

## ГИБРИДИЗАЦИЯ $s$ -, $p$ - И $d$ -СОСТОЯНИЙ В КВАЗИКУБИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

*Л.А. Фальковский*

Предлагается учитывать влияние незанятых  $d$ -состояний на электронную структуру полуметаллов группы V и полупроводников  $A^4B^6$ . Сравнением с известными из эксперимента характеристиками носителей определены константы  $s-p$  и  $p-d$  гибридизации в сурьме и висмуте.

В последнее время развивается теория, позволяющая описывать полупроводники  $A^4B^6$  и полуметаллы группы V в рамках единого подхода, который использует пайерлсовскую идею о неустойчивости простой кубической решетки вместе с приближением сильной связи. Исходным базисом являются при этом атомные  $p$ -состояния. В теории появляются парамет-

ры различной величины. Главные характеризуют кубическую прафазу. Это интегралы перекрытия ближайших соседей в простой кубической решетке. Они имеют величину порядка 3,5 эВ. Величины следующего порядка (0,5 эВ) в полуметаллах группы V возникают благодаря малому отличию их пространственной решетки от простой кубической. В полупроводниках  $A^4B^6$  соответствующие величины являются результатом различия атомов  $A$  и  $B$ . Учитывается и спин-орбитальное взаимодействие, которое играет существенную роль в тяжелых атомах.

Перечисленных величин, однако, недостаточно для адекватного описания рассматриваемых веществ. Так, в некоторых точках зоны Бриллюэна не снимается случайное вырождение электронных термов. Кроме того, из-за большой анизотропии эффективных масс в некоторых направлениях не достигается требуемая экспериментом высокая точность. Поэтому учитывались интегралы перекрытия во второй и даже третьей координационных сферах. Таким образом для висмута, например, вся известная экспериментальная информация об электронах и дырках, а также оптические данные были описаны с погрешностью, не превышающей 10%. Однако, попытка реализовать ту же программу для сурьмы столкнулась с принципиальной трудностью: на направлении ГХ выше уровня Ферми появлялся дырочный экстремум, который не наблюдается на эксперименте.

Мы приняли во внимание, что псевдопотенциальные вычисления электронной структуры полуметаллов (см., например, <sup>3</sup>), хотя и не обладают удовлетворяющей экспериментаторов точностью, создают верную качественную картину. Легко понять, что в отличие от используемого нами приближения метод псевдопотенциала учитывает в скрытой форме все атомные состояния. Поэтому первым шагом в правильном направлении является привлечение наряду с  $p$ -состояниями других ближайших атомных термов. Единственной попыткой такого рода была работа <sup>4</sup>, в которой применительно к полупроводникам со структурой цинковой обманки и алмаза рассматривалось помимо заполненных состояний и более высоколежащее состояние, обладающее, видимо, по причине простоты, сферической симметрией.

Учтем вначале заполненное  $s$ -состояние, находящееся как показывают атомные расчеты <sup>5</sup>, приблизительно на 7 эВ глубже  $p$ -терма. В приближении сильной связи его дисперсия с учетом пайерлсовского удвоения дается выражением

$$\epsilon_s = \epsilon_{0s} \pm (\xi_s^2 + u_s^2)^{1/2},$$

где  $\xi_s = \xi_{0s} (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)$ ,  $u_s = u_{0s} (\sin k_x + \sin k_y + \sin k_z)$ ; мы пользуемся координатами, связанными с простой кубической решеткой с периодами  $a=1$ . Интеграл перекрытия  $s$ -функций на ближайших соседях  $\xi_{0s}$  и его изменение, обусловленное пайерлсовским удвоением,  $u_{0s}$  можно оценить, обратившись к псевдопотенциальным вычислениям <sup>3</sup> и рассматривая две наиболее глубокие зоны как возникшие из атомного  $s$ -терма. Например, для висмута в точке  $L = \pi(1, 1, 1)$  соответствующее расщепление  $2u_{0s}$  нижних валентных уровней приводит к значению  $u_{0s} = 0,226$  эВ, а расщепление в  $X = \pi(1, 0, 0)$  дает  $\xi_{0s} = 0,639$  эВ. Сравнивая эти значения с теми ( $u_{0s} = 0,219$  эВ,  $\xi_{0s} = 0,693$  эВ), которые дают точки  $T = \pi(1, 1, 1)$  и  $\Gamma = (0, 0, 0)$ , где расщепления в три раза больше, видим, что интерпретация псевдопотенциальных результатов с помощью приближения сильной связи непротиворечива.

Гибридизация  $s$ - и  $p$ -состояний описывается матричным элементом

$$V_{sp} = \langle s(0, 0, 0) | V | p_x(1, 0, 0) \rangle,$$

где  $V$  — кристаллический потенциал, а числа в круглых скобках дают координаты ближайших атомов. Во втором порядке теории возмущений получаем вклад  $s-p$  гибридизации в матричный элемент эффективного гамильтониана, построенного в базе  $p$ -состояний

$$h_{xy} = \eta_{sp} \sin k_x \sin k_y,$$

где

$$\eta_{sp} = 4V_{sp}^2 / (\epsilon_{0p} - \epsilon_{0s}). \quad (1)$$

Заметим, что, если ограничиваться только  $p$ -состояниями, то матричный элемент той же симметрии <sup>1</sup> можно получить лишь во второй координационной сфере — он обозначался  $W$  в <sup>1</sup> и  $\eta_0$  в <sup>2</sup> (при этом, однако, соответствующий диагональный элемент  $h_{xx}$  оказывался равным нулю).

Обратимся к влиянию ближайших  $d$ -состояний. В элементах группы V они не заполнены и по этой причине в атомных расчетах <sup>5</sup> не принимались во внимание. Их присутствие обнаруживается в псевдопотенциальных вычислениях <sup>3</sup>, где видны более высокие состояния. Однако, из-за пятикратного вырождения анализ, подобный  $s$ -терму, здесь существенно усложняется. Ограничимся поэтому лишь рассмотрением  $p-d$  гибридизации. В кубическом поле квинтет  $d$ -состояний, как известно, расщепляется на триплет, преобразующийся, как произведения  $xy, yz, zx$  и дублет  $x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$ . Матричный элемент кристаллического потенциала между  $d$ -функцией триплета и  $p$ -функцией ближайших соседей имеет вид

$$V_{xy, x} = \langle xy(0, 0, 0) | V | p_x(0, 1, 0) \rangle.$$

Матричные элементы

$$V_{x^2 - y^2, x} = \langle (x^2 - y^2)(0, 0, 0) | V | p_x(1, 0, 0) \rangle,$$

$$V_{3z^2 - r^2, x} = \langle (3z^2 - r^2)(0, 0, 0) | V | p_x(1, 0, 0) \rangle,$$

$$V_{3z^2 - r^2, z} = \langle (3z^2 - r^2)(0, 0, 0) | V | p_z(0, 0, 1) \rangle$$

связаны соотношениями

$$V_{3z^2 - r^2, x} = -\frac{\sqrt{3}}{2} V_{x^2 - y^2, x} - \frac{1}{2} V_{3z^2 - r^2, x},$$

$$V_{3z^2 - r^2, z} = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{x^2 - y^2, x} - \frac{1}{2} V_{3z^2 - r^2, x},$$

которые получаются, если их левые части преобразовать поворотами  $y \rightarrow z, z \rightarrow -y$  и  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ . Таким образом, гибридизацию дублета с  $p$ -состояниями в приближении ближайших соседей можно описать одной константой, например  $V_{3z^2 - r^2, z}$ , через которую выражаются остальные

$$V_{3z^2 - r^2, x} = -\frac{1}{2} V_{3z^2 - r^2, z}, \quad V_{x^2 - y^2, x} = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{3z^2 - r^2, z}.$$

Матричные элементы эффективного гамильтониана, учитывающие гибридизацию  $p$ -состояний с  $s$ - и  $d$ -термами, во втором порядке теории возмущений имеют вид

$$h_{xx} = (\eta_{sp} + \eta_{dp}^{(2)}) \sin^2 k_x + \eta_{dp}^{(1)} (\sin^2 k_y + \sin^2 k_z),$$

$$h_{xy} = (\eta_{sp} + \eta_{dp}^{(1)} - \frac{1}{2} \eta_{dp}^{(2)}) \sin k_x \sin k_y$$

где

$$\eta_{dp}^{(1)} = 4V_{xy, x}^2 / (\epsilon_{0p} - \epsilon_{0d}), \quad \eta_{dp}^{(2)} = 4V_{3z^2 - r^2, z}^2 / (\epsilon_{0p} - \epsilon_{0d}) \quad (2)$$

$\epsilon_{0s}$ ,  $\epsilon_{0p}$  и  $\epsilon_{0d}$  — энергии атомных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -термов.

Значения констант  $\eta_{sp}$ ,  $\eta_{dp}^{(1)}$  и  $\eta_{dp}^{(2)}$  были определены на ЭВМ сравнением с известными из эксперимента характеристиками электронов и дырок в полуметаллах и оказались равными

соответственно для висмута (в эВ) 0,041; -0,095; -0,123 и для сурьмы 0,283; -0,364; -0,365 (детали этой работы будут опубликованы в дальнейшем). Эти числа имеют надлежащий знак (см. (1), (2)), а также порядок величины — матричные элементы кристаллического потенциала порядка 1 эВ. Заметим в заключение, что учет гибридизации *s*-, *p*- и *d*-термов позволил ограничиться рассмотрением лишь ближайших соседей без потери точности описания электронных характеристик (число параметров эффективного гамильтониана при этом уменьшилось), а также снял отмеченную выше трудность в отношении сурьмы.

Автор выражает благодарность А.А.Абрикосову и Л.В.Келдышу за обсуждение работы.

#### Литература

1. Волков Б.А., Панкратов О.А., Сазонов А.В. ЖЭТФ, 1983, 85, 1395.
2. Волков Б.А., Фальковский Л.А. ЖЭТФ, 1983, 85, 2135; Дорофеев Е.А., Фальковский Л.А. ЖЭТФ, 1984, 87, 2201.
3. Rose J., Schuchardt R. Phys. Stat. Sol. (b), 1983, 117, 213.
4. Vogl P., Hjalmarson H.P., Dow J.D. Phys. Chem. Sol., 1983, 44, 365.
5. Herman F., Skilman S. At. St. Calc. New Jersey, 1963.