

## ”АНОМАЛЬНЫЙ” МЮОНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В.А.Гордеев

### Введение

С запуском в строй в 1976 году мюонного канала на синхроциклотроне ПИЯФ ведется широкая программа исследований на пучках медленных мюонов. В исследованиях на мюонных пучках ПИЯФ решены важные вопросы физики мюония. Проведены систематические исследования условий образования и взаимодействия с решеткой вещества ”нормального” ( $\text{Mu}$ ) и ”аномального” ( $\text{Mu}^*$ ) мюония, диамагнитной фракции в монокристаллах кремния  $n$ - и  $p$ -типа проводимости в широком диапазоне температур. Проведено сопоставление основных экспериментальных данных, которые характеризуют состояние  $\text{Mu}^*$  и водородосодержащий центр Si-AA9, обнаруженный в кремнии методом ЭПР, и показано, что центр Si-AA9 подобен  $\text{Mu}^*$  и является водородным аналогом  $\text{Mu}^*$ . Предложена качественная микроскопическая модель взаимодействия мюона и мюония в веществе мишени, в которой существенную роль играют надтепловые процессы взаимодействия мюона и мюония с частично ионизованной решеткой монокристалла. Впервые проведено экспериментальное исследование параметров квадрупольного взаимодействия мюония в монокристаллах  $\alpha$ -кварца. Установлено изменение величины и знака квадрупольной постоянной мюония, обусловленного быстрой диффузией мюония в кристаллической решетке образца. Исследование квадрупольных осцилляций мюония в веществе открывает новые возможности в мюонном методе, связанные с изучением неоднородных внутрикристаллических электрических полей. Предложен и реализован новый прямой и независимый метод исследования конверсии мюония в антимюоний ( $M \rightarrow \bar{M}$ ), основанный на регистрации высокоэнергичных электронов от распада мюона антимюония широкоугольным магнитным спектрометром. Проведен совместный ПИЯФ–ОИЯИ эксперимент по исследованию вероятности процесса конверсии  $M \rightarrow \bar{M}$  на пучке ”поверхностных” мюонов фазотрона ЛЯП ОИЯИ с помощью аппаратуры, разработанной и изготовленной в ОФВЭ ПИЯФ.

Ниже обсуждаются результаты исследований характеристических состояний атома мюония в полупроводниках, где получен наиболее значимый результат – установлена природа ”аномального” мюония. Исследования проводились объединенными усилиями сотрудников ПИЯФ (Гатчина), ИТЭФ (Москва), ОИЯИ (Дубна), ФТИ (Алма-Ата), НИИЯП (Минск).

### ”Аномальный” мюоний

В 1973 году в работе J.H.Brewer et al. при исследовании частот прецессии атомов мюония в кремнии при низкой температуре (77 К) обнаружено две, а в нескольких случаях и большее число частот, не связанных с поведением ”нормального” мюония. Тщательные исследования ”аномальных” частот прецессии были выполнены В.D.Patterson et al. (1978). Авторы показали, что при температурах ниже 85 К ”аномальные” частоты наблюдаются для образцов кремния  $n$ - и  $p$ -типа проводимости при концентрации легирующей примеси от  $10^{12}$  до  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Установлено, что при низких температурах в кремнии одновременно могут существовать три различные системы, включающие в себя мюон: ”нормальный” мюоний ( $\text{Mu}$ ), ”аномальный” мюоний ( $\text{Mu}^*$ ), диамагнитная фракция ( $\mu$ ). При высоких тем-

пературах (295 К) наблюдается только диамагнитная фракция. Наиболее полно авторы исследовали образец кремния *p*-типа проводимости с концентрацией примеси  $\sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup> при  $T = 30$  К. Показано, что как величина, так и количество наблюдаемых "аномальных" частот зависят от ориентации образца. Наблюдаемые эффекты авторам удалось описать гамильтонианом с аксиально-симметричным сверхтонким взаимодействием:

$$\mathcal{H}^* = A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z - g_e m_e S H - g_{\mu} m_{\mu} I H$$

с параметрами  $A_{\perp} = 92.1 \pm 0.3$  МГц,  $A_{\parallel} = 17.1 \pm 0.3$  МГц;  $z$  — ось симметрии кристалла (ось [111]).

В работах Ю.М.Белоусова и др. (1978) получены аналитические решения для уровней энергии "аномального" мюония для всех возможных случаев и приведены рабочие формулы для поляризации в зависимости от времени. Возможно несколько физических причин появления "аномальных" частот прецессии мюонов в кремнии. Одна из них состоит в том, что мюон может иметь в кристаллической решетке кремния два положения равновесия. В одном из них — октапоре монокристалла — мюоний окружен ближайшими атомами с гексагональной ориентацией, благодаря чему сферическая симметрия сверхтонкого взаимодействия нарушается. Другая схема [1] основана на предположении о существовании парамагнитной химической связи мюония с решеткой кремния. Экспериментальные основания в пользу того или иного механизма проявления трех состояний мюонов в кремнии могут быть получены при изучении зависимости заселенности каждого состояния от температуры, поскольку, как показывает опыт, при этом возможно исследование характеристик переходов между различными состояниями.

## Модель молекулярного радикала для "аномального" мюония

С целью исследования механизма взаимодействия атома мюония в монокристаллах атомарных полупроводников на мюонном канале синхроциклотрона ПИЯФ были проведены систематические исследования слаболегированных образцов кремния разного типа проводимости в широком диапазоне температур (60 ÷ 730) К [1,2]. В экспериментах определялись амплитуды каждого из трех состояний мюонов в кремнии при различных температурах, скорость релаксации указанных состояний и возможные переходы между ними. Эксперименты проводились как в перпендикулярных, так и в продольных магнитных полях. В условиях быстрой релаксации системы спинов мюонов такая постановка опытов более информативна, поскольку продольное магнитное поле в значительной степени предотвращает действие деполяризующих факторов.

Наиболее подробно исследованы два образца кремния, один из которых *p*-типа проводимости с концентрацией примесных атомов  $\sim 5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, а другой *n*-типа проводимости с концентрацией электронов проводимости  $1.6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Мишени представляли собой мозаику, составленную из ориентированных одинаковым образом монокристаллов, электропроводности и постоянные Холла которых были предварительно измерены.

Подробное описание и анализ экспериментального материала приведены в работе [3]. Здесь сформулируем только основные факты, вытекающие из проведенных исследований.

1. Доля  $\mu$ -компоненты  $\beta(\mu)$  слабо зависит от температуры в обоих образцах:  $\beta(\mu) = \text{const}$  в интервале температур  $78 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$ . Амплитуда  $\mu$ -компоненты вычислена из измеренных в экспериментах значений поляризации в продольном магнит-

ном поле  $H = 200 \text{ Э}$  ( $P = 0.73 \pm 0.02$  для  $p$ -кремния и  $P = 0.67 \pm 0.03$  для  $n$ -кремния) по известным формулам теории в предположении малой скорости спин-обменных (частота  $\nu$ ) и химических (характерное время мюониевой стадии  $\tau$ ) взаимодействий в сравнении с частотой сверхтонкого взаимодействия  $\omega$ ,  $\nu \ll \omega$  и  $\omega\tau \gg 1$ :  $\beta(\text{Mu})=0.56 \pm 0.05$  и  $\beta(\text{Mu})=0.69 \pm 0.06$  для  $p$ - и  $n$ -кремния, соответственно.

2. Характер "восстановления" поляризации мюонов в  $\text{Mu}^*$ -состоянии продольным магнитным полем согласуется с выводами теории. Эксперимент свидетельствует, что  $\text{Mu}^*$ -компонента существует в интервале температур ( $78 \div 204$ ) К и при более высоких температурах переходит в  $\mu$ -компоненту. Доля  $\text{Mu}^*$ -компоненты  $\beta(\text{Mu}^*) = 0.39 \pm 0.03$  рассчитана в соответствии с экспериментальными данными, полученными с  $p$ -кремнием при температуре 78 К (в условиях, когда прецессионные частоты  $\text{Mu}^*$ -состояния наблюдались на опыте).

3. Мюонная компонента поляризации при низких температурах практически отсутствует в  $n$ -кремнии, а в  $p$ -кремнии ее доля  $\beta(\mu)=0.11 \pm 0.03$ . В области температур ( $300 \div 400$ ) К доля мюонной компоненты  $\beta(\mu)=0.50 \pm 0.02$  и  $\beta(\mu)=0.42 \pm 0.03$  для  $p$ - и  $n$ -кремния, соответственно. Эти значения, сопоставленные с приведенными выше значениями  $\beta(\text{Mu})$ , свидетельствуют о том, что состояние  $\mu$  возникло из  $\text{Mu}^*$ -компоненты.

4. В области температур  $T > 400$  К скорость релаксации поляризации резко возрастает с увеличением температуры в обоих образцах кремния как в перпендикулярном, так и в продольном магнитных полях. Это свидетельствует о том, что при  $T > 400$  К стабильность мюонной компоненты нарушается. Сопоставление скоростей релаксации поляризации в продольных и перпендикулярных полях (продольное поле не предотвращает релаксацию, лишь уменьшает ее скорость в  $1.5 \div 3$  раза) свидетельствует о том, что продуктом распада мюонной компоненты обязательно являются атомы мюония, причем имеют место как цепь последовательных переходов  $\mu \Rightarrow \text{Mu} \Rightarrow \mu \Rightarrow \dots$ , так и спин-обменные взаимодействия электрона мюония с электронами проводимости. На основании этих фактов была предложена модель химической связи [1], в которой картину взаимодействия мюонов с кремнием можно представить в виде следующих схем:

- а)  $\mu^+ + e^-$  (из валентной зоны)  $\Rightarrow \text{Mu}$ ;
- б)  $\text{Mu} + [Si^+e^-e^-Si^+] \Rightarrow [\mu^+e^-e^-Si^+]Si^+ + e^-$  (из зоны проводимости);
- в)  $[\mu^+e^-e^-Si^+]Si^+ + e^-$  (из зоны проводимости)  $\Rightarrow [\mu^+e^-e^-Si^+](Si^+e^-)$ .

Процесс а) есть образование мюония, что энергетически возможно, если потенциал ионизации мюония превышает ширину запрещенной зоны полупроводника. Процесс б) интерпретируется как переход  $\text{Mu} \Rightarrow \mu$ ; активационный барьер в кремнии равен 0.18 эВ. Процесс в) соответствует переходам  $\mu \Leftrightarrow \text{Mu}^*$ , то есть под символом  $\text{Mu}^*$  подразумевается радикальная система  $[\mu^+e^-e^-Si^+](Si^+e^-)$ , в которой электрон локализован на одном из соседних атомов кремния.

С целью проверки модели молекулярного радикала для  $\text{Mu}^*$ -состояния нами проведено исследование влияния радиационных нарушений монокристалла кремния и последующего их отжига на соотношение амплитуд "нормального" и "аномального" мюония и диамагнитной фракции [4].

Известно, что атомы водорода, внедренные в кремний при ионной имплантации, активно взаимодействуют с радиационными нарушениями решетки с образованием связи типа Si-H. Аналогом атома водорода в кремнии является свободный атом мюония, который быстро находит точечный дефект и вступает во взаимодействие с ним, аналогично атому водорода. Что касается поведения "аномального" мюония в зависимости от числа радиаци-

онных дефектов в образце, то оно во многом зависит от структуры этого состояния. Если мы будем рассматривать  $Mu^*$  как свободный атом мюония, отличающийся от  $Mu$  только своей сверхтонкой структурой, то условия взаимодействия этой системы с радиационными дефектами образца не должны сильно отличаться от взаимодействия атома  $Mu$ . Если же рассматривать систему  $Mu^*$  как комплекс, жестко закрепленный в кристаллической решетке, то, наоборот, из-за отсутствия диффузии по образцу радиационные дефекты не смогут изменить динамику поведения системы  $Mu^*$  в кремнии.

Для выяснения этого вопроса подробно исследованный нами ранее образец кремния  $p$ -типа проводимости был подвергнут облучению быстрыми нейтронами реактора. Первоначально были проведены три серии облучений различными дозами нейтронов, которые создали, по оценкам, концентрации дефектов (смещенных атомов), равные:  $2 \cdot 10^{18}$ ;  $10^{17}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . После каждого облучения проводились  $\mu\text{SR}$ -исследования с облученным образцом и с тем же образцом после полного термического отжига радиационных дефектов [4]. Показано:

1) начальная (при  $t = 0$ ) поляризация мюонов как в перпендикулярном, так и в продольном магнитных полях не зависит от концентрации дефектов в образце, что указывает на то, что радиационные дефекты не изменяют вероятность образования трех состояний  $Mu$ ,  $Mu^*$  и  $\mu$  в начальный момент времени;

2) образующиеся радиационные дефекты различным образом влияют на "нормальный" и "аномальный" мюоний в кремнии (при  $t > 0$ ). При концентрации радиационных дефектов в пределах  $(10^{16} \div 2 \cdot 10^{18}) \text{ см}^{-3}$  "нормальный" мюоний по прецессии на мюониевой частоте экспериментально не наблюдается. В то же время амплитуда и скорость релаксации поляризации мюона в составе "аномального" мюония практически не изменились. Этот факт свидетельствует о существенно разной подвижности "нормального" и "аномального" мюония в кристаллической решетке кремния. Последующий температурный отжиг образца приводит к восстановлению исходной скорости релаксации поляризации мюона в составе "нормального" мюония.

Дальнейшие исследования, проводимые с этим же образцом кремния [3], показали, что исчезновение частот прецессии  $Mu$  наблюдается даже при концентрации дефектов на уровне  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Последующий ступенчатый изохронный отжиг приводит к появлению релаксирующего  $Mu$ , скорость релаксации которого экспоненциально падает с увеличением времени отжига. При полном отжиге дефектов происходит восстановление  $\mu\text{SR}$ -параметров  $Mu$ . Параметры состояния  $Mu^*$  по-прежнему остаются неизменными.

Таким образом, проведенные в ПИЯФ эксперименты указывают, что подвижность состояний  $Mu$  и  $Mu^*$  в образце различна. Состояние  $Mu$  быстро диффундирует по решетке, в то время, как состояние  $Mu^*$  представляет собой объект, жестко связанный с решеткой образца, что находится в согласии с приведенной выше моделью молекулярного радикала для описания  $Mu^*$ -компоненты.

С целью проверки универсальности механизма взаимодействия мюона и мюония в веществе нами проведены исследования более сложных полупроводников [5,6]. Впервые было показано наличие состояний  $Mu$  и  $Mu^*$  в бинарном полупроводниковом соединении GaAs. Исследования проводились с монокристаллическим полуизолирующим образцом арсенида галлия, легированного хромом ( $\rho > 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $[p] = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 500 \text{ К}$  с энергией активации  $0.69 \text{ эВ}$ ), в интервале температур ( $60 \div 560$ ) К. Исследовалась температурная зависимость начальной амплитуды и скорости релаксации мюонной компоненты поляризации в перпендикулярном и продольном магнитных полях.

Показано, что характер зависимости доли мюонной компоненты поляризации от температуры в GaAs позволяет выделить четыре температурные области с различными значениями начальной поляризации  $P$  [6]: I. (60 ÷ 160 К) – поляризация неизменна и составляет  $P = 0.12 \pm 0.02$ ; II. (160 ÷ 200 К) – резкое возрастание  $P$  до значения  $P = 0.30 \pm 0.02$ ; III. (200 ÷ 300 К) – монотонное уменьшение значения  $P$  до величины  $P = 0.20 \pm 0.02$ ; IV. (300 ÷ 500 К) –  $P \simeq 0.2$ ; V. ( $T > 500$  К) – резкое увеличение значений начальной поляризации и скорости релаксации мюонной прецессии. Анализ этих данных в сопоставлении с аналогичными результатами для кремния позволяет предположить, что характерный рост мюонной компоненты поляризации в области II и V связан с переходами между состояниями:  $Mu^* \Rightarrow \mu$  (II) и  $Mu \Rightarrow \mu$  (V). Отсутствие плато в зависимости начальной поляризации в области III связано, по-видимому, с тем, что образующееся состояние  $\mu$  в бинарных полупроводниках не является устойчивым.

Эксперименты с образцом GaAs в продольных полях в сравнении с аналогичными данными для кремния указывают, что "аномальный" мюоний существует в GaAs при  $T < 170$  К и обладает более сильной сверхтонкой связью (фактор усиления  $\sim 2 \div 3$ ), чем аналогичное состояние в Si.

Прямое измерение частот сверхтонкого расщепления уровней  $Mu^*$  в монокристаллах GaAs и GaP проведено J.W.Schneider et al. (1986). Сравнение данных для GaAs, GaP с аналогичными данными для Si и Ge говорит об универсальности механизма взаимодействия мюонов в кристаллических решетках атомарных и бинарных полупроводников.

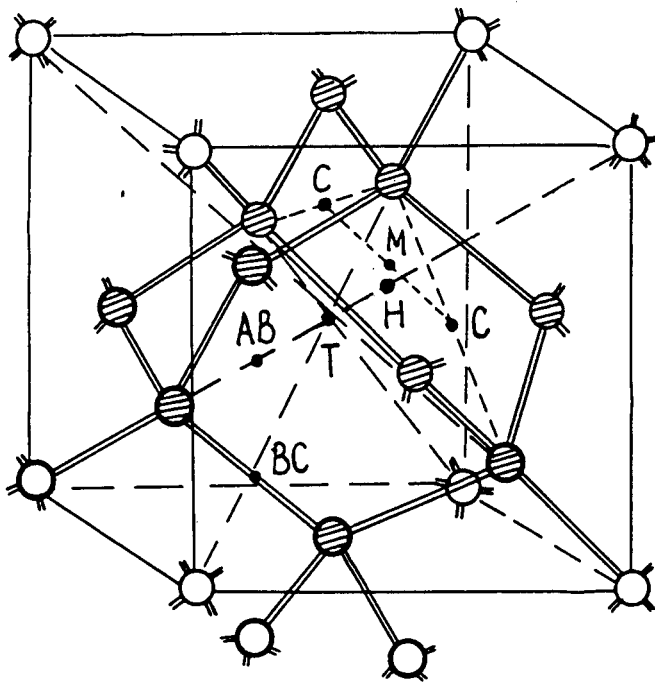
## Сравнительный анализ свойств "аномального" мюония и "аномального" водорода

В работе Ю.В.Горелкинского и Н.Н.Невинного (1987) методом ЭПР в кремнии впервые обнаружено парамагнитное состояние с разрешенной сверхтонкой структурой от ядер водорода (центр Si-AA9), имплантированных в образец при  $T = 80$  К. ЭПР-измерения в режиме поглощения проводились на спектрометре Q-диапазона на образцах кремния после имплантации в них водорода. Для имплантации образцы облучались протонами с энергией 7 МэВ (дозы облучения  $5 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{15}$  прот/см<sup>2</sup>) через алюминиевый поглотитель. Исследовались образцы зонного кремния высокой очистки  $p$ -типа,  $\rho=6$  кОм · см и образцы, выращенные по методу Чохральского,  $p$ - и  $n$ -типа,  $\rho=10$  Ом · см, толщиной  $\sim 300$  мкм. Осуществлялась подсветка образцов от вольфрамовой лампы через световод и ИК-фильтр из кремния. Центр Si-AA9 наблюдается только при освещенных образцах ( $W \sim 0.2 \div 0.3$  Вт/см<sup>2</sup>). Центр Si-AA9 является стабильным образованием в решетке кремния и устойчиво наблюдается в течение длительного времени после имплантации водорода при условии хранения образцов при температурах ниже 180 К. Проведенный изохронный отжиг показывает [7], что в области температур (190 ÷ 210) К относительная доля центров Si-AA9 уменьшается, а при  $T > 210$  К необратимо исчезает, что связано, по-видимому, с распадом (аннигиляцией) парамагнитной конфигурации (диффузией водорода с образованием молекулы водорода или образованием стабильных Si-H связей). В работе [7] проведен сравнительный анализ экспериментальных данных для образований  $Mu^*$  и Si-AA9. Показано, что характер симметрии сверхтонкого взаимодействия одинаков для  $Mu^*$  и Si-AA9. Кроме того, главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия центра Si-AA9 соответствуют ожидаемым значениям этих констант для "аномального" водорода  $H^*$  (они получены делением экспериментальных значений для  $Mu^*$  на отношение  $A_{Mu}/A_H = 3.14$  и равны

$A_{\perp} = \pm 29.3$  МГц;  $A_{\parallel} = \pm 5.4$  МГц). Практически совпадают экспериментальные величины констант суперсверхтонкого взаимодействия между ядром  $^{29}\text{Si}$  и электроном  $\text{Mu}^*$  и Si-AA9. Для  $\text{Mu}^*$  в Si (Si-AA9 в Si) получено:

$$A_{\perp}(^{29}\text{Si}) = -73.96(72.9) \text{ МГц}; A_{\parallel}(^{29}\text{Si}) = -137.5(128.9) \text{ МГц}.$$

Совпадают также температурные области, где происходит переход  $\text{Mu}^* \Rightarrow \mu$  и аннигиляция центра Si-AA9. Таким образом, по своим свойствам центр Si-AA9 подобен "аномальному" мюонию. Это дает основание утверждать, что в кристаллическом кремнии указанные центры имеют эквивалентные структуры, отличающиеся лишь тем, что в структуру  $\text{Mu}^*$  входит мюон, а не протон, как в случае Si-AA9.



**Рис. 1.** Элемент кристаллической решетки кремния. Жирные кружки — атомы кремния кластера  $\text{Si}_8\text{H}_{16}$ , кружки со штриховкой — кластера  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ . Точки  $C, M, H, T, AB, BC$  — возможные положения междоузельного водорода.

В литературе известно несколько физических моделей  $\text{Mu}^*$  в кристаллической решетке полупроводника. Как уже указывалось, одной из первых была предложена модель, в которой  $\text{Mu}^*$  рассматривался как мюоний, находящийся в гексагональном междоузлии ( $\text{Mu}$  в точке  $H$ , рис.1) кристалла (Ю.М.Белоусов и др., 1978). В другой модели [1]  $\text{Mu}^*$  представляется как парамагнитный комплекс, образованный в решетке образца в результате химического взаимодействия атома мюония с атомами кристаллической решетки образца. В рамках модели комплекса  $\text{Mu}^*$  с локализацией  $\text{Mu}$  на середине связи между соседними атомами кристалла (точка  $BC$ , рис.1) удалось объяснить некоторые особенности параметров сверхтонкого взаимодействия  $\text{Mu}^*$  в кремнии и алмазе (S.F.J.Cox and M.C.R.Symons, 1986). Аналогичные результаты получил S.Estreicher (1987), рассматривая  $\text{Mu}^*$  как вакансионный комплекс. Однако, на наш взгляд, кажется маловероятным связывать состояние

$\text{Mu}^*$  с комплексом на дефектах структуры образца, поскольку, например, мюон в процессе термализации создает незначительное число радиационных дефектов (основная часть выделяющейся энергии идет на ионизацию окружения). Кроме того, комплекс  $\text{Mu}^*$  образуется с вероятностью  $\sim 40\%$  в сверхчистых образцах кремния. Наконец, как показано в работе [4], искусственное введение радиационных дефектов в образец вплоть до концентрации  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  не увеличивает вероятность образования состояния  $\text{Mu}^*$ . D.D.Patterson (1984) на основе анализа экспериментов по каналированию мюонов от  $\pi \rightarrow \mu$ -распадов и позитронов от  $\mu \rightarrow e$ -распадов предположил, что  $\text{Mu}$  в  $\text{Mu}^*$  находится на оси [111] в антисвязывающем местоположении (точка  $AB$ , рис.1). Таким образом, мы имеем несколько вариантов местоположения атома  $\text{Mu}$  в комплексе  $\text{Mu}^*$ .

С целью получения новых данных о возможной локализации водородоподобного атома в полупроводниках нами с помощью квантовохимических методов были проведены исследования электронной структуры  $\text{Mu}$ , помещенного в точки  $H$ ,  $AB$ , и  $BC$  кристаллической матрицы  $\text{Si}$  и алмаза ( $C$ ). В расчетах использовалась программа "Спин-гамильтониан", позволяющая в рамках принятых приближений получать не только тензор сверхтонкого взаимодействия, но и электронный  $g$ -тензор примесного атома. Вычисления констант сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -тензора проводились в равновесной геометрии кластеров, моделирующих состояния  $\text{Mu}$  в решетке. Для  $\text{Mu}$  в точках  $H$  и  $AB$  рассчитывались кластеры  $\text{MuX}_{10}\text{H}_{16}$  ( $X=\text{Si}, C$ ), центрированные в тетраэдрическом междоузлии (точка  $T$ , рис.1), тогда как для  $\text{Mu}$  в точке  $BC$  – кластеры  $\text{MuX}_8\text{H}_{18}$  с центром в этой же точке. Подробно результаты этих исследований приведены в работах [8,9]. Показано, что имеет место качественное соответствие между расчетными свойствами  $\text{Mu}$  в точке  $BC$  и экспериментальными характеристиками  $\text{Mu}^*$  и, следовательно,  $\text{Mu}$  ( $H$ ), расположенные в точке  $BC$  решетки, подходят для описания "аномального" мюония (водорода). При этом нельзя исключить динамический вариант комплекса, в котором смещенный от оси  $X-X$  связи атом мюония (водород) быстро вращается (или туннелирует) вокруг этой оси. Подтверждение справедливости этих представлений дают результаты экспериментальных исследований суперсверхтонкого взаимодействия с ядром  $^{29}\text{Si}$  для  $\text{Si-AA9}$  (Ю.В.Горелкинский и Н.Н.Невинный, 1987) и  $\text{Mu}^*$  (R.F.Kiefl et al., 1988), где показано, что в структуру центра  $\text{Si-AA9}$  ( $H^*$ ) и  $\text{Mu}^*$  входят два эквивалентных атома кремния, расположенных вдоль оси [111] на одинаковом расстоянии от ядра водорода и мюона.

Анализ электронной структуры комплексов, моделирующих атом мюония (водорода) в  $BC$ -междоузлиях кристаллов кремния и алмаза, показывает, что во всех случаях появляется донорный уровень в запрещенной зоне; этот факт позволяет естественным образом объяснить необходимость подсветки для наблюдения "аномального" водорода ( $\text{Si-AA9}$ ) в кремнии. В самом деле, "аномальный" водород ( $H$  в точке  $BC$ ), являясь донором, отдает электрон акцепторам, и его уровень (парамагнитный) становится пустым (диамагнитным). Для его заполнения необходима подсветка, которая поставляет электроны из валентной зоны на этот пустой уровень. Возможными акцепторами в  $\text{Si}$  могут быть примесные атомы, а также структурные дефекты, которые вводятся в процессе низкотемпературной имплантации.

Следует отметить, что имеется слабая изотопическая зависимость констант сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий для "аномальных" мюония и водорода. Для понимания природы этой изотопической зависимости важным являлось бы более подробное исследование "аномальных" дейтерия  $D^*$  и трития  $T^*$ . Исследование изотопических эффектов в области низких ( $< 10 \text{ K}$ ) температур позволит, на наш взгляд, выяснить, статиче-

ский или динамический вариант модели "аномальных" водородоподобных центров имеет место в полупроводниках.

Экспериментальное наблюдение водородного аналога "аномального" мюония – центра Si-AA9 – позволяет по-новому взглянуть на богатую  $\mu$ SR-информацию, полученную в течение последних 20 лет по исследованию характеристических состояний мюония в полупроводниках. Действительно, до недавнего времени считалось, что эти состояния характерны только для взаимодействия мюонов в полупроводниках. Приведенные выше данные показывают общность картины взаимодействия в кристаллической структуре вещества мюония, водорода и других водородоподобных систем.

## **О физической картине взаимодействия мюона и мюония в веществе**

В литературе имеются работы (S.F.J.Cox and M.C.R.Symons, 1986; T.L.Estle et al., 1986), в которых делается попытка обобщить существующий экспериментальный материал и построить реалистическую модель взаимодействия мюонов в веществе. С точки зрения поведения  $Mu^*$ , общепринятой становится модель, связанная с представлением  $Mu^*$  как молекулярного радикала, впервые рассмотренная в наших работах [1]. Предложенные модели в большинстве случаев подкреплены данными неэмпирических квантовомеханических расчетов. Однако эти модели, скорее, объясняют отдельные свойства "аномального" мюония, чем дают решение общей проблемы. В частности, не нашел объяснения и тот экспериментальный факт (см. раздел 3), что свойства  $Mu^*$  не связаны с дефектами материала, введенными в образец облучением.

Ниже дана качественная микроскопическая модель взаимодействия мюонов с веществом мишени с момента начала термализации до момента распада мюона, как это представляется сегодня автору на основе приведенного выше материала. В рассматриваемой модели существенную роль играют надтепловые процессы, происходящие за времена, меньшие  $10^{-10}$  с, в течение которых происходит образование всех наблюдаемых состояний, включающих мюон, и их термализация. Важной частью в предлагаемой картине является взаимодействие с треком за времена  $\sim 10^{-12}$  с до полной остановки мюона.

Для того, чтобы остановиться в исследуемом образце мишени, мюон должен на своем пути растратить энергию в столкновениях, при которых она теряется в основном на ионизацию. Отрывая электрон, мюон отдает часть своей энергии электронам валентных оболочек, связь между атомами нарушается, и в этом случае возможен захват мюона (аналога водорода) связью. Разделим условно временную шкалу взаимодействия мюонов в веществе на четыре зоны относительно времени  $t = 0$  – момента полной остановки мюона: I.  $-10^{-10} \div -10^{-12}$ , II.  $-10^{-12} \div 5 \cdot 10^{-11}$ , III.  $5 \cdot 10^{-11} \div 5 \cdot 10^{-9}$ , IV.  $5 \cdot 10^{-9} \div 10^{-5}$  с (I – зона отрицательного времени, связанная с процессами образования трека мюона и термализации; II – зона канала горячей химии, протекающей без потери поляризации мюона; III – зона быстрой деполяризации мюонов в состоянии  $Mu$  за счет сверхтонкого взаимодействия и процессов спин-спинового обмена электрона  $Mu$  с электронами среды; IV – зона медленной деполяризации мюонов). В эксперименте доступны измерению только состояния поляризации мюонов во временной зоне IV, которые существенно зависят от процессов, происходящих в зонах I – III.

Поведение мюонов в зоне I в значительной степени определяется тем, что за этот промежуток времени в узкой области пространства с линейными размерами  $\sim 10^{-6}$  м в процессе

термализации выделяется большая энергия ( $\sim 30$  кэВ), что приводит к наличию в окрестности положения мюона электронных дефектов типа разрыва связи. Это благоприятствует образованию в процессе многократной перезарядки мюона  $\mu^+ \Leftrightarrow \text{Mu}$  устойчивого комплекса внутри молекулярной решетки кристалла. Дальнейшее поведение спина мюона в составе комплекса существенно зависит от зарядового состояния комплекса, типа связи, энергии активации, а также от спинового окружения. В зоне I и происходит первоначальное формирование характеристических состояний, включающих в себя мюон (Mu – свободный атом мюония,  $\text{Mu}^*$  – парамагнитный молекулярный комплекс,  $\mu$  – диамагнитный молекулярный комплекс либо свободный мюон в междоузлии кристаллической решетки). Состояния  $\text{Mu}^*$  и доля состояний  $\mu$ , связанная с диамагнитным комплексом, закреплены в определенных узлах решетки кристалла. Атомы Mu закреплены в междоузлиях только при достаточно низких температурах (ниже  $40 \div 120$  К в зависимости от структуры вещества мишени), а при высоких температурах свободно диффундируют по междоузлиям решетки. Диффузия свободного мюона существенно зависит от чистоты образца и подробно изучена для большого числа материалов мишени. Поляризация мюона во всех первоначальных состояниях совпадает с поляризацией пучка мюонов.

Временная зона II существенна для состояния Mu и свободного мюона в области температур, где скорости диффузии Mu и мюона по кристаллу достаточно высоки, и ответственна за возможные переходы между состояниями  $\text{Mu} \Leftrightarrow \text{Mu}^*$ ,  $\text{Mu} \Leftrightarrow \mu$ ,  $\mu \Leftrightarrow \text{Mu}^*$ , причем переходы в  $\text{Mu}^*$  в значительной степени зависят от структуры проводящей и валентной зон вещества мишени. Последние, в свою очередь, зависят от температуры образца и числа остаточных электронных дефектов в процессе рассасывания трека. При этом состояние поляризации мюона не изменяется.

Временная зона III характерна наличием процесса деполяризации мюона в атоме Mu за счет сверхтонкого взаимодействия в состоянии с  $m = 0$  ( $m$  – магнитное квантовое число) и в  $\text{Mu}^*$  за счет сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий (при наличии в составе молекулярной решетки ядер с ненулевым спином). Степень деполяризации мюонов существенно зависит от характера зоны проводимости и дефектной структуры образца и может меняться от  $P/2$  до 0 ( $P$  – начальная поляризация пучка  $\mu^+$ ).

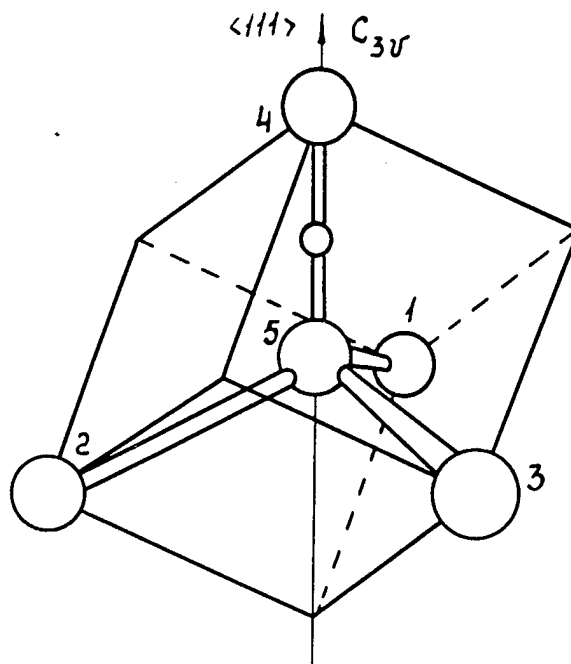
Таким образом, измеряемая экспериментально начальная поляризация мюонов в различных состояниях зависит от процессов, происходящих во временных зонах I–III. Дальнейшее ее временное развитие (зона IV) существенно зависит от наличия внутренних магнитных и неоднородных электрических полей, их ориентации относительно осей симметрии кристалла и в настоящее время хорошо исследована для большинства образцов, содержащих долгоживущий мюоний.

Для проверки энергетической устойчивости парамагнитных комплексов в решетке монокристалла при посадке водорода (мюония) на разорванную связь нами были проведены расчеты равновесных конфигураций водорода в кремнии [10]. Для расчета был использован самосогласованный дискретно-вариационный  $X_\alpha$ -метод (ДВМ- $X_\alpha$ ), предназначенный для численного интегрирования одноэлектронных уровней Хартри-Фока-Слэтера. В одноэлектронный гамильтониан системы  $h$  входит оператор кинетической энергии  $\Delta$ ,  $V_n$  – взаимодействие электронов с ядрами системы,  $V_c$  – межэлектронное и межъядерное кулоновские взаимодействия,  $V_{X_\alpha}$  – локальный обменный потенциал:

$$h = -\frac{1}{2}\Delta + V_n + V_c + V_{X_\alpha}$$

Расчеты проведены с использованием оригинальной версии программы ДВМ- $X_\alpha$  (Г.Л.Гуцев и Г.С.Мякенькая, 1988) в базисе численных хартри-фоковских функций основ-

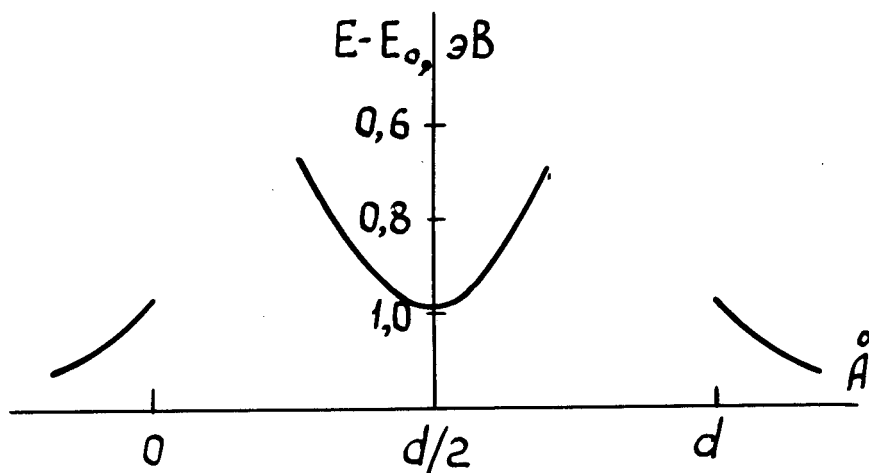
ного состояния атомов Si и H. Кластер  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , моделирующий фрагмент решетки кремния, имел структуру алмаза с длиной связи  $d = 2.35 \text{ \AA}$ . В такой идеальный кластер  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  помещался атом водорода на разорванную связь в центр Si-Si связи (рис.2). Симметрия дефекта в этом случае  $C_{3v}$ , а ось симметрии  $[111]$ . Изменение полной энергии при различных сме-



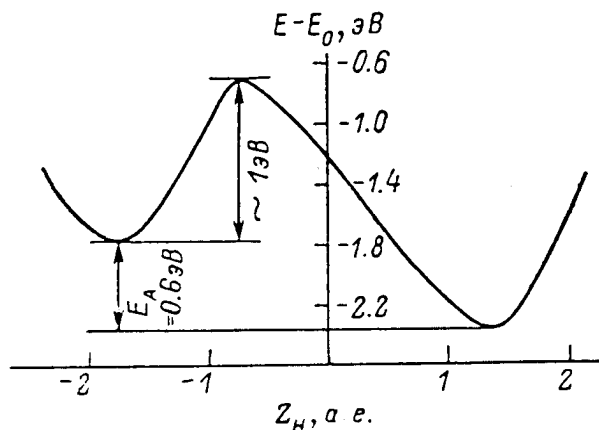
**Рис. 2.** Элемент кристаллической решетки кремния кластера  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ . 1,2,3,4,5 – атомы Si. Три разорванные связи атомов 1,2,3,4 замыкают атомы H.

щениях междоузельного связецентрированного водорода приведено на рис.3. Видно, что на середине связи водород занимает устойчивое положение по отношению к смещению по линии связи, что согласуется с данными, приведенными выше для центра Si-AA9. Другая ситуация возникает в решетке в том случае, если происходит возбуждение и ионизация двух и более связей между атомами кремния. Такое возбуждение ведет к смещению узельного атома кремния в междоузле. Подобный механизм образования вакансии в допороговой области энергий в полупроводниках подтвержден несколькими методами регистрации радиационного эффекта: с помощью радиоактивных изотопов, измерением вольтемкостных, вольтамперных и спектральных характеристик диодных структур, измерением проводимости и подвижности. Оценка сечения образования дефектов за счет ионизации при допороговом облучении дает значение порядка  $1 \text{ бн}$  для германия, что сравнимо с сечением дефектообразования под действием надпороговой радиации. Энергия, необходимая для образования такой вакансии в кремнии, составляет  $(2 \div 4) \text{ эВ}$ .

Естественно, что возникающая вакансия захватывает атом водорода. Поведение атома водорода моделировано с использованием того же кластера  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , из которого удалялся центральный атом кремния, а на одну из оборванных связей нейтральной вакансии (р) в направлении  $[111]$  помещался атом водорода [10]. Симметрия системы осталась прежней  $C_{3v}$ . В расчете использовалась спин-ограниченная версия программы ДВМ- $X_\alpha$ . На кривой полной энергии как функции смещения атома H видны два минимума, соответствующие стабильным конфигурациям водорода в кластере  $\text{H} + \square \text{Si}_4\text{H}_{12}$  (рис.4).



**Рис. 3.** Полная энергия кластера  $\text{SiHSi}_4\text{H}_{12}$  как функция смещения водорода от положения равновесия ( $d/2$ ) в междоузельной связецентрированной конфигурации, а также атомов Si (4 и 5) при синхронном смещении в разные стороны ( $E_0 = -1450$  ат.ед. (1 ат.ед. = 27.2 эВ),  $d = 2.35$  Å).



**Рис. 4.** Полная энергия кластера  $\text{H} + \square\text{Si}_4\text{H}_{12}$  при вариации положения H ( $E_0 = -1162$  ат.ед.).

Легко видеть, что приведенные здесь рассуждения связаны с одним из возможных механизмов возникновения вакансионной модели. Однако вероятность такого процесса мала, и он не может рассматриваться как основной при рассмотрении моделей "аномального" мюония. Следует также отметить, что приведенные выше расчеты для вакансии  $\square\text{Si}_4\text{H}_{12}$  следует рассматривать только как оценочные, т.к. кластера  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  явно не достаточно для рассмотрения вакансионной модели и в расчет необходимо включать атомы кремния соседней координационной сферы монокристалла.

## Список литературы

- [1] *С.Г.Барсов, А.Л.Геталов, В.А.Гордеев, С.П.Круглов, Р.Ф.Коноплева, В.И.Кудинов, Л.А.Кузьмин, С.М.Микиртычьянц, Е.В.Минайчев, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, Г.И.Савельев, В.Г.Фирсов, Г.В.Щербаков.* // ЖЭТФ, 1979. Т.76. С.2198; ЖЭТФ, 1980. Т.79. С.1462.
- [2] *S.G.Barsov, A.L.Getalov, V.A.Gordeev, R.F.Konopleva, S.P.Kruglov, V.I.Kudinov, L.A.Kuz'min, S.M.Mikirtychyants, E.V.Minaichev, G.G.Myasishcheva, Yu.V.Obukhov, G.I.Savel'ev, V.G.Firsov, G.V.Shcherbakov.* // *Hyperf.Inter.*, 1981. V.8. P.409.
- [3] *В.А.Гордеев.* Спин-резонансная спектроскопия мюона и мюония. Докторская диссертация, 1990. 231с.
- [4] *С.Г.Барсов, А.Л.Геталов, В.А.Гордеев, В.А.Евсеев, Р.Ф.Коноплева, С.П.Круглов, В.И.Кудинов, Л.А.Кузьмин, С.М.Микиртычьянц, Е.В.Минайчев, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, Г.И.Савельев, В.Г.Фирсов, Г.В.Щербаков.* // Письма в ЖЭТФ, 1983. Т.37. С.40.
- [5] *S.G.Barsov, V.G.Firsov, A.L.Getalov, V.A.Gordeev, S.P.Kruglov, V.I.Kudinov, L.A.Kuz'min, S.M.Mikirtychyants, E.V.Minaichev, G.G.Myasishcheva, Yu.V.Obukhov, G.I.Savel'ev, G.V.Shcherbakov.* // *Hyperf.Inter.*, 1984. V.17-19. P.635.
- [6] *С.Г.Барсов, А.Л.Геталов, В.А.Гордеев, В.А.Евсеев, Р.Ф.Коноплева, С.П.Круглов, В.И.Кудинов, Л.А.Кузьмин, С.М.Микиртычьянц, Е.В.Минайчев, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Обухов, Г.И.Савельев, В.Г.Фирсов, Г.В.Щербаков.* // Письма в ЖЭТФ, 1985. Т.42. С.424.
- [7] *V.A.Gordeev, Yu.V.Gorelkinskii, R.F.Konopleva, N.N.Nevinnyi, Yu.V.Obukhov, V.G.Firsov.* Preprint LNPI-1340, Leningrad, 1987. 29p.
- [8] *Р.Б.Гельфанд, В.А.Гордеев, Ю.В.Горелкинский, С.А.Кутень, А.В.Мудрый, Н.Н.Невинный, А.Л.Пушкарчук, В.И.Рапопорт, А.Г.Ульяшин.* Препринт ЛИЯФ-1474, Ленинград, 1989. 36с.
- [9] *Р.Б.Гельфанд, В.А.Гордеев, Ю.В.Горелкинский, Р.Ф.Коноплева, С.А.Кутень, А.В.Мудрый, Н.Н.Невинный, Ю.В.Обухов, В.И.Рапопорт, А.Г.Ульяшин, В.Г.Фирсов.* // ФТТ, 1989. Т.31. С.176.
- [10] *В.А.Гордеев, Г.Л.Гуцев, Г.С.Мяженькая.* // ФТП, 1989. Т.23. С.493.