

05:06:07

Электронная структура нейтрального примесного комплекса кремний–вакансия в алмазе

© С.С. Моливер

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия
e-mail: moliver@sv.uven.ru

(Поступило в Редакцию 24 апреля 2003 г.)

Квантово-химическим методом открытой электронной оболочки с параметризацией INDO рассчитана модель квазимолекулярной расширенной ячейки для примесного комплекса $[\text{Si}-\text{V}]^0$ в алмазе. Показано, что основное спин-триплетное состояние комплекса подвержено туннельному (не ян-теллеровскому) расщеплению, связанному с нецентральным сдвигом атома Si вдоль тригональной оси полносимметричной атомной конфигурации \mathbf{D}_{3d} . Поэтому комплекс, являясь источником электронного парамагнитного резонанса $KUL1S = 1$, может оказаться и известным оптическим 1.68-eV центром с характерным $\approx \text{meV}$ расщеплением бесфонной линии. Внутрицентровое оптическое возбуждение происходит с заполненного орбитального дублета, локализованного на Si, на орбитальный дублет, локализованный на трех из шести соседних к Si атомах углерода, и имеет мультиплетную структуру.

Введение

Примесный комплекс кремний–вакансия (V) был идентифицирован в алмазе в [1]. После исследования тонкой структуры его оптического поглощения и люминесценции (за ним закрепилось спектроскопическое обозначение 1.68-eV центр по линии бесфонного электронного перехода 737 nm), были выявлены энергии расщепления 0.20 meV и 1.07 meV, характерные для туннельного поведения или динамического эффекта Яна–Теллера [2], хотя и спин-орбитальное взаимодействие [3] нельзя исключить как возможную причину расщепления. Экспериментальных данных, позволяющих определить симметрию центра, пока нет, измерения времени жизни его возбужденного состояния позволяют лишь косвенно судить о структуре его ближайшего окружения в алмазных пленках [4,5].

В оптических спектрах CVD-пленок алмаза (осажденных на подложку из паров химических соединений) 1.68-eV центр — один из основных. Но является ли он же еще и „ $S = 1$ центром“, где S — полный спин локализованных электронов, пока не доказано, не смотря на теоретические и экспериментальные усилия. С помощью расчета по методу функционала плотности [6] предсказано, что в нейтральном зарядовом состоянии $[\text{Si}-\text{V}]^0$ комплекс является спин-триплетным, т.е. $S = 1$ центром. Измерения оптического поглощения и люминесценции параллельно со спектроскопией электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [7] лишь недавно привели к установлению двух характерных для него сигналов с измеренными главными значениями тензоров спинового гамильтониана [8]: это сигнал $KUL1$ ($S = 1$, C_{3v}) для нейтрального состояния и $KUL8$ ($S = 1/2$) для состояния с зарядом -1 . На основании того же расчета [6] предполагается, что $[\text{Si}-\text{V}]^0$, будучи полносимметричным \mathbf{D}_{3d} и орбитально невырожденным ${}^3A_{2g}$, не может

иметь расщепления в оптическом возбуждении, т.е. не является 1.68-eV центром. В зарядовом же состоянии -1 и энергия оптического перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^2E_u$ по расчету [6] близка к 1.68 eV, и эффект Яна–Теллера имеет место, из чего заключается, что $[\text{Si}-\text{V}]^-$ может быть 1.68-eV центром.

Постановка задачи

Объясним экспериментальные свойства $[\text{Si}-\text{V}]$, вычислив синглет-триплетное расщепление и структурные барьеры квантово-химически — по методу молекулярных орбиталей (MO) в ограниченном приближении открытой электронной оболочки ROHF с полуэмпирической параметризацией INDO [9]. Формально расчет электронной и атомной структуры этого комплекса весьма близок к задаче о дивакансии [10] (рис. 1, a).

1. Полносимметричное состояние \mathbf{D}_{3d} получается, когда примесный атом Si помещен в седловую точку миграции вакансии, так что центр можно назвать „Si-полувакансия“; то же самое имеют в виду, обозначая комплекс [8] таким способом: VSiV .

2. При наличии шести оборванных связей атомов углерода и четырех кремния получается (как и с помощью других методов расчета и моделей дефекта, например [6]) открытая электронная оболочка e_g^2 с коэффициентами ROHF (см. таблицу). Эти коэффициенты входят в самосогласованный расчет полной энергии термов или диагональных слэтеровских сумм E'' по методу открытой оболочки [10].

3. В итоге альтернатива для основного состояния $[\text{Si}-\text{V}]^0$ такова: а) либо имеет место эффект Яна–Теллера для бесспинового электронного дублета и симметрия центра понижается до C_{2h} с расщеплением двукратно вырожденных состояний; б) либо обменное взаимодействие двух электронов открытой оболочки

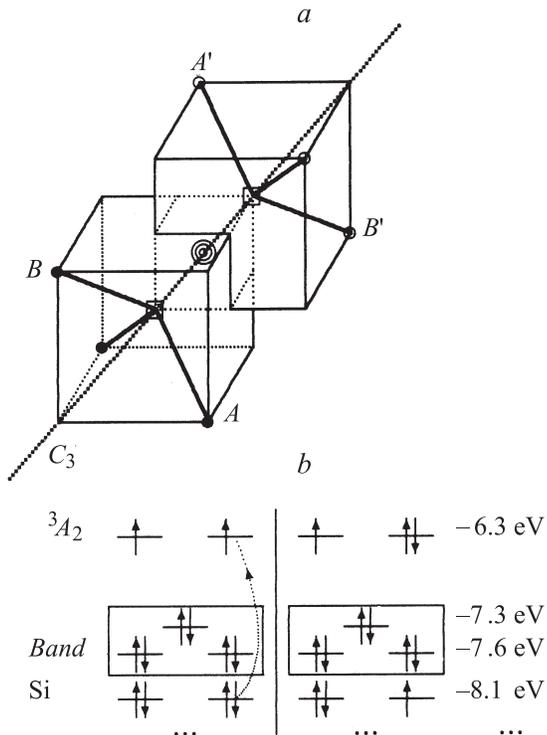


Рис. 1. *a* — структура комплекса: атомы углерода — кружки, их отсутствие в кристаллических узлах — квадраты, атом Si — концентрические кружки вблизи седловой точки миграции из одного пустого узла (полувакансия) в ближайший (вторая полувакансия) вдоль выделенной тригональной оси [111]; *b* — схема оптического внутрицентрового возбуждения, которая по количеству соответствует поглощению и люминесценции при 1.68 eV.

Мультиплетная структура и коэффициенты наполовину заполненной открытой оболочки с двукратным вырождением [10].

e_g^2, e_u^2	e^2	e_g^2, e_u^2		A_T	A_K	A_I
D_{3d}	C_{3v}, D_3	S_6				
${}^3A_{2g}$	3A_2	3A_g	$e'e''\alpha\alpha, e'e''\beta\beta,$ $\frac{1}{\sqrt{2}}e'e''(\alpha\beta + \beta\alpha)$	1	2	0
		1A_g	$\frac{1}{\sqrt{2}}e'e''(\alpha\beta - \beta\alpha)$	1	-2	-4
${}^1A_{1g}$	1A_1		$\frac{1}{\sqrt{2}}(e'e' + e''e'')\alpha\beta$	0	-2	0
		1E_g	$e'e'\alpha\beta, e''e''\alpha\beta$	0	0	2
1E_g	1E		$\frac{1}{\sqrt{4}}[(e'e' - e''e'')\alpha\beta \pm$ $\pm e'e''(\alpha\beta - \beta\alpha)]$	$\frac{1}{2}$	0	0
		E_1''	$\frac{1}{3}({}^1A_g + 2 \cdot {}^1E_g)$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	0
		E_2''	$\frac{1}{6}({}^1A_g + 2 \cdot {}^1E_g + 3 \cdot {}^3A_g)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0

Примечание. Орбитали-партнеры двумерных представлений в детерминантах Слэтера обозначены e' и e'' , α и β — базисные спиновые функции.

столь велико, что орбитальное вырождение снимается и основное состояние — полносимметричный спиновый триплет ${}^3A_{2g}$; с) либо атом Si сдвигается вдоль тригональной оси с понижением симметрии до C_{3v} , но с сохранением вырождения открытой оболочки (нецентральное положение [11]).

Расчет мультиплетной структуры

Для моделирования использована 31-атомная квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка (КРЭЯ). Основным результатом вычислений — самосогласованные энергии многоэлектронных термов (см. таблицу) — приведен на рис. 2. Равновесная релаксация шести ближайших соседей кремния очень мала 0.04–0.05 Å и зависит от терма (${}^1A_{1g}$, 1E_g , ${}^3A_{2g}$), что объясняется большим ковалентным радиусом примесного Si и жесткостью кристаллических связей алмаза. Молекулярные орбитали открытой оболочки складываются целиком из шести оборванных связей углерода, т.е. примесь Si

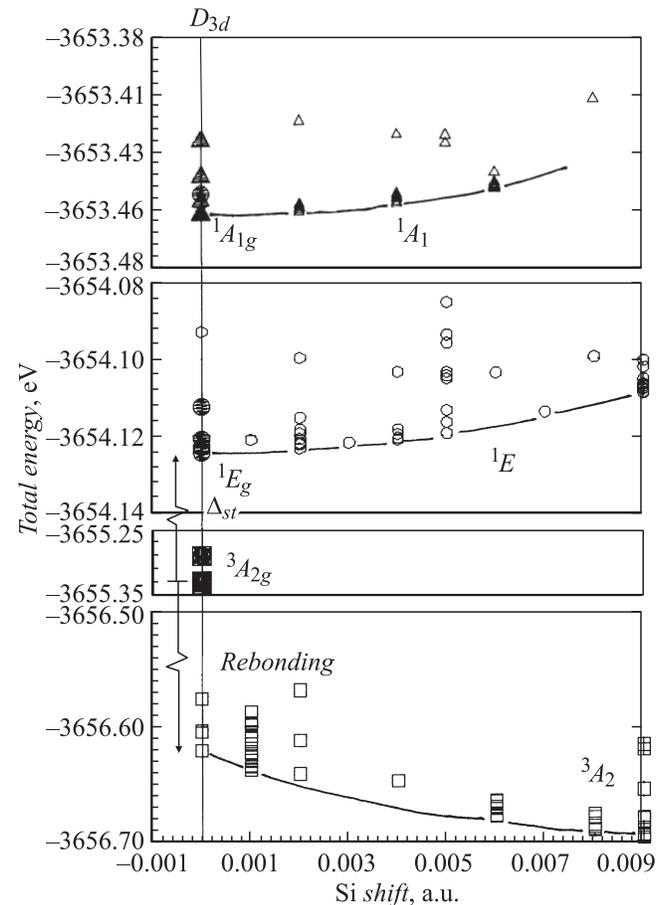


Рис. 2. Мультиплетная структура центра. По горизонтали — смещение Si вдоль тригональной оси (относительные единицы следует умножить на 6.3 для перевода в Å). Показаны этапы поиска минимума энергии при релаксации троек атомов углерода к Si и к полувакансиям. Энергии полносимметричной конфигурации показаны более крупными и темными значками.

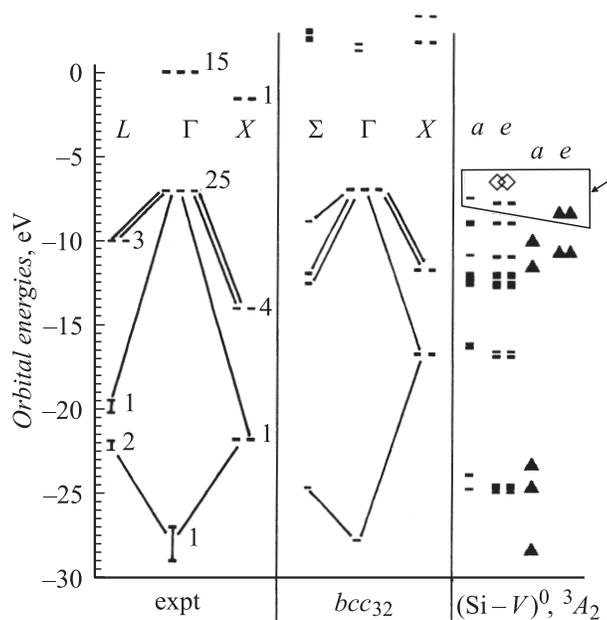


Рис. 3. Одноэлектронные спектры центра и бездефектного кристалла: expt — экспериментальные данные для алмаза, bcc32 — расчет 32-атомной КРЭЯ $\{\Gamma + 12\Sigma + 3X\}$ алмаза [12]. Линии соединяют энергии, принадлежащие одной валентной зоне. Треугольники — орбитали, связывающие Si с кристаллом; ромбы — орбитали открытой оболочки, обведены орбитали для схемы рис. 1, b.

является акцептором в химическом смысле, забирая в валентную зону 8 из 10 электронов оборванных связей; соответствующие резонансные уровни, содержащие не менее 10% (по плотности) атомных орбиталей (АО) Si, помечены треугольниками на электронном спектре валентных состояний (рис. 3).

Рис. 2 показывает мультиплетную структуру в зависимости от нецентрального положения примесного Si, когда он сдвигается вдоль тригональной оси в сторону трех ближайших соседей: на языке квантовой химии это резонансное связывание с понижением симметрии $D_{3d} \rightarrow C_{3v}$. Полные энергии минимизированы путем релаксации этих трех соседних атомов углерода к „своей“ полувакансии, а затем других трех, от которых атом Si удаляется.

В полностью симметричной атомной конфигурации низший терм спин-триплетный: ${}^2A_{2g} \approx {}^1E_g - 1.2 \text{ eV}$. Как и в расчетах других вакансионных центров (вакансия, дивакансия), величина синглет-триплетного расщепления Δ_{st} завышена из-за меньшей корреляционной энергии у спин-триплетного состояния, чем у синглетных в рамках метода МО. У центра с такой же симметрией полувакансии [12] $\Delta_{st} \approx 1.5 \text{ eV}$, что можно считать критическим значением для точности данного метода по отношению к системе оборванных связей в алмазе. В расчетах по методу функционала плотности корреляционная энергия имеет систематическую погрешность с другим знаком,

именно в этом основная причина расхождения между расчетным $\Delta_{st} \approx 1.2 \text{ eV}$, показанным на рис. 2, и найденным по методу функционала плотности [6] 0.25 eV . Другие причины связаны с параметризацией и моделью; в частности, кластерная модель [6] представляет зонные состояния, в которые погружен точечный дефект, иначе, чем модель КРЭЯ данной работы.

Оба подхода приводят к выводу о полном спине $S = 1$ основного состояния, но об истинной величине Δ_{st} может свидетельствовать только эксперимент, например, предложенный в конце работы. Однако главное отличие ограниченного метода Хартри–Фока для открытой оболочки ROHF от расчетов с нарушением спиновой симметрии, когда многоэлектронное состояние не является собственной функцией квадрата полного спина, а именно таков метод спин-поляризованного функционала плотности [6], проявляется в другом.

Эффект переключения связей

Уже при небольшом сдвиге атома Si в нецентральное положение энергия спин-триплетного терма скачком уменьшается на 1.3 eV , как показано стрелкой на рис. 2, а у синглетных термов никакого скачка нет. Такая „нестабильность“ полностью симметричной атомной конфигурации не связана ни с эффектом Яна–Теллера (терм ${}^3A_{2g}$ орбитально невырожден), ни с изменением типа заполнения открытой оболочки [12,13]. Это — эффект переключения химических связей (rebonding) [11], который находит объяснение в рамках метода открытой оболочки.

В полностью симметричной атомной конфигурации только МО a_{1g} , a_{2u} и e_u содержат вклад атомных орбиталей Si и связывают его с алмазом. Уже при небольшом сдвиге Si в нецентральное положение C_{3v} снимается „запрет“ на участие АО Si ($3s$, $3p$) во всех связывающих МО, кроме a_2 , в том числе в МО открытой оболочки e . Карты электронной плотности показывают значительную разницу в структуре открытой оболочки термов с разным спином при нецентральном положении Si: если у 3A_2 она состоит из трех оборванных связей атомов углерода, от которых Si удаляется, то у 1E остается почти такой же, как при центральном положении, состоящей из всех шести оборванных связей углерода. Для спин-триплетного терма снятие запрета на вклад АО Si в молекулярных орбиталях открытой оболочки при переходе от ${}^3A_{2g}$ к 3A_2 около 3% плотности приходится на АО Si после самосогласования — оказывается энергетически выгодным. Напротив, для спин-синглетного терма снятие запрета на участие АО Si в молекулярных орбиталях открытой оболочки при переходе от 1E_g к 1E не дает энергетической выгоды и самосогласование приводит к очень малому вкладу АО Si в МО открытой оболочки — около 0.01% плотности, т.е. МО полностью симметричной атомной конфигурации непрерывно без переключения

химических связей переходят в МО нецентральной конфигурации, нет и скачка полной энергии.¹

Приближение одной открытой оболочки [13] дает формальное объяснение скачка энергии при переходе в нецентральное положение у одного из термов мультиплета $ROHF$. Поскольку симметрия накладывает запрет на участие орбиталей Si в открытой оболочке e_g^2 , а для триплетного терма полносимметричной атомной конфигурации такое участие энергетически выгодно, то корреляционная поправка от электронных конфигураций с участием АО Si, например, от e_u^2 у триплетного терма больше, чем у спин-синглетных. Таким образом, эффект переключения химических связей для нецентральных примесей в полупроводниках может быть описан не только на эмпирическом уровне (зависимостью отдельных вкладов в полную энергию от межатомных расстояний) [11], но и с помощью конфигурационного взаимодействия по методу МО.² В итоге основное состояние центра — спиновый триплет $^3A_2(C_{3v})$, отделенный от спин-синглетного состояния более чем на 2.5 eV, и ЭПР спектр KUL1 [8] может быть отнесен к основному состоянию комплекса $[Si-V]^0$.

Туннельные барьеры атомной конфигурации

Адиабатическое поведение всех термов при нецентральном положении Si показывает, что их энергии стабилизации чрезвычайно малы и могут быть охарактеризованы как туннельные барьеры. Уже при небольших сдвигах Si, $\approx 0.01 \text{ \AA}$ полная энергия изменяется незначительно и стабилизируется, когда релаксация той тройки атомов углерода, с которой Si сближается, уменьшается примерно на такую же величину, а другой соседней тройки примерно на нее увеличивается. В пределах погрешности квантово-химического расчета можно утверждать, что не центральное положение стабилизирует полную энергию центра в триплетном состоянии. Утверждать же, что такой сдвиг не стабилизирует полную энергию синглетных состояний, как показывает

¹ Разное поведение синглетного и триплетного термов качественно объясняет правило Хунда. Электроны триплетного терма занимают одно и то же пространство, поэтому даже небольшая добавка АО орбиталей Si к их молекулярным орбиталям позволяет их совместной плотности варьироваться сильнее и, следовательно, уменьшить корреляционную энергию. Процедура самосогласования приводит к перекачке АО Si из валентных МО в открытую оболочку, что и проявляется как эффект переключения связей. В синглетном же терме электроны пространственно разделены, их плотность в центре минимальна и введение туда дополнительных АО Si не дает выигрыша в энергии корреляции.

² Эффект переключения — это не только характеристика поведения примесного атома, но и свойства метода расчета: сигнал о том, что корреляционная поправка к разным термам имеет разное значение. Ясно, что сигнал есть только при соблюдении в расчете спиновой и орбитальной симметрии и отсутствует при использовании спин-поляризованного функционала плотности с общей для всех термов процедурой самосогласования [6].

на рис. 2, вряд ли можно, но в любом случае энергетические барьеры малы, поэтому соответствующие сдвиги могут активироваться термически и приводить к туннельному расщеплению всех термов.

Адиабатическое поведение спин-триплетного состояния не удалось проследить до конца, поскольку при больших сдвигах Si, чем на рис. 2, меняется число соседей при обрезании решеточного суммирования и полная энергия испытывает скачок, сравнимый с малой энергией стабилизации. Но по характеру адиабатической кривой ясно, что стабилизация достигается при сдвиге $\approx 0.06 \text{ \AA}$.

Не выявляет стабилизации энергии и моделирование ян-теллеровской моды дисторсии $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$ синглетного состояния 1E_g , которая, как и в случае дивакансии, спаривает оборванные связи атомов углерода.

Такое поведение согласуется с моделью динамического туннелирования [2] 1.68-eV центра между двумя атомными конфигурациями, когда Si сдвинут либо к одной, либо к другой тройке атомов углерода.

Обсуждение результатов и выводы

Главный результат данной работы: основное спин-триплетное состояние комплекса в нейтральном зарядовом состоянии подвержено туннельному (не ян-теллеровскому) расщеплению, связанному с нецентральным положением атома Si на тригональной оси полносимметричной атомной конфигурации D_{3d} . Поэтому $[Si-V]^0$ может быть оптическим 1.68-eV центром с характерным $\approx meV$ расщеплением бесфононной линии [2]. Спиновый триплет 3A_2 по расчету настолько ниже по энергии, чем спиновый синглет 1E_g , что можно утверждать, что основное состояние центра спин-триплетное, несмотря на возможные возмущения из-за соседних дефектов решетки, упругих напряжений и близости поверхности в CVD-пленках алмаза. Таким образом, табулированные спектры, оптический 1.68 eV и ЭПР KUL1 [8], могут иметь единый источник — комплекс $[Si-V]^0$.

Возможно, этот вывод и не противоречит расчету по методу функционала плотности [6], в котором сочли достаточным доказать, что центральное положение Si выгоднее позиции замещения в одном из вакантных узлов (рис. 1, a). Качественное сходство с этим расчетом обнаруживается не только в том, что основное состояние нейтрального комплекса — спиновый триплет, но и в том, что ответственными за внутрицентровой оптический переход 1.68 eV оказываются локализованные на Si заполненные молекулярные орбитали. Рис. 1, b показывает основной вклад, согласно данному расчету, в низшие одночастичные возбуждения комплекса в нейтральном состоянии: перенос электрона показан стрелкой между открытой оболочкой e , переходящей в e_g при центральном положении Si, и сильно локализованной на Si оболочкой, тоже e , но переходящей в e_u при центральном положении. Две оболочки, резонансных с

переходом, с пометкой band являются зонными, так как они делокализованы. Их участием во внутрицентровом переходе можно пренебречь и оценить энергию перехода по разности орбитальных энергий на концах стрелки в ≈ 1.8 eV. За счет участия в одноэлектронном возбуждении других состояний, в первую очередь локализованных (треугольники на рис. 3), энергия перехода уменьшится. В отличие от случая замкнутой оболочки найти собственную энергию перехода методом ΔSCF [10] в данной задаче затруднительно, однако и без этого ясно, что согласие с оптическим спектром 1.68 eV имеется. Оптический переход с участием МО того же происхождения, что и данной работе (открытая оболочка e_g заполненная e_u), рассчитан методом функционала плотности [6], но только для состояния $[\text{Si}-V]^-$. Этот переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2E_u$ и был предложен как ответственный за оптический спектр 1.68 eV (переход неполяризован).

Схема оптического возбуждения на рис. 1, b подразумевает, что переход имеет мультиплетную структуру: ${}^3A_2^*, {}^3E^* \rightarrow {}^3A_2$. Таким образом, измерения поляризации спектра 1.68 eV могли бы разрешить вопрос о его зарядовом состоянии. Кроме того, систему линий центра (737, 756, 767 nm и далее) считают фоновыми повторениями [4], что не отвечает на вопрос, почему в спектре нет кратных повторений (обертонов) даже у такой интенсивной линии, как 767 nm, которой приписан фон 515 cm^{-1} . Не подтверждено и предположение, что этот фон свидетельствует о наличии пары Si-Si в составе центра.

Наконец, сделаем выводы относительно синглетных термов нейтрального комплекса. Дипольно запрещенный оптический внутрицентральный переход ${}^1E_g \rightarrow {}^1A_{1g}$ найден равным ≈ 0.7 eV (рис. 2). Измерение оптически стимулированного ЭПР или ИК-поглощения, то есть при засветке, создающей неравновесную заселенность термина 1E_g , может оказаться удобным средством дальнейшего изучения самого центра. В частности, для дальнейшего прогресса электронной теории дефектов в алмазе желательно установить величину синглеттриплетного расщепления в нейтральном зарядовом состоянии и выявить возможную роль спин-синглетного орбитального дублета в оптическом переходе 1.68 eV.

Работа поддержана государственной научно-технической программой „фуллерены и атомные кластеры“.

Список литературы

- [1] Вавилов В.С., Гунциус А.А., Конорова Е.А. // Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука, 1985. 120 с.
- [2] Clark C.D., Kanda H., Kijlawi I., Sittas G. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 23. P. 16 681–16 688.
- [3] Serrano J., Cardona M., Ruf T. // Solid State Commun. 2000. Vol. 113. P. 411–414.
- [4] Gorokhovskiy A.A., Turukhin A.V., Alfano R.R., Phillips W. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. N 1. P. 43–45.

- [5] Turukhin A.V., Liu C.-H., Gorokhovskiy A.A., Alfano R.R., Phillips W. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 23. P. 16 448–16 451.
- [6] Gross J.P., Jones B., Breuer S.J., Briddon P.R., Öberg S. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. N 14. P. 3041–3044.
- [7] Jakoubovskii K., Adriaenssens G.J. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. N 15. P. 10 174–10 182.
- [8] Jakoubovskii K., Stesmans A. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. N 19. P. 195 207.
- [9] Moliver S.S. // Fullerenes and Atomic Clusters. Book of abstracts. 5th Biennial Intern. Workshop IWFA C'2001. St. Petersburg: FIZINTEL, 2001. P. 314.
- [10] Моливер С.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 3. С. 404–410.
- [11] Pantelides S.T., Harrison W.A., Yndurain F. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. N 8. P. 6038–6040.
- [12] Моливер С.С. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 4. С. 655–664.
- [13] Моливер С.С. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 9. С. 1590–1594.