

УДК 621.315.592 : 539.126

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ МЮОНИЯ И ВОДОРОДА В КРЕМНИИ

*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*

Приводятся результаты экспериментальных исследований водородоподобных состояний с анизотропной сверхтонкой структурой, образующихся в монокристаллах кремния при имплантации высокоэнергетичных мюонов и протонов. Показано, что характеристики состояний «аномального» мюония (Mu^*) и водородосодержащего центра Si-AA9, изученные методами вращения спина мюона (μSR) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кремнии с учетом изотопного эффекта, подобны. Это позволяет предположить существование двух эквивалентных структур в кремнии Mu^* , Si-AA9, отличающихся только массой водородоподобного атома, входящего в состав центра. Проведены полумпирические кластерные расчеты электронной структуры центров при локализации водорода (мюония) в различных междоузлиях решетки с вычислением параметров сверхтонкого взаимодействия и электронных g -тензоров примесного атома. Установлены наиболее вероятная конфигурация комплексов Mu^* и Si-AA9 и их зарядовое состояние.

При остановке медленных положительно заряженных мюонов в веществе после их термализации с большой вероятностью образуется легкий короткоживущий изотоп атомарного водорода (H)-мюоний ($Mu \equiv \mu^+ e^-$). Так как по своим физико-химическим свойствам атом Mu близок к атому H, то информация, относящаяся к поведению Mu в веществе, легко переносится на характеристики H, изучение которого представляет большой научный и практический интерес в физике твердого тела, физике полупроводников, физической химии.

С помощью μSR -экспериментов, проведенных в кристаллах полупроводников, было установлено существование в некоторых из них (Si, Ge, C, GaAs, GaP) двух типов мюониевых состояний — «нормального» (Mu) и «аномального» (Mu^*) мюониев [1]. «Нормальный» мюоний Mu характеризуется изотропным сверхтонким взаимодействием (СТВ), и его спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_{Mu} = ASI - g\mu_B S\mathbf{H} - g_\mu \mu_\mu \mathbf{I}\mathbf{H}, \quad (1)$$

где A — константа СТВ; S , g , μ_B и I , g_μ , μ_μ — операторы спина, g -факторы и магнитные моменты соответственно электрона и мюона; \mathbf{H} — внешнее магнитное поле. В отличие от Mu «аномальный» мюоний Mu^* — это анизотропное, но аксиально-симметричное относительно оси [111] кристалла состояние, для описания которой используется спиновый гамильтониан вида

$$\mathcal{H}_{Mu^*} = A_\perp (S_x I_x + S_y I_y) + A_\parallel S_z I_z - g_\perp \mu_B (S_x H_x + S_y H_y) - g_\parallel \mu_B S_z H_z - g_\mu \mu_\mu \mathbf{I}\mathbf{H}. \quad (2)$$

(Отметим, что для описания Mu^* часто используется гамильтониан вида (2) с изотропным электронным g -фактором, хотя его анизотропия уже надежно измерена для Mu^* в Ge [2]).

Подробные теоретические расчеты ожидаемых в эксперименте частот ориентации вектора μ^+ для гамилтониана (2) в зависимости от взаимной ориентации вектора начальной поляризации мюонов, направления оси [111] и вектора \mathbf{H} содержатся в [3]. Частотные измерения, выполненные в кристаллах полупроводников, хорошо согласуются с предсказаниями теории и позволили определить ее феноменологические параметры — константы СТВ A , A_{\perp} и A_{\parallel} . Оказалось, что аномальность Mu^* состоит не только в анизотропии, но и в малости его СТВ по сравнению с вакуумным значением. В свою очередь Mu можно считать нормальным лишь по сравнению с Mu^* , так как и его константа СТВ существенно меньше вакуумного значения $A_0 \approx 4463.3$ МГц (отношение A/A_0 имеет минимальное значение 0.45 для Mu в Si и максимальное 0.83 для Mu в алмазе). Исследования условий образования и динамики взаимодействия состояний Mu и Mu^* [4, 5] и характера подвижности их в образце [6] позволяют предположить, что Mu есть атом мюония в междоузлиях кристаллической решетки образца, диффундирующий по своим местам локализации, а Mu^* есть молекулярный радикал, образованный в результате химической связи мюония с атомами решетки образца в начальной стадии после остановки в веществе μ^+ . Однако, несмотря на обилие экспериментальной информации и расчетных данных, касающихся Mu и Mu^* , природа этих центров в полупроводниках остается до конца не выясненной. Имеющиеся на сегодняшний день модели еще не описывают всех особенностей наблюдаемого поведения Mu и Mu^* , некоторые из них являются внутренне противоречивыми.

При этом до последнего времени ситуация была в значительной степени осложнена тем фактом, что в полупроводниках не наблюдалось водородосодержащих аналогов центров Mu и Mu^* . Последнее обстоятельство наряду с коротким временем жизни мюона ($\tau_{\mu} \approx 2.2 \cdot 10^{-6}$ с) заставило усомниться в стабильности мюониевой парамагнитной конфигурации и привело к предположению [7], что мюоны в течение всего времени жизни удерживаются в метастабильных состояниях и не достигают основного, являющегося диамагнитным, состояния. Кроме того, было неясно, являются ли мюониевые состояния в твердых телах характерными только для μ^+ или же они отражают возможные состояния для протона (водорода).

Известно, что водород, введенный в кристаллическую решетку полупроводников, в частности кремния, в процессе выращивания монокристаллов, не проявляет электрической или оптической активности. Совершенно иная картина наблюдается при имплантации протонов. В последнем случае протоны эффективно взаимодействуют с радиационными дефектами, изменяя их электронные состояния в запрещенной зоне. Было обнаружено, что имплантированный водородом кремний проявляет новые, подчас неожиданные, свойства [8]. Присутствие водорода в кремнии надежно подтверждается характерными для Si—H-связей спектрами ИК-поглощения, обнаруженными после ионной имплантации водорода и последующего отжига образцов [9]. Водород в междоузлиях решетки кремния уверенно регистрируется в экспериментах по каналированию и обратному рассеянию ионов [10]. Исследования, выполненные ЭПР-методом, показывают, что после имплантации водорода в кремний при комнатной температуре доминируют парамагнитные центры, характерные для этих ионов [11, 12]. Однако ни на аморфном, ни на кристаллическом кремнии ЭПР-центры со сверхтонким расщеплением от ядер водорода не детектировались.

Недавно [13] 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. В настоящей работе приведены и сопоставлены основные экспериментальные данные, характеризующие состояния Mu^* и Si-AA9 в кремнии, и показано, что Si-AA9 является водородным аналогом «аномального» мюония. С целью получения новых данных о возможной локализации мюония и водорода

в полупроводниках с помощью квантовохимических методов¹ ППДП/2 и ЧПДП [14] нами выполнены расчеты электронной структуры атомарного водорода (мюония), помещенного в различные междоузлия кристаллических матриц кремния и алмаза. Выбор междоузлий осуществлялся на основе анализа имеющихся моделей мюониевых центров в полупроводниках. В расчетах использовалась программа «Спин-гамильтониан» [15], позволяющая в рамках принятых приближений получить не только тензор СТВ, но и электронный g -тензор примесного атома. Проведен совместный анализ расчетных и экспериментальных данных и показано, что наиболее вероятной моделью центра Si-AA9 (Mu^*) является модель, в которой H (Mu) локализован между соседними атомами решетки на середине связи Si—Si.

1. μSR - данные для кремния

Экспериментальным методом изучения свойств образования Mu , Mu^* и динамики их поведения за время существования (до 10^{-5} с) является метод вращения спина мюона (μSR -метод), основанный на наблюдении за поляризацией спина μ^+ с момента его остановки до момента распада по схеме $\mu^+ \rightarrow e^+ \bar{\nu}$ [16]. Монокристаллический кремний является одним из веществ, где μSR -исследования состояний Mu и Mu^* проведены наиболее полно. Подробно исследованы частотные характеристики состояний Mu и Mu^* , их зависимость от величины внешнего магнитного поля и ориентации образца. Показано, что состояние Mu^* характеризуется анизотропным и аксиально-симметричным СТВ с параметрами [17]: $A_{\perp}/h = \pm(92.1 \pm 0.3)$, $A_{\parallel}/h = \pm(17.1 \pm 0.3)$ МГц. (В ряде случаев аксиально-симметричное СТВ удобнее характеризовать с помощью изотропного (контактного) A_s и дипольного A_p параметров, связанных с константами A_{\perp} и A_{\parallel} следующими соотношениями: $A_s = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3$, $A_p = (A_{\perp} - A_{\parallel})/3$). Частоты «аномального» мюония устойчиво наблюдаются при $T < 80$ К, затухают с повышением температуры, а в области температур 180—210 К исчезают из μSR -спектра [18], что указывает на структурное изменение состояний Mu^* . Наиболее полную информацию о вероятностях перехода между состояниями дают опыты по температурной зависимости поляризации спина μ^+ и скорости ее релаксации в перпендикулярных и продольных магнитных полях [4, 5]. Показано, что в области температур 190—210 К происходит переход $\text{Mu}^* \rightarrow \mu^+$ (здесь μ^+ обозначает диамагнитное соединение мюония с атомами исследуемого образца). Эксперимент при $T > 400$ К указывает на наличие перехода $\text{Mu} \rightarrow \mu^+$ за счет вступления атомов «нормального» мюония в диамагнитную химическую связь с атомами решетки [19].

Для исследования подвижности состояний Mu и Mu^* в образце кремния, ранее подвергнутом тщательному μSR -исследованию, искусственно создавались радиационные дефекты путем облучения образца быстрыми нейтронами реактора, взаимодействие с которыми приводило к деполяризации мюона. Как показано в работе [6], при концентрации дефектов порядка 10^{16} см⁻³ Mu экспериментально не наблюдается, в то время как состояние поляризации μ^+ в составе Mu^* практически не изменилось. Последующий температурный отжиг дефектов приводит к восстановлению поляризации μ^+ в составе Mu . Дальнейшие исследования, проводимые с этим же образцом кремния, показали, что исчезновение частот прецессии Mu наблюдается даже при концентрации дефектов на уровне 10^{13} 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 μSR -параметров Mu . Параметры состояния Mu^* по-прежнему остаются неизменными. Эти эксперименты указывают, что

¹ ППДП/2 — метод полного пренебрежения дифференциальным перекрытием, ЧПДП — метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием.

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. В работе [20] наблюдался переход $\text{Mu} \rightarrow \text{Mu}^*$ для образца Si , облученного потоком электронов 10^{17} e/cm^2 с энергией 3 МэВ. Это указывает на то, что вероятность образования Mu зависит от наличия в образце электронных дефектов.

Для описания состояния Mu^* важным является определение местоположения μ^+ относительно атомов образца в этом состоянии. Впервые такая попытка была проведена в опытах по каналированию позитронов μe -распада в монокристаллах Si [21]. Установлены возможные области локализации мюона. Наиболее надежная информация получена в работе [22], где исследовалось суперсверхтонкое взаимодействие спина μ^+ комплекса Mu^+ с ядрами ^{29}Si . В качестве возможного места локализации мюона в состоянии Mu^* была предложена точка на середине связи $\text{Si}-\text{Si}$ между двумя атомами кремния.

2. ЭПР - данные для центра Si-AA9

На спектрометре Q -диапазона выполнены ЭПР-измерения в режиме поглощения на образцах кремния после имплантации в них водорода. Для имплантации образцы облучались протонами или дейтронами с энергией 7 мэВ/нуклон через алюминиевый поглотитель. Облучение проводи-

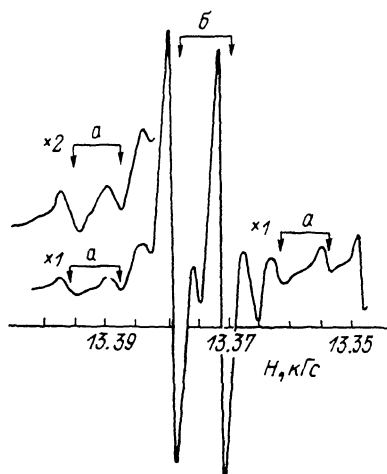


Рис. 1. Спектр ЭПР центра Si-AA9. $\text{H} \parallel [111]$, $T = 77 \text{ K}$, $\nu = 37.41 \text{ ГГц}$.

a — СТС ^{29}Si , b — СТС ^1H .

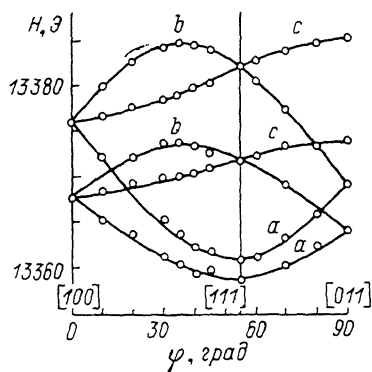


Рис. 2. Угловая зависимость спектра Si-AA9.

Точки — эксперимент, линии — расчет. a , b , c обозначают пары линий сверхтонкого расщепления от ядра водорода.

лось на циклотроне ИЯФ АН КазССР токами ионов $\sim 0.05 \text{ мкА/см}^2$, дозами $5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{см}^2$. Имплантация водорода и ЭПР-измерения проводились при температуре образцов 77 К. Исследовались образцы зонного кремния высокой очистки p -типа; $\rho = 6 \text{ кОм}\cdot\text{см}$ и образцы, выращенные по методу Чохральского, p - или n -типа, $\rho \approx 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, толщиной $\sim 300 \text{ мкм}$. Осуществлялась подсветка образцов от вольфрамовой лампы через световод и ИК-фильтр из кремния.

На рис. 1 приведен ЭПР-спектр центра Si-AA9. Центр Si-AA9 наблюдается только при освещенных образцах ($P \sim 0.2 \div 0.3 \text{ Вт/см}^2$) как на зонном кремнии, так и на кремнии, выращенном по методу Чохральского. Ширина отдельной линии $\Delta H \approx 1.7 \text{ Гс}$. Из угловой зависимости спектра Si-AA9 (рис. 2) видно, что каждая его линия представляет собой дублет. При замене водорода (ядерный спин $I = 1/2$) на дейтерий ($I = 1$) дублетное расщепление исчезает и наблюдаются плохо разрешенные триплетные линии. Эти расщепления спектра обусловлены сверхтонким магнитным взаи-

действием парамагнитного электрона с одним эквивалентным ядром водорода (дейтерия), вовлеченным в структуру центра Si-AA9. В спектре этого центра наблюдаются также пары линий, обусловленные СТВ с ядром ^{29}Si ($I=1/2$, распространенность $\sim 4.75\%$). Интенсивность этих сателлитов составляет $\sim 10\%$ относительно центральных линий, что указывает на наличие двух эквивалентных атомов кремния в структуре центра. Спектр центра Si-AA9 (так же как и Mu^*) как возникающий от анизотропного дефекта с четырьмя эквивалентными ориентациями в кубической решетке кремния может быть описан спиновым гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = \mu_B S g \mathbf{H} + \sum_i [\text{SA}_i - g_{N_i} \mu_{N_i} \mathbf{H}] \mathbf{I}. \quad (3)$$

Первый член гамильтониана описывает электронное зеемановское взаимодействие

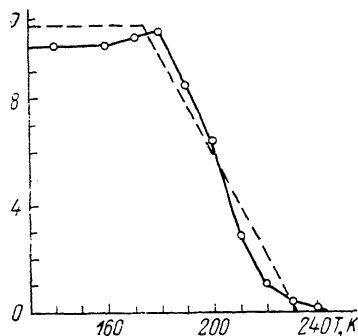


Рис. 3. Интенсивность ЭПР-сигнала J (в отн. ед.) от температуры изохронного отжига ($t=15$ мин) центров Si-AA9.

Наклонная пунктирная линия — температурная область перехода $\text{Mu}^* \rightarrow \mu^+$ [5].

вие, второй — СТВ. Из угловой зависимости спектра (рис. 2) были определены главные значения g - и A -тензоров и их направление (табл. 1), которые показывают, что тензоры СТВ с ядрами ^1H , ^{29}Si и g -тензор центра Si-AA9 имеют аксиальную симметрию C_{3v} относительно оси $[111]$ решетки кремния. Получено, что изотропная часть СТВ с протоном $A_s = \pm 23.0$ МГц, а дипольная часть $A_p = \mp 8.4$ МГц и имеет знак, противоположный изотропной части. Так же как это делалось для других парамагнитных центров в кремнии [23], мы провели анализ волновой функции центра Si-AA9 в рамках одноэлектронной молекулярной орбитали. Результаты сводятся к тому, что 42 % парамагнитной волновой функции принадлежит двум эквивалентным атомам кремния и она имеет сильно выраженный p -характер — 89 % $3p$ и 11 % $3s$. Отклонение главных значений g -тензора центра Si-AA9 от g -фактора свободного электрона ($g_0=2.0023$) соответствует области $\Delta g_{\parallel} \leq 0$ и $\Delta g_{\perp} < 0$, и, согласно классификации парамагнитных дефектов в кремнии [23], этот центр может быть отнесен к междоузельным примесным центрам донорного типа.

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, что в области температур 190—210 К относительная доля центров Si-AA9 уменьшается, а при $T > 210$ К необратимо исчезает (рис. 3), что связано, по-видимому, с распадом (аннигиляцией) парамагнитной конфигурации (диффузией водорода и образованием молекулы водорода или образованием стабильных Si—H-связей). Как видно из рис. 3, температурные области, где происходит переход $\text{Mu}^* \rightarrow \mu^+$ и аннигиляция центра Si-AA9, совпадают.

3. Анализ и обсуждение результатов

Анализ всей совокупности данных по центрам Mu^* и Si-AA9 свидетельствует в пользу того, что обнаружен водородный аналог «аномального»

Таблица 1

Главные значения g - и A -тензоров центра Si-AA9. $A_{\parallel} \parallel [111]$, $g_1 \parallel [111]$.

g -фактор (± 0.0003)	A (^1H) (± 1.0 МГц)	A (^{29}Si) (± 1.0 МГц)
$g_1=2.0011$	$A_{\parallel}=6.2$	$A_{\parallel}=128.9$
$g_2=1.9983$	$A_{\perp}=31.4$	$A_{\perp}=72.9$
$g_3=1.9983$		

мюония. Действительно, характер симметрии СТВ одинаков для Mu и Si-AA9. Кроме того, главные значения тензора СТВ центра Si-AA9 соответствуют ожидаемым значениям этих констант для «аномального» водорода H^* (они получены делением экспериментальных значений для Mu^* на отношение $(A_0)_{Mu}/(A_0)_H=3.14$ и равны: $A_s = \pm 21.4$, $A_p = \mp 8.0$, $A_{\perp} = \pm 29.3$, $A_{\parallel} = \pm 5.4$ МГц.) Наконец, практически совпадают экспериментальные величины констант суперсверхтонкого взаимодействия между ядром ^{29}Si и электроном «аномального» мюония [22] и Si-AA9. Для Mu^* в Si $A_{\parallel} (^{29}Si) = -137.5$ (1), $A_{\perp} (^{29}Si) = -73.96$ (5) МГц, что соответствует значениям из табл. 1. В дополнение к этому, предполагая, что свойства Mu^* в элементарных полупроводниках аналогичны, здесь можно вести речь о совпадении типа симметрии электронного g -тензора обсуждаемых центров (напомним, что анизотропия электронного g -тензора надежно измерена лишь для Mu^* в Ge [2], где $g_{\perp} = 1.953$ (85), $g_{\parallel} - g_{\perp} = 0.0330$ (12)). Следует отметить также близость температурных областей устойчивости центров Mu^* и Si-AA9 (рис. 3). Таким образом, по своим свойствам центр Si-AA9 подобен «аномальному» мюонию. Это дает основание утверждать, что в кристаллическом кремнии указанные центры имеют эквивалент-

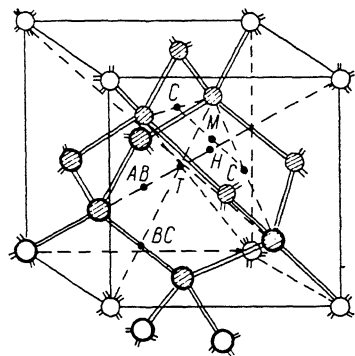


Рис. 4. Элемент кристаллической решетки кремния.

Жирные кружки — атомы кремния кластера Si_8H_{12} , кружки со штриховкой — кластера $Si_{10}H_{16}$. Точки C, M, H, T, AB, BC — возможные положения междуузельного водорода.

ные структуры, отличающиеся лишь тем, что в структуру Mu^* входит μ^+ , а не протон, как в случае Si-AA9. В литературе известно несколько физических моделей Mu^* в кристаллической решетке полупроводника. Одной из первых была предложена модель, в которой Mu^* рассматривался как мюоний, находящийся в гексагональном междуузлии (Mu в точке H) кристалла [3]. В другой модели [4] Mu^* представляется как парамагнитный комплекс, образованный в решетке образца в результате химического взаимодействия атома мюония с атомами кристаллической решетки образца. В рамках модели [24] комплекса Mu^* с локализацией Mu на середине связи между соседними атомами кристалла (точка BC , рис. 4) удалось объяснить некоторые особенности параметров СТВ Mu^* в кремнии и алмазе [25 , 26]. Аналогичные результаты были получены в [27], где Mu^* рассматривается как вакансионный комплекс. Однако, на наш взгляд, кажется маловероятным связывать состояние 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 Mu^* образуется с вероятностью $\sim 40\%$ в сверхчистых образцах кремния [5]. Наконец, как показано в работе [6], искусственное введение дефектов в образец вплоть до концентрации 10^{18} см^{-3} не увеличивает вероятность образования состояния Mu^* . В работе [21] на основе анализа экспериментов по каналированию мюонов μ и позитронов μe распадов было предложено, что Mu в Mu^* находится на оси $[111]$ в антисвязывающем местоположении (точка AB , рис. 4). Энергетическая возможность локализации Mu в точках AB , BC и H рассмотрена в расчетных работах [25 , 26 , $^{28-33}$]. Таким образом, мы имеем несколько вариантов местоположения атома Mu в комплексе Mu^* .

С целью получения новых данных о возможной локализации водородоподобного атома в полупроводниках нами с помощью методов ППДП/2 и ЧПДП были проведены исследования электронной структуры Mu , по-

мещенного в точки *H*, *AB* и *BC* кристаллических матриц Si и алмаза (C). Основное внимание уделялось расчету СТВ и электронных *g*-тензоров примесного атома в указанных междуузлиях. Вычисления констант СТВ и *g*-тензоров проводились в равновесной геометрии кластеров, моделирующих состояния *Mu* в решетке, причем равновесная геометрия находилась из условия минимума полной энергии кластера при симметричной релаксации ближайшей к атому *Mu* координационной сферы. Для *Mu* в точках *H* и *AB* рассчитывались кластеры $MuX_{10}H_{16}$ ($X=Si, C$), центрированные в тетраэдрическом междуузлии (точка *T*, рис. 4), тогда как для *Mu* в точке *BC* — кластеры MuX_8H_{18} с центром в этой же точке. При этом в случае атомов *Mu* и насыщающих оборванные связи атомов *H* учитывались атомные орбитали *1s*, а в случае атомов Si (C) — атомные орбитали *3s* и *3p* (*2s* и *2p*) со стандартной параметризацией [14]. Отметим, что использование кластера X_8H_{18} для расчета свойств *Mu* в точке *BC* является более корректным по сравнению с использованием кластера $X_{10}H_{16}$, поскольку, как видно из рис. 4, в последнем центр X—X-связи сильно смещен к границе.

Расчетные величины главных значений СТВ и *g*-тензоров, полученные методом ЧПДП, являющимся более предпочтительным для вычисления этих характеристик [15], представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что модель «*Mu* в точке *H*» плохо описывает свойства *Mu**, несмотря на имеющуюся в этом случае аксиальную симметрию относительно оси [111] в СТВ и *g*-тензорах (нами определена и ориентация главных осей указанных тензоров). Действительно, тип полученной анизотропии не подходит для *Mu**, поскольку расчет дает $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$, $g_{\perp} > g_{\parallel}$, что не соответствует экспериментальным данным. Кроме того, константа A_s положительна и велика, а анизотропия слишком мала. Таким образом, модель *Mu**, в которой нейтральный *Mu* локализован в гексагональном междуузлии, исключается из рассмотрения. Аналогичные выводы можно сделать при анализе расчетных характеристик *Mu*, находящегося в точке *AB* решетки Si (в случае алмаза точка *AB* не является местом локализации *Mu*, так как полная энергия кластера не имеет минимума). При этом отметим, что из-за практически отсутствующей анизотропии в СТВ и

Таблица 2

Главные значения СТВ и электронных *g*-тензоров мюния, расположенного в различных междуузлиях кристаллических решеток кремния и алмаза, полученные методом ЧПДП

Элемент решетки	Между-узлие	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Константы СТВ, МГц			A_s/A_0
					A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	
Si	<i>H</i>	2.00230	2.00230	2.00223	3474	3474	3495	0.78
	<i>AB</i>	2.00231	2.00231	2.00226	2223	2223	2213	0.50
	<i>BC</i>	2.00079	2.00079	2.00232	-713	-713	-557	-0.15
C	<i>H</i>	2.00232	2.00232	2.00221	743	3957	4017	0.89
	<i>BC</i>	2.00217	2.00217	2.00232	-995	-995	-461	-0.18

g-тензорах и большой величины A_s мюний в точке *AB* близок к «нормальному» мюнию. От имеющейся анизотропии удастся избавиться, если принять во внимание быструю диффузию мюния по точкам *AB* решетки, тетраэдрически окружающим *T*-междуузлию. Такая динамическая модель *Mu* была предложена в работе [24] и является весьма привлекательной в связи с экспериментальными доказательствами высокой подвижности *Mu* в Si даже при низких температурах [6, 34].

В отличие от рассмотренных выше случаев свойства *Mu*, расположенного в точках *BC* решеток Si и алмаза, находятся в качественном соответствии с известными свойствами *Mu** (*H**): *g*-тензоры и СТВ аксиально симметричны относительно оси [111], причем $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp} < g_{zz}=g_{\parallel}$,

$|A_p| < |A_s|$, $A_p/A_s < 0$, $A_s < 0$ (знак константы A_s измерен пока лишь для Mu^* в алмазе [36]), $|A_s| \ll A_0$. Кроме того, $|A_s|_{Si} = 661$ МГц $< |A_s|_C = 817$ МГц, $(A_p)_{Si} = 52$ МГц $< (A_p)_C = 178$ МГц, что также согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, несмотря на некоторые количественные расхождения, неизбежные при использовании кластерного приближения, между расчетными свойствами Mu в точке BC и экспериментальными характеристиками Mu^* , качественное соответствие имеет место и, следовательно, 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 (водорода) быстро вращается (или туннелирует) вокруг этой оси [24]. Подтверждение справедливости этих представлений дают результаты экспериментальных исследований суперсверхтонкого взаимодействия с ядром ^{29}Si для $Si-AA9$ (см. раздел 2) и Mu^* [22], где показано, что в структуру центров $Si-AA9$ (H^*) и Mu^* входят два эквивалентных атома кремния, расположенных вдоль оси $[111]$ на одинаковом расстоянии от ядра водорода и μ^+ .

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 ($Si-AA9$) 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 Si могут быть примесные атомы, а также структурные дефекты, которые вводятся в процессе низкотемпературной имплантации.

В литературе неоднократно обсуждалась возможность для Mu^* находиться в дважды положительном или отрицательном зарядовом состоянии. Используя кластер $MuSi_3H_{18}$ с мюонием в точке BC , мы расчетом проверили это предположение. Оказалось, что $g_{\perp} = 2.05957 > g_{\parallel} = 2.00253$ (аксиальная симметрия относительно оси $[111]$, естественно, сохранилась), $A_s \approx 2187$ МГц ($A_s/A_0 \approx 0.49$), $A_p \approx -1$ МГц. Следовательно, расчет показывает несостоятельность идеи о дважды положительно зарядовом состоянии Mu^* и H^* . Таким образом, Mu^* и $Si-AA9$ центры представляют собой нейтральные парамагнитные комплексы в решетке образца.

Следует отметить, что имеется слабая изотопическая зависимость констант сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий для «аномальных» мюония и водорода. Для понимания природы этой изотопической зависимости важным явилось бы более подробное исследование «аномальных» дейтерия D^* и трития T^* . При этом, как легко оценить, для D^* в кремнии следует ожидать значений констант STB A_s и A_p , равных ∓ 3.5 и ± 1.3 МГц, а для T^* соответственно $\mp 24.6 \pm 9.0$ МГц. Исследование изотопических эффектов в области низких (≤ 10 К) температур, так же как и проведение экспериментов по одноосному сжатию, позволит, на наш взгляд, выяснить, статический или динамический вариант модели «аномальных» водородоподобных центров имеет место в полупроводниках.

Экспериментально установлено, что при имплантации мюонов протонов и дейтонов в слаболегированные полупроводниковые материалы (в частности, в кремний) в решетке образца образуются устойчивые комплексы — связанные состояния имплантированных частиц с атомами решетки. Парамагнитные состояния этих комплексов при имплантации в кремний протонов и дейтонов наблюдаются в ЭПР-экспериментах. Парамагнитные и диамагнитные состояния комплексов, образующихся при имплантации в полупроводниковые материалы (Si , Ge , C , $GaAs$, GaP) положительно заряженных мюонов, подробно исследованы ранее в μSR -экспериментах.

Приведены результаты ЭПР-экспериментов для центра Si-AA9, наблюдаемого после имплантации в кремний протонов. Сравнительный анализ μSR и ЭПР экспериментальных данных демонстрирует, что параметры центра Si-AA9 совпадают с аналогичными характеристиками состояния «аномального» мюония в кремнии. Строгая аксиальная симметрия относительно оси [111] сверхтонкого взаимодействия, совпадение (с учетом изотопного эффекта) констант СТВ и области температурной устойчивости для состояний Si-AA9 и Mu^* позволяют предположить наличие двух эквивалентных структур в кремнии $Mu^*—Si-AA9$, отличающихся только массой водородоподобного атома, входящего в состав центра.

Экспериментальные данные и проведенные методами ППДП/2 и ЧПДП кластерные расчеты позволяют установить местоположение имплантированной частицы в комплексе (в центре Si—Si-связи) и зарядовое состояние парамагнитных центров (нейтральное). Центр Si-AA9 стабилен при $T < < 180$ К. Стабильность центра Mu^* ограничена временем жизни мюона. В области температур 190—210 К происходят переходы $Mu^* \rightarrow \mu^+$, Si-AA9 \rightarrow Si—H. Динамика переходов и конфигурационная структура состояний μ^+ и Si—H представляет интерес и требует отдельного рассмотрения.

Экспериментальное наблюдение водородного аналога «аномального» мюония центра Si-AA9 позволяет по-новому взглянуть на богатую μSR -информацию, полученную в течение последних 10—12 лет по исследованию характеристических состояний мюония в полупроводниках. Действительно, до последнего времени (см. обзор [1]) считалось, что эти состояния характерны только для взаимодействия мюонов в полупроводниках. Приведенные в настоящей работе данные показывают общность картины взаимодействия в кристаллической структуре вещества мюония, водорода и других водородоподобных систем.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Patterson B. D. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. N 1. P. 69—158.
- [2] Blazey K. W., Estle T. L., Holzschuh E., Meier P. F., Patterson B. D., Richner M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 3. P. 1546—1552.
- [3] Белоусов Ю. М., Горелкин В. Н., Смилга В. П. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 2. С. 629—639; 1978. Т. 75. № 6. С. 1999—2009; 1981. Т. 81. № 2. С. 642—652.
- [4] Барсов С. Г., Геталов А. Л., Гордеев В. А., Коноплева Р. Ф., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычанц С. М., Минайчев Е. В., Мясичева Г. Г., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербаков Г. В. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 6. С. 2198—2205.
- [5] Барсов С. Г., Геталов А. Л., Гордеев В. А., Коноплева Р. Ф., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычанц С. М., Минайчев Е. В., Мясичева Г. Г., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербаков Г. В. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1461—1468.
- [6] Барсов С. Г., Геталов А. Л., Гордеев В. А., Евсеев В. А., Коноплева Р. Ф., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычанц С. М., Минайчев Е. В., Мясичева Г. Г., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербаков Г. В. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 1. С. 40—43.
- [7] Stoneham A. M. // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. P. 449—459.
- [8] Горелкинский Ю. В., Невинный Н. Н. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 17. С. 1044—1048.
- [9] Stein H. J. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. N 14. P. 1030—1033.
- [10] Picraux S. T., Vook F. L., Atein H. I. // Defects and radiation effects in Semiconductors. 1979. Conf. Ser. N 46. Ch 1. P. 31—34.
- [11] Lütgemeier H., Schnitzke K. // Phys. Lett. A. 1967. V. 25. N 3. P. 232—233.
- [12] Gorelkinskii Yu. V., Nevinsky N. N. // Phys. Lett. A. 1983. V. 99. N 2—3. P. 117—120.
- [13] Горелкинский Ю. В., Невинный Н. Н. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 2. С. 105—109.
- [14] Губанов В. А., Жуков В. П., Лининский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1979. 219 с.
- [15] Плахутин В. Н., Жидомиров Г. М., Замараев К. И. // Журнал структур. химии, 1983. Т. 24. № 2. С. 3—11.
- [16] Schenck A. Muon Spin Rotation Spectroscopy. Adam Hilger Ltd. Bristol and Boston, 1985. 325 p.
- [17] Patterson B. D., Hintermann A., Kündig W., Meier P. F., Waldner F., Graf H.,

- Recknagel E., Weidinger A., Wichert Th. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 40. N 20. P. 1347—1350.
- [18] Barsov S. G., Getalov A. L., Gordeev V. A., Konopleva R. F., Kruglov S. P., Kudinov V. I., Mikirtychyants S. M., Minaichev E. V., Myasishcheva G. G., Obukhov Yu. V., Savel'ev G. I., Firsov V. G., Shcherbakov G. V. // *Нур. Inter.* 1981. V. 8. P. 409—416.
- [19] Гордеев В. А., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычянц С. М., Минайчев Е. В., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербаков Г. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 1978. Т. 27. № 7. С. 420—424.
- [20] Westhauser E., Albert E., Hamma M., Recknagel E., Weidinger A., Moser P. // *Нур. Inter.* 1986. V. 32. P. 589—593.
- [21] Patterson B. D. // *Нур. Inter.* 1984. V. 17—19. P. 517—524.
- [22] Kiefl R. F., Celio M., Estle T. L., Kreitzman S. R., Luke G. M., Riseman T. M., Ansaldo E. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. N 3. P. 224—226.
- [23] Lee Y. H., Corbett J. W. // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. N 6. P. 2810—2826.
- [24] Cox S. F. J., Symons M. C. R. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 126. N 6. P. 516—525.
- [25] Estle T. L., Streicher S., Marynick D. S. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 15. P. 1547—1550.
- [26] Estreicher S. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 17. P. 9122—9128.
- [27] Sahoo N., Mishra K. C., Das T. P. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. N 14. P. 1506—1509.
- [28] Rodriguez C. O., Jaros M., Brand S. // *Sol. St. Comm.* 1979. V. 31. N 1. P. 43—45.
- [29] Mainwood A., Stoneham A. M. // *J. Phys. C.* 1984. V. 17. N 14. P. 2513—2524.
- [30] Sahoo N., Mishra S. K., Mishra K. C., Coker A., Das T. P., Mitra C. K., Snyder L. C., Glodeanu A. // *Нур. Inter.* 1984. V. 17—19. P. 525—542.
- [31] Khoo G. S., Ong C. K. // *J. Phys. C.* 1987. V. 20. N 10. P. 1385—1392.
- [32] Claxton T. A., Evans A., Symons M. C. R. // *K. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1986. V. 82. N 11. P. 2031—2037.
- [33] Deak P., Snyder L. C., Lindström J. L., Corbett J. W., Pearton S. J., Tavendale A. J. // *Phys. Lett. A.* 1988. V. 126. N 7. P. 427—430.
- [34] Patterson B. D., Holzschuh E., Kiefl R. F., Estle T. L. // *Нур. Inter.* 1984. V. 17—19. P. 599—602.
- [35] Odermatt W., Baumeler Hp., Keller H., Kündig W., Patterson B. D., Schneider J. W., Sellschop J. P. F., Stemmet M. C., Connell S., Spencer D. P. // *Нур. Inter.* 1986. V. 32. P. 583—588.

Ленинградский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова АН СССР
Ленинград
Институт теоретической
и экспериментальной физики
Москва

Институт физики высоких энергий АН КазССР
Алма-Ата

Поступило в Редакцию
2 января 1989 г.
В окончательной редакции
1 марта 1989 г.