего порядка" (б-СП), при котором атомы C_2^0 займут новые метастабильные положения. Это и будут фотоструктурные превращения (ФСП). В связи с этим упомянем модель ФСП, связанную с б-СП [34]. Наша простая модель объясняет фотоиндуцированную анизотропию, так как ГВК-диполь может ориентироваться вектором E линейно поляризованного света, а за ним будет ориентироваться и его окружение — по крайней мере на масштабах б-СП. Возникновение гиротропии при облучении лучше связывается с ГВК, чем с VAP, так как ГВК имеет симметрию точечной группы C_1 и, следовательно, полярен и хирален, тогда как VAP- d — симметрию C_{2v} и поэтому полярен, но не хирален.

Ясно, что оптический переход при возбуждении ГВК может привести не только к фотопотемнению, но и к распаду его на VAP + nC_2^0 с последующим распадом VAP $\rightarrow 2C_1^0$, т. е. к парамагнетизму, который для a -S и l -S более характерен, чем для a -Se и ХСП. Это согласуется со слабым тепловым парамагнетизмом пластической a -S и сильным — для l -S при $T > 160 \text{ C}^\circ$. Фотолуминесценция также может быть связана с возбуждением ГВК-диполей и их распадом на C_1^0 и последующей релаксацией в исходное состояние с термоизоляцией и высвечиванием. Весьма вероятно, что VAP- d и ГВК-диполи могут ориентироваться в очень сильных электрических полях и ориентировать окружение. Участие диполей предполагается в электронно-тепловой модели низкотемпературного состояния [76]. Дрейфовая подвижность в a -S и a -Se осуществляется по нейтральным локализованным состояниям вблизи E_c и E_v [76], которые, по-видимому, связаны с деформационными, топологическими и ГВК-дефектами. И, наконец, сам средний порядок, особенно б-СП (а иногда и промежуточный СП), может быть связан с некристаллическим упорядочением, индуцируемым ГВК и диполями VAP в расплаве и его замораживанием при стекловании.

В заключение укажем на метастабильные равновесия

$$nC_2^0 = 2C_1^0 = \text{VAP} + nC_2^0 = \text{ГВК},$$

которые зависят от внешних условий — величин T , P , $\hbar\omega$, E и т. д. и которые определяют свойства рассмотренных ХСП. Важно указать также на множественность состояний, отвечающих состояниям ГВК, и их особое положение, так как концентрация дефектов ГВК много больше концентрации VAP в упомянутых ХСП, что и

определяет величину $Z_1 > 2$. Состояния типа ГВК не являются заменой и альтернативой VAP, а очень важным взаимным дополнением.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 96-03-33563а.

Авторы выражают благодарность А. Ливинскому за помощь в работе.

Список литературы

- [1] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников* (М.–Л., Изд. АН СССР, 1966).
- [2] S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., **36**, 1469 (1976).
- [3] P.V. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
- [4] R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
- [5] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
- [6] M.I. Klinger. Phys. Repts., **165**, 275 (1988).
- [7] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996); *a* — К.Д. Цэндин, с. 68, *б* — Э.А. Лебедев, К.Д. Цэндин, с. 263, *в* — Э.А. Лебедев, Л.П. Казакова, с. 141.
- [8] Н.А. Попов. ФТП, **16**, 344 (1982).
- [9] S.A. Dembovsky. Mater. Res. Bull., **16**, 1331 (1981).
- [10] S.A. Dembovsky, E.A. Chechetkina. Phil. Mag. B, **53**, 367 (1986).
- [11] С.А. Дембовский, Е.А. Четчина. *Стеклообразование* (М., Наука, 1990).
- [12] S.A. Dembovsky. Sol. St. Commun., **87**, 179 (1993).
- [13] S.A. Dembovsky. Phys. Lett. A, **189**, 233 (1994).
- [14] S.A. Dembovsky. In: *Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics*, ed. by A. Andriesh and M. Bertolotti (Kluwer Acad. Publisher, 1997) p. 275.
- [15] A.S. Zyubin, S.A. Dembovsky. Sol. St. Commun., **89**, 335 (1994).
- [16] А.С. Зюбин, С.А. Козюхин, С.А. Дембовский. ЖНХ, **43**, 650 (1998).
- [17] Ю.Г. Полтавцев. *Структура полупроводниковых расплавов* (М., Металлургия, 1984).
- [18] В.П. Захаров, В.С. Герасименко. *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии* (Киев, Наук. думка, 1976).
- [19] E.A. Chechetkina. J. Phys.: Cond. Matter., **7**, 3099 (1995).
- [20] S.A. Dembovsky. J. Non-Cryst. Sol., **82**, 761 (1992).
- [21] С.А. Дембовский. Физика и химия стекла, **20**, 785 (1994).
- [22] D. Holh, R.O. Jones. Phys. Rev. B, **43**, 3856 (1991).
- [23] A.S. Zyubin, S.A. Dembovski. In: *Glass Formation and Structure (Proc. XVII Int. Congr. Glass)* (Beijing, 1995), vol. 2, p. 408.
- [24] А.С. Зюбин, О.А. Кондакова, С.А. Дембовский. Физика и химия стекла, **23**, 86 (1997).
- [25] A.S. Zyubin, S.A. Dembovsky, O.A. Kondakova. J. Non-Cryst. Sol. **224** (3), 291 (1998).
- [26] E.M. Dianov, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov. J. Non-Cryst. Sol., **211**, 197 (1997).
- [27] A.S. Zyubin, S.A. Dembovsky. Sol. St. Commun., **87**, 175 (1993).
- [28] S.R. Elliot. Nature, **354**, 445 (1991).

- [29] J.D. Joannopoulos, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B, **22**, 2927 (1980).
- [30] J.D. Joannopoulos, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B, **27**, 6311 (1983).
- [31] R.A. Street, A.D. Ioffe. J. Non-Cryst. Sol., **8**, 745 (1972).
- [32] M. Frumar, A.P. Firth, A.E. Owen. Phil. Mag. B, **50**, 463 (1984).
- [33] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М., Мир, 1986). (Пер. с нем.: A. Feltz. *Amorphe und glasartige anorganische festkörper*).
- [34] M.A. Paersler, G. Pfeifer. J. Non-Cryst. Sol., **137 & 138**, 967 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

Hypervalent configurations, valence alternation pairs, and properties of α -S and α -As₂S₃

S.A. Dembovsky, A.S. Zyubin, F.V. Grigor'ev

Institute of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences,
117907 Moscow, Russia

Abstract Quantum-chemical modelling of structure, stability and electronic structure of defects (deformational, topological, and bonding ones) in α -S and α -As₂S₃ is carried out. The position of localized states of these defects in the gap is found, including defects that are excited by light with the energy $h\omega \leq E_g$. It is shown that the generally accepted concept of VAP needs a revision, at least in the case under consideration, since the formation of a pair of separated charged point defects C_3^+ and C_1^- centres needs too high energy. On the other hand, these centres, being tied with a strong bond, can co-exist in the form of a rigid VAP-dipole, as it was shown earlier for α -Se. It has been found that there exist metastable hypervalent configurations (HVC) in the form of HVC-dipoles, which are neutral and diamagnetic in the ground state and which lie lower than C_1^0 in the energetic scale. HVC give opportunity not only to explain the increase of the coordination number in glasses as compared to their crystalline counterparts but also to consider a number of properties which are stipulated by non-rigid and chemical nature of these defects. The influence of HVC-dipoles and VAP-dipoles on the properties of glassy semiconductors, including their role in photostructural effects, is discussed.

Fax: (095)-9522382