

УДК 541.12.012.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Г. АНДРИАНОВ, Ю. В. ОБУХОВ, В. Г. ФИРСОВ, В. И. ФИСТУЛЬ
О РАЗМЕРАХ АТОМА ВОДОРОДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ
И ДИЭЛЕКТРИКАХ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 21 V 1971)

При исследовании поведения μ^+ -мезонов в германии (¹) был идентифицирован атомарный мюоний. Кроме того, было обнаружено, что в германии (²) и кремнии (³) энергия сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов электрона и μ^+ -мезона уменьшается по сравнению с вакуумным значением. Это уменьшение энергии сверхтонкого взаимодействия эквивалентно увеличению радиуса боровской орбиты мюония в кремнии r_{Si} до 0,716 Å (³) и в германии r_{Ge} до 0,64 Å (²). Напомним, что радиус боровской орбиты мюония в вакууме $r_0 = 0,532$ Å.

Эти данные позволяют считать, что атомарный мюоний, а следовательно, и атомарный водород (по химическим и физическим свойствам атом мюония подобен атому водорода (⁴)) испытывают некоторое возмущение со стороны кристаллической решетки германия и кремния. Вместе с тем при исследовании мюония в кварце (SiO_2) и корунде (Al_2O_3) (⁵) было найдено, что мюоний с точностью до ошибок эксперимента сохраняет вакуумные размеры.

Сопоставляя значения r_0 и $r_{Ge, Si}$ с периодом кристаллической решетки a , который равен для германия и кремния 5,657 и 5,430 Å соответственно (⁶), нетрудно убедиться в выполнении неравенства

$$r_0 < r_{Ge, Si} < a_{Ge, Si}. \quad (1)$$

Левая часть неравенства (1) свидетельствует о наличии взаимодействия мюония с кристаллической решеткой. Существенно, однако, что это взаимодействие не может быть описано на основе микроскопической диэлектрической постоянной κ , ибо тогда, согласно (⁶),

$$r = r_0 \kappa / m^*, \quad (2)$$

(m^* — эффективная масса электрона), должно выполняться неравенство $r_{Ge, Si} > a_{Ge, Si}$, что противоречит правой части (1).

Вместе с тем поведение в решетке германия и кремния атомов лития, вакуумные размеры которого лишь на 30% превышают вакуумные размеры мюония или водорода, вполне удовлетворительно описывается с помощью макроскопической диэлектрической постоянной. Действительно, согласно (⁷), литий является наиболее легко ионизуемой из всех известных донорных примесей как в германии, так и в кремнии. Правая часть неравенства (1) показывает, что ожидаемое влияние кристаллической решетки германия или кремния на распределение электронной плотности мюония и должно быть значительно слабее, чем, например, в случае водородоподобных примесных атомов, находящихся в узлах решетки, для которых справедливо равенство (2). В последнем случае величина r порядка нескольких a (^{6, 7}).

Столь малое увеличение размеров мюония позволяет считать, что мюоний (а следовательно, и атомарный водород), очевидно, находятся в междоузлиях кристаллической решетки германия и кремния. Вполне естест-

венна в этом случае попытка объяснить увеличение размеров мюония с помощью некоей диэлектрической функции $\kappa(r)$, учитывающей зависимость диэлектрической постоянной от расстояния.

Такие функции для германия и кремния приводятся в ⁽⁸⁾ и ⁽⁹⁾ соответственно. Однако использование формул работ ^(8, 9) не дает удовлетворительного результата, так как вычисленные размеры атомов мюония оказываются больше наблюдаемых экспериментально. К тому же для вычисленных таким образом радиусов мюония в германии и кремнии $r_{\text{Si}}^{\text{выч}} < r_{\text{Ge}}^{\text{выч}}$ имеет место неравенство $r_{\text{Si}} > r_{\text{Ge}}$, в то время как из эксперимента следует,

что $r_{\text{Si}} > r_{\text{Ge}}$. Вместе с тем, как показано в ⁽¹⁰⁾, кулоновские взаимодействия в германии и кремнии вполне удовлетворительно описываются с помощью диэлектрических функций из ^(8, 9). Это позволяет сделать вывод, что причины, которыми обусловлено увеличение размеров мюония в этих полупроводниках, по своей природе не являются кулоновскими.

Уменьшение энергии сверхтонкого взаимодействия мюония, безусловно, есть следствие его взаимодействия с соседними атомами (лигандами) в кристаллической решетке. Вероятно, электрон мюония некоторую долю времени принадлежит μ^+ -мезону и лиганду одновременно *. Конечно, образование устойчивой химической связи в рассматриваемых случаях не имеет места, поскольку, например, в германии ⁽¹⁾ идентифицирована прецессия на частоте, соответствующей атомарному мюонию. Тем не менее, нам представлялось интересным провести сопоставление обсуждаемых экспериментальных результатов с некоторыми характеристиками химических связей Ge—H и Si—H, реализующимися в гидриде кремния (моносилане) и гидриде германия (моногермане).

Согласно ^(11, 12), межатомные расстояния связей Ge—H равны 1,54 Å (1,52 Å), а для Si—H 1,49 Å (1,55 Å). Вместе с тем, как указывается в ⁽¹²⁾, эти связи в незначительной степени полярны и заряд от середины связи смещен в сторону водорода. Это означает, что в случае связей Ge—H и Si—H максимум электронной плотности расположен по отношению к протону на большем расстоянии, чем в случае атомарного водорода в вакууме. Поскольку ионности связей Ge—H и Si—H равны 7% ⁽¹³⁾ и 3% ⁽¹⁴⁾ соответственно, то при почти одинаковой длине связи максимум электронной плотности для связи Si—H находится на большем расстоянии от протона, чем в случае связи Ge—H.

Заметим, что геометрические характеристики междоузлий, в которых, по-видимому, располагаются и мюоний и водород в решетках Ge и Si так же, как и длины связей Ge—H и Si—H, примерно одинаковы (один тип решетки и близкие значения параметров решетки). В этих условиях, если характер взаимодействия мюония с лигандами в решетке кремния и германия до некоторой степени подобен взаимодействию, реализующемуся при образовании связей Si—H и Ge—H, следует ожидать, что мюоний в решетке кремния будет иметь большие размеры, чем в решетке германия, что и наблюдаются на опыте ^(2, 3).

Итак, имеет место качественная корреляция между характеристиками связей Si—H и Ge—H и размерами атомарного мюония в кремнии и германии. Это, по-видимому, указывает на проявление химической активности кремния и германия по отношению к атомарному мюонию и позволяет сделать вывод, что радиус растворенного в кремнии водорода должен быть больше аналогичной характеристики водорода в германии. Роль химической активности в изменении размеров мюония или водорода, растворенного в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах, подтверждается еще и тем фактом, что в химически пассивных средах (SiO₂, Al₂O₃) увеличе-

* Отметим, что в ⁽¹⁵⁾ обсуждалась аналогичная возможность уменьшения энергии сверхтонкого расщепления в атоме позитрония за счет поляризационного взаимодействия позитрона и электрона с молекулами среды.

ние размеров атомарного мюония экспериментально не обнаружено ⁽⁵⁾. Следует ожидать, что тщательное рассмотрение этого вопроса на основе квантовой химии позволит установить количественные корреляции.

Авторы приносят благодарность чл.-корр. АН СССР В. И. Гольданскому за ценные замечания и полезную дискуссию.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности

Поступило
19 V 1971

Институт теоретической и экспериментальной физики
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Г. Андрианов, Г. Г. Мясищева и др., ЖЭТФ, **56**, 1195 (1969). ² И. И. Гуревич, И. Г. Ивантер и др., ЖЭТФ, **60**, 471 (1971). ³ Д. Г. Андрианов, Е. В. Минайчев и др., ЖЭТФ, **58**, 1896 (1970). ⁴ В. Г. Носов, И. В. Яковлева, ЖЭТФ, **43**, 1750 (1962); В. Г. Фирсов, В. М. Бяков, ЖЭТФ, **47**, 1074 (1964). ⁵ Е. В. Минайчев, Г. Г. Мясищева и др., ЖЭТФ, **58**, 1586 (1970). ⁶ У. Данлэп, Введение в физику полупроводников, ИЛ, 1959. ⁷ Р. Смит, Полупроводники, ИЛ, 1962. ⁸ Sh. Okuro, M. Azuma, J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1099 (1965). ⁹ M. Azuma, K. Shindo, J. Phys. Soc. Japan, **19**, 424 (1964). ¹⁰ П. К. Катана, Н. В. Дернович, Ш. Д. Тирон, Физика и техн. полупроводников, **4**, 1147 (1970). ¹¹ D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., **8**, 285 (1940). ¹² А. Ф. Жигач, Д. С. Ста-
синевич, Химия гидридов, 1969. ¹³ И. В. Тананаев, М. Л. Шпирт, Химия германия, 1967. ¹⁴ Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, М., 1956. ¹⁵ G. Fabri et al., Nuovo Cim., **30**, 21 (1963); A. Gainotti et al., Nuovo Cim., **32**, 880 (1964).