

©1995 г.

## ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ УПРУГИХ СИЛ И ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ НА ТИП РАВНОВЕСНЫХ ИСКАЖЕНИЙ ДЕФЕКТОВ С $t_2$ -СИММЕТРИЕЙ ИСХОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО УРОВНЯ

*Н.С.Аверкиев, А.А.Гуткин, М.А.Рещиков*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 23 сентября 1994 г. Принята к печати 29 сентября 1994 г.)

Показано, что в случае линейного эффекта Яна–Теллера для тетраэдрического дефекта с  $t_2$ -симметрией электронных функций сверхлинейность упругих сил может приводить к равновесной конфигурации дефекта, сформированной за счет одновременного взаимодействия с  $E$ - и  $F_2$ -модами колебаний. Получаемая при этом равновесная симметрия не выше орторомбической. Анализ проведен в рамках одноэлектронного приближения в модели, учитывающей ангармонизм  $E$ -колебаний путем добавления члена  $\alpha(Q_2^2 + Q_3^2)^2$  в упругую энергию дефекта. Относительный вклад негармоничного члена в полную упругую энергию дефекта, необходимый для реализации конфигурации пониженной симметрии, зависит от относительной эффективности взаимодействий связанных носителей с  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями и в случае их приблизительного равенства может быть сравнительно мал. Заполнение исходного  $t_2$ -состояния двумя, тремя или четырьмя электронами уменьшает (по сравнению со случаем одного или пяти электронов) величину параметра ангармонизма  $\alpha$ , необходимую для перехода дефекта в конфигурацию, сформированную взаимодействием с обоими типами неполносимметричных колебаний. Это позволяет качественно объяснить последовательное понижение симметрии дефекта с исходным  $t_2$ -состоянием при изменении числа захваченных им электронов от 1 до 3, аналогичное наблюдавшемуся для вакансии в кремнии.

### 1. Введение

Хорошо известно, что для многих простых точечных дефектов в кубических полупроводниках исходные волновые функции электронов, связанных на состояниях с энергетическим уровнем в запрещенной зоне, обладают  $t_2$ -симметрией. Изменение этой симметрии происходит в результате различных внутрицентровых взаимодействий: спин-орбитального, электрон-электронного, электрон-фононного (эффект Яна–Теллера). В последнем случае исходная  $T_d$ -симметрия комплекса, включающего дефект и окружающие его атомы решетки, может понижаться. К таким дефектам в алмазоподобных полупроводни-

ках (Ge, Si,  $A^{III}B^V$ ) относятся вакансии ( $V$ ), изучаемые как экспериментально [1-5], так и теоретически [6-14] на протяжении многих лет вплоть до настоящего времени.

Наиболее подробно исследована вакансия в Si. Экспериментально было установлено, что в зарядовых состояниях  $V^+$ ,  $V^0$ ,  $V^-$  исходная  $T_d$ -симметрия вакансии в Si искажена вследствие эффекта Яна-Теллера [1,2]. При этом равновесная конфигурация  $V^+$  определяется взаимодействием электрона, связанного на  $t_2$ -уровне, только с  $E$ -модой колебаний и имеет тетрагональную ( $D_{2d}$ ) симметрию.<sup>1</sup> Другими словами, в равновесной конфигурации  $V^+$  обобщенные координаты, описывающие  $F_2$ -моду колебаний тетраэдрического комплекса  $V+4$  атома окружения, равны нулю. При увеличении числа связанных на вакансии электронов до 5, т.е. при переходе к  $V^-$ , симметрия равновесной конфигурации становится орторомбической ( $C_{2v}$ ), что связано с формированием равновесного искажения  $V^-$  за счет одновременного взаимодействия с  $E_g$  и  $F_2$ -модами колебаний (в равновесной конфигурации не равны нулю обобщенные координаты, соответствующие и  $E$ - и  $F_2$ -моде колебаний). Численные расчеты из первых принципов на основе приближения локальной плотности [11,12] продемонстрировали возможность существования обнаруженных экспериментально искажений точечной симметрии  $V^+$ ,  $V^0$  и  $V^-$  в Si. Однако из этих расчетов трудно получить ясное понимание физических причин и факторов, определяющих эти искажения, и их изменение при изменении заряда вакансии. Такой анализ частично был проведен в работах [13,14]. Как показано в [13,14], сложный характер искажения  $T_d$ -симметрии  $V^-$  не может быть объяснен в рамках простой линейной модели, предполагающей, что электрон-фононное взаимодействие значительно превосходит обменное взаимодействие связанных на  $t_2$ -состоянии электронов. При обратном соотношении между этими взаимодействиями линейный эффект Яна-Теллера в каждом из многоэлектронных состояний  $V^-$  вообще отсутствует [13], и такой дефект должен иметь  $T_d$ -симметрию. Причиной равновесной  $C_{2v}$ -симметрии  $V^-$ , как следует из [13], может быть псевдоэффект Яна-Теллера, величина которого сравнима с параметрами обменного взаимодействия электронов, связанных на  $V^-$ . Однако существует и иная возможность возникновения на поверхности адиабатического потенциала (АП) дефекта абсолютных минимумов, сформированных одновременным взаимодействием с  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями. Такая ситуация может реализоваться даже в одноэлектронном случае при учете нелинейности упругих сил или электрон-фононного взаимодействия. Это было продемонстрировано для электронного состояния с исходной  $e$ -симметрией в кубическом кристалле [15].

В настоящей работе рассмотрен случай, актуальный для вакансии в кубическом полупроводнике, когда исходное одноэлектронное состояние имеет  $t_2$ -симметрию и может быть заполнено различным числом электронов. Обменным взаимодействием между связанными электронами при этом пренебрегается, т.е. считается, что оно значительно меньше ян-теллеровского взаимодействия. В этих условиях многочисленные эффекты сводятся к учету принципа Паули.

<sup>1</sup> В  $t_2$ -состоянии  $V^+$ ,  $V^0$  и  $V^-$  в Si находятся соответственно 1, 2 и 3 электрона, а два электрона заполняют уровень  $a_1$ -симметрии, лежащий ниже  $t_2$ -уровня.

## 2. Модель для расчета стабильной конфигурации дефекта

Примесный центр замещения или вакансии в кубическом полупроводнике исходно имеет  $T_d$ -точечную симметрию. Мы будем рассматривать случай, когда собственные колебания комплекса, состоящего из вакансии и четырех атомов ближайшего окружения, относятся к представлениям  $A_1$ ,  $E$  и  $F_2$  группы  $T_d$ .<sup>2</sup> Поскольку взаимодействие с  $A_1$ -колебаниями не понижает точечную группу симметрии комплекса, далее будет учитываться только взаимодействие связанных электронов с  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями. Гамильтониан, описывающий это взаимодействие для одного электрона, находящегося в  $t_2$ -состоянии, может быть установлен из соображений симметрии и в линейном приближении по электрон-колебательному взаимодействию имеет вид [16]

$$\mathcal{H}_{\text{eph}} = -\frac{b'}{2} \left[ (3L_z^2 - L^2) Q_3 + \sqrt{3} (L_x^2 - L_y^2) Q_2 \right] - 2d' \left\{ [L_x L_y] Q_4 + [L_x L_z] Q_5 + [L_y L_z] Q_6 \right\}, \quad (1)$$

где за начало отсчета энергии принята энергия исходного  $t_2$ -состояния,  $b'$  и  $d'$  — константы связи электрона с  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями,  $L_i$  — матрицы проекций момента  $L = 1$  на ось  $i$ ,  $[L_i L_j] = (L_i L_j + L_j L_i)/2$ ,  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ ,  $Q_2, Q_3$  и  $Q_4, Q_5, Q_6$  — обобщенные координаты, описывающие соответственно  $E$ - и  $F_2$ -колебания (при этом  $Q_4, Q_5$  и  $Q_6$  преобразуются соответственно как  $z, y$  и  $x$ ).

Для матрицы  $L_i$  удобно использовать представление, в котором электронные базисные функции  $t_2$ -типа преобразуются как  $x, y, z$ . Тогда

$$\mathcal{H}_{\text{eph}} = b' \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}Q_2 - Q_3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}Q_2 + Q_3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & Q_3 \end{pmatrix} + d' \begin{pmatrix} 0 & Q_4 & Q_5 \\ Q_4 & 0 & Q_6 \\ Q_5 & Q_6 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Выражение для отдельного листа АП  $W(Q_2, \dots, Q_6)$  дефекта, связывающего в  $t_2$ -состоянии один электрон, представляет собой сумму одного из собственных значений оператора  $\mathcal{H}_{\text{eph}}$  и потенциальной энергии взаимодействия атомов, входящих в дефектный комплекс ( $U_0$ ):

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = E_i + U_0. \quad (3)$$

Здесь  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — собственные значения оператора (2). Они являются корнями уравнения

$$E^3 - E \left[ \frac{3}{4} b'^2 (Q_2^2 + Q_3^2) + d'^2 (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) \right] + b'^3 (3Q_2^2 - Q_3^2) \frac{Q_3}{4} - \frac{b' d'^2 \sqrt{3} Q_2}{2} (Q_5^2 - Q_6^2) - \frac{b' d'^2 Q_3}{2} (Q_5^2 + Q_6^2 - 2Q_4^2) - 2d'^3 Q_4 Q_5 Q_6 = 0. \quad (4)$$

<sup>2</sup> Комплекс, содержащий вместо вакансии атом примеси или дефект перестановки, имеет еще один вид колебаний типа  $F_2$ , соответствующий смещению центрального атома.

Поскольку взаимодействие с неполносимметричными  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями приводит только к расщеплению  $t_2$ -состояния и не изменяет положения центра тяжести системы расщепившихся подуровней,

$$\sum_{i=1}^3 E_i = 0. \quad (4a)$$

В случае связывания в  $t_2$ -состояния двух электронов

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = 2E_i + U_0, \quad (5a)$$

что соответствует нахождению обоих электронов в состоянии с энергией  $E_i$ , или

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = -E_i + U_0, \quad (5b)$$

что соответствует нахождению электронов в разных состояниях  $j$  и  $k$ . Для трех электронов в исходном  $t_2$ -состоянии электронная часть энергии в силу принципа Паули может быть равна

$$2E_i + E_k = E_i - E_j \quad (\text{при } i \neq j \neq k) \quad \text{или} \quad 0.$$

Тогда

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = E_i - E_j + U_0 \quad (6a)$$

или

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = U_0. \quad (6b)$$

Связывание четырех электронов приводит к АП вида

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = -2E_i + U_0,$$

$$W(Q_2, \dots, Q_6) = E_i + U_0,$$

что совпадает с (5a) и (5b) при замене  $E_i$  на  $-E_i$  (изменении знаков у всех обобщенных координат). АП для 5 электронов в исходном  $t_2$ -состоянии получается из (6a) и (6b) аналогичной заменой. При заполнении  $t_2$ -уровня шестью электронами их вклад в полную энергию равен 0. В связи с этим далее будут детально проанализированы только случаи заполнения  $t_2$ -состояния одним, двумя и тремя электронами.

Упругая энергия  $U_0$  в общем случае может содержать члены, учитывающие нелинейность упругих сил. Мы будем принимать во внимание только ангармонизм, связанный с  $E$ -колебаниями. Как будет показано далее, такой ангармонизм может привести к смене характера равновесных искажений дефектного комплекса при изменении числа связанных электронов, наблюдавшейся для вакансии в Si [1,2]. Для простоты этот ангармонизм будет описываться членом, пропорциональным  $(Q_2^2 + Q_3^2)^2$ . Тогда

$$U_0 = \frac{k_E}{2} (Q_2^2 + Q_3^2) + \frac{k_F}{2} (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) + \alpha (Q_2^2 + Q_3^2)^2, \quad (7)$$

где  $k_E$  и  $k_F$  — коэффициенты упругости для  $E$ - и  $F_2$ -мод колебаний соответственно;  $\alpha$  — коэффициент, учитывающий нелинейность упругих сил для  $E$ -колебаний.

Отметим, что рассмотренная выше модель пренебрегает смешиванием (из-за яв-теллеровского взаимодействия) исходного  $t_2$ -состояния с другими электронными состояниями дефекта. В частности, в случае вакансий это означает, что энергия яв-теллеровского расщепления в равновесной конфигурации мала по сравнению с энергетическим расстоянием между исходными  $t_2$ - и  $a_1$ -состояниями вакансии (последнее обычно находится в валентной зоне и заполнено).

Кратко прокомментируем роль ангармонизма упругой энергии в формировании равновесной конфигурации дефекта в представленной модели.

При  $\alpha = 0$  в случае заполнения  $t_2$ -состояния одним электроном экстремальные точки поверхности АП, в согласии с работой [17], имеют энергию

$$W_E = -\frac{b'^2}{2k_E}, \quad W_F = -\frac{2d'^2}{3k_F}, \quad W_{E,F} = -\frac{b'^2}{8k_E} - \frac{d'^2}{2k_F}.$$

Если

$$\eta = \frac{4}{3} \frac{k_E}{k_F} \frac{d'^2}{b'^2} < 1, \quad (8)$$

т.е.

$$\frac{b'^2}{2k_E} > \frac{2d'^2}{3k_F},$$

то  $W_E < W_{E,F} < W_F$  и равновесной конфигурации (абсолютному минимуму полной энергии) соответствует чисто тетрагональное искажение, обусловленное взаимодействием только с  $E$ -модой (при  $W = W_E$ ,  $Q_4 = Q_5 = Q_6 = 0$ ). При обратном соотношении между  $b'^2/2k_E$  и  $2d'^2/3k_F$  ( $\eta > 1$ )  $W_F < W_{E,F} < W_E$  и равновесная конфигурация формируется только за счет взаимодействия с  $F_2$ -модой (при  $W = W_F$ ,  $Q_2 = Q_3 = 0$ ). Таким образом, для любых  $b'$ ,  $d'$ ,  $k_E$ ,  $k_F$  в случае  $\alpha = 0$  равновесная конфигурация дефектного комплекса соответствует взаимодействию только с одной из мод колебаний. Нелинейность упругих сил в (7) приводит к увеличению эффективного коэффициента упругости для  $E$ -моды. Это увеличение зависит не только от  $\alpha$ , но и от величин  $Q_2$  и  $Q_3$ . Поскольку экстремальные значения  $W$ , равные  $W_E$ ,  $W_{E,F}$  и  $W_F$ , достигаются при различных величинах  $Q_2$ ,  $Q_3$ , эффективное увеличение  $k_E$  в точках пространства обобщенных координат, соответствующих этим экстремумам, будет различным. Последнее может привести к тому, что абсолютным минимумом при выполнении условия (8) станет смешанный экстремум, соответствующий  $W_{E,F}$  т.е. равновесная конфигурация будет определяться взаимодействием как с  $E$ -, так и с  $F_2$ -модами. Аналогичная ситуация, как будет показано далее, реализуется и в случае связывания на  $t_2$ -состоянии нескольких электронов.

### 3. Результаты расчетов

3.1. *Один электрон в  $t_2$ -состоянии.* Вместо того чтобы прямо находить экстремумы выражения (3), можно воспользоваться методом [17], позволяющим в рассматриваемом нами случае нелинейности упругих сил определить ограничения, накладываемые на значения обобщенных координат  $Q_{i0}$  в точках экстремумов АП. Используя эти ограничения, можно легко получить величины полной энергии в каждом из экстремумов АП. Такая процедура дает следующие результаты.

1. Экстремумы, реализующиеся при

$$Q_{20} = Q_{30} = 0, \quad |Q_{40}| = |Q_{50}| = |Q_{60}| \neq 0. \quad (9)$$

В этом случае нелинейность упругих сил, связанных с  $E$ -модой колебаний, не оказывает никакого влияния на величину полной энергии  $W_1$  в точке экстремума АП. Как и в линейном случае,

$$W_1 = W_F. \quad (10)$$

Согласно (9), дефектный комплекс в этом экстремуме имеет тригональную ( $C_{3v}$ ) симметрию. На поверхности АП существует 4 таких экстремума.

2. Экстремум, реализующийся при

$$Q_{20} = Q_{40} = Q_{50} = Q_{60} = 0, \quad Q_{30} \neq 0. \quad (11)$$

Энергия этого экстремума  $W_2$  определяется выражением

$$W_2 = \min \left( b'Q_3 + \frac{k_E Q_3^2}{2} + \alpha Q_3^4 \right). \quad (12)$$

Поскольку в пространстве обобщенных координат  $Q_2, \dots, Q_6$  существуют еще два направления, эквивалентные направлению (11), на поверхности АП имеется всего 3 экстремума этого типа. Симметрия дефектного комплекса тетрагональная.

3. Экстремум, реализующийся при

$$Q_{30} \neq 0, \quad Q_{40} \neq 0, \quad Q_{20} = Q_{50} = Q_{60} = 0. \quad (13)$$

Величина полной энергии в этом экстремуме  $W_3$  равна

$$W_3 = \frac{3}{4}W_F + \min \left( -\frac{b'Q_3}{2} + \frac{k_E Q_3^2}{2} + \alpha Q_3^4 \right). \quad (14)$$

Всего существует 3 таких экстремума. Как видно из (13), они сформированы вследствие взаимодействия как с  $E$ -, так и с  $F_2$ -колебаниями. Дефектный комплекс при этом имеет орторомбическую  $C_{2v}$ -симметрию.

Все перечисленные выше экстремумы существуют при  $0 \leq \alpha < \infty$  независимо от выполнения неравенства (8). Однако оказывается, что

при выполнении этого неравенства возникает еще 1 вид экстремумов, существующих при

$$\alpha > \frac{9}{64} \frac{1 - \eta}{\eta} \frac{k_F^2 k_E b'^2}{d'^4}. \quad (15)$$

Значения обобщенных координат в точках этого экстремума подчиняются условиям

$$Q_{20}^2 + Q_{30}^2 = \text{const} \neq 0, \quad Q_{40} \neq 0, \quad Q_{50} = Q_{60} = 0. \quad (16)$$

Таким образом, симметрия дефектного комплекса ниже тетрагональной, а экстремум представляет собой «желоб» в пространстве координат  $Q_2, Q_3$ . В пространстве  $Q_2, \dots, Q_6$  существует 3 таких желоба, соответственно трем эквивалентным направлениям  $Q_4$ . Величина полной энергии  $W_4$  в этом экстремуме равна

$$W_4 = W_F - \frac{k_E^2}{16\alpha} \left( \frac{1 - \eta}{\eta} \right)^2. \quad (17)$$

Результаты вычислений зависимостей  $W_1, W_2, W_3$  и  $W_4$  от параметра нелинейности упругих сил  $t = k_E^3/4\alpha b'^2$  при  $\eta = 0.5$  представлены на рис. 1. При других  $\eta$ , если  $\eta < 1$ , указанные зависимости подобны приведенным на рис. 1. Если  $\eta > 1$ , то экстремум  $W_4$  отсутствует и наименьшую энергию имеет экстремум  $W_1$ . Из рис. 1 видно, что при слабой нелинейности ( $t > 0.25$ ) абсолютным минимумом АП является экстремум  $W_2$ , то есть как и в случае  $\alpha = 0$ , абсолютный минимум полной энергии отвечает взаимодействию только с  $E$ -колебаниями. При достаточно большой нелинейности упругих сил ( $t < 0.25$ ) абсолютным

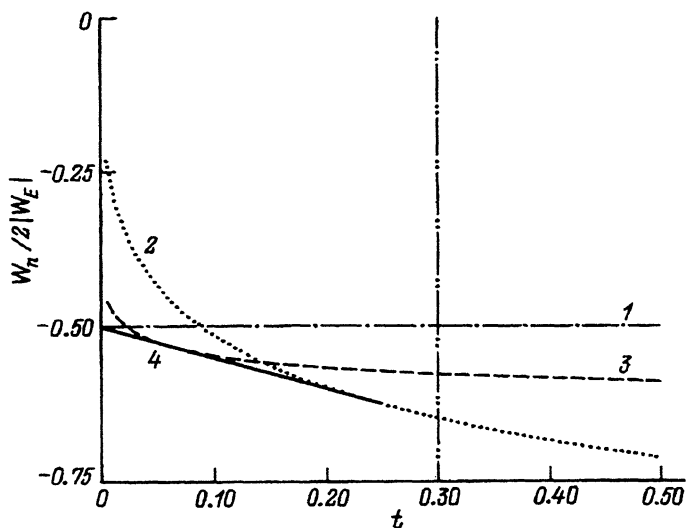


Рис. 1. Зависимость энергии экстремумов адиабатического потенциала дефекта с одним электроном в исходном  $t_2$ -состоянии от параметра нелинейности упругих сил  $t = k_E^3/4\alpha b'^2$ .

1 —  $W_1$ , 2 —  $W_2$ , 3 —  $W_3$ , 4 —  $W_4$ . Вертикальная линия соответствует  $t = 0.3$ .

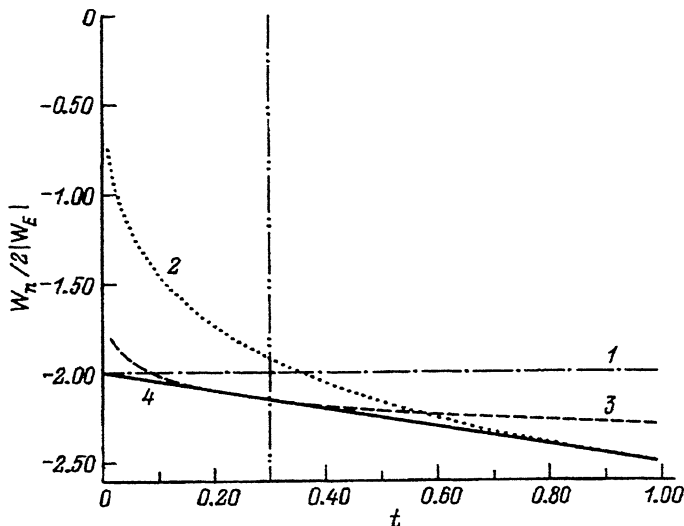


Рис. 2. Зависимость энергии экстремумов адиабатического потенциала дефекта с двумя электронами в исходном  $t_2$ -состоянии от параметра нелинейности упругих сил  $t = k_E^3/4\alpha b'^2$ .

Обозначения те же, что и на рис. 1.

минимумом АП является  $W_4$ , т.е. стабильной становится низкосимметричная конфигурация комплекса, в которой его энергия определяется взаимодействием как с  $E$ -, так и с  $F_2$ -модой колебаний.

Как показывает анализ изменения АП вблизи экстремумов  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  и  $W_4$ , проведенный с использованием выражений (3), (4), (7), все экстремумы, энергия которых выше энергии абсолютного минимума, представляют собой седловые точки.

3.2. Два электрона в  $t_2$ -состоянии. При заполнении  $t_2$ -состояния двумя электронами нижний лист АП дефекта описывается выражением типа (5а). В силу этого экстремумы АП определяются выражениями (10), (12), (14) и (17) при замене  $b'$  на  $2b'$  и  $d'$  на  $2d'$ . При этом условия, накладываемые на значения обобщенных координат, и, следовательно, симметрия дефектного комплекса в экстремумах сохраняются теми же, что и в случае заполнения  $t_2$ -состояния одним электроном. Зависимости полной энергии в этих экстремумах от величины параметра нелинейности  $t = k_E^3/4\alpha b'^2$ , где  $b'$  — по-прежнему константа связи одного электрона с  $E$ -колебаниями, представлены на рис. 2.

3.3. Три электрона в  $t_2$ -состоянии. Легко видеть, что в случае, описываемом уравнением (6б), минимум АП реализуется при  $Q_{i0} = 0$  ( $i = 2 \div 6$ ) и соответствует нулевой полной энергии. В случае распределения электронов по подуровням, описываемом уравнением (6а), используя метод [17], можно получить опять 4 типа экстремумов.

1. Экстремумы, реализующиеся при

$$Q_{20} = Q_{30} = Q_{60} = 0, \quad Q_{40}^2 + Q_{50}^2 = \text{const} \neq 0. \quad (18)$$

Энергия системы в этом экстремуме  $W_1$  определяется взаимодействием только с  $F_2$ -колебаниями:

$$W_1 = 3W_F. \quad (19)$$



В пространстве обобщенных координат  $Q_4, Q_5$  при  $Q_6 = 0$  этот экстремум АП представляет собой желоб. На полной поверхности АП существует 3 таких экстремума.

2. Экстремум, реализующийся при

$$Q_{30} = Q_{40} = Q_{50} = Q_{60} = 0, \quad Q_{20} \neq 0. \quad (20)$$

Дефектный комплекс в этом экстремуме обладает  $D_2$  симметрией, а его полная энергия  $W_2$  определяется взаимодействием только с  $E$ -колебаниями и равна

$$W_2 = \min \left( -\sqrt{3}b'Q_2 + \frac{k_E Q_2^2}{2} + \alpha Q_2^4 \right). \quad (21)$$

Благодаря существованию в пространстве обобщенных координат еще двух направлений, эквивалентных направлению, задаваемому соотношениями (20), на поверхности АП существует 3 таких экстремума.

3. Экстремум, реализующийся при

$$Q_{20} = Q_{50} = Q_{60} = 0, \quad Q_{30} \neq 0, \quad Q_{40} \neq 0. \quad (22)$$

Полная энергия в этом экстремуме  $W_3$  формируется за счет взаимодействия как с  $E$ -, так и с  $F_2$ -колебаниями:

$$W_3 = \frac{3}{4}W_F + \min \left( \frac{3b'Q_3}{2} + \frac{k_E Q_3^2}{2} + \alpha Q_3^4 \right). \quad (23)$$

Симметрия дефектного комплекса при этом орторомбическая ( $C_{2v}$ ) и реализуется для трех эквивалентных конфигураций. Как и в случаях

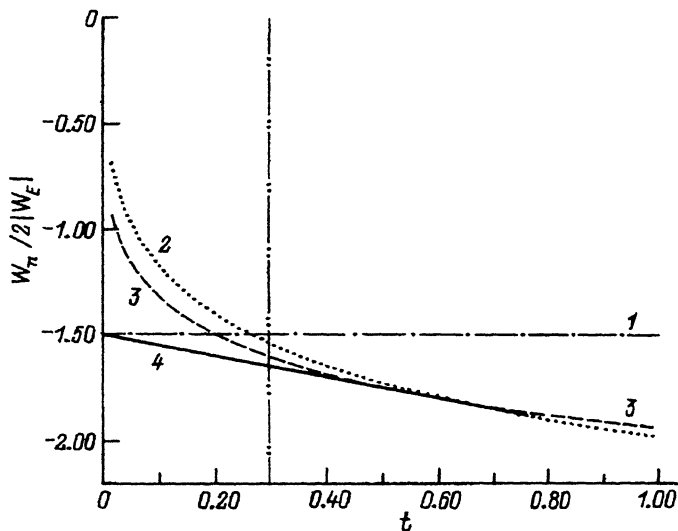


Рис. 3. Зависимость энергии экстремумов адиабатического потенциала дефекта с тремя электронами в исходном  $t_2$ -состоянии от параметра нелинейности упругих сил  $t = k_E^3 / 4\alpha b'^2$ .

Обозначения те же, что и на рис. 1, 2.

заполнения  $t_2$ -состояния одним и двумя электронами, указанные выше экстремумы существуют при любых величинах  $\alpha > 0$  независимо от выполнения неравенства (8). Так же, как и ранее, при условии (8) имеет место еще один тип экстремума, существующий при

$$\alpha > \frac{3}{64} \frac{1 - \eta}{\eta} \frac{k_F^2 k_E b'^2}{d'^4}. \quad (24)$$

Энергия комплекса в этом экстремуме  $W_4$  определяется взаимодействием с обеими модами колебаний

$$W_4 = 3W_F - \frac{k_E^2}{16\alpha} \left( \frac{1 - \eta}{\eta} \right)^2, \quad (25)$$

а обобщенные координаты подчиняются условиям

$$Q_{20}^2 + Q_{30}^2 = \text{const} \neq 0, \quad Q_{40}^2 + Q_{50}^2 + Q_{60}^2 = \text{const} \neq 0. \quad (26)$$

Зависимости величин  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  и  $W_4$  от того же параметра нелинейности упругих сил  $t$ , что и на рис. 1 и 2, показаны на рис. 3 для  $\eta = 0.5$ . Видно, что в области существования экстремума  $W_4$  (24) он имеет наименьшую энергию. В области меньших значений нелинейности (больших величин  $t$ ) наименьшую энергию имеет экстремум  $W_2$ , обусловленный взаимодействием только с  $E$ -колебаниями. При других значениях  $\eta < 1$  характер зависимостей и их взаимное расположение не изменяются. При  $\eta > 1$  экстремум  $W_4$  отсутствует, а наименьшую энергию во всей области изменения  $t$  имеет экстремум  $W_1$ . Как показывает анализ, все экстремумы АП, энергия которых превышает минимальную, являются седловыми точками.

#### 4. Влияние степени заполнения исходного $t_2$ -состояния на равновесную конфигурацию дефектного комплекса

Сопоставление рис. 1–3 показывает, что захват на  $t_2$ -состояние двух или трех электронов приводит к более сильному уменьшению полной энергии дефекта из-за эффекта Яна-Теллера по сравнению со случаем захвата одного электрона. Другими словами, происходит эффективное увеличение констант взаимодействия электронной системы с неполносимметричными колебаниями. Последнее увеличивает значения  $t$ , при которых равновесная конфигурация дефекта формируется за счет одновременного взаимодействия с  $E$ - и  $F_2$ -модами. Это означает, что величина параметра нелинейности упругих сил  $\alpha$ , требуемая для реализации низкосимметричной конфигурации в центрах, захвативших в  $t_2$ -состояние два, три и четыре электрона, меньше, чем в центрах, захвативших один или пять электронов. Наибольшей величины этот эффект достигает при заполнении  $t_2$ -состояния двумя или четырьмя электронами.

Представленные данные демонстрируют возможность изменения симметрии дефекта с изменением степени заполнения  $t_2$ -состояния. Важно, что при этом не требуется предположений об изменении констант, характеризующих упругие силы и взаимодействие отдельного локализованного электрона с фонами. Действительно, если при

использованном на рис. 1-3 значениях  $\eta$ , равном 0.5,  $t = 0.3$ , то, как следует из рис. 1, симметрия дефекта, захватившего один электрон на  $t_2$ -состояние, тетрагональна (абсолютным минимумом АП является экстремум  $W_2$ ). При захвате второго электрона, если величины  $b'$ ,  $d'$ ,  $k_E$ ,  $k_F$  и  $\alpha$  не меняются, остается неизменной и величина  $t$ . Тогда, согласно рис. 2, абсолютным минимумом АП становится экстремум  $W_4$ , обобщенные координаты в котором подчиняются соотношению (16). При этом, как видно из сопоставления рис. 1 и 2, энергия стабилизации направления выделенной оси  $C_2$  дефектного комплекса в случае связывания  $t_2$ -состоянием двух электронов для  $t \lesssim 0.3$  близка к энергии стабилизации направления оси  $S_4$  тетрагонального дефектного комплекса, связывающего один электрон. В случае заполнения  $t_2$ -состояния тремя электронами (рис. 3) для  $t = 0.3$  абсолютным минимумом по-прежнему остается экстремум  $W_4$ . Эффект Яна-Теллера в соответствии с выражениями (26) становится динамическим по всем обобщенным координатам. При этом, как видно из условий (26), в определенные моменты времени симметрия комплекса может быть ниже орторомбической. Однако нелинейность электрон-фононного взаимодействия может приводить к стабилизации определенных конфигураций комплекса [16]. В частности, можно показать, что когерентное взаимодействие локализованных электронов с  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями, приводящее к появлению в полной энергии членов вида  $\sqrt{3}Q_2(Q_5^2 - Q_6^2)/2 + Q_3(Q_5^2 + Q_6^2 - 2Q_4^2)/2$ , стабилизирует дефект в орторомбической конфигурации как в случае двух, так и в случае трех электронов в  $t_2$ -состоянии. (Отметим, что подобные слагаемые могут войти в полную энергию и из-за нелинейности упругих сил [15].)

Таким образом, оказывается, что при определенных величинах нелинейности упругих сил симметрия равновесной конфигурации дефектного комплекса может изменяться от тетрагональной до орторомбической ( $C_{2v}$ ) только из-за изменения числа электронов, связанных в  $t_2$ -состоянии.<sup>3</sup> Это качественно объясняет симметрию, наблюдавшуюся в кремнии [1,2] для  $V^+$  (связывающей один электрон в  $t_2$ -состоянии) и  $V^-$  (связывающей три электрона в  $t_2$ -состоянии). Отметим также, что изменение симметрии от тетраэдрической к орторомбической в этом случае должно происходить уже при изменении числа связанных в  $t_2$ -состоянии электронов от 1 до 2, т.е. при переходе в Si от  $V^+$  к  $V^0$ .

Оценим относительную величину негармонических членов упругой энергии ( $\gamma$ ), необходимую для перехода от тетрагональной конфигурации комплекса к конфигурации, соответствующей экстремуму  $W_4$ , при изменении числа заполнения  $t_2$ -состояния от 1 до 3.

Как видно из рис. 1 и 3, такой переход в случае  $\eta = 0.5$  происходит, если  $0.25 < t < 0.75$ . При этом для одной частицы в  $t_2$ -состоянии равновесная конфигурация определяется минимумом  $W_2$ . Можно показать, что в точках, соответствующих этому экстремуму

$$\gamma = \frac{\alpha (Q_{20}^2 + Q_{30}^2)^2}{\frac{k_E}{2} (Q_{20}^2 + Q_{30}^2)} = \left| \frac{b'}{2k_E Q_{30}} \right| - \frac{1}{2}, \quad (27)$$

<sup>3</sup> Отметим, что изменение симметрии от  $D_{2d}$  до  $D_2$  в случае изменения числа электронов от 1 до 3 происходит и при  $\alpha \rightarrow 0$  и только за счет взаимодействия с  $E$ -колебаниями (см. соотношения (11) и (20) и рис. 1, 3).

где величина  $Q_{30}$  представляет собой значение координаты  $Q_3$  в экстремуме  $W_2$ , определяемое из соотношения (12), и зависит от  $t$ . Для указанного выше диапазона изменения  $t$  при  $\eta = 0.5$  из (12) и (27) можно получить  $\gamma = 0.28-0.5$  (наибольшая величина  $\gamma$  соответствует  $t = 0.25$ ). При приближении  $\eta$  к 1 диапазон величин  $t$ , при которых перезарядка дефекта приводит к изменению симметрии, сдвигается в сторону больших  $t$ , что, согласно (27) и (12), вызывает уменьшение  $\gamma$  и, следовательно, уменьшение относительной величины негармонического члена упругой энергии при локализации одного электрона в  $t_2$ -состоянии.

Что касается равновесной конфигурации, возникающей в случае изменения симметрии дефекта при локализации трех (или двух) электронов в  $t_2$ -состоянии, то, как уже указывалось, она определяется минимумом АП  $W_4$  (рис. 2, 3). В точках пространства обобщенных координат, соответствующих этому минимуму,

$$\gamma = \frac{1 - \eta}{2\eta} \quad (28)$$

и не зависит от  $t$  и числа электронов.

Таким образом, эти оценки показывают, что если эффективность взаимодействия локализованных электронов с  $E$ - и  $F_2$ -колебаниями приблизительно одинакова ( $\eta \approx 0.5 \div 1$ ), то относительный вклад негармонических членов в упругую энергию равновесных конфигураций различных зарядовых состояний дефекта с  $t_2$ -состоянием в тех случаях, когда наблюдается изменение симметрии дефекта при захвате им двух (или трех) электронов, сравнительно невелик. Этот результат естествен, поскольку в приближении гармонических упругих сил при  $\eta = 1$  все три типа экстремумов ( $E$ -,  $F_2$ - и смешанный) имеют одну энергию и даже небольшая сверхлинейность этих сил делает смешанный экстремум абсолютным минимумом.

Авторы благодарят А.М.Монахова за помощь в численных расчетах и М.Ж.Пуска, Р.М.Ниёминен и В.В.Емцева за полезное обсуждение результатов. Исследования, описанные в настоящей публикации, были частично поддержаны грантом № R35000 от Международного научного фонда (ISF).

#### Список литературы

- [1] G.D. Watkins. In: *Radiation Damage in Semiconductors*, ed. by P. Baruch (Dunod, Paris, 1965), P. 97.
- [2] G.D. Watkins. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., 1986). P. 147.
- [3] Y.Q. Jia, H.J. von Bardeleben, D. Stievenard, C. Delerue. *Phys. Rev. B*, **45**, 1645 (1992).
- [4] T.A. Kennedy, N.D. Wilsey, J.J. Krebs, G.H. Strauss. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1281 (1983).
- [5] K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautajarvi, C. Corbel, C. Le Berre. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2794 (1993).
- [6] J. van der Rest, P. Pecheur. *J. Phys. C*, **17**, 85 (1984).
- [7] Hongqi Xu, U. Lindefelt. *Phys. Rev. B*, **41**, 5979 (1990).
- [8] M. Alatalo, R.M. Nieminen, M.J. Puska, A.P. Seitsonen, R. Virkkunen. *Phys. Rev. B*, **47**, 6381 (1993).
- [9] Hongqi Xu. *J. Appl. Phys.*, **68**, 4077 (1990).
- [10] K. Laasonen, R.M. Nieminen, M.J. Puska. *Phys. Rev. B*, **45**, 4122 (1992).

- [11] O. Sugino, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett., **68**, 1858 (1992).
- [12] R. Virkkunen, M. Alatalo, M.J. Puska, R.M. Nieminen. Comp. Mater. Sci., **1**, 151 (1993).
- [13] F.G. Anderson, F.S. Ham, G. Grossmann. In: *Defects in Semiconductors 16. Proc. of the 16th Int. Conf. on Defects in Semiconductors*, 1991, ed. by G. Davies, G.G. De Leo, M. Stavola [Mater. Sci. Forum, **83-87** (1992)]; Trans. Techn. Publications, pt 1, p. 475.
- [14] M. Lannoo, G.A. Baraff, M. Schlüter, D. Tomanek. Phys. Rev. B, **44**, 12106 (1991).
- [15] В.С. Вихнин. ФТТ, **23**, 2442 (1981).
- [16] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию* (Л., Химия, 1986).
- [17] U. Opik, M.H.L. Pryce. Proc. Roy. Soc. Ser. A., **238**, 425 (1957).

Редактор В.В. Чалдышев

## Effect of elastic force nonlinearities and the charge state on the type of equilibrium distortions of defects with an initial electron state of $t_2$ -symmetry

*N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St. Petersburg, Russia

It is shown that in the case of linear Jahn-Teller effect for a tetrahedral defect complex with an electron state of  $t_2$ -symmetry the superlinearity of elastic forces may lead to an equilibrium defect configuration that is formed by simultaneous interaction of electrons with both  $E$ - and  $F_2$ -vibrations. Obtained in this way, the equilibrium symmetry of the defect is orthorhombic or lower. Calculations have been made within one particle approximation, the anharmonicity of the  $E$  mode by adding the  $\alpha(Q_2^2 + Q_3^2)^2$  term being taken into account. For existence of the orthorhombic configuration, the relative contribution of this term to the total elastic energy must exceed some quantity that depends on the relative efficiency of the interactions of electrons trapped by defect with  $E$ - and  $F_2$ -modes and this contribution might be small. Filling the initial  $t_2$ -state by 2-4 electrons makes smaller (as compared to the cases of 1 or 5 electrons) the value of  $\alpha$  required for the transition to the configuration that is formed due to the interaction with  $E$ - and  $F_2$ -vibrations. This may give a qualitative explanation of experimental data for a vacancy in silicon.