

ДИСТОРСИЯ СЛОЖНОГО ДЕФЕКТА СО СЛАБОЙ СВЯЗЬЮ

В. А. Гавричков

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036, Красноярск, Россия

(Получена 5 января 1993 г. Принята к печати 16 апреля 1993 г.)

В рамках простого несамосогласованного подхода рассмотрена возможность дисторсии сложного дефекта, обладающего слабой связью. Приводятся зависимости величины дисторсии двухсоставного дефекта от положения его уровней локальной заселенности и числа носителей в зоне.

Наличие в реальном кристалле различных механизмов дефектообразования (миграции, рекомбинации, образования новых сложных дефектов и их диссоциации) приводит к существованию и эволюции сложных неэлементарных дефектов. Взаимодействия между фрагментами, составляющих дефект, зачастую оказываются слабее взаимодействий в исходной твердотельной матрице. Например, вакансии в кремнии, становясь подвижными при 100 К, образуют бивакансии, А- и Е-центры [1]. Бивакансии в свою очередь диссоциируют при температурах ≈ 400 К и т. д. В двойных и многокомпонентных соединениях со значительной долей ионной связи стимулирующим фактором оказывается их склонность к самокомпенсации. Наличие в этом случае искусственного дефицита по атомам-катионам сопровождается ослаблением связей с атомами-координаторами и повышенной доступностью атаке замещения атомов избыточной компоненты. Следствием этого является некомплектность анионной оболочки. Сложные дефекты со слабыми связями могут возникать в слоистых и каналированных структурах, где иерархия химических связей существует изначально и может усиливаться. Кроме того, интересным примером являются относительно тугоплавкие соединения, температура плавления которых превышает температуру десорбции окисла и адсорбированных из атмосферы частиц (Si, $A^{III}B^V$).

Структурная эволюция (диссоциация и образование) таких сложных дефектов определяется реакционной способностью составляющих их фрагментов. Допустим, что дальнейшее упругое взаимодействие не препятствует сближению фрагментов на расстояния, соответствующие прямому перекрытию их волновых функций. Разумно предположить, что в этом случае, как и для свободных молекул [2], реакционная способность фрагментов обуславливается наличием близлежащих возбужденных состояний необходимой симметрии и определенной степени свободы фрагментов (трансляции, повороты, дисторсии). Для систем с высокой собственной симметрией, к каковым и принадлежат сложные дефекты, реакционная способность максимальна вдоль активных в (псевдо) эффекте Яна—Теллера смещений [3], т. е. вдоль тех ядерных смещений, для которых смешивание электронных состояний приводит к наименьшей энергии активации реагирующих фрагментов. В настоящей работе проведен простой несамосогласованный по заряду дефекта расчет, поясняющий особенности существования активных ян-теллеровских смещений по слабым связям сложного дефекта в системе дефект—каркас.

В основу настоящего расчета положены следующие представления.

Фрагменты сложного дефекта (примеси, вакансии и т. д.) способны образовывать локализованные состояния с уровнями энергии либо в запрещенной зоне (вакансия в Si), либо резонансные состояния с уровнями энергии конечной ширины в соединениях с узкой запрещенной зоной или без нее (вакансия Te в PbTe, Fe в HgSe). Такой подход не связан с выделением в гамильтониане системы в целом потенциала дефекта, действующего на электронный газ, но требует при определении симметрии и энергии локализованного на дефекте состояния применения расчетных схем квантовой химии молекул. Природа дефекта и соединения не идентифицируется.

Ядерная конфигурация сложного дефекта может быть подвержена дисторсии по каналу электронно-решеточного взаимодействия (эффект Яна—Теллера). Такая ситуация характерна, например, для вакансий в ковалентных полупроводниках. Однако вероятная эволюция сложных дефектов вдоль слабых связей дает возможность ограничиться смещениями составляющих дефект фрагментов (трансляции, повороты). Гамильтониан двухсоставного дефекта со слабой связью имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

где H_{int} — электронно-ядерное и электронно-электронное взаимодействия фрагментов 1 и 2; H_1 и H_2 представляют собой энергию локализованных электронных состояний фрагментов сложного дефекта, имеющих молекулярный характер. Таким образом, в настоящем расчете состояния дефекта по своей природе изначально отличаются от коллективизированных состояний стабильного каркаса, даже близких к ним по энергии. В соответствии с допущенной в расчете иерархией связей $H_{\text{int}} < H_1, H_2$ невозмущенные функции фрагментов с уровнями локальной заселенности ω_1 и ω_2 можно взять за исходные. Следовательно, H_1 и H_2 можно представить в виде

$$H_1 = \omega_1 \sum_{\sigma} d_{1\sigma}^+ d_{1\sigma}, \quad H_2 = \omega_2 \sum_{\sigma} d_{2\sigma}^+ d_{2\sigma}, \quad (2)$$

что соответствует одному из одноэлектронных методов молекулярных орбиталей (МО) без учета конфигурационного взаимодействия; $d_{i\sigma}^+$ — оператор рождения электрона на уровне заселенности i -го фрагмента сложного дефекта. При превышении уровнем Ферми μ уровня заселенности n -го зарядового состояния $\omega_i(n)$ начинает преобладать концентрация фрагментов в зарядовом состоянии n . Разность между уровнями заселенности $\omega_i(n+1) - \omega_{i+h}(n)$ есть энергия оптического перехода с переносом заряда. Квантово-химическая задача по определению ω_1 и ω_2 считается решенной, а орбиты ϕ_1 и ϕ_2 классифицированы по неприводимым представлениям групп симметрии сложного дефекта. Величина $\Delta = \omega_1 - \omega_2$ определяется природой связанных в сложном дефекте фрагментов.

Высокосимметричная исходная конфигурация дефекта может оказаться неустойчивой по отношению к ян-теллеровским смещениям. Характерная черта рассматриваемой ситуации — существование структурной природы сложного дефекта, обуславливающей возможность активных ян-теллеровских смещений по направлениям слабых связей между фрагментами. Направления смещений определяются симметрией «распадных» состояний, в настоящем расчете соответствующих уровням локальной заселенности фрагментов 1 и 2. Симметрия этих состояний не конкретизируется, и заранее предполагается отсутствие запрета по симметрии на возможность проявления соответствующих дисторсий, т. е. линейная вибронная константа $I = \langle \phi_1 | dH_{\text{int}}/dQ | \phi_2 \rangle \neq 0$ в разложении локального гамильтониана дефекта по величине дисторсии Q

$$H = H_1 + H_2 + H(0)_{\text{int}} + H_Q, \quad \text{где } H_Q = IQ \sum_{\sigma} (d_{1\sigma}^+ d_{2\sigma} + d_{2\sigma}^+ d_{1\sigma}) + kQ^2/2. \quad (3)$$

Предполагается, что только одна координата Q «перемешивает» электронные состояния фрагментов ϕ_1 и ϕ_2 . Последний член в (3) относится к упругому взаимодействию дефекта с окружающими его атомами каркаса. В дальнейшем для простоты пренебрежем в (3) $H(0)_{\text{int}}$. В действительности учет $H(0)_{\text{int}}$ приводит к перенормировке Δ , однако в настоящем расчете эта величина не фиксируется. Дальнейшие упрощения связаны с одноэлектронным приближением в описании спектра системы коллективизированных электронов каркаса

$$H_c = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}. \quad (4)$$

Наконец, учтем возможность расщепления уровней заселенности фрагментов благодаря их резонансу с энергией сплошного спектра и образованию уровней резонансного состояния конечной ширины

$$H_{cd} = \sum_{i k \sigma} \{V_i c_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} + V_i^* d_{i\sigma}^+ c_{k\sigma}\}. \quad (5)$$

Общий вид гамильтониана

$$H = H_1 + H_2 + H_Q + H_c + H_{cd}. \quad (6)$$

Его отличительной чертой является учет слабой связи в иерархической структуре химических связей системы дефект—каркас и возможности ее лабильзации за счет вибронных эффектов. Действительно, если взаимодействия в сложном дефекте имеют один порядок, $H_1 \approx H_2 \approx H_{\text{int}}$, никаких фрагментов выделить невозможно. Сам сложный дефект тогда изначально обладает однократным уровнем заселенности, а его локализованные состояния находятся из квантово-химических расчетов при единовременном учете всех вкладов — H_1 , H_2 , H_{int} . В этом случае схема расчета в целом аналогична модели Андерсона с аддитивно добавленным электронно-решеточным взаимодействием в задачах о U^- -центрах [4].

Информация о степени лабильзации фрагментов сложного дефекта заключена в величине дисторсии Q_{\pm} , отвечающей новому устойчивому состоянию ядерной конфигурации. Для определения Q_{\pm} необходимо решить уравнение минимизации адиабатического потенциала

$$\frac{d \langle H(Q) \rangle}{dQ} = \left\langle \frac{dH(Q)}{dQ} \right\rangle = 0. \quad (7)$$

Формальная сторона расчета заключается в определении средних $\langle d_{1\sigma}^+ d_{2\sigma}^+ \rangle$, $\langle d_{2\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ \rangle$ с помощью метода двухвременных функций Грина

$$\langle d_{2\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ \rangle = \int_{-\infty}^{\mu} dE \left\{ -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle\langle d_{1\sigma}^+ d_{2\sigma}^+ \rangle\rangle_{E+1\text{is}} \right\}. \quad (8)$$

В правой части (8) возникает сумма интегралов двух типов

$$\int_{-\infty}^{\mu} dE \left(-\frac{1}{\pi} \right) \left\{ \frac{(IQ + RV_1 V_2) \nu' + \Gamma V_1 V_2 \nu''}{\nu'^2 + \nu''^2} \left[\frac{0.5 (\Gamma V_+^2 - \nu'')}{(E - \varepsilon_-)^2 + [0.5 (\Gamma V_+^2 - \nu'')]^2} - \frac{0.5 (\Gamma V_+^2 + \nu'')}{(E - \varepsilon_+)^2 + [0.5 (\Gamma V_+^2 + \nu'')]^2} \right] \right\}, \quad (9)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \left(-\frac{1}{\pi} \right) \left\{ \frac{(IQ + RV_1 V_2) \nu'' - \Gamma V_1 V_2 \nu'}{\nu'^2 + \nu''^2} \left[\frac{(E - \varepsilon_+)}{(E - \varepsilon_+)^2 + [0.5 (\Gamma V_+^2 + \nu'')]^2} - \frac{(E - \varepsilon_-)}{(E - \varepsilon_-)^2 + [0.5 (\Gamma V_+^2 - \nu'')]^2} \right] \right\}, \quad (10)$$

где

$$\varepsilon_{\pm} = 0.5 (\omega_1 + \omega_2 + RV_{\pm}^2 \pm \nu'^2), \quad V_{\pm}^2 = V_1^2 + V_2^2.$$

Величины ν' и ν'' возникают при извлечении корня квадратного из комплексного выражения

$$\begin{aligned} \nu &= [(\Delta + RV_-^2 - i\Gamma V_-^2)^2 + 4(IQ + RV_1 V_2 - i\Gamma V_1 V_2)^2]^{1/2} = \\ &= \nu' - i \cdot \text{sign}(\Gamma V_-^2 (\Delta + RV_-^2) + 4\Gamma V_1 V_2 (IQ + RV_1 V_2)) \nu''. \end{aligned} \quad (11)$$

Интегралы (9) и (10) не могут быть вычислены аналитически из-за зависимости Γ и R от E

$$\Gamma(E) = \text{Im} \int g(\varepsilon) G_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad R(E) = \text{Re} \int g(\varepsilon) G_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad G_0(\varepsilon) = (E - \varepsilon)^{-1}. \quad (12)$$

Для прямоугольного распределения плотности состояний $\Gamma(E)$ и $R(E)$ вычисляются аналитическими методами, однако $R(E)$ в этом случае имеет логарифмическую расходимость на краях зоны при $E = \pm W$ из-за особенностей в плотности состояний. Поэтому при решении трансцендентного уравнения (7) относительно величины дисторсии Q_{\pm} использовалось эллиптическое распределение плотности состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{W}\right)^2}. \quad (13)$$

Общее время, затрачиваемое на нахождение численного решения уравнения (7) с одновременным вычислением всех входящих в него интегралов, составляло от нескольких минут и более в зависимости от требуемой точности (для персонального компьютера ХТ-286).

Результаты получены в виде зависимости Q_{\pm} от параметров задачи Δ , V_1 , V_2 , μ . Вибронная и силовая константы, I и k , предполагались фиксированными. Исследование этих зависимостей позволяет установить основные следствия теории. Однако прежде обратимся к предельному случаю $V_1 = V_2 = 0$. Из уравнения (7) следует

$$Q_{\pm}^2 = (I\delta n/k)^2 - (\Delta/I)^2, \quad \delta n = \langle n_1 \rangle - \langle n_2 \rangle, \quad (14)$$

что соответствует известной псевдо-ян-теллеровской ситуации с одной перемешивающей координатой Q . Нарушение условия вещественности Q_{\pm} ($\Delta < (I^2 \delta n/k)$) соответствует отсутствию дисторсии на сложном дефекте. Этот простой предельный результат отражен на рис. 1. При этом для определенности полагается, что зона заполнена наполовину и уровень локальной заселенности ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) совпадает с уровнем Ферми. Последующее увеличение параметров гибридизации V_1 и V_2 приводит к возрастанию порогового значения Δ_0 , при котором величина дисторсии обращается в нуль (рис. 1). Причина этого результата

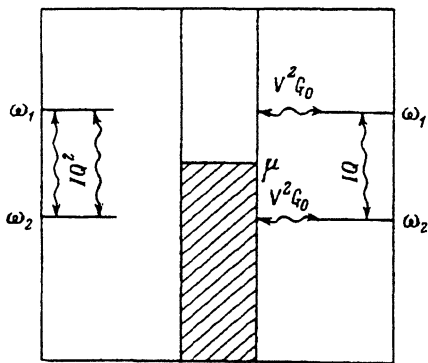


Рис. 1.

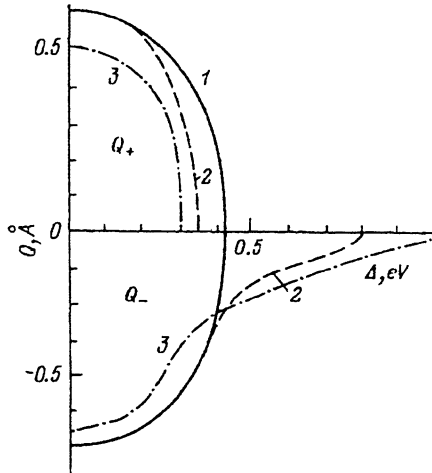


Рис. 2. Зависимость дисторсии Q_{\pm} от величины энергетической щели $\Delta = \omega_1 - \omega_2$ при различных значениях гибридизации. $V, \text{эВ}$: 1 — 0, 2 — 0,2, 3 — 0,3. ($I = 0,5 \text{ эВ/\text{А}^2}$; $\kappa = 2 \text{ эВ/\text{А}^2}$).

заклучена в «интерференции» двух взаимодействий H_Q и H_{cd} (рис. 2). В отсутствие взаимодействия с состояниями каркаса псевдовырождение снимается лишь процессами, перемешивающими «распадные» состояния фрагментов сложного дефекта и условно изображенных в левой части (рис. 2). Следует отметить, что зависимости $Q_{\pm}(\Delta)$ при $V_1 = V_2 \neq 0$ начинают различаться и уже не являются простым отражением друг друга. Это связано с тем, что симметрия основного состояния сложного дефекта оказывается отличной от симметрии его локального гамильтониана $H_1 + H_2 + H_{\text{int}}$ за счет примешивания состояний каркаса той же энергии и неподверженных никаким дисторсиям. Физический смысл происходящего при этом заключается в том, что взаимодействие кристалла с дефектом приводит к волновым функциям в виде линейных комбинаций невозмущенных зонных состояний и состояний дефекта. Следовательно, зависимость результата от знака вибронной константы, взятой только на состояниях дефекта ϕ_i , в действительности есть зависимость от конечного вида волновых функций. Эти функции могут быть получены друг из друга обращением фазы при одном из своих слагаемых ϕ_i (функции дефекта) и уже не соответствуют тождественным состояниям системы в целом. Допустим, что в этом случае возможные смещения фрагментов идут по нечетной координате Q , и ведут к образованию дипольного момента на дефекте. Его переориентация возможна лишь с переходом ядерной конфигурации в несимметричный минимум адиабатического потенциала. Такой переход конфигурации дается тем легче, чем выше температура. Следовательно, совокупность таких составных дефектов соответствующей симметрии может приводить к характерному росту диэлектрической проницаемости с ростом температуры.

Очевидно, способность дефектов к дисторсии зависит не только от псевдовырождения состояний необходимой симметрии, но и от количества электронов на дефекте. В настоящем расчете проводились вычисления для различных положений уровней локальной заселенности $\omega = \omega_1 = \omega_2$ относительно уровня Ферми μ . Зависимости $Q_{\pm}(\omega)$ на рис. 3 имеют куполообразный характер, который сохраняется при их переходе от μ к концентрации носителей в зоне. Происхождение зависимостей связано с тем, что при полном опустошении или заполнении

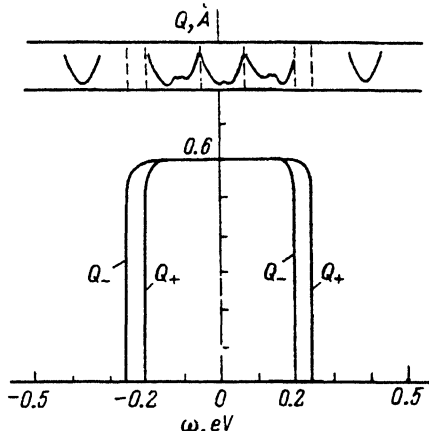


Рис. 3. Зависимость величины дисторсии Q_{\pm} от положения уровня локальной заселенности ω относительно уровня Ферми μ . На вставке — $(H(Q))$.

уровней локальной заселенности фрагментов никакие подвижки в химических связях фрагментов невозможны. Множитель в квадратных скобках выражения (9) как раз и представляет величину, равную разности чисел заполнения уровней локальной заселенности ω_1 и ω_2 . Наличие таких зависимостей предполагает пороговый характер образования и исчезновения смещений с изменением концентрации носителей в зоне, а вместе с ними и двухъямного адиабатического потенциала. Таким образом, дополнительное легирование кристалла с подобными сложными дефектами может как спровоцировать, так и уничтожить ангармонические эффекты вибронного происхождения в движении ядер, составляющих дефект.

Аналогично действию упругих сил дисторсия исходной конфигурации дефекта препятствует отталкиванию электронов. Причина этого, как известно, состоит в процессах локализации электронов на стабилизируемых дисторсией орбитах дефекта. Расчет величины дисторсии в случае полного вырождения ($\omega_1 = \omega_2$) [5] (случай наибольшей делокализации) с учетом отталкивания и обменного взаимодействия приводит к перенормировке ян-теллеровской энергии ($E_{JT} = I/2k$). В настоящем расчете $U = 0$ (отталкивание электронов на одной орбитали дефекта) отсутствуют идентификация дефекта и вычисления вибронной I и силовой k констант (E_{JT}). Поэтому значения Q приведены лишь для иллюстрации соответствующих зависимостей, а вопросы о последовательности уровней зарядовых состояний, магнитного состояния дефекта и др., где отношение E_{JT}/U является принципиальным, естественно, не обсуждаются. Однако и в отношении последних иногда одноэлектронный подход оказывается весьма удачным, как это имеет место для вакансий в ковалентных полупроводниках (Si) [1].

За рамками упрощенных модельных заключений остался вопрос о наличии конечных проекций волновых функций дефекта на собственные состояния кристалла. Перестановочные соотношения операторов с учетом неортогональности применяются, например, при расчетах эффектов адсорбции на поверхности [6]. Отсутствует и учет электронных корреляций на дефекте, хотя бы в рамках эмпирического самосогласованного подхода [1]. Перечень недостатков можно было продолжить, однако проблемам, связанным с дефектами, посвящено множество теоретических работ. Настоящий расчет обращает внимание лишь на некоторые специфические факторы, определяющие связь и реакционную способность неэлементарных составных дефектов в твердом теле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J. Bourgoin, M. Lanoo. Point Defect in Semiconductors II, Experimental Aspects. Springer Ser. Sol. St. Sci. 35, 304. Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
- [2] Р. Вудворт, Р. Хофман. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях, 208. М., (1971).
- [3] И. Б. Берсукер. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. 344. М. (1987).
- [4] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett., 34, 953 (1975).
- [5] V. A. Gavrichkov, S. A. Gavrichkov, Phys. Lett., 145, 353 (1990).
- [6] T. B. Grimley. J. Phys. C:Sol. St. Phys. 3, 1934 (1970).

Редактор Л. В. Шаронова
