

非晶态半导体的缺陷态化学键的 量子化学研究

彭周人 杜奇石 李丙瑞

(兰州大学化学系)

1984年3月16日收到

提 要

用量子化学的半经验自洽场分子轨道方法 CNDO/2 研究硫属玻璃中的各种缺陷态, 包括带正电荷、负电荷和中性的三配位硫原子簇的化学键。从原子簇能量、原子净电荷、键级函数(双原子能量)等方面作了比较, 取得了与 Kastner 相一致的结果, 验证了 K-A-F 的换价对(VAP)理论。探讨了孤对电子对于缺陷态化学键的影响, 证实了孤对电子在硫属玻璃中的重要作用。

引 言

用化学键理论研究非晶态材料正受到日益广泛的重视。硫属玻璃最特别的性质是测不到自旋不成对的电子密度, 表明其中不存在悬挂键这种缺陷态^[1]。Anderson^[2], Mott 等人^[3]对此作过一些解释, KAF 描述了称之为换价对(VAP)的缺陷态电子结构, 成功地解释了这一奇特现象^[4]。他们认为, 硫属玻璃中的悬挂键(C_1^0 组态)与相邻的 C_3^0 的孤对电子作用, 按下式反应:



使体系能量降低。 C_3^0 为最重要的缺陷态, 具有一个不成对电子, 该电子先转移到毗邻的另一个 C_3^0 上,



然后, C_3^- 的一个键打开, 生成 C_2^0 , 并使断裂键另一端的 C_2^0 转变为 C_1^- ,



上述变化总括为



而 C_3^+ 和 C_1^- 都没有不成对电子, 故没有自旋总密度。Kastner 认为换价对 C_3^+ 和 C_1^- 是最低能量的缺陷态, 几乎全部三配位硫属原子都能成为 VAP 的成员^[5]。

VAP 理论成功地解释了许多实验事实, 但难以为实验直接证实。本文试图通过对硫属玻璃缺陷态的量子化学计算, 讨论缺陷态化学键的特点, 验证上述理论。

计算方法和模型的选择

作者使用 FORTRAN IV CNDO/2M 程序^[6],并在程序中增加了用非限制 Hartree-Fock 法(UHF)解开壳层体系的部分。计算在 SIEMENS 7760 机上进行。

用量子化学方法计算复杂的固态体系时,通常抽取有限原子组成的原子簇^[7],其外围断裂键以醚式氢原子封闭,醚原子的参数或几何位置作某些调整,以模拟原子簇在固体中的真实环境,该方法适用于电子主要处于定域态的共价键体系。对于边界条件标准的选择尚无一致看法,本文目的在于对非晶态的缺陷态化学键作相对比较,故未仔细选择边界条件,一律用 1s 态 Slater 轨道表示的氢封闭,轨道指数取 1.2, S—H 键长取 1.5Å, S—S 键长取 2.05Å。各图均未画出封闭氢原子。

计算结果与讨论

为了计算与 VAP 有关的三配位缺陷态 C_3^+ , C_3^0 和 C_3^- , 选取含 4 个硫的原子簇 $S_{(4)}$ (右下标加括号以区别于配位数), 坐标如图 1。 $S_{(4)}^+$ 和 $S_{(4)}^-$ 为闭壳层体系, $S_{(4)}^0$ 为开壳层体系($2S+1=2$)。先按三角锥形放置, 配位原子(2,3,4)成正三角形。改变 α 角, 计算三种原子簇的总能量、原子净电荷、键级函数等。其中键级函数 Y (双原子能量)^[8] 综合考虑了成键原子间的各种能量关系, 反映出键的强弱。计算表明, 键级函数与 Mulliken 键序变化规律基本一致, 可度量成键原子间电子云重叠的数量, 本文主要以此作为键相对强弱的比较标准。

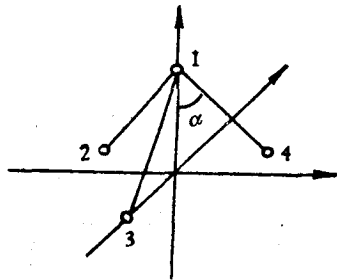


图 1 $S_{(4)}$ 原子簇坐标

从三种原子簇中各键的 Y 数据, 发现两种奇特的现象: (1) 随 α 角的改变, $S_{(4)}^+$ 中三个 S—S 键的 Y 值始终同步变化, 数值相等。 $S_{(4)}^-$ 和 $S_{(4)}^0$ 中 Y 值的变化则由同步变为不同步而发生分裂。分裂在 1° 范围内以突变形式出现, 突变点都在 $68^\circ-69^\circ$; (2) $S_{(4)}^-$ 分裂出来的两条曲线基本上保持平行, 能量差约为 0.07Hartree (1.90eV), 而 $S_{(4)}^0$ 分裂成的两条曲线呈复杂的交错状。上述现象示于图 2 和图 3 (S_{i-j} 代表键连的 S 原子 i, j)。

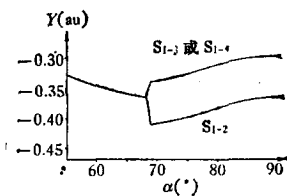


图 2 $S_{(4)}^+$ 的键级函数随角度 α 变化的曲线

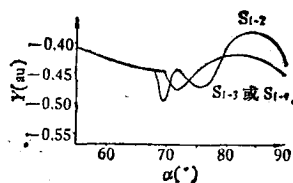


图 3 $S_{(4)}^0$ 的键级函数随角度 α 变化的曲线

这一奇特现象可能与三种原子簇的中心硫原子的电子组态有关。正常配位的 C_3^0 有两对孤对电子, 在邻近的悬挂键作用下生成额外的第三个键 (C_3^+) 时, 尚余一对孤对电子

和一个未成对电子；若失去或得到一个电子变为 C_3^+ 或 C_3^- ，则有一对或两对孤对电子； C_3^- 有三对孤对电子(见图4)。 C_3^+ 和 C_3^- 分别类似于 PH_3 中 P 和 HCl 中 Cl 的组态， C_3^- 和 C_3^0 则无正常组态可类比。 S_4^0 的一对孤对电子对于三个键的影响相同，故三个键的 γ 值随 α 角改变而一致变化。 S_4^0 的两对孤对电子在 α 较小时，对三个键的影响基本一致； α 增大时，两对孤对电子插入三个键之间而产生不同影响，其中 S_{1-3} 和 S_{1-4} 变化一致，与 S_{1-2} 的变化不同。 S_4^0 除与 S_4^0 有类似之处外，还受到不成对电子的影响，故出现复杂变化。额外成键是孤对电子材料中特有的现象，不同于正常的价键结构，对这一现象的认识还有待深入。

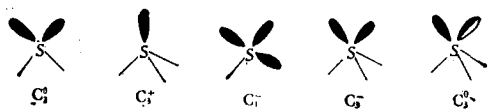
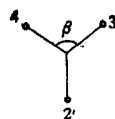
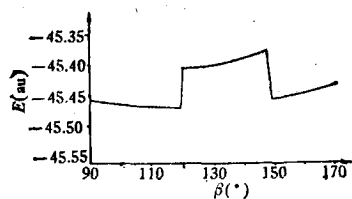
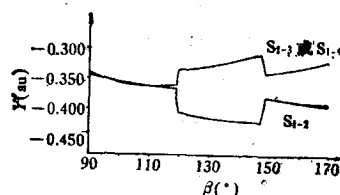


图4 S原子的几种组态示意图

图5 S_4^0 的底面三角形图6 S_4^0 原子簇能量 E 随角度 β 变化的曲线图7 S_4^0 原子簇键级函数随角度 β 变化的曲线

为探讨 S_4^0 中孤对电子对键的影响，将顶角 α 保持 70° ，而使 S 原子 2, 3, 4 组成的三角形中的 β 角变化，其余两角保持相等(见图5)，观察总能量、键级函数的变化。图6，图7分别为 S_4^0 总能量和键级函数随 β 的变化曲线。能量曲线由两个明显的突变点分成三个平坦区，在 $119^\circ-120^\circ$ 的突变点上能量差值达 0.07 Hartree。在键级函数曲线上， S_{1-3} 或 S_{1-4} 曲线形状与能量曲线相似，而 S_{1-2} 曲线与能量曲线的变化趋势相反。以上计算表明，

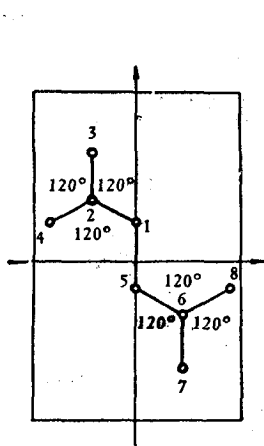


图8 构型 I 的坐标

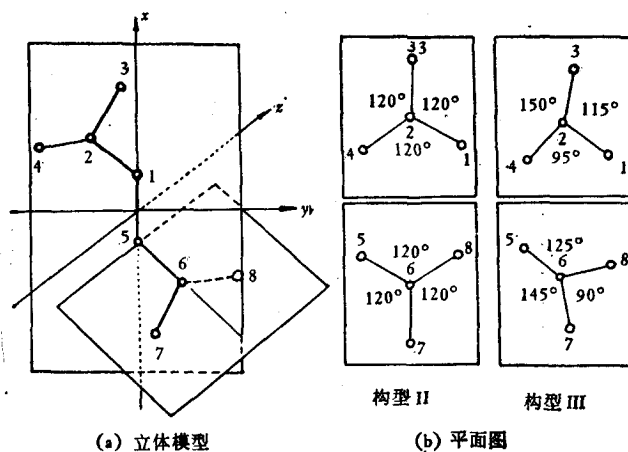


图9 构型 II, III 的坐标

在孤对电子作用下,缺陷态三重键随几何因素的变化以突变方式按两种不同的规律发生.

Kastner 指出, 硫属玻璃的无序性首先表现在第二邻位的距离(键角)上. 据此可设想几种随机排布的 S_8 原子簇(见图 8—10), 即两个 S_4 对接. 各构型中 $S-S$ 和 $S-H$ 键长保持一致, 但键角有所不同. 构型 I 两个等边三角形的 S_4 处于同一平面的对称结构; 构型 II 是在 I 的基础上将原子 7, 8 绕键轴 5—6 旋转 90° ; 构型 III 是使 II 的两个三角形变成不相等; 构型 IV 是两个等边三角形异面的对称排布; 构型 V, VI 是使 IV 的两个三角形变为不相等.

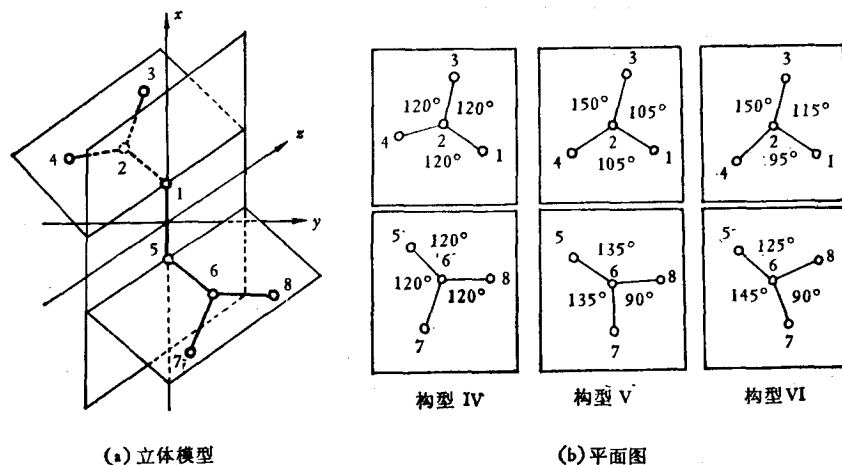


图 10 构型 IV, V, VI 的坐标

计算结果列于表 1. 业已发现, 在 II, III, V, VI 四种不对称构型中, 键 1—2 明显地比键 5—6 强, 相差约 0.1 Hartree, 表明键 5—6 趋于断裂. 此外, 原子 2 带大量正电荷, 而原子 5 明显地带负电荷, 相应于 C_2^+ 和 C_1^- . 原子 6 为 C_2^0 组态. 计算结果表明, 相连的两个 C_2^0 在不对称构型中转化为 C_2^+ 和 C_1^- , 与 K-A-F 关于硫属玻璃中存在换价对的设想相符. 换价对消除了不配对电子, 形成了正负电荷的陷阱, 与 Kastner 的结论一致.

表 1

构 型		I	II	III	IV	V	VI
键级函数	2-1	-0.3903	-0.4429	-0.4207	-0.4070	-0.3694	-0.3592
	5-6	-0.3903	-0.3032	-0.2727	-0.4070	-0.2624	-0.2600
	5-1	-0.2745	-0.3712	-0.5816	-0.4206	-0.4373	-0.4451
原子净电荷	2	0.5183	0.5995	0.4513	0.4789	0.4816	0.4696
	1	-0.1388	-0.0089	0.0022	-0.0231	0.0122	0.0163
	5	-0.1388	-0.0231	-0.1827	-0.0231	-0.1387	-0.1339

参 考 文 献

- [1] 杨引玉, 自然杂志, 1(1978), 38.
- [2] P. W. Anderson, Phys. Rev., B7(1975), 953

- [3] R. A. Street, N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 1293.
- [4] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 1504.
- [5] M. Kastner, H. Fritzsche, *Phil. Mag.*, **B37** (1978), 199.
- [6] 郑世钧、傅孝愿, 催化学报, **3**(1982), 56.
- [7] S. Beran, J. Dubsky, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979), 2538.
- [8] 刘靖疆、李向东, 化学学报, **39**(1981), 821.

QUANTUM CHEMISTRY STUDY ON BONDING OF DEFECT STATES IN AMORPHOUS CHALCOGENIDE

PENG ZHOU-REN DU QI-SHI LI BING-RUI

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

The defect states in chalcogenide glasses, including positively charged, negatively charged and neutral three-fold coordinated sulphur clusters, were studied by SCF MO CNDO/2 method. By comparing energies of the clusters, net charges of atoms, bond order functions and other parameters, conclusion has been drawn which is in good agreement with that of Kastners, and thus supports his valence-alternation pairs theory. The effect of lone-pair electrons on bonding in defect states is also discussed and it is shown that they play a significant role in chalcogenide glasses.