

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.1.12>

УДК 537.226 + 537.311.33/01

Г. ЗАВТ

ЛОКАЛЬНЫЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

В широком плане программа расчета одноэлектронного спектра кристалла с примесью должна включать в себя вычисление расположения примесных уровней относительно зон кристалла-матрицы, расчет волновых функций (т. е. пространственной локализации примесных состояний) и связанных с ними характеристик (радиусы состояний и т. д.). Реализация этой программы может быть осуществлена в двух предельных случаях: во-первых, для мелких примесных уровней в полупроводниках, когда кристалл моделируется диэлектрическим континуумом, и во-вторых, для сильно локализованных возмущений, когда можно допустить, что примесь возмущает движение электронов лишь в малой области кристалла. Последний случай и будет рассматриваться в данной работе.

Общий метод решения задач с локализованными возмущениями был развит в работах И. М. Лифшица [1], а в проблеме электронных состояний впервые применен Г. Ф. Костером и Дж. С. Слэтером [2]. В настоящее время этот метод, известный как метод функций Грина, широко применяется в теории различных элементарных возбуждений в кристаллах.

В работах [2] и в последующих развитиях метода [3-8] основной акцент делался скорее на выяснении качественных закономерностей, нежели на возможности применения к конкретным объектам. По этой причине, в частности, в большинстве работ в операторе возмущения не учитывался ряд важных членов, описывающих сдвиг электронных состояний атомов матрицы, а также остался малоизученным вопрос о поведении волновых функций примесных состояний. Наиболее полное освещение последнего вопроса содержится в работах Э. И. Рашба (см. обзор [9]) по теории локализованных экситонов в молекулярных кристаллах, но и здесь исследовался в основном случай изотопического замещения.

В данной работе рассмотрим более полную модель возмущения и, соответственно, более полную систему локальных состояний, а также подробно остановимся на проблеме расчета волновых функций и полном использовании свойств симметрии. В качестве базиса локализованных функций, в отличие от большинства предыдущих работ, будут использованы вместо функций Ванье линейные комбинации ортогонализированных атомных функций (ЛКАО, или точнее, ОАО). Это связано с тем, что, во-первых, проблема расчета самих функций Ванье представляет собой весьма сложную задачу, а во-вторых, использование

метода ЛКАО допускает простую и наглядную интерпретацию в терминах смещенных атомных состояний. Кроме того, использование этого метода позволяет проводить сравнение с прямыми методами молекулярных орбиталей, которые стали популярными в теории примесных центров в последнее время.

1. Метод функций Грина

Допустим, что роль примеси может быть учтена в одноэлектронном уравнении Шредингера путем добавления к периодическому потенциалу $V(\mathbf{r})$ возмущения $V'(\mathbf{r})$, которое в общем случае не содержит параметра малости. Представим волновую функцию кристалла, удовлетворяющую уравнению (используются атомные единицы)

$$\begin{aligned} [H_0 + V'(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}), \\ H_0 &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1)$$

в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{\bar{s}} C_{\alpha}(0)\bar{\Phi}_{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{l \neq 0} \sum_{\alpha=1}^{s^0} C_{\alpha}(l)\Phi_{\alpha}^0(\mathbf{r}-l). \quad (2)$$

Здесь $\bar{\Phi}$ и Φ^0 — соответственно волновые функции примеси (находящейся в начале координат) и атомов матрицы, которые считаются ортогональными друг к другу, α есть набор квантовых чисел электрона в атоме, \bar{s} и s^0 — соответствующие числа функций каждого сорта, включаемых в разложение (2). Для избежания громоздкости обозначений будем рассматривать одноатомный кристалл.

После подстановки (2) в (1) и стандартных преобразований получим систему разностных уравнений для функций $C_{\alpha}(l)$

$$\sum_{l' \neq 0} \{K + W\}_{\alpha\beta}(ll') C_{\beta}(l') = EC_{\alpha}(l), \quad (3)$$

где

$$K_{\alpha\beta}(ll') = \langle \Phi_{\alpha}^0(l) | H_0 | \Phi_{\beta}^0(l') \rangle, \quad (4)$$

$$W_{\alpha\beta}(00) = \langle \bar{\Phi}_{\alpha} | H_0 + V' | \bar{\Phi}_{\beta} \rangle - K_{\alpha\beta}(00),$$

$$W_{\alpha\beta}(l0) = \langle \Phi_{\alpha}^0(l) | H_0 + V' | \bar{\Phi}_{\beta} \rangle - K_{\alpha\beta}(l0), \quad (5)$$

$$W_{\alpha\beta}(ll') = \langle \Phi_{\alpha}^0(l) | V' | \Phi_{\beta}^0(l') \rangle, \quad (l, l' \neq 0).$$

Эти матричные элементы можно вычислить, переходя к атомному базису с помощью процедуры Левдина [10]

$$\Phi = \chi\Delta^{-1/2}, \quad (6)$$

где χ — атомные функции, удовлетворяющие уравнению

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\mathbf{r}-1) \right\} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}-1) = \varepsilon_{\alpha}(l)\chi_{\alpha}(\mathbf{r}-1), \quad (7)$$

а Δ — интегралы перекрытия

$$\Delta_{\alpha\beta}(ll') = \langle \chi_{\alpha}(l) | \chi_{\beta}(l') \rangle, \quad (8)$$

причем

$$\Delta_{\alpha\beta}(ll') = \begin{cases} \delta_{\alpha\beta}, & l=l'; \\ S_{\alpha\beta}(ll'), & l \neq l'. \end{cases}$$

Записывая кристаллический потенциал в виде суммы атомных потенциалов

$$V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}') = \sum_{l=0}^{\infty} U(\mathbf{r}-l) \quad (\text{т. е. } V'(\mathbf{r}) = \bar{U}(\mathbf{r}) - U^0(\mathbf{r})), \quad (9)$$

получим

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_{\alpha}(l) | H_0 + V' | \Phi_{\beta}(l') \rangle = \\ & = \sum_{l_1\alpha_1} \sum_{\beta_1} \Delta_{\alpha\alpha_1}^{-1/2}(ll_1) \{ \varepsilon_{\alpha_1}(l_1) + \langle \chi_{\alpha_1}(l_1) | \sum_{l_2 \neq l_1} U(\mathbf{r}-l_2) | \chi_{\beta_1}(l_1) \rangle \} \Delta_{\beta_1\beta}^{-1/2}(l_1l') + \\ & + \sum_{l_1\alpha_1} \sum_{\beta_1} \Delta_{\alpha\alpha_1}^{-1/2}(ll_1) \left\{ [\varepsilon_{\alpha_1}(l_1) + \varepsilon_{\beta_1}(l'_1)] S_{\alpha_1\beta_1}(l_1l'_1) + \right. \\ & \left. + \langle \chi_{\alpha_1}(l_1) | \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{l_2 \neq l_1, l'_1} U(\mathbf{r}-l_2) | \chi_{\beta_1}(l'_1) \rangle \right\} \Delta_{\beta_1\beta}^{-1/2}(l'_1l'). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь

$$|\chi_{\alpha}(l)\rangle, \varepsilon_{\alpha}(l), U(\mathbf{r}-l) = \begin{cases} \bar{\chi}_{\alpha}(\mathbf{r}), & \bar{\varepsilon}_{\alpha}, \bar{U}(\mathbf{r}), & l=0; \\ \chi_{\alpha}^0(\mathbf{r}-l), & \varepsilon_{\alpha}^0, U^0(\mathbf{r}-l), & l \neq 0. \end{cases}$$

Пользуясь (10), можно получить выражения для матричных элементов (4) и (5) в виде разложения по степеням S . В приложении приведены такие выражения до членов порядка S^2 . Формулы (П 1—3) позволяют установить физический смысл элементов матрицы возмущения. Диагональные члены $W_{\alpha\alpha}(00)$ представляют собой разность энергий затравочных уровней примеси и замещенного атома плюс поправку на неортогональность, пропорциональную по меньшей мере S^2 ; точно так же $W_{\alpha\alpha}(ll)$ при $l \neq 0$ есть сдвиг затравочных уровней соседних с примесью атомов матрицы. Недиагональные элементы $W_{\alpha\beta}(00)$ описывают расщепление вырожденных уровней примеси в поле кристалла, а $W_{\alpha\beta}(ll)$ — расщепление уровней лигандов, обусловленное полем дефекта. Наконец, члены вида $W_{\alpha\beta}(l0)$ есть изменение резонансных интегралов взаимодействия дефекта с соседями по сравнению со взаимодействием атомов матрицы; для этих интегралов поправка на неортогональность $\sim S$ и имеет тот же порядок величины, что и сами резонансные интегралы.

Найдем далее решение системы уравнений (3). При этом допустим, что элементы матрицы W отличны от нуля лишь в малой области около дефекта (основное допущение метода). Обозначим координаты атомов в этой области через \bar{L} и допустим пока, что число одноэлектронных состояний, вносимых с примесью, равно числу состояний замещенного атома ($\bar{s} = s^0$). Тогда решение системы (3) можно записать в виде

$$C_{\alpha}(l) = \sum_{L\beta} \sum_{L'\beta'} G_{\alpha\beta}(lL) W_{\beta\beta'}(LL') C_{\beta'}(L'). \quad (11)$$

Здесь функция Грина $G = (E - K)^{-1}$ определена в узельном представлении

$$G_{\alpha\beta}(ll'; E) = \sum_{kn} \frac{C_{\alpha}^{0n}(l; kn) C_{\beta}^0(l'; kn)}{E - E_n(\mathbf{k})}, \quad (12)$$

где $E_n(\mathbf{k})$ и $C_\alpha^0(l; \mathbf{k}n)$ — собственные значения и собственные функции матрицы K , \mathbf{k} — волновой вектор, n — номер зоны.

Полагая в левой части (11) $l = L$, получим замкнутую систему однородных уравнений, условие разрешимости которой определяет энергетический спектр системы. На этом этапе удобно, однако, перейти к системе функций, явно учитывающих свойства симметрии в дефектной области. Группа симметрии определяется матрицей gW , где g — часть матрицы G в дефектной области. При этом матрица g обладает полной точечной симметрией решетки, а группа симметрии матрицы W может совпадать с ней либо быть ниже, если около дефекта происходит несимметричное искажение решетки. Построим из векторов $C_\alpha(L)$ линейные комбинации, образующие базисы неприводимых представлений группы симметрии дефектной области

$$B_i(\Gamma\sigma) = \sum_{L\alpha} |\Gamma\sigma i; L\alpha\rangle C_\alpha(L). \quad (13)$$

Здесь Γ — тип неприводимого представления, i — строки вырожденного представления, σ нумерует повторяющиеся представления одного типа. Если дефект не понижает точечную симметрию, то имеют место следующие условия:

$$\begin{aligned} \langle \Gamma\sigma i | g | \Gamma'\sigma' i' \rangle &= g_i(\Gamma, \sigma\sigma') \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{ii'}, \\ \langle \Gamma\sigma i | W | \Gamma'\sigma' i' \rangle &= W_i(\Gamma, \sigma\sigma') \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{ii'}. \end{aligned} \quad (14)$$

Уравнение (11) теперь можно переписать в виде

$$\begin{aligned} C_\alpha(l) &= \sum_{\Gamma i} C_\alpha^{\Gamma i}(l), \\ C_\alpha^{\Gamma i}(l) &= \sum_{L\beta} \sum_{\sigma\sigma'} G_{\alpha\beta}(lL) |\Gamma\sigma i; L\beta\rangle W_i(\Gamma, \sigma\sigma') B_i(\Gamma\sigma'). \end{aligned} \quad (15)$$

Тем самым мы находим во всем кристалле волновые функции заданного типа симметрии. Рассматривая теперь последнее уравнение в дефектной области и учитывая (14), получим

$$B_i(\Gamma\sigma) = \sum_{\sigma''} g_i(\Gamma, \sigma\sigma'') W_i(\Gamma, \sigma'\sigma'') B_i(\Gamma\sigma''). \quad (16)$$

Порядок этого уравнения определяется числом повторяющихся представлений Γ -го типа и для высокосимметричных решеток гораздо ниже числа функций в дефектной области.

Условие разрешимости (16) для значений энергии, лежащих вне зон идеального кристалла, имеет вид

$$\det |\delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{\sigma''} g(\sigma\sigma'') W(\sigma''\sigma')| = 0, \text{ для всех } \Gamma, \quad (17)$$

откуда определяются локальные уровни данного типа симметрии.

Остается определить коэффициенты $B_i(\Gamma\sigma)$, характеризующие амплитуду волновой функции в дефектной области. Для этого умножим (15) на $(C_\alpha^{\Gamma i'}(l))^*$ и просуммируем по l, α . При этом учтем, что

$$\sum_{l'\gamma} G_{\alpha\gamma}(ll''; E) G_{\gamma\beta}(l''l'; E) = -\frac{d}{dE} G_{\alpha\beta}(ll'; E).$$

Тогда указанная сумма примет вид

$$-\delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{i' i} \text{Sp} \left\{ B_i^*(\Gamma\sigma) W_i(\Gamma, \sigma\sigma_1) \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{d}{dE} g_i(\Gamma, \sigma_1\sigma') \right] W_i(\Gamma, \sigma'\sigma') B_i(\Gamma\sigma') \right\} \quad (18)$$

(сумма по всем повторяющимся индексам σ). Учтем далее уравнение (16) и соотношение

$$g^{-1}(E) \left[\frac{d}{dE} g(E) \right] g^{-1}(E) = -\frac{d}{dE} g^{-1}(E),$$

справедливое для любой неособенной матрицы. Тогда, нормируя (18) на единицу, найдем

$$\sum_{\sigma\sigma'} B_i^*(\Gamma\sigma) \left[\frac{d}{dE} g_i^{-1}(\Gamma, \sigma\sigma'; E) \right]_{E=\bar{E}_\Gamma} B_i(\Gamma\sigma') = 1. \quad (19)$$

Здесь \bar{E}_Γ — энергия локального уровня. Если данное представление встречается только один раз, то из (19) следует

$$|B_i(\Gamma)|^2 = -g_i^2(\bar{E}_\Gamma) \left[\frac{d}{dE} g_i(E) \right]_{E=\bar{E}_\Gamma}^{-1}. \quad (20)$$

В противном случае все коэффициенты $B_i(\Gamma\sigma)$ определяются из (19) совместно с уравнениями (16). После этого с помощью (15) можно найти все функции $C_\alpha^{\Gamma i}(l)$. Таким образом, метод функций Грина позволяет определить как энергии, так и волновые функции примесных состояний.

Теория легко обобщается также на случай $\bar{s} \neq s^0$. Если $\bar{s} > s^0$, то из уравнений (3) для функций $C_\alpha(0)$ следует найти $\bar{s} - s^0$ функций и затем подставить их в остальные уравнения. Дальше все остается без изменений, с той лишь разницей, что в операторе возмущения появляется явная зависимость от энергии. В противоположном случае $\bar{s} < s^0$ можно к (3) добавить $s^0 - \bar{s}$ уравнений, полагая, что волновые функции для этих «виртуальных» состояний имеют ту же симметрию, что и соответствующие функции замещенного иона; в конечных выражениях (типа (17) и (19)) необходимо для этих дополнительных уровней элементы вида $W_{\alpha\alpha}(00)$ устремить к бесконечности, чем их влияние будет полностью устранено.

2. Однозонная модель: простая кубическая решетка с зоной s-типа

2.1. Модель. Чтобы проиллюстрировать основные свойства локальных уровней (ЛУ), рассмотрим простейшую трехмерную модель простой кубической решетки с зоной s-типа. Энергетический спектр для этой модели дается выражением

$$E(\mathbf{k}) = 2b_0(\cos \kappa_1 + \cos \kappa_2 + \cos \kappa_3), \quad (21)$$

где $b_0 = K(100,000) < 0$; $\kappa = ka$ (a — постоянная решетки) и за начало отсчета принята середина зоны. В дальнейшем будут использованы безразмерные переменные $z = E/2b_0$ и $z(\kappa) = E(\kappa)/2b_0$, так что границам зоны соответствуют значения -3 и $+3$.

Функция Грина определяется выражением

$$G(l; z) = 2b_0 G(l; E) = \pi^{-3} \int_0^\pi \frac{\exp(i l \kappa)}{z - z(\kappa)} (d\kappa) =$$

$$= m \int_0^\infty e^{-|z|t} I_{l_1}(t) I_{l_2}(t) I_{l_3}(t) dt, \quad (|z| \geq 3)$$

$$m = \begin{cases} 1, & z \geq 3; \\ (-1)^{l_1+l_2+l_3+1}, & z \leq -3, \end{cases} \quad (22)$$

где $I_l(t)$ — модифицированные функции Бесселя номера l .

В большинстве случаев необходимо знать лишь функции $G(l00)$, для которых легко найти более удобное в вычислительном отношении выражение

$$G(l00; z) = \pi^{-2} \int_0^\pi p \cos l\varphi K(p) d\varphi, \quad p = \frac{2}{z - \cos \varphi}, \quad (23)$$

где $K(p)$ — полный эллиптический интеграл первого рода.

Функции Грина удовлетворяют рекуррентному соотношению

$$zG(l_1, l_2, l_3) - \frac{1}{2} [G(l_1 \pm 1, l_2, l_3) + G(l_1, l_2 \pm 1, l_3) + G(l_1, l_2, l_3 \pm 1)] = \delta_{l_0}. \quad (24)$$

При вычислении волновых функций, согласно (19), необходимо знать также производные от функций Грина. Из (23) следует

$$\frac{d}{dz} G(l00; z) = -2\pi^{-2} \int_0^\pi \frac{p^2}{1-p^2} \cos l\varphi E(p) d\varphi, \quad (25)$$

где $E(p)$ — полный эллиптический интеграл второго рода.

Таблица 1

n/l	1	2	3	4	5	6	7	8
$G(000)$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{18}$	0	$\frac{5}{216}$	0	$\frac{155}{11664}$	0
$G(100)$	0	$\frac{1}{18}$	0	$\frac{5}{216}$	0	$\frac{155}{11664}$	0	$\frac{2485}{279936}$
$G(200)$	0	0	$\frac{1}{108}$	0	$\frac{7}{972}$	0	$\frac{265}{46656}$	0

Используемые в данной работе значения функций Грина и их производных были вычислены из формул (23) и (25).

При $|z| \gg 3$ для функций Грина можно получить асимптотические разложения по степеням $\left(\frac{3}{|z|}\right)$ вида

$$G(l; z) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(l) \left(\frac{3}{|z|}\right)^n. \quad (26)$$

Коэффициенты этих разложений для трех функций приведены в табл. 1.

2.2. Примесь в s -состоянии: общие выражения для ЛУ. Включим в дефектную область примесь и шесть ее ближайших соседей. Тогда оператор возмущения будет содержать следующие параметры:

$$\begin{aligned} z_s &= \frac{1}{2b_0} \omega(00) = \frac{1}{2b_0} \langle \bar{\Phi} | H_0 + V' | \bar{\Phi} \rangle, \\ \beta &= \frac{1}{2b_0} \omega(11) = \frac{1}{2b_0} \langle \Phi^0(1) | V' | \Phi^0(1) \rangle, \\ \lambda &= \frac{\omega(10)}{b_0} + 1 = \frac{1}{b_0} \langle \Phi^0(1) | H_0 + V' | \bar{\Phi} \rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

Из шести s -функций атомов лигандов образуются три орбитали: a_{1g} , t_{1u} , e_g ; волновая функция примеси преобразуется по представлению a_{1g} . Проводя описанную в первом разделе симметризацию, найдем

$$\begin{aligned} \langle a_{1g} | g | a_{1g} \rangle &= \begin{pmatrix} g_0 & \sqrt{6} g_1 \\ \sqrt{6} g_1 & 2z g_1 \end{pmatrix}, & \langle a_{1g} | w | a_{1g} \rangle &= \begin{pmatrix} z_s & \frac{\sqrt{6}}{2} (\lambda - 1) \\ \frac{\sqrt{6}}{2} (\lambda - 1) & \beta \end{pmatrix}; \\ \langle t_{1u} | g | t_{1u} \rangle &= g_0 - g_2, & \langle e_g | g | e_g \rangle &= g_0 + g_2 - 2g_3, \\ \langle t_{1u} | w | t_{1u} \rangle &= \beta; & \langle e_g | w | e_g \rangle &= \beta, \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$g_0 = G(000), \quad g_1 = G(100), \quad g_2 = G(200), \quad g_3 = G(110).$$

Тогда, используя (7) и (24), найдем следующие уравнения для ЛУ:

$$t_{1u}: \quad \beta [g_0(z) - g_2(z)] = 1; \quad (29a)$$

$$e_g: \quad \beta [g_0(z) + g_2(z) - 2g_1(z)] = 1; \quad (29b)$$

$$a_{1g}: \quad \text{или} \quad 3\lambda^2 - (z - z_s) \left[\frac{g_0(z)}{g_1(z)} - 2\beta \right] = 0, \quad (29b)$$

$$\frac{2}{3} \left(\beta + \frac{3}{2} \frac{\lambda^2}{z - z_s} \right) \left[z - \frac{1}{g_0(z)} \right] = 1.$$

Вычислим далее амплитуды состояний $B(\Gamma\sigma)$. Так как представления t_{1u} и e_g встречаются только по разу, то для них непосредственно из (20) следует

$$|B_i(\Gamma)|^2 = \left[\frac{d}{dz} \langle \Gamma i | g | \Gamma i \rangle^{-1} \right]_{z=z_r}^{-1}, \quad (\Gamma = t_{1u}, e_g). \quad (30)$$

Далее, с использованием (24) и (28) находим

$$|B(t_{1u})|^2 = \frac{(g_0 - g_2)^2}{2g_1}, \quad (31a)$$

$$|B(e_g)|^2 = \frac{3 \left[z g_1 - \frac{3}{2} (g_0 + g_2) \right]^2}{2 - z g_0 + (z^2 - 9) \frac{d}{dz} g_0}, \quad (31b)$$

где функции Грина и их производные берутся в точке $z = \bar{z}_r$. При выводе формулы (31a) использовалось соотношение

$$\frac{d}{dz}(g_0 - g_2) = -2g_1,$$

которое легко доказать, исходя из выражения (22) и используя известные свойства функций Бесселя.

Для a_{1g} -представления, используя (19), после несложных вычислений получаем

$$|B(1)|^2 - \frac{1}{6} |B(2)|^2 \frac{g_0^2 + \frac{d}{dz} g_0}{g_1^2} = 1,$$

а из уравнений (16) с учетом (28) и (29в) вытекает

$$|B(2)|^2 = \frac{2}{3} |B(1)|^2 \frac{(z - z_s)^2}{\lambda^2}.$$

Тогда

$$|B(a_{1g}1)|^2 = \left\{ 1 - \frac{1}{9} (z - z_s)^2 \frac{g_0^2 + \frac{d}{dz} g_0}{\lambda^2 g_1^2} \right\}^{-1} = \left\{ 1 - \lambda^2 \frac{g_0^2 + \frac{d}{dz} g_0}{(g_0 - 2\beta g_1)^2} \right\}^{-1}. \quad (32)$$

Наконец, выпишем выражения для функций $C^{ri}(l)$:

$$C_1^{t_u}(1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta B(t_{1u}) \{G(l_1+1, l_2, l_3) - G(l_1-1, l_2, l_3)\}; \quad (33a)$$

$$C_1^{e_g}(1) = \frac{1}{2} \beta B(e_g) \{G(l_1, l_2+1, l_3) + G(l_1, l_2-1, l_3) - G(l_1, l_2, l_3+1) - G(l_1, l_2, l_3-1)\}, \quad (33б)$$

$$C_2^{e_g}(1) = \frac{1}{\sqrt{12}} \beta B(e_g) \{2G(l_1+1, l_2, l_3) + 2G(l_1-1, l_2, l_3) - G(l_1, l_2+1, l_3) - G(l_1, l_2-1, l_3) - G(l_1, l_2, l_3+1) - G(l_1, l_2, l_3-1)\};$$

$$C^{a_{1g}}(1) = \frac{1}{\sqrt{6}} B(a_{1g}2) \frac{G(l_1, l_2, l_3)}{g_1} - \frac{1}{\sqrt{6}} \delta_{10} \left(\frac{g_0}{g_1} B(a_{1g}2) - \sqrt{6} B(a_{1g}1) \right) \quad (33в)$$

Для двух остальных строк t_{1u} -представления следует поменять местами l_2 и l_1 или l_3 и l_1 .

2.3. Индуцированные уровни. ЛУ t_{1u} - и e_g -типов возникают под влиянием возмущения, наведенного примесью, причем волновая функция этих состояний имеет нулевую амплитуду на примесном узле. По этой причине такие уровни принято называть индуцированными [11]*.

* Другое название для этих уровней — дефектные [9].

Что касается a_{1g} -уровней, то для них волновая функция имеет отличную от нуля амплитуду как на примеси, так и на лигандах. Однако если положить $\lambda = 0$, т. е. пренебречь взаимодействием примеси с матрицей, то (29в) распадается на два уравнения:

$$z = z_s, \quad (34a)$$

$$g_0(z) = 2\beta g_1(z). \quad (34б)$$

Обозначим корни этих уравнений через \bar{z}_1 и \bar{z}_2 соответственно. Из (32) получим

$$|B(1; \bar{z}_1)|^2 \equiv 1, \quad |B(2; \bar{z}_1)|^2 \equiv 0; \quad (35a)$$

$$|B(1; \bar{z}_2)|^2 \equiv 0, \quad |B(2; \bar{z}_2)|^2 = \frac{6g_1^2(\bar{z}_2)}{g_0^2(\bar{z}_2) + \frac{d}{dz}g_0(z)|_{z=\bar{z}_2}}. \quad (35б)$$

Уровень \bar{z}_2 вместе с $\bar{z}_{t_{1u}}$ и \bar{z}_{e_g} образует, таким образом, систему индуцированных состояний, тогда как уровень $\bar{z}_1 = z_s$ является чистопримесным.

Индуцированные уровни возникают, когда сдвиг β достигает определенной величины $\beta_{кр}$, значения которой приведены в табл. 2. Если $\beta > \beta_{кр}$, то уровни возникают над зоной, если $\beta < -\beta_{кр}$, то они расположены под зоной.

Примечательным свойством рассматриваемых уровней является зависимость от \bar{z}_r амплитуд $B(\Gamma\sigma; \bar{z}_r)$. Функции Грина при $|z| \rightarrow 3+$ ведут себя как $a_1 + a_2\sqrt{|z| - 3}$, т. е. производные расходятся на границе спектра. Однако для определенных линейных комбинаций функций Грина член, пропорциональный $\sqrt{|z| - 3}$, сокращается, в результате чего $B(\Gamma; \bar{z}_r)$ оказываются отличными от нуля на границе спектра. В нашем случае это имеет место для t_{1u} - и e_g -состояний, для которых, согласно (31),

$$|B(t_{1u}; \pm 3)|^2 = \frac{(g_0 - g_2)^2}{2g_1} \Big|_{z=\pm 3} = 0,51177, \quad (36)$$

$$|B(e_g; \pm 3)|^2 = \frac{3 \left[\frac{3}{2}(g_0 - g_2) - 1 \right]}{2 - 3g_0} \Big|_{z=\pm 3} = 0,85116.$$

Для a_{1g} -состояния амплитуда обращается в нуль на границе спектра по закону

$$|B(a_{1g}; \bar{z}_2)|^2 \approx 12\pi \sqrt{2} g_1^2(3) \sqrt{|\bar{z}_2| - 3}.$$

На рис. 1 приведены зависимости положения индуцированных уровней и амплитуд $|B(\Gamma)|^2$ от сдвига β . Как видно, для некоторых индуцированных состояний, в нашем случае особенно для e_g -состояния, зависимость амплитуды от энергии оказывается весьма слабой. Столь существенная разница в поведении, с одной стороны, a_{1g} -уровня, а с другой — t_{1u} - и e_g -уровней может быть объяснена с точки зрения условий возникновения квазилокальных состояний [12]. Представим себе, что сдвиг уменьшается начиная с некоторого значения $|\beta| > \beta_{кр}$. Тогда ЛУ t_{1u} и e_g после прохождения точки $|\beta| = \beta_{кр}$ исчезают, а вместо них появляются квазилокальные уровни. Таким образом, значение $|B(\bar{z}_r)|^2$ в точке $\bar{z}_r = 3$ можно понимать как амплитуду квазилокального состояния, лежащего на краю спектра. Для a_{1g} -состояния ситуация иная.

Таблица 2

Γ	$\beta_{кр}$
a_{1g}	1,468279
t_{1u}	2,382427
e_g	2,699711

В этом случае квазилокальное состояние существует лишь в некоторой области значений $|\beta| > \beta_{кр}$, т. е. одновременно с локальным; когда $|\beta| \rightarrow \beta_{кр}$, то исчезают оба состояния.

При $|\beta| \rightarrow \infty$ энергии всех индуцированных уровней стремятся к \bar{z}_Γ , а амплитуды — к единице. Асимптотические разложения в этом случае можно получить, используя для функций Грина выражение (26). Тогда имеем

$$\bar{z}_\Gamma = \beta \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n}^\Gamma}{\beta^{2n}} \right], \quad (37)$$

$$|B(\Gamma)|^2 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_{2n}^\Gamma}{z^{2n}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_{2n}^\Gamma}{\beta^{2n}}.$$

Значения нескольких коэффициентов приведены в табл. 3, откуда видно, что приближение энергий к асимптотическому значению происходит быстрее, чем приближение амплитуд.

2.4. Смешанные состояния. Рассмотрим теперь a_{1g} -уровни в общем случае ($\lambda \neq 0$). Условия возникновения этих уровней следуют из уравнения (29в): ЛУ расположены над зоной, если

$$z_s > 3 - 3\lambda^2 \left[\frac{g_0(3)}{g_1(3)} - 2\beta \right]^{-1}, \quad \beta < \beta_{кр}, \quad (38a)$$

или

$$z_s \text{ — произвольно, } \beta > \beta_{кр}. \quad (38б)$$

Если выполняется только одно из неравенств, то возникает один уровень; если же оба неравенства выполняются одновременно, то возникают два ЛУ.

Условия возникновения ЛУ под зоной определяются аналогичной комбинацией неравенств

$$z_s < -3 - 3\lambda^2 \left[\frac{g_0(-3)}{g_1(-3)} - 2\beta \right]^{-1}, \quad \beta > -\beta_{кр}, \quad (38в)$$

или

$$z_s \text{ — произвольно, } \beta < -\beta_{кр}. \quad (38г)$$

Если одновременно выполняются неравенства (а) и (г) или (б) и (в), то имеется один уровень над зоной и один под зоной.

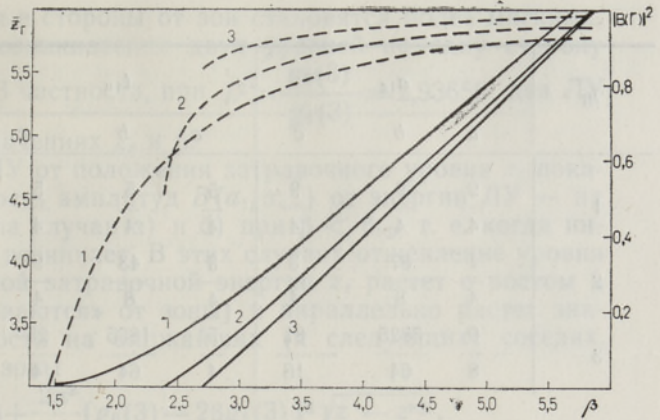


Рис. 1. Зависимость энергий и амплитуд состояний индуцированных ЛУ от положения затравочного уровня лиганда: 1 — a_{1g} ; 2 — t_{1u} ; 3 — e_g .

Таблица 3

Γ/n	a_{1g}			t_{1u}			e_g		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	$\frac{9}{4}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{87}{8}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{43}{8}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{15}{8}$	$\frac{3}{4}$
3	$\frac{9}{8}$	$\frac{3825}{64}$	$\frac{81}{16}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{1865}{64}$	$\frac{25}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{543}{64}$	$\frac{15}{4}$

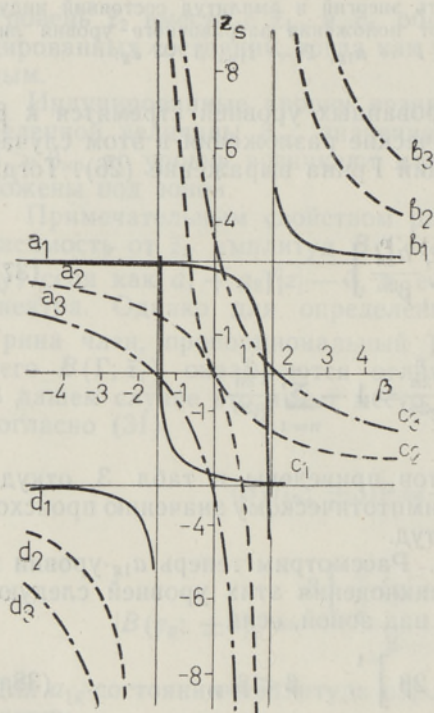


Рис. 2. Условия возникновения ЛУ типа a_{1g} ; значения λ : 1 — 1; 2 — 1,71364; 3 — 3.

Области существования ЛУ приведены на рис. 2. При значениях параметров, лежащих между кривыми a и b , имеется один ЛУ над зоной, выше кривых b — два ЛУ над зоной. Аналогично, между кривыми c и d имеется один ЛУ под зоной, а ниже кривых d — два уровня под зоной. В «открытых» областях, ограничиваемых кривыми a и c , имеется один ЛУ под зоной и один — над зоной, тогда как в «закрытых» областях между этими кривыми ЛУ отсутствуют. Как следует из формул (38) и рис. 2, возрастание λ (т. е. усиление связи примеси с кристаллом) приводит к тому, что условия возникновения одного уровня

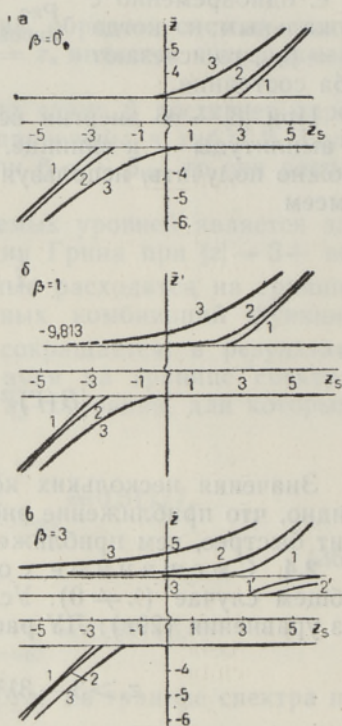


Рис. 3. Зависимость энергий ЛУ типа a_{1g} от положения затравочного уровня примеси. Случаи 1, 2, 3 соответствуют тем же значениям λ , что и на рис. 2.

или двух уровней по разные стороны от зон становятся более мягкими, тогда как условия для возникновения двух уровней по одну сторону зоны — более жесткими. В частности, при $\lambda^2 > \frac{g_0(3)}{g_1(3)} = 2,93656$ два ЛУ существуют при любых значениях z_s и β .

Зависимость энергий ЛУ от положения затравочного уровня z_s показана на рис. 3, а зависимость амплитуд $B(a_{1g}\sigma; \bar{z})$ от энергии ЛУ — на рис. 4. Рассмотрим сначала случаи а) и б) при $\beta < \beta_{кр}$, т. е. когда индуцированных уровней не возникает. В этих случаях отщепление уровня от зоны при фиксированной затравочной энергии z_s растет с ростом λ (уровни сильнее «отталкиваются» от зоны) и параллельно растет значение электронной плотности на ближайших (и следующих) соседях. Вблизи верхней границы зоны

$$\bar{z} \approx 3 + \frac{2\pi^2}{\lambda^4} [g_0(3) - 2\beta g_1(3)]^2 \sqrt{z_s - z_s^{кр}},$$

$$|B(1; \bar{z})|^2 \approx \frac{2\pi \sqrt{2}}{\lambda^2} [g_0(3) - 2\beta g_1(3)]^2 \sqrt{\bar{z} - 3}, \quad (39)$$

$$|B(2; \bar{z})|^2 \approx 12\pi \sqrt{2} g_1^2(3) \sqrt{\bar{z} - 3},$$

где $z_s^{кр}$ — значение z_s , начиная с которого возникает ЛУ при фиксированных λ и β .

При $\beta > \beta_{кр}$ (случай в) возникает индуцированное состояние, вблизи которого энергия зависит от z_s очень слабо, причем, как видно из рис. 4, в и уравнения (29в), амплитуда $|B(1)|$ обращается в нуль в точке \bar{z}_2 (корень уравнения (34б)), соответствующей чистоиндуцированному состоянию. Ситуацию выше зоны можно описать как результат пересечения индуцированного уровня \bar{z}_2 и чистопримесного уровня $\bar{z}_1 = z_s$. При этом возникает обычная картина расталкивания уровней (величина расталкивания определяется параметром λ); отличие лишь в том, что граница зоны задает нижний предел изменения энергии ЛУ.

Заметим, что суммы вида $\sum_{\sigma} |B(\Gamma\sigma; \bar{z}_i)|^2$ и $\sum_i |B(\Gamma\sigma; \bar{z}_i)|^2$ приближаются к максимальному значению, равному единице, достаточно далеко от границы зоны. Разница между единицей и первой суммой определяет долю электронной плотности, локализованной (при заданной энергии \bar{z}_i) вне дефектной области, тогда как разность между единицей и второй суммой определяет вклад зонных состояний.

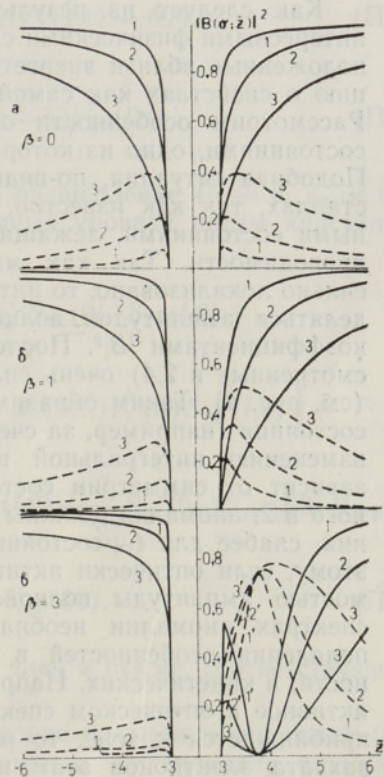


Рис. 4. Зависимость амплитуд $B(a_{1g}\sigma; \bar{z})$ от энергии ЛУ. Значения λ те же, что и на рис. 2 и 3; сплошные кривые — $\sigma = 1$, штриховые — $\sigma = 2$.

2.5. Примесь в p -состоянии. Этот случай интересен в том отношении, что число функций, вносимых с примесью, больше числа функций замещенного иона. Поступая согласно методу, изложенному в I, составляем уравнения для функций $C_\alpha(0)$, затем сопоставляем уравнение для одной из p -компонент с уравнением для функции замещенного иона, а остальные две функции выражаем через функции соседних ионов. Тогда размерность матрицы возмущения по-прежнему остается равной семи.

Набор орбиталей в этом случае суть a_{1g} , e_g , $2t_{1u}$. Для первых двух состояний получим снова уравнения (34б), (35б) и (29б), (31б) (уровень a_{1g} в этом случае — чистоиндуцированный). Для t_{1u} -состояния уравнения для энергии и амплитуд волновой функции будут следующими:

$$\left(\beta + \frac{\lambda^2}{2(z - z_p)} \right) [g_0(z) - g_2(z)] = 1; \quad (40)$$

$$|B(t_{1u1})|^2 = \left\{ 1 + \frac{\lambda^2 g_1}{[1 - \beta(g_0 - g_2)]^2} \right\}^{-1}, \quad (41)$$

$$|B(t_{1u2})|^2 = 2 |B(t_{1u1})|^2 \left(\frac{\bar{z} - z_p}{\lambda} \right)^2.$$

Эти уровни имеют те же свойства, что и уровни a_{1g} в предыдущем случае, с той лишь разницей, что амплитуды $B(1)$ и $B(2)$ не обращаются в нуль на границе спектра.

3. Обсуждение

Как следует из результатов предыдущего параграфа, наиболее интересными физическими свойствами обладают локальные уровни, расположенные вблизи энергетических зон. Эти состояния несут информацию о свойствах как самой примеси, так и кристаллической матрицы. Рассмотрим особенности оптических спектров для переходов между состояниями, одно из которых является мелким, а другое — глубоким. Подобная ситуация, по-видимому, нередко реализуется в ионных кристаллах, так как известно, что многие примеси обладают возбужденными состояниями, лежащими на расстояниях порядка 0,1 эв от зоны проводимости. Так как мы предположили, что основное состояние сильно локализовано, то интегральная вероятность перехода будет определяться амплитудой волновой функции в дефектной области, т. е. коэффициентами $|B|^2$. Последние же в ряде случаев (уровни a_{1g} , рассмотренные в 2.4) очень сильно зависят от энергии локального уровня (см. рис. 4). Таким образом, небольшое изменение энергии примесного состояния (например, за счет давления) может привести к аномальному изменению интегральной интенсивности спектра. Результат, однако, зависит от симметрии состояний. Например, для случая, рассмотренного в 2, аномалии должны быть сильно выражены в случае a_{1g} -состояния, слабее для t_{1u} -состояния и совсем слабо — для e_g -состояния. Поэтому, если оптически активным является состояние со слабой зависимостью амплитуды волновой функции от энергии, то в оптических спектрах аномалии необнаружимы. Тем не менее, можно ожидать появления особенностей в других характеристиках системы, в частности, в кинетических. Например, если имеется мелкое a_{1g} -состояние, не активное в оптическом спектре, и если за счет давления это состояние приближается к зоне, то радиус состояния и, следовательно, сечение захвата электронов этим центром, должны резко возрастать. Таким

образом, мелкие примесные состояния могут приводить к аномальному поведению различных характеристик кристалла с примесью.

Автор глубоко признателен Н. Н. Кристофелю за постоянный интерес к данной работе.

Приложение

С точностью до членов второго порядка по интегралам перекрытия выражения (10) имеют вид:

$$\begin{aligned}
 & \langle \Phi_\alpha(l) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) \right| \Phi_\beta(l') \rangle = \\
 & = \varepsilon_\alpha(l) \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta}(l) \delta_{ll'} + \frac{1}{2} (\varepsilon_\alpha(l) + \varepsilon_\beta(l')) S_{\alpha\beta}(ll') - \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (D_{\alpha\gamma}(l) S_{\gamma\beta}(ll') + S_{\alpha\gamma}(ll') D_{\gamma\beta}(l')) - \\
 & - \frac{1}{8} (\varepsilon_\alpha(l) + \varepsilon_\beta(l')) \sum_{l_1\gamma} S_{\alpha\gamma}(ll_1) S_{\gamma\beta}(l_1l') - \frac{3}{4} \sum_{l_1\gamma} S_{\alpha\gamma}(ll_1) \varepsilon_\gamma(l_1) S_{\gamma\beta}(l_1l') + \\
 & + \sum_{l_1\gamma\gamma'} \left\{ \frac{3}{8} D_{\alpha\gamma}(l) S_{\gamma\gamma'}(ll_1) S_{\gamma'\beta}(l_1l') + \frac{1}{4} S_{\alpha\gamma}(ll_1) D_{\gamma\gamma'}(l_1) S_{\gamma'\beta}(l_1l') + \right. \\
 & \left. + \frac{3}{8} S_{\alpha\gamma}(ll_1) S_{\gamma\gamma'}(l_1l') D_{\gamma'\beta}(l') \right\} + \left\{ \langle \chi_\alpha(l) \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_\beta(l') \rangle + \right. \\
 & \left. + \langle \chi_\alpha(l) \left| \sum_{l_1 \neq l, l'} U(\mathbf{r} - \mathbf{l}_1) \right| \chi_\beta(l') \rangle \right\} (1 - \delta_{ll'}), \quad (\text{П.1})
 \end{aligned}$$

где

$$D_{\alpha\beta}(l) = \langle \chi_\alpha(l) \left| \sum_{l_1 \neq l} U(\mathbf{r} - \mathbf{l}_1) \right| \chi_\beta(l) \rangle \quad (\text{П.2})$$

определяет или сдвиг (при $\alpha = \beta$), или расщепление ($\alpha \neq \beta$, $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta$), или смешивание ($\alpha \neq \beta$, $\varepsilon_\alpha \neq \varepsilon_\beta$) атомных уровней полем кристалла. Отсюда получим, например

$$\begin{aligned}
 W_{\alpha\beta}(00) & = \bar{\varepsilon}_\alpha \delta_{\alpha\beta} + \bar{D}_{\alpha\beta} - \frac{1}{8} (\bar{\varepsilon}_\alpha + \bar{\varepsilon}_\beta) \sum_{l_1 \neq 0, \gamma} S_{\alpha\gamma}(0l_1) S_{\gamma\beta}(l_10) + \\
 & + \sum_{l_1\gamma} \left(\frac{1}{4} \bar{\varepsilon}_\gamma S_{\alpha\gamma}(0l_1) S_{\gamma\beta}(l_10) - S_{\alpha\gamma}(0l_1) \varepsilon_\gamma^0(l_1) S_{\gamma\beta}(l_10) \right) + \\
 & + \sum_{\substack{l_1 \neq 0 \\ \gamma\gamma'}} \left(\frac{1}{4} S_{\alpha\gamma}(0l_1) D'_{\gamma\gamma'}(l_1) S_{\gamma'\beta}(l_10) + \frac{3}{8} S_{\alpha\gamma}(0l_1) S_{\gamma\gamma'}(l_10) \bar{D}_{\gamma'\beta} + \right. \\
 & \left. + \frac{3}{8} \bar{D}_{\alpha\gamma} S_{\gamma\gamma'}(0l_1) S_{\gamma'\beta}(l_10) \right) - K_{\alpha\beta}(00). \quad (\text{П.3})
 \end{aligned}$$

Здесь D' отличается от (П. 2) тем, что член в сумме, соответствующей $l_1 = 0$, содержит потенциал \bar{U} вместо U^0 .

Величина $\bar{\varepsilon}_\alpha + \bar{D}_{\alpha\alpha}$ есть положение уровня примеси в кристалле (без учета эффектов неортогональности), поэтому эту величину называют

затравочным уровнем примеси (соответственно $\varepsilon_{\alpha}^0 + D_{\alpha\alpha}^0$ есть затравочный уровень типа α атома матрицы).

Аналогично можно получить выражения для остальных матричных элементов оператора W .

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М., ЖЭТФ, **17**, 1017, 1076 (1947); **18**, 243 (1948).
2. Koster G. F., Slater J. S., Phys. Rev., **95**, 1167 (1954); **96**, 1208 (1954); Koster G. F., Phys. Rev., **95**, 1436 (1954).
3. Turner R. E., Goodings D. A., Proc. Phys. Soc., **86**, 87 (1965).
4. Beeby J. L., Phys. Rev., **137**, A933 (1965).
5. Stoddart J. S., March N. H., Scott M. J., Phys. Rev., **186**, 683 (1969).
6. Callaway J., Hughes A. J., Phys. Rev., **156**, 860 (1967).
7. Faulkner R. A., Phys. Rev., **175**, 991 (1968).
8. Calais J.-L., Ribbing C.-G., Phys. Rev., **B4**, 376 (1971).
9. Рашба Э. И., В сб.: Физика примесных центров в кристаллах, Таллин, 1972, с. 415.
10. Löwdin P.-O., Advan. Phys., **5**, 1 (1956).
11. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, **29**, 3 (1964).
12. Kristoffel N., Zavt G., Nuovo Cim., **X**, **61B**, 331 (1969).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
17/IV 1974

G. ZAVT

LOKAALSED ÜHEELEKTROONSED SEISUNDID TUGEVA SIDEME MUDELIS

Esitatakse lisandiga kristalli üheelektroonse spektri arvutamise meetod, mis põhineb kristalli lainefunktsiooni LCAO-arendusel ortogonaliseeritud atomaarsete lainefunktsioonide järgi ja seejärel Greeni funktsioonide tehnika rakendamisel. Üksikasjaliselt peatatakse atomaarsete lähtefunktsioonide süsteemi mitteortogonaalsuse arvestamisel. On arvestatud välja lisandiseisundite energiate ja lainefunktsioonide arvutamise meetodika, arvestades täielikult defekti piirkonna sümmeetria omadusi. Detailselt on analüüsitud lihtsa kuubilise võre mudelit s -tüüpi tsooniga ja s - ja p -olekutes lisandiga. Diskuteeritakse madalate lisandiseisundite võimalike eksperimentaalsete ilmingute üle.

G. ZAVT

LOCALIZED ONE-ELECTRON STATES IN THE TIGHT-BINDING MODEL

The method of calculation of the whole one-electron spectrum of an impure crystal assuming the short-order impurity potential is developed. The method is based on LCAO expansion of crystal wave function into an orthogonalized set of atomic functions and on the application of the Green function technique. The nonorthogonality of the initial set of atomic function is treated by means of the Löwdin method. The general equations for the energies and wave functions of localized states with full account of the symmetry properties in defect region are given. A detailed analysis is carried out for the simple cubic lattice with host atoms in s -state and the impurity in s - or p -states. The possible experimental manifestations of shallow impurity states are discussed.