

О КОНФИГУРАЦИИ «АНОМАЛЬНОГО» МЮНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КРЕМНИЯ

Гордеев В. А., Гудцев Г. Л., Мякенькая Г. С.

На основании анализа экспериментальных данных по изучению поведения «аномального» мюния (Mu^*) в монокристаллах атомарных полупроводников развита временная схема взаимодействия μ^+ -мезона с кристаллической решеткой образца от момента его термализации и полной остановки до момента распада. Представлены результаты расчетов энергетической устойчивости парамагнитных комплексов в кремнии при наличии электронных дефектов типа разрыва одной или нескольких валентных связей. Рассмотрены возможные структурные конфигурации парамагнитных комплексов в кремнии.

Изучение методом вращения спина мюона (μSR -метод) поведения легкого анализа атома водорода — мюония ($\mu^+e^- \equiv \text{Mu}$) в монокристаллах атомарных полупроводников (Si, Ge, C) указывает на наличие в исследованных образцах двух возможных состояний связанного мюона, получивших название «нормального» (Mu) и «аномального» (Mu^*) мюония и различающихся характером сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между составляющими их спиновыми частями [1].

Частоты сверхтонкого перехода в состоянии Mu хорошо описываются изотропным гамильтонианом СТВ вида

$$\mathcal{H}_{\text{Mu}} = ASJ - g_e\mu_B SB - g_\mu\mu_\mu JB, \quad (1)$$

а в состоянии Mu^* — гамильтонианом СТВ тензорного типа

$$\mathcal{H}_{\text{Mu}^*} = A_{ik}S_iJ_k - g_e\mu_B SB - g_\mu\mu_\mu JB. \quad (2)$$

В выражениях (1), (2) S , g_e , μ_B и J , g_μ , μ_μ — спиновые векторы, гиромагнитные отношения и магнитные моменты соответственно электрона и мюона, A_{ik} , A — константы СТВ, B — вектор магнитной индукции. Предполагается аксиальная симметрия гамильтониана (2) вдоль оси [111] монокристалла.

Систематические исследования поведения Mu и Mu^* в монокристаллах кремния n - и p -типа в широком диапазоне температур проведены в работах [2-5]. Определены доли состояний Mu и Mu^* и изучена динамика взаимодействия состояний. Установлены области температур, при которых происходят переходы между состояниями. Изучен характер подвижности Mu и Mu^* в решетке кремния. Показано, что состояние Mu быстро диффундирует в решетке образца, в то время как состояние Mu^* закреплено в определенных узлах решетки. По совокупности экспериментальных данных предложена схема взаимодействия μ^+ в Si, в которой под символом Mu^* подразумевается молекулярный радикал типа $[\mu^+e^-e^-Si^+]$ (Si^+e^-).

В работе [6] методом ЭПР впервые в кремнии обнаружено парамагнитное состояние с разрешенной сверхтонкой структурой от ядер водорода (центр Si-AA9), имплантированных в образцах при 80 К. Совместный анализ μSR данных для Mu^* и ЭПР данных для центра AA9, проведенный в работе [7], показывает, что с учетом изотопного эффекта параметры этого центра совпадают с аналогичными характеристиками состояния Mu^* . Это позволяет предположить существование в кремнии двух эквивалентных структур Mu^* и AA9, что

указывает на общность механизма взаимодействия μ^+ и p с электронными дефектами в процессе их термализации. Схема такого механизма, подкрепленная результатами расчетов энергетической устойчивости возможных конфигурационных структур состояний Mu^* в кремнии, будет предложена далее.

Для объяснения свойств Mu и Mu^* в полупроводниках ранее предложен ряд моделей, включающих в себя гексагональную и тетраэдрическую междоузельные конфигурации [8, 9], модель, связанную с вакансионным центром [10], водородоподобный центр на середине связи между двумя атомами [11]. В настоящее время общепризнанным становится представление о Mu^* как о молекулярном радикале.

Предложенные модели в большинстве случаев подкреплены данными неэмпирических квантово-механических расчетов. Однако эти модели скорее объясняют отдельные свойства аномального мюония, чем дают решение общей проблемы. В частности, не нашел объяснения и тот экспериментальный факт [5], что свойства Mu^* не связаны с дефектами материала, введенными облучением.

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. Открывая 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 μ^+ в веществе на четыре зоны относительно времени $t=0$ — момента полной остановки мюона: I — 10^{-11} — 0 , II — $(0$ — $5) \cdot 10^{-11}$, III — $5 \cdot 10^{-11}$ — $5 \cdot 10^{-9}$, IV — $5 \cdot 10^{-9}$ — 10^{-5} с (I — зона отрицательного времени, связанная с процессами образования трека мюона и термализации; II — зона канала горячей химии, протекающей без потери поляризации μ^+ ; III — зона быстрой деполяризации спина μ^+ в состоянии Mu за счет СТВ и процессов спин-спиновой обмена электрона Mu с электронами среды; IV — зона медленной деполяризации спина μ^+). В эксперименте доступны измерению только состояния поляризации спина μ^+ во временной зоне IV, которые существенно зависят от процессов, происходящих в зонах I—III.

Поведение μ^+ в зоне I в значительной степени определяется тем, что за этот промежуток времени в узкой области пространства с линейными размерами $\sim 10^{-8}$ м в процессе термализации выделяется большая энергия (~ 30 кэВ), что приводит к наличию в окрестности положения μ^+ электронных дефектов типа разрыва связи. Это благоприятствует образованию в процессе многократной перезарядки мюона $\mu^+ \rightleftharpoons Mu$ устойчивого комплекса внутри молекулярной решетки кристалла. Дальнейшее поведение спина μ^+ в составе комплекса существенно зависит от его зарядового состояния, типа связи, энергии активации, а также от спиновой окружения [12]. В зоне I и происходит первоначальное формирование характеристических состояний, включающих в себя μ^+ (Mu — свободный атом мюония, Mu^* — парамагнитный молекулярный комплекс, μ^+ — диамагнитный молекулярный комплекс либо свободный μ^+ в междоузлии кристаллической решетки). Состояния Mu^* и доля состояний μ^+ , связанная с диамагнитным комплексом, закреплены в определенных узлах решетки кристалла. Атомы Mu закреплены в междоузлиях только при достаточно низких температурах (ниже 40 — 120 К в зависимости от структуры вещества мишени), а при высоких температурах свободно диффундируют по междоузлиям решетки. Диффузия свободного μ^+ существенно зависит от чистоты образца и подробно изучена для большого числа материалов мишени [13]. Поляризация μ^+ во всех первоначальных состояниях совпадает с поляризацией пучка мюонов.

Временная зона II существенна для состояний Mu и свободного μ^+ в области температур, где скорости диффузии Mu и μ^+ по кристаллу достаточно высоки, и ответственна за возможные переходы между состояниями $Mu \rightarrow Mu^*$, $Mu \rightleftharpoons \mu^+$, $\mu^+ \rightleftharpoons Mu^*$, причем переходы в 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 μ^+ не изменяется.

Временная зона III характерна наличием процесса деполяризации спина μ^+ в атоме Mu за счет СТВ в состоянии с $M=0$ и в Mu^* за счет супер-СТВ (при наличии в составе молекулярной решетки ядер с ненулевым спином). Степень де-

поляризации спина в μ^+ существенно зависит от характера зоны проводимости и дефектности структуры образца и может меняться от $1/2 P_0$ до 0 (P_0 — начальная поляризация пучка μ^+).

Таким образом, измеряемая экспериментально начальная поляризация μ^+ 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.

Анализ имеющихся экспериментальных данных по исследованию характеристических состояний, включающих в себя μ^+ в полупроводниках, показывает, что их описание укладывается в рамки предлагаемой в данной работе схемы взаимодействия. Рассмотрение конкретных конфигурационных структур состояний Mu^* требует проведения расчетов энергетической устойчивости парамагнитных комплексов в решетке монокристалла.

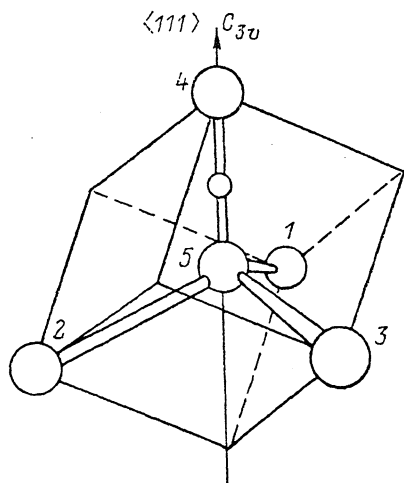


Рис. 1. Связецентрированная модель для водорода в кремнии.

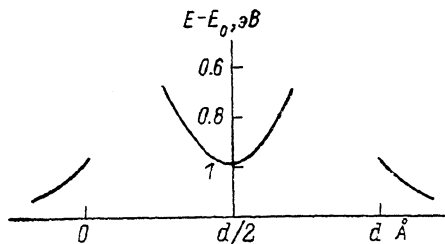


Рис. 2. Полная энергия кластера $\text{SiH}_5\text{Si}_4\text{H}_{12}$ как функция смещения водорода от положения равновесия ($d/2$) в междуузельной связецентрированной конфигурации, а также атомов Si (4 и 5) при синхронных смещениях в разные стороны.

$E_0 = -1450$ ат. ед., $d = 2.35$ Å (1 ат. ед. = 27.2 эВ).

Для расчета равновесных конфигураций водорода в кремнии был использован самосогласованный дискретно-вариационный X_α -метод (ДВМ- X_α) [14], предназначенный для численного интегрирования одноэлектронных уравнений Хартри—Фока—Слетера. В одноэлектронный гамильтониан системы \hbar входит оператор кинетической энергии Δ , V_n — взаимодействие электронов с ядрами системы, V_c — межэлектронное и межядерное кулоновские взаимодействия, V_{X_α} — локальный обменный потенциал:

$$h = -1/2\Delta + V_n + V_c + V_{X_\alpha}. \quad (3)$$

Расчеты проведены с использованием оригинальной версии программы ДВМ- X_α [15] в базе численных хартри-фовских функций основного состояния атомов Si и H. Кластер Si_5H_{12} , моделирующий фрагмент решетки кремния, имел структуру алмаза с длиной связи $d = 2.35$ Å. Для оценки качества воспроизведения основных электронных характеристик кремния с помощью такого кластера в [16] сопоставлялась плотность состояний с данными рентгеновской эмиссии. Получено качественно правильное воспроизведение основных особенностей электронной структуры кристаллического кремния. В удовлетворительном согласии с экспериментом находятся и упругие константы кластера, полученные при смещении собственных атомов кремния вдоль различных кристаллографических направлений. Все это позволяет считать, что такой кластер правильно отражает основные особенности электронной структуры кремния.

Равновесные положения атома водорода определялись из условия минимума полной энергии, рассчитанной по формуле

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i \in \text{OCCP}} n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{|r_1 - r_2|} dv_1 dv_2 - \frac{3}{4} \int \rho(1) V_{x\alpha}(1) dv_1 + \sum_{A, B} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}, \quad (4)$$

где n_i — число заполнения i -й молекулярной орбитали (МО), ε_i — ее орбитальная энергия, ρ — электронная плотность системы, R_A — координаты, Z_A — заряд ядра атома A .

В такой идеальный кластер Si_5H_{12} с запрещенной зоной между верхним валентным уровнем $E_p^{1t} = -7.02$ эВ и нижним свободным $E_c^{3a_1} = -4.77$ эВ помещался атом водорода на разорванную связь в конфигурацию, названную в [17] связецентрированной (рис. 1). Симметрия дефекта в этом случае C_{3v} , а ось сим-

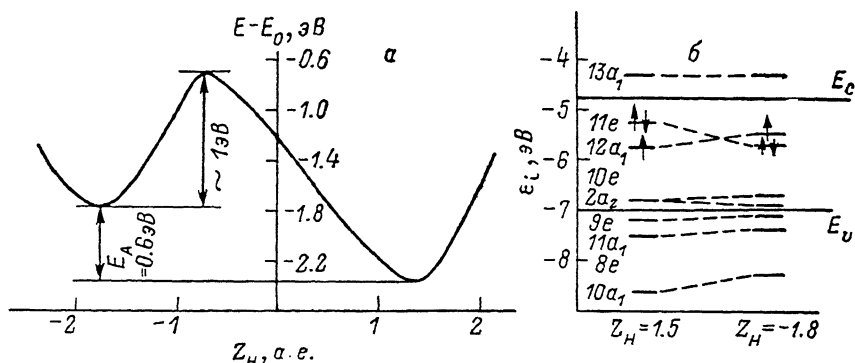


Рис. 3. Полная энергия кластера $\text{H} + \square\text{Si}_4\text{H}_{12}$ при вариации положения H ($E_0 = -1162$ ат. ед.) (а) и схема энергетических уровней в точках минимума полной энергии (б).

метрии [111]. Группа симметрии C_{3v} содержит два одномерных (A_1, A_2) и одно двумерное (E) представления. Энергетические уровни, волновые функции которых преобразуются по одному из этих представлений, обозначаются буквами a_1, a_2, e с соответствующим порядковым номером. Изменение полной энергии при различных смещениях междуузельного связецентрированного водорода приведено на рис. 2. Видно, что на середине связи водород занимает устойчивое положение по отношению к смещениям по линии связи, что согласуется с данными, полученными в [6] для центра $A49$.

Если принять во внимание ионные радиусы водорода и кремния, то ясно, что смещение атомов кремния от водорода должно быть выгодным в обе стороны. Смоделированы две точки для дисторсии атомов Si — 0.2 и 0.4 Å. Длина связи между кремнием и водородом в последнем случае $R_{\text{Si-H}} = 1.57$ Å, что характерно для Si-H -связи в силанах. Так как до устойчивой конфигурации гелия водороду не хватает одного электрона, то он может образовать ковалентную связь, поделившись электроном с другим атомом, как в случае льда, где он расположен между двумя атомами кислорода, или в случае β -кристаллобалита. Из вида кривой полной энергии также следует, что ближайшим атомам кремния выгодна релаксация во вне, так как при этом наблюдается понижение полной энергии. В запрещенной зоне идеального кластера в этом случае лежит однократно занятый уровень симметрии $16a_1$ с энергией $\varepsilon = -5.27$ эВ.

В МО $16a_1$, которую занимает неспаренный электрон, дают вклады $3s$ - и $3p_z$ -функции атомов кремния 4 и 5 с преимущественным s - s -взаимодействием между атомами Si и H . На атоме водорода сосредоточен небольшой отрицательный заряд $-0.19 e^-$, и поэтому возможно выталкивание водорода в междуузелье. Расчеты энергетика такого процесса при движении водорода (мюония) в алмазе, выполненные в работе [17], показывают, что стабильной configura-

цей для аномального муония является связецентрированная междуузельная, а для нормального — тетраэдрическое междуузлие.

Другая ситуация возникает в решетке в том случае, если происходят возбуждение и ионизация двух и более связей между атомами кремния. Такое возбуждение ведет к смещению узельного атома кремния в междуузлие. Подобный механизм образования вакансии в допороговой области энергий в полупроводниках подтвержден несколькими независимыми методами регистрации радиационного эффекта: методом радиоактивных изотопов, методом измерения вольтёмкостных, вольтамперных и спектральных характеристик диодных структур, измерением проводимости и подвижности (ссылки на которые можно найти в обзоре [18]). Оценка сечения образования дефектов за счет ионизации при допороговом облучении дает значение порядка 1 барн для германия, что сравнимо с сечением дефектообразования под действием надпороговой радиации. Энергия, необходимая для образования такой вакансии в кремнии, составляет $2 \div 4$ эВ.

Естественно, что возникающая вакансия захватывает атом водорода. Поведение атома водорода моделировано с использованием того же кластера Si_5H_{12} , из которого удалялся центральный атом кремния, а на одну из оборванных связей нейтральной вакансии (\square) в направлении $[111]$ помещался атом водорода. Симметрия системы осталась прежней C_{3v} . В расчете использована спин-ограниченная версия программ ДВМ- X_α . 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. 3): один — при смещении H по связи к атому Si с образованием Si—H-связи. В этом случае в запрещенной зоне кластера появляются два уровня (симметрии $11e$ и $12a_1$), заполненные тремя электронами. В состав МО $12a_1$ входят по $\sim 15\%$ вклады от $3p_z$ -функций атомов кремния ($I-3$), которые имеют ненасыщенные оборванные связи, и по $\sim 8\%$ от $3s$ -функций этих же атомов. Атом кремния, к которому присоединяется водород в МО $12a_1$, дает вклад $\sim 10\%$ от $3s$ - и $\sim 11.5\%$ от $3p_z$ -атомных орбиталей. Дважды занятый уровень симметрии $11e$ находится в запрещенной зоне выше уровня симметрии $12a_1$. По мере удаления атома водорода от атома кремния 4 происходит перестройка электронной конфигурации в синглетную (рис. 3, б), уровень симметрии $12a_1$ в запрещенной зоне выталкивается вверх на 0.6 эВ. Появляется дополнительный минимум в энергии, когда атом водорода попадает в плоскость, образованную тремя атомами кремния. Энергия активации движения водорода ~ 0.6 эВ, что соответствует температуре ~ 250 К (т. е. $E_A \approx 20 kT$). При такой и более высоких температурах водород будет свободно мигрировать, попадая в более глубокий минимум для связанного состояния. Такая температурная устойчивость наблюдается в экспериментах как по μSR , так и по ЭПР.

Проведенные расчеты показывают, что аномальный муоний (водород) в решетке кремния залечивает возбужденную связь, занимая междуузельное связецентрированное положение. Когда же возбужденных связей больше, происходит выталкивание узельного атома в междуузлие, а водород, располагающийся в вакансии, имеет два стабильных состояния, отжигающихся при температурах порядка ~ 250 К и выше.

Л и т е р а т у р а

- [1] Patterson B. D. // Rev. Mod. Phys. 1938. V. 60. N 1. P. 69—159.
- [2] Барсов С. Г., Геталов А. Л., Гордеев В. А., Коноплева Р. Ф., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычянц С. М., Минайчев Е. В., Мясничева Г. Г., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербakov Г. В. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. В. 6. С. 2198—2205.
- [3] Барсов С. Г., Геталов А. Л., Гордеев В. А., Коноплева Р. Ф., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычянц С. М., Минайчев Е. В., Мясничева Г. Г., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербakov Г. В. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. В. 4 (10). С. 1461—1468.
- [4] Barsov S. G., Getalov A. L., Gordeev V. A., Konopleva R. F., Kruglov S. P., Kudinov V. I., Kuzmin L. A., 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.
- [5] Барсов С. Г., Геталов А. Л., Гордеев В. А., Евсеев В. А., Коноплева Р. Ф., Круглов С. П., Кудинов В. И., Кузьмин Л. А., Микиртычянц С. М., Минайчев Е. В., Мяс-

- цева Г. Г., Обухов Ю. В., Савельев Г. И., Фирсов В. Г., Щербаков Г. В. // Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37. В. 1. С. 40—43.
- [6] Горелкинский Ю. В., Невинный Н. Н. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 13. В. 2. С. 105—109.
- [7] Гордеев В. А., Горелкинский Ю. В., Коноплева Р. Ф., Невинный Н. Н., Обухов Ю. В., Фирсов В. Г. // Преприят ЛИЯФ АН СССР. Л., 1987. № 1340.
- [8] Белоусов Ю. М., Горелкин В. Н., Смилга В. П. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. В. 2. С. 629—639.
- [9] Белоусов Ю. М., Горелкин В. Н., Смилга В. П. // ЖЭТФ. 1978. Т. 72. В. 6 (12). С. 1999—2009.
- [10] Sahoo N., Mishra K. C., Das T. P. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 1506—1509.
- [11] Cox S. F. Y., Symons M. C. R. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 126. P. 516—525.
- [12] Roduner E. // Muons a. Pions in Materials research. North-Holland, 1984. P. 209—225.
- [13] Karlsson E. // Muons a. Pions in Materials research. North-Holland, 1984. P. 119—135.
- [14] Ellis D. E., Painter G. S. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 8. P. 2887—2898.
- [15] Gutsev G. L., Levin A. A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 51. N 3. P. 459—471.
- [16] Гупев Г. Л., Мякенькая Г. С. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1219—1222.
- [17] Estle T. L., Estreicher S., Marynick D. S. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 15. P. 1547—1550.
- [18] Вавплов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М., 1981. 368 с.

Ленинградский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова
АН СССР

Получена 11.07.1988
Принята к печати 27.10.1988