2 экз

На правах рукописи

Григорьев Федор Васильевич

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗАННЫХ С НИМИ СВОЙСТВ.

(02.00.04 - физическая химия)

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва, 2001 г.

Работа выполнена в Институте Общей и Неорганической Химии им. Н. С. Курнакова РАН

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор С.А.Дембовский.

кандидат физико -математических наук, ведущий научный сотрудник А.С.Зюбин.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук - А. А. Левин

доктор физико -математических наук, профессор - Э. Н. Воронков

Ведущая организация: Физико-Технический Институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт - Петербург

Защита диссертации состоится 19 июня 2001 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К002.021.01 при Институте Общей и Неорганической Химии им. Н. С Курнакова по адресу: 119991 ГСП-1 г. Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН

автореферат разослан 18 мая

Ученый секретарь
~~специализированного~~ диссертационного совета

Очертянова Л. И.

Обложку исправить!

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) имеют широкое применение в технике и к настоящему моменту хорошо исследованы экспериментально. Общепризнанным является тот факт, что многие свойства ХСП, важные с точки зрения их прикладного использования (отсутствие сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), фиксация уровня Ферми, дрейфовая подвижность носителей заряда, фотолюминесценция, фотопроводимость, фотоструктурные превращения и др.), определяются дефектами структуры и связанными с ними состояниями в запрещенной зоне [1]. Тем не менее вопрос о микроскопической природе таких дефектов по-прежнему остается открытым. Наиболее распространенной к настоящему моменту является модель заряженных центров, в соответствии с которой атомы в стекле могут находиться в состоянии с координацией, как превышающей обычную для данного соединения (при этом атом заряжен положительно), так и с более низкой (атом заряжен отрицательно), а экспериментальные свойства объясняются перезарядкой дефектов [2]. Эта модель была подвергнута критике на том основании, что разделение зарядов требует энергии, близкой к разнице потенциала ионизации и сродства к электрону, что составляет величину, в 2-3 раза превышающую энергию связи [3]. В модели мягких атомных конфигураций (МАК) предполагается, что атомы в дефектных конфигурациях имеют аномально малые силовые постоянные, что позволяет частично компенсировать энергию разделения зарядов за счет поляризации окружения [4]. Необходимость разделения зарядов устраняется в модели гипервалентных конфигураций (ГВК), в которой дефектная структура является нейтральной и диамагнитной [5].

В настоящее время не удается сделать окончательный выбор в пользу той или иной модели на основе имеющихся экспериментальных данных. В таких условиях квантовохимическое моделирование может оказать существенную помощь в определении структуры и свойств различных дефектов и их проявлений в наблюдаемых свойствах, и на этом основании получить дополнительные аргументы в

пользу тех или иных моделей.

Цель работы.

Квантовохимическое моделирование фрагментов исходной непрерывной неупорядоченной сетки (ННС) и различных дефектов в типичных ХСП (S, Se, As_2S_3, GeS_2). Выяснение геометрического строения, электронной структуры, относительной стабильности и свойств нейтральных и заряженных дефектных центров. Проверка гипотезы С. А. Дембовского о возможности существования в ХСП гипервалентных конфигураций. Выяснение на качественном уровне влияния дефектов на зонную структуру ХСП и их вклада в плотность состояний в запрещенной зоне. Определение возможности проявления ГВК в колебательных спектрах.

Научная новизна.

Впервые на неэмпирическом уровне с учетом электронной корреляции проведен расчет геометрических параметров, электронного строения и относительной стабильности заряженных центров и ГВК в ХСП, определен вклад различных дефектов в плотность состояний, в том числе обладающих большими дипольными моментами. Впервые показано, что заряженные центры не имеют локального минимума и являются возбужденным состоянием ГВК. Определен вклад в ИК- спектры от ГВК и других дефектов. Показано, что связи в ГВК ослаблены, поэтому они обладают мягкими атомными потенциалами и соответствуют постулированным ранее МАК.

Практическая значимость.

Найденные ГВК влияют на некоторые макроскопические свойства ХСП, важные с точки зрения их технического применения: вязкость, атомный транспорт. ГВК дают дополнительное поглощение в ИК – спектрах, связанные с ними состояния снижают ширину щели и увеличивают поглощение в оптическом диапазоне.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на научном семинаре, посвященном памяти профессора Тарасова В. В. “Новые идеи в физике стекла”, Москва, 10 октября 1997 г., II Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”, Санкт – Петербург, 3-5 июля 2000 г., на трех ежегодных конкурсах научно – исследовательских работ ИОНХ РАН им. Н. С.

Курнакова и на московском семинаре по физико – химии некристаллического состояния.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 12 работ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе приводится обзор литературных данных по моделированию свойств и структуры ХСП, обзор модельных представлений о дефектах.

Во второй главе описаны используемые при моделировании методы и приближения.

В третьей главе приводятся результаты моделирования – геометрическое строение и электронная структура заряженных центров и ГВК и их относительная стабильность, в четвертой рассмотрены состояния в запрещенной зоне, связанные с различными дефектами, в пятой анализируется связь между характеристиками моделируемых дефектов и микроскопическими свойствами ХСП.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Квантовохимическое моделирование структуры и свойств ХСП осуществлялось в рамках кластерного подхода. В кластерах, моделирующих фрагменты исходной ННС, геометрические параметры оптимизировались полностью вплоть до достижения минимума энергии. При моделировании дефекта, как правило, учитывалось два слоя окружения вокруг активной области. Оборванные связи на границах замыкались атомами водорода. При изучении дефектов в ХСП с двух- и трехмерной сеткой граничные атомы фиксировались в тех же позициях, что и в кластере, моделирующем фрагмент исходной ННС. Такой подход позволял учесть как релаксацию связей, деформированных в результате существования дефекта, так и его “встроенность” в ННС.

Предварительные расчеты широкого набора возможных структур проводились в

рамках полуэмпирических приближений с использованием программного комплекса MOPAC – 7, далее результаты уточнялись в рамках неэмпирического подхода с помощью программных комплексов GAMESS и GAUSSIAN – 94. Оптимизация геометрических параметров производилась, как правило, неэмпирическими методами с учетом электронной корреляции как в рамках функционала плотности (схема B3LYP), так и с помощью второго порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета (стандартный вариант MP2), влияние остовных электронов моделировалось псевдопотенциалами LanL2 или SBK с соответствующими валентно-расщепленными базисами с добавлением поляризующих d-AO. Для контроля точности такого подхода ряд ключевых структур был рассчитан с учетом всех электронов.

Расчет геометрии дефектов и энергии их образования.

a-Se, a-S.

Предварительные исследования ХСП этого типа были выполнены нами в рамках приближения MNDO на примере аморфной серы, поскольку использование неэмпирических расчетных схем требует значительных затрат времени и средств, и перед их проведением необходимо было наметить основные пути поиска с помощью менее громоздких подходов, а для более тяжелых халькогенов полуэмпирические приближения дают значительные погрешности. При моделировании a-Se расчеты велись в рамках неэмпирического подхода. Здесь мы ограничились в основном рассмотрением тех дефектов, которые оказались наиболее стабильными для a-S. Результаты, полученные для a-S и a-Se, в качественном плане оказались сходными, но для a-Se методы расчета являются более надежными, а рассматриваемые эффекты выражены более отчетливо, поэтому они и будут изложены ниже.

Заряженные дефекты.

В соответствии с моделью VAP при гетеролитическом разрыве связи в цепочке селена (рис.1, конф. I, II) конец одной из полуцепочек заряжается положительно (центр C_1^+), а другой – отрицательно (центр C_1^-). В кластерах, моделирующих подобные центры, избыточный заряд оказывается делокализованным в результате релаксации и

поляризации, тем не менее основная его часть сконцентрирована в области дефекта. В связи с этим C_1^+ является сильным акцептором, а C_1^- - донором электронной плотности, и при взаимодействии этих центров с окружением (цепочками C_2^0) полная энергия системы будет понижаться. Прилипание дефекта к одной цепочке ведет к формированию центра C_3^+ или C_3^-, а при взаимодействии с двумя цепочками образуются структуры $3C_3^-$ и $3C_3^+$ (рис.1, конф. III, IV).При формировании этих структур стабилизация оказывается существенной, тем не менее затраты энергии на формирование VAP более чем вдвое превышают энергию разрыва связи (табл. 1).

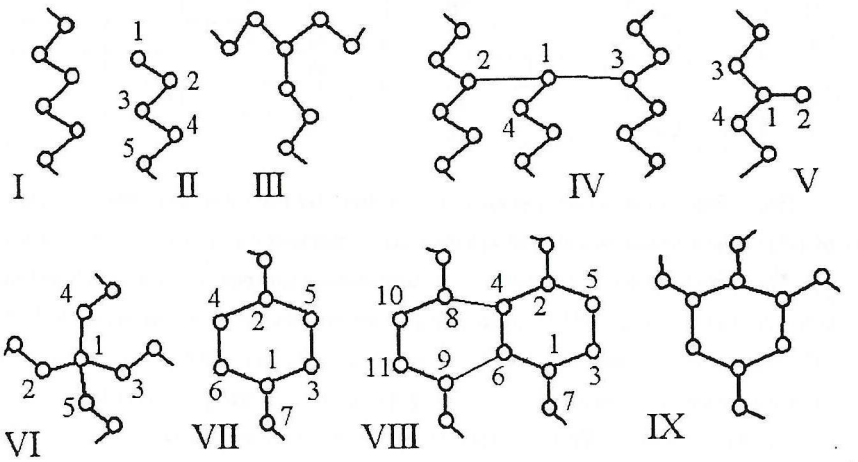


Рисунок 1. Схематичекое изображение исходной цепочки и различных дефектов в a-Se.

Таблица 1.

Энергия образования (ккал/моль) дефектов в a-Se. Геометрические параметры рассчитаны в B3LYP/LA (для MP2/LA, MP2/SBK) или B3LYP/6-31G (для MP2/EH).*

Конфиг.	Тип дефекта	B3LYP/LA	MP2/LA	MP2/SBK	MP2/EH
I	C_2^0	0.0	0.0	0.0	0.0
II + II	$C_1^+ + C_1^-$	150	-	-	-
III + II	$C_3^+ + C_1^-$	126	-	-	-
III + III	$C_3^+ + C_3^-$	120	-	-	-
IV + IV	$3C_3^+ + 3C_3^-$	106	-	-	-
II + II	$C_1^0 + C_1^0$	32	40	40	43
II + III	$C_3^0 + C_1^0$	40	-	42	
V	VAP-d (C_3^0-C_1^0)	21	24	-	20
VI	C_4^0	23	-	12	10
VI	C_4^0(invb)	30	-	23	-
VII	$2C_3^0$	36	19	16	10
VII	$2C_3^0$, t	55	69	-	-
	$C_2^0 + Se_2(t)$	19	18	-	20
VIII	$4C_3^0$	33	-	18	-
IX	$4C_3^0$ (VAP-d + C_2^0)	52	46	-	-

При сближении первоначально удаленных заряженных центров их общая энергия должна понижаться за счет кулоновского притяжения разноименных зарядов (рис. 2). При объединении противоположно заряженных центров в одном кластере (что должно соответствовать IVAP) разделение зарядов исчезает, и заряженный IVAP C_3^++C_1^- переходит в нейтральный C_3^0+C_1^0, который, в свою очередь, при уменьшении расстояния между центрами C_3^0 и C_1^0 трансформируется в нейтральную ГВК C_4^0. Это означает, что заряженный IVAP соответствует сильно возбужденному состоянию ГВК C_4^0, не имеющему локального минимума.

Нейтральные дефекты.

Нейтральные дефекты, моделируемые нами, показаны на рис. 1. Согласно полученным данным, взаимодействие дефекта C_1^0 (полуцепочка с незамкнутой связью) с фрагментом обычной цепочки и формирование дефекта C_3^0 (с одним неспаренным электроном) энергетически невыгодно и соответствует отталкиванию. При сближении центров C_1^0 и C_2^0 до расстояния, равного " длинной" связи дефекта C_4^0 (конфиг. VI) и оптимизации остальных геометрических параметров в приближении B3LYP/LA энергия системы на 8 ккал/моль выше по сравнению с исходными фрагментами (табл.

1, конфиг. III). В рамках MP2 повышение энергии невелико (~ 2 ккал/моль), и с учетом того, что используемое приближение недооценивает притяжение между фрагментами цепочек ХСП, можно ожидать, что такой дефект все же может существовать, хотя его стабильность будет низкой.

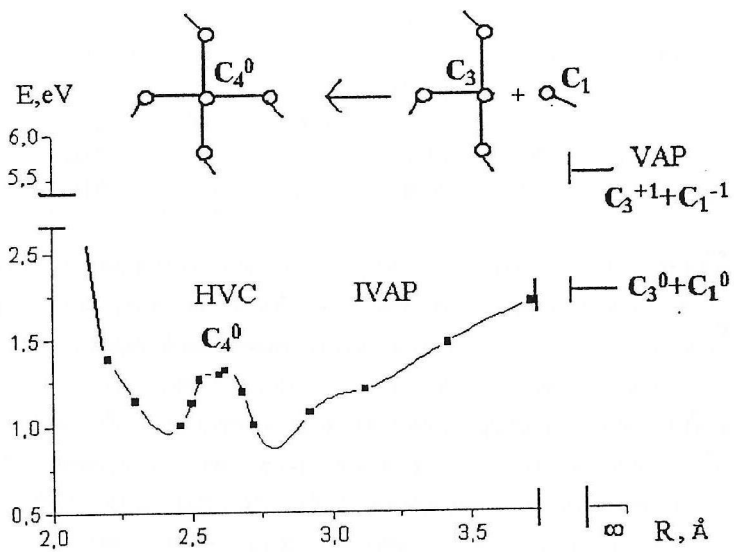


Рисунок 2. Энергия дефектов VAP и IVAP в зависимости от расстояния между центрами C_3 и C_1.

Таблица 2.

Порядки связей Q(i,j) и эффективные заряды атомов по Малликену Z(i) в ГВК a-Se. Базис EH, a - геометрические параметры рассчитаны в рамках B3LYP/6-31G*, b - MP2/SBK.*

	Конфиг. V, a				Конфиг. VI, a		
Q(1,2)	Q(1,3)	Q(1,4)	-	Q(1,2)	Q(1,3)	Q(1,4)	Q(1,5)
1.19	0.89	0.89	-	0.89	0.89	0.62	0.62
Z*(1)	Z*(2)	Z*(3)	Z*(4)	Z*(1)	Z*(2)	Z*(3)	Z*(4)
0.33	-0.42	0.03	0.04	0.37	0.05	0.05	-0.21
	Конфиг. VII, a				Конфиг. VII, b		
Q(3,5)	Q(1,3)	Q(1,6)	Q(1,7)	Q(3,5)	Q(1,3)	Q(1,6)	Q(1,7)
1.23	0.94	0.12	1.04	1.26	0.62	0.55	0.96
Z*(1)	Z*(3)	Z*(6)	Z*(7)	Z*(1)	Z*(3)	Z*(6)	Z*(7)
0.06	0.07	-0.25	0.04	0.08	-0.09	-0.09	0.07

Конфигурация V имеет синглетное основное состояние и лежит на энергетической шкале существенно ниже, чем оборванная связь, на всех уровнях приближения (табл. 1). При этом имеет место значительный перенос электронной плотности с трехкоординированного атома на однокоординированный (табл. 2).

Конфигурация VI с четырехкоординированным атомом Se (C_4^0) в рамках B3LYP имеет почти такую же энергию, как и предыдущая, но при переходе к MP2 ее стабильность существенно повышается (табл. 1). Две связи (1-2 и 1-3) четырехкоординированного атома Se близки к обычным, а 1-4 и 1-5 заметно ослаблены, что характерно для структур подобного типа (табл. 2). Вероятно, и в данном случае вклад донорно-акцепторного взаимодействия оказывается значительным. Конфигурацию VI можно инвертировать таким образом, что "длинные" и "короткие" связи вокруг C_4^0 поменяются местами. Барьер на пути такой трансформации составляет ~ 10 ккал/моль.

Растяжение одной из связей центра C_4 приводит к разделению конфигурации VI на дефекты C_3 и C_1, каждый из которых является нейтральным и имеет по неспаренному электрону. Заряженные диамагнитные дефекты (VAP) лежат на энергетической шкале существенно выше.

Следующая ГВК, сформированная двумя смещенными навстречу друг другу полуцепочками (конфиг. VII), в рамках MP2 оказывается стабильной и лежит на энергетической шкале примерно на том же уровне, что и C_4^0 (табл. 1). Данная ГВК является нежесткой, и ее геометрические параметры и распределение электронной плотности существенно зависят от приближения, использованного при оптимизации (табл. 2).

Аналогичные результаты получены для a-S. Так же, как и в a-Se, найдены различные нейтральные ГВК, синглетные в основном состоянии, лежащие на энергетической шкале ниже энергии разрыва связи.

g-As_2S_3.

Как и в случае a-S и a-Se, нами моделировались гомолитический и гетеролитический разрыв связи, а также конфигурации, образующиеся при взаимодействии заряженных осколков с окружающими их фрагментами ННС. Конфигурации показаны на рис.3, результаты сведены в табл.3

Таблица 3. Энергия E (ккал/моль) гомолитического и гетеролитического разрыва связи и дефектов VAP в g-As_2S_3 в рамках метода B3LYP с базисом Lanl2dz."" означает существование химической связи между разноименно заряженными атомами, "+" – отсутствие такой связи.*

Конфиг.	дефект	E	Конфиг.	дефект	E
а	As_3^0 и S_2^0	0	в+и	$S_1^- + S_3^+$	127
б+в	$As_2^+ + S_1^-$	125	е+з	$As_4^+ + As_2^-$	150
г+д	$As_2^0 + S_1^0$	37	к	$As_4^+ * S_1^-$	28
е+ж	$As_2^- + S_1^+$	171			

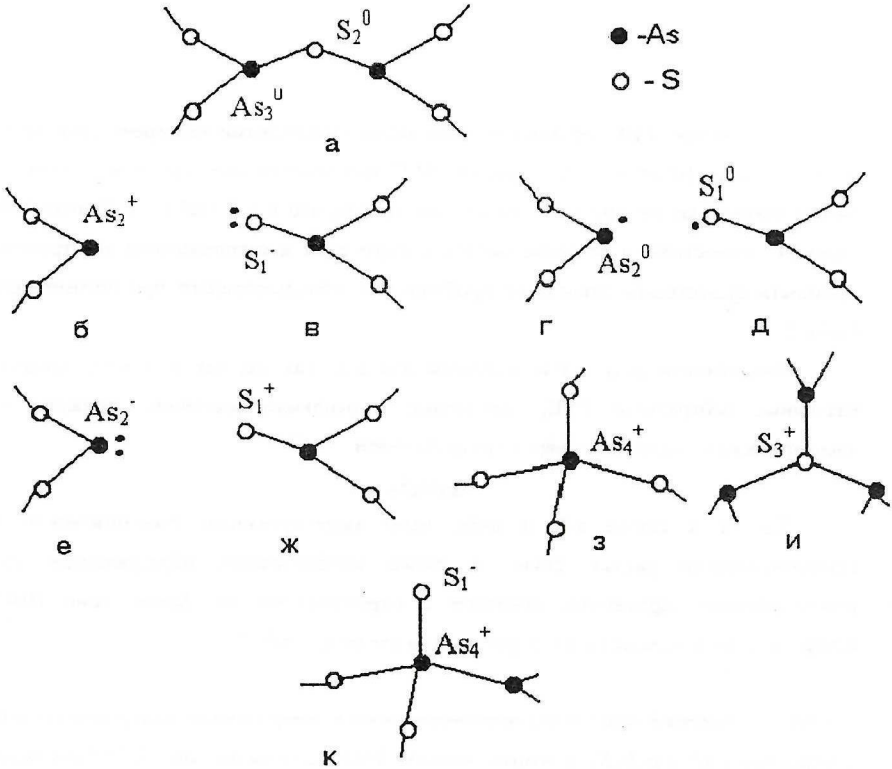


Рисунок 3. Нейтральные и заряженные дефекты типа VAP в g-As_2S_3. Точка означает электрон неподеленной пары. Показаны активные области кластеров.

Для всех заряженных дефектов характерно уменьшение расстояния между концевым атомом и его ближайшим соседом. Избыточный заряд распределяется примерно равномерно по атомам первой, второй и третьей координационной сферы относительно концевого атома.

Как и в a-S и a-Se, в As_2S_3, возможно образование ГВК с формированием центра As_5^0, в котором все пять электронов внешней оболочки участвуют в образовании связей с соседними атомами. Строение ГВК изображено на рис. 4, а энергия их образования приводится в табл.4.

Таблица 4. Энергия образования (ΔE, ккал/моль) ГВК в g-As_2S_3, рис. 4.

конфиг.	а	б	в	г
ΔE	20	20	32	37

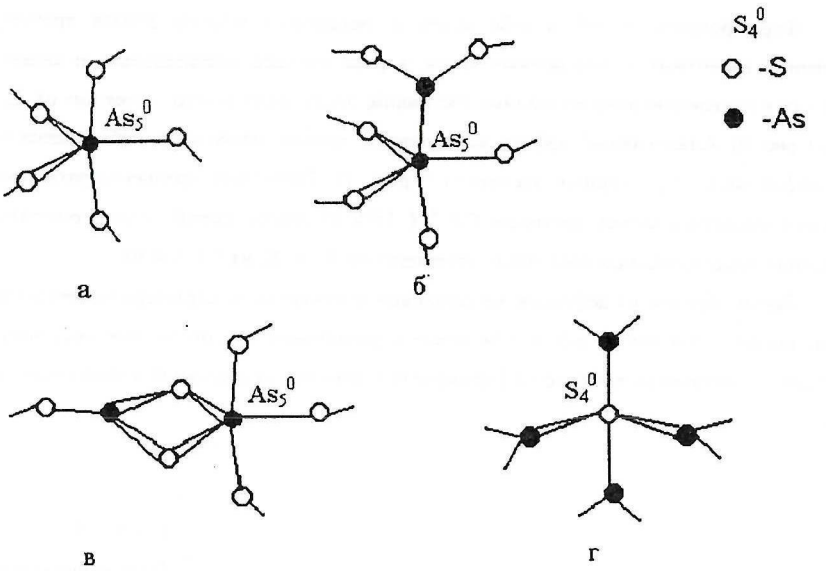


Рисунок 4. Гипервалентные конфигурации в g-As_2S_3.

Плотность состояний в запрещенной зоне.

1. Влияние деформаций на плотность состояний в запрещенной зоне.

Существование в a-S и a-Se цепочек с различным числом атомов не приводит к появлению состояний в запрещенной зоне, поскольку основные геометрические параметры их фрагментов (длины связей, валентные и торсионные углы) при этом имеют близкие величины, и соответственно значения одноэлектронных уровней почти не меняются. Наиболее консервативным оказывается край валентной зоны (ВЗМО),

сформированный слабо взаимодействующими неподеленными парами атомов халькогена. Низшая свободная МО (НСМО) формируется более делокализованными орбиталями, поэтому соответствующий одноэлектронный уровень оказывается более чувствительным к длине цепочки (рис. 5).

Формирование в a-S и a-Se колец с различным числом атомов требует изменений валентных и торсионных углов, в ряде случаев значительных, и может привести к появлению локализованных состояний, достаточно далеко отстоящих от E_v и E_c (рис. 6). Аналогичный эффект, выраженный, правда, менее ярко, наблюдается и при деформации структурных элементов (рис. 7). Поскольку среднеквадратичное тепловое смещение может достигать 0.3 Å (15% от длины связи), можно ожидать появления локализованных состояний, отстоящих от E_v и E_c на 0.3- 0.4 эВ.

Таким образом из дефектов, не связанных с изменением характера химической связи, именно наличие в a-S и a-Se колец с различным числом атомов оказывает наиболее существенное влияние на формирование плотности состояний в запрещенной зоне.

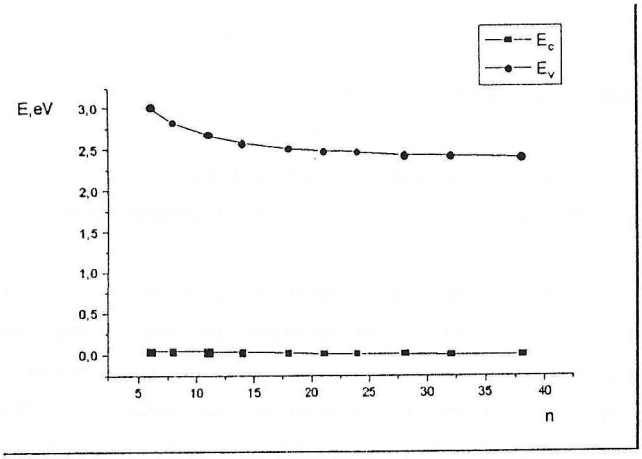


Рисунок 5. Положение краев валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c в цепочках в сере в зависимости от числа атомов n.

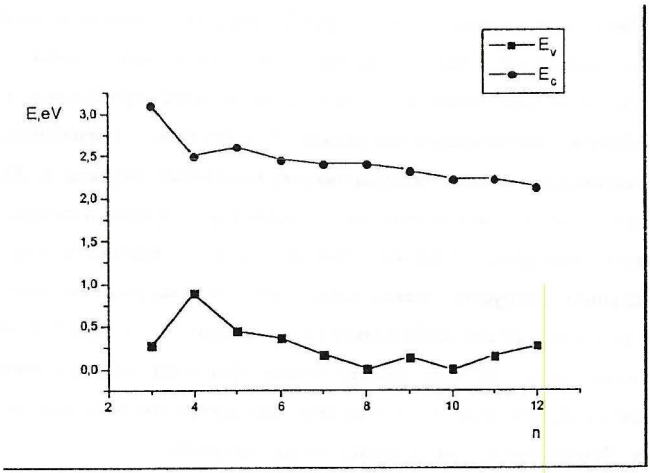


Рисунок 6. Положение краев валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c в кольцах C_n в сере в зависимости от числа атомов n .

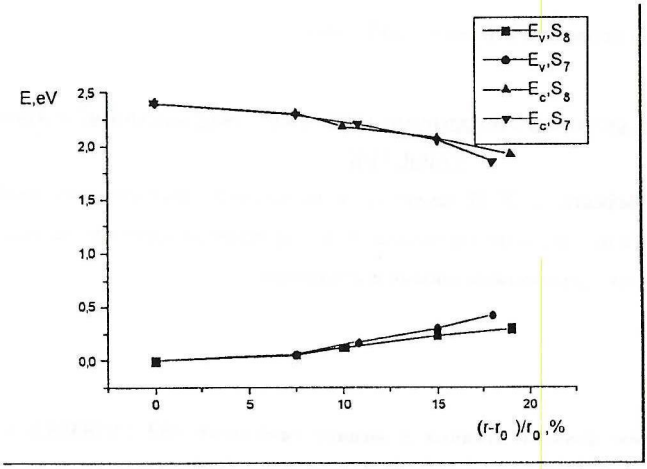


Рисунок 7. Положение краев валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c в кольце S_8 и в цепочке S_7 в a-S в зависимости от относительного растяжения $(r-r_0)/r_0$.

2.Плотность состояний в запрещенной зоне, связанная с существованием больших дипольных моментов в ХСП.

Локальный дефект, вызывающий значительную флуктуацию потенциала, может образовывать группу состояний, распределенных как достаточно глубоко в запрещенной зоне, так и вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости и формировать таким образом квазинепрерывный спектр. Как показывают приведенные выше результаты квантовохимического моделирования, некоторые дефекты в ХСП обладают значительными дипольными моментами и создают флуктуации потенциала, способные захватывать электроны. Следует отметить, что исследование мелких уровней со значительным радиусом локализации методом квантовохимического моделирования затруднено вследствие необходимости использовать кластеры больших размеров. Поэтому нами было получено аналитическое уравнение на определение энергетических состояний E_n в модельном потенциале, описывающим поле диполя на больших расстояниях. При определенных условиях можно получить

$$N(E_n - E_{c(v)}) = \frac{\lambda}{\pi \left| E_n - E_{c(v)} \right|}$$

где $E_{c(v)}$ - край зоны проводимости (валентной зоны).

3.Глубокие уровни, связанные с локальными дефектами – "неправильными" связями, VAP-d, ГВК.

Локальные дефекты в ХСП приводят к появлению глубоких состояний в запрещенной зоне. Те из них, которые попадают в зону проводимости или валентную зону, гибридизируются с делокализованными состояниями.

Таблица 5.

Энергетический сдвиг высших занятых и низших свободных МО (Δε(ВЗМО) и Δε (НСМО), в эВ) относительно цикла S_8 для метастабильных ГВК в a-S.

Метод	MNDO	SCF/6-31G*

	Δε(ВЗМО)	Δε(НСМО)	Δε(ВЗМО)	Δε(НСМО)
ГВК V	0.9	-1.0	1.4	-0.4
ГВК VI	1.3	-0.5	2.6	-0.8
ГВК VII	1.6	-1.4	1.8	-2.4

Таблица 6. Сдвиги энергетических уровней высшей занятой и низшей свободной МО различных конфигураций в а-Se относительно уровней восьмичленного цикла Se_8 (Δε (ВЗМО) и Δε(НСМО), в эВ).

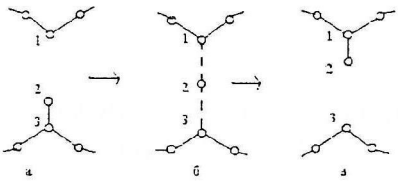
Конфиг.	I	III	IV	V, a	V, b
Δε(ВЗМО)	0.2	0.9	1.4	2.3	1.9
Δε(НСМО)	0.2	-0.6	-0.4	-3.0	-1.8

Как следует из табл.5,6 , ГВК продуцируют глубокие состояния в запрещенной зоне, при этом достаточно широко распределенные по энергии.

Экспериментально наблюдаемые свойства ХСП, связанные с ГВК.

Одним из наиболее характерных свойств ХСП является отсутствие в них темнового сигнала ЭПР. Непосредственно при разрыве связи образуются ЭПР – активные осколки. Мы предполагаем, что вследствие относительной подвижности ННС ХСП по сравнению с другими стеклами, эти осколки могут релаксировать как в исходную (бездефектную) структуру, так и в ГВК, электронная конфигурация которых является синглетной в основном состоянии, а энергия образования ниже энергии разрыва связи. Нами предложены конкретные схемы такой релаксации, поясняющие механизм образования ГВК из ЭПР активных дефектов. Кроме того, ГВК позволяют осуществлять атомный транспорт, являясь переходной комплексом соответствующего процесса и снижая потенциальный барьер. Один из возможных механизмов иллюстрирует схема, приведенная на рис. 8. Более интересный вариант возникает при участии конфигурации VII (рис. 1), в которой фрагмент с “короткой” связью Se-Se (3-5

Рисунок 8.



или 4-6) способен взаимодействовать с соседней цепочкой, что приводит к формированию конфигурации типа VIII, электронное строение которой лучше всего соответствует двум цепочкам с молекулой Se_2 в синглетном состоянии между ними. Смещение этого фрагмента в направлении второй цепочки приводит к формированию ГВК VII уже на ней. Поскольку энергетическая стабильность конфигураций VII и VIII отличается мало, барьер на пути такого преобразования должен быть небольшим. С помощью подобного механизма дефект типа VII может легко транслироваться вдоль системы цепочек в ХСП. При этом реальное перемещение атомов оказывается не слишком значительным и ограничено интервалом между двумя соседними цепочками, т.е. трансляция дефекта осуществляется без переноса атомов, с помощью переключения связей.

Проведено квантовохимическое моделирование влияния дефектов типа гипервалентных конфигураций (ГВК) и VAP – d на ИК – спектр a-Se. Найдено, что рассчитанные спектры бездефектных фрагментов (цикл Se_8, цепочка) хорошо согласуются с экспериментальными спектрами кристаллических модификаций Se. Формирование VAP – d приводит к появлению дополнительного пика в высокочастотной области (337 $см^{-1}$) ИК – спектра, ГВК-кольцо дает два дополнительных пика вблизи основной частоты валентных колебаний (235$см^{-1}$ и 274 $см^{-1}$), а ГВК- центр C_4^0 - пик, соответствующий частоте валентных колебаний ослабленных связей (183 $см^{-1}$). Поскольку концентрация дефектов не превышает нескольких процентов, соответствующие частоты должны проявляться в виде слабых пиков в колебательных спектрах. Особенности ИК – спектра a-Se, отсутствующие в спектре кристалла, удовлетворительно согласуются с положениями дополнительных пиков, рассчитанных для ГВК. На рис. 9 стрелками показаны частоты, которые, по нашему мнению, отвечают рассматриваемым дефектам.

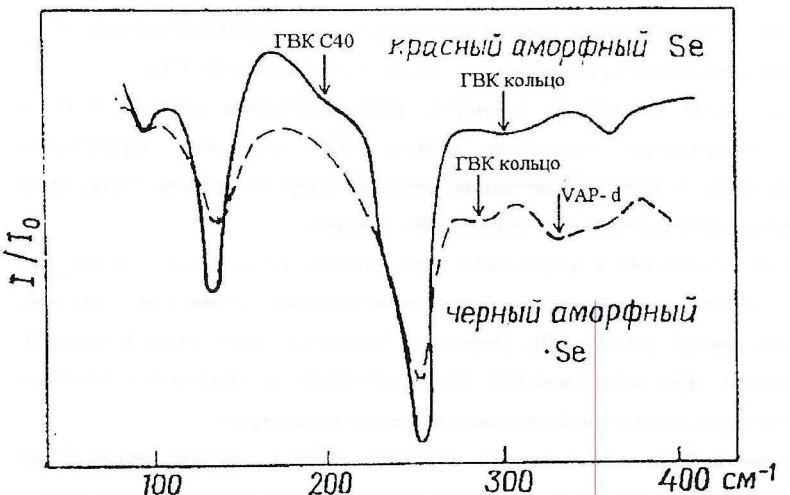


Рисунок 9. Экспериментальные ИК –спектры a-Se.

Основные результаты работы.

1. Найдено, что в рассматриваемых ХСП возможно существование метастабильных гипервалентных конфигураций (ГВК), не являющихся ЭПР – активными. Как правило, формирование ГВК требует более низких энергетических затрат, чем разрыв связи E_b.

2. Заряженные центры, существование которых постулируется в модели VAP, требуют для своего образования энергии, в 2-3 раза превышающие E_b; они не являются устойчивыми конфигурациями и при сближении переходят в ГВК или фрагменты исходной ННС. Единственным найденным аналогом сближенных заряженных центров (IVAP) является VAP–d, в котором разноименно заряженные атомы образуют химическую связь и разделение зарядов невелико.

3. Проведено моделирование влияния дефектов на ИК – спектр a-Se. Найдено, что рассчитанные спектры бездефектных фрагментов хорошо согласуются с экспериментальными спектрами кристаллических модификаций Se. Особенности ИК –

спектра a-Se, отсутствующие в спектре кристалла, удовлетворительно согласуются с положениями интенсивных дополнительных пиков, рассчитанных для ГВК.

4. ГВК оказывают влияние на некоторых макроскопические свойства ХСП, в частности, обеспечивают отсутствие сигнала ЭПР, позволяют осуществлять перестройку ННС с энергией активации, меньшей энергии разрыва связи, дают дополнительное поглощение в оптических и ИК – спектрах.

5. В плотность состояний в запрещенной зоне основной вклад вносят структурные элементы с существенными отклонениями геометрических параметров (например, напряженные циклы), а также ГВК. Дефекты с большими дипольными моментами, обнаруженными при моделировании GeS_2, приводят в появлению медленно спадающего вглубь запрещенной зоны хвоста плотности состояний.

6.На примере a-Ge_2S_3 показано, что причиной слабого влияния примесей на проводимость является разрушение примесного центра, переводящее его в неактивную форму в соответствии с правилом «8- N».

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях.

1.Дембовский С.А., Зюбин А.С., Григорьев Ф. В. Моделирование гипервалентных конфигураций, пар с переменной валентностью, деформированной структуры и свойств a-S и a-As_2S_3. ФТП.**32**,944(1998).

2. Григорьев Ф. В, Дембовский С.А., Зюбин А.С., Ливинский А. В. Моделирование локализованных состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости в a-S, a-Se и a-As_2S_3 . Материаловедение, №11, с.2 (1998).

3.Дембовский С.А., Зюбин А.С., Григорьев Ф. В. Квантовохимическое моделирование дефектов – пар с переменной валентностью и гипервалентных конфигураций в аморфной сере. Материаловедение, №4, 1999, с.31.

4. Dembovsky S.A., Zyubin A.S., Grigoriev F. V. On the absence of doping effect in glasses as a result of native and dopant structure defects : a-GeS_2 quantum chemical modeling. Rom. Phys. Rpts.**51**,365 (1999).

5. Dembovsky S.A., Zyubin A.S., Grigoriev F. V. Negative – U centers in glassy

semiconductors: quantum-chemical modeling of amorphous sulfur. J.O.A.M.**1**,21(1999).

6.Дембовский С.А., Зюбин А.С., Григорьев Ф. В. Дефекты типа гипервалентных конфигураций и их проявление в свойствах халькогенидных стекол. ФХС.**26**,333(2000).

7.Дембовский С.А., Григорьев Ф. В., Зюбин А.С. Квантовохимическое моделирование структуры и дефектов в стеклообразном сульфиде мышьяка. Сборник "Новые идеи в физике стекла", Москва, октябрь 1997.

8.Дембовский С.А., Зюбин А.С., Григорьев Ф. В. U-центры в a-S и a-Se. Сборник "Решетка Тарасова и новые проблемы стеклообразного состояния", Москва, 1999.

9. Дембовский С.А. Зюбин А.С. Григорьев Ф. В., Козюхин С. А. Моделирование гипервалентных конфигураций в g-As_2S_3. Сборник "Решетка Тарасова и новые проблемы стеклообразного состояния", Москва, 1999.

10. Дембовский С.А., Зюбин А.С., Григорьев Ф. В. Моделирование локализованных состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости в a-S, a-Se и As_2S_3. Тезисы докладов Всероссийского симпозиума с участием ученых их стран СНГ "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", С. – Пб, 1998.

11. Dembovsky S.A., Zyubin A.S., Grigoriev F. V. Negative – U centers in glassy semiconductors: quantum-chemical modeling of a-S and a-Se, in Bulletin of the V. Tarasov center of the chemotronics of glass, No 1., Moscow 2000, p.82.

12. Dembovsky S.A., Zyubin A.S., Grigoriev F. V., Kozukhin S. A. Modeling of hypervalent configurations in g- As_2S_3. in Bulletin of the V. Tarasov center of the chemotronics of glass, No 1., Moscow 2000, p.85.

Список цитируемой литературы.

1.Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, с. 241. М.: Мир, 1982. 662 с.

2.Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Phys. Rev. Lett. **37**,1504 (1976).

3.Попов Н. А. Письма в ЖЭТФ**31**,437(1980);ФТП**15**,369(1981).

4.Клингер М. И., Карпов В. Г.,ЖЭТФ**82**,1687(1982).

5.Дембовский С. А., Чечеткина Е. А. Стеклообразование. Москва, Наука, 1990, с.179.