

С. РЕЙФМАН

## МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА ДЛЯ РАСЧЕТА ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В НЕОРТОГОНАЛЬНОМ БАЗИСЕ

S. REIFMAN. GREENI FUNKTSIOONIDE MEETOD LISANDISEISUNDITE MÄARAMISEKS MITTE-ORTOGONAALSES BAASIS

S. REIFMAN. THE GREEN FUNCTION METHOD FOR IMPURITY STATES WITH NONORTHOGONAL BASIS SET

Общим методом расчета одноэлектронного спектра кристалла с дефектом в случае, когда возмущение, создаваемое дефектом, локализовано в малой области кристалла, является метод функций Грина. Этот метод, впервые примененный к проблеме электронных состояний Г. Костером и Дж. Слэтером [1], позволяет найти как расположение уровней дефекта относительно зон кристалла, так и его волновые функции. В дальнейшем развитию метода функций Грина применительно к электронной задаче было посвящено много работ (см. обзоры [2, 3]).

При применении метода обычно исходят из ортогонализованного базиса волновых функций, локализованных на узлах кристаллической решетки. В [4, 5] — это функции Ванье, в [6, 7] — атомные орбитали, ортогонализированные по Лёвдину. С другой стороны, в современных квантово-химических расчетах электронной структуры используется неортогональный базис, что затрудняет их согласование с методом функций Грина. Кроме того, коэффициенты разложения волновых функций по ортогонализированным узельным функциям не имеют прямого физического смысла и плохо поддаются интерпретации. В связи с этим целесообразно модифицировать метод функций Грина с учетом неортогональности базиса. В настоящей работе проделана такая модификация.

В приближении МО ЛКАО волновая функция кристалла с дефектом может быть записана в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_l c_l \varphi_l(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Здесь  $\varphi_l(\mathbf{r})$  — атомные волновые функции. Индексом  $l$  мы обозначили для упрощения записи как номер узла решетки, так и номер атомной орбитали на узле.

Условие нормировки полной функции имеет вид

$$\sum_{ll'} c_l^* S_{ll'} c_{l'} = 1, \quad (2)$$

где  $S_{ll'} = \langle \varphi_l | \varphi_{l'} \rangle$  — интегралы перекрывания.

Одноэлектронное уравнение в нашем приближении можно записать следующим образом:

$$\sum_{u'} (F_{u'} - ES_{u'}) c_{l'} = 0. \quad (3)$$

Здесь  $F_{u'}$  — матричные элементы оператора Фока. Отвлекаясь от вопроса о самосогласовании, предположим, что этот оператор известен и что задача сводится к нахождению одноэлектронных энергий и волновых функций  $c_l$ . Допустим также, что нам известны оператор Фока  $F^0$  и матрица интегралов перекрывания  $S^0$  для идеального кристалла. Перепишем уравнение (3) в виде

$$\sum_{l'} [F_{u'}^0 + \Delta F_{u'} - E(S_{u'}^0 + \Delta S_{u'})] c_{l'} = 0. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta F$  и  $\Delta S$  — возмущения оператора Фока и матрицы перекрывания, вносимые дефектом. Допустим, что элементы матриц возмущения отличны от нуля лишь в малой области  $L$  вблизи дефекта.

Разложим волновую функцию кристалла с дефектом по полному набору собственных функций невозмущенной задачи:

$$c_l = \sum_{kj} D_{kj} c_l^0(kj), \quad (5)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $j$  — номер зоны. Волновые функции идеального кристалла  $c_l^0(kj)$  удовлетворяют уравнению

$$[F^0 - E(\mathbf{k}j) S^0] c^0(\mathbf{k}j) = 0 \quad (6)$$

и обладают свойствами ортонормированности и полноты

$$\begin{aligned} \sum_{u'} c_l^{0*}(kj) S_{u'}^0 c_{l'}^0(k'j') &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{jj'}, \\ \sum_{\mathbf{k}j\mathbf{l}'} c_l^{0*}(kj) S_{l'}^0 c_{l'}^0(\mathbf{k}j) &= \delta_{ll'}. \end{aligned} \quad (7)$$

Подставляя выражение (5) в (4), домножая (4) на  $c_l^{0*}(kj)$  и суммируя по  $\mathbf{k}$  и  $j$ , получим с учетом (7):

$$D_{\mathbf{k}j} = \sum_{u'} \frac{c_l^{0*}(kj) (\Delta F_{u'} - E \Delta S_{u'}) c_{l'}}{E - E^0(\mathbf{k}j)}. \quad (8)$$

Комбинируя (8) и (5), получим следующую систему уравнений:

$$c_l = \sum_{l'} G_{ll'} (\Delta F_{l'l'} - E \Delta S_{l'l'}) c_{l'}, \quad (9)$$

где

$$G_{ll'}(E) = \sum_{\mathbf{k}j} \frac{c_l^{0*}(\mathbf{k}j) c_{l'}^0(\mathbf{k}j)}{E - E^0(\mathbf{k}j)} \quad (10)$$

— элементы функции Грина  $\mathbf{G} = (ES^0 - F^0)^{-1}$  в узельном представлении. Формула (10) в точности совпадает с формулой для матричных элементов функции Грина в случае ортогонального базиса.

Если в (9) ограничиться узлами  $l, l'$ , принадлежащими дефектной области  $L$ , получится замкнутая однородная система уравнений, условие разрешимости которой

$$\det |\delta_{ll'} - \sum_{l''} g_{ll''} (\Delta F_{l''l''} - E \Delta S_{l''l''})| = 0, \quad (11)$$



где  $g_{ll'} \equiv G_{ll'}$  при  $l, l' \in \mathbf{L}$ , определяет энергии локальных состояний.

Для того чтобы найти волновые функции локальных состояний, перепишем (2) следующим образом:

$$\sum_{l'} c_l^*(t) S_{ll'}^0 c_{l'}(t) + \sum_{l''} c_l^*(t) \Delta S_{ll''} c_{l''}(t) = 1, \quad (12)$$

где  $t$  нумерует локальные состояния. Во вторую сумму выражения (12) дают вклад только члены с  $l, l' \in \mathbf{L}$ . Для преобразования первой суммы подставим в нее выражения для  $c_l$  из формулы (9). Тогда, учитывая, что

$$\sum_{mm'} G_{lm}(E) S_{mm'}^0 G_{m'r}(E) = -\frac{d}{dE} G_{lr}(E),$$

получим

$$\begin{aligned} \sum_{l'} c_l^*(t) \Delta S_{ll'} c_{l'}(t) - \sum_{l''} \sum_{mm'} (\Delta F_{ll''} - E \Delta S_{ll''}) \frac{d g_{lm}}{dE} \times \\ \times (\Delta F_{mm'} - E \Delta S_{mm'}) c_{l'}^*(t) c_{m'}(t) = 1. \end{aligned}$$

Наконец, еще раз используя (9) и учитывая, что для любой неособенной матрицы справедливо соотношение

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

получим

$$\sum_{l'} c_l^*(t) \left\{ \frac{d}{dE} [g^{-1}(E)]_{ll'} \Big|_{E=E_l} + \Delta S_{ll'} \right\} c_{l'}(t) = 1, \quad (13)$$

где  $E_l$  — энергия локального состояния. Выражение (13) и уравнение (9) позволяют определить коэффициенты разложения волновой функции локального состояния сначала в дефектной области, а затем и во всем кристалле.

Автор глубоко признателен Г. С. Завту и Б. В. Шуличенко за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koster, G. F., Slater, J. C. Wave functions for impurity levels. — Phys. Rev., 1954, v. 95, N 5, p. 1167—1176.
2. Ройцин А. Б. Теория глубоких центров в полупроводниках. — ФТП, 1974, т. 8, № 1, с. 3—29.
3. Bassani, F., Iadonisi, G., Preziosi, B. Electronic impurity levels in semiconductors. — Rep. Prog. Phys., 1974, v. 37, N 9, p. 1099—1210.
4. Callaway, J., Hughes, A. J. Localized defects in semiconductors. — Phys. Rev., 1967, v. 156, N 3, p. 860—876.
5. Faulkner, R. A. Toward a theory of isoelectronic impurities in semiconductors. — Phys. Rev., 1968, v. 175, N 3, p. 991—1009.
6. Calais, J.-L., Ribbing, C.-G. Use of orthogonalized atomic orbitals in the Koster—Slater method for impurities. — Phys. Rev., 1971, v. B4, N 2, p. 376—382.
7. Завт Г. Локальные одноэлектронные состояния в модели сильной связи. — Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 1975, т. 24, № 1, с. 92—106.