

Б. ШУЛИЧЕНКО

**МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛКАО:
 УЧЕТ ДОБАВОЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ПРИМЕСИ**

B. SULITSENKO. GREENI FUNKTSIOONIDE MEETOD LCAO LAHENDUSES. LISANDI LISA-
 ORBITAALIDE ARVESTAMINE

B. SHULICHENKO. THE GREEN FUNCTION METHOD IN LCAO APPROXIMATION: ACCOUNT
 FOR ADDITIONAL IMPURITY ORBITALS

(Представил X. Керес)

Общим методом расчета одноэлектронных состояний дефектного кристалла с локализованным возмущением является метод функций Грина (ФГ), интерес к которому как к практическому методу расчета конкретных объектов в последние годы значительно возрос (см. обзоры [1, 2] и работу [3]). В схеме ЛКАО метод ФГ применялся в исследовании модельных систем [4] и определении локальных уровней основного состояния центра КС1-Тl⁺ [5]. Была предложена схема самосогласованного расчета в рамках метода ФГ [6]. Однако, подобно задаче динамики решетки [7], необходима модификация метода, если с примесью вносятся в кристалл дополнительные орбитали.

В приближении ЛКАО волновые функции дефектного ψ_j и идеального ψ_{nk}^0 кристаллов записываются в виде

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^m C_{\alpha}(j) \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\psi_{nk}^0(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{m_0} C_{\alpha}^0(nk) \varphi_{\alpha}^0(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где φ_{α} , φ_{α}^0 — ортогонализированные АО дефектного и идеального кристалла, \mathbf{k} — квазиволновой вектор, n — номер зоны, а $m > m_0$. В этом случае матрицы \mathbf{H} и \mathbf{H}^0 соответствующих гамильтонианов, вычисленные на базисных АО φ_{α} и φ_{α}^0 , имеют разный порядок. Выделим из матрицы \mathbf{H} и вектора \mathbf{C} (с компонентами C_{α}) элементы, относящиеся к $(m - m_0)$ лишним орбиталям

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{aa} & \mathbf{H}_{ab} \\ \mathbf{H}_{ba} & \mathbf{H}_{bb} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_a \\ \mathbf{C}_b \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{H}_{aa} и \mathbf{C}_a есть части, относящиеся к лишним базисным орбиталям, вносимым с примесью. Размерность \mathbf{H}_{bb} будет совпадать с размерностью \mathbf{H}^0 . Уравнение Шредингера кристалла с примесью (\mathbf{I} — единичная матрица)

$$(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I}) \mathbf{C} = 0$$

разбивается на два уравнения, первое из которых определяет \mathbf{C}_a через \mathbf{C}_b

$$C_a = -(\mathbf{H}_{aa} - \varepsilon \mathbf{I})^{-1} \mathbf{H}_{ab} C_b, \quad (4)$$

а второе — C_b :

$$[\mathbf{H}_{bb} - \mathbf{A}(\varepsilon) - \varepsilon \mathbf{I}] C_b \equiv [\mathbf{H}_{bb} - \mathbf{H}_{ba} (\mathbf{H}_{aa} - \varepsilon \mathbf{I})^{-1} \mathbf{H}_{ab} - \varepsilon \mathbf{I}] C_b = 0. \quad (5)$$

Мы предполагаем, что лишние электроны взаимодействуют с остальными ($\mathbf{H}_{ab} \neq 0$). Тогда собственные значения матрицы \mathbf{H}_{aa} не совпадают с собственными значениями \mathbf{H} , и матрица $(\mathbf{H}_{aa} - \varepsilon \mathbf{I})^{-1}$ определена для всех состояний гамильтониана \mathbf{H} . В противном случае необходимо решать две независимые задачи на собственные значения для матриц \mathbf{H}_{aa} и \mathbf{H}_{bb} .

Перепишем (5) в виде

$$[\mathbf{H}^0 - \mathbf{W}(\varepsilon) - \varepsilon \mathbf{I}] C_b = 0. \quad (6)$$

Мы получили уравнение, формально совпадающее с соответствующим уравнением для случая $m = m_0$ [4, 5], но матрица возмущения \mathbf{W} в нашем случае зависит от энергии

$$\mathbf{W}(\varepsilon) = \mathbf{H}_{bb} - \mathbf{H}^0 - \mathbf{A}(\varepsilon). \quad (7)$$

Предполагая, как и ранее, локализованность возмущения

$$\mathbf{W}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \mathbf{w}(\varepsilon) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где $\mathbf{w}(\varepsilon)$ построена на базисных функциях, центрированных на узлах дефектной области, приходим к результатам, не отличающимся от полученных в [4, 5] при $m = m_0$. Следует, однако, иметь в виду, что векторы C нормированы условием

$$C_a^+ C_a + C_b^+ C_b = 1,$$

которое для части вектора $C_{b,d}$, относящейся к дефектной области, даст следующее условие нормировки локального состояния с энергией ε_l :

$$C_{b,d}^+ \left\{ \frac{d}{d\varepsilon} [g^{-1}(\varepsilon) - \mathbf{w}(\varepsilon)] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_l} \right\} C_{b,d} = 1. \quad (9)$$

Здесь $g(\varepsilon)$ — часть матрицы ФГ идеального кристалла

$$\mathbf{G}^0(\varepsilon) = (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^0)^{-1},$$

соответствующая дефектной области.

Для получения изменения плотности состояний определим ФГ примесного кристалла [8]

$$\mathbf{G}(z) = (z \mathbf{I} - \mathbf{H})^{-1},$$

где $z = \varepsilon + i\eta$, $\eta \rightarrow 0^+$. Разбив ее на блоки подобно (3), получим:

$$\mathbf{G}_{bb}(z) = [z \mathbf{I} - \mathbf{H}^0 - \mathbf{W}(z)]^{-1}$$

$$\mathbf{G}_{aa}(z) = [z \mathbf{I} - \mathbf{H}_{aa} + \mathbf{H}_{ab} (\mathbf{H}_{bb} - z \mathbf{I})^{-1} \mathbf{H}_{ba}]^{-1}.$$

Отсюда видно, что $\mathbf{G}_{bb}(z)$ удовлетворяет уравнению Дайсона

$$\mathbf{G}_{bb}(z) = \mathbf{G}^0(z) \mathbf{W}(z) \mathbf{G}_{bb}(z) + \mathbf{G}^0(z).$$

Записывая плотность состояний примесного кристалла $N(\varepsilon)$ как

$$N(\varepsilon) = N_a(\varepsilon) + N_b(\varepsilon) = -\pi^{-1} [Sp \operatorname{Im} \mathbf{G}_{aa}(z) + Sp \operatorname{Im} \mathbf{G}_{bb}(z)],$$

после простых матричных преобразований придем к результату ($N^0(\varepsilon)$ — плотность состояний идеального кристалла)

$$\Delta N(\varepsilon) \equiv N(\varepsilon) - N^0(\varepsilon) = -\pi^{-1} \frac{d}{d\varepsilon} \operatorname{Im} \ln \det [\mathbf{I} - \mathbf{G}^0(z) \mathbf{W}(\varepsilon)] -$$

$$-\pi^{-1} Sp Im(zI - H_{aa})^{-1}.$$

Последнее слагаемое здесь, учитывая конечный порядок матрицы H_{aa} , можно переписать в виде $\sum_j \delta(\epsilon - \epsilon_j)$, где ϵ_j — собственные значения H_{aa} . Они в нашем случае не совпадают с собственными значениями H . Исключая этот набор точек из области определения $\Delta N(\epsilon)$ и учитывая (8), можно записать

$$\Delta N(\epsilon) = -\pi^{-1} \frac{d}{d\epsilon} Im \ln \det[I - g(z)w(\epsilon)], \quad (10)$$

что формально совпадает с соответствующим выражением для случая $m = m_0$ [2].

Для метода ФГ, сформулированного в неортогональном базисе [9, 10], поступаем аналогично. Матрица возмущения (7) будет тогда иметь вид

$$W(\epsilon) = H_{bb} - H^0 - (H_{ba} - \epsilon S_{ba})(H_{aa} - \epsilon S_{aa})^{-1}(H_{ab} - \epsilon S_{ab}) - \epsilon \Delta S \equiv \\ \equiv V(\epsilon) - \epsilon \Delta S, \quad (11)$$

где матрицы гамильтонианов рассчитываются на неортогональных базисных функциях, $\Delta S = S_{bb} - S^0$, а S и S^0 — матрицы перекрытия примесного и идеального кристаллов. Условие нормировки (9) заменится следующим:

$$C_{b,d}^+ \left\{ \frac{d}{d\epsilon} [g^{-1}(\epsilon) - v(\epsilon)] |_{\epsilon=\epsilon_i} + \Delta s \right\} C_{b,d} = 1.$$

$v(\epsilon)$ и Δs в этом уравнении есть блоки матриц $V(\epsilon)$ и ΔS , относящиеся к дефектной области. Изменение плотности состояний будет выражаться формулой (10) с учетом вида матрицы возмущения (11) и тех же замечаний, которые мы сделали (теперь относительно собственных значений уравнения $(H_{aa} - \epsilon S_{aa})X = 0$).

Таким образом, нами в общем виде показано, что в методе ФГ при внесении с примесью добавочных орбиталей необходимо учитывать явную зависимость матрицы возмущения от энергии и следует изменить условие нормировки волновых функций локальных уровней.

Автор признателен Н. Н. Кристофелю за интерес к данной работе и Г. С. Завту за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройцин А. Б. Физ. и техн. полупроводников, 8, № 1, 3—29 (1974).
2. Pantelides, S. T. Revs Mod. Phys., 50, № 4, 797—858 (1978).
3. Lindefelt, U., Zunger A. Phys. Rev. B26, № 2, 846—895 (1982).
4. Завт Г. С. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 24, № 1, 92—106 (1975).
5. Kristoffel, N. N., Zavt, G. S., Schulichenko, B. V. In: Physics of Impurity Centres in Crystals (Ed. G. S. Zavt). Tallinn, 1972, 53—63.
6. Шуличенко Б. В., Кристофель Н. Н. Препринт АН ЭССР F-2. Тарту, 1977.
7. Zavt, G. S. Phys. status solidi (b), 80, № 1, 399—408 (1977).
8. Кристофель Н. Н., Завт Г. С. Оптика и спектроскопия, 25, вып. 5, 705—712 (1968).
9. Рейфман С. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 27, № 3, 376—378 (1978).
10. Reifman, S. P., Shulichenko, B. V. Phys. status solidi (b), 96, № 1, 537—544 (1979).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/VI 1983