

ПЕРЕЗАРЯДКА ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ, ИЗУЧЕННАЯ МЕТОДОМ МЁССБАУЭРА

Тураев Эргаш Юлдошевич.
Замонова Шахло Сафар кизи.

Аннотация.: Состояние примесных атомов железа в GaAs зависит как от типа проводимости образцов так и от того, находятся ли эти атомы в приповерхностном слое или же в объеме образца.

Ключевые слова: примесь, тип проводимости, спектр, образец, квадрупольный дублет, концентрация, перезарядка

На основании данных ядерной гамма-резонансной спектроскопии делается вывод, что состояние примесного атома железа зависит как от типа проводимости, так и от того, находятся ли эти атомы в приповерхностном слое или же в объеме образца арсенида галлия.

В объемной части GaAs атомы Fe находятся в кубическом окружении и их можно рассматривать как изолированные. Найденные уровни в запрещенной зоне арсенида галлия, легированного железом, можно приписать этим изолированным атомам. В приповерхностном слое атомы железа образуют комплексы с вакансиями, и можно предполагать, что таким комплексам должны соответствовать особые уровни в запрещенной зоне GaAs.

Для атомов железа, находящихся как в объеме, так и в приповерхностном слое GaAs, наблюдался процесс перезарядки в зависимости от положения уровня Ферми.

Исследованию свойств арсенида галлия, легированного железом, посвящен ряд работ [1-8]. Показано, в частности, что введение железа в GaAs приводит к возникновению в запрещенной зоне двух глуболежащих уровней $E_v+0.37$ и $E_v+0.52$ эВ, однако до настоящего времени не выяснено, чему соответствуют указанные уровни – изолированным атомам железа или же комплексам типа <<примесь - примесь>>. Следует также отметить, что концентрационное распределение железа в GaAs после диффузии характеризуется двумя участками – приповерхностным и объемным [9]. Сложное концентрационное распределение, по – видимому, вызвано различным состоянием примеси в приповерхностной и объемной областях кристалла.

Поскольку параметры спектров ЯГР зависят от электронной структуры и симметрии расположения примесных атомов в кристалле, то представляло интерес изучить состояние атомов железа в GaAs методом Мёссбауэра. Использование эмиссионного варианта спектроскопии позволило получить сведения о примесных атомах как в объеме образца, так и в его приповерхностном слое.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались образцы GaAs p – и n – типа, легированные при выращивании цинком ($n=1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Образцы в виде пластин вырезались из ориентированных в направлении <111> монокристаллических слитков.

Растворимость железа в GaAs невелика ($\sim 10^{17} \text{ ат.см}^{-3}$ при 1050° C [10]), и поэтому для снятия мёссбауэровских спектров был использован эмиссионный вариант спектроскопии – в исследуемые образцы вводился изотоп ^{57}Co , после распада которого образуется мёссбауэровский уровень ^{57}Fe . Очевидно, что информация эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии относится к кобальту, когда имеется в виду местоположение атомов в решетке, возможности его комплексообразования с дефектами решетки; и в то же время эта информация относится к железу, когда речь идет о зарядовом состоянии примесных атомов.

В наших опытах ^{57}Co электролитически осаждался на поверхность образцов, которые далее подвергались диффузионному отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 1050° C в течение 25 час. Для уменьшения испарения мышьяка из арсенида галлия в ампулы помещался порошок GaAs,

обеспечивающий создание равновесного значения упругости пара мышьяка над образцом за счет испарения его из порошка.

Спектры ЯГР снимались на установке электродинамического типа при 295⁰ К с поглотителем $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Спектры снимались дважды – до и после удаления поверхностного слоя (толщиной ~ 150 мк).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как уже указывалось концентрационное распределение кобальта и железа в GaAs характеризуется двумя участками – приповерхностным и объемным. Для концентрационных кривых характерно повышение концентрации кобальта в приповерхностной области [9]. При этом можно предполагать, что в приповерхностной области, обогащенной неравновесными вакансиями, диффундирующими с поверхности, кобальт взаимодействует с ними. В объеме кристалла, где концентрация таких неравновесных вакансий невелика, взаимодействием кобальта с ними можно пренебречь.

Спектры ЯГР $^{57}Co(^{57}Fe)$ для атомов в приповерхностном слое (~ 20 мк) зависят от типа проводимости исходных образцов. Для образцов n – типа они представляли собой синглетные, несколько уширенные линии, а для образцов p – типа – квадрупольный дублет. Результаты обработки экспериментальных спектров приведены в таблице. Отметим, что спектры ЯГР для атомов в приповерхностном слое GaAs близки по своим параметрам к спектрам, приведенным в работе [11].

После снятия с поверхности слоя толщиной 150 мк спектры ЯГР изменились – они представляли собой синглетные линии как в образцах n -, так и в образцах p – типа, но изомерные сдвиги были различны (см. таблицу). На рис. 1 приведены спектры ЯГР атомов $^{57}Co(^{57}Fe)$ в объеме образца.

Таким образом, можно сделать вывод, что состояние примесных атомов железа (кобальта) в GaAs зависит как от типа проводимости образцов, так и от того, находятся ли эти атомы в приповерхностном слое или же в объеме образца.

Изомерный сдвиг δ (относительно $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ мм/сек.) и квадрупольное расщепление ΔE_Q (мм/сек.) спектров ЯГР примесных атомов железа в арсениде галлия (при 295⁰ К)

Тип проводимости образцов	Атомы Fe, находящиеся в объемной части GaAs		Атомы Fe, находящиеся в приповерхностном слое	
	δ	ΔE_Q	δ	ΔE_Q
n = $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	0,632	0,10	0,602	0,15
p = $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	0,381	0,10	0,445	0,91

Примечание. Погрешность в измерениях изомерного сдвига $\pm 0,015$ мм/с., квадрупольного расщепления $\pm 0,04$ мм/с.

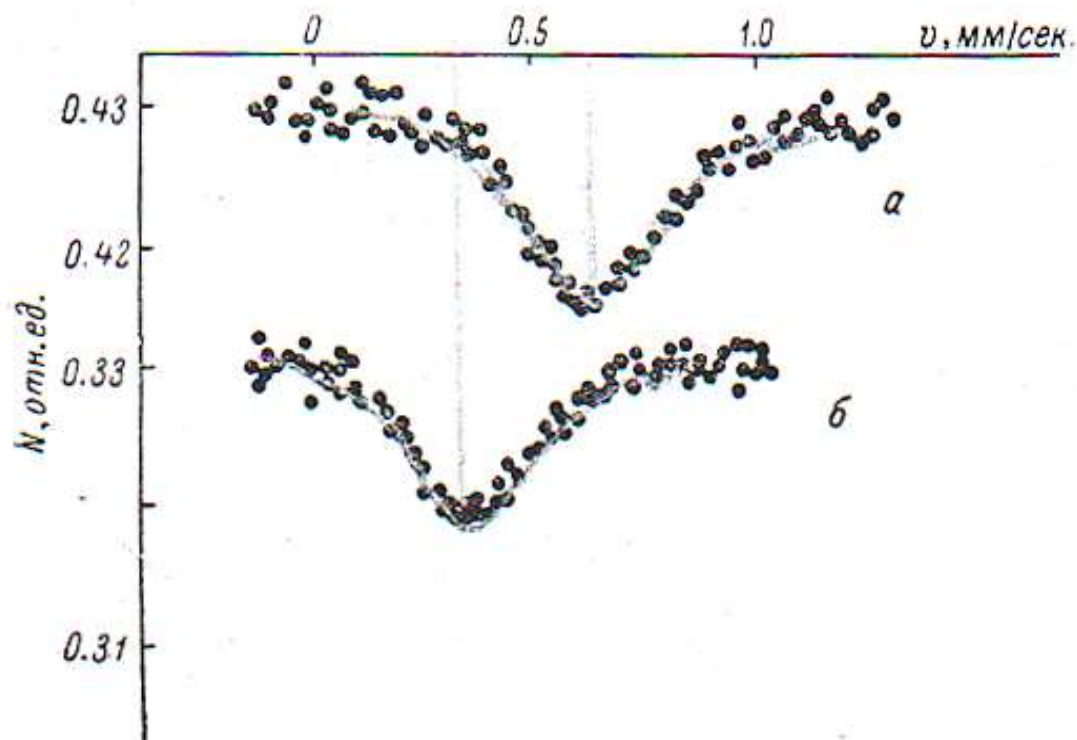
а) Зарядовое состояние и симметрия локального окружения атомов железа (кобальта) в объемной части GaAs. После диффузионного легирования кобальтом образцов GaAs p – типа они сохраняли дырочную проводимость, при этом концентрация дырок незначительно увеличивалась. В результате диффузии кобальта исходные образцы n – типа также не меняли знака носителей тока.

Как уже упоминалось, мёссбауэровские спектры от объемных примесных атомов в образцах n – и p – типа представляли собой синглетные линии, отличающиеся только изомерным сдвигом. По – видимому, в обоих случаях примесные атомы находятся в кубическом окружении, а разница в изомерных сдвигах объясняется различием зарядового состояния железа.

Значения изомерных сдвигов спектров ЯГР ^{57}Fe в образцах p – типа меньше, чем в образцах n – типа, что соответствует уменьшению электронной плотности на ядрах ^{57}Fe при переходе от образцов p – типа к образцам n – типа. Этот факт можно объяснить тем, что дырка в образцах p – типа заселяет 3d – оболочку атома железа и тем самым уменьшается экранировка 3d – электронами внутренних s – электронов, т.е. переход от образцов p – типа к образцам n – типа приводит к изменению электронной конфигурации примесных атомов железа от 3d⁵ к 3d⁶ (процесс перезарядки примесных атомов железа в зависимости от положения уровня Ферми).

Отметим, что при исследовании состояния примесных атомов железа в GaAs методом ЭПР [12] спектры были получены только для образцов p – типа. Отсутствие спектров ЭПР для образцов n – типа

свидетельствует о перезарядке примесных атомов железа при переходе от образцов р – типа к образцам п – типа. В образцах р – типа спектр ЭПР отвечает ионами Fe^{3+} с электронной конфигурацией $3d^5$ (6S), тогда как в образцах п – типа спектры ЭПР исчезают из-за ионизации примесных центров с образованием электронной конфигурации $3d^6$ (5D), которая в поле тетраэдрически



и ЭПР

бта) в
ысокие
в этой
го рода

Действительно наблюдаемое уширение спектров ЯГР ^{57}Fe в образцах п-типа указывает на то, что железо (кобальт) находятся в комплексе с вакансиями. Величина изомерного сдвига отвечает электронной конфигурации железа близкой к $3d^5$. Поскольку в GaAs п-типа изолированный атом железа ионизован и имеет электронную конфигурацию $3d^5$ (см. выше), то наблюдаемое состояние железа $3d^5$ в приповерхностном слое можно объяснить тем что изолированные атомы $\text{Fe}(3d^6)$ образуют комплекс с вакансией типа $\text{Fe}_{\text{Ga}}^{+3}(3d^5) - \text{V}$. В итоге на ядрах ^{57}Fe возникает градиент электрического поля (ГЭП), который может быть рассчитан по формуле

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQ (1 - \gamma) \sum_i \left(\frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \right) e_i^*,$$

Где γ – коэффициент Штернхаймера, r_i – расстояние до i – иона с зарядом e_i^* , θ_i – угол между главной осью тензора ГЭП и направлением r_i .

С использованием этой формулы были рассчитаны относительные величины квадрупольного расщепления спектров ЯГР ^{57}Fe в различных соединениях A^3B^5 . Оказалось, что рассчитанные и экспериментальные значения ΔE_Q [11] находятся в хорошем согласии (рис.2.).

В образцах р – типа ситуация несколько меняется. Хотя ассоциаты “железо–вакансия” остаются, но примесный центр уже не ионизован. Как и в случае атомов железа, находящихся в объеме GaAs, дырки

заселяют 3d – оболочку железа и тем самым увеличивается электронная плотность на ядрах ^{57}Fe . Одновременно изменение заселенности 3d – оболочки должно приводить к появлению наряду с ГЭП от атомов решетки и электронной составляющей ГЭП. В итоге квадрупольное расщепление спектров ЯГР должно резко возрасти, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что в объеме GaAs примесные атомы железа находятся в кубическом окружении и их можно рассматривать как изолированные и найденные в [1-8] уровни железа можно приписать этим атомам. В приповерхностном слое атомы железа образуют комплексы с вакансиями и можно предполагать, что таким комплексам должны соответствовать другие уровни (например, в [9] такие уровни были обнаружены методом ИК спектроскопии для атомов железа в приповерхностном слое GaAs). Как для атомов железа, находящихся в объеме образца, так и для приповерхностных атомов наблюдается процесс перезарядки в зависимости от положения уровня Ферми. Перезарядка сказывается на величине изомерного сдвига спектров ЯГР, т. е. при перезарядке изменяется электронная плотность на ядрах ^{57}Fe за счет изменения заселенности 3d – оболочки.

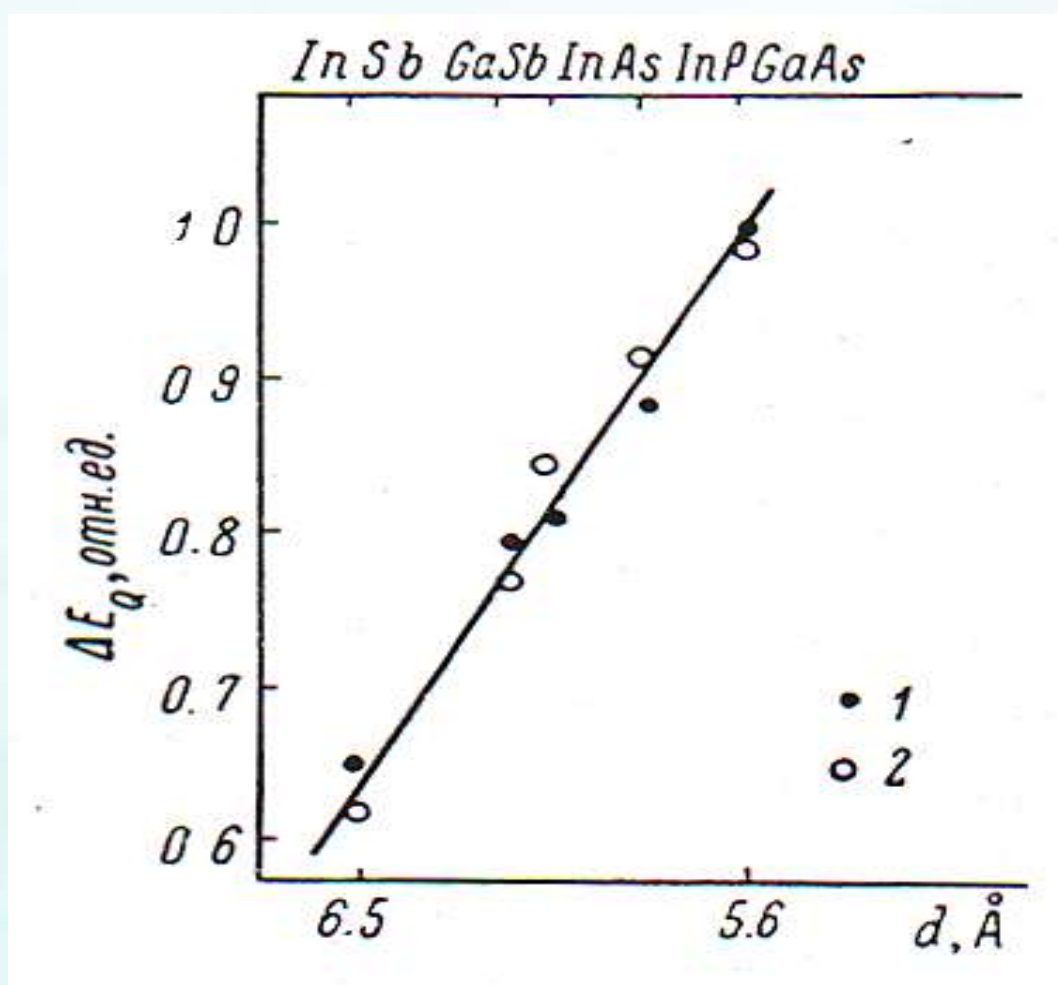


Рис.2. Экспериментальные (1) и теоритические (2) значения квадрупольного расщепления спектров ЯГР ^{57}Fe соединениях A^3B^5 .

Л и т е р а т у р а:

1. F. Cunneil. Sol. St. Electron., 1, 97, 1970.
2. R.W. Haisty. Appl. Phys. Let., 7, 208, 1965.
3. В. И. Фистуль, А. М. Агеев. ФТТ, 7, 3681, 1965.
4. G. Allen. Brit. J. Appl. Phys., 2, 593, 1968.
5. М. А. Кадыров, Э. М. Омеляновский, Л. Я. Перова, Н. Н. Соловьев, В. И. Фистуль. ФТП, 2, 862, 1968.
6. Э. М. Омеляновский, Н. М. Павлов, Н. Н. Соловьев, В. И. Фистуль. ФТП, 4, 527, 1970.
7. Э. М. Омеляновский, Л. Я. Перова, Е. П. Рашевская, Н. Н. Соловьев, В. И. Фистуль. ФТП, 4, 380, 1970.
8. Л. М. Колчанова, Д. Н. Наследов, Г. Н. Талалакин. ФТП, 4, 1, 1970.
9. А. И. Блашку. Афтореф. канд. дисс., Кишиневский политехнич. инст., 1973.
10. Г. С. Куликов, Б. И. Болтакс. ФТТ, 13, 181, 1970.
11. Б. И. Болтакс, А. А. Ефимов, П. П. Серёгин, В. Т. Шипатов. ФТТ, 12, 2004, 1970.
12. M. de Wit, T. L. Estle. Phys. Rev., 132, 195, 1963.