

УДК 537.311.322; 548.4; 548.57  
© 1991

## ЭФФЕКТИВНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБОРВАННЫХ СВЯЗЕЙ $\text{Si} : \text{V}^0$ И $\text{Si} : (\text{VH}_3)^-$

*С. С. Моливер*

Описано моделирование свойств основного состояния водородно-вакансионных центров кремния с оборванными связями с применением схемы МО ЛКАО ХФ и модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки. В комплексе описаны электрон-решеточная связь, реконструкция и эффективная электронная корреляция на оборванных связях. Подтверждаются  $U^-$ -свойства обоих центров.

Оборванные связи (ОС) кристаллического и аморфного кремния активно изучаются в рамках общей проблемы электронной корреляции в дефектах твердых тел. Так, обширный экспериментальный материал, накопленный для вакансий [1], представляющей собой четверку сильно взаимодействующих ОС, укладывается в феноменологическую теорию отрицательной эффективной электронной корреляции [2, 3]. Этот же многоэлектронный эффект, т. е. изменение равновесной заселенности связанных состояний центра на 2 при непрерывном изменении химпотенциала ( $U^-$ -центр), теоретически предсказан и для изолированной ОС в аморфном кремнии [4], причем предсказанное не противоречит экспериментам [5].

Другой круг проблем, в который включены вакансии и изолированная ОС, — эффект Яна-Теллера (ЯТ) в водородно-вакансионных ( $\text{V}-\text{H}$ ) центрах кремния. Введение H в кремний позволяет целенаправленно изменять электрические и оптические свойства его дефектов. В связи с этим нужны систематические методы расчета характеристик  $\text{V}-\text{H}$  центров: электронной структуры, устойчивой конформации, частот колебательных мод, зарядовых состояний, барьеров миграции и т. п. [6].

Я сообщая о результатах расчетов электронной структуры реконструированных  $\text{V}-\text{H}$  центров (т. е. претерпевших конформацию с понижением симметрии, согласно теореме ЯТ [3]). Из всего ряда  $\text{V}-\text{H}$  центров кремния [6] выбраны два особо важных: нейтральная вакансия  $\text{Si} : \text{V}^0$  и изолированная ОС  $\text{Si} : (\text{VH}_3)^-$ . Приводимые данные позволяют сделать выводы 1) об отрицательной эффективной корреляции обоих центров, 2) о зависимости эффективной корреляционной энергии  $U$  [2, 3] от величины реконструкции ЯТ, 3) о неэффективности феноменологического подхода для  $\text{V}-\text{H}$  центров с ОС в кремнии [2, 3] в области конформаций, далеких от равновесия (например, вблизи барьера миграции).

О надежности использованных методики и модели центров свидетельствует следующее [6]. Воспроизводятся структура валентной зоны кристаллического кремния, когезионная энергия, постоянная решетки,  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей (АО). Равновесная длина связи межузельного водородного атома согласуется с экспериментальным значением. Структура дефектных связанных состояний всех  $\text{V}-\text{H}$  центров согласуется с известными данными экспериментов и расчетов. Для  $\text{Si} : \text{V}^0$  значение электрон-решеточного параметра и соответствующая дисторсия ЯТ вычислены в согласии с данными [2].

Для вычисления электронной структуры основного состояния использована расчетная схема МО ЛКАО ХФ (самосогласованные по Хартри—Фоку молекулярные орбитали, составленные из линейных комбинаций АО). Комплект квантовохимических программ с модифицированной параметризацией ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием атомных орбиталей при вычислении двухчастичных интегралов межэлектронного взаимодействия) описан в [7] и предоставлен в мое распоряжение А. Л. Шлюгером (Латвийский университет).

Моделью идеального кристалла Si служила квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка (КРЭЯ) [8]. Циклические граничные условия, накладываемые этой моделью на молекулярные орбитали (МО), позволяют имитировать зонный расчет кристалла: на выходе получаются одноэлектронные состояния в нескольких высокосимметричных точках зоны Бриллюэна. Подробное изучение применимости модели и методики МО ЛКАО ХФ к алмазу, Si и Ge (с параметризацией полного ПДП) описано в [9]. Сохранив параметры АО Si [9], оптимизированные по электронным свойствам кристалла, я провел дополнительную оптимизацию, возможную благодаря особенностям модификации [7]. Задаваемые на входе величины  $P_{\mu A \mu' A'}^{(0)}$  используются как параметры взаимодействия с остовом атома A АО типа  $\mu$  того же самого атома и, будучи по смыслу диагональными элементами матрицы электронной плотности

$$P_{\mu A \mu' A'} = \sum_{\sigma} P_{\mu A \mu' A'}^{\sigma \sigma}, \quad P_{\mu A \mu' A'}^{\sigma \sigma'} = \sum_i^{n_F} c_{\mu A \mu' A'}^{i \sigma} c_{\mu' A' \mu A}^{i \sigma'}, \quad (1)$$

описывают гибридизацию АО. Здесь  $c_{\mu A}^{i \sigma}$  — коэффициенты ЛКАО  $i$ -й МО со спином  $\sigma$ ,  $n_F$  — количество заполненных МО. Получая на выходе расчета кристаллической КРЭЯ плотность (1), я брал ее диагональные элементы в качестве входных параметров гибридизации для повторного расчета и т. д. вплоть до самосогласования. Серией таких самосогласованных по гибридизации вычислений удалось построить для полной энергии адиабатическую кривую сжатия—растяжения, отклоняющуюся от параболы менее чем  $10^{-4}$  а. е. [6]. Итоговый выбор гибридизации  $P_{3s^0 Si 3s^0 Si} = 1.0144$ ,  $P_{3p^0 Si 3p^0 Si} = 0.9952$  а. е. и постоянной решетки  $d_0 = 10.68$  а. е., сделанный по минимуму полной энергии, позволил в дальнейшем исключить паразитный эффект собственного давления кристалла, которое искажает конформацию дефектов.

Моделью для всех V—H и H<sub>I</sub> центров (последний — межузельный водород) служила КРЭЯ из 16 атомов Si (примитивная ячейка с двумя атомами, симметрично расширенная в 2 раза по базисным ГЦК векторам). В тех случаях, когда центр содержит нечетное число электронов (H<sub>I</sub>, VH<sub>1</sub> и VH<sub>3</sub>), в КРЭЯ добавлялся дополнительный центр H<sub>I</sub> с одним электроном (в дальнейшем называемый легирующим) на максимальном удалении от исследуемого центра. Такое конструирование моделей позволяет оставаться в рамках ограниченного приближения ХФ [8], а в результате все расчеты основных состояний допускают прямое сравнение во всем ряду центров.

Взяв параметры АО H из [7] (воспроизводятся свойства молекулы H<sub>2</sub>), я обнаружил минимальное значение полной энергии КРЭЯ с двумя удаленными друг от друга H<sub>I</sub> при длине связи Si—H<sub>I</sub> 0.13 отн. ед.<sup>1</sup> В соответствии с экспериментальными данными [10] H<sub>I</sub> располагался в антисвязной позиции (Si—Si—H<sub>I</sub>) и полученное равновесное значение длины связи согласуется с теми же данными (1.6 Å = 0.17 отн. ед.). В дальнейшем в качестве легирующего использовался антисвязный H<sub>I</sub> на связи 0.16 отн. ед., слабо искажающий электронную плотность кристалла:

<sup>1</sup> Относительные единицы, будучи умножены на постоянную решетки и соответствующий кристаллографический вектор, дают абсолютный вектор.

заряд  $N_1 + 0.03$  а. е., соседнего Si — 0.07 а. е.; энергия связи заполненного связанного состояния 43 %  $E_g$ , щель между заполненным и пустым связанными состояниями 25 %  $E_g$ .  $E_g$  — ширина прямой зонной щели (в Г-точке) сохраняет свое значение с хорошей точностью в расчетах всех центров.

В целом схема МО ЛКАО ХФ и ее параметризация, а также модель КРЭЯ Si, в том числе дефектного, не только удовлетворительно описывают валентную зону и энергию связи [7], но и позволяют точно разместить дефектные состояния на фоне зонной структуры, в частности различить связанные и резонансные дефектные состояния [6].

## 2. Конформационные свойства оборванных связей

Конформация центров найдена построением адиабатических кривых полной энергии. Этот способ, хотя и трудоемкий, зато пригоден для низкосимметричных конформаций, реализующихся из-за сильной электрон-решеточной связи центров с ОС Si. (В частности, используя зонный подход, для которого затруднителен прямой расчет полной энергии [2, 3], можно лишь аналитически оценить величины некоторых высокосимметричных ЯТ дисторсий).

Чтобы ограничить количество нормальных дисторсий в расчете центров, использовали экспериментальный факт увеличения жесткости Si : V при введении водорода [11] (пассивированные ОС не стремятся к перекрыванию). Для всех V—H центров найдены главные дисторсии, которые в основном и определяют равновесие [6]. Главная дисторсия V—H центра с ОС — это двумерный вектор, состоящий из 1) длины связей Si—H (Si заморожен в кристаллическом положении, H находится на линии Si—V, т. е. в связанной позиции) и 2) нормальной дисторсии вакансии, которая минимально понижает симметрию центра и включает только непассивированные Si соседние с вакансией.

Нормальные дисторсии Si : V — это релаксация  $a$ , тетрагональная  $e$  и тригональная  $t$  моды [1-3]. Для Si :  $VH_3$  главная дисторсия — суть тригональное смещение единственного непассивированного Si к вакансии плюс передвижение трех H на линиях Si—V при замороженных атомах Si.

Как следует из таблицы, легирующий  $N_1$  для  $VH_3$  является донором (отдает электрон со своего связанного состояния 43 %  $E_g$ , что ведет к заряду  $-1$  центра). Энергия связи заполненного состояния ОС (обозначено  $B$ )  $VH_3^-$  минимальна в ряду реконструированных центров V—H (для Si :  $VH_1^+$ ,  $VH_2^0$ ,  $VH_3^0$  энергии связей  $B$  относятся как 4 : 2 : 1). По структуре связанные состояния всех V—H центров согласуются с [12], однако реконструкция оказывает сильное влияние на параметры связанных. Так, в ряду  $VH_1^0$ ,  $VH_2^0$ ,  $VH_3^0$  без учета реконструкции найдено, что энергия связи состояния  $B$  должна увеличиваться [12].

Нельзя обойтись и без вакансионной составляющей полной реконструкции центра. Так, в [13] для длин связей Si—H получены почти одинаковые значения у  $VH_1^0$  и  $VH_3^0$  без учета тригональной дисторсии. С учетом же последней длина связи Si—H у  $VH_1^+$  оказывается почти вдвое меньше, чем у  $VH_3^0$  [6].

Структура связанных состояний реконструированной Si :  $V^0$  (см. таблицу) соответствует данным [1-3]: малая энергия связи  $A_1$  указывает на его резонансный характер; состояния ОС  $B_2$  и  $E$  образованы при ЯТ расщеплении вырожденного уровня  $T_2$ . Орбитальный состав их МО указывает на связывающий (у  $B_2$ ) и разрыхляющий (у  $E$ ) характер. Электрон-решеточная связь Si :  $V^0$  с хорошей точностью линейна

$$\begin{aligned} \epsilon_{A_1} &= \epsilon_{A_1}(0) + V_{eA_1} \delta Q_e + V_{aA_1} \delta Q_a, \\ \epsilon_{B_2-E} &= \epsilon_{B_2-E}(0) + \frac{3}{2} V_e \delta Q_e, \end{aligned} \quad (2)$$

	Центр					
	Si:V <sup>0</sup>			Si:(VH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>		
	Тетрагональная дисторсия <i>e</i> , отн. ед.*			Длина связей Si—H, отн. ед.		
1-я компонента главной дисторсии	0.027	0.028	0.0285	0.155	0.160	0.165
Минимум полной энергии по ХФ, а. е.	-57.267	-57.283	-57.268	-65.70	-66.56	-66.50
	Релаксация <i>a</i> , отн. ед. (внутри)			Тригональная дисторсия <i>t</i> , отн. ед.*		
2-я компонента главной дисторсии в точке минимума	0.0030	0.0018	0.0000	0.040	0.0365	0.025
Заряд атома Si с ОС, а. е.	-0.200	-0.204	-0.208	-0.59	-0.58	-0.57
	Заполненные					
	A <sub>1</sub> :(s - sp <sup>3</sup> )					
	5	5	5			
	B <sub>2</sub> :(sp <sup>2</sup> - p)			B:(sp <sup>3</sup> )		
	19	19	18	13	12	13
	Незаполненные					
	E:(p)			Донорный уровень легирующего H <sub>I</sub>		
	79	80	79	81	82	81

\* В абсолютных единицах тетрагональная дисторсия равна ( $ed_0/2$ ) [221], тригональная  $td_0$  [114].

$V_e = -1.2$ ,  $V_{eA_1} = -0.8$ ,  $V_{aA_1} = +1.3$  эВ·Å<sup>-1</sup>; (0) означает равновесную реконструкцию (см. таблицу), а  $\delta Q$  — отклонение от нее, измеренное в принятых в теории [2, 3] единицах для дисторсий:  $Q_a = 2\sqrt{3}ad_0$ ,  $Q_e = 2\sqrt{6}ed_0$ ; [*a*, *e*] = отн. ед.

Параметр электрон-решеточной связи  $V_e$  согласуется с зонным расчетом [2] (-1.12 эВ·Å<sup>-1</sup>). Имеется согласие с [2] и для равновесной тетрагональной дисторсии. Однако существенная роль релаксации в установлении равновесной реконструкции Si:V<sup>0</sup> выявлена впервые [6], как и значения параметров электрон-решеточной связи  $V_{eA_1}$  и  $V_{aA_1}$ . Тригональная дисторсия Si:V<sup>0</sup> очень мала и не оказывает влияния на реконструкцию, что известно и из экспериментов [1].

### 3. Локальный подход к электронной корреляции на ОС Si и модификация схемы МО ЛКАО ХФ

Для модели КРЭЯ непригодны модифицирующие схему МО ЛКАО ХФ молекулярные методы учета электронной корреляции (валентных связей, конфигурационного взаимодействия). Корреляционная поправка к полной

энергии  $\Delta E$ , получаемая этими методами, размерно не согласована — пропорциональна количеству электронов модели, что затрудняет анализ сходимости по мере увеличения модели. Зонный метод функционала плотности в схеме МО ЛКАО ХФ реализован пока лишь для кристаллов [14] и, кроме того, не содержит корреляционных поправок к электронной плотности, зарядам атомов, положениям дефектных уровней, т. е. комплексный анализ дефектных центров на этом пути невозможен, во всяком случае — пока.

Плодотворным оказался локальный подход к электронной корреляции [15], предельное упрощение которого, полностью совместимое со схемой МО ЛКАО ХФ и любой моделью дефектного кристалла [6, 16], использовано в этой работе. Программа локального подхода, реализованная лишь для малых молекул [15], состоит из следующих шагов: 1) в базе одноэлектронных функций, названных локальными областями, записывается оператор корреляции  $\hat{S}$  с коэффициентами, значения которых должны минимизировать энергию основного состояния; 2) энергия основного состояния вида  $\exp(\hat{S})|X\Phi\rangle$  разлагается до второго порядка по  $\hat{S}$ ; 3) вычисляются коэффициенты  $\hat{S}$ , минимизирующие полную энергию.

Чтобы ограничить количество полуэмпирических параметров локального подхода до приемлемого минимума, в [16] предложено в качестве локальных областей выбирать некоторые локализованные дефектные МО. При таком выборе коэффициенты ЛКАО (см (1)) сами становятся величинами, минимизирующими полную энергию, что и составляет суть схемы ХФ. Для отбора локализованных МО использован критерий локализации вида

$$p_{i\sigma} = \sum_{\mu \in \mu_0, A \in A_0} (c_{\mu A}^{i\sigma})^2 - p, \quad 0 < p < 1, \quad (3)$$

согласно которому для каждой  $i\sigma$ -й МО вычисляется вклад в нее некоторых заранее выделенных типов АО  $\mu_0$ , принадлежащих атомам группы  $A_0$ . Порог локализации  $p$  разделяет те МО, электронная корреляция на которых учитывается ( $p_{i\sigma} > 0$ ) и не учитывается ( $p_{i\sigma} < 0$ ). В [6] показано, что критерий (3) работает для моделей КРЭЯ всех V—Н центров Si, включая и V, если за  $A_0$  приняты все непассивированные водородом атомы Si с ОС, а в качестве  $\mu_0$  — все их АО. Критерий (3) отделяет при этом именно то глубокое связанное состояние ОС, для которого введено представление об эффективной электронной корреляции [2, 3].

Вместо случаев «2» и «3» общего локального подхода в [6] предложено минимизировать полную энергию по схеме МО ЛКАО ХФ, но с модифицированной матрицей Фока. При выводе поправки  $\Delta F$  к матрице Фока оператору электронной корреляции на ОС с эффективной энергией  $U$  [2, 3] сопоставлена линейная по электронной плотности (1) поправка к полной энергии ХФ  $\Delta E$ . Для ограниченного приближения ХФ поправка к матрице Фока имеет вид

$$\Delta F_{\mu A \mu' A'} = \frac{U}{4} \left\{ \delta_{\mu\mu'} \delta_{AA'} \left[ \left( \frac{1}{2} - p\Delta_1 + \frac{p^2\Delta_2}{2} \right) + \delta_{\mu\mu_0} \delta_{AA_0} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left( \Delta_1 - p\Delta_2 + \frac{w}{2} \sum_{\mu_2 \in \mu_0, A_2 \in A_0} D_{\mu_2 A_2 \mu_2 A_2} \right) \right] + \frac{1-w}{2} \delta_{\mu\mu_0} \delta_{\mu'\mu_0} \delta_{AA_0} \delta_{A'A_0} D_{\mu A \mu' A'} \right\}, \quad (4)$$

причем входящие в нее коэффициенты выражаются через критерий локализации (3)

$$\Delta_{i\sigma} = n_F^{-1} \sum_i^{*F} (\gamma^2 + p_{i\sigma}^2)^{-1/2},$$

$$\Delta_2 = n_F^{-1} \sum_i^{n_F} (\gamma^2 + p_{i\uparrow}^2)^{-1/2} (\gamma^2 + p_{i\downarrow}^2)^{-1/2},$$

$$D_{\mu A \mu' A'}^\sigma = n_F^{-1} \sum_i^{n_F} c_{\mu A}^{i\sigma} c_{\mu' A'}^{i\sigma'} (\gamma^2 + p_{i\uparrow}^2)^{-1/2} (\gamma^2 + p_{i\downarrow}^2)^{-1/2}. \quad (5)$$

В ограниченном приближении ХФ зависимость от спина в (5) пропадает и в (4) не выписана.  $\gamma$  — сглаживающая постоянная, смысл которой в том, чтобы при изменениях порога локализации в (3)  $p \rightarrow p \pm \gamma$  локализованные МО не исчезали и не появлялись. Весовой коэффициент  $w$ ,  $0 < w < 1$  обязан своим появлением двум способам усреднения одного из членов в выражении для  $\Delta E$ . В расчетах положено  $w=0.5$ . Хотя поправка (4) записана как не зависящая от электронной плотности (1), фактически зависимость есть через коэффициенты (5). На каждом шаге самосогласования (5) меняются, однако по мере улучшения самосогласованности изменения от шага к шагу уменьшаются и достигается минимум полной энергии. Это подтвердили расчеты V—H центров [6].

Поправка (4) действительно описывает явление электронной корреляции. Например, она обладает свойством, которого нет у метода ХФ: в неограниченном приближении последнее слагаемое (4) отвечает вкладу недиагональной по спину плотности  $P_{\mu A \mu' A'}^\sigma$  в энергию.

Условие применимости (4) таково: основное состояние, будучи нижним термом мультиплетта, должно отделяться от ближайшего терма не менее чем на  $U$ ; в этом случае оправдано вычисление  $\Delta E$  с помощью основного состояния ХФ. Для Si :  $V^0$  это условие выполняется, что доказано расчетом многоэлектронных мультиплетов типа  $A_1^a T_{2x}^b T_{2y}^c T_{2z}^d$ ,  $a + b + c = 2$  вблизи равновесной реконструкции [2, 3].

Для правильной трактовки результатов применения (4) надо учитывать, что в отличие от схемы [2], использующей  $U$  как феноменологический параметр, в данной работе  $U$  — полуэмпирический. Корреляционная поправка  $\Delta E$  отнюдь не равна  $U$ , она вычисляется самосогласованно, т. е. не является постоянной и, в частности, зависит от реконструкции.

#### 4. Отрицательная эффективная корреляция на оборванной связи Si : $(\text{VH}_3)^-$

Связанное состояние ОС B (см. таблицу) Si :  $(\text{VH}_3)^-$  выделяется критерием локализации (3) при  $p \pm \gamma = (48 \pm 8) \%$ . Корреляционные поправки вычислены при  $U=0.02, 0.01, 0.005$  а. е. Первое значение — оценка для изолированной ОС a-Si [4, 5], а два других обеспечили лучшую сходимость самосогласования и большую точность результатов. Рис. 1 демонстрирует согласованность  $\Delta E$ , вычисленных при разных  $U$ ; далее обсуждаются данные, относящиеся к  $U=0.02$  а. е.

В одноэлектронном спектре Si :  $(\text{VH}_3)^-$  учет корреляции изменяет в основном энергию связи состояния ОС B, понижая ее примерно на 60 %  $U$ . Наиболее важным представляется то, что  $\Delta E < 0$  и имеет тот же порядок, что и глубина минимумов адиабатических кривых энергия—тригональная дисторсия (рис. 1). Пользуясь рис. 1, можно оценить, что  $\Delta E$  достаточно велика, чтобы перезарядка равновесного при положении химпотенциала  $\epsilon_F$  вблизи дна запрещенной зоны  $(\text{VH}_3)^+$  произошла, минуя  $(\text{VH}_3)^0$ , в  $(\text{VH}_3)^-$  при подъеме  $\epsilon_F$ . Эта оценка свидетельствует в пользу гипотезы об  $U^-$ -свойствах ОС [4, 5]; прямое же доказательство затруднено проблемой сравнения данных ограниченного (ОХФ) и неограниченного (НХФ) приближений ХФ, а также неконтролируемым вкладом легирующего  $H_1$ . Условие отрицательной эффективной корреляции

$$E(\text{VH}_3^0; d, t) > E(\text{VH}_3^-; d_m, t_m) - \epsilon_F$$

с помощью данных рис. 1 можно свести к

$$E_{\text{НХФ}}^*(\text{VN}_3^0; d, t) - E_{\text{НХФ}}(\text{VN}_3^0; d, t) < 0.4 \text{ а. е.} + \\ + E_{\text{ОХФ}}(\text{VN}_3; d, t) - E_{\text{ОХФ}}(\text{VN}_3^-; d_m, t_m). \quad (6)$$

Здесь  $E$  — полная энергия;  $(d_m, t_m)$  — равновесная главная дигорсия  $\text{Si} : (\text{VN}_3)^-$ ;  $(d, t)$  —  $\text{Si} : (\text{VN}_3)^0$  (см. таблицу и рис. 1). Вычисляемая

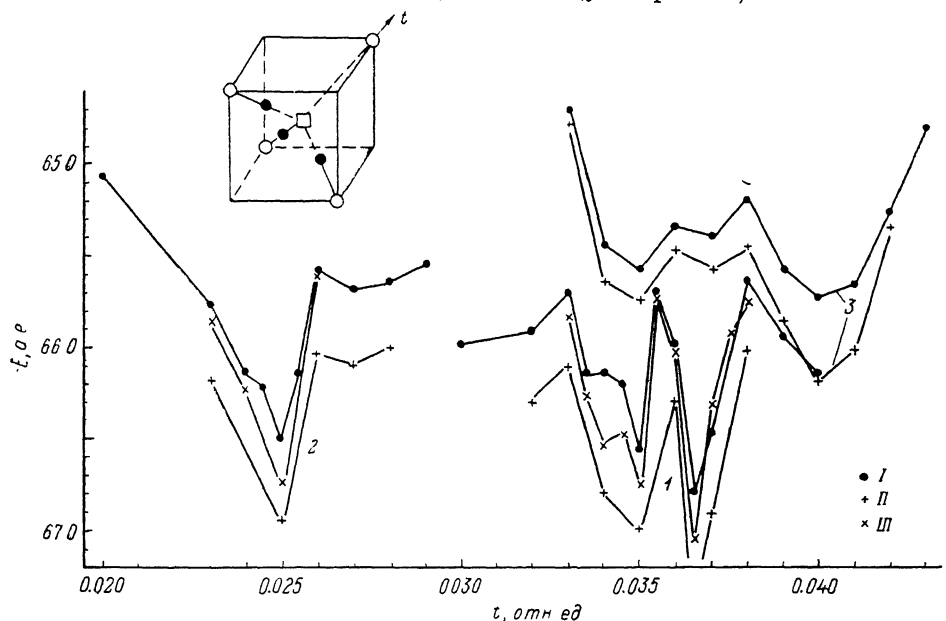


Рис. 1. Адиабатические кривые полной энергии КРЭА с  $\text{Si} : (\text{VN}_3)^-$  и легирующим Н, рассчитанные по ХФ (I) и с учетом корреляции на ОС при  $U=0.02$  (II),  $0.01$  а. е. (III). Длина связей  $\text{Si}-\text{H}$ :  $0.160$  (I),  $0.165$  (2),  $0.155$  отн. ед. (3).

на МО  $\text{Si} : (\text{VN}_3)^- E^*$  (6) несамосогласованная энергия  $(\text{VN}_3)^0$ , для которой справедлива теорема Купманса [17], позволяет обойти проблему сравнения данных ограниченного и неограниченного ХФ приближений. Левая часть (6) — поправка самосогласования — вряд ли превосходит правую часть (6), которая задается конформационными свойствами  $\text{Si} : (\text{VN}_3)^-$  и во всяком случае превышает  $0.4$  а. е. (рис. 1).

### 5. Реконструированная $\text{Si} : \text{V}^0$ как $U^-$ -центр

Связанное состояние ОС  $B_2$  (см. таблицу)  $\text{Si} : \text{V}^0$  выделяется критерием локализации (3) при  $p \pm \gamma = (23 \pm 1) \%$ . Корреляционные поправки вычислены при  $U=0.25$  эВ — эффективная энергия в феноменологической модели [2, 3]. Рис. 2 показывает, что  $\Delta E > 0$  и не тождественна  $U$ . Например, в равновесии  $\Delta E \approx 2U$ . В то же время малость  $\Delta E$  по сравнению с глубиной адиабатических конформационных минимумов на рис. 2 подтверждает, что  $\text{Si} : \text{V}^0$  —  $U^-$ -центр. В отличие от [2, 3]  $\Delta E$  зависит от обеих компонент главной дигорсии и при некоторых реконструкциях равна нулю.

Характер зависимости  $\Delta E$  от реконструкции отвечает анализу [18], проведенному для молекулярной модели  $\text{Si} : \text{V}^0$  по методу валентных связей. Согласно [18], две валентные связи основного терма мультиплета  $A_1^a T_{2x}^a T_{2y}^b T_{2z}^c$ ,  $a+b+c+d=4$  при реконструкции становятся близкими к соответствующим парам МО ХФ и абсолютное значение корреляционной поправки, равной  $-0.073$  а. е., уменьшается. Рис. 2 показывает:  $\Delta E$  в минимумах адиабатических кривых релаксации уменьшается по мере приближения тетрагональной дигорсии к равновесному значению.

Феноменологическая модель  $\text{Si} : \text{V}^0$  как  $U^-$ -центра [3] пренебрегает корреляцией электронов резонанса  $A_1$ , априорно считая ее ослабленной из-за сильного перекрытия с состояниями валентной зоны. Методом валентных связей [18] электронная корреляция всех четырех локализованных электронов  $\text{Si} : \text{V}^0$  вводится из первых принципов. Совпадение численных оценок обоих методов достигается только в отношении двух энергий перехода из нижнего терма в ближайшие возбужденные термы, причем переходы для нереконструированной  $\text{Si} : \text{V}^0$  [18] согласуются с переходами, полученными в [3] для некоторой тетрагональной реконструкции вблизи равновесия [6]. Согласовать оба подхода к роли резонанса  $A_1$  удастся в рамках предложенной методики. Равновесная рекон-

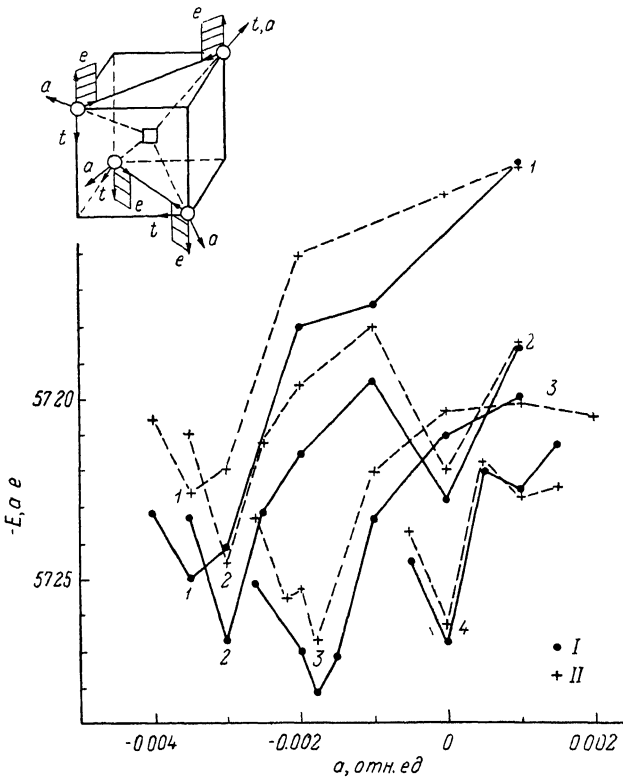


Рис. 2. Адиабатические кривые полной энергии КРЭЯ с  $\text{Si} : \text{V}^0$ , рассчитанные по ХФ (I) и с учетом корреляции на ОС при  $U=0.25$  эВ (II). Тетрагональная дисторсия  $t=0.026$  (1), 0.027 (2), 0.028 (3), 0.0285 отн. ед. (4).

струкция  $\text{Si} : \text{V}^0$  определяется в основном конформационными свойствами ОС, а не электронной корреляцией — вывод, совпадающий с [2, 3]. Однако релаксация и тетрагональная дисторсия влияют на МО  $A_1$  (см. (2)), что в свою очередь ведет к изменениям в корреляционных поправках в матрице Фока (см. (3)—(5)).

Электронную корреляцию на ОС  $\text{Si} : \text{V}$  следует рассматривать в тесной связи с реконструкцией. Малым параметром феноменологии  $\text{Si} : \text{V}$  и  $\text{Si} : \text{VH}_3$  как  $U^-$ -центров можно считать не реконструкцию в целом, а ее отклонение от равновесия. При больших искажениях равновесной конформации эффективная корреляционная энергия на ОС  $U$  теряет универсальность, становится необходимым учет вкладов других локализованных состояний в корреляционную энергию.

Приношу благодарность А. Л. Шлюгеру, научившему меня использовать квантовую химию, Л. Н. Канторовичу за помощь и критику работы на всех этапах, а также В. Г. Карпову и Н. Н. Кристофелю за труд и время, потраченные на разбор моих результатов.



- [1] Watkins G. D. // *Deep Centers in Semicond.* / Ed. by S. T. Pantelides. N. Y., 1986. P. 147—183.
- [2] Baraff G. A., Kane E. O., Schlüter M. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. N 8. P. 3563—3570; N 12. P. 5662—5668.
- [3] Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М., 1985. 304 с.
- [4] Bar-Yam Y., Joannopoulos J. D. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1985. V. 77—78. Pt 1. P. 99—102.
- [5] Pantelides S. T. // *Acta Phys. Polon.* 1988. V. A73. N 6. P. 861—877.
- [6] Моливер С. С. // Автореф. канд. дис. Рига, 1990.
- [7] Shluger A. // *Theoret. Chim. Acta (Berlin).* 1985. V. 66. P. 355—363.
- [8] Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л., 1982. 280 с.
- [9] Harker A. H., Larkins F. P. // *J. Phys. C.* 1979. V. 12. N 13. P. 2497—2508.
- [10] Picraux S. T., Vook F. L. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. N 5. P. 2006—2077.
- [11] Pearton S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // *Appl. Phys. A.* 1987. V. 43. N 3. P. 153—195.
- [12] Singh V. A., Weigel C., Corbett J. W., Roth L. M. // *Phys. Status Solidi B.* 1977. V. 81. N 2. P. 637—646.
- [13] Гуцев Г. Л., Мякенькая Г. С. // *ФТП.* 1988. Т. 22. № 7. С. 1153—1157.
- [14] Pisani C., Dovesi R., Roetti C. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems.* Berlin et al., 1988. 200 p.
- [15] Fulde P. // *Progr. Theor. Phys. Suppl.* 1984. N 80. P. 47—61.
- [16] Моливер С. С. // *Журн. физич. химии.* 1988. Т. 62. В. 9. С. 2518—2522.
- [17] Панкратов О. А., Поваров П. П. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 8. С. 9—12.
- [18] Surratt G. T., Goddard III W. A. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 16. N 6. P. 2831—2839.

Рижский политехнический институт

Поступило в Редакцию  
16 февраля 1990 г.  
В окончательной редакции  
26 ноября 1990 г.