

Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, В.М. Чобанюк  
**Локалізовані стани електронів у напівпровідниках.**  
**I. Теоретичні аспекти розрахунку**  
(огляд)

*Кафедра фізики і хімії твердого тіла, Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника  
76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57*

Проведено аналіз методів розрахунку мілких і глибоких центрів у напівпровідникових кристалах, що базуються на моделях одиничного та періодичного дефектів відповідно. Особлива увага звернута на методи ефективної маси, Слетера-Костера, псевдопотенціалу, Волкова-Панкратова, функціоналу густини та квантово-хімічних підходах. Підкреслено особливості використання відзначених методів розрахунку та отриманих на їх основі результатів.

**Ключові слова:** локалізовані стани, мілкі центри, глибокі центри, квантово-механічні методи.

*Стаття постуила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 15.09.2010.*

### Зміст

#### Вступ

1. Елементи теорії локалізованих станів
2. Методи, що базуються на моделі одиничного дефекта
  - 2.1. Метод ефективної маси
  - 2.2. Метод Слетера-Костера
  - 2.3. Метод псевдопотенціалу
  - 2.4. Метод Волкова-Панкратова
3. Методи розрахунку, що базуються на моделі періодичного дефекта
  - 3.1. Квантово-хімічні методи
  - 3.2. Метод функціоналу густини

#### Висновки

#### Література

## Вступ

Характерну зонну будову мають лише ідеальні кристали. В реальних кристалах, що містять різноманітні недосконалості, відбуваються зміни енергетичного спектру. Одним із типів недосконалості є домішкові атоми, які у реальних кристалах можуть перебувати у вузлах ґратки, заміщаючи атоми основної речовини, або розміщуватися між вузлами ґратки. Недосконалостями в реальних кристалах є також незайняті вузли ґратки, які називають вакансіями. Такі дефекти є точковими дефектами, оскільки вони порушують ідеальність у невеликих областях, що співмірні із розмірами елементарної комірки. Крім

того в кристалах можуть бути лінійні дефекти у вигляді так званих дислокацій. Наявність вільної поверхні у кристалі також еквівалентна існуванню деякого приповерхневого поля, яке також спричиняє зміни енергетичного спектру.

У найпростішому випадку наявність недосконалості спричинює появу так званих "мілких" рівнів, що розміщуються у забороненій зоні поблизу країв зони провідності чи валентної зони. Для опису таких рівнів достатньо використовувати метод "ефективної маси". Крім "мілких центрів" у напівпровіднику можуть бути також так звані "глибокі центри", тобто такі локальні центри енергії іонізації яких співмірна з шириною забороненої зони. І хоча поділ на мілкі і глибокі центри – часто лише кількісний, між такими центрами є багато спільних

рис. Теорія глибоких центрів є значно складнішою і не до кінця розробленою, а метод “ефективної маси” для них переважно не застосований.

Щоб якісно пояснити існування „глибоких” рівнів слід прийняти, що електрони в таких атомах домішки слабо взаємодіють із атомами основної речовини, орбіта електрона атома домішки має малий радіус. Щоб описати такий стан електрона виберемо для екранований потенціал  $V(\mathbf{r})$  виду

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ae^{-ar}}{r}, \quad (1)$$

де  $A$  і  $a$  – сталі, а  $r$  – відстань електрона від ядра.

На малих відстанях потенціал досягає великих значень, а на відстанях  $(2-3)a^{-1}$  збурення практично перетворюється в нуль. Чим більшим є  $a$ , тим вужчою є потенціальна яма, що моделює домішку. Як відомо з квантової механіки, чим вужчою є потенціальна яма, тим більшою є відстань між рівнями енергії і тим глибше лежать рівні енергії електрона у такій потенціальній ямі. Теоретичні розрахунки пов’язані із глибокими рівнями дефектів дають змогу зрозуміти механізми донорної та акцепторної дії вакансій та домішок, а також природу так званих резонансних станів.

## I. Елементи теорії локалізованих станів

Одним із історично перших загальних підходів до розгляду локалізованих станів був запропонований Слетером і Костером [1-3]. Ними розглянуто вплив локального і досить сильного збурення  $W(\mathbf{r}-\mathbf{R})$  з центром у точці  $\mathbf{R}$  на енергетичні стани електрона в ідеальній ґратці. Рівняння Шредингера у цьому випадку має вигляд:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

оскільки на електрон крім періодичного потенціалу діє ще і збурюючий локальний потенціал  $W(\mathbf{r})$ . Або

$$\left[ \hat{H}_0 + W \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Розклавши шукану хвильову функцію  $\psi(\mathbf{r})$  по функціях Блоха

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k C_k \psi_k(\mathbf{r}), \quad (4)$$

і підставивши його у рівняння Шредингера, помноживши одержане рівняння зліва на  $\psi_k^*(\mathbf{r})$  і про інтегрувавши по всьому кристалу одержимо систему рівнянь,

$$\left[ E - E_0(k) \right] \cdot C_k - \sum_k C_k W_{kk} = 0, \quad (5)$$

де  $E_0(k)$  – закон дислокації енергії електрона в ідеальному кристалі.

$$W_{kk} = \int \psi_k^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}) dV.$$

Якщо збурення  $W(\mathbf{r})$  відмінне від нуля лише у межах однієї елементарної комірки, то у подвійній сумі достатньо врахувати лише один доданок при  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ . Тоді

$$W_{kk} = \psi_k^*(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R}) \int W(\mathbf{r}-\mathbf{R}) dV = \psi_k^*(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R}) W_0 V_R \quad (6)$$

$W_0 = \frac{1}{V_R} \int W(\mathbf{r}-\mathbf{R}) dV$  є середнім значенням енергії

збурення по об’єму  $V_R$ . Підставляючи вираз для  $W_{kk}$

у рівняння (5) одержимо рівняння для визначення власних значень енергії при даному збуренні

$$W = \sum_k \frac{\psi_k^*(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{R})}{E - E_0(k)} = \frac{1}{W_0 V_R} \quad (7)$$

Одержане рівняння є рівнянням  $N$ -го порядку відносно  $E$  і тому має  $N$  коренів. При  $W_0 V_R \rightarrow 0$  права частина рівняння (7) прямує до нескінченності і тоді  $E$  буде співпадати із значенням  $E(k)$ , тобто якщо збурення прямує до нуля, то розв’язок “збуреної” задачі співпадає із розв’язком “незбуреної”.

Якщо ж  $W_0 V_R \rightarrow \pm\infty$ , то кожному значенню  $W_0$  також співпадає  $N$  власних значень  $E$  і якщо  $|W_0|$  менше від деякої величини, то власні значення  $E$  практично співпадають із незбуреними значеннями  $E(k)$ . При більших  $W_0$  значення  $E(k)$ , що відповідає краю зони сильно збурюється і відбувається відщеплення енергетичного рівня від краю зони внаслідок чого у забороненій зоні з’являється локальний рівень.

## II. Методи розрахунку, що базуються на моделі одиничного дефекта

При дослідженні кристалів з дефектами зазвичай концентрації останніх такі, що вони знаходяться один від одного так далеко, що не чинять дії один на одного, тому їх можна розглядати як одиничні дефекти. На цій моделі базуються такі методи розрахунку як метод Слетера-Костера, метод ефективної маси та метод Волкова-Панкратова.

### 2.1. Метод ефективної маси

Якщо поле  $W(\mathbf{r})$  змінюється плавно і досить повільно на відстанях порядку сталої ґратки, то для розв’язку рівняння (2) можна застосувати метод, що дає змогу уникнути складнощів пов’язаних із відшукуванням потенціалу  $U(\mathbf{r})$ . Цей метод базується на тому, що рівняння Шредингера для вільного електрона і для електрона у кристалі виглядають подібно, якщо замість періодичного потенціалу використати ефективну масу носія.

Розглянемо цей метод на прикладі атома миш'яку, який знаходиться у одному із вузлів кристалічної ґратки Si чи Ge, які є чотиривалентними. Оскільки миш'як має п'ять валентних електронів, чотири з яких беруть участь у чотирьох напрямлених зв'язках то п'ятий електрон буде слабше зв'язаний з вузлами ґратки і рухатиметься у полі ґратки та однозарядного іона миш'яку. Внаслідок того, що кулонівський потенціал спадає повільно, а електрон, який не бере участі в утворенні ковалентного зв'язку можна вважати майже вільною частиною, то у цьому випадку можна використати метод ефективної маси [4].

Суть методу полягає у заміні рівняння Шредінґера (1) іншим рівнянням у якому виключено періодичний потенціал, але введено параметр  $m^*$  – ефективна маса.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (8)$$

де  $V(\mathbf{r})$  – потенціал електрона у полі домішкового атома,  $\psi(\mathbf{r})$  – хвильова функція.

Потенціал переважно вибирають у вигляді

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{er} \quad (9)$$

де  $e$  – діелектрична проникність кристала, яка і враховує вплив кристала на рух електрона у полі домішкового атома. Оскільки п'ятий електрон не бере участі в утворенні хімічного зв'язку то він вступає у порівняно слабку взаємодію із великою кількістю атомів кристала, його зв'язок з атомом домішки ослаблюється і він починає рухатись по орбіті великого радіуса, що охоплює десятки і сотні атомів основної речовини. Тому взаємодію електрона із атомами основної речовини формально можна описати з допомогою діелектричної проникності  $e$ .

Для простої енергетичної зони електрона

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (10)$$

рівняння (2) зводиться до задачі про атом водню з масою  $m^*$  і зарядом  $e^* = \frac{e}{\sqrt{e}}$ . Якщо електрон знаходиться у зв'язаному стані, то його енергія буде

$$E_n = -\frac{m^*(e^*)^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{m^*}{me^2} = -\frac{13,5}{n^2} \left( \frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{a^2}. \quad (11)$$

Якщо нижньому краю зони провідності відповідає енергія  $E_0 = 0$ , то від'ємні енергії електрона у зв'язаному стані розміщені у забороненій зоні.

Якщо домішковий іон розміщений у  $l$ -му вузлі, то для основного стану ми одержимо

$$Y_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{m a_B^3}} e^{-\frac{r-R_c}{a_B}}, \quad (12)$$

де  $a_B = \frac{\hbar^2}{m^*(e^*)^2} = \frac{\hbar^2}{me^2} \left( \frac{m}{m^*} \right) e$  – борівський радіус.

Із (12) видно, що хвильова функція електрона

$Y_0(\mathbf{r})$  експоненціально спадає при віддаленні від вузла у якому знаходиться домішковий атом.

Таким чином рівні домішки добре описуються водневоподібною моделлю. Енергія іонізації цих домішок обернено пропорційна до  $e^2$  і пропорційна до маси носія. Ця теорія задовільно описує загальну картину (кількість і порядок розміщення рівнів) дає кількісні значення збуджених рівнів, правильний порядок величин основних термів. Разом з тим теорія містить і суттєві недоліки. Зокрема, теорія не пояснює різні положення рівнів різних домішок (у рівняння не входять величини, які характеризують домішку). Було здійснено спроби удосконалення теорії, які стосувалися унаочнення потенціалу дефекту. У одній із них враховувались особливості дефекту біля його центра. У другому підході уточнення потенціалу пов'язане із застосуванням залежності  $e(r)$  замість  $e = const$ . Методом ефективної маси було розраховано рівні різних домішок у Ge і Si, також InSb [5].

Однак окрім „мільких” рівнів у кристалі можуть існувати локальні рівні, що лежать на значно більших відстанях від дозволених зон енергії. Розрахунки показали, що метод ефективної маси непридатний для розрахунку таких „глибоких” центрів.

## 2.2. Метод Слетера-Костера

При проведенні конкретних розрахунків глибоких рівнів використовують ряд методів. Серед них і метод, що базується на розв'язку рівняння (7). Структура цього рівняння є такою, що частина його (сума по  $k$ ) залежить від властивостей ідеального кристала, а частина від збурення. Розв'язок цього рівняння визначає енергетичні рівні домішкових атомів. Зауважимо, що використання локалізованого збурення є центральним у теорії Слетера-Костера [2,3]. В рамках цього методу вивчено питання про справедливість однозонного наближення, вплив складної структури зон. З метою полегшення знаходження енергетичних рівнів запропоновано використовувати ітераційні [8] і варіаційні методи [9], вивчено можливості спрощення пошуків розв'язків шляхом врахування властивостей симетрії систем [10]. Цим методом було розраховано енергетичну структуру вакансії [11] та бівакансії [12] у кремнії. В роботі [13] проведено розрахунок ізоелектронної домішки ( $N$  у  $GaP$ ), а у роботах [14,15] вивчено вакансії  $Te$  та  $Pb$  у кристалі  $PbTe$ . Цей метод також застосовувався для знаходження як мільких так і глибоких рівнів багатозонному наближенні.

Методом Слетера-Костера Парадою та Праттом [14,15], використовуючи як базис приєднані плоскі хвилі, виконано розрахунки вакансій цих рівнів  $Pb$  та  $Te$  у телуриді свинцю. Результати розрахунків показали, що вакансії  $Te$  чинять донорну дію, що приводить до появи декількох рівнів у забороненій зоні, один з яких знаходиться лише  $\sim 0,03$  еВ вище від краю зони провідності. Вакансії ж  $Pb$  чинять акцепторну дію додаючи один двократно

вироджений рівень у зоні провідності і зменшує кількість станів у валентній зоні.

### 2.3. Метод псевдопотенціалу

Однією із головних проблем розрахунків локальних центрів є вибір потенціальної енергії носія поблизу домішки. З цією метою все частіше використовують метод псевдопотенціалу. Ідея методу полягає у тому, що задача про знаходження власних функцій та власних значень зводиться не до розв'язку вихідного рівняння Шредингера, а деякого іншого, простішого рівняння. У це рівняння входить не істинний потенціал, а деякий інший потенціал, названий псевдопотенціалом. Відповідно замість істинної хвильової функції у рівняння входить т.з. псевдохвильова функція. Важливо, що при цьому одержуються істинні значення енергії. На даний час метод псевдопотенціалу добре розвинутий і широко використовується для розрахунків зонної структури найрізноманітніших матеріалів. Метод псевдопотенціалу дав змогу обґрунтувати деякі основоположні пункти методу ефективної маси. Цей метод дав змогу вивчити природу короткодіючого потенціалу в ізоелектронних домішках, зокрема,  $Si$  в  $Ge$ ,  $N$  в  $GaP$ ,  $O$  в  $ZnTe$  [6]. Напівемпіричний варіант методу модельного псевдопотенціалу застосовувався для вивчення енергетичної структури домішок елементів V і VI груп у  $Si$ . Відмітимо також, що метод псевдопотенціалу можна використовувати не лише для знаходження зонної структури, але і для розрахунків енергії утворення та міграції вакансій та домішок [7].

### 2.4. Метод Волкова та Панкратова

Стосовно до напівпровідників  $A^{IV}B^V$  Волковим та Панкратовим [16-18] розроблений метод розрахунку зонної структури, який базується на певній аналогії між сполуками  $A^{IV}B^V$  та елементами p'ятої групи ( $Bi$ ,  $Sb$ ,  $As$ ), кристалічні ґратки різних сполук розглядають як, у деякий спосіб, деформовані ґратки структури  $NaCl$ .

Запропонований метод був використаний також і для аналітичного розгляду задачі про глибокі рівні, чому сприяв простий зв'язок зонного спектру, який будують на  $p$ -орбіталах. Зони утворені із  $p$ -орбіталей металічної „профазі” введенням потенціалу іонності. Реальний спектр одержують враховуючи гібридизацію та спін-орбітальну взаємодію. У рамках цієї моделі зонної структури положення дефекта у ґратці чи міжвузлі характеризується потенціалом іонності. Розрахунки вакансійних станів вимагають самоузгодження, оскільки у потенціалі збурення слід врахувати зміни у електронній густині поблизу дефекта.

Автори розглянули локалізовані стани пов'язані із вакансіями, підтвердивши результати одержані Парадою та Праттом про те, що вакансія  $Te$  є донором, а вакансія  $Pb$  – акцептором. Провівши симетричний аналіз автори прийшли до висновку, що два близько розміщені рівні вакансії  $Pb$  насправді є одним двократно виродженим рівнем.

## III. Методи розрахунку, що базуються на моделі періодичного дефекта

У квантово-хімічних методах розрахунку та методі функціоналу густини використовують іншу модель точкового дефекта, так звану модель періодичного дефекта, для якої характерне існування суперґратки, що накладається на вихідну кристалічну ґратку. У цьому випадку ми ніби маємо справу із новим кристалом, елементарна комірка якого збільшена у ціле число разів порівняно із елементарною коміркою бездефектного кристала. Тобто кристал із дефектом має також трансляційну симетрію подібно до ідеального кристала, але із збільшеним у ціле число разів періодом трансляції. Зручно вибирати симетричні розширення елементарної комірки, так щоби зберегти точкову симетрію кристала. Атом домішки, у цьому випадку знаходиться у центрі розширеної елементарної комірки. Такі комірки, наприклад побудовані на основі гранецентрованої кубічної ґратки, яку використовують при моделюванні дефектів халькогенідів елементів четвертої групи містять при розширенні  $2 \times 2 \times 2$  – 64 атоми на розширену елементарну комірку, а при розширенні  $3 \times 3 \times 3$  – 216 атомів, що забезпечує відстань між дефектами у  $PbTe$  у  $\sim 13 \text{ \AA}$  у першому випадку і  $\sim 20 \text{ \AA}$  у другому. Зонна картина кристала за таких умов є еквівалентною моделі одиничного дефекта.

### 3.1. Квантово-хімічні методи

Найпоширенішим із квантово-хімічних методів в теорії глибоких центрів є метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Роботи у яких метод ЛКАО використовується для вивчення дефектів у напівпровідниках можна поділити на дві групи залежно від кількості координаційних сфер, які враховують у теорії: односферне наближення і багатосферне наближення. У односферному наближенні кристал імітується домішковим атомом чи вакансією і найближчою координаційною сферою. Таким методом було вивчено, зокрема, природу радіаційних пошкоджень у алмазі, кремнії та карбіді кремнію [19]. Цей підхід дав змогу зрозуміти енергетичну структуру дефектів, оцінити енергію утворення вакансій та ряд інших параметрів. Можна підсумувати, що цей варіант теорії привів до суттєвого прогресу у розумінні природи дефектів.

Одним із важливих вад односферного наближення є відсутність зв'язку рівнів локального центру із зонною структурою кристала. Такі важливі параметри центра, як положення його рівнів відносно дна зони провідності (верхньої межі валентної зони) не могли бути проаналізовані. Це призвело до розвитку багатосферного наближення, тобто врахування в рамках ЛКАО декількох координаційних сфер. В основі цього підходу лежить дві основоположні ідеї в основі однієї з яких лежить припущення про те, що зонну структуру кристала можна імітувати енергетичною структурою комплексу, що містить скінчену кількість томів і що

існує єдина енергетична структура локального центра і кристала.

Одноелектронні енергетичні терми, розраховані методом ЛКАО у якому враховують декілька сфер містять дві групи термів – зв'язуючі орбіталі (валентна зона), антив'язуючі орбіталі (зона провідності), а між ними знаходяться рівні, які виникають внаслідок наявності у комплексі дефекту. Отже, в рамках одного підходу з тією ж точністю одержують і зонну структуру і локальні рівні. Розглянутий підхід був застосований до багатьох типів домішок і зокрема до локальних центрів у матеріалах  $A^4 B^6$  [20].

### 3.2. Метод функціоналу густини

Розглянуті вище методи визначення електронної структури відносяться до групи одноелектронних методів і не враховують багатоелектронних ефектів. Традиційні багатоелектронні підходи, як наприклад, метод Хартрі-Фока описують систему з допомогою багатоелектронної хвильової функції і при застосуванні до розрахунків електронної структури твердих тіл зустрічає непереборні труднощі, для подолання яких використовують різні наближення серед яких найпоширенішим є одноелектронне наближення. Між тим вже достатньо давно існує загальний підхід, який дає змогу строго розглянути багаточастинкову задачу і при цьому алгоритм розрахунків можна відносно просто реалізувати. У цьому підході, що одержав назву теорії функціоналу густини (DFT - (density functional theory)) при описі багатоелектронної системи використовується не багатоелектронна хвильова функція а функція електронної густини. Це спрочиняє суттєве спрощення задачі, оскільки багатоелектронна хвильова функція залежить від  $3N$  змінних – по три просторові координати на кожен із  $N$  електронів, тоді як електронна густина є функцією лише трьох просторових координат.

Теорія функціоналу густини базується на теоремах Хоенберга-Кона перша з яких стверджує, що існує взаємно однозначна відповідність між основним станом електронної підсистеми і потенціалом поля (наприклад потенціалом ядер). Згідно цього опис усіх, без виключення, характеристик системи з допомогою електронної густини  $r(\vec{r})$  є настільки ж повним, як і з допомогою багатоелектронної хвильової функції в тому сенсі, що з допомогою  $r(\vec{r})$  можна знайти всі ті самі величини, що і з допомогою багатоелектронної хвильової функції.

Друга теорема є варіаційним принципом квантової механіки, сформульований стосовно функціоналу густини і стверджує що енергія електронної підсистеми, записана як функціонал густини, має мінімум, що відповідає енергії основного стану.

Метод функціоналу густини переважно застосовується вкупі із формалізмом Кона-Шема у якому задача про стан багатоелектронної системи заміняється простішою задачею про стан незалежних

електронів у деякому ефективному потенціалі, який включає статичний потенціал атомних ядер, а також кулонівські ефекти, зокрема, обмінну взаємодію та електронну кореляцію.

Отже у теорії функціоналу густини енергію основного стану представляють функціоналом електронної густини, який найчастіше виглядає так [21]

$$E[r] = T[r] + U[r] + \int V(\vec{r})r(\vec{r})dV, \quad (13)$$

де  $T[r]$  – функціонал кінетичної енергії,  $U[r]$  – функціонал міжелектронної взаємодії,  $V[r] = \int V(\vec{r})r(\vec{r})dV$  – функціонал потенціалу зовнішнього поля у якому відбувається рух електронів.

Функціонали  $T[r]$  і  $U[r]$  у (13) є однаковими для всіх систем, а  $V[r]$  залежить від виду системи, що розглядається. Основна проблема, пов'язана із методом функціоналу густини полягає у тому, що точні аналітичні вирази для функціоналів кінетичної енергії та енергії електрон-електронної взаємодії відомі лише для частинного випадку газу вільних електронів. Разом з тим відомі наближення дають змогу розраховувати ряд фізичних величин з точністю ( $\leq 1\%$ ), що недоступна більшості вище розглянутих методів.

Розв'язок задачі про визначення електронної структури полягає у рекурсивному розв'язку рівняння Кона-Шема [22]

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_s(\vec{r}) \right] f_i(\vec{r}) = e_i f_i(\vec{r}), \quad (14)$$

Який дає орбіта лі, за яким знаходять електронну гуστину  $r(\vec{r})$  багаточастинкової системи

$$r(\vec{r}) \equiv r_s(\vec{r}) = \sum_i |f_i(\vec{r})|^2, \quad (15)$$

та ефективний одночастинковий потенціал  $V_s$

$$V_s = V + e^2 \int \frac{r_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + V_{xc}[r(\vec{r})], \quad (16)$$

де  $V_{xc}[r(\vec{r})]$  – обмінно-кореляційний потенціал, який включає всі багаточастинкові ефекти. Оскільки і другий і третій доданки у рівнянні (16) залежать від  $r(\vec{r})$ , яка виражається через  $f_i(\vec{r})$ , яка своєю чергою залежить від  $V_s$ , то розв'язок рівнянь (14) можна здійснити при допомозі ітераційної процедури послідовних наближень.

На даний час існує широкий вибір пакетів прикладних програм у яких реалізовані ті чи інші наближення для функціоналу енергії і при допомозі яких було з високою точністю розраховано енергетичний спектр складних сполук. Стосовно ж енергетичного спектру кристалів із домішками, то для цього типу розрахунків використовують т.з розширені елементарні комірки, що містять від декількох десятків (~64 для розширення  $2 \times 2 \times 2$  елементарної комірки  $PbTe$ ) до декількох сотень (~216 для розширення  $3 \times 3 \times 3$  елементарної

комірки  $PbTe$ ) атомів і вже для них застосовується описана процедура [21,22].

У недавніх роботах Ahmad S., Mahanti S.D., Khang Hoang [23 - 27] методом функціоналу густини розраховано локальні центри у  $PbTe$  від дефектів (вакансій і домішок) у вузлах  $Pb$  та дефектів (вакансій і домішок) у вузлах  $Te$ .

У роботі [23] досліджено розподіл електронної густини для кристалів  $PbTe$  із вакансіями та одно-, дво- та тривалентними домішками, що розміщені на вузлі, який до цього займав атом  $Pb$ , та вакансій і домішок  $S$ ,  $Se$  та  $J$  на вузлі  $Te$ .

Домішки елементів третьої групи надають  $PbTe$  ряд цікавих властивостей, так домішки  $In$  спричиняють до утворення резонансних станів у зоні провідності. Як індій так і інші домішки третьої групи ( $Ga$ ,  $Te$ ), а також деякі рідкісноземельні елементи ( $Yb$ ,  $Gd$ ) та перехідні ( $Cr$ ,  $Mo$ ) елементи спричиняють ефект стабілізації (піннінг) рівня Фермі, коли його положення визначається лише складом сплаву і не залежить від концентрації легуючих домішок і дефектів ґратки [20, 28], яка приводить до надзвичайно високої однорідності зразків за концентрацією носіїв струму, навіть при неоднорідному розподілі домішок у кристалі

У наступних роботах [24-27] деталізовано енергетичний спектр, підвищено роздільну здатність визначення положення домішкового рівня домішкових атомів  $In$ ,  $Ga$ ,  $Tl$  як у масивному матеріалі так і у тонкоплівковому матеріалі.

## Висновки

1. Представлено аналіз теоретичних методів розрахунку енергетичних станів електрона у напівпровідникових кристалах
2. Підкреслено, що розрахунок мілких локалізованих рівнів для одиночного дефекта у доброму наближенні можна описати методами ефективної маси.
3. Аналіз глибоких центрів, у залежності від їх структури, доцільно реалізувати рядом підходів: Слетера-Костера, Волкова та Панкратова, псевдо потенціалу.
4. Показано, що для моделі періодичного дефекту задовільні результати можна одержати одержати методами лінійної комбінації атомних орбіталей та функціоналу густини.

*Робота виконується в рамках наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0109U007537).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Возняк О.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент;

**Чобанюк В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, доцент, проректор.

- [1] G.F. Koster, J.C. Slater. Wave Functions for Impurity Levels // *Phys. Rev.*, 94, pp. 1392-1392 (1954).
- [2] G.F. Koster, J.C. Slater. Wave Functions for Impurity Levels // *Phys. Rev.*, 95, pp. 1167-1176 (1954).
- [3] G.R. Koster, J.C. Slater. Simplified Impurity Calculation // *Phys. Rev.*, 96, p. 1208 (1954).
- [4] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников*. Наука, М. (1978).
- [5] W. Kohn. // *Sol. Stat. Phys.*, 5, 257 (1957).
- [6] G.W. Allen. // *J.Phys.*, c 4, 1936, (1971).
- [7] K.H. Bennemann New Method for Treating Lattice Point Defects in Covalent Crystals // *Phys. Rev.*, 137, p. 1497 (1965).
- [8] P.O. Lövdin. // *J. Mol. Spekt.*, 14, 119 (1964).
- [9] G.E. Kilby. // *Proc. Phys. Soc.*, 90, N567, 181, (1967).
- [10] J.J. Gallaway. // *Math. Phys.*, 5, 783, (1964).
- [11] J. Callaway, A.J. Hughes. Localized Defects in Semiconductors. // *Phys. Rev.*, 156, 860-876 (1967).
- [12] J. Callaway, A.J. Hughes. Localized Defects in Semiconductors: The Divacancy in Silicon // *Phys. Rev.*, 164, 1043 (1967).
- [13] R.A. Faulkner. Toward a Theory of Isoelectronic Impurities in Semiconductors // *Phys. Rev.*, 175, p. 991 (1968).
- [14] N.K. Parada, G.W. Pratt. New Model for Vacancy States in  $PbTe$  // *Phys. Rev. Lett.*, 22, p. 180 (1969).
- [15] N.K. Parada. Localized Defects in  $PbTe$  // *Phys. Rev.*, B3, p. 2042 (1971).
- [16] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы  $A^4B^6$  // *ЖЭТФ*, 75, 4, 1363 (1974).
- [17] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов. Зонная структура полупроводников группы  $A^{IV}B^{VI}$  в приближении сильной связи на  $p$ -орбиталях // *ФТП*, 16, 10, 1734 (1982).
- [18] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов. Электронного структура точечных дефектов в полупроводниках группы  $A^4B^6$  // *ЖЭТФ*, 88, 1, 280 (1985).
- [19] G.A. Goulson, F.P. Larkin // *J. Phys. Chem. Sol.*, 32, 2245 (1971).

- [20] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // *УФН*, **172**, 875 (2002).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* A136, B864 (1964).
- [22] W. Kohn, L. Sham. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 140, p. A 1133 (1965).
- [23] Ahmad S., Mahanti S. D. Khang Hoang, Kanatzidis M.G. Ab initio studies of the electronic structure of defects in PbTe. *Phys. Rev. B* 74, 155205 (2006).
- [24] S. Ahmad, Khang Hoang, S.D. Mahanti Ab initio study of deep defect states in narrow band-gap semiconductors: group III impurities in PbTe // *Phys. Rev. Lett.* 96, p. 056403 (2006).
- [25] S.D. Mahanti, Hoang Khang, S. Ahmad, Deep defect states in narrow band-gap semiconductors // *Physica B*, 401-402, 291 (2007).
- [26] Khang Hoang, S.D. Mahanti, P. Jena. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films. *Phys. Rev. B* 76, 115432 (2007).
- [27] Khang Hoang, S.D. Mahanti. Electronic structure of Ga-, In-, and Tl-doped PbTe: A supercell study of the impurity bands // *Phys. Rev. B* 78, 085111 (2008).
- [28] С.А. Немов, Ю.И. Равич. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности. // *УФН*, **168**, 8, 817-842 (1998).

D.M. Freik, O.M. Voznyak, V.M. Chobanyuk

**Electrons Lokalized States in Semiconductors.**  
**I. Aspects of Theoretical Calculations**  
*(Review)*

*Prekarpathion National University named after V. Stefanyk,  
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk*

There are the analysis of calculation methods of shallow and deep centers in semiconductor crystals, based on models of single and periodic defects, respectively. Particular attention are paid to methods of effective mass, Slater-Koster, pseudopotential, Volkov-Pankratov, density functional and quantum-chemical approaches. Shown on the specific use described calculation methods and obtained based on these results.