

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ АЛМАЗА МЕТОДОМ $\mu$ -SR

Т.Н.Мамедов<sup>1)2)</sup>, В.Н.Дугинов, Д.Герлах\*, В.Н.Горелкин<sup>+</sup>, Я.Майор<sup>Δ</sup>,  
А.В.Стойков И.Л.Чаплыгин М.Шевчик<sup>Δ</sup>, У.Циммерман\*

Объединенный институт ядерных исследований  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

\* Paul Scherrer Institut CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

+ Московский физико-технический институт  
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

Δ Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-70569 Stuttgart, Germany

Поступила в редакцию 21 мая 1998 г.

Исследована остаточная поляризация отрицательных мюонов в образцах кристаллического кремния с примесью фосфора ( $P : 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) и сурьмы ( $Sb : 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Измерения были выполнены в поперечном спину мюона магнитном поле 1000 Гс в диапазоне температур 4–300 К. Скорость релаксации и сдвиг частоты прецессии в образце кремния с примесью фосфора были измерены точнее, чем ранее. Обнаружено, что в кремнии, допированном сурьмой, акцепторный центр  $\mu Al$  при температурах ниже 30 К может находиться как в ионизованном, так и в нейтральном состояниях. Экспериментальные данные интерпретируются в рамках спин-решеточной релаксации магнитного момента акцепторного центра, образования акцепторно-донорных пар и рекомбинации носителей заряда на акцепторе. В предварительных измерениях обнаружена отличная от нуля остаточная поляризация отрицательных мюонов в германии.

PACS: 76.75.+i

Ранее в образцах кремния *n*- и *p*-типа при температурах ниже 30 К была обнаружена релаксация [1–3] и сдвиг частоты прецессии [3] спина отрицательных мюонов. Наблюдение релаксации спина мюона в диамагнитном веществе, каковым является кремний, было объяснено парамагнетизмом собственной электронной оболочки атома, который образуется в результате захвата отрицательного мюона атомом кремния. Радиус орбиты мюона в *1S*-состоянии в 207 раз меньше радиуса орбиты *K*-электрона и мюон экранирует единицу заряда ядра. При этом мюонный атом имеет электронную оболочку, аналогичную оболочке атома с зарядом ядра (*Z*-1) и среде он имитирует примесный атом. В случае полупроводников мюонный атом является акцепторной примесью. Таким образом, исследование поведения поляризации отрицательных мюонов в полупроводниках позволяет получить информацию о взаимодействии уединенного акцепторного центра со средой.

Применение традиционных методов (ЭПР, ДЭПР и т.д.) для исследования мелких акцепторных центров в полупроводниках с кристаллической структурой алмаза существенно ограничено из-за высокой скорости спин-решеточной релаксации и уширением линии резонанса случайными деформациями кристалла.

<sup>1)</sup> e-mail: tmamedov@nusun2.jinr.dubna.su

<sup>2)</sup> Mamedov, Chaplygin, Duginov, Gorelkin, Herlach, Major, Stoykov, Schefzik, Zimmermann

Впервые ЭПР сигнал, соответствующий атому бора в кремнии был обнаружен [4] в 1960 году при одноосном сжатии кристалла силой  $300 \text{ кг/см}^2$  и более (см. также в [5, 6]). В настоящее время известна лишь одна работа [7], где сообщается о наблюдении ЭПР спектра атома бора в кремнии в недеформированном образце.

В настоящей статье представлены результаты исследования температурной зависимости остаточной поляризации отрицательных мюонов в кремнии с примесями фосфора и сурьмы. Были также проведены измерения в графите, германии и в меди.

Измерения были проведены на установке Stuttgart LFQ Spectrometer [9] расположенной на канале  $\mu\text{E4}$  ускорителя института Пауля Шеррера (Швейцария). Поперечное спину внешнее магнитное поле, создаваемое кольцами Гельмгольца на образце, составляло 1000 Гаусс. Концентрация примеси в образцах кремния составляла  $(\text{P}) = -1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и  $(\text{Sb}) = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Температура образца стабилизировалась с точностью 0.1 К. Ширина временного канала спектрометра составляла 0.625 нс, общее количество каналов в спектре было 16000.

Помимо мишени, часть мюонов останавливается в материалах криостата и в сцинтилляционных счетчиках и дает вклад в наблюдаемый спектр. Поскольку время жизни отрицательных мюонов в  $1S$ -состоянии зависит от заряда атомного ядра, аппаратный спектр временного распределения электронов  $\mu^- \rightarrow e^-$ -распада может быть представлен в виде:

$$f(t) = \sum_X N_X e^{-t/\tau_X} [1 + \alpha p_X(t)] + B(t), \quad (1)$$

где  $N_X$ ,  $\tau_X$  и  $p_X$  – соответственно, предэкспоненциальный множитель, время жизни мюона, проекция вектора поляризации мюона в  $1S$ -состоянии элемента  $X$  на направление наблюдения,  $\alpha$  – экспериментально наблюдаемый коэффициент асимметрии пространственного распределения электронов распада с учетом телесного угла регистрации электронов,  $B$  – фон случайных совпадений.

Сцинтилляционные счетчики состоят из углеводородов, а криостат изготовлен из латуни. Соответственно, в спектрах всегда присутствуют компоненты, соответствующие захвату мюонов углеродом и медью.

Обработка экспериментальных данных проводилась методом наименьших квадратов. Времена жизни отрицательных мюонов в  $1S$ -состоянии атомов ( $\tau_X$ ) фиксировались по среднему значению экспериментальных данных [10] (2030, 760, 167, 163 нс для углерода, кремния, германия и меди соответственно).

Из независимых измерений в графите и меди было определено, что: а) вклады от счетчиков описываются функцией поляризации в виде  $p_C(t) = p_0 \cos(\omega t + \phi)$  с значением  $\alpha p_0 = 0.009 \pm 0.002$ ; б) мюоны, остановившиеся в стенках криостата (медь) полностью теряют свою поляризацию за время меньшее, чем  $10^{-9}$  с, то есть  $p_{\text{Cu}}(t) = 0$ ; в) фон случайных совпадений имеет вид  $B(t) = b_0 + \sum_{n=1}^2 b_n \cos(n\omega_{hf} t + \phi_n)$ , где  $\omega_{hf} = 2\pi\nu_{hf}$  обусловлена временной структурой пучка протонов.

В таблице приведены значения амплитуды  $a = \alpha p_0$  и частоты прецессии спина мюона в графите, определенные при разных температурах из спектров от распада мюонов вперед (FW) и назад (BW).

Как видно  $\delta\omega/\omega$  для отдельных измерений примерно равно  $2 \cdot 10^{-4}$ . Разброс данных относительно среднего значения не превышает ошибки отдельных измерений. Следовательно, долговременная стабильность внешнего магнитного поля на мишени не ниже чем  $2 \cdot 10^{-4}$ .

### Амплитуда и частота прецессии спина мюона в графите

| T, K    | $\omega$ (FW), рад/мкс | $\omega$ (BW), рад/мкс | $a$ (FW), %     | $a$ (BW), %     |
|---------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| 4       | $85.112 \pm 0.017$     | $85.102 \pm 0.020$     | $3.70 \pm 0.09$ | $4.14 \pm 0.10$ |
| 20      | $85.135 \pm 0.018$     | $85.121 \pm 0.022$     | $3.75 \pm 0.10$ | $4.20 \pm 0.11$ |
| 300     | $85.083 \pm 0.017$     | $85.128 \pm 0.021$     | $3.55 \pm 0.09$ | $4.14 \pm 0.11$ |
| среднее | $85.113 \pm 0.008$     |                        | $3.65 \pm 0.06$ | $4.16 \pm 0.07$ |

Времена жизни отрицательных мюонов в германии и меди близки. Поэтому при обработке данных для германия вклады мишени и меди в формуле (1) учитывались одним экспоненциальным членом, причем время жизни рассматривалось как свободно варьируемый параметр. После поправки на вклад меди для  $a = \alpha p_0$  в германии были получены следующие значения:  $(2.2 \pm 0.2)$ ,  $(2.4 \pm 0.2)$ ,  $(2.3 \pm 0.2)$  и  $(2.7 \pm 0.2)$ % при 4.5, 30, 100 и 290 K, соответственно.

Возможные систематические ошибки, возникающие при вычислении вклада меди, не учтены. Из данных следует, что поляризация мюона в  $1S$ -состоянии германия лишь на 30 – 40 % меньше, чем в углероде. Релаксация спина мюона в германии, в пределах точности настоящих измерений, не обнаружена. Среднее значение частоты прецессии спина мюона по данным для 4.5, 30, 100 и 300 K составило  $84.9 \pm 0.4$  рад/мкс.

Принимая во внимание релаксацию спина мюона при низких температурах, функция поляризации для кремния была представлена в виде:

$$p(t) = p_0 e^{-\lambda t} \cos(\omega t + \phi), \quad (2)$$

где  $\lambda$  – скорость релаксации спина мюона.

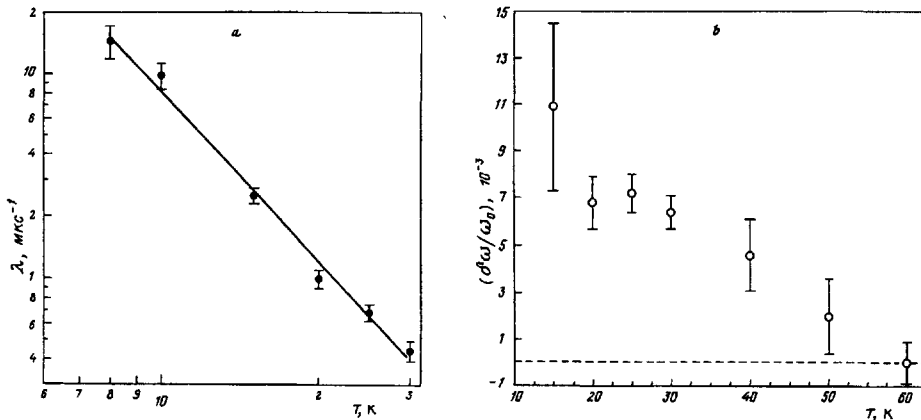


Рис.1. Температурные зависимости скорости релаксации (а) и сдвига частоты прецессии (б) для образца кремния, допированного фосфором ( $\omega_0 = 84.89 \pm 0.04$  рад/мкс)

На рис.1 представлены зависимости от температуры скорости релаксации  $\lambda$  и сдвига частоты  $\delta\omega/\omega_0$ , где  $\omega_0$  – частота прецессии при комнатной температуре. Зависимость скорости релаксации от температуры хорошо описывается степенной функцией  $\lambda = dT^{-q}$ , где  $d = (4.0 \pm 0.7) \cdot 10^3$  мкс<sup>-1</sup>,  $q = 2.73 \pm 0.06$ , температура выражена в Кельвинах. В настоящей работе значение параметра  $q$  определено примерно в четыре раза точнее, чем в работах [2, 3]. Данные, приведенные на рис.1, подтверждают выводы работы [3] о том, что в кремнии, допированном фосфором, при  $T < 30$  K

имеет место сдвиг частоты прецессии спина мюона. Точность измерений  $\delta\omega/\omega_0$  по сравнению с [3] улучшена примерно в два раза.

В случае кремния, допированного сурьмой, предварительная обработка экспериментальных данных показала, что приведенная выше функция поляризации (2) не применима для описания экспериментальных данных при низких температурах. Было установлено, что в данном случае функция поляризации представляет собой сумму релаксирующего и нерелаксирующего компонентов. Таким образом, для дальнейшего анализа экспериментальных данных, функция поляризации  $p(t)$  представлялась в виде:

$$\alpha p(t) = a_1 e^{-\lambda t} \cos(\omega_1 t + \phi_1) + a_2 \cos(\omega_2 t + \phi_2). \quad (3)$$

В результате обработки экспериментальных данных для кремния, допированного сурьмой, с использованием функции поляризации (3) было получено, что суммарная амплитуда  $(a_1 + a_2)$  компонентов постоянна и равна амплитуде прецессии спина мюона, наблюдаемой на частоте свободного спина при комнатной температуре. Амплитуда релаксирующего компонента  $(a_1)$  при 4.1 К составляет примерно 85% от суммарной амплитуды. С увеличением температуры  $a_1$  уменьшается и при 17 К  $a_1 \simeq a_2$  (см. рис.2а). При увеличении температуры одновременно с уменьшением  $a_1$  наблюдается уменьшение скорости релаксации данного компонента. Поэтому ошибки определения  $a_1$  и  $a_2$  с увеличением температуры растут и при температуре 27 К и выше разделение компонентов не представляется возможным. Обработка данных для 40 К с функцией (2) показывает, что при этой температуре в спектре отсутствует компонент, затухающий со скоростью более чем  $5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Зависимость скорости релаксации  $\lambda$  релаксирующего компонента от температуры в данном образце значительно слабее, чем в исследованных ранее (см. рис.2б). Она лучше описывается экспоненциальной функцией, чем степенной, хотя имеющиеся данные не исключают степенной зависимости. При описании данных, приведенных на рис.2б, зависимость  $\lambda = \eta \cdot e^{-\beta T}$  были получены следующие значения параметров:  $\eta = (16 \pm 2) \text{ мкс}^{-1}$ ,  $\beta = (0.167 \pm 0.014) \text{ К}^{-1}$ . Частоты прецессии спина мюона для релаксирующего и нерелаксирующего компонентов отличаются друг от друга. Для нерелаксирующего компонента она соответствует частоте прецессии свободного спина мюона, в то время как для релаксирующего компонента при температурах ниже 20 К наблюдается сдвиг частоты прецессии. Среднее значение сдвига частоты  $\delta\omega/\omega$  в интервале температур 8 – 20 К равно  $(8.0 \pm 2.2) \cdot 10^{-3}$ .

Наблюдение релаксирующего и нерелаксирующего компонентов остаточной поляризации отрицательных мюонов свидетельствует о том, что в течение времени наблюдения мюонный атом (акцепторный центр) может находиться как в ионизованном (диамагнитном)  ${}_{\mu}\text{Al}^{-}$ , так и в неионизованном (парамагнитном) состоянии  ${}_{\mu}\text{Al}^0$ . Следовательно, необходимо допустить, что либо мюонный атом первоначально (за время меньше чем  $1/\Omega_{hf}$ ) образуется как в ионизованном, так и в неионизованном состояниях, либо первоначально образуется в одном из этих состояний, а затем со скоростью, сравнимой с  $1/\tau_{Si}$ , осуществляет переход в другое.

Предположим, что мюонный атом первоначально образуется в состоянии 1, в котором спин мюона релаксирует со скоростью  $\lambda$  и со скоростью  $\nu$  переходит в состояние 2, причем обратный переход отсутствует. Во внешнем поперечном спину мюона магнитном поле ( $H \parallel z$ ) временная зависимость комплексной поляризации

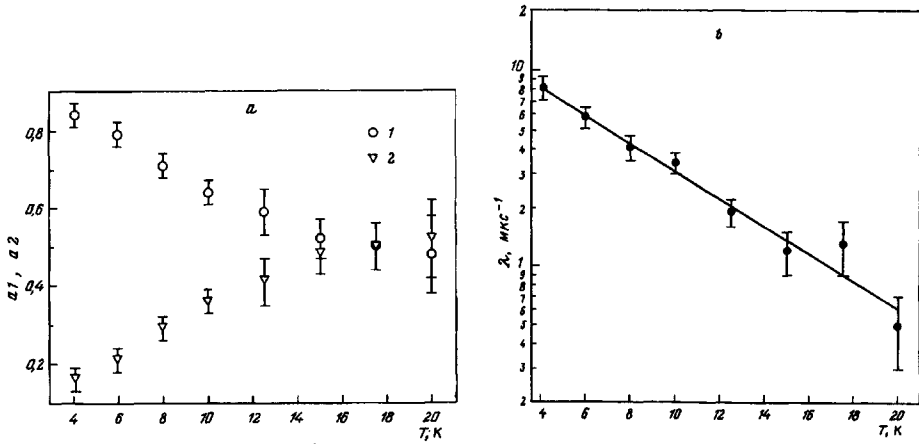


Рис.2. Образец кремния, допированный сурьмой: температурные зависимости относительных амплитуд релаксирующего ( $a_1$ ) и нерелаксирующего ( $a_2$ ) компонентов поляризации (а) и скорости релаксации (б)

( $\mathbf{p} = p_x + ip_y$ ) в состояниях 1 и 2 подчиняется следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{p}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\nu + \lambda) + i\omega_1 & 0 \\ \nu & i\omega_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_1 \\ \mathbf{p}_2 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Решение этой системы с начальными условиями  $\mathbf{p}_1(0) = 1$ ,  $\mathbf{p}_2(0) = 0$  приводит к следующей зависимости для  $p_x = p_{1x} + p_{2x}$ :

$$p_x(t) = C_1 e^{-(\nu+\lambda)t} \cos(\omega_1 t + \phi_1) + C_2 \cos(\omega_2 t + \phi_2), \quad (5)$$

где  $C_1 = \sqrt{\lambda^2 + \delta^2} / \sqrt{(\nu + \lambda)^2 + \delta^2}$ ,  $C_2 = \nu / \sqrt{(\nu + \lambda)^2 + \delta^2}$ .

Как видно, функция  $p_x(t)$  (5) совпадает с функцией (3), описывающей экспериментальные данные для образца кремния с примесью сурьмы.

Как было отмечено во введении, релаксация спина мюона в полупроводниках обусловлена релаксацией магнитного момента электронной оболочки мюонного атома, являющегося, в данном случае, акцепторной примесью. В приближении водородоподобного атома, которое часто используется для описания системы (акцепторный центр + дырка), скорость релаксации спина мюона  $\lambda$  может быть выражена [14] через скорость релаксации магнитного момента электронной оболочки акцепторного центра  $\nu_r$  и частоту сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов мюона и электронной оболочки акцепторного центра  $\Omega_{hf}$ :

$$\lambda = \Omega_{hf}^2 / 4\nu_r. \quad (6)$$

Используя значение  $\Omega_{hf} / (2\pi) \approx 650$  МГц из работы [11] и полученное нами значение  $\lambda$ , для кремния допированного фосфором находим, что при  $T = 15$  К,  $\nu_r$  составляет  $1.6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ . Для  $T = 4$  К, найдя  $\lambda$  экстраполяцией зависимости  $\lambda = dT^{-q}$ , получаем  $\nu_r = 5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ .

В теоретических работах [12, 13] было показано, что в зависимость спин-решеточной релаксации мелких акцепторных центров в кремнии от температуры, основной

вклад дает один из следующих процессов: прямой однофононный процесс, комбинационное рассеяние фононов (рамановский процесс) и процесс Орбаха. При температурах ниже 1 К преобладает однофононный процесс, при промежуточных температурах – комбинационное рассеяние и при высоких температурах – процесс Орбаха. Однако, значение температуры, при которой вклад процесса Орбаха начинает превосходить вклад комбинационного рассеяния различается по данным различных авторов [12, 13] и находится в интервале 10–100 К. Скорость спин-решеточной релаксации пропорциональна  $T$  при однофононном процессе,  $T^5$  ( $T^7$ ) при комбинационном рассеянии и  $\exp(-\Delta/T)$  для процесса Орбаха ( $\Delta$  – энергия расщепления уровней акцепторного центра). Ожидаемое значение скорости релаксации при температуре 4 К примерно равно  $10^9 \text{ с}^{-1}$  и по порядку величины не противоречит результатам ЭПР измерений в кремнии при одноосном сжатии кристалла [5].

Данные, полученные нами, не позволяют сделать вывод о преобладании одного из выше рассмотренных механизмов релаксации магнитного момента электронной оболочки акцепторного центра. По-видимому, в диапазоне температур 4 – 40 К однофононный процесс дает незначительный вклад в релаксацию магнитного момента акцепторного центра. Проведенные нами предварительные оценки показывают, что в кремнии с примесью сурьмы наблюдение нерелаксирующего компонента поляризации спина мюона, может быть обусловлено образованием акцепторно-донорных пар и рекомбинацией носителей заряда и экситонов на акцепторно-донорных парах. В случае подтверждения роли механизма образования акцепторно-донорных пар в процессе формирования акцепторного центра в ионизованном состоянии,  $\mu^-$  SR-метод, может быть использован для изучения кинетики процессов рекомбинации носителей заряда на изолированном акцепторном центре.

Авторы выражают благодарность В.Г.Фирсову за предоставление образцов кремния.

- 
1. T.N.Mamedov, V.N.Duginov, V.G.Grebinnik et al., *Hyp. Int.* **86**, 717 (1994).
  2. W.Beez, T.Grund, M.Hampele et al., *PSI Newsletter, Annex I*, 125 (1993).
  3. T.N.Mamedov, I.L.Chaplygin, V.N.Duginov et al., *Hyp. Int.* **105**, 345 (1997).
  4. G.Feher, J.C.Hensel, and E.A.Gere, *Phys. Rev. Lett.* **5**, v.7, 309 (1960).
  5. G.W.Ludwig and H.H.Woodbury, *Bull. Am. Phys. Soc.* **6**, 118 (1961).
  6. T.Shimizu and N.Tanaka, *Phys. Lett.* **45A**, n.1, 5 (1973).
  7. H.Neubrand, *Phys. Stat. Sol. (b)* **86**, 209 (1978).
  8. Th.Stammler, R.Abela, Th.Grund et. al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **137**, 381 (1993).
  9. R.Scheuermann, J.Schmidl, A.Seeger et al., *Hyp. Int.* **106**, 295 (1997).
  10. T.Suzuki, D.F.Measday, and J.P.Roalsvig, *Phys. Rev.* **C35**, 2212 (1987).
  11. M.Koch, K.Maier, J.Major et.al., *Hyp. Int.* **65**, 1039 (1990).
  12. T.Shimizu and M.Nakayama, *J. Phys. Soc. Jap.* **19**, 930 (1964).
  13. Y.Yafet, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 647 (1965).
  14. V.N.Gorelkin and D.V.Rubtsov, *Hyp. Int.* **105**, 315 (1997).