

## Конфигурационное вибронное смешивание для нейтральной вакансии в кремнии и алмазе

© С.С. Моливер

Ульяновский государственный университет,  
432700 Ульяновск, Россия

E-mail: moliver@sv.uven.ru

(Поступила в окончательном виде 9 марта 2000 г.)

Рассмотрено конфигурационное вибронное смешивание полносимметричного ян-теллеровского электронного термина с ориентационно вырожденными (по направлению дисторсии) терминами, имеющими корреляционную поправку приближения одной открытой оболочки. Такой подход к решению задачи Яна–Теллера может быть развит неэмпирически, он требует только линейного вибронного связывания. При этом многоямная форма адиабатического потенциала объясняется тем, что различные конфигурации, содержащиеся в точном ян-теллеровском терме, имеют разную вибронную связь с дисторсией решетки.

Для нейтральной вакансии в кремнии и алмазе сделанные с поправкой на конфигурационное вибронное смешивание оценки энергии стабилизации, частоты локальных колебаний решетки, параметра вибронной связи, энергетических барьеров миграции и переориентации оси дисторсии хорошо согласуются с результатами, полученными в рамках различных экспериментальных и теоретических подходов ко всему комплексу свойств, обусловленных эффектом Яна–Теллера.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 98-02-03327).

Чтобы достичь адекватного описания свойств вакансии в кремнии, алмазе и других ковалентных полупроводниках, требуется положить в основу вычисление мультиплетных структур высокосимметричных атомных конфигураций с открытой электронной оболочкой, поскольку для указанных систем решающее значение имеет совместный учет электронной корреляции и вибронной связи [1,2].

В настоящее время конкурируют два подхода к учету электронной корреляции в теории дефектов кристаллов: первый — локальное приближение для функционала электронной плотности (LDA), второй — приближение конфигурационного взаимодействия по методу молекулярных орбиталей. Несмотря на большие успехи LDA в теории дефектов [2], его нельзя считать универсальным, поскольку в расчетах на его основе многое зависит от модели и метода решения. Показательно в этом смысле исследование сходимости LDA по отношению к размеру сверхячейки (модель) и к плотности сетки в зоне Бриллюэна (метод решения) [3], выполненное для нескольких кристаллических систем, в том числе и для вакансии в кремнии. По мере достижения расчетов сходимости энергия образования вакансии выросла до 10 eV, значительно перекрыв экспериментальное значение  $3.6 \pm 0.2$  eV [4].

Но даже если предположить, что электронная структура дефекта при заданном расположении ядер может быть точно вычислена с учетом электронной корреляции, это не обязательно приблизит нас к решению вибронной задачи для этого дефекта. В предлагаемой работе как раз и используется то свойство адиабатического электронного состояния, что его волновая функция может быть представлена разложением конфигурационного взаимодействия, и детерминанты, образованные

на молекулярных орбиталях этого разложения, имеют различную линейную вибронную связь с модой эффекта Яна–Теллера (ЯТ).

В работе [5] ограниченным методом молекулярных орбиталей Хартри–Фока–Рутана для открытой электронной оболочки (ROHF) вычислены мультиплетные структуры нейтральной вакансии в кремнии и алмазе при различных дисторсиях и в седловой точке миграции. При самосогласовании комбинаций детерминантов метод ROHF осуществляет поправку внутриконтинуального взаимодействия для электронной корреляции. Поэтому корреляционные энергии и другие связанные с эффектом ЯТ энергетические параметры, полученные этим методом, можно охарактеризовать как результат приближения одной открытой оболочки; они находятся в хорошем согласии с широким кругом теоретических и экспериментальных данных как для кремния, так и алмаза [5].

Корреляционные поправки ROHF на внутриконтинуальное взаимодействие имеют различный порядок величины в зависимости от типа заполнения молекулярных орбиталей открытой оболочки. Если эффект ЯТ расщепляет высокосимметричный терм, приводя к появлению электронной конфигурации с другим типом заполнения, чем исходная, то в мультиплетной структуре ROHF образуется разрыв: адиабатическая энергия отщепленного термина не выходит на энергию полносимметричного термина с уменьшением дисторсии решетки. Величина разрыва и является корреляционной энергией в приближении одной открытой оболочки [5] (метод допускает расширение и на большее число открытых оболочек). Цель данной работы — формулировка вибронной задачи для эффекта ЯТ, которая опиралась бы на квантово-химический расчет, не нуждаясь в эмпи-

рических параметрах вибронной связи. Как оказалось, такая постановка задачи позволяет также получить квадратичную вибронную связь стандартной теории за счет конфигурационного смешивания в полносимметричном электронном состоянии.

### 1. Результаты применения метода открытой оболочки

Возможности метода молекулярных орбиталей (МО) по отношению к нейтральной вакансии были подвергнуты критике. Утверждалось [6], что поправки конфигурационного взаимодействия к хартри-фоковским МО столь значительны, что следует применять метод валентных связей. Помимо того, что это утверждение сделано на основании расчета недостаточно реалистической небольшой кластерной модели полносимметричной моновакансии, оно еще и не учитывает, что наложение дисторсии ведет к появлению таких термов в схеме МО, которые могут иметь меньшие корреляционные поправки, чем полносимметричные состояния (разумеется, чтобы это увидеть, требуется метод для отрывных оболочек). Именно такие МО термы с разными корреляционными поправками и имеет нейтральная моновакансия при тетрагональной дисторсии.

Дисторсии — смещения атомов, приводящие к понижению симметрии атомной конфигурации, — классифицируются для моновакансии представлениями группы  $T_d$ , для полувакансии (вакансия в седловой точке миграции) — представлениями группы  $D_{3d}$ . Произвольный сдвиг ближайшего соседа моновакансии, находящегося от нее на расстоянии  $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ , можно разложить по нормальным модам [2]

$$(A_1)[111] + (E, 1)[\bar{1}\bar{1}2] + (E, 2)[1\bar{1}0] + (T_2, 1)[101] + (T_2, 2)[0\bar{1}\bar{1}] + (T_2, 3)[\bar{1}\bar{1}0], \quad (1)$$

где в круглых скобках указаны безразмерные ненормированные значения дисторсий. Первая из них — релаксация — не понижающая симметрию нормальная мода одинакового сдвига ближайших атомов по направлениям  $\langle 111 \rangle$ . В случае моновакансии релаксация  $(A_1)$  моделировалась сдвигом четырех ближайших соседей моновакансии к пустому узлу, а в случае полувакансии  $(A_{1g})$  — шести ближайших соседей по направлению к двум пустым узлам решетки [5].

Согласно теории вибронной связи орбитального триплета электронных МО с модами двумерного неприводимого представления [2], минимуму адиабатической электронной энергии отвечает любая из трех тетрагональных дисторсий с осью типа  $\langle 001 \rangle$ ,

$$q = (E, 1) \neq 0, \quad (E, 2) = (T_2, 1) = (T_2, 2) = (T_2, 3) = 0, \quad T_d \rightarrow D_{2d}, \quad t_2 \rightarrow e + b_2. \quad (2)$$

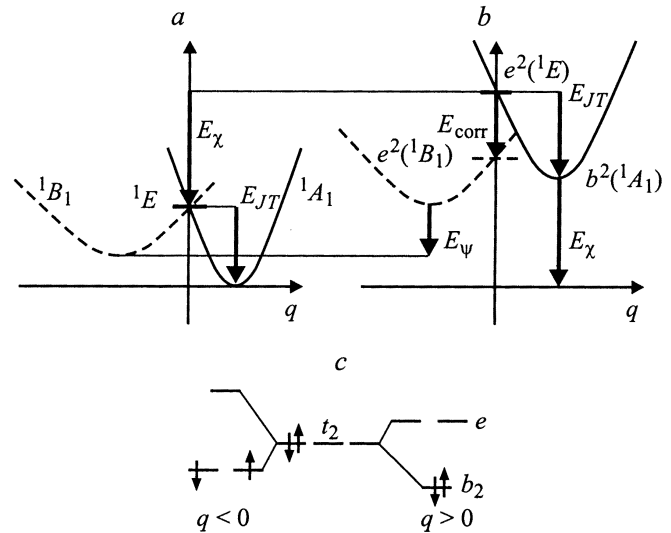


Схема конфигурационного вибронного смешивания для нейтральной вакансии при тетрагональной дисторсии. *a* — ”истинные” многоэлектронные адиабатические термы; *b* — адиабатические термы в приближении одной открытой оболочки согласно расчету по методу ROHF [5]; *c* — расщепление и заполнение молекулярных орбиталей вакансии при разных знаках тетрагональной дисторсии (2). Корреляционные поправки имеют разную величину в зависимости от типа терма,  $E_\chi$  — для термов со спаривающим заполнением МО,  $E_\psi$  — для термов с обменным заполнением,  $E_{corr}$  — в приближении одной открытой оболочки.

На рис. *a* схематически изображены ”истинные” адиабатические энергии многоэлектронных термов, соответствующих эффекту ЯТ, как если бы их можно было рассчитать со всеми корреляционными поправками, а на рис. *b* тоже схематически — результаты расчета этих термов по методу ROHF [5]. Стабилизация вырожденного терма  $^1E$  полносимметричной моновакансии описывается конфигурацией  $b_2^2$  с замкнутой оболочкой и единственным термом  $^1A_1$ . Это сплошная адиабатическая парабола, которая с уменьшением дисторсии выходит на уровень терма  $t_2^2(^1E)$ . Однако в приближении ROHF вся адиабатическая парабола терма  $^1B_1$  конфигурации  $e^2$  с открытой оболочкой (показана пунктиром) смещена вниз по отношению к его партнеру по ян-теллеровскому расщеплению  $b_2^2(^1A_1)$  и не выходит на уровень  $t_2^2(^1E)$  с уменьшением дисторсии.

Разрывное поведение энергий термов, на которые расщепляется дублет  $^1E$ , является не ошибкой расчета, а многоэлектронным эффектом — результатом применения метода ROHF. Действительно, в приближении независимых электронов отщепление дублетных МО  $e$  от триплета  $t_2$  в 2 раза меньше, чем отщепление синглета  $b_2$ , и оба непрерывны относительно величины дисторсии, поэтому энергетический выигрыш должен быть у конфигурации  $b_2^2$  [2] при том направлении дисторсии, когда нижним является уровень  $b_2$ . Это иллюстрирует рис. *c*; он описывает и многоэлектронные

состояния, только уровни при этом изображают не вклады в полную энергию системы, а орбитальные энергии (собственные числа матрицы Фока, физический смысл которых дается теоремами Купманса и Бриллюэна), а заполнение уровней показывает, что термы получаются ковалентного ( $\chi$ ) и обменного ( $\psi$ ) типов. Разрыв в отщеплении термов означает, что корреляционные энергии  $E_\chi$  у ковалентных термов  $t_2^2(^1E)$  и  $b_2^2(^1A_1)$  примерно одинаковы и превышают корреляционную энергию  $E_\psi$  обменного термина  $e^2(^1B_1)$ . "Истинное" основное полностью симметричное состояние  $^1E$  содержит другие электронные конфигурации, помимо основной  $t_2^2$  (на рис. *b* это изображено вторым, пунктирным уровнем). Эти конфигурации состоят из двух и более открытых оболочек и уже не имеют такого же чисто ковалентного характера, как основная конфигурация. Конфигурационное взаимодействие с ними, если его рассчитать, обеспечило бы такую корреляционную поправку, что ян-теллеровское расщепление было бы непрерывно относительно величины дисторсии. Таким образом, энергетический разрыв между ковалентным полностью симметричным термом и его обменной компонентой ЯТ в приближении РОНФ является корреляционной энергией  $E_{\text{corr}}$  в приближении одной открытой оболочки.

В приближении РОНФ термы обменного типа не только триплетные, но и синглетные, как  $e^2(^1B_1)$  в случае нейтральной моновакансии, имеют меньшие корреляционные энергии, чем термы ковалентного типа. Таким образом, приближение РОНФ не только позволяет независимо самосогласовать отдельные термы мультиплетной структуры, но и сделать оценку корреляционных поправок на основании поведения термов при понижении симметрии. По разности энергий ковалентного и обменного партнеров ян-теллеровского расщепления корреляционная энергия основного состояния  $^1E$  полностью симметричной нейтральной моновакансии в приближении одной открытой оболочки равна [5]  $E_{\text{corr}} \approx 0.5 \text{ eV}$  (кремний),  $0.7 \text{ eV}$  (алмаз). Для алмаза она согласуется с эмпирической поправкой конфигурационного взаимодействия [7], равной  $0.63 \text{ eV}$  для термина  $^1E$ .

## 2. Задача о конфигурационном вибронном смешивании

Стандартный подход к описанию эффекта ЯТ предполагает, что известны точные (с учетом электронной корреляции) адиабатические электронные состояния полностью симметричной ядерной конфигурации [2]. В случае моновакансии это два вырожденных состояния  $^1(E, i)$ ,  $i = 1, 2$ . Чтобы получить их, необходимо применить метод конфигурационного взаимодействия (КВ) к основной электронной конфигурации  $t_2^2(^1E)$ , например в приближении дефектной молекулы [1] смешать ее (т.е. искать волновую функцию в виде суммы детерминантов с неизвестными коэффициентами) с конфигурациями  $a_1^{2-m}t_2^{2+m}$ , где  $m = 1$  отвечает одно-, а

$m = 2$  — двухэлектронным возбуждениям. Как показывает расчет [5],  $E_{\text{corr}}$  не мала по сравнению с энергией ян-теллеровской стабилизации  $E_{JT}$ , с другой стороны, все МО типа  $a_1$  лежат глубоко в валентной зоне и поэтому не могут дать столь большую поправку КВ. Таким образом, модель дефектной молекулы нереалистична, и основной вклад в КВ вносят конфигурации с возбуждением мелких триплетных и дублетных уровней  $t_2^{6-m}t_2^{2+m}$  и  $e^{4-m}t_2^{2+m}$ , обусловленных кристаллическим окружением. Расчет КВ с такими конфигурациями весьма затруднителен, так как должен проводиться на основе теоретико-группового анализа. Предлагаемый подход конфигурационного вибронного смешивания состоит в том, чтобы не выполнять процедуру КВ для электронного полностью симметричного состояния, которое не важно само по себе и играет промежуточную роль в построении волновых функций системы электронов и ядер, а учесть КВ, разложив адиабатическую электронную функцию Борна–Оппенгеймера по пяти хартри-фоксовским функциям РОНФ: двум ковалентного типа  $t_2^2[{}^1(E, i)]$ , принадлежащим полностью симметричному орбитальному дублету, и трем обменного типа  $e^2[{}^1(B_1, j)]$ , где  $j = x, y, z$  означает ось тетрагональной дисторсии.

Стандартный подход, формулируемый как вибронная задача  $E \times e$ , для воспроизведения многоямной формы адиабатического потенциала, соответствующей экспериментальным данным, требует эмпирических параметров вибронной связи [2]: линейного  $I = \langle E, 1 | (E, 2) | E, 2 \rangle$  и квадратичного  $\langle E, 1 | (E, 1) (E, 2) | E, 2 \rangle$ . Это матричные элементы производных адиабатического электронного гамильтониана по нормальным модам дисторсии, где для краткости производные обозначены аргументом, по которому производится дифференцирование. В приближении конфигурационного вибронного смешивания квадратичные параметры оказываются излишними, поскольку увеличение размерности задачи до 5 автоматически обеспечивает многоямность адиабатического потенциала, зависящего от двух мод дисторсии  $(E, i)$ . Теоретико-групповой анализ дает, помимо  $I$ , еще 6 независимых линейных вибронных параметров

$$J_i = \langle z | (E, i) | z \rangle,$$

$$F_i = \langle z | (E, i) | x \rangle = \langle z | (E, i) | y \rangle, \quad (i = 1, 2),$$

$$G_1 = \langle E, 1 | (E, 1) | z \rangle = -\langle E, 2 | (E, 2) | z \rangle,$$

$$G_2 = \langle E, 1 | (E, 2) | z \rangle = \langle E, 2 | (E, 1) | z \rangle,$$

где в обозначении состояния  $e^2[{}^1(B_1, j)]$  для краткости оставлена только ориентация  $j = x, y, z$ , которую может иметь ось тетрагональной дисторсии. Выписанные параметры разбиты на пары; оставшиеся пары матричных элементов получают циклической перестановкой  $x, y, z$  и не являются независимыми, а получаются из выписанных преобразованиями с помощью матриц  $2 \times 2$

неприводимого представления  $E$  группы  $T_d$ . Значения всех независимых вибронных параметров могут быть вычислены квантово-химически в приближении ROHF, что позволяет заявить о возможности целиком неэмпирического расчета эффекта ЯТ, в котором многоямная форма адиабатического потенциала объясняется не эмпирической квадратичной вибронной связью, а только линейными связями разной интенсивности с разными электронными конфигурациями, составляющими полносимметричный орбитальный дублет. Для задачи ЯТ, решаемой в приближении конфигурационного вибронного смешивания, может быть предложено (по аналогии со стандартным) обозначение  $(E + B'_1) \times e$ .

В целом, о хорошей перспективе квантово-химического моделирования эффекта ЯТ в приближении конфигурационного вибронного смешивания говорит следующее сравнение значений параметров адиабатических термов  $b_2^2(^1A_1)$  и  $e^2(^1B_1)$  (схематически их поведение показывает рис. *b*, точные данные — в работе [5]) с теми значениями, которые получены в рамках различных экспериментальных и теоретических подходов ко всему комплексу свойств вакансии, обусловленных эффектом ЯТ.

По адиабатической параболе первого терма (сплошная кривая) можно дать оценку сверху энергии янтеллеровской стабилизации нейтральной вакансии; по нормированным величинам равновесных дисторсий обоих термов,  $|(E, 1)|$ , и их энергиям стабилизации — непосредственно определить линейные вибронные параметры  $I, J_1$  и сделать оценку сверху для частоты, характеризующей упругую энергию решетки вблизи вакансии [2],

$$I, J_1 = \frac{2E_{JT}}{|(E, 1)|}, \quad \omega^2 = \frac{2E_{JT}}{M|(E, 1)|^2}.$$

В алмазе  $E_{JT} \leq 0.40$  eV. Это согласуется с результатами расчетов электронной структуры, неэмпирического [8] и эмпирического [7] 0.25 eV, с эмпирической оценкой по оптическим спектрам 0.2 eV [9], а также с двумя независимыми эмпирическими теориями эффекта ЯТ для вакансии, которые признаны наилучшими (630, 270 eV [10]; эти значения энергии стабилизации моновакансии в алмазе эмпирически согласованы с частотой и параметром вибронной связи, которые указаны далее в скобках после значений, полученных в данной работе).  $\hbar\omega \leq 160$  meV (81, 131 [10], частота оптического фонона в алмазе 165 meV),  $I = 7.6$  (3.2, 7.9 [10]),  $J_1 = 3.5$  eV Å<sup>-1</sup>.

В кремнии  $E_{JT} \leq 0.27$  eV, что согласуется с неэмпирическим расчетом (0.2 eV [11]), позволившим построить подтвержденную экспериментами модель вакансии как центра с отрицательной электронной корреляцией [2]. Остальные значения найдены равными  $\hbar\omega \leq 60$  meV (частота оптического фонона в кремнии 64 meV),  $I = 3.7$  (1.12 [11]),  $J_1 = 2.2$  eV Å<sup>-1</sup>.

### 3. Барьеры миграции и переориентации

Барьер миграции моновакансии  $E_m$  можно оценить по энергии синглетного состояния в полносимметричной седловой точке, т.е. по положению терма  $^1E_g$  полувакансии [5]. Этот терм, будучи обменно-ковалентным, имеет тот же порядок корреляционной поправки, что и триплетные термы моновакансии  $^3T_1(T_d), ^3A_2(D_{2d})$  и  $^3A_2(C_{3v})$ . Поэтому оказывается возможным косвенное сравнение. Истинная энергия синглетного состояния моновакансии с тетрагональной дисторсией с учетом конфигурационного вибронного смешивания должна быть меньше энергии низшего триплетного терма ROHF, которым, согласно расчету [5], является  $^3A_2(C_{3v})$  — состояние, стабилизированное тригональной дисторсией. Отсюда получаем оценку снизу по методу ROHF

$$E_m[V^0] \geq ^1E_g(D_{3d}) - ^3A_2(C_{3v}). \quad (3)$$

Из-за орбитального вырождения терма  $^1E_g$  седловая точка миграции стабилизируется за счет эффекта ЯТ, который интерпретирован [12] как переключение мигрирующего атома от ковалентной связи с парой соседей вакансии в исходном узле на связь с парой соседей вакансии с конечным узлом. (Представление о миграции вакансии логически противоречиво, лучше считать, что вакансия может только находиться в узлах решетки, в то время как атом совершает непрерывное перемещение — мигрирует. В седловой точке миграции атом находится между двумя пустыми узлами, исходным и конечным, эта атомная конфигурация и называется полувакансией или расщепленной вакансией). Пусть атом мигрирует из узла  $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ , куда перескакивает моновакансия, в узел [000], где моновакансия располагалась первоначально. Тогда понижение симметрии (стабилизация за счет эффекта ЯТ) происходит при смещении мигрирующего атома в седловой точке в направлении  $[11\bar{2}]$  из центра симметрии  $D_{3d}$ , т.е. из полносимметричной седловой точки миграции  $[\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}]$ . Симметрия стабилизированной полувакансии понижена до  $C_{1h}$ , орбитальное вырождение полностью снято, что делает возможным в рамках ограниченного приближения Хартри–Фока–Рутана для замкнутой электронной оболочки (RHF) провести расчет адиабатической параболы — зависимости полной энергии от величины смещения. Это уточнение оценки ROHF (3) имеет смысл делать после расчета с применением подхода конфигурационного вибронного смешивания для моновакансии. Без поправки ЯТ (3) дает [5]

$$E_m[V^0] \geq \begin{cases} 0.4 \text{ eV} (0.45 \pm 0.04 [13]) & \text{в кремнии,} \\ 1.3 \text{ eV} (2.3 \pm 0.3 [14]) & \text{в алмазе.} \end{cases}$$

В скобках указаны экспериментальные значения. Для алмаза наилучшее согласие в настоящее время получено методом функционала электронной плотности, для кластерной модели  $2.8 = (3.3 - 0.5_{JT})$  eV [12] и для модели сверхячейки 1.7–1.9 eV [8].

Подобно барьеру миграции барьер переориентации оси тетрагональной дисторсии моновакансии  $E_r$  получается сравнением адиабатических парабол двух термов с замкнутой оболочкой, рассчитанных методом RHF. Первый из них, показанный сплошной линией на рис. 6, обсужден выше. В приближении RHF он дает энергию атомной конфигурации моновакансии с тетрагональной дисторсией. Седловая точка переориентации оси этой дисторсии образуется при сдвиге атомов, описываемом нормальной модой ( $E, 2$ ) тетрагональной дисторсии (1). Симметрия такой моновакансии понижается до  $D_2$ , вырождение снимается полностью, и соответствующий расчет с замкнутой электронной оболочкой [5] дает следующее.

В кремнии  $E_r[V^0] = 0.09 \text{ eV}$ , что значительно меньше экспериментального значения  $0.23 \text{ eV}$  [13], и, следовательно, нуждается в уточнении с помощью подхода конфигурационного вибронного смешивания. В то же время расчет кластерной модели даже при использовании неэмпирического метода Хартри–Фока с корреляционными поправками дает барьер переориентации  $0.33 \text{ eV}$  [15], что превышает экспериментальные значения и барьера переориентации, и энергии стабилизации  $E_{JT}$ . Поскольку в той же работе [15] получено еще худшее согласие с барьером миграции ( $1.1 \text{ eV}$ , экспериментальное значение  $0.45 \pm 0.04 \text{ eV}$ ), напрашивается вывод о том, что модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки [5] имеет преимущества перед кластерной моделью в учете влияния кристаллического окружения в кремнии на малые энергетические барьеры.

В алмазе  $E_r[V^0] = 0.14 \text{ eV}$ . Для алмаза прямых экспериментальных данных о величине барьера переориентации нет, однако известно, что он мал, поскольку в алмазе в отличие от кремния эффект ЯТ у нейтральной моновакансии носит не статический, а динамический характер [2]. Эмпирическая теория динамического эффекта ЯТ позволяет связать этот барьер с измеренным расщеплением  $8 \text{ meV}$  полосы оптического спектра  $GR1$ , однако выражение содержит параметры линейной и квадратичной вибронной связи и поэтому допускает определенный произвол (например, значениям равновесных дисторсии и релаксации вообще не придается значения). Таким способом для  $E_r[V^0]$  в рамках двух наилучших параметризаций получены близкие значения ( $24, 26 \text{ meV}$  [10]). Применение конфигурационного вибронного смешивания, оперирующего только линейным вибронным связыванием, должно уточнить большое значение, полученное в приближении RHF для барьера переориентации, и связать его с вибронным расщеплением  $8 \text{ meV}$  основного состояния нейтральной вакансии в алмазе.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей для открытой оболочки (РОНФ) позволил вычислить мультиплетные структуры высокосимметричных атомных конфигураций нейтральной вакансии в кремнии и алмазе [5] и проанализировать соотношение электронной корреляции и вибронной связи с помощью конфигурационного взаимодействия. Если эффект ЯТ расщепляет высокосимметричный терм, приводя к электронной конфигурации с другим типом заполнения, чем исходная, то в мульти-

плетной структуре РОНФ образуется разрыв: адиабатическая энергия отщепленного терма не выходит на энергию полносимметричного терма с уменьшением дисторсии решетки. Величина разрыва является корреляционной энергией в приближении одной открытой оболочки.

Энергетические барьеры некоторых процессов можно оценить на основании адиабатических энергетических кривых состояний с замкнутыми оболочками. Для точного описания предложен подход конфигурационного вибронного смешивания полносимметричного ян-теллеровского терма РОНФ с ориентационно вырожденными (по направлению дисторсии) термами, имеющими корреляционную поправку приближения одной открытой оболочки. Такой подход может быть развит неэмпирически, он требует только линейного вибронного связывания и объясняет многоямную форму адиабатического потенциала тем, что различные конфигурации, содержащиеся в точном ян-теллеровском терме, имеют разную вибронную связь с дисторсией решетки.

Сделанные с поправкой на конфигурационное вибронное смешивание оценки энергии стабилизации, частоты локальных колебаний решетки, параметра вибронной связи, энергии бесфононного дипольно-разрешенного оптического электронного перехода [5], энергетических барьеров миграции и переориентации оси дисторсии хорошо согласуются с результатами, полученными в рамках различных экспериментальных и теоретических подходов ко всему комплексу свойств вакансии, обусловленных эффектом ЯТ.

С глубокой благодарностью автор должен отметить поддержку работы С.В. Булярским.

## Список литературы

- [1] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Мир, М. (1984). 264 с.
- [2] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. Мир, М. (1985). 304 с.
- [3] G. Makov, R. Shah, M.C. Payne. Phys. Rev. **B53**, 23, 15 513 (1996).
- [4] S. Dannefaer, P. Masher, D. Kerr. Phys. Rev. Lett. **56**, 20, 2195 (1986).
- [5] С.С. Моливер. ФТТ **42**, 4, 655 (2000).
- [6] G.T. Surratt, W.A. Goddard III. Solid State Commun. **22**, 7, 413 (1977); Phys. Rev. **B18**, 6, 2831 (1978).
- [7] A. Mainwood, A.M. Stoneham. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 11, 2453 (1997).
- [8] J. Bernholc, A. Antonelli, T.M. Del Sole, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett. **61**, 23, 2689 (1988).
- [9] G. Davies. J. Phys. **C15**, L149 (1982).
- [10] G. Davies. Rep. Progr. Phys. **44**, 7, 787 (1981).
- [11] M. Lannoo, G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. **B24**, 2, 943 (1981).
- [12] S.J. Breuer, P.R. Briddon. Phys. Rev. **B51**, 11, 6984 (1995).
- [13] G.D. Watkins, R.P. Messmer. Phys. Rev. Lett. **32**, 1244 (1974).
- [14] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood, S.J. Sharp. Phys. Rev. **B46**, 20, 13 157 (1992).
- [15] M.A. Roberson, K. Estreicher. Phys. Rev. **B49**, 24, 17 040 (1994).