

Метод открытой оболочки для электронной структуры дивакансии кремния

© С.С. Моливер

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

(Поступила в Редакцию 29 апреля 1998 г.)

Ограниченный метод Хартри–Фока–Рутана с проектированием матрицами электронной плотности для заполненной и открытой электронной оболочек и модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки применены к расчету электронной структуры дивакансии кремния в зарядовых состояниях $0, \pm 1$ в полносимметричной атомной конфигурации с релаксацией и с дисторсиями, понижающими симметрию. Показано, что эффект Яна–Теллера двухмодовый, имеется вибронная связь электронного орбитального дублета с резонансной и спаривающей модами дисторсии.

Дивакансия кремния V_2 образуется в совершенном кристалле под действием облучений разного типа и при ионной имплантации, но в отличие от простой вакансии, первичного радиационного дефекта, формирующего дивакансии, V_2 стабильна при комнатной температуре и поэтому более доступна для исследования. По работам [1–12] можно проследить за развитием общей картины свойств дивакансии как многозарядного глубокого центра, подверженного эффекту Яна–Теллера, с характерными электронными полосами оптического инфракрасного поглощения и фотопроводимости и спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Установлено, что пороги уровня Ферми (химического потенциала) между зарядовыми состояниями, которые характеризуют энергию дивакансии в термодинамическом равновесии, равны [1,3,5]

$$E(2 - / -) = E_c - 0.23 \text{ eV},$$

$$E(- / 0) = E_c - (0.43 - 0.41) \text{ eV},$$

$$E(0 / +) = E_v + (0.23 - 0.25) \text{ eV}.$$

Наиболее точно эти энергии определяются по спектрам перезарядки дивакансий, находящихся в области пространственного заряда (спектроскопия DLTS или ей подобные) [5,11].

В зарядовых состояниях с неспаренным электроном дивакансия имеет спектры ЭПР Si–G6 (V_2^+) и Si–G7 (V_2^-) основных состояний со спином $S = 1/2$, пространственной симметрией C_{2h} , энергиями переориентации оси дивакансии $C_2 \parallel [110]$, равными соответственно 73 и 56 meV, причем волновая функция неспаренного электрона не обращается в нуль в зеркальной плоскости [8]. Таким образом, неспаренный электрон V_2^+ находится на орбитали, имеющей одно из двух возможных неприводимых представлений (A_g или B_u), в связи с чем и возникла дискуссия [8,9] об эффекте Яна–Теллера в дивакансии. В полносимметричной атомной конфигурации D_{3d} четыре из шести электронов оборванных связей располагаются на орбиталях, резонансных с валентной зоной, а два оставшихся — в открытой оболочке из двукратно вырожденных орбиталей e_g или e_u в запрещенной

зоне. Как простые соображения химического связывания, так и многоэлектронные расчеты показывают, что открытая оболочка образуется орбиталями e_u ; следовательно, при малой дисторсии $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$ (ей отвечает компонента дисторсии E_g) уровни, получающиеся при снятии вырождения, упорядочиваются по одному из двух вариантов: $b_u < a_u < a_g < b_g$ — спаривающее связывание (p); $a_u < b_u < b_g < a_g$ — резонансное связывание (r).

Согласно первой точке зрения [8], в дивакансии реализуется одномерная мода дисторсии p , и как следствие дисторсия должна быть велика настолько, чтобы произошло пересечение уровней $a_g < a_u$. При этом условии конфигурация V_2^- имеет неспаренный электрон с ненулевой орбиталью в зеркальной плоскости $b_u^2 a_g^1$.

Согласно второй точке зрения [9], дисторсия E_g имеет две моды: p и r , причем у V_2 минимум полной энергии отвечает резонансному связыванию с электронной конфигурацией $a_u^2 b_u^1$ и ненулевой плотностью неспаренного электрона в зеркальной плоскости. Расчеты по методу функционала плотности для модели сверхъядейки V_2^\pm [7] и V_2^0 [10] показали, что равновесная величина дисторсии резонансного типа r мала. Эта точка зрения согласуется с оптическими свойствами дивакансии.

Электронные спектры оптического поглощения зарядовых состояний дивакансии содержат три полосы, обозначаемые по центральной длине волны или энергии перехода: V_2^+ : $3.9 \mu\text{m}$ и 0.32 eV , с дырочной фотопроводимостью $V_2^+ \rightarrow V_2^0 + h$ [4,12]; $V_2^{0,\pm}$: $1.8 \mu\text{m}$ или 0.73 eV , без фотопроводимости [3]; V_2^- : $3.3 \mu\text{m}$ или 0.36 eV (три полосы $0.343, 0.358, 0.375 \text{ eV}$), без фотопроводимости [3].

Спектр фотопроводимости V_2^+ имеет малое термическое уширение, что свидетельствует о малой величине дисторсии. С другой стороны, экспериментальных данных по ЭПР [8] недостаточно, чтобы твердо делать вывод в пользу большой величины дисторсии или энергии стабилизации Яна–Теллера [4].

При освещении V_2^0 попадает в возбужденное состояние со спином $S = 1$ и той же симметрией g -тензора, что и у состояний V_2^\pm (спектр ЭПР Si–PT5 [6], о свойствах плотности триплетной электронной пары по отношению к зеркальному отражению не сообщается).

Задачей работы было в рамках единой расчетной схемы исследовать все зарядовые состояния дивакансии и обе моды дисторсии E_g . Эффект Яна–Теллера в сильно коррелированной системе оборванных связей дивакансии можно описать только при условии самосогласованного расчета как полносимметричной атомной конфигурации с открытой электронной оболочкой, так и атомных конфигураций с пониженной симметрией. Три из таких конфигураций (D_3 , C_{3v} и S_6), как и полносимметричная D_{3d} , имеют двукратно орбитально-вырожденную открытую оболочку. В работе рассчитаны соответствующие мультиплетные структуры, чтобы убедиться, что ни один из их термов не понижает энергию основного полносимметричного состояния, т.е. прямым расчетом доказано, что именно дисторсия E_g , понижающая симметрию до C_{2h} , является ян-теллеровской.

Использован метод молекулярных орбиталей (МО). По сравнению с другими многоэлектронными подходами важным достоинством расчетных схем на базе МО является то, что они позволяют исследовать широкий спектр электронных и структурных свойств, а также последовательно оценивать электронную корреляцию, добавляя возбужденные конфигурации к основной — метод конфигурационного взаимодействия. Имея в виду использование этих преимуществ, автор применил ограниченный метод Хартри–Фока–Рутана для открытой электронной оболочки (ROHF по принятой в квантовой химии терминологии) [13] и модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [14] к расчету электронной структуры трех зарядовых состояний $V_2^{0,\pm}$.

В результате симметричного анализа получены мультиплетные структуры конфигураций открытой оболочки, для всех термов и диагональных сумм [15,16] найдены коэффициенты ROHF, описывающие вклады прямых и обменных межэлектронных интегралов, образованных МО открытой оболочки. В тех случаях, когда терм недоступен самосогласованному расчету, он включался в одну из диагональных слэтеровских сумм, которая затем разлагалась на энергии составляющих ее термов в соответствии с их коэффициентами ROHF. Такими самосогласованными расчетами получены полные и орбитальные энергии термов мультиплетных структур и соответствующие волновые функции в представлении МО ЛКАО — все в зависимости от величин соответствующих дисторсий.

1. Метод молекулярных орбиталей для открытой оболочки (ROHF)

Метод ROHF реализован на основе универсальной техники проектирования матрицами плотности электронных оболочек [13]. N электронов модели распределяются между замкнутой оболочкой из n_a МО и открытой оболочкой из n_b МО, так что число заполнения

открытой оболочки (по Рутану) для данной конфигурации равно

$$f = \frac{N - 2n_a}{2n_b} < 1.$$

Методом ROHF можно самосогласованно рассчитать либо энергию терма E' , либо диагональную слэтеровскую сумму [15,16] n термов E''

$$E'' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle = E_0 + f^2 g^{(b)}. \quad (1)$$

Первое слагаемое не зависит от распределения электронов по открытой оболочке и записывается одинаково для всех термов и диагональных сумм данной конфигурации. Используя обозначения d' для МО замкнутой оболочки и b' для открытой, а также h для одноэлектронной части и g для двухэлектронной, имеем

$$E_0 = H^{(a)} + 2f \sum_{b'}^{n_b} g_{b'}^{(a)} + f \sum_{b'}^{n_b} 2h_{b'b'}.$$

Здесь введены энергии замкнутой оболочки и взаимодействия замкнутой оболочки с одной из МО открытой оболочки

$$H^{(a)} = \sum_{a'}^{n_a} 2h_{a'a'} + \sum_{a'}^{n_a} \sum_{a''}^{n_a} [2\langle a'a'' | g | a'a'' \rangle - \langle a'a'' | g | a''a' \rangle],$$

$$g_{a'}^{(a)} = \sum_{a''}^{n_a} [2\langle a'b' | g | a'b' \rangle - \langle a'b' | g | b'a' \rangle].$$

Суть метода ROHF состоит в том, что двухэлектронная часть полной энергии (1), относящаяся к открытой оболочке, должна иметь выражение, сходное с частью, относящейся к замкнутой оболочке, т.е. коэффициент ROHF A_I , введенный ниже, должен быть равен нулю,

$$g^{(b)} = \sum_{b'}^{n_b} \sum_{b''}^{n_b} [2A_J \langle b'b'' | g | b'b'' \rangle - A_K \langle b'b'' | g | b''b' \rangle] + \sum_{b'}^{n_b} A_I \langle b'b' | g | b'b' \rangle. \quad (2)$$

Чтобы применить описываемый метод, необходимо найти (2) для каждого терма, т.е. вычислить коэффициенты ROHF A_I , A_J , A_K . Если для данного терма $A_I = 0$, то его энергия может быть рассчитана самосогласованно; в противном случае терм нужно включить в слэтеровскую диагональную сумму (их может быть несколько), у которой $A_I = 0$, и энергию каждого вошедшего в нее терма найти, используя МО диагональной суммы и коэффициенты ROHF данного терма. Точность метода ROHF можно оценить, сравнивая значения энергии тех термов, которые можно получить двумя способами: как собственным самосогласованием, так и из диагональной суммы.

Вариационный принцип при наличии открытой оболочки требует расчета в каждом цикле самосогласования двух (из трех получающихся) матриц плотности, построенных на коэффициентах ЛКАО (линейные комбинации атомных орбиталей) ψ_{μ}^i трех электронных оболочек: замкнутой a , открытой b и виртуальной v ,

$$P_{\mu\nu}^{(i)} = \sum_{i'=1}^{n_i} \psi_{\mu}^{i'} \psi_{\nu}^{i'}, \quad i = a, b, v,$$

где i' обозначает МО соответствующей оболочки. Модель КРЭЯ накладывает циклические граничные условия на МО и, следовательно, на их коэффициенты ЛКАО: в отличие от молекул и кластерных моделей кристаллов μ и ν означают не отдельные атомные орбитали (АО), а суммы трансляционно инвариантных АО по всем КРЭЯ.

При входе в цикл самосогласования коэффициенты ЛКАО определялись расширенным методом Хюккеля, причем заселение МО производилось так, чтобы замкнутая оболочка содержала полные наборы партнеров представлений группы симметрии, а открытая — один полный набор определенного представления. Матрица Фока F вычисляется в каждом цикле самосогласования путем проектирования матрицами плотности с теми коэффициентами РОНФ, которые найдены для рассчитываемого термина или диагональной суммы,

$$\begin{aligned} F^{(a)} &= h + 2J(P^{(a)} + fP^{(b)}) - K(P^{(a)} + fP^{(b)}), \\ F^{(b)} &= h + 2J(P^{(a)} + fA_J P^{(b)}) - K(P^{(a)} + fA_K P^{(b)}), \\ F^{(v)} &= 2(F^{(a)} - fF^{(b)}), \\ F &= (1 - P^{(b)})F^{(a)}(1 - P^{(b)}) + (1 - P^{(a)})F^{(b)}(1 - P^{(a)}) \\ &\quad + (P^{(a)} + P^{(b)})F^{(v)}(P^{(a)} + P^{(b)}), \end{aligned} \quad (3)$$

где матрицы кулоновского межэлектронного взаимодействия, прямого, $J(P)$, и обменного, $K(P)$, определены стандартным способом [13] (см. также (2)). В каждом цикле самосогласования решается собственная задача для матрицы Фока, и по достижении заданного уровня сходимости вычисляются полная энергия (1)

$$E'' = \text{Sp}\{(P^{(a)} + fP^{(b)})h + P^{(a)}F^{(a)} + fP^{(b)}F^{(b)}\}$$

и орбитальные энергии замкнутой и виртуальной оболочек, которые в случае открытой оболочки не равны собственным значениям матрицы Фока. Применение теоремы Купманса [13,14] об ионизации и электронном средстве дает орбитальные энергии для заполненной и виртуальной оболочек

$$\varepsilon_{i'} = \sum_{\mu, \nu} \psi_{\mu}^{i'} \psi_{\nu}^{i'} F_{\mu\nu}^{(a)}, \quad i = a, v. \quad (4)$$

Заметим, что принципиальное отличие от случая замкнутой оболочки — это не модификация энергии (2) с помощью коэффициентов РОНФ, а проектирование матрицы Фока (3), обеспечивающее ортогональность

набора МО всех оболочек. Процедура проектирования занимает большую часть машинного времени и значительно увеличивает время расчета по сравнению со случаем замкнутой оболочки, но такие расчетные схемы для открытой оболочки, в которых проектирование (3) отсутствует, дают неортогональный набор МО, что затрудняет вычисление наблюдаемых величин и требует выработки специального подхода к получению мультиплетной структуры.

2. Мультиплетные структуры и дисторсии дивакансии

Открытая оболочка дивакансии в зависимости от атомной конфигурации состоит либо из орбитального дублета, либо из одной орбитали. Теоретико-групповой анализ для комбинаций детерминантов Слэтера требуется лишь в первом случае, его результаты представлены в таблице. Дисторсии — смещения атомов, приводящие к понижению симметрии атомной конфигурации, — классифицируются представлениями группы D_{3d} и показаны на рис. 1. Не приводят к понижению размерности открытой оболочки дисторсии A_{1u} , A_{2u} и A_{2g} . Последняя из них (либрационная) — это поворот координационной атомной сферы V_2 как целого вокруг оси [111], на которой располагаются две вакансии — половинки дивакансии. Как видно из таблицы, только для либрационной дисторсии требуется вычислять диагональные суммы E'' .

Поскольку нормальные координаты должны описывать произвольные смещения шести атомов первой координационной сферы дивакансии, дисторсии, понижающие размерность открытой оболочки (все МО становятся невырожденными), имеют две моды, спаривающую p и резонансную r , которые показаны на рис. 1 для первой компоненты дисторсии E_g . Смещения атомов вблизи вакансии характеризуются двумя параметрами и равны

$$(E_g, 1)_r = [00\bar{r}]_1, [0\bar{r}0]_2, [\bar{r}00]_3, \dots,$$

$$(E_g, 1)_p = [pp0]_1, [p0p]_2, [0pp]_3, \dots, \quad (5)$$

где индексы — номера атомов (см. рис. 1), невыписанные смещения трех оставшихся атомов получаются инверсией. Спаривающая мода p отвечает сближению пар атомов 2–3 и 5–6 и образованию слабой ковалентной связи между атомами 1–4. Резонансная мода r отвечает пятикоординированному состоянию атомов 1 и 4, слабые связи которых резонируют [7].

Для всех атомных конфигураций учитывалась также релаксация — не понижающая симметрию нормальная мода одинакового сдвига атомов по направлениям к ближайшей вакансии A_{1g} :

$$A_{1g} = [aaa]_1, [\bar{a}aa]_2, [a\bar{a}a]_3, \dots \quad (6)$$

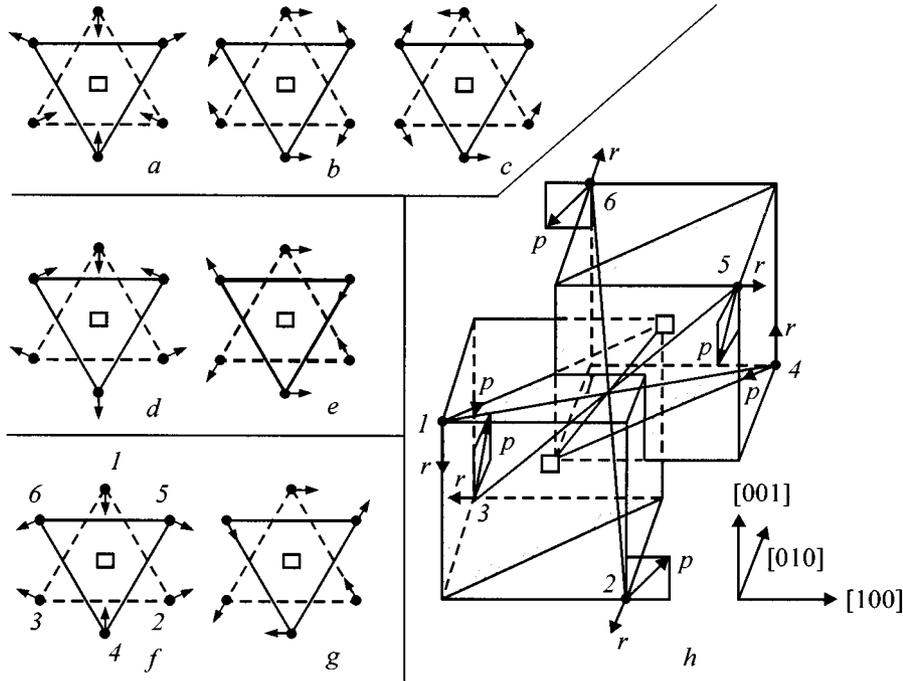


Рис. 1. Нормальные дисторсии дивакансии. *a* — A_{2u} ; $D_{3d} \rightarrow C_{3v}$; *b* — A_{1u} ; $D_{3d} \rightarrow D_3$; *c* — A_{2g} ; $D_{3d} \rightarrow S_6$; *d* — E_u , 1: $D_{3d} \rightarrow C_s$; *e* — E_u , 2: $D_{3d} \rightarrow C_2$; *f* — E_g , 1: $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$; *g* — E_g , 2: $D_{3d} \rightarrow C_i$; *h* — $(E_g, 1)_{r,p}$; $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$. Стрелками показаны смещения ближайших соседей вакансии. *a*–*g* представляют вид вдоль оси [111], соединяющей вакансии. Атомы изображены кружками, вакансии — квадратами. Сплошной и штриховой треугольники соединяют атомы, лежащие в плоскостях (111). *I* — центр инверсии полносимметричной атомной конфигурации.

3. Параметризация INDO и модель КРЭЯ

Метод ROHF реализован на основе полуэмпирической (INDO) квантово-химической программы для замкнутых оболочек и модели КРЭЯ [17–19]. Параметризация атомных орбиталей и взаимодействия с остовами, сходимость суммирования по расширенной решетке Бравэ в случае модели КРЭЯ прямых и обменных матричных элементов описаны в [20].

Слэтеровские АО кремния $3s$ и $3p$ оптимизированы по свойствам кристаллов кремния и кубического карбида кремния (постоянная решетки, энергия связи, объемный модуль упругости, структура валентной зоны). Методика оптимизации и физический смысл параметров описаны автором [19], значения параметров с тех пор были несколько улучшены, и с ними проведено большое количество расчетов дефектов и поверхностей с оборванными связями в системах, состоящих из атомов кремния и углерода. Приводим значения параметров для атома кремния (единица длины — радиус Бора a_B).

1) Постоянные в радиальных частях АО: $\zeta_{3s} = 1.28 a_B^{-1}$, $\zeta_{3p} = 1.22 a_B^{-1}$. Они определяют равновесную постоянную решетку, для которой получено значение 5.52 \AA (экспериментальное значение 5.431 \AA).

2) Диагональные элементы одноэлектронной энергии АО на том остове, где орбиталь центрирована,

$U_{3s} = -30.01 \text{ eV}$, $U_{3p} = -28.93 \text{ eV}$; определяют энергию связи кристалла, для которой получено значение 4.63 eV/atom (экспериментальное значение 4.64 eV/atom , энергия изолированного атома вычислена для конфигурации $s^2 p^2 ({}^1P)$ с открытой оболочкой).

3) Резонансный интеграл (дает недиагональный элемент одноэлектронной энергии при умножении на матричный элемент перекрытия АО, центрированных на разных остовах) $\beta_{Si-Si} = -2.88 \text{ eV}$. Вместе с другими параметрами он определяет упругий модуль, для которого получено значение $0.63 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-3}$ (экспериментальное значение $0.6 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-3}$).

4) Показатель неточности остова (обратный радиус экранирования) для диагональных матричных элементов взаимодействия с остовами $\alpha_{Si-Si} = 0.12 a_B^{-1}$.

Волновые векторы МО модели КРЭЯ образуют набор k -точек [14], которые накрываются центрами суженных зон Бриллюэна модели, заполняющих кристаллическую зону Бриллюэна. Все расчеты были проведены с симметрично расширенной объемно центрированной 32-атомной КРЭЯ, имеющей k -набор $\{\Gamma + 12S + 3X\}$ и хорошо воспроизводящей структуру валентной зоны кристалла кремния. Точечные дефекты в этой модели образуют периодическую структуру и взаимодействуют друг с другом через четырех ближайших соседей. Взаимодействие, однако, невелико в случае малых зарядов на атомах. Так, для V^0 рассчитанная энергия образования

Мультиплетная структура дивакансии в состояниях с двукратным орбитальным вырождением открытой оболочки

V_2^0 -конфигурация e^2 ($f = 1/2$)			A_J	A_K	A_I	
e_g^2 или e_u^2 (D_{3d})	$e^2(C_{3v});$ $e^2(D_3)$	e_g^2 или e_u^2 (S_6)				
$^3A_{2g}$	3A_2	3A_g	$e'e''\alpha\alpha; e'e''\beta\beta;$ $\frac{1}{\sqrt{2}}e'e''(\alpha\beta + \beta\alpha)$	1	2	0
		1A_g	$\frac{1}{\sqrt{2}}e'e''(\alpha\beta - \beta\alpha)$	1	-2	-4
$^1A_{1g}$	1A_1		$\frac{1}{\sqrt{2}}(e'e' + e''e'')\alpha\beta$	0	-2	0
		1E_g	$e'e'\alpha\beta; e''e''\alpha\beta$	0	0	2
1E_g	1E		$\frac{1}{\sqrt{4}}[(e'e' - e''e'')\alpha\beta \pm$ $\pm e'e''(\alpha\beta - \beta\alpha)]$	1/2	-2	0
		E_1''	$\frac{1}{3}(^1A_g + 2^1E_g)$	1/3	-2/3	0
		E_2''	$\frac{1}{6}(^1A_g + 2^1E_g + 3^3A_g)$	2/3	2/3	0
V_2^+ -конфигурация e^1 ($f = 1/4$)						
	$^2E_u(D_{3d})$		$e'\alpha; e''\alpha; e'\beta; e''\beta$	0	0	0
V_2^- -конфигурация e^3 ($f = 3/4$)						
	$^2E_u(D_{3d})$		$e'e'e''\alpha\beta\alpha; e'e'e''\alpha\alpha\beta;$ $e'e'e''\alpha\beta\beta; e'e'e''\beta\alpha\beta$	8/9	8/9	0

Примечание. e' и e'' в детерминантах Слэтера обозначают МО, партнеры двумерных представлений, указанных в конфигурациях. α и β — базисные спиновые функции.

равна 3.0 eV, что меньше экспериментального значения 3.6 ± 0.2 eV [21]; с увеличением КРЭЯ согласие улучшится благодаря ослаблению межвакансионной связи. Энергия образования V_2^0 найдена равной 5.6 eV; таким образом, модель и метод расчета согласуются с экспериментом и в том, что образование дивакансий из моновакансий энергетически выгодно.

Если дефект заряжен, то заряд КРЭЯ транслируется по всему кристаллу, что приводит к физически бессмысленному возрастанию энергии. Чтобы избежать этого, при моделировании заряженного состояния дефекта заряд электронов, добавленных или изъятых из модели нейтрального дефекта, взятый с обратным знаком, равномерно распределялся между всеми остовами модели. В 32-атомной КРЭЯ такое малое изменение зарядов остовов физически эквивалентно сдвигу химического потенциала (уровня Ферми).

4. Результаты расчета

Мультиплетная структура дивакансии вычислялась в зависимости от релаксации (6) и соответствующей дисторсии (рис. 1). Для всех состояний равновесная релаксация направлена внутрь и составила $a = 0.055-0.061$, т.е. около 0.52–0.57 Å, кроме триплетных состояний нейтральной вакансии, где соответствующие величины меньше: $a = 0.051-0.053$. Сравнить с текущим уров-

нем теоретических работ имеет смысл только полученное направление релаксации (внутрь): оно соответствует последним работам, выполненным на больших моделях с использованием метода функционала плотности [7,10]. Что касается самой величины релаксации, то в отсутствие экспериментальных данных расхождения между результатами, полученными разными методами, велики.

Расчет полностью симметричной атомной конфигурации подтвердил как соотношение $e_u < e_g$ для орбитальных энергий МО в запрещенной зоне, так и то, что основной является конфигурация e_u^2 .

Методы МО систематически занижают энергии триплетных состояний, если не вносить поправки на конфигурационное взаимодействие. У нейтральной дивакансии триплетное состояние $^3A_{2g}$ (см. таблицу) оказалось ниже синглетного 1E_g , основного согласно экспериментальным данным ЭПР, на 0.54 eV. Однако энергия стабилизации Яна–Теллера (стрелка 3 на рис. 2) того же порядка и равна 0.34 eV, т.е. можно считать, что конфигурационное взаимодействие опустит энергию синглетного состояния ниже триплетного. Заметим, что энергия стабилизации согласуется с расчетом по методу функционала плотности 0.28 eV [10].

Прямым расчетом всех мультиплетных структур, приведенных в таблице, показано, что ни один из термов, как невырожденных, так и вырожденных, не понижает энергию термов полностью симметричного состояния. Стабилизация

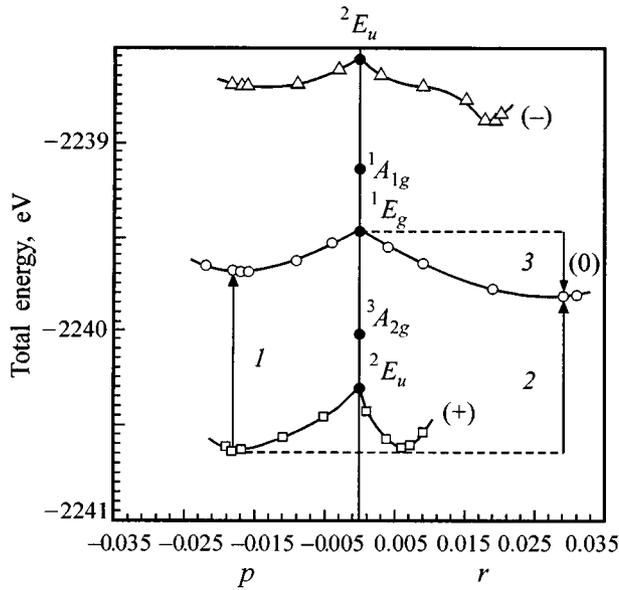


Рис. 2. Мультиплетная структура зарядовых состояний дивакансии в зависимости от двухмодовой дисторсии Яна–Теллера. Темные кружки — термы полносимметричной атомной конфигурации; светлыми символами показана энергия основного состояния при дисторсии в зависимости от r при $a, p = \text{const}$ (правая половина) и в зависимости от p при $a, r = \text{const}$ (левая половина). a, p, r — безразмерные величины релаксации (6), спаривающей и резонансной дисторсии (5) соответственно. Стрелками показаны прямой (1) и не прямой (2) переходы между зарядовыми состояниями и энергия стабилизации Яна–Теллера (3) нейтрального состояния.

ция Яна–Теллера связана только с модой E_g , которая полностью снимает вырождение МО: $e_g(D_{3d}) \rightarrow a_g + b_g(C_{2h})$ и $e_u(D_{3d}) \rightarrow a_u + b_u(C_{2h})$ (рис. 2). Энергии разных зарядовых состояний показаны такими, как получено в расчетах, без поправки на разное количество электронов, приходящееся на одно и то же число атомов. Таким образом, по рис. 2 нельзя судить о величинах энергий переходов между зарядовыми состояниями. В каждом зарядовом состоянии (впервые их расчет выполнен совместно) имеются два типа локальных минимумов основного состояния, которые реализуются при определенных значениях a релаксации (6), спаривающей p и резонансной r мод дисторсии (5).

В r -минимуме ($r > -p > 0$) основными являются состояния с орбитально невырожденной открытой оболочкой $a_u^1(V_2^+)$ и $a_u^2 b_u^1(V_2^-)$ и состояние с замкнутой оболочкой $a_u^2(V_2^0)$. Их энергии указаны в правой половине рис. 2 вместе с несколькими энергиями тех же конфигураций при изменении моды дисторсии r и постоянных значениях моды p и релаксации a .

В p -минимуме ($-p > -r > 0$) основными являются состояния с орбитально невырожденной открытой оболочкой $b_u^1(V_2^+)$ и $b_u^2 a_u^1(V_2^-)$ и состояние с замкнутой оболочкой $b_u^2(V_2^0)$. Их энергии указаны в левой половине

рис. 2 вместе с несколькими энергиями тех же конфигураций при изменении моды дисторсии p и постоянных значениях моды r и релаксации a .

Таким образом, метод МО полностью подтверждает результаты метода функционала плотности о двухъянном потенциале дивакансии в нейтральном [10] и заряженных состояниях [7]. Абсолютные минимумы заряженных состояний получаются как раз при той моде дисторсии, которая соответствует симметрии неспаренного электрона по данным ЭПР: в обоих случаях он занимает МО b_u .

Новым результатом можно считать расчет разностей энергий между абсолютным и метастабильным минимумами адиабатических энергий (рис. 2): 0.16 eV для V_2^- , r -мода дисторсии основного состояния; 0.07 eV для V_2^0 , r ; 0.03 eV для V_2^+ , p .

До сих пор была рассчитана только первая из этих разностей: 2.4 meV для V_2^- [7] — слишком малое значение по сравнению с погрешностью метода, чтобы сделать определенный вывод в пользу резонансной моды дисторсии как основной. Как видно, метод МО приводит к тем же направлениям дисторсии, что и метод функционала плотности, но при этом дает не столь малые разности энергий между минимумами r и p (во всяком случае сравнимые с экспериментальными значениями энергий переориентации оси дивакансии).

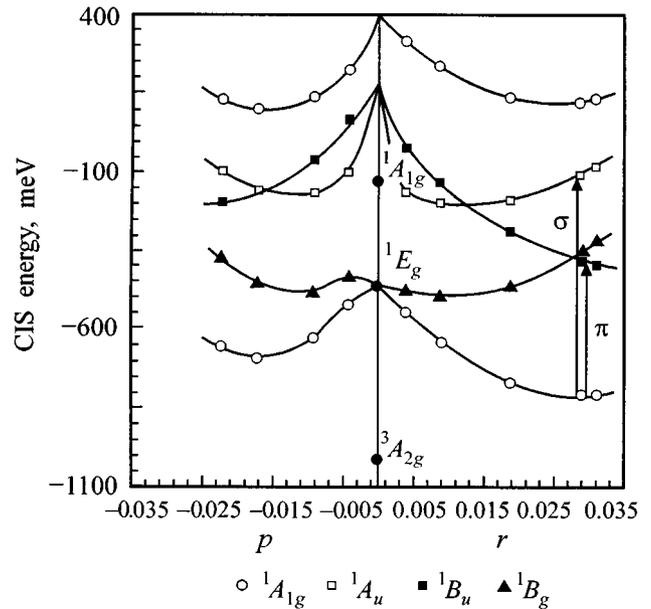


Рис. 3. Одноэлектронные возбуждения нейтральной дивакансии в зависимости от двухмодовой дисторсии Яна–Теллера. Условные обозначения, вынесенные за график, указывают представление группы C_{2h} , отвечающее основному и возбужденным состояниям. Так, основное состояние, то же самое, что на рис. 2, имеет представление A_g независимо от конфигурации, a_u^2 на правой половине и b_u^2 на левой. Стрелками показаны разрешенные внутрицентровые оптические переходы, их поляризации σ и π указаны по отношению к оси симметрии дивакансии $C_2 \parallel [110]$.

Двухъямная картина эффекта Яна–Теллера для дивакансии позволяет по-новому взглянуть на экспериментальные данные фотопроводимости и емкостной спектроскопии. Фотовозбуждение V_2^+ в полосе $3.9 \mu\text{m}$ соответствует прямому переходу, показанному стрелкой 1 между p -минимумами на рис. 2. Перезарядке же отвечает непрямой переход (стрелка 2 на рис. 2) между p -минимумом V_2^+ и r -минимумом V_2^0 . Таким образом, разницу в 0.06 eV между энергиями переходов, измеренными двумя способами, можно объяснить, не прибегая к механизму фононного поглощения [12], тем, что эффект Яна–Теллера двухмодовый, т.е. вибронная связь электронного дублета $^1E_g(D_{3d})$ осуществляется с двумя модами двух компонент дисторсии: $(E_g, 1)_{r,p}$ и $(E_g, 2)_{r,p}$ (соответствующая вибронная задача имеет размерность 4). Расхождение вычисленного значения 0.07 eV для разности энергий прямого и непрямого переходов $V_2^+ \rightarrow V_2^0$ с экспериментальным значением 0.06 eV находится в пределах погрешности расчета.

Рис. 3 показывает результаты расчета энергий внутрицентрового возбуждения нейтральной дивакансии по методу Δ -SCF [13]. Одноэлектронные возбужденные состояния строились из основного детерминанта, и производилось конфигурационное смешивание (CIS — configuration interaction of single excitations), т.е. расчет коэффициентов, обеспечивающих минимум энергии суперпозиции конфигураций. Например, возбужденное состояние 1B_u получалось смешиванием конфигураций вида $a_g^1 b_u^1$ и $b_g^1 a_u^1$, где МО отбирались по симметрии, и одна из МО указанных конфигураций была заполненной в основном состоянии, а другая — пустой. Результат расчета согласуется с данными по линии оптического поглощения $1.8 \mu\text{m}$ (0.73 eV): рассчитанная энергия разрешенного σ -поляризованного перехода $^1A_g \rightarrow ^1A_u$ равна 0.7 eV . Вместе с тем из расчета следует, что в спектре нейтральной дивакансии должен быть ненаблюдавшийся π -поляризованный переход $^1A_g \rightarrow ^1B_u$ с энергией около $0,4 \text{ eV}$. Кроме того, пересечение возбужденных термов 1A_u с 1B_u и 1B_u с 1B_g должно привести к характерным эффектам люминесценции.

Выражаю глубокую благодарность С.В. Булярскому за поддержку работы.

Список литературы

- [1] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. Phys. Rev. **152**, 2, 761 (1966).
- [2] В.Г. Карпов, Н.В. Колесников, С.Е. Мальханов. ФТП **16**, 9, 1657 (1982).
- [3] F. Carton–Merlet, B. Pajot, D.T. Don, C. Porte, B. Clerjaud, P.M. Mooney. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **15**, 10, 2239 (1982).
- [4] R.G. Humphreys, S. Brand, M. Jaros. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **16**, 12, L337 (1983).
- [5] B.C. Svensson, M. Willander. J. Appl. Phys. **62**, 7, 2758 (1987).
- [6] М.П. Власенко, Л.С. Власенко. ФТТ **33**, 8, 2357 (1991).
- [7] M. Saito, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **73**, 6, 866 (1994).
- [8] G.D. Watkins. Phys. Rev. Lett. **74**, 21, 4353 (1995).
- [9] M. Saito, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **74**, 21, 4354 (1995).
- [10] H. Seong, L. Lewis. J. Phys. Rev. **B53**, 15, 9791 (1996).
- [11] B.C. Svensson, C. Jagadish, A. Hallen, J. Lalita. Phys. Rev. **B55**, 16, 10498 (1997).
- [12] В.А. Войтенко, С.Е. Мальханов. ЖЭТФ **112**, 2(8), 707 (1997).
- [13] R. McWeeny. Methods of Molecular Quantum Mechanics. Academic (1989).
- [14] Р.А. Эварестов. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л. (1982).
- [15] J.C. Slater. Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [16] D.R. Hartree. The Calculation of Atomic Structures. Wiley, N.Y. (1957). (Пер. с англ.: Д. Хартри. Расчеты атомных структур. ИЛ, М. (1960)).
- [17] С.С. Моливер. ФТТ **33**, 3, 929 (1991).
- [18] S.S. Moliver. J.Phys.: Condens. Matter **4**, 49, 9971 (1992).
- [19] С.С. Моливер. ФТТ **38**, 7, 2029 (1996).
- [20] A. Shluger. Theor. Chim. Acta (Berl.) **66**, 355 (1985).
- [21] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr. Phys. Rev. Lett. **56**, 20, 2195 (1986).