

## Метод открытой оболочки для нейтральной вакансии в кремнии и алмазе

© С.С. Моливер

Ульяновский государственный университет,  
432700 Ульяновск, Россия

E-mail: moliver@sv.uven.ru

(Поступила в окончательном виде 20 сентября 1999 г.)

Ограниченный метод Хартри–Фока–Рутана с проектированием матрицами электронной плотности заполненной и открытой электронной оболочек и модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки применены к электронной структуре моно- и полувакансии в нейтральном зарядовом состоянии в полностью симметричной атомной конфигурации с релаксацией и с дисторсиями, понижающими симметрию. В приближении  $\Delta SCF$  найдена разность энергий состояний нейтральной моновакансии с полным спином 1 и 3/2.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 98-02-03327).

Количественное описание вакансии в кремнии и алмазе в рамках многоэлектронной теории достигнуто в настоящее время методами, включающими корреляционные эффекты в цикл самосогласования. Предпочтение отдается расчетам с локальным функционалом плотности и псевдопотенциалом [1–3]. Квантово-химические схемы, в основе которых лежит метод самосогласованных молекулярных орбиталей (МО), использовались с различными приближениями для электронной корреляции: с обменным взаимодействием в форме  $X_\alpha$  [4], с применением теории возмущений для конфигурационного взаимодействия (КВ) [5], в форме обобщенного метода валентных связей [6]. Чтобы достичь адекватного описания свойств вакансии в кремнии, алмазе и других ковалентных полупроводниках по методу МО, требуется исходить из расчета мультиплетных структур высокосимметричных атомных конфигураций с открытой электронной оболочкой, поскольку для указанных систем решающее значение имеет совместный учет электронной корреляции в вибронной связи [7,8].

Нереконструированная вакансия имеет атомную конфигурацию  $T_d$ , реконструированная —  $D_{2d}$  или  $C_{3v}$ . Эти атомные конфигурации будем для краткости называть моновакансией. Седловая точка миграции вакансии имеет симметрию  $D_{3d}$  и такая атомная конфигурация называется расщепленной или полувакансией. Для расчета указанных атомных конфигураций с открытой электронной оболочкой к методу МО должно быть предъявлено условие выхода за рамки однодетерминантного приближения Хартри–Фока: необходимо получать самосогласованные спектроскопические комбинации детерминантов Слэтера для термов открытой оболочки. Только при соблюдении этого условия можно надеяться на надежные поправки КВ для электронной корреляции, поскольку КВ на несамоогласованных МО обладает большой неопределенностью и сильно зависит от параметров [9].

Данная работа сделана ограниченным методом МО Хартри–Фока–Рутана для открытой электронной оболочки (ROHF), который позволяет вычислять мульти-

плетную структуру, состоящую из самосогласованных неоднородных термов. Отметим, что выполнение самосогласованных расчетов комбинаций детерминантов в рамках метода ROHF дает поправку к внутриконфигурационному взаимодействию для электронной корреляции. Необходимая пространственная симметрия термов определяется теоретико-групповым анализом коэффициентов ROHF, описывающих вклад МО открытой оболочки в прямое и обменное межэлектронное взаимодействие. Использование ограниченного метода гарантирует спиновую симметрию термов.

Однодетерминантному методу МО с замкнутыми оболочками (RHF) вообще недоступны для расчета полностью симметричные атомные конфигурации моновакансии и полувакансии: при использовании RHF можно лишь оценить один из термов мультиплетной структуры путем введения малой дисторсии. В случае вакансии в кремнии и алмазе такой подход ведет к значительной ошибке, ликвидировать которую позволяет ROHF.

Отметим дополительность квантово-химического метода ROHF по отношению к методу функционала плотности. Во-первых, в отличие от метода эмпирического локального обменного функционала электронная корреляция учитывается в ROHF из первых принципов как нелокальное обменное взаимодействие, внутриконфигурационное на этапе самосогласования и межконфигурационное при наложении КВ. Во-вторых, термы мультиплета вычисляются в ROHF не обязательно в результате единой процедуры самосогласования, а в ряде случаев с помощью более точного отдельного самосогласования (хотя и не всегда для всех термов). В-третьих, опираясь на известные экспериментальные свойства, по мультиплетной структуре ROHF можно оценить соотношение корреляционных поправок для некоторых термов.

В работе ставилась задача сравнительно оценить корреляционные энергии разных термов мультиплета нейтральной вакансии по их (термов) поведению при различных дисторсиях, когда изменяется характер заполнения открытой оболочки. Полученные результаты

для корреляционной энергии и других энергетических параметров, связанных с эффектом Яна–Теллера, можно охарактеризовать как приближение одной открытой оболочки; оно находится в хорошем согласии с широким кругом теоретических и экспериментальных данных, как для кремния, так и для алмаза. Метод ROHF допускает расширение и на большее число открытых оболочек [10], но это требует значительного увеличения вычислительной мощности.

## 1. Самосогласованный расчет открытой оболочки

Самосогласованный ограниченный метод молекулярных орбиталей для открытой оболочки ROHF в кристаллических системах на основе универсальной техники проектирования матрицами плотности электронных оболочек [10] реализован и описан автором ранее [11]. Поскольку детали вычислений не существенны для понимания данной работы, далее поясняется только смысл необходимых для расчета коэффициентов ROHF, которые, как и мультиплет открытой оболочки, получаются с помощью теоретико-группового анализа.

$N_e$  электронов модели распределяются между замкнутой оболочкой из  $n_a$  МО, обозначенных  $a'$ , и открытой — из  $n_b$  МО  $b'$ , так что число Рутана заполнения открытой оболочки для данной конфигурации равно

$$f = \frac{N_e - 2n_a}{2n_b} < 1.$$

Методом ROHF можно самосогласованно рассчитать либо энергию терма, либо диагональную слэтеровскую сумму [12,13], термов. Эта энергия разбивается на два слагаемых, образованных по правилам Слэтера из матричных элементов одноэлектронной части гамильтониана  $h$  и двухэлектронной  $g$ .

Первое слагаемое в полной энергии не зависит от распределения электронов по открытой оболочке, записывается одинаково для всех термов и диагональных сумм данной конфигурации и равно энергии замкнутой оболочки плюс пропорциональные числу заполнения  $f$  одноэлектронная энергия открытой оболочки и энергия взаимодействия всех МО замкнутой оболочки со всеми МО открытой оболочки.

Второе слагаемое в полной энергии, энергия взаимодействия в открытой оболочке, зависит от того, как именно распределены электроны по МО открытой оболочки в детерминантах, отобранных в спектроскопическую сумму (терм),

$$g^{(b)} = \sum_{b'}^{n_b} \sum_{b''}^{n_b} \left[ 2A_J \langle b'b'' | g | b'b'' \rangle - A_K \langle b'b'' | g | b'b'' \rangle \right] + \sum_{b'}^{n_b} A_I \langle b'b' | g | b'b' \rangle. \quad (1)$$

Суть метода ROHF состоит в том, что самосогласованный расчет возможен, только если энергия взаимодействия (1) имеет выражение, сходное с частью, относящейся к замкнутой оболочке, для чего коэффициент  $A_I$  должен быть равен нулю. Таким образом, сделав отбор по симметрии детерминантов в терм, необходимо по правилам Слэтера найти для него энергию взаимодействия (1) и вычислить коэффициенты ROHF  $A_I$ ,  $A_J$  и  $A_K$ . Если для данного терма  $A_I = 0$ , то его энергия может быть рассчитана самосогласованно, в противном случае терм нужно включить в слэтеровскую диагональную сумму (их может быть несколько), у которой  $A_I = 0$ . Энергию каждого вошедшего в диагональную сумму терма можно извлечь, используя МО диагональной суммы и коэффициенты ROHF данного терма.

Вариационный принцип при наличии открытой оболочки требует расчета в каждом цикле самосогласования двух матриц электронной плотности, построенных на коэффициентах ЛКАО электронных оболочек, замкнутой и открытой. Матрица Фока вычисляется в каждом цикле самосогласования путем проектирования матрицами плотности с учетом тех коэффициентов ROHF, которые найдены для рассчитываемого терма или диагональной суммы [11]. В каждом цикле самосогласования решается собственная задача для матрицы Фока, и по достижении заданного уровня сходимости может быть найдена полная энергия терма или слэтеровской диагональной суммы.

Заметим, что принципиальное отличие от случая замкнутой оболочки — это не модификация энергии (1) с помощью коэффициентов ROHF, а проектирование матрицы Фока, обеспечивающее ортогональность набора МО всех оболочек [10]. Процедура проектирования занимает большую часть машинного времени и значительно увеличивает время счета по сравнению со случаем замкнутой оболочки. Однако те расчетные схемы для открытой оболочки, в которых проектирование отсутствует, дают неортогональный набор МО, что затрудняет вычисление наблюдаемых и требует выработки специального подхода к получению мультиплетной структуры.

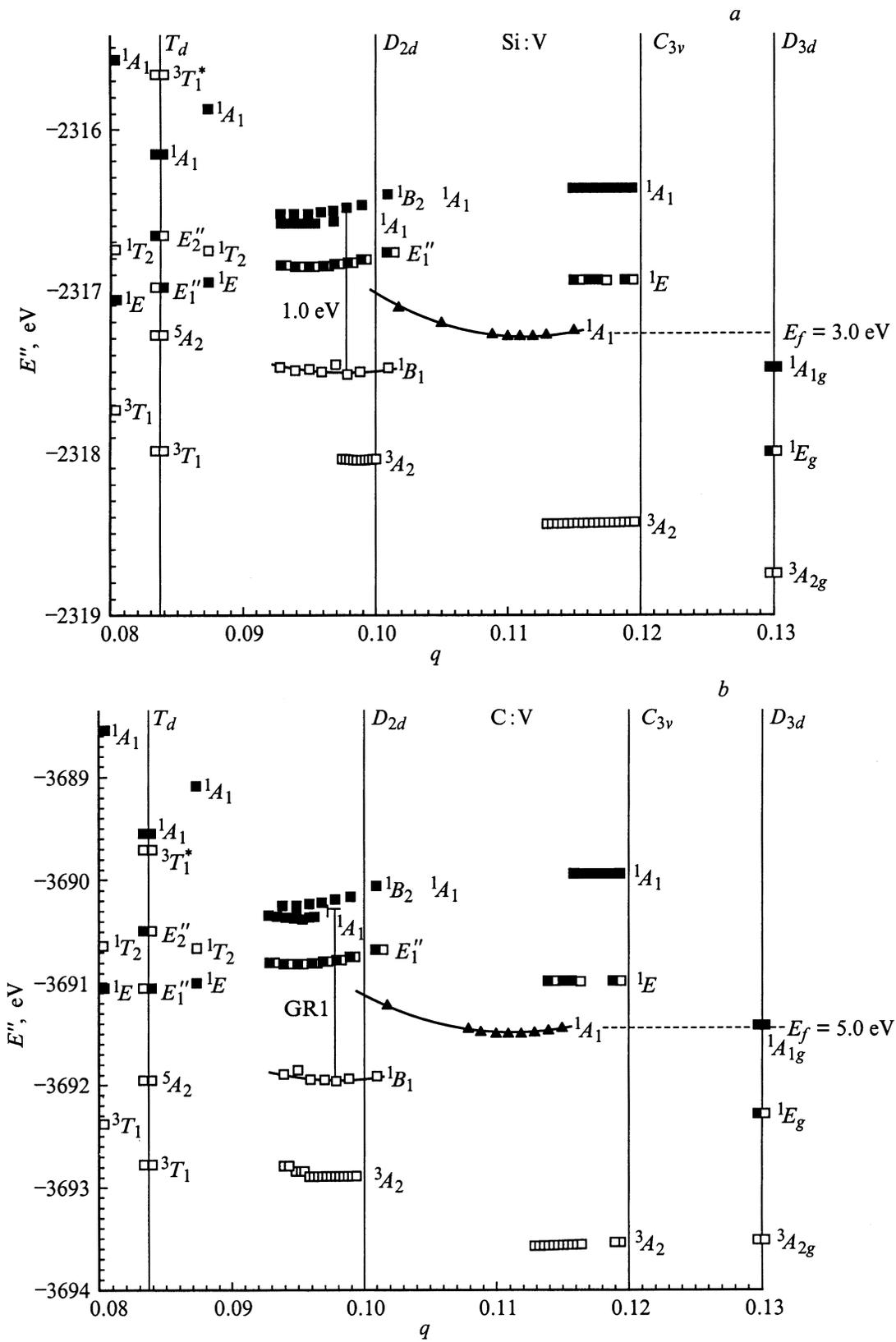
## 2. Мультиплетные структуры и дисторсии вакансии

Открытая оболочка вакансии в зависимости от атомной конфигурации состоит либо из орбитального триплета, либо из орбитального дуплета, либо из одной орбитали. Теоретико-групповой анализ для комбинаций детерминантов Слэтера требуется лишь в первых двух случаях, его результаты представлены в таблице. Обозначение термов получается добавлением левого верхнего индекса спиновой мультиплетности к символу [7] неприводимого представления пространственной части МО. Здесь использована краткая запись детерминантов в виде произведения составляющих их МО, причем орбитали замкнутой оболочки (один и тот же набор для всех

Мультиплетная структура и коэффициенты ROHF нейтральной вакансии в состояниях с орбитальным вырождением открытой оболочки

$V^0$ конфигурация $t^2 \left( f = \frac{1}{3} \right)$			$A_J$	$A_K$	$A_I$	
$t_2^2 (T_d)$	$s^2 p^2$					
$^1A_1 (\blacksquare, \blacksquare\blacksquare)$	$^1S$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (t't' + t''t'' + t'''t''')$ $\alpha\beta$	0	-3	0	
$^1E (\blacksquare)$	$^1D$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (2t't' - t''t'' - t'''t''')$ $\alpha\beta$ ; $\frac{1}{\sqrt{2}} (t''t'' - t'''t''')$ $\alpha\beta$ ;	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	
$^1T_2 (\square)$	$^1D$	$\frac{1}{\sqrt{2}} t't'' (\alpha\beta - \beta\alpha)$ ; + ЦП	$\frac{3}{4}$	$-\frac{3}{2}$	-3	
$^3T_1 (\square, \square\square)$	$^3P$	$\frac{1}{\sqrt{2}} t't'' (\alpha\beta + \beta\alpha)$ ; $t't''\alpha\alpha$ ; $t't''\beta\beta$ ; + ЦП	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{2}$	0	
$E_1'' (\square\blacksquare)$		$\frac{1}{6} (^1A_1 + 2 \cdot ^1E + 3 \cdot ^1T_2)$	$\frac{3}{8}$	$-\frac{3}{4}$	0	
$E_2'' (\blacksquare\square)$		$\frac{1}{9} (^1A_1 + 2 \cdot ^1E + 3 \cdot ^1T_2 + 3 \cdot ^3T_1)$	$\frac{1}{2}$	0	0	
$V^0$ конфигурация $e^2 \left( f = \frac{1}{2} \right)$						
$e_g^2, e_u^2 (D_{3d})$	$e^2 (C_{3v})$	$e^2 (D_{2d})$				
$^3A_{2g} (\square\square)$	$^3A_2 (\square\square)$	$^3A_2 (\square\square)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} e'e'' (\alpha\beta + \beta\alpha)$ ; $e'e''\alpha\alpha$ ; $e'e''\beta\beta$ ;	1	2	0
		$^1B_1 (\square)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} e'e'' (\alpha\beta - \beta\alpha)$	1	-2	-4
$^1A_{1g} (\blacksquare\blacksquare)$	$^1A_1 (\blacksquare\blacksquare)$	$^1A_1 (\blacksquare, \blacksquare\blacksquare)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (e'e' + e''e'') \alpha\beta$	0	-2	0
		$^1B_2 (\blacksquare)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (e'e' - e''e'') \alpha\beta$	0	2	4
$^1E_g (\blacksquare\square)$	$^1E (\blacksquare\square)$		$\frac{1}{\sqrt{4}} [(e'e' - e''e'') \alpha\beta \pm e'e'' (\alpha\beta - \beta\alpha)]$	$\frac{1}{2}$	0	0
		$E_1'' (\blacksquare\square)$	$\frac{1}{3} (^1B_1 + ^1A_1 + ^1B_2)$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	0
		$E_2''$	$\frac{1}{4} (^1B_1 + ^1A_1 + ^1B_2 + 1 \cdot ^3A_2)$	$\frac{1}{2}$	0	0
		$E_3''$	$\frac{1}{6} (^1B_1 + ^1A_1 + ^1B_2 + 3 \cdot ^3A_2)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0

Примечание.  $t', t'', t'''$  и  $e', e''$  в детерминантах Слэтера обозначают радиальные части МО, партнеров триплетного и дублетного представлений, указанных в конфигурациях,  $\alpha$  и  $\beta$  — базисные спиновые функции. ЦП означает наличие в триплетных термах детерминантных комбинаций, полученных из указанной комбинации путем циклической перестановки орбитальных функций-партнеров. Указаны также термы основной валентной конфигурации атома  $s^2 p^2$ .



Мультиплетная структура нейтральной вакансии. *a* — кремний; *b* — алмаз. Безразмерный параметр  $q$  отсчитывается относительно осей дисторсии, тетрагональной  $D_{2d}$  (3) и тригональной  $C_{3v}$  (4). Все уровни вблизи оси  $t_d$  отвечают атомной конфигурации моновакансии без дисторсии, а помеченный звездочкой — без релаксации. Ось  $D_{3d}$  соответствует полувакансии.

термов одной конфигурации) опущены, а орбитальные и спиновые компоненты МО разделены. Наряду с термами в таблице указаны слэтеровские диагональные суммы термов, которые имеют коэффициент ROHF  $A_l = 0$  и поэтому могут быть получены самосогласованным методом. Надежность результатов повышается, если использовать несколько слэтеровских сумм, извлекая из них отдельные термы с использованием их коэффициентов ROHF.

Дисторсия — смещения атомов, приводящие к понижению симметрии атомной конфигурации, классифицируются для моновакансии представлениями группы  $T_d$ , а для полувакансии — представлениями  $D_{3d}$ . Произвольный сдвиг ближайшего соседа моновакансии, находящегося от нее на расстоянии  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ , разлагается по нормальным модам в виде [8]

$$(A_1)[111] + (E, 1)[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] + (E, 2)[1\bar{1}0] + (T_2, 1)[101] + (T_2, 2)[0\bar{1}\bar{1}] + (T_2, 3)[\bar{1}\bar{1}0], \quad (2)$$

где в круглых скобках указаны безразмерные ненормированные величины мод. Первая из них — релаксация — не понижающая симметрию нормальная мода одинакового сдвига ближайших атомов по направлениям  $\langle 111 \rangle$ . В случае моновакансии релаксация  $(A_1)$  моделировалась сдвигом четырех ближайших соседей моновакансии к пустому узлу, а в случае полувакансии  $(A_{1g})$  — шести ближайших соседей по направлению к двум пустым узлам решетки.

Согласно теории вибронной связи орбитального триплета электронных МО с модами двумерного и трехмерного неприводимых представлений [8], минимумам адиабатической электронной энергии отвечают две возможных дисторсии (с соответствующим снятием вырождения МО):

– тетрагональная с осью  $\langle 001 \rangle$

$$q = (E, 1) \neq 0, \quad (E, 2) = (T_2, 1) = (T_2, 2) = (T_2, 3) = 0,$$

$$T_d \rightarrow D_{2d}, \quad t_2 \rightarrow e + b_2, \quad (3)$$

– тригональная с осью  $\langle 111 \rangle$

$$2q = (T_2, 1) = -(T_2, 2) = -(T_2, 3) \neq 0,$$

$$(E, 1) = (E, 2) = 0, \quad T_d \rightarrow C_{3v}, \quad t_2 \rightarrow e + a_1. \quad (4)$$

Именно такие смещения, определяемые релаксацией и единственным безразмерным параметром  $q$ , и производились в данной работе, а сам параметр, отсчитанный от оси соответствующей дисторсии, является аргументом на рисунке.

Наряду с указанными в таблице состояниями с открытой оболочкой в состояниях с пониженной симметрией имеются и конфигурации с замкнутой оболочкой. Например, тетрагональная дисторсия (3) расщепляет триплет МО, и для нейтральной вакансии кроме конфигурации  $e^2$  из таблицы возможна и конфигурация с замкнутой

оболочкой  $b_2^2$ , имеющая единственный терм  $^1A_1$ . Для его самосогласования достаточно RHF для замкнутых оболочек [14,15], однако последующее применение KB [5] может оказаться неэффективным, поскольку в приближении Хартри–Фока конфигурация с замкнутой оболочкой не является основной. Как показывает проведенный расчет (см. рисунок и его обсуждение далее), меньшую энергию имеет терм  $^1B_1$  конфигурации  $e^2$  с открытой оболочкой, и именно его необходимо учитывать в первую очередь при наложении KB.

В таблице приведены состояния с одной открытой оболочкой. Для состояний с двумя открытыми оболочками, например, экспериментально наблюдаемого в алмазе возбужденного состояния  $^5A_2(T_d)$  нейтральной вакансии, ROHF хотя и применим, но требует слишком больших вычислительных затрат (требуется проектировать матрицы Фока не двумя, а тремя матрицами плотности). Можно однако воспользоваться несамосогласованным приближением, известным в квантовой химии как  $\Delta SCF$  [10], когда искомое состояние строится как суперпозиция детерминантов, образованных одноэлектронными возбуждениями основного самосогласованного состояния. Гамильтониан не диагонален на детерминантах, входящих в суперпозицию, и средняя энергия искомого состояния получается минимизацией, которая эквивалентна решению собственной задачи. Не приводя использованных для построения матрицы гамильтониана формул, заметим, что ее элементы записываются подобно (1), но с вкладками, обусловленными обоими открытыми оболочками, каждый со своим числом заполнения  $f$  и коэффициентами ROHF, а также с вкладом взаимодействия открытых оболочек. Для численных расчетов по описанной схеме матрица  $\Delta SCF$  была формализована с двумя числами заполнения, шестью коэффициентами ROHF для обоих открытых оболочек и двумя коэффициентами ROHF для перекрестной энергии открытых оболочек, которые задаются программе на основании теоретико-группового анализа.

### 3. Параметризация INDO и модель КРЭЯ

Метод ROHF реализован для кристаллических систем на основе полуэмпирической (INDO) квантово-химической программы для замкнутых оболочек и модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [11,14,16]. Выбор процедуры параметризации диктовался вычислительными возможностями и накопленным опытом расчетов систем, состоящих из атомов Si и C. Сам же по себе метод ROHF никак не связан с процедурой параметризации, и реализующие его программы могут быть использованы в любом, в том числе и неэмпирическом расчете.

Процедура параметризации и такие особенности расчета, как учет взаимодействия валентных электронов с остовами и обрезание прямых и обменных интегралов

при суммировании по расширенной решетке Бравэ в случае модели КРЭЯ, выбраны теми же, что заложены группой Шлюгера в программу CLUSTER [17]. Решеточные суммы прямых кулоновских интегралов, хартриевские, вычислялись с большим радиусом обрезания, так что его дальнейшее увеличение вело к малым изменениям. Хотя расчет хартриевских сумм может быть уточнен путем поправки Маделунга для периодического потенциала атомов за пределами радиуса обрезания [13], это было бы неоправданным повышением точности для рассматриваемых здесь неполярных кристаллов, особенно ввиду полумпирического уровня параметризации и ограничения на размер модели и на число сдвигаемых вблизи дефекта атомов. Обменная решеточная сумма обрезалась радиусом, равным примерно 1/2 вектора трансляции КРЭЯ, как рекомендует анализ обменного взаимодействия для этой модели кристаллов [19]. При вычислении адиабатической зависимости энергии от атомных сдвигов выдерживалось постоянство числа слагаемых в прямой и обратной решеточных суммах.

Слэтеровские валентные АО атомов Si и C оптимизировались исходя из параметров кристаллов кремния, алмаза, кубического карбида кремния и графита (постоянная решетки, энергия связи, объемный модуль упругости, структура валентной зоны). Методика оптимизации и физический смысл параметров описаны автором [16], значения параметров с тех пор были несколько улучшены и с ними проведено большое количество расчетов дефектов и поверхностей с оборванными связями в системах, состоящих из атомов кремния и углерода.

Волновые векторы МО модели КРЭЯ образуют набор  $k$ -точек [20], которые совпадают с центрами суженных зон Бриллюэна, заполняющих кристаллическую зону Бриллюэна. Все расчеты были проведены с симметрично расширенной объемноцентрированной 32-атомной КРЭЯ, имеющей  $k$ -набор  $\{\Gamma + 12\Sigma + 3X\}$  и хорошо воспроизводящей структуру валентной зоны кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки [16]. В целом использованная полумпирическая параметризация атомов кремния и углерода, базирующаяся на INDO, целиком определяется свойствами указанных выше кристаллов (включая уровни валентной зоны), т. е. расчет дефектов фактически не имел полумпирического характера.

Точечные дефекты образуют периодическую структуру и взаимодействуют друг с другом через четырех ближайших соседей в 32-атомной модели КРЭЯ. Взаимодействие, однако, невелико в случае малых зарядов на атомах. Если дефект заряжен, то заряд КРЭЯ транслируется по всему кристаллу, что приводит к физически бессмысленному возрастанию энергии. Чтобы избежать этого при моделировании заряженного состояния дефекта, заряд электронов, добавленных или изъятых из модели нейтрального дефекта, взятый с обратным знаком, равномерно распределялся между всеми остовами модели. В большой КРЭЯ такое малое изменение зарядов остовов физически эквивалентно сдвигу химического потенциала (уровня Ферми полупроводника).

## 4. Результаты расчетов

Мультиплетная структура нейтральной вакансии получена в зависимости от релаксации и дисторсий, как показано на рисунке. Сдвоенные квадраты обозначают самосогласованные (каждая в результате отдельного расчета по методу ROHF) энергии термов и диагональных сумм таблицы, на оси  $T_d$  для полносимметричной моновакансии, а на оси  $D_{3d}$  — для полувакансии. Одиночные квадраты вблизи осей — это энергии термов, извлеченные из диагональных сумм. Обозначения из одиночных и сдвоенных квадратов использованы и для моновакансии при дисторсиях — тетрагональной (3) и тригональной (4). Треугольники — энергии конфигурации  $b_2^2$  с замкнутыми оболочками, полученные методом RHF. Все данные приведены при значениях релаксации, обеспечивающих минимум энергии данного терма кроме  $^3T_1$ , помеченного звездочкой, который для сравнения рассчитан без релаксации.

Затемнением символов на рисунке термы классифицированы по двум типам, имеющим разную структуру и как следствие разный порядок корреляционной поправки к приближению ROHF:

- ковалентные (их символы зачернены), те у которых МО открытой оболочки либо двукратно заполнены, либо пусты;
- обменные (их символы светлые), те у которых МО открытой оболочки либо однократно заполнены, либо пусты.

Горизонтальной штриховой линией показан уровень, по которому определена энергия образования вакансии  $E_f$ . Поскольку она получается вычитанием энергии бездефектной КРЭЯ в приближении RHF, то и уровень следовало задавать по энергии конфигурации с заполненной оболочкой, так чтобы корреляционные поправки были одного порядка. Результаты имеют систематическую погрешность в связи с паразитным взаимодействием вакансий в периодической модели КРЭЯ.

Для алмаза  $E_f[V^0] = 5.0$  eV, тогда как неэмпирический расчет дает 7.2 eV [21] в согласии с эмпирическим описанием электронных свойств на основании большого количества экспериментальных данных [22].

Для кремния  $E_f[V^0] = 3.0$  eV хорошо согласуется с экспериментальными данными  $3.6 \pm 0.2$  eV [23].

Систематическая погрешность уменьшается с увеличением размера КРЭЯ благодаря ослаблению межвакансионной связи.

Чтобы подчеркнуть важность достижения самосогласования перед применением КВ, сравним самосогласованную мультиплетную структуру рисунка с той, что получается в рамках эмпирической модели дефектной молекулы. Параметры эмпирической модели — это матричные элементы межэлектронного взаимодействия на МО открытой оболочки вакансии. Так, для обменного интеграла  $K = \langle b'b'' | g | b''b' \rangle$  моновакансии в алмазе предложены значения  $K = 0.58$  eV [24] и  $K = \frac{U}{4} = 0.65$  eV [22]. Они и определяют относительные энергии термов в

модели дефектной молекулы. При раздельном самосогласовании термов значения обменного интеграла получаются различными, причем разброс сравним с величиной корреляционных поправок. Самосогласование делает зависящими от терма и другие интегралы, на которые опираются эмпирические приближения.

Эффективное значение обменного интеграла без корреляционной поправки, которое можно извлечь из проведенных расчетов по методу ROHF, определяется расщеплением термов мультиплета  $t_2^2$  моновакансии; близкое к нему значение получается и на МО диагональных сумм. В данной работе оно найдено равным  $K = 0.7$  для алмаза и  $0.4 \text{ eV}$  для кремния. В методе функционала плотности аналогичным образом по термам полной слэтеровской диагональной суммы определяется величина, называемая синглет-триплетным расщеплением. Она учитывает электронную корреляцию, но содержит погрешность из-за невозможности раздельного самосогласования термов и найдена равной  $0.6 \text{ eV}$  для алмаза [21], а для кремния —  $0.33$  [1] и  $0.2 \text{ eV}$  [21].

## 5. Релаксация и реконструкция

Для искажения решетки вблизи вакансии найдено следующее.

1) Относительные равновесные величины релаксации и дисторсий у вакансии в алмазе и кремнии приблизительно одинаковы, т. е. в этих кристаллах сдвиги атомов вблизи вакансий геометрически подобны, что делает безразмерный параметр дисторсий  $q$  (3), (49) особенно удобным.

2) Как у нейтрального  $V^0$ , так и у однозарядных  $V^\pm$  состояния равновесная релаксация направлена внутрь и составляет для моновакансии 21–25% (от длины связи, разброс охватывает все термы), а для полувакансии около 16%. Абсолютные сдвиги атомов в разных кристаллах, разумеется, различны из-за разных постоянных решетки, для моновакансий они равны  $0.53$ – $0.58$  (кремний) и  $0.32$ – $0.37 \text{ \AA}$  (алмаз).

3) Величины дисторсий малы по сравнению с релаксацией. В безразмерной форме (2) отношение заключенных в скобки величин дисторсии к релаксации составляет около 20% для тетрагональной дисторсии (3) и около 10% для тригональной (4). Соответствующие абсолютные сдвиги атомов в направлениях  $\langle 112 \rangle$  для тетрагональной дисторсии равны  $0.15$  (кремний) и  $0.11 \text{ \AA}$  (алмаз). Энергетически выгодна тетрагональная, а не тригональная дисторсия, как и обнаружено в эксперименте.

В отсутствие экспериментальных данных теоретические работы расходятся в вопросе о направлении релаксации вблизи вакансии независимо от применяемых метода расчета и модели дефектного кристалла. Релаксацию наружу интерпретируют как стремление трехкоординированных первых соседей вакансии образовать  $sp^2$  гибридизованные плоские конфигурации со вторыми

соседями, именно такой сдвиг атомов получен, например, методом функционала плотности [2] ( $0.2 \text{ \AA}$  для алмаза); методом МО (неэмпирический RHF) [5] (сумма релаксации и дисторсии  $0.12 \text{ \AA}$  для кремния); методом валентных связей [6] ( $0.08 \text{ \AA}$  для кремния), несмотря на то что размеры использованных для моделирования кластеров в этих расчетах весьма различны: сотни атомов в первом, десятки во втором, первая и вторая координационные сферы в третьем. По аналогии со случаем дивакансии [25] релаксацию наружу можно назвать резонансной от отличие от спаривающей релаксации внутрь, выигрышной с точки зрения восстановления химических связей между первыми соседями вакансии вместо оборванных связей. Именно такой сдвиг атомов внутрь получен, например, применением разных методов к одной и той же 64-атомной модели КРЭЯ: методом функционала плотности [3] ( $0.4 \text{ \AA}$  для кремния, что несколько меньше, чем в данной работе), одновременно воспроизведена и экспериментальная энергия образования моновакансии [23]; полуэмпирическим методом МО [26] ( $0.77$ – $0.93 \text{ \AA}$  для алмаза, что больше, чем в данной работе).

Полученное в данной работе направление релаксации вблизи вакансии (внутри) соответствует спаривающей моде релаксации и согласуется по величине с расчетами аналогичной периодической модели, выполненными разными методами. Возможно, доминирование спаривающей релаксации над резонансной обусловлено ограниченностью базиса АО, которые центрированы на атомах и плохо воспроизводят делокализованные незаполненные (виртуальные) одноэлектронные состояния зоны проводимости. Расхождение в направлении релаксации вблизи вакансии может быть также обусловлено тем, что в самой модели идеального кристалла, в которую вводится вакансия, либо не учтена исходная релаксация, либо не воспроизводятся экспериментальные значения упругих параметров. В данной работе модели всех кристаллов тщательно оптимизировались, чтобы исключить подобную ошибку [16], о такой же предварительной работе сообщают и другие авторы, получившие спаривающую релаксацию моновакансии [3]. Важность учета релаксации при моделировании структуры и процессов с участием вакансии подчеркивает различие двух значений энергии терма  ${}^3T_1$ , показанных на рисунке. Первое получено для релаксированной, а второе — для нерелаксированной атомной конфигурации моновакансии и помечено звездочкой. Их разность — энергия сталибизации при релаксации — перекрывает всю мультиплетную структуру.

Метод ROHF, позволяющий произвести самосогласование отдельных термов, дает возможность оценить погрешность таких расчетов, в которых самосогласование можно выполнить только для диагональной суммы [1,2,4]. Одиночные квадраты справа и слева от оси  $T_i$  показывают энергии термов, полученные из двух диагональных сумм, которые можно сформировать для

полносимметричной моновакансии,  $E_1''$  и  $E_2''$ . Сравнивая энергию самосогласованного отдельно термина  ${}^3T_1$  (сдвоенные квадраты на оси) с энергией, полученной из диагональной суммы (слева от оси), можно оценить погрешность операции расчета энергии термов из диагональных сумм в 0.25 (кремний) и 0.6 eV (алмаз). Обе диагональные суммы дают близкие результаты для термов  ${}^1T_2$  и  ${}^1E$ .

## 6. Электронная корреляция и эффект Яна–Теллера (ЯТ)

У центральной вакансии и в кремнии, и в алмазе триплетные состояния ( ${}^3T_1$  у полносимметричной и  ${}^3A_2$  у подвергнутой дисторсиям моновакансии,  ${}^3A_{2g}$  у полувакансии) оказались в приближении ROHF ниже синглетных, как и в других расчетах по методу МО [4]. Как видно из результатов расчета, если бы основное состояние действительно было триплетным, то в кремнии оно стабилизировалось бы тригональной дисторсией ЯТ  ${}^3T_1(T_d) \rightarrow {}^3A_2(C_{3v})$ , рисунок *a*; в алмазе основной оказалась бы не моно-, а полувакансия  ${}^3T_1(T_d) \rightarrow {}^3A_{2g}(D_{3d})$ , рисунок *b*.

Поскольку из эксперимента хорошо известно, что основное состояние нейтральной вакансии в обоих кристаллах синглетное, то возможности метода МО по отношению к ней были подвергнуты критике. Утверждалось [6], что поправки КВ к хартри–фоковским МО столь значительны, что следует применять метод валентных связей. Помимо того, что это утверждение сделано на основании расчета недостаточно реалистической небольшой кластерной модели полносимметричной моновакансии, оно еще и не учитывает, что наложение дисторсии ведет к появлению таких термов в схеме МО, которые могут иметь меньшие корреляционные поправки, чем полносимметричные состояния (разумеется, чтобы это увидеть, требуется метод для открытых оболочек).

Данная ситуация и реализуется в случае моновакансии (см. рисунок). Стабилизация вырожденного термина  ${}^1E$  полносимметричной моновакансии за счет эффекта ЯТ при тетрагональной дисторсии описывается конфигурацией  $b_2^2$  с замкнутой оболочкой и единственным термом  ${}^1A_1$ . Это образованная треугольниками адиабатическая парабола, которая с уменьшением дисторсии выходит в приближении ROHF на уровень термина  $b_2^2({}^1E)$ . Однако в приближении ROHF вся адиабатическая парабола термина  ${}^1B_1$  конфигурации  $e^2$  с открытой оболочкой (образована светлыми квадратами) смещена вниз по отношению к его партнеру по расщеплению ЯТ,  $b_2^2({}^1A_1)$  и не выходит на уровень  $t_2^2({}^1E)$  с уменьшением дисторсии.

Разрывное поведение энергий термов, на которые расщепляется дублет  ${}^1E$ , является не ошибкой расчета, а многоэлектронным эффектом — результатом применения метода ROHF. Действительно, в приближении независимых электронов отщепление дублетных МО  $e$  от триплета  $t_2$  в 2 раза меньше, чем отщепление

синглета  $b_2$ , и оба непрерывны относительно величины дисторсии, поэтому энергетический выигрыш должен быть у конфигурации  $b_2^2$  [8] при том направлении дисторсии, когда нижним является уровень  $b_2$  (справа от оси  $D_{2d}$  на рисунке). Разрыв в отщеплении термов приближения ROHF показывает, что корреляционная энергия для ковалентных термов  $t_2^2({}^1E)$  и  $b_2^2({}^1A_1)$  одинакова и превышает корреляционную энергию обменного термина  $e^2({}^1B_1)$ . Истинное основное полносимметричное состояние  ${}^1E$  содержит другие конфигурации помимо основной  $t_2^2$ . Эти конфигурации состоят из двух и более открытых оболочек и уже не имеют такого же чисто ковалентного характера, как основная конфигурация. КВ с ними, если его осуществить, обеспечило бы такую корреляционную поправку, что расщепление ЯТ было бы непрерывно относительно величины дисторсии. Таким образом, энергетический разрыв между ковалентным полносимметричным термом и его обменной компонентой ЯТ в приближении ROHF является корреляционной энергией  $E_{\text{corr}}$  в приближении одной открытой оболочки.

Квантово-химическое правило, заключающееся в том, что методы МО систематически занижают энергии триплетных состояний по сравнению с синглетными, если не вносить поправки на КВ, можно обобщить следующим образом. В приближении ROHF термы обменного типа, не только триплетные, но и синглетные, как  $E^2({}^1B_1)$  в случае нейтральной моновакансии, имеют меньшие корреляционные энергии, чем термы ковалентного типа. Таким образом, приближение ROHF не только позволяет независимо самосогласовать отдельные термы мультиплетной структуры, но и сделать оценку корреляционных поправок на основании поведения термов при понижении симметрии. По разности энергий ROHF ковалентного и обменного партнеров расщепления ЯТ корреляционная энергия основного состояния  ${}^1E$  полносимметричной нейтральной моновакансии в приближении одной открытой оболочки равна  $E_{\text{corr}} \approx 0.5$  (кремний), 0.7 eV (алмаз). Для алмаза она согласуется с эмпирической поправкой КВ [22], равной 0.63 eV для термина  ${}^1E$ .

Энергия бесфононного дипольно разрешенного оптического электронного перехода,  $\Delta E$ , определенная по термам полносимметричной моновакансии как  ${}^1E \rightarrow {}^1T_2$  [8,22], в приближении ROHF занижена из-за разницы корреляционных поправок ковалентного и обменного термов, как обсуждалось выше. В приближении одной открытой оболочки для корреляции  $\Delta E$  определяется термами конфигурации  $e^2$  с тетрагональной дисторсией как энергетическая разность  ${}^1B_1 - {}^1B_2$ . На рисунке эта разность показана вертикальной линией и имеет следующие значения.

Для алмаза  $\Delta E \approx 1.8$  eV. Чтобы отметить хорошее согласие с экспериментом, на рисунке *b* длина вертикального отрезка, вдоль которого найдено это значение, взята равной энергии соответствующей линии  $GR1 = 1.673$  eV оптического спектра [8].

Для кремния  $\Delta E \approx 1.0 \text{ eV}$ , что в пределах точности RОНF совпадает с экспериментальной шириной запрещенной зоны и согласуется с результатом метода валентных связей  $1.32 \pm 0.54 \text{ eV}$  [6], послужившим основанием для вывода, что оптический спектр вакансии в кремнии не регистрируется из-за перекрытия с межзонными переходами.

## 7. Возбужденное состояние со спином 3/2

Для состояний с двумя открытыми оболочками использовано несамосогласованное приближение  $\Delta SCF$ . Чтобы рассчитать таким способом энергию наблюдавшегося в алмазе с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [27] возбужденного состояния  ${}^5A_2(T_d)$  нейтральной вакансии, в таблице находим терм с подходящими однократными возбуждениями, это  ${}^3T_1$ . Однократные возбуждения необходимой пространственной и спиновой симметрии получаются пересадкой одного электрона с молекулярных орбиталей  $a_1$  замкнутой оболочки на МО триплета открытой оболочки

$$(t'_2 t''_2 \alpha \alpha) \rightarrow \sum_{a_1} (a_1 \alpha) (t'_2 t''_2 t'''_3 \alpha \alpha \alpha) C_{a_1}. \quad (5)$$

Как и в таблице, используем краткую запись детерминантов Слэтера, указывая лишь, из каких МО они строятся, опуская при этом все МО заполненной оболочки. Так, в левой части (5) опущены все двукратно заполненные МО  $(a_1 a_1 \alpha \beta)$ , из которых образована вторая открытая оболочка в правой части: модель вакансии в 32-атомной КРЭЯ имеет 5 таких заполненных МО. Штрихи нумеруют партнеров неприводимых представлений, спиновые части МО,  $\alpha$  и  $\beta$ , отделены от пространственных.

Минимальное собственное значение матрицы гамилтониана на детерминантах правой части (5) и есть энергия  ${}^5A_2$ , а соответствующий собственный вектор коэффициентов  $C_{a_1}$  описывает конфигурационную смесь в приближении  $\Delta SCF$ . Таким способом была найдена разность энергии состояний нейтральной моновакансии со спинами  $S = 1$  и  $3/2$ .

Для алмаза получено  ${}^5A_2 - {}^3T_1 = 0.8 \text{ eV}$ , что согласуется с эмпирической оценкой, около  $1 \text{ eV}$  [27], сделанной по сдвигу  $g$ -фактора в спектре ЭПР, и с найденным по методу валентных связей теоретическим значением  $0.87 \text{ eV}$  [6]. Расхождение эмпирической оценки  $1.6 \text{ eV}$  [22] с указанными выше вызвано, возможно, тем, что при ее выводе не использованы экспериментальные данные о состояниях с ненулевым спином и ко всем термам применены одни и те же значения двухэлектронных интегралов (КВ без самосогласования).

Для кремния получено  ${}^5A_2 - {}^3T_1 = 0.7 \text{ eV}$ , что в отличие от алмаза уже не так хорошо согласуется с найденным по методу валентных связей  $0.42 \text{ eV}$  [6].

Причина этого расхождения, по-видимому, объясняется различием между алмазом и кремнием в положении резонансного состояния вакансии  $a_1$  в валентной зоне и его локализации, которые нельзя учесть в рамках небольшой кластерной модели [6]. Оценить положение вакансионного резонанса  $a_1$  можно по энергиям тех МО, возбуждения с которых вносят основной вклад в конфигурационную сумму (5), т.е. по максимальным значениям коэффициентов  $\Delta SFC$ . Квадраты этих коэффициентов, указывающие вклад конфигураций в терм  ${}^5A_2$  в порядке углубления орбитальных энергий МО  $a_1$  в валентную зону, и оценки для энергии резонансного состояния вакансии, отсчитанного от потолка валентной зоны, найденные по двум наиболее важным конфигурациям, следующие:

$$C_{a_1}^2 = \begin{cases} 53, 38, 6, 3, 1\% \\ 29, 58, 8, 4, 0\% \end{cases},$$

$$a_1 = \begin{cases} E_v - (3.9 \div 4.8) \text{ eV} & \text{для алмаза} \\ E_v - (2.3 \div 3.0) \text{ eV} & \text{для кремния} \end{cases},$$

что может свидетельствовать о большей роли кристаллических состояний в образовании вакансионного резонанса в кремнии, чем в алмазе.

Таким образом, метод RОНF позволил вычислить мультиплетные структуры высокосимметричных атомных конфигураций нейтральной вакансии в кремнии и алмазе, что является необходимым условием анализа электронной корреляции и вибронной связи с помощью конфигурационного взаимодействия. Корреляционные поправки RОНF на внутрiconfigurационное взаимодействие имеют различный порядок величины в зависимости от типа заполнения молекулярных орбиталей открытой оболочки. Если эффект ЯТ расщепляет высокосимметричный терм с появлением конфигурации, обладающей другим типом заполнения, то в мультиплетной структуре RОНF образуется разрыв: адиабатическая энергия отщепленного терма не выходит на энергию полносимметричного терма с уменьшением дисторсии решетки. Величина разрыва является корреляционной энергией в приближении одной открытой оболочки, как в данной работе, хотя метод допускает расширение и на большее число открытых оболочек.

В приближении  $\Delta SCF$  найдена разность энергий состояний нейтральной моновакансии со спинами  $S = 1$  и  $3/2$ . Эти триплетное и квинтетное состояния, будучи низколежащими возбуждениями, играют важную роль в общей картине физических свойств вакансии (в алмазе квинтетное состояние наблюдается в спектре ЭПР).

С глубокой благодарностью должен отметить поддержку работы профессором С.В. Булярским.

## Список литературы

- [1] M. Lannoo, G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. **B24**, 2, 943 (1981); **B24**, 2, 955 (1981).
- [2] S.J. Breuer, P.R. Briddon. Phys. Rev. **B51**, 11, 6984 (1995).
- [3] H. Seong, L.J. Lewis. Phys. Rev. **B53**, 15, 9791 (1996).
- [4] G.D. Watkins, R.P. Messmer. Phys. Rev. Lett., **32**, 1244 (1974).
- [5] M.A. Roberson, S.K. Estreicher. Phys. Rev. **B49**, 24, 17 040 (1994).
- [6] G.T. Surratt, W.A. Goddard III. Solid State Commun. **22**, 7, 413 (1977); Phys. Rev. **B18**, 6, 2831 (1978).
- [7] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Мир, М. (1984). 264 с.
- [8] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. Мир, М. (1985). 304 с.
- [9] F.P. Larkins. J. Phys. Chem. Solids **32**, 965 (1971).
- [10] R. McWeeny. Methods of Molecular Quantum Mechanics. Academic, London (1989). XV, 573 p.
- [11] С.С. Моливер. ФТТ **41**, 3, 404 (1999).
- [12] J.C. Slater. Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [13] Д. Хартри. Расчеты атомных структур. ИЛ, М. (1960).
- [14] С.С. Моливер. ФТТ **33**, 3, 929 (1991).
- [15] S.S. Moliver. J. Phys.: Condens. Matter **4**, 49, 9971 (1992).
- [16] С.С. Моливер. ФТТ **38**, 7, 2029 (1996).
- [17] A. Shluger. Theoret. Chim. Acta (Berl.) **66**, 355 (1985); A. Shluger, E. Stefanovich. Phys. Rev. **B42**, 15, 9664 (1990); E. Stefanovich, E. Shidlovskaya, A. Shluger, M. Zaharov. Phys. Stat. Sol. **B160**, 529 (1990).
- [18] P. Saalfrank. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 16, 2621 (1991).
- [19] R.A. Evarestov, V.A. Lovchikov, I.I. Tupitsin. Phys. Stat. Sol. **B117**, 417 (1983).
- [20] Р.А. Эварестов. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л. (1982). 279 с.
- [21] J. Bernholc, A. Antonelli, T.M. Del Sole, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett. **61**, 23, 2689 (1988).
- [22] A. Mainwood, A.M. Stoneham. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 11, 2453 (1997).
- [23] S. Dannefaer, P. Mascher. Phys. Rev. Lett. **56**, 20, 2195 (1986).
- [24] J.E. Lowther. J. Lumin. **60–61**, 53 (1994).
- [25] M. Saito, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **73**, 6, 866 (1994).
- [26] A. Mainwood. J. Phys. **C11**, 13, 2703 (1978).
- [27] J.A. van Wyk, O.D. Tucker, M.E. Newton, J.M. Baker, G.S. Woods, P. Spear. Phys. Rev. **B52**, 17, 12 657 (1995).