

ОБОБЩЕННАЯ МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНОМАЛЬНОГО МЮОНИЯ И ЕГО ВОДОРОДНОГО АНАЛОГА В КРЕМНИИ

Мякенькая Г. С., Гуцев Г. Л., Самойлов В. М.

Предложена новая микроскопическая модель аномального мюония (Mu^*) и его водородного аналога — $AA9$ -центра в элементарных полупроводниках. Рассмотрена конфигурация, состоящая из диамагнитной молекулы $\text{Si}-\text{Mu}$ ($\text{Si}-\text{H}$) и неспаренной орбитали e^- , которые помещены в полувакансию (неразделенная пара Френкеля) соответствующей кристаллической решетки алмазного типа. Основные свойства системы, включая сверхтонкое взаимодействие, определены на модели кластера $\text{Si}_5\text{H}_{12}+\text{H}$ с использованием неограниченной процедуры Хартри—Фока. Обсуждается динамический вариант модели вместе с вопросом о возможности образования такой системы.

1. Метод вращения мюонного спина (μSR) позволяет различать два типа парамагнитных центров, образующихся при имплантации положительных мюонов в различные образцы монокристаллических полупроводников [1]. Во-первых, это нормальный мюоний Mu (Mu -центр), представляющий водородоподобную систему μ^+e^- , сверхтонкое взаимодействие (СТВ) в которой изотропно и определяется СТВ константой A , составляющей около половины от величины $A_{\text{варк}}=4463$ МГц для нормального мюония в вакууме. Второй тип известен как аномальный мюоний Mu^* (Mu^* -центр), для которого СТВ оказывается анизотропным с осевой симметрией вдоль одного из $\langle 111 \rangle$ направлений решетки и определяется парой СТВ констант A_{\perp} , A_{\parallel} или A_s и A_p (контактный и дипольный члены СТВ) с величинами на два порядка меньше $A_{\text{варк}}$. Поскольку большинство свойств Mu^* -центра совпадает для всех элементарных полупроводников (кремний, германий, алмаз), в дальнейшем для простоты ограничимся только рассмотрением Mu^* -центра в кремнии. В этом случае μSR -эксперимент дает $A_s = -67.3$ и $A_p = 25.3$ МГц, причем обращает на себя внимание отрицательный знак величины A_s (Mu^*) относительно величины $A_{\text{варк}}$. Второй характерной чертой Mu^* -центра в кремнии является наличие пары сателлитов, симметричных относительно главной линии μSR , что вызвано сверхтонким взаимодействием мюона с одним из ядер изотопа ^{29}Si . Первоначально этот эффект был обнаружен на $AA9$ -центре (водородный аналог Mu^* -центра) методом ЭПР [2] в гидрогенированном кремнии, а затем соответствующая пара сателлитов была найдена методом μSR [3] в сверхчистом кремнии. Поскольку содержание ^{29}Si в естественной смеси изотопов известно и составляет 4.7 %, а суммарная интенсивность сателлитов не превышает 10 % от главной μSR -линии, принято считать Mu^* -центр в кремнии системой, содержащей два эквивалентных Si -атома, расположенных симметрично относительно мюона вдоль той же $\langle 111 \rangle$ оси.

Тем не менее микроскопическая картина Mu^* -центра в полупроводниках в настоящее время не может считаться полностью завершенной, хотя феноменология СТВ в Mu^* -центре была выяснена более 10 лет назад [1, 4], и было предложено несколько микроскопических моделей. Из них наиболее известны в настоящее время модель BC (bond-centered, модель центрированной связи) [5] и вакансионная модель [6-8]. BC -модель представляет Mu^* -центр просто в виде цепочки $\text{Si}-\text{Mu}-\text{Si}$, в которой нормальный мюоний Mu расположен строго в середине

ненарушенной валентной Si—Si-связи. Такая модель естественным образом объясняет наличие пары эквивалентных Si-атомов в составе Mu^* -центра. Однако *BC*-модель сильно переоценивает величины обеих констант A_s и A_p (на порядок). Вторая (вакансионная) модель (введенная ранее как модель химической связи [9]) представляет Mu^* -центр в виде конфигурации, включающей диамагнитную молекулу Si—Mu (аналог Si—H-молекулы в силане) и неспаренную орбиталь e^- в виде оборванной связи. Вся конфигурация $Si—Mu(H) + e^-$ помещена в моновакансию соответствующей решетки. Вакансионная модель правильно воспроизводит знаки и порядок величин СТВ констант A_s и A_p , однако

не в состоянии обеспечить пару эквивалентных Si-атомов в рассматриваемой системе.

Позже *BC*-модель была развита в *BC*-модель с релаксацией [10], в которой Si-атомы, ближайшие к мюону, могли симметрично раздвигаться (в работе [10]

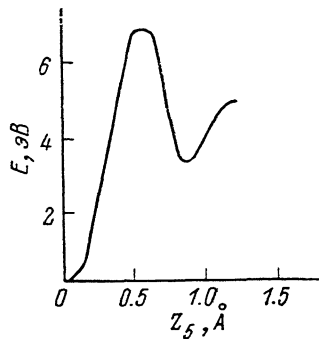
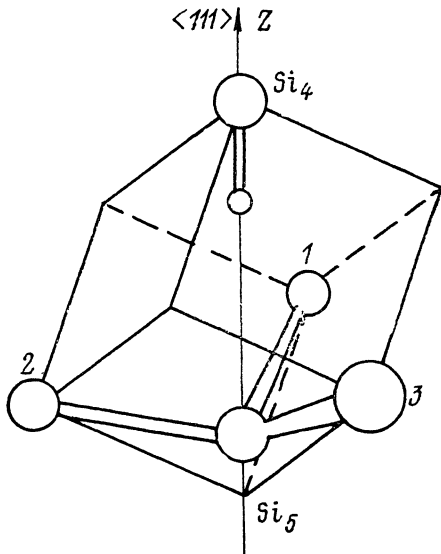


Рис. 1. Общий вид кластера $Si_5H_{12}+H$, в котором атом Si (5) смещен в центр треугольника Si (1, 2, 3), а H-атом образует связь Si (4)—H.

12 атомов H, насыщающих внешние связи атомов, не показаны для простоты.

Рис. 2. Зависимость полной энергии $E(Z_5)$ кластера Si_5H_{12} от Z_5 -координаты Si (5)-атома.

величина сдвига выбрана равной 0.5 \AA для каждого из Si-атомов). В таком случае исходная валентная Si—Si-связь разрывается, и Mu-атом может образовать Si—Mu-молекулу на одном из этих Si-атомов, оставляя неспаренную орбиталь e^- на другом Si-атоме исходной пары. Поскольку молекула Si—Mu может образоваться на любом из двух Si-атомов, возможны переходы вследствие туннелирования из одной конфигурации в другую с частотами $\sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$, что намного выше всех характерных СТВ частот в системе. Это обстоятельство приводит к тому, что в течение одного периода СТВ в системе электрон—мюон действие на последний каждого из атомов Si-пары оказывается одинаковым (динамическое восстановление симметрии). Таким способом обеспечивается эквивалентность обоих Si-атомов в системе.

Достаточно сходный сценарий, включающий периодические туннельные переходы между двумя эквивалентными конфигурациями, предлагается и в нашей работе, представляющей обобщенную модель Mu^* -центра, основные результаты которой опубликованы ранее в [11].

2. Все расчеты в данной работе выполнены с использованием *ab initio* неограниченной процедуры Хартри—Фока наряду с дискретновариационным методом $X_\alpha (DV-X_\alpha)$ [12], который неоднократно использовался ранее для определения ряда параметров различных полупроводниковых материалов [13]. Решеточные свойства в таких расчетах представлены кластером $Si_5H_{12}+H$ конечных размеров (рис. 1), который имеет вид тетраэдра с атомом Si (5) в центре и атомами Si (1, 2, 3, 4) в вершинах, удаленных от центра каждый на 2.35 \AA

(расстояние между ближайшими соседями в жесткой решетке кремния). Внешние неспаренные орбитали каждого из Si (1, 2, 3, 4) насыщены двенадцатью H-атомами. В систему входит также дополнительный H-атом, выполняющий роль Mu-атома в Mu*-центре. Как следует из работы [14], где специально сравнивались результаты расчетов полной энергии и параметров СТВ системы, выполненных для аналогичного малоатомного кластера, с результатами тех же расчетов на 27-атомном кластере, разница в обоих случаях не превышает 20%. В том, что построенный таким способом «минимальный» кластер $\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{H}$ воспроизводит основные черты системы с достаточной точностью, можно убедиться (см. [15]), вычисляя электрический заряд Q , передаваемый на атомы Si (1, 2, 3, 4) от следующей координационной сферы — 12 H-атомов. Этот заряд оказался равным всего $-0.04 e^-$, что отражает достаточно слабое влияние на систему следующих координационных сфер.

3. Анализ начинаем с неполной конфигурации Si_5H_{12} без дополнительного H-атома внутри системы. Выберем ось Z вдоль того из $\langle 111 \rangle$ направлений, которое проходит через атом Si (4), для определенности. Передвигая атом Si (5) вдоль этой оси Z в сторону плоскости Si (1, 2, 3) и фиксируя при этом Si (1, 2, 3, 4) и, разумеется, 12 H-атомов, будем вычислять полную энергию E такой системы как функцию Z_5 координаты Si (5)-атома. Результаты соответствующего расчета приведены на рис. 2 в виде графика $E(Z_5)$, который имеет вид немонотонной кривой с двумя минимумами. Первый из этих минимумов ($Z_5=0$) — более глубокий — отвечает положению Si (5) строго в центре тетраэдра, т. е. основному состоянию системы Si_5H_{12} с полной симметрией T_d и sp^3 -схемой гибридизации Si (5) с Si (1, 2, 3, 4). Второй минимум ($Z_5=0.9 \text{ \AA}$) на той же кривой $E(Z_5)$ расположен выше основного на $\sim 3 \text{ эВ}$ и представляет собой второе устойчивое состояние системы (возмущенной), которое отвечает положению Si (5) вблизи центра треугольника Si (1, 2, 3). В этом случае симметрия всей системы понижается до C_{3v} , вместо первоначальной T_d , а sp^3 -гибридизация атома Si (5) заменяется на sp^2 . Более строгий расчет энергии второй конфигурации показывает, что точное достижение соответствующего минимума на кривой $E(Z_5)$ требует небольшого симметричного растяжения треугольника Si (1, 2, 3) и удаления атома Si (4) от его исходного положения еще на 0.2 \AA вдоль оси Z . В таком случае полное расстояние Si (4)—Si (5) в новой конфигурации возрастает до 3.41 вместо первоначального 2.35 \AA . Подобная конфигурация хорошо известна в физике твердого тела и называется неразделенной парой Френкеля или полувакансией. В случае образования полувакансии в решетке алмазного типа, как мы видим, разорванной оказывается лишь одна из четырех валентных связей [Si (4)—Si (5)-связь] вместо разрыва всех четырех связей при образовании обычной пары Френкеля. Этим же, по-видимому, объясняется и достаточно низкий энергетический барьер $\sim 7 \text{ эВ}$ (рис. 2) вместо двух-трех десятков эВ при образовании обычной пары Френкеля.

4. Зафиксировав образованную выше конфигурацию полувакансии, возвратим в нее удаленный ранее H-атом. Будем передвигать этот H-атом вдоль той же оси Z , определяя вновь полную энергию системы (теперь уже кластера $\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{H}$) в зависимости от положения H-атома на оси Z . Результаты соответствующего вычисления представлены на рис. 3 в виде графика $E(Z_H)$, который также представляет немонотонную кривую с двумя минимумами в интервале Si (4)—Si (5), причем один из минимумов глубже другого на 0.3 эВ . Из расчета следует, что эти минимумы удалены на расстояния $d_1=1.53$ от Si (4)- и $d_2=1.60 \text{ \AA}$ от Si (5)-атомов соответственно. Поскольку стандартная длина Si—H-связи известна и составляет (в силане) $1.47-1.53 \text{ \AA}$, можно заключить, что каждый из минимумов кривой $E(Z_H)$ отвечает образованию валентной связи либо на Si (4)-, либо на Si (5)-атоме, а вся $E(Z_H)$ -зависимость в целом представляет потенциальную энергию системы относительно смещений H-атома вдоль оси Z . Из большей глубины Si (4) следует также, что образование Si (4)—H-связи должно быть энергетически более выгодным, при этом на Si (5) остается неспаренная орбиталь e^- , обеспечивающая СТВ в системе. Расчет СТВ дает в применении к Mu-атому вместо H-атома значение константы A_s , равное -8 МГц, достаточно близкое к экспериментальному значению -67.3 МГц (знак минус обязан обменному взаимо-

действию неспаренной e^- -орбитали с валентной парой молекулы Si—Mu; подробнее о механизме СТВ см. [6, 7]).

Наряду с полувакансионной конфигурацией тем же методом $DV-X_\alpha$ на таком же кластере $Si_5H_{12}+H$ были повторены расчеты полной энергии $E(Z_H)$ в конфигурации, отвечающей BC-модели с релаксацией, причем в качестве эквивалентных выбирались Si (4)- и Si (5)-атомы. На рис. 4 приведены результаты этих расчетов для значений Z_H вблизи одного из минимумов соответствующей кривой $E(Z_H)$. Верхняя зависимость $E(Z_H)$ (рис. 4) отвечает сдвигу каждого из Si (4)- и Si (5)-атомов на 0.8 \AA от исходного положения, нижняя (рис. 4) — на 0.5 \AA , из чего следует, что умеренный сдвиг Si-атомов энергетически выгоднее, чем сильный сдвиг. Кроме того, данный расчет еще раз демонстрирует совпадение результатов, полученных методом $DV-X_\alpha$, с результатами других работ (и прежде всего работы [10]).

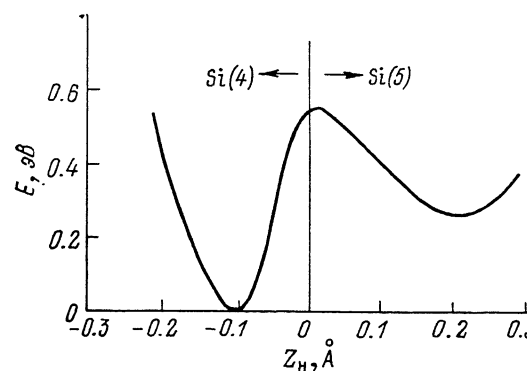


Рис. 3. Зависимость полной энергии $E(Z_H)$ кластера $Si_5H_{12}+H$ от Z_H -координаты H-атома [атом Si (5) сдвинут в центр треугольника Si (1, 2, 3)].

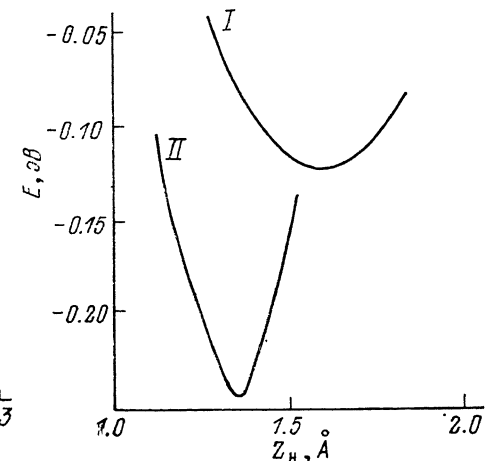


Рис. 4. Зависимость полной энергии $E(Z_H)$ кластера $Si_5H_{12}+H$ в модели релаксированной BC-связи.

Вблизи одного из минимумов $E(Z_H)$: на верхней кривой I каждый из Si (4)- и Si(5)-атомов сдвинут на 0.8 \AA , на нижней кривой II каждый сдвинут на 0.5 \AA .

Возвращаясь вновь к рис. 3, отметим, что наличие барьера даже при несимметричной форме кривой $E(Z_H)$ открывает возможность туннелирования H-атома от Si (4) к Si (5) и обратно. Однако в этом случае несимметричной кривой $E(Z_H)$ доля времени, проводимого H-атомом в более мелкой яме вблизи Si (5), должна быть, вообще говоря, меньше, чем время, проводимое в более глубокой яме вблизи Si (4). Поэтому в такой модели даже при наличии туннелирования оба состояния к мюону Si-атома не могут считаться полностью эквивалентными.

С целью симметризации системы следует вновь обратиться к неполному кластеру Si_5H_{12} , добавив туда еще 3 атома Si (6, 7, 8) взамен 3-х H-атомов, насыщающих внешние связи Si (4). На рис. 5 показаны две эквивалентные конфигурации с полувакансией, отвечающие такому расширению исходного кластера. В одной из них полувакансия обязана сдвигу атома Si (5) в центр треугольника Si (1, 2, 3), когда Si (4)-атом остается на месте с образованием Si (4)—H-связи. Во второй конфигурации Si (4) сдвинут в центр треугольника Si (6, 7, 8), а на месте остается Si (5) и образуется Si (5)—H-связь. Физическое состояние системы должно отвечать линейной комбинации двух таких конфигураций с равными коэффициентами. Во временном формализме такой картине соответствует периодическое опрокидывание системы с переходами из 1-й конфигурации во 2-ю и обратно. В случае такого периодического процесса время, проводимое системой в каждой из конфигураций, должно быть строго одинаковым. В качестве грубой оценки частоты переходов из 1-й конфигурации во 2-ю можно восполь-

зываются величиной инверсионного расщепления в молекуле аммиака NH_3 (см., например, [16]), которая равна $2 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-1}$. По-видимому, эта частота не изменится существенно после добавления в систему легкой компоненты (атомов H или Mu), которая теперь будет периодически с равной вероятностью образовывать связь Si (4)—H или Si (5)—H. Очевидно, что в таком динамическом варианте предложенной модели с полувакансией оба соседних с мюоном Si-атома оказываются полностью эквивалентными.

5. Рассмотрим, наконец, вопрос о возможном способе образования Mu^* -центра в полувакансии. Ввиду крайне низкой концентрации готовых вакансий и полувакансий ($\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$) в сверхчистом кремнии при азотных температурах невозможно объяснить высокую вероятность образования Mu^* -центров ($\sim 50\%$) на этих готовых дефектах. Не останавливаясь также на уже отвергнутых в ряде работ возможностях образования полувакансии «на лету» при торможении имплантируемого мюона, рассмотрим принципиально иной механизм. Так как время термализации мюона в конденсированных средах не превышает 10^{-11} с , а время радиационного девозбуждения атома водорода или мюония $2p \rightarrow 1s$ составляет 10^{-9} с (см., например, [17]), то термализованная система μ^+e^- , обра-

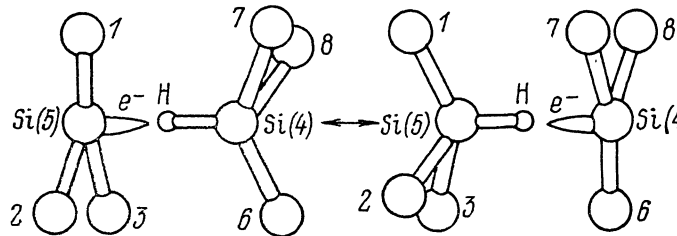


Рис. 5. Две эквивалентные конфигурации с полувакансией, где в соответствующий локальный минимум сдвинут атом Si (5) и атом Si (4).

зующаяся при этом, может оказаться не в основном состоянии $1s$, а в одном из возбужденных состояний (например, $2s$ - или $2p$ -состоянии). Тогда переход в основное состояние $2p \rightarrow 1s$ в системе μ^+e^- может произойти либо через обычный радиационный механизм с образованием долгоживущего нормального мюония (μ^+e^- -система в основном $1s$ -состоянии), либо в результате безрадиационного перехода с передачей возбуждения без передачи импульса одной из локальных мод решетки (например, перенос одного из атомов Si (4) или Si (5) в соответствующий локальный минимум). При этом именно отсутствие импульса у перенесенного атома делает образование полувакансии более выгодным по сравнению с образованием обычной пары Френкеля. Одновременно образуется Si (4)—H- или Si (5)—H-связь и происходит их взаимозамена из-за периодических переходов в системе.

Предложенная выше обобщенная микроскопическая модель аномального мюония Mu^* и AA9 -центра в кремнии (и остальных элементарных полупроводниках) представляет систему $\text{Si}-\text{Mu}(\text{H})+e^-$, образованную в полувакансии решетки кремния и включающую положительные свойства и BC -модели (пара эквивалентных Si-атомов), и вакансионной модели (правильные знаки и порядок величин СТВ констант). Основные количественные результаты получены численным способом с помощью неограниченного метода Хартри—Фока в сочетании с процедурой $DV-X_\alpha$, выполненной на «минимальном» кластере $\text{Si}_5\text{H}_{12}+\text{H}$. Несмотря на крайнюю ограниченность выбранного кластера, полученные результаты представляются достаточно надежными. Физически это объясняется достаточно сильной локализацией электронной компоненты в такой системе. Кроме того, переход к кластерам большего размера убеждает в устойчивости полученных результатов. К сожалению, невозможно в рамках используемой вычислительной схемы выполнить расчеты по образованию системы и динамике ее «опрокидывания», поскольку туда входят неадиабатические члены, не содержащиеся в используемом $DV-X_\alpha$ -методе. В будущем авторы надеются выполнить расчеты по энергетике и СТВ на кластерах большего размера.

- [1] Pat terson B. D. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 69.
- [2] Горелкинский Ю. В., Невинный Н. Н. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 76. В. 1. С. 105.
- [3] Kiefl R. F., Celio M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 224.
- [4] Белоусов Ю. В., Горелкин В. Н., Смилга В. П. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. P. 629.
- [5] Cox S. I. J., Symons M. C. B. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 126. P. 516.
- [6] Самойлов В. М. // Препринт ИТЭФ-84-153. М., 1984.
- [7] Sahoo N., Mishra K. C., Das J. P. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 126. P. 1506.
- [8] Самойлов В. М. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. В. 2. P. 234.
- [9] Барсов С. Г., Гегалов А. П. и др. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 2198.
- [10] De Leo G. G., Dorogi M. J., Fowler W. B. // Phys. Rev. 1988. V. B38. P. 7520.
- [11] Myakenkaya G. S., Gutsev G. L., Obukhov Yu. V., Samoylov V. M. // Preprint ITEP-88-127. М., 1988.
- [12] Gutsev G. L., Levin A. A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 51. P. 452.
- [13] Мьякенькая Г. С., Гуцев Г. Л. // ФТП. 1988. Т. 22. С. 1153.
- [14] Sahoo N., Sulaiman S. B., Mishra K. C., Das J. P. // Phys. Rev. 1989. V. B39. P. 13389.
- [15] Gutsev G. L., Myakenkaya G. S. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 156. P. 319.
- [16] Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Квантовая механика. Т. 6. М., 1966.
- [17] Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., 1960.

Отделение института химической
физики АН СССР
Черноголовка

Получена 15.08.1990
Принята к печати 28.01.1991