

# Квантово-химическое моделирование влияния дефектов на инфракрасный спектр и электронную структуру $a$ -Se

© А.С. Зюбин\*, Ф.В. Григорьев<sup>†</sup>, С.А. Дембовский<sup>††</sup>

Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\* Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

(Получена 12 ноября 2002 г. Принята к печати 18 ноября 2002 г.)

Проведено квантово-химическое моделирование влияния дефектов типа гипервалентных конфигураций и VAP- $d$  на спектр инфракрасного поглощения и электронную структуру  $a$ -Se. Показано, что формирование VAP- $d$  приводит к появлению дополнительного пика в высокочастотной области ( $337 \text{ см}^{-1}$ ), а гипервалентная конфигурация дает два дополнительных пика вблизи основной частоты валентных колебаний. Найдено, что формирование гипервалентных конфигураций вызывает существенные сдвиги верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей, что должно приводить к появлению в запрещенной зоне локализованных состояний, которые могут играть роль как ловушек, так и доноров электронов. В рентгеновском эмиссионном спектре лишь один из рассмотренных дефектов приводит к появлению дополнительного пика, отстоящего от верхнего края полосы поглощения на 1.5 эВ, что делает возможным его обнаружение экспериментальным путем.

## 1. Введение

Известно, что нейтральные и диамагнитные дефекты в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) определяют многие их свойства, в том числе отсутствие темнового сигнала электронного парамагнитного резонанса и нелегируемость [1]. В настоящее время имеется несколько моделей дефектных состояний в ХСП. Наиболее распространенной является модель заряженных центров с переменной валентностью (VAP, IVAP) [2], в которой предполагается существование пары атомов — положительно заряженного перекоординированного и отрицательно заряженного недокоординированного, для  $a$ -Se  $C_3^+$  и  $C_1^-$  соответственно (верхний индекс — заряд, нижний — координация). В рамках модели гипервалентных конфигураций (ГВК) в качестве нейтральных и диамагнитных дефектов предлагаются атомы с числом ближайших соседей  $Z_1$ , большим, чем в кристалле того же состава [3]. Концепция мягких атомных конфигураций (МАК) объясняет многие свойства ХСП в предположении существования в стеклах дефектных конфигураций с аномально малыми силовыми постоянными [4].

В настоящее время совокупность всех экспериментальных данных не позволяет достоверно установить преобладающий тип дефектов в ХСП, поэтому в разрешении этого вопроса определенную роль может сыграть квантово-химическое моделирование, результаты которого позволяют установить конкретные характеристики дефектов, а также объяснить экспериментально наблюдаемые явления. С помощью моделирования было установлено, что энергия образования дефектов  $E_{\text{def}}$  в модели VAP превышает энергию связи  $E_b$  и ширину

запрещенной зоны  $E_g$  практически для всех конфигураций, кроме одной, в которой положительно заряженный атом непосредственно связан с отрицательно заряженным (VAP- $d$ ) [5–8]. В предыдущей работе [9] нами было показано, что в аморфном Se возможно существование метастабильных ГВК, являющихся локальными минимумами потенциальной поверхности и лежащих на энергетической шкале существенно ниже дефекта, соответствующего оборванной связи. Концентрация таких ГВК значительно превышает концентрацию дефектов VAP. Кроме того, часть атомов в ГВК имеют с ближайшими соседями связи, ослабленные по сравнению с обычной ковалентной связью, и таким образом соответствуют МАК.

В настоящей работе исследуется влияние дефектов типа ГВК и VAP- $d$  при условии присутствия их в оштучимых концентрациях на измеряемые характеристики ХСП. С этой целью для найденных в [9] метастабильных дефектов рассчитаны спектры инфракрасного (ИК) поглощения, а также рассмотрено влияние ГВК на электронную структуру  $a$ -Se и возможное их проявление в рентгеновском эмиссионном спектре. Выдвигаются предположения о связи между типичными для  $a$ -Se пиками в ИК спектрах, практически отсутствующих в кристаллическом состоянии, и изучаемыми дефектами.

## 2. Метод моделирования

Расчеты модельных кластеров выполнялись неэмпирическими методами с учетом электронной корреляции как в рамках функционала плотности (B3LYP), так и с помощью 2-го порядка теории возмущений по схеме Меллера–Плессета (стандартный вариант MP2). Как правило, в расчетах использовалось валентное приближение, в рамках которого влияние остовных электронов

<sup>†</sup> E-mail: fedgrigor@hotmail.ru

<sup>††</sup> E-mail: sergdemb@igic.ras.ru

Частоты  $\nu$  и относительные интенсивности  $I$  колебаний основных фрагментов ННС  $\alpha$ -Se

Se <sub>8</sub> , кольцо		Se <sub>6</sub> , кольцо		HSe <sub>8</sub> H, цепь			
MP2		V3LYP		V3LYP		V3LYP	
$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , %	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , %	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , %	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$I$ , %
277	0	257	0	263	0	265	100
277	0	256	0	254	100	265	9
272	100	256	0	254	100	253	15
272	100	255	100	243	0	249	24
271	0	255	100	243	0	246	7
267	0	255	0	202	0	238	24
267	0	234	0	151	12	224	0
260	0	219	0	127	0	128	1
121	0	118	0	97	0	131	2
121	0	118	0	97	0	105	1
119	27	114	10	78	8	105	1
106	0	104	0	78	8	76	1
93	47	91	49			43	0
93	47	91	49			38	0
74	0	70	0			26	0
74	0	70	0			16	0
33	0	35	0			13	0
33	0	35	0			12	0

Se моделировалось превдопотенциалами LanL2 или SBK с соответствующими валентно-расщепленными базисами с добавлением поляризующих атомных  $d$ -орбиталей. Более подробно детали расчетов изложены в [9]. Расчеты были выполнены с помощью программных комплексов GAMESS [10] и GAUSSIAN-94 [11] в Институте проблем химической физики Российской академии наук и в Институте органической химии Российской академии наук.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Инфракрасные спектры фрагментов исходной сетки и гипервалентных конфигураций $\alpha$ -Se

В первую очередь нами был промоделирован спектр кольца Se<sub>8</sub>, бездефектной цепочки, а также кольца Se<sub>6</sub>, представляющих собой основные элементы, из которых состоит непрерывная неупорядоченная сетка (ННС)  $\alpha$ -Se. В тех случаях, когда оборванные связи на границах кластера замыкались атомами водорода, их координаты не замораживались, поскольку ННС  $\alpha$ -Se является одномерной, и позиции атомов в ней фиксированы гораздо менее жестко, чем в трехмерных ННС типа  $g$ -SiO<sub>2</sub>. При этом из рассчитанного спектра удалялись колебания с низкими значениями эффективных масс, связанные преимущественно с движениями атомов H.

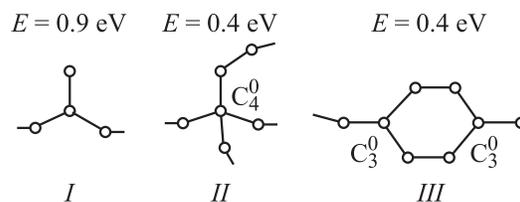
Полученные данные приведены в таблице. Для кольца Si<sub>8</sub> имеются три активных в ИК спектре группы колебаний, соответствующие изменениям длин связей,

валентных и торсионных углов. Первая группа является наиболее интенсивной, что соответствует экспериментальным данным для кристаллических модификаций, построенных из колец Se<sub>8</sub>. Соотношение интенсивностей для полос в области 115 и 90 см<sup>-1</sup> воспроизводится хуже — в экспериментальном ИК спектре третья полоса имеет меньшую интенсивность, чем вторая, а расчет дает обратное соотношение, причем схема V3LYP дает более существенные искажения, чем MP2. Значения частот, соответствующих растяжению связей, в рамках MP2 завышены примерно на 20 см<sup>-1</sup>, V3LYP дает более хорошее согласие с экспериментальным значением  $\nu_{\text{exp}} = 255$  см<sup>-1</sup>. Для деформационных колебаний оба подхода немного занижают величины частот (на 5–10 см<sup>-1</sup>),  $\nu_{\text{exp}} = 120$  см<sup>-1</sup> [12]. При переходе к напряженному кольцу Se<sub>6</sub> изменения колебаний, связанных с растяжением связей, незначительны, тогда как частоты второй группы возрастают. При этом интенсивности колебаний в целом снижаются, соотношение между ними изменяется; в результате вместо полос в области 120 и 95 см<sup>-1</sup> у Se<sub>8</sub> появляются две слабые полосы в области 150 и 80 см<sup>-1</sup> у Se<sub>6</sub>. Еще сильнее снижаются интенсивности аналогичных колебаний при переходе к цепочке, что согласуется с данными ИК спектра для тригональной кристаллической модификации Se, построенной из бесконечных цепей.

Таким образом, используемые методы вполне удовлетворительно воспроизводят экспериментальные ИК спектры кристаллических модификаций Se.

#### 3.2. Спектры дефектных конфигураций

Дефектные конфигурации, рассматриваемые нами, приведены на рис. 1, их спектры — на рис. 2–5. Для того чтобы свести к минимуму влияние на ИК спектр граничных атомов водорода, замыкающих кластер, VAP- $d$  ( $I$ ) моделировался на восьмичленном кольце, а ГВК C<sub>4</sub><sup>0</sup> ( $II$ ) — на пересечении двух таких колец. Для VAP- $d$  геометрическое строение и относительная стабильность получились такими же, как и при использовании цепочки, для C<sub>4</sub><sup>0</sup> конфигурация является слегка напряженной: относительная энергия ( $E$ ) увеличивается на 0.1 эВ [9], а геометрические параметры (расстояния между атомами) несколько отличаются от тех, что соответствуют минимуму с участием цепочек:  $r(1-2) = 2.63$  Å,  $r(1-3) = 2.75$  Å,  $r(1-4) = r(1-5) = 2.46$  Å.



**Рис. 1.** Дефекты в  $\alpha$ -Se, их геометрическое строение и относительная стабильность.  $I$  — VAP- $d$  (VAP-диполь),  $II$  — ГВК C<sub>4</sub><sup>0</sup>,  $III$  — ГВК-кольцо.

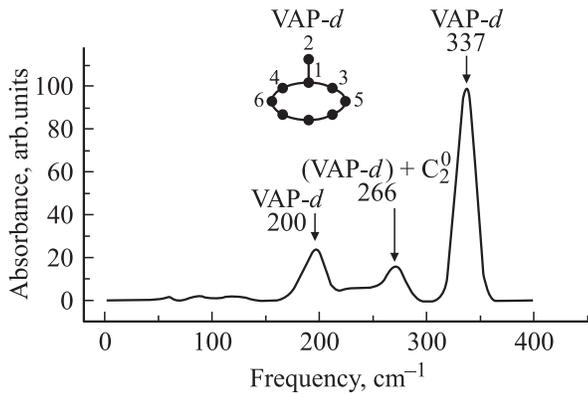


Рис. 2. Спектр ИК поглощения VAP-d.

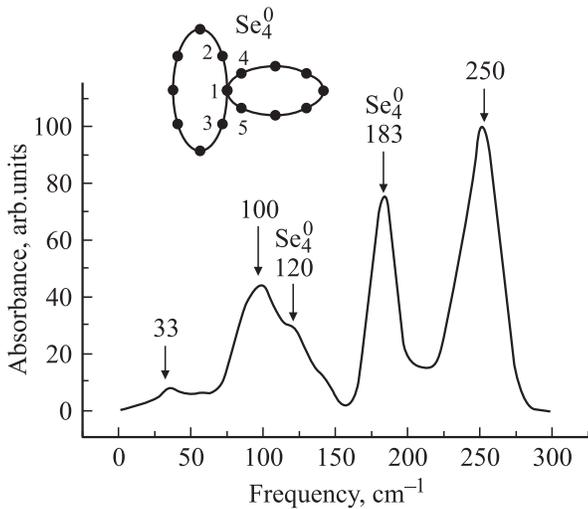


Рис. 3. Спектр ИК поглощения центра Se<sub>4</sub><sup>0</sup>, образованного на пересечении восьмичленных колец.

Рассчитанный в рамках кластерного подхода модельный спектр представляет собой дискретный набор частот с соответствующими значениями интенсивностей. Чтобы облегчить его сопоставление со спектром стекла, представленным в виде непрерывной кривой в координатах частота–интенсивность, для конфигураций, моделирующих дефекты, рассчитанный спектр был преобразован в суперпозицию гауссовых кривых:  $I(f) = A_i \exp\{-[(f - a_i)/s]^2\}$ , где  $f$  — частота,  $I$  — относительная интенсивность суммарного спектра,  $A_i$  — относительная интенсивность отдельного колебания,  $a_i$  — его частота,  $s$  — фактор, определяющий „размытость“ гауссовой кривой ( $\sim 10\text{см}^{-1}$ ).

В дефекте VAP-d связь 1–2 имеет меньшую длину и большую силовую постоянную по сравнению со связями Se–Se в бездефектных конфигурациях, что обуславливает высокое значение соответствующей частоты колебаний ( $337\text{см}^{-1}$ ), а значительная интенсивность связана с большим изменением дипольного момента при относительном движении атомов 1 и 2, так как они являются

разноименно заряженными. Пик  $266\text{см}^{-1}$  обусловлен колебаниями вдоль связей 4–6 и 3–5, которые также несколько короче обычных вследствие имеющего место в дефекте альтернирования связей. По этой же причине связи 4–1 и 3–1 слабее обычных, и частота соответствующих им колебаний понижена ( $\sim 200\text{см}^{-1}$ ). Колебания, связанные с деформацией валентных и торсионных углов, имеют низкие относительные интенсивности и вряд ли будут заметными в ИК спектре  $a$ -Se.

Для дефекта Se<sub>4</sub><sup>0</sup> приведены спектры, рассчитанные для кластеров двух типов — из колец (рис. 3) и цепочек (рис. 4). В качественном плане спектры оказались схожими, основные различия имеют место для деформационных колебаний — у кластера, построенного из цепочек, их интенсивности заметно ниже. В области валентных колебаний от полосы, соответствующей колебаниям обычной связи Se–Se, отщепляются два пика высокой интенсивности (пики  $\sim 250$  и  $\sim 180\text{см}^{-1}$  на

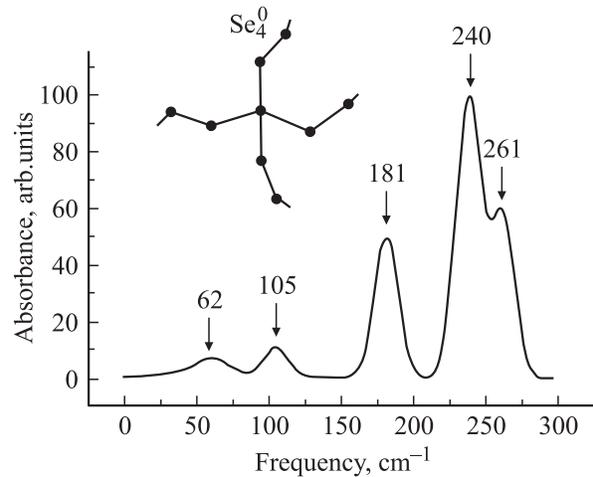


Рис. 4. Спектр ИК поглощения центра Se<sub>4</sub><sup>0</sup>, образованного на пересечении цепочек.

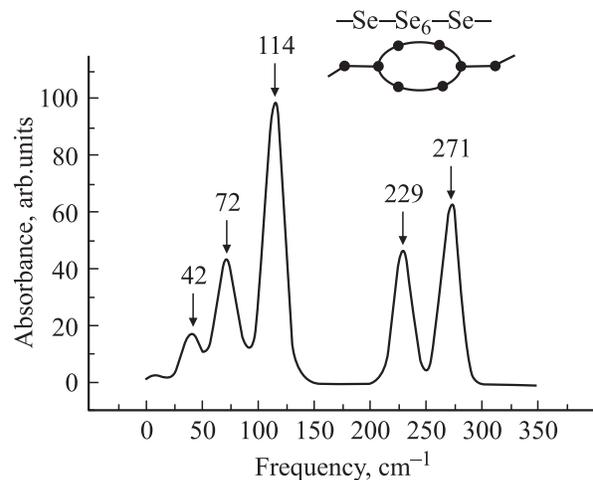
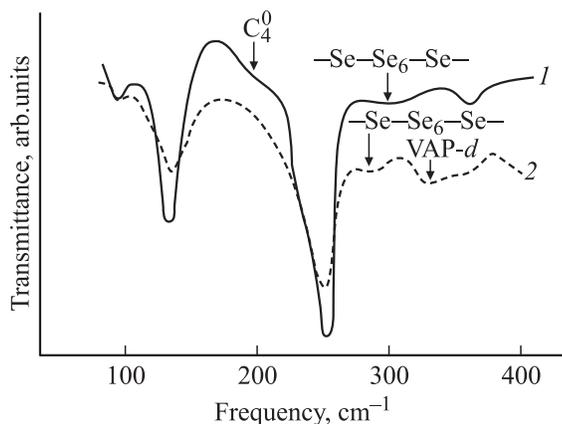


Рис. 5. Спектр ИК поглощения ГВК — дефекта типа шестичленного кольца.



**Рис. 6.** Экспериментальные спектры ИК пропускания *a*-Se [12]: 1 — красный аморфный селен, 2 — черный аморфный селен.

рис. 3), обусловленные наличием у  $\text{Se}_4^0$  двух групп ослабленных связей — близких к обычным 1–4 и 1–5 и значительно менее жестких 1–2 и 1–3. Пик  $261\text{ см}^{-1}$  на рис. 4 связан с более прочными связями во второй координационной сфере относительно  $\text{Se}_4^0$ .

В кольцевой ГВК  $-\text{Se}-\text{Se}_6-\text{Se}-$  ( $2C_3^0$ ) (рис. 5) альтернирование связей приводит к расщеплению пика в районе  $256\text{ см}^{-1}$  (отвечающего частоте колебаний  $\text{Se}-\text{Se}$  в бездефектной ННС) на два ( $\sim 270$  и  $\sim 230\text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, появляется интенсивный пик в низкочастотной области ( $\sim 110\text{ см}^{-1}$ ), связанный, по-видимому, с существенным изменением электронного строения этой нежесткой конфигурации при изменении ее геометрических параметров (см. [9]). К сожалению, он попадает в область, близкую к среднему пику колебаний колец  $\text{Se}_8$ , и поэтому маскируется.

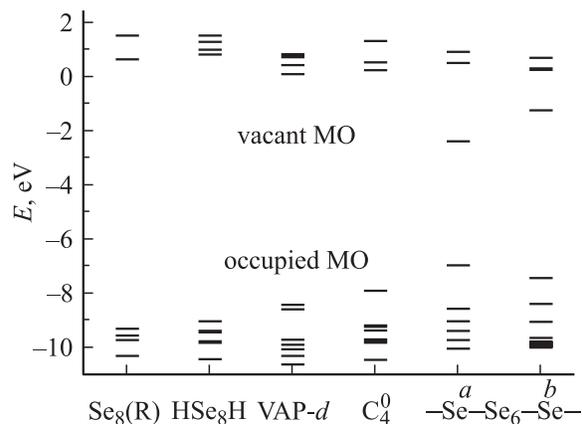
Попробуем теперь сопоставить различия экспериментальных ИК спектров *a*-Se и *c*-Se с полученными результатами. Как видно из рис. 6, при переходе к аморфным модификациям в экспериментальных спектрах пропускания появляются слабые дополнительные минимумы, положения которых неплохо согласуются с частотами интенсивных колебаний в ГВК. Стрелками показаны особенности, которые, по нашему мнению, отвечают колебаниям с участием рассматриваемых дефектов. Невысокая интенсивность дополнительных полос поглощения обусловлена небольшой концентрацией дефектов, не превышающей нескольких процентов.

### 3.3. Влияние гипервалентных конфигураций на зонную структуру халькогенидных стеклообразных полупроводников

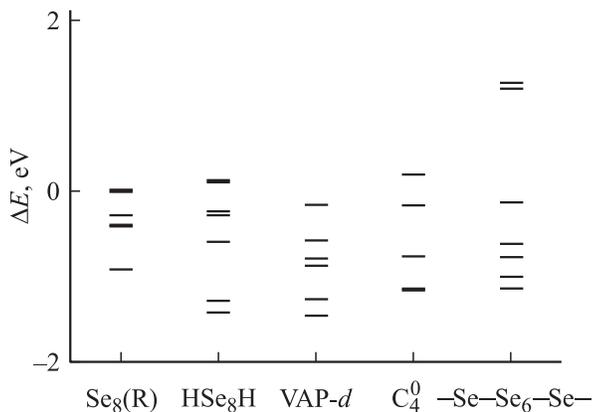
Формирование метастабильных ГВК приводит к значительным изменениям системы одноэлектронных уровней: высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) сдвигаются на энергетической шкале вверх, а низшие свободные (НСМО) — вниз, причем величины сдви-

гов достигают 1–2 эВ (рис. 7). Конечно, эти данные лишь весьма приблизительно отражают изменения зонной структуры ХСП при формировании гипервалентных дефектов. Более последовательным подходом было бы сопоставление ширины запрещенной зоны с энергиями электронных переходов между граничными молекулярными орбиталями (МО), однако непосредственный их расчет является весьма трудоемкой задачей. Разности одноэлектронных уровней отличаются от энергий соответствующих переходов на величины интегралов кулоновского взаимодействия между этими МО, а также на величины релаксационной и корреляционной поправок, и поэтому существенно завышены. Тем не менее изменения одноэлектронных уровней качественно иллюстрируют возможность появления в запрещенной зоне локализованных состояний, которые могут играть роль как ловушек, так и доноров электронов.

Согласно этой схеме, цепочка и кольцо  $\text{Se}_8$  имеют близкие энергии одноэлектронных уровней граничных МО. Появление дефекта типа VAP-*d* приводит к слабому отщеплению двух уровней от края валентной зоны и немного более сильному — от дна зоны проводимости. Для  $C_4^0$  картина иная — изменения НСМО невелики, а ВЗМО повышается существенно. Поэтому можно ожидать, что дефекты типа VAP-*d* будут являться слабыми ловушками электронов, а  $C_4^0$  могут способствовать появлению электронов в зоне проводимости при более низких энергиях возбуждения. У дефектов типа ГВК-кольцо ( $2C_3^0$ ) весьма существенно меняются как ВЗМО, так и НСМО. Эта структура является нежесткой, причем ее электронное строение существенно зависит от геометрических параметров [9]. Эта зависимость проявляется не только в распределении электронной плотности, но и в поведении граничных МО: геометрические параметры, полученные в рамках V3LYP, приводят к более значительным сдвигам, чем при использовании структуры, оптимизированной в рамках MP2, тем



**Рис. 7.** Энергии  $E$  верхних занятых и нижних свободных молекулярных орбиталей для кластеров, моделирующих фрагменты исходной сетки и дефектов в аморфном селене. Для конфигурации  $\text{Se}-\text{Se}_6-\text{Se}$ : *a* — оптимизация методом V3LYP, *b* — оптимизация MP2.  $\text{Se}_8(\text{R})$  — кольцо  $\text{Se}_8$ .



**Рис. 8.** Относительные положения  $\Delta E$  высокоэнергетических переходов в рентгеновском эмиссионном спектре различных структур в  $a$ -Se. Начало отсчета — высший переход в кольце  $Se_8$ .  $Se_8(R)$  — кольцо  $Se_8$ .

не менее в качественном плане картина сохраняется. Можно ожидать, что при участии подобных дефектов возможно формирование локализованных возбужденных состояний, способных участвовать в фотоструктурных превращениях. По нашему мнению, эта проблема является перспективной и интересной, но требует весьма сложных и трудоемких исследований.

### 3.4. Рентгеновские эмиссионные спектры

Отщепление отдельных уровней от края валентной зоны при появлении дефектов может привести к сдвигу высокоэнергетического края полосы рентгеновского эмиссионного спектра (РЭС) при переходе от кристаллической модификации к аморфной. Однако величина сдвига не связана однозначно с поведением верхних занятых МО, поскольку появление дефекта изменяет также положения остовных уровней, на которые происходит захват электрона. Возможное влияние рассмотренных выше дефектов на положение края полосы РЭС в Se моделировалось в данной работе по разности рассчитанных в рамках метода Хартри–Фока уровней нескольких ВЗМО и  $1s$ -орбиталей тех атомов, атомные  $p$ -орбитали которых дают преобладающие вклады в рассматриваемые ВЗМО. Соответствующая диаграмма приведена на рис. 8, где в качестве начала отсчета выбрано положение наиболее высокоэнергетического перехода в восьми-членном кольце. К сожалению, в кластерах, моделирующих дефекты типа VAP- $d$  и  $C_4^0$ , энергии наиболее высокоэнергетических переходов оказались почти такими же, как в  $Se_8$  или в цепочке, поэтому обнаружение этих дефектов с помощью РЭС вряд ли возможно. Дефект типа ГВК-кольцо ( $-Se-Se_6-Se-$ ) сдвигает край полосы РЭС более существенно, однако вследствие жесткости этой структуры следует ожидать, что соответствующий пик окажется размытым.

## 4. Заключение

Показано, что наличие гипервалентных конфигураций приводит к появлению дополнительных частот в ИК спектрах как в низкочастотной, так и в высокочастотной области. Положения интенсивных высокочастотных колебаний в кластерах, моделирующих ГВК и VAP- $d$  в селене, удовлетворительно согласуются с положениями дополнительных пиков в ИК спектрах, возникающих при переходе от кристаллического Se к аморфным модификациям. Формирование ГВК сдвигает нижние свободные МО вниз, а верхние занятые МО — вверх, что должно приводить к появлению в запрещенной зоне локализованных состояний, отщепившихся от края валентной зоны и дна зоны проводимости. В рентгеновских эмиссионных спектрах возможно появление дополнительного пика, связанного с ГВК и отстоящего от верхнего края полосы на 1.0–1.5 эВ.

Данная работа была выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32646). Расчеты с использованием комплекса GAUSSIAN-94 выполнялись в ИОХ РАН в рамках гранта РФФИ № 98-07-90290.

## Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1082) с. 241.
- [2] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1504 (1976).
- [3] С.А. Дембовский, Е.А. Четчикина. *Стеклообразование* (М., Наука, 1999) с. 179.
- [4] М.И. Клиnger, В.Г. Карпов. *ЖЭТФ*, **82**, 1687 (1982).
- [5] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, **22**, 2927 (1980).
- [6] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, **27**, 6311 (1983).
- [7] D. Hohl, R.O. Jones. *Phys. Rev. B*, **43**, 3856 (1991).
- [8] С.А. Дембовский, А.С. Зюбин, Ф.В. Григорьев. *ФТП*, **32**, 944 (1998).
- [9] А.С. Зюбин, Ф.В. Григорьев, С.А. Дембовский. *Журн. неорган. химии*, **48** (2003) (в печати).
- [10] M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel. *Gaussian 94 (Revision D.1)* (Gaussian, Inc. Pittsburg PA, 1995).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
- [12] R. Zallen, G. Lucovsky. In: *Selenium*, ed. by R.A. Zhitigaro, N.C. Cooper (N. Y., Van Nostrand-Reinhold, 1974) p. 167.

Редактор Л.В. Шаронова

## Quantum chemical modeling of influence of defects on infrared spectrum and *a*-Se electronic structure

A.S. Zyubin\*, F.V. Grigoriev, S.A. Dembovsky

Kurnakov Institute of General Inorganic Chemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

\* Institute for Chemical Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia

**Abstract** Quantum chemical modeling of influence of defects such as hypervalent configurations (HVC) and VAP-*d* on IR spectrum and *a*-Se electronic structure has been performed. The creation of VAP-*d* leads to appearance of a new peak in the high-frequency area ( $337\text{ cm}^{-1}$ ) of IR spectrum, and HVC gives two peaks near the base frequency of bond vibrations. It is shown, that the creation of HVC causes essential shifts of upper occupied and lower vacant molecular orbitals, which should result in appearance in the gap of the localized states, which can play role both traps, and electron donors. In X-ray emissive spectrum only one of the considered defects leads to appearance of a new peak that is away from the upper edge of the absorption band by 1.5 eV.