

РОЛЬ ГИБРИДИЗАЦИИ В ПОЛЯРНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ U^- -ЦЕНТРОВ, МЯГКИХ И ДВУХЪЯМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

К.Д.Цэндин

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе
194021, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 14 апреля 1992 г.

Рассмотрен новый вариант полярного механизма образования U^- -центров, справедливый в случае сильной гибридизации локализованного состояния с зонными. Показано, что электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) с учетом гибридизации описывает как появление U^- -центров, так и образование мягких и двухъямных потенциалов.

Известно, что большое количество экспериментальных фактов, касающихся полупроводников, хорошо объясняется с помощью предположения о существовании в этих материалах собственных дефектов с отрицательной эффективной энергией корреляции (U^- -центры). Главной особенностью U^- -центров является то, что в основном состоянии они не нейтральны, поскольку суммарная энергия заряженных состояний меньше, чем удвоенная энергия нейтрального состояния:

$$E_0^0 + E_2^0 - 2E_1^0 \equiv U^- < 0. \quad (1)$$

Нижние индексы $n = 0, 1, 2$ соответствуют зарядовым состояниям центра D^+ , D^0 , D^- , поскольку считается, что в присутствии одного электрона на центре последний является нейтральным. Верхний индекс обозначает равновесные энергии. Формула (1) определяет эффективную энергию корреляции U^- . В ¹⁻⁸ рассматривались различные механизмы появления U^- -центров, в том числе в ⁴⁻⁸ - полярный механизм.

В настоящей работе показана решающая роль гибридизации для полярного механизма образования U^- -центров. Второй принципиальный результат работы заключается в том, что ЭФВ, рассмотренное с учетом гибридизации, само способно создать мягкие и двухъямные потенциалы, конфигурация которых зависит от зарядового состояния центра.

1. Рассмотрим простую модель, в которой валентную зону и зону проводимости заменим на двукратнозаполненную связывающую орбиталь (Ψ_v, ϵ_v) и пустую антисвязывающую орбиталь (Ψ_c, ϵ_c) соответственно. Кулоновское отталкивание электронов (U) учтем только на локализованном электронном уровне центра (Ψ_d, ϵ_d). Тогда электронная часть гамильтониана модели есть гамильтониан Андерсона (Anderson) ⁹

$$H = \sum_{\substack{\sigma \\ i=v,c}} [\epsilon_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + (V_i a_{i\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \text{к.с.})] + \sum_{\sigma' \neq \sigma} \left[\epsilon_d a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \frac{U}{2} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} a_{d\sigma'}^\dagger a_{d\sigma'} \right], \quad (2)$$

где σ - спин, а $V_{v,c}$ - параметры гибридизации зонных состояний Ψ_v и Ψ_c с локализованным состоянием Ψ_d .

Фононную составляющую полной энергии центра опишем классически:

$$H_{ph} = \frac{K X^2}{2}, \quad (3)$$

где K - коэффициент жесткости, а X - конфигурационная координата.

Пусть $\Psi_{v,c,d}$ - собственные волновые функции (ВФ) гамильтониана (2) для случая $n = 0$, $X = 0$. При $X \neq 0$ разложим (2) и в первом приближении получим:

$$\epsilon_d = \epsilon_0 - \langle d | (\partial H / \partial X)_{X=0} | d \rangle > X \equiv \epsilon_0 - QX, \quad V_{v,c} = \langle d | (\partial H / \partial X)_{X=0} | v, c \rangle > X \equiv \tilde{v}_{v,c} X. \quad (4)$$

Все энергии измеряются в единицах запрещенной зоны: $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v = 1$, $\epsilon_c = 0$, $\epsilon_v = -1$. Диагональным поляронным сдвигом состояний $\epsilon_{v,c}$ пренебрежем. Задача, сформулированная в уравнениях (1)-(4), решалась в адиабатическом приближении точно. Для этого из функций $\Psi_{v,c,d}$ строился полный набор многоэлектронных ВФ, включающий в себя 15, 18 и 15 ВФ для зарядовых состояний D^+ ($n = 0$), D^0 ($n = 1$) и D^- ($n = 2$) соответственно. Затем для каждой X матрицы $D^{0,\pm}$ численно диагонализировались, находилась минимальная энергия, к ней добавлялась фононная энергия (3) и строился терм полной энергии $E_n(X)$. Далее с помощью E_n^0 , соответствующих минимумам термов $E_n(X)$ по формуле (1) вычислялась U^- . Результаты расчета приведены на рис.1, где $q = Q^2 / KE_g$ и $v = v_{v,c} = \tilde{v}_{v,c} Q / KE_g$, а X измерялась в единицах Q/K . Рост $|U^-|$ до минимума связан с гибридизацией уровней ϵ_d и ϵ_c , которая за счет их отталкивания увеличивает поляронный сдвиг уровня ϵ_d и, соответственно, $|U^-|$ в $\sim B^2 = (1 + \sqrt{1 + v^2/q^2})^2 / 4$ раз¹⁾. Гибридизация уровней ϵ_d и ϵ_v препятствует полярному сдвигу уровня ϵ_d и обуславливает уменьшение $|U^-|$ после минимума. Эффект торможения поляронного сдвига для более сложных моделей рассматривался в ^{7,10}. При $v \rightarrow \infty$, $U^- \rightarrow 0$, поскольку при этом доля Ψ_d состояния в ВФ локализованного состояния падает.

2. На рис.2а показаны результаты расчета терма $E_0(X)$ для тех же значений ϵ_0 , U и q , что и на рис.1. Видно, что учет гибридизации позволяет естественным образом описать появление собственных дефектов типа мягких и двухъямных потенциалов, которые в этом случае связаны с конкуренцией диагонального ($\sim qx$) и недиагонального ($\sim vx$) вкладов в поляронный сдвиг.

Вторая причина появления двухъямных (в общем случае многоямных) потенциалов связана с совместным действием кулоновского отталкивания на уровне ϵ_d и гибридизации. Например, в случае, когда ϵ_d расположен снизу от ϵ_c и не очень далеко от него, так что верхний уровень Хаббарда (Hubbard) расположен выше ϵ_c , терм $E_2(X)$ сходен с термом $E_1(X)$ (левый минимум на рис.2б), поскольку второй электрон располагается не на верхнем уровне Хаббарда, а на уровне ϵ_c . Затем, по мере роста X , верхний уровень Хаббарда пересекает уровень ϵ_c и терм $E_2(X)$ (правый минимум на рис.2б) перестает походить на терм $E_1(X)$. Гибридизация перемещивает термы и может сделать их минимумы лежащими примерно на одной и той же глубине, что продемонстрировано на примере трехъямного потенциала на рис.2в.

3. Учет гибридизации радикально изменяет соотношение между величиной U^- и степенью мягкости потенциала, полученное в ^{6,7} для $v = 0$. Так слева от минимума на рис.1 $|U^-|$ растет, в то время как потенциал практически не смягчается. Справа же от минимума потенциалы становятся с ростом все более мягкими (рис.2а), но $|U^-|$ при этом не растет, а уменьшается.

Одну и ту же величину U^- (точка А, рис.1) можно получить, во-первых, считая q большим (кривая 1), так что учет v только несколько увеличивает $|U^-|$, но принципиально результат тот же, что и в ^{6,7}. Во-вторых, считая q малым (кривые 2, 3) так, что без учета гибридизации U^- положительна. Видно, что в этом случае учет v делает U^- отрицательной и сравнимой по

¹⁾Для $\epsilon_0 \leq 0$.

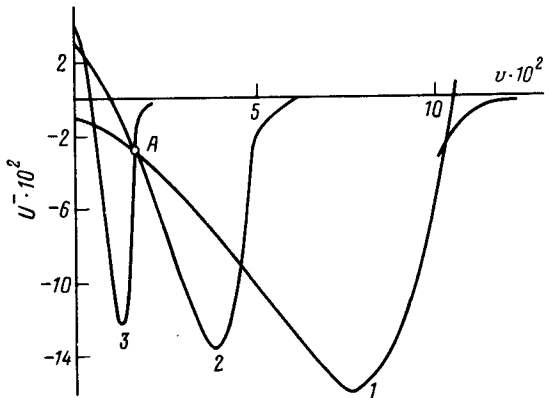


Рис.1.

Рис.1. Зависимость U^- от v . Величина $q = 0,05; 0,01$ и $0,001$ для кривых 1, 2, 3. $\epsilon_0 = -0,02$, $U = 0,04$

Рис.2. Координатная зависимость термов $E_n(x)$. а - $n = 0$, $\epsilon_0 = -0,02$, $U = 0,04$, $q = 0,05$, $v = 0; 0,09; 0,1; 0,103$ и $0,11$ для кривых 1, 2, 3, 4, и 5 соответственно; б - $n = 2$, $\epsilon_0 = -0,5$, $U = 1,0$, $q = 0,4$, $v = 0,005$; в - $n = 0$, $\epsilon_0 = -0,5$, $U = 1,0$, $q = 1,0$, $v = 0,01$

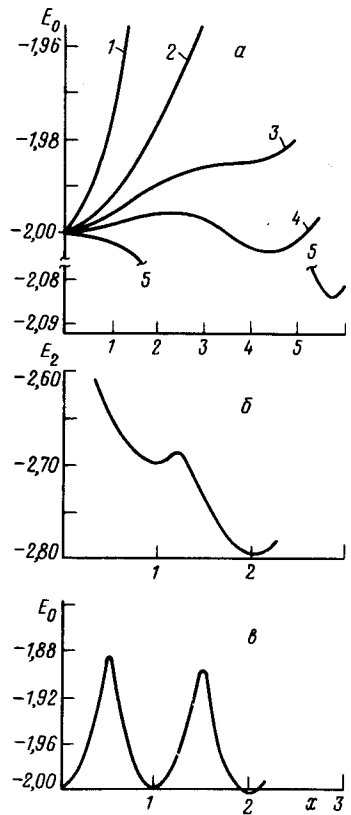


Рис.2.

величине с U^- , полученной в первом случае. В ⁴⁻⁸ предполагалось, что anomalно большой поляронный сдвиг $W \sim |U^-|/2 \sim 1$ эВ (в отличие от обычного масштаба $\sim 0,1$ эВ) в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) связан с локальной магкостью потенциала: $W \sim q/2$ при $U, v \sim 0$. В нашем же случае ($v > q$) поляронный сдвиг anomalно велик: $W \sim qB^2/2$ (например, точка А, кривые 1, 2) даже для $K \sim K_0$. Таким образом, учет гибридизации позволяет описать anomalно большие W в местах со средней жесткостью решетки, в которых за счет гибридизации энергетический масштаб вырос в $\sim B^2$ раза. Сдвиг положений равновесия термов, при $v = 0$ для $Q \sim 3$ эВ/Å, $K \sim 0,1K_0 \sim 3$ эВ/Å² ^{7,8} равен $\Delta X \sim Q/K \sim 1$ Å. В отличие от таких больших сдвигов, равных по порядку самой длине связи, в нашем случае ($v \neq 0$), $\Delta X \sim BQ/K_0$ и приблизительно на порядок меньше (для сравнимых U^-), так как увеличение энергетических масштабов пропорционально B^2 , а характерные масштабы зависят от B линейно. Важно, что при этом в характерный масштаб Q/K_0 входит средний коэффициент жесткости решетки, а не $K \ll K_0$.

Масштаб сдвигов полученных с учетом v совпадает с масштабом искажений решетки в результате эффекта Яна-Теллера (Jahn-Teller), поскольку при ϵ_d равно $\epsilon_{v,c}$ или близком к ним, модель в качестве частных случаев описывает эффект или псевдоэффект Яна-Теллера соответственно ¹¹.

В ^{2,3} появление U^- -центров в ХСП связывалось с существованием в них электронов неподеленных пар, а наличие большого W постулировалось. В ⁴⁻⁸ U^- -центры и большой W описывались с единых позиций, предполагая независимое существование ЭФВ и мягких потенциалов.

Результаты настоящей работы свидетельствуют, что в случае $v \sim q$ два последних предположения не являются независимыми и ЭФВ, рассмотренное с учетом гибридизации описывает как появление U^- , так и существование мягких и двухъямных потенциалов.

В ¹² был получен спектр U^- -центров в легированном ХСП, имеющий вид пика, расположенного вблизи акцепторного уровня ϵ_a . Такой вид спектра можно объяснить гибридизацией состояний U^- -центров и акцепторного состояния ϵ_a , которая из-за отталкивания уменьшает плотность состояний U^- -центров как над уровнем ϵ_a (выталкивая их вверх), так и под ним (отталкивая их вниз). Рассмотренный механизм появления мягких и двухъямных потенциалов с конфигурацией, зависящей от зарядового состояния, может иметь также отношение к фотоиндуцированным поглощению, анизотропии и бистабильности экспериментально наблюдаемым в ХСП ^{13,14}, которые при $v \sim q$ могут быть связаны с небольшими атомными смещениями $\sim BQ/K_0$.

Автор благодарен Б.Л.Гельмонту за ценные советы, а также В.А.Харциеву, Л.Д.Цендину и В.Х.Шпунту за полезные дискуссии.

-
1. P.W.Anderson, Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).
 2. R.A.Street, and N.F.Mott, Phys. Rev. Lett. **35**, 1293 (1975).
 3. M.Kastner, D.Adler, and H.Fritzshe, Phys. Rev. Lett. **37**, 1504 (1976).
 4. М.И.Клиnger, Сб. "Проблемы совр. физики". Л.: Наука, 1980, с.293.
 5. М.И.Клиnger, В.Г.Карпов, Письма в ЖЭТФ **6**, 1473 (1980).
 6. М.И.Клиnger, В.Г.Карпов, ЖЭТФ **82**, 1687 (1982).
 7. В.Г.Карпов, ЖЭТФ **85**, 1017 (1983).
 8. С.Д.Барановский, В.Г.Карпов, ФТП **21**, 3 (1987).
 9. F.D.Haldane, and P.W.Anderson, Phys. Rev. B **13**, 2553 (1976).
 10. М.И.Клиnger, С.Н.Тараскин, Тез. докл. 2-ой Всесоюз. конференции физики стеклообраз. тв. тел. Рига-Лиелупе, с.25, 1991.
 11. A.M.Stoneham, and M.Lanhoo, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 1769 (1969).
 12. К.Д.Цендин, ФТП **25**, 617 (1991).
 13. V.M.Lyubin, and V.K.Tikhomirov. J. Non-Cryst. Sol. **114**, 133 (1989).
 14. В.М.Любин В.К.Тихомиров, Письма в ЖЭТФ **55**, 25 (1992).